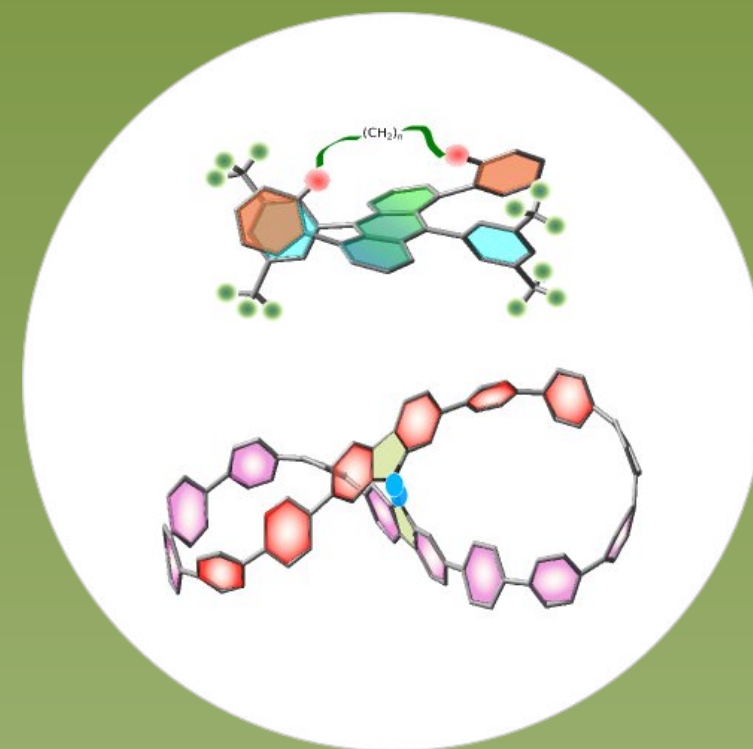




LUIS PALOMO GIL

TESIS DOCTORAL

ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN DE MOLÉCULAS Y POLÍMEROS AROMÁTICOS
CONTORSIONADOS



TESIS DOCTORAL

2024

Luis Palomo Gil



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Luis Palomo Gil

 <https://orcid.org/0009-0005-5548-1889>

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





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

D./Dña LUIS PALOMO GIL

Estudiante del programa de doctorado QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS, MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA de la Universidad de Málaga, autor/a de la tesis, presentada para la obtención del título de doctor por la Universidad de Málaga, titulada: ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN EN MOLÉCULAS Y POLÍMEROS AROMÁTICOS CONTORSIONADOS.

Realizada bajo la tutorización de D. FRANCISCO JAVIER RAMÍREZ AGUILAR y dirección de D. JUAN CASADO CORDÓN y D. FRANCISCO JAVIER RAMÍREZ AGUILAR

DECLARO QUE:

La tesis 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 26 de JULIO de 2024

Fdo.: LUIS PALOMO GIL Doctorando/a	Fdo.: FRANCISCO JAVIER RAMÍREZ AGUILAR Tutor/a
Fdo.: D. JUAN CASADO CORDÓN Y D. FRANCISCO JAVIER RAMÍREZ AGUILAR Director/es de tesis	





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

D. Francisco Javier Ramírez Aguilar, Catedrático de Universidad, y D. Juan Casado Cordón,
Catedrático de Universidad,

Certifican:

que la memoria presentada por Luis Palomo Gil bajo el título “**Actividad Óptica Raman de Moléculas y Polímeros Aromáticos contorsionados**”, para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo nuestra dirección en las instalaciones del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una investigación de calidad en el campo de la espectroscopía aplicada de materiales moleculares, 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 conste, firman el presente certificado en Málaga a 27 de julio de 2024.

Dr. D. Juan Casado Cordón

Dr. D. Francisco Javier Ramírez Aguilar

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

D. Francisco Javier Ramírez Aguilar y D. Juan Casado Cordón, ambos profesores titulares del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y directores de la tesis doctoral de Luis Palomo Gil, titulada **“Actividad Óptica Raman de Moléculas y Polímeros Aromáticos Contorsionados”** para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga

Certifican:

que las publicaciones que avalan la tesis doctoral de Luis Palomo Gil nombradas a continuación:

Luis Palomo, Fernando Gordillo Gámez, Anjan Bedi, Ori Gidron, Juan Casado and Francisco J. Ramírez. “Raman and ROA analyses of twisted anthracenes: connecting vibrational and electronic/photonic structures”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 13996; <https://doi.org/10.1039/D1CP01505B>.

Luis Palomo, Rafael Rodríguez, Samara Medina, Emilio Quiñoá, Juan Casado, Félix Freire, and Francisco J. Ramírez.; “Raman Optical Activity (ROA) as a New Tool to Elucidate the Helical Structure of Poly(phenylacetylene)s”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 9080–9087.; <https://doi.org/10.1002/anie.202000651>

Luis Palomo, Ludovic Favereau, Kabali Senthilkumar, Marcin Stępień, Juan Casado, Francisco J. Ramírez. “Simultaneous Detection of Circularly Polarized Luminescence and Raman Optical Activity in an Organic Molecular Lemniscate”. *Angew. Chem. Int. Ed* Volume 61, Issue 34, August 22, 2022, e202206976; <https://doi.org/10.1002/anie.202206976>

no han sido utilizadas en tesis anteriores

Y para que conste, firman el presente certificado en Málaga a 27 de julio de 2024.



Dr. D. Juan Casado Cordón

Dr. D. Francisco Javier Ramírez Aguilar

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

A MI FAMILIA

AGRADECIMIENTOS

Desde niño, ya apuntaba cierta atracción hacía la química, pero fue cuando mi tía me regaló un “quimicefa” (lo cual supuso un disgusto a mi madre) pero que gracias a ello tuve las cosas claras: quería ser químico.....

Desde ese momento, en adelante mi vida ha girado en torno a ella; tuve la suerte de tener en mi instituto como Profesor a D. Vicente López del que siempre guardaré buen recuerdo y que me inculcó la curiosidad por el conocimiento de las ciencias. Una vez licenciado en Ciencias Químicas allá por el 1983, realicé la tesina y me hice profesor Agregado de Bachillerato. Desde entonces he dedicado toda mi vida profesional formando y motivando alumnos hacia el conocimiento científico.

Una vez jubilado, sólo me faltaba ser Doctor en aquello que he amado toda mi vida y fue entonces cuando le pedí a mi compañero F. Javier Ramírez que me dirigiera la tesis que tanto deseaba. Tuve la suerte que accediera, por lo que siempre le agradeceré el detalle y el valor que tuvo en aceptarme.

En el transcurso de la tesis, han surgido momentos complicados por factores como la pandemia y problemas de salud que estuvieron a punto de provocar el abandono pero afortunadamente no fue así.

En estos años he tenido la ocasión de aprender diferentes técnicas de espectroscopía y especialmente he podido colaborar en trabajos realizados con espectroscopía Raman Quiral (SCP-ROA) que es en lo que se basa principalmente los trabajos presentados en la presente tesis y de la que pienso que queda mucho por hacer.

Si tuviese que nombrar a todas las personas que de una forma u otra me han ayudado y animado para hacer posible la confección de esta tesis, la lista sería interminable. No obstante, entre ellas las hay que han sido totalmente decisivas para llevar a buen fin este trabajo de investigación.

Ante todo mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis: (dígase de paso los mejores que podía tener) los doctores D. Juan Casado Cordón y D. Francisco Javier Ramírez Aguilar destacando de ellos la profesionalidad, la experiencia científica, la enorme capacidad de trabajo y sobre todo valoro toda la ayuda que he recibido de ellos.

A ellos, tengo que agradecerles prácticamente todo lo que he aprendido en el transcurso de estos años.

Mi agradecimiento también a los técnicos José Luis Zafra Y Cristina Capel del Servicio de Espectroscopía Vibracional del SCAI de la UMA de los que he podido contar con su ayuda siempre que la he necesitado y que me han enseñado todo lo que sé sobre el uso de los diferentes espectrómetros.

A todo el personal del Departamento de Química Física le agradezco el buen acogimiento que me han dado y por supuesto sin olvidar a mis compañeros doctorandos, que a pesar de la diferencia de edad existente, me han hecho sentir totalmente integrado gracias al buen ambiente de compañerismo que he recibido de ellos.

Ya fuera del ambiente universitario mis amigos que siempre me han animado a continuar y por supuesto, como no podía ser de otra manera, mi familia como pieza más importante, a la que le debo haber compartido mis malos momentos y que siempre han permitido el sacrificio de compartir mi tiempo de dedicación tanto a ellos como a mi tesis.

Por todo ello, gracias a todos, he podido conseguir el objetivo...

“What you get by achieving your goals is not as important as what you become by achieving your goals.”

Henry David Thoreau.(1817-1862)



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ÍNDICE

1	Introducción.	
1.1	Sobre la naturaleza de la luz. Cronología	1
1.2	Interacción de la luz con la materia.	2
1.3	Polarización de la luz.	5
1.4	Interacción de la luz polarizada con la materia	7
1.5	Polarización lineal y circular	11
1.6	Quiralidad	16
1.6.1	Quiralidad con centros estereogénicos.	20
1.6.2	Quiralidad sin centros estereogénicos.	22
1.6.2.1	Quiralidad axial.	22
1.6.2.2	Quiralidad planar.	25
1.6.2.3	Quiralidad helicoidal.	27
1.7	Homoquiralidad y quiralidad en la naturaleza.	28
1.8	Quiralidad en sistemas π -conjugados.	30
	Referencias.	34
2	Objetivos.	
2.1	Introducción.	39
2.2	Polifenilacetilenos.	42
2.3	Antracenos.	47
2.4	[16]CPPL lemniscata.	50
	Referencias.	54
3	Metodología.	
3.1	Técnicas espectroscópicas.	55
3.1.1	Absorción electrónica.	55
3.1.2	Dicroísmo circular electrónico.	56
3.1.3	Fluorescencia.	64
3.1.4	Luminiscencia polarizada circularmente (CPL).	68
3.1.5	Raman.	70
3.1.6	Actividad óptica Raman.	73
3.2	Cálculos químico-cuánticos.	79
3.3	Figuras.	82
	Referencias.	83
4	Procedimiento y resultados.	
4.A.	Polifenilacetilenos.	
4.A.1	Introducción.	87
4.A.2	Materiales.	97
4.A.3	Síntesis de monómeros y polímeros.	100

4.A.4	Resultados y discusión	
4.A.4.1	Análisis preliminar.	102
4.A.4.2	Influencia de la polaridad del disolvente sobre la Inversión de la hélice interna en los PPA.	105
4.A.4.3	La influencia de la polaridad del disolvente sobre Compresión / estiramiento de la hélice interna en Los PPA.	114
4.A.4.4	Efecto Cotton debido a la rotación de ω_3 .	120
4.A.4.5	Efectos conjuntos de medios dador / no dador Conjuntamente con polar / no polar sobre la estructura de la hélice central de un poli(fenilacetileno).	129
4.A.5	Conclusiones.	
4.A.5.1	Influencia de la polaridad del medio.	141
4.A.5.2	Influencia de la polaridad del medio sobre la compresión / estiramiento de la cadena poliénica central.	142
4.A.5.3	Influencia de la banda en ECD correspondiente a ω_3 .	143
4.A.5.4	Influencia del carácter polar / no polar combinado Con el dador / no dador.	144
	Referencias.	146

4.B Twistacenos

4.B.1	Introducción.	153
4.B.2	Síntesis de los twistacenos.	160
4.B.3	Resultados y discusión.	
4.B.3.1	Estudio de las principales características de los espectros Raman de los derivados de antracenos sometidas a torsión, Caso del Ant-C5.	162
4.B.3.2	Análisis del solapamiento de los modos de vibración.	166
4.B.3.3	Estudio de los espectros de dicroísmo circular electrónicos de los antracenos sometidos a torsión: modulación de las condiciones de resonancia.	172
4.B.3.4	Espectro ROA del Ant-C5.	173
4.B.3.5	Efecto de la longitud del puente alquílico y del grado de torsión en los espectros ROA.	178
4.B.3.6	Estudio teórico del comportamiento de las bandas ROA en función de la frecuencia de excitación del Láser.	180
4.B.3.7	Sumario y conclusiones.	187

Referencias.	188
4.C [16]ciclofenilenos (CPPL)	
4.C.1 Introducción.	191
4.C.1.1 La quiralidad en los CPPL.	192
4.C.2 Características de la molécula [16]CPPL.	
4.C.2.1 Síntesis.	198
4.C.3 Espectroscopía Raman de [16]CPPL.	201
4.C.4 Espectroscopía electrónica.	202
4.C.5 Cálculos químico-cuánticos.	204
4.C.6 Espectros ROA.	212
4.C.7 Conclusiones.	223
Referencias.	225
CONCLUSIONES	230
Anexos .	
Glosario de términos.	I
Esquema fotográfico de un SCP-ROA.	II



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN EN MOLECULAS Y POLIMEROS AROMÁTICOS CONTORSIONADOS

INTRODUCCIÓN





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1 INTRODUCCIÓN

1.1. Sobre la naturaleza de la luz. Cronología.

En los inicios del siglo XIX (1801), Thomas Young (1773-1829)^[1] diseñó un experimento consistente en el paso de un haz de luz por una doble rendija. Observó que cuando la luz se proyectaba sobre una pantalla aparecían zonas claras y oscuras, lo que no era explicable si no se considerara la luz como una onda, de forma que se producían interferencias entre ellas que podían ser constructivas (las zonas más iluminadas) o destructivas (las zonas oscuras). (Figura 1-1)

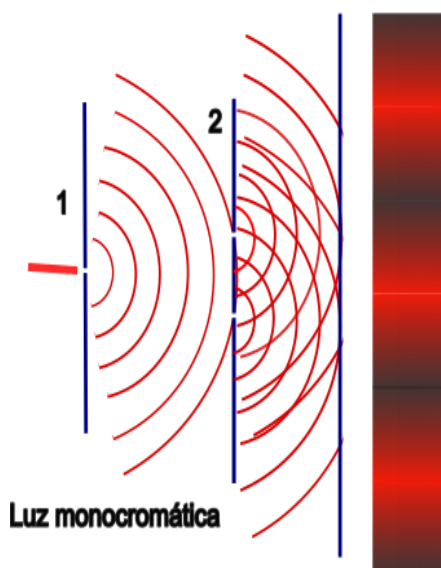


Figura 1-1: Experiencia que demuestra que la luz interfiere tras pasar por la doble rendija y la imagen obtenida.

En 1815 Augustin-Jean Fresnel (1788-1827) publicó el artículo "*Premier Mémoire sur la Diffraction de la Lumière*"^[2] en el cual propuso la teoría ondulatoria de la luz como forma de explicar su

comportamiento, y lo hizo basándose en las contribuciones de Thomas Young (1873-1829) y Christiaan Huygens (1629-1695)^[3].

Por otra parte, Jean Bernard Leon Foucault (1819-1868)^[4] consiguió demostrar junto con Armand Hippolyte Louis Fizeau (1819-1896)^[5] que la velocidad de propagación de la luz dependía del medio de propagación.

En 1865, el físico escocés James Clerk Maxwell (1831-1879) publicó las ecuaciones que llevan su nombre y que explicaban los fenómenos electromagnéticos. En su obra "*Treatise on Electricity and Magnetism*"^[6] en la cual se combinan los conocimientos existentes hasta entonces (Gauss, Faraday y Ampere) sobre las leyes de la electricidad y magnetismo, completándolas con ideas propias, y sentando las bases de la generación de los campos eléctricos y magnéticos así como su propagación como ondas. Su mayor logro consistió en predecir que las ondas electromagnéticas se propagan en el vacío a la velocidad de la luz, quedando desde entonces establecido que la luz consiste en un campo eléctrico y un campo magnético, ambos oscilantes, perpendiculares entre sí y con la dirección de propagación.

Más tarde, en 1905, Albert Einstein (1879-1955) y Max Planck (1858-1947), estudiando el efecto fotoeléctrico^[7], demostraron que la luz debía tener también naturaleza corpuscular, introduciendo así el concepto de fotón. Propusieron igualmente que ambas teorías, ondulatoria y corpuscular^[8], se podían considerar complementarias, dando lugar a la dualidad onda-partícula, que inicialmente se aplicó a la luz; más tarde se demostraría correcta para otras partículas elementales.

1.2. Interacción de la luz con la materia.

La espectroscopía^[9,10] es la ciencia que estudia la interacción de la luz con la materia. Sus resultados son utilizados para ampliar el conocimiento sobre la composición, la estructura y el entorno de las moléculas. Esto se debe a que los electrones y los núcleos tienen la capacidad de cambiar de nivel de energía mediante la absorción o la emisión de radiación electromagnética, de acuerdo con la ecuación de Planck-Bohr, conocida como la ley fundamental de la espectroscopía^[11]:

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{ecuación 1.1}$$

donde “E” es la energía en J, “h” es la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s), “c” es la velocidad de la luz en el vacío ($299792458 \sim 3 \cdot 10^8$ ms⁻¹), “ ν ” es la frecuencia de la radiación electromagnética en Hz y “ λ ” la longitud de onda en m.

La información espectroscópica, se obtiene midiendo la intensidad de la radiación emitida o absorbida por una muestra donde se encuentra la molécula que queremos estudiar en un determinado entorno químico y estado de agregación, como una función de la longitud de onda o de la frecuencia de la radiación. La representación gráfica de esta intensidad frente a cualquiera de los dos parámetros anteriores es un espectro. De acuerdo con la ley fundamental, un espectro sólo recogerá señal para las frecuencias que se ajusten a la diferencia de energía entre dos niveles de energía molecular, sean de los núcleos o de los electrones. (ecuación 1.1)

La intensidad de cualquier señal espectroscópica está determinada por dos factores principales: la población del nivel de partida y las reglas de selección. El segundo factor alude a los resultados de calcular las integrales momento de la transición, dentro del marco de la Teoría de Perturbaciones Dependiente del Tiempo.

De este modo, para que un salto se pueda observar en un experimento espectroscópico [12, 13], la integral del momento de transición debe ser diferente de cero. Estas integrales ligan los estados inicial y final con algún mecanismo físico de interacción entre la materia y la energía; normalmente es el mecanismo de dipolo eléctrico de mayor intensidad, para una transición donde el estado cambia de de acuerdo con la ecuación:

$$|\mu_{n,m}| = \int_{\tau} \Psi_n^* \hat{\mu} \Psi_m d\tau \quad \text{ecuación 1.2}$$

siendo esta la expresión del vector momento dipolar de transición y $\hat{\mu}$ el operador correspondiente al momento dipolar eléctrico.

El valor absoluto de esta integral nos da la probabilidad de que un sistema cambie del estado n al m por absorción o emisión de energía radiante de frecuencia $E_m - E_n/h$. Es una magnitud, por tanto, proporcional a la intensidad de la banda espectral. Sin embargo, las reglas de selección solo informan de si la integral es cero (transición prohibida), o diferente de cero (transición permitida); esto, permite su evaluación de forma sencilla, pues en muchos casos basta con aplicar las propiedades de simetría de la molécula para determinar si se anula o no.

La clasificación de los métodos espectroscópicos^[14] está directamente relacionada con los diferentes tipos de niveles de energía molecular. De menor a mayor energía, los principales tipos de espectroscopia son los siguientes.

Espines nucleares	Espectroscopia RMN
Espines electrónicos	Espectroscopia RSE
Rotaciones nucleares	Espectroscopia rotacional
Vibraciones nucleares	Espectroscopia vibracional
Transiciones electrónicas	Espectroscopia electrónica
Transiciones nucleares	Espectroscopia nuclear

Aunque no de forma exacta, existe un gran paralelismo entre las energías asociadas a los diferentes niveles moleculares y las regiones del espectro electromagnético. Esto ha llevado a dar una denominación alternativa a los diferentes tipos de espectroscopia, con nombres que, en algunos casos, son más utilizados que los anteriores:

Rotaciones nucleares	Espectroscopia de microondas
Vibraciones nucleares	Espectroscopia de infrarrojos
Niveles electrónicos de valencia	Espectroscopia ultravioleta-visible
Niveles electrónicos internos	Espectroscopia de rayos X
Niveles nucleares	Espectroscopia de rayos gamma

En principio, todos los tipos anteriores se pueden estudiar como espectroscopias de absorción. Sin embargo, los tiempos de vida media de los estados excitados limitan las posibilidades de estudiar espectros de

emisión [7,15], que quedan reducidos a los tránsitos de mayor energía. Entre ellas, la técnica más conocida es la fluorescencia, que corresponde a con la espectroscopia de emisión ultravioleta-visible.

1.3. Polarización de la luz.

Entendiendo que la luz se propaga como onda transversal, cuando se consigue que los campos eléctricos y magnéticos vibren en una sola dirección, se dice que está polarizada.

En 1809 Etienne Louis Malus (1775-1812) en su obra “*Traité d'optique analytique*”^[16] formuló la ley que calcula la intensidad de la luz polarizada que atraviesa un polarizador ideal (ecuación 1-3), según el ángulo que forman el plano de entrada y el plano de polarización de ese polarizador. (Figura 1-2) proponiendo la ecuación:

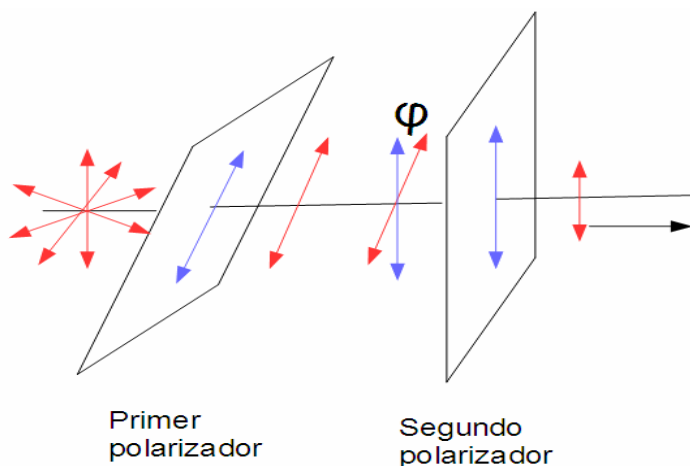


Figura 1-2: La luz polarizada que entra en el segundo polarizador lo hace con un ángulo ϕ con respecto al de polarización

$$I = I_0 \cos^2 \varphi \quad \text{Ecuación 1.3}$$

En 1812 David Brewster (1781-1868)^[17] demostró que se podía obtener luz polarizada simplemente por reflexión, y que cuando el ángulo que forma el haz reflejado con el haz refractado es de 90 grados se obtenía una radiación reflejada polarizada, si bien la polarización del haz refractado es sólo parcial (figura 1-3).

En la figura 1-3 se representa al rayo incidente en la forma de luz no polarizada, en ella los círculos representan la dirección de vibración perpendicular al plano y los segmentos los situados en el plano, ambas perpendiculares entre sí. Esta última componente es eliminada mientras que la primera es mantenida en la reflexión. Por otra parte, la fracción refractada sólo queda polarizada en parte.

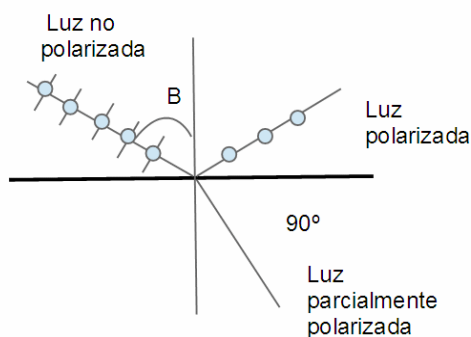


Figura 1-3: Ángulo de Brewster se consigue cuando el ángulo formado por el rayo reflejado y el refractado es de 90°

Este fenómeno sentó las bases del fenómeno de birrefringencia. (figura 1-4 y figura 1-5). Ello consiste en que, cuando la luz entra en un material concreto y en una dirección determinada de su red cristalina, se separan las componentes según su estado de polarización (figura 1-4); es decir, en este caso el fenómeno se basa en la diferencia existente de los índices de refracción para cada tipo de polarización, y por tanto las diferencias entre los ángulos de refracción observados. Este fenómeno se puede observar usando una variedad de calcita de extrema transparencia

denominada *espato de Islandia* (figura 1-5); el cual, cortado siguiendo un determinado plano y vuelto a pegar con bálsamo del Canadá, consigue luz polarizada por eliminación de una de las componentes, dando lugar a los primeros polarizadores (fundamento del prisma de Nicol entre otros) (figura 1-4).

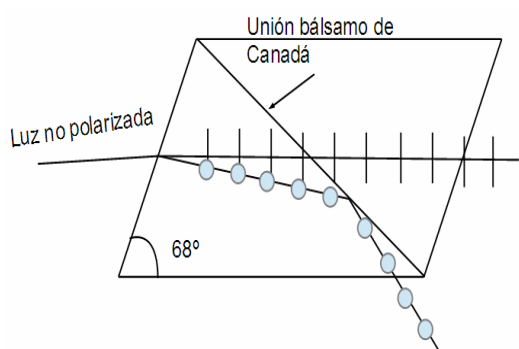


Figura 1-4: Prisma de Nicol y la eliminación de la componente perpendicular al plano.



Figura 1-5: Espato de Islandia y el fenómeno de *birefringencia*

1.4. Interacción de la luz polarizada con la materia.

Cuando un cuerpo es anisótropo, es decir, sus propiedades cambian según la dirección de observación, la luz polarizada que incide sobre él puede ser absorbida de forma diferente en función de su plano de polarización. De forma general, a este fenómeno se le denomina dicroísmo (figura 1-6).

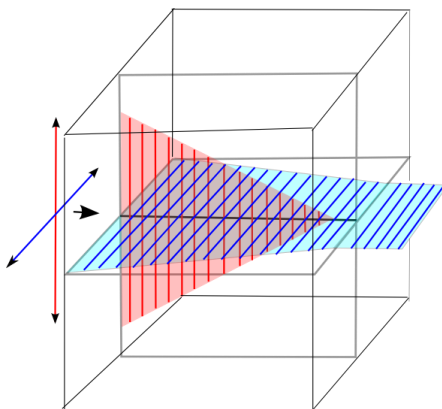


Figura 1-6: Polarización por absorción. La componente vertical (rojo) va siendo absorbida en mayor grado que la horizontal (azul) tal conforme va recorriendo el material dicroico.

En la figura 1-6 se representan dos direcciones de polarización como componentes de luz sin polarizar. La dirección de vibración vertical se representa en rojo mientras que la horizontal en azul. El material absorbe con más intensidad en la dirección vertical, eliminándola por completo si el paso óptico es suficiente y reduciendo la intensidad a la componente que la atraviesa vibrando en la dirección horizontal por estar sometida a menor absorción^[18].

En 1811 Francois Arago^[19] (1786-1853) observó que cuando un haz de luz polarizada atravesaba cristales de cuarzo, en unos casos el plano de polarización de la luz emergente había girado en un sentido, mientras que en otros lo hacía en sentido contrario, observando que

dependía de las características físicas de los mismos (figura 1-7)^[20]. Observó también que los cristales que presentan este comportamiento opuesto eran físicamente discernibles como también es el caso del ácido tartárico o sus sales (figura 1-8). Posteriormente, este fenómeno fue también observado en estados de agregación diferentes de sólido, como pueden ser aceites esenciales vegetales o en disoluciones de sustancias como el alcanfor o el ácido tartárico, e incluso en estado gaseoso como vapores de esencias vegetales (p.e. trementina).

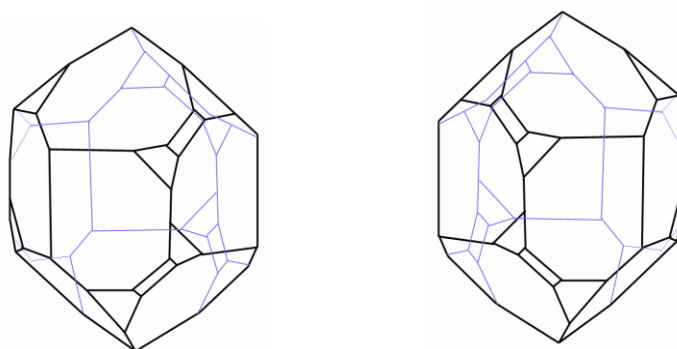


Figura 1-7. Dos formas hemiédricas de cristales de cuarzo. La hemiedría se origina por la diferente ordenación de los átomos en el interior, que hace que desaparezca algunos de sus elementos de simetría, originando diferencias en el comportamiento de la luz polarizada según la dirección que tome por el cristal

En 1815, Jean Baptiste Biot ^[21] (1774-1862), tras estudiar el comportamiento de la luz polarizada a través de disoluciones, asignó el signo negativo (-) para las rotaciones anti-horarias y el signo positivo (+) cuando la rotación lo es en sentido horario.

En 1848 Louis Pasteur^[22] (1822-1895), estudiando una disolución de ácido racémico (antigua denominación del ácido tartárico), observó que la luz polarizada atravesaba el líquido sin experimentar cambios. Entonces se le ocurrió extraer el soluto por cristalización y separar pacientemente los dos tipos de cristales que se podían diferenciar a simple vista por mostrar hemiedrismo¹ (Figura 1-8).

¹ Es la propiedad que posee un cristal que presenta la mitad de las caras requeridas para una simetría completa.

Puede ser, como es el caso, de la existencia de formas hemiédricas no superponibles debido al truncamiento de algunas caras o aristas del cristal^[23].

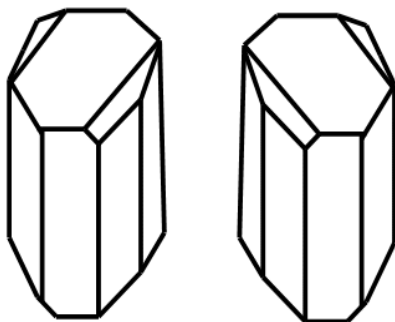


Figura 1-8: Formas enantiomorfas del ácido tartárico. Al presentar a simple vista diferencias, se pueden separar de forma física cuando se encuentre cristalizado.

Con cada fracción preparó dos disoluciones independientes, en las que pudo observar que ahora sí desviaban el plano de la luz polarizada. En un caso de forma dextrógira y en el otro de forma levógira, además observó que el valor absoluto del ángulo de giro del plano de polarización era el mismo para disoluciones de la misma concentración, concluyendo que la causa de este fenómeno se encontraba en la estructura de cada molécula.

En este sentido, Louis Pasteur encontró así que en la naturaleza, la asimetría^[24] llega a niveles moleculares. Los átomos de una misma molécula, pueden tener distintas formas de ordenarse tridimensionalmente, generando imágenes especulares similares a las que muestran nuestras manos² cuando se comparan, las cuales aparentemente son iguales pero es imposible su superposición. A cada forma diferente le llamó enantiómero, y cuando una disolución es equimolar en ambas, la actividad óptica desaparecía por compensación. A partir de aquí se denominó racemato o racémico a la mezcla al 50% de cada enantiómero y a la propiedad que presentan estas moléculas se denominó quiralidad.

² Todas las figuras que carezcan de ejes de rotación impropios son quirales.

1.5. Polarización lineal y circular.

Se dice que una radiación cuyos campos electromagnéticos vibran en un único plano está polarizada linealmente. Dicho plano solo cambiará si el haz atraviesa un medio ópticamente activo. Esto es el fundamento del polarímetro (figura 1-9). En la figura 1-9, la luz que es polarizada por el polarizador 1 dejando solo la componente vertical por eliminación del resto, y las propiedades ópticas de la muestra hace girar el plano de polarización de la luz mientras es atravesada. La magnitud del giro dependerá de la naturaleza de la sustancia, de la concentración en la que se encuentre y de la longitud del paso óptico. El polarizador 2 es el que hay que girar para hacer coincidir su dirección de polarización con la de la luz polarizada a la salida de la muestra. La lectura de ese ángulo de giro será la medida del grado de giro del plano de la luz polarizada al atravesar la muestra.

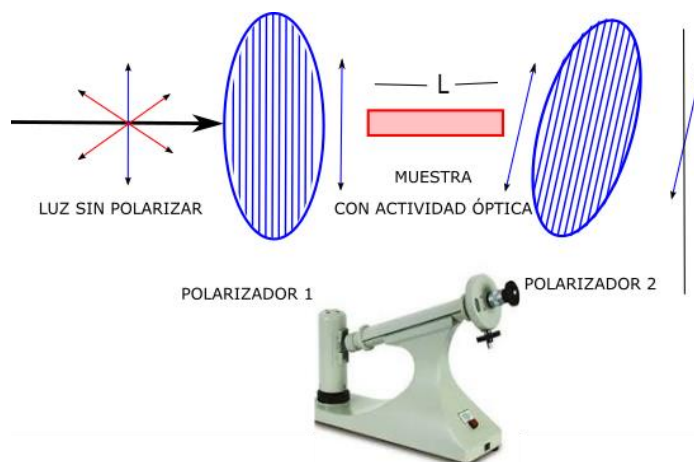


Figura 1-9. Se muestra el fundamento del funcionamiento de un polarímetro. En azul la dirección de polarización permitida por el polarizador 1 y en rojo las eliminadas. Abajo un polarímetro comercial.

En la figura 1-10 se representa una visión de lo que es el interior del tubo donde se encuentra la muestra y el plano de polarización de la luz girando conforme avanza por ella, en este caso, de forma dextrógira.

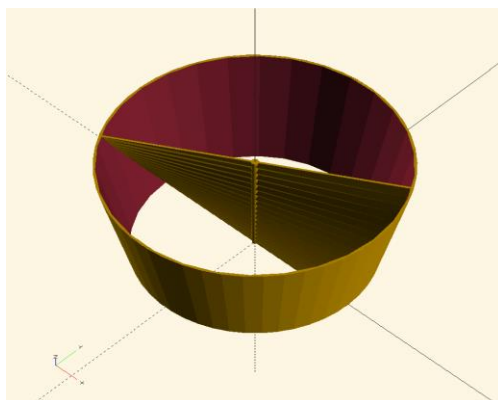


Figura 1-10: El plano de la luz polarizada va girando a la vez que avanza por el seno de la muestra. En este caso la actividad óptica es levógira

Pero se pueden generar radiaciones electromagnéticas en las que el plano de polarización gira de forma monótona con respecto a la dirección de propagación. En este caso se dice que la luz está circularmente polarizada [25, 26].

Se puede considerar a la luz linealmente polarizada como la superposición de dos haces circularmente polarizados en sentidos horario (R-CPL) “*right circularly polarized light*” y anti-horario (L-CPL) “*left circularly polarized light*”. Por consiguiente el resultado de la suma de dos ondas circularmente polarizadas **L-CPL** y **R-CPL** es luz polarizada en un plano (ecuación 1.4).

$$I_{R-CPL} + I_{L-CPL} = I_0[h \cos(2\pi f t) - v \operatorname{sen}(2\pi f t)] + I_0[h \cos(2\pi f t) - v \operatorname{sen}(2\pi f t)] = 2I_0[h \cos(2\pi f t)] = 2I_h$$

ecuación 1.4

, siendo “**v**” la componente vertical y “**h**” la componente horizontal.

En la figura 1-11 se representan dos planos de polarización (verde y amarillo) correspondiente a dos ondas polarizadas perpendicularmente, que sumadas cuando están desfasadas 90° originan la onda circularmente polarizada (marrón). Cuando el desfase resulta de un adelanto o de un retraso de una de ella respecto a la otra ($+90^\circ$ o -90°) se origina L-CPL o R-CPL como es el caso de la figura.

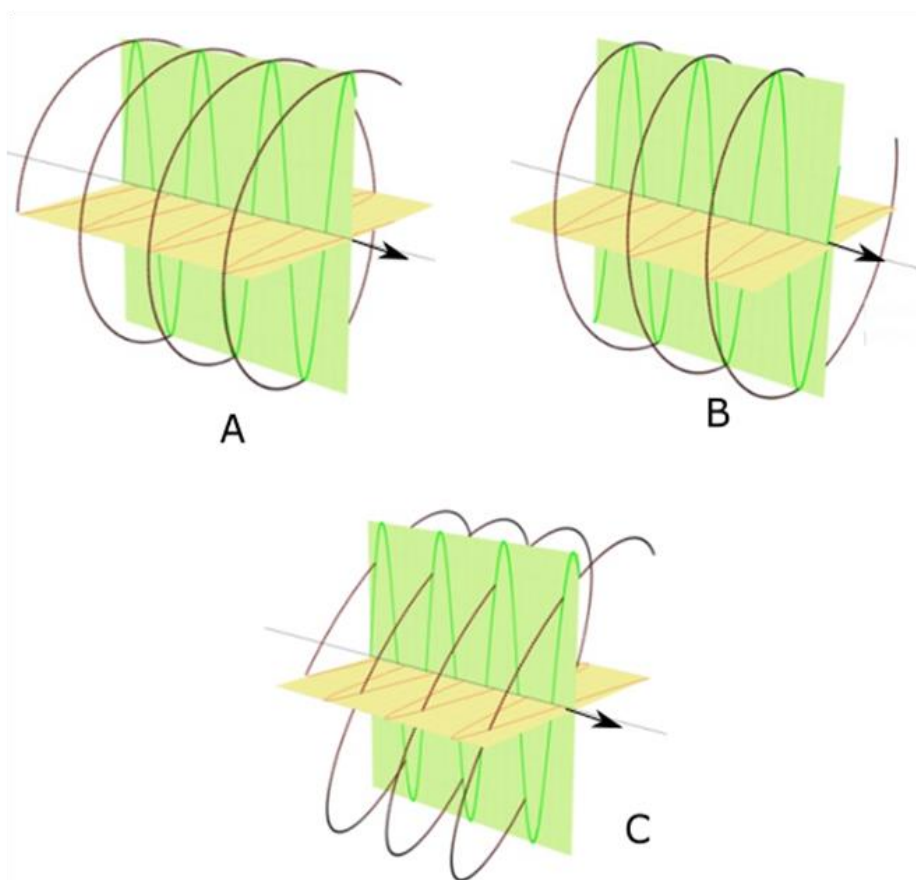


Figura 1-11. Representación de dos ondas electromagnéticas perpendiculares entre sí pero desfasados 90° . (A y B). En naranja sobre el plano horizontal y en verde sobre el plano vertical, se representan la envolvente de los vectores eléctricos correspondiente a cada plano de polarización y en marrón la envolvente de la suma (composición) de ellos. (A) la luz es circularmente polarizada L-CPL. (B) la luz es circularmente polarizada R-CPL y (C) cuando el desfase es diferente a 90° la composición origina luz elípticamente polarizada.

Cuando la luz circularmente polarizada incide sobre una sustancia ópticamente activa, puede observarse dos tipos de fenómenos: ^[27,28]

- a) Puede suceder que exista una diferencia en la intensidad de la absorción para L-CPL y R-CPL. Esta absorción diferencial causa una pérdida de circularidad en la recombinación de ambos componentes, quedando uno de los radios menor que el otro generando excentricidad. Este fenómeno depende de la frecuencia o longitud de onda de la radiación, lo cual permite obtener una gráfica de la diferencia de intensidad en función de la frecuencia: espectro de dicroísmo circular, o CD ("*circular dichroism*").

- b) Que la sustancia presente diferente índice de refracción para L-CPL y R-CPL de forma que al recombinarse se produce una rotación del plano de polarización que no afecta a la excentricidad puesto que no hay pérdida de intensidad de una componente frente a la otra. Este fenómeno se denomina dispersión óptica rotatoria, o ORD "*optical rotatory dispersion*"

La dispersión óptica rotatoria es el fundamento de los polarizadores denominados " *$\lambda/4$ plate*". El efecto producido, es retardar una componente frente a la otra (90°) para obtener luz circularmente polarizada. En la figura 1-11 (A) se muestra una imagen donde los dos planos de polarización están desfasados 90° uno con respecto al otro generando L-CPL, y en la figura 1-11 (B) se representan con el mismo desfase pero ahora la componente horizontal es la retardada dando lugar en su recombinación a luz circularmente polarizada pero ahora en sentido horario (R-CPL)

En el caso que el desfase fuese diferente a 90° , cuando se recombinan de nuevo los dos haces, se obtendrá luz elípticamente polarizada (Figura 1-11) (C). En la figura 1-12 se representa en 3D la superficie que contiene los vectores campo eléctrico cuando la dirección de propagación es hacia arriba.

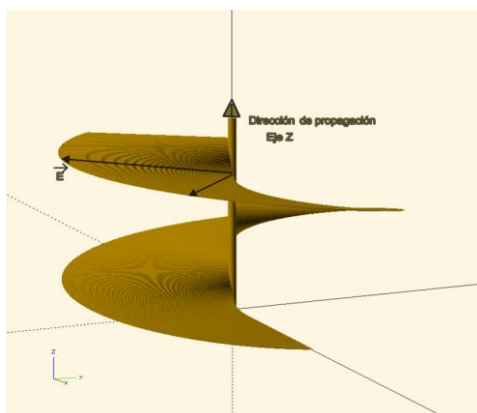


Figura 1-12: L-CPL con la superficie que contiene los vectores campo eléctrico con la dirección de propagación hacia arriba.

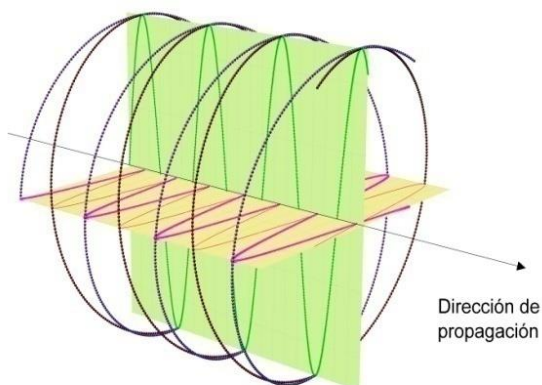


Figura I.13: Al igual que una luz polarizada en un plano (vertical) puede ser descompuesta en R-CPL y L-CPL, la suma de estas la componen en forma de luz polarizada en un plano. (verde)

De la misma forma, toda luz polarizada en un plano se puede entender como una superposición de R-CPL y L-CPL cuyas componentes horizontales, al estar desfasadas $+90^\circ$ y -90° respectivamente, tienen un desfase relativo de 180° que las anula, por lo que solo quedarían las componentes verticales. (Figura 1-13)

Si los dos fenómenos anteriores, CD y ORD^[29], ocurren simultáneamente, se produce un efecto Cotton, fenómeno descrito por primera vez por Aimé Cotton³ (1869-1951) en 1895. En general, cuando se registra un espectro CD se ignora el ORD porque los pasos de luz en las celdas normalmente utilizadas producen pequeñas variaciones del plano de polarización (menos de 1 grado).

Cuando una sustancia con actividad óptica es iluminada con luz circularmente polarizada, la absorción de L-CPL y R-CPL por parte de cada enantiómero es diferente, y por consiguiente cuando se suman las componentes, el haz que emerge de la muestra ya no vibra en el mismo plano de entrada, sino que habrá girado. Las ecuaciones que rigen este comportamiento se deben a J. B. Biot

$$\text{para una sustancia pura líquida: } \alpha = [\alpha]_{\lambda T} L d \quad \text{Ecuación 1.5}$$

$$\text{para una sustancia en disolución: } \alpha = [\alpha]_{\lambda T} L c \quad \text{Ecuación 1.6}$$

, donde "L" es la longitud de la celda, "c" es la concentración de la disolución y "d" su densidad. La magnitud "α" en este caso es el ángulo de rotación, y $[\alpha]_{\lambda T}$ es el poder rotatorio específico que depende de la temperatura "T" y de la longitud de onda empleada "λ".

1.6. Quiralidad

En 1884 William Thomson, Lord Kelvin⁴ (1824-1907), propuso que la actividad óptica se debía a la existencia de estructuras moleculares cuyas imágenes especulares no eran superponibles. Joseph Achille le Bell^[30] (1847-1930) y Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) determinaron que esto

³ Jean-Christophe, P. A. I. N.; DIF, F. Aimé Cotton: un physicien engagé.

⁴ <https://rsef.es/images/Fisica/P3completo2017.pdf>



ocurría en moléculas con al menos un carbono con cuatro sustituyentes diferentes (figura 1-14), denominados carbonos asimétricos, condición que más tarde se generalizó a otros elementos diferentes del carbono. ^[31]

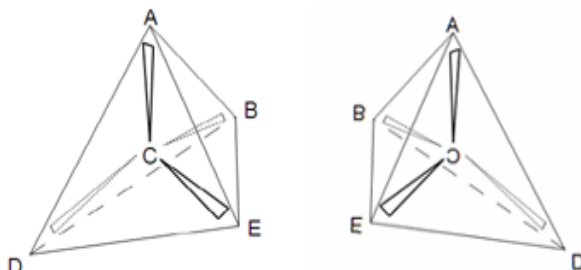


Figura 1-14: Imágenes especulares de moléculas con un carbono sp^3

Si se toma como ejemplo el ácido 2,3-dihidroxiбутanodioico (tartárico). Su estructura presenta dos carbonos asimétricos, cuyas combinaciones dan lugar a cuatro isómeros ópticos diferentes. En la naturaleza se pueden encontrar en la forma (2R,3R), denominada L-tartárico, y (2S,3S), denominada D-tartárico (Figura 1-15). La forma (2R,3S) se puede sintetizar, pero a pesar de tener carbonos asimétricos no es quiral porque su imagen especular sí es superponible, por lo que se denominó ácido mesotartárico.

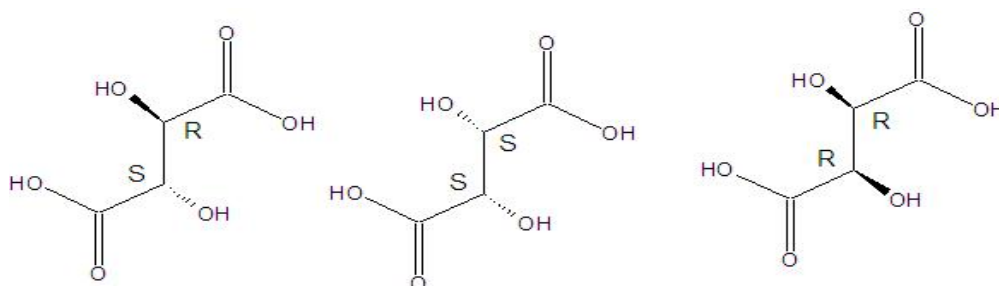


Figura 1-15: Las tres moléculas son isómeros, pero sólo el 2S,3S y el 2R,3R son enantiómeros por ser imágenes especulares no superponibles

En el caso del 1,2- dimetilciclohexano, con dos carbonos asimétricos, (figura 1-16), las formas C y D son imágenes especulares, aunque son superponibles, por lo que en realidad se trata de la misma molécula. Por el contrario, las formas A y B son imágenes especulares no superponibles, formando una pareja de enantiómeros. Las especies ópticas que no son imágenes especulares una de otra, como A y D, reciben el nombre de diastereómeros.

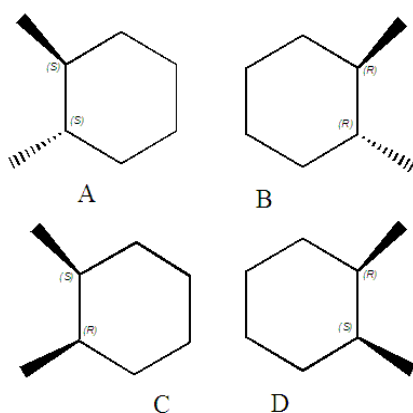


Figura 1-16. El 1,2-dimetilciclohexano. Las figuras C y D son idénticas así no las A y B que como son imágenes no superponibles son enantiómeros.

Los átomos de carbono con cuatro sustituyentes diferentes son el ejemplo más claro de centro estereogénico (Figura 1-14), pero de hecho existen moléculas quirales con total ausencia de carbonos asimétricos. En general, una molécula será quiral cuando no tenga elementos de simetría diferentes a ejes de rotación propia.

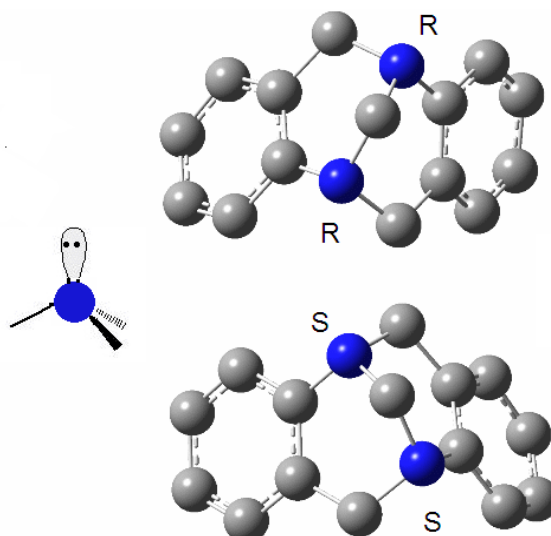


Figura 1-17: Los dos enantiómeros estables de las bases de Tröger. R,R y S,S,y el orbital no enlazante del N.

En la figura 1-17 los centros estereogénicos se encuentran en los nitrógenos [32,33]. Se da la circunstancia que los pares de electrones no enlazantes de los nitrógenos no pueden invertir su posición debido al anclaje con los carbonos adyacentes, de modo que pueden quedarse en disposición S o R como si se tratara de un carbono asimétrico. Si las moléculas son estables se pueden separar y ambos son imágenes especulares y por consiguiente enantiómeros.

En el caso de enantiómeros conformacionales, aunque las formas eclipsadas son más estables, la energía necesaria para pasar de una forma a otra es pequeña, de forma que no sería posible estabilizar a cada uno de los isómeros y no se tendría entonces actividad óptica. (Figura 1-18)

La regla general para la estabilidad de enantiómeros conformacionales es la siguiente:

“Toda molécula para que se pueda asignar quiralidad debe ser conformacionalmente estable”.

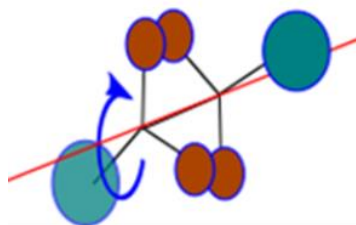


Figura 1-18: En un enantiómero conformacional, el giro para pasar de una estructura eclipsada a otra, está separada por un valor energético que a temperatura ambiente resulta suficiente de alcanzar. A diferencia con la atropoisomería que se verá más adelante donde sus enantiómeros son estables.

1.6.1 Quiralidad con centros estereogénicos.

Como ya se ha comentado, este tipo de quiralidad suele aludir a la existencia de uno o varios carbonos asimétricos; sin embargo hemos visto anteriormente otros elementos que también pueden presentar esta propiedad, incluso puede existir un centro estereogénico como lugar geométrico, sin que coincida con un átomo en concreto, caso del adamantano tetra sustituido (figura 1-19). En el caso del nitrógeno, la rápida inversión de su orbital no enlazante le previene de ser un centro estereogénico salvo que esta inversión tenga una barrera energética lo suficientemente alta. En este caso existirían dos enantiómeros estables, como sucede en las bases de Tröger (figura 1-17) y en algunas iminas.

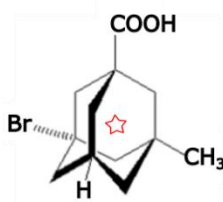


Figura 1-19 La molécula de adamantano tetrasustituido que posee actividad óptica al tener imagen especular no superponible

Para nombrar los diferentes estereoisómeros de una molécula se utiliza la nomenclatura de Cahn-Ingold-Prelog, en la que se siguen las siguientes reglas:

- 1) Se ordenan los sustituyentes del centro quiral en función del número atómico, de mayor a menor.
- 2) En caso de coincidencia, se considera el número atómico del átomo siguiente en la cadena.
- 3) El triple enlace predomina sobre el doble, y éste sobre el simple.

La aplicación de estas reglas requiere situar el tetraedro de forma que el peso atómico del átomo conectado al carbono estereogénico quede al fondo. A continuación, mirando desde el frente, se traza una curva que recorra los tres sustituyentes restantes en el orden establecido de mayor a menor. Si el sentido del giro es el de la agujas del reloj entonces el centro estereogénico tiene configuración “**R**” y en el caso contrario será “**S**”. Esta terminología no tiene nada que ver con la actividad óptica que será (-) o (+) según desvíe el plano de la luz polarizada en sentido anti-horario u horario. (Figura 1-20).^[34,35,36]

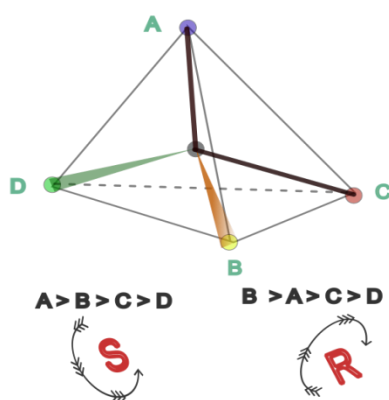


Figura 1-20. Carbono asimétrico con cuatro sustituyentes diferentes para la aplicación de las reglas de Cahn-Ingold-Prelog

1.6.2. Quiralidad sin centros estereogénicos.

1.6.2.1 Quiralidad Axial.

Una molécula puede ser quiral, y presentar por tanto actividad óptica, sin poseer ningún carbono asimétrico [37]. Un primer caso ocurre cuando existe una barrera de energía en una rotación interna, de forma que se impide la superposición de las imágenes especulares.

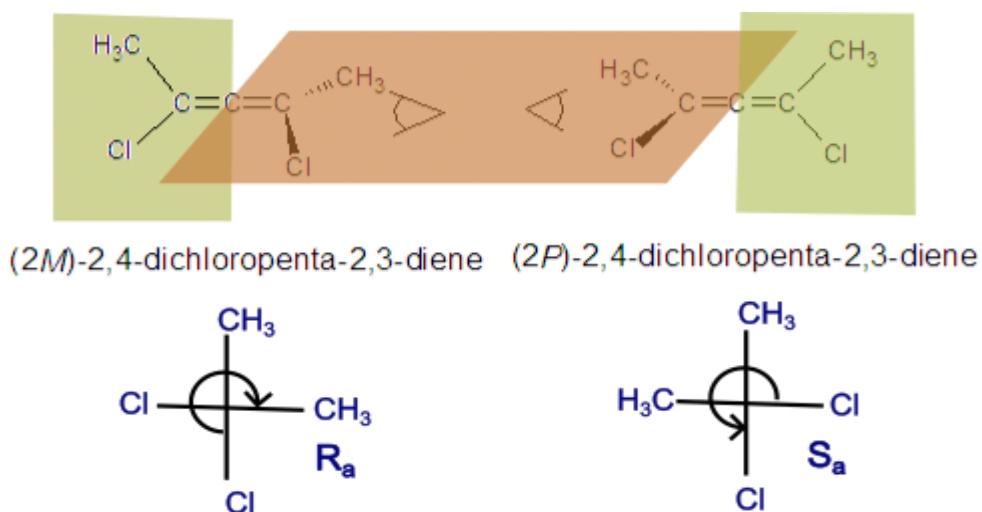


Figura 1-21.: Planos perpendiculares en el aleno visto de forma axial y asignación de estéreos descriptores. A la izquierda configuración R y a la derecha S. (el subíndice (a) hace referencia a ser axial).

A este tipo de quiralidad se le denomina axial, y el eje de giro es un eje quiral. La barrera puede estar provocada por la presencia de enlaces dobles, o por la existencia de grupos sustituyentes voluminosos. En el primer caso se encontrarían las estructuras alénicas y, en general, los cumulenos con cadena impar de átomos de carbono (Figura 1-21). En el segundo caso tenemos los bifenilos funcionalizados en las posiciones 1,1' (Figura 1-22). Este tipo de quiralidad se denomina también **atropoisomería**. (griego “a” que significa *no* y “tropa” que significa *giro*).

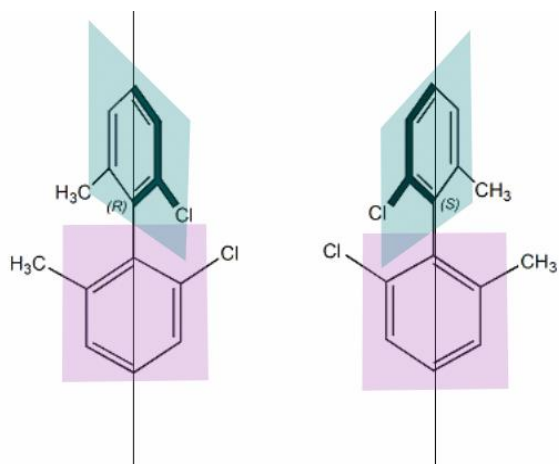


Figura 1-22 : 2,2'-dicloro,6,6'-dimetil,1,1'-difenilo como ejemplo de atropisomería. A la izquierda con configuración **R** y a la derecha **S**

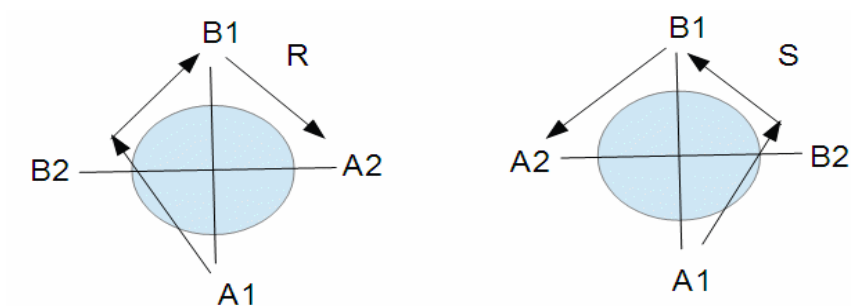
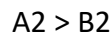
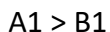


Figura 1-23 : Regla para nombrarlos : El giro es desde A1 a A2 pasando siempre por B1 que es la posición opuesta a A1

Para nombrar los atropisómeros se debe mirar desde la parte superior del eje de la forma axial (Figura 1-23) y con el mismo orden de prioridad establecido en la quiralidad con centro estereogénico.



siendo el orden de giro $A1 \rightarrow B1 \rightarrow A2$ y asignando los estéreodescriptores "R" al sentido horario y "S" al antihorario.

Con el objeto de no confundirse con los símbolos usados para los centros estereogénicos, estos isómeros se suelen designar también como R_a y S_a o, más comúnmente, "M" en el caso de "R" y "P" en el caso de "S".

Para el bifenilo: $A1 = A2 = Cl$ y $B1 = B2 = Me$

Para el aleno: $A_1 = A_2 = Cl$ y $B_1 = B_2 = Me$

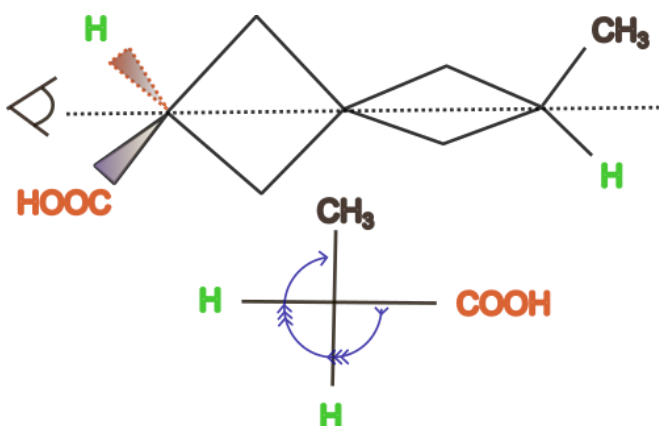


Figura 1-24 :Isómero (R)-ácido-2-carboxi-6-metil[3,3] espiroheptano y la proyección de Newman para nombrarlo.

Otro ejemplo son los espirenos, moléculas bicíclicas que comparten un carbono sp^3 (Figura 1-24). La estructura tetraédrica de este carbono hace

que los dos ciclos estén girados 180° de forma que los sustituyentes de los extremos estarán situados en planos perpendiculares, dando lugar a quiralidad axial de forma similar a los bifenilos. Al igual que sucede con los alenos, este tampoco sería un caso de atropoisomería porque no son los sustituyentes los responsables de la barrera de rotación.

1.6.2.2 Quiralidad Planar

La primera descripción de este tipo de quiralidad es debida a Cahn, Ingold, y Prelog: *“a chiral plane is caused if a plane of symmetry is destroyed in such a way that chirality arises only by the difference of both sides of the plane”* [38].

Aunque este tipo de quiralidad no es tratada como tal en este trabajo, no cabe duda de que su relevancia está creciendo día a día por sus aplicaciones en el campo de la catálisis. Uno de los representantes más simples de este tipo son los ciclofanos, sistemas en los que una cadena alifática forma un puente entre dos anillos aromáticos. La quiralidad planar [39,40,41,42] es sin duda la que presenta una nomenclatura más complicada. (Figuras 1-25 y figura 1-26). En la figura 1-27 se sitúa la molécula en el plano quiral, se dibujan dos líneas ortogonales, en la horizontal se sitúa el radical más relevante del plano (en este caso -COOH) y en la vertical lo primero que sobresale del plano (el puente de metilenos).

Visto desde el interior del anillo, si el giro desde el -COOH hasta la vertical es sentido horario entonces es **“Rp”** o **“M”** en la nueva notación. Una segunda forma sería dibujando una trayectoria circular que tenga como origen el primer átomo del que parte (hacia fuera del plano) y como destino el más relevante en el plano (Figura 1-27). Si el sentido es horario, entonces es **“Rp”** o **“M”** y **“Sp”** o **“P”** si es al contrario.

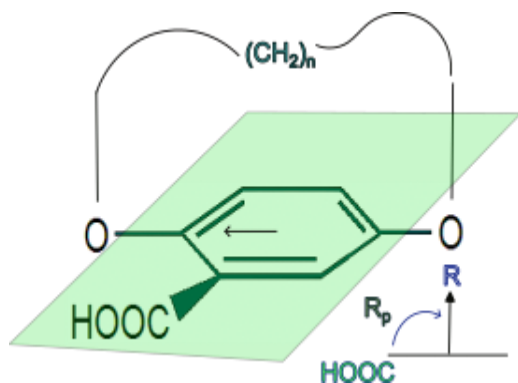


Figura 1-25 : Quiralidad planar: Toda la estructura está en un plano salvo el puente.

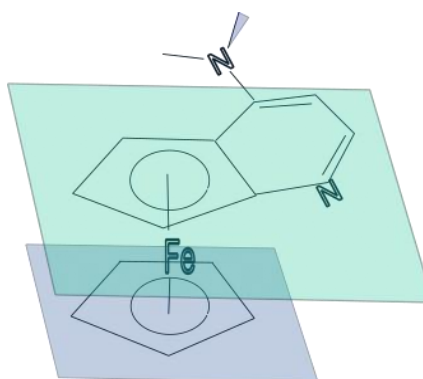


Figura 1-26. Complejo órgano metálico con simetría planar

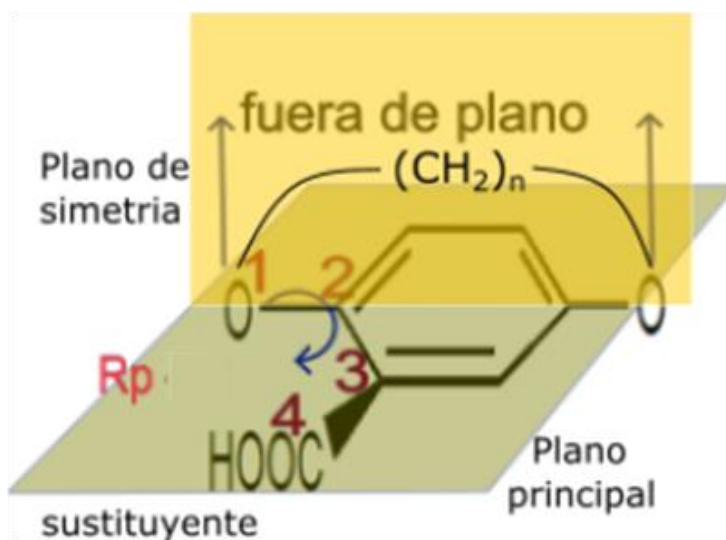


Figura 1-27: Ejemplo de nomenclatura de quiralidad planar. Visto desde arriba, el sentido de giro desde el oxígeno (salida del plano) →carbono del benceno →origen del sustituyente es sentido reloj se asigna el estereodescriptor Rp (p →planar) o P.

1.6.2.3 Quiralidad Helicoidal

Este tipo de quiralidad se puede dar en moléculas simples lo suficientemente grandes como para que se pueda observar una torsión estructural, pero el caso más común es el de las estructuras macromoleculares [43]. Se precisa pues, que una sustancia se presente en el espacio mostrando la mencionada torsión, normalmente por impedimentos estéricos. Si la torsión es lo suficientemente extensa se puede hablar de una hélice.

En cualquier caso, las imágenes especulares de estructuras torsionadas no son superponibles, dando lugar a parejas de enantiómeros en las que el elemento diferenciador es el sentido del giro de la hélice o de la torsión. El caso más paradigmático es el heliceno de 6 (abierto) o más anillos, en el caso de 6 la repulsión por la interacción entre los hidrógenos terminales provoca la formación de hélice (Figura 1-28).

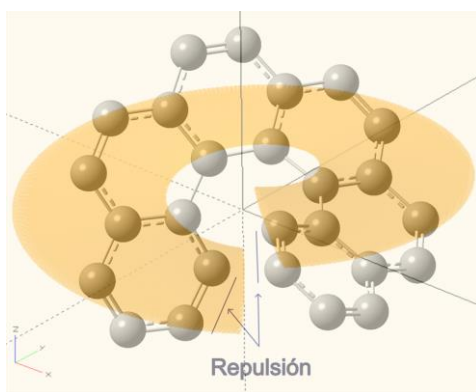


Figura 1-28: Molécula de M-heliceno de 6 anillos condensados sin cerrar, originando forma helicoidal **M**. En la figura se ha



Figura 1-29: Uso nemotécnico de la mano derecha para asignación **M** o **P**.

En el caso de más de 6 anillos condensados la repulsión se produce por motivos espaciales. Cuando el sentido del giro es dextro u horario entonces es "**M**" y si es al contrario entonces será "**P**". Para esta asignación puede resultar útil ayudarse de la mano derecha. Si el sentido de avance de

la hélice lo hacemos coincidir con el dedo pulgar y el sentido del giro es el de los dedos en mano cerrada entonces coincide con “P”. En el caso contrario es “M”. (Figura 1-29)

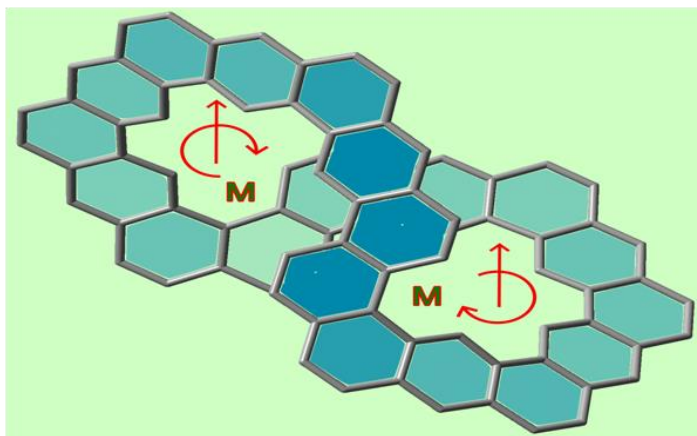


Figura 1-30: El enantiómero (M,M-TCNB) presentando quiralidad helicoidal.

Un caso especial es el de la figura 1.30, donde el heliceno se cierra formando un lazo con dos estructuras helicoidales, ambas de tipo “M”, por lo que se identifica como“(M, M) -TCNB 1”. (Nótese que mirado desde otra posición se apreciaría forma de corona). Esta molécula tiene una imagen especular no superponible con el enantiómero denominado “(P, P)-TCNB1”.

1.7. Homoquiralidad y quiralidad en la naturaleza.

La funcionalidad de la vida está basada en moléculas quirales. Si tomamos como ejemplos los carbohidratos y los aminoácidos, ambos pueden formar los dos tipos de enantiómeros, a saber: **D** y **L**. Sin embargo, en los seres vivos solo encontramos aminoácidos en su forma “**L**” y carbono hidratos en la forma “**D**”. También se aprecia quiralidad macroscópica en las manos⁵ (de donde proviene el nombre), nuestro ADN tiene sólo hélice tipo “P”, etc..

⁵ En griego antiguo Χεῖρ “mano”

La razón última de esta homoquiralidad sigue siendo un enigma hoy en día, si bien pudiera ser considerado un medio de defensa para evitar reacciones adversas. Quizás si la vida hubiera evolucionado en un entorno distinto, la quiralidad hubiera sido diferente [44, 45, 46].

El sentido de giro de la estructura espiral del caparazón de los caracoles es un ejemplo. Sólo 1 de cada 100.000 presenta la espiral invertida. Estudios realizados demuestran que cuando se reproducen entre sí ("los zurdos"), la naturaleza se encarga de restablecer el orden y su descendencia vuelve a ser "diestra".

En algunos casos, la naturaleza nos ofrece los dos enantiómeros de una misma molécula^[47]. Es el caso del limoneno, que es producido por diferentes especies vegetales, podemos diferenciarlos porque uno tiene olor a trementina mientras que el otro posee olor a cítricos.

Las formas "**D**" y "**L**" [48, 49] son los más habituales para nombrar este tipo de bio-moléculas. En el caso de los carbohidratos, se coloca la cadena carbonada de forma vertical con la especie más oxidada en la parte superior y los sustituyentes (-H y -OH en posición horizontal, dirigidos hacia fuera, y los enlaces C-C de cada carbono quiral se dirigen hacia dentro (proyección de Fischer). El **-OH** del último carbono quiral decide la configuración (si está

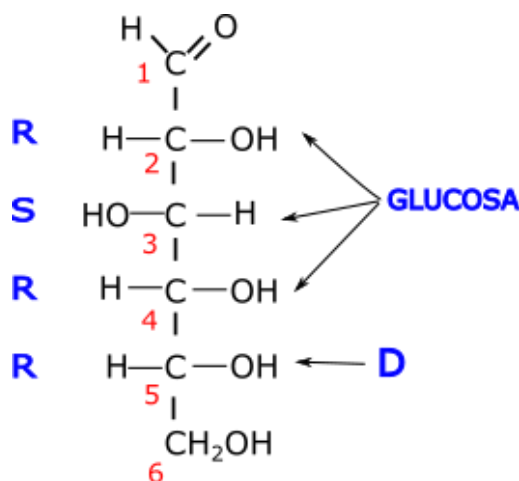


Figura 1-31: Proyección de Fischer de la glucosa. El carbono C5 decide si es D o L. Los carbonos 2-5 son asimétricos de configuración R,S,R,R y son los carbonos 2-4 los que determinan el nombre de la molécula.

a la derecha “D” y si está a la izquierda “L”(figura 1-31). Si se cambia el orden de cualquier otro carbono (2, 3 o 4), cambiaría el nombre (ya no sería glucosa), y todo esto es independiente de que cada carbono quiral sea R o S.

Por su parte, los aminoácidos que forman parte de la proteínas son todos de la serie α -(L)-aminoácidos, es decir, el grupo amino está en el carbono anexo al grupo carboxilo, que es el primero quiral. Si los enlaces C-C del carbono (“ α ”) se disponen hacia atrás y el grupo -NH_2 y el H hacia delante, el grupo -NH_2 siempre se posicionará a la izquierda en todos los aminoácidos con funciones biológicas.

1.8 Quiralidad en sistemas π conjugados.

Cuando en una cadena carbonada se alternan enlaces dobles y simples se origina un sistema π -conjugado sobre múltiples átomos de carbono que modifica las energías de sus orbitales moleculares, dándoles una mayor estabilidad [50]. Si la cadena conjugada se cierra en un ciclo de estructura plana, el resultado puede ser un sistema aromático o anti-aromático, dependiendo del número de electrones π .

Si se trata de un solo ciclo como es el caso del benceno, es aromático por tener dobles enlaces conjugados y un número de electrones π de 6 . $(4n+2)\pi$ para $n=1$ (regla de Huckel).

El ciclooctatetraeno posee dobles enlaces alternados, pero no se trata de una molécula plana, lo que hace que los sistemas π sean aislados en lugar de conjugados, clasificando a la molécula en la categoría de antiaromática $(4n\pi)$ para $n=2$ en este caso.

En el caso de aromaticidad, su principal característica es un aumento más que notable de su estabilidad, cuya causa hay que buscarla en la deslocalización de los electrones en los enlaces dobles y simples (figura 1-32). También es posible con átomos que contienen pares de electrones en orbitales “p” no enlazantes, que se dispongan de forma perpendicular al plano del anillo o lo que es lo mismo paralelo con los π de los dobles enlaces, tal es el caso del furano (figura 1-33).

Los sistemas conjugados y aromáticos no suelen presentar quiralidad por sí mismos, pues sus carbonos tienen, por definición, hibridación sp^2 , lo cual les impide poseer cuatro sustituyentes y por ello carecer de centros estereogénicos. Sin embargo, estos sistemas pueden adquirir quiralidad mediante funcionalización con determinados sustituyentes [51]. Es el caso de estructuras lineales π conjugadas, cuya funcionalización puede generar torsión o deformación que, dependiendo del sentido que adopte, pueden generar dos especies estables que difieran sólo en sus imágenes especulares. Estos enantiómeros tendrán las mismas propiedades químicas, y solo diferirán en su actividad óptica.

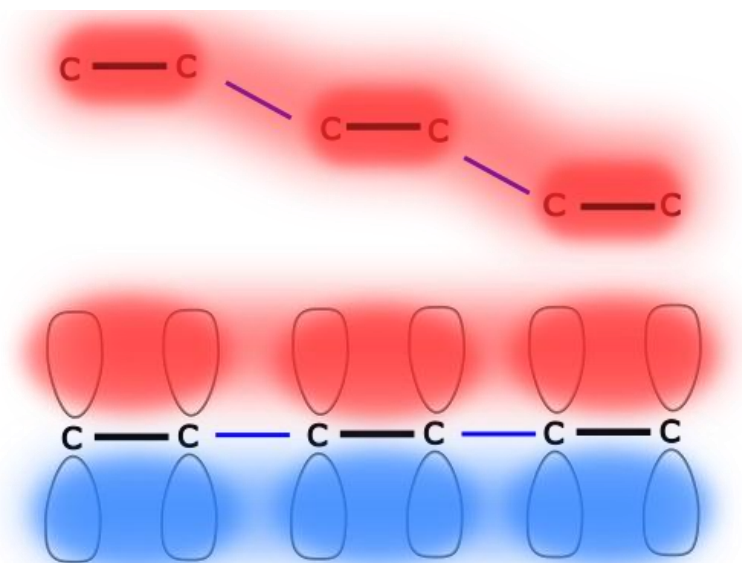


Figura 1-32. Cuando los orbitales π de un doble enlace se encuentran próximos a los π de la siguiente insaturación se establece conexiones entre ellos deslocalizando los electrones y dando estabilidad a la molécula. En la parte superior la nube electrónica desde arriba

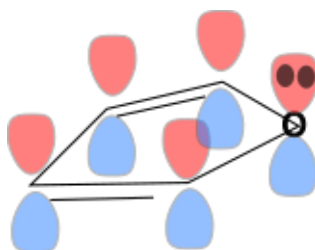


Figura 1-33. En el caso del furano, uno de los dos pares de electrones no enlazantes que posee, se posiciona paralelo a los π y suficientemente próximos para deslocalizar a sus electrones a lo largo de toda la molécula

Los polímeros π -conjugados^[52] llaman la atención de científicos e ingenieros por mostrar muchas e interesantes propiedades como la conductividad eléctrica, susceptividad no lineal óptica, electroluminiscencia o fotoluminiscencia, además su obtención es muy simple por basarse en la polimerización del acetileno ^[53, 54]. Estos materiales por sus propiedades pueden ser utilizados para transistores de efecto de campo o led's entre otros, por la facilidad de modular el salto energético entre los niveles de energía de los orbitales ocupados (HOMO) y los orbitales moleculares vacíos (LUMO). El salto energético entre ellos^[55] es el responsable en los sistemas π -conjugados de la conductividad eléctrica, del mismo modo que el salto entre las bandas de conducción y valencia controlan el comportamiento conductor en los semiconductores basados en el silicio.

Es el caso de los poliacetilenos, cuya estructura primaria plana se ve obligada a torsionarse si se funcionaliza con grupos voluminosos, o bien que puedan establecer interacciones entre ellos y/o con un determinado entorno químico (disolvente). Esta deformación puede suponer una cierta pérdida de conjugación que afecta en mayor o menor grado a las propiedades de la molécula. En cualquier caso, la cadena polivinílica adquiere una estructura helicoidal que puede tener sentido horario o antihorario hasta encontrar una estructura de menor energía. Normalmente se producen al 50% de cada enantiómero, por lo que, aún siendo quirales no poseen actividad óptica; pero la inclusión de un centro estereogénico puede dirigir la hélice hacia uno u otro sentido; en definitiva formará dos posibles enantiómeros con diferente actividad óptica.

Otra posibilidad de quiralidad se da en sistemas aromáticos condensados (antraceno, etc). Estas moléculas, inicialmente planas, pueden sufrir alteraciones estructurales mediante funcionalización que provoquen torsiones y/o deformaciones (torsión) con dos sentidos diferentes, cuya barrera energética sea lo suficientemente alta como para generar dos enantiómeros estables “**M**” y “**P**”. En estos casos, las interacciones entre grupos voluminosos adheridos al esqueleto antracénico le provocan torsión, alterando la planicidad.

Otra forma de alterar las estructuras π -conjugadas para dotarles de quiralidad es cuando las propias moléculas cuando son construidas, adoptan formas ya torsionadas provocadas por enlaces intramoleculares que los mantienen estables aún no siendo la estructura energéticamente más favorable, además de presentar imágenes especulares no superponibles, como el caso de los ciclopolarafenilenos lemniscate o los ciclopolibencenos condensados también lemniscate (lazo) (figura 1-30).

REFERENCIAS.

- [1] Young, Thomas. I. “*The Bakerian Lecture. Experiments and calculations relative to physical optics*”. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, **1804**, no 94, p. 1-16.
- [2] Senarmon H, Verdet E, Fresnel L, Herausgeber. “*Fresnel, A. Premier mémoire sur la diffraction de la lumière*”. *Œuvres complètes d’Augustin Fresnel (1866–1870)*. Paris: Imprimerie Impériale, **1815**
- [3] Martinus Nijhoff “*Huygens, Christiaan*”. *Œuvres complètes de Christiaan Huygens: Correspondance 1664-1665.*, **1893**.
- [4] Davidson, Michael W. “*Pioneers in optics: jean-bernard-leon foucault and willebrord snell*”. *Microscopy Today*, **2011**, vol. 19, no 1, p. 44-46.
- [5] Gray, A. “*Armand Hippolyte Louis Fizeau*”. *Nature*, **1896**, vol. 54, no 1405, p. 523-524.
- [6] James Clerk Maxwell. “*A Treatise on Electricity and Magnetism*” Vol 1 y 2. 1873.(textos clásicos reeditados) Published by Oxford University Press, **1998**.
- [7] Klassen, Stephen. “*The photoelectric effect: Reconstructing the story for the physics classroom*”. *Science & Education*, **2011**, vol. 20, p. 719-731.
- [8] A. B. Arons, M. B. Peppard (recopilación de artículos científicos),” Einstein's Proposal of the Photon Concept—a Translation of the Annalen der Physik Paper of 1905” *Am. J. Phys.* 33, 367–374 **1965** <https://doi.org/10.1119/1.1971542>
- [9] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, James A. Vyvyan, “*Introduction to Spectroscopy*”. Cengage Learning, **2008**. ISBN 0495114782, 9780495114789.
- [10] Polavarapu, P. L. . “*Renaissance in chiroptical spectroscopic methods for molecular structure determination*”. *The Chemical Record*, 7(2), 125-136. 29 March **2007**. <https://doi.org/10.1002/tcr.20117>
- [11] Crease, Robert P.; Goldhaber, Alfred Scharff. “*The quantum moment: how Planck, Bohr, Einstein, and Heisenberg taught us to love uncertainty*”. WW Norton & Company, **2014**.
- [12] International Union of Pure and Applied Chemistry”transition (dipole) moment in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 3rd ed; **2006**. Online version 3.0.1, **2019**. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [13] R. S.Drago, *Physical Methods for Chemists*, Surfside Scientific Publishers, Gainesville: Florida, **1992**, 2nd ed. Pag 120.
- [14] J. M. Hollas, “*Modern Spectroscopy*” John Wiley & Sons Ltd, hichester: England, **2004**, 4th ed.

- [15] Albani, J., R. “*Principles and applications of fluorescence spectroscopy*”. **2008**. John Wiley & Sons.
- [16] Malus, Etienne L. *Traité d'optique*. **1807**.
- [17] Brewster, David; BACHE, Alexander Dallas. *A treatise on optics*. Carey, Lea, & Blanchard, **1833**.
- [18] Joly, Yves. “Interaction matter-polarized light. *Magnetism and Synchrotron Radiation*”, **2009**, p. 77.
- [19] Arago, François. “*Oeuvres complètes de François Arago*”. Gide et J. baudry, **1865**.
- [20] Beqiraj, Enkeleida, et al. “*Crystal and Space: An application of crystallography in architecture*”. En *International Conference on Architecture and Urban Design*,(2013, June): p. 2013.
- [21] Biot, Jean-Baptiste. Jean-Baptiste Biot. **1793**.
<https://www.scientificlib.com/en/Physics/Biographies/JeanBaptisteBiot.html>
- [22] Bordenave, Guy. Louis Pasteur (1822–1895). *Microbes and infection*, **2003**, vol. 5, no 6, p. 553-560.
- [23] De Hani Amouri, Michel Gruselle; “*Chirality in transition metal chemistry, molecules, supramolecular assemblies and materials*” **2008**, A John Wiley and Sons, p.10.
- [24] Gal, Joseph. Louis Pasteur, “*language, and molecular chirality. I. Background and dissymmetry*”. *Chirality*, **2011**, vol. 23, no 1, p. 1-16.
- [25] José Rodríguez García, José M. Virgós. “*Fundamentos de óptica Ondulatoria*”, Servicio de publicaciones de la Universidad de Oviedo. **1998**.
- [26] David S. Kliger, James W Lewis, Cora Einterz Randall..”*Polarized light in optics and spectroscopy*”. Elsevier Science, **2012** USA
<https://doi.org/10.1063/1.2810294>
- [27] Russell Chipman, Wai Sze Tiffany Lam, Garam Young- “*Polarized Light and Optical Systems*”. CRC Press. **2018**
- [28] De Dennis H. Goldstein “*Polarized Light*”. · CRC Press **2017**
- [29] Cotton, Aimé. “*Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire*”. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, **1896**, vol. 5, no 1, p. 237-244.
- [30] Mahanti, Subodh. Jacobus Henricus van't Hoff. “*From the Chairman's Desk*”.., **2011**, p. 63.

- [31] Hisashi Yamamoto, Erick M Carreira *Comprehensive Chirality*, Elsevier Science; 1st edition **2012**.
- [32] Bohumil Dolenský, José Elguero, Vladimír Král, Carmen Pardo, Martin Valík. "Current Träger's Base Chemistry", Elsevier [https://doi.org/10.1016/S0065-2725\(06\)93001-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2725(06)93001-3) **2007**
- [33] Emil Jakobsson, "A novel approach for functionalising and separating Träger's Base Analogues". Master Thesis, Lund University, **2023**.
- [34] *IUPAC recommendations* **1996**, 68, 2193.
- [35] Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 385.
- [36] Prelog, V.; Helmchen, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 21, 567
- [37] Alcaide, B., Almendros, P., & Aragoncillo, C. **2019**. "Axial Chirality Beyond Atropisomerism: Allenes and Related Compounds. In *Atropisomerism and Axial Chirality*" (pp. 541-609).. CSIC Doi: <https://doi.org/10.1142/q0192>, 2019
- [38] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, "Specification of asymmetric configuration in organic chemistry" *Experientia* **1956**, 12, 81–94.
- [39] G. L. Lemièrre, F. C. Alderweireldt, J. "Proposition for a new definition of the chiral plane and its consequences for the specification of planar chirality" **1980** *Org. Chem.*, 45, 4175–4179;
- [40] *Compendium of Chemical Terminology "The Gold Book"* (Eds.: A. D. McNaught, A. Wilkinson), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**;
- [41] E. L. Eliel, S. H. Wilen, "Stereochemistry of Organic compounds", **1994** John Wiley and Sons,.
- [42] A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell, *IUPAC. "Compendium of Chemical Terminology", 2nd ed. (the "Gold Book")*. Ed Scientific Publications, Oxford **1997**. Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [43] V. Percec, Q. Xiao, "Helical Chirality of Supramolecular Columns and Spheres Self-Organizes Complex Liquid Crystals, Crystals, and Quasicrystals" *Isr. J. Chem.* **2021**, 61, 530-560,. <https://doi.org/10.1002/ijch.202100057>.
- [44] Frank, P., Bonner, W. A., & Zare, R. N.. "On one hand but not the other: the challenge of the origin and survival of homochirality in prebiotic chemistry", *Chemistry for the 21st Century*, **2000**, 175-208. <https://doi.org/10.1002/9783527612949.ch11>

- [45] Wagnière, G. H.. "On chirality and the universal asymmetry: reflections on image and mirror image". **2007**, John Wiley & Sons. DOI:10.1002/9783906390598.
- [46] Blackmond, D. G.. "Autocatalytic models for the origin of biological homochirality". **2019**, *Chemical reviews*, 120(11), 4831-4847. <http://orcid.org/0000-0001-9829-8375>
- [47] Sallembien, Quentin, et al. "Possible chemical and physical scenarios towards biological homochirality". *Chemical Society Reviews*, **2022**, vol. 51, no 9, p. 3436-3476.
- [48] NA.. *Rules of carbohydrate nomenclature. The Journal of Organic Chemistry*, **1963** 28(2), 281-291.. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo01037a001>.
- [49] Horton, D.. "Development of carbohydrate nomenclature. In *The Terminology of Biotechnology: A Multidisciplinary Problem: Proceedings of the 1989 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies PACIFICHEM'89*" (pp. 41-49). **1990** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-76011-2_5
- [50] IUPAC, "Compendium of Chemical Terminology", 2nd ed. (the "Gold Book") **1997**. Online corrected version: (2006) "conjugated system (conjugation)". doi:10.1351/goldbook.C01267
- [51] Burgstahler, A. W., & Barkhurst, R. C. . "π-π* Region Cotton effects of cyclic conjugated dienes and enones. Interpretation in terms of allylic axial chirality contributions". **1970** *Journal of the American Chemical Society*, 92(26), 7601-7603. <https://pub.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00729a024>.
- [52] Aoki, Toshiki; Kaneko, Takashi; Teraguchi, Masahiro. "Synthesis of functional π-conjugated polymers from aromatic acetylenes". *Polymer*, **2006**, vol. 47, no 14, p. 4867-4892.
- [53] ITO, Takeo; SHIRAKAWA, Hideki; IKEDA, Sakuji. "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution". *Journal of polymer science: polymer chemistry edition*, **1974**, vol. 12, no 1, p. 11-20
- [54] SHIRAKAWA, Hideki, et al. "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, no 16, p. 578-580.
- [55] Roncali, J. "Molecular engineering of the band gap of π-conjugated systems: Facing technological applications". *Macromolecular Rapid Communications*, **2007**, vol. 28, no 17, p. 1761-1775.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN EN MOLÉCULAS Y POLÍMEROS AROMÁTICOS CONTORSIONADOS

OBJETIVOS





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

2 OBJETIVOS

2.1. Introducción.

La presente tesis está orientada al estudio de sistemas policonjugados que presentan actividad óptica, utilizando la espectroscopía Raman como principal herramienta de estudio; y como técnicas complementarias, emplearemos la espectroscopia electrónica, tanto de emisión como de absorción. La interpretación de todos los resultados experimentales se realizará con la ayuda de cálculos químico-cuánticos.

La versión quiral de la espectroscopia Raman se explicará con más detalle en el capítulo de Metodología, y se denomina **Actividad Óptica Raman, ROA (*Raman Optical Activity*)**. Y a pesar de que su nacimiento es incluso anterior a la rama quiral de la espectroscopia infrarroja, llamada **VCD (*Vibrational Circular Dichroisms*)**, la técnica ROA ha tenido una evolución mucho más lenta, de lo cual da fe el hecho de que solo hay una empresa que fabrique y comercialice equipos ROA, mientras que prácticamente todas las compañías implantadas en el mundo espectroscópico ofertan equipos y accesorios VCD. Consideramos que el motivo fundamental es la dificultad en obtener buenas señales ROA, consecuencia de reunir en una misma técnica dos fenómenos intrínsecamente muy débiles, como son el efecto Raman y el dicroísmo circular.

La espectroscopía Raman es totalmente diferente a las demás espectroscopías de absorción o de emisión, puesto que se trata de excitar a las sustancias sin alcanzar el estado electrónico excitado mediante un haz de fotones monocromáticos y analizar las frecuencias de la radiación que emite eliminando la incidente (efecto Raman) las cuales son muy débiles. La espectroscopía ROA que es la técnica utilizada ampliamente en esta tesis, se basa en el mismo efecto Raman pero analizando las radiaciones emitidas circularmente polarizadas, siendo estas del orden de 1000 veces más débiles que las Raman. En adelante, denominaremos a este tipo de emisión con la expresión “scattering”

Por parte de los sistemas π -conjugados, la presencia de quiralidad no es un hecho común, dado que son moléculas basadas en átomos de carbono con hibridación sp^2 , la cual excluye la condición primaria de centro estereogénico. Para inducir esta propiedad^[56], estos sistemas necesitan de

algún tipo de funcionalización que, o incorpore estereocentros por sí mismos, bien genere atropisomería mediante modificaciones estructurales en la cadena conjugada, o ambas a la vez.

El objetivo fundamental de esta tesis ha sido por tanto el de aplicar la espectroscopía Raman quiral, o ROA, al estudio de varios grupos de moléculas π -conjugados. En concreto, hemos estudiados tres tipos de sistemas, en los cuales la quiralidad ha sido inducida por alguna de las estrategias citadas en el párrafo anterior. Estos sistemas se muestran en la figura 2-1, y se describen con más detalle a continuación.

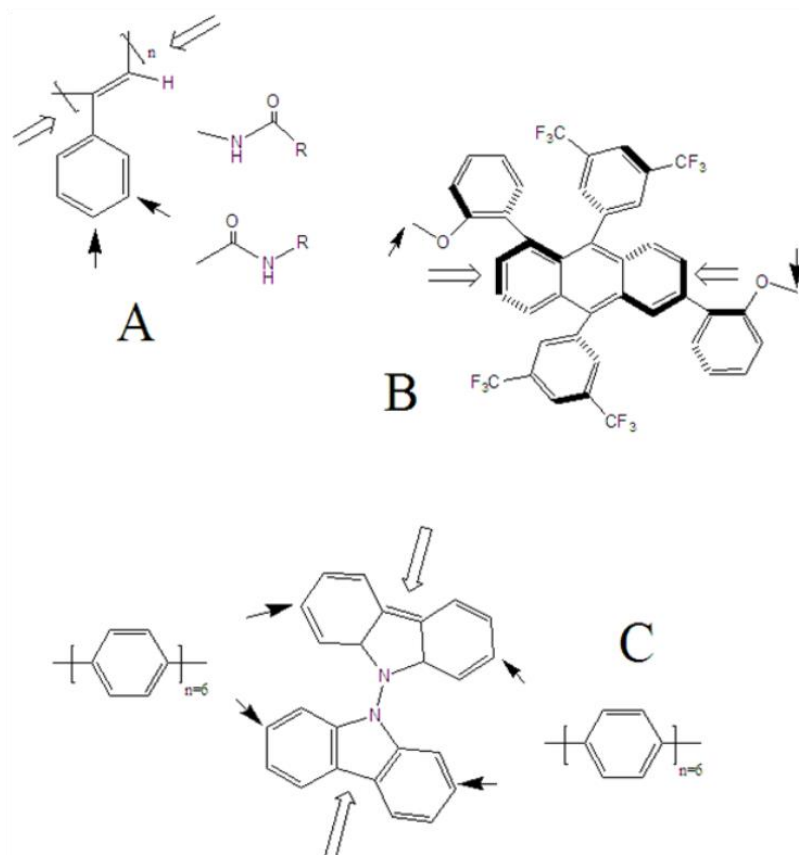


Figura 2-1: Las tres estructuras estudiadas mediante ROA en esta tesis. Todas con sistemas π -conjugados.

A- polifenilacetilenos con sus dos variantes (conexión amida y conexión benzamida) en los lugares señalados (m- o p-). En R se encuentra el centro de asimetría que rompe con la mezcla racémica de cada enantiómero originando actividad óptica.

B- Twistacenos (por deformación del plano antracénico) provocado por la tensión generada por la funcionalización de los bencenos terminales con un puente orgánico.

C- ciclopilifenilenos lemniscata. El bicarbazol se encarga de fijar las cadenas de 6 parafenilenos en cada lado formando el lazo y decidir el sentido de las hélices según las posiciones relativas (ángulos de 90° o -90°) entre los dos carbazoles.

La Flechas señalan el lugar de anclaje de los radicales orgánicos, y las flechas más anchas muestran el eje donde se produce el giro que provoca la formación de los enantiómeros estables y por consiguiente la distorsión de los orbitales π conjugados.

2.2. Polifenilacetileno.

El primer sistema estudiado tiene como base la cadena de poliacetileno. El poliacetileno fue el primer polímero que mostró conductividad comparable con los metales cuando se exponen a agentes oxidantes. Las especies oxidadas posicionan cargas en la cadena poliélica de forma que los convierten en conductores de tipo P (ricos en huecos) [57, 58].

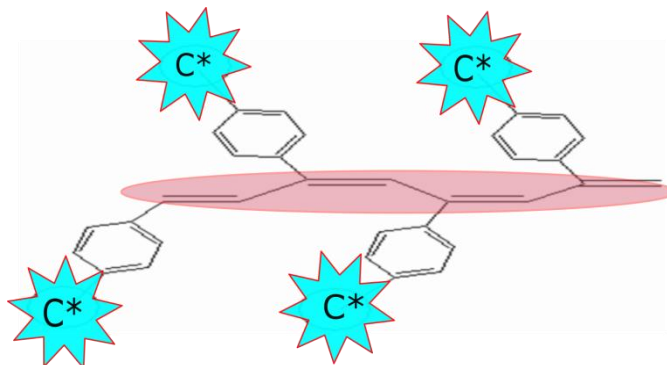


Figura 2-2: Estructura de la cadena poliélica de un oligómero de cuatro unidades en posiciones transoidal o cisoidal dependiendo del ángulo diedro del enlace simple originado en la polimerización. La estrella representa el radical orgánico donde se encuentra el carbono asimétrico en los diferentes PPA estudiados. (polimerización en cis-

Los PPA (*polyphenylacetylene*) de forma $(-HC=C\phi-)_n$ (figura 2-2)^[59], es un polímero lineal cuya estructura ideal en ausencia de interacciones mantiene todos los sustituyentes (fenilos) en posiciones trans-, si bien los triples enlaces forman el polímero por las posiciones cis- de los dobles enlaces resultantes (figura 2-3).

La funcionalización de los fenilos con grupos de cierto tamaño, denominados “*pendants*” introduce impedimentos estéricos que fuerzan la torsión de la cadena poliacetilénica, la cual se convierte en una hélice (figura 2.4).

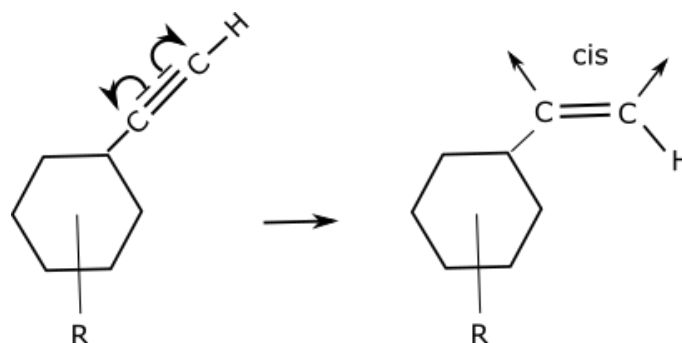


Figura 2-3. En el proceso de polimerización, el triple enlace se rompe para activar a los carbonos en las posiciones cis- y de esta forma originar los dobles enlaces que serán conjugados a lo largo de una cadena una vez formado el polímero.

Si los grupos añadidos no incluyen centros estereogénicos en un medio líquido ninguno de los dos giros posibles estará favorecido, y por tanto el sistema será un racémico, con un 50% de hélice dextrógira y un 50% de hélice levógira, que no presentará actividad óptica. En cambio, si introducimos algún elemento quiral en los pendants, el equilibrio enantiomérico se romperá a favor de alguna de las dos hélices, y si el polímero está en disolución, tendrá dos orígenes de quiralidad: la propia de los pendants y la inducida en la hélice poliacetilénica.

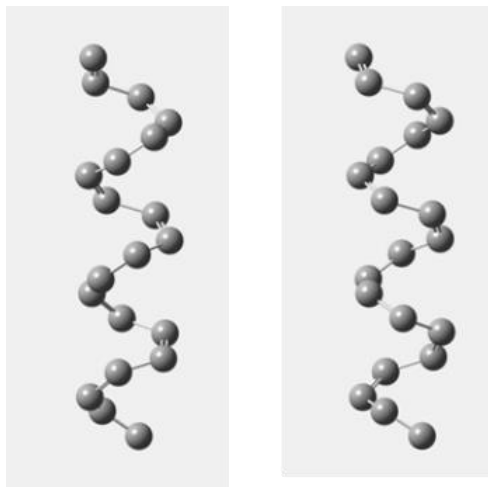


Figura 2-4: La polimerización produce una estructura lineal de sistemas π -conjugados que debido a las interacciones, toma forma similar a un muelle cuyo giro puede orientarse en sentido horario o anti-horario. A la izquierda “P” y a la derecha “M”.

La generación de nuevos materiales funcionales basados en polímeros helicoidales está directamente relacionada con las propiedades estructurales de sus hélices. El establecimiento de las relaciones estructura/función en estos materiales depende por tanto de la caracterización de la estructura secundaria de estas complejas macromoléculas. En el caso de los PPA, este problema es un reto mayor, pues la hélice del esqueleto policonjugado, de carácter covalente, queda rodeada por la que forman los pendants mediante interacciones iónicas o de Van der Waals. El resultado son dos hélices coaxiales (figuras 2-5 y 2-6), cuyos sentidos de giro pueden coincidir o no en función del ángulo diedro que se forme entre los dobles enlaces conjugados, y cuya caracterización requiere de la conjunción de herramientas estructurales y espectroscópicas diferentes. Técnicas en estado sólido, como la difracción de rayos X, XRD (**X-Ray Diffraction**) [60, 61] o la microscopía de fuerza atómica, AFM (**A**tom**i**c **F**orce **M**icro**s**cop**y**) [62], para el sólido monocapa, pueden dar detalles del paso, anchura y longitud de la hélice externa, pero encuentran muchas dificultades para caracterizar la hélice interna, además de requerir cristales de alta pureza para obtener imágenes muy precisas.

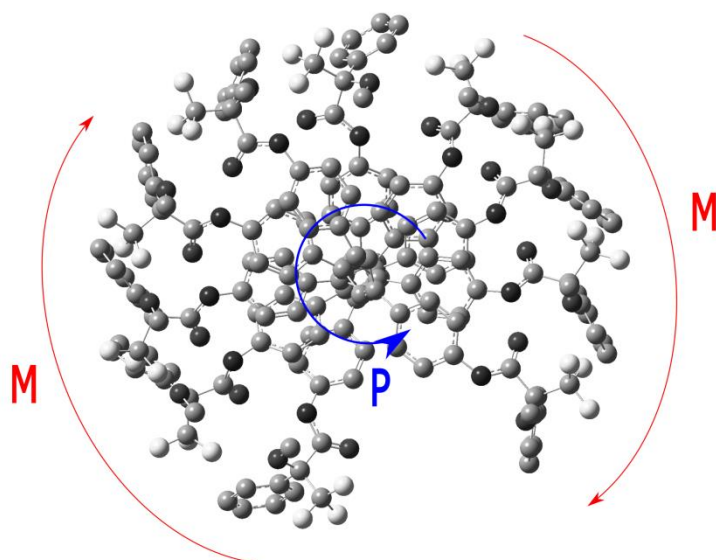


Figura 2-5: Representación en GaussView 5 en BN de un oligómero de 10 unidades optimizada, donde se aprecia las hélices externas (2 grupos) e interna. Los sentidos de giro de ambas son opuestos con hélice central más estirada como corresponde a un ángulo diedro del enlace simple con los dos dobles $> 90^\circ$. (120°)

En este sentido, las técnicas que se han venido utilizando hasta el momento presentan algunas limitaciones. Es el caso de la resonancia magnética nuclear, MNR (*Magnetic Nuclear Resonance*)^[63, 64], ha demostrado ser muy útil en problemas estructurales orgánicos, pero no son válidas aquí por el carácter repetitivo de los polímeros. Entre las técnicas ya empleadas podemos citar el VCD^[65] y la calorimetría diferencial de barrido, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)^[66]. El primero ha sido recientemente empleado para estudiar estos mismos sistemas, obteniéndose información estructural de la hélice externa, aunque no tanto de la interna por la débil intensidad que las vibraciones de la cadena policonjugada tiene en infrarrojo; no obstante, sí permitió caracterizar una tercera hélice alrededor de las dos anteriores, formada por las moléculas de disolvente que se ordenaban usando el polímero como una plantilla estructural.

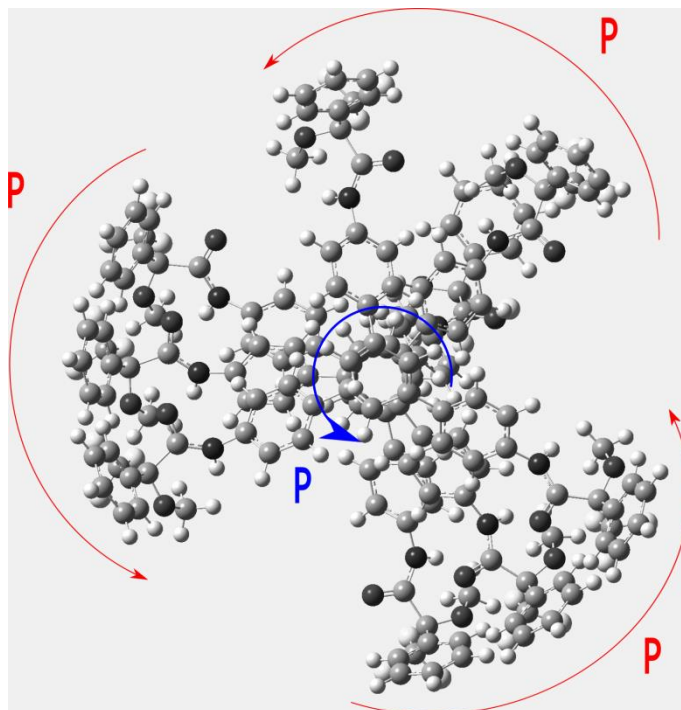


Figura 2-6: Representación en GaussView 5 en BN de un oligómero de 10 unidades optimizada, donde se aprecia las hélices externas (3 grupos) e interna. Los sentidos de giro de la hélice central más comprimida coincide en sentido con los de las hélices externas con un ángulo diedro de los enlaces simples con los dobles $< 90^\circ$. $\approx 60^\circ$

Esta ordenación helicoidal, cuyo sentido de giro venía establecido por el de la hélice externa del polímero, generaba una actividad óptica que fue detectada por la espectroscopía VCD. Con respecto al DSC, esta técnica sí puede dar información relevante sobre la conformación del esqueleto poliénico, en términos de cis-cisoides o cis-transoides, pero sin embargo, estos estudios están limitados por la pobre definición de los termogramas, así como por la presencia de señales asociadas a cambios conformacionales de los “pendants”.

El objetivo de nuestro estudio ha sido introducir la espectroscopía ROA como una nueva técnica para elucidar la estructura helicoidal de una serie de PPA funcionalizados con grupos polares de diferente naturaleza. Veremos cómo esta técnica, sola o con el complemento de otras herramientas estructurales, es capaz de caracterizar de forma robusta y precisa el sentido de la hélice interna policonjugada, aún en los casos donde otras técnicas pueden mostrar confusión.

2.3. Antracenos.

Con el nombre de acenos se designan las condensaciones o fusiones en orto de grupos bencénicos para formar una cadena lineal [67]. Son por tanto polímeros del benceno y, al igual que el monómero, suelen presentar una estructura completamente plana y alejada de cualquier motivo de quiralidad. Esta propiedad puede, sin embargo, ser introducida si se obliga al antraceno a torsionarse mediante funcionalización, además, esta modificación estructural implica una pérdida de aromaticidad que dependerá del ángulo de torsión, y que modulará asimismo las propiedades optoelectrónicas de esta serie de moléculas.

Es cierto que, aunque un aceno torsionado se puede ver como una hélice dotada por tanto de quiralidad axial, la torsión en sí misma no es suficiente para dotar a estas moléculas de actividad óptica. Para ello es necesario también que las dos estructuras resultantes de los dos posibles giros (figura 2-7), no puedan interconvertirse una en la otra. Esto se puede conseguir con grupos suficientemente voluminosos que eleven la barrera de rotación del aceno, aunque siempre se corre el riesgo de que la energía térmica sea suficiente para superar dicha barrera.

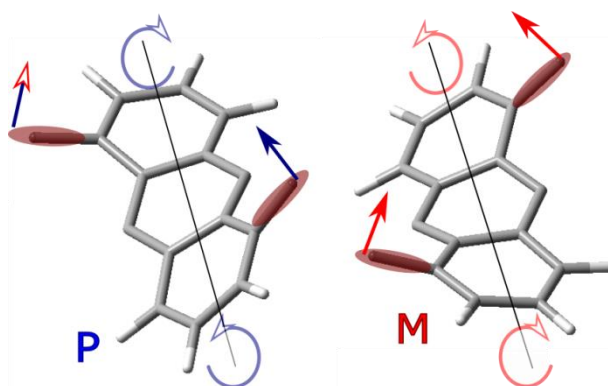


Figura 2-7: Las dos estructuras del antraceno cuando se torsionan respecto a un eje axial por la acción de tracciones (flechas verdes), originan dos imágenes especulares y por consiguiente dotados de actividad óptica. A la izquierda la conformación "P" y a la derecha la conformación "M".

Una forma más eficaz de introducir la quiralidad en estos sistemas poliaromáticos es funcionalizarlos con cadenas que se unan al aceno en posiciones "peri" u opuestas. De esta forma, el aceno se ve obligado a

torsionarse para adaptar los centros de anclaje a la longitud de la cadena, pero con la particularidad de que dicha torsión queda completamente bloqueada por la presencia de la cadena puente de diferentes longitudes anclados al antraceno en dos lugares concretos. Como consecuencia, una torsión **M** será incapaz de convertirse en una **P**, y viceversa, por lo que ambos enantiómeros quedan como moléculas estables cuyas propiedades quiro-ópticas pueden ser estudiadas con mayores garantías.

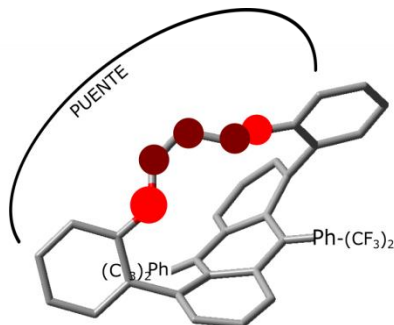


Figura 2-8: Plano del antraceno deformado y estabilizado por la acción de la tracción generada por un puente carbonado entre dos lugares del mismo. Cuando se establece entre las posiciones 1 y 5 del antraceno, origina un enantiómero y cuando lo hace entre las posiciones 4 y 8 da lugar al otro. En este caso la conformación es **M**, y el puente es "fenilo-O-C3-O-fenilo". Cambiando C3 por C4, C5 o C6 se consiguen las diferentes longitudes del puente.

La estrategia anterior es la que hemos aplicado a nuestro segundo grupo de estudio formado por cuatro moléculas, cuya base común es un sistema antracénico funcionalizado con cadenas alifáticas de longitud variable, desde propilo hasta hexilo (figura 2-8).

De acuerdo con lo explicado en el párrafo anterior, la cadena alifática obliga al antraceno a adoptar una conformación torsionada con dos posibles enantiómeros, **M** y **P**, cuya interconversión está bloqueada por la tracción de la propia cadena alifática. Esto posibilita su preparación en condiciones de elevada pureza química, así como su estudio mediante técnicas espectroscópicas quirales. Análisis previos mediante XRD han demostrado también que el ángulo de torsión del plano antracénico está modulado por la longitud de la cadena, lo cual convierte a esta serie de moléculas en un

sistema idóneo para establecer interesantes conexiones entre su estructura y sus propiedades quiro-ópticas.

Históricamente, la espectroscopía Raman^[68] de sistemas aromáticos ha proporcionado importante información sobre sus propiedades electrónicas, en gran medida debido al acoplamiento entre las funciones electrónicas y vibracionales, que hace a las vibraciones de tensión C-C buenos indicadores de la naturaleza de la conjugación π -electrónica. La introducción de quiralidad en estas moléculas abre la posibilidad de ser estudiadas mediante espectroscopía ROA, la cual nos puede proporcionar información de las propiedades quiro-ópticas vibracionales en conexión con las estructuras π -electrónicas deformadas por el efecto de la torsión. En este apartado, por consiguiente, hemos analizado los espectros ROA de la serie de antracenos torsionados mencionada, en sus dos especies de enantiómeros, M y P, buscando siempre las conexiones entre las propiedades vibracionales, la conjugación π -electrónica y el ángulo de torsión impuesto por la longitud de la cadena alifática. El estudio se ha complementado con los espectros de dicroísmo circular electrónico, ECD (*Electronic Circular Dichroism*)^[69, 70] y con cálculos químico-cuánticos a nivel DFT.

2.4. [16]CPPL lemniscata.

La introducción de actividad óptica en oligómeros del benceno puede obtenerse sin necesidad de añadir grupos funcionales que induzcan distorsiones estructurales. Es el caso de los helicenos, (figura 2-9), moléculas formadas por la condensación en orto de grupos fenilo pero, a diferencia de los acenos, ahora se forma una cadena angular. Si mantuviéramos todos los anillos en el mismo plano, la serie se truncaría en el elemento de seis bencenos, pues se habría formado el coroneno y ya no podrían añadirse más unidades. Pero si permitimos que la cadena oligofenilina de seis unidades abandone el plano único, los extremos se abrirán y se formará una hélice, a la cual se podrían añadir, en principio, un número infinito de unidades^[71]. Entre las propiedades ligadas a las distorsiones estructurales que permiten la formación de los helicenos, se encuentra formación de hélices M y P que difieren únicamente en el sentido de giro. Son, en consecuencia, moléculas quirales.

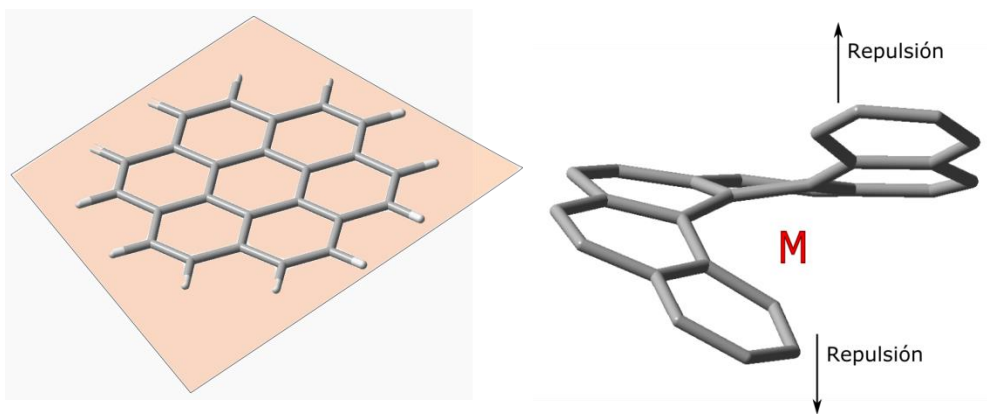


Figura 2-9: A la izquierda una imagen del esqueleto carbonado plano del coroneno formado por 6 anillos condensados. A la derecha una estructura formada por 8 anillos (más de 6) que tiene que abrirse en forma de rosca por motivos estéricos. En este caso configuración M que posee una imagen espejular P y por consiguiente actividad óptica quiral.

Esta misma estrategia de quiralización se puede imaginar también para bencenos covalentemente unidos por un enlace simple en posiciones para-. Por otra parte, los oligoparafenilenos son estructuras lineales con poca tendencia a formar hélices. Para ello hay que obligarlos, y la forma más

directa de conseguirlo se produce uniendo los dos extremos de la cadena; no obstante, en vez de formar un aro o cinturón (figura 2-10), la construcción genera un ciclo en forma de 8 (∞) torsionando hacia uno u otro lado, generando quiralidad por la existencia de dos imágenes especulares.

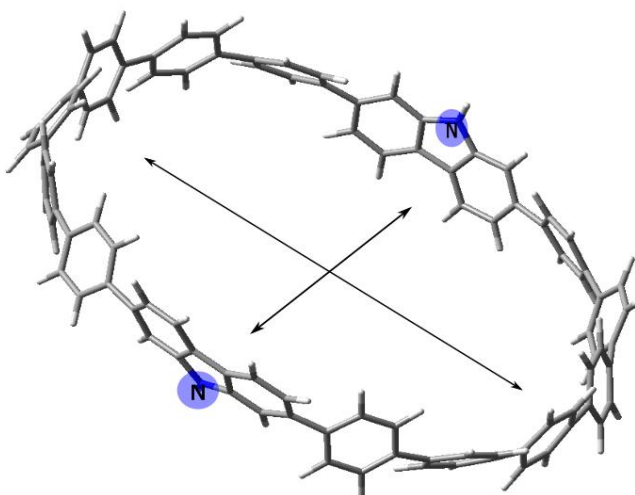


Figura 2-10: La estructura cíclica más estable a base de fenilenos en posición para-, es siempre un anillo que no posee actividad óptica porque las unidades de carbazol pueden girar libremente.

Estas estructuras geométricas reciben el nombre de “lemniscatas” e igual que en el caso de los acenos torsionados, también reúnen en una misma molécula los conceptos de quiralidad y π -conjugación. Una de las características propias de estos macrociclos aromáticos, tipo *nanohoops* o *nanobelts*, es la conjunción de conjugaciones planar (Hückel)^[72, 73, 74] y radial (Möbius)^[75], una cualidad que permite explicar sus singulares propiedades fotofísicas y optoelectrónicas, como la reducción del diferencial optoelectrónico (*bandgap*) o una mayor fluorescencia por aumento de los momentos de transición de dipolo magnético que se explicarán más adelante^[76].

En esta Tesis hemos estudiado un macrociclo de 16 unidades bencénicas unidas mediante enlaces simples (figura 2-11 y figura 2-12). A este [16]cicloparafenileno se le ha obligado a adoptar una estructura lemniscata, es decir, en forma de 8, que le permite presentar dos diferentes helicidades denominadas M y P, y por tanto dotados de actividad óptica. De nuevo en este caso nos encontramos con el problema de la interconversión entre ambos enantiómeros. Para prevenir esto, se introducen ciertos elementos que permitan la formación de moléculas estructuralmente estables y con quiralidad permanente. La solución a este problema es insertar algún grupo molecular que fije la helicidad del macrociclo e impida su racemización en un rango de temperatura suficiente alrededor de la ambiental. En nuestro caso se ha utilizado el 9,9'-bicarbazol, un grupo rígido, intrínsecamente quiral que, unido a las dos ramas del macrociclo, permite la separación de los enantiómeros como muestras estables.

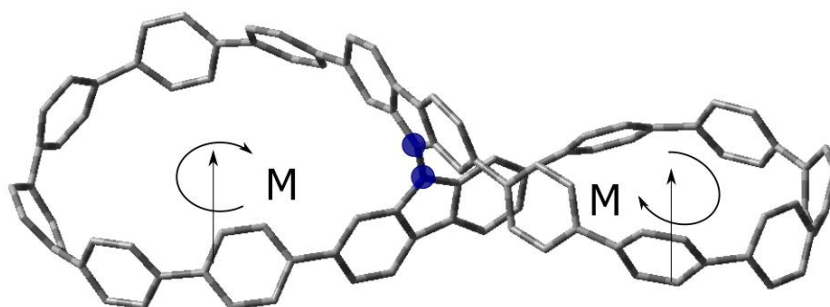


Figura 2.11: Cuando se establece un enlace entre los nitrógenos formando una unidad de bicarbazol, la estructura resultante queda estable sin posibilidad de inversión, dando lugar a especies con actividad óptica. En este caso, visto desde arriba, las flechas señalan el sentido del giro de cada anillo M,M en sentido ascendente (M para ambos lados)

En definitiva, para concluir de la misma forma que en los casos anteriores, el estudio se ha basado en el registro de la actividad óptica Raman (ROA), aprovechando la intensificación del efecto Raman que aparece en las estructuras π -conjugadas. También en este caso se ha hecho uso de la espectroscopía electrónica de absorción en su rama quiral, ECD. Singularmente, el incremento de los momentos de transición de dipolo magnético producido por la distorsión fuera del plano de la conjugación electrónica ha permitido incorporar al análisis los espectros electrónicos de emisión, tanto en sus versiones aquiral, o fluorescencia, como quiral, o CPL "*Circularly Polarized Luminescence*". La combinación, en este caso, de ROA y CPL ha permitido establecer relaciones únicas entre la contribución magnética de la respuesta π -electrónica y las distorsiones topológicas de un sistema aromático quiral.

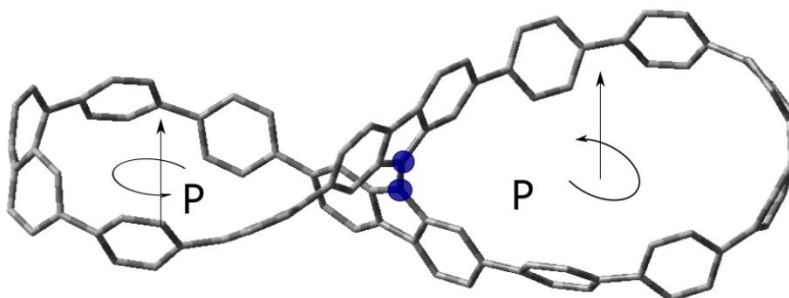


Figura 2-12: Al igual que en el caso anterior, el enlace entre los nitrógenos forma una unidad de bicarbazol. La forma queda entonces estable sin posibilidad de inversión, dando lugar al otro enantiómero. En este caso, visto desde arriba, las flechas señalan el sentido del giro que es P,P (P en ambos lados)

REFERENCIAS

- [56] Prasad L. Polavarapu. “*Chiroptical Spectroscopy : fundamentals and applications*”. **2016**, Crc Press. Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, Usa. Taylor and Francis Group (17-32)
- [57] A. Harlin, M. Ferenets, “*Introduction to conductive materials. in Intelligent Textiles and Clothing*”, **2006**, Woodhed Puhlising in Textiles (217-237).
- [58] Ruyue Cao, Hui-Xiong Deng, and Jun-Wei Luo. “*Design Principles of p-Type Transparent Conductive Materials*”. **2019**, *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (28), 24837-24849 DOI: 10.1021/acsami.9b01255
- [59] Simionescu, C.I, Percec, V. and Dumitrescu, S, “*Polymerization of acetylenic derivatives. XXX. Isomers of polyphenylacetylene*”. **1977**, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 15: 2497-2509. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.170151018>
- [60] B. E. Warren, “*X-Ray Diffraction*”, **1969**, Addison-Wesley, Reading, MA,.
- [61] Cullity, B. D, & Stock, S. R. *Elements of X-ray diffraction* 3rd ed. **2014**
- [62] Peter Eaton and Paul West. “*Atomic Force Microscopy*”. **2014**, *MRS Bulletin* , Volume 39, Issue 4: DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.72>
- [63] Drašar, P. Harald Günther: “*NMR Spectroscopy–Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*”. **2014**, *Chemické listy*, 108(6), 632-632.
- [64] James Keeler. “*Understanding NMR Spectroscopy 2nd. Ed*”. **2010**, John Wiley & Sons Inc.
- [65] Keiderling, T. A. *Vibrational circular dichroism*. **1981**. *Applied Spectroscopy Reviews*, 17(2), 189-226. doi: 10.3390/molecules23092404
- [66] Mettler Toledo. *Differential Scanning Calorimetry*.
- [67] Rangel, T, Berland, K, Sharifzadeh, S, Brown-Altwater, F, Lee, K, Hyldgaard, P, & Neaton, J. B. “*Structural and excited-state properties of oligoacene crystals from first principles*”. **2016**, *Physical Review B*, 93(11), 115206. DOI:10.1103/PhysRevB.93.115206
- [68] Peter Vandenabeele. “*Practical Raman Spectroscopy: an Introduction*”. **2013**, John Wiley and Sons. Ghent University. Belgium. Chapter 1. Theoretical Aspects
- [69] Berova, N, Nakanishi, K., & Woody, R. W. (Eds.) “*Circular dichroism: principles and applications*. **2000**, John Wiley & Sons. *2nd Edition*”;
- [70] DiNitto, J. M “*Analysis of circular dichroism and linear dichroism spectroscopy*”. **2012**, East Carolina University.

- [71] Portella, G, Poater, J, Bofill, J. M, Alemany, P, & Sola, M “*Local Aromaticity of [n] Acenes, [n] Phenacenes, and [n] Helicenes (n= 1- 9)*”. **2005**, The Journal of organic chemistry, 70(7), 2509-2521.
- [72] Yu, D, Rong, C., Lu, T, Geerlings, P, De Proft, F, Alonso, M, & Liu, S “*Switching between Hückel and Möbius aromaticity: a density functional theory and information-theoretic approach study*”. **2020**, Physical Chemistry Chemical Physics, 22(8), 4715-4730.
- [73] Norinder, U, Wennerström, O, & Wennerström, H “*Hückel theory applied to large linear and cyclic conjugated π -systems*”. Tetrahedron, **1985**, 41(4), 713-726.
- [74] Jug, K, Hiberty, P. C, & Shaik, S “ *σ - π Energy separation in modern electronic theory for ground states of conjugated systems*”. **2001**, Chemical Reviews, 101(5), 1477-1500.
- [75] Graovac, A, & Trinajstić, N “*Möbius Molecules and Graphs*”. **1975**, Croatica Chemica Acta, 47(2), 95-104.
- [76] Yano, K, Yamanaka, T, Nishida, T, Saito, M, Shimohigashi, K, & Shimizu, A. “*A 3.8-ns CMOS 16* 16-b multiplier using complementary pass-transistor logic*” **1990**, IEEE journal of solid-state circuits, 25(2), 388-395.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN EN MOLÉCULAS Y POLÍMEROS AROMÁTICOS CONTORSIONADOS

METODOLOGÍA





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

3 METODOLOGIA

3.1. Técnicas espectroscópicas

Tal como se ha descrito en el capítulo anterior, hemos dedicado esta Tesis Doctoral al estudio de una serie de moléculas policonjugadas con actividad óptica mediante el uso coordinado de técnicas espectroscópicas y métodos químico-cuánticos. En este capítulo explicamos en detalle los fundamentos de las herramientas utilizadas.

Los análisis presentados en esta Tesis se basan en las espectroscopías electrónica y vibracional. Dentro de la primera, realizaremos experimentos de absorción y emisión. En el caso de la espectroscopía vibracional, la herramienta fundamental será la espectroscopía Raman. La naturaleza quiral de todas nuestras muestras permitirá el análisis mediante las diferentes espectroscopías quiro-ópticas disponibles en cada caso.

3.1.1. Absorción electrónica

La espectroscopía de absorción electrónica, también llamada ultravioleta-visible (UV-Vis) por utilizar este tipo de radiaciones como fuente de luz analiza los tránsitos con absorción de energía entre estados estacionarios de los electrones de una molécula (0,5 eV – 4 eV). El estado electrónico inicial es siempre el de más baja energía, o estado fundamental, mientras que el estado final es un estado excitado. Las diferencias de energía entre estos estados están en el rango de la luz visible (800-350 nm) y ultravioleta (<350 nm)^[77]. Dentro de este último, los espectrofotómetros UV-vis convencionales solo trabajan hasta 180-200 nm, región llamada UV-cercano., lo cual limita el análisis a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \pi^*$. Los tránsitos $\sigma \rightarrow \sigma^*$ son de mayor energía y aparecen en el UV-lejano, llamado también de vacío por requerir esta condición para el registro, pues las moléculas de aire absorben en este rango.

Dado que los espectros de absorción electrónica se realizan simultáneamente con los espectros ECD, la descripción del espectrofotómetro, preparación de muestras y registro, se realizará en el siguiente apartado.

3.1.2. Dicroísmo Circular Electrónico (ECD)

La espectroscopía ECD es la versión quiral de la absorción electrónica. Su descripción cuantitativa comienza por la ley de Beer-Lamber (Ecuación 3.1). Si I_0 es la intensidad de la luz que incide sobre la muestra, e I la intensidad cuando la abandona, la absorbancia de la muestra se define como:

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c l \quad \text{ecuación 3.1}$$

, donde c es la concentración molar de la muestra, l el paso de luz de la cubeta utilizada (cm) y ϵ el coeficiente de absorción molar ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [78,79]. En un medio ópticamente activo podemos registrar dos tipos de absorciones, una para la radiación polarizada circularmente en sentido anti-horario (A_L), y otra para la radiación polarizada en sentido horario (A_R) (figura 3-1). La diferencia de la absorción de estas dos componentes en función de la longitud de onda empleada determina su comportamiento ECD y sólo para muestras isotrópicas pueden ser descritas por la ecuación de Rosenfeld, que calcula la fortaleza del rotacional (*rotational strength*):

$$R = \text{Im}[\langle \psi_0 | \boldsymbol{\mu} | \psi_a \rangle \cdot \langle \psi_a | \mathbf{m} | \psi_0 \rangle] \quad \text{ecuación 3.2}$$

Para una transición molecular desde el estado fundamental 0 definido por ψ_0 a un estado excitado a definido por ψ_a , $\boldsymbol{\mu}$ es el operador momento dipolar eléctrico, \mathbf{m} es el operador momento dipolar magnético, $\langle \psi_0 | \boldsymbol{\mu} | \psi_a \rangle$ es momento dipolar de transición eléctrico, $\langle \psi_a | \mathbf{m} | \psi_0 \rangle$ es el momento dipolar de transición magnética y Im es la parte imaginaria [80].

La fuerza del rotacional es para la absorción quiral lo que la fortaleza dipolar (“*dipole strength*”) es a la absorción; Es decir, en ECD el $\Delta\varepsilon$ se relaciona con la fortaleza del rotacional (Rosenfeld) mientras que el coeficiente de absorción ε solo se relaciona con el momento dipolar de transición eléctrico [81].

$$\varepsilon(0 \rightarrow a) \sim \langle \psi_0 | \boldsymbol{\mu} | \psi_a \rangle \cdot \langle \psi_a | \boldsymbol{\mu} | \psi_0 \rangle \quad \text{ecuación 3.3}$$

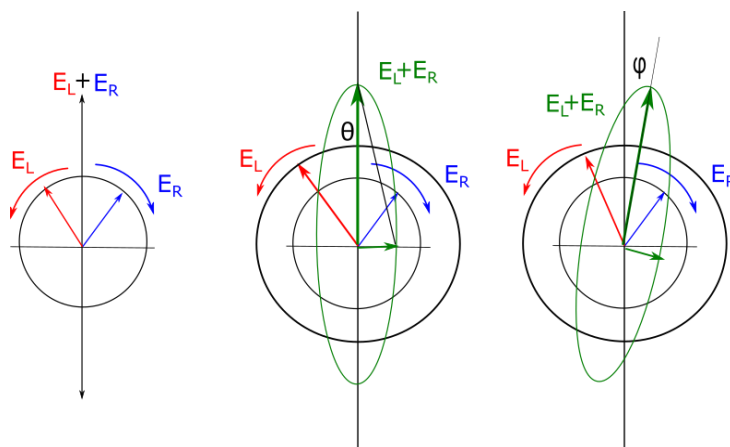


Figura 3-1: a) Representación del vector eléctrico E como resultante de dos vectores rotatorios E_L y E_R . b) Si la componente E_R se absorbe más (es menos intensa) que la componente E_L . El vector intensidad del campo eléctrico entonces sigue una trayectoria elíptica como la que se muestra.

Quando se hace pasar por una muestra luz polarizada circular R-CPL y L-CPL, Una vez entran en la muestra, estas dos intensidades, I_{0L} y I_{0R} serán iguales a la salida para cualquier molécula aquiral (figura 3-1 izquierda), pero serán diferentes si la molécula es quiral (figura 3-1 centro y derecha), siendo esta diferencia lo que se denomina dicroísmo circular [82, 83].

$$\Delta A = A_L - A_R = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I_L} \right) - \text{Log} \left(\frac{I_0}{I_R} \right) \quad \text{ecuación 3.4}$$

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R = \frac{1}{cl} \Delta A \quad \text{ecuación 3.5}$$

Un segundo efecto asociado a esta absorción diferencial es la helicidad. Fijándonos en la figura 3-1 observamos que la luz polarizada inicial, tras pasar por la muestra quiral, ya no oscila a lo largo de un plano, sino que describe una elipse, es decir, la muestra ha transformado la luz inicialmente circularmente polarizada a elípticamente polarizada. Esta helicidad también podría medirse, aunque los espectrofotómetros comerciales no ofrecen, de momento, esta posibilidad. La excentricidad de la elipse se mide con el cociente entre la mitad de la distancia entre sus focos y el valor de su semieje mayor.

Para el dicroísmo circular hay que basarse en la diferente absorbancia en vez de en las diferentes índices de refracción.

$$I_{R-CPL} = I_0 e^{\frac{-2\pi k_R l}{\lambda}} (\bar{h} \cos \theta_R - \bar{v} \sin \theta_R) \quad \text{ecuación 3.6}$$

$$I_{L-CPL} = I_0 e^{\frac{-2\pi k_L l}{\lambda}} (\bar{h} \cos \theta_L - \bar{v} \sin \theta_L) \quad \text{ecuación 3.7}$$

Siendo k_R y k_L los diferentes índices de absorción para R-CPL y L-CPL respectivamente y (\bar{v}, \bar{h}) vectores unitarios ortogonales

$$I_R = I_0 e^{\frac{-2\pi k_R l}{\lambda}} \quad \text{ecuación 3.8}$$

$$I_L = I_0 e^{\frac{-2\pi k_L l}{\lambda}} \quad \text{ecuación 3.9}$$

Como la cubeta donde se lleva a cabo la absorción es de paso de luz pequeño, el ángulo de desfase es muy pequeño, y la ecuación resulta ser con buena aproximación:

$$I_{R-CPL} + I_{L-CPL} = (I_R + I_L) \bar{h} \cos \theta - (I_R - I_L) \bar{v} \sin \theta \quad \text{ecuación 3.10}$$

que resulta ser la ecuación de una elipse, por lo que se puede medir la elipticidad de la misma:

$$\eta = \frac{2.303 C l}{4} (\epsilon_L - \epsilon_R) \quad \text{ecuación 3.11}$$

Siendo ϵ el coeficiente de extinción molar en $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y η en radianes aunque lo normal es expresarlo en miligrados.

$$\Delta\varepsilon = \frac{\eta}{32988 C l} \quad \text{ecuación 3.12}$$

En la figura 3-2 aparece a la izquierda la representación de las dos formas de polarización circular R-CPL y L-CPL. El efecto conjunto de ambas es luz polarizada lineal (figura 3-1, izquierda) pero al haber una absorción cada una de ellas disminuye su intensidad en el paso a través de una muestra quiral (figura 3-2, derecha). Cuando ocurre una absorción diferente para cada una, es cuando se origina la elipse.

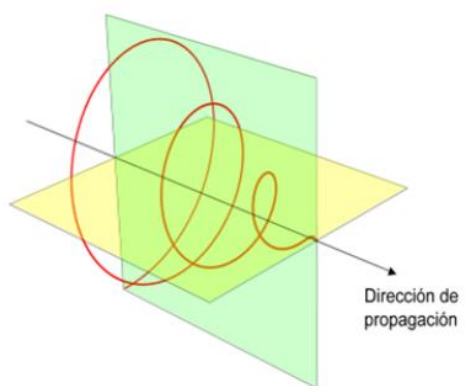


Figura 3-2: Representación de la envolvente de los vectores campo eléctrico circularmente polarizado **R**. La intensidad del vector **E** circularmente polarizado disminuye por la absorción al atravesar la muestra. Si la absorción de la luz polarizada circular **L** es diferente, aparece la elipse.

Si además ocurre que hay un índice de refracción diferente para cada luz circularmente polarizada, esto origina un desfase por la diferencia de la velocidad de propagación de cada una, que se traduce en una desviación del plano de polarización (si no hubiera dicroísmo) y en la aparición del ángulo ϕ (figura 3-1, derecha) pero que con las concentraciones que se usan y el paso de luz pequeño, no se suele considerar.

$$\varphi = \frac{\pi l}{\lambda} (n_L - n_R) \quad \text{ecuación 3.13}$$

Otra forma de definición teórica del fenómeno del dicroísmo circular partiendo del concepto de fuerza o fortaleza rotatoria (R) [84] es calculando el área de la banda en un espectro CD (Ecuación 3.14), la cual está relacionada mediante la ecuación de Léon Rosenfeld (1904-1974) [85] con el producto escalar de los momentos dipolares eléctrico y magnético asociados a una transición electrónica determinada (ecuaciones 3.2 y 3.15):

$$R = \int \Delta\varepsilon d\lambda \quad \text{ecuación 3.14}$$

$$R_{ij} = \vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{m}_{ji} = |\vec{\mu}_{ij}| \cdot |\vec{m}_{ji}| \cdot \cos \theta \quad \text{ecuación 3.15}$$

, en la que μ_{ij} y m_{ji} son las magnitudes asociadas a los vectores de los momentos dipolares de una transición electrónica y el $\cos \theta$ es el coseno del ángulo entre ambos vectores. A L. Rosenfeld se le debe parte de la interpretación cuántica de la teoría de la actividad óptica [86].

Un factor muy importante a tener en cuenta es el factor de anisotropía, disimetría o factor “g”, que carece de unidades y se define como la relación entre el valor CD y la intensidad de la absorción, y que no depende ni de la concentración de la muestra ni de la longitud del paso óptico. Sus valores suelen estar comprendidos entre 10^{-5} y 10^{-3} .

$$g = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{CD}{Abs} \quad \text{ecuación 3.16}$$

Como se ha indicado antes, los espectros de absorción electrónica y ECD se realizan de forma simultánea. El equipo que hemos utilizado para ello es un espectrofotómetro CD J-815 (JASCO Analítica). Este equipo permite el registro de espectros en el rango 190-1100 nm (figura 3-3). La fuente de radiación es una lámpara de xenón con purga continua de nitrógeno seco con el objeto de impedir que el oxígeno se pueda transformar en ozono y dañar la óptica del equipo, además de evitar la humedad. El sistema está constituido por un doble monocromador que permite reducir la luz extraviada, hecho indispensable para medidas ECD. Está equipado con un sistema electrónico de refrigeración basado en el proceso Peltier, que consiste en unas placas que cuando son atravesadas por una corriente eléctrica dirigen el flujo de calor en una dirección determinada, que a su vez, es refrigerada mediante un circuito cerrado de

agua permitiendo realizar medidas hasta -10°C y utilizando la calefacción, hasta 100°C . Las condiciones de medida estándar empleadas dependiendo de las muestras, fueron: 5 acumulaciones por muestra con un tiempo de respuesta de 1 segundo a velocidad de 50 nm/min.



Figura 3-3. Espectrómetro CD J-815 y el controlador de temperatura y agitación de la cubeta de la muestra a la derecha.

El espectrofotómetro puede analizar muestras en estado sólido y en disolución, siendo esta última la forma más habitual de uso. En el primer caso hay que dispersar la muestra en una pastilla de KBr. La concentración debe ser la adecuada para que las bandas UV-vis se mantengan en el rango de 1 a 3 unidades de absorbancia. Superar este valor (sin restar la medición del blanco) implica una medida no fiable de la señal ECD, y por lo tanto no utilizable. Esto suele ocurrir, cuando utilizando cubetas de cuarzo se trabaja a menos de 200nm, o cuando la muestra está más concentrada de lo necesario. En estado sólido puede aparecer, si bien es muy poco probable, además el problema de que las moléculas de la muestra no estén aleatoriamente orientadas; esto puede generar señales de dicroísmo lineal. En este supuesto, para asegurar la ausencia de esta interferencia hay que registrar el espectro ECD repetidas veces girando la muestra aleatoriamente, y comprobando que, después de cada repetición, se obtienen idénticas señales quirales.

Para espectros con muestras en disolución, se introduce la muestra en una cubeta de cuarzo (Suprasil®)(figura 3-4), que es un material

transparente a la radiación visible y UV-cercano (300–1100nm). La concentración estándar para los experimentos ECD suele estar en el rango: 10^{-5} - 10^{-3} M, como en el caso de los sólidos. Para conseguir la señal de la muestra entre estos valores se recurre a cubetas de distintos valores de pasos de luz y sobre todo al control de la concentración.

Para las sustancias quirales, las bandas de los espectros de Absorción (UV-visible) son coincidentes para los dos enantiómeros de una especie, pero de signos opuestos para los espectros ECD.

Se puede dar el caso que algunas bandas ECD no estén correspondidas con bandas de absorción, puesto que las bandas de absorción se deben a las transiciones permitidas por el dipolo de transición eléctrico mientras que las de ECD además aparecen las permitidas por el dipolo de transición magnético. Estos casos son muy raros en moléculas 100% orgánicas, aunque se podrá ver más adelante con una de las moléculas tratadas en esta tesis (¹).



Figura 3-4. Imágenes de cubetas de cuarzo utilizadas, de paso de luz de 10 mm y de 1mm para diferentes volúmenes de muestras.

En la figura 3-5 se representa un esquema simplificado de un espectrómetro ECD. En él se aprecia cómo la luz emitida por la lámpara (UV-vis) pasa a un monocromador que va seleccionando las longitudes de onda. Esta se polariza linealmente y se descompone a continuación con un modulador fotoelástico, que trabaja a 42 kHz produciendo alternativamente luz circularmente polarizada R-CPL y L-CPL con idénticas intensidades. Tras

¹ La calibración del espectrómetro se realiza midiendo el ECD de una disolución acuosa al 0.06% de alcanfor-sulfonato de amonio mono-deuterado y confirmando que el pico de CD debe estar a 291nm y medir 190,4 mdeg.

pasar por la muestra, si es quiral, absorberá de forma desigual cada una de ellas por lo que se genera helipticidad con un ángulo θ . En la figura también están representados los estados de polarización en cada zona del camino óptico tras pasar por cada unión de los componentes.

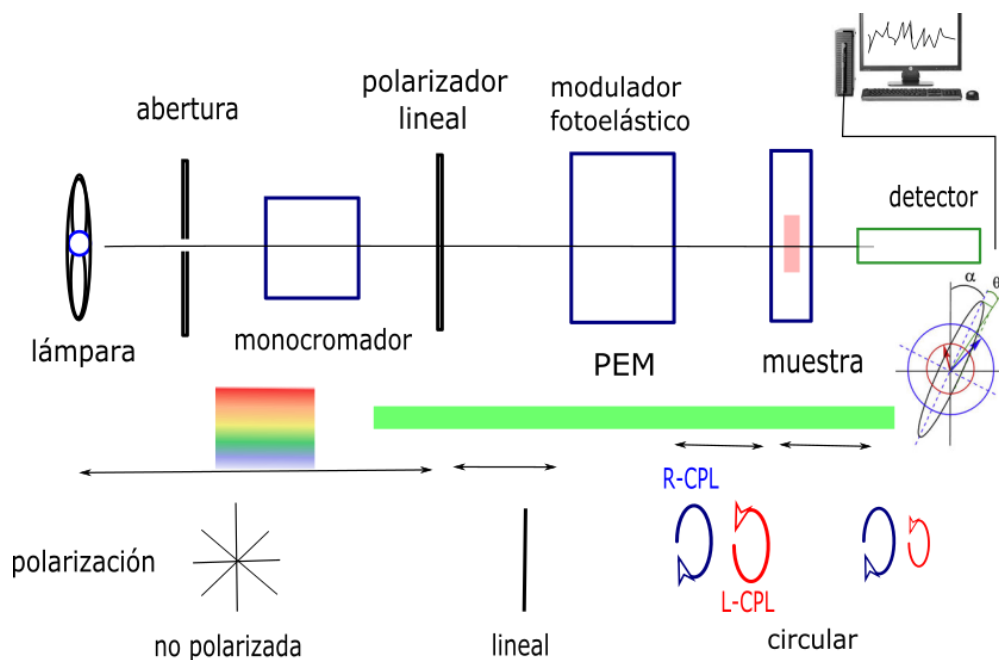


Figura 3-5 . Esquema de la arquitectura de un espectrómetro ECD típico, con los estados de polarización. En este caso está seleccionada la longitud de onda (verde) y la muestra quiral posee más absorbancia con L-CPL.

3.1.3. Fluorescencia

Con el nombre de fluorescencia se designa a la espectroscopía de emisión electrónica, que implica tránsitos entre los niveles de energía de los electrones de la capa de valencia. Como cualquier técnica de emisión, la fluorescencia requiere, como paso inicial, la excitación de las moléculas a un estado excitado, desde el cual se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es su sensibilidad inherente, pues no todas las moléculas son capaces de relajarse por emisión de luz. Para ello se necesita que el tiempo de vida media del estado excitado sea lo suficientemente breve como para que los mecanismos no radiativos de relajación no puedan competir. Siendo **m** el estado de mayor energía (E_m) y **n** el estado de menor energía (E_n), la Teoría de Perturbaciones Dependiente del Tiempo establece que el tiempo de vida media de un estado excitado viene dado por la expresión:

$$\tau_m = \frac{1}{\gamma_m} = \frac{1}{A_{mn}} \quad \text{ecuación 3.17}$$

, donde A_{mn} es el coeficiente de Einstein de Probabilidad de Emisión Espontánea, que a su vez depende de la tercera potencia de la frecuencia según las ecuaciones:

$$A_{mn} = \frac{16\pi^3 \nu^3 \langle \varphi_m^* | \vec{\mu} | \varphi_n \rangle^2}{3\epsilon_0 h c^3} \quad \text{ecuación 3.18}$$

$$|\vec{\mu}_{m,n}| = \langle \varphi_m^* | \vec{\mu} | \varphi_n \rangle \neq 0 \quad \text{ecuación 3.19}$$

, donde ν es la frecuencia de la transición y $\vec{\mu}$ el dipolo eléctrico. Cuanto mayor sea esta frecuencia, mayor será la probabilidad de la emisión espontánea y menor la de las desactivaciones no radiativas (colisiones, conversiones internas, etc). Por este motivo no se pueden observar emisiones radiativas por relajación entre niveles vibracionales, pues sus frecuencias son demasiado pequeñas como para competir con los mecanismos no radiativos.

El conjunto de procesos de relajación, radiativos y no radiativos, que pueden producirse entre los estados electrónicos de una molécula se resume en el diagrama de Jablonski que se representa en la figura 3-6.

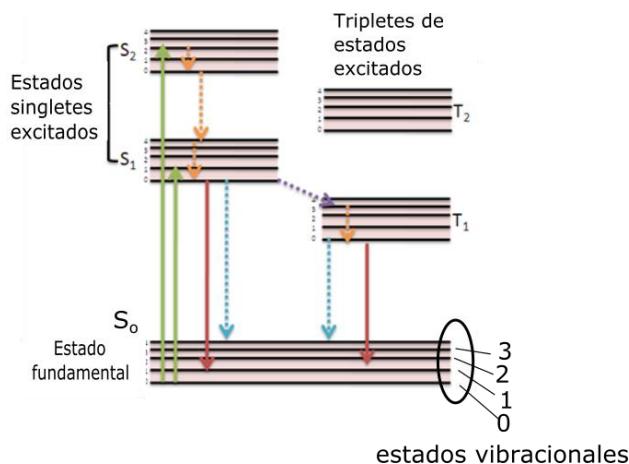


Figura 3-6: Diagrama de Jablonski con los diferentes tipos de transiciones entre estados electrónicos. En verde las absorciones, en rojo las emisiones. En punteadas cuando no son radiativas

De acuerdo con la Teoría de Orbitales Moleculares, los estados excitados suelen describirse como resultado de una promoción electrónica.

Si consideramos una configuración de capas cerradas (todos los orbitales completos) en moléculas sin degeneración, la promoción de un electrón da lugar a cuatro estados diferentes que, de acuerdo con el Principio de de Pauli, se pueden representar en la figura 3-7:

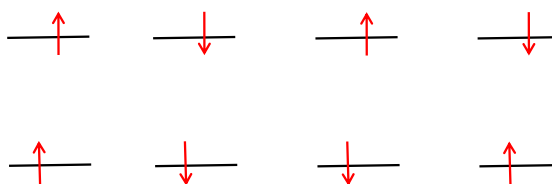


Figura 3-7: Representación de los cuatro posibles estados electrónicos excitados para un sistema de dos electrones, cuando uno de ellos ha saltado a un nivel de mayor energía.

En estos casos siempre se obtienen un estado singlete que corresponde al estado de orbital simétrico y spin antisimétrico y tres estados que forman un triplete que corresponde al caso contrario: orbital antisimétrico y spin simétrico. Tres de estos cuatro estados tienen la misma energía, dando lugar a un triplete de estados. El cuarto tendrá una energía superior, y recibe el nombre de estado singlete. Dado que el estado fundamental de una configuración de capa cerrada es siempre singlete, y las reglas de selección establecen que, en el mecanismo de dipolo eléctrico, no puede haber cambio en el espín electrónico, la fluorescencia se observa, en la mayoría de las moléculas, para tránsitos entre estados singlete.

De acuerdo con el principio de Pauli, la función de onda total para los dos electrones ha de ser antisimétrica,

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{espacial}} \phi_{\text{spin}} \quad \text{ecuación 3.20}$$

Matemáticamente esto implica que una función de onda Ψ es permitida si:

$$P_{12}\Psi = \pm\Psi \quad \text{ecuación 3.21}$$

siendo P_{12} el operador de permutación. El resultado de esto, es que hay dos funciones de ondas permitidas para un sistema de dos electrones en dos orbitales diferentes que son:

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi + \Psi'] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)] \quad \text{ecuación 3.22}$$

Y

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi - \Psi'] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_A(2)\phi_B(1) + \phi_B(2)\phi_A(1)] \quad \text{ecuación 3.23}$$

siendo Ψ_+ la función de onda espacial simétrica y Ψ_- la función de onda espacial anti-simétrica, y $\frac{1}{\sqrt{2}}$ el factor de normalización.

Las funciones de onda espaciales están relacionadas con la energía de forma que a Ψ_+ se le asocia con E_+ y Ψ_- con E_- , siendo $E_+ > E_-$.

El momento angular de spin de los electrones descrito por la función de onda de spin permitidas para el caso de dos spines ($\alpha = \uparrow$ y $\beta = \downarrow$) son:

$$\varphi \uparrow\uparrow_+ = \alpha(1) \alpha(2) \quad \text{ecuación 3.24}$$

$$\varphi \downarrow\downarrow_+ = \beta(1) \beta(2) \quad \text{ecuación 3.25}$$

$$\varphi \uparrow\downarrow_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad \text{ecuación 3.26}$$

$$\varphi \downarrow\uparrow_- = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad \text{ecuación 3.27}$$

Las ecuaciones 3.24, 3.25 y 3.26 son simétricas de spin por lo que las funciones de onda espacial serán anti-simétricas, para que la función de onda total sea anti-simétrica. Ello genera un triplete de estados (tres estados) de la misma energía que solapados en un único nivel se puede denominar estado triplete^[87].

La ecuación 3.27 es anti-simétrica de spin por lo que la función de onda espacial será simétrica, para que la función de onda total cumpla la condición de ser anti-simétrica. En este caso da lugar a un único estado electrónico denominado singlete que contiene un valor más elevado en energía que los estados tripletes.

En el diagrama de Jablonski, figura 3-8 (izquierda), se puede observar cómo, dado que los procesos de relajación vibracional y conversión interna llevan al sistema rápidamente hacia el nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico excitado, la emisión fluorescente tiene siempre menor energía que los correspondientes espectros de absorción.

El desplazamiento hacia longitudes de onda mayores se denomina desplazamiento de Stokes. Por otra parte, la distribución de niveles vibracionales en los estados fundamental y excitado suelen presentar pocas diferencias, por lo que los espectros de absorción y de fluorescencia en la mayoría de los casos son bastante simétricos uno respecto al otro, como se observa en la figura 3-8. (derecha)

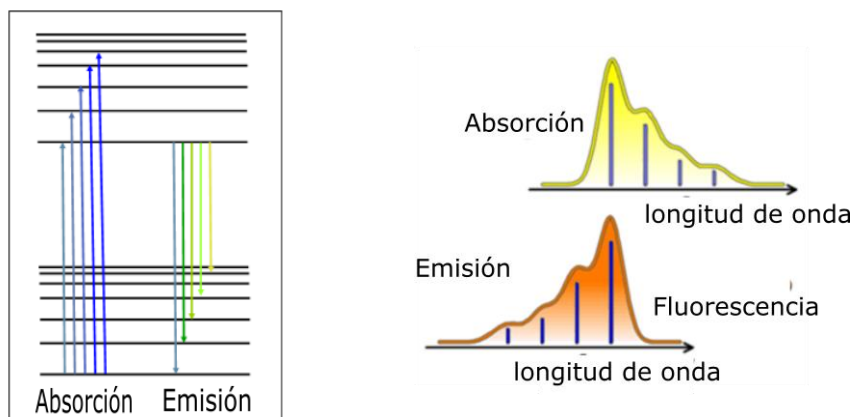


Figura 3-8: La longitud de las flechas que indican la cantidad de energía por fotón absorbido o emitido. Son menores en la emisión por partir siempre del estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado debido a la relajación vibracional no radiativa que la precede. A la derecha la simetría que suelen presentar estas bandas.

Un factor importante en la emisión fluorescente es el valor del rendimiento cuántico, que mide la eficiencia del proceso radiativo con respecto al resto de mecanismos de desactivación molecular. En general, los compuestos con sistemas π -conjugados presentan rendimientos cuánticos de fluorescencia elevados, siendo este parámetro tanto mayor cuanto mayor sea la deslocalización electrónica.

3.1.4. Luminiscencia Polarizada Circularmente (CPL)²

La espectroscopía CPL (*circularly polarized luminescence*) mide la fracción de radiación circularmente polarizada de una emisión fluorescente. Es por tanto la técnica análoga al ECD en espectroscopía de emisión electrónica, siendo una técnica idónea para estudiar compuestos moleculares quirales luminiscentes. Un espectro de CPL resulta por tanto de

² En esta tesis se usará el acrónimo CPL tal cual para circularly polarized luminescence y cuando se trate de circularly polarized light siempre irá acompañada de R- o L- para evitar confusiones.

la diferencia entre la luz emitida con polarización circular hacia la izquierda, y la luz emitida con polarización circular hacia la derecha^[88]. La CPL permite analizar la actividad óptica de transiciones que no sean fácilmente observables en absorción, tales como tránsitos singlete-triplete en moléculas orgánicas ^[89, 90, 91]. Lo ejemplos más reportados de CPL son para transiciones entre orbitales atómicos tipo “f” de sistemas con elementos lantánidos, debido al elevado momento dipolar magnético asociado a estas transiciones atómicas.

El primer ejemplo de CPL de una molécula totalmente orgánica se publicó en 1967 por C. A. Emeis y L. J. Oosterhoff ^[92]; 25 Años más tarde, en 1996, E. W. Meijer ^[93] registró fotoluminiscencia quiral en un polímero orgánico π -conjugado quiral. La distorsión causada por las tensiones en una estructura rígida confiere propiedades quirales a las estructuras π -conjugadas y en algunos casos con valores altos del factor de disimetría. Sin embargo, el número de referencias que incluyen la observación de luminiscencia quiral en moléculas orgánicas es aún escaso.

El factor g en CPL se denomina g_{lum} y cuantifica el grado de asimetría emitida en forma de luz circularmente polarizada en un sentido o en otro.

$$g_{lum} = 2 \frac{I_L - I_R}{I_R + I_L} \quad \text{ecuación 3.28}$$

donde I_L y I_R son las intensidades emitidas de L-CPL y R-CPL respectivamente. Siendo 2 el valor más alto que significa que la luz emitida está polarizada circularmente a derecha o izquierda en su totalidad, mientras que un valor de $g_{lum} = 0$ significa que la emisión no es polarizada.

El g_{lum} puede ser calculado teóricamente mediante la expresión:

$$g_{lum} = 4 \frac{|\vec{\mu}_{ij}| \cdot |\vec{m}_{ij}|}{|\mu_{ij}|^2 + |m_{ij}|^2} = 4 \frac{|\mu_{ij}| \cdot |m_{ij}| \cdot \cos \theta_{(\mu m)}}{|\mu_{ij}|^2 + |m_{ij}|^2} \quad \text{ecuación 3.29}$$

, donde μ y m representan el momento dipolar de transición eléctrico y magnético respectivamente. Para las emisiones por sustancias orgánicas, las transiciones “suelen” ser permitidas por el dipolo eléctrico y prohibidas por el dipolo magnético. Un valor insignificante del vector m y alto valor del

vector μ da como resultado un valor pobre de $|g_{lum}|$ (10^{-5} – 10^{-3}), lo cual limita bastante la aplicación de esta técnica. Por el contrario, se obtienen altos valores de $|g_{lum}|$ cuando se trata de transiciones permitidas por el dipolo magnético.

Tanto las medidas de fluorescencia como de CPL se realizaron en el laboratorio del prof. L. Favereau, del Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de la Universidad de Rennes (Francia).

3.1.5. Raman

La espectroscopía vibracional analiza tránsitos entre estados estacionarios nucleares, y se puede realizar sobre moléculas en diferentes formas de agregación, ya sea, fase gaseosa, disolución, forma líquida o forma sólida. Para moléculas estudiadas en fases condensadas, hay que tener en cuenta que hay factores que pueden afectar a las intensidades de las bandas como a la posición de las mismas. La temperatura provocada por el láser puede degradar la muestra, según el tipo y defectos en la red cristalina, o el tamaño de las partículas entre otros; por tanto pueden afectar a los niveles vibracionales. A temperatura ambiente, el estado inicial es el estado fundamental, mientras que el estado final será uno de los estados vibracionales excitados. En absorción, las diferencias de energía están en el rango de la luz infrarroja (100 – 4000 cm^{-1}). Dado que cualquier molécula tiene $3N$ modos normales de vibración, pero si se le quitan las 3 traslaciones y las 3 rotaciones, se quedan en $3N-6$ modos normales de vibración ($3N-5$ en el caso de las moléculas lineales), siendo N el número de átomos, los espectros vibracionales son siempre mucho más ricos en bandas que los espectros electrónicos, ofreciendo una información más detallada del sistema analizado.

Con el nombre de modo normal de vibración se alude a cada uno de los movimientos de vibración ortogonales de una molécula, en los cuales todos los átomos vibran, alrededor de sus posiciones de equilibrio, con la misma frecuencia, en fase, y con diferentes amplitudes. Cada modo normal de vibración tiene su propia frecuencia característica. La forma y la frecuencia de estos modos normales dependerán de la geometría

molecular, las masas moleculares y la fortaleza de sus enlaces químicos, expresadas en términos de constantes de fuerza. En IR para enlaces más rígidos, mayor serán las constantes de fuerza y valores mayores de las frecuencias de vibración.

$$\vartheta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad \text{ecuación 3.30}$$

, siendo ϑ la frecuencia, k la constante de fuerza y m_r la masa reducida $\{m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)\}$.

Los tránsitos entre niveles vibracionales de una molécula pueden estudiarse con espectroscopía de absorción (IR) y con espectroscopía Raman, pues ambas proporcionan información sobre la estructura y las propiedades de las moléculas a partir de sus transiciones vibracionales. Desde un punto de vista cualitativo, el primer caso es análogo completamente a la espectroscopía de absorción electrónica, y en versión quiral, es el ECD; en este caso recibe el nombre de dicroísmo circular vibracional, o VCD que a diferencia con la ECD requiere de tiempos de adquisición mucho más elevados (horas). En esta Tesis, sin embargo, la técnicas vibracionales utilizadas se basan en el efecto Raman.

La espectroscopía Raman analiza la luz dispersada por una muestra, consiste en un fenómeno de absorción-emisión conocido como “*scattering*” [94]. La mayor parte de la radiación dispersada por cualquier muestra tiene la misma energía que la incidente, y recibe el nombre de dispersión o efecto Rayleigh (elástica) que no ofrece demasiada información y debe ser eliminada. En una proporción mucho menor, la radiación dispersada contiene frecuencias diferentes de la radiación incidente (inelástica) A este fenómeno se le denomina dispersión o efecto Raman (1928) (figura 3-9).

Desde un punto de vista cuántico, una radiación a las longitudes de onda de la región UV o visible produce en la molécula una transición entre niveles electrónicos. A temperatura ambiente, esta transición lleva a la molécula desde el nivel de energía más bajo del estado electrónico fundamental hasta un estado electrónico, cuya energía suele ser inferior a la del primer estado excitado, siendo por tanto un estado electrónico virtual de vida media muy corta.

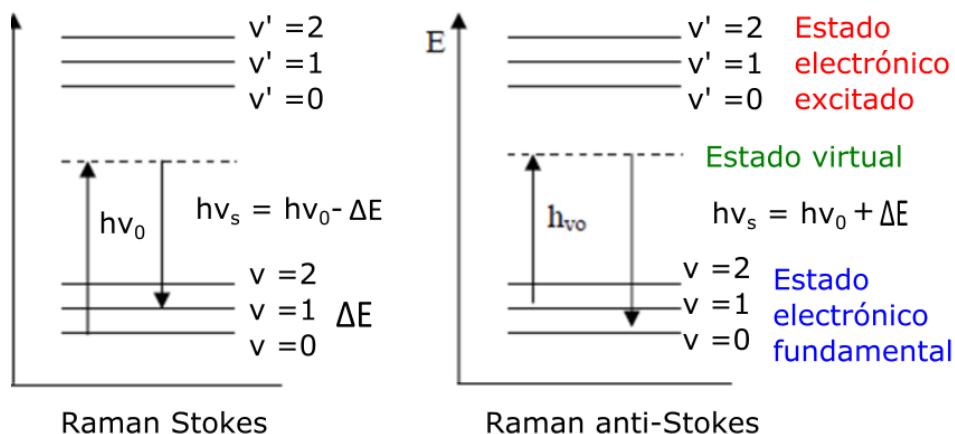


Figura 3-9. Representación de las transiciones electrónicas que se originan cuando sobre una molécula incide una radiación electromagnética de energía $h\nu_0$ para dar lugar a la dispersión Raman (a) Stokes y (b) anti-Stokes.

Al producirse la relajación, la molécula vuelve al alguno de los niveles vibracionales del estado electrónico de partida. El balance energético del proceso absorción-emisión puede ser cero (Rayleigh), positivo (Raman anti-Stokes) o negativo (Raman Stokes). Los espectros Stokes y anti-Stokes presentan las mismas señales. Pero, debido a que, según la distribución de Boltzmann, a temperatura ambiente los estados excitados vibracionales se encuentran muy poco poblados, la radiación Raman Stokes será siempre más intensa que la anti-Stokes, por lo que suele ser la única que se registra.

Las reglas de selección en Raman, basadas en la variación de la polarizabilidad de la molécula, no son las mismas que en infrarrojo, las cuales se basan en el momento dipolar. Por este motivo, los perfiles espectrales de ambas técnicas vibracionales son siempre diferentes. Esto es muy evidente en moléculas con centro de inversión, para éstas, las reglas de simetría establecen que las vibraciones activas en Raman son inactivas en infrarrojo, y viceversa (Principio de Exclusión Mutua). Por lo tanto se trata de dos técnicas complementarias y muy generosas respecto a la información que pueden ofrecer^[95, 96].

Dado que los espectros Raman se realizaron simultáneamente con los espectros ROA, la descripción del equipo, preparación de muestras y registro se realizará en el siguiente apartado.

3.1.6. Actividad óptica Raman (ROA)

La actividad óptica Raman (ROA) es la versión quiral de la espectroscopía Raman. Como en cualquier técnica quiro-óptica, se basa en la diferente interacción de una molécula quiral con luz polarizada circularmente en sentidos horario y anti-horario. En este caso, la posibilidad de actuar tanto sobre la radiación incidente como sobre la dispersada, permite definir hasta cuatro formas diferentes de ROA (figura 3.19).

La primera definición de ROA se denomina polarización circular incidente, ICP-ROA (*Incident Circularly Polarized*) [97, 98]. Como indica su nombre, en este caso se utiliza radiación incidente polarizada y se detecta el scattering total como no polarizada [99]. En el segundo caso, denominado polarización circular dispersada, SCP-ROA (*Scattered Circularly Polarized*)^[100], se mide el grado de polarización circular de la radiación dispersada usando como radiación incidente luz despolarizada que es la que usaremos.

Las otras dos últimas formas de ROA son combinación de las dos primeras [101]. Ambas reciben el nombre de doble polarización circular, DCP I y II (del inglés, Dual Circular Polarization), y en ellas la radiación incidente y la dispersada están en fase o fuera de fase, respectivamente, y sincronizadas una con respecto a la otra. Estos cuatro tipos de ROA se encuentran esquematizadas en la figura 3-19. Cada uno de ellos puede medirse en tres geometrías diferentes, en las cuales el ángulo entre la luz incidente y dispersada puede ser 0, 90 o 180 grados. Siendo esta última configuración la que usaremos.

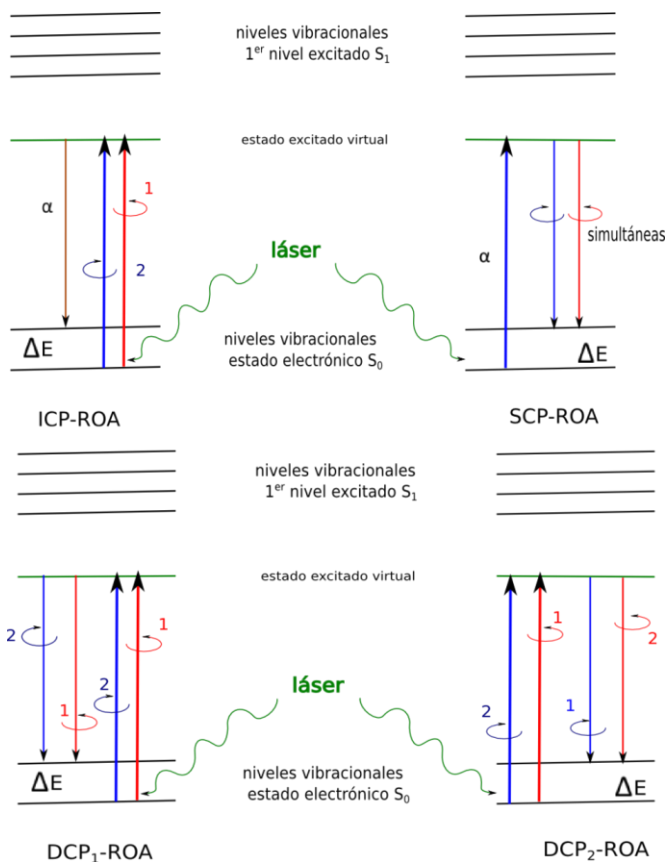


Figura 3-10. Diagramas de niveles de energía de las cuatro de definiciones ROA. Sup-izq (ICP-ROA), sup-dcha (SCP-ROA), inf-izq (DCP₁-ROA) e inf-dcha (DCP₂-ROA)

La debilidad intrínseca del efecto Raman, comparada con las absorciones infrarrojas, ha motivado que la espectroscopía ROA haya tenido un desarrollo mucho menor que su homóloga en infrarrojos, VCD. En este sentido, cabe destacar que solo existe un equipo ROA comercializado hasta la fecha, el cual está disponible en la Universidad de Málaga y ha sido el utilizado en la presente Tesis. Este déficit de infraestructura se observa también al comparar el número de artículos científicos publicados, muy superior para VCD que para ROA.

En 1997, L. Nafie ^[102], desarrolló un instrumento DCP que fue rápidamente superado por el espectrómetro SCP, diseñado por Wener Hug en 1999^[103]. El diseño de este equipo suprimía problemas de reproducibilidad que poseían las otras configuraciones y además, era capaz de medir simultáneamente las dos componentes quirales de radiación

dispersada, suprimiendo errores que se producían al medir las dos contribuciones circulares por separado, y luego restarlas. Este diseño fue el que se implementó en el único equipo ROA comercial.

Los espectros Raman y ROA de esta Tesis se registraron en el espectrómetro Chiral RAMAN© (BioTools), cuya configuración está basada en el diseño descrito por Werner Hug^[104]. Registra espectros con resolución de 4 cm^{-1} usando como línea excitatriz la procedente de un láser a 532.0 nm , con una potencia desde 10 hasta 2000 mW . (figura 3-11)

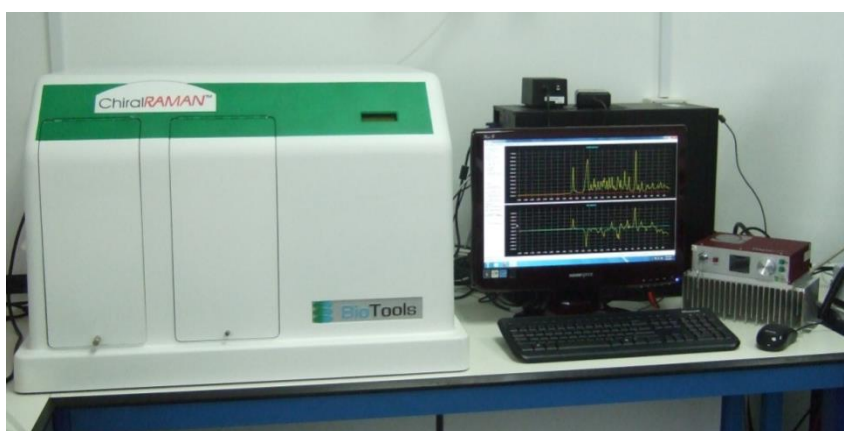


Figura 3-11 Espectrofotómetro Chiral RAMAN Biotools.

Todos los espectros Raman y ROA presentados en esta Tesis se realizaron en disolución. Para ello se empleó una cubeta de cuarzo de $100\mu\text{L}$ de capacidad y 4 mm de paso de luz. El tiempo de registro estándar de los espectros ROA no fue inferior a 24 horas de acumulaciones para conseguir medidas fiables.

En la figura 3-12 y la figura 3-13 se representan los dos de las cuatro configuraciones de un espectrómetro Raman quiral: ICP y SCP. En la figura se muestra el esquema básico de una arquitectura ISP-ROA, en la que la luz 532nm entra ya polarizada circularmente de forma alternante R-CPL y L-CPL. La radiación procedente del scattering a 180° se recoge mediante una lente, se despolariza y se filtra para eliminar la emisión Rayleigh y de ahí pasa al detector CCD que detecta la totalidad de la emisión (α), sincronizando la medida con la señal de entrada en la muestra (R-CPL y L-CPL) y restando ambas intensidades.

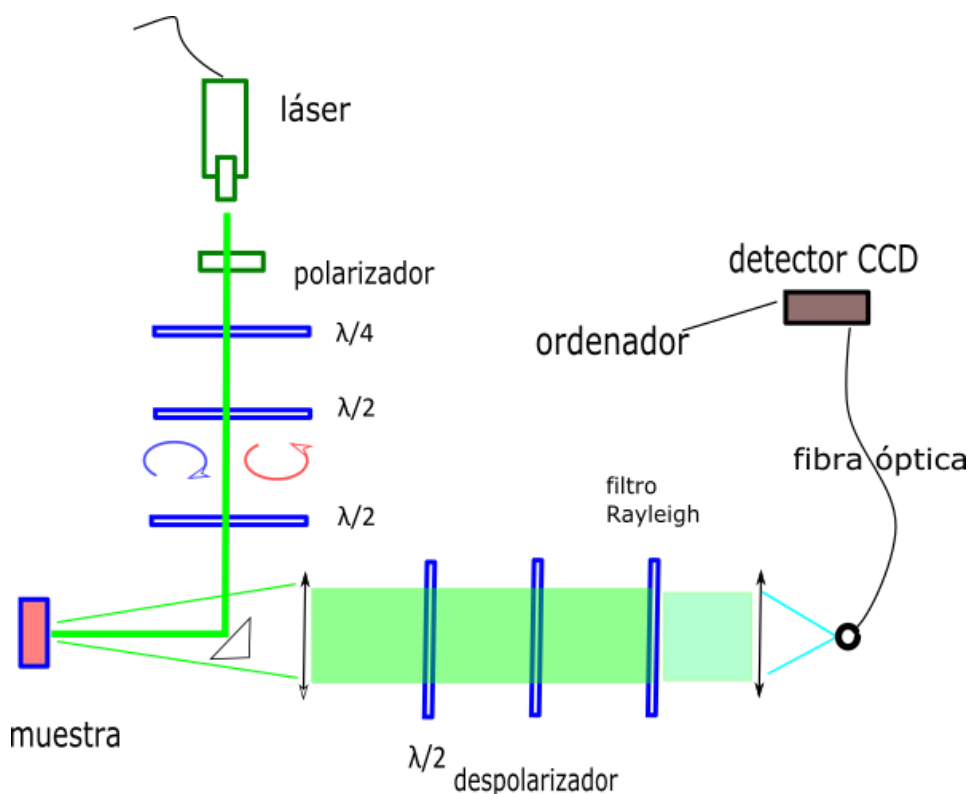


Figura 3-12 . Esquema de la arquitectura de un espectrómetro ICP-ROA con scattering a 180°

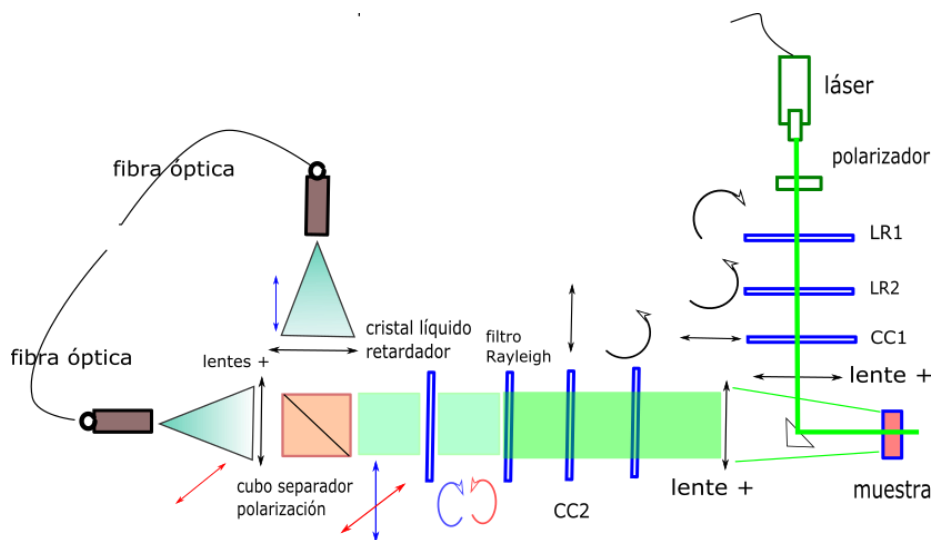


Figura 3-13 . Esquema de la arquitectura de un espectrómetro SCP-ROA debido a Hug con scattering a 180° .

Con la configuración SCP-ROA se obtienen idénticos resultados que con una configuración ICP-ROA, y la elección de uno de ellos se elige dependiendo de las necesidades. Las otras opciones de configuración relacionadas con el ángulo con el que se recoge la emisión scattering, normalmente 90° o 180° sí son más relevantes porque sus diferencias contribuyen de forma diferente a los tensores de actividad óptica. Siendo la de 180° la que consigue generalmente mayores valores del factor de disimetría (g).

Para mejorar las bandas ROA, debido a que se trata de señales extraordinariamente débiles (del orden de 1000 veces menos intensas que las Raman), obliga a afinar mucho para dotar de precisión los datos recogidos.

En primer lugar el uso del prisma de Glan-Taylor mejora la calidad de la polarización lineal a la que hay que someter al láser. Los rotadores lineales de $1/2 \lambda$ giran creando la despolarización y eliminando cualquier

vestigio de birrefringencia que se pueda producir a lo largo del camino óptico. Los convertidores circulares CC1 y CC2 se encargan de realizar las correcciones al formar la señal del enantiómero virtual.

De esta manera cada espectro generado consta de cuatro pasos:

- 1 – con CC1 en el camino óptico.
- 2 – con CC2 en el camino óptico.
- 3 – con CC1 y CC2 en el camino óptico
- 4 – CC1 y CC2 fuera del camino óptico.

Las contribuciones con CC y sin CC se restan para eliminar el OFFSET.

A partir de aquí cada paso se repite en cuatro ocasiones (total 32 acumulaciones) generando así una señal ROA ahora real. Estas se irán acumulando durante un tiempo que dependerá de las muestras y que en esta tesis los tiempos de acumulación han estado por encima de 24 horas, tal como se ha mencionado anteriormente.

La señal que llega a la muestra lo hace perfectamente despolarizada, pero el “*scattering*” lo descompensa con intensidades diferentes de R-CPL y L-CPL. Por último, se filtra para eliminar la radiación Rayleigh y mediante un cristal líquido retardador se convierten en polarizaciones lineales ortogonales que se separan y ambas señales se cuantifican de forma simultánea, a diferencia de la configuración ISP que lo hace por separado.^[105]

3.2. CÁLCULOS QUÍMICO-CUÁNTICOS

La química cuántica es la rama de la química teórica que utiliza las ecuaciones de la mecánica ondulatoria para calcular propiedades atómico-moleculares, entre las que se incluye su comportamiento espectroscópico. La mejora en las capacidades de cálculo de los ordenadores ha permitido abordar el estudio cuántico de moléculas cada vez más grandes con métodos cada vez más precisos, convirtiendo a esta metodología en una herramienta indispensable para interpretar los resultados espectroscópicos obtenidos en el laboratorio. El estudio teórico de los espectros permite establecer relaciones entre la estructura química y las propiedades moleculares, objetivo último del análisis de las interacciones materia-luz.

La solución de todo problema químico-cuántico comienza con la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo ^[106]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{ecuación 3.31}$$

, donde E representa la energía total del sistema, \hat{H} el operador hamiltoniano, que contiene los términos de energía cinética y energía potencial de los electrones y ψ , representa la función de estado ondulatoria.

La resolución de esta ecuación permite obtener los valores de energía de los estados estacionarios de la molécula, siempre en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, por la cual se factoriza la función de estado como producto de un factor electrónico y un factor nuclear. Usando esta aproximación, el hamiltoniano \hat{H} se desdobra como suma de un término electrónico y otro nuclear, lo que permite la resolución independiente de la ecuación de Schrödinger para electrones y núcleos.

La química computacional se basa en una gran diversidad de métodos, los cuales difieren en las distintas aproximaciones matemáticas que utilizan para la resolución de la ecuación de Schrödinger en sistemas polielectrónicos. En esta tesis hemos hecho uso de los métodos basados en

la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT (*Density Functional Theory*). La metodología DFT se basa en el modelo de Thomas-Fermi (1927) ^[107], aunque su desarrollo llegó a partir del establecimiento, en 1964, basándose en los teoremas enunciados por los profesores P. Hohenberg y W. Kohn. ^[108,109]

En el método DFT se considera que la energía electrónica para un sistema de n electrones viene expresada a través de la energía cinética de los electrones $T[\rho]$, la energía de atracción electrón-núcleo $E_{ne}[\rho]$, la energía de repulsión de Coulomb entre los electrones $J[\rho]$ y la energía de correlación-intercambio $E_{xc}[\rho]$.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{ecuación 3.32}$$

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_i) \nabla_1^2 \varphi_i(r_i) dr_i - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_i) dr_i$$

$$+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad \text{ecuación 3.33}$$

En esta expresión las funciones φ_i representan los orbitales de Kohn-Sham (KS), que pueden calcularse numéricamente o expresarse en términos de un conjunto de funciones de base. A partir de ellos se calcula la densidad electrónica por extensión del sumatorio a todos los n -orbitales ocupados.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n [\varphi_i(r)]^2 \quad \text{ecuación 3.34}$$

El problema que presenta la resolución de estas ecuaciones es el desconocimiento de la energía de correlación-intercambio **EXC**, parámetro que deberá resolverse de forma aproximada. La aproximación más simple es la de la densidad local LDA "*Local Density Approach*", la cual considera la

EXC como una función local dependiente únicamente de la densidad electrónica en cada punto. Una alternativa muy empleada es el uso de métodos DFT híbridos, en los cuales se incluyen intercambios exactos calculados mediante métodos Hartree-Fock (HF)^[110, 111]. Un ejemplo de este tipo de métodos híbrido como contribución de diferentes métodos de aproximaciones entre los que se encuentran LSDA, Hartree-Fock, Becke y Lee-Young-Parr, es el B3LYP^[112, 113], que será el utilizado mayoritariamente en la presente Tesis para reproducir e interpretar los espectros vibracionales y electrónicos obtenidos en el laboratorio.

Por otra parte, en otros casos se le añadirán al DFT opciones como CAM (*Coulomb-attenuating method*), quedando CAM-B3LYP con el objeto de mejorar el efecto de las repulsiones electrónicas.

Como funciones de base usaremos, principalmente, dos grupos. Por un lado, tomaremos las bases de “*Pople’s Split valence*”^[114], o de valencia desdoblada, llamados así porque se describe cada orbital interno con una única función de base, mientras que los orbitales de la capa de valencia se desdoblan en dos grupos de funciones gaussianas. Si el sistema a estudiar lo demanda, se pueden añadir también funciones de polarización y funciones difusas. Dependiendo del tamaño de nuestros sistemas, en esta tesis usaremos las funciones 3-21G y 6-31G, complementadas con funciones de polarización si es necesario y resulta computacionalmente asequible. Estas bases han demostrado su validez para reproducir todo tipo de espectros vibracionales y electrónicos. Sin embargo, en algunos casos usaremos las denominadas bases de Dunning, cc-pVxZ, con x=d,t,q,5,6,... (d=doble, t=triple, etc.), por haber sido recomendado en diversos estudios para el cálculo de propiedades quiro-ópticas.

Por otra parte, el cálculo de los espectros electrónicos (Uv-Vis y ECD) requiere obtener propiedades de especies excitadas. Esto se aborda mediante la formulación de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (Time Dependent) (TD-DFT)^[115, 116, 117].

Todos los cálculos químico-cuánticos se han realizado en la estación PICASSO, un supercomputador HP superdome con 21 Tbytes de RAM, 2312 núcleos, 32 CPUs y 750 TB de memoria de disco compartida. Utiliza una red FDR a 54 Gb/s. El programa utilizado ha sido el paquete Gaussian 16 (V16A03). La visualización de los resultados se ha realizado mediante el

programa GaussView 5.0.8. Se trata de una interfaz gráfica avanzada, diseñada para operar con los archivos de entrada de Gaussian , permitiendo a su vez examinar gráficamente los resultados del programa. El paquete comercial está diseñado por Semichem para Gaussian. Para tratamientos espectrales avanzados, tanto de los espectros teóricos como de los experimentales, se ha utilizado el programa OPUS, de Bruker (OPUS V-6.0).

3.3. Figuras

Las figuras han sido realizadas utilizando el software GaussView 5.0, Versión para educación de ChemSketch y ChemDraw para estructuras moleculares. Inkscape 0.92 para figuras en 2D y mejoras de presentación de moléculas y el software OpenScad 2021- 01 para las figuras en 3D.

REFERENCIAS

- [77] Braude, E. A. “*Ultraviolet and visible light absorption. Determination of organic structures by physical methods*”, **1955**, p. 131.
- [78] Beer Ann. Phys. (Berlin) **1852**, 162, 78.
- [79] Lambert, J. H. “*Photometria sive De mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*”, **1760**, Universidad de Harvard, Cambridge, Massachusetts,.
- [80] Nafie, L. A.. “Vibrational optical activity”. **1996**, Applied spectroscopy, 50(5), 14A-26A. 86-88
- [81] Drašar, P. Nina Berova, Prasad Polavarapu, Koji Nakanishi, Robert W. Woody: “*Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*”. **2012**, 31-61. Vol 1. *Instrumentation, Methodologies, and Theoretical Simulations*. Wiley.
- [82] Berova N, Polavarapu, P. L Nakanishi, K, & Woody, R. W. (Eds.) “*Comprehensive Chiroptical Spectroscopy, Applications in Stereochemical Analysis of Synthetic Compounds, Natural Products, and Biomolecules*” (Vol. 2).115-127 **2012**, John Wiley & Sons.
- [83] Nordén, B, Rodger, A, & Dafforn, T.. “*Linear dichroism and circular dichroism: a textbook on polarized-light spectroscopy*”. **2019**, Royal Society of Chemistry.12-14
- [84] Moscovitz, A.. “*Some remarks on the interpretation of natural and magnetically induced optical activity data*” **1967**, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, , 297(1448), 16-26.Phys.4,67
- [85] Rosenfeld, L. “*Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen*”. Z. **1929**, Physik 52, 161–174
<https://doi.org/10.1007/BF01342393>
- [86] Hui Zhang.” *Léon Rosenfeld: A Pioneer in the Quantum Mechanical Interpretation of the Optical Activity Theory* [J].University Chemistry, **2021**, 36(6): 2008054.
DOI:10.3866/PKU.DXHX202008054
- [87] PEÑA, M. Díaz; MUNTANER, A. Roig. *Química física*. Pearson Educación, 1972.pag106,107
- [88] Denis G. Baranov, Christian Schäfer, Maxim V. Gorkunov. . “*Toward Molecular Chiral Polaritons*” **2023**, ACS Photonics , 10 (8) , 2440- 455.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c02011>
- [89] Burrezo, P. M. et al.. “*Organic free radicals as circularly polarized luminescence emitters*”. **2019**, Angew. Chem. Int. Ed. 58, 16282–16288.

- [90] Dai, C. H. et al.. "Far-red/near-infrared fluorescent conjugated polymer nanoparticles with size-dependent chirality and cell imaging applications". **2015**, Polym. Chem. 6, 3962–3969
- [91] Ikai, T. et al.. "Circularly polarized luminescent triptycene-based polymers". **2018**, ACS Macro Lett. 7, 364–369.
- [92] C.A. Emeis, L.J. Oosterhoff. "Emission of circularly-polarised radiation by optically-active compounds". **1967**, Chemical Physics Letters, Volume 1, Issue 4, June, Pages 129-132. <https://doi.org/10.1021/ja9600643>.
- [93] B.M.W.Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer. "Circular Dichroism and Circular Polarization of Photoluminescence of Highly Ordered Poly{3,4-di[(S)-2-methylbutoxy]thiophene}". **1996**, J. Am. Chem. Soc., Vol 118, Issue 20, 4908–4909. <https://doi.org/10.1021/ja9600643>
- [94] D.A. Long "Raman Spectroscopy" **1977**, School of Chemistry. University of Bradford Yorkshire, UK. The Characterization of Chemical purity IUPAC
- [95] L. D. Barron, . "Molecular Light Scattering and Optical Activity" (2nd edn), **2004**, Cambridge University Press: Cambridge,
- [96] Smith, E. Dent, G. "Modern Raman Spectroscopy- A practical Approach", **2005**, 21-51 John Wiley and Sons, Inc: Hoboken, NJ
- [97] L. D. Barron. L. Hecht W. Hug M. J. MacIntosh "Backscattered Raman optical activity with a CCD detector". **1989**, J. Am. Chem. Soc., 111, 23, 8731–8732
- [98] Barron, L. D.. MP Bogaard, and AD Buckingham "Raman scattering of circularly polarized light by optically active molecules" **1973**, J. Amer. Chem. Soc, 95, 603.
- [99] Yamamoto, S, & Watarai, H.. "Incident circularly polarized Raman optical activity spectrometer based on circularity conversion method". **2010**, Journal of Raman Spectroscopy, 41(12), 1664-1669. <https://doi.org/10.1002/jrs.2616>
- [100] Hecht, L, Che, D, & Nafie, L. A "A new scattered circular polarization Raman optical activity instrument equipped with a charge-coupled-device detector". **1991**, Applied spectroscopy, 45(1), 18-25.
- [101] H Li, L. A. Nafie, "Simultaneous acquisition of all four forms of circular polarization Raman optical activity: results for α -pinene and lysozyme", - **2012**, 43(1), 83-94 Journal of Raman Spectroscopy, - Wiley Online Library.
- [102] Laurence A. Nafie. "Vibrational Optical Activity: Principles and Applications" 3 ed. **2011**, 5-7, 18

- [103] Spencer, K. M., Freedman, T. B., & Nafie, L. A.. Scattered circular polarization Raman optical activity. **1988**, Chemical physics letters, 149(4), 367-374.
- [104] Hug, W.. Vibrational Raman optical activity comes of age. **1994**, Chimia, 48(9), 386-386., <https://doi.org/10.1002/0470027320.s0504>
- [105] Lightner, C. R, Gisler, D, Meyer, S. A, Niese, H., Keitel, R. C, & Norris, D. J. *Measurement of raman optical activity with high-frequency polarization modulation.* **2021**, The Journal of Physical Chemistry A, 125(36), 8132-8139.
- [106] Cook, D. B.. Schrodinger's Mechanics: Interpretation. **2018**, World Scientific.121-131
- [107] Thomas, L. H, *The calculation of atomic fields. In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). **1927**, Cambridge University Press..
- [108] Hohenberg, P, & Kohn, W. J. P. R.. Density functional theory (DFT). **1964**, Phys. Rev, 136, B864..
- [109] Kohn, W, & Sham, L. J.. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **1965**, Physical review, 140(4A), A1133.
- [110] Fischer, C. F.. Hartree--Fock method for atoms. A numerical approach **1977**.
- [111] DL Strout, GE Scuseria *A quantitative study of the scaling properties of the Hartree--Fock method*, **1995**, 102, 8448-8452 The Journal of chemical physics, - pubs.aip.org
- [112] Baerends, E. J, & Gritsenko, O. V. *A quantum chemical view of density functional theory.* **1997**, The Journal of Physical Chemistry A, 101(30), 5383-5403.
- [113] Lucjan Piela, "*Chasing Correlation Dragon: Density Functional Theory (DFT), in Ideas of Quantum Chemistry*" (Second Edition), **2014**, 191
- [114] GI Csonka , A Ruzsinszky. "*Proper Gaussian basis sets for density functional studies of water dimers and trimers*". **2005**, - The Journal of Physical, - ACS Publications 21471-21475
- [115] J. M. Seminario, P. Politzer "*In Theoretical and Computational Chemistry*". **1995**, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands,; Vol. Volume 2, p 1.
- [116] Dreuw, A., & Head-Gordon, M.. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. **2005**, Chemical reviews, 105(11), 4009-4037..
- [117] Bauernschmitt, R, & Ahlrichs, R. *Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory.* **1996**, Chemical Physics Letters, 256(4-5), 454-464..



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN EN MOLÉCULAS Y POLÍMEROS AROMÁTICOS CONTORSIONADOS

RESULTADOS Y
DISCUSIÓN





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4.A. POLIFENILACETILENOS

4.A.1. Introducción

La creación de nuevos materiales basados en cadenas de polímeros requiere el conocimiento en profundidad de las propiedades estructurales que conforman la estructura de estas cadenas. Cuando estos polímeros presentan una forma helicoidal, tan importante es la caracterización estática (número de monómeros por vuelta, diámetro de la hélice, el sentido de giro, etc...), como la dinámica (respuesta a la elongación, cambios de giro, etc...).[117, 118, 119, 120, 121]

De este modo, la caracterización de estas macromoléculas requiere disponer de herramientas capaces de establecer de forma segura su estructura secundaria. En este capítulo, la intensificación del efecto Raman en sistemas conjugados nos permitirá aplicar las medidas de actividad óptica Raman, ROA (la versión quiral de la espectroscopía Raman) para identificar el sentido de giro de la hélice interna de polímeros helicoidales en polifenilacetilenos, PPA.

Los polímeros basados en PPA dan lugar a hélices muy dinámicas cuyas configuraciones se pueden modular con relativa facilidad, dándole a estos sistemas propiedades opto-electrónicas singulares [122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131]. Estos polímeros han despertado el interés de investigadores por poseer largas cadenas poliénicas de estructuras π -conjugadas ricas en electrones, que pueden ser modulados por la introducción de sustituyentes en el anillo fenílico.

La funcionalización de PPA con grupos quirales desplazará el equilibrio entre las hélices dextrógiras y levógiras, permitiendo así su estudio mediante técnicas quiro-ópticas. En este sentido, el estudio se complementará con experimentos de dicroísmo circular electrónico, ECD. Ambos resultados, ROA y ECD, serán interpretados con la ayuda de cálculos químico-cuánticos al nivel *ab initio*-DFT.

Una de las peculiaridades de estos PPA funcionalizados con grupos quirales, llamados *pendants*, está en la formación de una segunda hélice coaxial a la del esqueleto poliacetilénico. Tomando esta última como una plantilla, los *pendants* adoptan una estructura supramolecular, que se

superpone, también en forma de hélice, a la primera o interna. El resultado son dos sistemas helicoidales coaxiales que pueden coincidir o no en el sentido de giro. En este punto, nos planteamos varias cuestiones: [132, 133]

¿Por qué adoptan forma helicoidal?

¿Qué requisito deben cumplir los monómeros para adoptar un sentido helicoidal determinado?

¿Podemos inducir un sentido de hélice determinado?

¿Se puede modificar el sentido de la hélice una vez formada?

Los pendants que estudiaremos en este capítulo son voluminosos además de contener grupos polares, que les van a permitir establecer fuertes interacciones entre ellos. Para minimizar las repulsiones y maximizar las interacciones buscarán las orientaciones más adecuadas que los lleven a adoptar la estructura de menor energía, la cual siempre se alcanza “retorciendo” el esqueleto covalente poliacetilénico lo que da lugar a una hélice. En ausencia de germen quiral alguno no habrá diferencia energética entre los dos sentidos de giro posibles, ya que se encontrarán en porcentajes del 50% cada una. Sus disoluciones, por tanto, no presentarán actividad óptica por tratarse de una mezcla racémica de dos enantiómeros helicoidales.

Sin embargo, si se introduce en los *pendants* uno o varios carbonos asimétricos y el polímero forma hélice, el equilibrio energético entre los diastereoisómeros se rompe a favor de uno de los dos sentidos de giro. La disolución dejará de ser una mezcla racémica, y presentará una actividad óptica que será tanto más intensa cuando mayor sea el exceso de uno de los diastereoisómeros, y que alcanzará el máximo para muestras enantiopuras. Una vez introducidos los centros quirales en los *pendants*, sean estos “S” o “R” (figura 4.A-1) ya no pueden ser modificados. Sin embargo, sí es posible cambiar el sentido de giro de la hélice actuando sobre el entorno químico del polímero, lo cual se puede realizar modificando las propiedades eléctricas (polaridad) y/o electrónicas (carácter dador¹-aceptor) del disolvente.

¹ En este trabajo las palabras dador en el texto y donar en algunas figuras se refieren al mismo concepto.

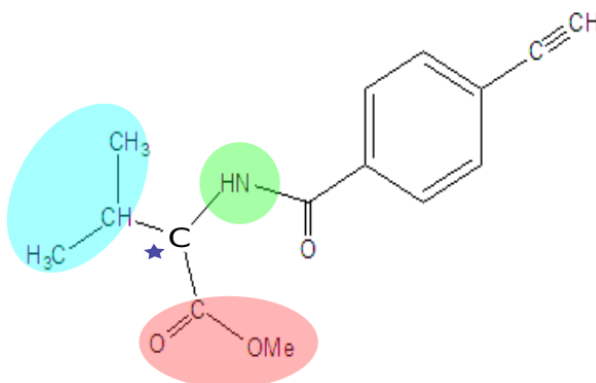


Figura 4.A-1: En la imagen se representa el monómero denominado p-Fenilacetileno de Valina metil éster. Con un fenileno en configuración "para-" y el grupo acetilénico que hará posible la polimerización. Contiene un carbono asimétrico * que fija la estructura de sus sustituyentes; en este caso un isopropilo, un metiléster, una anilida y el hidrógeno.

La estructura helicoidal de un PPA está determinada por los cuatro ángulos diedros (ω_1 , ω_2 , ω_3 y ω_4) que se representan en la figura 4.A-2. Las posibles combinaciones de estos ángulos dan lugar a cuatro posibles configuraciones para los dobles enlaces conjugados. Entre ellas, únicamente dos, las denominadas cis-cisoide y cis-transoide (figura 4.A-2, parte superior), generan estructuras helicoidales con diferente separación entre los grupos fenilo, mientras que las otras dos, trans-cisoide y trans-transoide, dan lugar a estructuras planas y no forman parte de este estudio.

Una vez formada la hélice interna poliacetilénica, la hélice de los pendants (externa) puede girar en el mismo sentido o en sentido opuesto, y en número de agrupaciones de tres o de dos, lo cual depende del ángulo diedro entre los dobles enlaces conjugados, ω_1 . Si este parámetro toma valores inferiores a 90° entonces la estructura central poliénica será del tipo cis-cisoide (figura 4.A-3) y las agrupaciones de pendants se dispondrán en el mismo sentido que la cadena poliénica central.

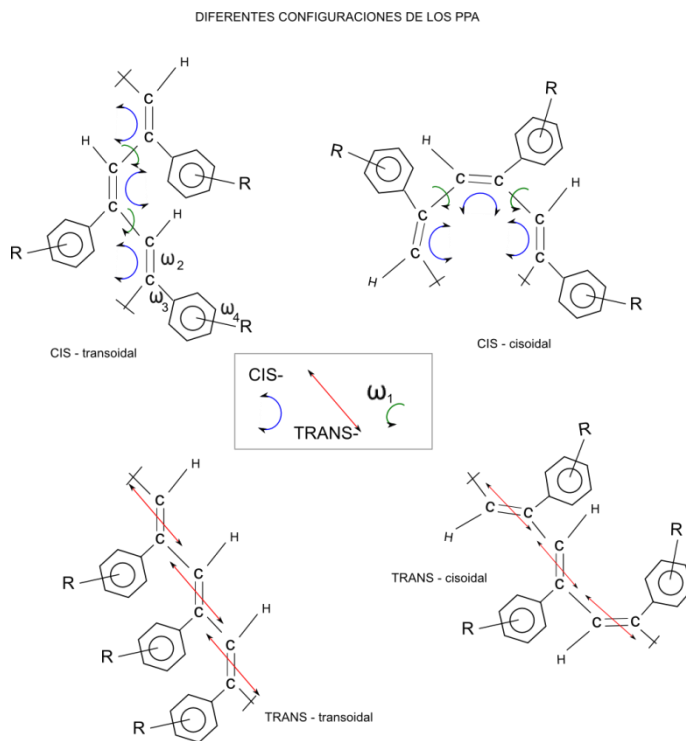


Figura 4.A-2: A la derecha el monómero mostrando las posiciones cis- en la formación del polímero. Una vez formado el polímero, a la izquierda un trozo representativo del mismo con tres unidades.

En ella, por la estructura rígida del doble enlace, un giro en ω_1 por encima de 90° convierte la estructura cisoide en transoide haciendo que las dos hélices coaxiales, interna y externas se dispongan en sentidos opuestos.

Si, por el contrario, el ángulo ω_1 toma valores mayores de 90° , entonces la estructura central se transforma en cis-transoide y las hélices externa e interna se dispondrán en sentidos opuestos. En la figura 4.A-4 se representa la estructura con hélice interna **M** y en la figura 4.A-5 la correspondiente a la orientación **P**. La disposición cis-cisoide (figura 4.A-6, derecha) siempre se presenta en estructura más comprimida, mientras que la disposición cis-transoide (figura 4.A-6, izquierda) es más estirada. En el presente estudio, justificaremos que las interacciones entre los pendants obligan al esqueleto poliacetilénico a adoptar una determinada conformación torsionada dictada por el ángulo diédrico ω_1 , y que el valor de este ángulo determinará a su vez el sentido de giro de los pendants alrededor de la hélice interna.

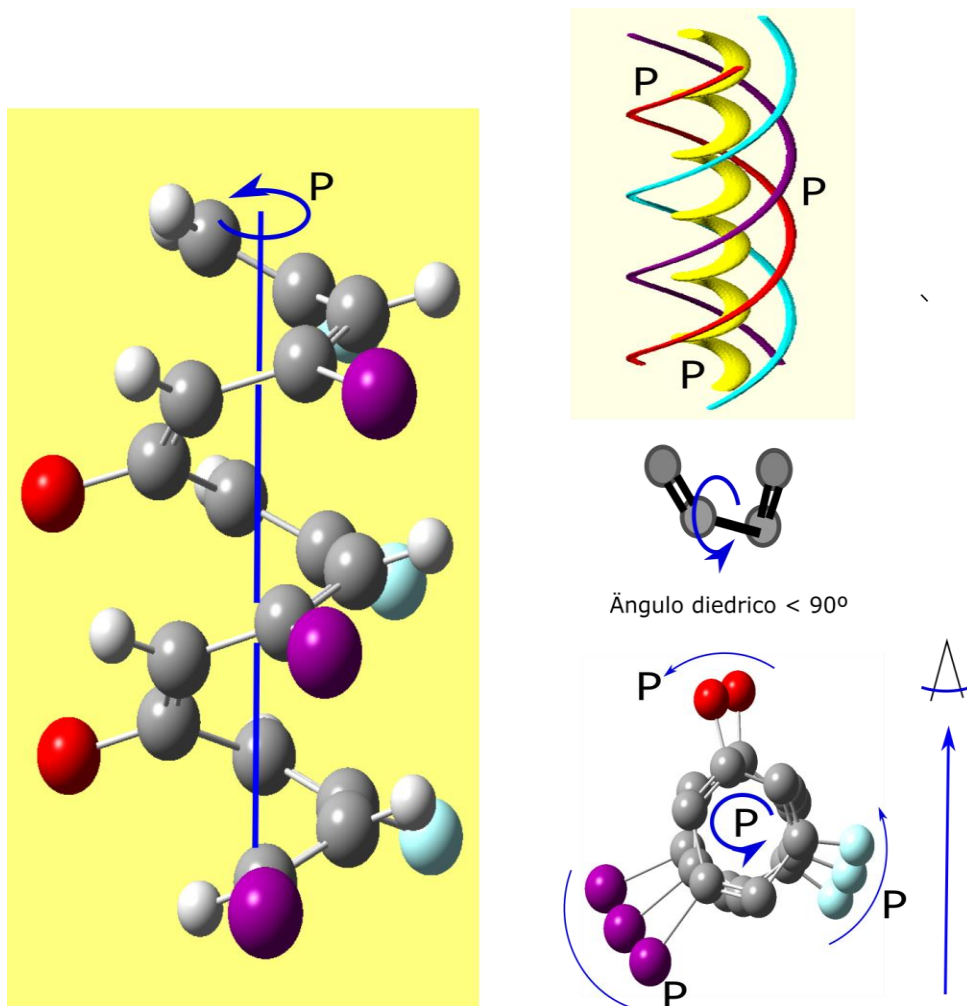


Figura 4.A-3. Estructura poliénica cis-cisoide. Izquierda, estructura central con ángulos diedro $< 90^\circ$. Derecha abajo la estructura vista desde arriba. Tanto las agrupaciones de los grupos de pendants como la hélice se disponen en el sentido "P". A la derecha en el centro el ángulo diedro. Derecha arriba distribución en el espacio de las tres agrupaciones de los pendants.

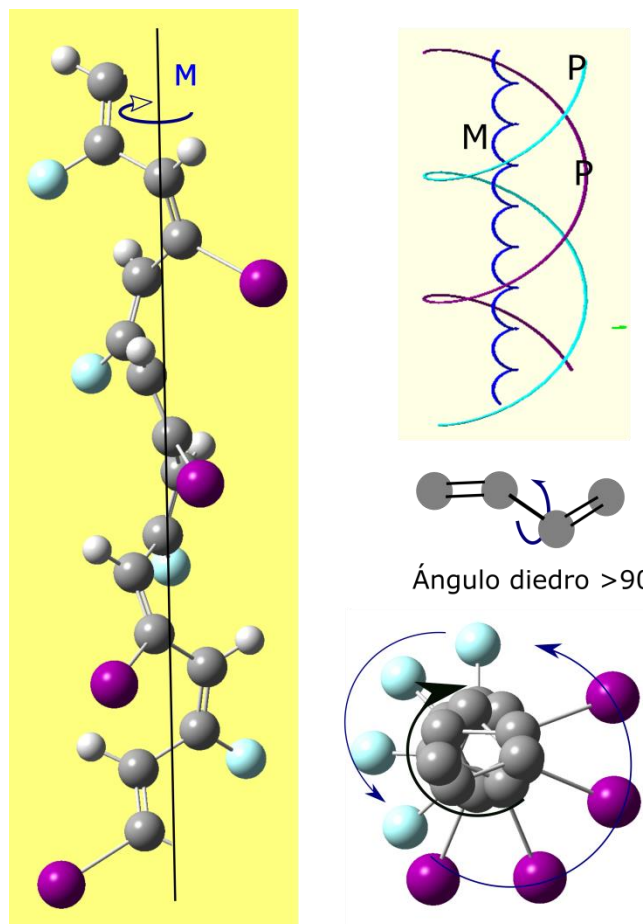


Figura 4.A-4 Estructura poliénica cis-transoide. Izquierda: Cadena interna retorcida según orientación "M". Las esferas de colores cian y púrpura representan los mismos pendants. A la derecha arriba la disposición espacial de los pendants y de la cadena interior en el espacio. Derecha centro el ángulo diédrico $>90^{\circ}$ y derecha abajo la misma estructura vista desde arriba.

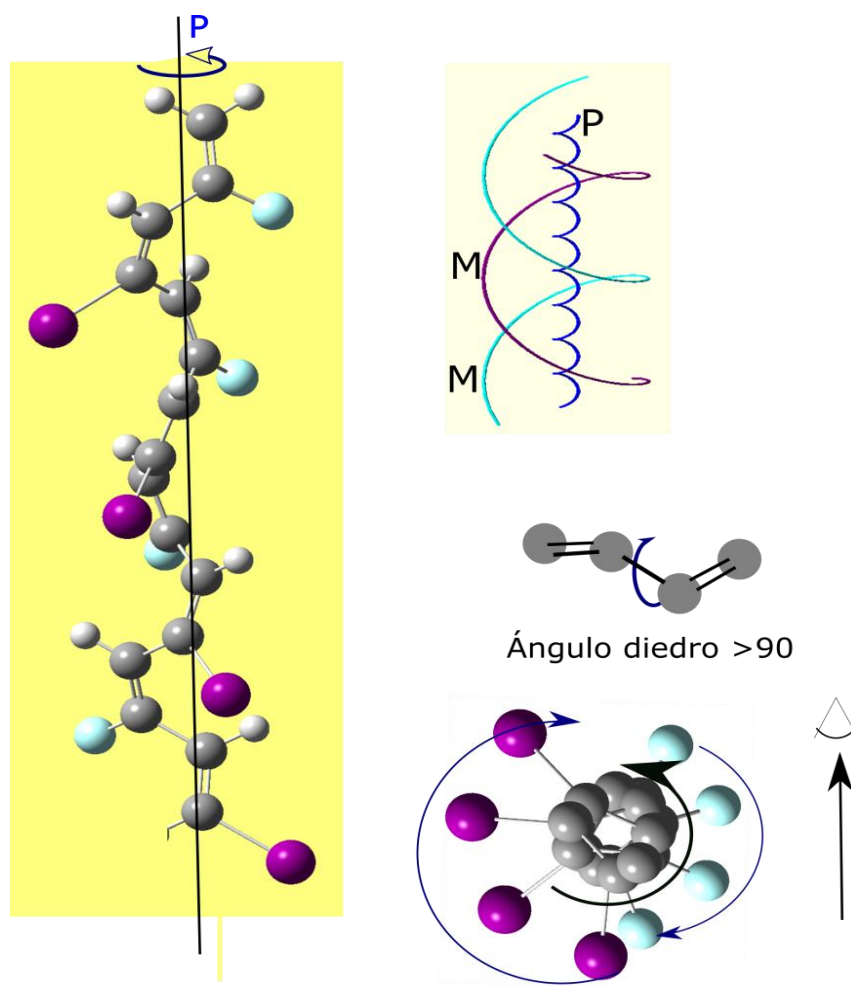


Figura 4.A-5. Estructura poliénica cis-transoide. Izquierda: Cadena interior retorcida según orientación "P". Las esferas de colores cian y púrpura representan los mismos pendants. A la derecha arriba, la ordenación espacial de los pendants y de la cadena poliénica en el espacio. Derecha centro el ángulo diédrico $>90^\circ$ y derecha abajo la estructura vista desde arriba.

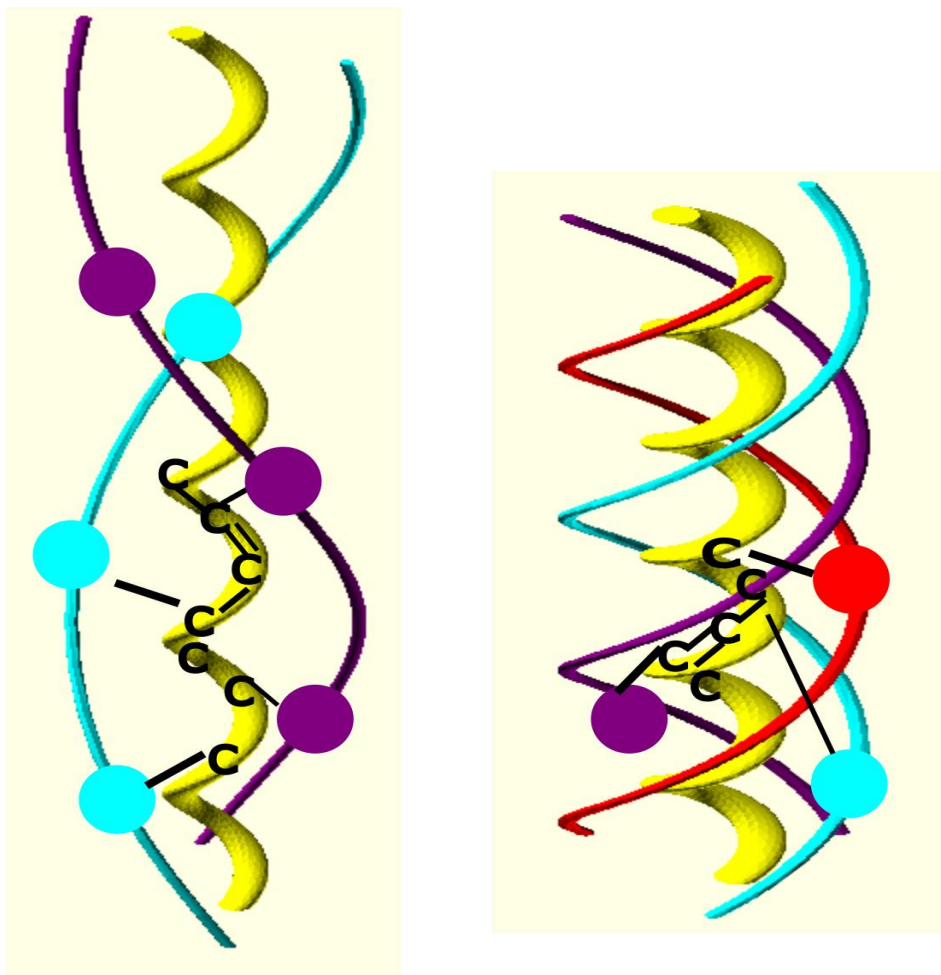


Figura 4.A-6. Estructuras cis-transoide a la izquierda contra la cis-cisoide a la derecha. Ambas estructuras helicoidales centrales están orientados según disposición "P". En cuanto a las hélices externas, en la estructura de la izquierda los pendants se disponen en el espacio asociados según 2 agrupaciones, cada una con orientación "M" mientras que a la derecha se disponen asociados según 3 agrupaciones, cada una de ellas se disponen en orientación "P", coincidiendo con la hélice central.

Para poder identificar las estructuras de las hélices formadas en los PPA's es necesario recabar la información de diferentes técnicas.

La técnica **MNR** (*Magnetic Nuclear Resonance*) para estas sustancias no es adecuada, puesto que al ser polímeros poseen secuencias repetitivas, aunque Simionescu perfeccionó un método para determinar el porcentaje de los contenidos cis-cisoidal y cis-transoidal de un polímero PPA's.^[134]

Con técnicas estructurales en estado sólido como la difracción por R-X **XRD** (*X-ray diffraction*)^[135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145] o la microscopía de fuerza atómica (AFM) (*Atomic Force Microscopy*)^[146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154] se puede conseguir información sobre las características de las hélices exteriores: el ancho o la longitud, pero no sobre las características de la hélice interna.

El **VCD** también da información sobre la orientación de las hélices exteriores al interaccionar los pendants con las moléculas del disolvente, y tomando estas últimas la misma orientación que la disposición de los pendants del polímero.

En estudios anteriores realizados sobre estos polímeros^[155], se puede observar que aún siendo la técnica **VCD** quiral, nada tiene que ver con la información obtenida mediante **ROA**. El estudio revela que cuando se aplica tanto a monómeros como a polímeros (PPA), no es el carbono asimétrico que contiene a lo que se deben las señales **VCD**, sino a la estructuras de hélices que forman tanto en el estado polímero con la formación de la cadena poliénica y los puentes de hidrógeno que se establecen entre los monómeros, como en los monómeros sin polimerizar, los cuales se apilan mediante la interacción (atracción-repulsión) de las nubes de carga de los fenilos de cada uno de ellos. Una vez formadas las hélices (quirales), estas inducen quiralidad al disolvente independientemente de su carácter polar, ordenándose en el espacio a imagen de los pendants del soluto, consiguiendo amplificar la señal VCD. De este modo, las vibraciones que son activas en IR en el disolvente, se vuelven activas en VCD, es decir quirales. Así pues la señal VCD se debe a la disposición de las moléculas del disolvente que se convierten en quirales helicoidales. El VCD por consiguiente aporta información indirectamente sobre la estructura de los pendants y no sobre la estructura de la hélice interna, algo que la espectroscopia ROA logra específicamente.

El DSC (*differential scanning calorimetry*) sí ofrece información sobre la hélice interna y es capaz de diferenciar entre cis-cisoidal y cis-transoidal de la cadena poliénica; pero se trata de un método que para estos propósitos, ofrece resultados poco precisos, pero no por ello se debe prescindir de él.

Son las técnicas ECD y ROA las que dan información sobre la hélice secundaria o interna, el primero mediante el signo de la banda correspondiente al primer efecto Cotton y el segundo mediante el signo de las bandas de la señal en resonancia, siendo este último el que ofrece más fiabilidad.

Como se adelantó en el capítulo de Objetivos, la presente Tesis está orientada a la aplicación de la espectroscopía ROA sobre tres grupos de compuestos, cuyo denominador común es la conjugación π /aromaticidad. En este capítulo los espectros ROA, obtenidos bajo condiciones de resonancia, nos permitirán asignar la helicidad “**M**” o “**P**” de forma fehaciente a la cadena poliacetilénica^[156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164]. Los resultados se compararán con los obtenidos mediante espectroscopía ECD, y los datos experimentales se interpretarán con la ayuda de cálculos químico-cuánticos.

4.A.2. Materiales

En la figura 4.A-7 se muestran los monómeros origen de los PPA's estudiados en este capítulo. A y B son p-fenilacetilenos y C y D son m-fenilacetilenos con los mismos pendants (PGME).

En la figura 4.A-8, se muestran los mismos materiales en forma de polímeros polymerizados según las posiciones cis-, que son las que disponen la estructura de enlaces π -conjugados en forma helicoidal.

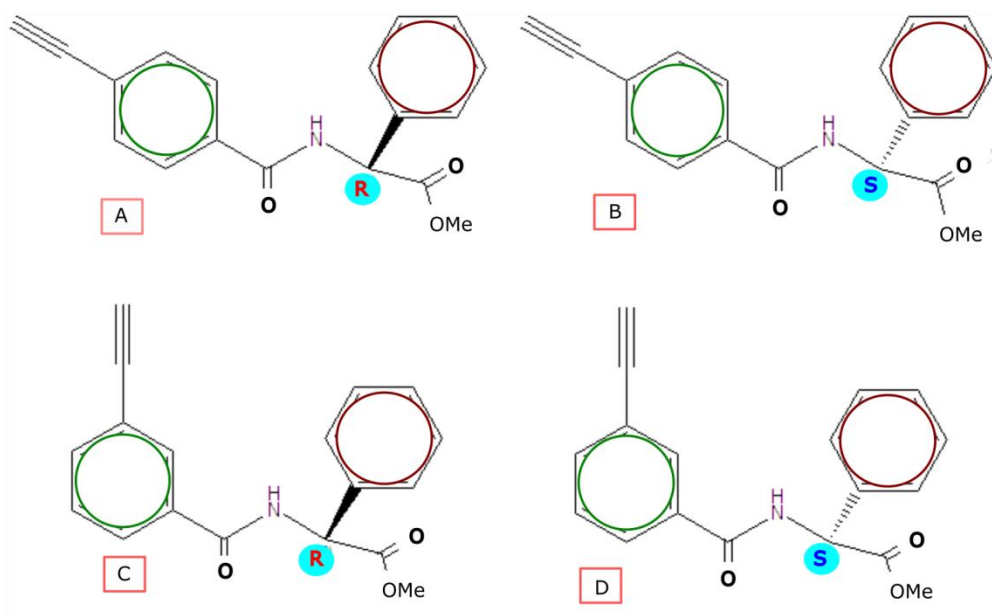


Figura 4.A-7: Los monómeros PGME siglas en inglés de *PhenylGlycineMethylEster*. **A:** el isómero (R) p-fenilacetileno. **B:** el isómero (S) p-fenilacetileno. **C:** Isómero (R) m-fenilacetileno y **D:** isómero (S) m-fenilacetileno.

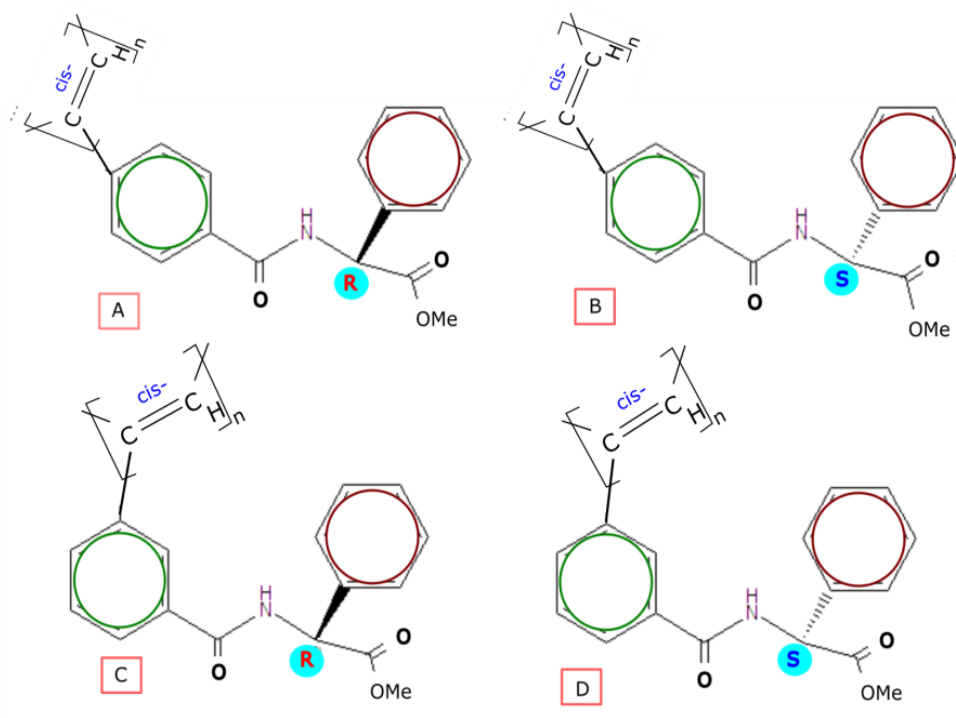


Figura 4.A-8. Estructuras de los polímeros correspondientes a los monómeros de la figura 4.A-7. B será nombrado en este trabajo como **p-poly2** y D será denominado en este trabajo como **m-poly2**.

En el trabajo realizado en esta tesis hemos utilizado básicamente la espectroscopía ROA aplicada a cuatro de estos polímeros (PPA's) y se han estudiado aspectos como:

- Cambio en la elongación de la hélice interna con la variación de la polaridad del disolvente, utilizando el meta-etinilbenzamida de (S)-fenilglicina metil éster (m-poly2). (figura 4.A-8,D)
- Inversión de la hélice interna debido a la variación en la polaridad del disolvente utilizando el para-etinilbenzamida de (S)-valina metil éster. (figura 4.A-9,B polimerizado) (p-poly1)

- c) Aparición de efecto Cotton debido al giro de ω_3 inducido por la polaridad del disolvente; utilizando el para-etinilbenzamida de (S)-fenilglicina metil éster (figura 4.A-8,A) (**p-poly2**)
- d) Efecto que se produce sobre el sentido de la hélice interna, debido a la acción conjunta del carácter dador y polar del disolvente, utilizando el para-etinilanilida del ácido (R) α -metoxi α -trifluorometil fenil acético. (figura 4.A-9,C polimerizado) (**p-poly3**)

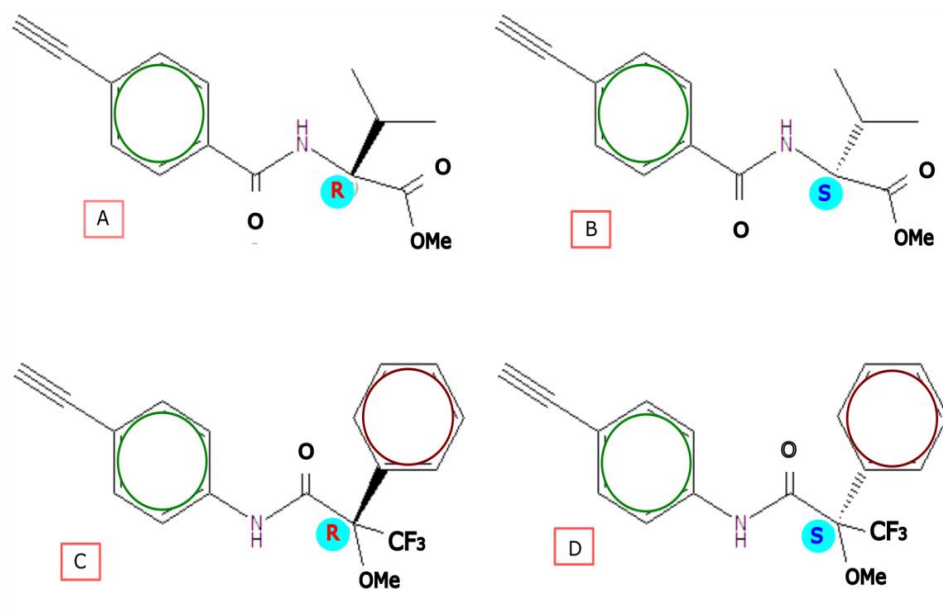


Figura 4.A-9: **A:** Isómero (R) Fenilacetileno de ValinaMetilEster. **B:** Isómero (S) Fenilacetileno de Valina MetilEster **C** y **D** los isómeros R y S del MTPA. Las figuras de los polímeros se representan del mismo modo que los anteriores correspondientes a los PGME

4.A.3. Síntesis de monómeros y polímeros

Todas las síntesis fueron realizadas por el grupo del Prof. Félix Freire en los laboratorios del Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materials Moleculares de la Universidad de Santiago de Compostela.

p-etinilbenzamida de de (S)-Valina-metil-éster

Se obtiene disolviendo en 50 ml de diclorometano (DCM) 0,656g de 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (ECD) 0,465g de hidroxibenzotriazol (HOBt) y 0,695ml de diisopropiltriethylamina (DIPEA). Todo ello se agita durante 15 minutos, tras lo cual se añade 0,398g de (L)-valinato de metilo y se agita de nuevo en oscuridad. La parte orgánica se lava con disolución de HCl 1M y disolución saturada de NaHCO₃ con NaCl. Se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El sólido se somete a cromatografía de columna de sílica gel de porosidad de paso (70-230) utilizando como diluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (7/3). Se obtiene 0,597g de producto con un rendimiento del 75% , que se verifica con RMN ¹H (300MHz, CDCl₃) y ¹³C (75MH, CDCl₃)

p-Etinilbenzamida de PGME (S) (fenilglicina-metil-éster)

El monómero para se obtiene disolviendo 70 ml de diclorometano (DCM) en 1,35 g de 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (ECD), 1.4g de hidroxibenzotriazol (HOBt), 1.7 g de ácido 4-etinilbenzoico y 1 ml de diisopropiltriethylamina (DIPEA). Se agita todo durante 15 min para activar el ácido. Posteriormente se añade 1.15 g de (S)-fenilglicinametiléster y se vuelve a agitar en oscuridad. La parte orgánica se lava con disolución de HCl 1M y disoluciones saturadas de NaHCO₃ y NaCl. Tras esto se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra y se evapora a presión reducida. El sólido se somete a cromatografía de columna de sílica-gel con porosidad de paso (70-230) utilizando como diluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (7/3). Se obtiene 1.32 g de producto con un rendimiento del 76%, que se verifica con RMN ¹H (300MHz, CHCl₃) y ¹³C (75MHz, CHCl₃)

m-Etinilbenzamida de PGME (S) (fenilglicina-metil-éster)

1.35g de EDC (1-Etil-3- (3--dimetilaminopropil)carbodiimida), 1,4g de HOBt (hidroxibenzotriazol) , 1.7g de ácido 3-etinilbenzoico y 1mL

de diisopropiltriethylamina (DIEA), se disuelven en 70 mL of CH_2Cl_2 , y la mezcla se agita durante 15 min para activar el ácido. Entonces se añade 1,15g de (S)- phenilglicinametiléster y la mezcla se hace reaccionar a oscuridad. Tras la reacción, la capa orgánica se lava con disolución de HCl 1M, con disolución saturada de NaHCO_3 y salmuera. La capa orgánica se seca con Na_2SO_4 anhidro, filtrada y dejado evaporar el disolvente a presión reducida. El producto resultante se hace pasar a través de una columna cromatográfica de sílica-gel de paso 70-230, con una mezcla de hexano/acetato de etilo (7/3) como diluyente. Se obtiene 1.32g de producto puro con un rendimiento del 75%.

Etilbenzamida de TPMA (trifluorfenilmetoxiamida)

Se toman 2.5 ml de cloruro de oxalilo ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{C}_2$) y se añaden gota a gota a una disolución de ácido (R)- α -metoxi- α -(trifluorometil)fenilacético en 300 μl de hexano/ N,N-dimetilformamida (DMF) que se encuentre exenta de rastros de humedad a 0°C y en atmósfera inerte (Ar) y se agita durante 4h. Se filtra y se seca a vacío para obtener el cloruro de acetilo. Los 1.07 g de cloruro de (R)- α -metoxi- α -(trifluorometil)fenilacetilo que se obtienen se disuelve en 40 ml de DCM y se añade 1.2 g de diisopropildietilamina (DIEA) y 500 mg de 4-etilnililina. La mezcla se agita en oscuridad, y el residuo resultante, como en casos anteriores, se lava con ácido clorhídrico 1M, con disolución saturada de NaHCO_3 y disolución saturada de NaCl. La fase orgánica se seca con CaSO_4 anhidro. Se evapora el disolvente a vacío y se somete a cromatografía de columna de silicagel con hexano / acetato de etilo (7/3) como disolvente. Se obtienen 1.30 g del monómero de producto con un rendimiento del 91%, y se analiza el resultado con RMN ^1H y ^{13}C .

Polimerización de los monómeros

Los monómeros obtenidos en su vial con cierre hermético se someten varias veces a vacío y a atmósfera de Ar seco. En el mismo vial se introduce tetrahidrofurano seco (THF) y como catalizador el dímero de cloruro de Rh-norbornodieno $[\text{Rh}(\text{ndbCl})]_2$ en disolución de THF a 30°C . El polímero formado se diluye en más THF y se precipita con éter, se centrifuga dos veces, se vuelve a precipitar con hexano y se centrifugan de nuevo.

4.A.4. Resultados y Discusión

4.A.4.1 Análisis preliminar

En líneas generales, los espectros Raman de PPA's en estos polímeros, están dominados por las vibraciones de la cadena poliacetilénica (hélice central). Se aprecian de forma general cuatro vibraciones características:

1-las vibraciones de tensión de los enlaces C-C de los grupos fenilo unidos a la cadena poliéunica, alrededor de 1580 cm^{-1}

2-las vibraciones de tensión de los enlaces dobles C=C del poliacetileno, alrededor de 1370 cm^{-1} .

3-las vibraciones de deformación de los enlaces C-H del polieno, alrededor de 1000 cm^{-1} .

4-las vibraciones de tensión de los enlaces simples C-C del poliacetileno, sobre 900 cm^{-1} (figura 4.A-10).

En los espectros de absorción electrónica de los PPA's se observan dos principales bandas entre 300 y 500 nm, que se asignan a transiciones dentro del sistema de orbitales π de la cadena poliacetilénica (Figura 4.A-11)

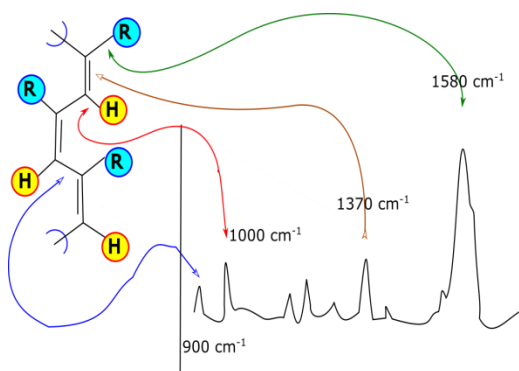


Figura 4.A-10: Espectro Raman de los poli-fenilacetilenos (PPA) en líneas generales. En la figura se representa parte de la cadena central (cis-) siendo **R** el fenilo de donde parte el *pendant*.

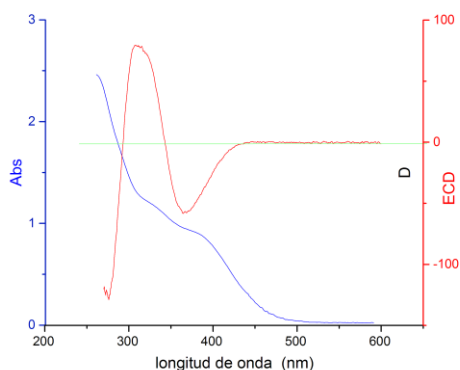


Figura A.4-11. Los espectros Absorción UV-vis (azul) y ECD (rojo) para el p-S-Val.(M).

En la figura 4.A-12, se representan las diferentes transformaciones en las hélices que se pueden llevar a cabo con la elección del disolvente apropiado. La figura en concreto es referida a la forma cis-cisoidal, pero bien podría tratarse de la cis-transoidal en cualquiera de sus sentidos de giro de la hélice interna. La posibilidad de conmutar el sentido de las hélices (interna y externas), así como de modular la elongación de la cadena poliénica (cis-transoidal-estirada, cis-cisoidal-comprimida), dependiendo de las características del medio, convierten a estos polímeros en excelentes candidatos para estudiar sus propiedades estructurales usando la espectroscopía ROA^[165, 166, 167, 168, 169]. La modulación reversible de la elongación de esta cadena puede también ocurrir en estado sólido, donde este movimiento se reproduce a escala macroscópica, transformando la macromolécula en una nanomáquina^[170, 171]. En los siguientes párrafos veremos cómo esta herramienta puede llegar más allá que ECD en la elucidación de la estructura helicoidal de los PPA funcionalizado con diferentes *pendants*.

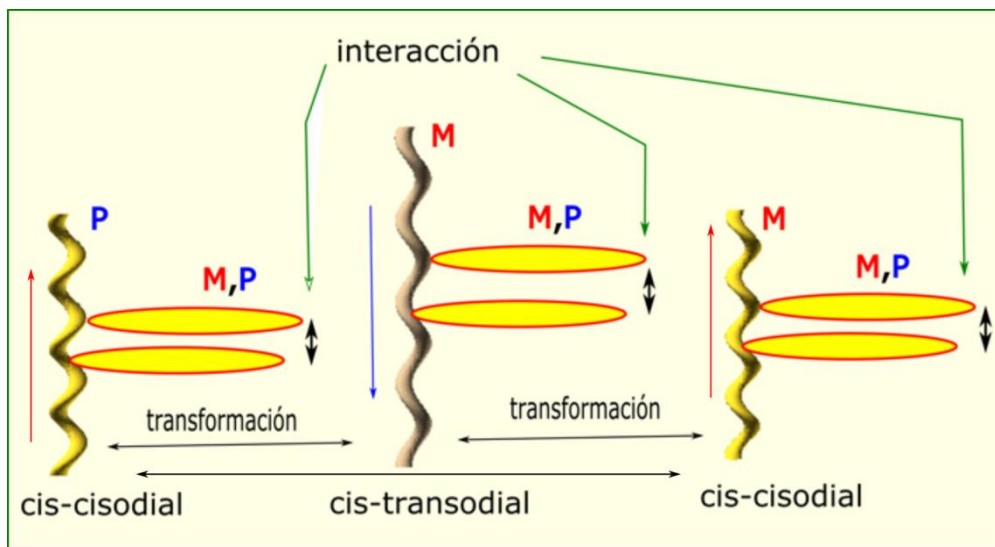


Figura 4.A-12: Las características del disolvente actúa sobre la estructura de los *pendants* que repercute sobre la interacción entre ellos. La hélice central (centro de la imagen) puede cambiar comprimiéndose o no, y con cambio de sentido o no, de forma reversible y con independencia de las hélices exteriores.

Según el orden que presenten el grupo amina y el carbonilo respecto al fenilo en el pendant, se pueden presentar los dos grandes grupos en este estudio, explicados en la figura 4.A-13, a saber: los cis-cisoidales y los cis-transoidales con sus respectivas características. En la figura, la **R** representa la parte del pendant que contiene al carbono asimétrico.

Cuando los PPA's se derivan de una etinilanilina (o-,m-,p-) y un ácido carboxílico (izquierda) la hélice central del polímero suele ser cis-cisoidal, que es más comprimida y suelen formarse de ambos tipos "M" y "P" en proporción 1:1. En estado sólido en estructura 2D (mono capa) lo hacen de forma separada. Las hélices exteriores se ordenan a la vista según tres agrupaciones y con el mismo sentido que la interna.

Por el contrario, cuando los PPA's se derivan del ácido etinilbenzico (o-,m-,p-) y una amina, la estructura suele ser cis-transoidal y la hélice interna que se forma puede ser de tipo: "M" o "P". Al contrario que en el caso anterior, las hélices exteriores se ordenan a la vista según dos agrupaciones que se orientan en sentido contrario que la interna.

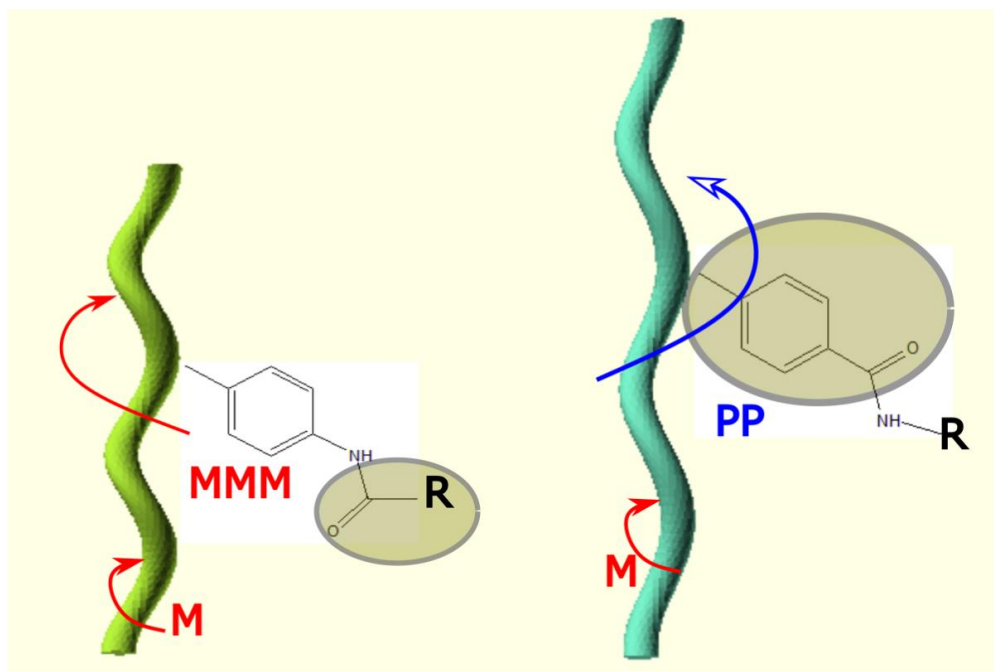


Figura 4.A-13 :Estructuras más comprimido cis-cisoidal (izq) y más estirado cis-transoidal (dcha)

4.A.4.2. Influencia de la polaridad del disolvente sobre la inversión de la hélice interna en los PPA.

Los espectros Raman y ROA experimentales de PPA funcionalizado con para-etinilbenzamida de (S)-valina metil éster (p-poly1) se muestran en la figura 4.A-14, mientras que los espectros de absorción electrónica y ECD se muestran en la figura 4.A-15. En ambos casos, como disolventes se emplearon diclorometano (DCM) y metanol (MeOH). Para reproducir un entorno poco polar las muestras se disolvieron en DCM puro, mientras que el medio polar se obtuvo usando mezclas de DCM y MeOH. Los espectros teóricos ECD y ROA que se muestran en las figuras 4.A-16 y figura 4.A-17, y se obtuvieron a partir de construcciones con hélices "M" y "P"

correspondiente a un oligómero de 10 unidades según el modelo de p-poly1.

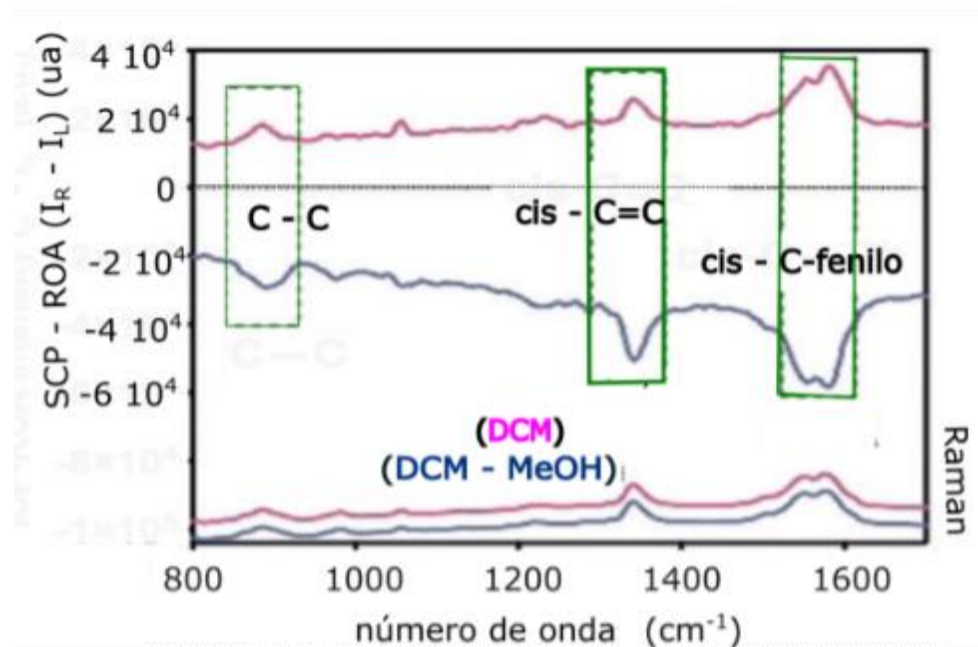


Figura 4.A-14 : Espectro ROA (parte superior) y Raman (parte inferior) del (poly-1) para-etinilbenzamida de (S)-valina metiléster de la zona correspondiente a la hélice interna. En DCM (poco polar) positiva (hélice "M") y en DCM/MeOH (polar) negativa (hélice "P").

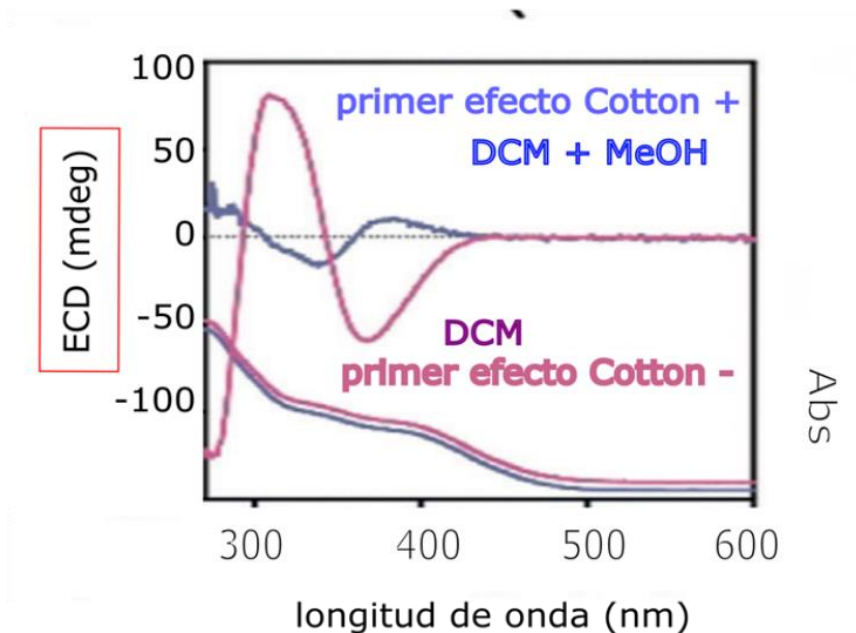


Figura 4.A-15 : ECD y Abs del p-etinilbenzamida de (S)-valina metiléster (**p-poly-1**) en medio no polar (**DCM**) . El primer efecto Cotton negativo indica en el ECD una hélice central **M** (rojo), mientras que añadiendo suficiente MeOH, la mezcla MeOH/DCM (pasa a polar) y hace que la hélice se invierta observándose en el ECD el efecto Cotton positivo (azul) pasando la hélice central a **P**.

El espectro ECD de p-poly1 en DCM puro (medio apolar) muestra un primer efecto Cotton negativo (el de mayor longitud de onda), que es compatible con una cadena poliacetilénica con una helicidad "**M**" originada por la orientación anti-periplanar (figura 4.A-20) de los grupos carbonilo de los pendants.

Esta banda se invierte al agregar MeOH (medio polar), indicando una transición "**M**" → "**P**" en la helicidad del esqueleto poliénico, y por tanto una conformación sin-periplanar (figura 4.A-20) de estos mismo carbonilos. Los espectros teóricos obtenidos para el oligómero modelo de 10 unidades, en ausencia de disolvente, reproducen los resultados obtenidos con el medio apolar, es decir, una primera señal negativa para la hélice "**M**" y una positiva para la "**P**" (figura 4.A-15).

De este modo, la estructura de los pendants se puede ver como dos grupos de hélices que giran en el mismo sentido: una formada por las

posiciones pares, y otra formada por los “*pendants*” que ocupan las posiciones impares (figura 4.A-18). En la figura se representa la estructura del polímero en medio poco polar con hélice interna con sentido de giro “**M**” contrario a las hélices exteriores que lo hacen en sentido “**P**”, la estructura es cis-transoidal como normalmente corresponde a un polímero de conexión benzamida. A la izquierda en la figura, el mismo polímero visto desde arriba.

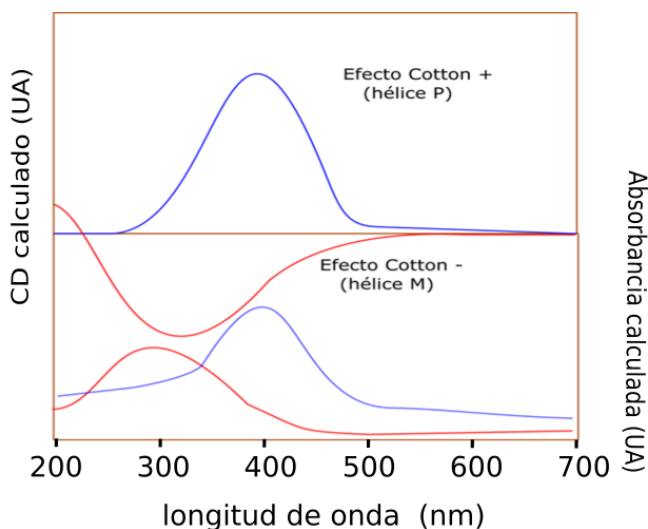


Figura 4.A-16: los cálculos TD-DFT para 10 uu de pendants, demuestran que para un medio no polar, una construcción con configuración “**M**” de la hélice central da como resultado un efecto Cotton negativo (rojo) y para una construcción del oligómero con configuración “**P**” se obtiene como resultado un efecto Cotton positivo (azul).

Los espectros ROA de p-poly1 se caracterizan por presentar bandas de un único signo positivo para el medio polar, negativo para el medio apolar^[172, 173, 174], y por tener un perfil similar a los correspondientes espectros Raman, con independencia del signo. El signo de cada espectro ROA es opuesto al signo de la banda de menor energía observada en el correspondiente espectro ECD. Estos hechos revelan que los experimentos Raman se obtienen bajo condiciones de resonancia y se relacionan perfectamente con los obtenidos en ECD. El signo opuesto en las señales

quirales vibracionales y electrónicas se debe a las definiciones opuestas para las intensidades de ambas técnicas: I_L-I_R para ECD e I_R-I_L para ROA. Como se describió en el capítulo de Metodología, el fenómeno de resonancia Raman da lugar a una notable simplificación de los espectros, sean quirales o no, pues solo se activan las vibraciones asignadas al cromóforo excitado en la banda electrónica, en este caso, a las vibraciones de la cadena poliénica.

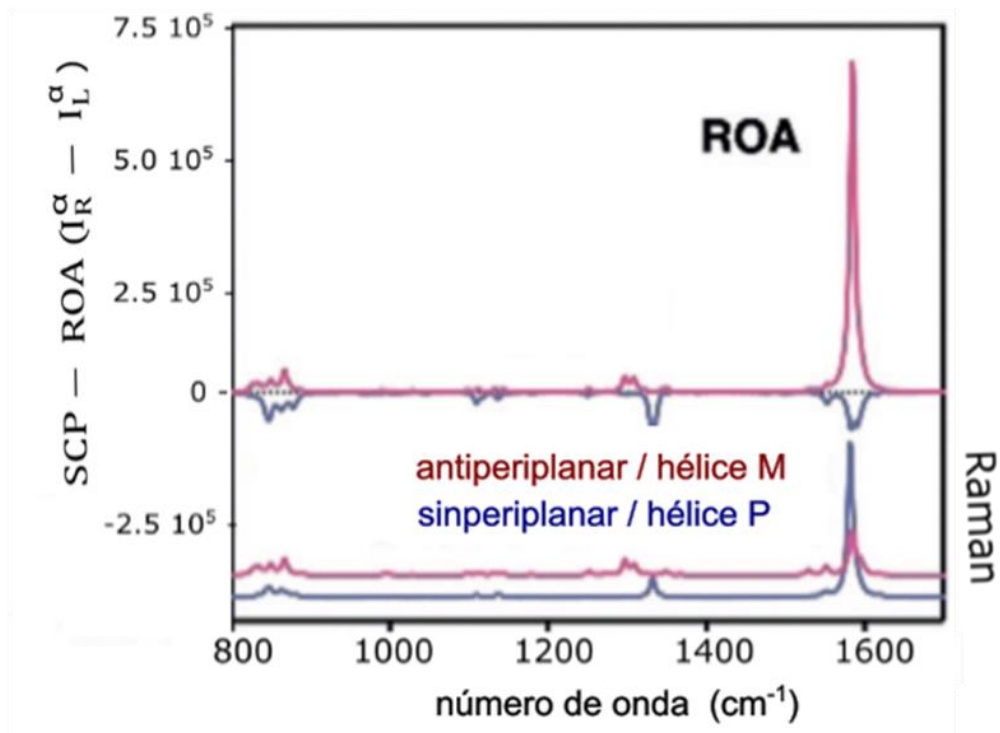


Figura 4.A-17. Espectros ROA y Raman calculados para un oligómero de 10 unidades de **p-poly1** en medio no polar. En azul, las bandas negativas para hélice sentido "P" y en rojo para el sentido de giro "M".

La ausencia en el espectro Raman/ROA de bandas correspondientes a elementos pertenecientes a los pendants, indica que el esqueleto poliénico de p-poly1 es el cromóforo activo. La frecuencia y asignación de las principales bandas se muestran en la tabla 4.A.1:

Tabla 4.A.1

Número de onda (cm ⁻¹)	Correspondiente a la vibración
1580	Stretching C-C del cis- C ² - C ³
1370	Stretching C=C del cis- C-C
900	Stretching C-C del cis- C-C

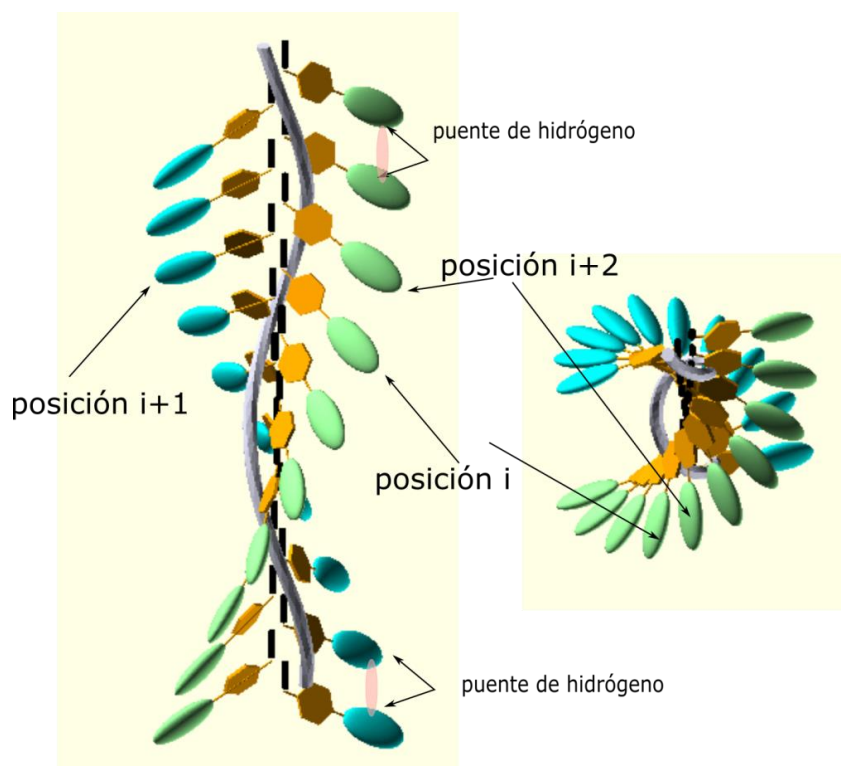


Figura 4.A-18. Se representa un segmento del polímero **p-poly1** con los pendants en colores verdosos y azulados. Los mismos se ordenan en dos hélices exteriores, una formada por las posiciones pares y la otra por las posiciones impares que se estabilizan por los puentes de hidrógeno

² Carbono perteneciente a la cadena poliénica que se une al carbono del para-fenileno

³ Carbono perteneciente al para-fenileno que se une al carbono de la cadena poliénica central origen de la hélice secundaria.

En este caso, la longitud de onda del láser (532 nm) no se encuentra de lleno dentro de la primera banda ECD, pero sí está lo suficientemente cerca como para que se puedan dar condiciones intermedias entre SR (*strong resonance*) y FFR (*far from resonance*), pudiéndose hablar por tanto de un fenómeno de NR (*near-resonance*).^[175] La teoría NR-ROA representa un nivel superior de interpretación de la actividad óptica Raman, que converge en el mucho más simple modelo FFR cuando la frecuencia de excitación se aleja suficientemente de la banda de absorción electrónica.

La figura 4.A-14 muestra como el espectro ROA es sensible a la orientación quiral de la hélice interna de p-poly1. En efecto, el signo de las bandas ROA, obtenidas en régimen de NR, se invierte al pasar de un medio apolar a uno polar, lo cual se asigna a la inversión de la hélice poliacetilénica. El espectro ROA solo presenta bandas positivas al emplear DCM como disolvente, en consonancia con el efecto Cotton negativo observado para este polímero a 380 nm. Ambos resultados indican la orientación “**M**” de la hélice interna de p-poly1. La situación contraria ocurre cuando disolvemos el polímero en una mezcla DCM-MeOH. En este caso, tanto la banda ECD positiva como el signo negativo que domina el espectro ROA indican la orientación **P** de la hélice interna.

En los cálculos DFT^[176, 177, 178, 179, 180, 65, 181, 182, 183, 184] realizados sobre un oligómero de 10 unidades cuya hélice interna poliénica es de tipo “**M**”, el espectro ROA con excitatriz de 532 nm muestra las bandas todas positivas (figura 4.A-17), tal y como se obtiene experimentalmente. Asimismo, las frecuencias observadas y calculadas muestran una buena concordancia cuando con los mismos parámetros se realizan los cálculos sobre el oligómero “**P**”; el espectro ROA se invierte y presenta solo bandas negativas coincidiendo de igual modo con los resultados experimentales. Los signos de las señales quirales son igualmente coincidentes cuando se comparan los espectros ECD experimentales y teóricos.

Un último resultado para tener en cuenta es la diferencia en las intensidades de las bandas ROA, que con Independencia del signo se observan en los espectros teóricos para los dos sentidos de giro de la hélice interna del p-poli1. En la figura 4.A-17 se observa como las bandas ROA del polímero **M** son apreciablemente más intensas que para el polímero **P**. La explicación a esto, que puede parecer ilógico, se encuentra en los valores de la fuerza de oscilador de las transiciones electrónicas, que dan cuenta de las

intensidades de las bandas de absorción. Como se puede observar en la figura 4.A-19 y en la tabla 4.A.2, la hélice **M** tiene tres transiciones electrónicas intensas a longitudes de onda mayores de 350 nm, siendo la más próxima al laser la de 451 nm. Sin embargo, la hélice **P** solo tiene una transición intensa en esa región espectral, que con una longitud de onda de 411 nm, está más alejada de la del láser, lo cual redonda en una disminución del efecto de resonancia para este tipo de helicidad.

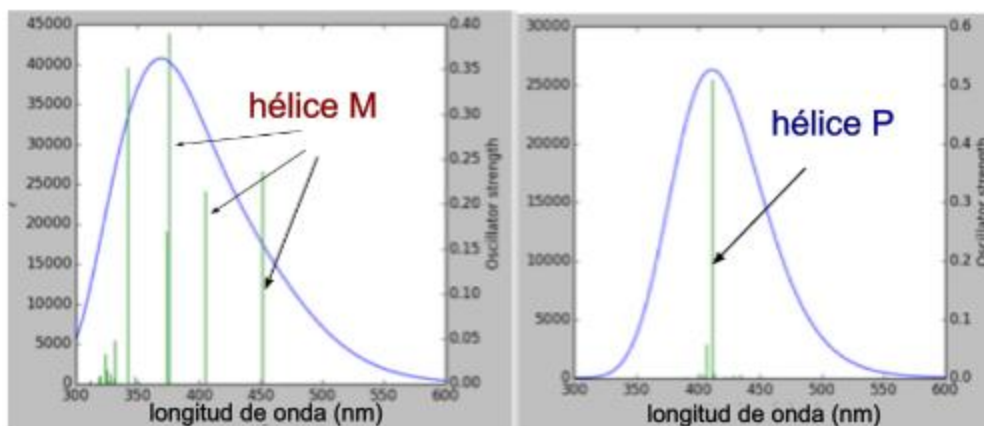


Figura 4.A-19. TD-DFT espectro de absorción para poly-1. Intensidades de las bandas de absorción por encima de 350 nm. señaladas con flechas para las dos estructuras M y P.

Tabla 4.A.2

Sentido de hélice M		Sentido hélice P	
Longitud de onda (nm)	oscilador	Longitud de onda (nm)	oscilador
376	f= 0.237	411	f= 0.510
405	f= 0.215	-	-
451	f= 0.237	-	-

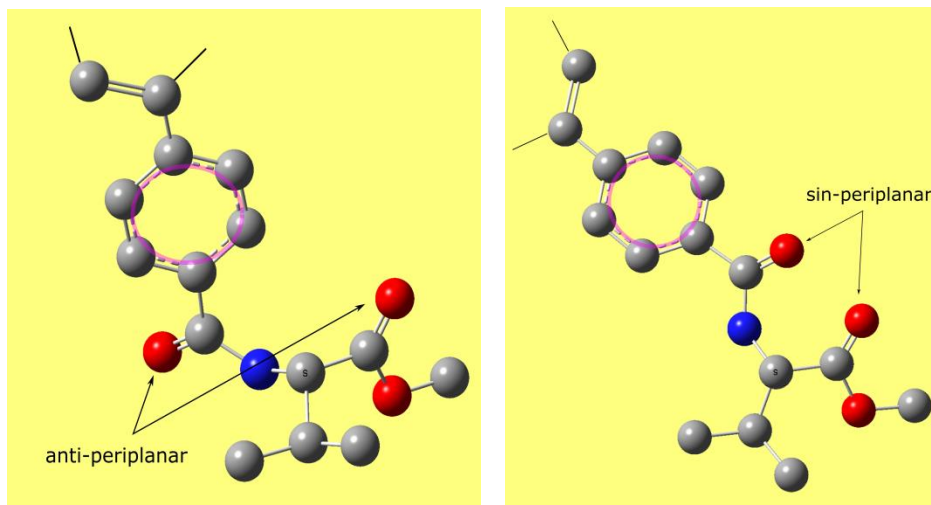


Figura 4.A-20 : el PPA en conformaciones anti-periplanar (izquierda) y sin-periplanar (derecha).

4.A.4.3. La influencia de la polaridad del disolvente sobre la compresión / estiramiento de la hélice interna en los PPA.

Es un hecho que los poli(fenilacetileno)s meta- sustituidos son estructuralmente menos dinámicos frente a la acción que ejercen los disolventes en cuanto a la polaridad con respecto a los mismos con la configuración para-.

Si la secuencia desde la cadena central es {(m-)fenilo → amino → carbonilo → resto del pendant}, lo normal es que presenten una estructura externa comprimida de forma 3/1 donde las tres agrupaciones de hélices externas rotan en el mismo sentido que la hélice central (cis-cisoidal), y otra expandida de relación 2/1, donde los dos grupos de hélices externas rotan en sentido contrario a la hélice central (cis-transoidal); en ambos, el sentido de giro de las hélices externas coinciden. La diferencia con el comportamiento de su análogo el polímero (para-) se encuentra en que las dos formas son comprimidas del tipo 3/1. En disolución ambas formas “**M**” y “**P**” se encuentran en equilibrio (1:1) ^[176].

Por el contrario, cuando la secuencia es (m-)fenilo → carbonilo → amino → resto del pendant, se forman en equilibrio dos estructuras bien definidas y ambas cis-transoidales. Las dos estructuras se diferencian tan solo en el grado de elongación de la cadena central, mientras que su homólogo (para-) sólo presenta una forma, que coincide con la más comprimida de las m-PPA.

En este capítulo, se va a utilizar este tipo de polímero para demostrar que la espectroscopía ROA es efectiva también cuando ocurre este tipo de comportamiento.

En disolución el equilibrio entre estas dos estructuras se ve afectado por la acción de la polaridad de los disolventes. Así, en disolvente polar, la proporción de la forma más estirada donde la conjugación es mayor (por estar menos deformada), se ve reducida e incluso puede llegar a desaparecer por lo que es la forma más comprimida (menos conjugada) la que incrementa su concentración.

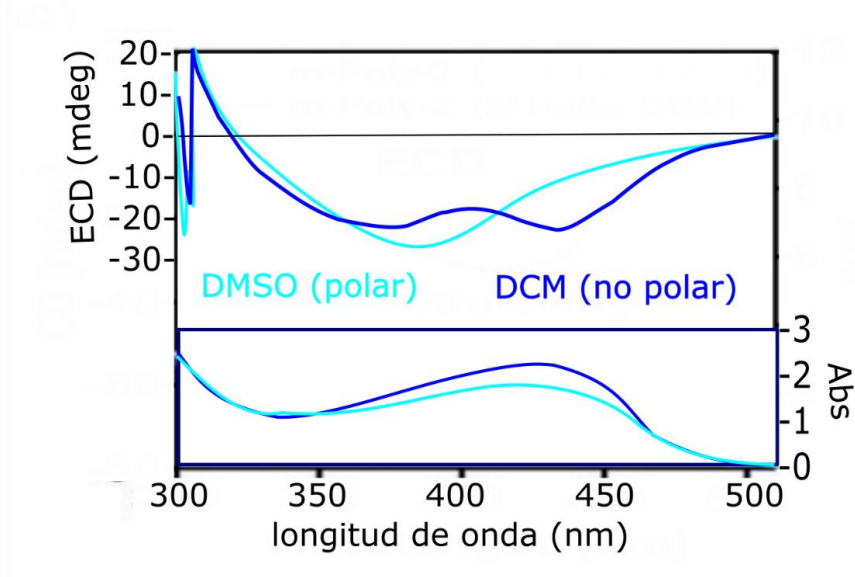


Figura 4.A-21: Espectros ECD y de absorción del polímero meta-PPA. En azul marino, se aprecian los dos efectos Cotton negativos en disolvente no polar, que indican un equilibrio entre las dos estructuras helicoidales “M”. Y en disolvente polar (más claro) se aprecia sólo uno que indica la existencia de una sola especie también sentido “M”.

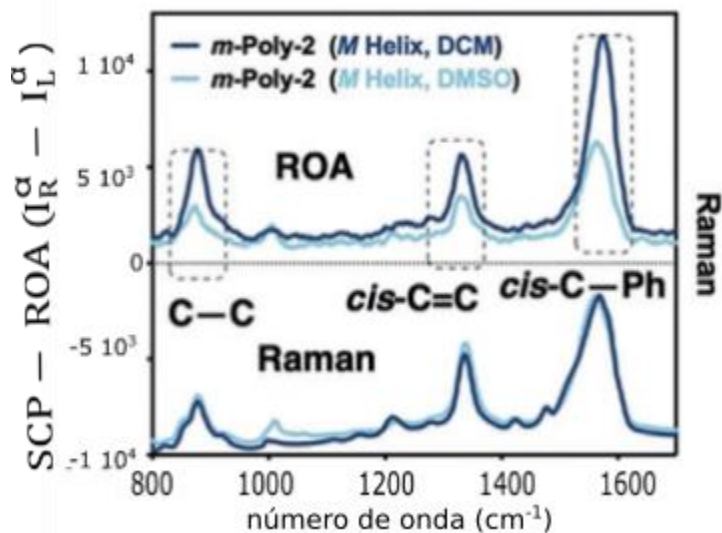


Figura 4.A-22: Los espectros ROA de los polímeros meta-PPA. En ellos y en ambos casos, por las condiciones NR todas las bandas son positivas señalando “M”

Para llevar a cabo este estudio, se elige el polímero poli (m-(S) etinilbenzamida de fenilglicinametiléster). (PGME)^[177] (m-poly2). Los polímeros tipo m-fenilacetilenos con la conexión benzamida son menos dinámicos que los correspondientes polímeros p-fenilacetilenos, en el sentido que la acción de la polaridad del medio no provoca la inversión de las hélices como en el caso anterior, sino un cambio en el estiramiento-compresión de la hélice central poliélica.

En un medio no polar como el DCM el polímero m-(S) PPA-PGME (m-poly2) presenta un equilibrio de dos hélices cis-transoidales bien definidas, donde una es más estirada que la otra, pero ambas con la misma orientación (**M** en este caso) (figura 4.A-23 y figura 4.A-24). Así se muestra en el estudio ECD (figura 4.A-21), donde se aprecian dos efectos Cotton negativos en la región correspondiente a la estructura poliélica, a 442 nm y 365 nm respectivamente que señalan la coexistencia de ambas estructuras.

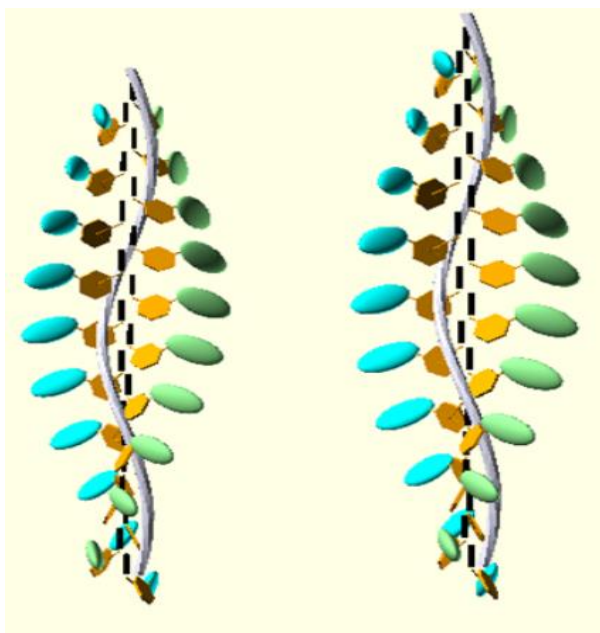


Figura 4.A-23: Las dos estructuras cis-transoidales de la forma meta-PPA-PGMA correspondientes a un medio no polar (**DCM**). A la izquierda más comprimida y a la derecha más estirada. Ambas muestran dos hélices externas tipo “**P**” y la cadena central poliélica se torsiona según orientación “**M**”. Es decir, son idénticas salvo en el estiramiento.

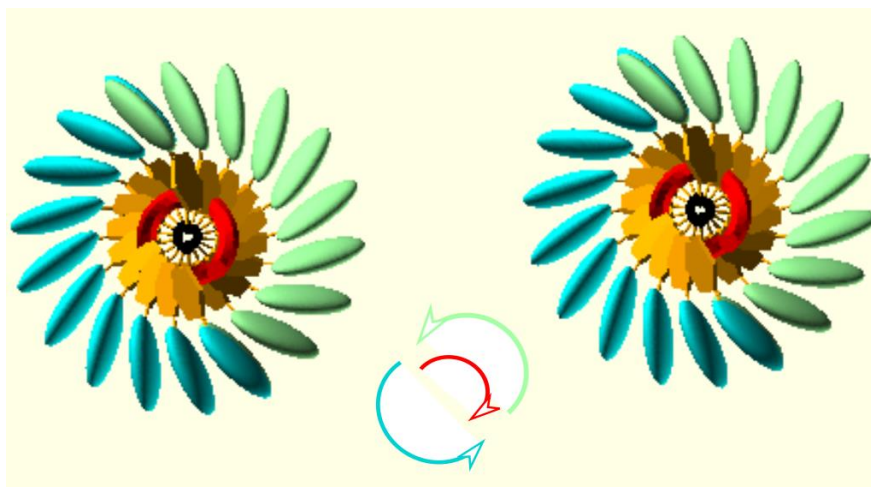


Figura 4.A-24: Representación de las estructuras de los mismos polímeros: la estructura más comprimida y la más estirada vistos axialmente. Al perder la perspectiva lineal, ambos son idénticos a la vista, no pudiéndose observar diferencia alguna. En rojo, para hacer mejor observable la torsión helicoidal de la cadena central "M" desde el punto de vista superior.

Cuando se somete a un disolvente polar como el DMSO sólo se obtiene un efecto Cotton negativo a 380 nm (figura 4.A-21), que corresponde a una estructura también de orientación **M**, pero la más comprimida y cis-transoide (figura 4.A-23, izquierda y figura 4.A-24, izq), lo que indica que el medio polar en estas sustancias hace que se rompa el equilibrio a favor de la estructura más comprimida a longitudes de onda más cortas que la forma estirada.

Una de las ventajas de las espectroscopias Raman y Raman quiral (ROA), tal como ocurre en el caso del polímero para-, es que están dominadas principalmente por las bandas correspondientes las vibraciones de tensión de los enlaces C-C del esqueleto central. Así, la banda a 1580 cm^{-1} se asigna al *stretching* del carbono de la estructura cis-C-Ph (cadena central con el carbono del fenilo), la banda a 1370 cm^{-1} se asigna al *stretching* de los carbonos C=C de la estructura central cis-, la banda a 1000 cm^{-1} se asigna a la deformación del enlace C-H de la estructura cis- y la banda a 900 cm^{-1} que se le asigna al *stretching* de los C-C (unión de los monómeros).

En las condiciones de NR que se dan en este caso, las bandas del espectro ROA que sólo marca diferencia entre los distintos sentidos de la

hélice central, al ser estos iguales, por tanto en disolvente polar como en no polar prácticamente ofrecerá idénticos resultados (figura 4.A-22). En este caso, para este polímero, todas las bandas son positivas (NR) e identifica el sentido de la hélice como del tipo “M” (sentido antihorario), que concuerdan con los obtenidos por ECD.

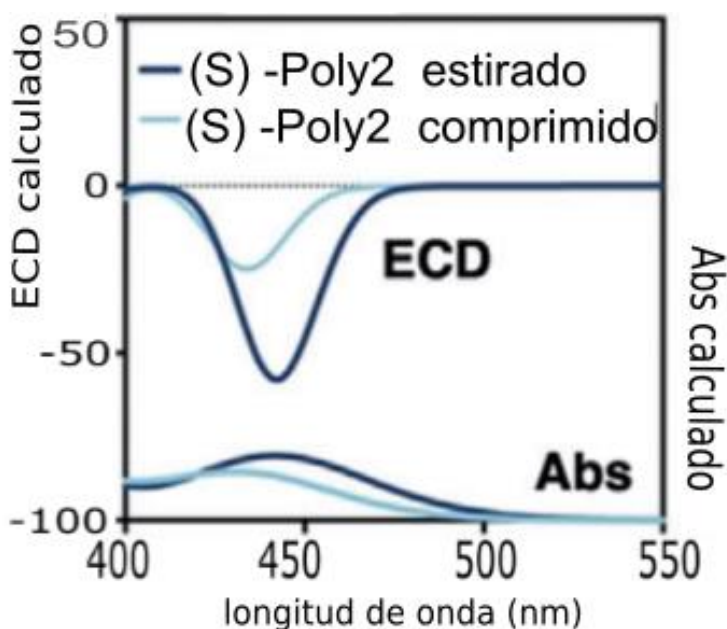


Figura 4.A-25. Espectros ECD y Absorción calculados para el polímero denominado **m-poly2** en sus formas comprimidas y estiradas.

Los cálculos realizados para los estudios teóricos sobre un oligómero de 10 unidades de monómeros construido siguiendo sentido “M” para la hélice central, tanto el TD-DFT (figura 4.A-25) como el espectro ROA (figura 4.A-26) corroboran los resultados experimentales (figura 4.A-21 y figura 4.A-22) y por tratarse de estructuras cis-transoidales, el sentido de giro de las dos hélices exteriores toman el sentido “P”.

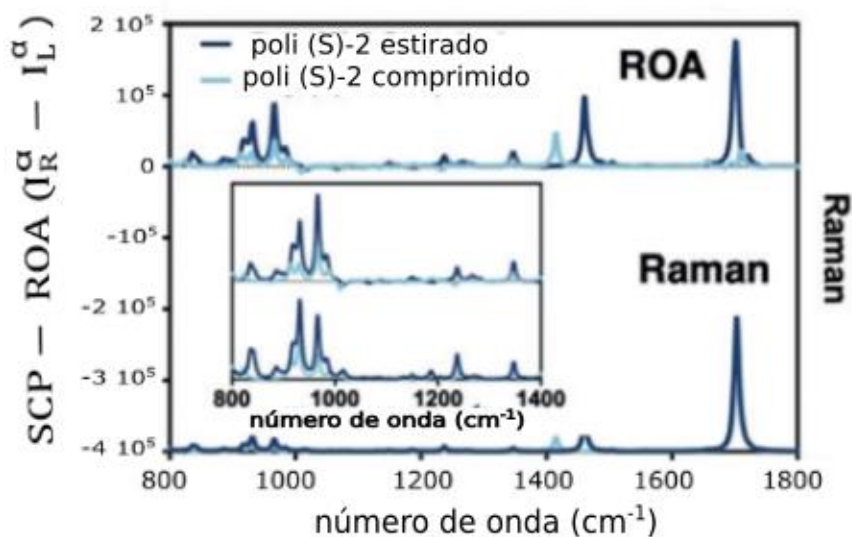


Figura 4.A-26. Espectros ROA y Raman calculados para el polímero denominado **m-poly2** en sus formas comprimida y estirada.

Cuando el polímero se encuentra en tanto medio no polar (DCM) como cuando se encuentra en estado sólido, las pruebas señalan que están presentes las dos estructuras (comprimida y estirada), y que ambas coexisten de forma separada sin mezclarse. La forma más comprimida presenta un ángulo diedro de 40° y un paso de hélice de 3.6 nm, mientras que la forma estirada lo hace con ángulo de 35° y paso de hélice de 5.3 nm, como corresponde a la misma estructura pero lógicamente más estirada.

4.A.4.4. Efecto COTTON debido a la rotación ω_3

Para el estudio de esta parte se hará uso del polímero Poli(p-S) fenilbenzamida de fenilglicinametiléster) (p-poly2) que posee una estructura similar al polímero p-poly1, al presentar las hélices externas formando dos agrupaciones y la hélice interna con giro opuesto a ellos.

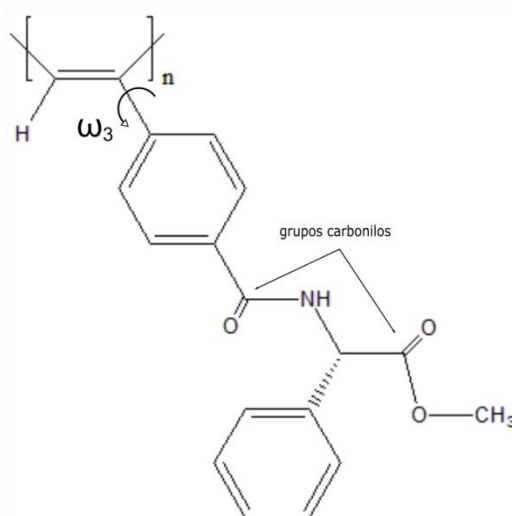


Figura 4.A-27. Poli-p-(S) fenilbenzamida de fenilglicinametiléster (PGME) (**p-poly2**) objeto de este estudio. La rotación ω_3 se ve afectado por la disposición anti-periplanar (como en la figura) o sin-periplanar de la posición de los grupos carbonilos.

Algunos polifenilacetilenos muestran un ECD más complicado que lo visto hasta ahora. Estos adoptan una estructura de tal manera que en ECD presentan tres bandas con signos alternos en lugar de dos.

Como ya se ha visto anteriormente, el primer efecto Cotton, es decir, la banda de mayor longitud de onda o menor energía de excitación es la que se asigna a la cadena poliénica, y por consiguiente es la que se encarga de señalar el sentido de giro de la hélice interna. Ocasionalmente una tercera banda aparece a longitudes de onda mayores que se justifica por la rotación del enlace ω_3 (figura 4.A-27)^[62]. En estos casos esa banda no está asignada a

la cadena poliénica, y por lo tanto no se puede utilizar para asignar sentido de giro a la misma, y si lo hiciera, el resultado sería erróneo.

Para solucionar el problema lo primero que hay que hacer es identificar cual de las bandas es la correspondiente al primer efecto Cotton asignado a la cadena central del polímero. En los casos vistos anteriormente el primer efecto Cotton se asigna a la primera banda, pero en este caso, se debe asignar a la segunda banda ECD. Esta asignación suele ser fácil en muchos casos, puesto que cuando esto ocurre, la banda correspondiente a ω_3 presenta en ECD intensidad bastante menor que segunda banda.

Como una posible solución a esta cuestión, en este apartado se probar la fiabilidad de los espectroscopía ROA para estos casos especiales.

El polímero elegido se diferencia del p-poly1 en que cambia el radical isopropilo (Val) por un fenilo (PGME) unido al carbono asimétrico (S) del pendant, y ambos con estructura cis-transoidal [63]. Su comportamiento frente a la polaridad del medio también muestra coincidencias: en medio apolar (DCM) se induce en el pendant una posición anti-periplanar que obliga a la estructura poliénica a adoptar la forma **M** y por consiguiente los dos grupos de hélices externas giran en sentido **P**. Por el contrario, en medio polar (DMSO) se pasa a una configuración sin-periplanar que induce a la cadena poliénica a cambiar el sentido de giro de la hélice central a **P** y, por ende a **M** en las hélices externas.

Por el contrario, cuando se observa con más detalle el espectro ECD del p-poly2 en medio polar de (DMSO), se vislumbra la banda extra correspondiente a la rotación de ω_3 a 460 nm (figura 4.A-28) que no aparece cuando se encuentra en medios poco polares.

La espectroscopía ROA con estas condiciones se muestra inequívoca, de tal manera que cuando las bandas son todas positivas (figura 4.A-29) la orientación del giro de la estructura central es **M** y, cuando todas las bandas son negativas entonces es **P**. Se puede observar que en este caso, las bandas ROA tienen signo opuesto al del segundo efecto Cotton en ECD por ser este el que está relacionado con la cadena poliénica.

El efecto ω_3 que supone una banda extra en ECD, en ROA también tiene su incidencia. Se puede observar que el espectro ROA para medio poco

polar (DCM) no presenta problemas de intensidades, pero no sucede lo mismo cuando el medio es polar (DMSO).

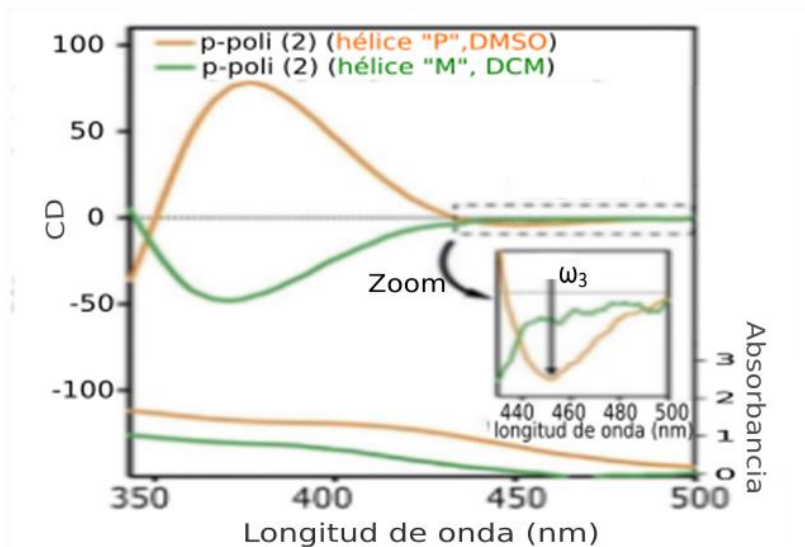


Figura 4.A-28. Los espectros ECD y Abs del poli(p-S)PPA-PGME) en medio polar en naranja y no polar en verde.

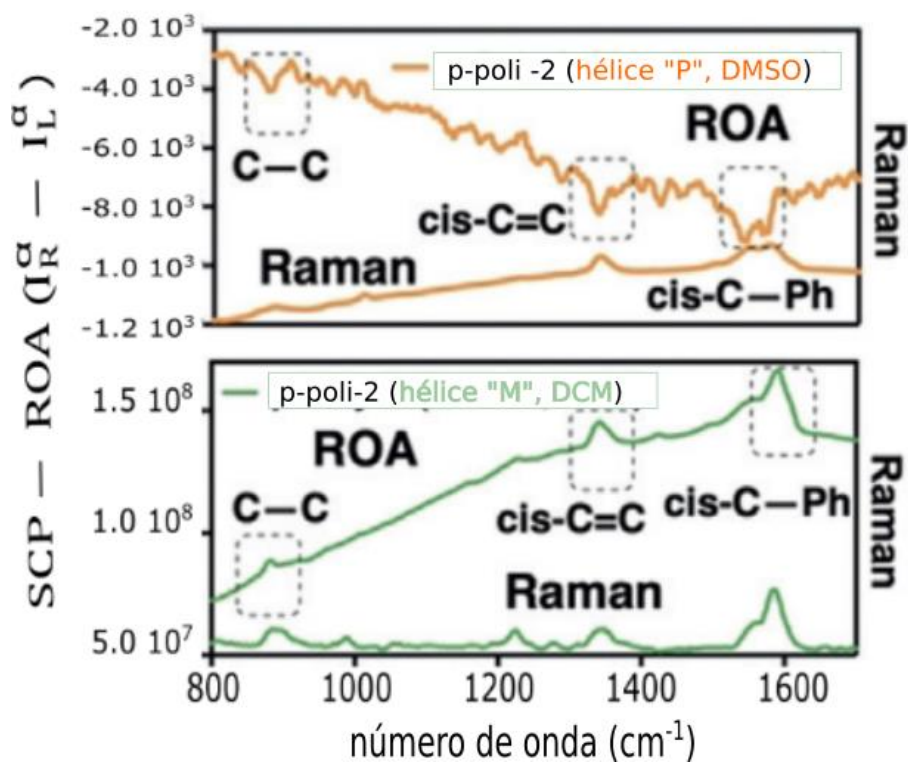


Figura 4A-29. Espectros ROA y Raman del poli(p-(S)PPA-PGME)s en medio polar en naranja y no polar en verde.

En este caso, la aparición del efecto ω_3 , hace que las intensidades de las bandas ROA se reduzcan de forma significativa, aunque manteniendo el signo que identifica a la orientación de la hélice.

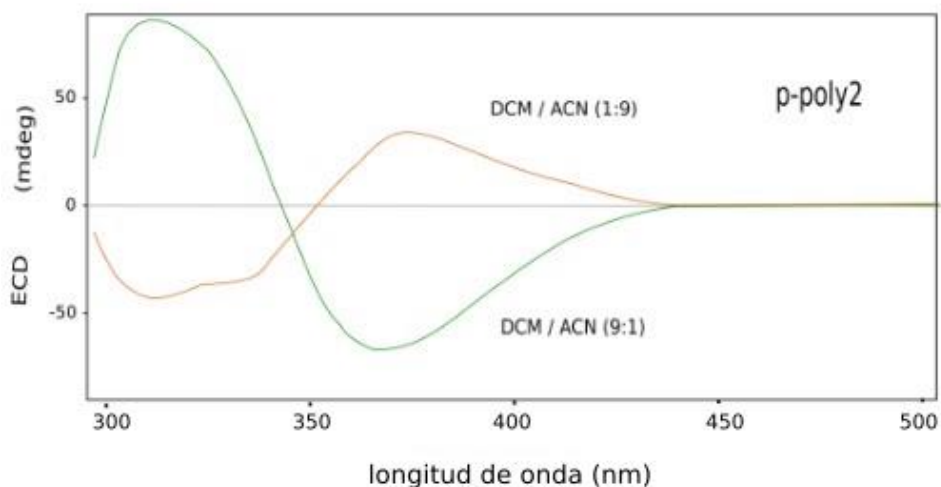


Figura 4A-30. En verde el espectro ECD del p-poly2 en medio poco polar. En naranja las bandas ECD del p-poly2 en medio polar pero más moderado que en DMSO.

Cuando el polímero se encuentra en un medio poco polar no aparece el efecto ω_3 e incluso, cuando el medio cambia a polar se advierte el cambio de la banda que indica inversión de la hélice pero sin la aparición de la banda extra (figura 4.A-30). Es cuando el medio aumenta la intensidad de su carácter polar cuando, además de la inversión de la hélice, aparece el efecto ω_3 .

Este comportamiento no depende del enantiómero (R o S). Ambos reaccionan de forma similar ante el medio polar (DMSO), si bien, el enantiómero (R) muestra algo más de señal ω_3 que el (S) con menos intensidad del segundo efecto Cotton. Debido a la diferencia de incidencia que las configuraciones sin-periplanar y anti-periplanar tienen sobre cada enantiómero (figura 4.A-31).

En los espectros ROA en medio polar (DMSO) (figura 4.A-32) sobre los dos enantiómeros (R y S) se obtienen señales perfectamente simétricas, lo

que confirma que las bandas aunque de poca intensidad por el efecto negativo que produce la rotación ω_3 , se pueden utilizar con garantías para diferenciar e identificar a los sentidos de las hélices internas.

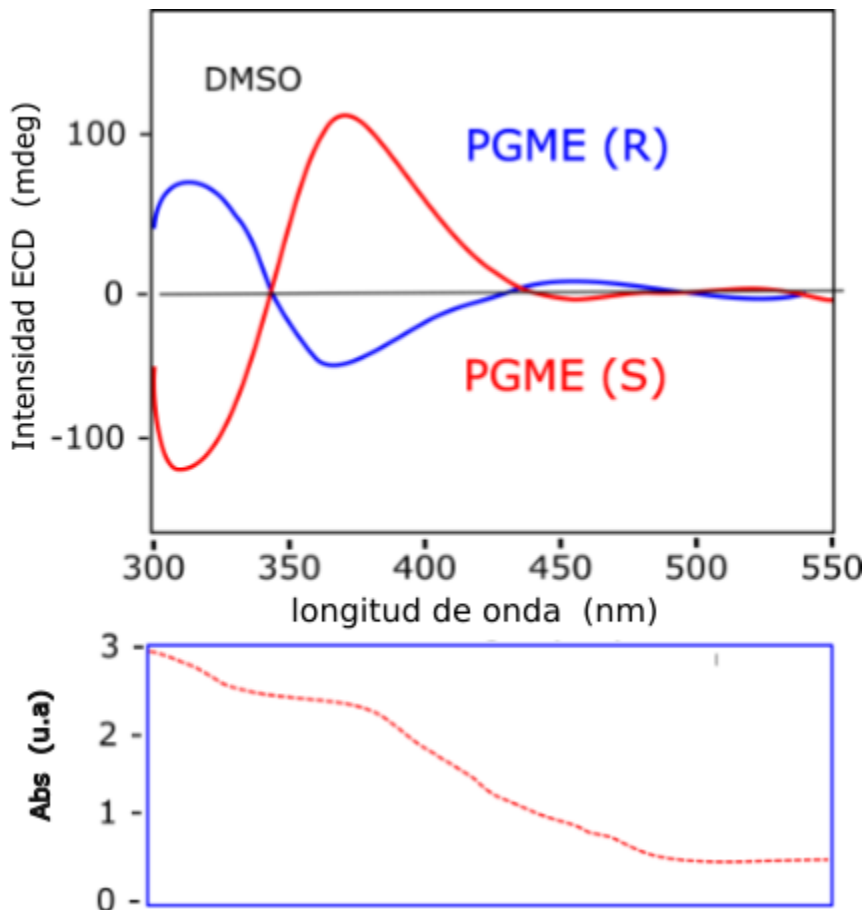


Figura 4.A-31: ECD y Abs de los dos enantiómeros S y R del polímero p-PPA PGME en medio polar. La presencia del signo (-) en el S y (+) en el R correspondiente la banda situada a 450 nm se justifica asignando su origen al giro ω_3 , que es ajeno a la cadena poliénica y por consiguiente no se puede vincular con el sentido de giro de la hélice central.

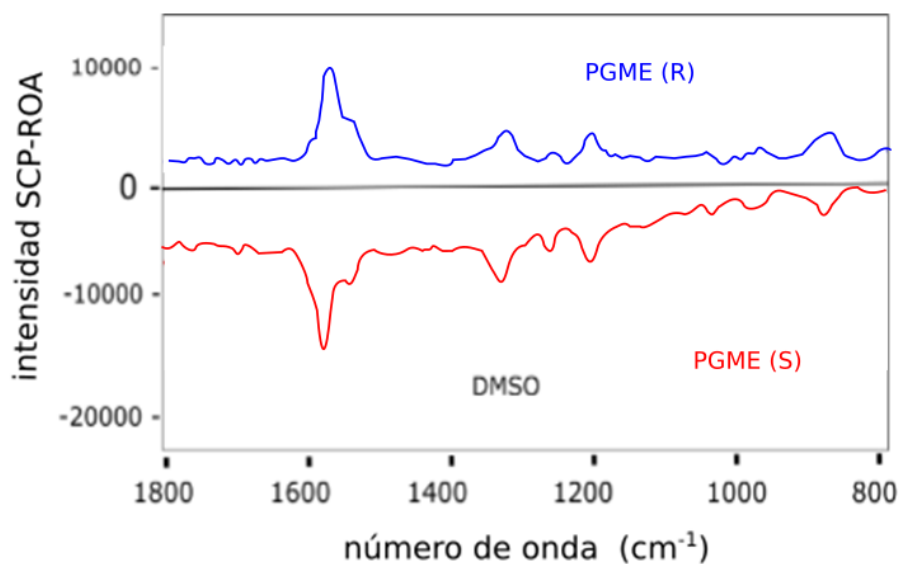


Figura 4A-32: los espectros SCP-ROA de los dos enantiómeros en DMSO. Cuando ocurre que la influencia debido a ω_3 es significativa, los espectros SCP-ROA son siempre mucho menos intensos que cuando esto no ocurre.

Los datos obtenidos experimentalmente se corroboran con los obtenidos calculados para este polímero (construido con 10 monómeros), tanto para ECD (TD-DFT) como para ROA tal como se aprecian en la figura 4.A-33 y figura 4A-34. En ECD calculado el primer efecto Cotton sale positivo para el **P** y negativo para el **M**, y por supuesto no aparece el efecto ω_3 .

En la figura 4A-33 aparecen juntos los espectros ECD experimentales (líneas continuas) en medio DMSO y DCM y los calculados (líneas discontinuas) para estructuras construidas con 10 unidades con **M** y **P**. El calculado para la conformación sin-periplanar (**P**) no tiene en cuenta el cambio en el diedro del enlace ω_3 que produce un medio polar, por este motivo la banda correspondiente al salto electrónico Homo-Lumo se observa con signo positivo.

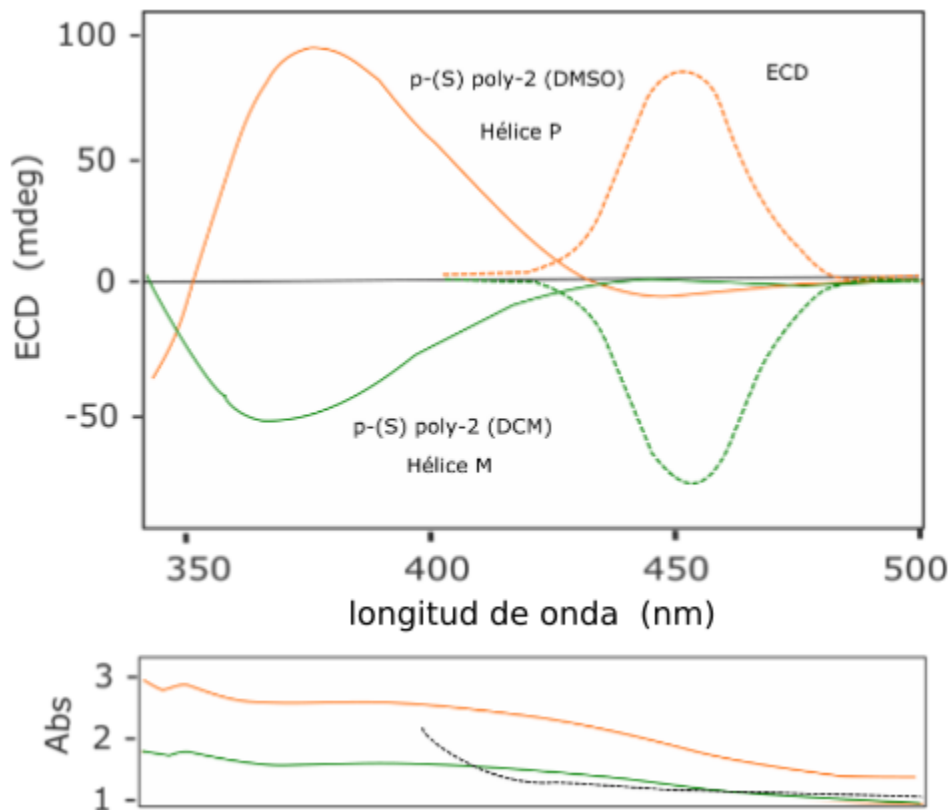


Figura 4.A-33: Espectros ECD y UV-vis para el poli- (S)-fenilbenzamida de fenil glicina metiléster de (PGME). En naranja en medio polar (DMSO) y en verde en medio no polar (DCM). En punteado los calculados.

En la figura 4.A-34 se representan los espectros experimentales ROA del polímero y los calculados para un oligómero construido con 10 unidades con torsiones, según hélices **M** y **P**. El espectro ROA calculado para la configuración **M** muestra todas las bandas positivas al igual que en el experimental. Por otro lado, en el espectro ROA calculado para la configuración **P**, se observan todas las bandas con signo negativo, al igual que en el espectro experimental, con la diferencia que en el calculado no se contempla el efecto ω_3 y sí en el experimental con la disminución de la intensidad.

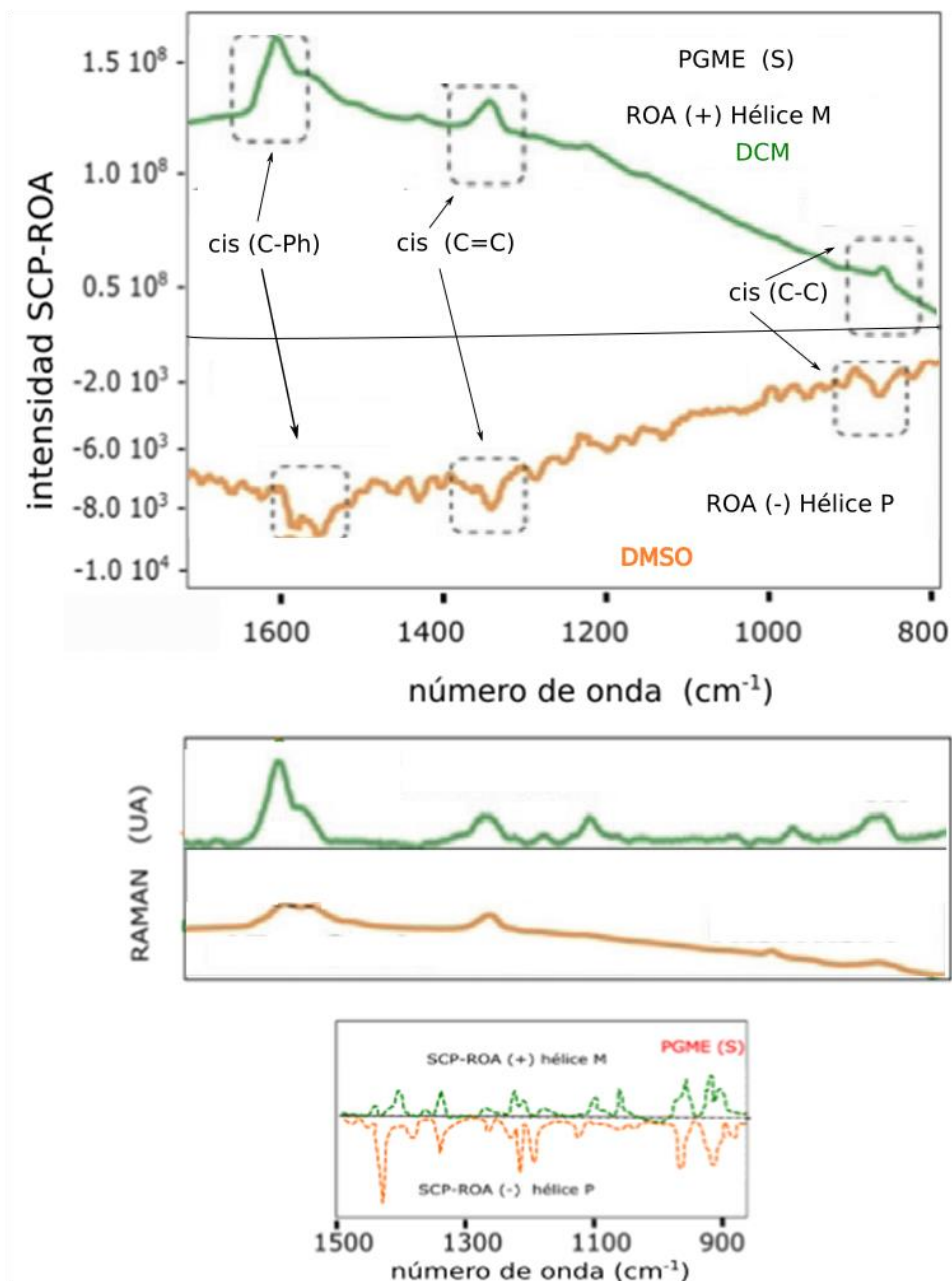


Figura 4.A-34: Estudio SCP-ROA (arriba) y Raman (centro). Se puede apreciar como la configuración sin-periplanar en medio polar de los grupos carbonilos en este polímero origina bandas negativas apuntando a hélice central "P", son mucho menos intensas que en medio no polar (verde) cuando la configuración es anti-periplanar. Este hecho se justifica por el cambio en el diedro asignado a ω_3 . En punteado los calculados.

Este tipo de polímero tiene un doble comportamiento, por una parte, el carácter dador del medio va a actuar sobre la disposición "trans-" o "cis-" del grupo amino dentro del grupo anilida, de forma que cuando el medio es no dador como el caso del CHCl_3 o mezclas donde predomine este carácter, la disposición será "trans-" (figura 4.A-37, A y B). Por el contrario cuando el carácter del medio sea de predominio dador, entonces la disposición del grupo amino en la anilida toma la forma "cis-" (figura 4.A-37, C y D)

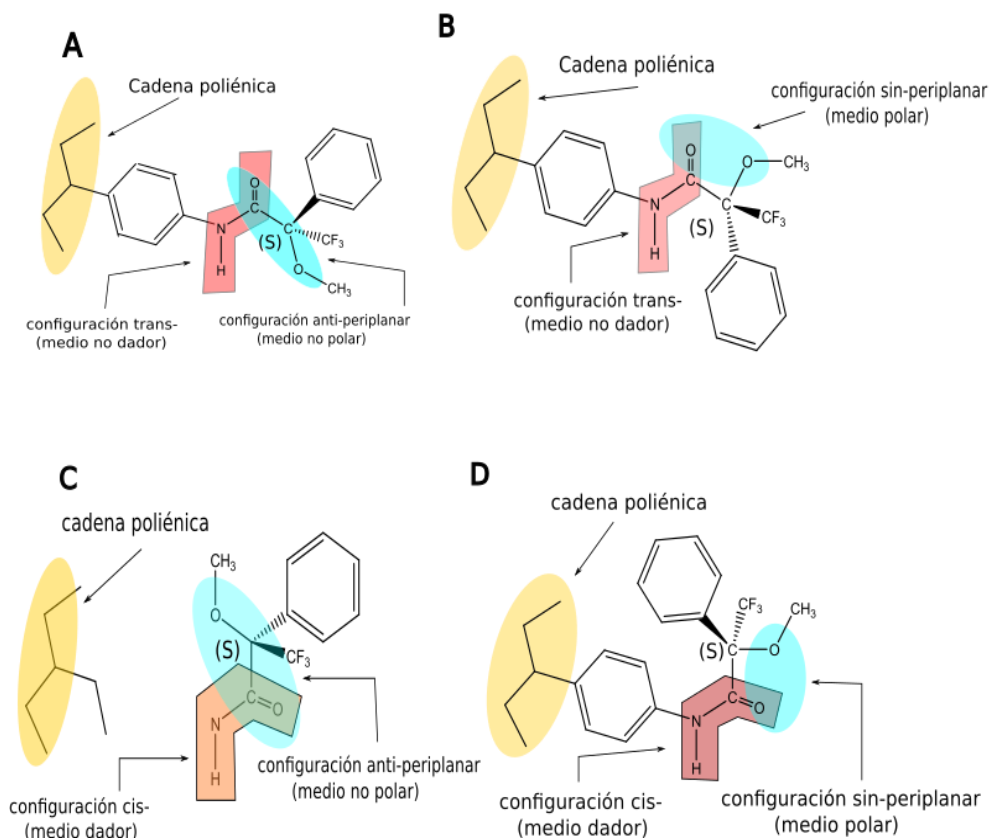


Figura 4.A-37. Las cuatro diferentes configuraciones de este polímero que puede presentar según el medio en el que se encuentre sea dador / no dador y polar / no polar.

Hay que recordar que el enlace entre un grupo amino y otro carbonilo como es el caso de las amidas o anilidas, poseen un orden entre 1 y 2, por lo que el giro no estará tan permitido como en un enlace sencillo, por ello serán posibles las formas “cis-” (figura 4.A-37,C y D) y “trans-” (figura 4.A-37,A y B) .

Por su parte el carácter polar o no polar del medio actúa como en casos anteriores en forzar una disposición sin-periplanar (figura 4.A-37,B y D) o anti-periplanar (figura 4.A-37,A y C) entre los átomos de oxígeno del

grupo carbonilo y del grupo metoxi, lo que en este tipo de para-PPA supone la inversión de la hélice poliénica interna.

En el caso de que se trate de un medio no dador y no polar, se opta por utilizar el CHCl_3 que cumple los dos requisitos. El carácter no dador provoca que el equilibrio entre las disposiciones cis- y trans- del grupo anilida se decante hacia la forma trans-.

Cuando ocurre esto, las interacciones entre los grupos anilidas de los monómeros contiguos fuerzan a la hélice central poliénica a decantarse por una disposición cis-cisoidal ($\omega_1 < 90^\circ$) de la cadena central (figura 4.A-38, A y B), por lo que la estructura polimérica será más comprimida, y los diferentes monómeros que lo forman se ordenarán según tres conjuntos, cada uno de los cuales tomarán forma helicoidal que además coincidirá con el sentido de giro de la cadena central.

Como el CHCl_3 además es no polar, la disposición los oxígenos (carbonilo y metoxi) será anti-periplanar y ello provoca que tanto la hélice central como las tres agrupaciones de hélices externas sean del tipo M.(figura 4.A-38, B)

Para conseguir un medio no dador pero a su vez polar, se mezclan en proporción 4:1 CHCl_3 y DMSO. El DMSO es polar y a su vez es dador, pero ocurre que, en la proporción 4:1 prima el carácter no dador del conjunto y tendrá carácter polar debido al DMSO. En estas condiciones el carácter no dador desplazará el equilibrio hacia la forma cis-cisodial al igual que el caso anterior, pero cambiará el sentido de las hélices a la forma predominantemente "P" atribuido al cambio de las disposiciones de anti-periplanar a sin-periplanar de los oxígenos.

El estudio ECD así lo demuestra, tomando como indicador el signo de la banda a mayor longitud de onda (380 nm) (figura 4.A-39, izquierda).

Es estudio mediante SCP-ROA también sirve como indicador puesto que para bandas en ECD (+) los SCP-ROA son (-) y viceversa (figura 4.A-40)

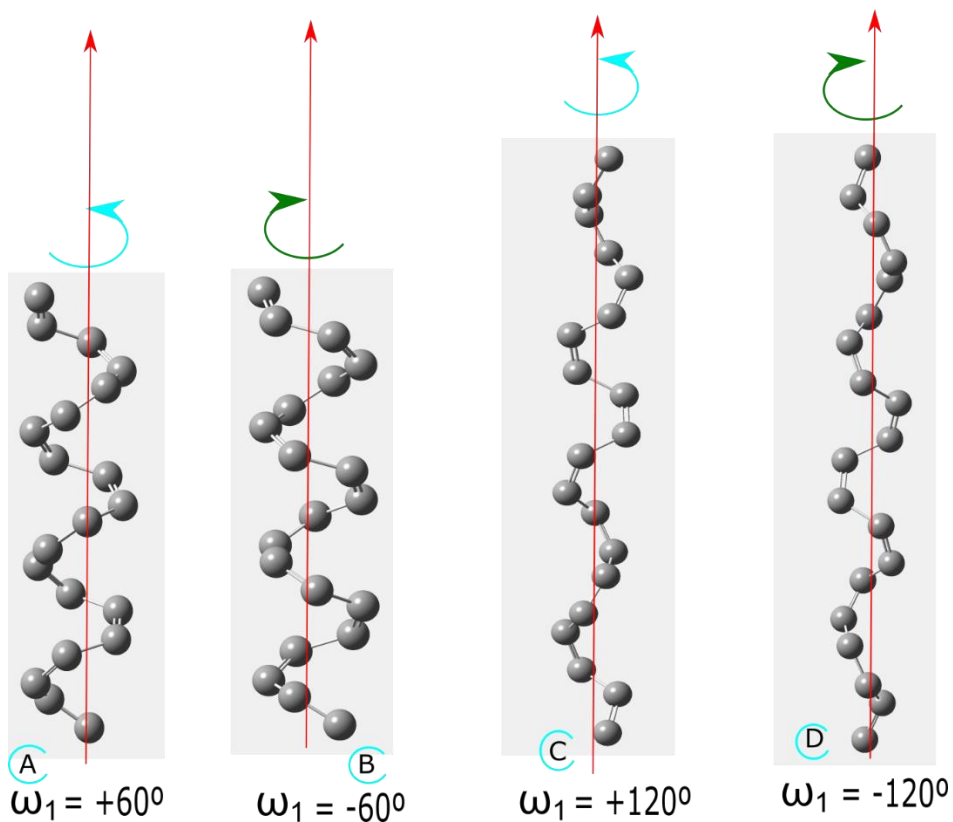


Figura 4.A-38: Las diferentes disposiciones de los carbonos en la hélice central según el diedro del enlace ω_1 con ángulos de 60 y 120 por ejemplo. **A** y **B** son cis-cisoidal por ser $\omega_1 < 90^\circ$ (**A** muestra hélice de tipo "P" y **B** muestra hélice tipo "M").

C y **D** son cis-transoidal por ser $\omega_1 > 90^\circ$ (**C** muestra hélice tipo "P" y **D** muestra hélice tipo "M").

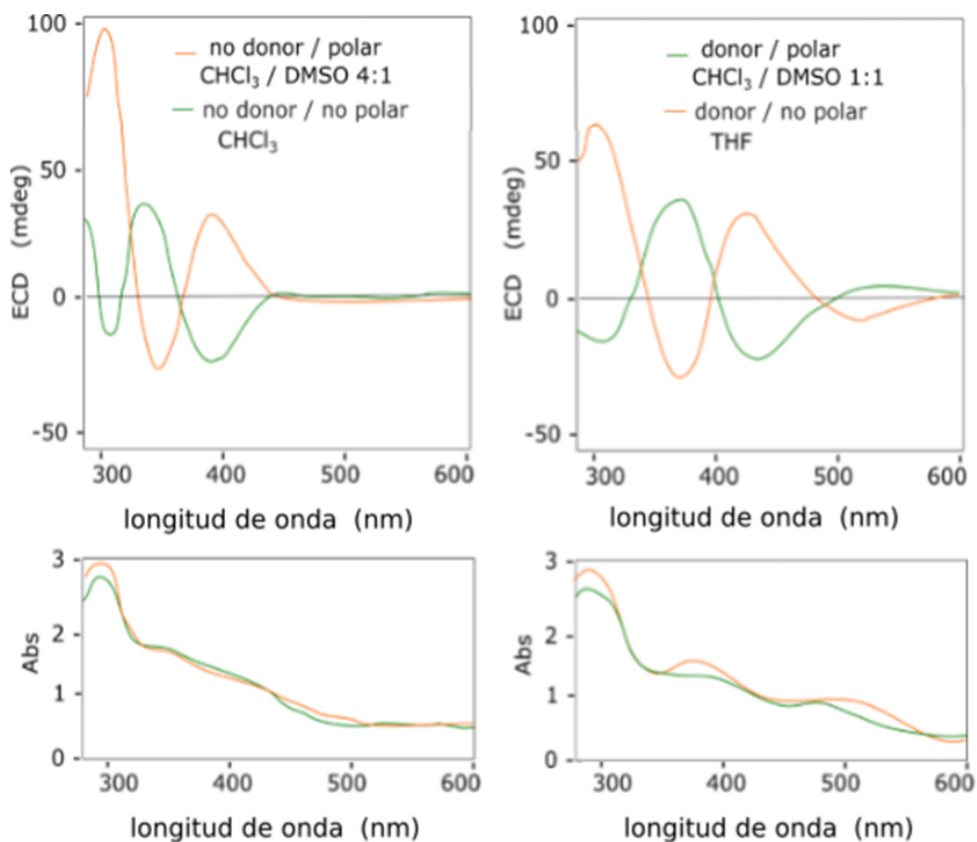


Figura 4.A-39: En la figura superior izquierda, cuando el disolvente es no dador / no polar, el ECD presenta el primer efecto Cotton negativo (verde) indicando que se trata de una hélice tipo "M". Cuando el disolvente cambia su carácter a polar se invierte la hélice pasando a sentido "P".

Cuando el carácter pasa a dador (figura superior derecha), tanto para polar o no polar aparece en ambos casos la banda extra asignada a ω_3 que dificulta la asignación de giro a la hélice siendo las bandas a 450 nm las que se utilizar para identificación del sentido de la hélice.

Cuando se quiere estudiar la respuesta del polímero en un medio dador, se utiliza el tetrahidrofurano (THF) por ser dador y no polar. En este caso la disposición del grupo amino en la anilida toma como forma mayoritaria la **cis-** por lo que la cadena central será cis-transoidal, originando una estructura helicoidal más estirada que la anterior (figura A-38: C y D), y los diferentes monómeros, debido a la interacción entre los colindantes, se ordenan según grupos de dos y los sentidos de las hélices interior y exteriores son ahora de sentidos opuestos.

En este caso en el espectro ECD aparece la banda correspondiente al diedro ω_3 (figura 4.A-39, derecha), lo que resulta un efecto adverso para el estudio SCP-ROA. Esta fuerte incidencia provoca que éste se vea muy afectado por la aparición de esta banda. Cuando ocurre esto, a la disminución de las intensidades de las bandas ROA, hay que añadir la ausencia de la banda ω_1 correspondiente a las uniones para formar la cadena central, por lo que no tiene sentido la utilización de esta técnica en este caso en concreto, entendiéndose, que no se puede utilizar para interpretar el diedro ω_1 si éste no aparece en él. Prueba de ello es que el espectro SCP-ROA es positivo, cuando debería ser todo lo contrario. Este problema es solucionable simplemente buscando un disolvente diferente con características (dador / polar) similares.

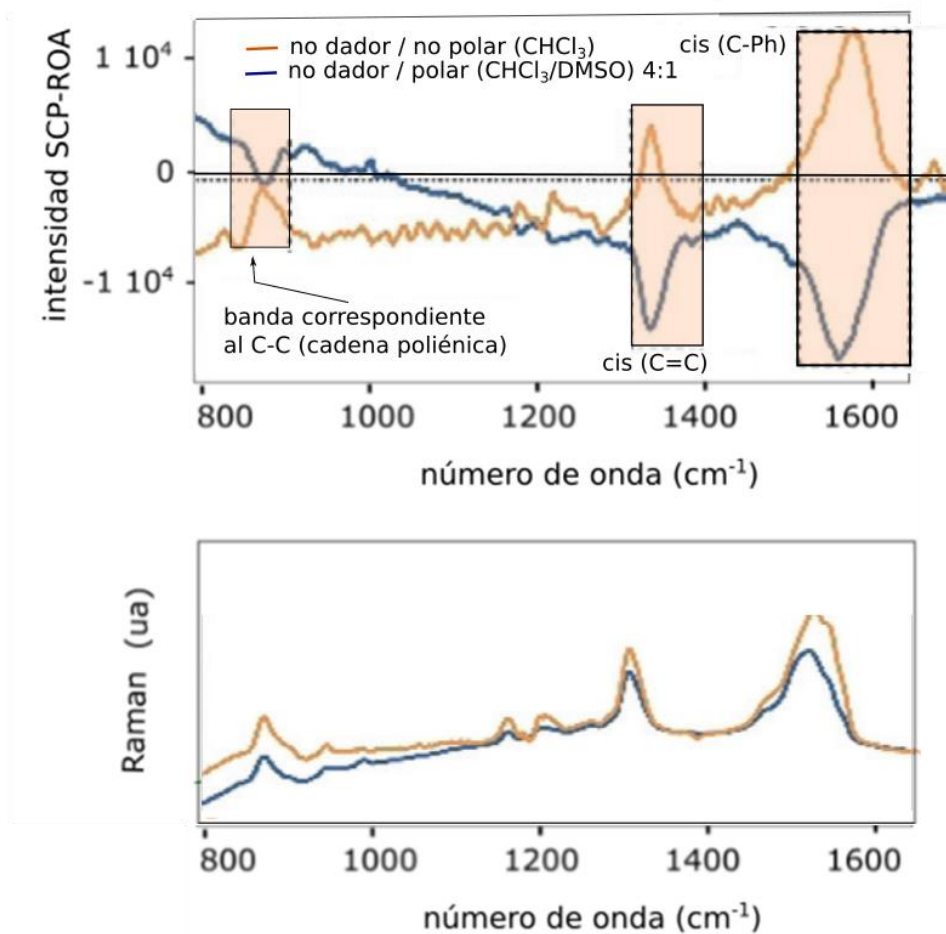


Figura 4A-40: Espectro SCP-ROA para disolventes con características no dador que aún siendo de carácter débil, el signo de las bandas corresponde con lo aparecido en los estudios ECD.

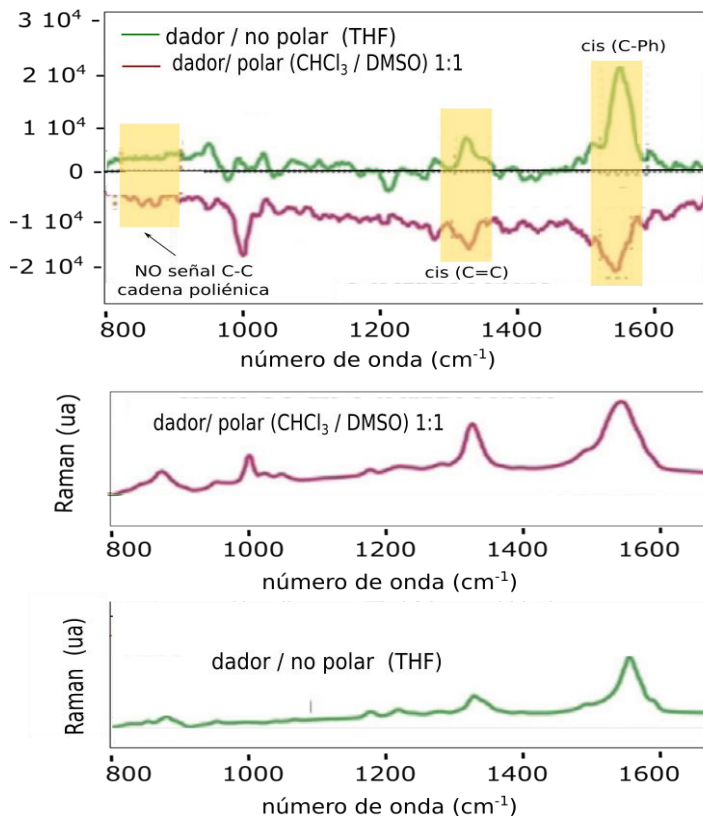


Figura 4.A-41: Espectros ROA para medio dador, donde se aprecia la desaparición de la banda correspondiente a ω_1 por el efecto que produce la banda asignada al efecto Cotton asignado a ω_3 .

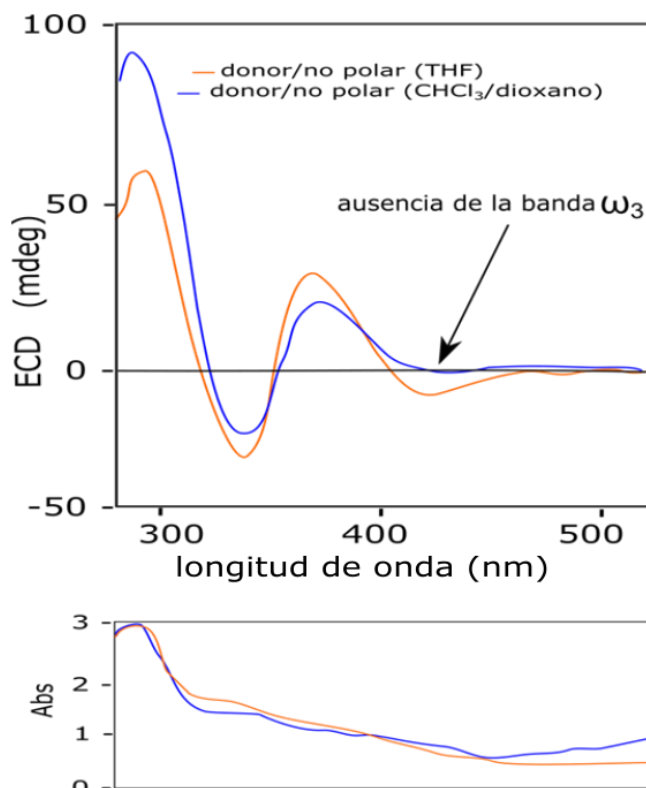


Figura 4A-42: Se muestran los espectros ECD correspondientes a un medio dador/no polar con THF y con CHCl₃ / dioxano 1:1 que tienen características similares por las condiciones que aportan.

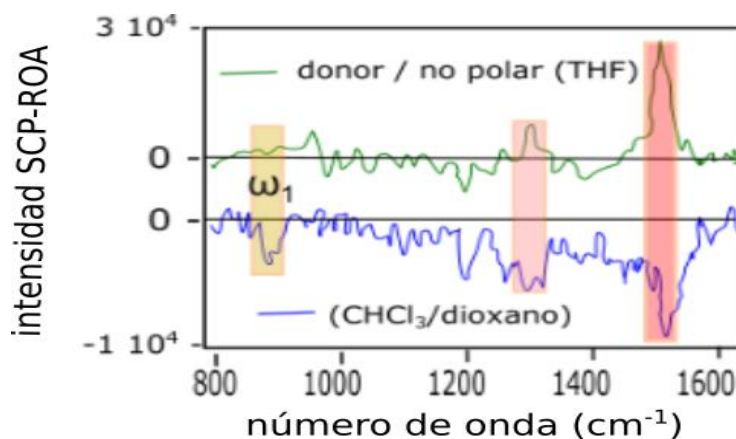


Figura A4-43: Pero sin embargo con la mezcla CHCl₃ / dioxano se elimina el problema de la desaparición de la banda correspondiente a ω_1 en el ROA (abajo) y la banda asignada a ω_3 en el ECD

Para el estudio del comportamiento en un medio dador se utiliza la mezcla CHCl_3 y DMSO en proporción 1:1 pues si bien el cloroformo es no dador, si lo es el dimetilsulfóxido (DMSO) que además es polar y en esta proporción cumple los requisitos.

En este otro caso también aparece la banda asignada a ω_3 con idénticos problemas con el estudio ROA, aunque al igual que en el caso anterior se trata de señales muy débiles y con la ausencia de la banda correspondiente a ω_1 .

En este estudio también se han buscado alternativas con otras mezclas de disolventes a diferentes proporciones, que cumplan los requisitos y que eliminen la no deseada banda asignada a ω_3 para este tipo de polímero, de modo que se pueda solventar el problema que supone la no aparición de la banda ω_1 por la excesiva contribución que produce el efecto Cotton correspondiente a ω_3 .

La mezcla CHCl_3 / dioxano (como ejemplo) y en proporción 1:1 es no polar, puesto que ninguno de sus componentes lo son y es dador por serlo el dioxano. Esta mezcla propone condiciones semejantes al THF pero las medidas ECD muestran la desaparición de la banda ω_3 eliminando los problemas antes mencionados tanto en los estudios ECD como en ROA (figura 4.A-41).

En la figura 4.A-41, al desaparecer el efecto Cotton asignado a la banda ω_3 , la banda correspondiente al primer efecto Cotton es positiva en ECD (azul) y negativa en SCP-ROA indicando que el sentido helicoidal de la cadena central es **P** cis-transoidal.

En la tabla 4.A.3 se presentan valores del carácter dador de un disolvente (según Gutmann) y sus índices de polaridad para los disolventes de uso más frecuente en la presente tesis.

Tabla 4.A.3

Disolvente	Carácter dador. (Kcal mol ⁻¹)	Índice de polaridad
Hexano	0	0.1
Diclorometano (DCM)	1	3,1
Cloroformo	4	4.1
Dioxano	14.8	4.8
Acetona	17	5.1
Acetonitrilo (ACN)	14.1	5.8
Metanol	19	5.1
Dimetil sulfóxido DMSO	29.8	7.2
Tetrahidrofurano THF	4.0	20
Agua	18	10.2

Tabla 4.A.3. Características de los disolventes más utilizados en esta tesis

4.A.5 Conclusiones.

4.A.5.1 Influencia de la polaridad del medio

La polaridad del medio actúa sobre las posiciones relativas de los carbonilos en el polímero, de forma que según sea esta, se posicionaran de forma anti-periplanar o sin-periplanar (figura 4.A-19) y esto hace que las hélices exteriores tomen un sentido de giro concreto obligando a la hélice interna poliénica a tomar el sentido contrario de giro. Cuando la configuración es mayormente sin-periplanar se llega a una hélice interior en “P”, y cuando es al contrario en “M”.

Mientras que el estudio mediante DSC y AFM solo aportan información sobre la estructura externa del polímero, los espectros **ECD** y **ROA** informan sobre la orientación de la hélice interior, que es donde se encuentra la cadena con dobles enlaces conjugados ricos en electrones π , los cuales son los que se ven más afectados por la torsión en uno u otro sentido.

Concretamente por las características ya expuestas de NR que se dan en estos polímeros, las bandas ROA por sí solo, serían suficiente para que de forma inequívoca señalen el sentido de las hélices internas. En esta tesis se ha demostrado que cuando en el espectro ROA todas sus bandas figuran positivas, la hélice interna se orienta con giro en sentido antihorario “M” y por el contrario, cuando todas sus bandas se orientan en sentido horario será tipo “P”. (tomando el sentido descendente)

En esta tesis se ha aprovechado esta circunstancia para demostrar que se puede utilizar esta técnica para observar los cambios que se producen en estos polímeros con la variación de las características del medio; así pues para el p-poly1 cuando se encuentra en medio polar las bandas **ROA** son negativas, lo que indica “P” y en medio no polar son positivas, lo que indica “M”. En este caso por estar formado por monómeros con el carbono asimétrico en “S”.

Por otra parte, los cálculos DFT (B3LYP/3:21G) para ROA/Raman y TD-DFT para ECD/Abs para las estructuras “M” y “P” con los valores de ω_1

($\sim 155^\circ$), ω_3 ($\sim 50^\circ$) y ω_4 ($\sim 80^\circ$) y optimizados primero, se ajustan bastante bien con los experimentales.

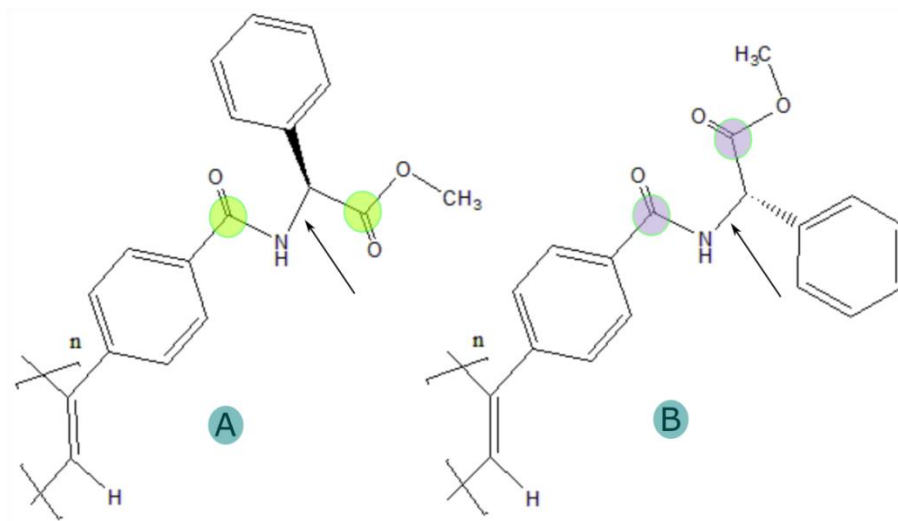


Figura 4.A-44: representan las estructuras con posición de los carbonilos (verde) anti-periplanar del polímero poli (S) p-fenilacetileno (A) y con posición de los carbonilos sin-periplanar (violeta) del polímero poli (S) p-fenilacetileno (B). Las flechas señalan el enlace que gira debido a la polaridad del disolvente. La polaridad del medio se encarga de disponer a los carbonilos de los pendants “ap o sp” y estas posiciones deciden el sentido de las hélices externas y por consiguiente la interna.

4.A.5.2. Influencia de la polaridad del medio sobre la compresión / estiramiento de la cadena poliélica central.

Los PPA's con conexión benzamida en su versión meta- son menos activos frente a la polaridad del medio, puesto que la polaridad del medio no es capaz de invertir la hélice tal como hacía con los homólogos p-PPA.

Hasta ahora, la polaridad del medio afecta a los para-PPA's actuando sobre la disposición de los grupos carbonilos de los pendants variando la disposición sin-periplanar / anti-periplanar. En los meta-PPA's como el m-poly2 no es así por ser menos dinámicos y la polaridad actúa sobre el ángulo ω_1 responsable del grado de torsión y por consiguiente del alargamiento del polímero.

En el espectro ROA, salvo por la intensidad de la señal, ambos son idénticos. Esto demuestra que la espectroscopia ROA con todas las bandas positivas señala a los dos polímeros como de cadena central con torsión tipo “M”.

4.A.5.3. Influencia de la banda en ECD correspondiente a ω_3

Cuando aparece una banda extra a mayores longitudes de onda en el espectro ECD, es cuando la espectroscopia ROA resulta más útil; en este sentido, que en el espectro ECD previamente hay que comprobar que no pertenece a transiciones electrónicas de la cadena central para así dar protagonismo a la segunda banda que es la primera correspondiente a la cadena central.

En este polímero la disposición de la cadena central poliénica es cis-transoide por tener ω_1 un valor absoluto mayor de 90° . En el caso del enantiómero (S), cuando se encuentra en un medio no polar (DCM) la conformación de la hélice es “M” debida a la posición anti-periplanar (figura 4.A-34, A) de los grupos carbonilos de los pendants, mientras que en un medio polar (DMSO) la conformación de la hélice central es “P” generado por la disposición sin-periplanar (figura 4.A-34, B) de los grupos carbonilos. Esta última conformación en la estructura del pendant forzada por la acción del un medio altamente polar (DMSO) obliga al giro del enlace cis-C-fenilo de la cadena central (ω_3) originando la banda en ECD y su incidencia en el ROA motivo del estudio.

Si bien la existencia de esa banda extra en ECD puede suponer un problema, cuando se utiliza esta técnica para asignar sentido de giro a la hélice central, no lo es cuando se utiliza la técnica ROA para este mismo propósito; puesto que se ha demostrado que es inequívoca. Aunque hay que tener en cuenta que también se ven afectados los espectros obtenidos en SCP-ROA, todo hace indicar que la influencia del giro ω_3 influye bastante en que las señales obtenidas sean mucho menos intensas en medio muy polar, pero no afecta en lo más importante que en este caso es el signo de las bandas y su relación con la asignación del sentido de giro.

4.A.5.4. Influencia del carácter POLAR/NO POLAR combinado con el DADOR/NO DADOR.

Los efectos que producen el carácter dador / no dador y polar / no polar de los disolventes sobre este polímero en concreto (Poli (S) N-para-feniletinil de α -fenil α -metoxi α -trifluormetilacetamida) demuestran que cada uno afecta a una parte concreta de la molécula. El carácter dador sobre el ángulo diedro H-N-C=O que cuando las posiciones del H y O se encuentran en trans- obliga a la cadena poliénica a adoptar una conformación más comprimida con tres agrupaciones de hélices exteriores del mismo sentido que la interior (figura 4.A-44, A y B), que por otra parte es la más frecuente en PPA's con conexión anilida. Por el contrario, cuando lo hacen en cis- da lugar a estructuras más estiradas con dos agrupaciones de hélices exteriores que se orientan contrariamente a la hélice interna (figura 4.A-44, C y D).

Por otra parte el carácter polar actúa sobre el ángulo diedro O=C-C-O que puede presentar posición sin-periplanar (sp) o anti-periplanar (ap) y se encarga de dirigir el sentido de las hélices externas, y por consiguiente la interna, pudiéndola cambiar de forma reversible.

En nuestro caso, y para este polímero (figura A-44. centro) se han podido obtener con las condiciones adecuadas de carácter dador y polar de mezclas de disolventes (tabla 4.A.3) las cuatro posibles configuraciones (figura A-44, A y B, C y D).

En el caso de disolvente no dador, los espectros obtenidos tanto en ECD como en ROA explican perfectamente el sentido de la hélice interna independientemente del carácter polar; es decir, una banda positiva en ECD coincide con bandas negativas en ROA (por ser *near resonance*) y viceversa.

El problema aparece cuando el medio es dador, en este caso, en el espectro ECD aparece una banda extra que se asigna a la rotación ω_3 , pero más intensa que en el apartado anterior, debiendo identificarla como no apta para asignar el sentido de la hélice, siendo la siguiente en mayor energía la que se debe tenerse en cuenta. El espectro ROA que en el apartado anterior resolvía este problema, en este caso no lo hace puesto que cuando ocurre esto, la señal ROA que ya era mucho más débil, no presenta la banda correspondiente a ω_1 que es la que se asigna al sentido de la hélice interna.

Este problema se puede corregir eligiendo otros disolventes con características similares. En nuestro caso cambiando el THF por cloroformo/dioxano (1:1) se consigue eliminar la banda correspondiente a ω_3 en ECD y además la aparición de la banda correspondiente a ω_1 en el espectro ROA, por lo que las bandas de uno y otro explican perfectamente el sentido de las hélices.

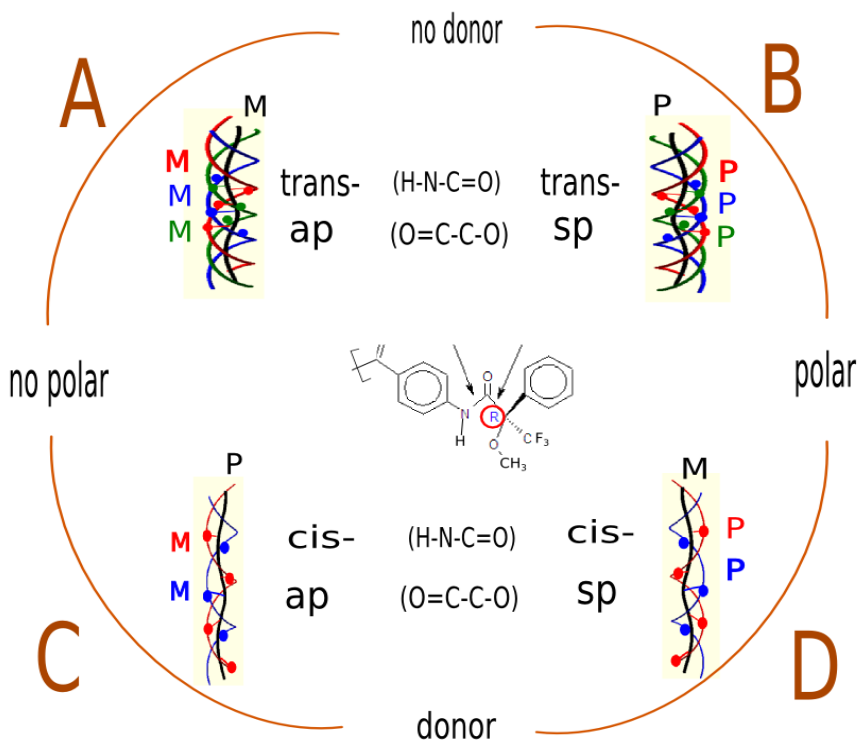


Figura A-44. Esquema general del comportamiento del polímero frente a la acción de disolventes dador (arriba) - no dador (abajo) conjuntamente con polar (derecha) – no polar (izquierda) (tabla 3). Los caracteres A, B, C y D describen las 4 combinaciones dando lugar a las estructuras que se muestran en el interior de los sectores circulares. En la parte central las flechas señalan los dihedros del polímero involucrados.

REFERENCIAS

- [117] Freire, F; Quiñoá E; Riguera, R. “*Chiral nanostructure in polymers under different deposition conditions observed using atomic force microscopy of monolayers: poly (phenylacetylene) s as a case study*”. *Chemical Communications*, **2017**, vol. 53, no 3, p. 481-492.
- [118] Freire, Felix; Quiñoá, Emilio; Riguera, Ricardo. “*Supramolecular Assemblies from Poly (phenylacetylene) s*”. *Chemical Reviews*, **2016**, vol. 116, no 3, p. 1242-1271..
- [119] Yashima, Eiji, et al. “*Supramolecular helical systems: helical assemblies of small molecules, foldamers, and polymers with chiral amplification and their functions*”. *Chemical reviews*, **2016**, vol. 116, no 22, p. 13752-13990
- [120] Yashima, Eiji, et al. “*Helical polymers: synthesis, structures, and functions*”. *Chemical reviews*, **2009**, vol. 109, no 11, p. 6102-6211.
- [121] Liu, Jianzhao; Lam, Jacky WY; Tang, Ben Zhong. “*Acetylenic polymers: syntheses, structures, and functions*”. *Chemical reviews*, **2009**, vol. 109, no 11, p. 5799-5867.
- [122] Li, A. D. Q. *Molecular Self-Assembly: Advances and Applications*; CRC Press; Boca Raton, FL, **2013**.
- [123] Loh, X. J., Scherman, O. A. “*Polymeric and Self Assembled Hydrogels: from fundamental understanding to applications*”; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK., **2013**
- [124] Harada, A. “*Supramolecular Polymer Chemistry*”; Wiley-VCH; Weinheim, Germany, **2012**
- [125] Hadjichristidis, N., Hirao, A.; Tezuka, Y., Prez, F. D. “*Complex Macromolecular Architectures*”; John Wiley & Sons (asia): Singapore, **2011**
- [126] Hao, J. “*Self-Assembled Structures: Properties and Applications in Solution and on Surfaces*”; CRC Press: Boca Raton, FL. **2010**
- [127] Geckeler, K. E., Nishide, H. “*Advanced Nanomaterials*”; Wiley- WCH: Weinheim, Germany, **2010**. Vol 1 & 2.
- [128] Ozin, G. A., Arsenault, A. C., Cadernatiri, L. *Nanochemistry: “A Chemical Approach to Nanomaterials”*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, **2010**.
- [129] Lee, Y. S.: “*Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach*”. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ. **2008**.

- [130] Rotello, V. M.;Thayumanavan, S. “*Molecular Recognition and Polymers*”. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2008**.
- [131] Kickelbick, G., *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
- [132] R. Rodríguez, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, “*Architecture of chiral poly (phenylacetylene)s: from compressed/highly dynamic to stretched/quasi-static helices*” *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9620–9628.
- [133] S.Leiras, F. Freire, J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera, “*Controlled modulation of the helical sense and the elongation of poly (phenylacetylene) s by polar and donor effects*”. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 2735–2743.
- [134] C. I. Simionescu, V. Percec, S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci.” Polymerization of acetylenic derivatives. XXX. Isomers of polyphenylacetylene”*. *Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 2497–2509
- [135] K.Nagai, K. Sakajiri, K. Maeda, K. Okoshi, T. Sato, E. Yashima, “*Hierarchical amplification of macromolecular helicity in a lyotropic liquid crystalline charged poly (phenylacetylene) by nonracemic dopants in water and its helical structure*”. *Macromolecules* **2006**, 39, 5371–5380
- [136] M.Morimoto, K. Tamura, K. Nagai, E. Yashima, “*Chirality sensing of chiral pyrrolidines and piperazines with a liquid crystalline dynamic helical poly (phenylacetylene) bearing ethyl phosphonate pendant groups*”. *Journal of Polymer Science Part A:* **2010**, 48, 1383–1390
- [137] T. Fukushima, H. Kimura, K. Tsuchihara, “*Color and chiroptical control of poly (phenylacetylene) films with chiral hydroxyl group*” *Macromolecules* **2009**, 42, 8619–8626.
- [138] K. Okoshi, T. Kajitani, K. Nagai, E. Yashima, “*Uniaxial orientation of a rodlike helical poly (phenylacetylene) in an electric field*”. *Macromolecules*, **2007**, vol. 41, no 1, p. 258-261.
- [139] Y. Mawatari, M. Tabata, T. Sone, K. Ito, Y. Sadahiro, “*Origin of color of π -conjugated columnar polymers. 1. Poly (p-3-methylbutoxy) phenylacetylene prepared using a [Rh (norbornadiene) Cl] 2 catalyst*”. *Macromolecules*, **2001**, vol. 34, no 11, p. 3776-3782.
- [140] A. Motoshige, Y. Mawatari, R. Motoshige, Y. Yoshida, M. Tabata, “*Contracted helix to stretched helix Rearrangement of an aromatic polyacetylene prepared in n-hexane with [Rh (norbornadiene) Cl] 2-triethylamine catalyst*”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2013**, vol. 51, no 24, p. 5177-5183.
- [141] R. Motoshige, Y. Mawatari, A. Motoshige, Y. Yoshida, T. Sasaki, H. Yoshimizu, T. Suzuki, Y. Tsujita, M. Tabata, “*Mutual conversion between stretched and contracted helices accompanied by a drastic change in color and spatial*

structure of poly (phenylacetylene) prepared with a [Rh (nbd) Cl] 2-amine catalyst” J. Polym. Sci. Part A **2014**, 52, 752–759.

[142] V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, M. Wagner, M. Obata, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, “Helical dendronized polyphenylacetylenes” J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 5257–15264.

[143] V. Percec, M. Peterca, J. G. Rudick, E. Aqad, M. R. Imam, P. A. Heiney, “Self-assembling phenylpropyl ether dendronized helical polyphenylacetylenes”. *Chemistry—A European Journal*, **2007**, vol. 13, no 34, p. 9572-9581.

[144] V. Percec, E. Aqad, M. Peterca, J. G. Rudick, L. Lemon, J. C. Ronda, B. B. De, P. A. Heiney, E. W. Meijer, “Steric communication of chiral information observed in dendronized polyacetylenes”. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, vol. 128, no 50, p. 16365-16372..

[145] V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, E. Aqad, M. R. Imam, P. A. Heiney, “Synthesis, structural, and retrostructural analysis of helical dendronized poly (1-naphthylacetylene)s” J. Polym. Sci. Part A **2007**, 45, 4974–4987

[146] S. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, “Two-dimensional surface chirality control by solvent-induced helicity inversion of a helical polyacetylene on graphite” J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 5650–5651

[147] S. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, “Two-dimensional hierarchical self-assembly of one-handed helical polymers on graphite”. *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, vol. 45, no 8, p. 1245-1248.

[148] T. Nishimura, K. Takatani, S. Sakurai, K. Maeda, E. Yashima, “A helical array of pendant fullerenes on an optically active polyphenylacetylene”. *Angewandte Chemie*, **2002**, vol. 114, no 19, p. 3754-3756

[149] S. Sakurai, A. Ohira, Y. Suzuki, R. Fujito, T. Nishimura, M. Kunitake, E. Yashima, J. Polym. Sci. Part A **2009**, 47, 4621–4640

[150] K. Okoshi, S. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, “Control of main-chain stiffness of a helical poly (phenylacetylene) by switching on and off the intramolecular hydrogen bonding through macromolecular helicity inversion”. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2006**, vol. 45, no 48, p. 8173-8176.

[151] S. Sakurai, S. Ohsawa, N. Kanji, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, “Two-dimensional helix-bundle formation of a dynamic helical poly (phenylacetylene) with achiral pendant groups on graphite”. *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, vol. 46, no 40, p. 7605-7608

[152] S. Ohsawa, S. Sakurai, K. Nagai, M. Banno, K. Maeda, J. Kumaki, E. Yashima, “Hierarchical amplification of macromolecular helicity of dynamic helical poly (phenylacetylene) s composed of chiral and achiral phenylacetylenes in dilute

solution, liquid crystal, and two-dimensional crystal". *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, vol. 133, no 1, p. 108-114

[153] S. Ohsawa, S. Sakurai, K. Nagai, K. Maeda, J. Kumaki, E. Yashima, "Amplification of macromolecular helicity of dynamic helical poly (phenylacetylene)s bearing non-racemic alanine pendants in dilute solution, liquid crystal and two-dimensional crystal". *Polymer journal*, 2012, vol. 44, no 1, p. 42-50.

[154] R. Rodríguez, S. Arias, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, "The role of the secondary structure of helical poly (phenylacetylene)s in the formation of nanoparticles from polymer-metal complexes (HPMCs)". *Nanoscale* **2017**, 9, 17752–17757.

[155] Belén Nieto-Ortega, Rafael Rodríguez, Samara Medina, Emilio Quiñoá, Ricardo Riguera, Juan Casado, Félix Freire and J. Javier Rodríguez. "Sequential Induction of chirality in Helical Polymers: From the Stereocenter to the Achiral Solvent". *J. Phys.* **2018**, 9, 2266-2270.

[156] P. W. Atkins, L. D. Barron, "Rayleigh scattering of polarized photons by molecules". *Molecular Physics*. **1969**, 16, 453–466.

[157] L. D. Barron, A. D. Buckingham, "Rayleigh and Raman scattering from optically active molecules" *Molecular Physics*. **1971**, 20, 1111 – 1119.

[158] L. A. Nafie, "Vibrational Optical Activity, Principles and Applications", Wiley, Chichester, **2011**, pp. 133–137

[159] L. A. Nafie, *Chem. Phys.* **1996**, 205, 309–322.

[160] M. Vargék, T. B. Freedman, E. Lee, L. A. Nafie, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 359–364

[161] S. Lubér, J. Neugebauer, M. Reiher, *Chem. Phys.* **2010**, 132, 044113.

[162] L. A. Nafie, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 119, 39–55.

[163] G. Li, J. Kessler, J. Cheramy, T. Wu, M. R. Poopari, P. Bourč, Y. Xu, "Transfer and amplification of chirality within the ring of fire" observed in resonance Raman optical activity experiments". *Angewandte Chemie*, **2019**, vol. 131, no 46, p. 16647-16650..

[164] M. G. Lizio, V. Andrushchenko, S. J. Pike, A. D. Peters, G. F. S. Whitehead, I. J. Vitórica-Yrezábal, S. T. Mutter, J. Clayden, P. Bourč, E. W. Blanch, S. J. Webb, "Optically Active Vibrational Spectroscopy of α -Aminoisobutyric Acid Foldamers in Organic Solvents and Phospholipid Bilayers". *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 9399 – 9408.

[165] M. Alzubi, S. Arias, R. Rodríguez, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, "Chiral conflict as a method to create stimuli-responsive materials based on dynamic helical polymers". *Angewandte Chemie*, **2019**, vol. 131, no 38, p. 13499-13503

- [166] K. Cobos, E. Quiçoa, R. Riguera, F. Freire, “*Chiral-to-chiral communication in polymers: a unique approach to control both helical sense and chirality at the periphery*” *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12239–12246
- [167] S. Arias, F. Freire, M. Calderln, J. Bergueiro, “*Unexpected chiro-thermoreponsive behavior of helical poly (phenylacetylene) s bearing elastin-based side chains*”. *Angewandte Chemie*, **2017**, vol. 129, no 38, p. 11578-11583..
- [168] R. Rodríguez, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, “*Helical Colorimetric Sensors: Stimuli-Directed Colorimetric Interconversion of Helical Polymers Accompanied by a Tunable Self-Assembly Process*” *Small* **2019**, *15*, 1970070
- [169] S. Arias, M. Núñez-Martínez, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, “*A general route to chiral nanostructures from helical polymers: P/M switch via dynamic metal coordination*” *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 3740–3745
- [170] V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, P. A. Heiney, “*Nanomechanical function from self-organizable dendronized helical polyphenylacetylenes*”. *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, vol. 130, no 23, p. 7503-7508. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7503–7508.
- [171] V. Percec, M. Obata, J. G. Rudick, B. B. De, M. Glodde, T. K. Bera, S. N. Magonov, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, “*Synthesis, structural analysis, and visualization of poly (2-ethynyl-9-substituted carbazole) s and poly (3-ethynyl-9-substituted carbazole) s containing chiral and achiral minidendritic substituents*” *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 3509–3533
- [172] L. A. Nafie, *Chem. Phys.* **1996**, *205*, 309–322
- [173] M. Vargek, T. B. Freedman, E. Lee, L. A. Nafie, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 359–364
- [174] S. Lubber, J. Neugebauer, M. Reiher, “*Enhancement and de-enhancement effects in vibrational resonance Raman optical activity*” *Chem. Phys.* **2010**, *132*, 044113
- [175] L. A. Nafie, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *119*, 39–55.
- [176] Rafael Rodríguez, Emilio Quiñoá, Ricardo Reguera and Félix Freire. “*Architecture of Chiral Poly(Phenylacetylene)s: From Compressed / Highly Dynamic to Stretched / Quasi-Static Helices*” . *JACS.* **2016**, vol. 138, no 30, p. 9620-9628.
- [177] R. Rodríguez, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, “*Architecture of chiral poly (phenylacetylene) s: from compressed/highly dynamic to stretched/quasi-static hélices*” *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9620–9628

- [178] B. Fernández, R. Rodríguez, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, “*Decoding the ECD spectra of poly (phenylacetylene) s: structural significance*” ACS Omega **2019**, 4, 5233–5240.
- [179] M. Alzubi, S. Arias, E. Quiçosa, R. Riguera, F. Freire, “*Multipodal dynamic coordination involving cation– π interactions to control the structure of helical polymers*”. Chemical Communications. **2017**, 53, 8573–8576.
- [180] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, **1988**, 37, 785-789.
- [181] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, “*A long-range-corrected time-dependent density functional theory*” J. Chem. Phys, **2004**, 120, 8425-8433.
- [182] P.C. Hariharan, J.A. Pople Theor. Chim. Acta **1973**, 28, 213-222
- [183] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer J. “*Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+ G basis set for first-row elements, Li–F*” Journal of Computational Chemistry. **1983**, 4, 294-301.
- [184] A.P. Scott, L. Radom J. “*Reported energies include zero-point energy corrections scaled by 0.9806*” Phys. Chem. **1996**, 100, 16502-16513.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

4.B. TWISTACENOS

4.B.1. Introducción.

En este apartado aplicaremos la espectroscópica ROA a moléculas aisladas que no poseen centros estereogénicos, pero sí dotadas de quiralidad por poseer a lo largo de su eje longitudinal una torsión que le produce estructura helicoidal.

Los acenos son moléculas orgánicas formadas a base de unidades de bencenos condensados linealmente. En la actualidad despiertan interés por las propiedades semiconductoras que presentan y por tanto por sus potenciales aplicaciones en transistores orgánicos de efecto de campo OFET^[185] o LEDs de base orgánica^[186] de forma que se presentan como interesantes sustitutos de estos dispositivos basados en el silicio.

Conforme se van añadiendo anillos bencénicos, más difícil resulta su síntesis por la alta inestabilidad que presentan, de forma que, a partir de 5 unidades ya resulta muy complicada su síntesis, debido sobre todo a que el salto entre los estados HOMO y LUMO se hace cada vez más pequeño. En la actualidad se han podido sintetizar hasta el de 12 unidades en condiciones muy extremas^[187].

Los más pequeños representantes son el naftaleno y el antraceno, que pueden ser obtenidos a partir de derivados del petróleo o de carbones fósiles, mientras que a partir del tetraceno ya deben ser sintetizados artificialmente. La forma más efectiva de mejorar la estabilidad y la solubilidad en los disolventes más comunes es mediante la adición de sustituyentes al esqueleto acénico. Además, si los sustituyentes perimetrales tienen suficiente tamaño, se consigue romper la planicidad de estas moléculas distorsionando las nubes electrónicas de los electrones π variando la aromaticidad.

Dos formas posibles para deformar la planicidad de un aceno son la curvatura lineal, por aproximación de sus extremos (bending), y la torsión helicoidal sobre el eje longitudinal de la molécula (twisting)^[188]. La principal diferencia se halla en que, en el primer caso, la separación entre los orbitales "p" que forman los orbitales π será diferente por una cara que por

la otra del plano acénico, y dependerá además de la posición del anillo en el aceno; mientras que cuando son sometidas a torsión (twisting) las distancias entre los orbitales “p” son más parecidas por ambas caras y más homogéneas a lo largo del aceno. Tanto en el primer caso como en el segundo la deformación de la estructura plana del aceno modula la aromaticidad de la molécula y modifica la deslocalización de los electrones π . En el primer caso, el salto energético desde el estado HOMO al LUMO difícilmente varía con el grado de flexión, puesto que ambos crecen prácticamente en la misma extensión, pero en el caso del twisting el nivel energético HOMO será algo superior al HOMO sin torsión y el LUMO algo más bajo que el correspondiente sin torsión, lo que hace que la diferencia entre estos estados electrónicos (gap HOMO-LUMO) se reduzca y que la banda de absorción de menor energía se desplace hacia mayores longitudes de onda.

Mientras que los acenos, cuando no están sustituidos son más sensibles a la foto-oxidación y foto-dimerización, cuando sí lo están, minimizan tales propiedades a la par que se aumenta su solubilidad^[189]. Cuando están sustituidos por grupos voluminosos en posiciones muy próximas es cuando se obliga a la estructura a torsionar generando figuras helicoidales, que son energéticamente más favorables que si no lo están.^[190]

Al contrario de la deformación (bending), la deformación provocada por torsión (twisting) produce dos tipos de formas helicoidales según el sentido que se produzca, originando la forma “P” si se orienta según sentido horario o “M” en sentido anti-horario, observados en sentido descendente. Por este motivo se obtienen dos formas que son imágenes especulares originando dos enantiómeros^[191]. Al poseer quiralidad, es cuando la espectroscopía ROA puede aportar información complementaria al espectro Raman.

Los twistacenos estudiados en esta tesis tienen como esqueleto-base el antraceno torsionado en diferentes grados y se cuenta con los dos enantiómeros de cada uno (Figura 4.B-1).

Como la estabilidad de los enantiómeros es fundamental para su resolución y evitar la racemización, en nuestro caso, el puente alifático

garantiza la formación de enantiómeros estables para su estudio, aún cuando se someten a condiciones relativamente duras. Se comportan estables a temperaturas por encima de 100°C y cuando son sometidas a radiación electromagnética por largos periodos de tiempo.

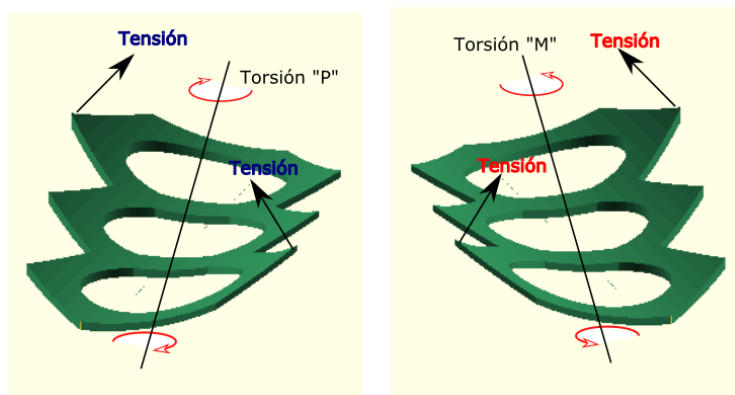


Figura 4.B-1 Distorsión de la estructura del antraceno debido a torsiones generadas mediante tensión en dos lugares concretos de la molécula (flechas). Si las tensiones se ejercen en las posiciones 1,5 generan el enantiómero "P" y en las posiciones 4,8 el "M".

Según el número de carbonos que posea el puente alquílico, se puede aplicar mayor o menor tensión sobre esas posiciones del antraceno y por consiguiente producir mayor o menor grado de helicidad en su estructura. (figura 4.B-2)

Mediante difracción de R-X se ha medido experimentalmente el ángulo diedro de las posiciones 1-4-5-8 o 5-8-1-4 dando como resultado que, para un puente de 6 carbonos (Ant-C6) el ángulo es de 23°, un ángulo de 30° para el Ant-C5, un ángulo de 32° para Ant-C4 y un ángulo de 38° para el Ant-C3 [195*].

Para una estructura π -conjugada, el hecho de perder planaridad hace que, con los sustituyentes adecuados, puedan adquirir propiedades solvatofluorocrómicas; es decir, cuando son excitadas con radiación UV, emiten fluorescencia con los máximos de las bandas a diferentes longitudes de onda, dependiendo de la polaridad del disolvente o del entorno, por lo que pueden ser usados para identificar disolventes basándose en el valor máximo de esa emisión, que serán mayores para entornos polares. [192]

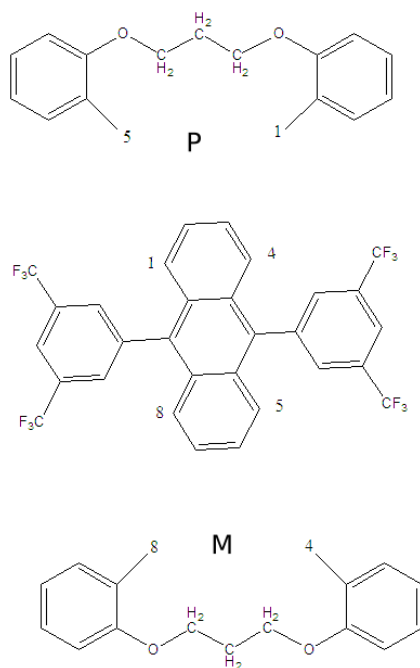


Figura 4.B-2. Se muestra que como según se produzca la torsión se generan cada uno de los enantiómeros helicoidales “P” o “M” que se mantienen estables gracias al puente n(alquílico). Se origina “P” si se ancla en los lugares 1 y 5 y “M” si se ancla en los lugares 4 y 8 del antraceno.

El factor fluorescencia en todo estudio ROA siempre ha de ser tenido en cuenta por ser decisivo, en muchos casos, incluso puede impedir la obtención de señales.

La espectroscopía Raman es en este caso muy efectiva al relacionarse directamente con la variación en la deslocalización de los electrones π , por el hecho de producirse un cambio en la estructura central provocada por la torsión.

Por otra parte, la energía del láser de excitación usado (532nm) se encuentra próximo al máximo de absorción electrónica de estos sistemas antracénicos, por lo que nos encontramos en condiciones de resonancia, y en este caso, el grado de torsión puede modular la intensidad de la misma. Cuando se dan condiciones de resonancia, las señales son varios órdenes de 156

magnitud mayores que si no sucede esto y la descripción de este fenómeno en ROA está incluido en la teoría no restrictiva general (GU)^[193], con el cual, se puede explicar cualquier experimento ROA^[194, 195*, 196, 197].

Todo esto irá acompañado de un estudio teórico (DFT) de los efectos producidos sobre los estados vibracionales y electrónicos en estas moléculas en el que se variarán los grados de torsión, el sentido del giro de la forma helicoidal o la energía de excitación.

Por último, se completará este estudio con un análisis mediante el software Pyvib2, el cual utilizando los archivos generados por en Gaussian16 se relacionan los modos de vibración (intensidad dirección) y las zonas afectadas de las moléculas.

Con este trabajo se han podido obtener buenos resultados sobre moléculas con orbitales π -conjugados en estructuras helicoidales mediante la espectroscopía ROA, a diferencia de las señales inapreciables hasta ahora obtenidas con ROA sobre otras estructuras helicoidales semejantes como son los helicenos.

Tanto los datos experimentales como los calculados sobre los twistacenos enantiopuros estabilizados con el puente alquílico señalan alta intensidad de efecto Cotton, que lo hacen excelentes candidatos para el estudio mediante **ROA**, puesto que la orientación paralela de los momentos dipolares de transición eléctrico y magnético son los responsables de este comportamiento y por ende, los presenta como excelentes materiales quiro-ópticos.^[198]

Es también importante mencionar que en estudios ROA sobre moléculas similares, en la literatura básicamente, sólo aparece sobre los helicenos, pero en ellas no hay una deformación tan notable de las nubes de electrones π como en los twistacenos (figura 4.B-3). En los helicenos, sólo se detecta una pequeña pérdida de aromaticidad debido al abandono de planicidad (figura 4.B-4), así pues, su estudio prácticamente sólo recoge señales derivadas de la forma helicoidal, que por ser muy débiles se obtienen resultados muy poco significativos en ROA^[199].

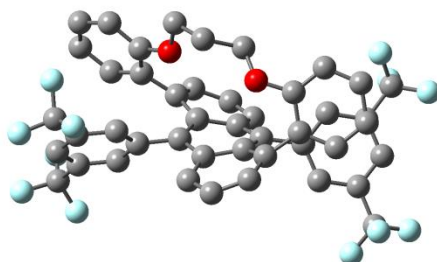


Figura 4.B-3: Imagen generada en GaussView 5.0 de un Twistaceno con torsión “P” por el anclaje en las posiciones 1 y 5. En ella se puede apreciar que el puente orgánico formado por los fenilenos, los oxígenos y los tres metilenos retuerce la estructura del antraceno más que en el caso de los helicenos. (no se visualizan los hidrógenos)

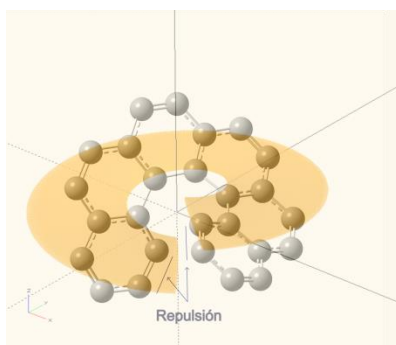


Figura 4.B-4. En los helicenos la distorsión de bencenos y por consiguiente de sus electrones π es mínima si se compara con la sufrida por los mismos en los twistacenos.

En la figura 4.B-5 se representan las cuatro variantes de acenos torsionados que se han estudiado en este trabajo. Afortunadamente se disponen de la serie continua comprendida entre longitudes del puente C3 hasta C6 y con los dos enantiómeros de cada ^[200, 201]. En la figura se representan los enantiómeros “P” de ellos

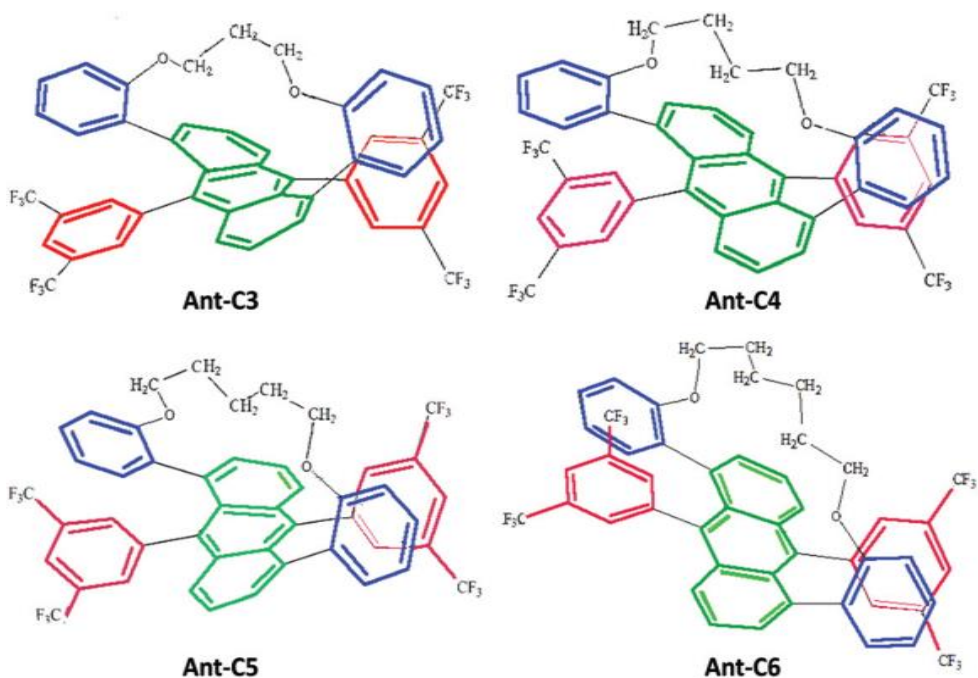


Figura 4.B-5. Los diferentes twistacenos según la longitud del puente alquílico $(\text{CH}_2)_n$ para $n = \{3,4,5,6\}$. En todos ellos se muestran las estructuras de los enantiómeros con torsión "P" de los Ant-C3, Ant-C4, Ant-C5 y Ant-C6.(figura generada en GaussView 5.0 y coloreada para señalar los diferentes grupos de la molécula)

Especie	λ (abs 1)	λ (abs 2)	λ (abs 3)	λ (emisión)	diedro
Ant-C3	286 nm	406 nm	427 nm	459 nm	38°
Ant- C4	280 nm	406 nm	428 nm	453 nm	$31,2^\circ$
Ant-C5	274 nm	398 nm	420 nm	444 nm	$29,8^\circ$
Ant- C6	270 nm	396 nm	407 nm	444 nm	$27,7^\circ$

Tabla 1. Características de ECD y emisión de los twistacenos.

4.B.2. Síntesis de los twistacenos.

La totalidad de los twistacenos utilizados en este estudio han sido facilitados por Anjan Bedi, Linda J. W. Shimon, y Ori Gidron. Jerusalén (Israel).^[202]

En la figura 4.B-6 se representa un esquema muy simplificado de las síntesis de los Ant-Cn con los que se ha realizado el estudio. Los cuatro se obtienen por diferentes tratamientos a partir de una única especie denominada "6". Que engloba tres etapas (figura 4.B-6, superior):

En las etapas sólo mencionaremos los reactivos utilizados y algunas condiciones, por no ser ello relevante en esta tesis. Las síntesis al detalle, se encuentran disponibles en el supporting del trabajo original.¹

- 1 Pd(PPh₃)₄², Na₂CO₃, 1,1 dioxano (8 h, 92°C, 46%)
- 2 (a) THF reflujo (6 h, -78 °C) (b) NaI, TMSCl³ - RT⁴ (6 h, 0 °C, 25%)
- 3 BBr₃, DCM, RT (6 h, 0°C, 55%)

Una vez obtenida la especie denominada "6", a partir de ella, se obtienen los diferentes Ant-Cn según diferentes reactivos utilizados en los procesos A, B, C o D. (figura B-6 inferior):

Al igual que en la obtención de la especie "6", sólo se mencionan los diferentes reactivos, condiciones y rendimiento.

- A 1,6-dibromohexano, KOH, DMSO (12 h, 60 °C, 26%)
- B 1,5-dibromopentano, KOH, DMSO (12 h, 60 °C, 26%)
- C 1,4-dibromobutano, KOH, DMSO (14 h, 80 °C, 24%)
- D 1,3-dibromopropano, KOH, DMSO (14 h, 80 °C, 12%)

¹ Helically-Locked Tethered Twistacenes. Anjan Bedi, Linda J. W. Shimon, Ori Gidron.

² Paladio tetraquis(trifenilfosfina)

³ Cloro trimetilsilano

⁴ Temperatura ambiente (Room Temperature)

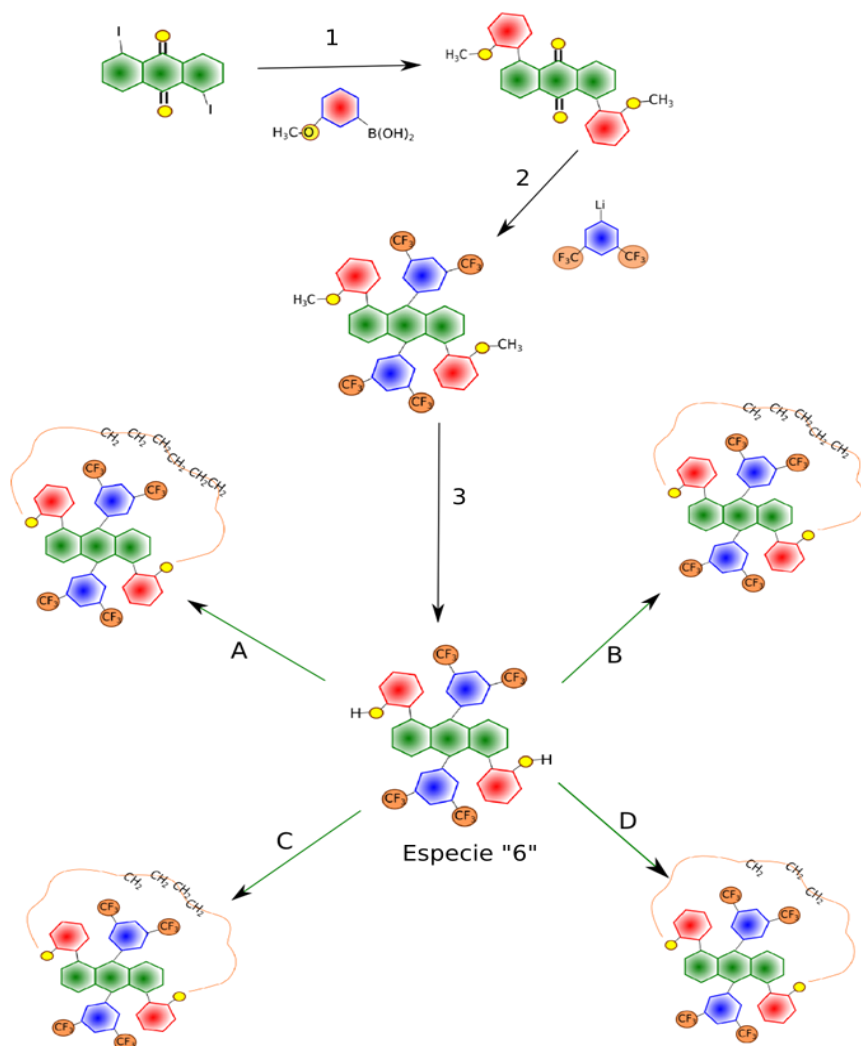


Figura 4.B-6. (parte inferior) Esquema nivel orientativo. Todas las síntesis de los Ant-Cn parten de una especie común nombrada como "especie 6" [7] según tratamiento con diferentes reactivos. (Parte superior) El esquema a nivel orientativo de la síntesis del compuesto denominado "6" a partir del 1,5-diyodo-4a,9a-dihidroantraceno-8,9-diona.

4.B.3. Resultados y discusión.

4.B.3.1 Estudio de las principales características de los espectros Raman de los derivados de antracenos sometidas a torsión. Caso del Ant-C5.

Tabla 4.B.1 Asignación de frecuencias de vibración Raman (cm^{-1})

EXPERIMENTAL	CALCULADA	Asignado a
Solido / en CD_2Cl_2	(f. escala 0,975)	vibración
1618 w / 1616 sh	1617	ν (Bz puente)+ ν (Bz central)
1596 m / 1601 m	1609	ν (antrac) + ν (Bz puente)
1576 w	1589	ν (Bz puente)
1560 s / 1562 s	1566	ν (antraceno)
1533 sh	1540	ν (antraceno)
1529 m / 1534 m	1527	ν (antraceno)
1490 vm / 1490 vw	1485	δ (CH ₂) (CH) (Bz puente)
1481 vw /1482 vw	1477	δ (CH),antrac + δ (CH),bz-central
1443 vw / 1445 vw	1439	δ (CH),bz-centra
1408 s /1410 m	1407	δ (CH),antrac
1373 s / 1374 m	1356	δ (CH ₂) + ν (bz-central) + ν (C-CF3)
1345 m /1348 m	1343	δ (CH),antrac
1277 m / 1276 sh	1270	ω (CH ₂) + δ (CH),todos
1260 s/ 1258 s	1266	δ (CH),antrac
1191 w / 1186 vw	1185	δ (CH),antrac
1163 vw /1196 vw	1185	δ (CH),antrac
1143 m / 1147 sh	1142	δ (CH),antrac + δ (CH),bz-puente
1003 m / 1007 w	992	ν (bz- central)
972 w / 980 vw	958	Υ (CH),antrac

Intensidades: **vw** muy débil, **w** débil, **m** medio, **s** fuerte, **sh** muy fuerte

Tipo vibración: ν stretching, β bending (en plano), δ scissoring ω wagging, Υ bending (fuera de plano).

Abreviatura: Bz Benceno

De los 4 diferentes twistacenos disponibles (Ant-C3, Ant-C4, Ant-C5 y Ant-C6) con sus respectivos enantiómeros helicoidales, se ha escogido el Ant-C5 con el objeto de la realización del análisis vibracional detallado y completo con la finalidad de la asignación de las bandas obtenidas en el espectro a vibraciones concretas, que pueden ser extrapoladas al resto de la serie.

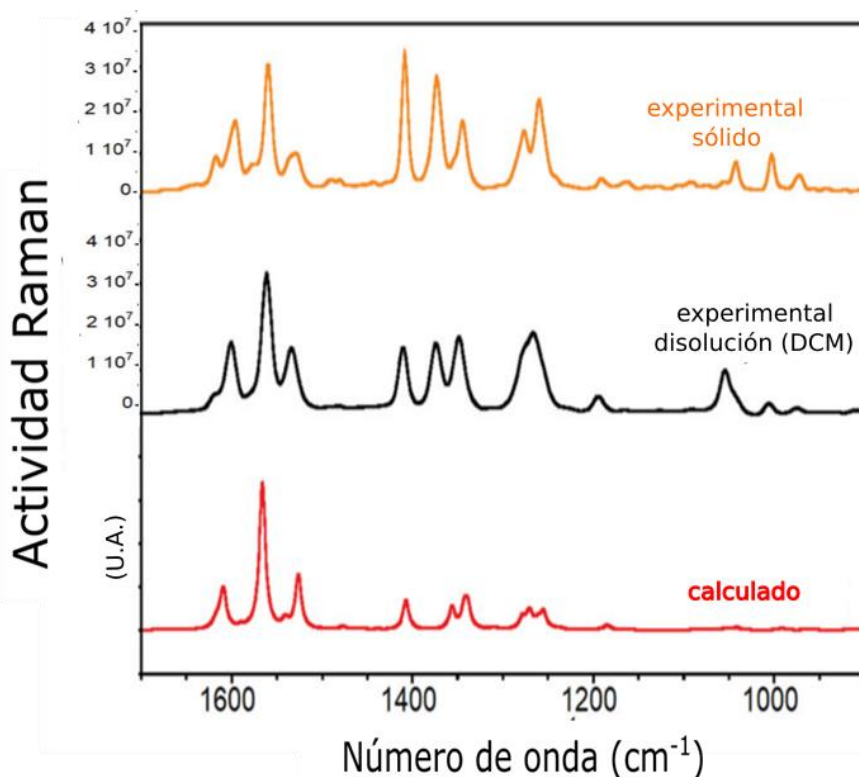


Figura 4.B-6. Espectros Raman del Ant-C5 en estado sólido (naranja), en disolución de DCM-d₂ (negro) (Exc. 1064 nm) y el calculado (rojo)

Los espectros Raman en estado sólido, en disolución en DCM-d₂ están representados en la figura 4.B-6 en el rango (1700 cm⁻¹ – 900 cm⁻¹). Se puede observar que la correlación entre los espectros experimental y calculado es más que aceptable. Las bandas más intensas se encuentran por encima de 1500 cm⁻¹ y corresponden a vibraciones de tensión (stretching) de los esqueletos aromáticos. Las bandas debidas a vibraciones de deformación de los enlaces C-H se encuentran por debajo de los 1500 cm⁻¹. En el espectro Raman experimental correspondiente a Ant-C5, se aprecian 3

bandas intensas a 1596, 1560 y 1529 cm^{-1} que se corresponden con las frecuencias 1609, 1566 y 1527 cm^{-1} en el espectro calculado y un hombro a 1533 cm^{-1} que aparece en el teórico a 1540 cm^{-1} .

Si se representan las vibraciones mediante los vectores propios (“*eigenvectors*”) calculados por DFT (B3LYP/6-31G**) sobre los átomos implicados para cada modo de vibración, se puede apreciar que salvo para la frecuencia de 1527 cm^{-1} cuyas vibraciones están localizadas en el anillo central, el resto de modos de vibración se localizan en los dos anillos exteriores y en los fenilos adyacentes (figura 4.B-7). Por debajo de 1500 cm^{-1} se encuentran los modos de vibración de tensión $\nu(\text{C-C})$ correspondientes a los carbonos del puente alifático (1373 y 1277 cm^{-1}), mientras que los modos de vibración 1408, 1345, 1260 y 1043 cm^{-1} están asociados a las vibraciones de deformación (“*bending*”) de los hidrógenos aromáticos.

En la figura 4.B-7 se representan los átomos involucrados en las vibraciones y se representan los modos de vibración como esferas de dos colores. Los vectores propios asignados a cada vibración se representan orientados en la dirección de la línea entre los dos colores (amarillo y azul), siendo la posición de cada color la fase de esa vibración. La intensidad de la vibración se representa mediante el tamaño de cada esfera

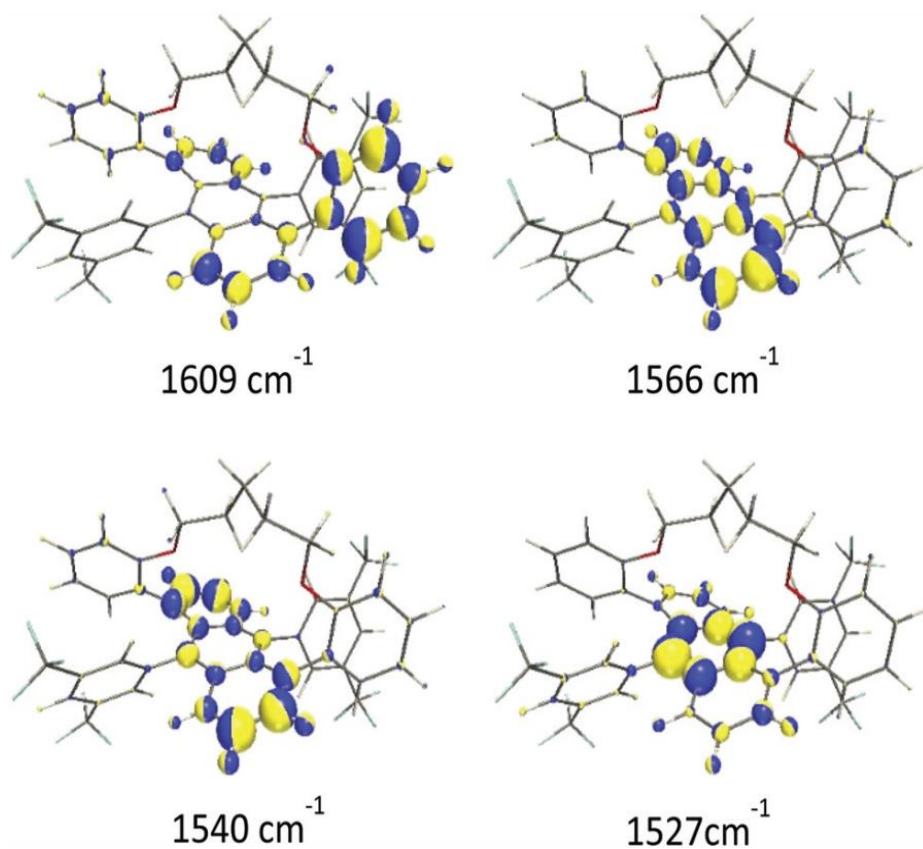


Figura 4.B-7. Estructuras de la molécula Ant-C5 optimizada. En ellas se muestran los átomos involucrados en algunas de las frecuencias emitidas que originan el espectro Raman.

4.B.3.2 Análisis del solapamiento de los modos de vibración.

Resulta muy útil, para determinar los modos de vibración de moléculas o de porciones de éstas, el compararlos con otras tomadas como referencia con estructuras que muestren cierta semejanzas. En nuestro caso, como el objetivo es determinar la influencia de la deformación del esqueleto antracénico en los modos normales de vibración, lo que se ha realizado es una comparación con un esqueleto antracénico sin el puente alifático (figura 4.B-8). De este modo, cuanto mayor sean las diferencias mayor habrá sido el impacto de la torsión por la acción del puente alquílico.

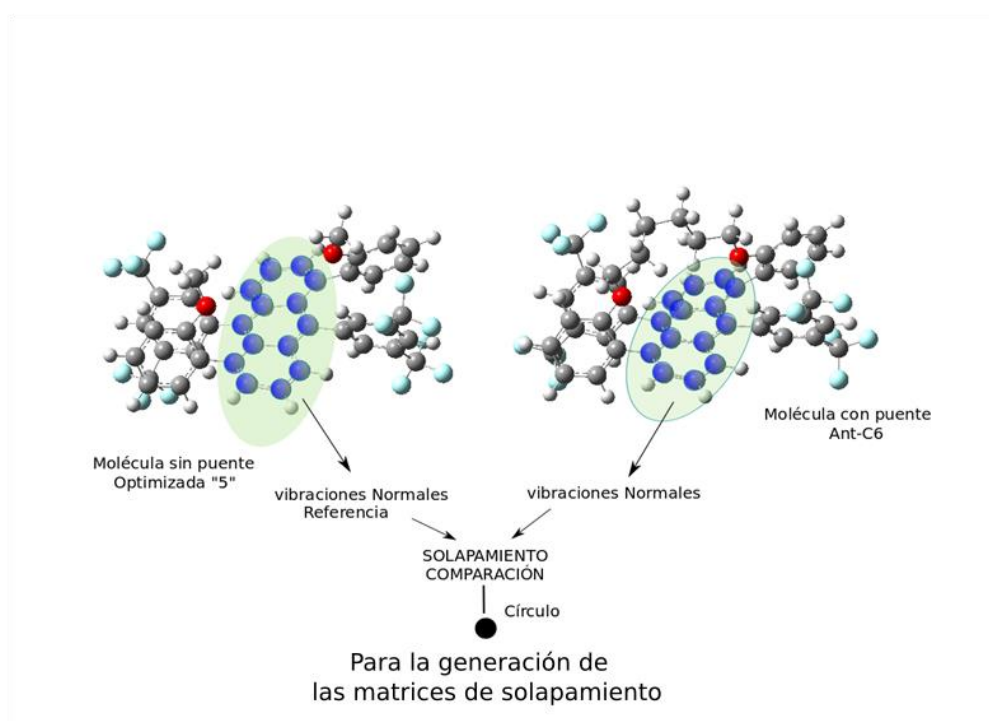


Figura 4.B-8. Se muestran las zonas de las dos moléculas a comparar. A la izquierda, la molécula torsionada únicamente por la acción de los grupos adheridos al antraceno porque no contiene el puente alquílico $(\text{CH}_2)_n$. A la derecha la molécula de Ant-C6 exactamente igual que la anterior, pero al tener puente alquílico la torsión se debe a la suma de la acción de los sustituyentes y la tracción que ejerce el puente alquílico. En la figura 4.B-10 se representan los círculos en las matrices de solapamiento.

En la figura 4.B-9 se representa el espectro Raman y ROA calculados para la molécula tomada como referencia para la comparativa, la cual se encuentra representada en la parte izquierda de la figura 4.B-8. La molécula tiene la misma estructura que los twistacenos pero se le ha eliminado el puente alquílico y los dos oxígenos (éter)(-O-(CH₂)_n-O-) enlazados a los dos fenilos de los anillos exteriores del antraceno. Una vez hecho esto, se optimiza mediante B3LYP/6-31G*. La torsión que aparece en el esqueleto antracénico a la que está sometida se deberá únicamente a la acción de los grupos voluminosos que están adosados al esqueleto antracénico. Los twistacenos con los que va a ser comparado, además de estar sometidos a torsión por este motivo, hay que añadir el efecto de tensión que ejerce el puente.

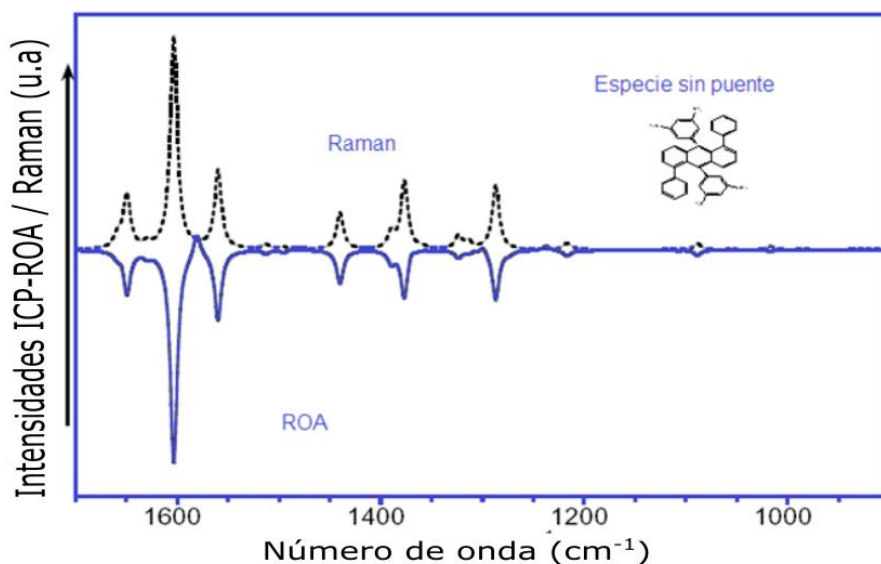


Figura 4.B- 9. Se representan los espectros calculados para la molécula tomada como referencia en la comparativa mediante Pyvib2.

Para realizar este estudio, se ha utilizado el software Pyvib2 que permite comparar los movimientos vibracionales de los núcleos de fragmentos comunes de diferentes moléculas (figura 4.B-8), mostrando los

resultados como matrices donde se representan el grado de solapamiento de sus elementos. El grado de solapamiento entre dos modos de vibración de dos moléculas diferentes se define como la doble contracción de las parejas de vectores. Se le asigna el valor 1 cuando la coincidencia es total y 0 cuando no muestran coincidencias o son ortogonales.

El programa, una vez elegidos los átomos o grupos a comparar, puede mostrar el resultado en forma numérica o de forma más visual como matrices de solapamiento, con círculos negros sobre el fondo blanco de las celdas de la matriz, donde el área del círculo es proporcional al grado de solapamiento entre las vibraciones comparadas.

Para proceder a la comparación de las moléculas se utilizan los archivos *.CHK generados en Gaussian16 que posteriormente son transformados en las extensiones *.FCHK por contener información más completa que la que se encuentra en los archivos *.log que normalmente se utilizan para visualizar espectros calculados de ECD o ROA.

A la vista de los resultados (figura 4.B-10) el Ant-C6 es el que menos se diferencia respecto al de referencia, puesto que, al poseer el puente de mayor longitud, ejerce poca tensión sobre la molécula y sólo le produce una pequeña modificación a la torsión, de ahí las pocas diferencias que aparecen en la matriz de solapamiento comparadas con las de los demás twistacenos.

Del estudio de las matrices de solapamiento, se deduce que existe una coincidencia en las tres primeras frecuencias para todos los twistacenos, representado por los tres círculos grandes de la diagonal. El hecho que las dos moléculas compartan los mismos modos de vibración nos permite relacionar la deformación del antraceno con los cambios en las frecuencias de las bandas Raman correspondientes a la vibraciones C-C, marcadores de los enlaces π -conjugados. A la vez, también se puede observar que hay una disminución descendente conforme se cambia de C6 \rightarrow C5 \rightarrow C4 \rightarrow C3, es decir, cuando se incrementa el grado de torsión disminuye el solapamiento de los orbitales p_z del sistema π -conjugado provocando una disminución de la aromaticidad.

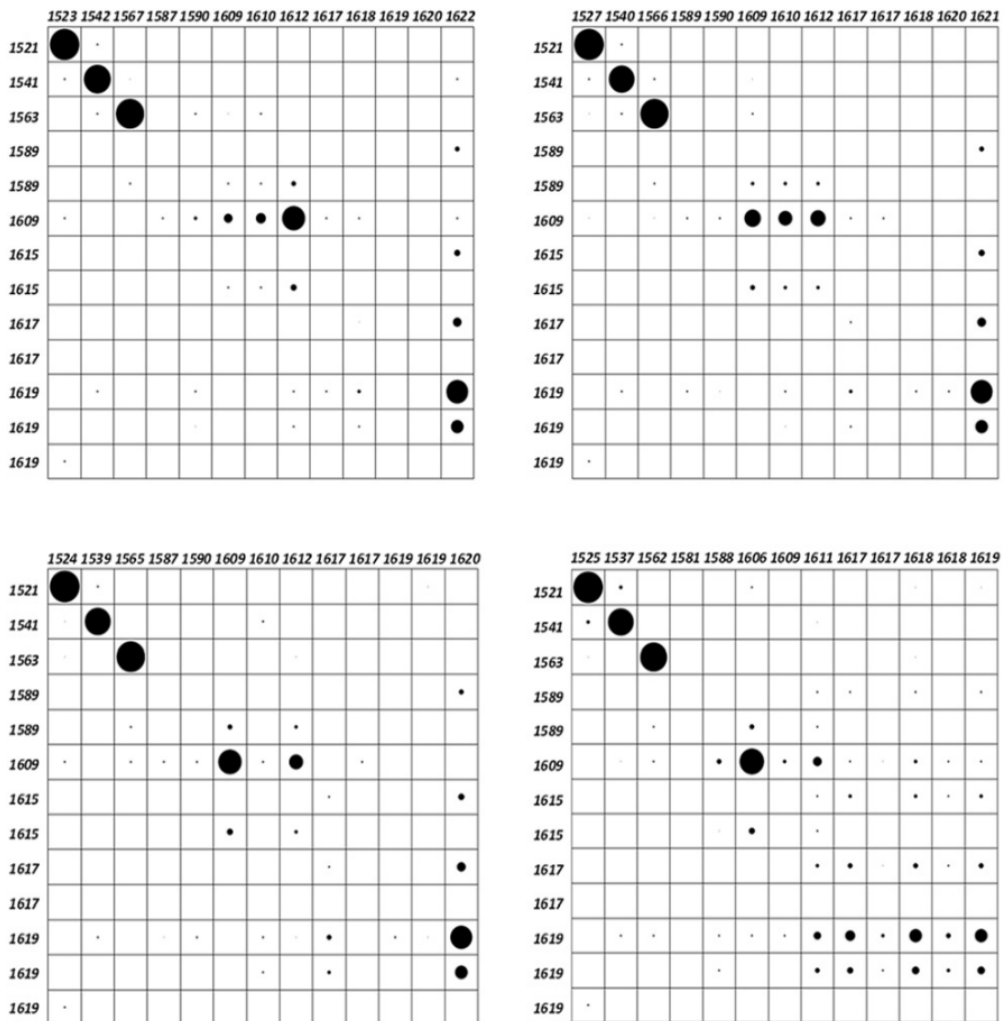


Figura 4.B-10. Se representan las matrices de solapamientos generadas por Pyvib2 para el conjunto de átomos del antraceno y trece valores de la zona de frecuencias entre 1650 y 1500 cm⁻¹. En el eje superior se muestran las frecuencias para cada twistaceno, mientras que en el eje izquierdo se muestra para el twistaceno de referencia sin puente. Arriba a la izquierda para el Ant-C6, a la derecha Ant-C5, abajo izquierda el Ant-C4 y a su derecha el Ant-C3.

Tabla 2: asignación de algunas frecuencias a vibraciones concretas

Vibración molécula referencia	Asignada al modo normal de vibración
1589	Fenilo unido al anillo terminal del antraceno
1617	Difluormetilbenceno (unido al anillo central del antraceno)
1609	Anillos terminales y fenilos unidos a ellos.
1619	Todo el sistema aromático

En el eje izquierdo se encuentran las frecuencias más representativas del twistaceno de referencia y en el eje horizontal las correspondientes a cada uno de los twistacenos. Entre 1500 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} se encuentran las vibraciones C-C aromáticos, y de la visualización de los mismos se llega a las siguientes conclusiones.

Los círculos correspondientes a 1521 , 1541 y 1563 cm^{-1} del twistaceno sin puente alquílico solapan con cada uno de los twistacenos a 1523 , 1542 y 1567 cm^{-1} en el caso del Ant-C6, 1527 , 1540 y 1566 cm^{-1} en el Ant-C5, 1524 , 1539 y 1565 cm^{-1} en Ant-C4 y 1525 , 1537 y 1562 en el Ant-C3.

En el conjunto de frecuencias de la molécula referencia podemos encontrar varios pares quasi-degenerados que se asignan a una misma vibración 1589 , 1615 , 1617 y 1619 cm^{-1} . Cuando la molécula es puentada, en el caso del Ant-C3 del par degenerado a 1589 cm^{-1} se desdobra en dos frecuencias diferentes, que son 1581 y 1588 cm^{-1} .

La molécula Ant-C3 tiene más relevancia al ser la estructura con más torsión y además los anillos terminales son los más distorsionados en este tipo de deformación. Estas frecuencias pueden ser indicadoras de la ruptura de la conjugación de los sistemas π .

El caso contrario ocurre con el par 1617 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de los bencenos con grupos difluor-metilo. En este caso, no se desglosan en dos en las moléculas puenteadas, puesto que es el anillo central el que menos se distorsiona y por consiguiente es el que menos varía la conjugación π .

Con el par de frecuencias 1609 cm^{-1} disminuye en 3 cm^{-1} en el Ant-C3 y sin embargo no varía prácticamente en los demás. Pero lo más destacable es que si en el Ant-C6 y Ant-C5 se desglosan en tres valores 1609 , 1610 y 1612 cm^{-1} , en el caso del Ant-C4 sólo lo hace en dos 1609 y 1612 cm^{-1} y en el caso de Ant-C3 se concentra en uno sólo con mayor intensidad 1606 cm^{-1} .

Y por último los tres valores degenerados 1619 cm^{-1} en el caso del Ant-C3 se descomponen en 5 valores propios, mientras que en el resto se concentra en uno sólo cuando la torsión es menor. Esto demuestra que la torsión que genera la distorsión en el antraceno refuerza el acoplamiento vibracional de los anillos del antraceno que están unidos a un grupo fenilo.

4.B.3.3. Estudio de los espectros de dicroísmo circular electrónico de los antracenos sometidos a torsión: modulación de las condiciones de resonancia.

En la figura 4B-11 se representan los espectros ECD de los cuatro twistacenos, a la izquierda los experimentales y a la derecha los calculados. Tal como se aprecia en la figura, los espectros de absorción de los acenos torsionados están dominados por la banda “p”. En todos los casos, la primera banda ECD se encuentra entre los valores 350 nm y 450 nm.^[203, 204]

La diferencia de energía entre el límite de mayor longitud de onda de esta banda (22222 cm^{-1}) y la longitud de onda de excitación del láser ($532\text{ nm} / 18797\text{ cm}^{-1}$) utilizado en los espectros ROA es de 3400 cm^{-1} , siendo esta diferencia fundamental para establecer las condiciones de resonancia que se puedan dar. Por otra parte, la banda p es una transición electrónicamente prohibida que solo se activa por acoplamiento vibrónico, por lo que su intensidad será muy sensible a la simetría del cromóforo, en este caso el antraceno.^[205] De esta forma, una disminución en la simetría, como el caso la deformación por torsión, deberá producir un aumento de la intensidad de esta banda a debido al mayor acoplamiento vibrónico que le provoca. En el caso de los antracenos sometidos a torsión, la banda p se desplaza hacia longitudes de onda mayores cuando se incrementa el ángulo diedro del antraceno. La consecuencia es que este desplazamiento hace que se intensifique la resonancia en Raman y ROA y esto hace que en espectroscopía ECD se intensifiquen las bandas de absorción acompañado de un desplazamiento al rojo cuando se acorta la longitud del “puente”, es decir, cuando aumenta el grado de torsión. La explicación más lógica sería que la banda debe tener una terminación en forma de cola de manera que la frecuencia del láser se encuentre más próxima y los fotones de 532 nm tengan suficiente valor energético como para hacer posible la transición electrónica.

Otra consecuencia es que el factor de disimetría “g” se incrementa cuando se incrementa el grado de torsión, siendo mayor para el twistaceno C3 ($\approx 10^{-2}$).

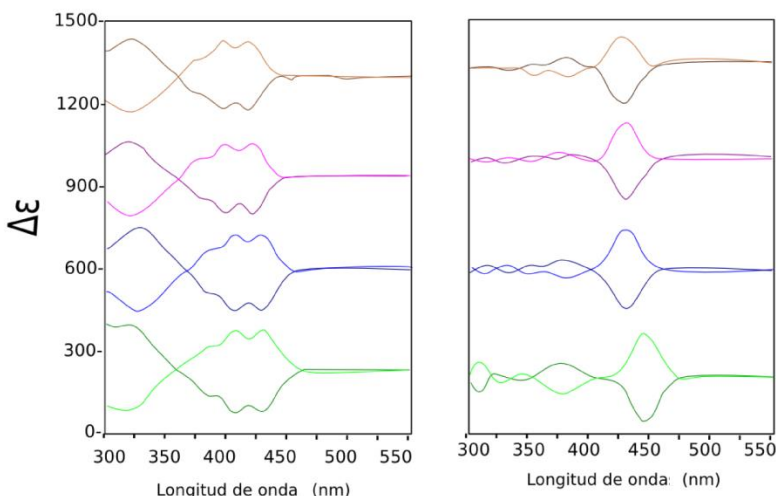


Figura 4.B-11. A la izquierda los espectros experimentales ECD y a la derecha los calculados. De arriba abajo el Ant-C6, Ant-C5, Ant-C4 y Ant-C3. La línea superior de la primera absorción pertenece a los enantiómeros “P” mientras que las inferiores pertenecen al los “M”:

En los mismos se puede observar que la banda p se desplaza hacia valores mayores de longitud de onda de arriba abajo tanto en los experimentales como en los calculados.

4.B.3.4. Espectro ROA del Ant-C5.

En la figura B-12 se muestran los espectros ROA experimentales (en disolución de CD_2Cl_2) y los calculados para los dos enantiómeros “M” y “P” del Ant-C5. Los principales hechos a destacar son los siguientes:

1 Una gran parte de las bandas ROA se deben a las vibraciones stretching $\nu(\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}-\text{C})$ del grupo antracénico central, las cuales acoplan la excitación electrónica entre los estados electrónicos fundamental y excitado correspondiente al cromóforo del antraceno.

2 El Espectro ROA es capaz de identificar de forma inequívoca a los dos enantiómeros del Ant-C5, de forma que muestra todas las bandas positivas para el enantiómero “P” y todas las bandas negativas para el enantiómero “M”. Ambos son simétricos y opuestos en signo entre sí.

3 Los espectros calculados se ajustan bastante bien a los experimentales. Como única excepción está la banda de tensión del esqueleto antraceno a 1530 cm^{-1} . Esta banda se observa en el espectro Raman de Ant-C5, y es calculada como activa en ROA. Sin embargo, no es observada en ninguno de los dos enantiómeros. Esta cuestión se discutirá más adelante.

4 Todas las bandas presentan el mismo signo para cada enantiómero, es decir, todas negativas o positivas y con la misma forma que el espectro Raman, como predice la teoría de SES-ROA (*Single Electronic State* para la Resonancia ROA).

5 El signo de las bandas ROA es opuesto a de la primera banda ECD, es decir, de la banda más cercana a la longitud de onda de excitación ROA.

El mecanismo capaz de explicar este comportamiento es mediante la teoría SES-ROA en el SES-límite, que si bien la fuente de excitación no se encuentra dentro de la zona de absorción electrónica correspondiente a la de menor energía, se considera que se encuentra lo suficientemente cerca de la banda π del aceno (350 – 450 nm) como para que se pueda considerar que este estado singlete controla la polarizabilidad molecular, que es la base fundamental para la emisión Raman^[206].

En cualquier espectroscopía quiro-óptica, se define el factor de disimetría como la relación entre las intensidades de la señales quiral y no quiral, lo que para nuestro caso sería, para cada banda, la relación entre la intensidad ROA y Raman ($g_{\text{Raman Scatering}}$). Este valor, depende de la frecuencia a la que se calcule. Si se calcula para la banda más intensa (1560 cm^{-1}) mediante las intensidades Raman y ROA de sus respectivos espectros, da una relación ROA/Raman de 0.007.

Si se calcula este mismo factor de disimetría para los espectros de absorción electrónica (g_{Abs}), resulta ser de 0.017, es decir, 2.4 veces mayor que la anterior. Según la ecuación 5 debe ser 2 veces mayor tal como estipula la teoría SES-ROA

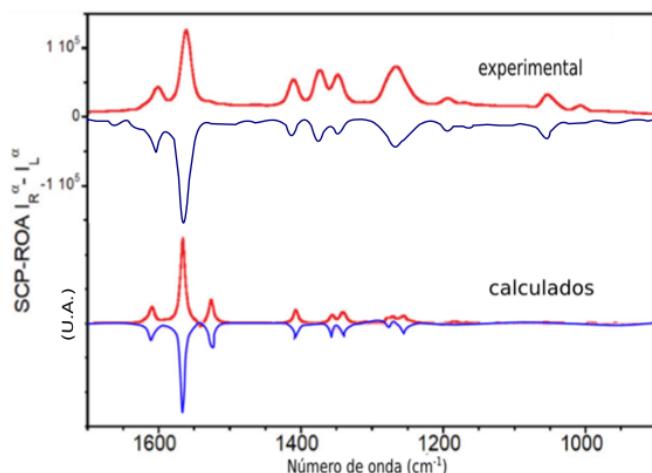


Figura 4.B-12. Espectros ROA experimentales del Ant-C5 (arriba) y calculados DFT (abajo). En rojo para los enantiómeros “P” y en más claros para los “M” Se muestra la existencia de la banda a 1530 nm que aparece en los calculados pero no así en los experimentales.

Una forma adicional de evaluar la contribución de las diversas partes que conforman la molécula a la actividad ROA es mediante el método de descomposición que implementa el programa Pyvib2^[207, 208]. Con esta herramienta, las tres invariantes que determinan la actividad óptica Raman de un modo normal, $\alpha G'$, βG^2 y βA^2 ^[209], son descompuestas en una suma de términos quasi-atómicos. Así pues, las contribuciones atómicas de una sección concreta de una molécula pueden ser sumadas para obtener una descripción topológica, visualmente más sencilla, que la intensidad ROA de cualquier frecuencia vibracional.

Para ello, el primer paso es la definición de los grupos en los que se desea fragmentar la molécula. En la figura 4.B-13 se representan los grupos definidos para el enantiómero “P” del Ant-C5 (Figura 4.B-5). El segundo paso sería el cálculo de las invariantes ROA para cada grupo.

En la figura 4.B-14 se representan las matrices de acoplamiento de grupos para los seis autovalores vibracionales calculados entre 1500 y 1650 cm^{-1} para el Ant-C5. En las matrices de acoplamiento de grupos “**GSM**” (**Group Coupling Matrices**) el tamaño de los círculos representan la contribución de cada grupo la intensidad total de una frecuencia de vibración concreta. Los colores rojo y amarillo representan, respectivamente, las contribuciones positivas y negativas, y el área de cada círculo se relaciona directamente con el valor de los invariantes y por consiguiente con la contribución de cada fragmento a la actividad ROA completa.

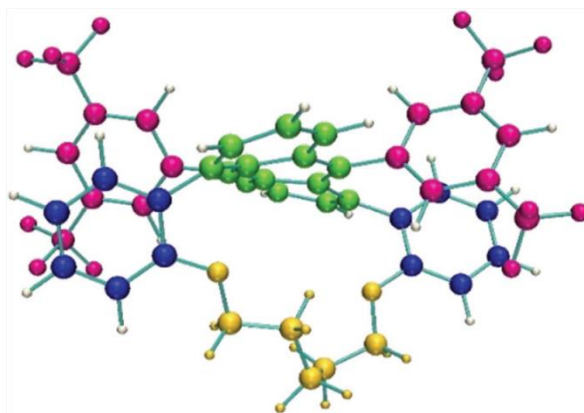


Figura 4.B-13. Los diferentes colores clasifican a los diferentes átomos en grupos para ser estudiados de forma independiente por solapamiento de matrices. Los grupos se definen según las necesidades. En nuestro caso se definen 7 grupos.

Las **ACP** (**Atomic Contribution Pattern**) que también se representa en la figura 4.B-14, acompaña a la CGM y se encarga de calcular sólo los valores propios cuyas invariantes para los diversos grupos tengan valores significativos.

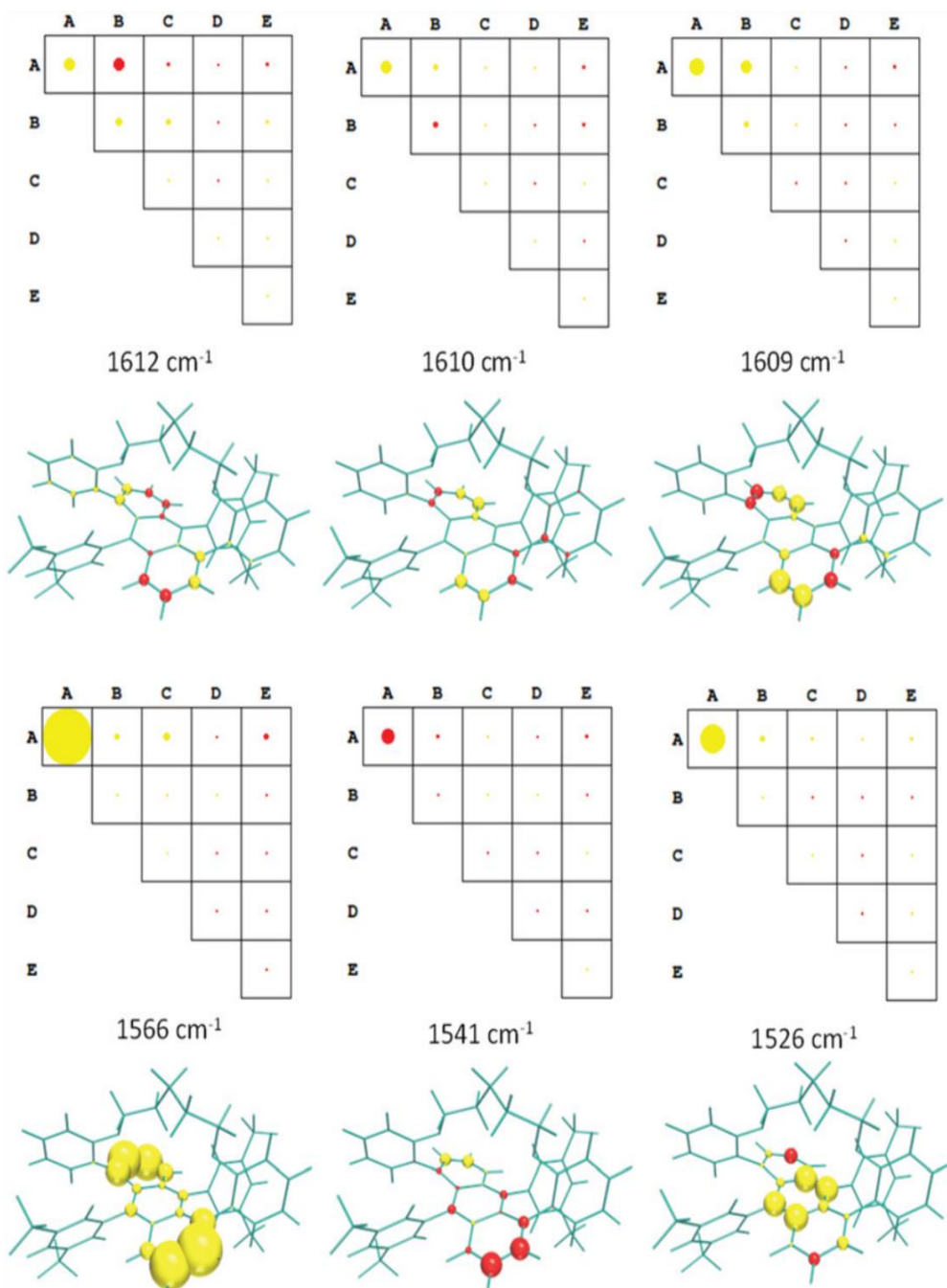


Figura 4.B-14. Representación de los CGM (arriba) y los ACP debajo para las vibraciones 1612, 1610, 1609, 1566, 1541 y 1526 cm⁻¹ para el isómero "P" del Ant-C5

4.B.3.5. Efecto de la longitud del puente alquílico y del grado de torsión en los espectros ROA.

En las figuras 4.B-15 y 4.B-16 se representan respectivamente los espectros ROA experimentales y calculados para los dos enantiómeros “M” y “P” de las cuatro moléculas estudiadas.

Las características de todos ellos siguen la tendencia del Ant-C5 descrita en el apartado anterior, es decir, todos muestran espectros con todas las bandas positivas o negativas; el signo es siempre al contrario que el ECD por la definición de ambos.

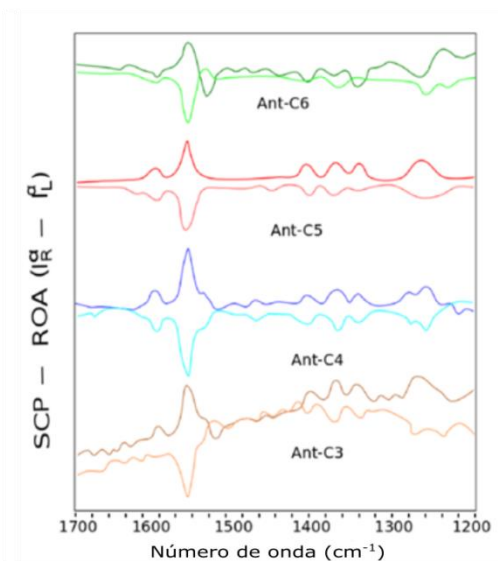


Figura 4.B-15. Se representan los espectros ROA experimentales de los 4 twistacenos con sus respectivos enantiómeros “P” y “M” (los más claros).

Además, los espectros ROA de los dos enantiómeros son simétricos.

Los valores de los factores de disimetría son similares al del Ant-C5 ($\approx 10^{-3}$), pero la tendencia observada no puede correlacionarse con el grado de torsión.

Según se aprecia en ECD, la tendencia es desplazar la banda “p” hacia valores crecientes de la longitud de onda cuando aumenta el grado de

torsión (Ant-C3). Esto es, la banda de menor energía de activación en el Ant-C6 se encuentra ligeramente más alejado de la frecuencia del láser de excitación (532nm), por lo que el efecto de resonancia es algo menos acusado. Esto justifica que en el ROA para Ant-C6 aparezca alguna biseñal.

La banda correspondiente a la frecuencia 1537 cm^{-1} se comporta contrariamente a la tendencia general, y este hecho podría deberse a que la torsión en el Ant-C6 es muy pequeña en comparación con los demás de la serie, lo cual hace que la banda de absorción de menor energía y la frecuencia de excitación de 532 nm no estén tan cerca como para que no sea efectiva el tratamiento con SES-ROA y por consiguiente se trataría de una pre-resonancia que mantiene los signos ROA pero se muestran algo más intensas.

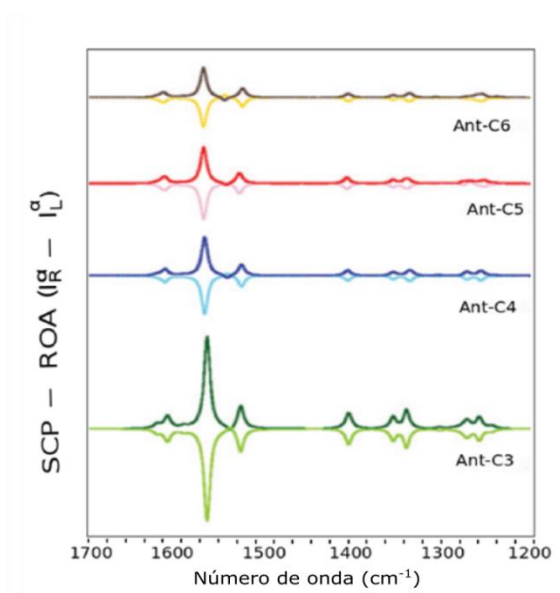


Figura 4.B-16. Se representan los espectros ROA calculados de los 4 twistacenos con sus respectivos enantiómeros. Resaltar la banda a 1537 cm^{-1} aparecen en todos ellos en modo de mono señal por ser compatible con SES-ROA. En más claro el enantiómero "M".

4.B.3.6 Estudio teórico del comportamiento de las bandas ROA en función de la frecuencia de excitación del láser.

La dependencia de cualquier fenómeno de resonancia Raman con respecto a la longitud de onda de excitación del láser, junto con el comportamiento de la banda de absorción electrónica de menor energía en esta serie de twistacenos, se aleja de la excitación a medida que disminuye la longitud del puente alquílico, y se hace interesante investigar, al menos desde el punto de vista teórico, el efecto de la longitud de onda de excitación sobre los espectros Raman y ROA. En ROA esto es irrealizable por lo menos en este estudio, por ser la línea de 532 la única disponible.

En las figuras se representan los espectros Raman experimentales de cada twistaceno (C3 → C6) cuando son sometidos a diferentes líneas de excitación, todas con longitudes de ondas con valores superiores e iguales a 532 nm

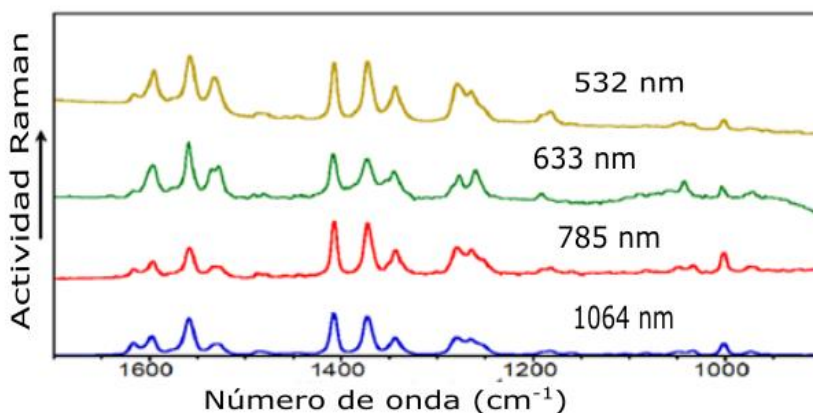


Figura 4.B-17. Espectros Raman experimentales para el Ant-C3 con excitación a diferentes longitudes de onda

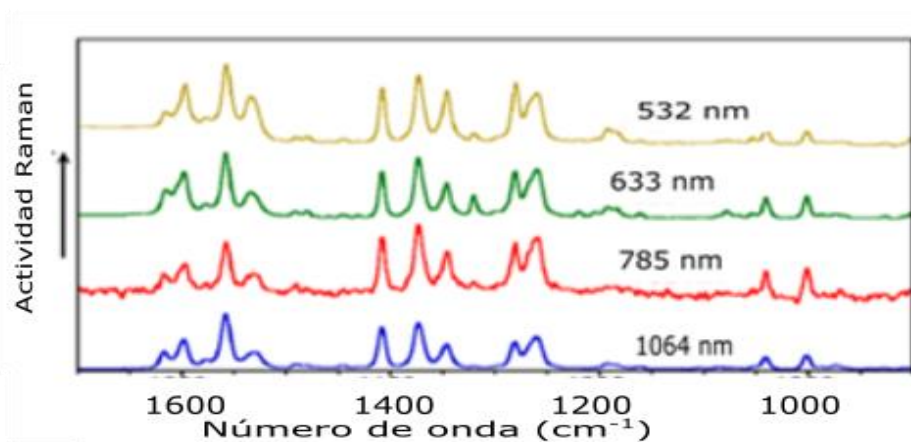


Figura 4.B-18. Espectros Raman experimentales para el Ant-C4 con excitación a diferentes longitudes de onda.

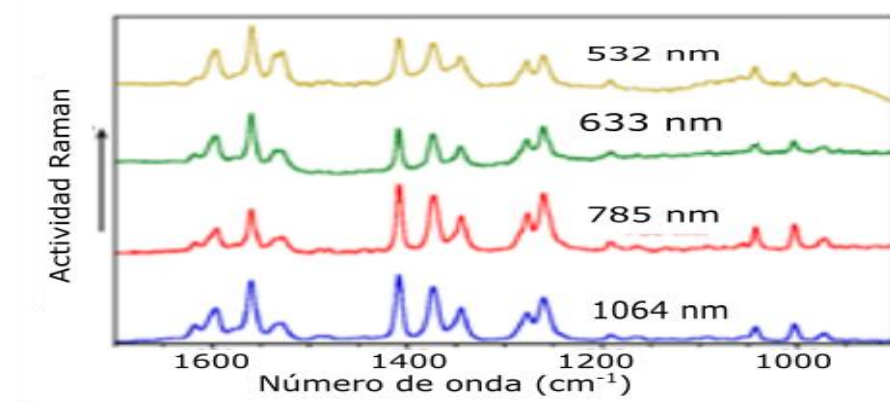


Figura 4.B-19. Espectros Raman experimentales para el Ant-C5 con excitación a diferentes longitudes de onda.

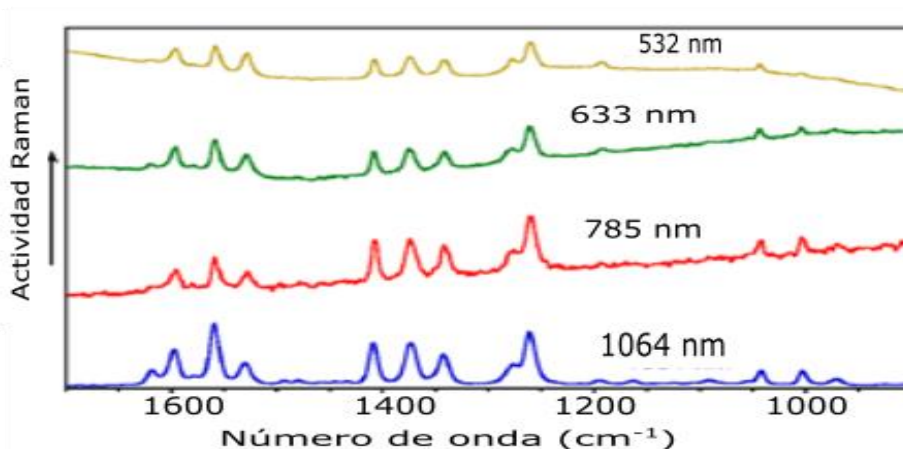


Figura 4.B-20. Espectros Raman experimentales para el Ant-C6 con excitación a diferentes longitudes de onda.

De los espectros Raman se pueden apreciar prácticamente para los cuatro twistacenos, existen pocas diferencias con la utilización de la línea utilizada siempre y cuando se encuentre a longitudes de onda por encima de la banda “p”. Y ni siquiera la de 532 nm muestra signos de fluorescencia.

Si se comparan los twistacenos, se puede apreciar diferencias en el Ant-C6 frente a los otros entre 1200 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} . A 1275 cm^{-1} todos muestran una banda que como mucho llega a ser un hombro en el Ant-C6, por lo que se debe achacar a que no está tan tensionado por la longitud mayor del puente alquílico.

Para este estudio se va a simular de forma teórica los espectros Raman y ROA para frecuencias desde 1024 hasta 350 nm (figuras de 4.B-21 a 4.B-23) relacionándola con la posición que ocupa respecto a las bandas de dicroísmo electrónico del enantiómero “M” del Ant-C6 (figura 4.B-24)

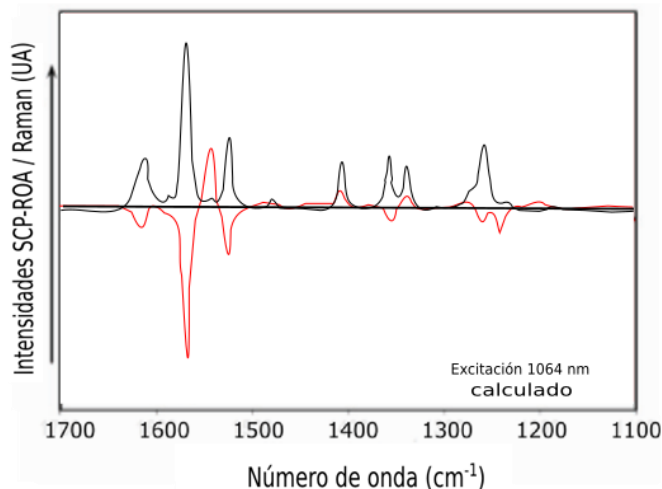


Figura 4B-21: Se representan los espectros Raman (negro) y ROA (rojo) calculados para el enantiómero "M" del Ant-C6 entre 1700 y 1100 cm^{-1} .

A la vista de esto se desprende:

- 1 Cuando se excita con láser de 1064 nm (figura 4.B-21), las señales ROA presentan signos negativos y positivos y no muestran coincidencia con las formas de las bandas del espectro Raman. Ambos Raman y ROA no muestran cambios en cuanto a forma y posición de las bandas dentro de un margen razonable alrededor de 1064 nm. Todo ello indica que no se dan condiciones de resonancia y que se estaría dentro de la aplicación de la teoría de **FFR (Far From Resonance)**. Las señales son al igual que las señales IR huellas digitales de estas sustancias.
- 2 Cuando la frecuencia de excitación se aproxima a la banda de menor energía de absorción (figura 4.B-22), entonces todo cambia por completo. Aparece el fenómeno de resonancia, las bandas ROA toman la forma de las Raman y pasan a tener todas el mismo signo, y opuestos para cada enantiómero. Este es el campo de aplicación del SES-ROA por encontrarse cerca de la banda ECD de menor energía.

3 Cuando la longitud de onda de la excitación se posiciona debajo de los 400 nm las bandas Raman sufren un cambio trascendental (figura 4.B-23). Las bandas se muestran mayormente positivas, pero muestran algunas de pequeña intensidad con signos negativos. Es decir, las bandas tanto Raman como ROA cambian de modo que son compatibles con una situación de fuerte resonancia con más de un estado electrónico excitado^[210], por esto el espectro ECD presenta al menos dos bandas del mismo signo (en la figura color cyan) correspondientes a excitados de menor en intensidad que la primera banda positiva (figura 4.B-24, amarilla)

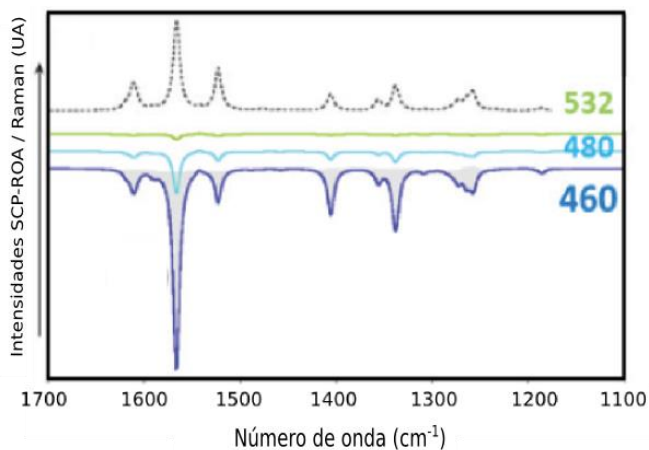


Figura 4.B-22. Se representan los espectros ROA calculados para longitudes de onda de excitación más próximas a la primera banda de absorción “banda p”

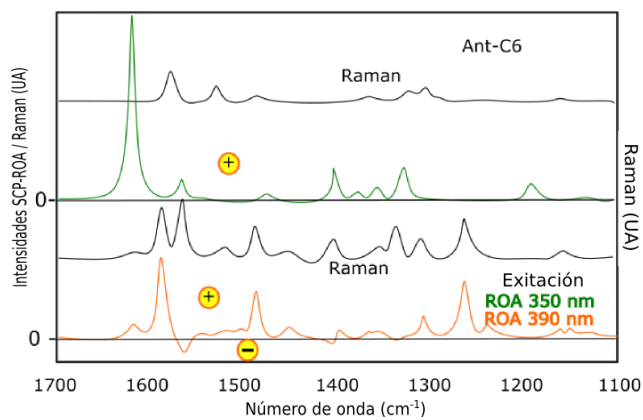


Figura 4.B-23. Representación de Raman (arriba) y ROA calculadas para el Ant-C6 en condiciones de fuerte resonancia (480 y 460) por encontrarse muy cerca de la primera transición electrónica.

En la figura 4.B-24 se representa el espectro ECD teórico Obtenido por TD-DFT señalando con el color amarillo las bandas positivas y en cian las negativas así como el lugar que ocupa las diferentes excitaciones^[211]. Se puede apreciar que el primer efecto Cotton se encuentra a 426 nm el cual es el responsable al 70% de la transición electrónica desde el HOMO a LUMO. Por debajo de 400 nm el espectro cambia de signo y se hace negativo distinguiéndose tres zonas según las transiciones electrónicas HOMO-1 – LUMO (384nm), HOMO-2 –LUMO (389nm) y HOMO LUMO+1 (357nm).

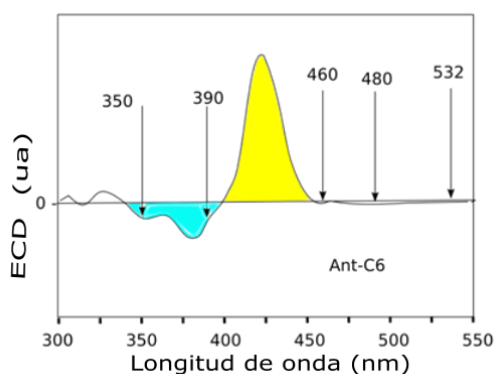


Figura B-24: Espectro calculo TD-DFT para el twistaceno C6, señalando las frecuencias de excitación .

4.B.3.7. Sumario y conclusiones

Con este trabajo hemos demostrado que el mecanismo SES-ROA es el que controla el comportamiento de los espectros ROA de las cuatro especies de twistacenos sometidos a torsión por efecto de los sustituyentes y del puente alquílico.

El límite SES^[212] se alcanza con la radiación de excitación por la cercanía de ésta a la banda de transición electrónica de menor energía situada entre 350 y 450 nm que controla la polarizabilidad de la molécula. Este hecho es modulado por las transiciones electrónicas inducida, debido pérdida de planicidad por la tensión del puente alquílico sobre la estructura central de antraceno que acerca la banda π a la fuente de excitación láser.

Esto se puede explicar aceptando que la torsión altera el solapamiento de los orbitales “p” y esto hace que se acerquen los estados HOMO-LUMO reduciendo la diferencia de energía en la transición electrónica.

Mediante los cálculos DFT hemos descrito el comportamiento de los espectros ROA de estas especies mediante el mecanismo SES para líneas de excitación próximas a la primera banda ECD que incluye los resultados experimentales con 532 nm. También se ha estudiado que con líneas de excitación a longitudes de onda mayores, el comportamiento está regido por el FFR y con longitudes de onda por debajo de 400 nm se encuentra en el dominio de fuerte Resonancia con más de un estado^[213]

Además, hemos realizado con ayuda del software Pyvib2 un análisis de la actividad ROA y Raman estableciendo correlaciones entre grupos similares de diferentes moléculas mediante el solapamiento de las matrices de los modos vibracionales entre la molécula de referencia y las especies Ant-Cn con diferentes grados de torsión, así como establecer la contribución que cada fracción de la molécula hace al total de la actividad Raman y ROA.

REFERENCIAS

- [185] Quinn, Jesse Te, et al. Recent progress in the development of n-type organic semiconductors for organic field effect transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, **2017**, vol. 5, no 34, p. 8654-8681. doi: 10.1039/C7TC01680H
- [186] Chang, Yi-Lu, et al. Highly efficient warm white organic light-emitting diodes by triplet exciton conversion. *Advanced Functional Materials*, **2013**, vol. 23, no 6, p. 705-712.. doi: 10.1002/adfm.201201858.
- [187] Watanabe, Motonori, et al. Acenes generated from precursors and their semiconducting properties. *Accounts of chemical research*, **2013**, vol. 46, no 7, p. 1606-1615. <https://doi.org/10.1021/ar400002y>
- [188] Armon, Amit Manor, et al. Bending versus Twisting Acenes—A Computational Study. *European Journal of Organic Chemistry*, **2021**, vol. 2021, no 39, p. 5424-5429.. Doi: <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100865>
- [189] Xiao, H. M. Duong, Y. Liu, W. Shi, L. Ji, G. Li, S. Li, X.-W. Liu, J. Ma, F. Wudl and Q. Zhang, "Synthesis and Structure Characterization of a Stable Nonatwistacene", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol 51, Issue 25 Pag 6094-6098, 2012. <https://doi.org/10.1002/anie.201200949>
- [190] Pascal R. A., Jr. "Twisted acenes. *Chemical reviews*", 106(12), **2006**, 4809–4819. <https://doi.org/10.1021/cr050550l>
- [191] Barron, L. D. & Buckingham, A. D.. "Rayleigh and Raman scattering from optically active molecules". *Molecular Physics*, 20(6), **1971**, 1111–1119. <https://doi.org/10.1080/00268977100101091>.
- [192] Banchhanidhi Prusti, Manab Chakravarty. "Electron-rich anthracene-based twisted π -system as a highly fluorescent dye: Easy recognition of solvents and volatile organic compounds". **2020**. Elsevier : Dyes and Pigments. Vol 181, p 108543
- [193] L. A. Nafie, *Vibrational Optical Activity. Principles and Applications*,, **2011**.
- [194] C. Merten, H. Li and L. A. Nafie, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 7329.
- [195] G. Zajac, A. Kaczor, A. P. Zazo, J. Mlynarski, M. Dudek and M. Baranska, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 4028.
- [196] J. Sebestík, J. Kapitaň, O. Paces and P. Bour, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, 3504.



- [197] T. Wu, G. Li, J. Kapitań, J. Kessler, Y. Xu and P. Bour, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2020**, 59, 21895.
- [198] BEDI, Anjan; GIDRON, Ori. “*The consequences of twisting nanocarbons: lessons from tethered twisted acenes. Accounts of Chemical Research*”, **2019**, vol. 52, no 9, p. 2482-2490.. doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00271
- [199] Guillem Portella, Jordi Poater, Josep M. Bofill, Pere Alemany, and Miquel Solà. “*Local Aromaticity of [n]Acenes, [n]Phenacenes, and [n]Helicenes (n = 1–9)*”. <https://doi.org/10.1021/jo0560254>. **2005**
- [200] Bedi, L. J. W. Shimon and O. Gidron, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 8086.
- [201] Bedi and O. Gidron, *Chem. – Eur. J.*, **2019**, 25, 3279.
- [202] Bedi, A., Shimon, L. J. W., & Gidron, O.. Helically Locked Tethered Twistacenes. *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, 140(26), 8086–8090. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04447>
- [203] Bünau, G., J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, London 1970. 704 Seiten. Preis: 210s. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1970**, 74: 1294-1295. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19700741223>
- [204] Erich Clar, *The Aromatic Sextet* A Wiley-Interscience publication, J. Wiley, 1972. ISBN:0471158402, 9780471158400, **2007**.
- [205] Castiglioni, C., Tommasini, M., & Zerbi, G.. “*Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions*”. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, **2004**, 362(1824), 2425–2459. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1448>;
- [206] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, **1977**.
- [207] Fedorovsky, M.. “*Exploring Vibrational Optical Activity with PyVib2*”. *Computing Letters*, **2006**, 2(4), 233-236. <https://doi.org/10.1163/157404006779194132>
- [208] W. Hug, “*Visualizing Raman and Raman optical activity generation in polyatomic molecules*”, *Chemical Physics*, Volume 264, Issue 1, **2001**, Pages 53-69, ISSN 0301-0104, [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00390-6](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00390-6)..
- [209] D. A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, **1977**, Vol 1, Pag 210. ISBN-10 : 0070386757, ISBN-13 : 978-0070386754
- [210] Merten, C., Li, H., & Nafie, L. A.. “*Simultaneous resonance Raman optical activity involving two electronic states*”. *The Journal of Physical Chemistry* **2012**, A, 116(27), 7329-7336.

[211] Lubber, S., Neugebauer, J., & Reiher, M. (2010). "*Enhancement and de-enhancement effects in vibrational resonance Raman optical activity*". The Journal of chemical physics, **2010**, Vol 132(4).

[212] Laurence A. Nafie. "*Vibraional opticalactivity: principles and applications*" **2011**. John Wiley & Sons, Apt: 5.5.1

[213] Laurence A. Nafie. "*Vibraional opticalactivity: principles and applications*" **2011**. John Wiley & Sons, Apt: 5.5.2

4.C. Cicloparafenileno lemniscate

4.C.1. Introducción

Este capítulo versará sobre el estudio realizado mediante espectroscopías quiro-ópticas, electrónicas y vibracionales, apoyadas por cálculo químico-cuánticos de un oligofenileno (16 monómeros de benceno unidos en las posiciones 1,4 mediante un enlace covalente), cuya estructura lineal es forzada a cerrarse en forma lemniscata (de ocho), (figura 4.C-1). Esta geometría, en su forma estable, daría forma a un anillo que no tendría actividad óptica, pero si en dos posiciones opuestas se sitúan nitrógenos que se unen a dos fenilos en posición orto y entre sí, el resultado es una estructura en forma de lazo perfectamente estable gracias a la unión N-N, la cual se puede formar según dos sentidos diferentes, produciendo así dos isómeros que serán entre sí imágenes especulares (enantiómeros) y por consiguiente estarán dotadas de actividad óptica.

En la molécula representada en la figura 4.C-1, denominada [16]CPPL (cycloparaphenylenelemniscate) se pueden diferenciar dos partes: una rígida formada por el 9,9´bicarbazol, que mantiene estable la estructura y dos cintas formadas por los seis para-fenilenos restantes obligados a tomar forma curvada (bending) y a la vez helicoidal en ambos lados. La quiralidad viene determinada por la atropoisomería de la parte bicarbazol de la molécula que determina si las hélices formadas son “M” o “P”. Si se sigue la concatenación de fenilenos en sentido descendente y este lo hace según sentido antihorario se le asigna el identificador “M”(minus), que tienen que ser coincidentes en ambos lados de la molécula. Por el contrario si el sentido es horario se le asigna el identificador “P” (plus). Al poseer ambos actividad óptica se convierten en candidatos para su estudio por técnicas espectroscópicas quirales y en concreto ROA.

C.1.1 La quiralidad en los CPPL

Como se ha mencionado anteriormente, la quiralidad es una propiedad inherente a la materia que está presente en todos los ámbitos, desde los más pequeños (a nivel de partículas atómicas) hasta en las grandes galaxias. Normalmente están asociados a la existencia de un carbono asimétrico como centro de quiralidad, o un carbono asimétrico que

haga decantar una cierta estructura hacia un sentido u otro (caso de los poliacetilenos estudiados anteriormente). Pero no tiene que ser así, la quiralidad también se puede basar en la existencia de moléculas o estructuras que posean imágenes especulares estables sin la necesidad de centros quirales. En este caso, el cicloparafenileno estabilizado mediante la estructura del bicarbazol no necesita la presencia de ningún centro quiral, y como existe la posibilidad de dos configuraciones diferentes, que además son imágenes especulares, ya que están dotadas de quiralidad, además la fortaleza de sus enlaces las convierte en muy estables, y por ende que sea posible su separación [214, 215, 216, 217] en especies enantiopuras con quiralidad opuesta.

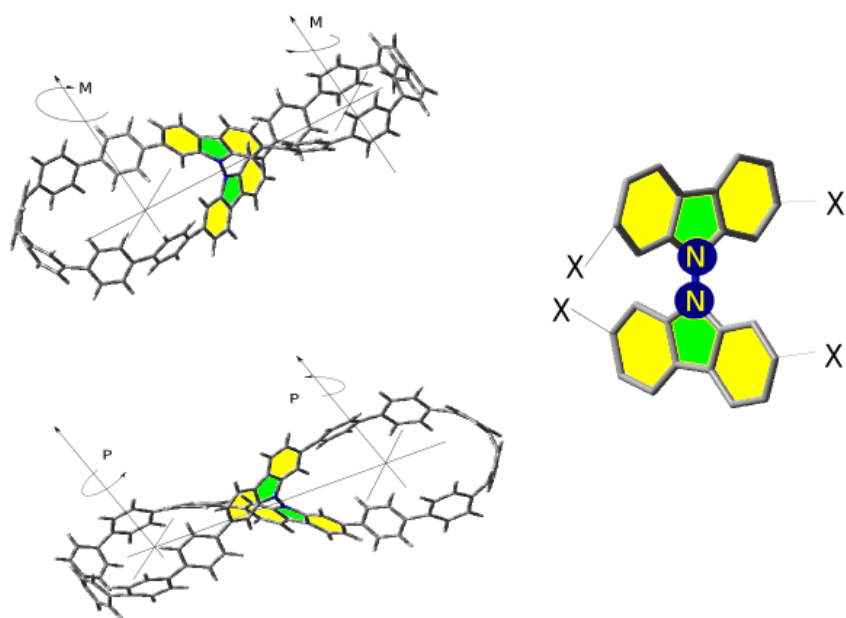


Figura 4.C-1. A la izquierda una representación de los dos enantiómeros del [16]CPPL según la orientación que adquiera el “lazo”. La estabilidad está asegurada gracias a la unión de los dos nitrógenos. A la derecha la parte bicarbazol de la molécula responsable de la

Con independencia de la forma de lazo, que es realmente lo que le proporciona la quiralidad, se produce de manera inevitable la distorsión de los orbitales π -conjugados de los anillos aromáticos, obligados a torsionarse para adaptarse a la estructura formada. Esta distorsión está relacionada con las inusuales propiedades foto-físicas y fotoeléctricas que poseen. [218, 219].

La espectroscopía Raman ofrece numerosas ventajas cuando se trabaja sobre las variaciones de las propiedades de las capas electrónica π -conjugados de las moléculas. Debido al acoplamiento electrón-vibración de las vibraciones asignadas a estas bandas de tensión C-C/C=C de los anillos aromáticos son excelentes marcadores para el estudio de las características de los electrones π [220, 221*]. Al ser estas moléculas quirales, y siendo el **ROA** la versión quiral de la espectroscopía Raman, esta técnica se convierte en una poderosa herramienta para el estudio del comportamiento de estas moléculas.

Dadas las distorsiones existentes en los sistemas π -conjugados por la pérdida de planicidad debida sobre todo a las tensiones a las que se somete las posiciones para- de los fenilenos por efecto de la curvatura, se provoca un incremento del valor de los momentos dipolares magnético de transición, implícitos en las bandas de los espectros vibracionales y electrónicos. Sin embargo, con la espectroscopía ROA se pueden separar las contribuciones magnéticas y las contribuciones eléctricas de los electrones π debido a la distorsión que presenta la geometría de esos sistemas.

La fluorescencia quiral o CPL¹ mide la capacidad que tiene una molécula quiral que se encuentre en un estado electrónico excitado de emitir fotones circularmente polarizados en uno y otro sentido [222*]. Esta técnica permite además analizar la actividad óptica de transiciones difícilmente observables en espectroscopía de absorción, como son los tránsitos entre estados singletes y tripletes o las transiciones entre niveles atómicos “**F**” en sistemas con elementos lantánidos.

Por otra parte, la presencia de fluorescencia cuando se realiza un estudio en ROA es un efecto indeseable, puesto que la intensidad de las frecuencias emitidas por la fluorescencia suele ser mayor que las procedentes del scattering, enmascarando y ocultando a estas, y por tanto el estudio ROA en estos casos sería prácticamente inviable; sin embargo, puede ocurrir que ambos procesos CPL y ROA se produzcan a la vez y la fluorescencia no sea suficiente para anular las bandas ROA. En este caso el efecto es altamente beneficioso y ofrecen información adicional sobre las propiedades electrónicas de los cromóforos de los enantiopuros, mientras que en todos los demás casos, el CPL compite con el ROA y hace muy difícil

¹ En este capítulo el acrónimo CPL se refiere a la circularly polarized luminescence.

de detectar a la vez ambos en un solo experimento. Por eso, hasta ahora solo se ha podido conseguir la doble detección en complejos lantánidos de compuestos orgánicos que realizan transiciones electrónicas entre sus orbitales “f” los cuales provocan la aparición de intensos momentos dipolares magnéticos cuya energía de excitación se encuentra en el infrarrojo medio por lo que pueden ser detectado sin solaparse en un espectro ROA junto con las bandas vibracionales características de la parte orgánica. [223, 224, 225]

En nuestro caso, demostramos que tanto el CPL como ROA pueden ser detectados simultáneamente en el [16]CPPL siendo esta observación la primera realizada sobre moléculas puramente orgánicas, puesto que en ellas, las intensidades magnéticas son normalmente débiles y por tanto eclipsadas por la señales de origen eléctrico mucho más intensas en moléculas que contienen solo átomos ligeros. La disposición espacial de los fenilenos en el [16]CPPL (figura 4.C-1), debido a la distorsión de los sistemas π -conjugados provoca la aparición de un momento dipolar de transición magnético lo suficientemente intenso como para permitir la observación conjunta de CPL y ROA.

La distorsión de los electrones π en los sistemas cíclicos tiene una gran importancia en sus propiedades. En anillos tipo benceno o estructuras aromáticas planas (figura 4.C-2), los electrones del sistema π -conjugado se posicionan perfectamente paralelos al plano molecular y los orbitales p_z que los originan, perpendiculares al plano del anillo; en cambio si se produce una distorsión gradual de los sistemas π , es posible que las moléculas tomen una forma en la cual los orbitales p_z cambien su orientación a radial donde los diferentes anillos estarían contenidos en una superficie cilíndrica (figura 4.C-3). Este sería el caso de los [n]cicloparafenilenos (CPP's) [226, 227, 228, 229, 230].

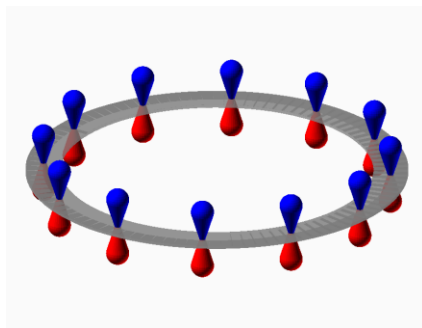


Figura 4.C-2. Cuando la estructura es plana, los orbitales p_z se presentan perpendiculares al plano molecular pero no se orientan radialmente

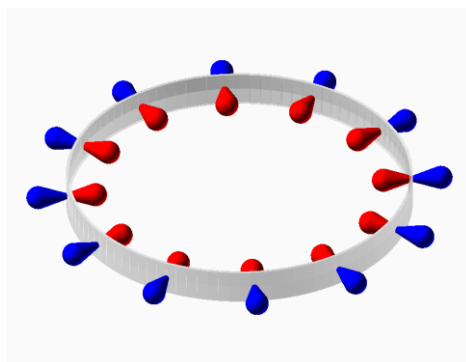


Figura 4.C-3. Cuando la estructura molecular toma forma cilíndrica, los orbitales p_z que se orientan perpendiculares, si adquieren orientación radial.

Tanto las estructuras planas (anillos bencénicos condensados) como en los sistemas CPP's con p_z radiales (figura 4.C-2 y figura 4.C-3), al ser orientables cumplen la regla de Hückel sobre la aromaticidad en el estado electrónico fundamental^[231](figura 4.C-4).

Definiendo el parámetro "Lk" como el número de "mitades de torsión" medidos en unidades de π (180°), cuando los sistemas π son torsionados a lo largo de su perímetro, su estructura se altera y aumenta el número de Lk, en nuestro caso Lk=2 para [16]CPPL.

Según sea, si el número “Lk” es par como es nuestro caso, se aplicaría la regla de Hückel en el estado fundamental para la aromaticidad, con la condición $(4n+2)$ para aromaticidad, siendo $(4n)$ la condición de antiaromaticidad, al contrario, si el parámetro “Lk” es impar, entonces se aplicaría la regla de Möbius con la condición $(4n)$ para la aromaticidad, siendo entonces $(4n+2)$ la condición de antiaromaticidad ^[232, 233, 234*]. (cinta de Möbius para Lk =1)

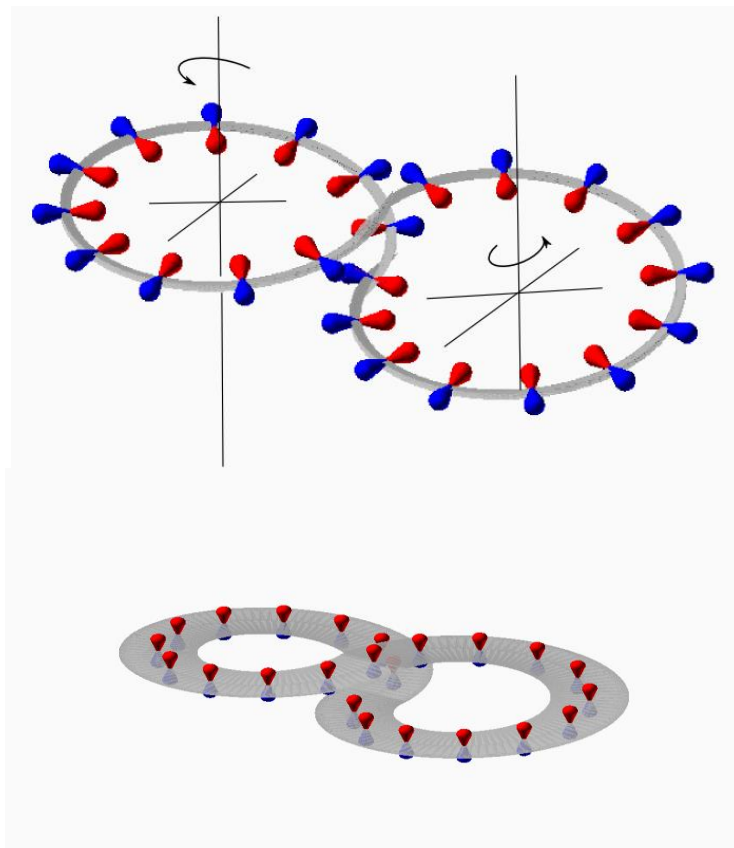


Figura 4.C-4 Se muestran dos moléculas cíclicas con los p_z en disposiciones radiales y perpendiculares a la que se le ha realizado dos Lk. Las flechas arriba, señalan las progresiones ascendentes de las cadenas que los señalan como “P, P” en este caso.

En la figura 4.C-5 se representa la forma de cerrar una molécula cíclica con diferentes valores de Lk. El color azul señala a una de las caras de la cinta, mientras que el rojo señala la cara opuesta. Para Lk=2 han sido necesarios dos medias vueltas (2π rad o 360°) para conseguir esa estructura, de forma que se unen por las mismas caras (lado azul).

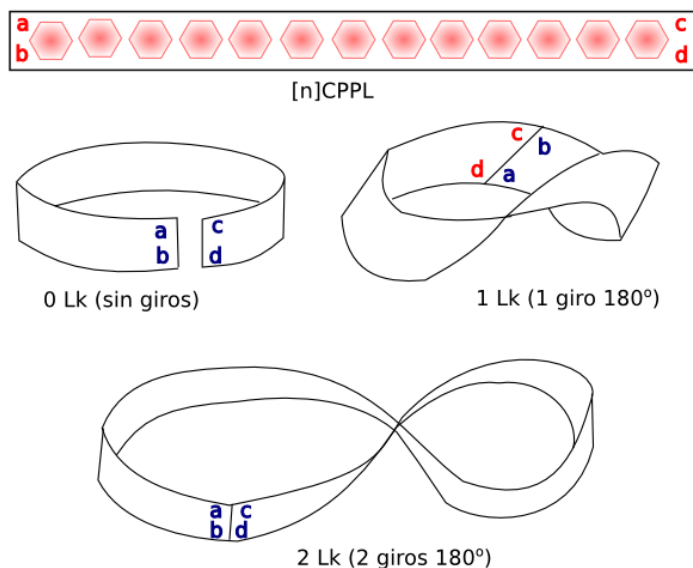


Figura 4.C-5. Cierre de la cadena de oligoparafenilenos para formar moléculas cíclicas. Las letras en azul muestran las posiciones en una cara, en rojo en la contraria

4.C.2. Características de la molécula [16]CPPL

4.C.2.1. Síntesis.

En la figura 4.C-6 se representa un esquema reducido de la síntesis de estas moléculas realizadas en la universidad de Wroclaw (Polonia)²³⁵



Figura 4.C-6 . Esquema simplificado de la síntesis del [16] CPPL. ^[20]

Procesos:

Estas moléculas son sintetizadas en 4 pasos numerados como sigue:

1 a → b

A partir de 2g de 2,7,2',7'-tetrabromo-9,9'-bicarbazol (a) como precursor, se sustituyen los cuatro bromos por [(pin)-B] añadiendo 4,7g de Bis(pinacolato)diboro $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}i\text{Pr})_2\text{B}]_2$ --- ($\text{B}_2(\text{pin})_2$), 0,352g de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II) **Pd(dppf)Cl₂** (dppf) y 3,67g de acetato de potasio **K CH₃CO₂**. Se disuelven en 100mL de 1,4 dioxano en atmosfera inerte, se calienta a 110°C e oscuridad, se deja enfriar, se añade agua y se extrae con DCM, obteniendo 2,56g con un rendimiento del 99%.

2 b + c → d

Para obtener el intermedio D, se introducen en un reactor 7,44mg de Acetato de paladio II **Pd(OAc)₂**, 27,57mg de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II) **Pd(dppf)Cl₂** (dppf), y 5mg de tolueno, se agita todo durante 30min y se añaden los reactivos **b** (280mg) y **c** (2284mg) junto con 412mg de carbonato de potasio **K₂CO₃**, y 307mg de óxido de plata **Ag₂O** y calentado a 90°C en atmosfera inerte durante 2h. Tras esto se enfría a temperatura ambiente, filtrado en celita y purificado en columna de alúmina. Se obtienen 331mg de la sustancia **d** con un rendimiento del 55%

3 d → e

Para la obtención de [16]CPPL metoxilado (e), se añade al reactor 34,21mg de bis(ciclooctadieno)níquel(0) **Ni(cod)₂**, 19.43mg de 2,2'-bipiridina y 4mL de Tetrahidofurano **THF** tras una agitación, se añade poco a poco una mezcla de TFT (20mL) y DMF (6.2mL) tras calentarse durante 2h a 85°C y enfriado se obtienen 42.5mg con un rendimiento de 93% purificado en columna de albúmina.

4 e → f

Por último, para la obtención del [16]CPPL, se usa $\text{H}_2 \text{Sn Cl}_4$ (HCl + SnCl_2) 2:1 como agente reductor a 47mg del reactivo **e** en 5mL de THF volviéndose la disolución amarilla. El producto se precipita con amoníaco acuoso, el precipitado producido se disuelve en DCM y se purifica en columna de alúmina (DCM / hexano) obteniéndose 33mg con un rendimiento del 85%.

Los enantiopuros se separan en columna resina quiral SFC (Supercritical Fluid Chromatography).

4.C.3. Espectroscopía Raman de [16]CPPL.

El análisis de los espectros Raman en estado sólido y los calculados mediante DFT (figura 4.C-7), proporciona importantes datos cuando se comparan con anillos CPP de diferentes tamaños. Las vibraciones C-C de tipo stretching de los anillos bencénicos se observan en el rango entre 1629 y 1576 cm^{-1} . La vibración a 1576 cm^{-1} se corresponde con las observadas en el anillo [6]CPP (1567 cm^{-1}) y con el anillo [7]CPP (1574) [236], lo que indica que en la molécula [16]CPPL debe haber un fragmento con similares características. La vibración a 1629 cm^{-1} corresponde principalmente a “stretching” en el grupo bicarbazol puesto que es similar a la obtenida en el grupo carbazol cuando se encuentra como molécula aislada (1624 cm^{-1}). [234*, 237]

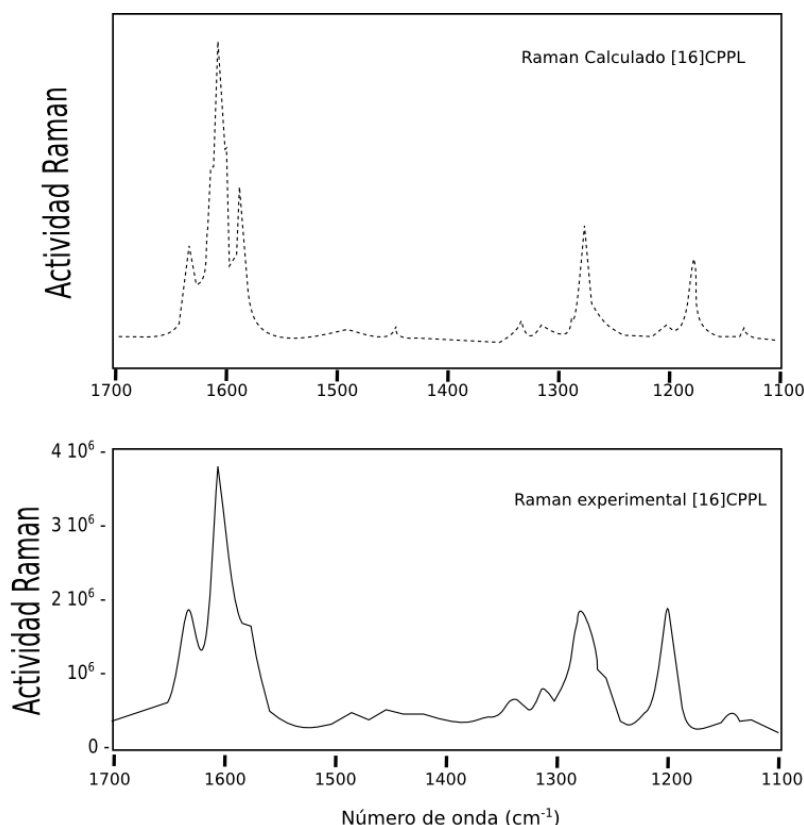


Figura 4.C-7. Espectros Raman calculado (arriba) y experimental (abajo) [16]CPPL

4.C.4. Espectroscopía electrónica.

Del análisis de la figura 4.C-8, el espectro ECD presenta dos efectos Cotton intensos cuyas bandas toman valores con signos opuestos para cada uno de los dos enantiómeros “**M**” y “**P**”. El más intenso de los dos, a 360 nm coincide con el máximo de absorción, pero el otro, a 390 nm no coincide con ningún máximo aunque sí con un incipiente hombro en la silueta de la banda. Los factores de disimetría para la absorción ($g_{\text{abs}} = 4 \cdot 10^{-3}$ a 400 nm) y para la emisión ($g_{\text{lum}} = 3.7 \cdot 10^{-3}$ a 498 nm) son prácticamente iguales, lo que indica que poseen similares geometrías quirales.

Si consideramos el [16]CPPL como dos ciclos quinoidales de ocho unidades, los datos obtenidos mediante DFT para los ciclofenilenos ([n]CPP) de valores de $n > 9$ indican que las transiciones de emisión se realizan desde el nivel electrónico S_2 , mientras que para valores de $n < 9$ (como es el caso) lo hacen desde el estado S_1 . De esta forma, la aparente alta diferencia (en nm) entre los máximos de absorción y emisión supondría un valor del desplazamiento de Stokes elevado, si no fuera porque se ve reducido si se toma como tal la diferencia entre el máximo de la banda S_1 , sólo visible en ECD, y no la del máximo de absorción que correspondería a la transición desde S_2 . Esto indicaría que no existen diferencias tan notables entre las configuraciones de la molécula en el estado excitado y en el estado fundamental y además, puede justificar la relativa facilidad en alcanzar ese valor mediante la excitación con fotones de 532 nm, aunque haya que recurrir a la teoría de los dos fotones.^[238*]

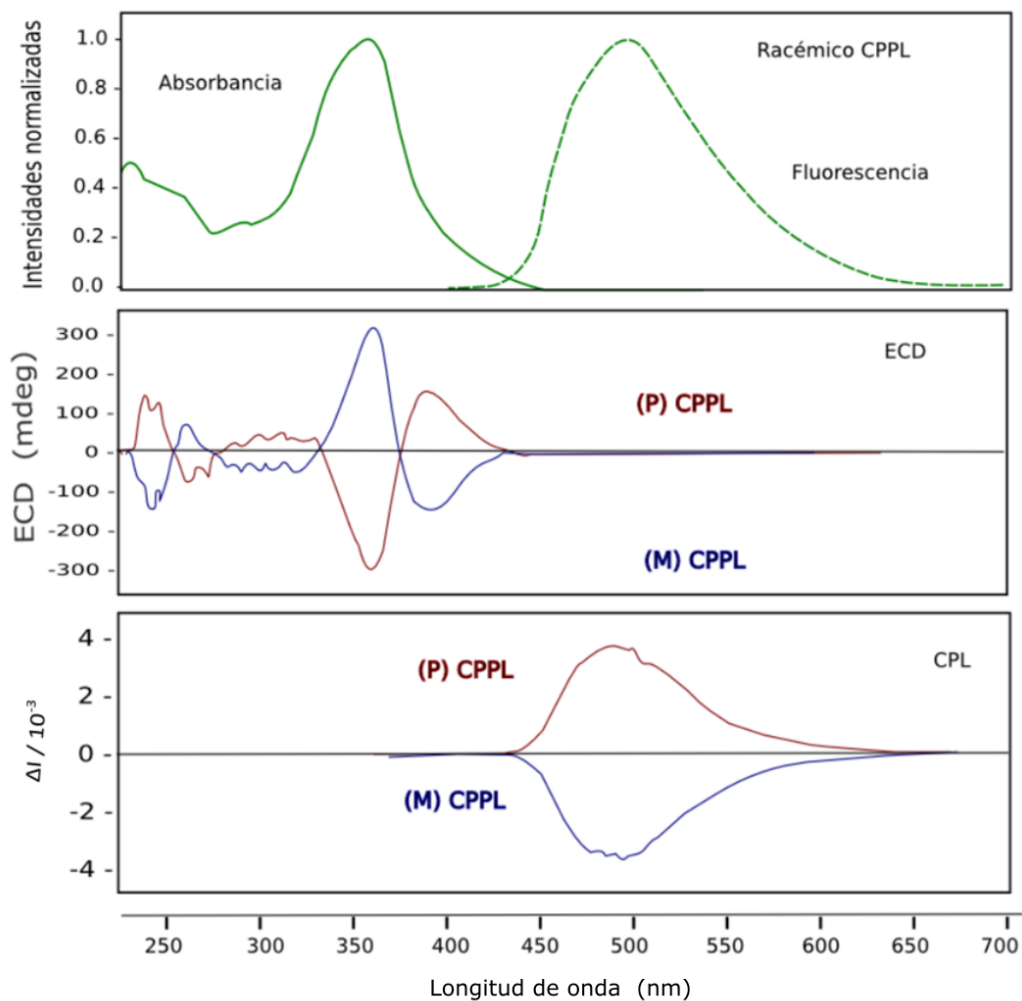


Figura 4.C-8. En la parte superior la absorbancia y la fluorescencia del [16]CPPL. En el centro los espectros ECD y en la parte inferior los espectros CPL de los enantiómeros “M” y “P”. El espectro de fluorescencia no está escalado en intensidad con respecto a la absorción.

4.C.5 Cálculos químico-cuánticos.

En la figura 4.C-9 se representan los vectores propios para las vibraciones correspondientes a las bandas más intensas del espectro Raman para el enantiómero (M)-CPPL. En ellas se muestra que para los modos normales $\nu(\text{C}=\text{C} / \text{C}-\text{C})$ la mayoría corresponden al grupo bicarbazol por ser más rígido y a los fenilenos adyacentes a 1634, 1626, 1617, 1616, 1316 y 1280 cm^{-1} , mientras que para 1610, 1607, 1600 y 1589 cm^{-1} son debidas a la cadena curvada y menos rígida de para-fenilenos. El software Pyvib2 muestra la intensidad los vectores propios mediante el volumen de las esferas, y la fase de vibración mediante las posiciones relativas de las parejas de colores (azul / amarillo)(figura 4.C-9).

Cuando nos referimos al grupo bicarbazol, realmente nos referimos a la parte del ciclo de parafenilenos que, siendo iguales que el resto, se diferencian en la rigidez de sus anillos. Al cruzarse para formar el sistema con forma de "8", y al estar sujetos mediante los enlaces N-N que estabiliza sus posiciones, los anillos bencénicos de esa parte son más rígidos y más planos al tener restringidas su movilidad.

Por otra parte, el resto de los anillos de parafenilenos debido a la longitud (6 unidades) son más flexibles al estar sujetos solo mediante las uniones C-C que pueden girar para adaptarse a la configuración más estable. Por consiguiente, los orbitales π -conjugados de los bencenos del bicarbazol están menos deformados que los de los parafenilenos de la parte combada, por estar obligadas a cerrar el ciclo de los 8 fenilenos de ambos lados, además se cruzan (" $Lk = 2$ ") por lo que no pueden estar contenidos en un plano y ello origina su quiralidad "M / M" o "P / P"

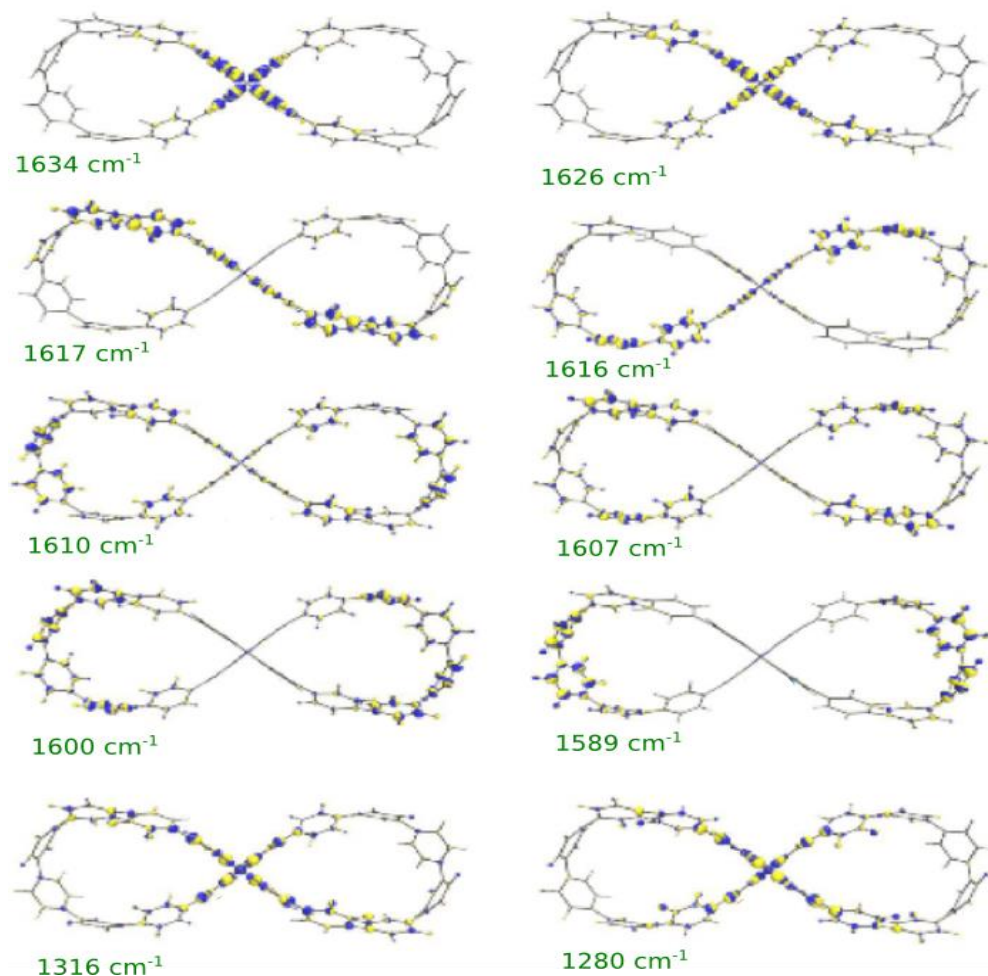


Figura 4.C-9. Vectores propios en interface visual, calculados mediante Pyvib2 para diversos modos de vibración $\nu(\text{C}=\text{C} / \text{C}-\text{C})$ del enantiómero (M)-[16]CPPL con factor de escala de 0.977. Los colores representan la fase de vibración de los núcleos y el volumen de cada esfera da idea de la intensidad de la vibración.

Para estudiar como contribuyen a la señal las diferentes partes de la molécula para un modo de vibración concreto, se procede según el tratamiento mediante matrices de acoplamiento de grupos (GCM). Para ello se divide la molécula en grupos que compartan características concretas: el grupo bicarbazol, los seis fenilenos de cada brazo y los hidrógenos unidos a los anillos. En la figura se muestran las cuatro diferentes particiones distinguibles por los colores asignados: así: (A) verde, (B) rojo, (C) azul y (D) blanco (figura 4.C-10). El signo de la participación se diferencia por lo colores turquesa y rojo, mientras que la intensidad de la participación se describe según el valor del área de cada círculo. Se normaliza todas las medidas al valor máximo, que en este caso corresponde a la vibración de 1607 cm^{-1} (la mayor diferencia) (figura 4.C-11)

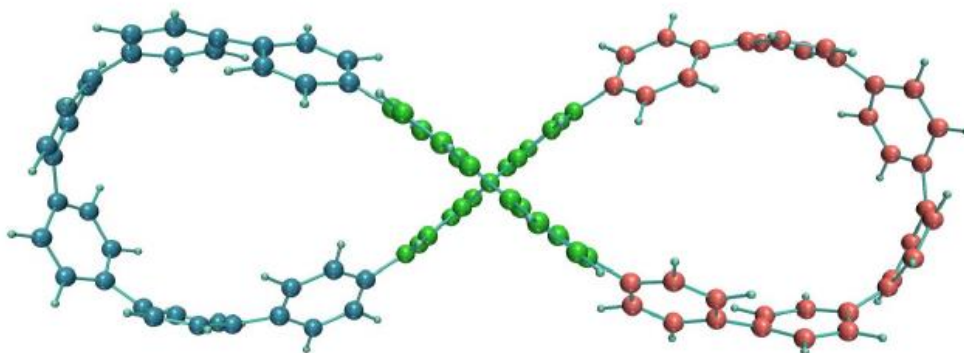


Figura 4.C-10. División de la molécula [16]CPPL en fragmentos para su análisis en GCM. En el centro en color verde el grupo bicarbazol, a ambos lados (azul y rojo) los oligo-parafenilenos y en color azul claro los hidrógenos.

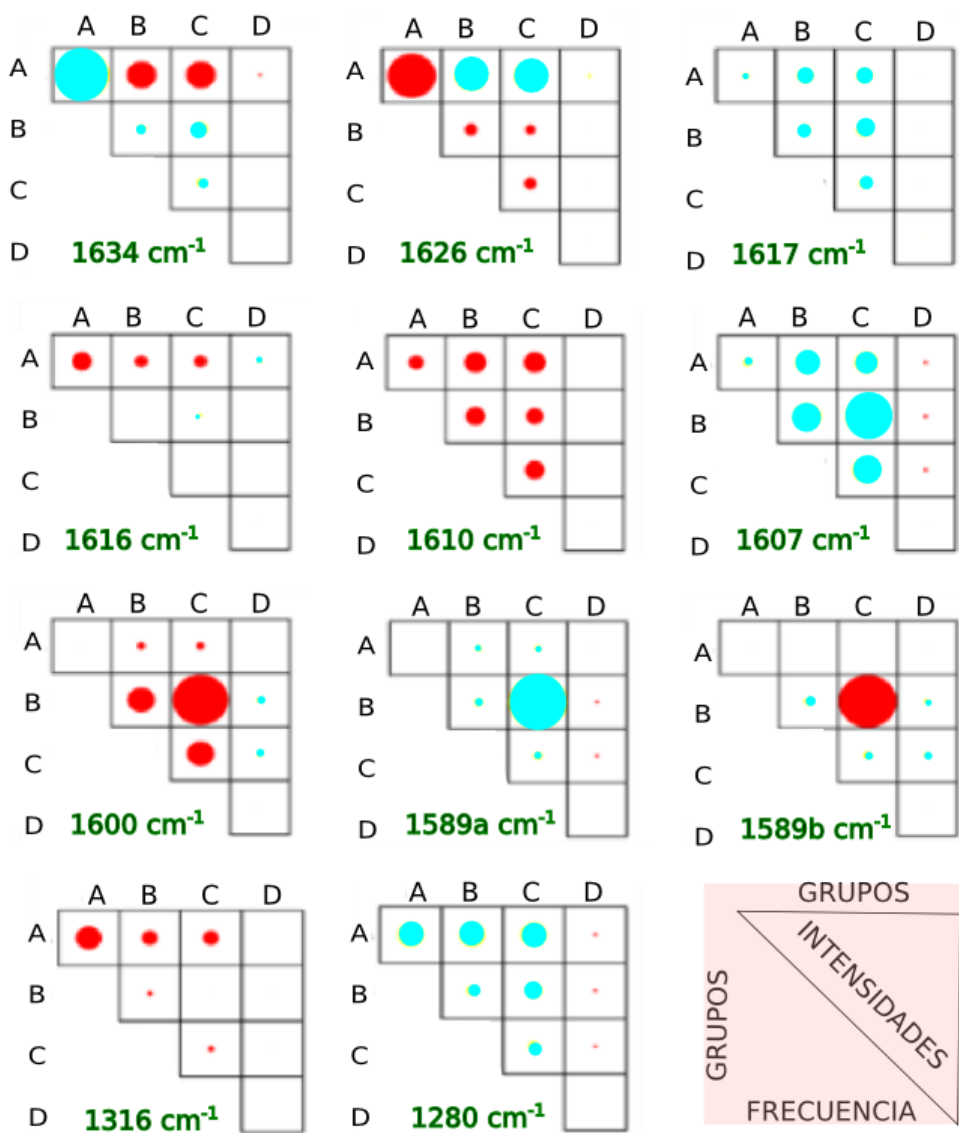


Figura 4.C-11. **Group Coupling Matrices (GCM)** del (M)-[16]CPPL para los modos de vibración seleccionados en cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C} / \text{C}-\text{C})$. A,B,C y D son los grupos descritos en la figura 4.C-10, y las áreas son proporcionales a la intensidad y los colores según la contribución.

En los espectros ECD y absorción calculados se aprecia como a 418 nm la señal ECD no se empareja con una señal apreciable en absorción, por lo que se trata de una transición electrónica no permitida por el momento dipolar eléctrico.

La fuerza de oscilador "*oscillator strength*" es una medida de la probabilidad que se lleve a cabo una transición concreta. En el caso de la transición al estado D2 muestra un valor pequeño ($f = 0.0618$) comparado con otras transiciones como D3 con un valor de $f = 1.8934$. Como se verá más adelante esta transición se justifica por un elevado valor del momento dipolar de transición magnético ($z = -12$ / tabla 3) que no tiene incidencia en la absorción.

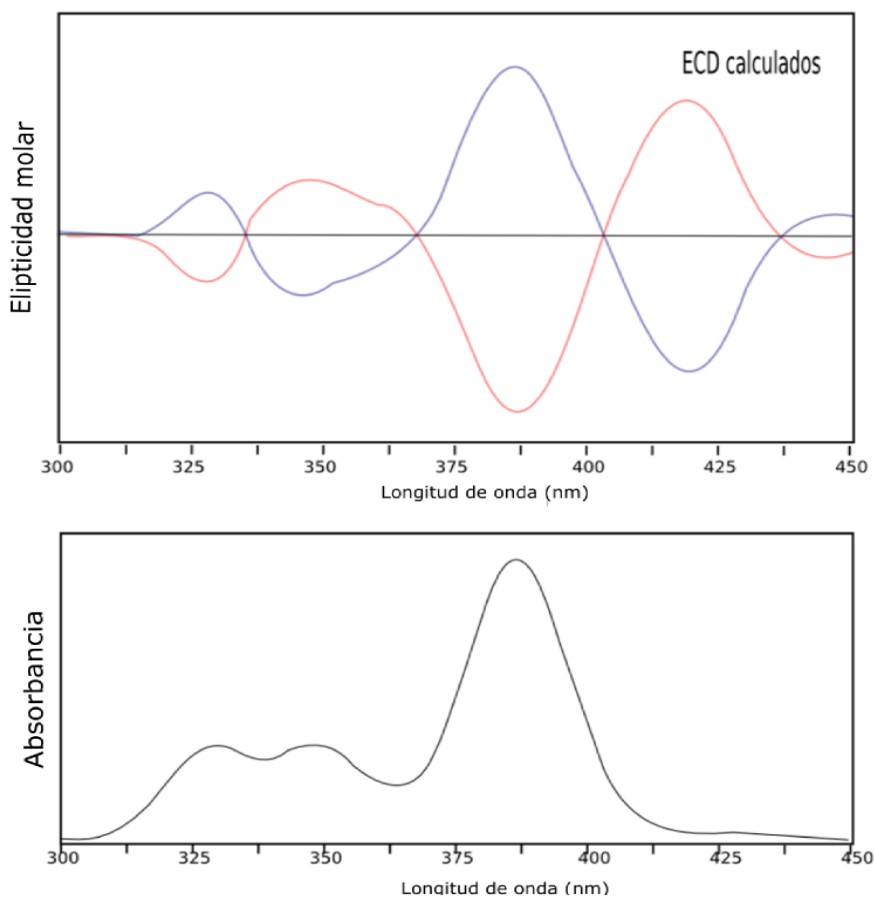


Figura 4.C-12. Espectros calculados. ECD (arriba) y Absorbancia (abajo). En azul el (M)-CPPL y en rojo para el (P)-CPPL. (TD-DFT mediante B3LYP/CC-PVDZ)

En los resultados obtenidos por TD-FDT también se muestran los orbitales involucrados en las transiciones, que en el caso D2 son de HOMO-1 \rightarrow LUMO y de HOMO \rightarrow LUMO +1 mientras que en el caso de D3 son de HOMO-2 \rightarrow LUMO y de HOMO \rightarrow LUMO+2. (Figura 4.C-13)

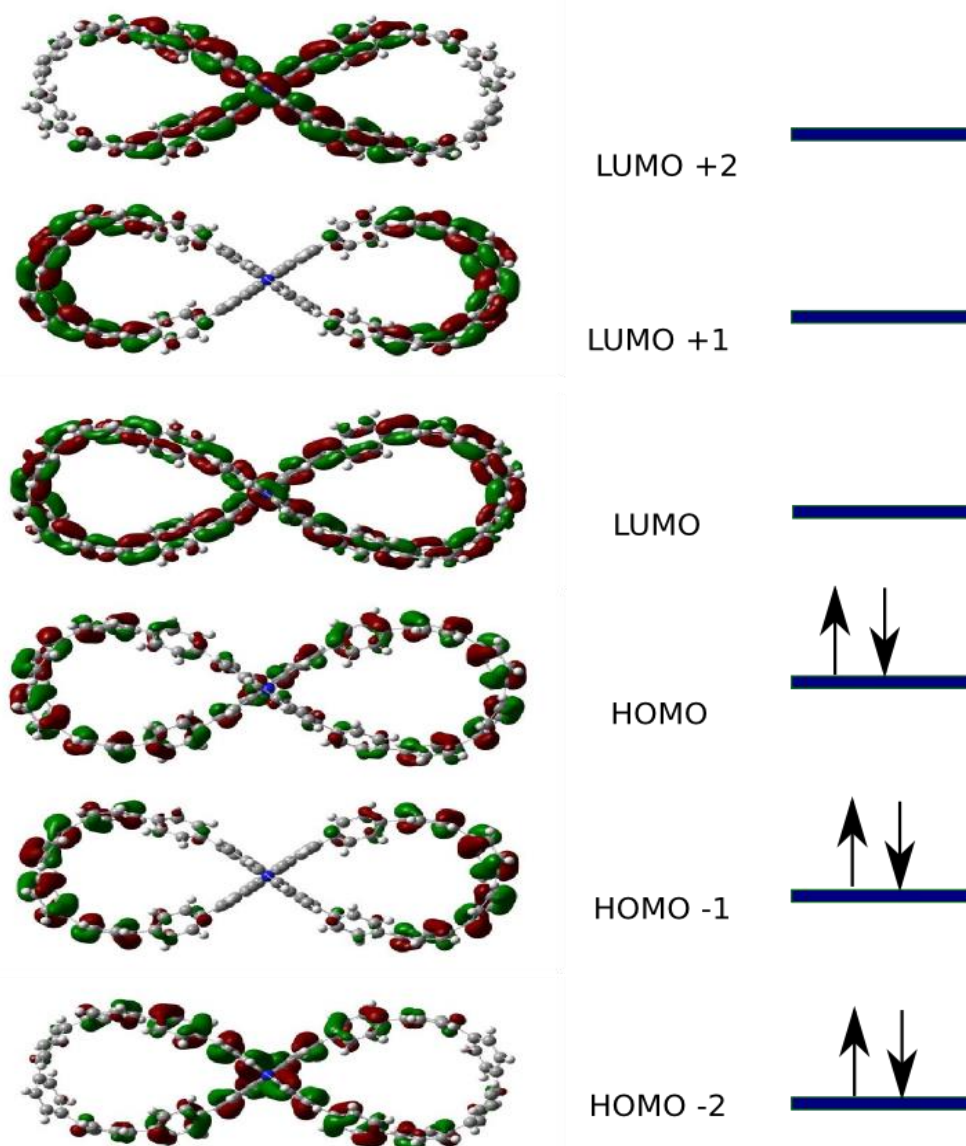


Figura 4.C-13. Representación de los orbitales moleculares para el [16]CPPL calculado mediante B3LYP/CC-PVDZ.

Estado	X	Y	Z	Dip. S.	Osc.
1	-0,4991	0,7251	0,0010	0,7749	0,0554
2	-0,0008	0,0000	-0,9640	0,9293	0,0691
3	-4,9753	-0,0043	0,0001	24,7536	1,9791
4	-3,7989	-0,1557	0,0001	14,4560	1,1655
5	0,0006	-0,0001	0,1574	0,0248	0,0020
6	0,0174	-0,9968	-0,0001	0,9939	0,0814
7	0,0000	-0,0002	0,0695	0,0048	0,0004
8	0,5697	-2,0098	0,0000	4,3637	0,3737
9	0,0004	0,0001	-0,3295	0,1086	0,0094
10	-0,0008	0,0039	0,0029	0,0005	0,0000
11	-0,0836	0,4100	-0,0001	0,1751	0,0154
12	0,1043	3,1074	0,0002	9,6668	0,8602
13	0,0008	0,0007	-0,3285	0,1079	0,0098
14	-0,0012	-0,0008	-0,1220	0,0149	0,0014
15	-0,0144	-0,0078	-0,7032	0,4948	0,0450
16	0,5745	0,3181	-0,0178	0,4316	0,0393
17	-0,0003	-0,0002	0,0741	0,0055	0,0005
18	-0,0002	0,0001	0,4764	0,2269	0,0210
19	-0,0001	0,0004	-0,3071	0,0943	0,0088
20	2,8426	0,0162	0,0002	8,0807	0,7564

Tabla 4.C.1. Se muestran las coordenadas de los vectores momentos dipolares eléctricos correspondientes a las 20 primeras transiciones electrónicas en el (M)-CPPL, calculados mediante TD-DFT utilizando B3LYP/CC-PVDZ

Estado	X	Y	Z
1	-1,0625	-4,5538	0,0003
2	0,0002	0,0006	-12,0128
3	1,3504	0,8395	0,0010
4	1,2083	1,3559	0,0018
5	-0,0002	-0,0002	1,9901
6	0,5920	2,0352	0,0001
7	0,0001	0,0006	-0,6618
8	-0,2165	-1,0107	-0,0006
9	-0,0002	-0,0006	0,0196
10	0,0007	0,0035	0,4556
11	0,0962	0,4084	-0,0032
12	-0,1746	0,5789	-0,0001
13	-0,0006	-0,0005	2,6292
14	0,0007	0,0007	-2,1392
15	0,0065	0,0062	-4,5128
16	-0,2615	-0,2410	-0,1249
17	0,0000	-0,0003	3,2315
18	-0,0001	-0,0000	1,0290
19	-0,0001	-0,0000	0,6026
20	-1,0834	-0,6240	0,0005

Tabla 4.C.2. Se muestran los valores de las coordenadas cartesianas de los vectores momento dipolar magnético correspondiente a las 20 primeras transiciones electrónicas del (M)-CPPL mediante TD-DFT utilizando B3LYP/CC-PVDZ

$\nu_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{cal}} / \text{cm}^{-1}$	Asignado a:	CID / 10^{-3}exp	CID / 10^{-3}cal
1635	1634	bicarbazol	-1,11	-2,27
1620	1626	bicarbazol	1,17	8,29
1590	1600	oligofenileno	0,41	-58,06
1314	1316	bicarbazol	2,16	16,59
1280	1280	bicarbazol	-1,55	-2,4
1207	1203	oligofenileno	-0,16	-2,17

Tabla 4.C.3. Se muestran valores de frecuencias experimentales y calculadas y la asignación a la vibración. Así mismo los valores de CID experimentales como calculados. En rojo para los valores negativos

4.C.6. Espectros ROA

La figura 4.C-14 muestra los espectros ROA de los enantiómeros “**M**” y “**P**” del [16]CPPL. La presencia de bandas vibracionales ROA positivas y negativas y las marcadas diferencias en las formas de ROA y Raman delata que están fuera de la zona de resonancia en el “scattering”. Tanto el enantiómero “**M**” como el “**P**” muestran espectros ROA simétricos en la totalidad del rango espectral estudiado.

Tantos los signos como las longitudes de ondas de los espectros calculados se ajustan bastante bien con los experimentales, por lo que se puede confirmar que los espectros ROA se encuentran en la zona de “*far-from-resonance*”.

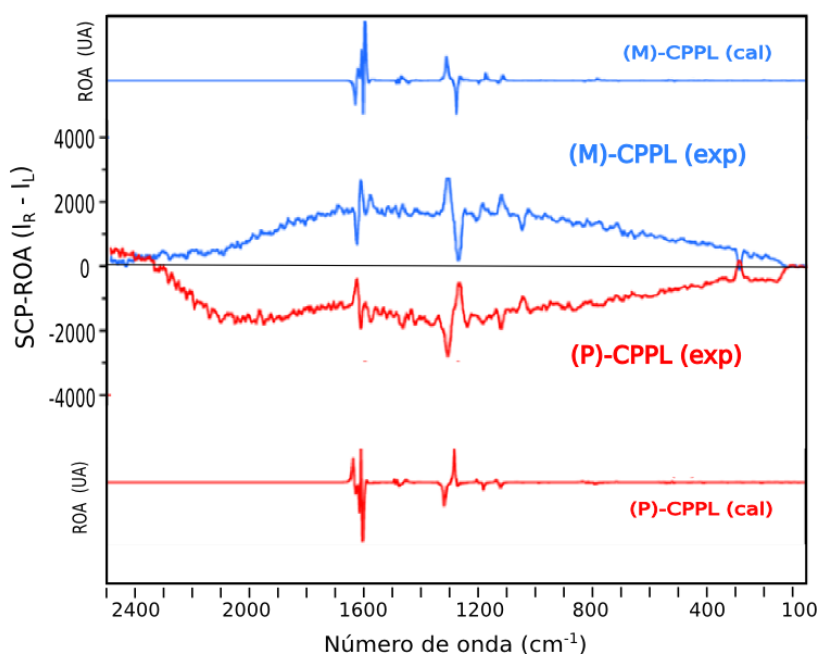


Figura 4.C-14. En la zona central y en azul el ROA experimental para el (M)-[16]CPPL y en rojo para el “P”. En las partes superior e inferior los espectros ROA calculados. El CPL se encuentra en el área encerrada entre los ROA experimentales y el eje de abscisas. Positivo para el “P” y negativo para el “M” debido a la opuesta definición de la sustracción de las intensidades circularmente polarizadas R y L.

Mediante el software Pyvib2 es posible construir el espectro ROA de la molécula como suma de las contribuciones de cada una de las partes que en las que se puede dividir la molécula.

En nuestro caso la hemos dividido en tres partes señaladas en la figura 4.C-10. La parte correspondiente al bicarbazol (en verde), las dos cadenas de parafenilenos (en azul y rojo) y los hidrógenos.

En la figuras 4.C-15, 4.C-16 y 4.C17 se muestran separadas las contribuciones en forma de bandas de cada grupo al espectro total.

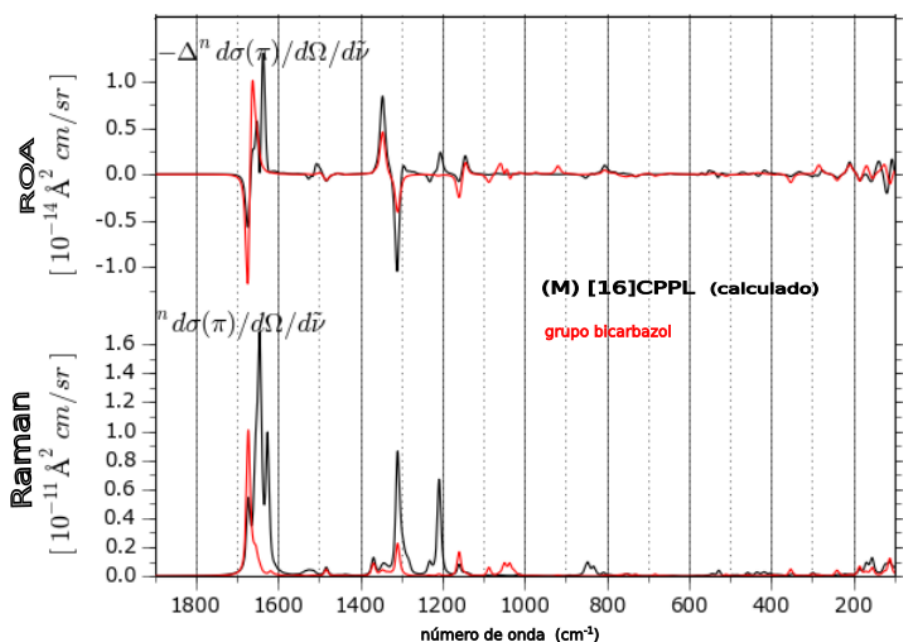


Figura 4.C-15. Los espectros calculados Raman (inferior) y ROA (superior) del enantiómero (M)-[16]CPPL. En rojo se representa las bandas debidas únicamente al grupo bicarbazol y en negro al espectro total.(B3LYP/6-31G). Obtenido mediante software Pyvib2.

En ellos se puede apreciar que las mayor parte de las bandas se deben a la contribución de los fenilenos del bicarbazol salvo la banda más intensa correspondiente a frecuencias más cercana a 1600 cm^{-1} (figura 4.C-16).

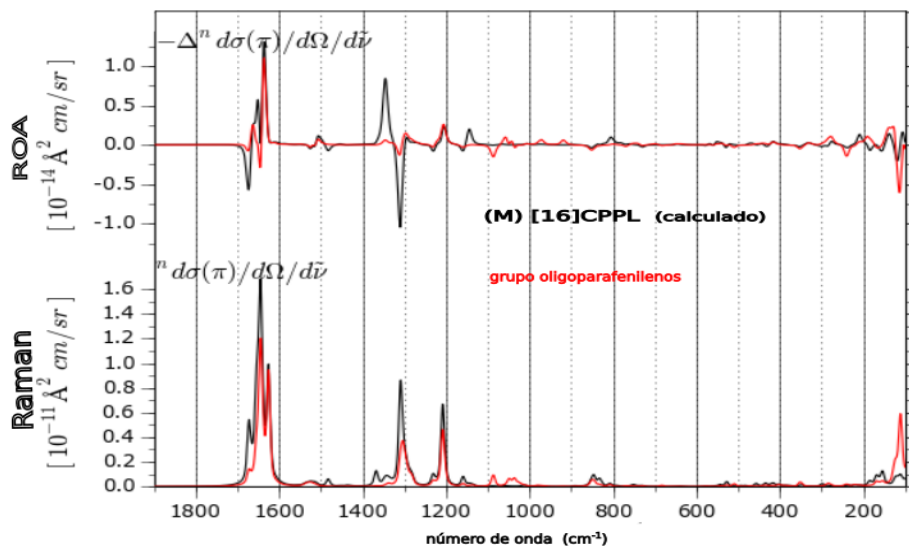


Figura 4.C-16. Los espectros calculados Raman (inferior) y ROA (superior) del enantiómero (M)-[16]CPPL. En rojo se representa las bandas debidas únicamente a los grupos de parafenilenos más flexibles y en negro el espectro calculado total.(B3LYP/6-31G). Obtenido mediante software Pyvib2.

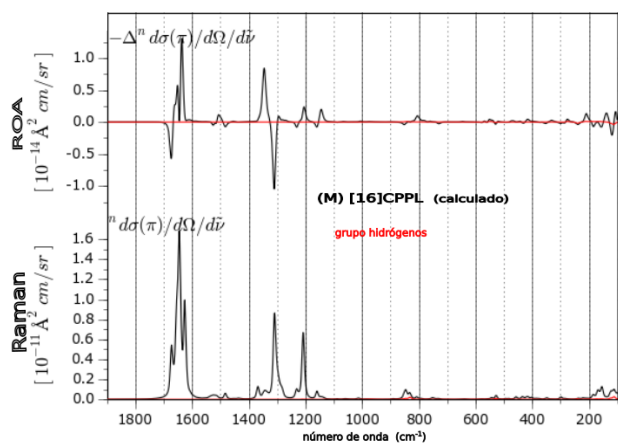


Figura 4.C-17. Espectros calculados Raman (inferior) y ROA (superior) del enantiómero (M)-[16]CPPL. En rojo se representan las bandas debidas únicamente al grupo de los hidrógenos y en negro al espectro total.(B3LYP/6-31G)

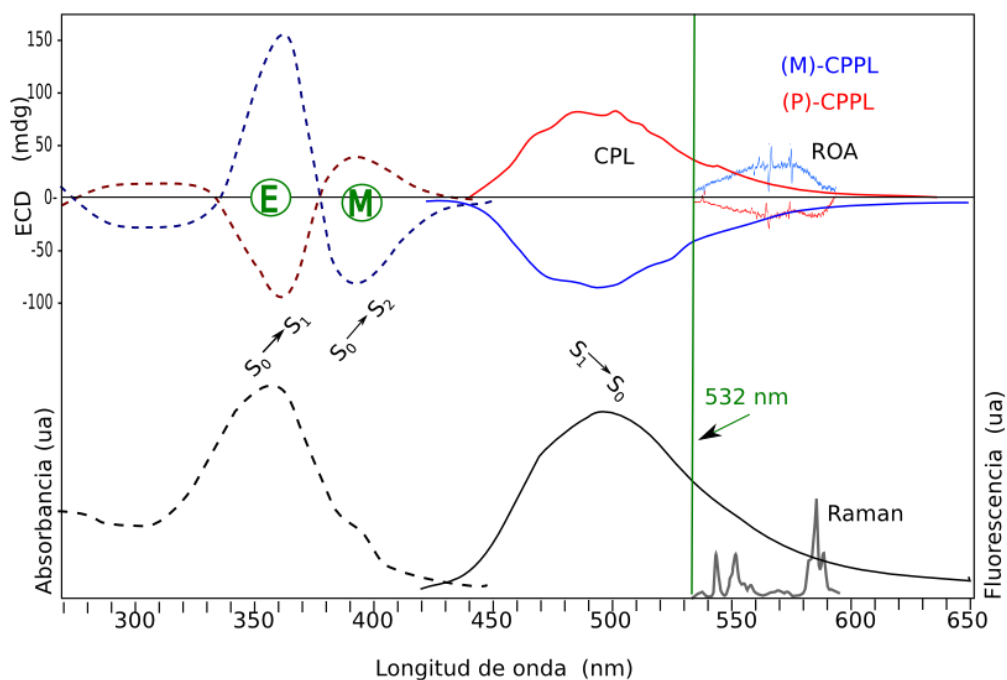
Las bandas se asignaron sobre la base de los valores propios calculados y el método de matriz de acoplamiento de grupos propuesto por Hug^[239,240].

En el espectro ROA, se aprecian dos zonas de frecuencias donde la intensidad de las bandas son más intensas. En el rango (1550- 1650) cm^{-1} se encuentran las bandas corresponden a las vibraciones “stretching” de los C-C/C=C aromáticos. En esa zona, los valores mayores de números de onda se asigna al grupo bicarbazol (figura 4.C-15), concretamente a la biseñal y los valores menores de número de onda, se observa una banda intensa que se asigna a la parte correspondiente a los oligofenilenos debida principalmente a la interacción con el grupo bicarbazol(figura 4.C-16).

En el rango de frecuencias entre 1200 y 1300 cm^{-1} , La actividad ROA genera una biseñal que se asigna estados vibrónicos correspondientes al bicarbazol. Esto último explica la baja intensidad Raman / ROA de los fenilenos unidos al bicarbazol. Las componentes más intensas (biseñal) se sitúan a 1280 cm^{-1} y se asignan mayormente a las vibraciones del esqueleto también del bicarbazol (tabla 3 y figura 4.C-11).

Para frecuencias por debajo de 1200 cm^{-1} se alternan, aunque con menos intensidad las bandas correspondientes al bicarbazol y a los oligofenilenos. Las vibraciones correspondientes a los hidrógenos no tienen ninguna repercusión en Raman.

En la figura 4.C-15 se muestran los espectros ROA y Raman de los dos enantiómeros del [16]CPPL están superpuestos con los correspondientes espectros fluorescencia y CPL que muestra como las bandas ROA y Raman se posicionan en la zona de menor energía del espectro de fluorescencia / CPL (540-610 nm) lo cual corresponde a las $0 \rightarrow n$ posiciones vibrónicas de la transición electrónica $S_1 \rightarrow S_0$. Esto fue esencial para detectar de forma conjunta la emisión CPL y el scattering. De esta forma, como el solapamiento se encuentra cerca de la zona de máxima eficiencia de fluorescencia debería producirse saturación en el detector del ROA, pero esto se ha solucionado aumentando la resolución con un espectro ROA y mejorando la calidad.



E - Permitido por el dipolo eléctrico
M - Permitido por el dipolo magnético

Figura 4C-18. En la zona superior, los espectros quirales: de izquierda a derecha, ECD (punteado), CPL y ROA. En la zona inferior los no quirales: Absorción (punteado), fluorescencia y Raman. Los espectros ROA, Raman, CPL y fluorescencia no están escalados con los de absorción o ECD, solo se encuentran en las posiciones correctas de longitudes de onda

Otro aspecto a tener en cuenta es que el signo de la señal de fondo de ROA es el opuesto al de las bandas del CPL la cual coincide en signo con el ECD de menor energía $S_0 \rightarrow S_1$. Para interpretar este resultado se deben tener en cuenta los criterios de las definiciones adoptadas para la técnicas quirales usadas ^[241,242]: $(I_L - I_R)$ para ECD y CPL y $(I_R - I_L)$ para ROA, lo que nos permite realizar las correlaciones espectroscópicas necesarias para relacionar los espectros de forma conjunta de CPL y ROA generados en un mismo experimento. A la vista de los resultados, todo parece que se origina por un buen balance entre Raman/ROA amplificado por causa de la

electrones π conjugados y el agrandamiento del efecto magnético causado por la estructura curvada del [16]CPP.^[243]

La identidad del dicroísmo circular se ha cuantificado usando el factor de disimetría “ g ”, el cual se define como la relación entre las intensidades de absorción de las radiaciones polarizadas circularmente y sin polarizar, tanto para la absorción como para la emisión. Para las transiciones electrónicas, el factor “ g ” cumple la siguiente condición:

$$g = \frac{4|\bar{m}|}{|\bar{\mu}|} \cos \theta \quad \text{ecuación 1}$$

, donde \mathbf{m} y $\boldsymbol{\mu}$ son los momentos dipolares eléctrico y magnético de la transición respectivamente y θ es el ángulo que forman ambos vectores^[244]. Cuando esto se aplica a la espectroscopía de emisión (CPL) los valores elevados para g_{lum} solo resultan si en las transiciones el momento dipolar magnético es alto y además si el ángulo entre los vectores \bar{m} y $\bar{\mu}$ es suficientemente pequeño.

En la figura 4.C-19, se muestran los vectores \bar{m} y $\bar{\mu}$ calculados para las transiciones electrónicas más intensas en el enantiómero “M” del [16]CPPL entre 300 y 450 nm.

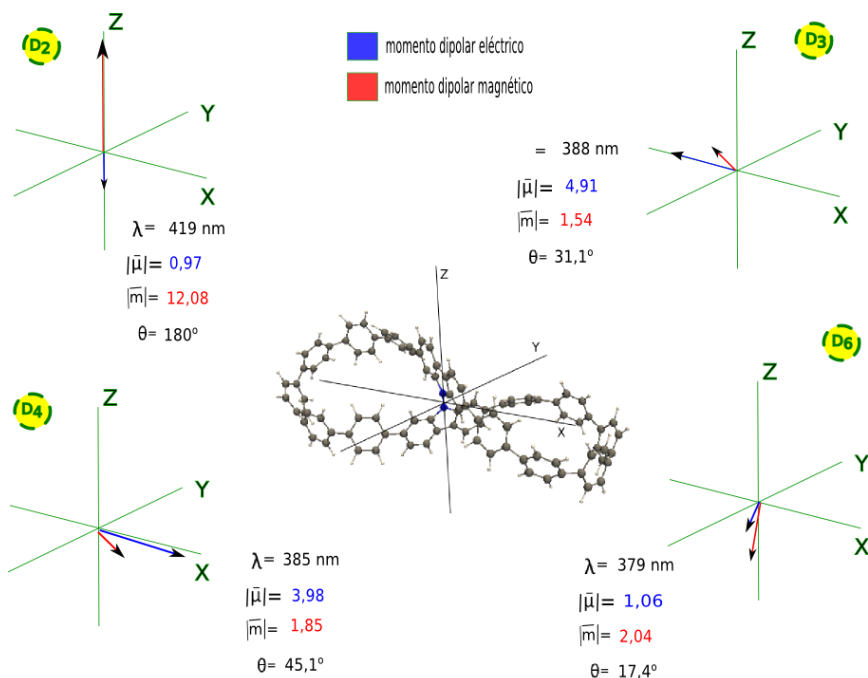


Figura 4.C-20. Representación de los vectores de transición eléctrico y magnético para las transiciones D₂, D₃, D₄ y D₆ trazados según los valores que figuran en las tablas 1 y 2. En rojo los vectores magnéticos y en azul los eléctricos. Debido a las grandes diferencias entre sus valores, en la figura no se han representado a escala.

La transición D₃ a 388 nm muestra un valor pequeño del momento dipolar de transición magnético y un elevado valor del momento dipolar de transición eléctrico con un ángulo (θ) de 31.1°. La intensidad ECD de cualquier transición electrónica $\phi_i \rightarrow \phi_j$ está determinada por la fuerza rotacional que se puede calcular mediante la ecuación de Rosenfeld [245]:

$$R_{ij} = |\vec{\mu}_{ij}| |\vec{m}_{ij}| \cos \theta \quad \text{ecuación 2}$$

donde i, j son los estados inicial y final de la transición.

En el caso de la transición D₃, el valor del momento dipolar de transición eléctrico es grande y el coseno del ángulo entre los dos momentos dipolares es positivo, por lo que se justifica que aparezca un

efecto Cotton positivo muy intenso en el espectro **ECD** del enantiómero “M” del [16]CPPL. La banda se centra en 360 nm y en ella se encuentran incluidas también las transiciones D4 y D6 representadas en la figura 4.C-19.

Como D3 es una transición permitida por el dipolo eléctrico (**eda**) “*electric dipole allowed*”^[246], va acompañada de una banda intensa en el espectro de absorción, por ser solo el mecanismo eléctrico el que controla esta transición.

Por otra parte la transición D2, a 419 nm está controlada por un momento dipolar magnético de valor alto y a su vez un momento dipolar eléctrico pequeño con un ángulo de 180°. En este caso, la transición está permitida por el momento dipolar magnético (**mda**) “*magnetic dipole allowed*” que justifica la banda negativa en ECD como aparece en la figura 4.C-15 y en la figura 4.C-12 con la ECD/Abs calculadas. Pero a diferencia del caso anterior, no presenta banda como tal en el espectro de absorción, lo que suele ocurrir cuando se tienen valores pequeños del ETDM. De acuerdo con la regla de Kasha^[247] la emisión tiene lugar desde el estado excitado de menor energía, el cual es el permitido por el momento de transición magnético (mda) activo en [16]CPPL y produce una señal CPL significativa, por el contrario, cuando la transición está permitida por el momento dipolar eléctrico, prácticamente no produce emisión quiral^[248]. Este es el motivo por lo que los complejos orgánicos de elementos lantánidos pueden ofrecer buenas señales CPL^[221*,222*].

La justificación de la bandas ECD/CPL en términos de transiciones **eda** o **mda** en una molécula quiral como [16]CPPL proporciona un conocimiento añadido sobre la naturaleza espectroscópica de las excitaciones de baja energía en las moléculas aquirales similares como los [n]cicloparafenilenos^[249, 250, 251]. En ellos, la transición $S_0 \rightarrow S_1$ está prohibida por el momento dipolar eléctrico debido a la geometría cíclica que presenta la molécula, pero se ha observado sin embargo que está permitida por el mecanismo del momento dipolar magnético. La siguiente transición en absorción de energía $S_0 \rightarrow S_2$ demuestra que está permitida por el mecanismo del momento dipolar eléctrico.

En el caso del [16]CPPL la existencia de un estado excitado de tan baja energía facilita que pueda ser activado por la energía de los fotones de 532 nm del ROA y el alto valor del MTDM que requiere la emisión CPL

permite la recepción simultánea de ambos espectros (ROA y CPL). La medida del factor de disimetría g_{lum} para las bandas CPL de menor energía se sitúan entre 0.003 y 0.004 siendo los valores comprendidos entre 10^{-2} y 10^{-3} lo más usual para moléculas orgánicas.

El factor de disimetría para ROA (CID) ^[238*] no supera el valor de 10^{-3} para la mayoría de los sistemas orgánicos. Los dos factores se relacionan:

$$CID = -\left(\frac{1}{2}\right) g_{lum} \quad \text{ecuación 3}$$

, estando el signo menos justificado por la diferencia de las definiciones de las espectroscopias de dicroísmo circular electrónicas y vibracionales. De suma importancia es señalar que para las vibraciones correspondientes al grupo bicarbazol, los valores teóricos de CID (tabla 3) muestran muy buena correlación con los experimentales, mientras que muestran grandes discrepancias con los correspondientes modos de vibración de las cadenas de oligofenilenos. Esto demuestra la alta sensibilidad de las señales quirales de los grupos más rígidos con bandas más intensas frente a las bandas más débiles asociadas a los grupos más flexibles. Para confirmar esto, se realizaron medidas cambiando el DCM por decalina como disolvente. Así pues, al encontrarse en un disolvente más viscoso, aumenta la rigidez de las cadenas de oligofenilenos dando como resultado un aumento en las intensidades de las bandas ROA con respecto a las del grupo bicarbazol (figura 4.C-21). Los valores medios de CID para las bandas del bicarbazol en decalina fue de $1.49 \cdot 10^{-3}$ que se encuentra dentro del rango estimado por el g_{lum} .

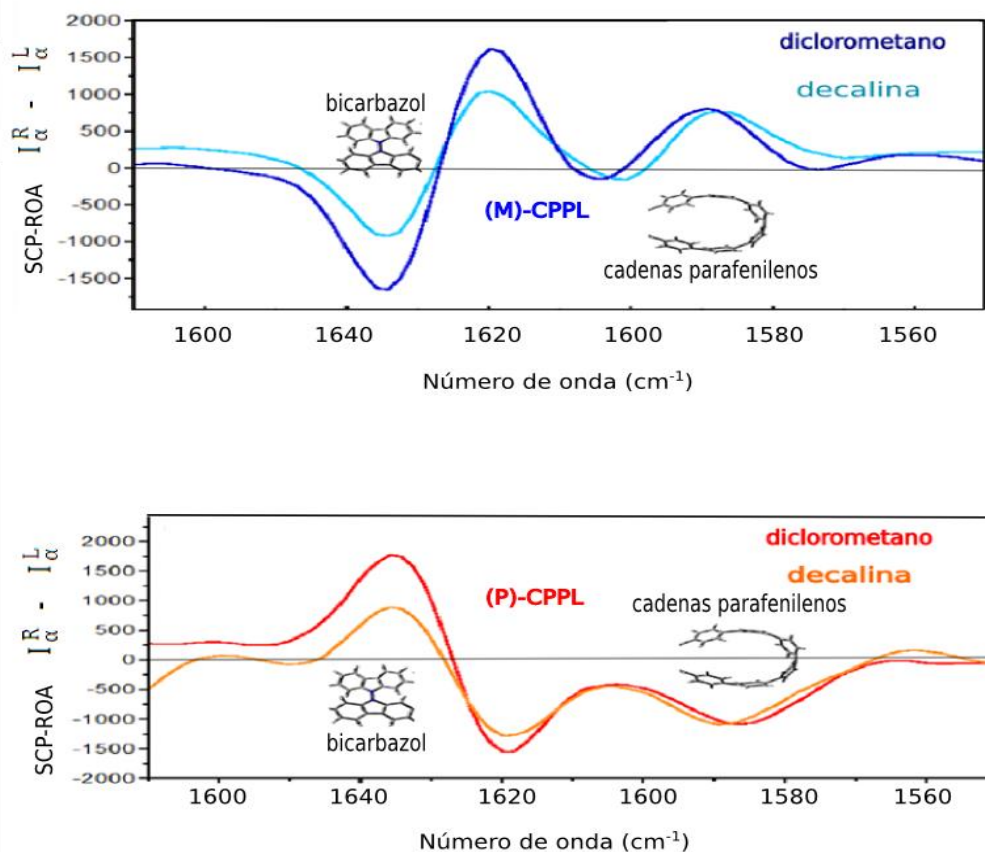


Figura 4.C-21. Se muestran los espectros ROA para los dos enantiómeros en DCM y en decalina. En esta última, la viscosidad del medio actúa sobre la flexibilidad de las cadenas de oligofenilenos igualando las bandas con las correspondientes al grupo bicarbazol.

La forma biseñal en el espectro ROA y la relación entre los valores de CID y g_{lum} demuestran estar libre de efectos resonantes. La totalidad del espectro CPL medido por el ROA proviene de una banda de emisión de alta energía vibrónica que decrece conforme aumenta su longitud de onda, hasta hacer su aparición en el espectro ROA. Por ello cabría preguntarse cómo es posible que el estado excitado de menor energía haya podido ser alcanzado para que se pueda producir una señal CPL suficientemente

intensa como para ser detectado por SCP-ROA. Una hipótesis lógica se basa en que la excitación selectiva por parte de estructuras moleculares de alta planicidad y con despreciable absorción en ECD pueden justificar que poseen un desplazamiento de Stokes entre los máximos de las bandas ECD y CPL, y que son lo suficientemente grande como para establecer fuertes diferencias estructurales entre la geometría en el estado S_1 excitado y en el estado S_1 relajado desde la que se produce la emisión $S_1 \rightarrow S_0$.

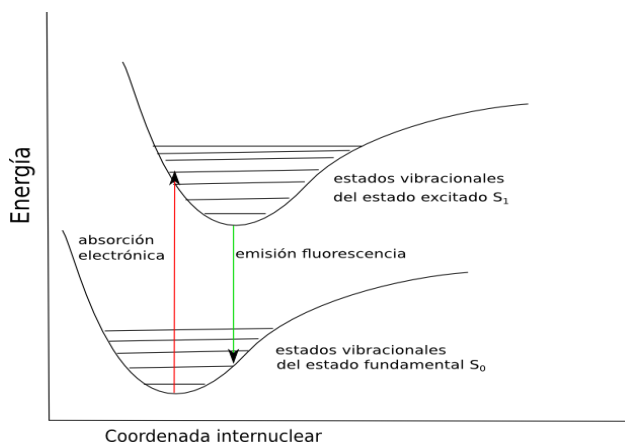


Figura 4.C-22. Transiciones en vertical para la absorción y para la emisión. Tras la relajación en el nivel excitado sin emisión de radiación se produce desde el valor mínimo la emisión, también de forma vertical a los diferentes niveles vibracionales del estado fundamental.

El Principio de Frank-Condon presupone que la transición desde el estado fundamental al excitado es tan rápida que los núcleos (mucho más pesados) no cambian su posición durante la transición, por lo que en la figura 4.C-22 se representa como un salto vertical (vector rojo). Según las zonas de probabilidad del estado vibracional correspondiente al estado electrónico alcanzado, que depende del valor del desplazamiento nuclear entre los estados fundamental y excitado, modulará la forma del espectro de absorción. Esto también justifica que la longitud de onda de la emisión es siempre mayor que la de la absorción.

Este mecanismo es representado en la figura 4.C-23. Se ha sugerido que en los sistemas π -conjugados una distorsión por torsión puede provocar

cambios en los momentos dipolares magnéticos^[252] aumentando la contribución **mda** responsable de una fuerte emisión CPL.

Otro mecanismo posible complementario puede demostrarse basándonos en la teoría de los **dos fotones**^[253] para producir la excitación, el primero alcanzaría un nivel energético virtual a la molécula cuando es alcanzado por el segundo fotón, que lo elevaría al nivel energético necesario sumando las energías de ambos fotones. Desde el primer nivel virtual se llevaría a cabo la dispersión Raman y desde el segundo la excitación para la fluorescencia. Todo esto es posible gracias a que el láser es capaz de excitar a un número suficiente de moléculas que puede ser detectado con un detector ultrasensible. Ambos integrados en el espectrómetro ROA que utilizamos.

En nuestro caso, la energía del fotón para excitar al primer estado electrónico se encuentra a 4.66 eV muy superior a la de los fotones del láser (532 nm) que equivalen a 2.33 eV. Los cálculos muestran que las energías para alcanzar el estado excitado desde el estado vibracional más bajo del estado fundamental se encuentran entre los valores 4.5 – 4.7 eV lo cual estaría dentro de del mecanismo propuesto de los dos fotones (figura 4.C-23).

4.C.5. Conclusiones

En resumen, hemos demostrado que se puede conseguir la detección simultánea de **ROA** y **CPL** gracias a la acción que produce el momento dipolar magnético en el proceso de excitación electrónica, nunca observada antes en moléculas totalmente orgánicas. Los fundamentos para la explicación de la presente observación se basan en el balance entre la rigidez de la sección correspondiente al bicarbazol (quiral) y de la flexibilidad de los “lazos” de oligofenilenos deformados por torsión en el [16]CPPL. Es justo la distorsión de estos fenilenos la que estimula la generación de transiciones permitidas por el momento dipolar magnético que se detectan en el espectrómetro y que valores elevados de este momento dipolar son lo que hace posible la transición a pesar de que valores muy pequeños del momento dipolar eléctrico no lo permitan.

La distorsión de estos oligofenilenos en esta estructura con forma de lazo además de producir un momento dipolar de transición magnética elevada, a la vez mantienen señales ROA amplificadas debida la conformación de la capa de electrones π -conjugados. De esta forma se consigue la aparición a la vez de CPL y ROA. Para justificar alcanzar el nivel electrónico excitado mediante fotones "532 nm" del láser del ROA y pueda producirse la emisión de fluorescencia, se propone el mecanismo de los dos fotones como el más posible (figura 4.C-23, A), aunque también se puede considerar otras posibilidades, como que en los sistemas π -conjugados deformados por torsión o flexión, hace posible la aparición de un momento dipolar magnético lo suficientemente intenso como para dirigir las transiciones electrónicas y vibracionales que hacen posible la emisión CPL (figura 4.C-23, B, E).

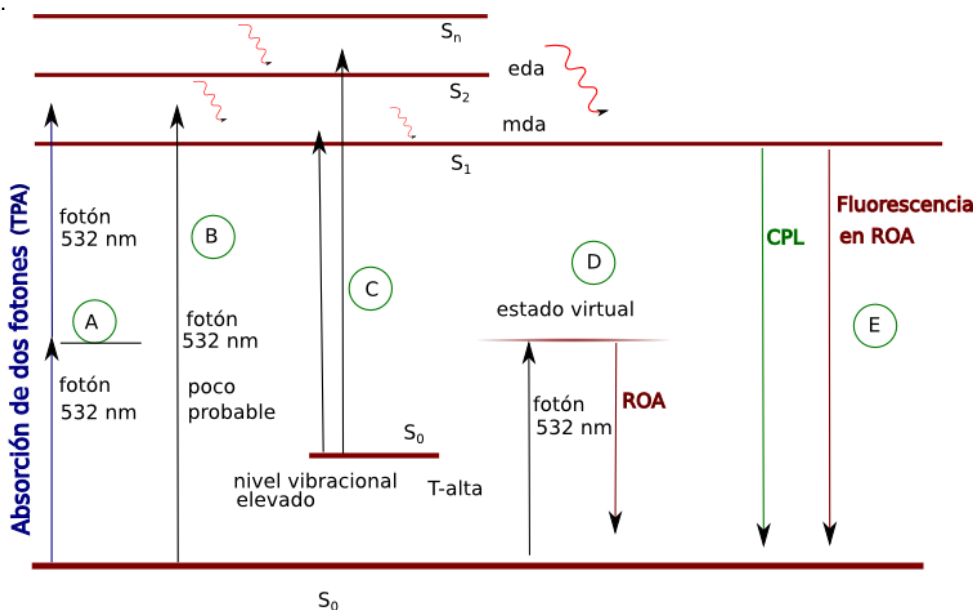


Figura 4.C-23. Diagrama de Jablonski de los saltos entre niveles electrónicos para el CPPL. En ella las transiciones B y C son menos probables que la A. Las líneas sinuosas representan relajaciones vibracionales internas sin emisión de radiación.

REFERENCIAS

- [214] K. Senthilkumar, M. Kondratowicz, M. Lis, P.J. Chmielewski, J. Cybińska, J.L. Zafra, J. Casado, T. Vives, J. Crassous, L. Favereau, M. Stepień, , “*Lemniscular [16] cycloparaphenylene: a radially conjugated figure-eight aromatic molecule*” *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *Chem. Soc.* *141* (18), 7421-7427.
- [215] Schaub TA, Prantl EA, Kohn J, Bursch M, Marshall CR, Leonhardt EJ, Lovell TC, Zakharov LN, Brozek CK, Waldvogel SR, Grimme S, Jasti R. “*Exploration of the Solid-State Sorption Properties of Shape-Persistent Macrocyclic Nanocarbons as Bulk Materials and Small Aggregates*”. **2020**, *J Am Chem Soc.* , *142*(19):8763-8775. doi: 10.1021/jacs.0c01117.
- [216] Segawa Y, Kuwayama M, Hijikata Y, Fushimi M, Nishihara T, Pirillo J, Shirasaki J, Kubota N, Itami K. Topological molecular nanocarbons: All-benzene catenane and trefoil knot. *Science*. **2019**, ;*365*(6450):272-276. doi: 10.1126/science.aav5021.
- [217] Jumpei Oniki, Toshiyuki Moriuchi, Kosuke Kamochi, Mamoru Tobisu, and Toru Amaya. “*Linear [3]Spirobifluorenylene: An S-Shaped Molecular Geometry of p-Oligophenyls*” *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (45), 18238-18245
- [218] S.E. Lewis, “*Cycloparaphenylenes and related nanohoops*” *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2221-2304
- [219] A. Bedi, O. Gidron, “*The consequences of twisting nanocarbons: lessons from tethered twisted acenes*” *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52* (9), 2482-2490
- [220] E. Ehrenfreund, Z. Vardeny, O. Brafman, B. Horovitz, **1987**, *Phys. Rev. B*, *36* (3), 1533-1553
- [221] P. Mayorga Burrezo, J.L. Zafra, J.T. López Navarrete, J. Casado, “*Quinoidal/aromatic transformations in π -conjugated oligomers: vibrational Raman studies on the limits of rupture for π -bonds*” **2017**, *Angew.Chem. Int.* *56* (9), 2250-2259
- [222] N. Berova, K. Nakanishi, R.W. Woody. “*Circular Dichroism. Principles and Applications*” **2000**, (Eds.), Wiley-VCH, New York, , pp. 185-211
- [223] J.P. Riehl, G. Muller, in “*Comprehensive Chiroptical Spectroscopy: instrumentation, Methodologies, and Theoretical Simulations*”, *Volume 1*(Eds.: N. Berova, P.L. Polavarapu, K. Nakanishi, R.W. Woody), **2012**, Wiley and Sons VCH, Hoboken (NJ), , pp. 65-90.
- [224] T. Wu, J. Kapitán, V. Masek, P. Bour, “*Detection of Circularly Polarized Luminescence of a Cs-EuIII Complex in Raman Optical Activity Experiments.*” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 14933-14936.

- [225] T. Wu, P. Bour, "Specific circularly polarized luminescence of Eu (III), Sm (III), and Er (III) induced by N-acetylneuraminic acid" *Chemical Communications.*, **2018**, 54, 1790-1792.
- [226] Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R., *Synthesis*, "Characterization, and Theory of [9]-, [12]-, and [18]Cycloparaphenylene: Carbon Nanohoop Structures". **2008**, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (52), 17646–17647
- [227] Yamago, S.; Kayahara, E.; Iwamoto, T., "Organoplatinum-Mediated Synthesis of Cyclic π -Conjugated olecules: Towards a New Era of Three-Dimensional Aromatic Compounds". **2014**, *Chem. Rec.* 14 (1), 84–100
- [228] Golder, M. R.; Jasti, R., "Syntheses of the Smallest Carbon Nanohoops and the Emergence of Unique Physical Phenomena". **2015**, *Acc. Chem. Res.* 48 (3), 557–566.
- [229] Lewis, S. E., "Cycloparaphenylenes and Related Nanohoops". **2015**, *Chem. Soc. Rev.* 44 (8), 2221–2304.
- [230] Segawa, Y.; Ito, H.; Itami, K., "Structurally Uniform and Atomically Precise Carbon Nanostructures". **2016**, *Nat. Rev. Mater.* 1, 15002
- [231] Heilbronner, E. "Hückel Molecular Orbitals of Möbius-Type Conformations of Annulenes". **1964**, *Tetrahedron Letters.* 5 (29), 1923–1928.
- [232] Stępień, M.; Sprutta, N.; Latos-Grażyński, L. "Figure Eights, Möbius Bands, and More: Conformation and Aromaticity of Porphyrinoids". **2011**, *Angew. Chem. Int.*, 50 (19), 4288–4340
- [233] Herges, R. "Topology in Chemistry: Designing Möbius Molecules". **2006**, *Chem. Rev.* 106 (12), 4820–4842
- [234] Tanaka, T.; Osuka, A., "Chemistry of Meso-Aryl-Substituted Expanded Porphyrins: Aromaticity and Molecular Twist". **2017**, *Chem.* 117 (4), 2584–2640
- [235] Patel, V. K.; Kayahara, E.; Yamago, S., "Practical Synthesis of [n]Cycloparaphenylenes (n = 5, 7- 12) by H₂SnCl₄ -Mediated Aromatization of 1,4-Dihydroxycyclo-2,5-Diene Precursors". **2015**, *Chem. - Eur. J.* 21, 5742–5749.
- [236] Senthilkumar, K., Kondratowicz, M., Lis, T., Chmielewski, P. J., Cybińska, J., Zafra, J. L., Casado, J., Vives, T., Crassous, J., Favereau, L., & Stępień, M.. "Lemniscular [16]Cycloparaphenylene: A Radially Conjugated Figure-Eight Aromatic Molecule". **2019**, *Journal of the American Chemical Society*, 141(18), 7421–7427. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01797>

- [237] Alvarez, M. P.; Burrezo, P. M.; Kertesz, M.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Xia, J.; Jasti, R.; Navarrete, J. T. L.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Casado, J., "Properties of Sizeable [n]Cycloparaphenylenes as Molecular Models of Single-Wall Carbon Nanotubes Elucidated by Raman Spectroscopy: Structural and Electron-Transfer Responses under Mechanical Stress". **2014**, *Angew.Chem. Int.* 53(27), 7033–7037
- [238] Francesca Terenzi, Claudine Katan, Ekaterina Badaeva, Sergei Tretiak, Mireille Blanchard-Desce.. "Enhanced two-photon absorption of organic chromophores: theoretical and experimental assessments". **2008**, *Advanced Materials*, 20 (24), pp.4641. doi:10.1002/adma.200800402
- [239] T. Wu, P. Bour, "Specific circularly polarized luminescence of Eu (III), Sm (III), and Er (III) induced by N-acetylneuraminic acid". **2018**, *Chemical Communications*, 54, 1790-1792.
- [240] W. Hug, "Visualizing Raman and Raman optical activity generation in polyatomic molecules" *Chem. Phys.*, **2001**, 264, 53-69.
- [241] Fedorovsky M. "Exploring vibrational optical activity with PyVib2". *Computing Letters*, **2006**, vol. 2, no 4, p. 233-236..
- [242] L.D. Barron, "Molecular Light Scattering and Optical Activity", **2004**, Cambridge University Press, Cambridge, 123-169
- [243] E. Ehrenfreund, Z. Vardeny, O. Brafman, B. Horovitz, **1987** *Phys. Rev. B*, 36 (3), 1533-1553.
- [244] Tanaka, Hiroki; Inoue, Yoshihisa; Mori, Tadashi. "Circularly polarized luminescence and circular dichroisms in small organic molecules: correlation between excitation and emission dissymmetry factors". *ChemPhotoChem*, **2018**, vol. 2, no 5, p. 386-402.
- [245] L.D. Barron. "Molecular Light Scattering and Optical Activity", **2004**, Cambridge University Press, Cambridge, 264-310
- [246] Chupp, T. E., et al. "Electric dipole moments of atoms, molecules, nuclei, and particles". *Reviews of Modern Physics*, **2019**, vol. 91, no 1, p. 015001.
- [247] B. Nordén, A. Rodger, T. Dafforn, "Linear Dichroism and Circular Dichroism", RSC Publishing, **2010**, Cambridge, U.K.,.
- [248] N. Berova, P.L. Polavarapu, K. Nakanishi, R.W. Woody."Comprehensive Chiroptical Spectroscopy: Instrumentation, Methodologies, and Theoretical Simulations", **2012**, Volume 1(Eds.), Wiley and Sons, pp. 65-90.
- [249] M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, 9, 14-19.
- [250] C. Camacho, T.A. Niehaus, K. Itami, S. Irle, "Origin of the size-dependent fluorescence blueshift in [n] cycloparaphenylene" **2013** *Chem. Sci.*, 4, 187- 195

[251] T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, “*Selective and random syntheses of [n] cycloparaphenylenes (n= 8–13) and size dependence of their electronic properties*” **2011**, *J. Am.Chem. Soc.*,133, 8354-8361.

[252] B.M.W. Langeveld-Voss, D. Beljonne, Z. Shuai, R.A.J. Janssen, S.C.J.Meskers, E.W. Meijer, J.-L. Brédas **1998**, *Adv. Mater.*, , 10 (16), 1343- 1348

[253] Terazawa, Hidezumi. “*Two-photon processes for particle production at high energies*”. *Reviews of Modern Physics*, **1973**, vol. 45, no 4, p. 615.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN EN MOLÉCULAS Y POLÍMEROS AROMÁTICOS CONTORSIONADOS

CONCLUSIONES





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Aunque todas las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la luz con la materia, cada una complementaria de las demás, y su aplicación depende de las características que se pretenden conocer de las moléculas.

Entre las técnicas espectroscópicas vibracionales (VOA) contamos con la IR y la Raman y en sus versiones quirales VCD y ROA. Ambas aunque puedan parecer similares son de hecho muy diferentes, de tal forma que si en la primera los picos más intensos de sus bandas aparecen cuando los momentos dipolares son más intensos, la segunda, se basa en la polarizabilidad, es decir, todo lo contrario; cuanto más débiles son los momentos dipolares más intensas son las bandas en ROA.

Entre los objetivos marcados en la presente tesis y en el caso concreto de los polímeros Polifenilacetilenos, el estudio de la identificación del sentido de giro de la cadena poliélica, cuando éste adopta la forma más estable obligado por el tipo de radicales orgánicos que contiene y la influencia del medio. El ROA resulta ser la única técnica VOA útil, puesto que las espectroscopías infrarrojas darían información solo de las cadenas (pendant) de las zonas exteriores. La espectroscopía Raman y su variante quiral es especialmente sensible en el caso de enlaces C-C y las variaciones que surgen originadas por la distorsión de los orbitales π -conjugados en los mismos.

En este trabajo ha quedado demostrado como la técnica ROA ha sido eficaz para identificar el sentido de giro que adopta la cadena central y detectar cambios en la misma cuando han sido sometidos a variaciones en la polaridad de los disolventes, en el carácter dador/no dador de los mismos o a cambios de ambos a la vez.

Para ello, según el caso a tratar, se ha utilizado en cada caso el polímero que nos ha parecido como más idóneo para alcanzar nuestro propósito tal como se relata en el capítulo 4.

En el estudio sobre moléculas aisladas como los CPPL donde se pueden presentar dos tipos de orientaciones según el sentido de la forma “ocho”, la sensibilidad de la espectroscopía ROA en el caso de C-C, N-N y π -conjugados ha resultado también altamente eficaz. En este caso además de la identificación del sentido de giro, la aparición en el ROA de fluorescencia

quiral (CPL), pero en condiciones que no eclipsan las bandas ROA, hemos podido detectar de forma simultánea los dos efectos (ROA y CPL) que es algo que no ha sido observado anteriormente en moléculas orgánicas sin la intervención de elementos lantánidos.

Y por último, en el caso de los antracenos sometidos a la deformación del plano que lo contiene por la acción de la tracción de un puente carbonado entre dos posiciones del mismo, son también apropiados para demostrar, como así ha sido, que por el hecho de poseer orbitales π -conjugados alterados debidos a la torsión de los mismos, hemos demostrado que la espectroscopía ROA también en este caso ha sido efectiva para identificar el sentido de esa torsión, que puede ser según el caso M o P. Todo ello completado con un estudio teórico de las matrices de acoplamiento tomando como referencia a un twistaceno teórico sin el puente carbonado con el Ant-C3 y los CGM y ACP para el Ant-C5 utilizando Pyvib2.

En Resumen, la espectroscopía ROA una técnica poco utilizada hasta el momento, ha resultado ser una herramienta muy útil en todos los casos tratados en el apartado 4 de esta tesis y esto podría suponer una puerta abierta a futuras aplicaciones sobre otros tipos de materiales.

Pero independientemente de esto hay que conocer algunas de las limitaciones entre las que se encuentran:

1 La aparición de fluorescencia. Con mayor incidencia principalmente en moléculas aromáticas condensadas como consecuencia de contar de momento sólo con la frecuencia de excitación de 532nm (aunque ya hay estudios con 780nm) que puede en parte eliminar el problema.

2 El número tan pequeño de fotones procedentes del “scattering” inherente a la técnica una vez eliminados los Rayleigh, que en Raman pueden suponer $1:10^7$ y en ROA $1:10^{10}$ de los incidentes. Por lo que se requieren detectores CCD “*charged coupled device*” cada vez más sensibles, mayores tiempos de exposición acumulados, o mejoras en los filtros “Notch” para eliminar específicamente solo la frecuencia de excitación.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN EN MOLÉCULAS Y POLÍMEROS AROMÁTICOS CONTORSIONADOS

ANEXOS



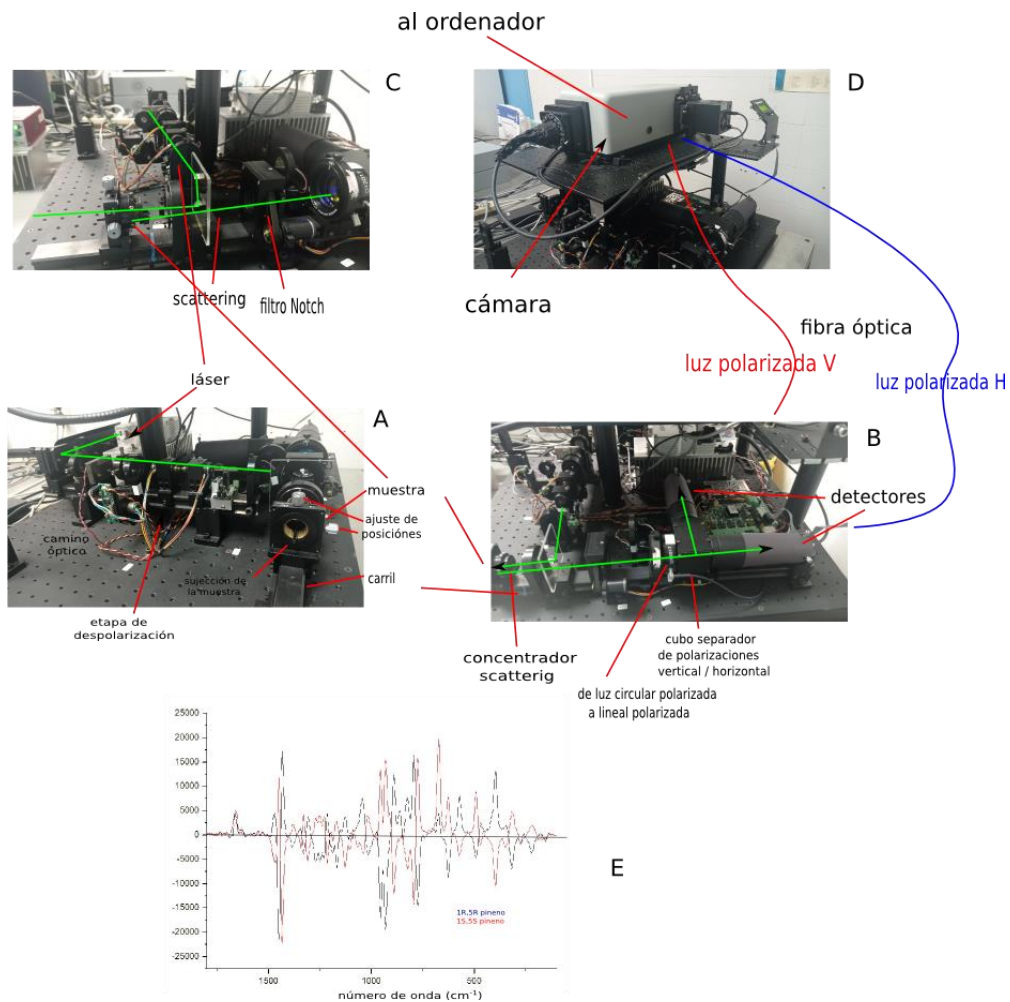


UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Glosario de términos usados

Concepto	meaning	significado
Ab initio		Desde el principio
Abs	absorption	Absorción (electrónica)
AFM	Atomic force microscopy	Microscopía de fuerza atómica
ACP	Atomic contribution pattern	Patrón de contribución atómica
bandgap		Salto de banda
CAM	Coulomb attenuating method	Método de atenuación de Coulomb
CC1 , CC2	Circular converter	Convertidores circulares
CID		Factor de disimetría ROA
CPL	Circularly polarized luminescence	Fluorescencia polarizada circularmente
DFT	Density functional theory	Teoría del funcional de la densidad
DSC	Differential scanning calorimetry	Calorimetría diferencial
FFR	Far from resonance	Lejos de la resonancia
ECD	Electronic circular dichroism	Dicroísmo circular electrónico
EXT	Exchange correlation	correlación de intercambio
g_{Abs}		Factor de disimetría de absorción electrónica
g_{lum}		Factor de disimetría de emisión
ICP	Incident circularly polarized	Luz incidente polarizada circular
GSM	Group coupling matrices	Matrices de solapamiento de grupos
L-CPL	Left circular polarized light	Luz polarizada circular sentido anti-horario
LDA	Local density approach	Aproximación de densidad local
LR	Lineal rotator	Rotador lineal
m	Magnetic dipolar moment	Momento dipolar magnético
MNR	Magnetic nuclear resonance	Resonancia magnética nuclear
PEM	Photo elastic modulator	Modulador foto-elástico
pendant		Radical orgánico
R-CPL	Right circular polarized light	Luz polarizada circular sentido horario
ROA	Raman optical activity	Actividad óptica Raman
scattering		Luz emitida por dispersión Raman
SCP	Scattered circularly polarized	Luz polarizada circular por dispersión Raman
SES	Single electronic state	Estado electrónico simple
TD	Time dependent	Dependiente del tiempo
TES	Two electronic states	dos estados electrónicos
VCD	Vibrational circular dichroism	Dicroísmo circular vibracional
XRD	X ray diffraction	Difracción de rayos X
μ	Electric dipolar moment	Momento dipolar eléctrico

Vistas del interior de un SCP-ROA de Biotools y espectros del R,R- α pineno y S,S- α pineno con 720 acumulaciones de 1s.



A - parte despolarizadora. B – Parte del scattering

C – Láser incidente y de dispersión Raman

D – Cámara E – espectros ROA de α -pineno (R y S)



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ACTIVIDAD ÓPTICA RAMAN EN MOLECULAS Y POLIMEROS AROMÁTICOS CONTORSIONADOS

PUBLICACIONES





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1 - Luis Palomo, Dr. Ludovic Favereau Dr. Kabali Senthilkumar, Prof. Marcin Stępień, Prof. Juan Casado, Prof. Francisco J. Ramírez. "Simultaneous Detection of Circularly Polarized Luminescence and Raman Optical Activity in an Organic Molecular Lemniscate". *Angewandte*, Volume61, Issue34. August 22, **2022** e202206976.
<https://doi.org/10.1002/anie.202206976>

2 - Luis Palomo, Fernando Gordillo Gámez, Anjan Bedi, Ori Gidron, Juan Casado and Francisco J. Ramírez. "Raman and ROA analyses of twisted anthracenes: connecting vibrational and electronic/photonic structures". *PCCP*, issue 25m, **2021**.
<https://doi.org/10.1039/D1CP01505B>.

3 - Luis Palomo, Rafael Rodriguez, Samara Medina, Emilio Quiñoá, Juan Casado, Félix Freire and Francisco Javier Ramírez. "Raman Optical Activity (ROA) as a New Tool to Elucidate the Helical Structure of Poly(phenylacetylene)s". *March 2020*. *Angewandte Chemie* 132(23). DOI:10.1002/ange.202000651.