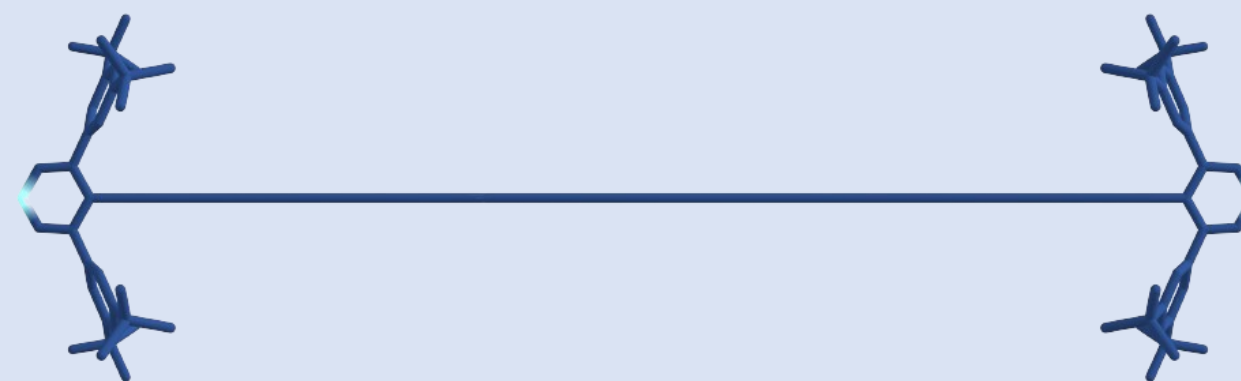
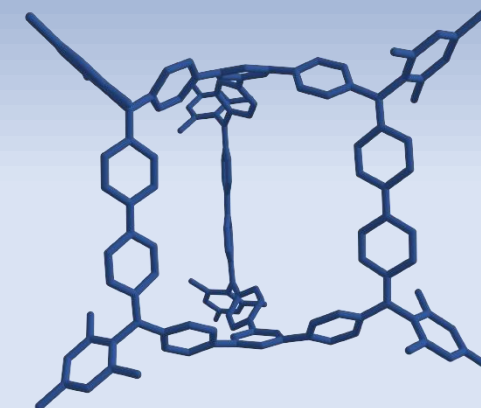
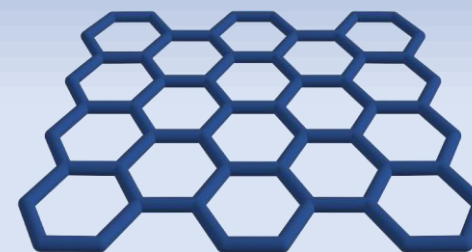




Fernando Gordillo Gámez

TESIS DOCTORAL

Deslocalización π -Electrónica Multidimensional: Desde Oligoinos 1D hasta Policiclos 2D y Cajas 3D



TESIS DOCTORAL
2024

Fernando Gordillo Gámez



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Deslocalización π -Electrónica Multidimensional:
Desde Oligoinos 1D hasta Policiclos 2D y Cajas 3D

2024

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



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Fernando Gordillo Gámez

 <https://orcid.org/0000-0002-5861-9282>

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. Fernando Gordillo Gámez estudiante del Programa de Doctorado: “**Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología**” de la Universidad de Málaga, autor de la Tesis Doctoral, presentada para la obtención del título de Doctor por la Universidad de Málaga, titulada: “**Deslocalización π -Electrónica Multidimensional: Desde Oligoinos 1D hasta Policiclos 2D y Cajas 3D**”, realizada bajo la tutorización del Profesor **D. Juan Casado Cordón** y dirección de los Profesores **D. Juan Casado Cordón** y **D. Francisco Javier Ramírez Aguilar**.

Declaro que:

La Tesis Doctoral presentada es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, conforme al ordenamiento jurídico vigente (Real Decreto Legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo.

Igualmente asumo, ante a la Universidad de Málaga y ante cualquier otra instancia, la responsabilidad que pudiera derivarse en caso de plagio de contenidos en la tesis presentada, conforme al ordenamiento jurídico vigente.

En Málaga, a 30 de enero de 2024

Fdo.: Fernando Gordillo Gámez Doctorando	Fdo.: Juan Casado Cordón Tutor
Fdo.: Juan Casado Cordón y Francisco Javier Ramírez Aguilar Directores de tesis	







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

Certifican:

Que la memoria presentada por **Fernando Gordillo Gámez** bajo el título “**Deslocalización π -Electrónica Multidimensional: Desde Oligoinos 1D hasta Policiclos 2D y Cajas 3D**”, para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una investigación de alta 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 así conste, firman el presente certificado en Málaga a 24 de enero de 2024.





D. **Juan Casado Cordón** y D. **Francisco Javier Ramírez Aguilar**, ambos como Profesores Titulares del Departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga y directores de la tesis doctoral de **Fernando Gordillo Gámez** bajo el título “**Deslocalización π -Electrónica Multidimensional: Desde Oligoinos 1D hasta Policiclos 2D y Cajas 3D**” para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga.

Certifican:

Que los artículos que avalan la Tesis Doctoral de Fernando Gordillo Gámez:

Ni, Y.; **Gordillo Gámez, F.**; Peña Alvarez, M.; Nan, Z.; Li, Z.; Wu, S.; Han, Y.; Casado, J.; Wu, J. A Chichibabin's Hydrocarbon-Based Molecular Cage: The Impact of Structural Rigidity on Dynamics, Stability, and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (29), 12730–12742. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c04876>.

Muñoz-Mármol, R.; **Gordillo Gámez, F.**; Bonal, V.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Ross, A. M.; Paternò, G. M.; Scotognella, F.; Lanzani, G.; Derradji, A.; Sancho-García, J. C.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Near-Infrared Lasing in Four-Zigzag Edged Nanographenes by 1D versus 2D Electronic π -Conjugation. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105073. <https://doi.org/10.1002/adfm.202105073>.

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

Y para que así conste, firman el presente certificado en Málaga a 24 de enero de 2024.

Dr. D. Juan Casado Cordón

Dr. D. Francisco Javier Ramírez Aguilar



Tras años de duro trabajo e incontables sacrificios, al fin llegó la hora de presentar al mundo mi Tesis Doctoral. Cuando empecé esta odisea hace más de cinco años no pensé que me llevaría tanto tiempo llevarla a buen puerto, aunque tampoco hubiese sido capaz de imaginar la cantidad de experiencias que me llevaría por el camino.

En ocasiones me vi arrinconado, en algún recóndito lugar de mi mente, por unas voces maliciosas que no paraban de decirme que no valía para estar donde estaba, que mi trabajo no era lo bastante bueno y que no me merecía llegar hasta donde estoy hoy. Y así, el impostor se apareció una y otra vez delante de mí, devastando mi moral y llevándome a vivir episodios de angustia que empañaron, sobre todo al comienzo del viaje, mi experiencia como doctorando. Esta sección de mi Tesis Doctoral está dedicada a todas las voces disidentes de la voluntad del impostor, a todas aquellas personas que estuvieron a mi lado cuando más lo necesitaba.

Sin duda, el viaje de mi Tesis Doctoral comienza con mis directores, y creo que es justo mencionarles en primer lugar. A Juan, quien depositó su confianza en un chaval a quien no conocía y le brindó la oportunidad de crecer en el mundo académico. No quedando conforme con esto, también me concediste la oportunidad de aprender a tu lado y de enseñar lo aprendido a las futuras generaciones de químicos, reforzando así mi vocación docente. A Javier, siempre dispuesto a echarme una mano cuando lo necesitaba. Fuiste paciente conmigo cuando más salían a relucir mis carencias de conocimiento en nuestra disciplina, nunca me hiciste sentir mal por ello, nunca hubo malas palabras, sólo rectificaciones necesarias para que yo pudiera seguir creciendo y alguna conversación perdida en el tiempo sobre los Beatles o “la Dama de la Perla”.

Al Departamento de Química Física y a todo su personal, ya sea docente o no. Vosotros habéis sido mi casa durante más de un lustro, no creo poder compensaros por toda la ayuda que me habéis prestado en este periodo. A Juan Carlos, quién me puso en el camino de la Química Física durante mi último año de carrera y estuvo conmigo cuando más dificultades tuve para avanzar, creo que nunca te lo he agradecido suficiente. A Juan Arenas, Víctor y Rocío, quienes no les importó que no estuviese matriculado en sus asignaturas optativas y aún así me dieron clase (y prácticas) como a un alumno más; me permitisteis aprender todas las asignaturas que ofertaba el Departamento, sin lugar a duda vuestra influencia me acabó llevando por el camino de la Química Física.

A mis compañeros doctorandos, casi todos doctores a estas alturas. A Samara, quien nos ha guiado a mi y a tantos otros por el camino de la Tesis, animándonos en todo momento y siendo un ejemplo a seguir. A Abel, a quien arrebaté el título de doctorando novato y fue el primero en enseñarme cómo llevar a cabo los experimentos. Mi compañero de zulo, también has sido un guía en las últimas etapas de elaboración de esta Tesis. A Sergio

Moles, mi compañero en el máster, siempre he podido contar contigo en busca de ayuda o de una opinión sincera, lo valoro enormemente. A Luis, por los momentos que hemos pasado juntos enfrentándonos al ROA y esas dichas muestras que no paraban de dar fluorescencia, amenizaste muchos días de trabajo experimental y he podido aprender contigo como no tuve oportunidad cuando eras profesor en el Sierra. A Beloqui, el postdoc de la sonrisa contagiosa, he podido aprender muchas cosas trabajando contigo, como leer un espectro de transient (¡sabemos que muy limitadamente!) o preparar films; me ayudaste a llevar a buen puerto aquel póster en el que trabajamos juntos y siempre has estado disponible para nosotros, a pesar del poco tiempo disponible del que dispones y de las aun menos horas de sueño que te deja Ángela. Por todo ello te estoy muy agradecido. A Guzmán, con quien no pude coincidir mucho tiempo, pero que me enseñó las posibilidades de dedicarme a la docencia en institutos, hoy en día sigo sus pasos desde la distancia. A los doctorandos de otros grupos; Irene, Raúl, Fernando, Fran, Sergio Gámez, Sara, Alexandra. He podido disfrutar de momentos muy divertidos a vuestro lado, me habéis ayudado a desconectar cada día del estrés y el trabajo. Os guardo un enorme aprecio a todos, compartir el café cada mañana con vosotros es mi momento favorito del día. A los doctorandos de nueva generación, Marcos y Juan, no hemos disfrutado de muchos ratos juntos, pero desde luego ha sido muy divertido (salvo cuando alguien ha acabado con un vaso de vino encima, ¡Pido perdón!). Si alguno de vosotros utiliza esta Tesis como referencia o guía, sólo espero que la encontréis tan útil como yo encontré las Tesis que me precedieron.

Al personal de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI). A Cristina Capel, quien estuvo conmigo cuando no sabía ni encender adecuadamente el láser del SENTERRA y se puso a enseñarme, pacientemente, cómo funciona todo en el laboratorio. Si no fuese por ti, habría tenido un comienzo horrible en la Tesis. A Zafra, quien no pudo estar conmigo al principio por una baja, pero en cuanto se incorporó se tragó más de una bocanada de 2Me-THF por mi despiste crónico. No sé cuántas veces habréis sufrido este tipo de percances por mi culpa, sólo agradezco que tuvierais la paciencia suficiente para corregirme y estar siempre dispuestos a echarme una mano cuando “el Cary me da error” o “¿esta banda Raman es del vidrio?”. A Jose María, quien siempre ha tenido una capacidad sobrehumana para ayudarme a llevar a buen puerto los experimentos de fluorescencia, a pesar de todas las cubetas de cuatro caras que he dejado por el camino. A Cristina Ruano, con quien llevé a cabo uno de los experimentos más “originales” de mi trayectoria de Tesis, pasamos una mañana muy entretenida y fue un éxito de experimento gracias a ti.

A todos mis compañeros durante los años de carrera. A Carlos, por ser un amigo fiel con quien siempre pude contar para trabajar y dar lo máximo de nosotros durante los duros

años del grado. A Sergio, por ser esa persona divertida que nos animaba antes, durante y después de las largas jornadas en la universidad. La carrera fue mucho más divertida gracias a ti. Entre los dos pudimos hacerles frente a los exámenes más difíciles de la carrera, fueron muchos días del verano estudiando, pero al final salimos adelante. Y, por supuesto, a Fedé. Si dijera que somos amigos me parecería una reducción al absurdo. Estuvimos juntos toda la vida desde que no levantábamos un palmo del suelo, siempre has sido una persona maravillosa y un ejemplo a seguir para mí, me motivabas a ser mejor. Emprendimos juntos el camino de la Química, ya cuando estábamos en bachillerato y a ti se te daba mucho mejor que a mí esos cálculos raros de disoluciones. Tardes enteras estudiando juntos en tu cuarto, sin saber a dónde nos llevaría, y ahora estamos haciendo la Tesis Doctoral a un ascensor de distancia. Me parece catártico que hayamos emprendido todo este viaje juntos, sólo me da pena que nuestros caminos se separen definitivamente.

A mis amigos. A Ana por estar siempre dispuesta a ayudarme, por ser una gran amiga que se preocupa por los demás. Incluso cuando la vida parece que se te pone en contra con todas sus fuerzas, tú sigues adelante, te admiro por ello y espero poder demostrarte que puedo luchar contra tus demonios como tú me ayudas a luchar con los míos. A Juan, por ser la voz irreverente y el amigo políticamente incorrecto que no sabía que necesitaba y que tan bien me hace cada día. A Samu y Dani, a quienes en su momento guie en el trayecto hasta el graduado en Química y, junto con Teresa y Erika, se convirtieron en buenos compañeros de aventuras con quienes pude disfrutar de momentos de diversión lejos de Teatinos. A Alejandro, la voz de la experiencia, tus palabras de ánimo cuando te exponía mis problemas siempre han sido rechazos en la barbilla contra el impostor, amenizabas las tardes después de un duro día de trabajo. Y, por supuesto, tengo que darle las gracias al artífice de todas estas conexiones. A Sergio, otra alma curiosa de apetito insaciable por el conocimiento, tu amistad durante estos años ha sido invaluable. Estuviste conmigo en mis horas más bajas, como yo estuve en las tuyas. Hemos vivido muchas aventuras, hemos hecho algunas locuras, y hemos conocido juntos a tantas otras personas que ahora forman parte de lo que somos. Las primeras rondas contra el impostor las batallaste tú, con denuedo y perseverancia. Espero que nuestros caminos vuelvan a cruzarse pronto.

A mi familia. A mi padre, por ser la primera persona que pudo saciar mi temprana sed de conocimientos y mis muchos “por qué”. Mi admiración por el conocimiento es gracias a ti, y siempre tendré la sensación de no saber suficiente, tenga los títulos que tenga. A mi madre, por ser la voz del cariño y la comprensión, por educarme para ser una persona que se preocupa por los demás y no rendirse conmigo cuando las cosas iban mal. A mi hermana, por esa competencia sana entre hermanos que nos ha hecho crecer a ambos.

Nuestra vida y nuestra forma de ser no se puede explicar sin considerar al otro. A mis tíos, quienes no saben muy bien lo que hago pero no dejan lugar en las quedadas familiares para henchirse el pecho de orgullo porque su sobrino es doctor (aún no lo era, pero vosotros presumíais igual). Vosotros le habéis pegado patadas en las espinillas al impostor. A mis primos, a quienes he visto crecer hasta convertirse en adultos, habéis iluminado mi vida desde la infancia, no concibo días de playa o fiestas de cumpleaños sin vosotros. Por supuesto, también a los primos que aun son pequeños, con vosotros nos quedan muchos cumpleaños y días de playa para el recuerdo. A mi abuela, que lleva orgullosa de sus nietos desde que pestañeamos por primera vez y, aún sin saber lo que hago, no deja de ponerme en un pedestal. Su lucha contra el impostor es antigua y encarnizada, como pocas se han visto.

A los que ya no están. Vosotros siempre creísteis en mí, pero no llegasteis a verme terminar lo que empecé. Mis abuelos Manolo y Fernando nunca pudieron escuchar mi discurso de graduación de la carrera. Mi abuela Paca y mi tía María José ya no podrán ver mi presentación de defensa de la Tesis Doctoral. Siempre confiasteis en que podía llegar a donde quisiera, y eso que algunos de vosotros os fuisteis hace mucho... Todos os fuisteis demasiado pronto. Ante el recuerdo de vuestro amor, el impostor sólo puede echarse a temblar.

A la persona más especial que tengo a mi lado. A Pau, apareciste en mi vida en las horas más bajas. Me levantas de la lona cada vez que caigo y me ayudas a seguir adelante. Te preocupas por mis problemas genuinamente. Tu consuelo, tus abrazos y tus mimos desenfadados son lo que me impulsa a seguir hasta el final de esta travesía con la cabeza alta. Doy gracias a todas las casualidades que tuvieron que darse para que tu mundo empezase a orbitar al mío. Eres quien agarra al impostor por la espalda y le dice a todos los demás dónde deben golpear.

Si en primer lugar mencioné a mis directores de Tesis, creo que para el final he de mencionar a la primera persona que me habló de la aromaticidad y dibujó la estructura del benceno en una pizarra delante de mí. A Beatriz, mi profesora de Física y Química en el instituto. Tu señalaste sin saberlo todo este recorrido que he seguido los últimos doce años. Estuve lejos de ser tu alumno más brillante, pero mis notas de selectividad y el abrazo gigante cuando volví al instituto a enseñártelas viven nítidamente en mis recuerdos. Si hoy en día quiero ser profesor es gracias al ejemplo que nos diste durante aquellas clases en el laboratorio del instituto, nunca lo olvidaré.





***A todos aquellos que vivís con impostores,
que nunca callen vuestra voz***





Pero lo que me parece más llamativo es la notable capacidad de prácticamente todos los niños pequeños por aprender. Comienzan entusiasmados, con los ojos abiertos, haciendo preguntas extremadamente inteligentes sobre el mundo. Y luego, algo sucede por lo general para desanimarlos. Creo que es un tremendo desperdicio (...)

Karl Sagan



Índice

I. Introducción.....	1-39
I. El Enlace Químico.....	3
II. Descripción del Enlace mediante Modelos Mecanocuánticos.....	4-6
III. Moléculas Conjugadas Lineales.....	7-10
IV. Moléculas Conjugadas Cíclicas.....	11-18
V. Método de Hückel.....	19-26
VI. Caracterización de Sistemas π-Conjugados.....	27-34
II. Objetivos.....	41-57
A. Sistemas Unidimensionales.....	44-46
B. Sistemas Bidimensionales.....	47-51
C. Sistemas Tridimensionales.....	52-54
III. Metodología.....	61-97
A. Técnicas Espectroscópicas.....	63-67
B. Espectroscopías de Absorción y Emisión Electrónica.....	68-73
C. Espectroscopía Vibracional.....	74-81
D. Técnicas Complementarias.....	82-87
E. Química Computacional.....	88-95
IV. Resultados y Discusión.....	101-315
Sección A. Sistemas Unidimensionales.....	103-181
1. Oligoinos nPy.....	103-132
1.1. <i>Especies Neutras de los Oligoinos.....</i>	105-128
1.2. <i>Sumario y Conclusiones.....</i>	129-130
2. Dimerización de 16Py.....	135-154
2.1. <i>Descripción Experimental.....</i>	137-142
2.2. <i>Descripción Teórica.....</i>	143-151

2.3. <i>Sumario y Conclusiones</i>	152
3. Cumulenos nPh y nPy	157-181
3.1. <i>Especies Neutras de los Cumulenos</i>	159-177
3.2. <i>Sumario y Conclusiones</i>	178-179
Sección B. Sistemas Bidimensionales	183-268
4. Periacenoacenos	183-217
4.1. <i>Especies Neutras de los Periacenoacenos</i>	185-212
4.2. <i>Sumario y Conclusiones</i>	213-214
5. Periacenos	219-268
5.1. <i>Especies Neutras de los Periacenos</i>	221-244
5.2. <i>Especies Cargadas de los Periacenos</i>	245-261
5.3. <i>Sumario y Conclusiones</i>	262-264
Sección C. Sistemas Tridimensionales	271-315
6. Cajas Moleculares	271-315
6.1. <i>Especies Neutras de las Cajas Moleculares</i>	273-288
6.2. <i>Especies Cargadas de las Cajas Moleculares</i>	289-311
6.3. <i>Sumario y Conclusiones</i>	312-313
V. Summary and Conclusions	317-341
VI. Anexos	343-409
VI.I. Acrónimos	345
VI.II. Estructuras Químicas y Nomenclatura IUPAC	346-352
VI.III. Optimización de Geometrías en el Estado Fundamental	353-358
VI.IV. Orbitales Moleculares Frontera para los Cumulenos	359-360
VI.V. Comb. Lineales de OM CS para dar OM BS en [n,m]-Periacenos	361-365
VI.VI. Sobre la Especie Cación Radical de Th-Cage	366
VI.VII. Publicaciones	367-409





I. INTRODUCCIÓN



I. EL ENLACE QUÍMICO

Hace varios años, en charlas distendidas con amigos de la facultad, solíamos conversar sobre las piedras angulares de nuestras respectivas ciencias. Para los biólogos estaba bastante claro, sin duda era la célula, unidad fundamental de la vida y paradigma inequívoco de lo que consideramos un ser vivo (nace, se alimenta, se reproduce y muere). En aquellos años, los estudiantes de química considerábamos que nuestra piedra angular tenía que ser el átomo. ¿Y cómo no pensarlo? Desde nuestra formación más fundamental en la materia, hemos asociado la química con la Tabla Periódica de los elementos, y ésta refleja propiedades atómicas, distribuyendo los elementos en función, precisamente, de estas propiedades. Además, en los propios temarios de química se empieza estudiando modelos atómicos.

Sin embargo, tras terminar la formación en química, uno puede volver a darle una vuelta a esta reflexión y llegar a otra conclusión. El estudio del átomo marca la línea más fina entre dos disciplinas que siempre van de la mano, como pocas otras, y éstas son la física y la química. No hay más que echarle un vistazo a cualquier libro de mecánica cuántica, todos comienzan con modelos más básicos y conceptos fundamentales para poder entender el resto del texto, por supuesto. Estos libros pueden dividirse en dos tipos:

los que son de física cuántica y los que son de química cuántica. La diferencia fundamental entre ambos tipos se encuentra una vez terminado el estudio del átomo, cuando la física y la química se separan definitivamente. El estudiante de química se encuentra por primera vez con la verdadera piedra angular de su disciplina: el enlace químico.

Para un químico, el enlace es su razón de ser. La semilla de esta idea se planta cuando nos enseñan a distinguir entre cambios físicos (agua líquida se calienta y se convierte en vapor de agua) y reacciones químicas (electrólisis del agua para dar hidrógeno y oxígeno). Con las reacciones químicas estamos cambiando la entidad de la sustancia con la que estamos trabajando, y estas reacciones químicas se basan en romper y generar enlaces. En pocas palabras, los conocimientos de un químico se fundamentan en conocer los enlaces de las sustancias con las que trabaja para poder romperlos y construirlos a voluntad.

Sabiendo ésto, el campo de estudio de los químicos orgánicos e inorgánicos queda claro. Pero ¿dónde nos situamos nosotros, los químicos físicos? ¿Cuál es nuestro papel? Sin lugar a duda, nuestra función es estudiar el enlace químico, adentrándonos en esa zona indefinida entre la física y la química, actuando como un “enlace” entre ambos mundos.

II. DESCRIPCIÓN DEL ENLACE MEDIANTE MODELOS MECANOCUÁNTICOS

II.I. La ecuación de Schrödinger

El objetivo principal de cualquier curso de química cuántica es resolver la ecuación de Schrödinger:^[1,2]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

siendo \hat{H} el operador hamiltoniano, Ψ la función de onda del sistema y E la energía. La resolución de esta ecuación de autovalores proporciona la energía del sistema en estudio, que no sólo es de gran interés para los químicos, si no que al alumno le proporciona una visión rigurosa de un concepto que, hasta ese momento, no habían podido explicarle con la profundidad suficiente: la cuantización de la energía.

II.II. La partícula en una caja

En todos los cursos de química cuántica se comienza resolviendo la ecuación de Schrödinger para la partícula en una caja,^[1-3] pues es el modelo más simple que podemos plantear y resulta de gran valor didáctico para el estudiante.

Imaginemos una partícula, que sólo dispone de una dimensión para desplazarse. Esta caja, además, está sometida en sus límites a un potencial infinito, lo que hace que la partícula esté formalmente encerrada, sin posibilidad de superar ese potencial (Figura I.1). En el interior de la caja, el potencial es cero. En estas condiciones, la partícula encerrada en la caja se comporta como una partícula

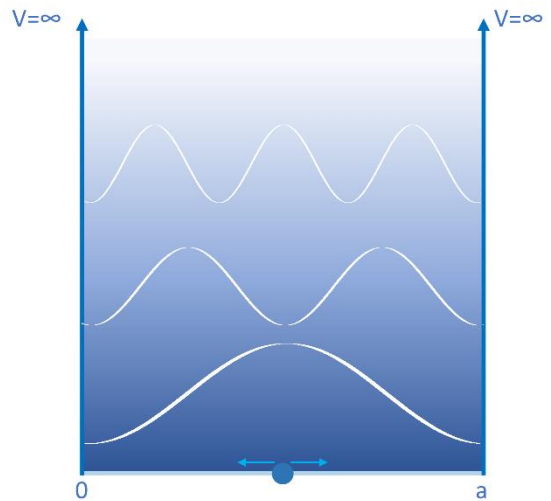


Figura I.1. Esquema del modelo mecánico cuántico para la partícula en una caja monodimensional con paredes de potencial infinito. La longitud de la caja comprende desde 0 hasta a . Dentro de la caja se representan los cuadrados de las funciones de onda para los tres primeros niveles de energía.

cuántica, con sus niveles de energía disponibles cuantizados. Esta situación emerge del confinamiento al que sometemos a la partícula, pues en ausencia de límites dimensionales la partícula no tendría sus energías cuantizadas.^[1-4]

Se conoce la forma de la función de onda de la partícula en una caja, así como la energía de sus niveles en función de n (siendo n el número cuántico):^[1,2]

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2; \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

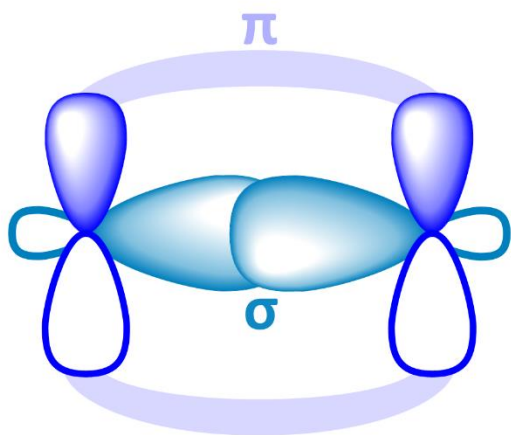


Figura I.2. Modelos de solapamiento para la descripción de los orbitales moleculares σ y π .

Siendo a la longitud de la caja, \hbar la constante de Planck normalizada, y m la masa de la partícula. La partícula en una caja es el modelo mecanocuántico más simple a nuestra disposición, y, como veremos a continuación, puede servirnos en una primera aproximación para describir propiedades moleculares reales. Pero antes de eso, vamos a repasar algunos conceptos básicos.

Es bien sabido que los enlaces covalentes se forman como resultado de una compartición de electrones entre dos átomos.^[5-7] Cuando están separados, los electrones se encuentran localizados en una densidad de probabilidad electrónica, conocida como orbital atómico. Cuando estos átomos se aproximan, las nubes electrónicas se solapan (si tienen la simetría adecuada, por supuesto) y se forman orbitales moleculares deslocalizados. Cuando el solapamiento es frontal, se forman orbitales tipo σ y cuando es lateral, se forman orbitales tipo

π , como se puede ver esquemáticamente en la Figura I.2.

Pensemos ahora en la molécula de **etileno**. Esta molécula está compuesta por dos átomos de carbono unidos mediante un enlace doble (además de dos hidrógenos en cada átomo de carbono para cumplir con la tetravalencia), y es tomada como modelo para la descripción de este tipo de enlace. Un enlace doble está compuesto por un enlace σ y un enlace π .^[8] Para esta molécula, los orbitales moleculares frontera (estos serían, el último orbital doblemente ocupado de mayor energía, HOMO, y el primer orbital sin electrones de menor energía, LUMO) están descritos por los orbitales tipo π .^[9] Esto es trascendental, porque significa que los electrones más accesibles energéticamente son los que participan en el enlace doble, lo que conlleva que estos enlaces tomen un papel principal en la reactividad química.

Sabiendo esto, podemos representar esquemáticamente, en función de la

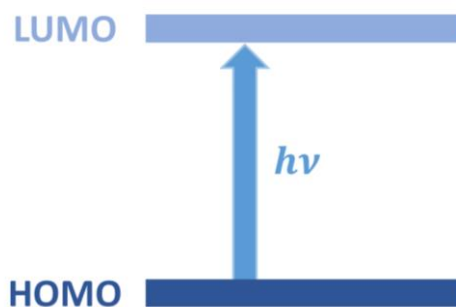


Figura I.3. Representación esquemática del gap de energía entre el orbital HOMO y el orbital LUMO. La flecha representa la promoción de un electrón tras incidir en el sistema un fotón de energía adecuada ($h\nu$).

energía, los orbitales moleculares frontera para la molécula de **etileno** (Figura I.3) y poner a prueba nuestro modelo de la partícula en una caja para calcular la energía de estos orbitales. La diferencia de energía entre el orbital HOMO y el orbital LUMO nos aporta un parámetro de energía que, a lo largo de esta Tesis Doctoral, trataremos intensivamente, y que se conoce como gap HOMO→LUMO.^[1,2]

Como veremos detenidamente en la sección de metodología de esta Tesis Doctoral (Capítulo III), la absorción electrónica consiste en la promoción energética de un electrón desde un orbital ocupado a un orbital sin ocupar.^[10] La energía necesaria para esta promoción la proporciona un fotón incidente de energía adecuada (igual a la transición). Así que, aplicando nuestro modelo de la partícula en una caja, podemos hallar la energía del fotón que permite la promoción de un electrón desde el HOMO hasta el LUMO, es decir, podemos hallar el gap de energía entre estos orbitales.

Para poder aplicar nuestro modelo de la partícula en una caja necesitamos saber la masa de la partícula (masa del electrón= $9.1 \cdot 10^{-31}$ kg) y la longitud de la caja (distancia del enlace doble entre átomos de carbono= 1.34 \AA).^[11] Si resolvemos la ecuación para la energía de la partícula en una caja en estos términos obtenemos:

$$E_{2-1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (2^2 - 1^2) = 1.01 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

Esta energía por sí sola no nos dice mucho, pero podemos calcular la longitud de onda asociada al fotón que promueve esta transición, a través de la relación de cuantización de la energía:^[1,2]

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}; \lambda = \frac{hc}{E} = 19 \text{ nm}$$

Esta longitud de onda es muy corta (muy energética) para poder relacionarla con las bandas del espectro de absorción electrónica del **etileno** (170 nm).^[12] Parece que nuestro modelo no proporciona una descripción correcta de los niveles de energía de la molécula de **etileno**.

Sin embargo, podemos aplicar nuestro modelo a sistemas de mayor tamaño, en busca de alguna evolución en las propiedades.

III. MOLÉCULAS CONJUGADAS LINEALES

A partir de la estructura del **etileno**, podemos construir moléculas de mayor tamaño, compuestas por enlaces dobles intercalados con enlaces simples, lo que a efectos formales sería como tener varias unidades de **etileno** unidas a través de enlaces simples. Estas son las moléculas π conjugadas,^[13] al menos su versión más sencilla, sólo con enlaces dobles y simples entre átomos de carbono.

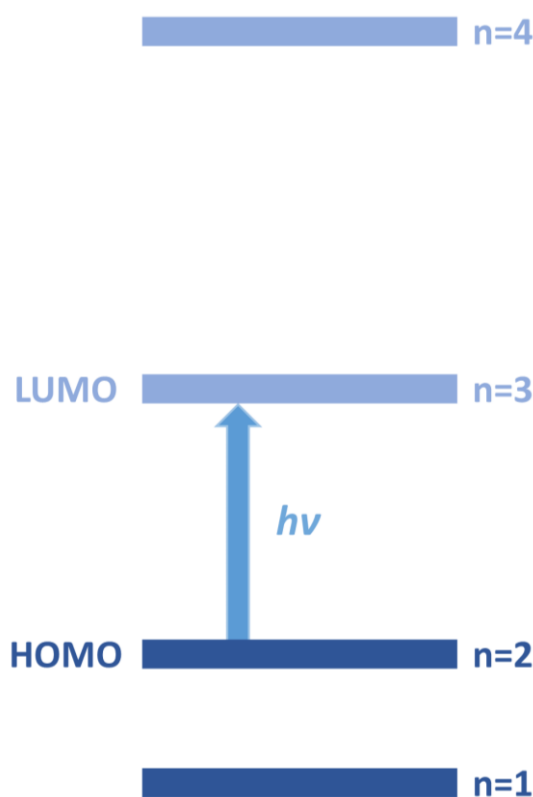


Figura I.4. Representación esquemática del gap de energía entre el orbital HOMO y el orbital LUMO para la molécula de **butadieno**. La separación entre los orbitales responde a la separación entre niveles descrita para el modelo de la partícula en una caja. La flecha representa la promoción de un electrón tras incidir en el sistema un fotón de energía adecuada ($h\nu$).

La primera molécula π conjugada es el **1,3-butadieno** plano con cuatro átomos de carbono unidos mediante dos enlaces necesitamos determinar una nueva longitud de la caja (dos veces la distancia del enlace doble más la distancia del enlace simple entre carbonos, 1.54 Å). Además, ahora los niveles involucrados en la transición cambian, pues tenemos cuatro orbitales π (Figura I.4). Teniendo esto en cuenta, vamos a repetir el procedimiento que hicimos con el **etileno** para hallar la energía de la transición y la longitud de onda del fotón asociado a ésta:

$$E_{3-2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (3^1 - 2^1) = 1.37 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}; \lambda = \frac{hc}{E} = 145 \text{ nm}$$

El resultado obtenido para el **butadieno** según nuestro modelo sigue estando lejos del valor experimental (220 nm),^[14] pero en relación con los resultados obtenidos para la molécula de **etileno**, nos hemos acercado bastante.

Si volvemos a aplicar esta misma metodología en el estudio de **1,3,5-hexatrieno**, encontramos los siguientes resultados:

$$E_{4-3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (4^1 - 3^1) = 8.27 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}; \lambda = \frac{hc}{E} = 240 \text{ nm}$$

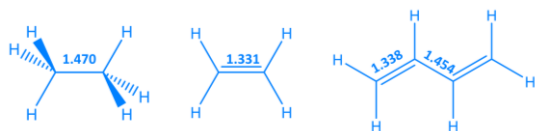


Figura I.5. Distancias de enlace entre átomos de carbono para las moléculas de **etileno**, **etano** y **butadieno**.^[11,16]

Esta vez, el resultado es muy próximo al experimental (260 nm)^[15] y describe una tendencia a la baja en la energía. Es decir, cuanto mayor es nuestro sistema, mejor lo describe nuestro modelo.

Hagamos un breve inciso. Nosotros queremos estudiar el enlace de estas moléculas, y parece que ya estamos encontrando alguna tendencia en la energía. Pero ¿cómo se relaciona esto con el enlace? Sería conveniente estudiar los datos sobre los enlaces de estas moléculas en otras fuentes para poder esgrimir una respuesta.

Los siguientes datos que se presentan en el texto se pueden encontrar esquematizados en la Figura I.5. Para la molécula de **etileno** tenemos una distancia de enlace (el enlace doble entre carbonos) de 1.331 Å. En la molécula de **butadieno**, esta distancia es de 1.338 Å.^[16] Esto quiere decir que el enlace doble se ha debilitado (mayor distancia) en la molécula de **butadieno**. Si, además, nos fijamos en la distancia del enlace simple C-C en la molécula de **butadieno** (1.454 Å) y lo comparamos con esta misma distancia en la molécula de **etano** (1.470 Å),^[11] comprobaremos que el enlace simple se

ha fortalecido (menor distancia) en la molécula de **butadieno**.

La comparación con los enlaces de las moléculas de **etileno** y **etano** no es azarosa. Estas moléculas presentan enlaces en ausencia de (grandes) interacciones que puedan alterarlos, por eso se suelen tomar como modelos para describir los enlaces simples (**etano**) y dobles (**etileno**) puros. Para entender a qué nos referimos con interacciones que alteren el enlace, no hay más que estudiar las distancias de enlace de la molécula de **butadieno**.

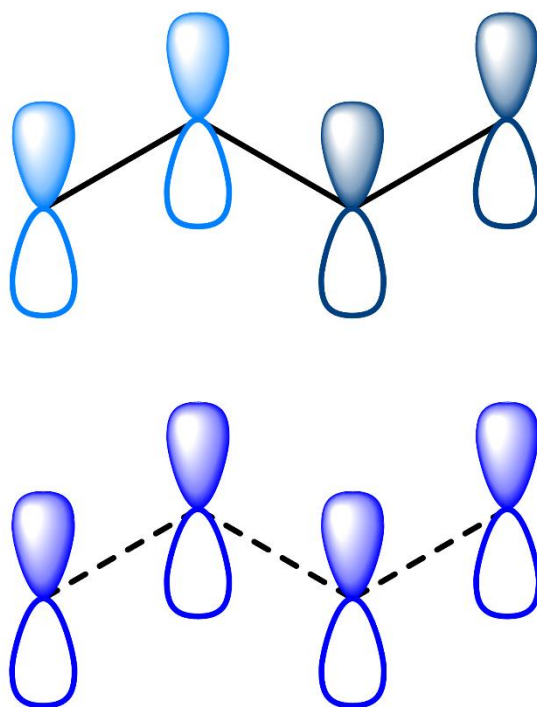


Figura I.6. Molécula de **butadieno** representada como la unión de dos unidades de etileno con dos conjuntos de orbitales p_z independientes, situación con dos enlaces dobles como en el etileno (arriba). Molécula de **butadieno** con los cuatro orbitales p_z interactuando entre sí, repercutiendo en las distancias de enlace (abajo).

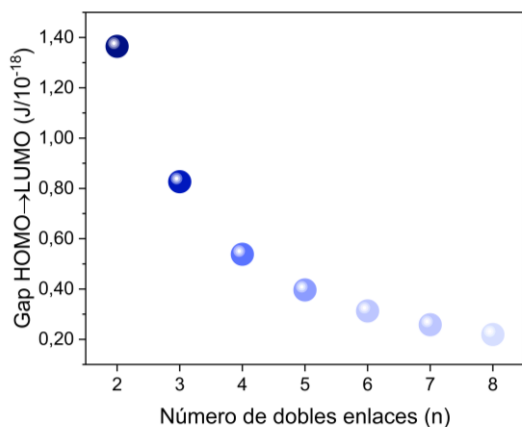


Figura I.7. Evolución del gap HOMO→LUMO (en unidades de 10^{-18} J) para la serie de moléculas lineales conjugadas (desde **butadieno** hasta **hexadecaoctaeno**) con respecto al número de dobles enlaces (n).

Los enlaces dobles del **butadieno** se han debilitado, y el simple se ha fortalecido. Esto se debe a una deslocalización de la densidad electrónica a través de la estructura π conjugada. Los electrones π ya no se encuentran recluidos en las inmediaciones del enlace doble, sino que están deslocalizados hacia el orbital p_z del carbono adyacente, es decir, en la región del enlace simple (Figura I.6). Debido a esta interacción neta entre los orbitales p de dos átomos de carbono (sin equivalente en las moléculas de **etano** y **etileno**), las distancias de enlace varían con respecto a estas moléculas).

Y, por supuesto, esta deslocalización electrónica afecta a la energía de los orbitales moleculares, pues la función de onda que los describen puede deslocalizarse a lo largo del sistema π , lo que repercute en una estabilización energética con respecto al modelo de enlaces localizados.

Podemos continuar con el estudio de estas moléculas conjugadas lineales, seguir añadiendo unidades de **etileno** para poder determinar una tendencia en el gap HOMO→LUMO. En la Figura I.7 se representa la evolución de la energía relativa HOMO→LUMO en relación con el número de dobles enlaces que componen la molécula conjugada lineal (desde el **1,3-butadieno** hasta el **1,3,5,7,9,11,13,15-hexadecaoctaeno**). Comprobamos que la tendencia del gap es decreciente, como ya predecían los resultados de **etileno** y **butadieno**. Esta disminución del gap parece alcanzar un valor asintótico.

Este valor mínimo del gap está dando cuenta de un límite superior para esa deslocalización electrónica que describíamos para el **butadieno**. Es decir, hay una longitud de cadena efectiva^[17] a partir de la cual los electrones no pueden deslocalizarse más eficientemente.

¿Cómo repercute esta longitud de cadena efectiva en las distancias de enlace? Alcanzando un valor límite a la baja para el enlace simple y uno al alza para el enlace doble. La situación de igualamiento total de los enlaces (es decir, misma longitud para todos los enlaces) es altamente inestable, por lo que en sistemas conjugados lineales se predicen valores de enlaces simples y dobles que no llegan a converger, del mismo modo que el gap HOMO→LUMO no converge a cero según nuestro modelo. En el Capítulo IV.3 de esta Tesis Doctoral estudiaremos moléculas lineales cuya síntesis resulta



Figura I.8. Evolución esquemática para la energía de los orbitales moleculares de moléculas conjugadas. En el límite de conjugación, los orbitales se describen como bandas de valencia (abajo) y conducción (arriba).

extremadamente difícil precisamente porque sus enlaces tienen prácticamente la misma longitud (cumulenos).

los niveles de energía se pueden aproximar como en el esquema presentado en la Figura I.8.

Esta tendencia también nos da cuenta de una evolución del sistema que nuestro modelo de la partícula en una caja es capaz de describir. Cuando aumentamos el tamaño del sistema no sólo estamos acercando los orbitales en energía, también estamos aumentando su número, por lo que en una molécula conjugada lineal de longitud cercana al infinito tendremos unas propiedades que ya no pueden ser descritas razonablemente con teoría de orbitales moleculares, si no que precisaremos de una herramienta más propia de sistemas macroscópicos, que es la teoría de bandas.^[18,19] Cuando los orbitales moleculares se acercan lo suficiente y en un número considerable,

IV. MOLÉCULAS CONJUGADAS CÍCLICAS

Ya hemos presentado la deslocalización electrónica a través de una estructura lineal π conjugada. Pero estas no son las familias de moléculas conjugadas más estudiadas. Esa mención se la llevan las moléculas conjugadas cíclicas.^[13]

IV.I. Aromaticidad

Sin duda las moléculas cíclicas conjugadas que suscitan mayor interés son las moléculas aromáticas.^[20] La aromaticidad se suele describir como la manifestación de las siguientes características en compuestos cíclicos π conjugados.^[21-24]

- Una alternancia de longitud de enlace reducida en comparación con sus análogos insaturados acíclicos.
- Una mayor estabilidad en comparación con sus análogos acíclicos insaturados.
- Una tendencia a conservar su estructura π electrónica (preferencia de sustitución sobre adición) en reacciones químicas.
- La inducción de una corriente de anillo diatrópica por un campo magnético externo.

Si el sistema cíclico π electrónico sigue estos cuatro criterios, el sistema es totalmente aromático.^[24] Si sólo se cumplen algunos de estos criterios, el sistema se considera parcialmente aromático. Sin embargo, un problema importante asociado con la definición

anterior de aromaticidad es que, en general, los criterios mencionados no pueden aplicarse universalmente de manera consistente.^[25-27]

IV.II. Índices de aromaticidad

A lo largo de esta Tesis Doctoral se estudiarán algunas moléculas aromáticas y se intentará determinar la medida de su aromaticidad a través de un índice ampliamente extendido: el índice HOMA (*Harmonic Oscillator Model for Aromaticity*, en inglés).^[28] El modelo HOMA se basa en la suposición de que la energía del oscilador armónico de extensión o compresión de un enlace depende de las constantes de fuerza, que a su vez dependen de las longitudes de enlace. La longitud de enlace óptima R_{opt} es la longitud de un enlace para el cual se requieren aportes de energía iguales para extenderlo hasta la longitud del enlace simple o comprimirlo a la longitud del doble enlace. La fórmula para el índice HOMA tiene la forma:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_i^n (R_{opt} - R_i)^2$$

Donde α es una constante de normalización empírica, elegida para dar $HOMA = 0$ para un modelo de sistema no aromático y $HOMA = 1$ para un sistema donde todos los enlaces son iguales a R_{opt} , n es el número de enlaces entre

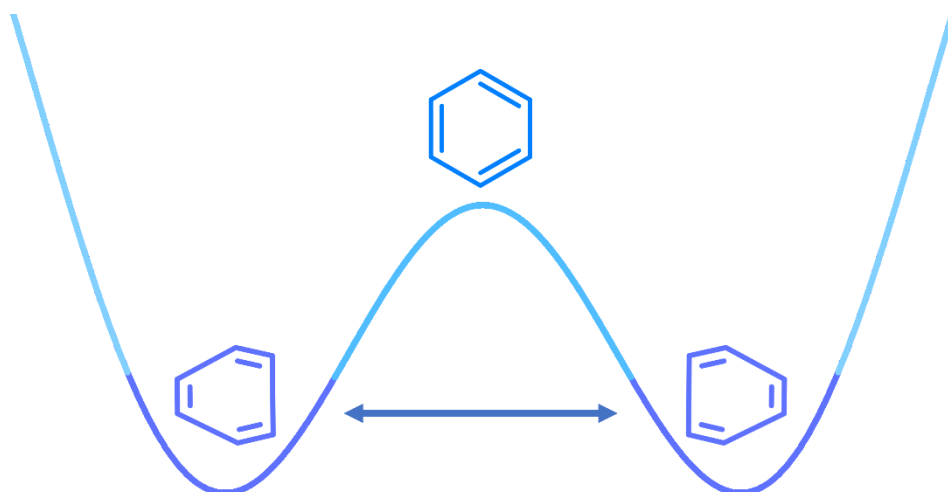


Figura I.9. Diagrama de energía para ilustrar el equilibrio oscilante entre los mesómeros del **benceno** que planteó Kekulé. En el centro se encuentra la estructura del benceno aceptada actualmente.

carbonos y R_i son las longitudes de enlace calculadas o experimentales.

Además de este índice, existen muchos otros que dan cuenta de otras características propias de la aromaticidad. El ejemplo más claro es el desplazamiento químico independiente del núcleo (de sus siglas en inglés, NICS),^[21] que da cuenta de la inducción de una corriente diatrópica por un campo magnético externo. Sin embargo, la aromaticidad es un fenómeno multidimensional, y no existe un índice de aromaticidad que describa todas las características de una molécula aromática, de cada uno de ellos sólo podemos sacar información parcial.^[23]

IV.III. Benceno. Origen y estructura

Si tenemos que hablar de moléculas π conjugadas cíclicas y aromáticas, estamos destinados a hablar de la más simple de todas, la más estudiada y la que da

nombre a familias enteras de compuestos orgánicos, el **benceno**.^[29] Aislado por primera vez en 1825 (Michael Faraday), sintetizado en 1834 (Eilhard Mitscherlich) y clasificado como aromático en 1855 (August W. Hofmann, aunque no en el sentido riguroso de aromático que tenemos hoy en día, más bien hacía alusión al olor del **benceno** y a toda una familia de derivados);^[30] y sin embargo la estructura cíclica del **benceno** no se planteó hasta 1865 (Friedrich A. Kekulé).

En 1872, Kekulé plantea la estructura del **benceno** como un equilibrio oscilante entre dos formas mesoméricas, en un intento por encontrar una estructura que diese cuenta de los resultados experimentales de la época (seis posiciones equivalentes para los seis átomos de carbono).^[29-31] Debía pensar en un diagrama de energía parecido al que hemos representado en la Figura I.9. Con los conocimientos actuales, sabemos que

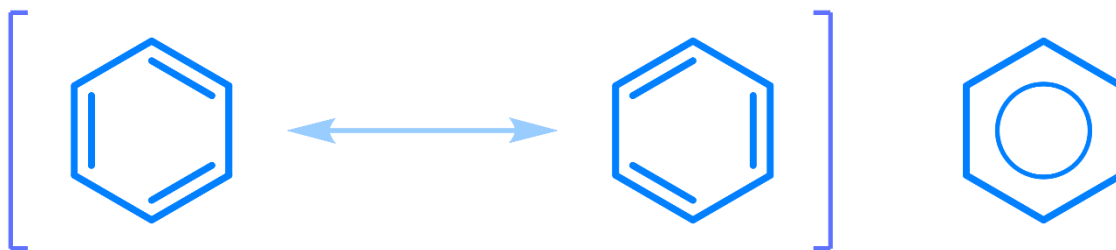


Figura I.10. Equilibrio entre las dos formas mesoméricas del **benceno**, donde se intercambian las longitudes de enlace. La figura de la derecha representa el benceno con un círculo central, señal de la deslocalización de los dobles enlaces alrededor de la estructura.

este diagrama no tiene sentido, porque el benceno con sus enlaces simples y dobles de longitud similar es más estable. Pero en la época de Kekulé era impensable imaginar nada parecido a una deslocalización electrónica que promoviese una reorganización de los enlaces (la mecánica cuántica no aparece hasta el siglo XX).^[1,2,32] Para Kekulé tenía más sentido que los enlaces dobles y simples se intercambiasen rápidamente y que esta oscilación diese cuenta, experimentalmente, de posiciones relativas idénticas para todos los átomos.

La descripción del benceno que nos es familiar a los químicos actuales tendría que esperar a 1929, cuando Kathleen Lonsdale obtuvo la estructura de Rayos X del **hexametilbenceno**,^[33] demostrando que las seis longitudes entre los átomos de carbono eran idénticas, y pudiendo darle soporte teórico a su resultado gracias a la reciente descripción formal del fenómeno de resonancia (Werner Heisenberg) y su aplicación a los enlaces químicos, obra de Linus Pauling (*The Nature of Chemical Bond*).^[34] Esto resultó en la descripción del **benceno** como una estructura intermedia

entre dos formas mesoméricas que sólo se diferencian en la posición de sus electrones (Figura I.10).

IV.IV. La partícula en un anillo

Otro modelo mecanocuántico simple, aunque menos extendido que la partícula en una caja, es el modelo de la partícula en un anillo.^[35,36] Consideremos una partícula encerrada en una circunferencia de radio R , cuyos únicos movimientos permitidos son en sentido horario o antihorario (Figura I.11). La función de onda para este sistema toma la forma:

$$\Psi_n(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi}$$

Siendo n el número cuántico y φ el ángulo descrito en el anillo. La energía de este sistema tras obtener la correspondiente ecuación de autovalores es:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mR^2} n^2; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

Donde R es el radio de la circunferencia. Nótese que para la partícula en un anillo los valores de n

(positivos y negativos) se encuentran degenerados, cuando en la caja sólo se permitirían los valores positivos. Esto se debe a que las funciones en el anillo no se anulan cuando se toman valores positivos y negativos, mientras que en la caja sí (por ser funciones senoidales).

Pero lo que resulta más llamativo es la posibilidad en el anillo de tener $n = 0$. En la caja unidimensional esta posibilidad era rápidamente descartada porque el seno de cero es nulo, la función de onda se anula y no hay partícula en la caja. Pero la función de onda para la partícula en un anillo sí permite el número cuántico $n = 0$, porque la función en ese caso queda como:

$$\Psi_0(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

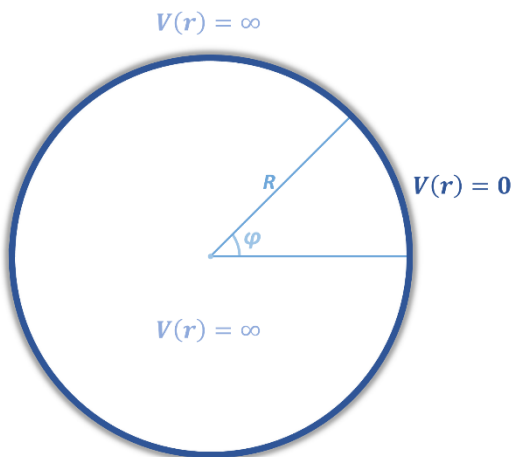


Figura I.11. Esquema del modelo mecanocuántico para la partícula en un anillo. El potencial con radio R (desde cero hasta 2π) es cero; con cualquier otro valor de radio, el potencial es infinito.

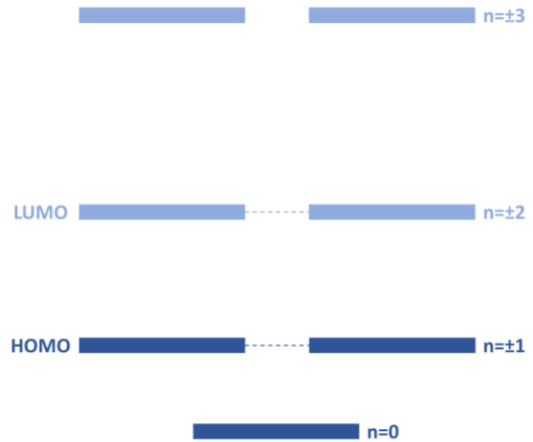


Figura I.12. Niveles de energía para el benceno según el modelo de la partícula en un anillo.

Y cuando hacemos el cuadrado de la función:

$$|\Psi_0(\varphi)|^2 = 1/2\pi$$

Esto se corresponde con una partícula deslocalizada (se obtiene el mismo resultado para el resto de los niveles). El equivalente clásico de este resultado sería la partícula en reposo, no hay energía cinética. Esto choca frontalmente no sólo con el modelo de la partícula en una caja, sino también con el oscilador armónico, pues para estos dos modelos la energía del nivel fundamental es distinta de cero (lo que da cuenta de la “energía residual de vibración” en el oscilador armónico, consecuencia a su vez del principio de incertidumbre de Heisenberg).^[1,2]

Podemos sacar dos diferencias fundamentales, a la vista de lo que hemos discutido, entre el modelo de la partícula en una caja y la partícula en un anillo:^[36]

- (I) El estado fundamental de la partícula en una caja se encuentra en $n = 1$

mientras que en la partícula en un anillo lo encontramos a $n = 0$ (partícula en reposo).

(II) Si tomamos la longitud $a' = 2\pi R$ e igualamos las funciones de energía para la partícula en un anillo y la partícula en una caja ($a = a'$), PIB y POR en inglés, respectivamente; obtenemos la relación:

$$E_n(POR) = 4E_n(PIB)$$

Es decir, la energía de la partícula en un anillo es cuatro veces mayor con respecto a la partícula en una caja, a mismo valor de número cuántico. Además, la degeneración presente en el anillo no se encuentra en la caja. Esto se debe a que mientras la partícula en un anillo puede moverse en sentido horario y antihorario, con una referencia clara, la partícula en una caja sólo puede acercarse/alejarse de un extremo de la caja que es indistinguible del otro.^[1,2,35,36]

Aplicación del modelo de la partícula en un anillo. Benceno

Podemos aplicar nuestro modelo de la partícula en un anillo para describir las propiedades de moléculas, igual que hicimos con la partícula en una caja y las moléculas conjugadas lineales. Por ejemplo, podemos aproximar la energía de la promoción electrónica para el benceno, es decir, la energía necesaria para desplazar un electrón desde el HOMO hasta el LUMO. Los orbitales frontera del benceno tienen la forma que se representa en la Figura I.12. Tomando el radio del benceno como 1.38 Å podemos

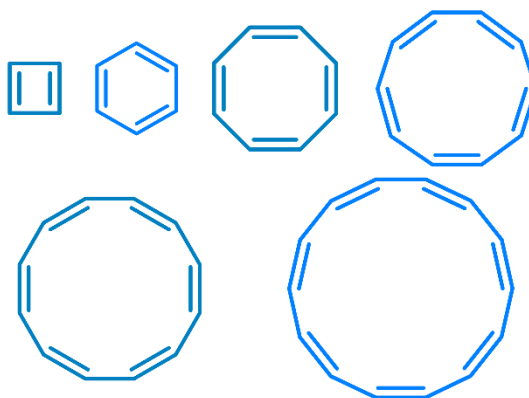


Figura I.13. Estructuras químicas para los anulenos. Partiendo del **ciclobutadieno**, arriba a la izquierda, hasta el **ciclodecapentaeno**, abajo a la derecha.

describir la energía HOMO→LUMO como:^[36]

$$E_{2-1} = \frac{\hbar^2}{2mR^2} (2^2 - 1^2) = 9.59 \cdot 10^{-19} J$$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}; \lambda = \frac{hc}{E} = 207 \text{ nm}$$

Este resultado es bastante cercano a la longitud de onda de absorción máxima del benceno, de 204 nm. Nótese que, al estar la expresión de n al cuadrado en la ecuación de la energía, no importa la elección del nivel de partida (1 o -1).

IV.V. Anulenos según la partícula en un anillo

Planteemos el equivalente cíclico de las moléculas π conjugadas lineales, los anulenos.^[37] Estos compuestos se caracterizan por tener dobles enlaces entre carbonos intercalados con enlaces simples, diferenciándose de sus análogos lineales en que no presentan átomos de carbono terminales, si no que todos

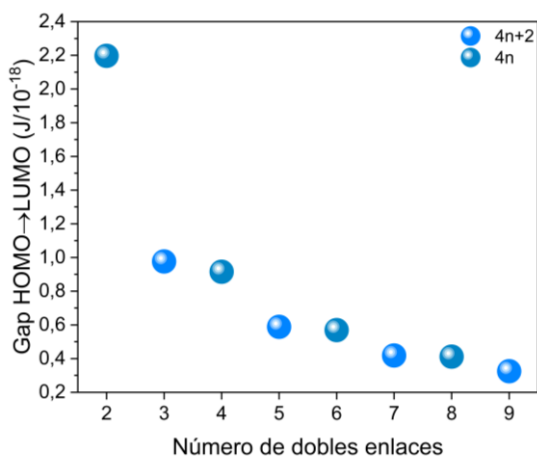


Figura I.14. Evolución del gap HOMO→LUMO (en unidades de 10^{-18} J) para la serie de moléculas cíclicas conjugadas (desde **ciclobutadieno** hasta **ciclooctadecanonaeno**) con respecto al número de dobles enlaces.

participan en un ciclo (Figura I.13). Todos estos compuestos presentan un número par de enlaces, con $2n$ π electrones.

Nada más empezar a plantear el diagrama de energía para la molécula más pequeña de la serie, el **ciclobutadieno**, ya encontramos un problema. Cuando llenamos los niveles con los electrones π , el nivel con $n = \pm 1$ se queda con un electrón en 1 y otro en -1, resultando en un estado fundamental triplete.^[38]

Para hallar la energía de estas transiciones haremos el mismo procedimiento que en el **benceno**, tomando como radio R :

$$\text{Perímetro } (Z) = 2\pi R$$

$$R = \frac{Z}{2\pi} = \frac{m(d_{C-C} + d_{C=C})}{2\pi}$$

A partir de la fórmula del perímetro de una circunferencia podemos sacar una

relación para el radio que depende exclusivamente del número de pares de enlaces m que tenga la molécula. Para homogeneizar los resultados, tomamos las distancias de enlace simple (1.54 \AA) y doble (1.33 \AA) iguales en todas las moléculas (como referencia, para el **benceno** obtenemos un radio de 1.37 \AA , frente a los 1.38 \AA que se consiguieron con otra metodología).^[39] De este modo, obtenemos dos conjuntos de energías que representamos en la Figura I.14. Distinguimos entre dos conjuntos de energías, asociadas con:

- Sistemas singlete ($4n+2$ π electrones). Aquellas moléculas que presentan su última capa llena.
- Sistemas triplete ($4n$ π electrones). Aquellas moléculas que presentan la última capa con dos electrones desapareados.

El modelo de la partícula en un anillo, así aplicado, introduce la idea de dos tipos de sistemas anulénicos diferentes, en función del número de dobles enlaces (con $4n+2$ y $4n$ π electrones). Esta distinción no aparecía en moléculas conjugadas lineales cuando aplicábamos la partícula en una caja, debido a que este último modelo no predice (en su descripción unidimensional)^[1,2,35] la degeneración de los niveles de energía, por lo que todas las moléculas de la serie eran capa cerrada y seguían una única tendencia. De esta forma, hemos encontrado una primera evidencia teórica de la regla de Hückel,

que describiremos en profundidad más adelante.

IV.VI. Energía de estabilización aromática (ASE)

Con los dos modelos (PIB y POR) presentados, vamos a describir la energía total para dos sistemas moleculares análogos: el **1,3,5-hexatrieno** y el **benceno**. Ambos sistemas se componen de seis electrones π repartidos en tres enlaces dobles entre carbonos conjugados, pero uno es lineal y el otro es cíclico. Describiremos el **1,3,5-hexatrieno** con PIB y el **benceno** con POR, y para poder comparar realizaremos de nuevo el cambio de variable:^[36]

$$a' = 2\pi R$$

Quedando la energía del **1,3,5-hexatrieno**, según la partícula en una caja, como:

$$E_{tot} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (2 \cdot 1^2 + 2 \cdot 2^2 + 2 \cdot 3^2) = 14 \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^2}$$

Y la energía del **benceno**, según la partícula en un anillo, como:

$$E_{tot} = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{ma'^2} (2 \cdot 0^2 + 2 \cdot 1^2 + 2 \cdot (-1)^2) = 8 \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma'^2}$$

Este análisis, en una primera aproximación, nos describe la energía de estabilización aromática (ASE) para la molécula de **benceno**.^[36]

$$ASE = \left(\frac{14}{a^2} - \frac{8}{a'^2} \right) \frac{\hbar^2 \pi^2}{m}$$

Si tomamos $a = a'$, podemos llegar a la conclusión de que el modelo POR para una molécula aromática predice una mayor estabilidad que el PIB para una molécula conjugada lineal. Esto cobra sentido si consideramos que:

- Para el modelo POR, el nivel más bajo en energía tiene menor valor de n que su equivalente en PIB.
- Los niveles de energía, a partir de $n = 1$, se encuentran degenerados para POR. Esto quiere decir que puede alojar el doble de electrones por capa antes de empezar a llenar la siguiente.

Ahora bien ¿qué ocurre cuando buscamos el valor cuantitativo de este ASE según el modelo que hemos descrito? Si hacemos todas las consideraciones necesarias, que serían:

$$a = a' = 2\pi R = 8.394 \text{ \AA}$$

$$m = m_{\text{electrón}} = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

Obtenemos un valor ASE de 147 kcal/mol, que se encuentra lejos de los valores experimentales que se han podido sustraer de varias fuentes (entre 18.4 y 66.9 kcal/mol).^[25] Entre los motivos que explican esta diferencia entre nuestro modelo y el experimento se encuentran:

1. Tanto la partícula en una caja como la partícula en un anillo están planteados para trabajar con una sola partícula, no con seis que además se encuentran interactuando entre sí.^[40]
2. La partícula en una caja (1D) y la partícula en un anillo (2D) no pueden

reproducir con suficiente precisión sistemas tridimensionales.

3. Ninguno de los dos modelos considera ni la presencia de núcleos ni la interacción entre electrones. Es decir, según nuestros modelos, los electrones circulan libremente, sin más ataduras ni restricciones que las impuestas por el potencial teórico de ambos modelos.

Por estos motivos (especialmente por el primero y el tercero), la energía ASE se encuentra sobreestimada con respecto al valor experimental. De hecho, si hacemos el mismo procedimiento tomando una longitud de $8.394 \text{ \AA}^{[41]}$ para la molécula de **1,3,5-hexatrieno** en el modelo de la partícula en una caja, obtenemos un ASE aún mayor, de 304.6 kcal/mol .

V. MÉTODO DE HÜCKEL

Hemos podido comprobar que estos modelos mecanocuánticos simples (PIB y POR) son un punto de partida suficiente para que ciertos conceptos más avanzados emerjan naturalmente, como por ejemplo la energía de estabilización electrónica o la regla de Hückel.^[1,2,35,42]

Llegados a este punto, podemos plantear la resolución de nuestros sistemas a través de uno de los métodos más populares para realizar una primera aproximación a la naturaleza de los sistemas aromáticos, el método de Hückel.

Y no es para menos. El método de Hückel permite, entre otras cosas:

- La obtención de las funciones de onda de los orbitales moleculares frontera (orbitales π) como combinación lineal de los orbitales atómicos p_z .
- Determinación de la energía de estos orbitales, relacionadas con las integrales de Coulomb (α) y de resonancia (β).

Teniendo en cuenta que todo esto puede conseguirse en relativamente poco tiempo (depende del sistema en estudio) y sin recursos electrónicos, el método de Hückel se convierte en una herramienta de alto valor.

V.I. Aproximaciones del método

Empecemos introduciendo en más detalle las aproximaciones con las que trabaja el método de Hückel:

- Partiendo del hamiltoniano monoeléctrico, los elementos diagonales se hacen todos iguales al valor empírico α (integral de Coulomb), que queda descrito como:

$$H_{rr} = \langle 2p_{zr} | \hat{h} | 2p_{zr} \rangle = \alpha$$

- Los elementos no diagonales, en caso de encontrarse los átomos correspondientes enlazados, se hacen iguales a β (integral de resonancia):

$$H_{rs} = \langle 2p_{zr} | \hat{h} | 2p_{zs} \rangle = \beta$$

- Si no existe enlace entre los dos átomos, los elementos de la matriz se hacen iguales a cero:

$$H_{rs} = 0$$

- Además de esto, la base de orbitales atómicos $2p_z$ se asume ortonormal, es decir:

$$S_{rs} = \langle 2p_{zr} | 2p_{zs} \rangle = \delta_{rs}$$

Es importante señalar, antes de continuar, que las integrales α y β son negativas. Esto quiere decir que estabilizan el sistema (disminuyen su energía), aunque en el método de Hückel se toma α como el nivel cero de energía.

V.II. Aplicación del método. Hexatrieno

Para entender mejor cómo funciona el método de Hückel, es necesario ponerlo en práctica. Empecemos con la molécula de **hexatrieno**, conjugada, lineal y plana. El determinante secular para esta molécula tiene la forma que escribimos en la Ecuación I.1, con las aproximaciones correspondientes ya realizadas.

En esta parte del procedimiento se recurre a dividir todo el determinante por β e introducir una nueva variable con la forma:

$$x = \frac{(\alpha - \varepsilon)}{\beta}$$

De esta manera, el determinante puede seguir simplificándose como:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Esto da como resultado una ecuación de sexto grado, de difícil aproximación.

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Ecuación I.1. Determinante secular Hückel para la molécula de **1,3,5-hexatrieno** en función de las integrales α y β . Los elementos diagonales se escriben en azul, los elementos adyacentes a éstos en verde y los elementos correspondientes a la interacción entre los átomos terminales, en rojo.

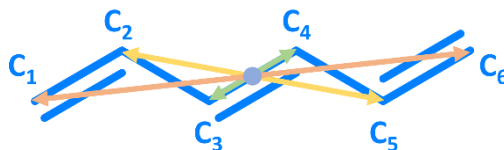


Figura I.15. Molécula de **1,3,5-hexatrieno** con los enlaces dobles en configuración trans (grupo puntual C_{2h}). En el centro de masas de la molécula se sitúa el centro de inversión. Las flechas representan la equivalencia entre átomos a través del centro de inversión.

¿Qué herramientas tenemos a nuestra disposición para simplificar este problema? Sin lugar a duda, la herramienta más útil y sencilla de aplicar en estos casos es la teoría de grupos.^[43-45] Va a ser una herramienta muy socorrida a lo largo de esta Tesis Doctoral, pues nos permitirá clasificar algunas moléculas según su grupo puntual y sacar conclusiones de los resultados experimentales.

El **hexatrieno** con todos sus enlaces dobles en configuración trans (Figura I.15) pertenece al grupo puntual de simetría C_{2h} , que presenta un centro de inversión.^[43-45] Con esta operación de simetría, podemos clasificar los átomos de

carbono de la molécula de **hexatrieno** en tres grupos: $C_1 = C_6$, $C_2 = C_5$ y $C_3 = C_4$.

Es decir, podemos convertir el determinante 6×6 en tres determinantes 2×2 . Si resolvemos estos determinantes, podemos hallar el valor de la energía para los seis orbitales moleculares π de la molécula de **hexatrieno**, que son:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.80\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 1.25\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + 0.45\beta$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 0.45\beta$$

$$\varepsilon_5 = \alpha - 1.25\beta$$

$$\varepsilon_6 = \alpha - 1.80\beta$$

Los tres primeros orbitales son los ocupados por los seis electrones π (como α y β son negativas, estos son los orbitales de menor energía y se llenan primero).

La única distinción que hace el método Hückel entre dos moléculas con el mismo número de átomos es la conectividad entre estos.^[1,2,35,42] Por esto se dice que el método de Hückel es un método topológico.

Volviendo al **hexatrieno**, si aplicamos la condición de ortonormalidad,^[1,2,35,42] podemos hallar los coeficientes de los orbitales moleculares como una combinación lineal de los seis orbitales atómicos p_z . Representamos los orbitales junto con el diagrama de energía correspondiente en la Figura I.16.

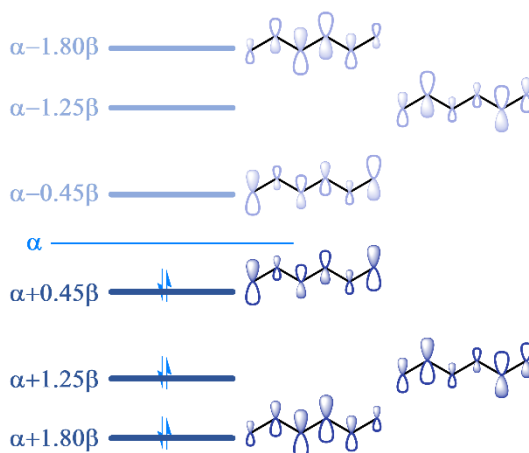


Figura I.16. Diagrama de energía Hückel para los orbitales moleculares π de la molécula de **1,3,5-hexatrieno**. A la derecha se representan las funciones de onda para cada uno de los orbitales (aproximadas como orbitales atómicos).

V.III. Magnitudes de interés

Con la molécula de **hexatrieno** resuelta, podemos obtener algunas magnitudes significativas.^[46]

1. Energía total π -electrónica. Es la energía total del sistema, tomando exclusivamente los orbitales moleculares ocupados con electrones π . Para la molécula de **hexatrieno** se calcula como:

$$E_{\pi} = 6\alpha + 7\beta$$

2. Energía de deslocalización (resonancia). Ya hemos hablado anteriormente de la resonancia. Esta consiste en una deslocalización de los electrones a lo largo de la molécula conjugada, por lo que los enlaces simples y dobles se ven alterados. El método de Hückel nos permite deducir esta deslocalización y, sobre todo, ponerle números con el propósito de hacer comparaciones entre sistemas

análogos.^[47] Primero, necesitamos tener una referencia de un sistema π conjugado sin distorsión en el enlace, por lo que recurrimos al etileno (doble enlace puro sin posibilidad de deslocalización). Hallamos la energía total π -electrónica para el **etileno**:

$$E_{\pi}(\text{etileno}) = 2\alpha + 2\beta$$

Ahora, vamos a enfrentar dos sistemas: uno con tres enlaces dobles distorsionados (**hexatrieno**) y otro con tres enlaces dobles sin alterar (tres moléculas de **etileno**). La comparación en energía entre estos dos sistemas nos aporta la energía de resonancia:

$$E_R = (6\alpha + 7\beta) - (6\alpha + 6\beta) = \beta$$

Esta sería la energía ganada por la molécula de **hexatrieno** al deslocalizar sus electrones (reorganizando los enlaces en el proceso) en lugar de mantenerlos localizados en sus correspondientes átomos de carbono.

3. Orden de enlace. Esta magnitud se describe matemáticamente como:^[46]

$$P_{rs} = \sum_i n_i c_{ri} c_{si}$$

Es decir, se calcula para cada enlace (que involucra a los átomos r y s) multiplicando los coeficientes correspondientes a cada orbital molecular ocupado i por el número de electrones en el orbital n . Y los valores obtenidos siguiendo esta fórmula se corresponderían con:

- $P_{rs} = 1$, enlace doble puro
- $P_{rs} = 0$, enlace simple puro

Los resultados que obtenemos para el **hexatrieno** son los siguientes:

$$P_{1,2} = P_{5,6} = 0.87$$

$$P_{2,3} = P_{4,5} = 0.48$$

$$P_{3,4} = 0.79$$

Podemos comprobar que el valor mayor se encuentra en los dobles enlaces terminales (0.87), mientras que el enlace doble central tiene un orden de enlace algo inferior (0.79). Los enlaces simples tienen ambos el mismo valor (0.48), que es bastante alto si lo comparamos con el enlace simple puro. Esto nos estaría indicando que, en las moléculas conjugadas lineales, el enlace central se debilita y los periféricos se refuerzan.

A lo largo de esta Tesis Doctoral utilizaremos otras magnitudes que dan cuenta de la variación en las distancias entre enlaces contiguos en moléculas π conjugadas.^[48]

V.IV. Aplicación del método. Benceno

Con este ejemplo del **hexatrieno** (molécula lineal conjugada) terminado, podemos abordar la resolución, según el método de Hückel, de la molécula de **benceno** (molécula cíclica conjugada).

En realidad, ya tenemos buena parte del trabajo hecho, pues el determinante secular del benceno es idéntico al

representado en la Ecuación I.1 para el **hexatrieno**. El cambio relevante surge cuando consideramos las nuevas conectividades del **benceno** frente al **hexatrieno**. En el **benceno**, los carbonos 1 y 6 están unidos, así que estos elementos ahora son iguales a β . El determinante secular, una vez realizadas las aproximaciones pertinentes, además del cambio de variable ya descrito anteriormente, queda como:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Tenemos un determinante de difícil resolución, y una vez más la simetría nos puede dar la clave para simplificar el problema. Utilizando el centro de inversión del benceno (grupo puntual D_{6h}),^[43-45] podemos concluir que: $C_1 = C_4$, $C_2 = C_5$ y $C_3 = C_6$. Con estas aproximaciones hechas, las energías Hückel para los orbitales moleculares π de la molécula de **benceno** son:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \alpha - \beta$$

$$\varepsilon_6 = \alpha - 2\beta$$

Podemos comprobar que las energías de algunos orbitales se encuentran degeneradas, los equivalentes al HOMO y al LUMO. Este resultado coincide con el obtenido siguiendo el modelo de la

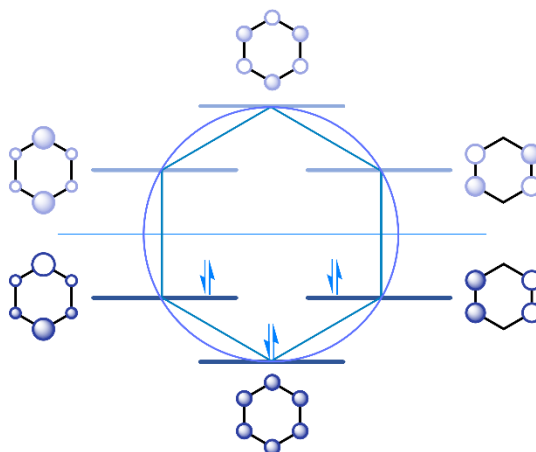


Figura I.17. Diagrama de energía Hückel para los orbitales moleculares π de la molécula de **benceno**. A los lados se representan las funciones de onda para cada uno de los orbitales (aproximadas como orbitales atómicos). La estructura se encuentra circunscrita en un círculo, coincidiendo los vértices con los niveles de energía.

partícula en un anillo, donde los orbitales frontera se predecían, también, degenerados (Figura I.12). Esto nos indica que el **benceno** puede ser, hasta cierto punto, descrito satisfactoriamente aplicando modelos mecanocuánticos simples.

El diagrama de energía para el **benceno**, junto con las funciones de los orbitales moleculares frontera, se representan en la Figura I.17. Para el **benceno** también encontramos que, cuanto mayor es la energía, mayor es el número de planos nodales.

Para el **benceno** también podemos hallar las magnitudes que describimos anteriormente.^[46]

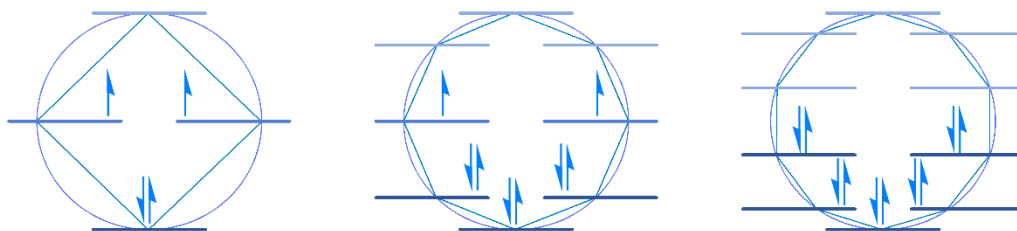


Figura I.18. Diagrama de energía Hückel para los orbitales moleculares π de las molécula de **ciclobutadieno** (izquierda), **ciclooctatetraeno** (medio) y **ciclododecapenteno** (derecha). Las estructuras se encuentran circunscritas en un círculo, coincidiendo los vértices con los niveles de energía.

Energía de deslocalización (resonancia)

Primero, calculamos la energía total π electrónica como:

$$E_{\pi}(\text{benceno}) = 6\alpha + 8\beta$$

Ahora tomamos la energía π electrónica del **etileno** (tres veces), y sustraemos:

$$E_R = (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta$$

Es decir, en comparación con el **hexatrieno**, el **benceno** gana el doble de estabilización energética deslocalizando los electrones a lo largo de su circuito cíclico. Este es el equivalente a la energía de estabilización aromática (ASE) que estudiamos anteriormente para estas mismas moléculas.

Orden de enlace

Para el **benceno**, obtenemos los siguientes valores para el orden de enlace:

$$P_{1,2,3,4,5,6} = 0.67$$

Es decir, todos los enlaces de la molécula de **benceno** tienen exactamente la misma longitud. Este resultado es consistente con los datos experimentales

que introdujimos anteriormente.^[29-31] En comparación con el **hexatrieno**, los enlaces del **benceno** han experimentado una pronunciada convergencia hacia un valor intermedio de longitud de enlace.

V.V. Regla de Hückel

Con el método de Hückel hemos hallado energías de estabilización, resultado de la deslocalización electrónica de los electrones π . En este momento disponemos de herramientas suficientes para trabajar teóricamente con distintos anulenos, en busca de evidencias de esta estabilización en sistemas análogos al **benceno**.

Si resolvemos, siguiendo el método de Hückel, los determinantes seculares de un conjunto de anulenos, podemos obtener unos diagramas como los de la Figura I.18. Podemos comprobar que, para el **ciclobutadieno** y el **ciclooctatetraeno**, el estado fundamental (configuración electrónica neutra y cumpliendo la regla de Hund)^[1,2,35,46,49] es triplete. Para el **ciclododecapenteno**, el estado fundamental es capa cerrada singlete.

Para estos anulenos se puede circunscribir la forma de la molécula en un círculo, que corta a la molécula en cada uno de sus átomos de carbono. Esto permite obtener una expresión general para la energía:

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi j}{n}\right); j = 0, 1, 2 \dots$$

Donde n es el número de átomos de carbono. Cuando n es un número par, los límites de energía siempre son $\alpha \pm 2\beta$ y están no degenerados.

Con esta información podemos obtener los parámetros Hückel de estas moléculas.

Energía de deslocalización (resonancia)

Primero, calculamos la energía total π electrónica como:

$$E_{\pi}(CBDE) = 4\alpha + 4\beta$$

$$E_{\pi}(COTE) = 8\alpha + 9.66\beta$$

$$E_{\pi}(CDPE) = 10\alpha + 12.94\beta$$

Ahora tomamos la energía π electrónica del etileno (cuatro, ocho y diez veces, respectivamente), y sustraemos:

$$E_R(CBDE) = (4\alpha + 4\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0$$

$$E_R(COTE) = (8\alpha + 9.66\beta) - (8\alpha + 8\beta) = 1.66\beta$$

$$E_R(CDPE) = (10\alpha + 12.94\beta) - (10\alpha + 10\beta) = 2.94\beta$$

Para la molécula de **ciclobutadieno** obtenemos un valor de resonancia igual a

cero, es decir, no hay estabilización derivada de la deslocalización electrónica.

Para la molécula de **ciclooctatetraeno** sí obtenemos una energía de resonancia (1.66β), por lo que cabría suponer que esta molécula sí se estabiliza deslocalizando electrones. Pero, lo cierto es que no es así, ya que si comparamos esta energía con la del benceno encontramos que ha bajado con respecto a este (2β). Así que, siguiendo la serie de anulenos por tamaño, el **ciclooctatetraeno** se ha salido de la tendencia esperada.

En el **ciclodecapenteno** tenemos un valor de energía de resonancia superior al del **benceno**, así que experimenta una estabilización apreciable deslocalizando electrones.

Para explicar estos resultados, fijémonos en los electrones desapareados de **ciclobutadieno** y **ciclooctatetraeno**. Estos electrones se encuentran en el nivel α (centro del círculo), por lo que no aportan estabilización al sistema. Por su parte, en el **benceno** y el **ciclodecapenteno**, los electrones se encuentran todos por debajo de este nivel α . Esto explica la diferencia en estabilidad entre estos sistemas.

El **ciclobutadieno** es tan inestable que da reacciones de adición en condiciones ambientales.^[38] El **ciclooctatetraeno** es un poco más estable, pero sólo porque abandona la conformación plana (imposible para el **ciclobutadieno**) y adopta una forma cilíndrica característica,

más estable.^[50] Cabría esperarse que el **ciclododecapenteno** sí fuese muy estable, pero lo cierto es que su energía de estabilización no puede superar la torsión angular y de anillo que experimenta este anuleno en conformación plana, y es más estable liberando esa torsión saliendo del plano.^[51]

El método de Hückel, entonces, falla en la descripción de anulenos de gran tamaño. Pero, de los resultados obtenidos, se puede obtener una regla fundamental. Y es que hay ciertas moléculas planas y cíclicas que experimentan una estabilización especial de su energía cuando el número de electrones π es $4n+2$. Esto es la regla de Hückel,^[32,36] que clasifica las moléculas entre aromáticas, no aromáticas y antiaromáticas en base al número de electrones π que se pueden deslocalizar en el anillo. Esta regla de Hückel ya se podía deducir a partir del modelo de la partícula en un anillo (Figura I.14), lo que resulta sorprendente para un modelo tan limitado.

VI. CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS π -CONJUGADOS

Hasta este momento hemos introducido algunas características fundamentales de los sistemas π -conjugados, así como algunas de las magnitudes de interés que se pueden estudiar a través de métodos teóricos de diferente complejidad.

En este apartado vamos a presentar las propiedades concretas (electrónicas y moleculares) que podemos estudiar haciendo uso de técnicas espectroscópicas, que serán presentadas en profundidad en el Capítulo III.

A. Propiedades electrónicas

A.1. Gap HOMO \rightarrow LUMO

Haciendo uso de los modelos mecanocuánticos, ya hicimos una primera aproximación al estudio del gap HOMO \rightarrow LUMO, la energía necesaria para promocionar un electrón desde el último nivel ocupado hasta el primer nivel sin ocupar.

Del mismo modo que conocer la estructura de bandas en semiconductores inorgánicos es crucial para entender sus propiedades optoelectrónicas, lo mismo ocurre en las moléculas orgánicas π conjugadas con su gap HOMO \rightarrow LUMO. A continuación describimos algunas de las propiedades que dictan el comportamiento del gap HOMO \rightarrow LUMO.^[52-54]

Aromaticidad. Energía de resonancia

Como ya pudimos estudiar mediante el modelo de Hückel, la resonancia y la distribución de los orbitales y electrones π afectan directamente al gap HOMO \rightarrow LUMO.

Alternancia en la longitud del enlace (BLA). Tautomerismo aromático/quinoide

El parámetro de alternancia de la longitud de enlace (o BLA, por sus siglas en inglés) se define como la diferencia entre las longitudes de los enlaces sencillos y dobles consecutivos en un sistema π -conjugado.^[48] Por lo tanto, el BLA está directamente relacionado con la deslocalización de electrones π en moléculas orgánicas, ya que este fenómeno provoca el alargamiento de los enlaces dobles y el acortamiento de los enlaces sencillos.

Es decir, en sistemas π -electrónicos altamente deslocalizados, el valor de BLA debe ser cercano a cero. Esta relación directa entre el BLA y la deslocalización de electrones π es la razón por la cual este parámetro se ha utilizado ampliamente en el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de oligómeros π conjugados orgánicos, con el propósito de emplearlos como materiales funcionales.^[55-59]

En estos casos, el BLA disminuye a medida que aumenta el número de unidades monoméricas, como consecuencia de un mayor solapamiento

entre orbitales π . Por lo tanto, valores menores de BLA están relacionados con gap HOMO \rightarrow LUMO más bajos.

El concepto de BLA se puede extender a sistemas bidimensionales, de tal modo que podemos explicar el equilibrio entre los tautómeros aromático/quinoide tomando como coordenada de reacción el BLA.

Planaridad y rigidez del sistema

Cuanto más rígido y plano es un sistema π conjugado, mayor es el solapamiento entre orbitales p_z consecutivos, lo que disminuye el gap.

Grupos sustituyentes

En general, los grupos atractores de electrones estabilizan el orbital HOMO, disminuyendo su energía y aumentando el gap. Los grupos dadores de electrones desestabilizan el orbital HOMO, aumentando su energía y disminuyendo el gap.

En algunas de nuestras moléculas el efecto del grupo sustituyente será residual, debido a que se encontrarán en disposición ortogonal con respecto al sistema electrónico π , disminuyendo el solapamiento entre las funciones de onda, y por tanto su interacción. La función de estos grupos sustituyentes es la de hacer soluble la molécula, o en casos particulares estabilizarla.^[60]

En esta Tesis Doctoral haremos uso de cálculos químico-cuánticos asistidos por ordenador y por software altamente

especializado. Mediante estos programas, cuya base física describiremos en el Capítulo III, podremos calcular la energía de los orbitales moleculares frontera, y de su diferencia en energía hallar el gap entre estos.

A.II. Aproximación oligomérica. Gráfico de Meier

Cuando describimos las propiedades de cadena infinita para las moléculas conjugadas lineales (Figura I.7), dibujamos en el límite de conjugación una estructura de bandas. En esta figura también representamos una pequeña apertura del gap, que proporciona a estos compuestos propiedades de semiconductor, y son consecuencia directa de una distorsión de Peierls de primer orden,^[61] que reorganiza los enlaces, evitando que sean de la misma longitud (estudiaremos esto en profundidad en el Capítulo IV.I).

Esta observación nos hace llegar a la conclusión de que tiene que existir un tamaño de cadena finito a partir del cual las propiedades de la molécula convergen. Esto se conoce como la longitud de cadena efectiva y se define como aquella longitud del oligómero a partir de la cual la absorción electrónica varía, igual o menos, de 1 nm con respecto al oligómero anterior.^[62,63]

Para estudiar esta longitud de cadena efectiva, se puede recurrir a las ecuaciones de Meier:^[62,63]

$$E_{(n)} = E_{\infty} - (E_{\infty} - E_1)e^{-a(n-1)} \quad \text{I.2}$$

$$\lambda_{(n)} = \lambda_{\infty} - (\lambda_{\infty} - \lambda_1)e^{-b(n-1)} \quad \text{I.3}$$

La Ecuación I.2 se corresponde con la expresión de Meier en términos de energía, mientras que la Ecuación I.3 está expresada en términos de la longitud de onda de absorción. Estas ecuaciones relacionan el número de unidades monoméricas n con la energía de transición o la longitud de onda máxima de absorción electrónica de la cadena infinita (E_{∞} y λ_{∞} , respectivamente). E_1 y λ_1 corresponden a los datos del primer oligómero de la serie, y los parámetros " a " y " b " indican cuán rápido se alcanza el límite de convergencia. Al ajustar los datos ópticos experimentales a estas ecuaciones exponenciales, se pueden obtener los valores de E_{∞} , λ_{∞} y " n ". El número de unidades monoméricas (n) en el límite de convergencia ($n \rightarrow \infty$) es la mencionada longitud de conjugación efectiva.

A lo largo de esta Tesis Doctoral, las ecuaciones de Meier se utilizarán para describir otras propiedades que dependan del tamaño de la cadenada conjugada, tales como el BLA o la aromaticidad (a través del índice HOMA, ya descrito en esta introducción).

A.III. Topología de los orbitales moleculares

Los cálculos químico-cuánticos nos permiten obtener la topología de los orbitales moleculares de nuestros sistemas. Esto resultará de gran utilidad a la hora de describir la evolución de estos sistemas con el tamaño, además de

proporcionarnos un esquema visual de la deslocalización electrónica en sistemas complejos.^[64]

Para moléculas π conjugadas bidimensionales basadas en grafeno (nanografenos), los orbitales moleculares obtenidos mediante estos cálculos avanzados coinciden con los que predice el método de Hückel.^[65] Esto quiere decir que las topologías de los orbitales moleculares no requieren de un alto nivel de aproximación teórica. Esto no se puede decir de la energía pues, estando estrechamente relacionada con la función de onda (y estando esta descrita de formas diferentes dependiendo de la aproximación teórica), la resolución de la ecuación de Schrödinger varía significativamente.

A.IV. Dirradicales

Cuando planteamos el modelo de la partícula en un anillo, encontramos que algunos anulenos presentan una configuración electrónica triplete en el estado fundamental, resultado que reproducía también el método de Hückel. Estos anulenos serían moléculas antiaromáticas ($4n \pi$ electrones)^[20] y son, además, un ejemplo bastante reseñable de moléculas dirradicales.^[66]

Definición

Las moléculas dirradicales, y de capa abierta en general, se caracterizan por tener dos orbitales moleculares

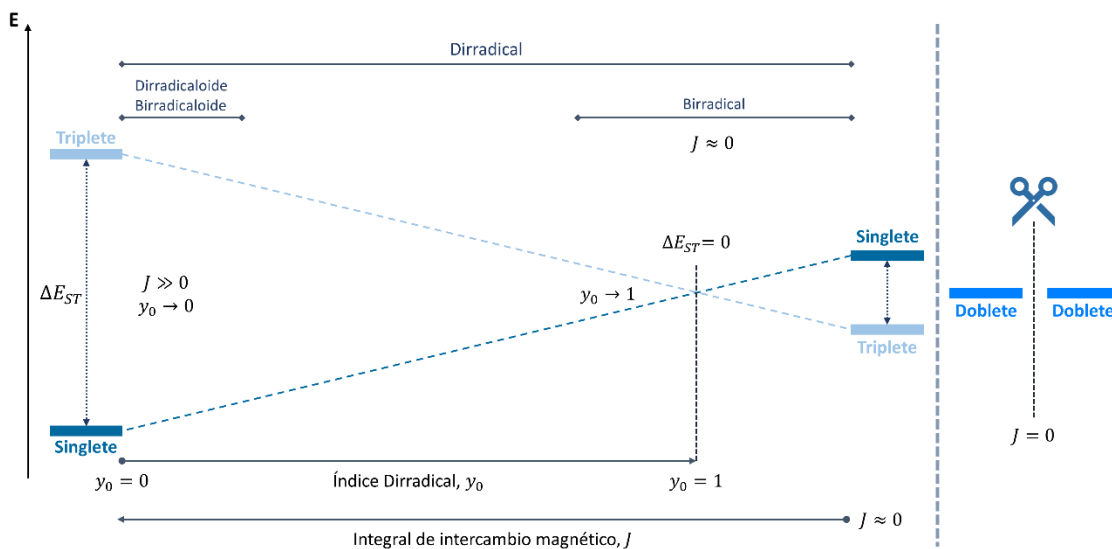


Figura I.19. Ilustración de los distintos conceptos relacionados con dirradicales (birradicaloides, birradicales) en función de la integral J y el índice dirradical y_0 , atendiendo a las recomendaciones de la IUPAC.

semiocupados, con electrones parcial o totalmente desapareados.^[67]

Clasificación

El grado de interacción por repulsión entre estos orbitales se puede medir mediante la integral de intercambio magnético J y el término atractivo se puede describir mediante la integral de solapamiento S . Según la revisión bibliográfica de M. Abe, podemos clasificar estas moléculas atendiendo al valor de la integral J :^[66]

- Birradical ($J = 0$). La molécula tiene dos centros de spin sin interacción. Formalmente, la molécula presenta un par de dobletes.
- Dirradical ($J \neq 0$). La interacción no es nula, por lo que se generan dos estados de spin (singlete y triplete).

Más recientemente, la IUPAC revisó estos conceptos y realizó una nueva clasificación (Figura I.19):^[68]

- Birradical: Molécula con número par de electrones y dos centros radicales con pequeña interacción entre sí ($J \approx 0$).
- Dirradicaloides/birradicaloides: Sus dos centros de spin interactúan significativamente ($J \neq 0$).

De la Figura I.19 podemos extraer información relevante sobre la naturaleza de los dirradicales. Por ejemplo, si los dos centros presentan un valor de la integral $J \neq 0$, los estados singlete y triplete se encuentran separados energéticamente. Cuando el valor de la integral J es cercano a cero, la interacción es mínima y los estados singlete y triplete se acercan. Esto quiere decir que esta variación de energía entre singlete y triplete (ΔE_{ST}) nos da

cuenta del carácter dirradical de nuestro sistema.^[69,70] En esta Tesis Doctoral estudiaremos esta propiedad en busca de evidencias del carácter dirradical de algunas especies moleculares.

En los casos intermedios, tendremos dirradicales con una interacción suficiente como para que los espines se apareen, presentando una multiplicidad singlete.

Dirradicales Kekulé

Una clasificación muy extendida de dirradicales singlete es la clasificación de Kekulé (Figura 1.20), que se aplica en sistemas π conjugados.^[71,72]

- Si el número de átomos de carbono entre los dos centros de espín es par, la molécula presenta una estructura mesomérica que aparea los electrones (capa cerrada). Esto sería un dirradical Kekulé.
- Si el número de átomos de carbono entre los dos centros es impar, no existe una forma mesomérica en la que los dos electrones pueden aparearse, y estas moléculas son dirradicales con nula interacción entre sus centros de espín (es decir, son dirradicales triplete). Estos serían dirradicales no Kekulé.

Tautomería aromático-quinoida

Las moléculas puestas como ejemplos de dirradicales Kekulé (para- y orto-quinodimetanos) presentan una estructura resonante con dos electrones desapareados.^[72] Esta estructura, además,

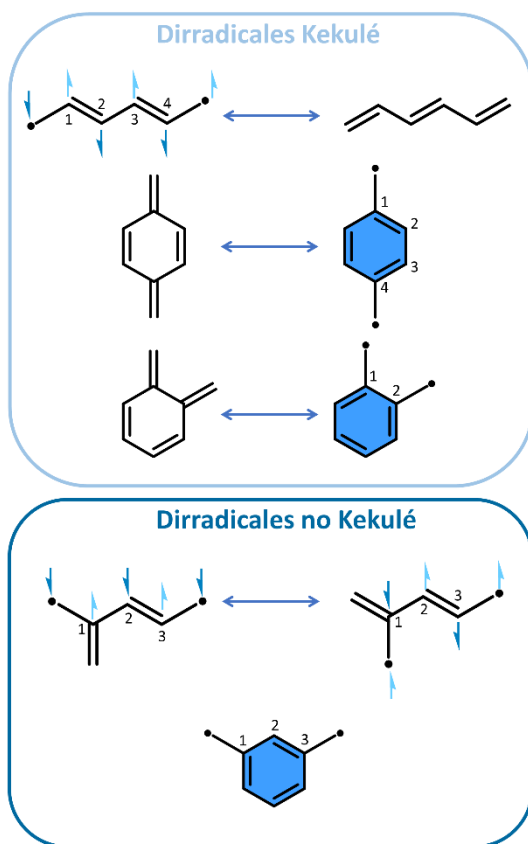


Figura 1.20. Clasificación de los dirradicales atendiendo al número de átomos que separan los centros de spin: si el número de átomos es par (Kekulé, arriba) o impar (no Kekulé, abajo).

tiene un anillo aromático (sextete de Clar, en azul). Es decir, la molécula tiene un incentivo energético para reorganizar sus electrones (y con ellos sus enlaces), abriendo la capa y generando en el proceso un sextete de Clar.^[73]

Estas moléculas son ejemplos de dirradicales estabilizados mediante aromatización, y describen un diagrama energético como el de la Figura 1.21.^[58] Según este diagrama, tendremos la estructura capa cerrada (quinoida, B) como una forma relativamente estable de nuestro sistema. Esta estructura quinoida

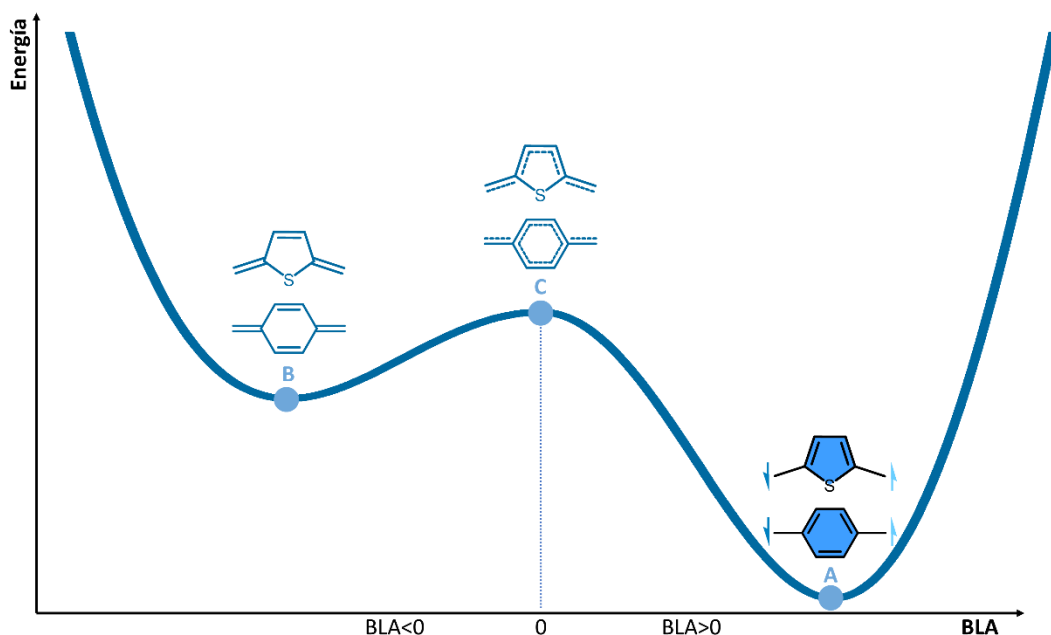


Figura I.21. Diagrama de energía, en función de la alternancia en las longitudes de enlace (BLA), para moléculas orgánicas que son aromáticas en capa abierta (A) y pueden aromatizarse desde su estructura capa cerrada quinoide (B) a través de un intermedio inestable con BLA=0 (C).

puede evolucionar hasta la aromática (A) abriendo la capa, lo que conlleva un paso intermedio consistente en una reorganización electrónica con BLA=0 (C). Las estructuras con BLA cercano a cero son altamente inestables y tienden a experimentar reacciones de adición al doble enlace. Una vez superada esta barrera energética, la molécula se aromatiza con su capa abierta.

A lo largo de esta Tesis Doctoral estudiaremos varias moléculas que experimentan esta estabilización mediante apertura de la capa y aromatización de anillos.

Índice dirradical

El gráfico de la Figura I.19 se clasifica a las moléculas dirradicales en función del llamado índice dirradical. Este índice

aporta una medida cuantitativa del carácter dirradical de una molécula, igual que hacía el ΔE_{ST} .

Este índice se puede calcular como la ocupación del orbital natural desocupado más bajo en energía (LUNO, de sus siglas en inglés).^[74] En los sistemas capa cerrada, la ocupación del HONO (orbital natural ocupado más alto en energía, en inglés) es $n_{HONO} = 2$, y la ocupación del LUNO es $n_{LUNO} = 0$. Tenemos dos electrones en el HONO y ninguno en el LUNO y la relación entre ambos es $n_{HONO} + n_{LUNO} = 2$. La obtención de índices de ocupación fraccionarios para el LUNO evidencia una apertura de la capa y un aumento del carácter dirradical de la molécula. De este modo, una molécula dirradical tendrá:

$$y_0 = n_{LUNO} = 1$$

B. Propiedades moleculares

B.I. Principio de exclusión mutua

A través del estudio vibracional de un sistema, haciendo uso de las técnicas IR^[75] y Raman^[76] (que se desarrollarán en profundidad en el Capítulo III), podemos obtener información sobre su dinámica, la fuerza de los enlaces y su naturaleza.^[77]

A partir de las reglas de selección para los fenómenos IR y Raman, y haciendo uso de la teoría de grupos, se puede llegar a la formulación del principio de exclusión mutua.^[78]

“Ningún modo normal puede ser activo en IR y Raman si la molécula posee centro de inversión”

Si una molécula en estudio pertenece a un grupo puntual de simetría con centro de inversión y en el espectro IR emerge una banda asociada con una vibración activa en Raman, estamos ante un ejemplo de ausencia del principio de exclusión mutua. La molécula en nuestras condiciones de medida puede experimentar una distorsión en su estructura que cambie la simetría, elimine el centro de inversión, y provoque la aparición de bandas comunes en ambos espectros.

Tomando de nuevo el **benceno** como ejemplo, su banda más intensa en Raman (1000 cm^{-1}) no aparece en su espectro IR, pues pertenece al grupo puntual D_{6h} .^[79]

A lo largo de esta Tesis Doctoral estudiaremos el principio de exclusión

mutua (su presencia o ausencia), comparando los espectros IR y Raman de una misma molécula. Si en una misma serie de moléculas este principio pasa de cumplirse a violarse, será indicativo de una deformación estructural.

B.II. BLA

La alternancia en la longitud de los enlaces (BLA), como ya hemos visto, se puede relacionar directamente con el carácter aromático/quinoide de un sistema (Figura I.21).^[58] En esta Tesis Doctoral dispondremos de dos herramientas para estudiar el BLA:

- Espectroscopía de difracción de rayos-X (DRX).^[80] No siempre vamos a poder recurrir a esta técnica, debido a la dificultad que presentan algunas de nuestras moléculas para obtener un monocristal y una estructura de DRX. Sin embargo, cuando dispongamos de esta información será tomada como la más representativa del sistema real, pues es un dato experimental.
- Cálculos teóricos. Estos métodos de cálculo nos permiten obtener la geometría optimizada de todas nuestras moléculas, por lo que resulta de gran utilidad para realizar comparaciones.

Cuando obtengamos valores positivos cercanos a cero para el BLA (en sistemas cíclicos), tendremos un sistema aromático, indicativo de enlaces muy similares entre sí.

B.III. Índice de aromaticidad HOMA

Para aquellos sistemas formados por anillos condensados, el estudio del BLA se complementa con un análisis del índice HOMA, cuyas bases explicamos anteriormente.^[28]

Cuando obtengamos valores del índice HOMA cercanos a 1, tendremos un sistema aromático.

REFERENCIAS

- [1] Levine, I. N. *Química Cuántica*; AC: Madrid, 1977.
- [2] Engel, T.; Reid, P. *Química Física*; Pearson, 2006.
- [3] Anupam, A.; Gupta, R.; Naeemi, A.; Jafarinami, N. Particle in a Box: An Experiential Environment for Learning Introductory Quantum Mechanics. *IEEE Trans. Educ.* **2018**, *61* (1), 29–37.
- [4] Da Costa, R. C. T. Quantum Mechanics of a Constrained Particle. *Phys. Rev. A* **1981**, *23* (4), 1982–1987.
- [5] Epiotis, N. D. Applications of Molecular Orbital—Valence Bond Theory in Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55* (2), 229–236.
- [6] Cooper, D. L.; Gerratt, J. Modern Valence Bond Theory. *AB Initio Methods Quantum Chem. - II* **2007**, *69*, 319–397.
- [7] Dunning, T. H.; Gordon, M. S.; Xantheas, S. S. The Nature of the Chemical Bond. *J. Chem. Phys.* **2023**, *158* (13), 519–521.
- [8] Ervin, K. M.; Gilles, M. K.; Bierbaum, V. M.; Lineberger, W. C.; Barney Ellison, G.; Gronert, S.; Barlow, S. E.; Harrison, A. G.; DePuy, C. H.; Harrison, A. G. Bond Strengths of Ethylene and Acetylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (15), 5750–5759.
- [9] Pople, J. A.; Beveridge, D. L. *Approximate Molecular Orbital Theory*; McGraw-Hill: New York, 1970.
- [10] Gillam, A. E.; Stern, E. S. *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*; Edward Arnold: London, 1957.
- [11] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 104th ed.; Rumble, J. R., Ed.; TAYLOR & FRANCIS, 2023.
- [12] Wilkinson, P. G.; Mulliken, R. S. Far Ultraviolet Absorption Spectra of Ethylene and Ethylene-d₄. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (10), 1895–1907.
- [13] Vollhardt, P. C. *Química Orgánica*, 5th ed.; Omega, 2006.
- [14] Rosenbaum, J.; Symons, M. C. R. Unstable Intermediates. Part XI. Allylic Carbonium Ions. *J. Chem. Soc.* **1961**, 1–7.
- [15] Langkilde, F. W.; Wilbrandt, R.; Møller, S.; Brouwer, A. M.; Negri, F.; Orlandi, G. Resonance Raman and Absorption Spectroscopy of the Lowest Triplet State of 1,3,5-Hexatriene and Deuteriated Derivatives at 183 K: Molecular Structure in the T₁ State. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (18), 6884–6894.
- [16] Craig, N. C.; Groner, P.; McKean, D. C. Equilibrium Structures for Butadiene and Ethylene: Compelling Evidence for π -Electron Delocalization in Butadiene. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (23), 7461–7469.
- [17] Hernández, V.; Casado, J.; Kanemitsu, Y.; López Navarrete, J. T. Vibrational Study of a Well-Barrier-Well Thiophene-Based Oligomer in Relation to the Effective π -Conjugation Length. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (14), 6907–6915.

- [18] Slater, J. C. Ferromagnetism and the Band Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1953**, *25* (1), 199–210.
- [19] Duke, C. B.; Schein, L. B. Organic Solids: Is Energy-Band Theory Enough? *Phys. Today* **1980**, *33* (2), 42–48.
- [20] Jug, A. Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity. In *International Symposium*; Bergmann, E. D., Pullman, B., Eds.; Israel Academy of Science and Humanities: Jerusalem, 1971; p 383.
- [21] Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; von Ragué Schleyer, P. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (10), 3842–3888.
- [22] Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. Structural Aspects of Aromaticity. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5), 1385–1419.
- [23] Cyrański, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. V. R. To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (4), 1333–1338.
- [24] Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Häfelinger, G.; Katritzky, A. R. Aromaticity: A Theoretical Concept of Immense Practical Importance. *Tetrahedron* **2000**, *56* (13), 1783–1796.
- [25] Cyrański, M. K. Energetic Aspects of Cyclic Pi-Electron Delocalization: Evaluation of the Methods of Estimating Aromatic Stabilization Energies. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (10), 3773–3811.
- [26] Wodrich, M. D.; Wannere, C. S.; Mo, Y.; Jarowski, P. D.; Houk, K. N.; Von Ragué Schleyer, P. The Concept of Protobranching and Its Many Paradigm Shifting Implications for Energy Evaluations. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (27), 7731–7744.
- [27] Ciesielski, A.; Stepień, D. K.; Dobrowolski, M. A.; Dobrzycki, L.; Cyranski, M. K. On the Aromatic Stabilization of Benzenoid Hydrocarbons. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (81), 10129–10131.
- [28] J, K.; M, K. T. Definition of Aromaticity Basing on Harmonic Oscillator Model. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36* (13), 3839–3842.
- [29] Kolb, D. The Aromatic Ring. *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 334–337.
- [30] McMurry, J. *Organic Chemistry*, 7th ed.; Brooks/Cole: Belmont, 2000.
- [31] Shaik, S.; Shurki, A.; Danovich, D.; Hiberty, P. C. A Different Story of π -Delocalization - The Distortivity of π -Electrons and Its Chemical Manifestations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5), 1501–1539.
- [32] Kikuchi, S. A History of the Structural Theory of Benzene - The Aromatic Sextet Rule and Hückel's Rule. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (2), 194–201.
- [33] Lonsdale, K. The Structure of the Benzene Ring in $C_6(CH_3)_6$. *P. Roy. Soc. A-Math. Phys.* **1929**, *123*, 494–515.

- [34] Pauling, L. *The Nature Of The Chemical Bond and The Structure of Molecules and Crystals*, 3rd ed.; Cornell University Press: New York, 1960.
- [35] Atkins, P.; Paula, J. de; James Keeler. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2018.
- [36] Solà, M.; Bickelhaupt, F. M. Particle on a Ring Model for Teaching the Origin of the Aromatic Stabilization Energy and the Hückel and Baird Rules. *J. Chem. Educ.* **2022**, *99* (10), 3497–3501.
- [37] Sondheimer, F. The Annulenes. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5* (3), 81–91.
- [38] Bally, T.; Masamune, S. Cyclobutadiene. *Tetrahedron* **1980**, *36* (3), 343–370.
- [39] Tamagawa, K.; Iijima, T.; Kimura, M. Molecular Structure of Benzene. *J. Mol. Struct.* **1976**, *30* (2), 243–253.
- [40] Novak, I. Two Particles in a Box. *J. Chem. Educ.* **2001**, *78* (3), 395–397.
- [41] Trætteberg, M.; Cyvin, S. J.; Olofsson, B.; Nielsen, P. H. The Single and Double Bonds between Sp²-Hybridized Carbon Atoms, as Studied by the Gas Electron Diffraction Method. III. The Molecular Structure of 1,3,5-Cis-Hexatriene. *Acta Chemica Scandinavica*. 1968, pp 2294–2304.
- [42] Hückel, E. Quantentheoretische Beiträge Zum Benzolproblem. *Eur. Phys. J. A* **1931**, *70* (3), 204–286.
- [43] Bishop, D. M. *Group Theory and Chemistry*, 1st ed.; Clarendon Press: Oxford, 1973.
- [44] Tsukerblat, B. S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. A Simple Guide to Advanced Usage*, 1st ed.; Academic Press: London, 1994.
- [45] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed.; Wiley, 1990.
- [46] Rusca, J. B.; Gallo, V. B.; Ferrer, M. M.; Roure, M. S. *Química Cuántica*, 2nd ed.; Síntesis: Madrid, 2002.
- [47] Matito, E.; Feixas, F.; Solà, M. Electron Delocalization and Aromaticity Measures within the Hückel Molecular Orbital Method. *J. Mol. Struct.* **2007**, *811* (1–3), 3–11.
- [48] Salem, L.; A, P. R. S. L. The Alternation of Bond Lengths in Long Conjugated Chain Molecules. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1959**, *251* (1265), 172–185.
- [49] Katriel, J.; Pauncz, R. Theoretical Interpretation of Hund's Rule. *Adv. Quantum Chem.* **1977**, *10* (C), 143–185.
- [50] Huisgen, R.; Mietzsch, F. The Valence Tautomerism of Cyclooctatetraene. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1964**, *3* (2), 83–85.
- [51] van Tamelen, E. E.; Burkoth, T. L. Cyclodecapentaene. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (1), 151–152.
- [52] Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic

Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (2), 173–191.

[53] Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (1), 173–205.

[54] Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (17), 1761–1775.

[55] Brédas, J. L. Relationship between Band Gap and Bond Length Alternation in Organic Conjugated Polymers. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (8), 3808–3811.

[56] Ponce Ortiz, R.; Casado, J.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Takimiya, K.; Otsubo, T. On the Biradicaloid Nature of Long Quinoidal Oligothiophenes: Experimental Evidence Guided by Theoretical Studies. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (47), 9057–9061.

[57] Ortiz, R. P.; Casado, J.; González, S. R.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Takimiya, K.; Otsubo, T. Quinoidal Oligothiophenes: Towards Biradical Ground-State Species. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (2), 470–484.

[58] Burrezo, P. M.; Zafra, J. L.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J. Quinoidal/Aromatic Transformations in π -Conjugated Oligomers: Vibrational Raman Studies on the Limits of Rupture for π -Bonds. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (9), 2250–2259.

[59] Garner, M. H.; Bro-Jørgensen, W.; Pedersen, P. D.; Solomon, G. C. Reverse Bond-Length Alternation in Cumulenes: Candidates for Increasing Electronic Transmission with Length. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (47), 26777–26789.

[60] Dill, J. D.; Greenberg, A.; Liebman, J. F. Substituent Effects on Strain Energies. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (23), 6814–6826.

[61] Kertesz, M.; Hoffmann, R. Higher Order Peierls Distortion of One-Dimensional Carbon Skeletons. *Solid State Commun.* **1983**, *47* (2), 97–102.

[62] Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. Effective Conjugation Length and UV/Vis Spectra of Oligomers. *Acta Polym.* **1997**, *48* (9), 379–384.

[63] Meier, H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor-Acceptor Substitution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (17), 2482–2506.

[64] Mo, Y.; Peyerimhoff, S. D. Theoretical Analysis of Electronic Delocalization. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (5), 1687–1697.

[65] Zdetsis, A. D.; Economou, E. N. A Pedestrian Approach to the Aromaticity of Graphene and Nanographene: Significance of Huckel's $(4n+2)\pi$ Electron Rule. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (29), 16991–17003.

[66] Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (9), 7011–7088.

- [67] Salem, L.; Rowland, C. The Electronic Properties of Diradicals. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1972**, *11* (2), 92–111.
- [68] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8.
<https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [69] Salem, L.; Rowland, C. The Electronic Properties of Diradicals. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1972**, *11* (2), 92–111.
- [70] Minami, T.; Nakano, M. Diradical Character View of Singlet Fission. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (2), 145–150.
- [71] Borden, W. T.; Davidson, E. R. Effects of Electron Repulsion in Conjugated Hydrocarbon Diradicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (14), 4587–4594.
- [72] Kuriakose, F.; Commodore, M.; Hu, C.; Fabiano, C. J.; Sen, D.; Li, R. R.; Bisht, S.; Üngör, Ö.; Lin, X.; Strouse, G. F.; Deprince, A. E.; Lazenby, R. A.; Mentink-Vigier, F.; Shatruk, M.; Alabugin, I. V. Design and Synthesis of Kekulé and Non-Kekulé Diradicaloids via the Radical Periannulation Strategy: The Power of Seven Clar's Sextets. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (51), 23448–23464.
- [73] Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley, London, 1972.
- [74] Minami, T.; Ito, S.; Nakano, M. Signature of Singlet Open-Shell Character on the Optically Allowed Singlet Excitation Energy and Singlet-Triplet Energy Gap. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (9), 2000–2006.
- [75] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.
- [76] R. S. Krishnan; R. K. Shankar. Raman Effect: History of the Discovery. *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *10*, 1–8.
- [77] Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. Vibrational Raman Spectroscopy of Polyconjugated Organic Oligomers and Polymers. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24* (8), 485–494.
- [78] Requena, A.; Zúñiga, J. *Espectroscopía*, 1st ed.; Pearson Prentice Hall: Madrid, 2004.
- [79] Varsányi, G. *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, 1st ed.; Academic Press: London, 2012.
- [80] Leng, Y. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, 1st ed.; Wiley-Blackwell, 2013.



II. OBJETIVOS



II. OBJETIVOS

Como hemos podido ver en el Capítulo I, las moléculas orgánicas conjugadas se caracterizan por tener enlaces dobles y simples intercalados. Pero, además de estos sistemas que utilizamos en el Capítulo I para introducir conceptos fundamentales, existen otros tipos de conjugación con los que los químicos hemos trabajado a lo largo de los años.

Por ejemplo, podemos tener sistemas conjugados compuestos por enlaces triples y simples (oligoinos, Capítulos IV.I y IV.II). Como resultado de esta conjugación, la hibridación de todos los átomos es sp , por lo que la estructura de estos sistemas es unidimensional.

Se pueden construir otros sistemas unidimensionales si todos los átomos se encuentran unidos formando enlaces dobles (cumulenos, Capítulo IV.III).

En el terreno de la conjugación bidimensional, se puede extender el estudio que hicimos en el Capítulo I para anulenos y llevarlo hasta los sistemas conjugados compuestos por varios anillos de **benceno** condensados, los llamados hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Existen numerosas configuraciones para los HAP, pero en esta Tesis Doctoral nos centraremos en dos familias concretas: los periacenoacenos (Capítulo IV.IV) y los periacenos (Capítulo IV.V).

Podemos extender nuestros estudios de conjugación a sistemas tridimensionales, en los que la

deslocalización electrónica se escapa del plano (cajas moleculares, Capítulo IV.VI).

En esta sección presentaremos los sistemas químicos que se van a estudiar a lo largo de esta Tesis Doctoral. Se introducirán sus estructuras químicas, sus características más fundamentales, los motivos por los que hoy en día el estudio de estos sistemas suscita un gran interés y, sobre todo, los experimentos que podemos hacer para determinar estas propiedades.

A. Sistemas Unidimensionales

A.I. El alótopo 1D del carbono

Desde hace varias décadas, los químicos han estado sintetizando y caracterizando formas alotrópicas del carbono,^[1] tales como nanotubos,^[2] nanocuernos,^[3] fullerenos,^[4] **grafeno**,^[5] etc. Hoy en día, existe una forma alotrópica en particular que suscita gran interés, pero que aún no se ha podido obtener en el laboratorio (ni caracterizar exitosamente en algún lugar del cosmos). Estamos hablando del **carbino**.^[6]

Compuesta exclusivamente de átomos de carbono en una estructura unidimensional infinita, el **carbino** despierta el interés del químico de materiales debido a sus posibles aplicaciones como hilo molecular.^[7]

Dado que la síntesis de este polímero está descartada de momento, lo único que podemos hacer es obtener sintéticamente otras moléculas de naturaleza similar que nos permitan estudiar las propiedades de los hilos moleculares cortos.^[8] Obtenidas estas moléculas y haciendo uso de métodos matemáticos (Meier), podemos encontrar la longitud de conjugación efectiva y, de este modo, dilucidar algunas propiedades del **carbino**.^[9]

Si queremos aproximarnos a la estructura del **carbino**, necesitamos partir de moléculas compuestas por cadenas de átomos de carbono con hibridación sp. Con este precepto, los candidatos lógicos son los oligoinos y los cumulenos.

A.II. Oligoinos

Compuestos por enlaces triples y simples conjugados en una cadena de átomos de carbono con hibridación sp, los oligoinos son una familia de moléculas que se llevan estudiando desde hace décadas.^[10]

Estas moléculas despiertan nuestro interés debido a sus potenciales propiedades como hilos moleculares, en dispositivos electrónicos orgánicos.^[10]

La gran dificultad que desentrañan estos compuestos es su inestabilidad, por lo que las aproximaciones sintéticas se han enfocado en añadir grupos sustituyentes voluminosos en los extremos del oligoino.^[11] Esta estrategia sintética mejoró considerablemente la estabilidad de estos compuestos, permitiendo obtener oligoinos de gran tamaño.

Debido a la naturaleza de su conjugación, los oligoinos presentan orbitales moleculares con forma de hélice (Figura II.1).^[12] Los orbitales frontera HOMO y LUMO no son helicoidales, pero algunos orbitales cercanos en energía a

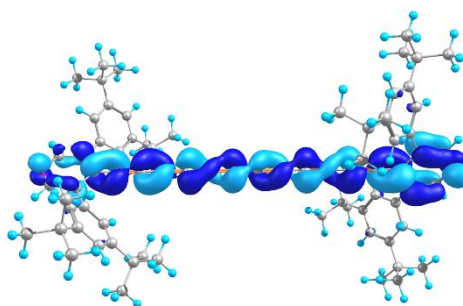


Figura II.1. Orbital L+2 helicoidal para un oligoino estudiado en esta Tesis Doctoral.

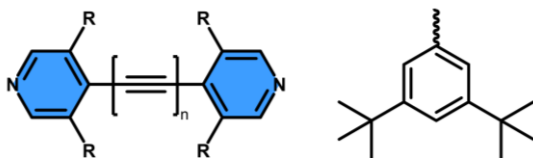


Figura II.2. Estructura química de los oligoynos **nPy** ($n=2,4,6,8,10,12,16$), izquierda. Estructura química del grupo sustituyente R (mesitilo), derecha.

HOMO y LUMO sí pueden serlo. Estudiaremos la evolución de estos orbitales helicoidales, a medida que aumenta el tamaño del oligoyno, en busca de nuevas propiedades de las cadenas atómicas unidimensionales.

En el Capítulo IV.I vamos a estudiar las propiedades espectroscópicas de la familia de oligoynos **nPy**, sintetizados por el grupo del profesor Tykwinski, de la Universidad de Alberta, Canadá (Figura II.2). Estos oligoynos **nPy** tienen grupos piridina como sustituyentes en sus extremos. Estos grupos piridina, además, tienen unidades de benceno en orto, sustituidos a su vez con grupos tercbutilo; lo que en conjunto lo vuelven especialmente voluminoso. Y es precisamente esta característica la que hace que podamos estudiar esta familia de oligoynos desde **2Py** hasta **16Py** (existiendo además un **24Py**, pero de baja estabilidad en comparación con sus análogos de menor tamaño).

El estudio de una familia de oligoynos tan extensa nos permitirá obtener las propiedades del **carbino** a través de la aproximación oligomérica y las ecuaciones de Meier.

El trabajo realizado sobre estas moléculas, su síntesis e interpretación de los resultados fueron publicados en Nature Chemistry, en el año 2020.^[13]

A su vez, el estudio de las propiedades espectroscópicas de la molécula **16Py** desvelaron un comportamiento diferente a sus análogos, que nos ponen sobre la pista de una posible agregación.^[14] En el Capítulo IV.II trataremos de caracterizar la naturaleza de este fenómeno a través de los resultados espectroscópicos experimentales y los cálculos teóricos.

A.III. Cumulenos

De forma similar a los oligoynos, los cumulenos también presentan una cadena de átomos de carbono con hibridación sp , siendo la principal diferencia entre ambos la conjugación entre los átomos de carbono, dado que en los cumulenos sólo existen dobles enlaces entre átomos de carbono.^[10]

Debido al bajo BLA, los cumulenos son muy inestables, y tienden a dar reacciones de adición al doble enlace.^[15] Por este motivo, los oligoynos son candidatos más prometedores para estudiar las propiedades del **carbino**, pues podemos hacer oligoynos mucho más largos que cumulenos. Sin embargo, el estudio conjunto de oligoynos y cumulenos nos otorga una visión muy completa sobre la naturaleza de los enlaces conjugados unidimensionales.

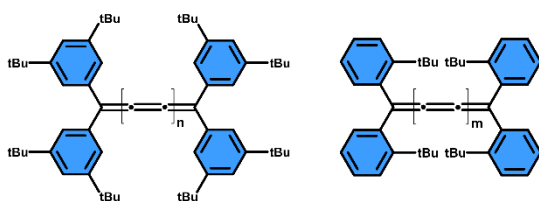


Figura II.3. Estructuras químicas de los cumulenos **nPh** ($n=1,3,5$), izquierda, y **mOt** ($m=3,7$), derecha. En el Capítulo IV.III, n y m harán referencia al número de dobles enlaces, desvinculándose de esta nomenclatura.

En el Capítulo IV.III estudiaremos dos familias de cumulenos impares, **nPh** y **mOt** (también sintetizados por el grupo del profesor Tykwinski),^[16] cuya diferencia radica en los grupos terminales. Debido a que sólo estudiamos los análogos impares y que son inestables, sólo tenemos tres cumulenos **nPh** y dos cumulenos **mOt**, siendo insuficientes para hacer análisis de Meier.

Estos cumulenos no presentan orbitales helicoidales como los oligoinos, debido a la disposición de los grupos sustituyentes (en el plano molecular). La familia de cumulenos pares, también llamados alenos, sí presentan orbitales helicoidales, pues sus grupos sustituyentes se encuentran fuera del plano y ortogonales.^[17]

B. Sistemas Bidimensionales

B.I. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Décadas antes de que Geim y Novoselov recibiesen el Premio Nobel por sus estudios sobre el **grafeno**,^[18] los químicos ya habían estudiado de forma intensiva y rigurosa numerosas familias de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).^[19] Estas moléculas están compuestas por anillos de **benceno** condensados en una estructura bidimensional, generalmente plana. Hoy en día también denominamos estos compuestos como nanografenos, debido a que si dispusiéramos de unas “tijeras” capaces de cortar enlaces en el **grafeno** podríamos obtener cualquiera de estas moléculas (Figura II.4).

Uno de los científicos más sobresalientes en el estudio de estas moléculas fue E. Clar, quien recopiló el conocimiento que se tenía en la época sobre estos sistemas en su *“Polycyclic Hydrocarbons”*.^[19] Los científicos del futuro tomarían este libro como punto de partida para el estudio de estas moléculas.

Sextetes de Clar

Clar describió la estabilización de las moléculas a través de la presencia en la estructura conjugada de los llamados sextetes de Clar.^[20] Estos sextetes de Clar se forman cuando en un anillo se pueden juntar seis electrones π , generando así tres enlaces dobles y, formalmente, un anillo de **benceno**. Dependiendo de la geometría del HAP se pueden formar más o menos

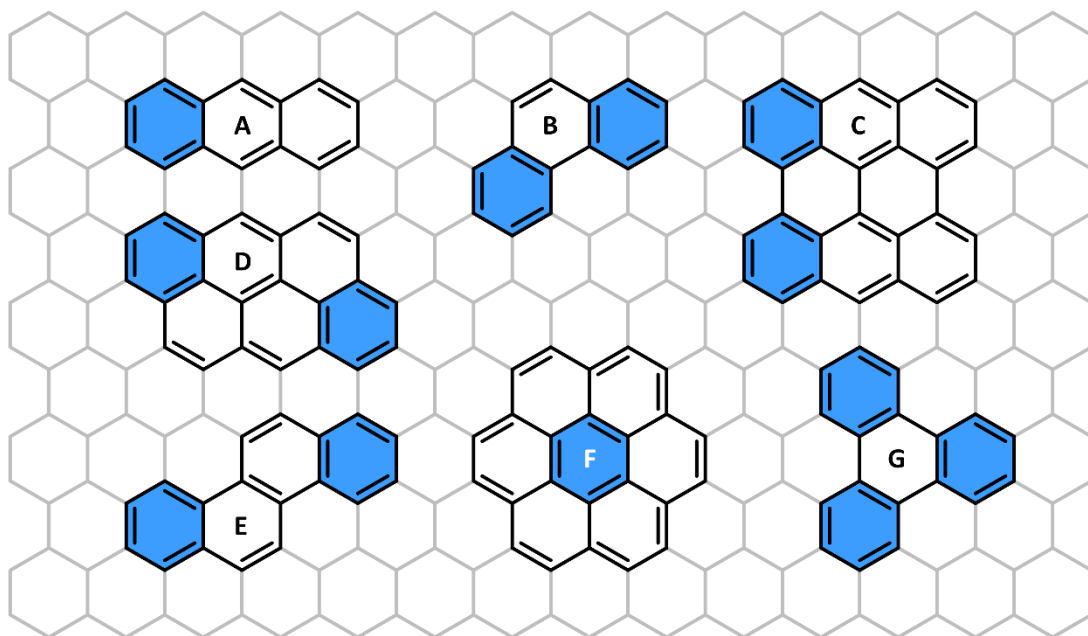


Figura II.4. Estructuras químicas de una serie de hidrocarburos aromáticos policíclicos: **antraceno** (A), **fenantreno** (B), **bisanteno** (C), **periantraceno** (D), **criseno** (E), **coroneno** (F) y **trifenileno** (G).

sextetes de Clar, afectando directamente a la estabilidad.

El ejemplo más simple de esta estabilización lo podemos plantear con **antraceno** y **fenantreno** (estructuras en la Figura II.4). Ambas moléculas son isómeros y se componen de tres anillos condensados pero, al presentar el **fenantreno** dos anillos sin alinear se generan dos sextetes de Clar. El **antraceno** no tiene esta posibilidad, para generar estos dos sextetes de Clar necesita abrir la capa, generando un dirradical que desestabiliza el sistema.^[21]

Los sextetes de Clar son una herramienta cualitativa de gran utilidad para determinar la estabilidad relativa de un sistema conjugado, permitiéndonos hacer comparativas entre moléculas, predicciones de reactividad, de BLA, de aromaticidad y determinar el carácter dirradical.^[22]

Aplicaciones de nanografenos

El estudio de estos nanografenos es de gran interés hoy en día debido a sus propiedades electrónicas,^[23] en cierto modo similares a las del **grafeno**, pero con la ventaja de poder modular químicamente la apertura del gap HOMO→LUMO,^[24] lo que confiere a estas moléculas de propiedades semiconductoras. Por este motivo, las aplicaciones potenciales de estas moléculas son en dispositivos, a modo de semiconductores orgánicos.

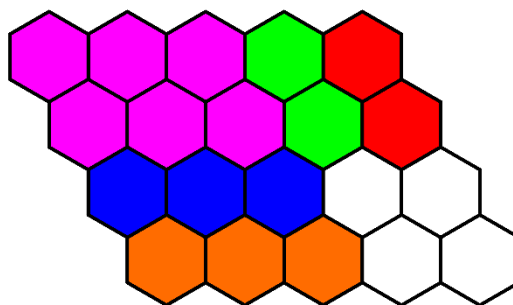


Figura II.5. Estructuras químicas de **periantraceno** (morado) y los periacenoacenos **Ar** (verde y rojo), que crecen añadiendo unidades de naftaleno, y **FZ** (azul y naranja), que crecen añadiendo unidades de antraceno.

Con los años, la síntesis de estas moléculas se perfeccionó, y se pudieron obtener HAP de mayor tamaño y con geometrías particulares (como los helicenos,^[25] por ejemplo). Dependiendo de la dirección de crecimiento de la estructura conjugada, se pueden conseguir distintas familias de HAP. En esta Tesis Doctoral vamos a estudiar dos familias: periacenoacenos y periacenos.

B.II. Periacenoacenos

Partiendo de la molécula de **periantraceno** (Figura II.4), podemos extender la extensión de conjugación añadiendo unidades de **antraceno** o de **naftaleno** (Figura II.5). De este modo obtenemos dos familias de periacenoacenos,^[26] que en el Capítulo IV.IV pasaremos a denominar como **FZ** (extendiendo en la dirección de **antraceno**) y **Ar** (extendiendo en la dirección de **naftaleno**).

La dirección de crecimiento de estos nanografenos nos permite modular el gap

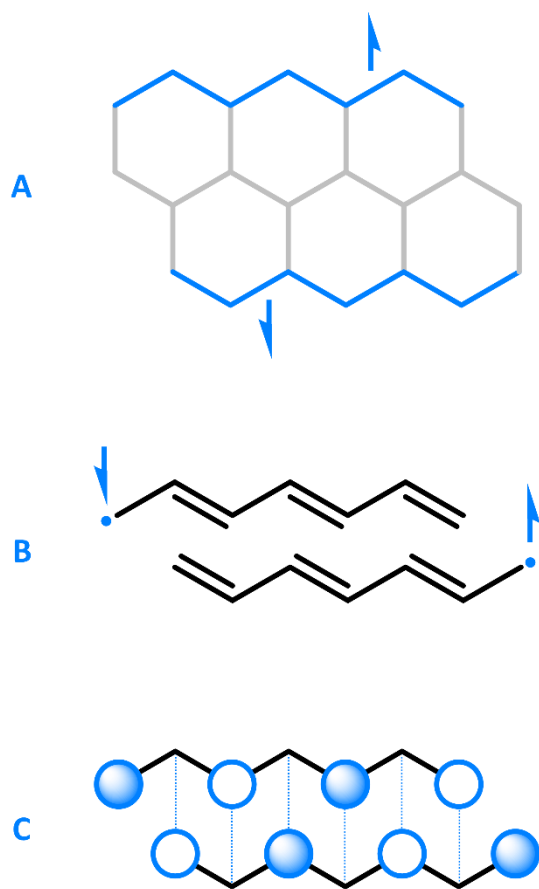


Figura II.6. Bordes zig-zag para periantraceno (A). Molécula de 1,3,5-heptatrieno radical (B). Orbitales HOMO de no enlace ($E = \alpha$) para dos moléculas de 1,3,5-heptatrieno descritos por el método de Hückel (C).

HOMO→LUMO de forma directa, y el estudio de los espectros de absorción nos podrá dar una idea de cuál de las dos familias es más eficiente extendiendo hacia el rojo su longitud de onda de absorción principal.

Además, estos periacenoacenos son candidatos óptimos para su implementación como material activo en láseres orgánicos, debido a su estabilidad química y sus altos rendimientos cuánticos de fluorescencia.^[27,28] Por estos motivos,

sus espectros de emisión también serán estudiados en busca del origen de este fenómeno láser.

El trabajo realizado sobre estas familias de nanografenos (sintetizados por el grupo del profesor Wu, de la Universidad Nacional de Singapur), siendo nuestra principal aportación la interpretación de los espectros de emisión, ameritaron dos publicaciones por parte de nuestro grupo de investigación: un Nature Communications en el año 2019^[27] y un Advanced Functional Materials en el año 2021.^[28]

B.III. Periacenos

Otra familia de nanografenos que podemos construir a partir de anillos de **benceno** condensados son los periacenos.^[29,30] Estas moléculas se caracterizan por tener dos estructuras de borde en su periferia, que determinan las propiedades electrónicas de estas moléculas.

Bordes zig-zag y armchair

En los periacenos encontramos dos estructuras características en sus bordes.^[29-31] Los bordes zig-zag se asemejan a la estructura de un transpolieno y generan estados de no enlace que pueden ser descritos por el método de Hückel (Figura II.6). Podemos comprobar que los bordes zig-zag también están presentes en los periacenoacenos, siendo el único tipo de borde que presentan estas moléculas.

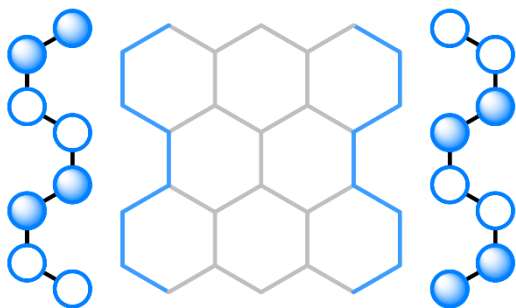


Figura II.7. Bordes *armchair* para **bisanteno**. A los lados, los orbitales moleculares HOMO tipo Hückel para dos moléculas de **1,3,5,7-octatetraeno**.

Por su parte, los bordes *armchair* se asemejan a un *cis*-polieno, pudiendo ser descritos también por orbitales moleculares tipo Hückel (Figura II.7). Los orbitales moleculares asociados con bordes *armchair* son todos enlazantes. Este es el motivo por el que, cuando hacemos una comparación directa entre moléculas con bordes *zig-zag* y bordes *armchair*, estas últimas resultan ser más

estables. La extensión de la estructura *zig-zag* se asocia con un aumento del carácter dirradical, debido al aumento de orbitales no enlazantes cuanto más grande es el borde *zig-zag*.^[32] Esto provoca que aumente la reactividad de la molécula.

En estas moléculas también existe una estructura interna, *bulk*, que presenta carácter enlazante. Esta estructura *bulk* también estabiliza el sistema, de forma similar a los bordes *armchair*.

Haciendo uso del método de Hückel podemos representar los OM frontera para cualquier HAP como combinaciones de OM de HAP más simples. Si tomamos como ejemplo la molécula de **antracenoantraceno (AA)** podemos construir sus OM como una combinación de dos **antracenos** que, al aproximarse, perturban sus OM generando en el

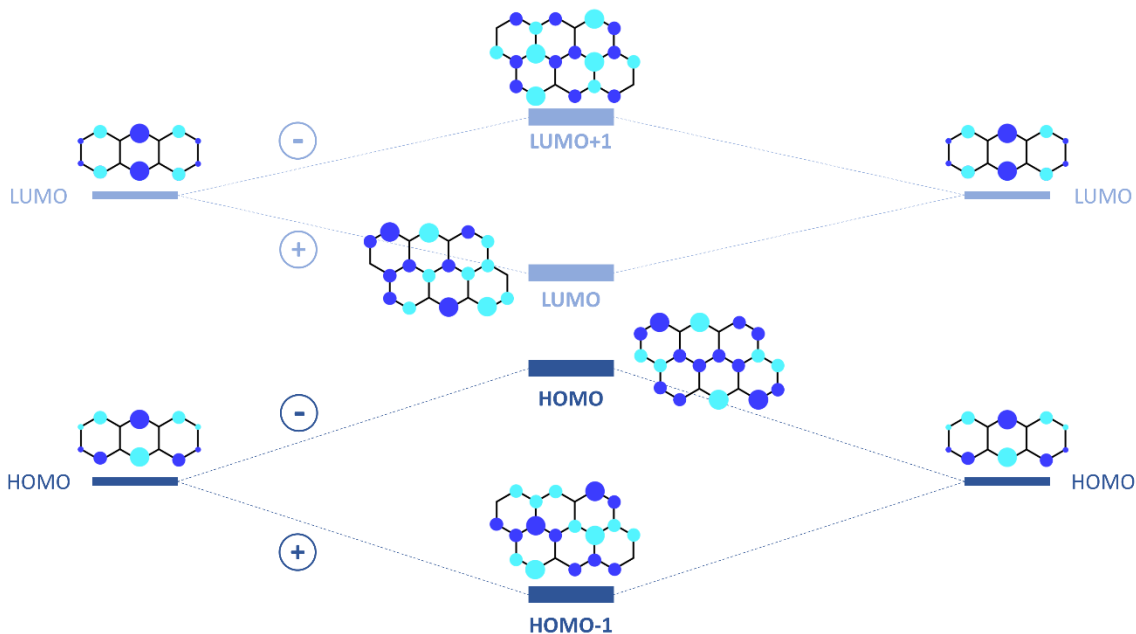


Figura II.8. Evolución de los OM frontera de antraceno para generar **Antracenoantraceno (AA)** mediante el método de Hückel. Los signos + y - representan las combinaciones simétricas y antisimétricas, respectivamente.

proceso los OM de **AA**. En la Figura II.8 se representa la evolución de los OM frontera según esta aproximación. Podemos comprobar que la periferia zig-zag de **AA** mantiene el carácter de no enlace presente en la molécula de antraceno, mientras que la parte más interna de la molécula tiene un carácter enlazante o antienlazante. En la Figura II.9 se resalta esta diferencia entre bordes zig-zag y región interna, pudiendo compararse la primera con la Figura II.6.C (no enlace) y la segunda con Figura II.7 (enlazante).

El aumento del tamaño de los periacenoacenos resulta en una disminución del gap HOMO-LUMO. Esto puede explicarse por el número creciente de bordes zig-zag, que aumentan el carácter de no enlace de la molécula y a la menor mezcla de estos estados de borde con los estados bulk (que no son despreciables para HAP pequeños). Para los periacenos que vamos a estudiar este

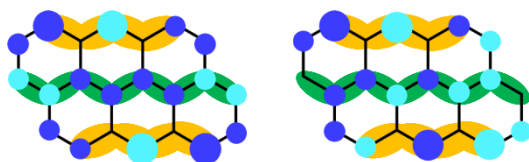


Figura II.9. Orbitales moleculares HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de **AA** resaltando las regiones de no enlace zig-zag (amarillo) y covalentes bulk (verde).

aumento de bordes zig-zag es menor y la apertura del gap se interrumpe. Esto explica por qué los periacenoacenos en dispositivos láser pueden modular la longitud de onda de emisión y los periacenos no tienen esta versatilidad.

En el Capítulo IV.V vamos a estudiar la estructura electrónica de algunos periacenos de diferente tamaño (Figura II.10),^[33-35] sintetizados por el grupo de los profesores Wu y Chi (Universidad Nacional de Singapur), para comprobar el efecto de estos bordes en las propiedades electrónicas de la molécula.

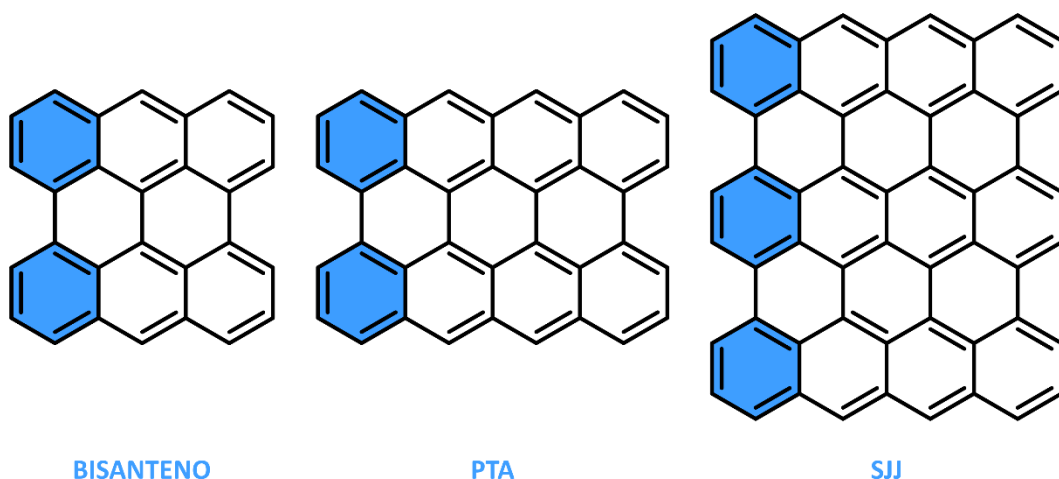


Figura II.10. Estructuras químicas de los periacenos a estudiar en esta Tesis Doctoral (excluyendo los grupos sustituyentes que se detallarán en el Capítulo IV.5). De izquierda a derecha, **Bisanteno**,^[33] **PTA**^[34] y **SJJ**.^[35]

C. Sistemas Tridimensionales

C.I. Dirradicales esquivos

Desde principios del siglo XX se han preparado moléculas dirradicales, pero su baja estabilidad dificultaba su caracterización espectroscópica.^[36] Y por supuesto su aplicación en cualquier ámbito (médico, tecnológico, etc.) quedaba descartado.

Dirradical de Chichibabin

Uno de estos dirradicales era el de Chichibabin,^[37] compuesto por dos anillos quinoides en disposición -para, terminados en difenilmetano (Figura II.11). Esta molécula gana dos sextetes de Clar al abrir la capa, lo que explica el alto carácter dirradical.

En estado sólido, presenta un color verde brillante, y la estructura de rayos-X revela que los anillos se encuentran en el mismo plano, por lo que la contribución mayoritaria es la capa cerrada. Sin embargo, cuando disolvemos la molécula, la disolución adquiere un color violeta

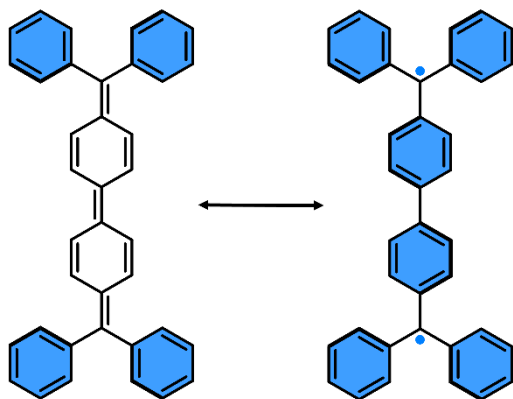


Figura II.11. Molécula de Chichibabin, representada como dos formas resonantes: capa cerrada (izquierda) y capa abierta (derecha).

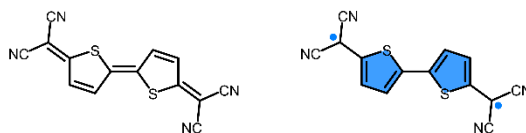


Figura II.12. Estructura química para la molécula de tetracyanobistiofenoquinodimetano (TCBTQ), representada en su forma capa cerrada (izquierda) y capa abierta (derecha).

azulado. Esta disolución, además, es muy sensible al oxígeno, por lo que podemos deducir que la contribución mayoritaria en disolución es la capa abierta.^[38]

Debido a la inestabilidad de esta molécula en disolución, es imposible determinar experimentalmente su estructura. Sin embargo, podemos suponer que la libertad conformacional de la molécula le permite mover el ángulo diedro entre los anillos quinoides. En esta situación, el acoplamiento entre los orbitales moleculares se debilita, los enlaces se rompen (formalmente se rompe un enlace doble) y se pueden generar dos anillos de benceno desacoplados, y en el proceso un dirradical. Esta es la forma resonante mayoritaria para esta molécula.

Tiofenos quinoides

Otra familia de moléculas dirradicales son los tiofenos quinoides,^[39] cuyo patrón de sustitución puede permitir la apertura de la capa para producir una especie dirradical. Un ejemplo de estos tiofenos sería tetracyanobistiofenoquinodimetano (TCBTQ) (Figura II.12).

De forma similar al dirradical de Chichibabin, la molécula de TCBTQ puede

abrir su capa generando un dirradical (estabilizado por los grupos cianuro) y dos anillos aromáticos. Sin embargo, para la molécula de **TCBTQ** sí se han podido sintetizar derivados estables que han permitido estudiar sus propiedades en disolución, y la evolución del carácter dirradical con el aumento del tamaño del oligotiofeno.^[39-41]

C.II. La aproximación de las cajas moleculares

La estrategia que proponemos para estabilizar el dirradical de Chichibabin es una deformación de la estructura bifénlica, que dificulte el libre giro de los anillos de benceno. Con este fin, podemos embeber tres moléculas de Chichibabin en una “caja” molecular, compuesta por estas tres moléculas unidas a través de dos unidades de benceno metasustituídos en

los extremos, tal y como representamos en la Figura II.13. La metasustitución de estos anillos de benceno impide la interacción entre las tres moléculas de Chichibabin, por lo que podemos considerar que formalmente tenemos tres moléculas de Chichibabin independientes.

Los resultados obtenidos para esta caja molecular, su síntesis (llevada a cabo por el grupo del profesor Wu, de la Universidad Nacional de Singapur) y su caracterización espectroscópica, tanto de la especie neutra como de las especies oxidadas ameritó una publicación en la revista JACS, en el año 2020.^[42]

Caja de tiofenos y aromaticidad 3D

Estas cajas moleculares pueden sintetizarse partiendo de otro tipo de moléculas. Supongamos, nuevamente, una molécula de bitiofeno quinoide.

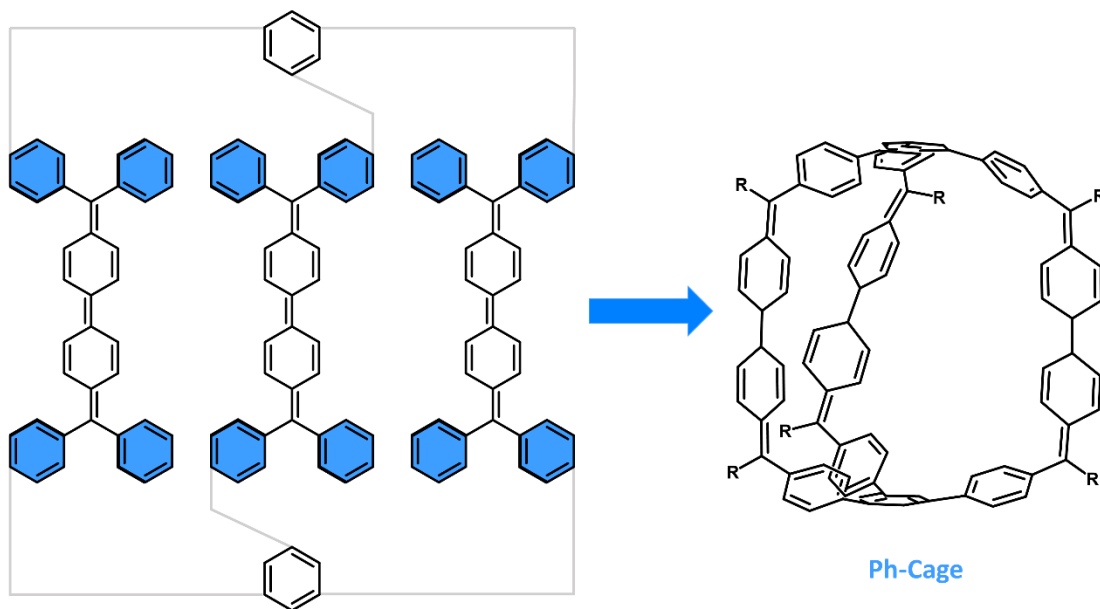


Figura II.13. Estructura química de la caja molecular compuesta por moléculas de Chichibabin unidas por bencenos metatrissustituídos (**Ph-Cage**). El grupo sustituyente R es mesitilo.

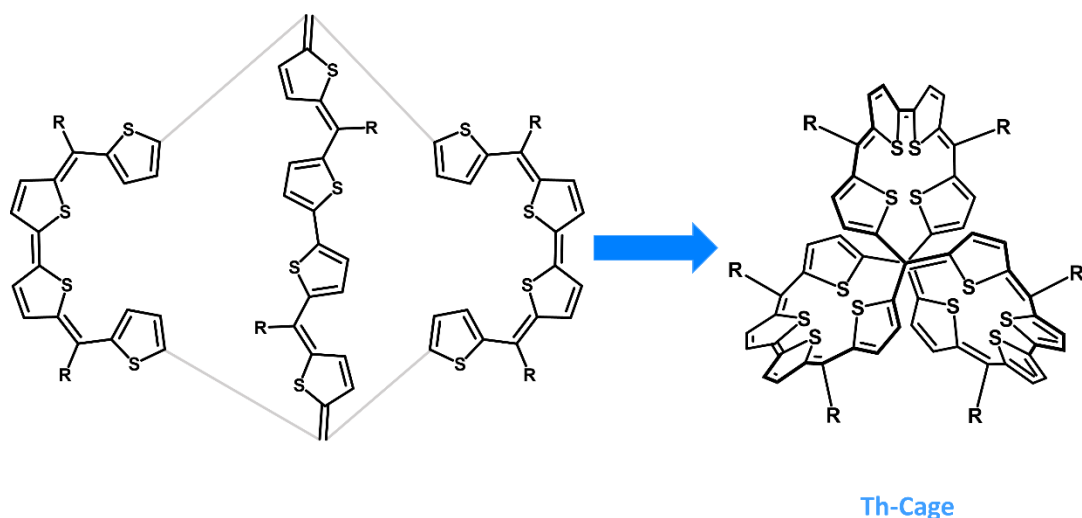


Figura II.14. Estructura química de la caja molecular compuesta por moléculas de bitiofeno, intercaladas por tiofeno y unidas por un átomo de carbono (**Th-Cage**). El grupo sustituyente R es mesitilo. En el centro de la caja se representan los dos átomos de carbono puente en la misma línea.

Podemos introducir tres unidades de bitiofeno en una estructura tridimensional, similar a la que hemos planteado para la molécula de Chichibabin. Pero, con el propósito de darle una vuelta al concepto, podemos cambiar los bencenos metatrissustituídos por átomos de carbono. La caja molecular resultante de semejante aproximación se representa en la Figura II.14.^[43]

Sustituyendo los bencenos por un átomo de carbono conseguimos que la interacción entre las unidades de bitiofeno (intercaladas con tiofeno) no se interrumpa. El estudio de las especies cargadas de esta caja molecular ameritó una publicación en Nature Chemistry, debido a que se pudo demostrar que esta molécula en su especie hexacación presenta una naturaleza aromática tridimensional (obedece la regla de $6n+2$ electrones π).^[43,44] Esta aromaticidad

especial, que involucra a todos los anillos de tiofeno de la estructura (sumando 50 electrones π), puede darse precisamente porque no hay interrupción de la interacción entre las unidades de tiofeno.

En el Capítulo IV.VI repasaremos las distintas propiedades de estas cajas moleculares que hemos presentado (**Ph-Cage** y **Th-Cage**). Estudiaremos sus propiedades espectroscópicas, el carácter dirradical y, sobre todo, la evolución de estas propiedades cuando oxidamos.

REFERENCIAS

- [1] Delgado, J. L.; Herranz, M. Á.; Martín, N. The Nano-Forms of Carbon. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (13), 1417–1426.
- [2] Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [3] Iijima, S.; Yudasaka, M.; Yamada, R.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kokai, F.; Takahashi, K. Nano-Aggregates of Single-Walled Graphitic Carbon Nano-Horns. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309* (3–4), 165–170.
- [4] Guldi, D. M.; Martin, N. *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*, 1st ed.; Springer: Dordrecht, 2002.
- [5] Rao, C. N. R.; Biswas, K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A. Graphene, the New Nanocarbon. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (17), 2457–2469.
- [6] Heimann, R. B.; Evsyukov, S. E.; Kavan, L. *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, 1st ed.; Springer: Dordrecht, 1999; Vol. 21.
- [7] Deng, Y.; Cranford, S. W. Thermal Conductivity of 1D Carbyne Chains. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *129*, 226–230.
- [8] Eisler, S.; Slepko, A. D.; Elliott, E.; Luu, T.; McDonald, R.; Hegmann, F. A.; Tykwinski, R. R. Polyynes as a Model for Carbyne: Synthesis, Physical Properties, and Nonlinear Optical Response. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (8), 2666–2676.
- [9] Gao, Y.; Tykwinski, R. R. Advances in Polyynes to Model Carbyne. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (24), 3616–3630.
- [10] Bryce, M. R. A Review of Functional Linear Carbon Chains (Oligoynes, Polyynes, Cumulenes) and Their Applications as Molecular Wires in Molecular Electronics and Optoelectronics. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (33), 10524–10546.
- [11] Jevric, M.; Nielsen, M. B. Synthetic Strategies for Oligoynes. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4* (4), 286–295.
- [12] Ozcelik, A.; Aranda, D.; Gil-Guerrero, S.; Pola-Otero, X. A.; Talavera, M.; Wang, L.; Behera, S. K.; Gierschner, J.; Peña-Gallego, Á.; Santoro, F.; Pereira-Cameselle, R.; Alonso-Gómez, J. L. Distinct Helical Molecular Orbitals through Conformational Lock. *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26* (72), 17342–17349.
- [13] Gao, Y.; Hou, Y.; Gordillo Gámez, F.; Ferguson, M. J.; Casado, J.; Tykwinski, R. R. The Loss of Endgroup Effects in Long Pyridyl-Endcapped Oligoynes on the Way to Carbyne. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 1143–1149.
- [14] Gu, J.; Li, Z.; Li, Q. From Single Molecule to Molecular Aggregation Science. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *475*, 214872.
- [15] Wendinger, D.; Tykwinski, R. R. Odd [n]Cumulenes (n = 3, 5, 7, 9): Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (6), 1468–1479.

- [16] Januszewski, J. A.; Wendinger, D.; Methfessel, C. D.; Hampel, F.; Tykwinski, R. R. Synthesis and Structure of Tetraarylcumulenes: Characterization of Bond-Length Alternation versus Molecule Length. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (6), 1817–1821.
- [17] Bro-Jørgensen, W.; Garner, M. H.; Solomon, G. C. Quantification of the Helicality of Helical Molecular Orbitals. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125* (36), 8107–8115.
- [18] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, S.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669.
- [19] Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I and II*, 1st ed.; Academic Press, London, 1964.
- [20] Clar, E. *The Aromatic Sextet*, 1st ed.; Wiley, London, 1972.
- [21] Dias, J. R. Valence-Bond Determination of Diradical Character of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Acenes to Rectangular Benzenoids. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (22), 4716–4725.
- [22] Balaban, A. T. Using Clar Sextets for Two- and Three-Dimensional Aromatic Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (46), 20649–20658.
- [23] Müllen, K.; Rabe, J. P. Nanographenes as Active Components of Single-Molecule Electronics and How a Scanning Tunneling Microscope Puts Them to Work. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (4), 511–520.
- [24] Chen, S. C.; Chang, C. P.; Lee, C. H.; Lin, M. F. Tuning of Electronic Properties of Nanographene Ribbons by a Spatially Modulated Electric Field. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (8).
- [25] Martin, R. H. The Helicenes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1974**, *13* (10), 649–660.
- [26] Gu, Y.; Gopalakrishna Tullimilli, Y.; Feng, J.; Phan, H.; Zeng, W.; Wu, J. Peri-Acenoacenes. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (39), 5567–5570.
- [27] Bonal, V.; Muñoz-Mármol, R.; Gordillo Gámez, F.; Morales-Vidal, M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Solution-Processed Nanographene Distributed Feedback Lasers. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–10.
- [28] Muñoz-Mármol, R.; Gordillo, F.; Bonal, V.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Ross, A. M.; Paternò, G. M.; Scotognella, F.; Lanzani, G.; Derradji, A.; Sancho-García, J. C.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Near-Infrared Lasing in Four-Zigzag Edged Nanographenes by 1D versus 2D Electronic π -Conjugation. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105073.
- [29] Jiang, D. E.; Sumpter, B. G.; Dai, S. First Principles Study of Magnetism in Nanographenes. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (12), 5–10.
- [30] Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J. Zethrenes, Extended p-Quinodimethanes, and Periacenes with a Singlet Biradical Ground

- State. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (8), 2582–2591.
- [31] Enoki, T.; Kobayashi, Y.; Fukui, K. I. Electronic Structures of Graphene Edges and Nanographene. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *26* (4), 609–645.
- [32] Stein, S. E.; Brown, R. L. ρ -Electron Properties of Large Condensed Polyaromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 3721–3729.
- [33] Li, J.; Zhang, K.; Zhang, X.; Huang, K. W.; Chi, C.; Wu, J. Meso-Substituted Bisanthenes as Soluble and Stable near-Infrared Dyes. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (3), 856–863.
- [34] Ni, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Heng, T. S.; Wu, S.; Han, Y.; Ding, J.; Wu, J. A Peri-Tetracene Diradicaloid: Synthesis and Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57* (31), 9697–9701.
- [35] Shen, J. J.; Han, Y.; Dong, S.; Phan, H.; Heng, T. S.; Xu, T.; Ding, J.; Chi, C. A Stable [4,3]Peri-Acene Diradicaloid: Synthesis, Structure, and Electronic Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, *60* (9), 4464–4469.
- [36] Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (9), 7011–7088.
- [37] Tschitschibabin, A. E. Über Einige Phenylierte Derivate Des p , p -Ditolyls. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1907**, *40* (2), 1810–1819.
- [38] Montgomery, L. K.; Huffman, J. C.; Jurczak, E. A.; Grendze, M. P. The Molecular Structures of Thiele's and Chichibabin's Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (19), 6004–6011.
- [39] Casado, J.; Ortiz, R. P.; Navarrete, J. T. L. Quinoidal Oligothiophenes: New Properties behind an Unconventional Electronic Structure. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (17), 5672–5686.
- [40] Zhang, C.; Medina Rivero, S.; Liu, W.; Casanova, D.; Zhu, X.; Casado, J. Stable Cross-Conjugated Tetrathiophene Diradical. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (33), 11291–11295.
- [41] Yang, K.; Zhang, X.; Harbuzaru, A.; Wang, L.; Wang, Y.; Koh, C.; Guo, H.; Shi, Y.; Chen, J.; Sun, H.; Feng, K.; Ruiz Delgado, M. C.; Woo, H. Y.; Ortiz, R. P.; Guo, X. Stable Organic Diradicals Based on Fused Quinoidal Oligothiophene Imides with High Electrical Conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (9), 4329–4340.
- [42] Ni, Y.; Gordillo-Gómez, F.; Peña Alvarez, M.; Nan, Z.; Li, Z.; Wu, S.; Han, Y.; Casado, J.; Wu, J. A Chichibabin's Hydrocarbon-Based Molecular Cage: The Impact of Structural Rigidity on Dynamics, Stability, and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (29), 12730–12742.
- [43] Ni, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Kim, T.; Heng, T. S.; Han, Y.; Tao, T.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. 3D Global Aromaticity in a Fully Conjugated Diradicaloid Cage at Different Oxidation States. *Nat. Chem.* **2020**, *12* (3), 242–248.



[44] Buzsáki, D.; Kovács, M. B.; Hümpfner, E.; Harcsa-Pintér, Z.; Kelemen, Z. Conjugation between 3D and 2D Aromaticity: Does It Really Exist? The Case of Carborane-Fused Heterocycles. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (38), 11388–11393.





III. METODOLOGÍA



III. METODOLOGÍA

A. Técnicas Espectroscópicas

A.I. Antecedentes

Desde tiempos pretéritos, el ser humano se ha sentido fascinado por la luz. En el antiguo Egipto se veneraba la luz (al astro que la emitía) como un dios, y no sería si no una de las tantas civilizaciones que así lo harían durante generaciones.

Los registros más antiguos de discusiones racionales sobre la naturaleza de la luz datan de la Grecia Clásica, donde consideraban la luz como un fluido que emanaba desde los ojos de quien observaba.^[1]

A finales del siglo XV, en la Milán del Renacimiento, Leonardo Da Vinci haría la primera descripción del fenómeno de la dispersión de luz. Para ello, hizo uso de un vaso con agua y describió cómo un haz de luces de colores se proyectaba en el suelo cuando el sol incidía sobre el vaso.^[2]

Dos siglos después de Da Vinci, Isaac Newton continuó su trabajo (inventando por el camino el primer espectroscopio) y concluyó que la luz debía estar compuesta por una corriente de partículas.^[3] Para Newton la luz tenía naturaleza corpuscular, pero Christiaan Huygens (uno de los tantos rivales de Newton) planteaba que la luz estaba formada por ondas.^[4]

A principios del siglo XIX se lleva a cabo el experimento de la doble rendija, haciendo pasar el haz de luz emitido por una vela a través de dos rendijas verticales,

estrechas y colocadas a una determinada distancia entre sí. El haz que proyectaba la luz que pasaba por estas rendijas tenía un patrón geométrico muy característico y Thomas Young, artífice del experimento, pudo demostrar que este patrón de interferencia se debía a la superposición de dos ondas.^[5]

Contemporáneamente al experimento de Young, William Herschel realizó otro experimento, con resultado inesperado. Quería comprobar cómo afectaban los distintos haces de colores que describió Newton a la temperatura.^[6] Así que utilizó un prisma para dispersar la luz y colocó termómetros en cada uno de los haces de colores, dejando un termómetro fuera de los haces para tomarlo como referencia. Este último termómetro, que debía permanecer inalterado, se encontraba justo al lado del haz rojo, y Herschel se encontró con que la temperatura sólo había subido en el termómetro rojo y en el de referencia (en este último más que en el rojo, de hecho). Como tantas otras veces en la historia de la ciencia, se había hecho un descubrimiento trascendental sin siquiera buscarlo; Herschel había descubierto una nueva luz, invisible, que también había sido dispersada por su prisma: la luz infrarroja.

La primera descripción formal (fisicomatemática) de la luz tendría que esperar a mediados del siglo XIX, cuando Maxwell publica sus cuatro ecuaciones fundamentales,^[7] aunando por primera

vez la electricidad y el magnetismo. A partir de aquí, Maxwell predijo la existencia de las ondas electromagnéticas, que coincidían en velocidad con la propagación de la luz (c), descrita contemporáneamente.

En retrospectiva, parece que todas las pruebas a lo largo de los años apoyan la teoría ondulatoria de la luz. La posición de Newton tuvo que esperar al siglo XX y al nacimiento de la mecánica cuántica. En el año 1900, Max Planck teoriza que la luz se propaga en forma de “cuantos” discretos.^[8] Cinco años más tarde, Albert Einstein postula una naturaleza dual de la luz (onda y corpúsculo) para describir el efecto fotoeléctrico.

A.II. La radiación electromagnética

La respuesta actualmente aceptada por la comunidad científica es que la luz tiene una doble naturaleza de onda y

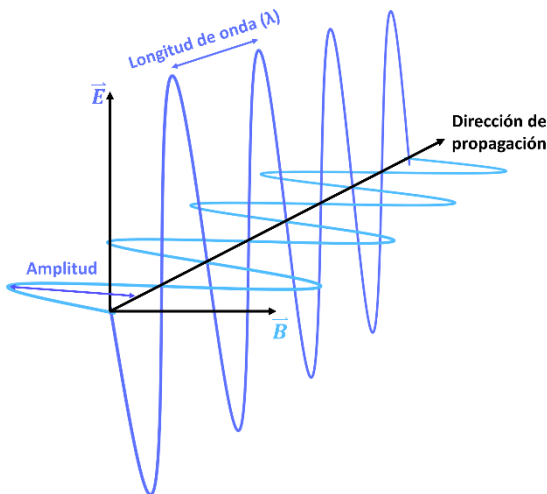


Figura III.1. Propagación de una onda electromagnética como una oscilación de su campo eléctrico (\vec{E}) y magnético (\vec{B}).

corpúsculo, y dependiendo de la situación su naturaleza se describe mejor de una forma o de otra. Para fenómenos como la dispersión, refracción o reflexión, la luz se comporta como una onda. Pero cuando la luz interacciona con la materia, en fenómenos como la absorción o emisión de una determinada sustancia, su naturaleza queda bien descrita si consideramos la luz como un paquete de partículas (fotones).^[9,10]

La radiación electromagnética, clásicamente, consiste en ondas electromagnéticas, que son oscilaciones sincronizadas de campos eléctricos (\vec{E}) y magnéticos (\vec{B}). Dependiendo de la frecuencia de oscilación (ν), se producen diferentes longitudes de onda (λ) del espectro electromagnético.

Y esto es fundamental, porque nos está indicando que la naturaleza de la luz viene determinada por la frecuencia de esta. Por ejemplo, cuando contábamos la historia sobre el descubrimiento de la radiación infrarroja, dijimos que se encontró cerca de la radiación de color rojo, que es la luz visible de menor energía. La radiación infrarroja tiene menor frecuencia (menor energía) que la luz visible, pero también es más calorífica, siendo este el motivo por el que Herschel observó un aumento en la temperatura.^[6] La energía de un fotón, entonces, queda determinada por la ecuación:^[9,10]

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Cambios de spin		Cambios rotacionales		Cambios vibracionales		Cambios electrónicos		Cambios nucleares
10 ⁻²		1		100		10 ⁴		10 ⁸
100 cm		1 cm		100 μm		1000 nm		100 pm
3·10 ⁸		3·10 ¹⁰		3·10 ¹²		3·10 ¹⁴		3·10 ¹⁶
RMN		RSE		Microondas		Infrarrojo		UV-Visible
								Rayos-X
								Rayos-γ

Figura III.2. Clasificación de los distintos tipos de espectroscopías en función de la longitud de onda (relacionada a su vez con el número de onda y la frecuencia) de la luz utilizada. Cada espectroscopía estudia cambios concretos en la naturaleza del sistema, que se indican arriba.

Siendo h la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío.

A.III. Espectroscopía

El estudio de las distintas interacciones de la luz con la materia se conoce como espectroscopía.^[10] Esta rama de la física trabaja con la luz en su naturaleza corpuscular, lo que le permite estudiar, por ejemplo, la energía de los fotones absorbidos o emitidos por una determinada sustancia.

Una clasificación clásica de la espectroscopía se basa en la región del espectro electromagnético en la que trabaja, pudiendo tener tantos tipos de espectroscopía como se presentan en la Figura III.2.

Desde un punto de vista clásico, la energía es un continuo. De esta forma, si

le damos una patada a un balón este recorrerá la distancia equivalente a la energía que le hayamos suministrado (siguiendo las ecuaciones clásicas del movimiento).^[11] Pero el mundo de los átomos y moléculas está cuantizado, y esto quiere decir que no todos los niveles de energía están permitidos.^[12] Si el balón del ejemplo anterior se hubiese comportado como una partícula microscópica, la patada que le propinamos a este debería tener la energía adecuada, y de no ser así se queda quieto.

En el mundo cuántico, las moléculas y partículas microscópicas se encuentran en su estado de energía más bajo, el estado fundamental (E_1). En condiciones normales de presión y temperatura la mayoría de las partículas de un sistema se encuentran en su estado fundamental, siguiendo las leyes de Boltzmann.^[9,13] Se requiere de un gran aumento de energía

para empezar a poblar estados por encima del fundamental, los estados excitados (E_{1+n} con n siendo un número natural).

La energía requerida para promocionar una partícula desde el estado fundamental a un estado excitado viene dada por la ecuación:

$$\Delta E = E_{exc} - E_{fund} = E_{fotón} = h\nu$$

Diagrama de Jablonski

Los niveles de energía de una molécula quedan determinados por tres contribuciones. De mayor a menor contribución a la energía total:^[9,10]

a) **Energía electrónica.** Depende de las posiciones medias de los electrones con respecto a los núcleos.

b) **Energía vibracional.** Se relaciona con el movimiento relativo de los núcleos con respecto a sus posiciones de equilibrio.

c) **Energía rotacional.** Depende de la rotación de las moléculas con respecto a sus ejes de inercia.

Como podemos ver en la Figura III.2, los tránsitos entre niveles electrónicos son más energéticos (requieren de una luz de mayor frecuencia) que los tránsitos vibracionales o rotacionales.

Para visualizar los procesos fotoquímicos más comunes se recurre al diagrama de Jablonski (Figura III.3).^[9,10] Aquí se representan los distintos niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales de un sistema químico, además de las distintas formas que tienen estos sistemas

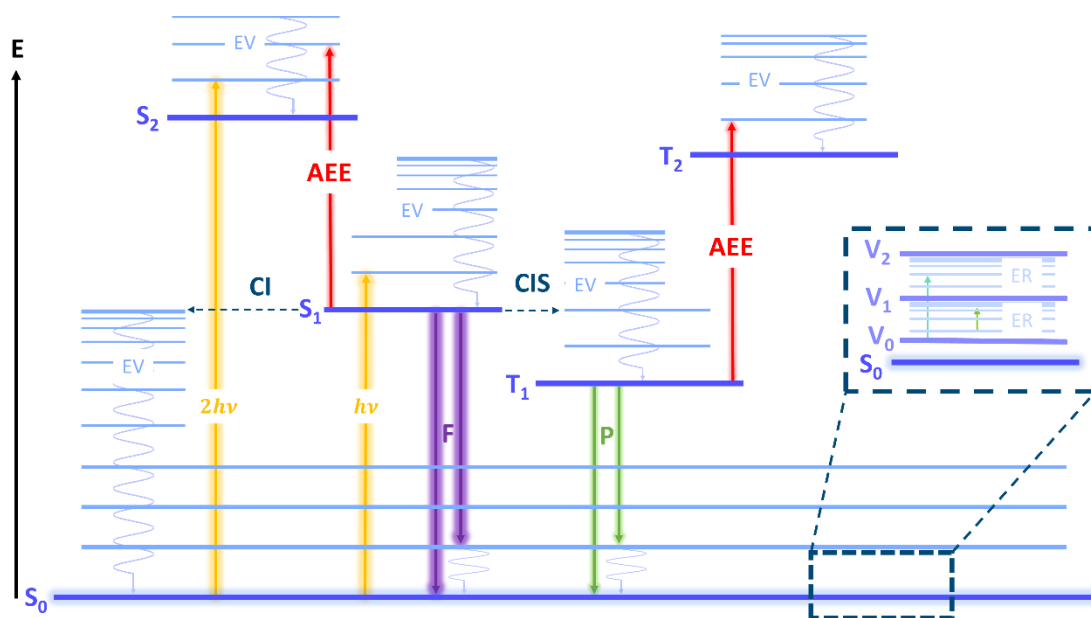


Figura III.3. Diagrama de Jablonski con los diferentes estados energéticos de una molécula y las distintas transiciones posibles (radiativas con flechas y no radiativas con curvas). Terminología: S_n (estado electrónico singlete), T_n (estado electrónico triplete), EV (estado vibracional), ER (estado rotacional), $h\nu$ (energía de un fotón), CI (conversión interna), CIS (cruce intersistémico), AEE (absorción del estado excitado), F (fluorescencia), P (fosforescencia).

de excitarse (absorción de fotones), de relajarse (emisión de fotones o relajación vibracional) y de cambiar su naturaleza (cruce intersistémico o conversión interna).

En espectroscopía se trabaja conociendo las reglas de selección de cada una de las técnicas, y estas están descritas para un solo fotón interactuando con el sistema. En el diagrama de Jablonski de la Figura III.3 también se introduce la posibilidad de la absorción de dos fotones. Esto da pie a otras muchas técnicas que se agrupan en la espectroscopía no lineal.^[10,13] Estas técnicas obedecen otras reglas de selección por el hecho de tratar con dos fotones en lugar de uno solo. En la Figura III.3 ya podemos ver que con la absorción de dos fotones se puede excitar el sistema hasta el estado S_2 , con un fotón esta transición está prohibida.

Los mecanismos de relajación radiativos fundamentales son la fluorescencia y la fosforescencia. Un sistema se relajará de una forma u otra dependiendo de la multiplicidad del nivel de partida (desde el S_1 fluorescencia y desde el T_1 fosforescencia). La fosforescencia, al ser una transición desde un estado triplete a otro singlete, es mil veces más lenta que la fluorescencia (10^{-9} y 10^{-12} segundos respectivamente).^[10]

La probabilidad de la transición entre dos estados viene dada por la regla de oro de Fermi, que se deriva de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Para la transición entre dos estados inicial

(i) y final (f), con una perturbación descrita por el hamiltoniano \hat{H}' , la probabilidad de dicha transición viene dada por:^[10]

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle|^2 \rho$$

Es decir, la probabilidad de la transición es proporcional al acoplamiento entre los estados inicial y final (el elemento de matriz $|\langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle|$) por el número de maneras diferentes en que se puede dar la transición (la densidad de estados finales, ρ).

De las distintas técnicas espectroscópicas que se pueden describir haciendo uso del diagrama de Jablonski, en esta Tesis Doctoral se hará uso de la espectroscopía de absorción electrónica, la espectroscopía vibracional (infrarroja y Raman) y la espectroscopía de emisión.

B. Espectroscopías de Absorción y Emisión Electrónica

La espectroscopía de absorción electrónica hace uso de una fuente de radiación que abarca las regiones UV-Vis-NIR (“*Ultraviolet-Visible-Near infrared*”, de sus siglas en inglés) del espectro electromagnético. La radiación en esta región del espectro posee la energía suficiente para promover una transición desde el estado electrónico fundamental a un estado electrónico excitado.^[9,10]

B.I. Reglas de selección

Como ya adelantamos en la sección anterior, para conocer la probabilidad de que cualquier transición se produzca (en absorción o emisión), $\Psi_i \rightarrow \Psi_f$, es necesario tratar formalmente el fenómeno a través de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Se establece que dicha probabilidad viene dada por la siguiente integral del momento dipolar de la transición:^[10]

$$p = \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle$$

Donde $\hat{\mu}$ es el operador de momento dipolar (la perturbación), que permite la interacción de la energía eléctrica o magnética con la materia.

Evaluando esta integral se puede determinar si una transición está permitida ($p \neq 0$) o prohibida ($p = 0$).

Una forma sencilla de evaluar esta integral es haciendo uso de la teoría de

grupos.^[14-16] Por ejemplo, si tomamos la molécula de benceno (D_{6h}), podemos comprobar en la tabla de caracteres la simetría que adopta $\hat{\mu}$ ($A_{2u} \oplus E_{1u}$) y sabiendo que la simetría del estado fundamental siempre se corresponde con la representación irreducible total simétrica del grupo puntual (A_{1g}) podemos determinar si una transición estará permitida para un estado excitado de simetría conocida (estará permitida si el producto de representaciones irreducibles es igual a la representación total simétrica y prohibida en todos los demás casos). Siguiendo con el ejemplo, para dos estados excitados de simetría A_{2g} y A_{2u} tendremos:

$$p_{A_{1g} \rightarrow A_{2g}} = \langle A_{2g} | A_{2u} | A_{1g} \rangle = A_{1u}$$

$$p_{A_{1g} \rightarrow A_{2g}} = \langle A_{2g} | E_{1u} | A_{1g} \rangle = E_{1u}$$

$$p_{A_{1g} \rightarrow A_{2u}} = \langle A_{2u} | A_{2u} | A_{1g} \rangle = A_{1g}$$

$$p_{A_{1g} \rightarrow A_{2u}} = \langle A_{2u} | E_{1u} | A_{1g} \rangle = E_{1g}$$

Como podemos comprobar de estos resultados, la transición desde el estado fundamental hasta un estado excitado con simetría A_{2g} está prohibida, mientras que hacia un estado A_{2u} está permitida. De este ejemplo concreto se puede deducir también la regla de selección de Laporte,^[9] que estipula que para moléculas con centro de inversión, las transiciones entre estados de igual simetría con respecto al centro de inversión ($g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$) están prohibidas. Sólo se permiten las transiciones con cambio de simetría

respecto al centro de inversión ($g \rightarrow u$, $u \rightarrow g$)

A pesar de lo que acabamos de discutir, estas reglas de selección no tienen por qué cumplirse en todos los casos. Fenómenos como la interacción electrón-núcleo o el acoplamiento vibrónico pueden promover la aparición de bandas débiles en el espectro de absorción electrónica.^[17] Estas bandas están asignadas a transiciones que, por simetría, están prohibidas.

B.II. Principio de Franck-Condon

En los espectros electrónicos de las moléculas también se pueden encontrar bandas debidas a la estructura vibracional. Para explicar su presencia en el espectro recurrimos al Principio de Franck-Condon.^[9,10,18]

Este principio se basa en suponer que el tránsito electrónico desde el estado fundamental hasta el estado excitado es tan rápido que los núcleos (mucho más lentos que los electrones) no han tenido tiempo suficiente para cambiar de posición. Esto estaría estrechamente relacionado con la aproximación de Born-Oppenheimer,^[12] que permite reducir la complejidad del hamiltoniano al suponer que los electrones se mueven más rápido que los núcleos.

De esta forma, las transiciones electrónicas que se pueden describir con la Figura III.4 serían verticales (en esta Figura se toma la curva de potencial para una molécula diatómica por su sencillez,

dato que para moléculas poliatómicas esta curva tiene una dimensionalidad difícil de visualizar), sin cambios en la posición de los núcleos (que describen la forma de la curva de potencial).

Como la mayoría de nuestras moléculas se encuentran en el estado vibracional fundamental (ν_0), las transiciones electrónicas parten fundamentalmente desde este estado, con los núcleos lo más cerca posible de la distancia de equilibrio (R_e). Esto se traduce en que las bandas de mayor intensidad serán las que partan desde ν_0 , y dentro de estas bandas la más intensa será aquella en la que el solapamiento entre ν_0 y ν_n sea mayor (en la Figura III.4, la flecha amarilla).

Desplazamientos vibrónicos

Con menor intensidad, y en posiciones cercanas a la distancia de equilibrio, se encontrarán las bandas asociadas con solapamientos menores, a mayor energía (línea morada en la Figura III.4) y menor energía (línea roja en la Figura III.4). Estas bandas dan cuenta de la estructura vibrónica de la molécula, y resultan de gran utilidad cuando queremos estudiar los mecanismos de relajación (absorción) y excitación (emisión).^[18] Con este fin, se puede medir la diferencia (en unidades de energía, cm^{-1}) entre dos componentes vibrónicas asociadas con los tránsitos $0 \rightarrow 0$ y $0 \rightarrow 1$. La vibración con esta frecuencia nos revela el mecanismo de reordenación nuclear necesario para relajar el sistema hasta el estado vibracional ν_0 del estado excitado.

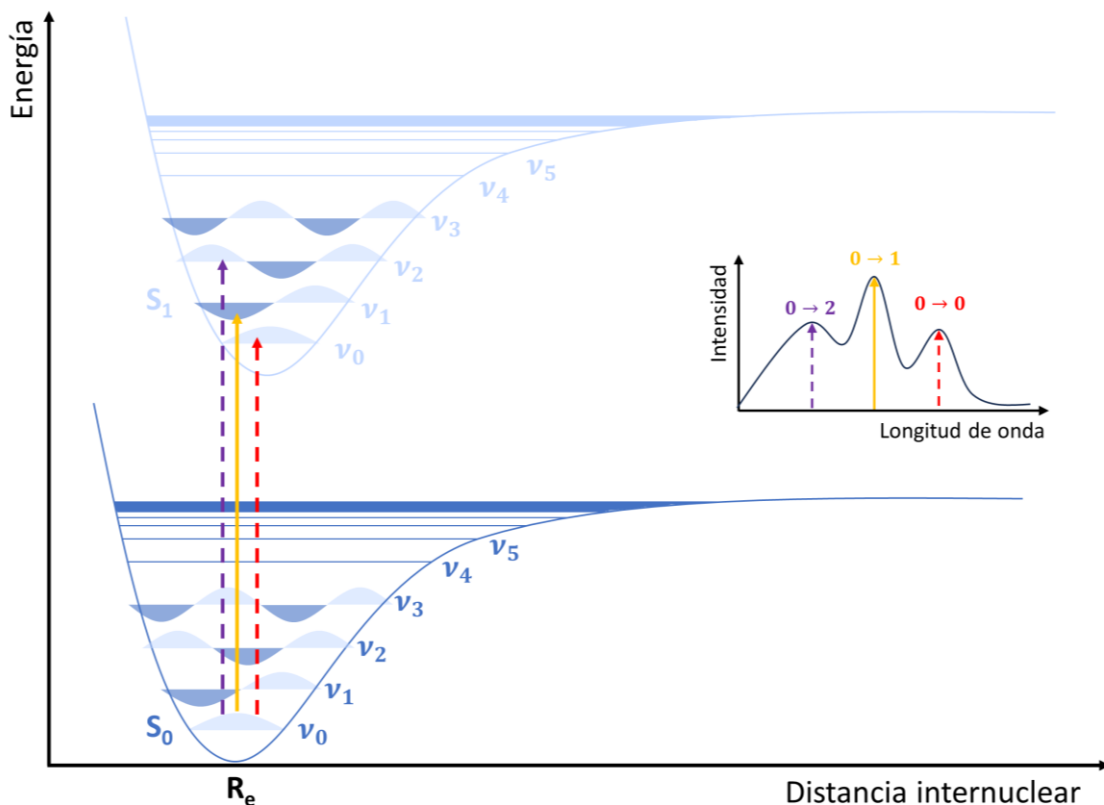


Figura III.4. Curvas de energía potencial de Morse para el estado electrónico fundamental (S_0) y primer estado excitado (S_1) para una molécula. Se adjunta el espectro de absorción electrónica para esta molécula junto con las contribuciones vibrónicas.

Cromóforos y orbitales moleculares

En esta Tesis Doctoral se estudiarán las transiciones electrónicas tomando como base una interpretación de orbitales moleculares.^[9,19] En el estado fundamental, los electrones de valencia se alojan en orbitales moleculares σ y π (dependiendo de los enlaces presentes en el sistema) enlazantes, y en orbitales n si son electrones de no enlace. La promoción electrónica se produce entre estos orbitales enlazantes y los orbitales σ^* y π^* antienlazantes.

Se denomina cromóforos a aquellos grupos funcionales que determinan la naturaleza de las transiciones electrónicas (generalmente modificando la longitud de onda de la absorción).^[9] Si la molécula carece de orbitales π y n (alifática sin heteroátomos), la única transición posible es $\sigma \rightarrow \sigma^*$, de muy alta energía (región UV lejano en el espectro). Por otro lado, las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ se pueden observar en la región visible e infrarrojo cercano.

B.III. Espectroscopía de emisión electrónica

De forma complementaria a la absorción, podemos estudiar también la emisión electrónica.^[9,10] El fenómeno de emisión consiste en una relajación del sistema (atómico o molecular) mediante la radiación de fotones.

Regla de Kasha

Como ya indicamos en la sección anterior, la emisión puede darse desde el estado S_1 (fluorescencia) o el T_1 (fosforescencia). Que la emisión deba darse desde el estado excitado de menor energía (singlete o triplete) es lo que se conoce como la regla de Kasha.^[10] Esta regla tiene contadas excepciones, destacando el caso de la molécula **azuleno**,^[20] cuya emisión ocurre desde el S_2 debido a que el S_1 es antiaromático (se relaja de forma no radiativa en tiempos de picosegundos).

Partiendo del sistema excitado (S_n , T_n) este se relajará de forma no radiativa hasta S_1 o T_1 , y desde estos estados emitirá luz.

De la misma forma que tratamos los desplazamientos vibrónicos en absorción, en emisión se puede seguir una metodología idéntica para determinar aquellas vibraciones involucradas en los mecanismos de excitación.

Desplazamiento de Stokes

El resultado de enfrentar el espectro de absorción con el de emisión para una molécula es una imagen especular de uno con respecto al otro (Figura III.5). La

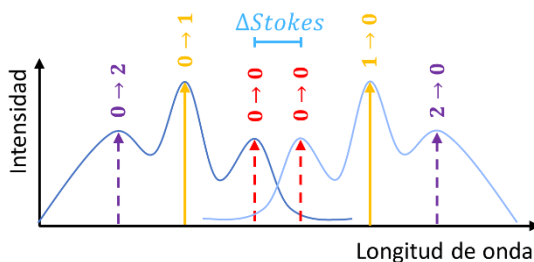


Figura III.5. Espectros de absorción y emisión para una molécula genérica. El desplazamiento de Stokes se representa con una barra horizontal azul entre las componentes $0 \rightarrow 0$.

separación entre las componentes vibrónicas $0 \rightarrow 0$ en absorción y emisión se denomina desplazamiento de Stokes (o de Franck-Condon),^[9,10,18] y da cuenta de la similitud entre el estado fundamental y el primer estado excitado. Esta magnitud evalúa lo cerca que se encuentra el mínimo del estado excitado de la posición de equilibrio (R_e).

Para moléculas muy rígidas, pasar del estado fundamental al excitado no supone un gran cambio en las posiciones atómicas (el mínimo del estado excitado se mantiene cercano a R_e), por este motivo el desplazamiento de Stokes es mínimo. Esta magnitud aumenta con la flexibilidad del sistema.^[18]

Rendimiento cuántico

La eficiencia del proceso de emisión se cuantifica haciendo uso del rendimiento cuántico de fluorescencia Φ_F , que establece una relación entre el número de moléculas que emiten y el número de moléculas que se excitan.^[9,10] Una muestra ampliamente fluorescente se aproximaría a $\Phi_F = 1$. El cálculo de Φ_F se lleva a cabo

con respecto a un patrón de referencia (generalmente **sulfato de quinina**, cuyas propiedades de emisión son conocidas y están tabuladas), aplicando la ecuación:

$$\Phi_F = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{\int I_{ref}(\lambda)d\lambda} \cdot \frac{OD^{ref}}{OD} \cdot \frac{n^2}{n_{ref}^2} \cdot \Phi_{F,ref}$$

Donde la integral $\int I(\lambda)d\lambda$ es el área del espectro de emisión de la muestra, OD densidad óptica y n el índice refracción del disolvente. Los mismo elementos con el subíndice ref aluden al patrón de referencia.

B.IV. Aplicaciones

Las espectroscopías de absorción y emisión electrónicas nos permiten estudiar las transiciones fundamentales en sistemas π -conjugados.^[22] Podemos utilizar estas técnicas para seguir la variación de energía entre los orbitales HOMO \rightarrow LUMO (que son los orbitales involucrados en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$) en sistemas π -conjugados de longitud creciente, lo que a su vez nos permite hacer uso de la aproximación oligomérica para estudiar la naturaleza de los sistemas conjugados a longitudes de cadena infinita.^[23,24]

B.V. Condiciones de trabajo

Los equipos y las condiciones experimentales seguidas para la obtención de los espectros de absorción y emisión electrónica fueron las siguientes:

Absorción electrónica

Los espectros de absorción electrónica se registraron con un espectrofotómetro Cary 5000, con un detector PBSmart que ofrece una resolución de hasta 0.4 nm, además de permitir trabajar en una ventana espectral entre los 175 y 3300 nm. Este espectrofotómetro cuenta con varias lámparas como fuentes de excitación para abarcar el rango espectral mencionado. Posee una rejilla que dispersa la luz en las distintas longitudes de onda y un detector que transforma la radiación en una señal eléctrica que puede ser procesada por un ordenador.

Emisión electrónica

Los espectros de emisión electrónica se registraron con un espectrofluorímetro de Edinburgh Analytical (FLS920P), para medidas en estado estacionario y tiempo resuelto. Está equipado con: una lámpara continua de Xe Xe900 de 400W una lámpara pulsada (ns) de hidrógeno nF900, una lámpara pulsada de microsegundos de Xe μ F920 de 150W, tres láseres pulsados de picosegundos EPL375 a $\lambda= 374.6$ nm, EPL405 a $\lambda= 404.8$ nm y EPL475 a $\lambda= 472$ nm. También cuenta con diodos LED de nanosegundos Picoquant PLS- λ con longitudes de onda $\lambda= 280, 300, 340, 370, 450, 500$ y 600 nm.

Estado de la muestra

Para trabajar en estos equipos diluimos nuestras muestras en diclorometano (DCM, CH_2Cl_2) de grado espectroscópico (99.8%) de la casa Sigma Aldrich. Las

disoluciones se prepararon con concentraciones entre los 10^{-3} y 10^{-5} mol/L. Para trabajar en emisión se tuvo la precaución adicional de que la absorbancia de la muestra, a la longitud de onda principal, estuviese entre 0.1 y 0.2, para evitar la saturación del detector del fluorímetro.

C. Espectroscopía Vibracional

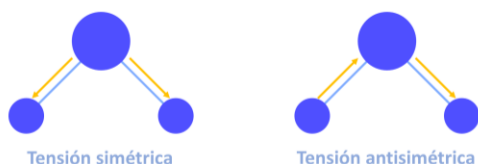
C.1. Fundamentos

Supongamos un átomo de hidrógeno en el espacio cartesiano de coordenadas tridimensional. Este átomo presenta tres grados de libertad, tres formas de cambiar su posición, consistentes en moverse a lo largo de los tres ejes de coordenadas (x,y,z).^[10] Ahora añadamos otro átomo de hidrógeno, y enlacémoslo con el anterior para conseguir una molécula de hidrógeno. Esta molécula presenta los tres mismos grados de libertad que el átomo solitario, pero presenta un grado de libertad adicional, que sería la posición relativa de un átomo con respecto al otro.

Esta posición relativa entre un átomo y otro representaría la aproximación más fundamental a la vibración de una molécula diatómica. Podemos seguir añadiendo átomos al sistema, y con cada uno de ellos el número de grados de libertad vibracionales aumenta. Si para la molécula de hidrógeno (dos átomos) teníamos un grado de libertad vibracional, para la molécula de CO₂ (tres átomos) tenemos cuatro grados, correspondientes a dos modos de tensión (simétrico y antisimétrico) y dos modos de flexión.

En general, los grados de libertad vibracional en moléculas poliatómicas se calculan usando la relación $3N-6$.^[9,10] Se sustraen los grados de libertad correspondientes al desplazamiento espacial y las rotaciones de la molécula con respecto a los ejes de inercia (para las moléculas lineales sólo hay dos ejes de

VIBRACIONES DE TENSION



VIBRACIONES DE FLEXIÓN

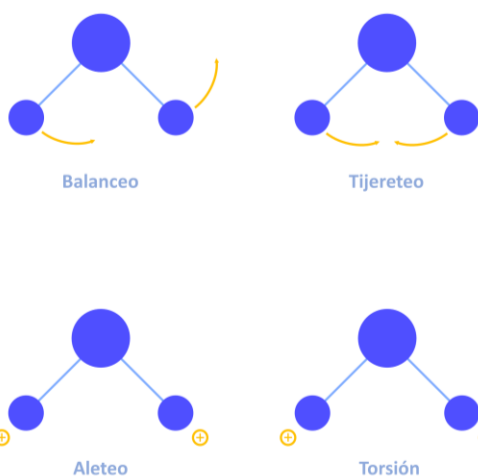


Figura III.6. Esquema con los distintos tipos de vibración en moléculas poliatómicas, agrupadas por vibraciones de tensión (simétrica y antisimétrica) y de flexión (balanceo, tijereteo, aleteo y torsión).

inercia, por lo que los grados de libertad en esos casos son $3N-5$).

Estas vibraciones, denominadas modos normales de vibración, consisten en desplazamiento colectivo de los núcleos que componen una molécula de tal forma que el centro de masas de esta permanece inalterado.

Las vibraciones moleculares ocurren alrededor de frecuencias bien establecidas y tabuladas. Esto nos permite determinar la presencia de determinados grupos funcionales y estructuras químicas dentro

de una molécula mediante un espectro vibracional. Las variaciones de estas frecuencias en los espectros vibracionales de una serie de moléculas análogas nos permiten obtener información valiosa sobre la evolución de su naturaleza con el tamaño a través de la aproximación oligomérica.^[23-25]

C.II. Espectroscopía vibracional infrarroja

Para promover una transición vibracional en una molécula es preciso irradiar esta con longitudes de onda en la región infrarroja (IR) del espectro electromagnético.^[9,10]

La espectroscopía vibracional IR obedece las reglas de selección del dipolo eléctrico (pues se trata de una espectroscopía de absorción de fotones), por lo que debe cumplir:

$$p = \langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle \neq 0$$

Para que el tránsito esté permitido. Esto significa que tiene que haber un cambio en el momento dipolar cuando los núcleos se mueven para que la vibración sea activa en espectroscopía IR (por este motivo las moléculas homonucleares son inactivas con esta técnica). Siguiendo las tablas de caracteres de la teoría de grupos de simetría, sólo las vibraciones asociadas con representaciones irreducibles con componentes lineales x,y,z serán activas en IR.^[14-16]

Sólo las transiciones entre dos estados vibracionales consecutivos son activas en

espectroscopía IR. A temperatura ambiente observaremos principalmente el tránsito $\nu_0 \rightarrow \nu_1$, pero también podremos observar sobretonos de baja intensidad (correspondientes a $\nu_n \rightarrow \nu_{n\pm 2,3\dots}$). Esto se debe a que esta regla de los tránsitos consecutivos se deriva de un modelo armónico para la vibración.^[10] Pero como las moléculas poliatómicas también pueden presentar vibraciones anarmónicas, esta regla no excluye la presencia de otras vibraciones, aunque sí disminuye su intensidad.

C.III. Espectroscopía vibracional Raman

A estas alturas ya hemos estudiado en profundidad el fenómeno de la absorción, tanto en espectroscopía electrónica como vibracional (IR). Pero hay otro fenómeno ondulatorio que provoca la aparición de un nuevo tipo de espectroscopía. Estamos hablando de la dispersión de luz y la espectroscopía Raman.^[26]

Descripción

Ya hemos visto que cuando un fotón interactúa con la materia este puede ser absorbido o emitido, provocando un tránsito energético entre dos estados estacionarios (independientes del tiempo). Sin embargo, también existe la posibilidad de que un fotón sea re-emitido desde un estado no estacionario (de vida corta) llamado estado virtual.^[10] Como estos estados son muy inestables, la re-emisión ocurre rápidamente y en todas las

direcciones. Esta radiación es la luz dispersada.

Por supuesto esto puede dar pie a la siguiente pregunta: ¿Cómo podemos saber que el fenómeno Raman no se trata de una absorción de luz seguida de una emisión? La respuesta se halla en los tiempos de vida media, y es que esta absorción y emisión de luz ocurre con tiempos de retardo no mensurables entre ambos.^[10] La relación de incertidumbre en términos de energía y tiempo:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

Establece que un proceso de interacción radiación-materia requiere un tiempo para que ocurra. Es decir, el proceso puede tener lugar incluso si la diferencia de energía entre los niveles implicados no equivale, exactamente, a la energía de los fotones absorbidos. Por estos motivos se dice que el fenómeno Raman es un proceso concertado (sin tiempos de retardo entre la absorción y “emisión”).

«Por su trabajo acerca de la dispersión de la luz y por el descubrimiento del efecto que lleva su nombre» fue galardonado Chandrasekhara Venkata Raman con el Premio Nobel de Física en 1930. La historia de la espectroscopía Raman también es la historia de los láseres pues, debido a la debilidad intrínseca del fenómeno, se requiere de una fuente de luz intensa y coherente (muchos fotones de frecuencia exacta) para poder visualizar el efecto Raman.^[10] Esto explica la siguiente

paradoja, y es que a pesar de haber sido descubierto mucho antes que la absorción IR, esta última se desarrolló y popularizó mucho antes (pues los espectrofotómetros IR se pudieron desarrollar con una tecnología menos moderna que la requerida para la espectroscopía Raman, que requería de láseres y detectores avanzados).^[27]

Tipos de dispersión

Cuando un fotón es dispersado, se pueden dar dos situaciones. En el caso más probable, esta dispersión se produce sin intercambio de energía, el fotón incidente y el fotón dispersado tienen la misma energía (frecuencia). Esto se conoce como dispersión elástica o dispersión Rayleigh.^[9,10] En el otro caso, la dispersión ocurre con intercambio de energía, por lo que el fotón dispersado y el fotón incidente presentan distinta frecuencia. Este es el caso de la dispersión inelástica, y es precisamente este tipo de dispersión la que nos aporta información vibracional sobre la molécula. Por desgracia, este fenómeno es mucho más improbable que su análogo elástico (sólo un fotón de cada 10^6 - 10^8 se dispersa inelásticamente), y por este motivo se dice que el fenómeno Raman es intrínsecamente débil.

Para visualizar los diferentes tipos de dispersión, podemos recurrir a un diagrama como el de la Figura III.7. La dispersión involucra, formalmente, dos fotones (proceso bifotónico, por lo que la espectroscopía Raman pertenecería a la

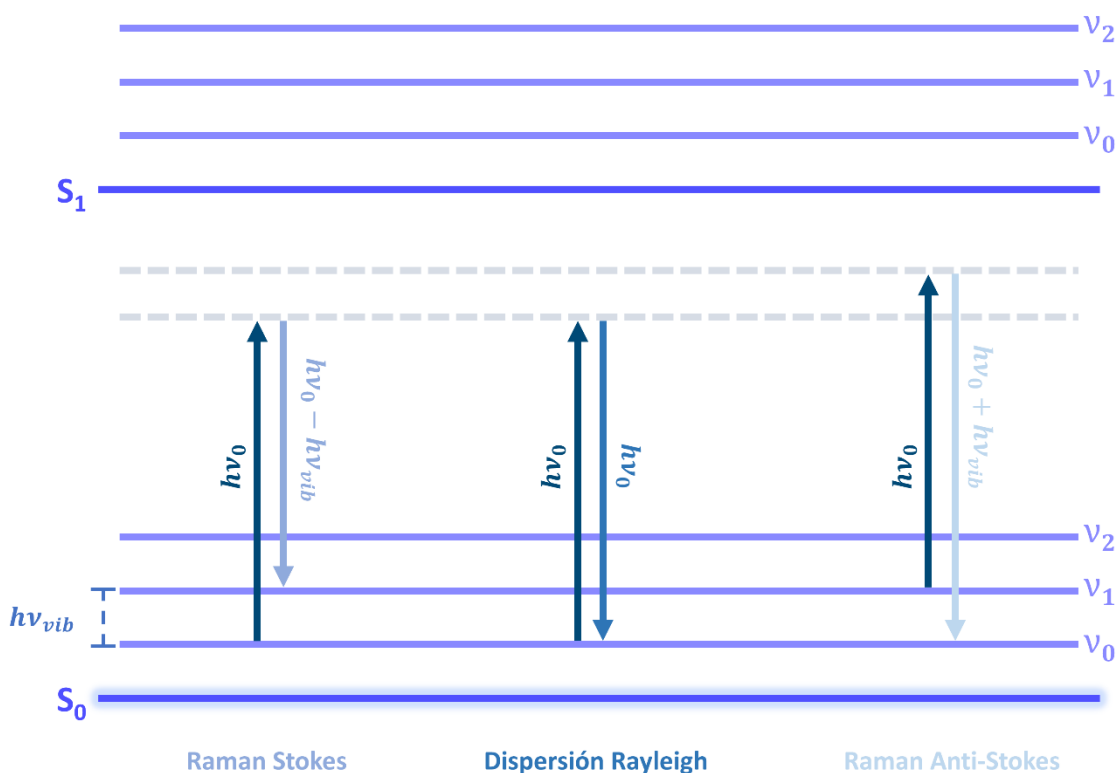


Figura III.7. Diagrama de energía para distinguir los diferentes tipos de dispersión. Los estados estacionarios se representan con líneas sólidas y los estados virtuales con líneas discontinuas.

familia de espectroscopías no lineales),^[10] y dependiendo de los niveles de partida y final tendremos diferentes tipos de dispersión. Si partimos del estado vibracional fundamental y volvemos a este, el intercambio de energía es nulo, por lo que tenemos dispersión Rayleigh. Si partimos del estado vibracional fundamental y terminamos en un estado vibracional superior, tenemos dispersión Raman Stokes. Si partimos de un estado vibracional excitado y terminamos en el estado vibracional fundamental, tenemos dispersión Raman Anti-Stokes.

Como ya hemos mencionado anteriormente, las poblaciones de las

moléculas en los diferentes estados siguen la distribución establecida por Boltzmann.^[28] Por lo tanto, la dispersión Stokes es más intensa que la Anti-Stokes, al partir del estado fundamental vibracional (más poblado que los estados superiores). Por este motivo se escoge trabajar con Raman Stokes.

Reglas de selección

El efecto de la dispersión de luz consiste en una distorsión de la nube electrónica de la molécula, inducida por la radiación incidente. Esto provoca el tránsito al estado virtual que representamos en la Figura III.7, cuya energía depende de la frecuencia de la radiación incidente.

La magnitud física que da cuenta de la distorsión de la nube electrónica es la polarizabilidad molecular. El tensor de polarizabilidad (α) proviene del efecto que un campo eléctrico, estático u oscilante, tiene sobre la nube electrónica de un átomo o molécula, que se traduce en la generación de un momento eléctrico dipolar como consecuencia del desplazamiento que provoca en las nubes electrónicas.^[10] Si la perturbación (intensidad del campo eléctrico, \vec{E}) es lo suficientemente pequeña, este momento dipolar inducido queda como:

$$\mu_{inducido} = \alpha \cdot \vec{E}$$

Si desarrollamos el tensor de polarizabilidad en términos de las coordenadas normales \mathbf{R} podemos llegar a la siguiente integral:^[10]

$$\int \chi_{\nu'_i}^{*n}(\mathbf{R}_i) \mathbf{R}_i^2 \chi_{\nu_i}^n(\mathbf{R}_i) d\mathbf{R}_i$$

Que da lugar a la regla de selección:

$$\nu'_i = \nu_i \pm 2$$

Esta regla es aplicable para procesos bifotónicos. Para la espectroscopía IR (un fotón) teníamos la regla:

$$\nu'_i = \nu_i \pm 1$$

Espectroscopía Raman resonante

Como hemos recalcado en varias ocasiones, el fenómeno Raman es intrínsecamente débil. Sin embargo, existen métodos para aumentar la señal Raman, el más común consiste en modificar la frecuencia de la luz láser

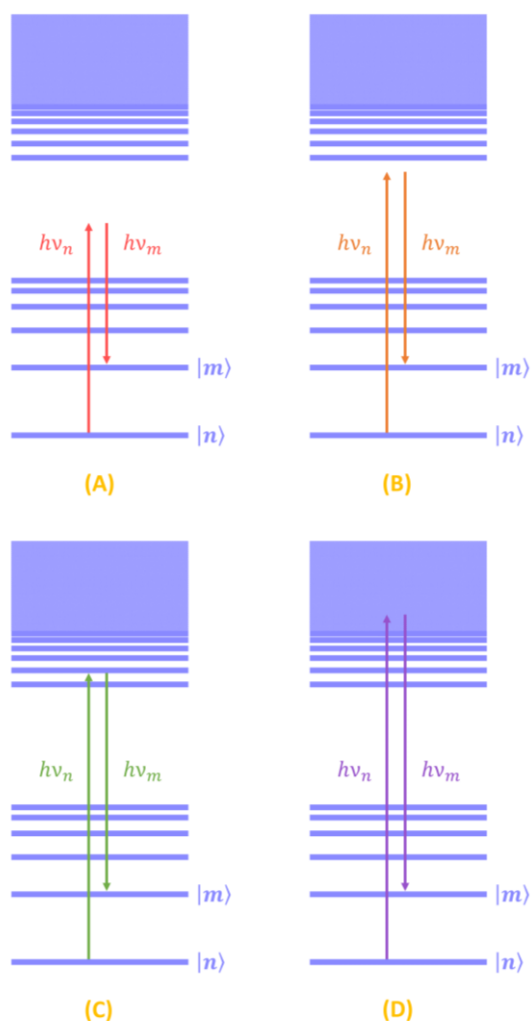


Figura III.8. Transiciones Raman Stokes en función de la frecuencia excitatriz. Cuatro situaciones posibles: Fuera de resonancia (A), pre-resonancia (B), fluorescencia resonante (C) y efecto Raman resonante (D).

incidente para hacerla coincidir con la longitud de onda de absorción de la muestra. De esta forma, se puede conseguir un mayor número de fotones dispersados, lo que se traduce en una mayor señal Raman. Dependiendo de la proximidad de la frecuencia del láser con respecto a la banda de absorción, tendremos las cuatro situaciones representadas en la Figura III.8.^[10]

a) Si la longitud de onda del láser se encuentra lejos de la banda de absorción, tenemos **Raman convencional no resonante** (Figura III.8.A).

b) Si la longitud de onda del láser se encuentra cerca de la banda de absorción, tenemos una situación de **pre-resonancia** que aumenta la intensidad de la señal Raman, a pesar de no estar a la longitud de la banda de absorción (Figura III.8.B).

c) Si la longitud de onda del láser coincide con una de las frecuencias discretas de absorción tenemos **fluorescencia resonante** y el espectro aumenta en complejidad (Figura III.8.C).

d) Si los fotones de la radiación incidente tienen suficiente energía para alcanzar el continuo, tenemos el efecto **Raman resonante** (Figura III.8.D). En esta situación se obtienen las mayores intensidades Raman, que pueden llegar a ser unas mil veces las del espectro Raman normal.

Para visualizar este efecto con un caso real, podemos probar diferentes líneas de excitación láser y comprobar cómo varía el espectro Raman con cada una. Hemos recopilado estos resultados para el cumuleno **7Ph** (Capítulo IV.III),^[29] en estado sólido, en la Figura III.9.

Con la línea láser de 1064 nm estamos fuera de resonancia, y el espectro Raman correspondiente es el que presenta más ruido de fondo. Con 785 nm el espectro es muy similar al anterior, pero el ruido de fondo desaparece, estamos en condiciones de pre-resonancia. Con la

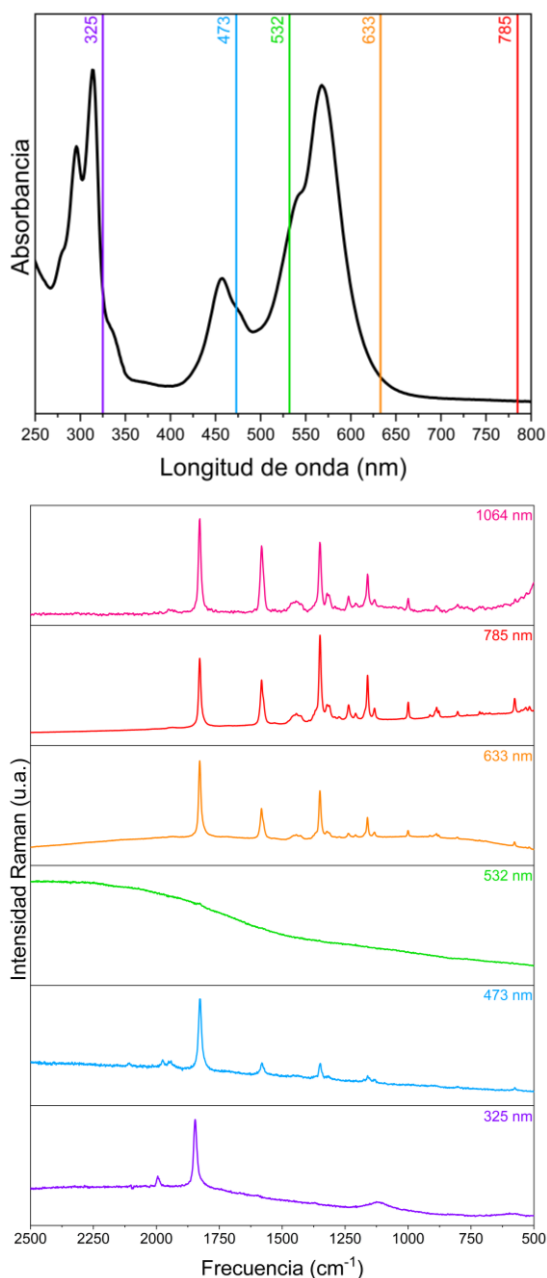


Figura III.9. Espectro de absorción electrónica para la molécula **7Ph** en DCM a temperatura ambiente (arriba). Espectros Raman para la molécula **7Ph** en estado sólido con múltiples líneas de excitación (abajo).

línea de 633 nm ya estamos excitando en la banda de absorción, pero lo que observamos es que las bandas desaparecen y el fondo no es plano. Esto

es señal de que estamos obteniendo fluorescencia Raman, efecto que se acentúa aún más con la línea 532 nm. Con las líneas 473 y 325 nm estamos excitando bandas de absorción distintas a la principal, y de mayor energía. Podemos ver en los espectros Raman (con 473 y 325 nm) nuevas bandas a alta energía (alrededor de los 2000 cm^{-1}) y de baja intensidad, que no aparecen con las otras líneas.

C.IV. Aplicaciones

Las espectroscopías vibracionales (IR y Raman), nos permiten obtener información sobre la naturaleza de los enlaces químicos en moléculas.

Las moléculas que estudiamos en esta Tesis Doctoral son sistemas π -conjugados de distintos tamaños y patrones de conjugación. Este tipo de sistemas tienen una nube electrónica polarizable, por lo que la espectroscopía Raman nos puede aportar información relevante sobre nuestras moléculas. A través de los cambios en la frecuencia de las bandas Raman de interés, podremos obtener información sobre la naturaleza de moléculas análogas de mayor tamaño, a través de la aproximación oligomérica y las ecuaciones de Meier.^[23-25]

Las características generales de los espectros Raman en sistemas π -conjugados son:^[30,31]

a) Alta selectividad de transiciones específicas, que dominan el espectro.

b) Desplazamiento hacia menor frecuencia, acompañado de un incremento en intensidad, de la señal Raman asociada a un aumento en la π -conjugación.

Estas características se deben a que los estados involucrados en el fenómeno de dispersión están asociados con la densidad π -electrónica, que a su vez depende de los orbitales moleculares π y π^* .

Por su parte, la espectroscopía vibracional IR nos permite obtener información sobre grupos funcionales polares, cuyas frecuencias son conocidas y se encuentran en zonas características del espectro IR.^[32] Los desplazamientos que estas bandas puedan experimentar como consecuencia del acoplamiento con el esqueleto conjugado nos pueden servir para deducir cómo se ve afectada la deslocalización π -electrónica.

Como ya comentamos en el Capítulo I, podemos utilizar ambas espectroscopías para determinar (en moléculas con centro de inversión) si existe una distorsión de la estructura o no. La presencia (o ausencia) de bandas comunes en ambos espectros nos sirven para evaluar el principio de exclusión mutua.^[10]

B.V. Condiciones de trabajo

Los equipos y las condiciones experimentales seguidas para la obtención de los espectros vibracionales IR y Raman fueron las siguientes:

Espectroscopía IR

Los espectros vibracionales IR se registraron con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) Vertex 70, que trabaja en un rango espectral entre los 7500 y los 400 cm^{-1} . La espectroscopía por transformada de Fourier requiere del uso de un interferómetro de Michelson (en lugar de un elemento dispersivo) para la obtención de un interferograma, que posteriormente se puede convertir en un espectro IR a través del tratamiento matemático de mismo nombre.

Espectroscopía Raman

Los equipos utilizados para la obtención de los espectros Raman, en función de la línea láser de excitación, fueron:

- 1064 nm. FT-Raman Ram II de la casa Bruker, dotado de un láser de Nd:YAG.
- 785, 633 y 532 nm. Micro-Raman Senterra de la casa Bruker, también con un láser de Nd:YAG.

Debido a la naturaleza de los láseres utilizados, es preciso prestar atención a la potencia que se utiliza, pues nuestras muestras orgánicas son sensibles al calor (1064 nm puede quemar la muestra) y a la degradación.^[27]

Estado de la muestra

Para trabajar en espectroscopía IR se prepararon nuestras muestras en pastillas de KBr (casa Sigma-Aldrich/Merck para FT-IR de grado $\geq 99\%$). Estas pastillas nos permiten trabajar con otras técnicas

espectroscópicas, como la absorción electrónica o la espectroscopía Raman. En este último caso, al ser la pastilla homogénea, se requerirá de una cantidad de muestra razonable para obtener un buen espectro Raman.

La ventaja de estas pastillas es que, al encontrarse la muestra en un entorno de KBr, se ralentiza el proceso de degradación. Además, como la preparación de la pastilla requiere de aplicar una alta presión, se puede aproximar el espectro Raman obtenido en la pastilla al espectro Raman de una muestra sometida a presión.^[33]

D. Técnicas Complementarias

D.I. Absorción y emisión a baja temperatura

La espectroscopía electrónica a baja temperatura nos aporta información relevante sobre la flexibilidad de nuestras moléculas. En la Figura III.10 representamos los espectros de absorción y emisión para moléculas orgánicas π -conjugadas con diferente flexibilidad.^[18]

Para la molécula más rígida (el oligofenileno tipo escalera), las componentes vibrónicas ya se pueden distinguir a temperatura ambiente. Al bajar la temperatura mejoramos la resolución de las bandas y acercamos los máximos de absorción y emisión (disminución del desplazamiento de Stokes).

Para la molécula más flexible (el **trifenileno**), las componentes vibrónicas

ya no se distinguen en absorción, y no se resuelven al bajar temperatura. Esto quiere decir que la temperatura alcanzada no es lo bastante baja como para evitar el libre giro de los enlaces simples entre unidades de fenilo.

Cuando bajamos la temperatura aumentamos la población de moléculas en el estado fundamental, lo que repercute en un aumento en la intensidad de la señal tanto en absorción como en emisión.

Como estamos retirando energía térmica, las moléculas tienen menos libertad para mover sus núcleos en las inmediaciones de la distancia de equilibrio. Por este motivo las bandas se estrechan al bajar temperatura, pues las transiciones verticales tienen menos posiciones posibles desde las que partir (recordemos que las bandas de absorción siguen un perfil gaussiano).^[10]

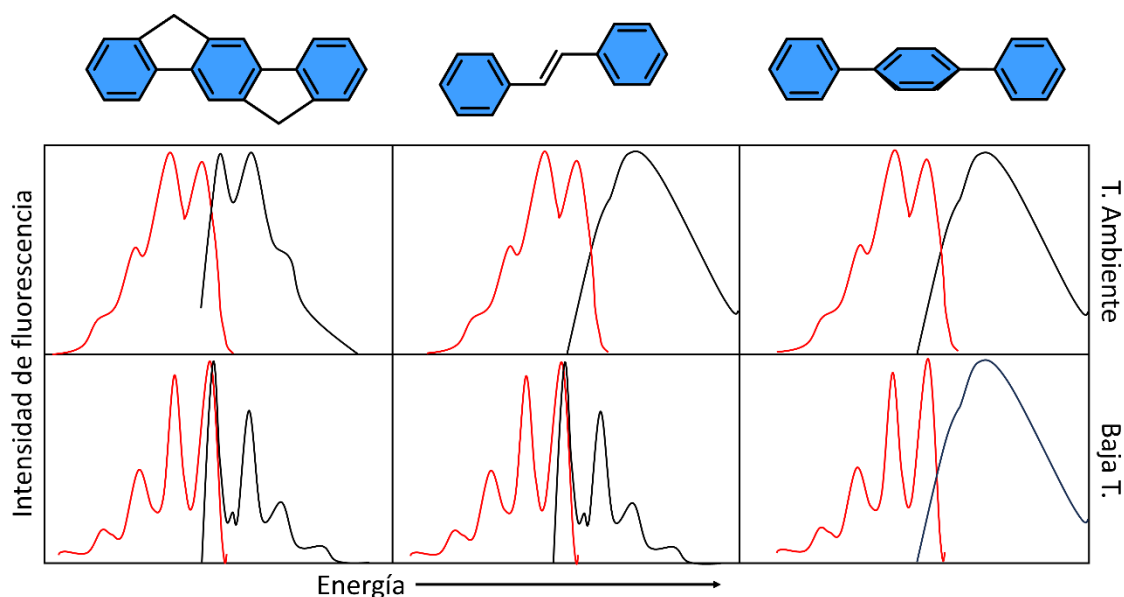


Figura III.10. Espectros de absorción (negro) y emisión (rojo) a temperatura ambiente (arriba) y baja temperatura (abajo) para las moléculas de: oligofenileno tipo escalera (izquierda), **difenilvinileno** (centro) y **trifenileno** (derecha).

Otra propiedad que podemos estudiar con esta técnica son los desplazamientos vibrónicos.^[18] Cuando bajamos la temperatura, los modos normales encargados de promover la excitación y relajación pierden energía térmica (que en espectroscopía vibracional determina la amplitud de la vibración, mayor energía térmica implica mayor amplitud), por lo que estos modos acaban “congelados”. Así que, mediante el estudio de estos desplazamiento vibrónicos a baja temperatura, podemos comprobar que modos vibracionales han perdido amplitud.

Condiciones de trabajo

Los experimentos a baja temperatura se han realizado disolviendo nuestras muestras en 2-metil-tetrahidrofurano (2Me-THF) o metil-ciclohexano (Me-Chx), ambos disolventes de la casa Sigma-Aldrich y de grado espectroscópico ($\geq 99\%$). La elección de estos disolventes no es azarosa. Estos disolventes forman una matriz sólida transparente en las condiciones de temperatura del nitrógeno líquido (alrededor de los 80 K, dependiendo de las condiciones ambientales),^[34] por lo que son indispensables para estudiar los espectros de nuestras moléculas a baja temperatura.

El instrumento utilizado fue un criostato óptico OPTISTAT®DN de Oxford Instrument (acoplable tanto al espectrofotómetro Cary 5000 como al espectrofluorímetro de la casa Edinburgh

Analytical), junto a un controlador de temperatura.

D.II. Espectroelectroquímica UV-Vis-NIR

La espectroscopía de absorción electrónica puede utilizarse para estudiar especies cargadas, ya que los tránsitos que ocurren en este tipo de especies son conocidos. Por este motivo, la espectroelectroquímica^[35] nos puede aportar información relevante sobre la evolución de la densidad π -electrónica cuando inyectamos carga en un sistema conjugado.

La progresiva oxidación/reducción de una molécula produce, en primer lugar, un radical monovalente (catión o anión), y posteriormente la especie divalente (dicatión o dianión). Estas especies presentan patrones característicos en sus espectros de absorción (Figura III.11).^[36-39]

La inyección o extracción de un electrón en un sistema π -conjugado lineal genera dos bandas en el espectro de absorción (Figura III.11, espectro del anión radical en rojo). La transición de mayor energía para la especie catión o anión radical, de multiplicidad doblete, involucra al orbital molecular semiocupado (SOMO, de sus siglas en inglés) y al LUMO (SOMO \rightarrow LUMO). Esta banda también es la más intensa. La otra banda es más ancha, menos intensa y aparece a menor energía, se trata de la transición HOMO \rightarrow SOMO.^[40]

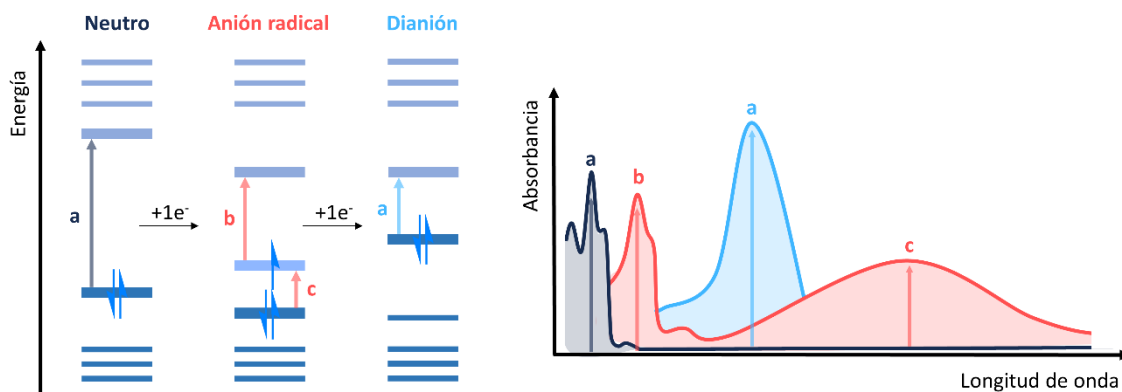


Figura III.11. Diagrama de orbitales moleculares para las especies cargadas, obtenidas mediante reducción electroquímica junto con las transiciones más importantes, señaladas con flechas (izquierda). Perfil espectral para estas especies tal y como se verían en un espectro de absorción electrónica (derecha). Las especies representadas son: neutro (azul oscuro), anión radical (rojo) y dianión (azul claro). Las transiciones señaladas tanto en el diagrama como en el espectro son: HOMO→LUMO (a), SOMO→LUMO (b) y HOMO→SUMO (c).

Continuar con el proceso de oxidación/reducción provoca la aparición de la especie divalente, que produce una banda intensa de absorción correspondiente con una transición HOMO→LUMO (Figura III.11, espectro del dianión en azul claro).

Condiciones de trabajo

El estudio de especies cargadas mediante electroquímica se realizó con una celda OTTE (“Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical”). Esta cuenta con una malla de hilos de platino como electrodo de trabajo, un electrodo de pseudo-referencia de Ag/Ag⁺ un hilo de platino como electrodo auxiliar, y ventanas de cuarzo. También se utilizó un potenciostato para controlar el voltaje durante el experimento.

La muestra se disolvía en una disolución de DCM (de calidad espectroscópica) con el electrolito de fondo, que era

hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆), en una concentración controlada de 0.1 M.

D.III. Espectroscopía Raman a baja temperatura

Como ya pudimos comprobar, la espectroscopía electrónica es muy sensible a cambios en la temperatura (Figura III.10). Al cambiar la longitud de onda de las bandas de absorción, también podremos observar cambios en el espectro Raman al bajar temperatura, pues la longitud de onda de excitación es fija.

Generalmente, al bajar la temperatura se pueden favorecer los procesos de emisión fluorescente en Raman, del mismo modo que mejora la emisión convencional a baja temperatura. Por este motivo resulta muy conveniente disponer de varias líneas de excitación láser, para

poder movernos lejos de la banda de absorción principal y reducir la emisión cuanto se pueda.

Al bajar la temperatura, las vibraciones pierden amplitud, los enlaces se rigidifican y las frecuencias se desplazan a mayor energía.^[41] En nuestras moléculas, los enlaces que se ven más afectados son los π -conjugados, lo que facilita el seguimiento de los cambios en estas estructuras con la temperatura.

Condiciones de trabajo

Los experimentos a baja temperatura se han realizado tanto en estado sólido como en disolución, disolviendo nuestras muestras en 2Me-THF o Me-Chx, ambos disolventes de la casa Sigma-Aldrich y de grado espectroscópico.

Se ha utilizado el instrumento Micro-Raman Senterra de la casa Bruker, con las líneas 532, 633 y 785 nm para tener versatilidad en las líneas de excitación. A su vez, este equipo cuenta con un accesorio Linkam FTIR600 (para introducir las muestras y bajar hasta la temperatura del nitrógeno líquido), conectado a un controlador de temperatura.

D.IV. Espectroscopía MCD

El dicroísmo circular magnético (MCD) es la absorción diferencial de luz polarizada circularmente a izquierda y derecha (LCP y RCP, en sus siglas en inglés), inducida en una muestra por un fuerte campo magnético orientado paralelo a la

dirección de propagación de la luz.^[42] Las mediciones MCD pueden detectar transiciones que son demasiado débiles para ser vistas en espectros de absorción óptica convencionales y pueden usarse para distinguir entre transiciones solapadas.

En la actividad óptica natural, la diferencia entre la luz LCP y RCP es causada por la quiralidad de las moléculas. En estas moléculas, la absorción de la luz LCP sería diferente de la RCP. Sin embargo, en MCD, en presencia de un campo magnético, LCP y RCP ya no interactúan de manera equivalente con el medio. Por lo tanto, no existe la misma relación directa entre la actividad óptica magnética y la estereoquímica molecular.^[43] Por lo tanto, el dicroísmo circular (CD) natural es mucho más raro que el MCD, que no requiere estrictamente que la molécula objetivo sea quiral.

Términos de Faraday A, B y C

Las ecuaciones derivadas de la descripción del fenómeno MCD revelan que los términos implicados (A_1 , B_0 y C_0) se originan a través de tres mecanismos distintos, que dan cuenta de las distintas transiciones MCD que podemos encontrar (Figura III.12).^[44]

El término A_1 surge de la separación Zeeman del estado fundamental o de estados degenerados excitados. Estos cambios en las energías dependientes del campo de los subniveles magnéticos provocan pequeños cambios en las bandas

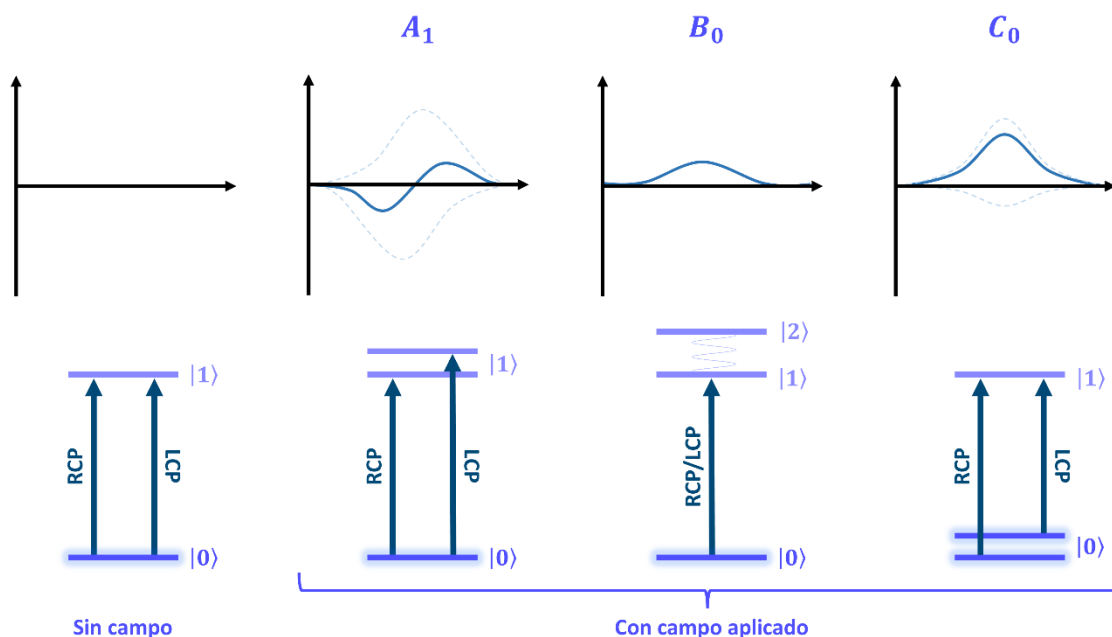


Figura III.12. Términos A_1 , B_0 y C_0 para explicar los mecanismos de intensificación de la señal en espectroscopía MCD. Arriba se representan los espectros MCD según el término involucrado y abajo los estados que participan en los tránsitos.

hacia energías más altas o bajas. Las ligeras variaciones dan como resultado una cancelación incompleta de las características positivas y negativas, dando una forma derivada neta en el espectro.

El término B_0 se debe a la mezcla de estados inducida por el campo. La proximidad energética de un tercer estado $|2\rangle$ al estado fundamental $|0\rangle$ o al estado excitado $|1\rangle$ proporciona un acoplamiento Zeeman apreciable en presencia de un campo externo aplicado. A medida que aumenta la intensidad del campo magnético, aumenta la cantidad de mezcla para dar lugar al crecimiento de una banda de absorción. Al igual que el término A_1 , el término B_0 es independiente de la temperatura. La dependencia del término B_0 con la temperatura se puede observar

cuando $|2\rangle$ es particularmente bajo en energía.

El término C_0 requiere la degeneración del estado fundamental, por lo que a menudo se encuentra en muestras paramagnéticas. Esto sucede debido a un cambio en las poblaciones de Boltzmann de los subniveles magnéticos, que dependen del grado de separación de las energías de los subniveles inducida por el campo y de la temperatura de la muestra. La disminución de la temperatura y el aumento del campo magnético aumentan la intensidad del término C_0 hasta alcanzar el límite de saturación. El espectro del término C_0 se puede obtener experimentalmente a partir de datos sin procesar de MCD, restando los espectros de MCD medidos en el mismo campo

magnético aplicado a diferentes temperaturas. Por su parte, los espectros de A_1 y B_0 se pueden distinguir por su forma.

Condiciones de trabajo

Para la obtención de los espectros MCD se ha utilizado un espectrofotómetro de dicroísmo circular modelo J-815 de la casa JASCO que permite el registro de espectros en el rango UV-Vis desde 190 nm hasta 1100 nm. Junto a este instrumento, se ha utilizado un imán PM-491, también de la casa Jasco, que proporciona un campo magnético continuo de 1.6 Teslas a temperatura ambiente.

Las muestras se disolvieron en DCM de calidad espectroscópica.

E. Química computacional

E.I. Fundamentos

La separación de Born-Oppenheimer de los movimientos electrónicos y nucleares es una piedra angular en química computacional.^[9,10,12,45] Una vez resuelta la ecuación de Schrödinger para un gran número de geometrías nucleares (y posiblemente también para varios estados electrónicos), se conoce la superficie de energía potencial (PES). El movimiento de los núcleos sobre la PES puede entonces resolverse de forma clásica (Newton) o por métodos cuánticos (Schrödinger).

Cabe destacar que los núcleos son lo suficientemente pesados como para que los efectos cuánticos sean casi insignificantes, se comportan en una buena aproximación como partículas clásicas. De hecho, si los núcleos mostraran importantes aspectos cuánticos, el concepto de estructura molecular (es decir, diferentes configuraciones y conformaciones) no tendría ningún significado, ya que los núcleos simplemente atravesarían barreras hasta el mínimo global. El **dimetiléter**, por ejemplo, se transformaría espontáneamente en **etanol**. Además, no sería posible hablar de geometría molecular, ya que el principio de incertidumbre de Heisenberg no permitiría una medida de las posiciones nucleares con una precisión menor que la dimensión molecular.^[12,45]

Los métodos destinados a resolver la ecuación electrónica de Schrödinger se

denominan en términos generales: “cálculos de estructuras electrónicas”. Una determinación precisa de la función de onda electrónica es muy exigente. Construir una PES completa para moléculas que contienen más de tres o cuatro átomos es prácticamente imposible. Por lo tanto, es imposible construir PES globales para todas las moléculas excepto para las más pequeñas. Sin embargo, al restringir los cálculos a la parte “químicamente interesante” de la PES, es posible obtener información útil. Las partes interesantes de una PES suelen ser disposiciones nucleares que tienen baja energía. Por ejemplo, los movimientos nucleares cercanos a un mínimo en la PES, que corresponde a una molécula estable, son vibraciones moleculares. Las reacciones químicas corresponden a movimientos más grandes, y pueden, en la aproximación más simple, describirse localizando el camino de menor energía que va desde un mínimo en el PES a otro.

Estas consideraciones conducen a la siguiente definición:

“La química es conocer la energía en función de las coordenadas nucleares”.

La gran mayoría de lo que comúnmente se conoce como propiedades moleculares también pueden ser definidas como:

“Las propiedades son saber cómo cambia la energía al agregar una perturbación”.

Esta última sería un buen resumen de lo que es la espectroscopía, pues esta

consiste en estudiar una serie de propiedades moleculares dependientes de la perturbación provocada por radiación electromagnética.^[10]

E.II. Aproximación de Born-Oppenheimer

En el Capítulo I de esta Tesis Doctoral ya introdujimos la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Y explicamos que la resolución de esta ecuación nos aporta la energía del sistema.^[9,12] El operador de energía, también llamado hamiltoniano, tiene la expresión general:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

Es decir, se puede escribir el operador hamiltoniano como una combinación lineal de otros dos operadores: energía cinética (\hat{T}) y potencial (\hat{V}). Para una molécula, el operador hamiltoniano toma la forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

Donde \hat{T}_e es el operador de energía cinética electrónica, \hat{T}_N es el operador de energía cinética de los núcleos, \hat{V}_{eN} es el operador de energía potencial de interacción electrostática entre cada electrón y núcleo (término de atracción), \hat{V}_{ee} es el operador de energía potencial de interacción electrostática entre electrones (término de repulsión) y \hat{V}_{NN} es el operador de energía potencial electrostática entre núcleos (repulsión).

La resolución de la energía (haciendo uso de la ecuación de Schrödinger y del hamiltoniano molecular) en función de la posición de los núcleos, aporta la PES. Pero, como ya explicamos, la obtención de una PES exacta para un sistema más grande que una molécula de **peróxido de hidrógeno** (cuatro átomos) es imposible. De hecho, el único sistema molecular que se puede resolver de forma exacta es el catión dihidrógeno (H_2^+), al tratarse de un sistema monoeléctrico y con sólo dos núcleos (lo que simplifica bastante el hamiltoniano molecular).^[9,12]

Para sistemas complejos se recurre a la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta consiste en considerar que los núcleos son más lentos que los electrones y, por tanto, podemos despreciar la energía cinética de los núcleos y tomar la energía potencial entre núcleos como una constante. De este modo:

$$\hat{H} \approx \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} = \hat{H}_e$$

Esto es el hamiltoniano electrónico, pues solo considera las aportaciones a la energía dependientes de los electrones.

A pesar de esta aproximación, la resolución de la ecuación de Schrödinger y la construcción de la PES para sistemas de gran tamaño sigue siendo un desafío. En este punto, se recurre a los métodos computacionales, que se pueden clasificar en dos grupos:^[45]

- Métodos *ab initio*. Del latín “desde el principio”, estos métodos sólo consideran como punto de partida las

constantes físicas fundamentales, por lo que deben resolver sus ecuaciones desde cero.

- Métodos semiempíricos. Estos métodos reemplazan algunas integrales del hamiltoniano por valores obtenidos experimentalmente.

En esta Tesis Doctoral vamos a utilizar de forma extendida un subconjunto de estos métodos computacionales *ab initio*: los métodos DFT.

E.III. Métodos DFT

Las bases para la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, de sus siglas en inglés), establecidas por Hohenberg y Kohn,^[46] son la prueba de que la energía del estado fundamental electrónico se encuentra completamente determinada por la densidad electrónica ρ . Es decir, existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de un sistema y su energía. En esta reflexión, E.B. Wilson, quien sentó las bases sobre la relación entre densidad y energía, decía que:^[47]

- La integral de la densidad define el número de electrones.
- Los picos de densidad definen la posición de los núcleos.
- La altura de los picos define las cargas nucleares correspondientes.

Para entender lo trascendental que era esta teoría, podemos hacer una comparación con la aproximación de la

función de onda. Una función de onda que describe un sistema con N electrones tiene $4N$ variables, tres espaciales y una de spin para cada electrón. Por su parte, la densidad electrónica es el cuadrado de las funciones de onda, integradas sobre $N-1$ coordenadas electrónicas, y cada densidad de spin solo depende de tres coordenadas espaciales, **independientes del número de electrones**. Es decir, mientras que la complejidad de la función de onda crece exponencialmente con el número de electrones, la densidad electrónica siempre tiene el mismo número de variables, independientemente del tamaño del sistema.^[48]

Orbitales Kohn-Sham

La introducción de los orbitales, tal y como sugirieron Kohn y Sham (KS) resultó fundamental para implementar computacionalmente los métodos DFT.^[49] El punto débil del modelo de los orbitales libres es la representación de la energía cinética. La idea del formalismo KS es separar el funcional de energía cinética en dos partes: una que puede ser calculada de forma exacta y un pequeño término de corrección.

La clave de la teoría Kohn-Sham es calcular la energía cinética suponiendo que los electrones no interactúan entre sí. Esto, por supuesto, no es así, pero esta aproximación aporta cerca de un 99% de la energía cinética total.^[45] El resto de la energía cinética se agrega en un término de correlación-intercambio, que da cuenta de las interacciones electrónicas.

Huecos de correlación e intercambio

Los electrones se repelen entre sí, y la energía asociada a esta repulsión está descrita clásicamente por la ecuación de Coulomb. Pero, en mecánica cuántica, los electrones tienen spin $1/2$. El principio de Pauli establece que dos fermiones no pueden ocupar la misma posición espacial, o equivalentemente: la función de onda total tiene que ser antisimétrica respecto al intercambio de dos partículas.^[12] Esto lleva a la [energía de intercambio](#), que podemos considerar como una corrección cuántica de la energía de Coulomb, y además incluye la auto-repulsión electrónica.

Adicionalmente, hay un efecto dinámico donde los electrones tienden a evitarse entre sí mucho más de lo previsto por el término de intercambio. Esta es la [energía de correlación](#), que se calcula por métodos de mecánica de ondas.^[45]

Estas descripciones cualitativas pueden ponerse en términos cuantitativos mediante [huecos](#) de probabilidad. En la Figura III.13 representamos los huecos de correlación e intercambio en la molécula de hidrógeno (límite de disociación) para un electrón que se encuentra cerca del núcleo A.^[50]

El hueco de intercambio h_x da cuenta del principio de Pauli, por eso el electrón puede estar en ambos núcleos. El hueco de correlación h_c da cuenta de la repulsión entre electrones, por eso el electrón sólo puede aparecer en el núcleo A.

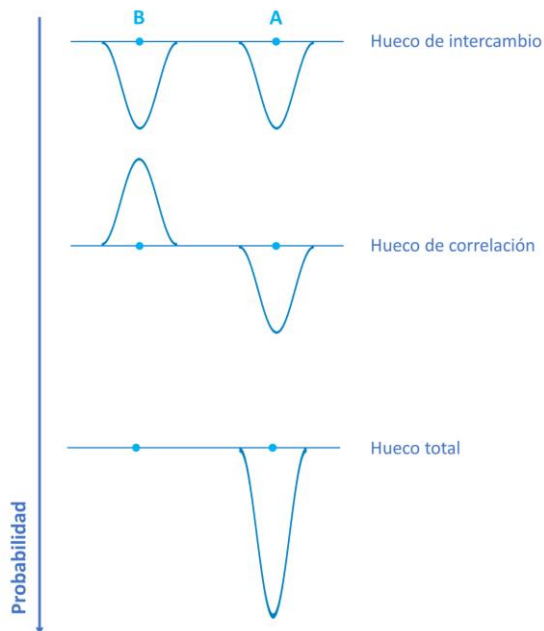


Figura III.13. Huecos de correlación e intercambio para la molécula de hidrógeno en el límite de disociación. El electrón de referencia se encuentra cerca del núcleo A y el eje vertical representa la probabilidad.

Finalmente, el hueco total h_{xc} , resultado de la suma:

$$h_{xc} = h_x + h_c$$

Nos indica que, en el límite de disociación, el electrón A se encuentra en el núcleo A.

Funcionales DFT

El primer problema con los métodos DFT es que, si bien es sabido que densidad y energía están relacionadas, es preciso encontrar un funcional que las conecte. Por este motivo, el objetivo de los métodos DFT es diseñar funcionales que conecten densidad electrónica y energía.

A lo largo de los años se diseñaron multitud de funcionales DFT, que llevan a

Tabla III.1. Clasificación de Perdew de los funcionales de correlación-intercambio, basándose en la clasificación escalera de Jacob.

Nivel	Nombre	Variables	Ejemplos	
			Pocos parámetros (≤ 12)	Muchos parámetros (≥ 12)
1	Densidad Local	ρ	LDA, LSDA, X_α	
2	GGA	$\rho, \nabla\rho$	PW91, PBE, BLYP, OLYP, HCTH, KT3	SOGGA11, N12
3	Meta-GGA	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o τ	BR, B95, PKZB, TPSS, τ -HCTH, B97M-V	VSXC, M11L, MN12L
4	GGA-Híbrido	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o τ Intercambio HF	BHLYP, B3LYP, B3PW91, O3LYP, PBE0, TPSSH, τ -HCTH-hyb, HSE, CAM-B3LYP, wB97X-V	B97-3, SOGGA11X, M11, N12SX, MN12SX, wB97X, wB97XD
5	Doble-Híbrido	$\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ o τ Intercambio HF Orbitales virtuales	B2PLYP, PBE0-DH	

cabo aproximaciones diferentes. Siguiendo la clasificación escalera de Jacob, tenemos cinco niveles (Tabla III.1):^[45]

1. Aproximación de la Densidad Local (LDA). En esta aproximación se asume que la densidad puede ser tratada localmente como un gas de electrones uniforme, o dicho de otro modo, la densidad es una función que varía poco.

2. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA). Estos métodos incluyen la primera derivada de la densidad como una variable.

3. Métodos Meta-GGA. El paso lógico después de los métodos GGA es considerar la segunda derivada de la densidad, con la Laplaciana ($\nabla^2\rho$) siendo el término de segundo orden. De forma

alternativa, se puede hacer el funcional dependiente de la densidad de energía cinética orbital τ .

4. Métodos híbridos o Hyper-GGA. La energía calculada usando la fórmula Hartree-Fock (HF) y los orbitales KS es el intercambio exacto o intercambio HF. Los métodos que incluyen este intercambio HF se denominan comúnmente como métodos híbridos.

El método híbrido arquetípico es sin duda B3LYP.^[51] Este método consta de intercambio B88 y HF, con funcional de correlación LYP.

5. Métodos doblemente híbridos. Estos métodos requieren de la información completa de los orbitales KS, incluyendo los orbitales virtuales además de los ocupados.

TD-DFT

La teoría del funcional de la densidad puede incluir potenciales eléctricos externos dependientes del tiempo.^[52] Esto permite la descripción de estados excitados.

Todos los métodos TD-DFT asumen que la densidad es una función que varía muy poco en el tiempo. Además, siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn, asumen que la excitación depende exclusivamente de la densidad electrónica del estado de partida, comúnmente el estado fundamental.

El formalismo TD-DFT permite el cálculo de las energías de excitación y, mediante la adición de estas a la energía del estado fundamental, conduce a la construcción de superficies de energía de estados excitados. Combinar derivadas de la superficie de energía del estado fundamental con derivadas de las energías de excitación permite el cálculo de los gradientes nucleares de la superficie del estado excitado, y con esto la optimización de la geometría y simulaciones dinámicas en estados excitados.

III.IV. Conjuntos y funciones de base

Una de las aproximaciones inherentes en todos los métodos *ab initio* es la introducción de conjuntos de base.^[53] Un conjunto de base completo aportaría una solución exacta en, por ejemplo, orbitales moleculares, pero esto es imposible pues

se requeriría de un número infinito de funciones.

Por este motivo, la elección de un conjunto de base suficientemente bueno es fundamental en la realización de un cálculo *ab initio*. Cuanto más grande es un conjunto de base, mejor es la aproximación. Pero esto a su vez incrementa el coste (tiempo y recursos) de cálculo. Y por este motivo se suele buscar un compromiso entre tamaño y coste.^[53] Es importante describir entre dos términos de nombre similar antes de continuar:

- Una función de base es un tipo específico de función matemática.
- Un conjunto de base es una colección de funciones de base que contienen parámetros específicos.

Algunos de los conjuntos de base más utilizados actualmente fueron diseñados por Pople y colaboradores. Los más comunes son:

- 3-21G. El nombre se refiere al hecho de que incluye tres funciones de base para cada orbital atómico (s, p), y dos funciones de base para orbitales adicionales d (si están presentes). La G al final significa que estamos utilizando funciones gaussianas (otra opción sería utilizar funciones de Slater, STO).^[54]
- 6-31G. El nombre implica que se utilizan seis funciones de base para cada orbital atómico (s, p) y tres funciones de base para orbitales d (si están presentes).^[55]

Entre estos dos conjuntos de base ya podemos marcar algunas diferencias. El conjunto 3-21G es más pequeño que 6-31G, así que su coste es menor, pero su precisión empeora.

Funciones de difusión y polarización

A cada uno de estos conjuntos de bases se le pueden agregar funciones difusas y/o de polarización.^[56,57] Estas funciones ayudan a mejorar la precisión del cálculo, pero también implican un aumento del coste computacional.

Las **funciones difusas**^[56] son funciones s y p (únicamente) y , en consecuencia, van antes de G . Se denotan por $+o++$, con el primer $+$ indicando un conjunto de funciones difusas s y p en átomos distintos al hidrógeno y el segundo $+$ indicando que también se añade una función difusa s al hidrógeno.

Algunas de las aplicaciones de las funciones difusas son:

- Tratamiento de las cargas nucleares
- Mejorar de la descripción de la correlación electrónica
- Descripción de orbitales atómicos
- Mejora de la descripción de propiedades moleculares

Las **funciones de polarización**^[57] se indican después de G . Estas añaden funciones hidrogenoides (d) a elementos de la segunda fila de la tabla periódica y funciones (p) a átomos de hidrógeno. Disponemos de dos nomenclaturas:

a) Podemos utilizar las funciones hidrogenoides (d) y (d, p), recordemos que van después de G .

b) O podemos utilizar $*$ y $**$. El primer $*$ indica que estamos usando funciones (d) y el segundo $*$ indica que estamos usando (d, p).

Aumentar el número de funciones de polarización aumenta el número de orbitales que el método utiliza para calcular las distintas propiedades. Haciendo uso de estas funciones nos permite:

- Mejorar la descripción de los enlaces químicos
- Capturar la polarización electrónica
- Mejorar la descripción de la distribución de carga electrónica
- Mejorar la descripción de propiedades moleculares

III.V. Métodos de cálculo utilizados

Durante la realización de esta Tesis Doctoral se han utilizado métodos DFT para:

- Optimizar geometrías
- Calcular energías en estados capa abierta y capa cerrada
- Aproximar energías de excitación verticales (TD-DFT)
- Obtener espectros vibracionales simulados (y con ellos asignar modos normales a las bandas características)
- Obtener las funciones para los orbitales moleculares

Los funcionales utilizados han sido BLYP (método GGA) para las moléculas del Capítulo IV.I; y B3LYP (método doble híbrido) para el resto de las moléculas.

Los conjuntos de base utilizados han sido 3-21G(d) para las moléculas del Capítulo IV.I; y 6-31G(d,p) para el resto de las moléculas.

El software utilizado para lanzar los cálculos químico-cuánticos ha sido *Gaussian16*,^[58] implementado en el supercomputador *Picasso* de la Universidad de Málaga. Para la visualización y tratamiento de los resultados, se ha utilizado el software *GaussView 5.0.8*.

Otros paquetes de software utilizados para el tratamiento de los datos obtenidos mediante cálculos teóricos fueron *GaussSum 3.0*^[59] y *Multiwfn 3.7*.^[60]

REFERENCIAS

- [1] Park, D. *The Fire within the Eye: A Historical Essay on the Nature and Meaning of Light*; Princeton University Press, 1997.
- [2] Baroni, C. *Leonardo Da Vinci*; Reynal and Company: New York, 1956.
- [3] Newton, I. *Opticks; Or, a Treatise of the Reflections, Inflections and Colours of Light*; Wentworth Press, 2016.
- [4] Huygens, C. *Traité de La Lumière*; Dunod, 1993.
- [5] Wolf, E. The Influence of Young's Interference Experiment on the Development of Statistical Optics. *Prog. Opt.* **2007**, 50 (7), 251–273.
- [6] Herschel, W. Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun. *Philos. Trans. R. Soc.* **1800**, 90, 284–292.
- [7] Huray, P. G. *Maxwell's Equations*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2010.
- [8] Klein, M. J. Max Planck and Beginnings of The Quantum Theory. *Arch. Hist. Exact Sci.* **1962**, 1, 459–479.
- [9] Atkins, P.; Paula, J. de; James Keeler. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2018.
- [10] Requena, A.; Zúñiga, J. *Espectroscopía*, 1st ed.; Pearson Prentice Hall: Madrid, 2004.
- [11] Tipler, P. A.; Mosca, G. *Física Para La Ciencia y La Tecnología. Mecánica, Oscilaciones y Ondas, Termodinámica*, 6th ed.; Reverté, 2010.
- [12] Levine, I. N. *Química Cuántica*; AC: Madrid, 1977.
- [13] Lanzani, G. *The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- [14] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed.; Wiley, 1990.
- [15] Tsukerblat, B. S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. A Simple Guide to Advanced Usage*, 1st ed.; Academic Press: London, 1994.
- [16] Bishop, D. M. *Group Theory and Chemistry*, 1st ed.; Clarendon Press: Oxford, 1973.
- [17] Cederbaum, L. S.; Köppel, H.; Domcke, W. Multimode Vibronic Coupling Effects in Molecules. *Int. J. Quantum Chem.* **1981**, 20 (15 S), 251–267.
- [18] Forrest, S. R. *Organic Electronics*; Oxford University Press, 2020.
- [19] Liberles, A. *Introduction to Molecular-Orbital Theory*; Holt, Rinehart and Winston, Inc: New York, 1966.
- [20] Beer, M.; Longuet-Higgins, H. C. Anomalous Light Emission of Azulene. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23 (8), 1390–1391.
- [21] Fletcher, A. N. Quinine Sulfate As a Fluorescence Quantum Yield Standard. *Photochem. Photobiol.* **1969**, 9 (5), 439–444.

- [22] Mason, S. F. Molecular Electronic Absorption Spectra. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1961**, *15*, 287–371.
- [23] Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. Effective Conjugation Length and UV/Vis Spectra of Oligomers. *Acta Polym.* **1997**, *48* (9), 379–384.
- [24] Meier, H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor-Acceptor Substitution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (17), 2482–2506.
- [25] Gao, Y.; Hou, Y.; Gordillo Gámez, F.; Ferguson, M. J.; Casado, J.; Tykwinski, R. R. The Loss of Endgroup Effects in Long Pyridyl-Endcapped Oligoynes on the Way to Carbyne. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 1143–1149.
- [26] R. S. Krishnan; R. K. Shankar. Raman Effect: History of the Discovery. *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *10*, 1–8.
- [27] Skoog, D. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 7th ed.; Cengage Learning, 2018.
- [28] Tuñón, I.; Silla, E. *Química Molecular Estadística*, 1st ed.; Síntesis: Madrid, 2008.
- [29] Wendinger, D.; Tykwinski, R. R. Odd [n]Cumulenes (n = 3, 5, 7, 9): Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (6), 1468–1479.
- [30] Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. Vibrational Raman Spectroscopy of Polyconjugated Organic Oligomers and Polymers. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24* (8), 485–494.
- [31] Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Zerbi, G. Raman Spectroscopy of Polyconjugated Molecules and Materials: Confinement Effect in One and Two Dimensions. *Philos. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362* (1824), 2425–2459.
- [32] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.
- [33] Proctor, J. E.; Gregoryanz, E.; Novoselov, K. S.; Lotya, M.; Coleman, J. N.; Halsall, M. P. High-Pressure Raman Spectroscopy of Graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80* (7), 1–4.
- [34] Aycock, D. F. Solvent Applications of 2-Methyltetrahydrofuran in Organometallic and Biphasic Reactions. *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11* (1), 156–159.
- [35] Kaim, W.; Fiedler, J. Spectroelectrochemistry: The Best of Two Worlds. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3373–3382.
- [36] Patil, A. O.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Optical Properties of Conducting Polymers. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (1), 183–200.
- [37] Stalrnach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H. Monodisperse Dialkoxy-Substituted Oligo(Phenyleneethynylene). *Liebigs Ann.* **1996**, *1996* (9), 1449–1456.
- [38] Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, 1st ed.; Wiley-VCH, 1998.

- [39] Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (2), 173–191.
- [40] Bredas, J. L.; Street, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18* (10), 309–315.
- [41] Zhang, L.; Jia, Z.; Huang, L.; O'Brien, S.; Yu, Z. Low-Temperature Raman Spectroscopy of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Layer Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (36), 13893–13900.
- [42] Buckingham, A. D.; Stephens, P. J. Magnetic Optical Activity. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1966**, *17*, 399–432.
- [43] Caldwell, D.; Thorne, J. M.; Eyring, H. Magnetic Circular Dichroism. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1971**, *22*, 259–278.
- [44] Mack, J.; Asano, Y.; Kobayashi, N.; Stillman, M. Application of MCD Spectroscopy and TD-DFT to a Highly Non-Planar Porphyrinoid Ring System. New Insights on Red-Shifted Porphyrinoid Spectral Bands. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (50), 17697–17711.
- [45] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2017.
- [46] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1964**, *136* (3B), B864.
- [47] Löwdin, P. O. Twenty-Five Years of Sanibel Symposia: A Brief Historic and Scientific Survey. 1986, pp 19–37.
- [48] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, 1989.
- [49] Bartolotti, L. J.; Flurchick, K. An Introduction to Density Functional Theory. In *Reviews in Computational Chemistry*; Wiley-VCH, 1996; pp 187–216.
- [50] Baerends, E. J. Exact Exchange-Correlation Treatment of Dissociated H_2 in Density Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (13), 13–16.
- [51] Becke, A. D. Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- [52] Ullrich, C. A. *Time-Dependent Density-Functional Theory*, 1st ed.; Oxford University Press, 2012.
- [53] David Feller; Davidson, E. R. Basis Sets for Ab Initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions. In *Reviews in Computational Chemistry*; 1990; pp 1–43.
- [54] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (3), 939–947.
- [55] Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of

- Slater-Type Atomic Orbitals. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51* (6), 2657–2664.
- [56] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (7), 3265–3269.
- [57] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods 23. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (7), 3654–3665.
- [58] Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [59] N.M. O'Boyle, A.L. Tenderholt and K.M. Langner. *J. Comp. Chem.* **2008**, *29*, 839-845.
- [60] Tian Lu, Feiwu Chen, *J. Comput. Chem.*, *33*, 580-592 (2012).



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

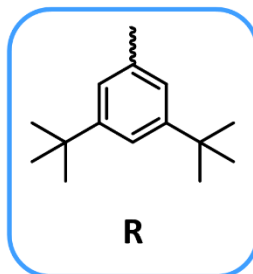
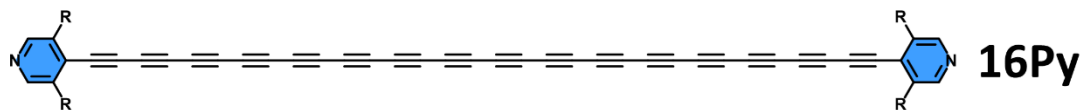
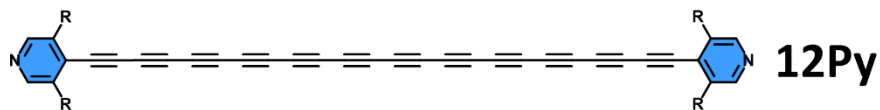
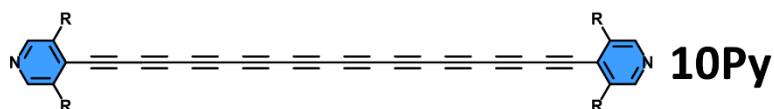
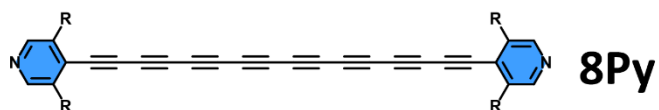
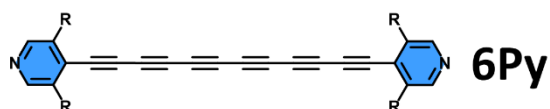
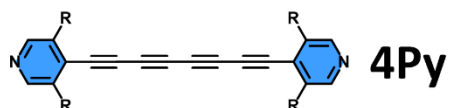
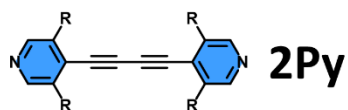




SECCIÓN A. SISTEMAS UNIDIMENSIONALES

Capítulo 1. Oligoinos nPy

1.1. Especies Neutras de los Oligoinos	105-128
A. Estructura Electrónica.....	105-118
B. Estructura Molecular.....	119-128
1.2. Sumario y Conclusiones	129-130
Bibliografía	131-132



Esquema IV.1.1. Estructuras químicas de los oliginos nPy.

1.1. ESPECIES NEUTRAS DE LOS OLIGOINOS

A. Estructura electrónica

A. I. Propiedades Ópticas

En la Figura IV.1.1 se recogen los espectros electrónicos de la serie de oligoinos **nPy** estudiada en este capítulo a temperatura ambiente en 2Me-THF. La absorción de esta serie de moléculas abarca la zona del visible desde los 300 nm hasta los 600 nm. A medida que se añaden subunidades de acetileno al esqueleto

electrónico unidimensional, las bandas de absorción se desplazan hacia el rojo.

La longitud de onda de absorción máxima (λ_{\max}) evoluciona desde 338 nm para el oligoino más corto (**2Py**) hasta 445 nm para el oligoino más largo (**16Py**) (Figura IV.1.1). Este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda se observa también para otras series de oligoinos con distintos grupos terminales.^[1,2] Para los oligoinos con $4 \leq n \leq 12$ se observa una

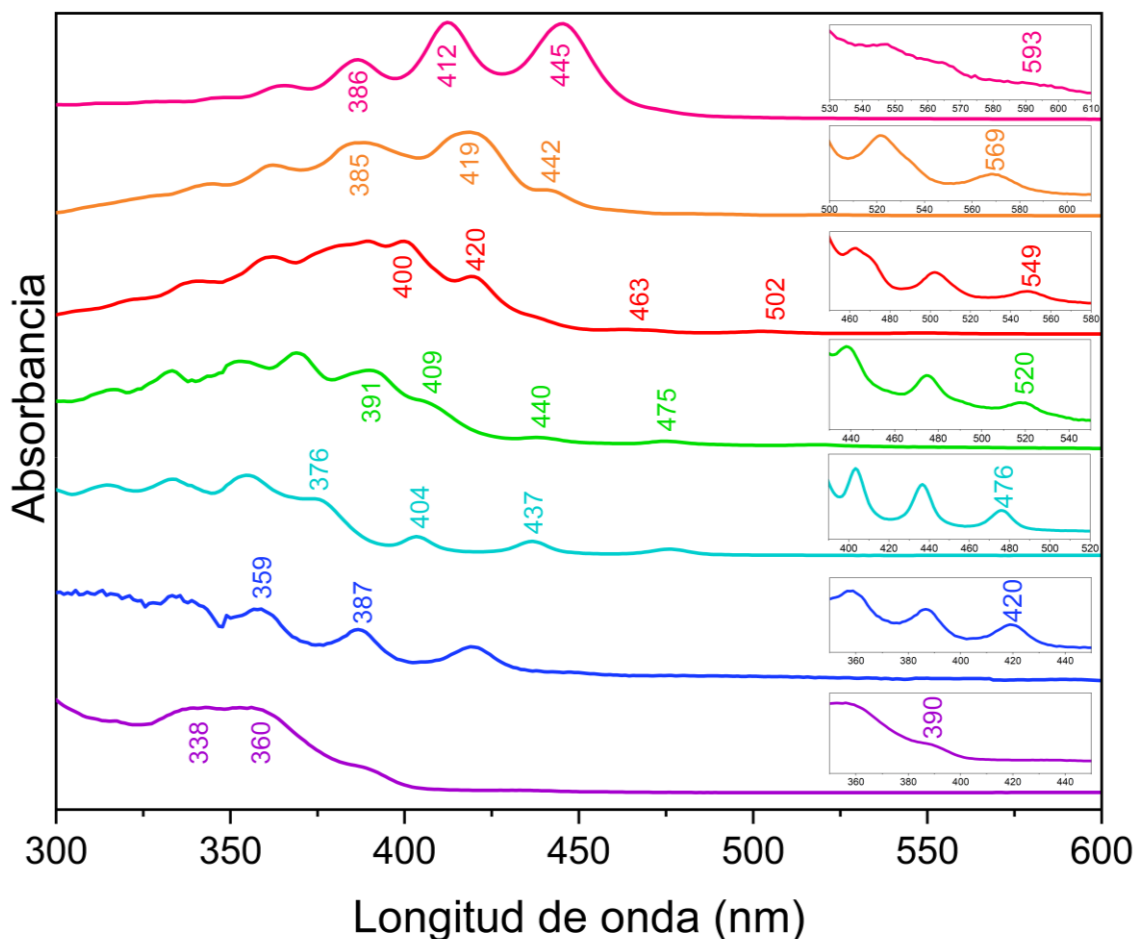


Figura IV.1.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de los oligoinos **nPy** en 2Me-THF a temperatura ambiente. De abajo a arriba, $n=2, 4, 6, 8, 10, 12$ y 16 .

estructura vibrónica bien definida y de baja intensidad (λ_{deb}) a mayores longitudes de onda de la λ_{max} , y esta estructura se vuelve más difusa hasta desaparecer para los oligoinos de cadena más larga (siendo casi imperceptible para el **16Py**).

La aparición de estas componentes vibrónicas de baja intensidad λ_{deb} para los oligoinos más cortos puede asociarse a la mayor influencia que tendrían los grupos terminales para estas moléculas. Cuando el oligoino es corto, los grupos terminales

juegan un papel fundamental en la simetría total de la molécula (esta simetría puede asignarse como C_{2v} para los oligoinos cortos). A medida que la cadena se hace más grande, esta influencia disminuye y el oligoino pasa a tener una simetría más similar a un sistema poliatómico unidimensional modelo, el teorizado **carbino**^[3-7] (simetría $D_{\infty h}$).

Está bien establecido que λ_{max} muestra un cambio constante hacia una energía más baja en función de la longitud del oligoino.^[2]

Tabla IV.1.1. Datos de espectroscopía electrónica para los oligoinos nPy.

nPy	λ_{max}			λ_{deb}		
	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas
2Py	338	322	H-1->L+3 (50%) HOMO->L+3 (31%)	390	408	H-6->LUMO (27%) H-2->LUMO (62%)
4Py	359	355	H-11->LUMO (15%) H-11->L+1 (10%) H-10->L+1 (10%) H-2->L+2 (16%)	420	423	H-10->LUMO (48%) H-9->L+1 (15%) H-8->L+1 (15%)
6Py	376	399	H-12->L+1 (33%) H-1->L+1 (17%) HOMO->L+3 (10%)	476	509	H-11->LUMO (12%) H-9->L+1 (15%) H-5->L+1 (45%) H-1->L+1 (11%)
8Py	391	466	H-2->L+2 (82%)	520	557	H-11->LUMO (18%) H-8->L+1 (61%) H-1->L+1 (11%)
10Py	400	646	H-9->LUMO (33%) H-8->LUMO (13%) H-1->L+1 (13%)	549	897	H-1->LUMO (39%) H-1->L+1 (38%) HOMO->LUMO (20%)
12Py	419	694	H-6->LUMO (58%) H-5->LUMO (16%)	569		
16Py	445	728	H-12->LUMO (48%) H-8->L+1 (29%) H-1->L+1 (11%)	593		

^aMedidos en 2Me-THF. ^bCálculos al nivel BLYP/3-21G(d).

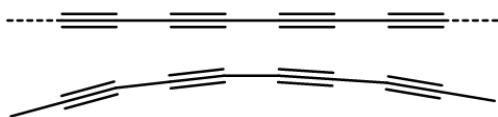


Figura IV.1.2. Estructuras modelo para el oligoino con simetría $D_{\infty h}$ (arriba) y con simetría C_{2v} (abajo).

Se ha asignado λ_{\max} a la excitación HOMO \rightarrow LUMO de oligoinos, pero esta asignación de λ_{\max} a través del análisis ultravioleta-visible se ha cuestionado recientemente, en base a la simetría molecular.^[1,8-10] Estos estudios previos predicen que la transición HOMO \rightarrow LUMO de baja energía involucrada en la excitación al primer estado excitado singlete de un oligoino ($S_0\rightarrow S_1$) está prohibida por el mecanismo del dipolo eléctrico.^[11] Por el contrario, a una longitud de onda más corta, se espera una excitación permitida ($\lambda_{\text{débil}}$), que no se corresponde con la transición $S_0\rightarrow S_1$, y los cálculos teóricos para oligoinos muestran que la absorbancia de las bandas $\lambda_{\text{débil}}$ debería disminuir a medida que la longitud molecular aumenta.^[9,10] Finalmente, los espectros de oligoinos están dominados por absorciones fuertes, de longitud de onda más corta, permitidas por dipolo eléctrico (λ_{\max}). En el caso de ser derivados más cortos, la pseudo simetría (Figura IV.1.2) se reduce a través de la presencia de grupos terminales que dan absorciones $\lambda_{\text{débil}}$ más intensas. Por otro lado, la absorbancia de la señal $\lambda_{\text{débil}}$ disminuye drásticamente en función de la longitud a medida que la influencia de los grupos terminales disminuye y los oligoinos

tienden hacia la simetría $D_{\infty h}$ esperada de poliiinos y **carbino**. Cabe destacar que las absorciones $\lambda_{\text{débil}}$ no se observan experimentalmente para **24Py**,^[12] lo que confirma que las propiedades de los oligoinos tienden hacia la de los poliiinos.

Para poder hacer una asignación aceptable, se recurrió al método teórico BLYP/3-21G(d) para todas las moléculas. Las transiciones TD-DFT calculadas se encuentran recopiladas en la Tabla IV.1.1 para la serie de oligoinos **nPy**. Los resultados teóricos se ajustan bien para los oligoinos cortos, pero difieren bastante a partir de **8Py**. La tendencia observada, al menos, sí se ajusta a los datos experimentales, y es que, a medida que aumenta la longitud de la cadena, tanto λ_{\max} como λ_{deb} se desplazan hacia menor energía. Cabe destacar además que los resultados del cálculo TD-DFT son dependientes del tamaño de la molécula en estudio. Cuanto más grande es la molécula, mayor es el desvío en la descripción de las transiciones verticales,^[16] y la molécula **16Py** tiene 188 átomos en su estructura.

Espectroscopía de absorción electrónica con temperatura variable

Cuando registramos los espectros de absorción electrónica a baja temperatura, en este caso la temperatura del nitrógeno líquido, que en condiciones normales son 80 K, (Figura IV.1.3) para los oligoinos **nPy**, observamos en todos los casos una intensificación de la señal y un

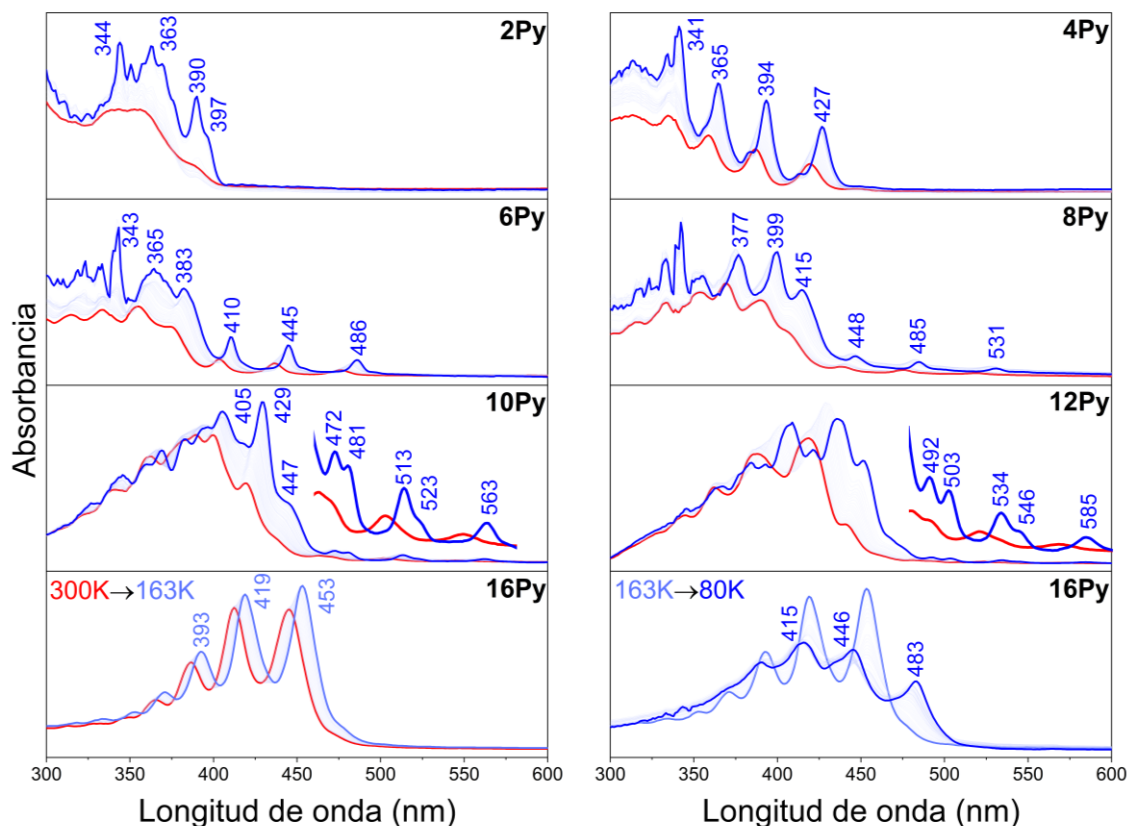


Figura IV.1.3. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de los oligoinos $n\text{Py}$ en 2Me-THF a temperatura ambiente (rojo) y baja temperatura (azul). Para 16Py se representan dos cuadros con distintos rangos de temperaturas.

desplazamiento al rojo. Para los oligoinos con $4 \leq n \leq 12$ observamos la intensificación de las bandas $\lambda_{\text{débil}}$, tal y como ya se ha descrito, pero cabe destacar que para los oligoinos 10Py y 12Py estas bandas se resuelven en dos componentes (Figura IV.1.3, paneles adjuntos), lo que no ocurre para los oligoinos más cortos. Estas bandas presentan una progresión vibrónica similar, de unos 380 cm^{-1} (medido a partir de la diferencia, en unidades de energía, entre dos componentes en una misma banda) y podrían asignarse al pandeo de las estructuras más largas, ya que para éstas el movimiento estaría más permitido por

la distancia existente entre los voluminosos grupos terminales.

Para 16Py , por su parte, al realizar los experimentos de temperatura variable, pudimos observar un cambio de comportamiento al llegar a una temperatura determinada (163K en el caso de la disolución de 2Me-THF). Las bandas dejan de desplazarse al rojo, se desplazan al azul y, lo más llamativo a simple vista, es que emerge una nueva banda ancha a 483 nm, describiendo un punto isobéptico muy claro sobre 470 nm. Debido a la extensión requerida para dar una respuesta aceptable al fenómeno que

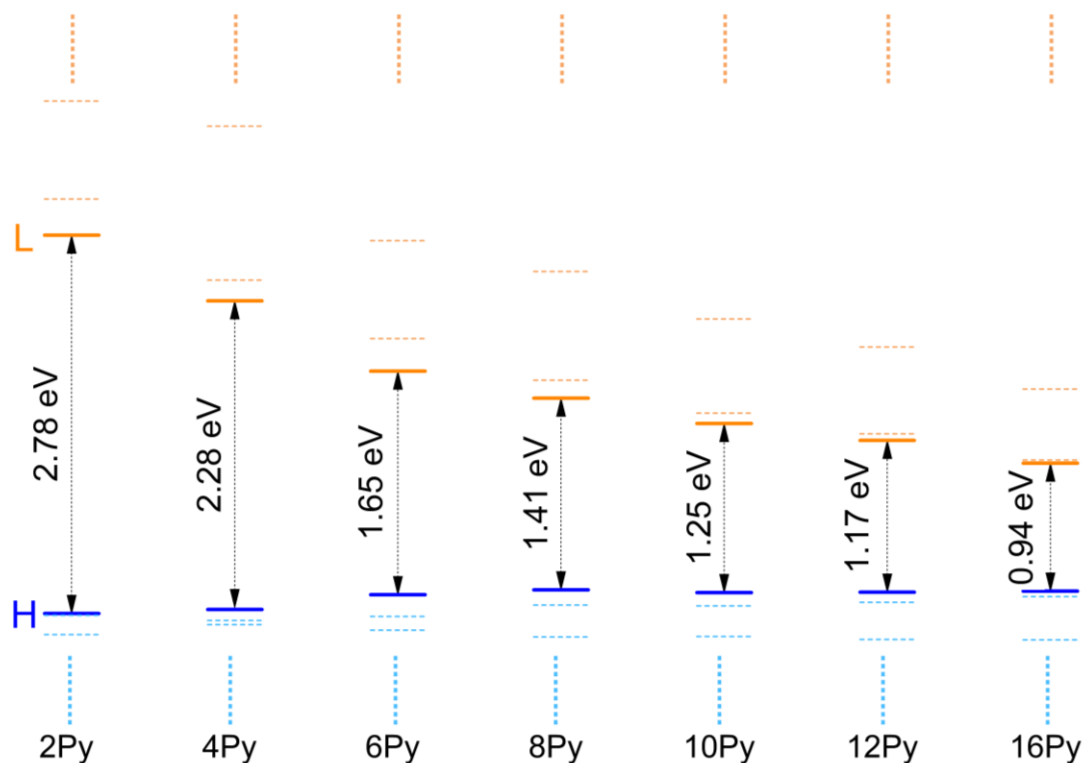


Figura IV.1.5. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los oligoinos **nPy**. El nivel de cálculo es BLYP/3-21G(d) para todas las moléculas. El HOMO se representa con línea azul y el LUMO con línea naranja.

evolución de este sería decreciente con el número de triples enlaces (Figura IV.1.1).

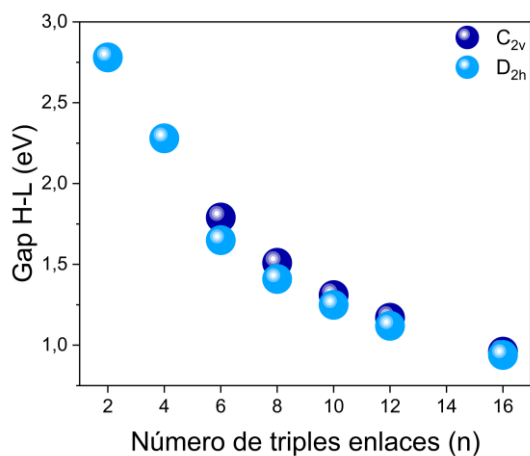


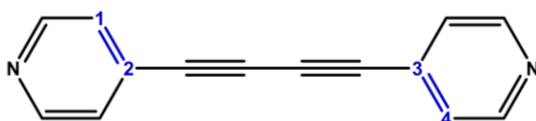
Figura IV.1.6. Evolución del gap óptico HOMO→LUMO frente al tamaño de la cadena oligoínica. Se recogen los datos tanto para la geometría C_{2v} como D_{2h} , con un nivel de cálculo BLYP/3-21G(d) en todos los casos.

También se puede apreciar una estabilización progresiva del LUMO con respecto al HOMO en toda la serie. Esta estabilización del LUMO está asociada con la pérdida de relevancia de los grupos terminales en la estructura electrónica a medida que aumenta el número de triples enlaces.^[12] Los grupos piridina son donantes de electrones por efecto inductivo a través del carbono en posición *-para* con respecto al nitrógeno. Como se pierde este carácter dador de electrones, el LUMO se estabiliza.^[14]

A partir del oligoino **10Py** se puede comprobar que tanto el HOMO como el LUMO se encuentran doblemente degenerados. Esto es una consecuencia

Tabla IV.1.3. Ángulos diedro para los oligoinos nPy.

	Sin TercBut (°) ^a	Con TercBut (°) ^b	DRX (°) ^c
2Py	0.0003	66.3854	5.20
4Py	0.0042	70.1424	7.40
6Py	0.0000	5.8357	25.56(P-1) 25.73(P2 _i /c)
8Py	0.0000	0.0049	0.00
10Py	0.0017	8.4709	-
12Py	0.0000	19.3988	-
16Py	0.0162	0.0004	-



^aCálculos a nivel B3LYP/6-31G(d,p). ^bCálculos a nivel BLYP/3-21G(d). Los ángulos diedro se han medido tomando los cuatro átomos que se representan en la estructura adjunta, numerados en azul. Datos cristalográficos obtenidos de [12].

directa de la progresiva evolución del sistema hacia una simetría $D_{\infty h}$, los orbitales frontera tomarían entonces simetrías e_g (HOMO) y e_u (LUMO), para nuestra serie con número par de triples enlaces.^[13]

A.III. Topología de los Orbitales Moleculares Frontera

En toda nuestra serie de oligoinos nPy, los grupos terminales (considerando sólo los anillos de piridina) se encontrarían en el mismo plano (simetría D_{2h}). Esto se ha podido comprobar, mediante cálculos teóricos DFT, para toda la serie de oligoinos nPy, y mediante experimentos de DRX para los primeros cuatro oligoinos de la serie (2-8Py).^[12] Según los resultados teóricos DFT (Tabla IV.1.3), los oligoinos 2Py y 4Py no se encuentran estrictamente

en el plano debido al impedimento estérico que experimentan los grupos terminales para estas moléculas, que son los oligoinos más cortos de la serie en estudio.

Se puede comprobar, mediante cálculos teóricos DFT, que los ángulos entre las piridinas terminales son críticos para los oligoinos más cortos, y menos relevantes para los oligoinos más largos a partir de 6Py (Tabla IV.1.3). Si eliminamos los sustituyentes alquílicos, las moléculas presentan libre giro (se puede comprobar, mediante un cálculo de superficie de potencial DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p), que la energía entre la simetría D_{2h} y C_{2v} es de 0.04 kcal/mol para el 2Py sin sustituyentes alquílicos, este valor está por debajo de las 0.59 kcal/mol, que es la energía térmicamente accesible en condiciones de temperatura ambiente) y los sustituyentes piridina se colocan en todos los casos en el mismo plano. Con los sustituyentes alquílicos, la planarización ya es imposible para 2Py y 4Py, pero en las moléculas donde el impedimento estérico sería despreciable, este ángulo es prácticamente idéntico. Nótese que 12Py y 16Py presentan una desviación angular que no observábamos en sus homólogos de cadena más corta. Esta desviación angular es debida a la distorsión que presentan estos oligoinos en su cadena de triples enlaces, efecto que observamos en los oligoinos nPy totalmente sustituidos, pero no en aquellos que sólo tienen piridinas.

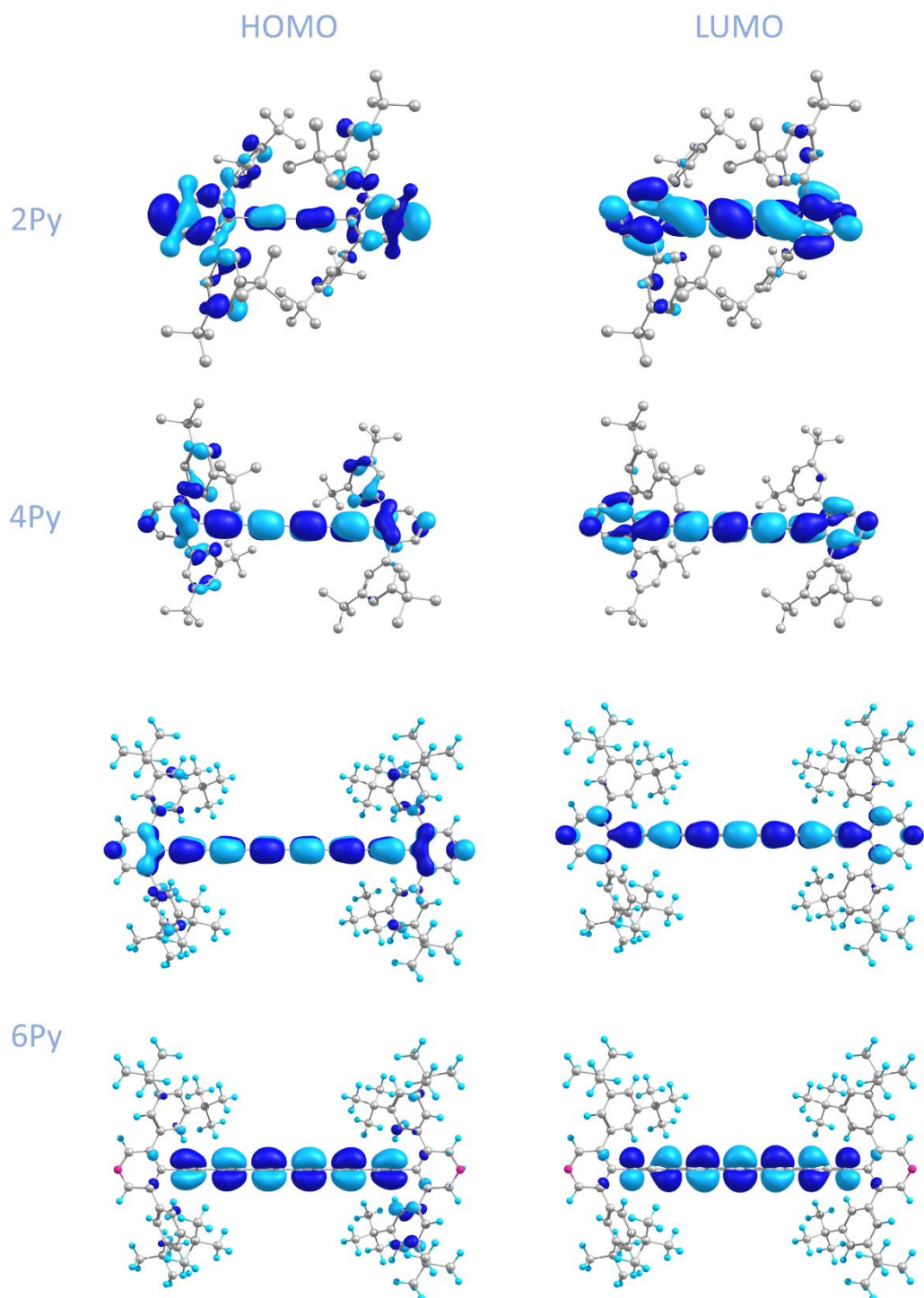


Figura IV.1.7. Topología de los orbitales moleculares frontera de los oligoinos nPy ($n=2,4,6$), calculadas con nivel BLYP/3-21G(d).

Por tanto, esta disposición espacial de los grupos terminales no es arbitraria, y resulta especialmente llamativo que la disposición más estable para los oligoinos

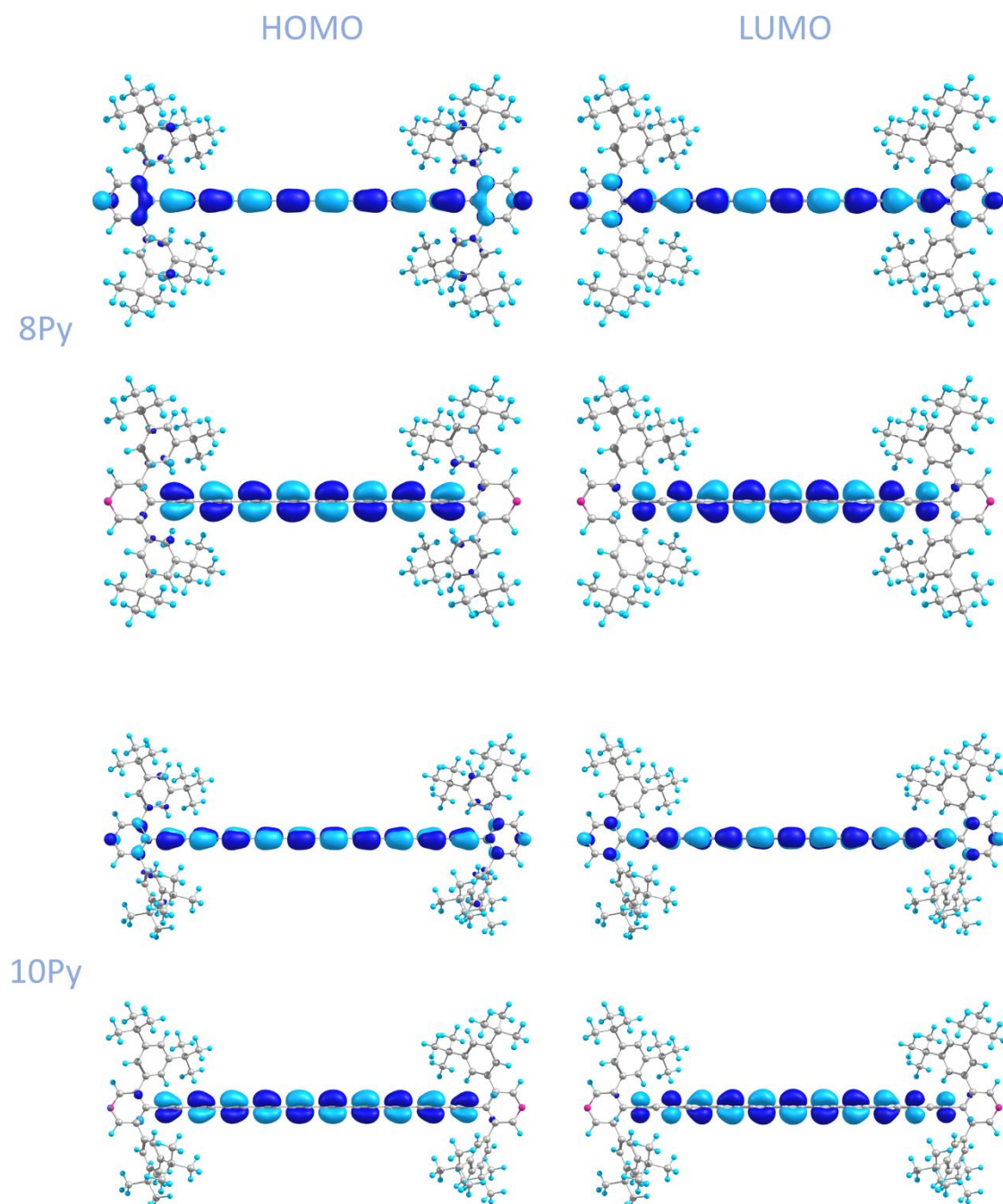


Figura IV.1.8. Topología de los orbitales moleculares frontera de los oligoinos $n\text{Py}$ ($n=8,10$), calculadas con nivel BLYP/3-21G(d).

cortos (**6Py** y **8Py**) sea la que mantiene las piridinas coplanares, pues evidencia el hecho de que a partir de **6Py** el impedimento estérico pierde relevancia.

Se sabe que, para los sistemas oligoínicos, las conformaciones D_{2h} y D_{2d} (en caso de grupos terminales no simétricos) son inestables.^[15] Esta

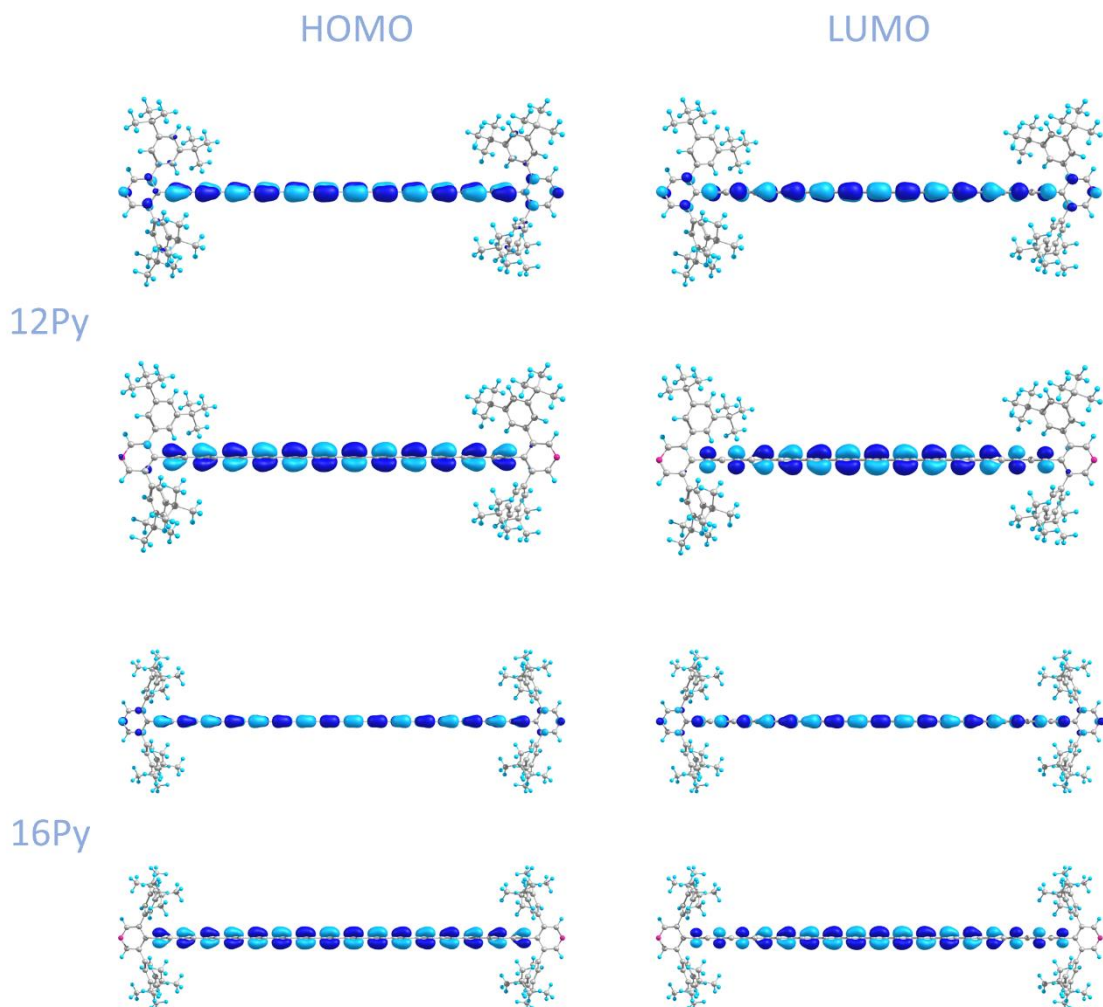


Figura IV.1.9. Topología de los orbitales moleculares frontera de los oligoinos nPy ($n=12,16$), calculadas con nivel BLYP/3-21G(d).

desestabilización se achaca a que las conformaciones completamente planas previenen la formación de los orbitales helicoidales. Estos orbitales helicoidales juegan un papel fundamental en la estructura electrónica de las moléculas conjugadas lineales, pues promueven la deslocalización electrónica a través de la cadena monodimensional, estabilizando de esta forma el sistema. Se ha demostrado que estos orbitales helicoidales aparecerían en cumulenos

pares (alenos) y en oligoinos cortos, incrementando en todos los casos la extensión de conjugación y estabilizando el sistema. Para los oligoinos cortos tendríamos, entonces, un compromiso entre los dos factores que afectan fundamentalmente a la energía de estabilización:

- Relajación del impedimento estérico
- Formación de orbitales helicoidales

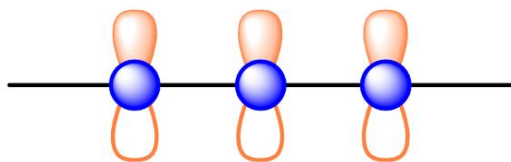


Figura IV.1.10. Orbitales atómicos p_z involucrados en triples enlaces.

Las topologías de los orbitales moleculares frontera para nuestra serie de oligoinos **nPy** se representan en las Figuras IV.1.7-IV.1.9 con nivel BLYP/3-21G(d). Para el oligoino **2Py** ya podemos observar un LUMO con cierta morfología helicoidal, seguramente debido a la gran distorsión que presenta esta molécula, pues el resto de las moléculas presentan sus orbitales helicoidales alrededor del HOMO-9 (**6Py**) o el HOMO-6 (**10Py**), siendo imposible hallar orbitales helicoidales para nuestras moléculas con simetría D_{2h} estricta, esto es, con ángulos diedro entre piridinas muy cercanos a cero. Sin embargo, si realizamos el mismo cálculo con simetría C_{2v} (con ángulo diedro cercano a 90°), los orbitales helicoidales aparecen para toda la serie **nPy**, evidenciando que la disposición ortogonal entre piridinas favorece la conjugación. Para todas las moléculas de la serie se puede comprobar que el HOMO se localiza principalmente en los triples enlaces y el LUMO en los enlaces simples de la cadena de carbonos sp .

A partir de **6Py**, se observa una degeneración de los orbitales moleculares frontera. Esto carece de sentido si pensamos en nuestras moléculas desde un punto de vista estricto en cuanto a

simetría molecular y teoría de grupos, pues el grupo puntual D_{2h} no tiene ningún carácter degenerado, tampoco los tiene el grupo puntual C_{2v} . Ahora bien, si pensamos en la simetría localizada en la cadena acetilénica, tiene sentido que, tras perder relevancia la presencia de los grupos terminales, la simetría pueda aproximarse a la de una cadena perfecta, a una simetría $D_{\infty h}$, y estaríamos observando un fenómeno de degeneración.

Para toda la serie, esta degeneración tiene la misma característica: los orbitales moleculares son ortogonales entre sí. Esto estaría estrechamente relacionado con la ortogonalidad que presentan los enlaces triples. En un enlace triple convencional tenemos dos orbitales p_z involucrados, ambos se encuentran ortogonales entre sí, y originan dos sistemas π independientes que participan conjuntamente en la formación del enlace triple (Figura IV.1.10).

A.IV. Espectroscopía MCD

La presencia de orbitales helicoidales puede probarse a través de la espectroscopía de dicroísmo circular magnético (MCD). Si tenemos corrientes electrónicas degeneradas circulando en el sentido de las agujas del reloj (y al contrario), esto debe generar momentos magnéticos que interactuarán de forma diferente con la luz circularmente polarizada en presencia de un campo magnético.

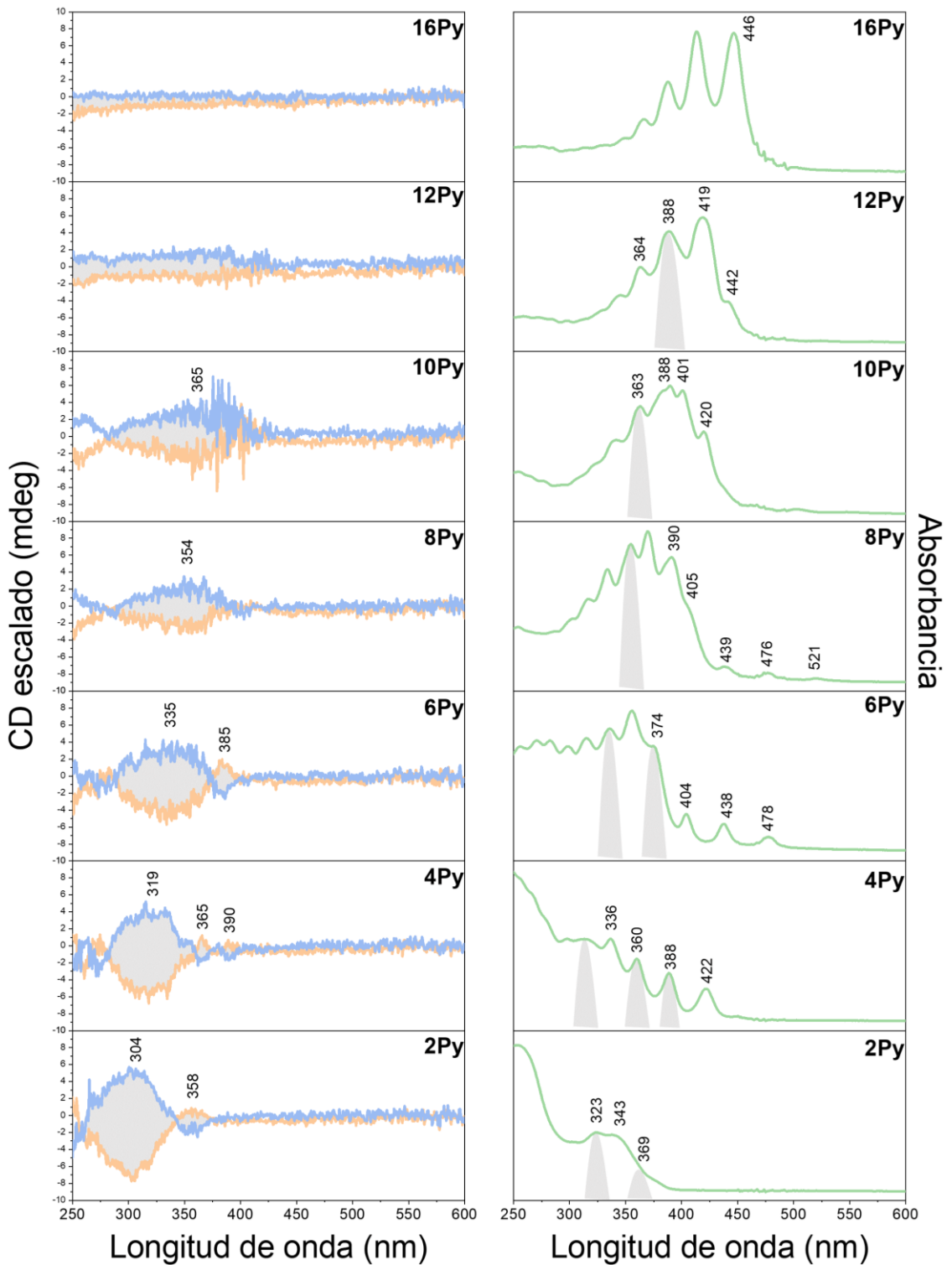


Figura IV.1.11. Espectros MCD (izquierda) y de absorción electrónica (derecha) de los oligoinos nPy. En naranja se representa la configuración directa y en azul la inversa con respecto a la dirección del campo magnético. Las muestras se disolvieron en DCM a temperatura ambiente con una concentración de 10^{-4} M.

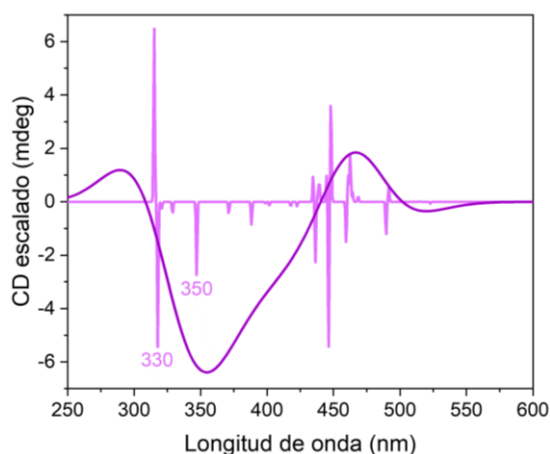


Figura IV.1.12. Espectro MCD teórico, con nivel B3LYP/6-31G(d,p), para la molécula **4Py**. En un color más oscuro se representa la envolvente derivada de este espectro teórico

Ya hemos visto que nuestros oligoinos más largos experimentan un cambio en su simetría formal, desde D_{2h} hasta $D_{\infty h}$, como consecuencia de la pérdida de relevancia de los grupos terminales en las propiedades de la molécula. Sin embargo, no hemos encontrado una propiedad óptica que, al aumentar el tamaño del oligoino, disminuya hasta desaparecer, o lo que es lo mismo, no hemos encontrado una propiedad que podamos relacionar con los grupos terminales. Aquí es donde entra en escena la espectroscopía MCD, que puede darnos información acerca de los orbitales helicoidales y, por tanto, de los grupos terminales (dado que son estos grupos terminales los que pueden generar orbitales helicoidales).

Hemos representado los espectros MCD de los oligoinos **nPy** en la Figura IV.1.11. Podemos comprobar que la banda principal que aparece en **2Py** a 304 nm se desplaza progresivamente con la longitud

de la cadena a 319 nm \rightarrow 335 nm \rightarrow 354 nm \rightarrow 365 nm para **4Py**, **6Py**, **8Py** y **10Py**, respectivamente. Al mismo tiempo, esta banda principal desaparece en los oligoinos más largos **12Py** y **16Py**.

Algunas características adicionales de los espectros MCD de estos oligoinos son:

- Muestran un comportamiento especular cuando se invierte la dirección del campo magnético. Además, sus perfiles son complejos (presentan formas espectrales entre sinusoidales y gaussianas), por lo que la correlación directa con los términos de Faraday A_1 y B_0 no es sencilla.
- Muestran perfiles mucho más simples que sus espectros de absorción UV-Vis correspondientes.

Haciendo uso de cálculos DFT, con nivel B3LYP/6-31G(d,p), se pudo obtener el espectro MCD teórico para **4Py**, representado en la Figura IV.1.12. Este espectro se compara razonablemente bien con el experimental, y nos permite hacer las correspondientes asignaciones de las dos bandas principales, asociadas con transiciones monoeléctricas:

La banda experimental MCD más fuerte a 319 nm en **4Py** se compone de HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (47%) + HOMO \rightarrow LUMO+5 (15%). Los orbitales LUMO+2 y LUMO+5 de **4Py** (Figura IV.1.13) tienen formas helicoidales claras en el centro oligoínico y, además, los grupos externos contribuyen extensamente a sus

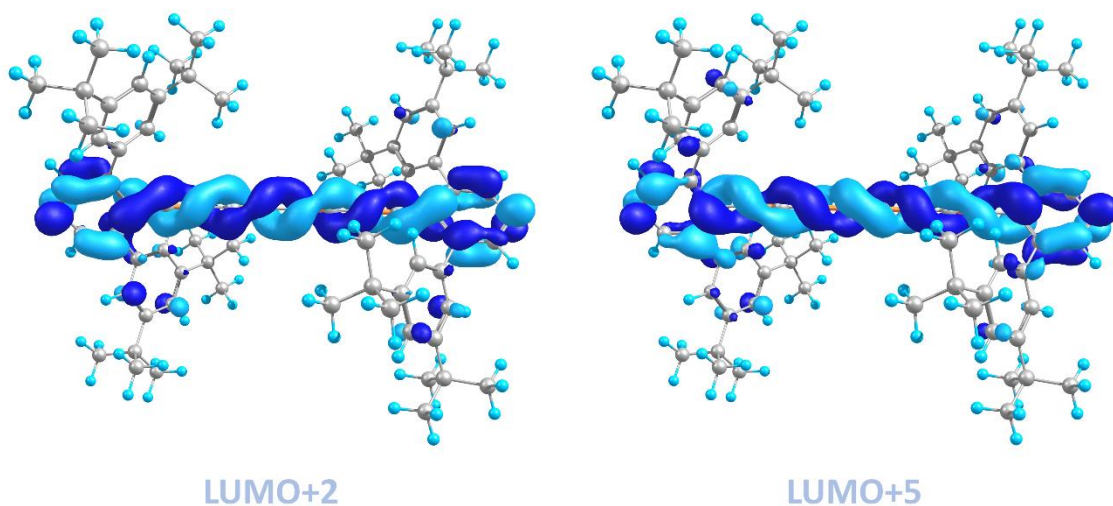


Figura IV.1.13. Topología de los orbitales moleculares helicoidales encontrados para **4Py**. Orbitales calculados con nivel BLYP/3-21G(d).

funciones de onda totales, revelando así la asociación entre los orbitales helicoidales y la conjugación efectiva entre los grupos terminales a través de la secuencia polícnica.

B. Estructura molecular

B.I. Propiedades espectroscópicas vibracionales en el IR

Las moléculas con heteroátomos o grupos funcionales muy electronegativos suelen tener una gran actividad en el espectro IR. En el caso de moléculas π -conjugadas, se puede hacer un seguimiento de los cambios en las frecuencias vibracionales. Teniendo en cuenta que nuestras moléculas presentan piridinas en los extremos de la cadena, pensamos que podría dar lugar a algún

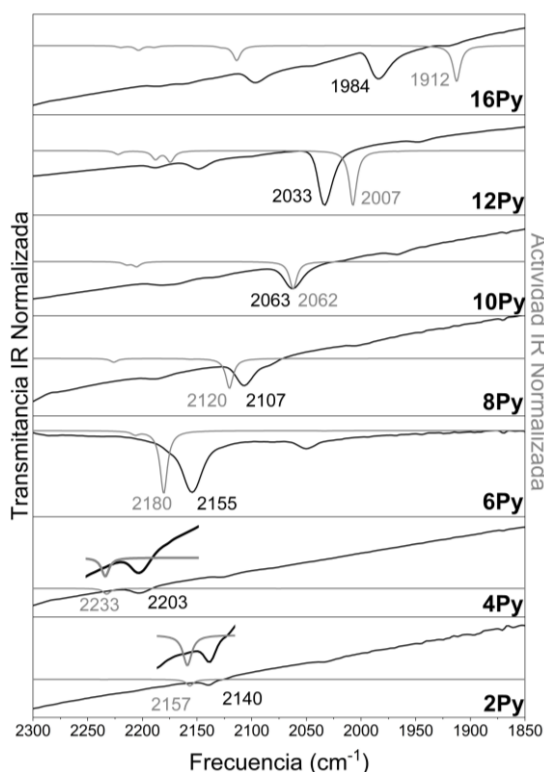


Figura IV.1.14. Espectro FT-IR de los oligoynes $n\text{Py}$ a temperatura ambiente y estado sólido centrado en la región $\nu_{A(C\equiv C)}$. De abajo a arriba: **2Py**, **4Py**, **6Py**, **8Py**, **10Py**, **12Py** y **16Py**. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel BLYP/3-21G(d).

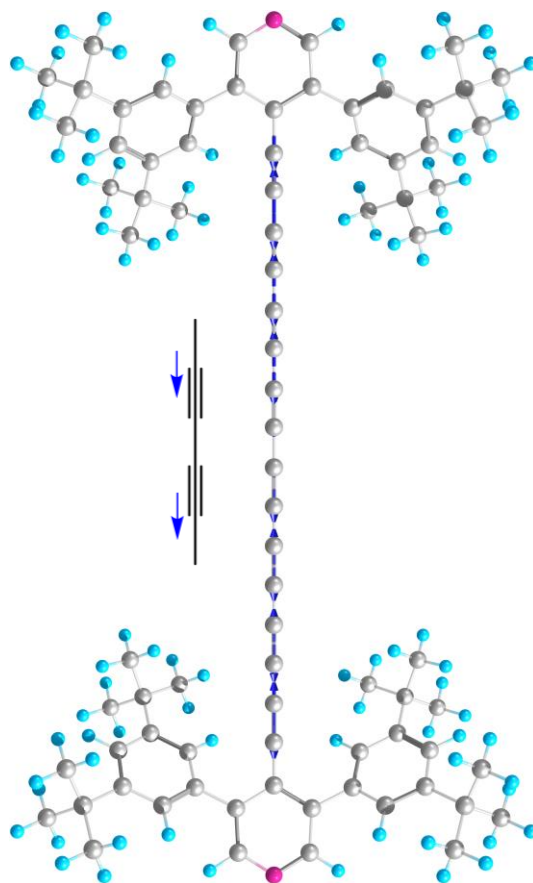


Figura IV.1.15. Autovectores escalados de la vibración principal en el IR $\nu_{A(C\equiv C)}$ para el oligoyno **8Py** (2120 cm^{-1}).

cambio significativo en la estructura unidimensional central. En base a este razonamiento, hemos realizado un seguimiento de la banda más intensa del espectro IR para toda la serie de oligoynes $n\text{Py}$.

En la Figura IV.1.14 se muestran los espectros vibracionales IR en estado sólido a temperatura ambiente de los oligoynes $n\text{Py}$, también se muestran los espectros IR teóricos con nivel BLYP/3-21G(d). La banda principal en los espectros IR está asociada con la vibración $\nu_{A(C\equiv C)}$ antisimétrica de la cadena de

carbonos sp (Figura IV.1.14), sobre todo con la parte externa de la cadena. De acuerdo con el espectro FT-IR, la evolución de la frecuencia IR más intensa es $2140\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2203\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2155\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2107\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2063\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2033\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1984\text{ cm}^{-1}$ desde el oligoino **2Py** hasta el **16Py**. En todos los casos, el espectro IR teórico parece predecir correctamente el comportamiento de las bandas experimentales.

Observamos un cambio significativo en la tendencia con **2Py**. Para esta molécula, su banda IR más intensa se encuentra desplazada al rojo con respecto al siguiente oligómero. Creemos que este comportamiento inusual puede ser debido al mayor impedimento estérico de la molécula **2Py** con respecto a los oligómeros más largos, lo que provoca a su vez un cambio en la naturaleza de la banda IR que estamos siguiendo.

El desplazamiento al rojo de la banda principal comienza en **4Py**. Este comportamiento es predicho correctamente por los cálculos teóricos. El desplazamiento al rojo se debe a un aumento progresivo en la conjugación de la cadena unidimensional a medida que ésta aumenta de tamaño, lo que a su vez conlleva un desplazamiento en las longitudes de los enlaces $C \equiv C$.

La aparición de nuevas bandas activas en IR en la región de las tensiones de los triples enlaces puede asociarse con la alternancia en la longitud del enlace (BLA en inglés), que describiremos en mayor

profundidad en la sección B.IV, junto con su respectivo análisis. En los oligoinos cortos, la distancia del enlace simple terminal es mayor que en los oligoinos largos, lo que origina un cambio significativo del BLA en los extremos de las moléculas. Estas distintas regiones de BLA son el origen de esas nuevas bandas que observamos en el espectro, y asimismo son predichas correctamente por los cálculos teóricos DFT.

B.II. Propiedades espectroscópicas vibracionales en Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta muy extendida en el estudio de moléculas π -conjugadas. Esto se debe a la gran actividad Raman que experimentarían estas moléculas, con patrones de enlace $C-C/C=C$, que son los que caracterizan a las moléculas π -conjugadas clásicas. En nuestro caso, tendríamos un patrón $C-C/C \equiv C$, que es extremadamente activo en Raman debido al gran cambio en la polarizabilidad molecular que experimenta en el movimiento $C-C/C \equiv C$.

En la Figura IV.1.16 se recogen los espectros FT-Raman en estado sólido a temperatura ambiente para toda la serie de oligoinos ***nPy***, junto con los espectros Raman teóricos con nivel BLYP/3-21G(d). Como podemos observar, el espectro Raman está dominado por una banda de gran intensidad asociada con la vibración de tensión total simétrica de la cadena monodimensional $\nu_{S(C \equiv C)}$ (Figura IV.1.17).

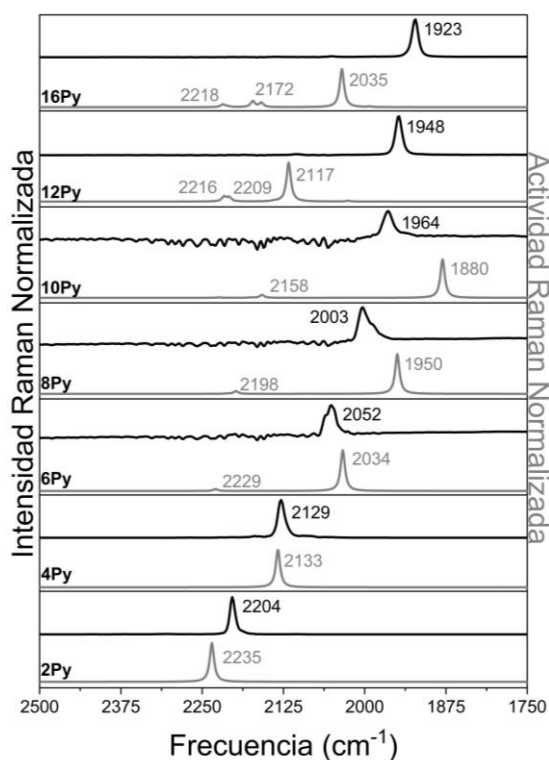


Figura IV.1.16. Espectro FT-Raman de los oligoynes **nPy** a temperatura ambiente y estado sólido centrado en la región $\nu_{S(C\equiv C)}$. De abajo a arriba **2Py**, **4Py**, **6Py**, **8Py**, **10Py**, **12Py** y **16Py**. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel BLYP/3-21G(d).

La evolución de la banda más intensa en FT-Raman, desde el oligoino más corto al más largo, sigue la secuencia: $2204\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2129\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2052\text{ cm}^{-1} \rightarrow 2003\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1964\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1948\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1923\text{ cm}^{-1}$. Hay un desplazamiento al rojo de 281 cm^{-1} desde **2Py** hasta **16Py**. Igual que observábamos en el espectro IR, el fenómeno de la conjugación se puede estudiar mediante espectroscopía Raman. Pero aquí la tendencia se mantiene de forma rigurosa en toda la serie. Sin embargo, el espectro teórico DFT no es capaz de reproducir el comportamiento completo, desviándose en los oligoynes

más largos. Lo que sí reproduce bien el espectro calculado es la aparición de nuevas bandas a mayor energía en los oligoynes largos, fenómeno que ya podíamos observar en IR y que asociamos aquí también al cambio en el BLA que se produce para los oligoynes más largos.

En la búsqueda del **carbino**, se puede utilizar el gráfico de Meier para determinar cuál sería la longitud de cadena a partir de la cual la frecuencia de la vibración fundamental $\nu_{S(C\equiv C)}$ no varía.^[12] Este resultado podría tomarse como una aproximación para la vibración

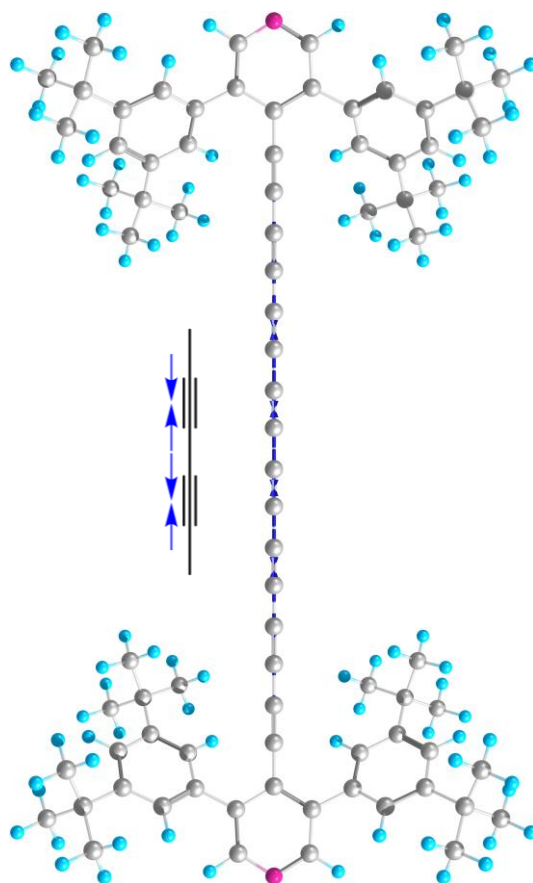


Figura IV.1.17. Autovectores de la vibración principal en el Raman $\nu_{S(C\equiv C)}$ para el oligoino **8Py** (1950 cm^{-1}).

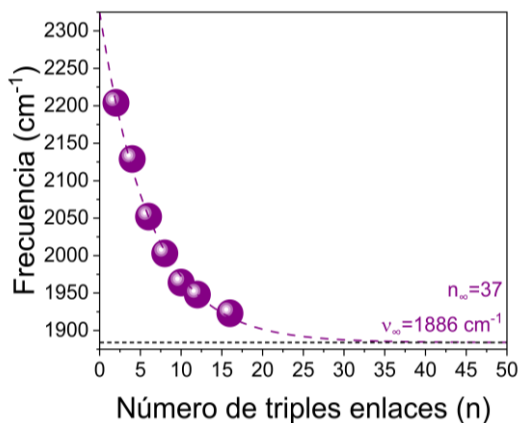


Figura IV.1.18. Gráfico de Meier para las bandas FT-Raman $\nu_{S(C\equiv C)}$ de los oligoinos **nPy**.

Tabla IV.1.4. Datos del gráfico de Meier para las bandas $\nu_{S(C\equiv C)}$ de los oligoinos **nPy**.

	nPy
ν_{∞}	1886 cm^{-1}
n_{∞}	37
b	0.16069
R^2	0.9948

fundamental del **carbino**. La ecuación de Meier a utilizar tiene la forma:^[17-19]

$$\nu_{(n)} = \nu_{\infty} - (\nu_{\infty} - \nu_2)e^{-b(n-2)} \quad \text{IV.1.2}$$

En la Figura IV.1.18 se representa el gráfico de Meier de las frecuencias FT-Raman fundamentales $\nu_{S(C\equiv C)}$ frente al número de triples enlaces para la serie de oligoinos **nPy**. En la Tabla IV.1.4 se recogen los datos obtenidos. La comparación con los resultados adquiridos con la misma aproximación para las bandas λ_{deb} resulta directa (ver Figura del gráfico de Meier para las absorciones). En aquel caso, obteníamos una longitud de cadena efectiva de 34 unidades de acetileno en una situación de temperatura ambiente y 37 a baja temperatura. El valor obtenido

para la ecuación de Meier en términos de la frecuencia Raman $\nu_{S(C\equiv C)}$ se ajusta razonablemente bien con los obtenidos en absorción electrónica.

La debilitación de la frecuencia Raman $\nu_{S(C\equiv C)}$ que encontramos mediante espectroscopía vibracional puede explicarse a través de una distorsión de Peierls.^[24] En sistemas lineales de gran tamaño, los átomos tienden a agruparse por pares (dimerización) para reducir la energía y estabilizarse. La debilitación de esta frecuencia $\nu_{S(C\equiv C)}$, nos está indicando que los átomos se están agrupando para alcanzar valores similares de longitud de enlace y, de esta forma, aumentar la estabilidad. Veremos la convergencia de estas longitudes de enlace en la sección de BLA.

B.III. IR, Raman y el principio de exclusión mutua

Como ya comentábamos en la sección A.III, nuestras moléculas adoptan una simetría D_{2h} , con los grupos piridina coplanares. Sin embargo, los cálculos teóricos ya predecían cierta distorsión en esta estructura, que provocaba que las piridinas abandonasen su plano común.

Existe una forma experimental de determinar la presencia de esta distorsión de la simetría molecular. Es bien conocido en espectroscopía que, cuando una molécula presenta el centro de inversión, los espectros IR y Raman son excluyentes, esto es, que las bandas vibracionales que

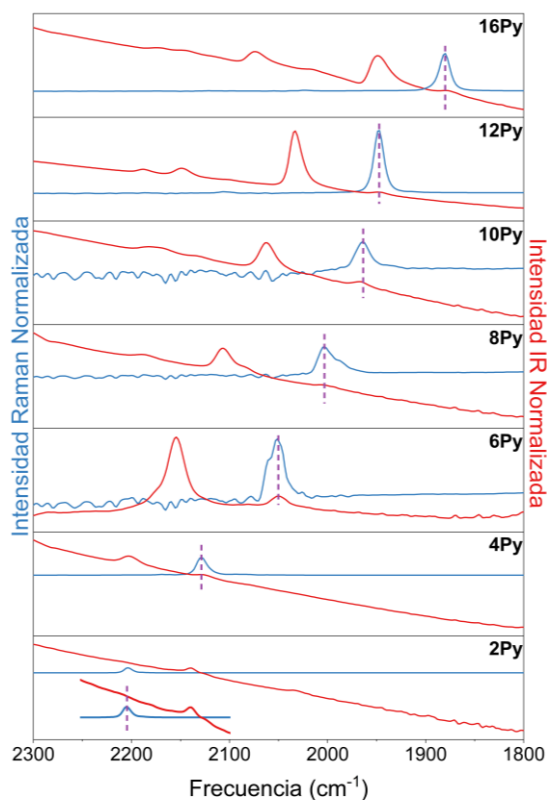


Figura IV.1.19. Espectros Raman (azul) e IR (rojo) en estado sólido de los oligoinos $n\text{Py}$. De abajo a arriba 2Py , 4Py , 6Py , 8Py , 10Py , 12Py y 16Py . Para 2Py se adjunta un cuadro ampliando la zona de interés.

aparecen con una técnica no aparecen en la otra.^[25] Este fenómeno es conocido cómo principio de exclusión mutua.

Ya se han estudiado sistemas monodimensionales tipo oligoino y cumuleno mediante el análisis conjunto de los espectros Raman e IR, en búsqueda de la presencia o ausencia de pruebas del principio de exclusión mutua.^[26] Aplicando la misma metodología, podemos utilizar el análisis conjunto de los espectros Raman e IR de nuestros oligoinos para buscar bandas comunes en ambas técnicas. La presencia de estas sería una señal inequívoca de la ausencia del principio de

exclusión mutua y, por tanto, prueba de que la estructura oligoínica presenta una distorsión que anula el centro de inversión, y reduce la simetría de la molécula de D_{2h} a C_{2v} . En la Figura IV.1.19 se representan conjuntamente los espectros experimentales Raman e IR en estado sólido, ampliando en la zona de los triples enlaces.

Podemos comprobar que, para toda la serie desde 4Py , en el espectro IR aparece una banda de muy baja intensidad que se corresponde con la vibración $\nu_{C\equiv C}$ totalsimétrica, que domina el espectro Raman para todas las moléculas. Esto no sucedería, o al menos no se puede dilucidar en nuestros espectros, para 2Py , a pesar de ser teóricamente la molécula de nuestra serie que mayor distorsión debería presentar, dado su notorio impedimento estérico. La razón podría ser que la cadena de acetilenos es demasiado corta como para que la $\nu_{C\equiv C}$ totalsimétrica tenga una intensidad notoria en el IR, es decir, esa banda está presente, pero no podemos verla.

Hay una anomalía más que podemos mencionar para la molécula 2Py . Consideremos el diagrama de acoplamiento para las vibraciones de tensión que hemos estudiado hasta ahora (Figura IV.1.20). Cuando las vibraciones de tensión de dos acetilenos interactúan, aparecen dos nuevas tensiones, que se separan en energía según el valor de sus constantes de acoplamiento. Estas serían las vibraciones simétrica (en azul, menor

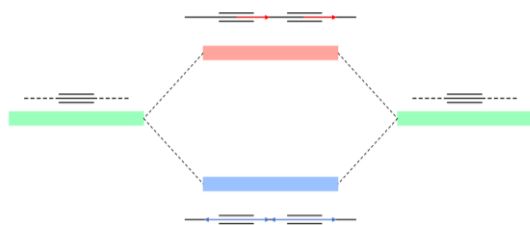


Figura IV.1.20. Diagrama de acoplamiento para las vibraciones de tensión de enlace de dos acetilenos. En azul la vibración simétrica y en rojo la antisimétrica.

energía), activa en Raman; y antisimétrica (en rojo, mayor energía), activa en IR. Como se puede ver en la Figura IV.1.20, la vibración activa en Raman siempre se va a menor energía con respecto a la IR. Este diagrama de acoplamientos quedaría muy bien descrito en nuestros espectros vibracionales, con la banda Raman siempre a menor energía que la IR. Sin embargo, para **2Py** esta tendencia no se sigue, y queda la banda IR a menor energía que la Raman. Esta discordancia con la teoría de perturbaciones tiene su origen en las propias limitaciones de la teoría, y es que es solo aplicable cuando las perturbaciones que se plantean son pequeñas. Es decir, la perturbación que genera **2Py** es mayor que para sus homólogos de mayor tamaño; y esto sólo puede deberse a la proximidad entre los grupos terminales de esta molécula, que aumentan la perturbación y nuestro modelo deja de ser aplicable.

En el caso de los grupos terminales, el acoplamiento con las tensiones presentes en la cadena queda descartado en el caso de **2Py** debido a la disposición ortogonal entre estos grupos (acoplamiento nulo).

A modo de conclusión; haciendo uso del análisis de los espectros Raman e IR, hemos podido dilucidar aspectos fundamentales de la geometría de nuestras moléculas en estado sólido, supliendo de esta forma la ausencia de estructura de rayos X para los oligoinos más largos de nuestra serie.

B.IV. Análisis del BLA

La alternancia en la longitud de enlace (BLA) es un parámetro que se define como la diferencia entre la media de la longitud de los enlaces dobles y la media de la longitud de los enlaces simples, para un sistema π -conjugado.^[20,21] Esta descripción también sería totalmente válida para un sistema oligoínico con enlaces triples y simples conjugados.

El BLA estaría estrechamente relacionado con la longitud de conjugación efectiva, que ya hemos estudiado en este capítulo en términos de absorción electrónica y frecuencia. Un valor de BLA próximo a cero indica una menor diferencia entre los enlaces triples y simples, y por tanto una deslocalización electrónica mayor.

Vamos a estudiar primero cómo evolucionan las distancias de enlace para nuestros oligoinos en función del tamaño de la cadena, después realizaremos un estudio sobre la evolución del BLA y la aproximación al alótropo unidimensional **carbino**. En la Figura IV.1.21 se

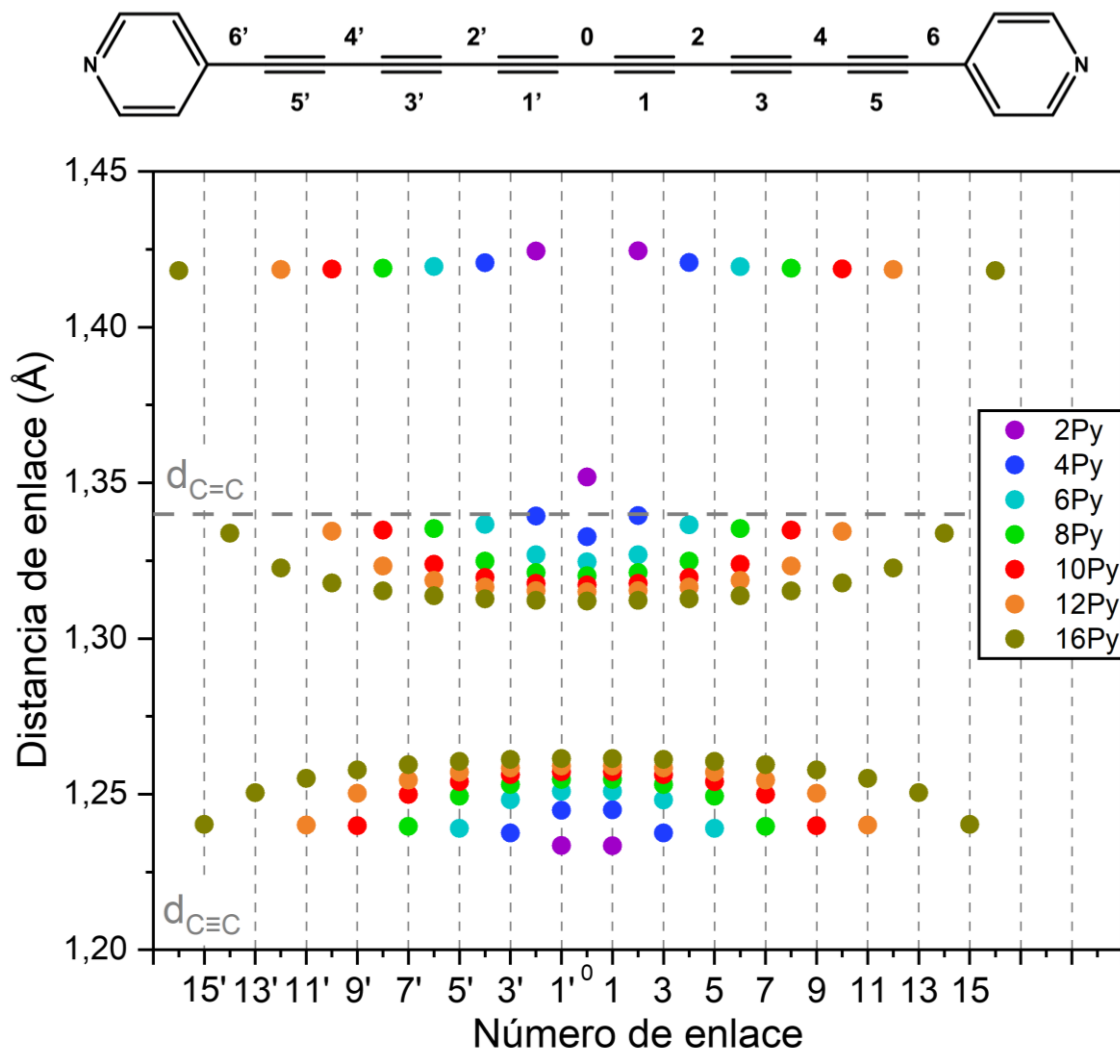


Figura IV.1.21. Distancias de enlace para los oligoinos **nPy** en función del tamaño de cadena. Los datos se han obtenido mediante cálculos DFT a nivel BLYP/3-21G(d). La estructura superior ejemplifica la numeración con **6Py**.

representan las longitudes de enlace en la cadena monodimensional para todos los oligoinos **nPy**. Se evidencian tres zonas en este gráfico:

1- Superior, de mayor longitud de enlace, que se corresponde con los enlaces simples terminales que conectan la cadena con las piridinas. La evolución de esta longitud con el tamaño de la cadena es decreciente, pero estaría lejos de

aproximarse a la longitud típica de un doble enlace C=C (tomando de modelo el etileno, 1.34 Å).

2- Intermedia, que se corresponde con los enlaces simples que se encuentran en medio de la cadena. Estos enlaces tendrían una longitud similar a un doble enlace C=C, y la tendencia con el aumento de la cadena es a disminuir aún más esta longitud. Fijándonos en el enlace simple

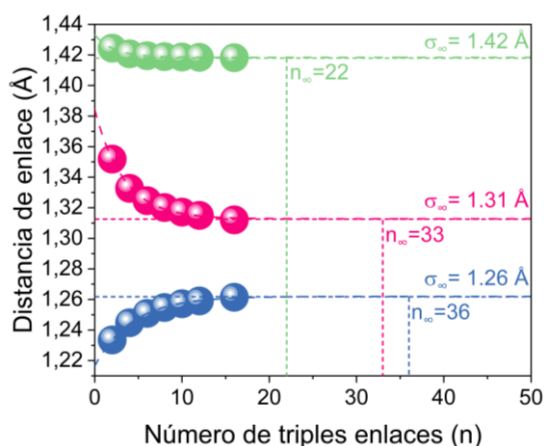


Figura IV.1.22. Gráfico de Meier para las distancias de enlace de los oligoinos **nPy**. En azul el enlace triple más interno, en magenta el enlace simple central y en verde el enlace simple terminal. Datos obtenidos con un nivel de cálculo BLYP/3-21G(d).



*Esquema de colores para distinguir los enlaces que se tratan en el gráfico de Meier.

Tabla IV.1.5. Datos del gráfico de Meier para las distancias de enlace de los oligoinos **nPy**.

	Terminales	Intermedios	triples
σ_{∞}	1.42 Å	1.31 Å	1.26 Å
n_{∞}	22	33	36
b	0.44516	0.30172	0.23446
R^2	0.99594	0.99402	0.99802

intermedio, podemos observar cómo a medida que aumenta la cadena, esta distancia disminuye hasta un límite que **16Py** prácticamente ya habría alcanzado.

3- Inferior, de menor longitud de enlace, que se corresponde con los enlaces triples $C\equiv C$. Estos enlaces estarían alejándose progresivamente de la distancia de enlace $C\equiv C$ estándar (la del acetileno, 1.20 Å) y aproximándose a la distancia de los enlaces simples intermedios.

Para estudiar las propiedades límite de estos oligoinos, hemos utilizado la ecuación de Meier nuevamente, realizando un ajuste para cada conjunto de datos que se pueden sacar de la Figura IV.1.20. La ecuación de Meier en términos de distancia de enlace toma la forma:

$$\sigma_{(n)} = \sigma_{\infty} - (\sigma_{\infty} - \sigma_2)e^{-b(n-2)} \quad \text{IV.1.3}$$

En la Figura IV.1.22 representamos las distancias de los tres conjuntos de enlaces para evaluar su comportamiento en los límites del **carbino**. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla IV.1.5.

A modo de resumen, estaríamos observando tres zonas distintas en la cadena monodimensional. Unos enlaces se acortan progresivamente, mientras otros conjuntos varían su longitud en un intento por igualar perfectamente sus longitudes de enlace, lo que idealmente proporcionaría un BLA cero. Esto no llegaría a alcanzarse para nuestra familia de oligoinos. Estas tres regiones de BLA son el origen de las propiedades vibracionales que observábamos en las Figuras IV.1.13 y IV.1.15, la aparición de esas nuevas bandas en los espectros IR y Raman al aumentar el tamaño de la cadena.

En busca de más propiedades del alótropo unidimensional **carbino**, se ha realizado un ajuste de Meier para la media de los valores de BLA,^[12] que no daría cuenta de las zonas descritas anteriormente de forma pormenorizada, pero sí que nos proporcionará una idea

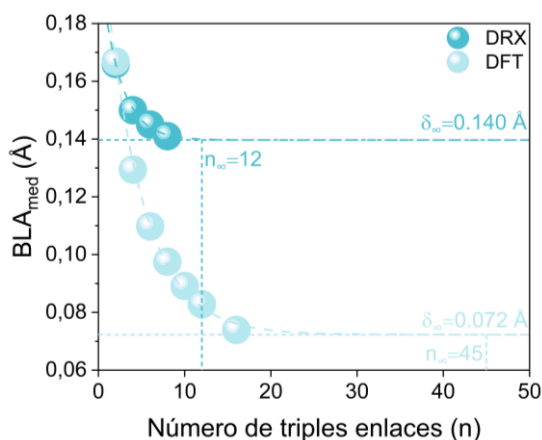


Figura IV.1.23. Gráfico de Meier para los valores de BLA_{med} de los oligoinos nPy . Datos experimentales de DRX obtenidos de [12]. Datos teóricos obtenidos con un nivel de cálculo BLYP/3-21G(d).

Tabla IV.1.6. Datos del gráfico de Meier para las distancias de enlace de los oligoinos nPy .

	DRX	DFT
δ_{∞}	0.140 Å	0.072 Å
n_{∞}	12	45
b	0.44476	0.22913
R^2	0.99473	0.99657

global del comportamiento de estas moléculas y nos ayudará a vislumbrar las propiedades de la cadena infinita.

La ecuación de Meier en términos del BLA medio (BLA_{med}) se ha formulado como sigue:

$$\delta_{(n)} = \delta_{\infty} - (\delta_{\infty} - \delta_2)e^{-b(n-2)} \quad \text{IV.1.4}$$

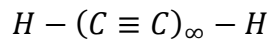
Los datos obtenidos se han representado en la Figura IV.1.23, además, para hacer una comparación más rigurosa, se han añadido los datos disponibles de DRX para nuestros oligoinos (desde **2Py** hasta **8Py**) y se ha aplicado el mismo ajuste. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla IV.1.6.

Podemos observar que, para el oligoino más corto, los BLA experimental y teórico prácticamente coinciden. Esto sería una señal de lo rígido que es **2Py** frente al resto de oligoinos de la misma familia. Al aumentar el tamaño de cadena, la libertad conformacional aumenta y los datos teóricos DFT se alejan cada vez más de los experimentales.

Como consecuencia de estas diferencias entre los datos experimentales y teóricos, observamos que los resultados en el límite distan bastante de cualquier similitud evaluable, al menos en lo cuantitativo. Los resultados de DRX convergen muy pronto (12) en comparación con los resultados DFT (45). Parece que nuestro método de cálculo sobreestima la igualación de los enlaces triples y simples.

Analizando los resultados DRX experimentales, podemos predecir un límite para el BLA_{med} de nuestras moléculas de 0.140 Å, y esto ocurriría para unas longitudes de cadena tales como tan sólo 12 unidades acetilénicas. Este resultado ya fue descrito de forma teórica antes.^[22]

Los valores experimentales de BLA_{med} para **nPy** corroboran, además, que la influencia de los grupos terminales es mínima y se hace más insignificante con el aumento del tamaño de la cadena conjugada. Los valores experimentales son consistentes con los que se han predicho teóricamente, de momento, para la molécula:



($BLA_{med} = 0.136 \text{ \AA}$)^[23], que representa al oligoino con simetría $D_{\infty h}$.

1.2. SUMARIO Y CONCLUSIONES

Se ha estudiado una familia de oligoinos terminados en grupos piridina voluminosos a través de técnicas espectroscópicas electrónicas y vibracionales.

Los espectros de absorción electrónica revelaron un desplazamiento al rojo de las bandas principales y la desaparición progresiva de un subconjunto de bandas débiles a baja energía. Estas bandas desaparecen debido al cambio de la simetría formal de los oligoinos, desde D_{2h} hasta $D_{\infty h}$. El experimento de absorción electrónica con temperatura variable reveló un desplazamiento al rojo de las bandas, acompañado de un aumento de intensidad y una mayor resolución. Este comportamiento sería consistente en toda la serie, salvo para la molécula **16Py**, que estudiaremos en el Capítulo IV.2.

El gap HOMO→LUMO, calculado teóricamente con nivel BLYP/3-21G(d), para toda la serie, disminuye con el tamaño, observación que no podemos llevar a cabo experimentalmente porque la transición HOMO→LUMO está prohibida en oligoinos.

La topología de los orbitales moleculares frontera y el estudio teórico de la geometría molecular reveló que las conformaciones más estables serían las C_{2v} , debido a que esta disposición de los grupos terminales permite la formación de orbitales helicoidales. La función de estos orbitales sería aumentar la deslocalización

electrónica a través de la cadena de átomos sp.

Para hallar pruebas concluyentes de la presencia de estos orbitales helicoidales, se recurrió a la espectroscopía MCD. Este experimento reveló la presencia de unas bandas características para los oligoinos más cortos de la serie, que se desplazan al rojo con el aumento del tamaño y disminuyen su intensidad hasta desaparecer en el oligoino **16Py**. Este comportamiento se achaca a la presencia de orbitales helicoidales en los oligoinos más cortos (existe banda) y a la desaparición de estos orbitales con el tamaño (la banda desaparece), debido a que la estructura se deforma y los orbitales helicoidales no pueden formarse.

Los espectros vibracionales de los oligoinos se componen de bandas muy intensas en la región de los enlaces triples entre carbonos. En IR y Raman sólo se aprecia una banda, la tensión antisimétrica (IR) y simétrica (Raman). El estudio conjunto de ambos espectros para toda la serie revela la deformación de la estructura a través del principio de exclusión mutua (la violación de este principio evidencia una deformación que hace desaparecer el centro de inversión).

También se ha estudiado el BLA para toda la serie de oligoinos, a través de cálculos teóricos BLYP/3-21G(d). A través de un ajuste a las ecuaciones de Meier, se pudo obtener una aproximación del BLA límite para esta molécula utilizando como

modelo nuestra familia de oligoinos. Los valores límite obtenidos de esta forma son muy similares a los obtenidos a través de las mismas ecuaciones de Meier, pero aplicándolas en términos de longitud de onda (en nuestros espectros de absorción, a alta y baja temperatura) y frecuencia (en los espectros FT-Raman).

Además, se han comparado los resultados teóricos DFT con los experimentales de rayos X, para comprobar la calidad de nuestra aproximación teórica al caso real. Para el oligoino más corto, la aproximación de nuestro modelo es satisfactoria, debido a que es el oligoino más restringido por los grupos terminales piridina. Pero, a medida que estos grupos pierden relevancia en la geometría molecular, el resultado teórico se aleja del experimental.

REFERENCIAS

- [1] Zirzmeier, J.; Schrettl, S.; Brauer, J. C.; Contal, E.; Vannay, L.; Brémond, É.; Jahnke, E.; Guldi, D. M.; Corminboeuf, C.; Tykwinski, R. R.; Frauenrath, H. Optical Gap and Fundamental Gap of Oligoynes and Carbyne. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1–10.
- [2] Tykwinski, R. R.; Chalifoux, W.; Eisler, S.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Fazzi, D.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. Toward Carbyne: Synthesis and Stability of Really Long Polyynes. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82* (4), 891–904.
- [3] Chalifoux, W. A.; Tykwinski, R. R. Synthesis of Extended Polyynes: Toward Carbyne. *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12* (3–4), 341–358.
- [4] Tykwinski, R. R. Carbyne: The Molecular Approach. *Chem. Rec.* **2015**, *15* (6), 1060–1074.
- [5] Szafert, S.; Gladysz, J. A. Carbon in One Dimension: Structural Analysis of the Higher Conjugated Polyynes. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (11), 4175–4205.
- [6] Casari, C. S.; Tommasini, M.; Tykwinski, R. R.; Milani, A. Carbon-Atom Wires: 1-D Systems with Tunable Properties. *Nanoscale* **2016**, *8* (8), 4414–4435.
- [7] Banhart, F. Elemental Carbon in the Sp¹ Hybridization. *ChemTexts* **2020**, *6* (1), 1–10.
- [8] Movsisyan, L. D.; Peeks, M. D.; Greetham, G. M.; Towrie, M.; Thompson, A. L.; Parker, A. W.; Anderson, H. L. Photophysics of Threaded Sp-Carbon Chains: The Polyyne Is a Sink for Singlet and Triplet Excitation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (52), 17996–18008.
- [9] Fazzi, D.; Scotognella, F.; Milani, A.; Brida, D.; Manzoni, C.; Cinquanta, E.; Devetta, M.; Ravagnan, L.; Milani, P.; Cataldo, F.; Lüer, L.; Wannemacher, R.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Negro, M.; Stagira, S.; Vozzi, C. Ultrafast Spectroscopy of Linear Carbon Chains: The Case of Dinaphthylpolyynes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (23), 9384–9391.
- [10] Nagano, Y.; Ikoma, T.; Akiyama, K.; Tero-Kubota, S. Symmetry Switching of the Fluorescent Excited State in α,ω -Diphenylpolyynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (46), 14103–14112.
- [11] Forrest, S. R. *Organic Electronics*; Oxford University Press, 2020.
- [12] Gao, Y.; Hou, Y.; Gordillo Gámez, F.; Ferguson, M. J.; Casado, J.; Tykwinski, R. R. The Loss of Endgroup Effects in Long Pyridyl-Endcapped Oligoynes on the Way to Carbyne. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 1143–1149.
- [13] Schermann, G.; Grösser, T.; Hampel, F.; Hirsch, A. Dicyanopolyynes: A Homologous Series of End-Capped Linear Sp Carbon. *Chem. - A Eur. J.* **1997**, *3* (7), 1105–1112.
- [14] Gautam, P.; Maragani, R.; Misra, R. Tuning the HOMO-LUMO Gap of Donor-

Substituted Benzothiazoles. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55 (50), 6827–6830.

[15] Hendon, C. H.; Tiana, D.; Murray, A. T.; Carbery, D. R.; Walsh, A. Helical Frontier Orbitals of Conjugated Linear Molecules. *Chem. Sci.* **2013**, 4 (11), 4278–4284.

[16] Ferré, N.; Filatov, M.; Huix-Rotllant, M. *Density-Functional Methods for Excited States*; 2015.

[17] Meier, H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor-Acceptor Substitution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44 (17), 2482–2506.

[18] Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. Effective Conjugation Length and UV/Vis Spectra of Oligomers. *Acta Polym.* **1997**, 48 (9), 379–384.

[19] Stalrnach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H. Monodisperse Dialkoxy-Substituted Oligo(Phenyleneethynylene). *Liebigs Ann.* **1996**, 1996 (9), 1449–1456.

[20] Salem, L.; A, P. R. S. L. The Alternation of Bond Lengths in Long Conjugated Chain Molecules. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1959**, 251 (1265), 172–185.

[21] Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (1), 173–205.

[22] Yang, S.; Kertesz, M. Bond Length Alternation and Energy Band Gap of Polyyne. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110 (31), 9771–9774.

[23] Agarwal, N. R.; Lucotti, A.; Fazzi, D.; Tommasini, M.; Castiglioni, C.; Chalifoux, W. A.; Tykwinski, R. R. Structure and Chain Polarization of Long Polyyenes Investigated with Infrared and Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, 44 (10), 1398–1410.

[24] Kertesz, M.; Hoffmann, R. Higher Order Peierls Distortion of One-Dimensional Carbon Skeletons. *Solid State Commun.* **1983**, 47 (2), 97–102.

[25] Carter, R. L. Vibrational Selection Rules in Solids. *J. Chem. Educ.* **1971**, 48 (5), 297–303.

[26] Lucotti, A.; Tommasini, M.; Fazzi, D.; Del Zoppo, M.; Chalifoux, W. A.; Ferguson, M. J.; Zerbi, G.; Tykwinski, R. R. Evidence for Solution-State Nonlinearity of Sp-Carbon Chains Based on IR and Raman Spectroscopy: Violation of Mutual Exclusion. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (12), 4239–4244.





SECCIÓN A. SISTEMAS UNIDIMENSIONALES

Capítulo 2. Dimerización de 16Py

2.1. Descripción Experimental.....	137-142
A. Espectroscopía Electrónica.....	137-141
B. Espectroscopía Vibracional.....	142
2.2. Descripción Teórica.....	143-151
A. Buscando un Modelo Teórico.....	143-145
B. Aplicando el Modelo Teórico.....	146-151
2.3. Sumario y Conclusiones.....	152
Bibliografía.....	153-154



2.1. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

A. Espectroscopía electrónica

Durante los experimentos de absorción electrónica con temperatura variable realizados durante la investigación de los oligoinos **nPy** (Capítulo IV.1),^[1] se encontró para el oligoino **16Py** un comportamiento anómalo, distinto a sus homólogos de cadena más corta.

En la Figura IV.2.1 se recogen los espectros de absorción electrónica con temperatura variable del oligoino **16Py** en disolución de 2Me-THF. Cuando bajamos la temperatura, efectivamente las bandas se desplazan hacia el rojo y aumentan en intensidad, como podíamos ver para el resto de oligoinos de la serie, pero este comportamiento no es consistente en todo el rango de temperaturas disponible (esto es, desde temperatura ambiente hasta la temperatura del nitrógeno

líquido, unos 80 K a presión atmosférica).^[2]

Cuando la temperatura era lo suficientemente baja, cerca de los 160 K, las bandas empezaban a desplazarse al azul y a disminuir en intensidad. Pero lo más llamativo era la aparición de una nueva banda a 483 nm, que describía un punto isobéstico, señal de que estaba apareciendo una nueva especie.^[3]

Con estos datos se realizó una representación gráfica del cambio en absorbancia de la banda principal (453 nm) frente a la nueva banda (483 nm), que se recoge en la Figura IV.2.2. A partir de esta gráfica se pudo determinar que estábamos ante un proceso cooperativo y que la temperatura crítica para este proceso era de 146 K en 2Me-THF.

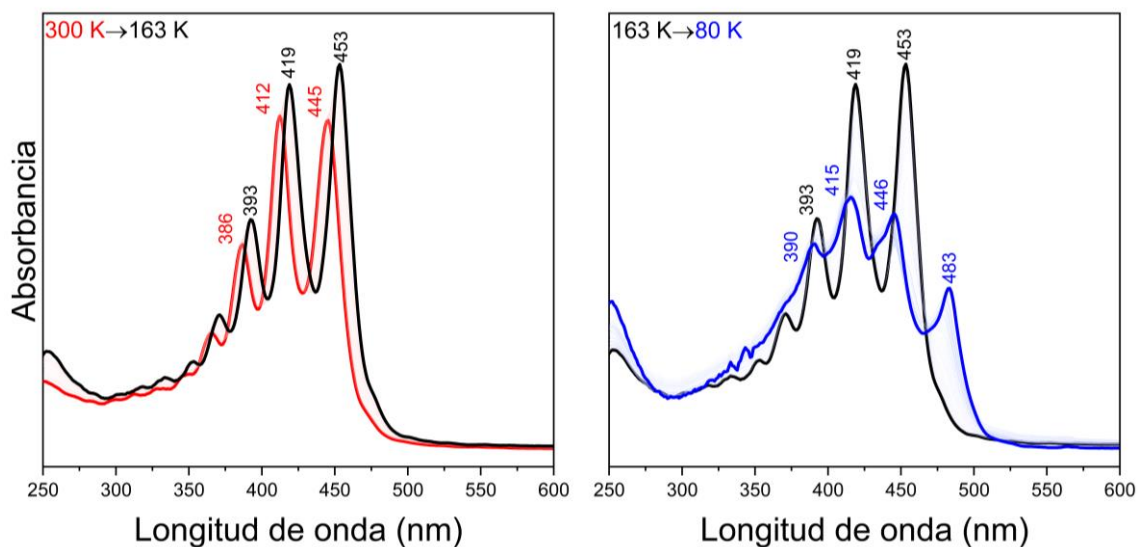


Figura IV.2.1. Espectros de absorción electrónica de **16Py** medidos en 2Me-THF. El cuadro de la izquierda representa el primer tramo de temperaturas hasta 163 K y el cuadro de la derecha representa el segundo tramo, hasta 80 K.

Temperatura variable en Me-Ciclohexano

Si queremos hacer uso de alguna técnica espectroscópica (ya sea absorción electrónica, emisión, Raman, etc) con temperatura variable, es imprescindible que el disolvente forme una matriz sólida transparente en nuestro rango de temperaturas, pues esto permite que la luz atraviese la celda de muestra y llegue correctamente al detector.^[4] El 2Me-THF cumple con este requisito y por eso es el disolvente más usado en esta Tesis Doctoral. Pero hay otros disolventes que cumplen con este requisito, como es el caso del Me-Ciclohexano, que además puede disolver nuestra molécula.

Si repetimos el experimento de absorción electrónica con temperatura variable, utilizando como disolvente el Me-Ciclohexano, obtenemos dos conjuntos de espectros muy similares a los que veíamos

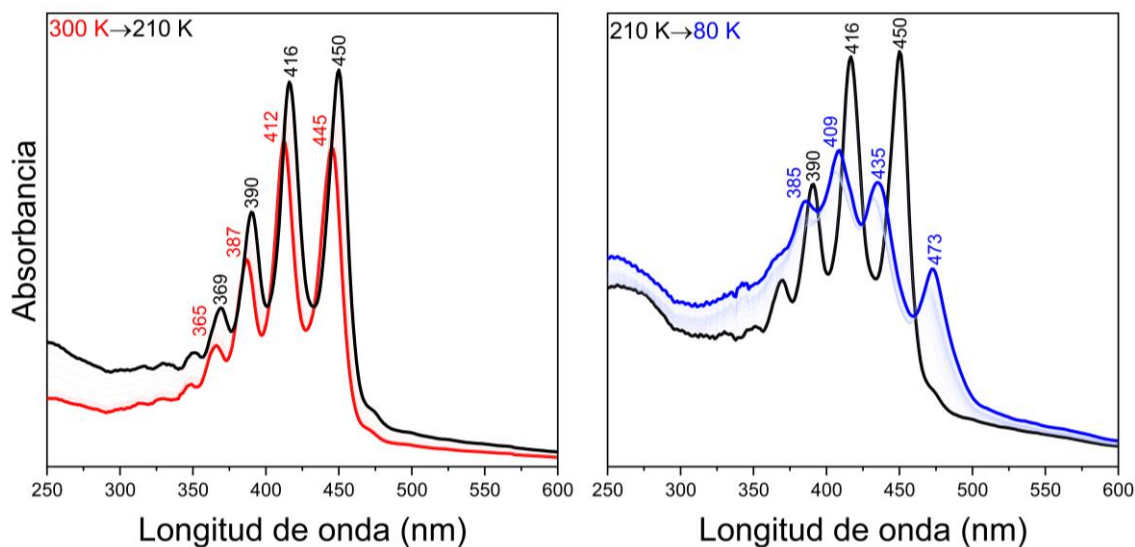


Figura IV.2.3. Espectros de absorción electrónica de **16Py** medidos en Me-Ciclohexano. El cuadro de la izquierda representa el primer tramo de temperaturas hasta 210 K y el cuadro de la derecha representa el segundo tramo, hasta 80 K.

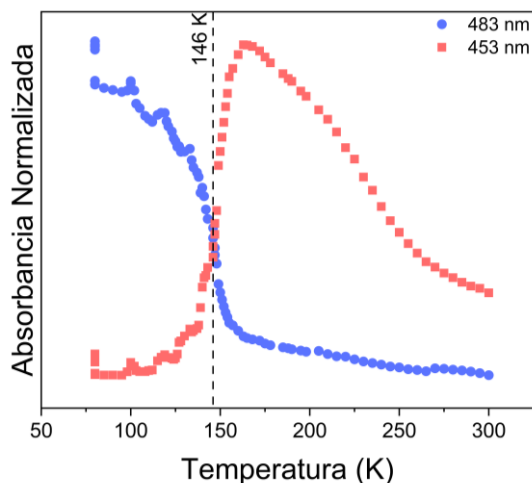


Figura IV.2.2. Absorbancia normalizada de las dos bandas críticas frente a temperatura para **16Py** en 2Me-THF.

para el 2Me-THF, con ciertas diferencias (Figura IV.2.3). Los cambios más significativos los vemos en:

- 1- Las longitudes de onda de la especie final a 80 K, que aparecen desplazadas al azul con respecto a su equivalente en 2Me-THF.

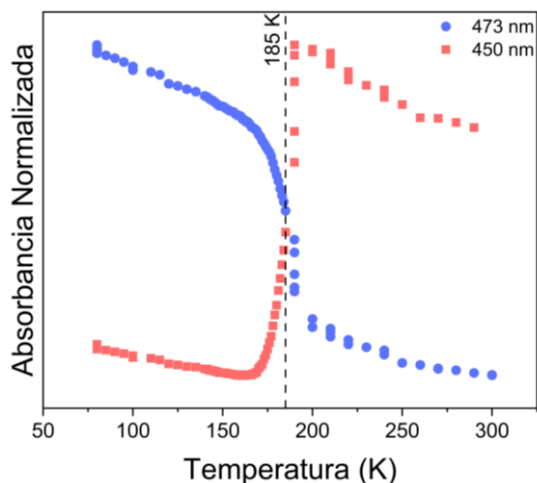


Figura IV.2.4. Absorbancia normalizada de las dos bandas críticas frente a temperatura para **16Py** en Me-Ciclohexano.

2- La propia temperatura a la que observamos el proceso, requiriendo una temperatura más baja en 2Me-THF que en Me-Ciclohexano.

Si llevamos a cabo la misma representación de absorbancia frente a temperatura que hicimos para 2Me-THF, usando las bandas equivalentes observadas en Me-Ciclohexano, podemos determinar una nueva temperatura crítica de 185 K (Figura IV.2.4). Esta temperatura es más alta que la obtenida en disolución de 2Me-THF, resultado predecible partiendo de que ya observábamos en la Figura IV.2.3 cómo empezaba el proceso a una temperatura superior.

Los resultados experimentales hasta el momento parecen indicar que el proceso es reproducible y que la naturaleza del disolvente afecta a la posición de las bandas y la temperatura crítica. La diferencia clave, entre 2Me-THF y Me-Ciclohexano es el momento dipolar,

siendo considerable para el primero y nulo para el segundo.^[5] Si queremos observar una evolución progresiva del efecto de la polaridad del disolvente en nuestro proceso, necesitamos mezclas de los dos disolventes con los que contamos (2Me-THF y Me-Ciclohexano), que sabemos que cumplen con los requisitos necesarios.

Para asegurarnos de que las mezclas de disolventes eran compatibles con los experimentos de temperatura variable, primero se realizaron experimentos sólo con las mezclas de disolvente, haciendo un blanco, y comprobando que la línea base no se veía alterada al bajar temperatura. De esta forma, descartamos la aparición de artefactos en los espectros de nuestra molécula como consecuencia de la mezcla de disolventes.

Tomamos dos mezclas de disolventes, que ya habíamos comprobado que funcionaban a baja temperatura sin problemas, disolvimos la muestra y realizamos de nuevo el mismo experimento de absorción electrónica con temperatura variable. Los resultados se recogen en la Figura IV.2.5. Podemos comprobar que, a temperatura ambiente, apenas hay diferencias en las longitudes de onda, tal y como podíamos observar para el caso de los disolventes puros. Al bajar la temperatura tampoco observamos un cambio significativo en los desplazamientos de las bandas. El primer cambio que observamos es la temperatura a la que el fenómeno descrito anteriormente tiene lugar, siendo mayor

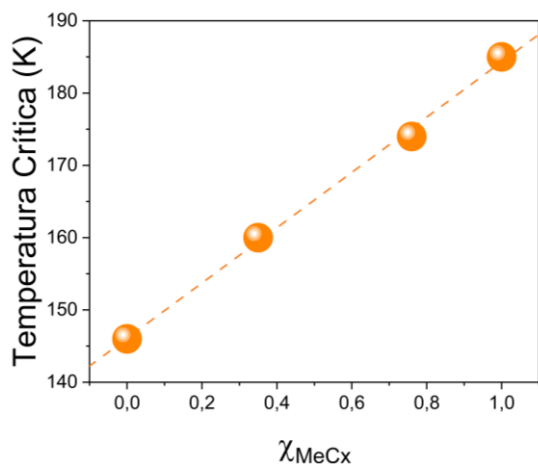


Figura IV.2.6. Temperatura crítica frente a proporción de disolvente para el experimento de absorción electrónica con temperatura variable de **16Py**.

la temperatura para la mezcla con mayor proporción de Me-Ciclohexano. La siguiente diferencia sería la posición de la banda nueva, que está más desplazada hacia el rojo en el caso de la mezcla con mayor proporción de 2Me-THF.

Las observaciones que podemos hacer con los experimentos en mezclas de disolventes son, pues, directamente comparables con aquellos realizados en disolventes puros. Se puede comprobar, además, que la temperatura crítica a la cual sucede el fenómeno sigue una tendencia lineal con las proporciones de disolvente (Figura IV.2.6).

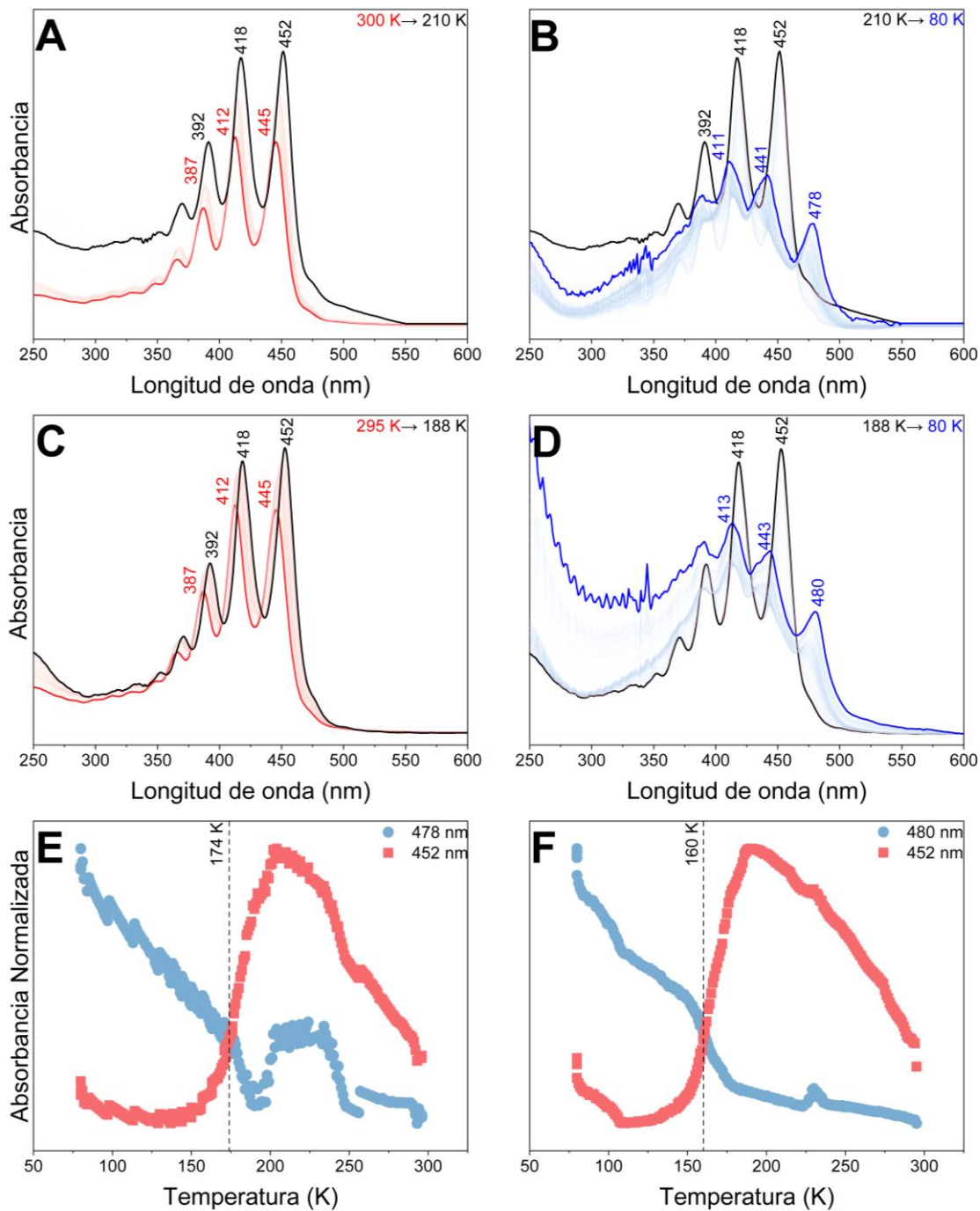


Figura IV.2.5. Experimentos de temperatura variable para **16Py** en mezclas, expresadas en Volumen:Volumen, de disolventes 2Me-THF:Me-Ciclohexano. **A,B** Mezcla 2:8. **C,D** Mezcla 6:4. **E, F** Absorbancia normalizada frente a temperatura para las mezclas 2:8 y 6:4 respectivamente.

B. Espectroscopía vibracional

En busca de alguna explicación a lo que podíamos observar en absorción electrónica, recurrimos a la espectroscopía vibracional Raman, que podría dar cuenta de los cambios en la estructura molecular.^[6]

Se llevó a cabo el experimento Raman en disolución con temperatura variable, con el objetivo de reproducir de la forma más consistente posible las condiciones que teníamos en los experimentos de absorción electrónica. Además, también se realizó el experimento de temperatura variable en estado sólido. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura IV.2.7.

Para el estado sólido, podemos observar un desplazamiento de 5 cm^{-1} al azul al bajar la temperatura. En disolución tenemos dos bandas a 1932 y 1921 cm^{-1} que, al bajar temperatura, convergen en

una única banda a 1925 cm^{-1} . Esta banda es muy parecida tanto en forma como en energía a la que se observa para el mismo experimento en estado sólido.

Lo que observamos en disolución son dos bandas asociadas a dos vibraciones, que al pasar a estado sólido pierden amplitud y colapsan en una sola banda. Esta banda es la que observamos tanto en disolución a baja temperatura como en estado sólido.

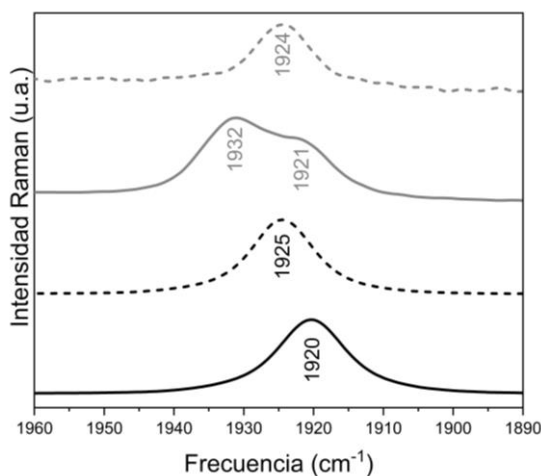


Figura IV.2.7. Espectros Raman de **16Py** con línea 532 nm. De abajo a arriba: bulk (negro), bulk a baja temperatura (negro discontinuo), disolución de 2Me-THF (gris) y disolución de 2Me-THF a baja temperatura, 80 K (gris discontinuo).

2.2. DESCRIPCIÓN TEÓRICA

A. Buscando un modelo teórico

Tras realizar todos los experimentos descritos en la sección anterior, llegamos a la conclusión de que el fenómeno que teníamos ante nosotros debía ser una agregación molecular. Estas agregaciones están muy bien descritas para moléculas π -conjugadas^[7-9], pero es precisamente aquí donde nos encontramos con la controversia.

Esta descripción de la agregación es casi exclusiva para el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), o dicho de otro modo, moléculas planas. Al bajar la temperatura o aumentar la concentración en una disolución de una especie aromática, aumenta el número de moléculas que se encuentran próximas entre sí, facilitando la interacción. Además, esta interacción es posible porque los HAPs presentan una superficie de interacción π - π lo bastante amplia y rígida como para que el fenómeno de agregación tenga lugar.

Este está lejos de ser el caso de nuestra molécula **16Py**. Si bien presenta muchos enlaces π -conjugados, estos se encuentran en un entramado unidimensional, un hilo, que además es flexible. Es decir, no existe una superficie de interacción que pueda justificar la agregación de nuestra molécula, y nuestro entramado de enlaces π -conjugados presenta demasiada libertad

conformacional como para que se dé una interacción efectiva.

A.1. Agregados H y J

Para explicar la agregación necesitamos un modelo teórico que dé cuenta de los resultados experimentales. Pero ¿cómo aproximamos la interacción entre dos hilos moleculares? La situación de mayor interacción posible entre dos hilos tiene que ser directa. Aquí tenemos que plantear los dos modelos de agregación posibles, H y J (Figura IV.2.8).^[9,10]

Los agregados H son aquellos en los que el vector que une las moléculas (\vec{R}) describe un ángulo de 90° . Los agregados J, también llamados “dímeros cabeza-cola”, son aquellos en los que el vector \vec{R} describe un ángulo distinto de 90° .

Por este motivo, suponemos que el modelo de agregación más eficiente en nuestro sistema ha de ser H, porque es el que supone un mayor grado de interacción entre las moléculas.

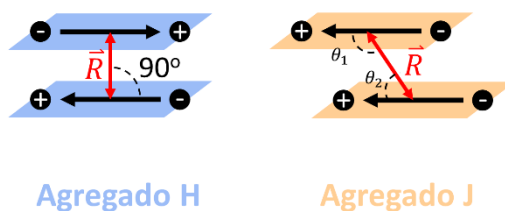


Figura IV.2.8. Figura de dos moléculas agregando, siguiendo los modelos H (izquierda) y J (derecha).

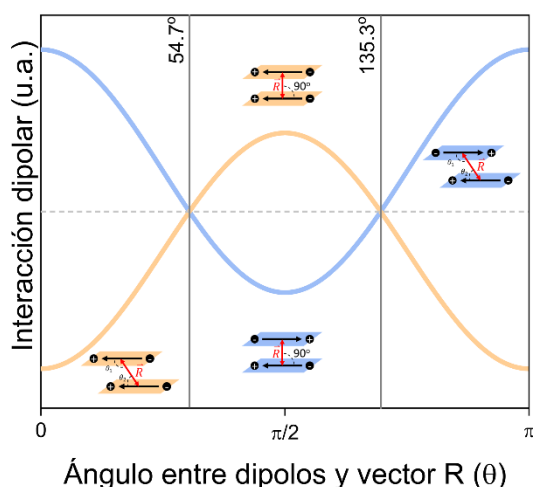


Figura IV.2.9. Diagrama de interacción coulombica de dos dipolos en relación con la posición relativa entre estos. La línea azul representa la aproximación antiparalela y en naranja la paralela, dipolos en distinta y misma dirección respectivamente. El vector \vec{R} une el centro de ambos dipolos. La línea gris discontinua representa el 0 de energía coulombica.

A.II. Interacción dipolar coulombica de Kasha

En la Figura IV.2.8 también se dibujan los polos (positivo y negativo) que pueden tener algunas moléculas. Nuestros oligoinos, al aumentar el tamaño, experimentan una deformación en su estructura, pandeándose.^[1] Como resultado de este pandeo, puede emerger un momento dipolar neto, por lo que la explicación de la agregación mediante interacción dipolar cobra sentido.

La aproximación de interacción coulombica entre dipolos, propuesta por Kasha,^[11] también se aplicó para **16Py**, en busca de una aportación electrostática a la estabilización de estos hilos moleculares. Se puede representar un gráfico como el de la Figura IV.2.9 para visualizar esta estabilización, en función del ángulo

descrito con el vector \vec{R} y en disposición paralela y antiparalela.

Analicemos este gráfico por partes para entenderlo mejor:

a) De 0 a 54.7° . En esta región existe una interacción repulsiva en el caso antiparalelo (azul). El dímero es más estable (región negativa del gráfico) cuando los dipolos se encuentran alineados, esto es, un agregado tipo J, también llamado dímero cabeza-cola.

b) De 54.7 a 135.3° . En esta región el dímero es más estable cuando los dipolos se encuentran antiparalelos. En este caso tendríamos un agregado tipo H.

Las cargas del mismo signo se repelen, así que la situación más estable es aquella en la que las cargas de distinto signo se encuentran lo más cerca posible, independientemente de la dirección de los dipolos (paralelos o antiparalelos).

Se conoce como ángulo mágico (54.7°) a aquel ángulo para el cual la energía de interacción coulombica se hace cero para ambas disposiciones, paralela y antiparalela.^[12,13] Este valor del ángulo mágico, así como la forma del gráfico representado en la Figura IV.2.9 provienen de la expresión matemática derivada de la Electroestática:

$$E_C^{dp} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2) - \frac{3}{R^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{R}) \right]$$

Donde R es la distancia entre los dos dipolos, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, $\vec{\mu}$ son los momentos dipolares

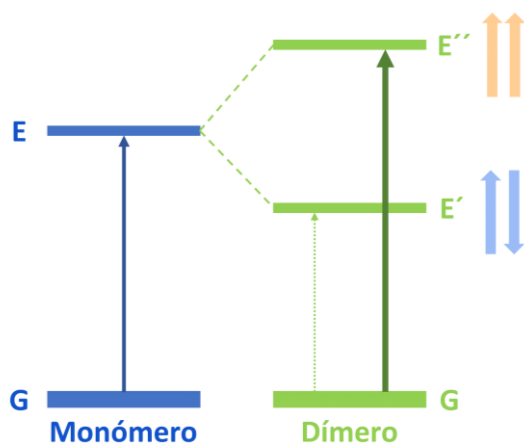


Figura IV.2.10. Diagrama de niveles para dímeros con agregación paralela. Las líneas discontinuas representan transiciones prohibidas y las continuas transiciones permitidas.

(vectoriales) de cada molécula y \vec{R} es el vector que une ambos dipolos.

A partir de esta ecuación, se pueden representar las curvas de la Figura IV.2.10 y comprobar la anulación de la ecuación para ángulos iguales a 54.7 y 135.3°.

Aplicando el modelo de Frenkel-Kasha del excitón para nuestro caso (Figura IV.2.11),^[11] los dímeros tipo H están caracterizados por desplazamientos al azul (hipsocrómicos) de la banda óptica de absorción en relación con la banda del monómero.^[11,14] Los agregados tipo J, por su parte, presentan desplazamientos hacia el rojo (batocrómicos) con respecto al monómero (en la Figura IV.2.10 no se vería este caso, por representar sólo los niveles en el caso de aproximación paralela). De esta forma, tenemos una huella espectral para seguirle la pista a la naturaleza de los procesos de

dimerización mediante espectroscopía de absorción electrónica.

Además, la intensidad de absorbancia relativa de las componentes vibrónicas en las bandas de absorción en los agregados tipo H y J nos proporciona información adicional sobre los dímeros en su estructura supramolecular. En la banda de absorción del dímero con fuerte actividad vibrónica, los dos picos de menor energía con intensidades A_1 y A_2 (en orden creciente de energía) nos proporcionan una prueba más para la determinación de la naturaleza de los dímeros. Haciendo uso de la relación de intensidades $I_R = A_1/A_2$ tenemos:^[15]

- $I_R = A_1/A_2 < 1$, característico de los agregados tipo H.
- $I_R = A_1/A_2 > 1$, característico de los agregados tipo J.

Según esta relación, estamos observando una agregación de tipo H en los espectros de absorción electrónica, dado que la banda de menor energía (473-483 nm) es menos intensa que la banda de mayor energía (435-446 nm) en todos los ejemplos estudiados.

B. Aplicando el modelo teórico

B.I. Modelos aproximados

Para poder hacer un modelo teórico de agregación recurrimos a tres aproximaciones diferentes.

Agregado H con máxima interacción π

Este sería el modelo que estábamos discutiendo en la sección anterior, un agregado H que presenta la máxima interacción posible entre las unidades de oligoino que lo componen.

Agregado H basado en 8Py

El modelo anterior debería proporcionar, a priori, los mejores resultados. Pero, al no tener un análogo experimental, es un modelo que podría no describir correctamente la interacción que estudiamos. Por este motivo, se recurrió a la estructura DRX de la molécula más grande que teníamos, **8Py**, y se aproximó la estructura experimental de **16Py** a partir de su análogo más corto.

Agregado J

Para descartar la posibilidad de un agregado J y presentar un estudio más completo, también se hizo una aproximación a este modelo de agregación.

Los cálculos TD-DFT se realizaron con el método CAM-B3LYP/6-31G(d,p), incluyendo una esfera de coordinación con moléculas de THF para poder aproximar los resultados lo máximo posible a la situación real.

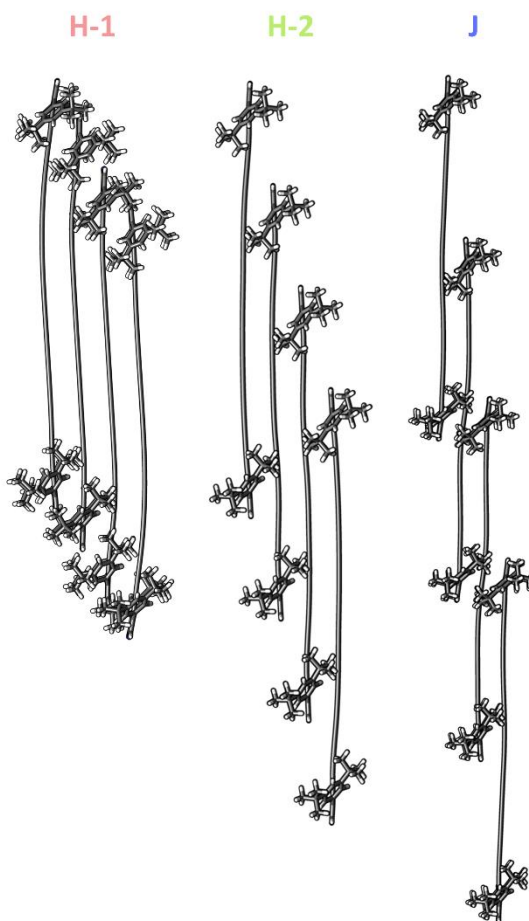


Figura IV.2.11. Estructuras teóricas para la agregación del oligoino **16Py**, obtenidas mediante el método de cálculo CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Estas estructuras son: agregado H con máxima interacción π (H-1), agregado H basado en **8Py** (H-2) y el agregado J (J).

En la Figura IV.2.11 se representan las tres estructuras teóricas planteadas para la agregación del oligoino **16Py**. En la Figura IV.2.12 aparecen los espectros teóricos TD-DFT correspondientes a estos tres modelos junto con el espectro de absorción experimental a baja temperatura de **16Py** en 2Me-THF. Observando el espectro, podemos ver que nuestra aproximación se ajusta al modelo de Frenkel-Kasha, dado que los dos agregados H (H-1 y H-2) experimentan un

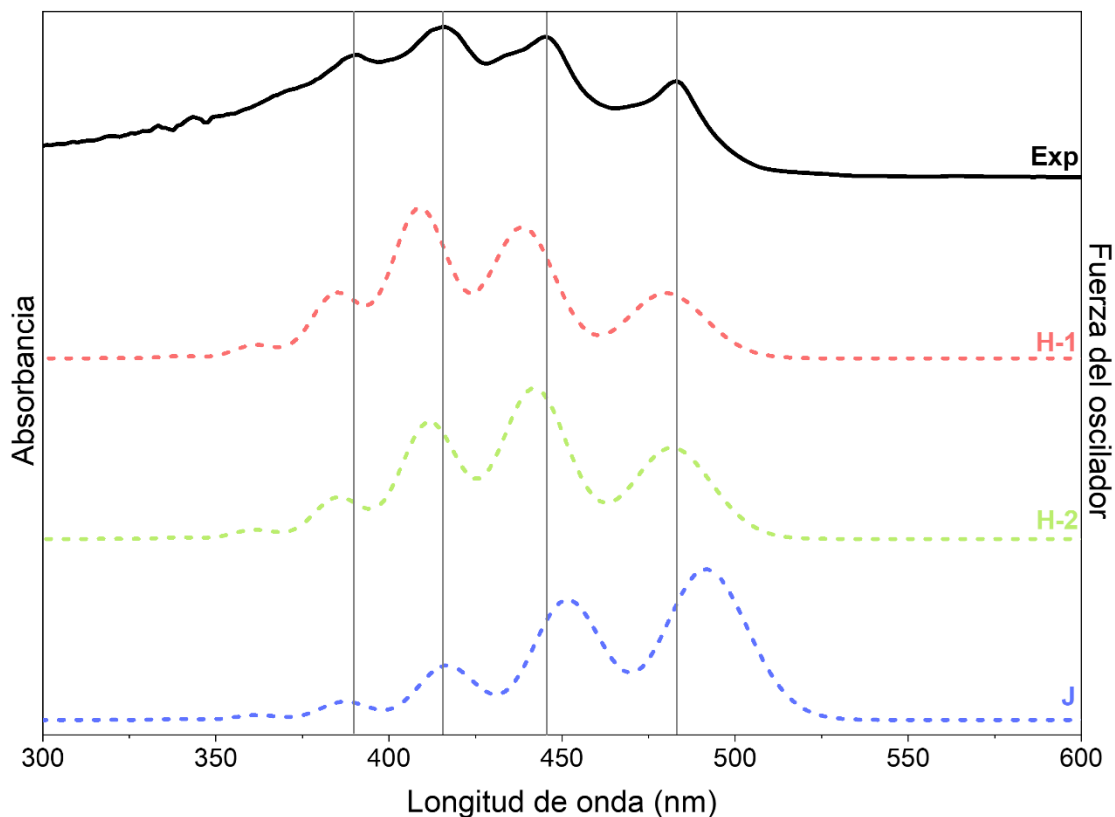


Figura IV.2.12. Espectros teóricos TD-DFT para los tres modelos de agregación planteados H-1 (rojo), H-2 (verde) y J (azul), con líneas discontinuas. El espectro de absorción experimental de **16Py** a baja temperatura y en 2Me-THF (negro) con línea continua.

desplazamiento hipsocrómico con respecto a las bandas de absorción experimentales y el agregado J presenta un desplazamiento batocrómico.

De los tres modelos, el que más se aleja de los resultados experimentales es el agregado J, como ya habíamos supuesto anteriormente. Sin embargo, es interesante también que el perfil de J sea tan parecido al experimental justo antes de comenzar con los cambios a la temperatura crítica.

Los dos modelos para la agregación H parecen ser una buena aproximación (en

energía) a las bandas experimentales obtenidas. Si comparamos las intensidades de cada banda, parece que el espectro H-1 es más similar al experimental que H-2. Además, H-1 según los resultados teóricos es 55 kcal/mol más estable que H-2.

B.III. Espectroscopía Raman con temperatura variable

Volviendo al experimento Raman que estudiamos anteriormente (Figura IV.2.7), lo que estamos observando en estos espectros tiene que ser necesariamente

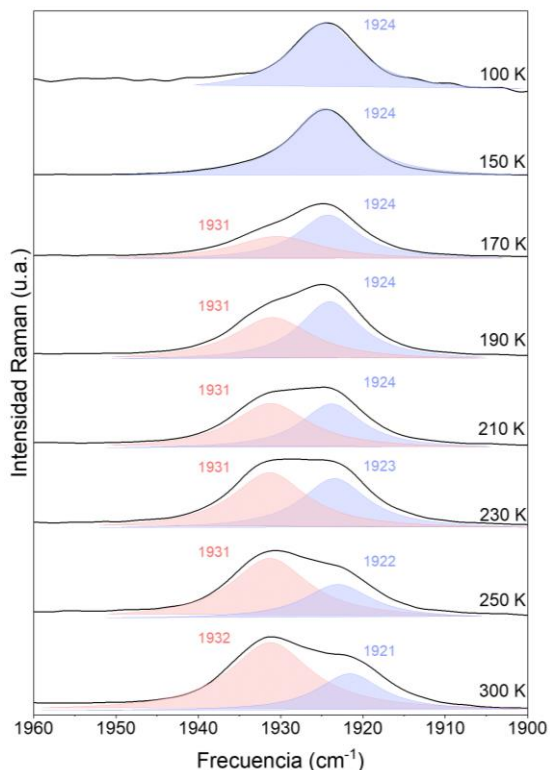


Figura IV.2.13. Espectros Raman con temperatura variable de **16Py** en 2Me-THF y línea 532 nm. Las componentes rojas se corresponden con la vibración de la molécula aislada y las componentes azules con la vibración de la molécula agregada.

una prueba de la dimerización de esta molécula. En la Figura IV.2.13 representamos la evolución progresiva del espectro Raman con la temperatura para la molécula **16Py**, en 2Me-THF.

Podemos comprobar que tenemos dos componentes que, progresivamente, van cambiando su intensidad. La componente azul sería la especie agregada, que además experimenta un desplazamiento hacia el azul $1921\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1924\text{ cm}^{-1}$. La componente roja sería la especie aislada, que desaparece progresivamente con la bajada de temperatura. La presencia de

agregado a temperatura ambiente es resultado de la concentración utilizada en los experimentos Raman en disolución. La concentración ha de ser alta para que las bandas Raman aparezcan en el espectro, pero esto también provoca un aumento de la interacción entre moléculas y la aparición de una componente asociada al agregado.

Para comprobar que esta componente se debe al agregado, hemos registrado el espectro de **16Py** en tres disolventes con distinta constante dieléctrica (Me-Ciclohexano, 2Me-THF y DCM) a

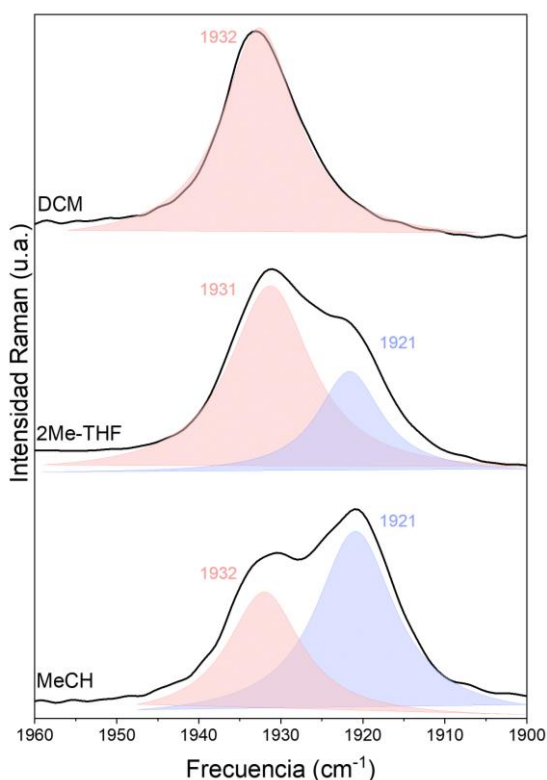


Figura IV.2.14. Espectros Raman a temperatura ambiente de **16Py** en Me-Ciclohexano, 2Me-THF y DCM con línea 532 nm. Las componentes rojas se corresponden con la vibración $\nu_{S(C\equiv C)}$ de la molécula aislada y las componentes azules con la vibración $\nu_{S(C\equiv C)}$ de la molécula agregada.

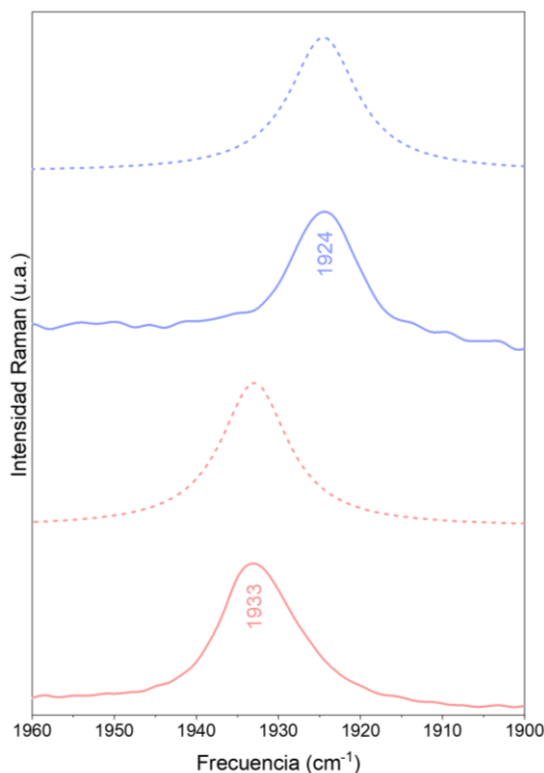


Figura IV.2.15. Espectros Raman de la especie aislada (rojo) y agregada (azul) para **16Py** con línea 532 nm. Las líneas sólidas son los espectros experimentales (DCM a temperatura ambiente, rojo; y 2Me-THF a 80 K, azul) y las líneas discontinuas son los espectros teóricos con nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p).

temperatura ambiente (Figura IV.2.14). En Me-Ciclohexano y 2Me-THF observamos esta componente, que es menos intensa en Me-Ciclohexano. Este último disuelve peor a **16Py**, lo que permite un mayor acercamiento entre moléculas y una mayor interacción. En DCM sólo tenemos la banda de la molécula aislada.

Los cálculos teóricos apoyan nuestra hipótesis de los espectros Raman. Hemos estudiado las vibraciones Raman teóricas (B3LYP/6-31G(d,p)) tanto de la molécula aislada como del dímero. Esto nos permite realizar una comparación entre los

espectros Raman experimentales (molécula aislada y agregada) y sus equivalentes teóricos. Representamos los correspondientes espectros en la Figura IV.2.15.

Podemos comprobar que el espectro Raman teórico de la molécula aislada coincide con el espectro en DCM. Por su parte, el espectro Raman teórico del dímero coincide razonablemente con el espectro en 2Me-THF a baja temperatura. Esto apoyaría la hipótesis planteada con los espectros de la Figura IV.2.14.

Raman resonante con 473 nm

El espectro de absorción electrónica a baja temperatura para la molécula **16Py** en Me-Ciclohexano presenta a 473 nm la banda que asociamos con el agregado. Haciendo uso de un espectrómetro Raman con esta longitud de onda de excitación podemos medir el Raman resonante de la especie agregada.^[16] Los resultados de este experimento se reflejan en la Figura IV.2.16.

Podemos comprobar que a temperatura ambiente no se encuentra la banda de la especie agregada, mientras que en el espectro a baja temperatura la banda de la especie aislada desaparece y da paso a la banda del agregado. Estos resultados difieren de los obtenidos en el Raman no resonante. Esto se debe a que este experimento se realizó en condiciones de menor concentración (por eso no hay agregado a temperatura ambiente) y, al bajar temperatura,

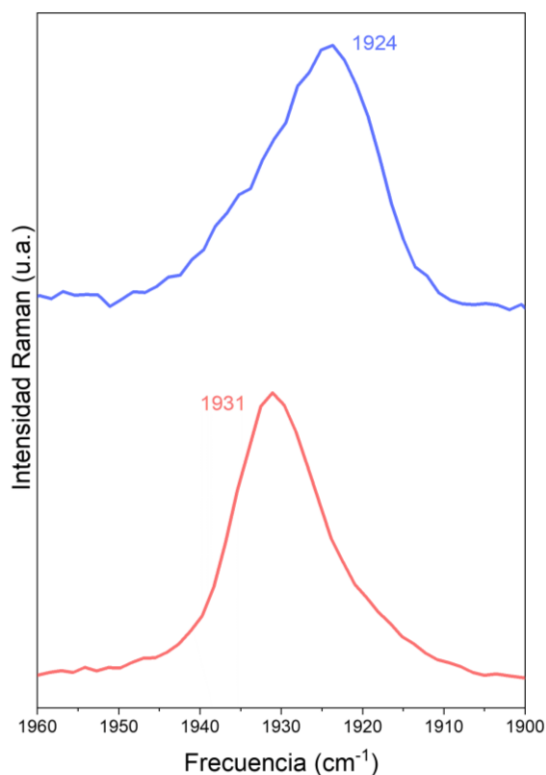


Figura IV.2.15. Espectros Raman de **16Py** en Me-Ciclohexano a temperatura ambiente (rojo) y 80 K (azul) con línea 473 nm (resonante).

podimos registrar la banda de la especie agregada precisamente por encontrarnos en condiciones de resonancia (aumenta la señal del cromóforo que entra en resonancia con la línea de excitación, en este caso el agregado).

B.III. Termodinámica del proceso

La agregación en oligoinos puede explicarse termodinámicamente. Para que un proceso sea espontáneo, a temperatura y presión constantes, ha de cumplir con la condición:^[17]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Siendo ΔG la variación de la energía libre de Gibbs, ΔH la variación de entalpía del proceso, T la temperatura a la que ocurre el proceso y ΔS la variación de entropía.

Para el proceso de agregación, el factor entrópico es desfavorable, pues requiere de una ordenación del sistema (lo que en termodinámica se traduce en una disminución de microestados accesibles). Regulando la entropía está la temperatura, que debe disminuir lo suficiente para que la agregación pueda ocurrir. Dado que para todos los oligoinos el proceso de agregación debe ser similar, es razonable pensar que el factor entrópico también lo sea. Esto nos deja con una única variable en juego: la entalpía.

En la agregación, las moléculas interactúan entre sí a través de sus grupos funcionales. En nuestros oligoinos tenemos dos partes diferenciadas: los grupos terminales piridina y el esqueleto conjugado lineal. Los grupos terminales siempre son los mismos desde **2Py** hasta **16Py**, así que el fenómeno de agregación debe ser promovido desde la cadena conjugada creciente. Esto también se justifica con nuestro modelo teórico, que predice la máxima interacción π como la mejor aproximación posible a la agregación de **16Py**.

Con todas estas consideraciones planteadas, podemos construir un gráfico como el de la Figura IV.2.17, donde consideremos la entalpía total de

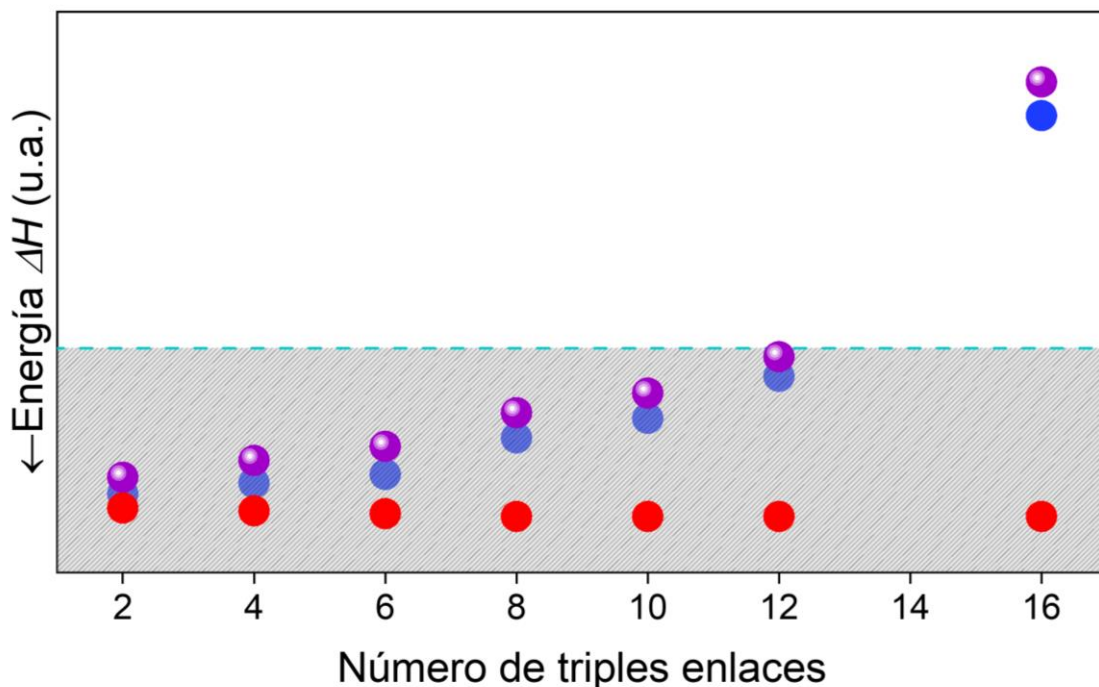


Figura IV.2.17. Diagrama de energía para el proceso de agregación. En azul $\Delta H_{\pi\pi}$, en rojo ΔH_{term} y en morado ΔH_{tot} . La zona sombreada se corresponde con $\Delta G > 0$, la línea discontinua representa $\Delta G = 0$ y la zona superior a esta línea se corresponde con $\Delta G < 0$.

agregación (ΔH_{tot}) como una suma de la entalpía provocada por las interacciones π ($\Delta H_{\pi\pi}$) y las interacciones entre grupos terminales (ΔH_{term}).

El término ΔH_{term} no varía con el tamaño, dado que los grupos terminales no incrementan su participación en el proceso con el aumento de tamaño. Como la cadena aumenta, el número de electrones π también lo hace, y el término $\Delta H_{\pi\pi}$ crece progresivamente con el tamaño. Una vez superada la línea discontinua en la Figura IV.2.17, correspondiente a $\Delta G = 0$, el proceso se hace espontáneo a la temperatura del nitrógeno líquido, y podemos observar agregación para el primer oligoino de la

serie que supera las trabas impuestas por la termodinámica: **16Py**.

2.3. SUMARIO Y CONCLUSIONES

Estudiando la espectroscopía de absorción electrónica con temperatura variable para la serie de oligoinos **nPy** (en 2Me-THF) hemos encontrado una anomalía para el oligoino más largo de la serie, **16Py**. Esta anomalía consiste en un cambio de comportamiento del espectro una vez alcanzada una temperatura determinada, las bandas dejan de desplazarse al rojo, bajan en intensidad y aparece una banda nueva.

Estudiando los espectros Raman, detectamos dos bandas en disolución que, al bajar temperatura, colapsan en una banda que coincide razonablemente con la banda observada en estado sólido.

Nuestra hipótesis después de estas pruebas experimentales es que el oligoino **16Py** en disolución agrega a baja temperatura. Para explicar esta agregación utilizamos el modelo teórico de Frenkel-Kasha, que justifica el desplazamiento de las bandas de absorción a mayor energía si se está formando un agregado tipo H.

Haciendo uso de cálculos teóricos TD-DFT, pudimos obtener tres espectros teóricos asociados con tres modelos de agregación diferentes: máxima interacción π (H-1), basado en el DRX de **8Py** (H-2) y un agregado J para completar el estudio (J).

De los tres espectros, el más parecido con el experimental es H-1, que además

proporciona la energía más baja de los tres modelos probados.

La espectroscopía Raman nos permite identificar a temperatura ambiente dos bandas en la disolución, una de la molécula aislada y otra del agregado (debida a la alta concentración). Cuando baja la temperatura, la banda de la molécula aislada desaparece y la del agregado aumenta en intensidad y se desplaza al azul. El Raman resonante con la banda de la especie agregada en Me-Ciclohexano (473 nm) nos permite obtener a temperatura ambiente (fuera de resonancia) la banda de la molécula aislada, y a baja temperatura la banda de la especie agregada (en resonancia).

Una aproximación termodinámica nos permite explicar por qué observamos esta agregación con **16Py** pero no con sus análogos más cortos. Debido a que la longitud de la cadena de triples enlaces es la fuerza impulsora del proceso de agregación (porque probamos que la interacción π máxima era el mejor modelo para la agregación de este oligoino), sólo los oligoinos largos pueden experimentar agregación. El oligoino **16Py** sería el primer oligoino de la serie que puede experimentar agregación en las condiciones de temperatura del nitrógeno líquido, dejando como incógnita el comportamiento a baja temperatura de un supuesto **14Py**.

REFERENCIAS

- [1] Gao, Y.; Hou, Y.; Gordillo Gámez, F.; Ferguson, M. J.; Casado, J.; Tykwinski, R. R. The Loss of Endgroup Effects in Long Pyridyl-Endcapped Oligoynes on the Way to Carbyne. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 1143–1149.
- [2] Zhou, L.; Zhou, Y.; Sun, Y. Enhanced Storage of Hydrogen at the Temperature of Liquid Nitrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29* (3), 319–322.
- [3] Anderson, S. E.; Nyberg, G. L. Detection of Multiple Species through Isosbestic Points in UV-Photoemission Spectra: Application to Sulfide Adsorption on Copper. *Appl. Surf. Sci.* **1985**, *22–23*, 325–337.
- [4] Scott, D. R.; Allison, J. B. Solvent Glasses for Low Temperature Spectroscopic Studies. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66* (3), 561–562.
- [5] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 104th ed.; Rumble, J. R., Ed.; TAYLOR & FRANCIS, 2023.
- [6] Zhang, L.; Jia, Z.; Huang, L.; O'Brien, S.; Yu, Z. Low-Temperature Raman Spectroscopy of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes and Single-Layer Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (36), 13893–13900.
- [7] Liu, H.; Xu, J.; Li, Y.; Li, Y. Aggregate Nanostructures of Organic Molecular Materials. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (12), 1496–1508.
- [8] Jian, C.; Tang, T.; Bhattacharjee, S. A Dimension Map for Molecular Aggregates. *J. Mol. Graph. Model.* **2015**, *58*, 10–15.
- [9] Ma, S.; Du, S.; Pan, G.; Dai, S.; Xu, B.; Tian, W. Organic Molecular Aggregates: From Aggregation Structure to Emission Property. *Aggregate* **2021**, *2* (4), 1–15.
- [10] Hestand, N. J.; Spano, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (15), 7069–7163.
- [11] Kasha, M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiat. Res.* **1963**, *20* (1), 55–70.
- [12] Zhou, J.; Zhang, W.; Jiang, X. F.; Wang, C.; Zhou, X.; Xu, B.; Liu, L.; Xie, Z.; Ma, Y. Magic-Angle Stacking and Strong Intermolecular π - π Interaction in a Perylene Bisimide Crystal: An Approach for Efficient Near-Infrared (NIR) Emission and High Electron Mobility. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (3), 596–600.
- [13] Zheng, C.; Zhong, C.; Collison, C. J.; Spano, F. C. Non-Kasha Behavior in Quadrupolar Dye Aggregates: The Red-Shifted H-Aggregate. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (5), 3203–3215.
- [14] Roodenko, K.; Thissen, P. Optical Dielectric Properties of Thin Films Formed by Organic Dye Aggregates. In *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films. Springer Series in Surface Sciences*; Hinrichs, K., Eichhorn, K.-J., Eds.; Springer



International Publishing, 2018; Vol. 52, pp 319–333.

[15] Kistler, K. A.; Pochas, C. M.; Yamagata, H.; Matsika, S.; Spano, F. C. Absorption, Circular Dichroism, and Photoluminescence in Perylene Diimide Bichromophores: Polarization-Dependent H- and J-Aggregate Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (1), 77–86.

[16] Requena, A.; Zúñiga, J. *Espectroscopía*, 1st ed.; Pearson Prentice Hall: Madrid, 2004.

[17] Atkins, P.; Paula, J. de; James Keeler. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2018.



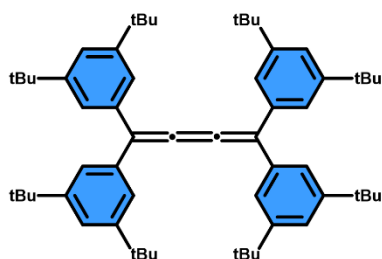


SECCIÓN A. SISTEMAS UNIDIMENSIONALES

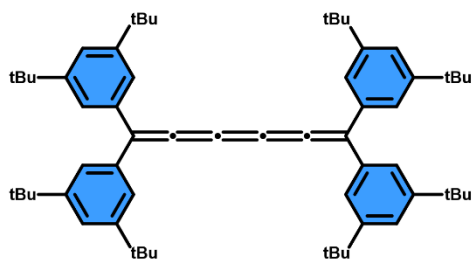
Capítulo 3. Cumulenos nPh y mOt

3.1. Especies Neutras de los Cumulenos	159-177
A. Estructura Electrónica.....	159-168
B. Estructura Molecular.....	169-177
3.2. Sumario y Conclusiones.....	178-179
Bibliografía.....	180-181

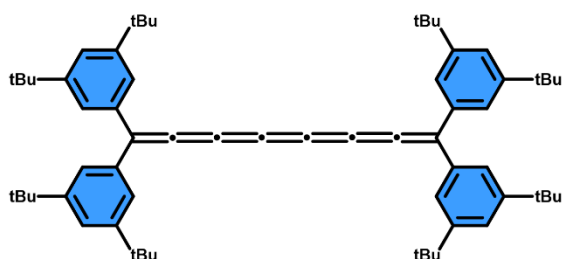
nPh



3Ph

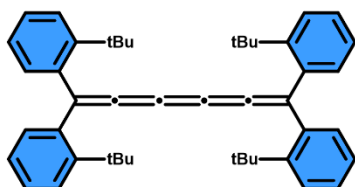


5Ph

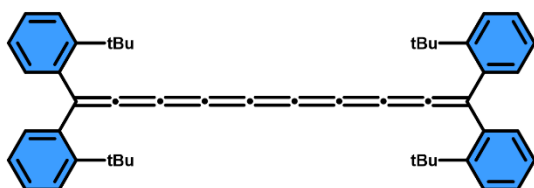


7Ph

mOt



5Ot



9Ot

Esquema IV.3.1. Estructuras químicas de las dos series de cumulenos *nPh* y *mOt*.

3.1. ESPECIES NEUTRAS DE LOS CUMULENOS

A. Estructura electrónica

A.I. Propiedades Ópticas

En la Figura IV.3.1 se recogen los espectros electrónicos de dos series de cumulenos, **nPh** y **mOt**, estudiadas en este capítulo, a temperatura ambiente en 2Me-THF. Las absorciones de estas moléculas abarcan la zona del UV-visible desde los 250 nm hasta los 600 nm. A medida que se añaden átomos de carbono al esqueleto

unidimensional, las bandas de absorción se desplazan al rojo.

La longitud de onda de absorción máxima (λ_{\max}) para la serie **nPh** sigue la evolución 426 nm \rightarrow 507 nm \rightarrow 568 nm. Para la serie **mOt** sigue una tendencia similar, 454 nm \rightarrow 603 nm, justificando el salto por la ausencia de un **7Ot** intermedio. La diferencia fundamental entre las dos series de cumulenos son los grupos terminales, pues ambas series presentan

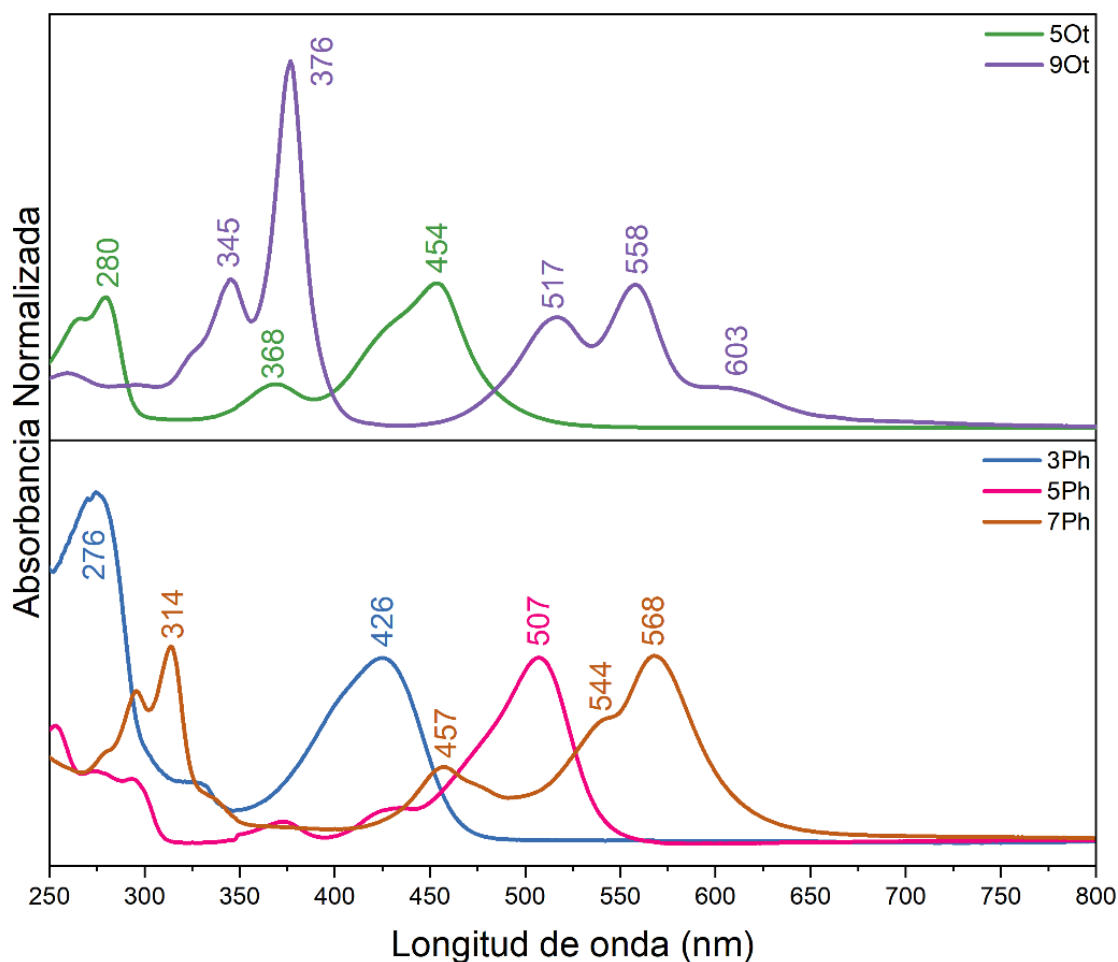


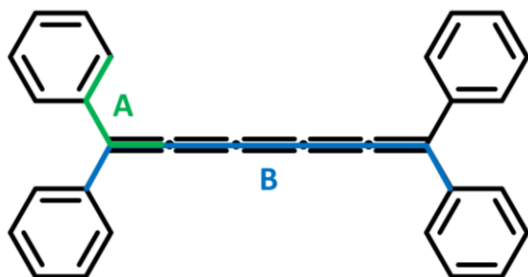
Figura IV.3.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de los cumulenos **nPh** (abajo) y **mOt** (arriba) en 2Me-THF a temperatura ambiente. Absorbancia normalizada a la banda de menor energía.

3. Cumulenos *nPh* y *mOt*

Tabla IV.3.1. Ángulos diedro seleccionados para los cumulenos *nPh* y *mOt*.

	Ángulo diedro A (°)	Ángulo diedro B (°)
3Ph	34.52	10.87
5Ph	31.82	4.45
7Ph	31.77	3.56
5Ot	52.78	4.84
9Ot	51.78	2.25

Nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p).



*Esquema de los diedros comparados A y B.

la misma paridad de enlaces dobles consecutivos en la cadena central (son impares). Se sabe que, para los cumulenos más cortos, la naturaleza de los grupos terminales afecta drásticamente a las propiedades electrónicas: a λ_{\max} .^[1] Para los cumulenos, el impedimento estérico de los grupos terminales es significativo y

puede afectar al grado de torsión de la estructura. Esta torsión afecta a la hiperconjugación que dictamina la magnitud de la conjugación en estos sistemas cumulénicos, y con esto a sus propiedades electrónicas.^[2]

La comparativa más directa posible se daría entre **5Ph** y **5Ot**, que comparten longitud de cadena central, pero difieren en la naturaleza de sus grupos terminales. Tomemos como referencia un cumuleno de misma longitud y que tenga como grupos terminales unidades de fenilo ($\lambda_{\max}=489$ nm, en DCM).^[3] A su vez, vamos a recopilar los ángulos diedro clave de estas moléculas en la Tabla IV.3.1 (con nivel B3LYP/6-31G(d,p)) para poder comparar la evolución de la hiperconjugación en ambas series:

(I) Para **5Ot**, los grupos orto-terc-butilo evitan la coplanaridad y provocan un desplazamiento al azul ($\lambda_{\max}=454$ nm).

Tabla IV.3.2. Datos de espectroscopía electrónica para los cumulenos *nPh* y *mOt*.

n,m	<i>nPh</i> (λ_{\max})			<i>mOt</i> (λ_{\max})		
	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas
3	426	428	HOMO->LUMO (99%)			
5	507	507	HOMO->LUMO (95%)	454	470	H-1->LUMO (13%) HOMO->LUMO (81%)
7	568	585	H-1->LUMO (26%) HOMO->LUMO (67%)			
9				603	603	H-1->L+1 (11%) HOMO->LUMO (77%)

^aMedidos en 2Me-THF. ^bCálculos al nivel B3LYP/6-31G(d,p) de teoría.

(II) Para **5Ph**, los anillos de arilo tienen mayor facilidad para ser coplares (pues los grupos terc-butilo están en meta), y combinado con el efecto inductivo de los grupos terc-butilo, provocan un desplazamiento al rojo ($\lambda_{\max}=507$ nm).

Para los cumulenos más largos, la separación entre los grupos es lo bastante grande como para minimizar el ángulo diedro y aumentar la hiperconjugación.^[2-6]

En la Tabla IV.3.2 se recogen las transiciones teóricas TD-DFT para las dos series de cumulenos. Para los cumulenos **nPh**, el cálculo teórico predice con gran exactitud la banda λ_{\max} , sobre todo para

los cumulenos más cortos. El cálculo teórico predice la longitud de onda e intensidad de la banda λ_{\max} , además de asignarle la transición HOMO→LUMO. Para los cumulenos **mOt**, el cálculo también predice correctamente la banda λ_{\max} .

Espectroscopía de absorción electrónica con temperatura variable

Realizamos el experimento de absorción electrónica con temperatura variable para las dos series de cumulenos en 2Me-THF, desde temperatura ambiente hasta los 80 K, los resultados se recogen en la Figura IV.3.2.

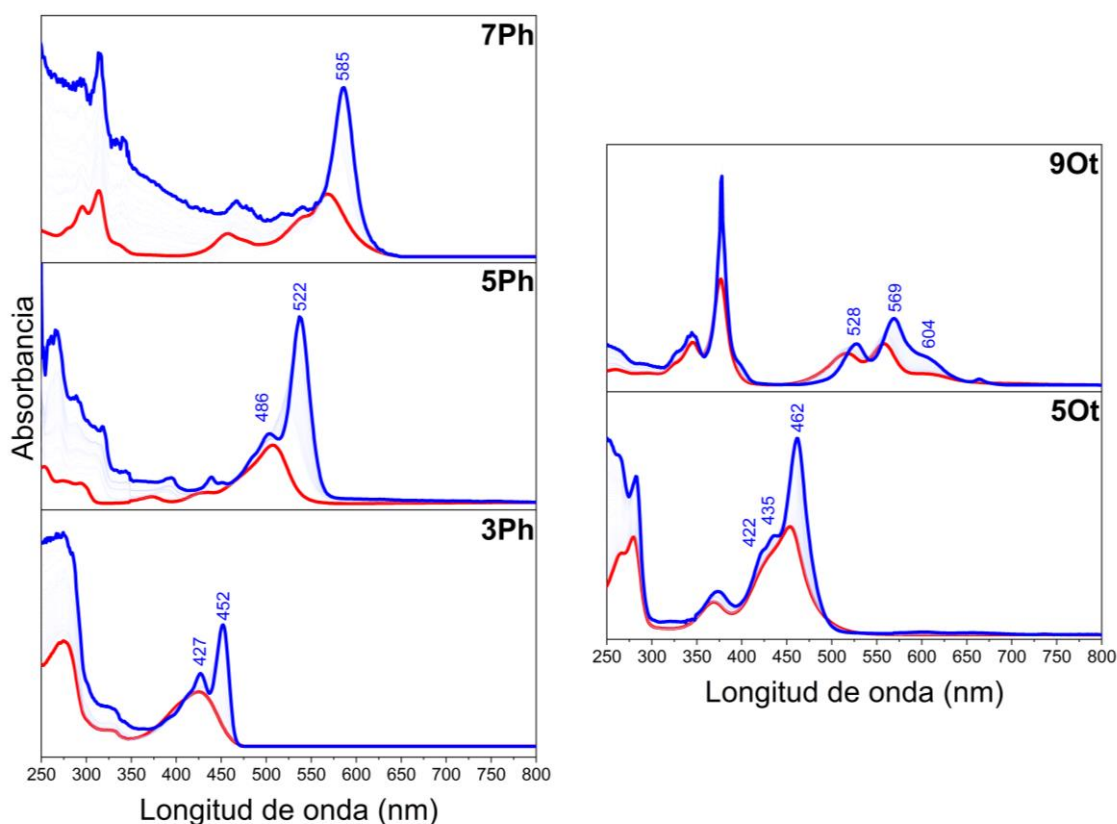


Figura IV.3.2. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de los cumulenos **nPh** (cuadro izquierdo) y **mOt** (cuadro derecho) en 2Me-THF a temperatura ambiente (rojo) y baja temperatura (azul).

Tabla IV.3.3. Desplazamientos vibrónicos calculados a partir de los espectros de absorción electrónica a baja temperatura de los cumulenos **nPh**.

	Bandas (nm)	Desplazamiento (cm ⁻¹)	Desplazamiento (eV)
3Ph	427 / 452	1295.31	0.1606
5Ph	486 / 522	1419.04	0.1759
7Ph	540 / 585	1424.50	0.1766

Para la serie **nPh**, se puede observar un desplazamiento hacia el rojo de las bandas de absorción cuando disminuimos la temperatura, y una resolución de la banda de menor energía en dos componentes vibrónicas para *n*=3 y 5.^[7] Si calculamos el desplazamiento vibrónico, obtenemos los resultados que se recogen en la Tabla IV.3.2. Las frecuencias esqueléticas están en el rango de las vibraciones de los grupos benceno sustituyentes. Para la molécula **7Ph** también encontraríamos este desplazamiento, pero la resolución espectral dificulta su observación.

Para la serie **mOt**, se observa un comportamiento similar, un desplazamiento hacia el rojo de las

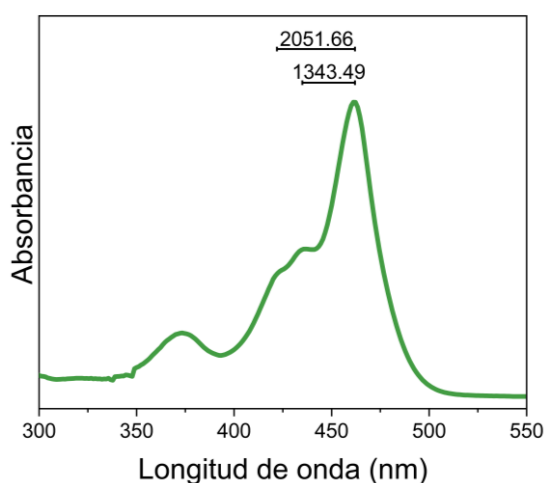


Figura IV.3.3. Desplazamientos vibrónicos del cumuleno **5Ot** a baja temperatura, en unidades de cm⁻¹.

bandas, un incremento en la intensidad de éstas (resultado del incremento de la

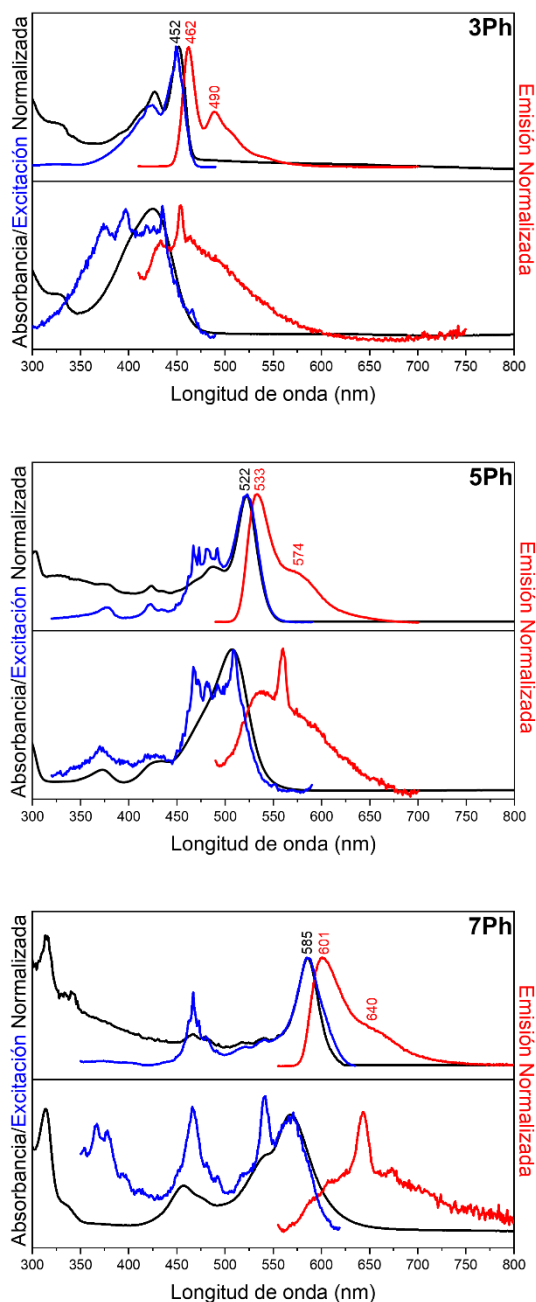


Figura IV.3.4. Espectros de absorción (negro), emisión (rojo) y excitación (azul) de los cumulenos **nPh** con temperatura variable medidos en 2Me-THF. Panel Inferior temperatura ambiente y panel superior baja temperatura (80K).

población del estado fundamental cuando bajamos temperatura) y, para el cumuleno **50t**, una resolución de las componentes vibrónicas. En la Figura IV.3.3 se señalan estos desplazamientos vibrónicos en el espectro de absorción a baja temperatura. El desplazamiento de mayor energía se puede asociar directamente con un modo de tensión $\nu_{C=C}$ de la cadena cumulénica, pues en el rango comprendido entre 2100 y 2000 cm^{-1} se encuentran estas vibraciones casi exclusivamente.^[8] El desplazamiento de menor energía es

similar al que observamos en la serie **nPh**, también son vibraciones asociadas a los bencenos terminales. Para **90t** no se observa una resolución apreciable en el espectro de absorción a baja temperatura. La banda que asignamos a la transición HOMO→LUMO incrementa su intensidad, pero no mejora en resolución, y las otras dos componentes vibrónicas se desplazan al rojo y ganan intensidad.

Espectroscopía de emisión con temperatura variable

Se han registrado los espectros de emisión con temperatura variable para las dos series de cumulenos. Quedan recogidos en las Figuras IV.3.4 y IV.3.5. La emisión a temperatura ambiente es muy débil para ambas series. Para la serie **mOt** sólo se obtiene ruido (no hay emisión). En el caso de los cumulenos **nPh** se obtiene una banda débil y de ésta emerge una componente debida al espectro Raman del disolvente.

Al bajar la temperatura, los espectros de emisión se resuelven, así como lo hacían los espectros de absorción electrónica. Para la serie **nPh**, observamos una disminución del desplazamiento de Stokes y la aparición de una segunda componente a menor energía. Para las moléculas rígidas, es bien sabido que la banda más intensa de los espectros de emisión se corresponden con la transición vibrónica 0-0, y las transiciones entre modos vibrónicos de mayor orden pierden intensidad en el espectro.^[8] Esto es lo que estaríamos observando para toda la serie

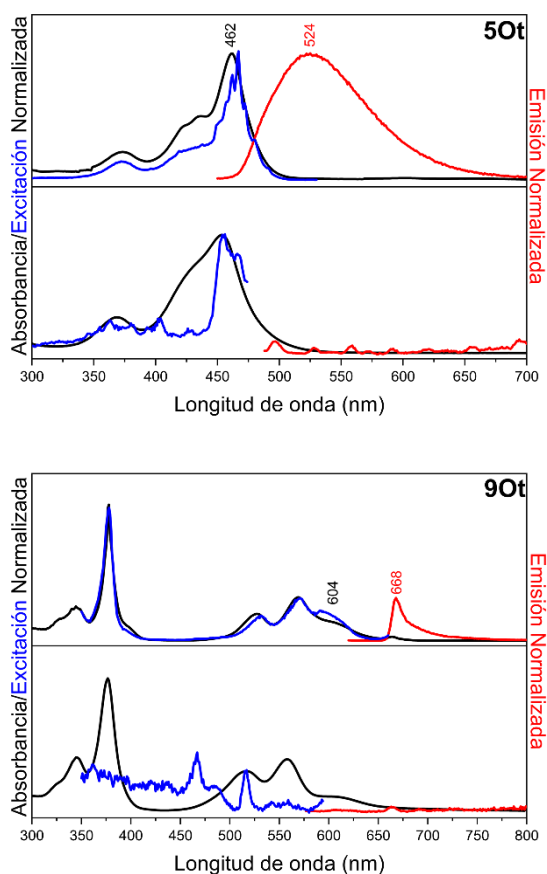


Figura IV.3.5. Espectros de absorción (negro), emisión (rojo) y excitación (azul) de los cumulenos **mOt** con temperatura variable medidos en 2Me-THF. Panel Inferior temperatura ambiente y panel superior baja temperatura (80K).

nPh. Haciendo la comparativa con **mOt** podemos describir las siguientes diferencias:

1. La resolución de las componentes vibrónicas en 5Ot. La molécula **5Ot** no emite a temperatura ambiente. Cuando bajamos la temperatura aparece una banda ancha de emisión. Esto contrasta con su equivalente **5Ph**, del que sí teníamos espectro a temperatura ambiente, y cuyas componentes vibrónicas se resuelven al bajar temperatura, resultando en una imagen especular con el espectro de absorción a baja temperatura. Esto nos estaría indicando que la molécula **5Ot** es más flexible que su equivalente **5Ph**.^[8]

2. El desplazamiento de Stokes. Ambas series son cumulenos de igual paridad y, sin embargo, presentan desplazamientos de Stokes muy dispares (Tabla IV.3.3). El desplazamiento de Stokes es una medida de cuánto se parecen estructuralmente el estado fundamental y el excitado,^[9] por lo que podemos argumentar que, para la serie **nPh**, los estados fundamental y primer excitado son bastante más similares que los homólogos de la serie **mOt**.

A.II. Energías de los Orbitales Moleculares Frontera.

La energía de los orbitales moleculares frontera de nuestras moléculas viene representada en la Figura IV.3.6, junto con el gap HOMO→LUMO, calculado a nivel

Tabla IV.3.3. Desplazamiento de Stokes calculados a partir de los espectros de absorción electrónica y emisión a baja temperatura de los cumulenos **nPh** y **mOt**.

	Bandas (nm)	Desplazamiento (cm ⁻¹)	Desplazamiento (eV)
3Ph	452 / 462	478.87	0.0594
5Ph	522 / 533	393.36	0.0490
7Ph	585 / 601	455.08	0.0564
5Ot	462 / 524	2561.05	0.3175
9Ot	604 / 668	1586.23	0.1966

B3LYP/6-31G(d,p). La tendencia de la serie con el aumento del número de dobles enlaces es la reducción del gap H-L. Ésta es la misma tendencia que observábamos en los espectros de absorción electrónica (Figura IV.3.1), donde un aumento de la cadena cumulénica se traducía en un desplazamiento al rojo de las bandas de menor energía, las que asociamos a su vez con las transiciones H-L. Estudiando el diagrama de energía de los orbitales moleculares podemos comprobar que, con el aumento de la cadena, los orbitales HOMO se desestabilizan (aumentan en energía) y los orbitales LUMO se estabilizan (disminuyen en energía), efecto típico en moléculas π -conjugadas.^[10]

Para la serie **nPh**, el gap es sustancialmente menor que en la serie **mOt**. Para $n=m=5$, la diferencia es de 0.28 eV, siendo el HOMO de **5Ot** menos energético, y el LUMO de energía similar. Esto es consecuencia del mayor efecto hiperconjugativo que experimenta la serie **nPh** frente a la serie **mOt**, aumentando la conjugación y disminuyendo el gap HOMO→LUMO.^[2]

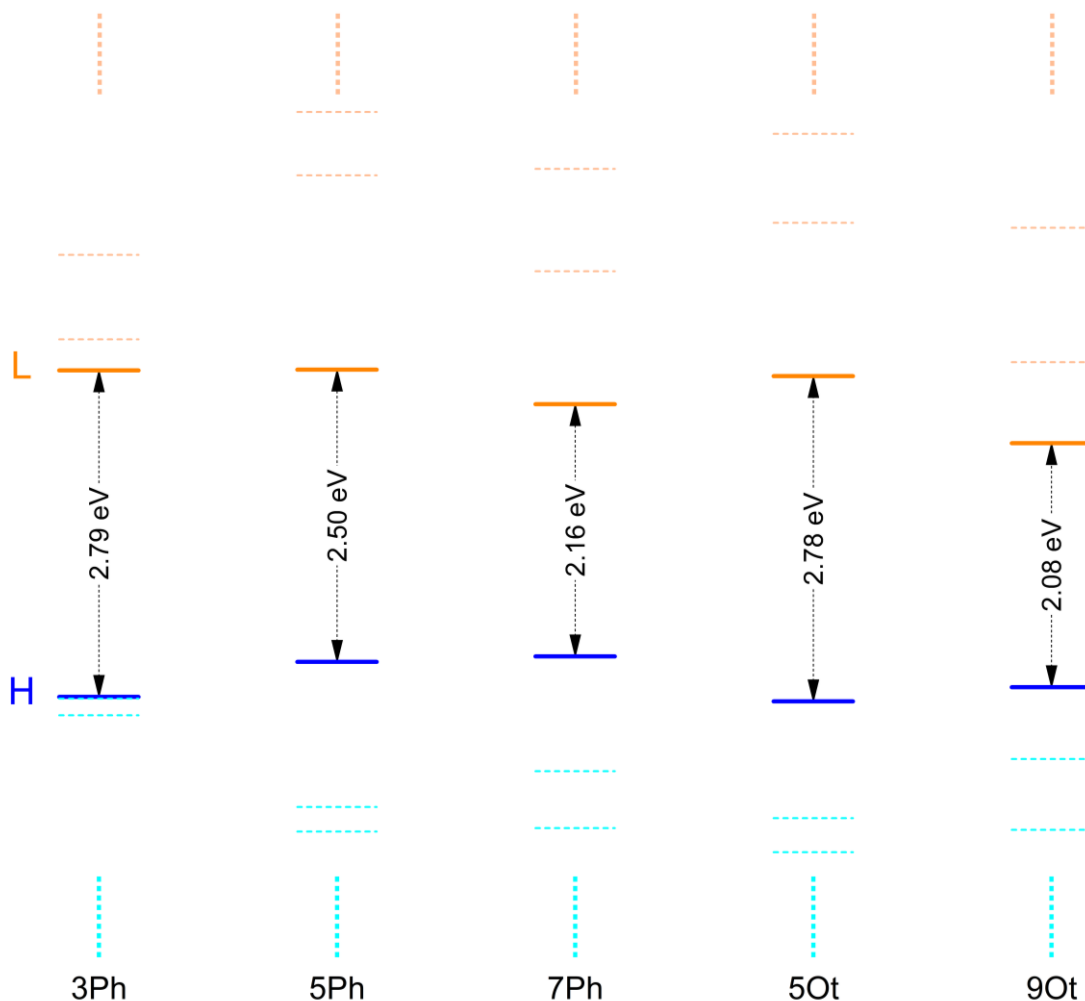


Figura IV.3.6. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los cumulenos nPh y mOt . El nivel de cálculo es B3LYP/6-31G(d,p) para todas las moléculas. El HOMO se representa con línea azul y el LUMO con línea naranja.

Para **3Ph**, el HOMO y el HOMO-1 se encuentran casi degenerados, esto no ocurre en ninguna otra molécula de la serie.

A.III. Topología de los Orbitales Moleculares Frontera

En las moléculas cumulénicas podemos encontrar dos sistemas π independientes

y ortogonales. Esto es una consecuencia directa de los dobles enlaces concatenados que presentan estas moléculas.^[1] Dependiendo de la paridad del número de dobles enlaces tendremos dos tipos de sistemas cumulénicos bien diferenciados (Figura IV.3.7).

Para los cumulenos pares (alenos), la conjugación se interrumpe en mitad de la cadena, de forma que los carbonos

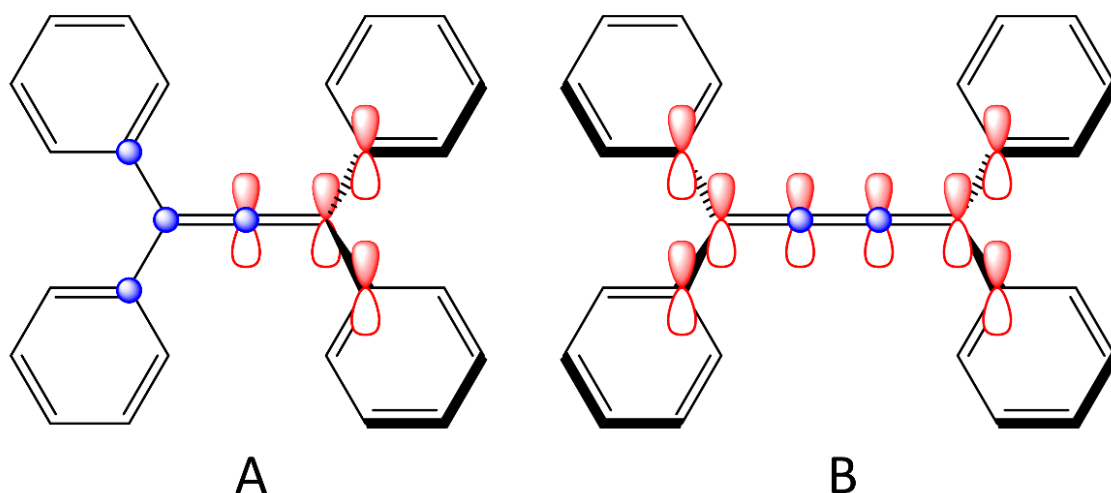


Figura IV.3.7. Orbitales moleculares para los cumulenos pares (A), también llamados alenos, e impares (B).

terminales no presentan interacción electrónica (Figura IV.3.7.A).^[11]

Para los cumulenos impares, existen también dos sistemas independientes, pero en este caso la conjugación de uno de los dos sistemas no se interrumpe, se extiende hasta el otro extremo de la cadena cumulénica. En el centro queda el otro sistema π , intercalándose con el primero (Figura IV.3.7.B).^[11] Estos dos circuitos diferenciados en cumulenos provocan cambios sustanciales en las distancias de enlace y una inversión en el BLA esperado en sistemas conjugados.^[4,5]

Nuestras dos series de cumulenos pertenecen a esta última familia. Ambas series tienen número impar de dobles enlaces y presentarían una geometría D_{2h} . Se han calculado los orbitales moleculares para las dos series de cumulenos en estudio, a nivel B3LYP/6-31G(d,p). Los orbitales HOMO y HOMO-1 se recogen en las Figuras IV.3.8 y IV.3.9. Podemos comprobar que, en ambas series, el orbital

HOMO se corresponde con aquel orbital cuya distribución electrónica se extiende a lo largo de toda la cadena. El HOMO-1, más interno, se correspondería con el sistema π ortogonal, que se encuentra localizado en el centro de la cadena.

Esto que se ha explicado para cumulenos pares e impares funciona tanto en cuanto consideremos que la disposición de los sustituyentes entre sí es perpendicular (simetría D_{2d} , propia de alenos) o paralela (simetría D_{2h} , propia de cumulenos impares). Una ligera distorsión (simetría D_2) afecta sustancialmente a la simetría de los orbitales moleculares. Para conservar la conjugación, y por tanto la estabilidad, los orbitales moleculares adquieren cierto carácter helicoidal,^[12] tal y como podíamos ver en los oligoinos **nPy** del Capítulo IV.1. Los orbitales HOMO-1 se extienden también en el enlace simple con los grupos sustituyentes bencénicos, y no encontraríamos este fenómeno en **3Ph** debido a que esta molécula tiene más

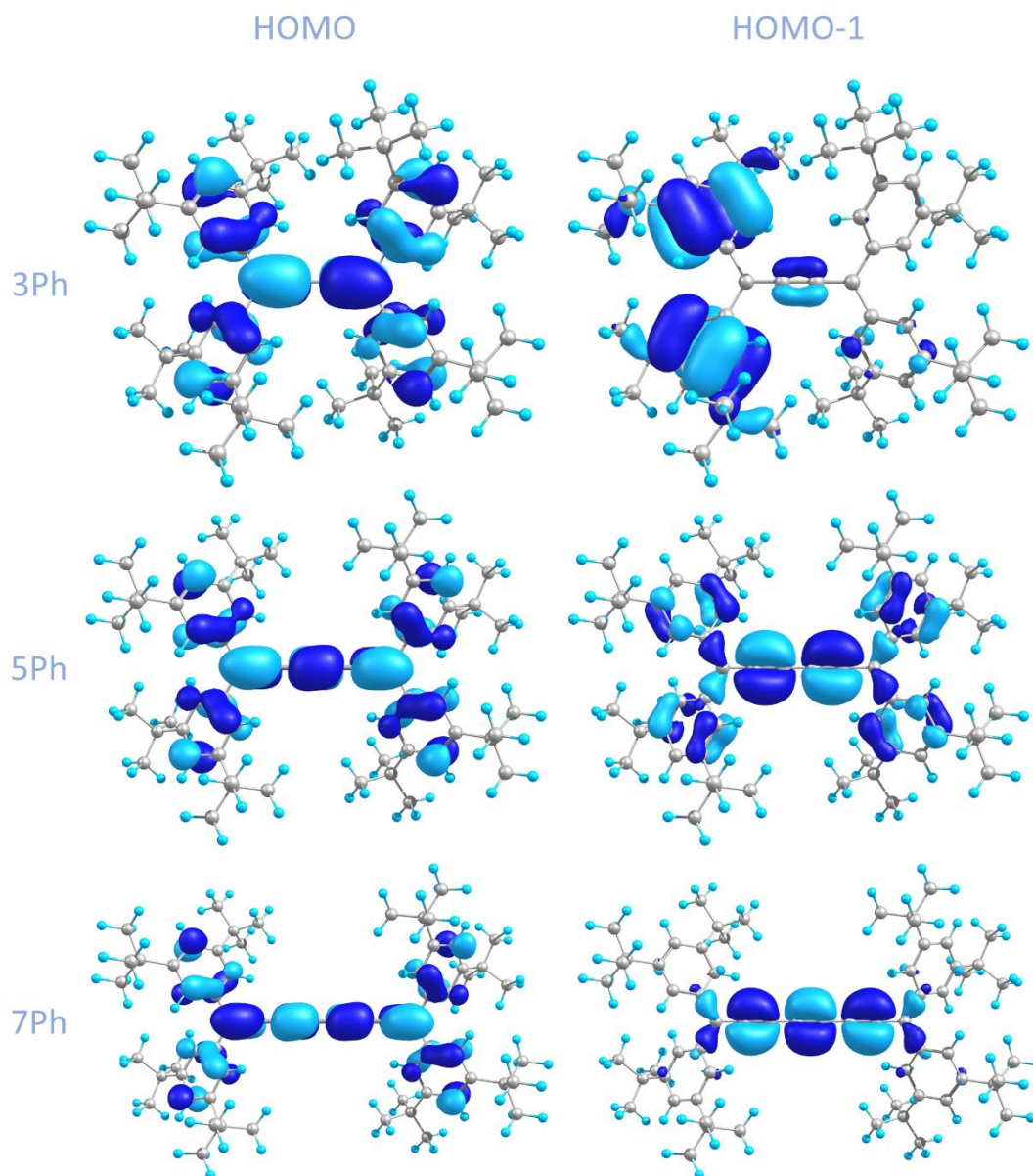


Figura IV.3.8. Topología de los orbitales moleculares HOMO y HOMO-1 de **nPh** calculadas con nivel B3LYP/6-31G(d,p).

impedida la hiperconjugación por encontrarse más cerca los sustituyentes.

Como ya hemos mencionado, la estructura electrónica tan particular de estos cumulenos tiene implicaciones directas en el BLA. Discutiremos esto en mayor profundidad en la siguiente sección.

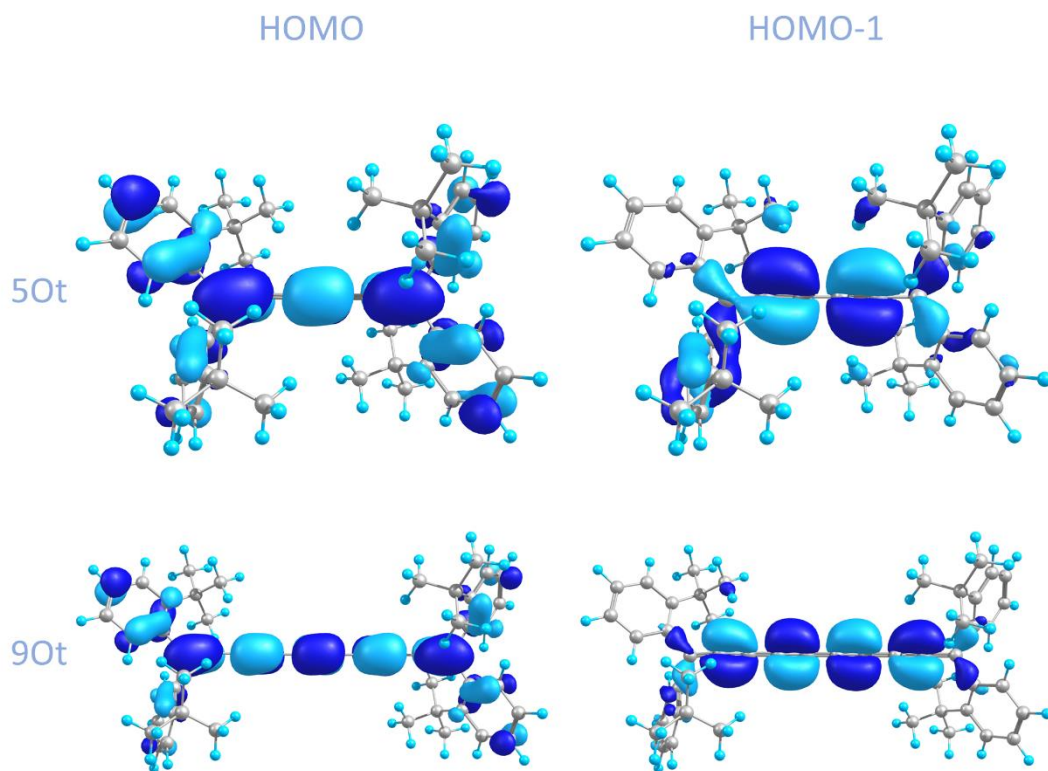


Figura IV.3.9. Topología de los orbitales moleculares HOMO y HOMO-1 de **mOt** calculadas con nivel B3LYP/6-31G(d,p).

B. Estructura molecular

B.I. Propiedades espectroscópicas vibracionales en el IR

Una diferencia reseñable entre los cumulenos que estamos estudiando en este capítulo y los oligoinos **nPy** que se describieron en el Capítulo IV.1 (además del evidente cambio en el orden de los átomos en la cadena central), es la naturaleza del grupo terminal. En los oligoinos **nPy** teníamos grupos piridina terminales, que podían proporcionar cierta naturaleza dipolar al sistema, sobre todo cuando la cadena unidimensional se

pandeaba con el aumento de tamaño. Este cambio en el momento dipolar justifica cierta actividad IR en los oligoinos **nPy**. Pero este no sería el caso para los cumulenos **nPh** y **mOt**, cuyos grupos terminales, al no poseer heteroátomos en su estructura, no proporcionan el cambio en el momento dipolar que sí podíamos observar en los oligoinos **nPy**. Además, estos cumulenos son mucho más cortos que los oligoinos que estudiamos (**9Ot** tiene la misma longitud que **4Py**) y el pandeo en las estructuras pequeñas es menor.

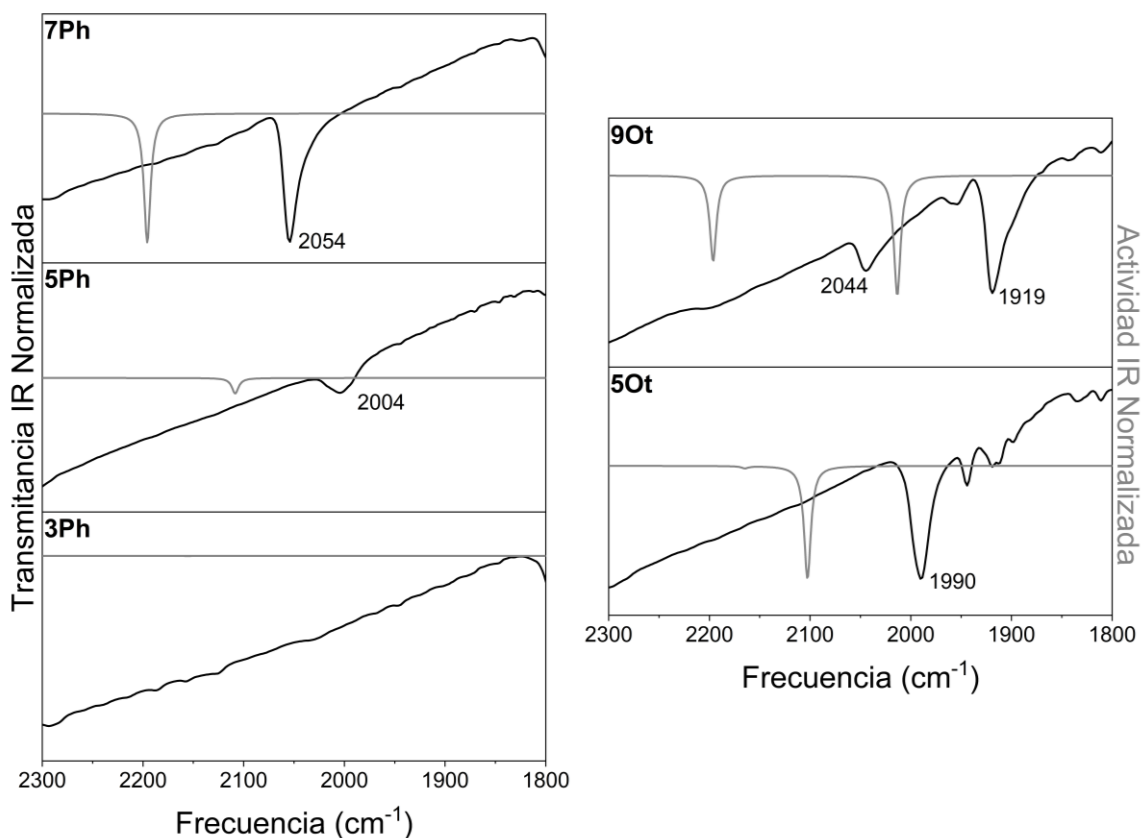


Figura IV.3.10. Espectros FT-IR de los cumulenos **nPh** (izquierda) y **mOt** (derecha) a temperatura ambiente y estado sólido. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p). Para **3Ph** no hay espectro en la región presentada.

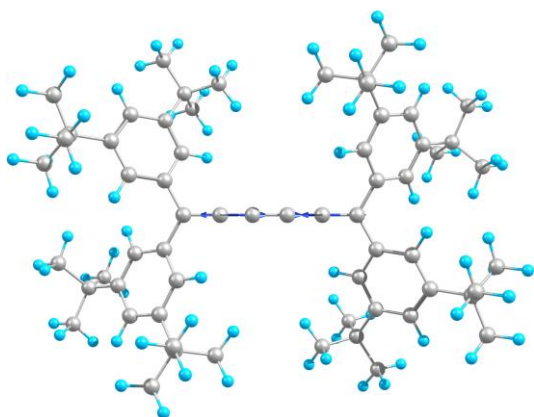


Figura IV.3.11. Autovectores escalados de la vibración principal en el IR $\nu_{A(C=C=C)}$ para el cumuleno **5Ph** (2004 cm^{-1}).

Como podemos observar en la Figura IV.3.10, para el cumuleno **3Ph** no se observa la banda IR debida a la vibración $\nu_{A(C=C=C)}$ antisimétrica, cuya frecuencia debería estar cerca de los 1900 cm^{-1} . Cuando estudiamos el espectro teórico (con nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p)), tampoco encontramos bandas en esta región. No encontramos bandas en el IR debido a que la molécula **3Ph** sólo presenta una vibración (espectro teórico) en la región comprendida entre los 1700 y los 2100 cm^{-1} . Esta vibración se correspondería con un modo normal de muy baja actividad IR, por lo que no se observa en el espectro. Estudiaremos esta vibración en la siguiente sección de espectroscopía Raman.

Al aumentar el tamaño de cadena, podemos encontrar la banda IR debida a la vibración $\nu_{A(C=C=C)}$ antisimétrica. Para **5Ph**, la frecuencia de esta vibración se encuentra a 2004 cm^{-1} (Figura IV.3.11). Haciendo la comparativa directa con **5Ot**, observamos para este último la banda

debida a la misma vibración a 1990 cm^{-1} , 14 cm^{-1} por debajo de su homólogo **5Ph**. Esta diferencia se debe al efecto de los grupos sustituyentes en la conjugación, que cambia el BLA y modifica el modo vibracional para el caso de **5Ph** con respecto a **5Ot**.^[13]

Desde **5Ph** a **7Ph**, la banda IR se desplaza a mayor energía, en 50 cm^{-1} . Este efecto puede deberse al aumento de la conjugación de la cadena al aumentar el número de enlaces dobles condensados.

Para la molécula **9Ot**, observamos la aparición de una segunda banda en el IR a menor energía (1919 cm^{-1}), que también se predice en los espectros teóricos. Cuando comparamos los modos normales de estas dos vibraciones (Figura IV.3.12), podemos comprobar que el modo normal de menor energía involucra a los átomos

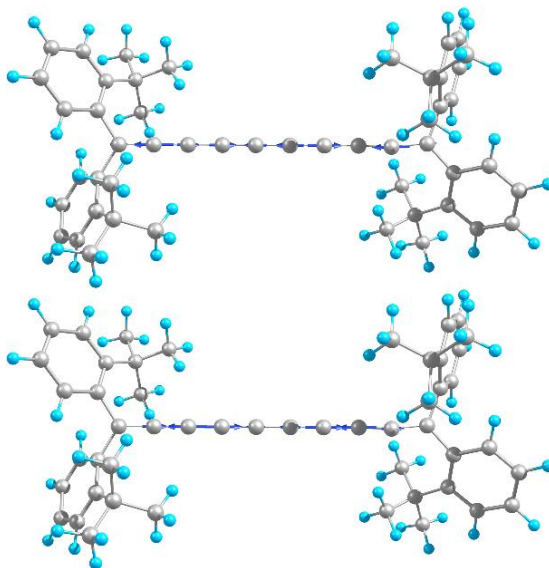


Figura IV.3.12. Autovectores escalados de la vibración de menor energía (1919 cm^{-1} , arriba) y la vibración de mayor energía (2044 cm^{-1} , abajo) en el IR para el cumuleno **9Ot** (2004 cm^{-1}).

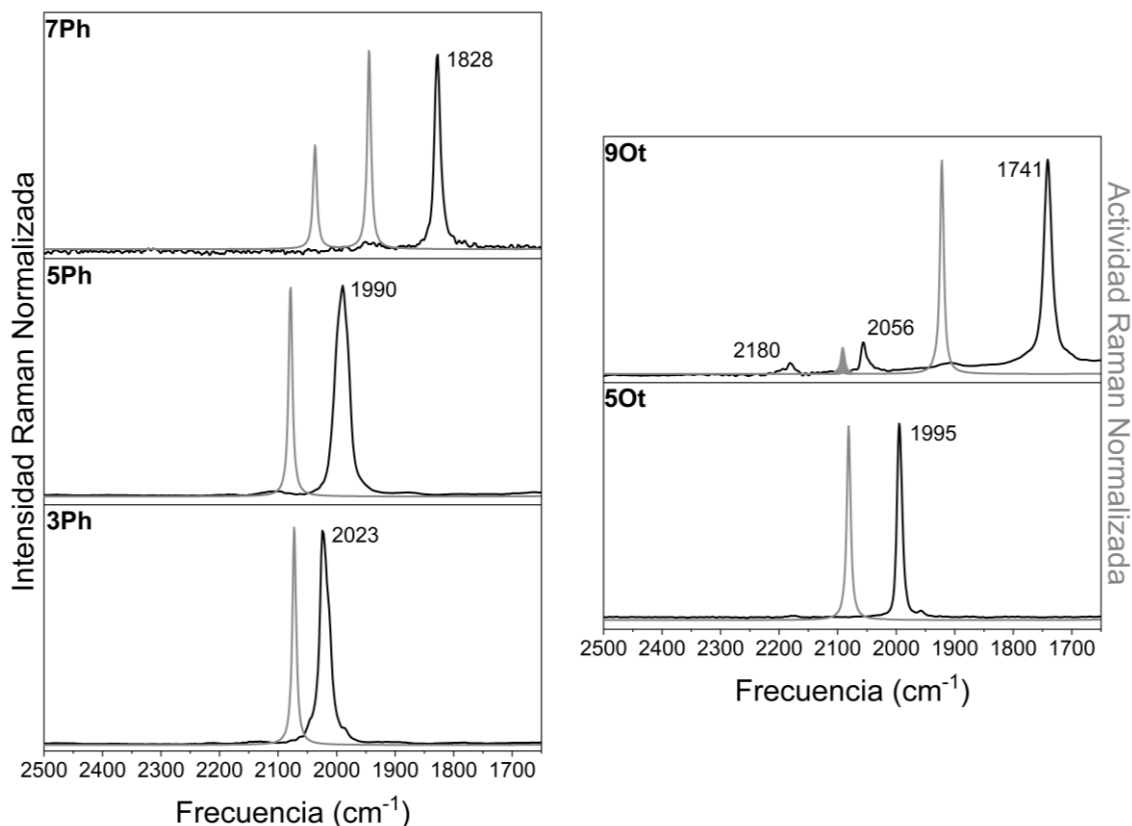


Figura IV.3.13. Espectros FT-Raman de los cumulenos **nPh** (izquierda) y **mOt** (derecha) a temperatura ambiente y estado sólido. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p). Las frecuencias teóricas han sido corregidas con un factor de 0.9614. Para **90t** se multiplicó x20 la intensidad de la banda a 2092 cm^{-1} (sombreada en gris).

de carbono terminales, mientras que en el modo normal de mayor energía sólo intervienen los átomos centrales. Esta observación se debe a la inversión del BLA, que aumenta las distancias de los enlaces terminales (el enlace se debilita) y disminuye las distancias de los átomos centrales (en enlace se refuerza) como consecuencia de los efectos hiperconjugativos.^[2,4,5]

El motivo por el cual no observamos esta banda en **7Ph** pero sí en **90t**. Lo encontramos en la extensión de conjugación, que precisa de un mayor

número de átomos de carbono (diez átomos, por lo que hemos podido comprobar) para que aparezca la nueva banda. Dado que es una vibración que achaquemos a la presencia de dos sistemas ortogonales diferenciados, podemos comparar los orbitales moleculares de **7Ph** y **90t** en busca de diferencias apreciables que justifiquen esta diferencia. Pero, al realizar la comparación, encontramos que son muy similares entre si. Lo que nos deja la diferencia en la extensión de conjugación como una justificación razonable.

B.II. Propiedades espectroscópicas vibracionales en Raman

Como nuestras moléculas no presentan grupos electronegativos que puedan provocar un desplazamiento del momento dipolar, la espectroscopía Raman puede arrojar más luz sobre la naturaleza vibracional de nuestros cumulenos que la espectroscopía IR.

Al estudiar los espectros Raman en estado sólido (Figura IV.3.13) encontramos una banda que domina el espectro en la región comprendida entre 2100 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} . Se trata de la vibración total simétrica $\nu_{S(C=C=C)}$ de la cadena cumulénica (Figura IV.3.14).

Al aumentar el tamaño de la cadena, la vibración se hace menos energética, siguiendo la secuencia: $2023 \rightarrow 1990/1995 \rightarrow 1828 \rightarrow 1741\text{ cm}^{-1}$. Observando la frecuencia para esta banda en **5Ph** y **5Ot**, concluimos que los grupos terminales no ejercen una gran influencia.

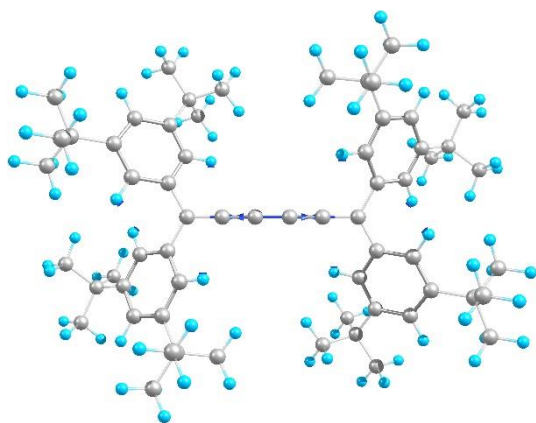


Figura IV.3.14. Autovectores escalados de la vibración principal en el Raman $\nu_{A(C=C=C)}$ para el cumuleno **5Ph** (1990 cm^{-1}).

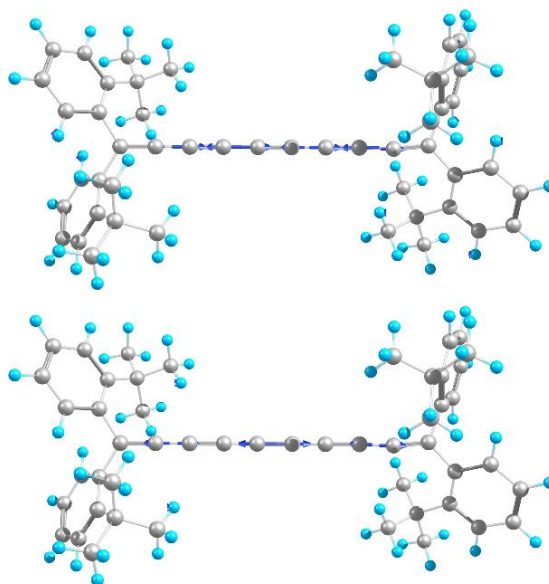


Figura IV.3.15. Autovectores escalados de la vibración de menor energía (1741 cm^{-1} , arriba) y la vibración de mayor energía (2056 cm^{-1} , abajo) en FT-Raman para el cumuleno **9Ot** (2004 cm^{-1}).

Para el cumuleno **7Ph**, los cálculos teóricos predicen tres vibraciones en esta región. Una es la vibración antisimétrica que estudiamos en IR, y las otras dos son las vibraciones Raman, que aparecen como consecuencia de la mayor extensión de la cadena. Esta mayor extensión permitiría una vibración totalsimétrica nueva. Pero al registrar el espectro experimental, esta nueva banda no se encuentra. Haría falta una mayor extensión de conjugación para poder observar experimentalmente esta banda, situación que sí encontraríamos en el espectro FT-Raman de **9Ot**.

Para la molécula **9Ot** tenemos cuatro vibraciones en el espectro teórico, y dos de ellas son activas en Raman. Son, precisamente, las dos bandas que observamos en el espectro experimental y

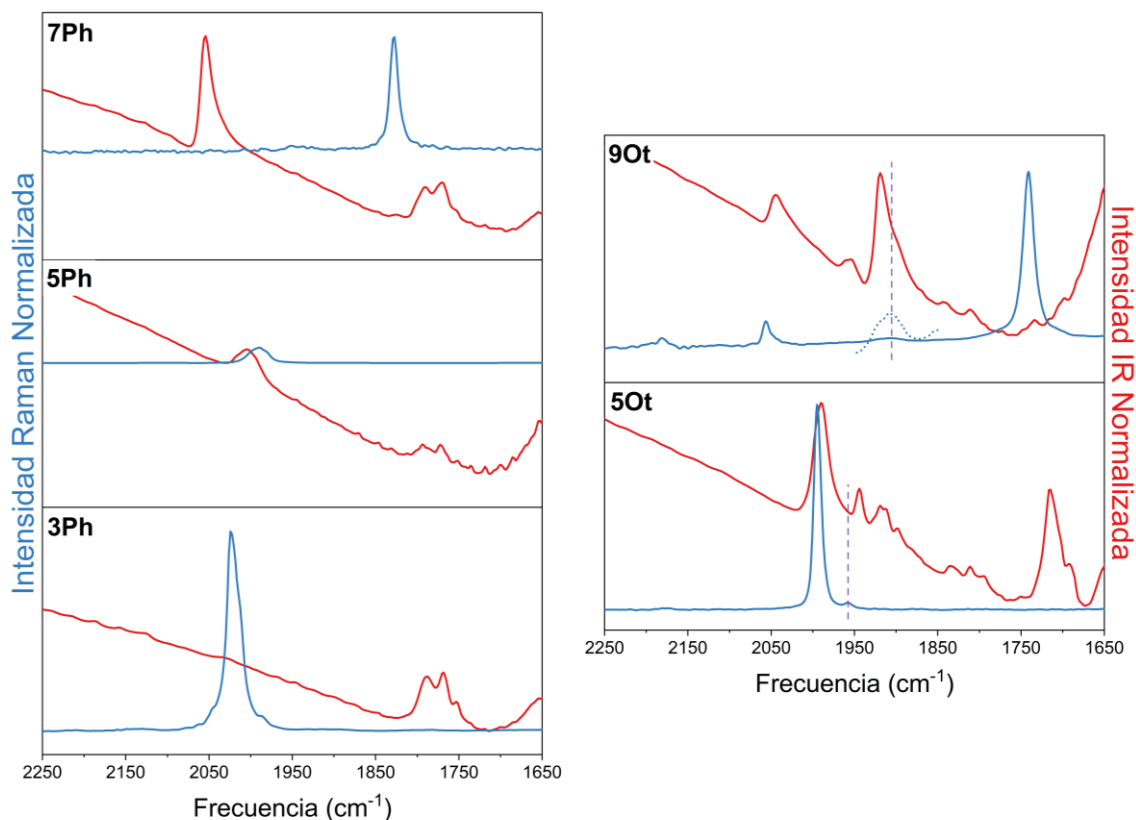


Figura IV.3.16. Espectros Raman (azul) e IR (rojo) en estado sólido de los cumulenos **nPh** (izquierda) y **mOt** (derecha). Para **90t** se ha multiplicado x10 la intensidad de la banda Raman sobre 1900 cm^{-1} y se ha representado con una línea de puntos.

que asignamos como vibraciones de tensión totalsimétricas de la cadena de carbonos. Tenemos, entonces, una vibración de alta energía que implica mayoritariamente a los átomos centrales de la cadena, y otra vibración de menor energía en la que participan los átomos de los extremos de la cadena (Figura IV.3.15). Esta es la misma observación que pudimos hacer en espectroscopía IR, y también es consecuencia de la inversión del BLA y la aparición de dos circuitos de conjugación bien diferenciados y ortogonales. Además, la vibración de mayor energía es menos

intensa debido al menor número de átomos que participan en el modo normal.

Una observación que podemos hacer de los espectros vibracionales de nuestros cumulenos nos lleva a una regla empírica. La molécula **3Ph** tiene cuatro átomos de carbono en la cadena cumulénica, pero sólo presenta una vibración de tensión, que es activa en Raman. A su vez, **5Ph** tiene seis átomos de carbono con dos vibraciones de tensión, una activa en Raman y otra en IR. Esta tendencia se sigue hasta **90t**, por lo que podemos concluir que tendremos $\frac{n^{\circ} \text{ enlaces}}{2} - 1$

vibraciones de tensión de la cadena cumulénica. Y, en todos los casos, siempre habrá mayor o igual número de vibraciones activas en Raman que en IR.

B.III. IR, Raman y el principio de exclusión mutua

El grupo puntual de simetría de nuestros sistemas es D_{2h} , que presenta un centro de inversión. Como ya discutíamos en la sección análoga en el capítulo de oligoinos, aquellas moléculas que presentan un centro de inversión deben respetar el principio de exclusión mutua; es decir, aquellas bandas que aparecen en IR no deben reproducirse en el espectro Raman.

Al estudiar los espectros Raman e IR solapados (Figura IV.3.16), encontramos que para la serie **nPh** se cumpliría el principio de exclusión mutua, pues ninguna banda IR se observa en Raman y viceversa (para **3Ph** no se encontró IR, por lo que la comparación sólo puede hacerse con **5Ph** y **7Ph**).

Para estas moléculas se encuentra un conjunto de bandas en el IR sobre 1800 cm^{-1} . No incluíamos esta región del espectro en la sección correspondiente de IR porque se encuentran muy por debajo de la zona característica de los enlaces dobles de cumulenos. Estas bandas son resultado de una interacción entre la cadena cumulénica y los grupos sustituyentes bencénicos, y es por este motivo que se encuentran a una

frecuencia intermedia entre las vibraciones de los cumulenos y de los grupos bencénicos. Esto también puede explicar las componentes bien definidas que presentan en el espectro y que estas bandas aparezcan consistentemente en todos los cumulenos que estudiamos.

En la serie **mOt**, podemos encontrar un cambio de tendencia. Para **5Ot**, se cumple el principio de exclusión mutua ($1990/1995\text{ cm}^{-1}$). Para **9Ot**, aparece una banda de muy baja intensidad en el Raman que se corresponde con una banda en el IR. Podemos concluir que el cumuleno más largo en estudio no presenta el principio que estamos estudiando, y para explicar este fenómeno se pueden plantear dos hipótesis:

A) El tamaño. Si esto ocurre en **9Ot** pero no en **7Ph**, debe ser porque el tamaño de **7Ph** es insuficiente para que este fenómeno se produzca. La estructura pierde rigidez con el tamaño y esto provoca cierta libertad de movimiento de la cadena cumulénica (algo muy similar a lo que observábamos para los oligoinos **nPy** en el Capítulo IV.1). Cuando la estructura se vuelve más flexible, el pandeo de la cadena es posible. Este movimiento provoca la pérdida del centro de inversión, y el principio de exclusión mutua deja de actuar.

B) Los grupos terminales. La serie **mOt** tiene grupos orto-terc-butilo en sus bencenos sustituyentes, que presentarían mayor libertad conformacional que los

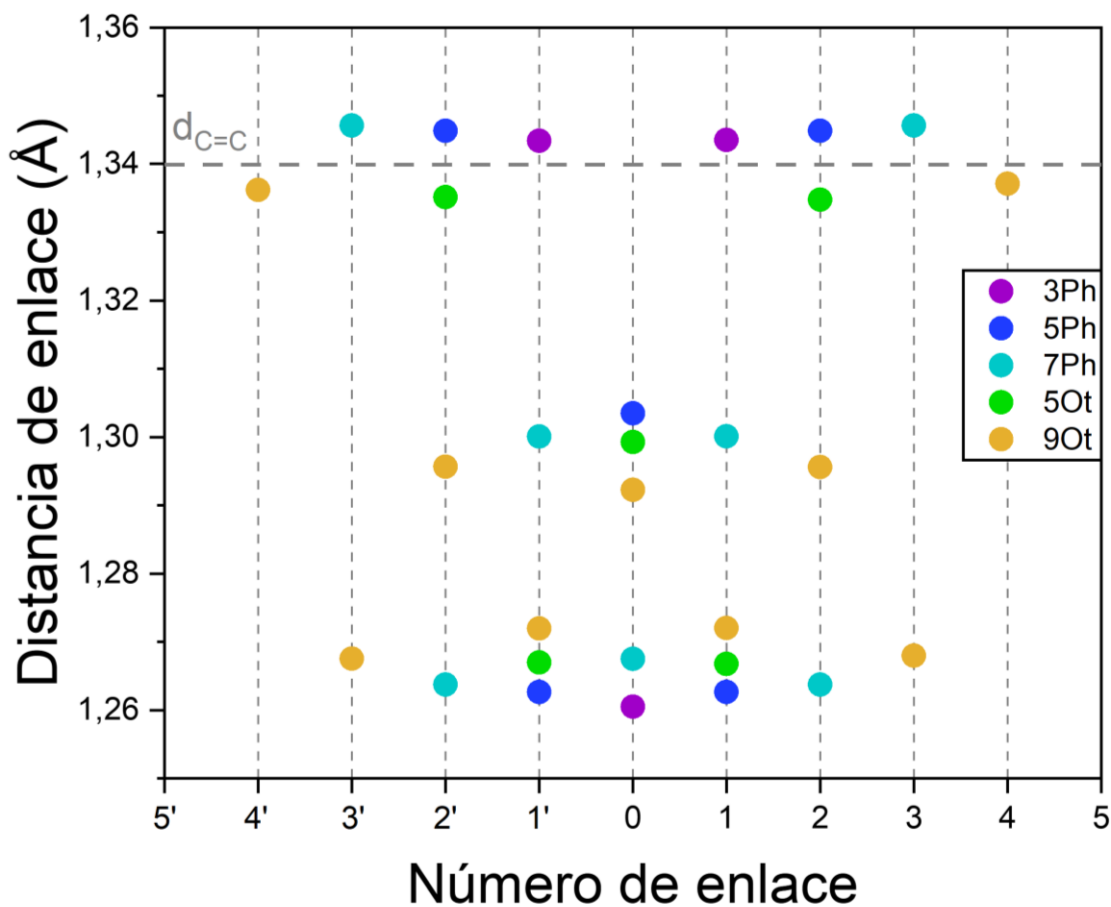


Figura IV.3.17. Distancias de enlace para los cumulenos **nPh** y **mOt** en función del número de enlace. Los datos se han obtenido mediante cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

dos grupos meta-terc-butilo de la serie **nPh**.

Dado que **5Ot** sí respeta este principio, cabe suponer que la hipótesis del tamaño sea la más factible.

B.IV. Análisis del BLA

El estudio de la alternancia en la longitud de enlace de un sistema unidimensional (BLA), demostró ser esclarecedor para los oligoinos **nPy** en el Capítulo IV.1. Vamos a repetir el mismo

análisis que hicimos entonces para los cumulenos **nPh** y **mOt**.^[1,4,5]

Se han medido las distancias de enlace C-C teóricas en la cadena unidimensional (con un nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p)), y los resultados han sido recopilados en la Figura IV.3.17. En la Figura IV.3.18 se utiliza el cumuleno **5Ph** como ejemplo para la numeración. Podemos observar un resultado similar al que obtuvimos en el gráfico análogo para los oligoinos: tres zonas separadas por distancias de enlace. Tendríamos entonces:

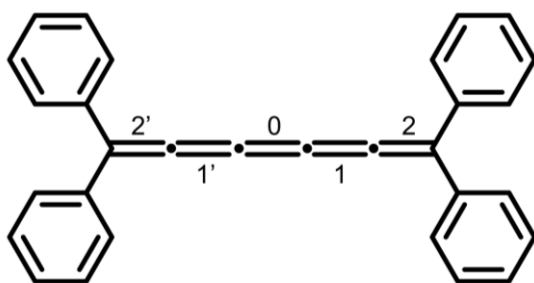


Figura IV.3.18. Numeración de los enlaces para estudiar las distancias en la cadena cumulénica de *nPh* y *mOt*.

1- Zona superior, correspondiente a los enlaces terminales de la cadena. Estas distancias de enlace estarían cercanas a la distancia característica de los dobles enlaces (1.34 Å).

2- Zona intermedia, correspondiente a los enlaces alternantes de mayor longitud. Para los cumulenos con $n=m=5,9$ encontraríamos aquí el enlace central.

3- Zona inferior, correspondiente a los enlaces alternantes de menor longitud. Para los cumulenos con $n=m=3,7$ encontraríamos aquí el enlace central.

Una diferencia notable con respecto al gráfico que obtuvimos para los oligoinos *nPy* es el rango del gráfico, pues aquellas moléculas presentaban enlaces triples que oscilaban en distancias de enlace cercanas a los 1.25 Å, mientras que aquí el enlace más corto es de 1.26 Å. Ocurre lo mismo para el enlace terminal, más largo en oligoinos porque era un enlace simple (aunque algo corto debido a la conjugación del sistema) con respecto a los cumulenos, que son enlaces dobles.

En la Figura IV.3.17 podemos observar algo que llama poderosamente la

atención. Si nos fijamos en la distancia del enlace central (número de enlace 0), comprobamos que las moléculas no siguen una tendencia clara (ni siquiera dentro de su propia serie, *nPh* o *mOt*). Mientras que los cumulenos **3Ph** y **7Ph** tienden a disminuir sus distancias del enlace central, los cumulenos **5Ph**, **5Ot** y **9Ot** la aumentan. Esto choca frontalmente con lo que observábamos en los oligoinos *nPy*, donde toda la serie convergía claramente (y esto, a su vez, nos permitía hacer los correspondientes gráficos de Meier y obtener información de las condiciones límite).

La explicación que encontramos a este fenómeno la podemos fundamentar, nuevamente, con el BLA invertido.^[4] Como consecuencia de los dos circuitos electrónicos ortogonales, que se alternan en la estructura cumulénica a medida que aumentamos el tamaño, las distancias de enlace difieren entre cumulenos.

Para fundamentar este fenómeno de BLA invertido podemos apoyarnos, nuevamente, en la espectroscopía vibracional. Si de verdad se están formando enlaces inusualmente cortos, el comportamiento vibracional de nuestras moléculas con el tamaño tiene que parecerse al de los oligoinos.

Fijémonos en el Raman de estas moléculas, en su banda principal (Figura IV.3.13), entre **3Ph** y **5Ph**, la diferencia (33 cm^{-1}) es mucho menor que entre **5Ph** y **7Ph** (162 cm^{-1}), y no existe molécula intermedia entre **5Ph** y **7Ph** que pueda

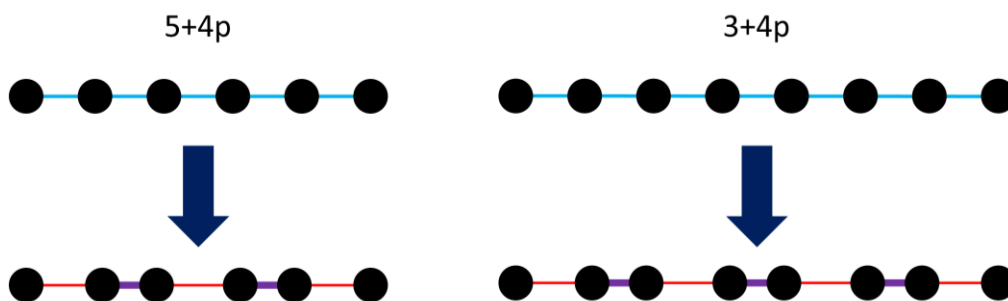


Figura IV.3.19. Esquema de inversión del BLA para los cumulenos **nPh** y **mOt** en función del número de dobles enlaces ($5+4p$ o $3+4p$, siendo $p=0,1,2,3,\dots$). En azul los enlaces cumulénicos modelo, en rojo los enlaces más largos y en morado los enlaces más cortos.

justificar este salto (argumento que podría esgrimirse con los cumulenos **mOt**). Entre **5Ot** y **9Ot** existe un salto de 254 cm^{-1} que, al comparar con el correspondiente salto entre **3Ph** y **7Ph** (195 cm^{-1}), parecieran agruparse siguiendo una tendencia más razonable de este modo que, sencillamente, siguiendo la tendencia de los cumulenos impares.

Con este modelo del BLA invertido planteado, vamos a hacer la distinción entre dos familias de cumulenos impares (Figura IV.3.19):

A) Cumulenos $5+4p$. Estos serían los cumulenos **5Ph**, **5Ot** y **9Ot**. Para estas moléculas, el enlace central es más largo que los adyacentes.

B) Cumulenos $3+4p$. Estos serían los cumulenos **3Ph** y **7Ph**. Para estas moléculas, el enlace central es más corto que los adyacentes.

Estas observaciones de nuestro modelo teórico se pueden confirmar, al menos para la serie **nPh**, en la literatura disponible, pues existen datos de DRX.^[11]

También se sabe que este

comportamiento observado en cumulenos impares no existe en los análogos pares. Para estos últimos, las dos distancias de enlace centrales son idénticas.

Carácter dirradical

Otra explicación para este comportamiento que observamos en los cumulenos puede encontrarse en su carácter dirradical. Al abrir la capa, los enlaces se reorganizan y se forma el análogo oligoínico, con capacidad para rotar el enlace y cambiar la isomería de la molécula.^[14] Estudios más recientes han podido caracterizar mejor este carácter dirradical en cumulenos, utilizando grupos arilos adecuados para estabilizar estas especies, obteniendo espectros de absorción con bandas débiles de baja energía que se pueden asociar con la presencia de estas especies radicales.^[15] Estas bandas débiles no las encontramos en los espectros electrónicos de nuestros cumulenos (Figura IV.3.1), por lo que el estudio espectroscópico del carácter dirradical no es viable.

3.2. SUMARIO Y CONCLUSIONES

Se han estudiado dos familias de cumulenos, terminados en grupos fenilo con distinta sustitución, a través de técnicas espectroscópicas electrónicas y vibracionales.

Los espectros de absorción electrónica revelaron un desplazamiento al rojo de las bandas principales, señal de una mejor deslocalización electrónica con el tamaño. De la comparación entre las dos series, encontramos que el patrón de sustitución para $n=5$ puede afectar al desplazamiento de las bandas. De esta forma, **5Ph** experimenta un desplazamiento al rojo y **5Ot** al azul, en comparación con un cumuleno terminado en grupos fenilo pero sin grupos alquilo que afecten a la geometría de la molécula. Esto se debería a la acción de los efectos hiperconjugativos que aparecen en los sistemas cumulénicos en función de los grupos sustituyentes. Los experimentos de absorción con temperatura variable revelaron un desplazamiento al rojo de las bandas, acompañado de un aumento en la intensidad y la resolución. Los desplazamientos vibrónicos a baja temperatura nos permiten estudiar los modos congelados, que se encontrarían en la región de las vibraciones de tensión de los triples enlaces.

La espectroscopía de emisión con temperatura variable revela un aumento de la emisión al bajar temperatura, además de una disminución en el desplazamiento de Stokes. La disminución

del desplazamiento de Stokes nos indica una rigidificación de la estructura a baja temperatura. Comparando **5Ph** con **5Ot**, el primero presenta espectro de emisión a temperatura ambiente y el segundo no, y esto sería consecuencia de la estructura más rígida de **5Ph**, permitiendo una emisión más eficiente.

El estudio de los gap de energía HOMO→LUMO también revela un desplazamiento al rojo con el tamaño del cumuleno, como podía observarse en los espectros de absorción. La comparativa entre **5Ot** y **5Ph** también coincide con lo que observamos, quedando **5Ot** por encima en energía con respecto a **5Ph**.

Las topologías de los orbitales moleculares frontera nos muestra los dos circuitos electrónicos perpendiculares que caracterizan a este tipo de cumulenos impares.

Las bandas vibracionales, tanto IR como Raman, se desplazan al rojo al aumentar el tamaño de la cadena. Para los cumulenos de gran tamaño, los dos sistemas perpendiculares también provocan la aparición de dos conjuntos de bandas, involucrando una al sistema exterior (conectado a los grupos terminales) y la otra al sistema interior. Además, cuanto mayor es el cumuleno, más bandas de este tipo emergen. El estudio conjunto de ambos espectros nos revela que el principio de exclusión mutua se cumple para todos los cumulenos salvo para **9Ot**, cuyo tamaño debe ser el causante de una mayor libertad

conformacional y una pérdida del centro de inversión.

El estudio de las distancias de enlace nos reveló dos comportamientos análogos en función del número (impar) de dobles enlaces en la cadena. Ambas tendencias conducirían al sistema a un emparejamiento de los átomos que componen la cadena (observable experimentalmente a través de las distancias de enlace) a través de un fenómeno de inversión del BLA.

Para las investigaciones futuras en estos cumulenos, encontramos un muro que, hasta la fecha, es infranqueable. Este obstáculo sería la inestabilidad creciente de esta familia de moléculas con el tamaño. En la actualidad, el cumuleno más largo que se ha podido sintetizar es un 11-cumuleno (doce enlaces dobles),^[5] y su estabilidad queda bastante lejos de sus homólogos oligoínicos, que pueden alcanzar longitudes de cadena muy superiores (cincuenta átomos en la cadena, con veinticuatro triples enlaces, es el mayor oligoeno publicado en esta Tesis Doctoral). El mayor problema es que estas moléculas tienden a experimentar reacciones de cicloadición, y estas se ven favorecidas por el tamaño del cumuleno. Si algún día se llegara a sintetizar un 11 y 13-cumuleno estables, podríamos hacer un estudio vibracional más esclarecedor. Hasta la fecha, sólo los modelos teóricos nos permiten aproximarnos.

REFERENCIAS

- [1] Wendinger, D.; Tykwinski, R. R. Odd [n]Cumulenes (n = 3, 5, 7, 9): Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (6), 1468–1479.
- [2] Garner, M. H.; Corminboeuf, C. Correlation between Optical Activity and the Helical Molecular Orbitals of Allene and Cumulenes. *Org. Lett.* **2020**, *22* (20), 8028–8033.
- [3] Fischer, H. *The Chemistry of Alkenes*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1964.
- [4] Januszewski, J. A.; Wendinger, D.; Methfessel, C. D.; Hampel, F.; Tykwinski, R. R. Synthesis and Structure of Tetraarylcumulenes: Characterization of Bond-Length Alternation versus Molecule Length. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (6), 1817–1821.
- [5] Garner, M. H.; Bro-Jørgensen, W.; Pedersen, P. D.; Solomon, G. C. Reverse Bond-Length Alternation in Cumulenes: Candidates for Increasing Electronic Transmission with Length. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (47), 26777–26789.
- [6] Wendinger, D.; Januszewski, J. A.; Hampel, F.; Tykwinski, R. R. Thermal Dimerization of [n]Cumulenes (n = 5, 7, 9). *Chem. Commun.* **2015**, *51* (80), 14877–14880.
- [7] MacPhail, R. A.; Snyder, R. G.; Strauss, H. L. The Motional Collapse of the Methyl C-H Stretching Vibration Bands. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (3), 1118–1137.
- [8] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.
- [9] Forrest, S. R. *Organic Electronics*; Oxford University Press, 2020.
- [10] Suzuki, H. *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules: An Application of Molecular Orbital Theory*, 1st ed.; Academic Press: London, 1967.
- [11] Januszewski, J. A.; Tykwinski, R. R. Synthesis and Properties of Long [n]Cumulenes (n ≥ 5). *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (9), 3184–3203.
- [12] Garner, M. H.; Hoffmann, R.; Rettrup, S.; Solomon, G. C. Coarctate and Möbius: The Helical Orbitals of Allene and Other Cumulenes. *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4* (6), 688–700.
- [13] Tommasini, M.; Milani, A.; Fazzi, D.; Lucotti, A.; Castiglioni, C.; Januszewski, J. A.; Wendinger, D.; Tykwinski, R. R. π -Conjugation and End Group Effects in Long Cumulenes: Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (45), 26415–26425.
- [14] Jarowski, P. D.; Diederich, F.; Houk, K. N. Butatrienes as Extended Alkenes: Barriers to Internal Rotation and Substitution Effects on the Stabilities of the Ground States and Transition States. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (22), 7237–7246.

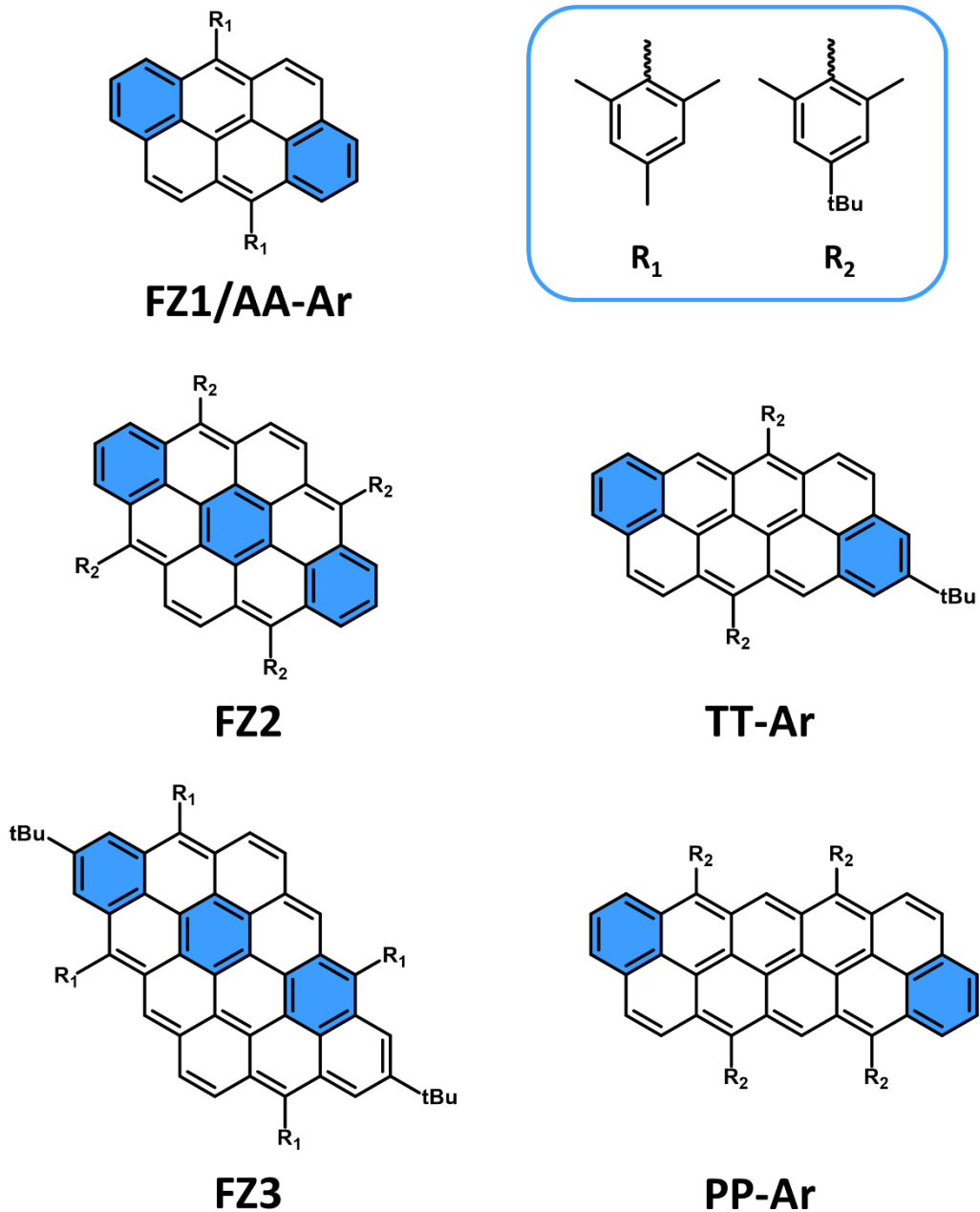
[15] Hirao, Y.; Daifuku, Y.; Ihara, K.; Kubo, T. Spin–Spin Interactions in One-Dimensional Assemblies of a Cumulene-Based Singlet Biradical. *Angew. Chemie* **2021**, *133* (39), 21489–21496.



SECCIÓN B. SISTEMAS BIDIMENSIONALES

Capítulo 4. Periacenoacenos

4.1. Especies Neutras de los Periacenoacenos	185-212
A. Estructura Electrónica.....	185-197
B. Estructura Molecular.....	198-212
4.2. Sumario y Conclusiones.....	213-214
Bibliografía.....	215-217



Esquema IV.4.1. Estructuras químicas de las dos series de periacenoacenos **FZ** y **Ar**. En azul se representan los sextetes de Clar para estas moléculas.

4.1. ESPECIES NEUTRAS DE LOS PERIACENOACENOS

A. Estructura electrónica

A.I. Propiedades Ópticas

En la Figura IV.4.1 se recogen los espectros electrónicos de dos series de periacenoacenos, **FZ**^[1] y **Ar**,^[2] estudiadas en este capítulo, a temperatura ambiente en 2Me-THF. Ambas series comparten una molécula precursora, que sería el periacenoaceno **AA-Ar/FZ1**, por eso se incluye su espectro en ambos paneles de la Figura IV.4.1, aunque con distinto nombre.

Podemos comprobar que los espectros de absorción se extienden desde el UV hasta el NIR. La longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}) sigue la tendencia 448 nm \rightarrow 559 nm \rightarrow 713 nm para la serie **Ar** y 448 nm \rightarrow 538 nm \rightarrow 659 nm para la serie **FZ**. Este desplazamiento hacia el rojo tan pronunciado con el aumento del número de subunidades condensadas (naftalenos para la serie **Ar** y antracenos para la serie **FZ**), hace de nuestras moléculas unas excelentes

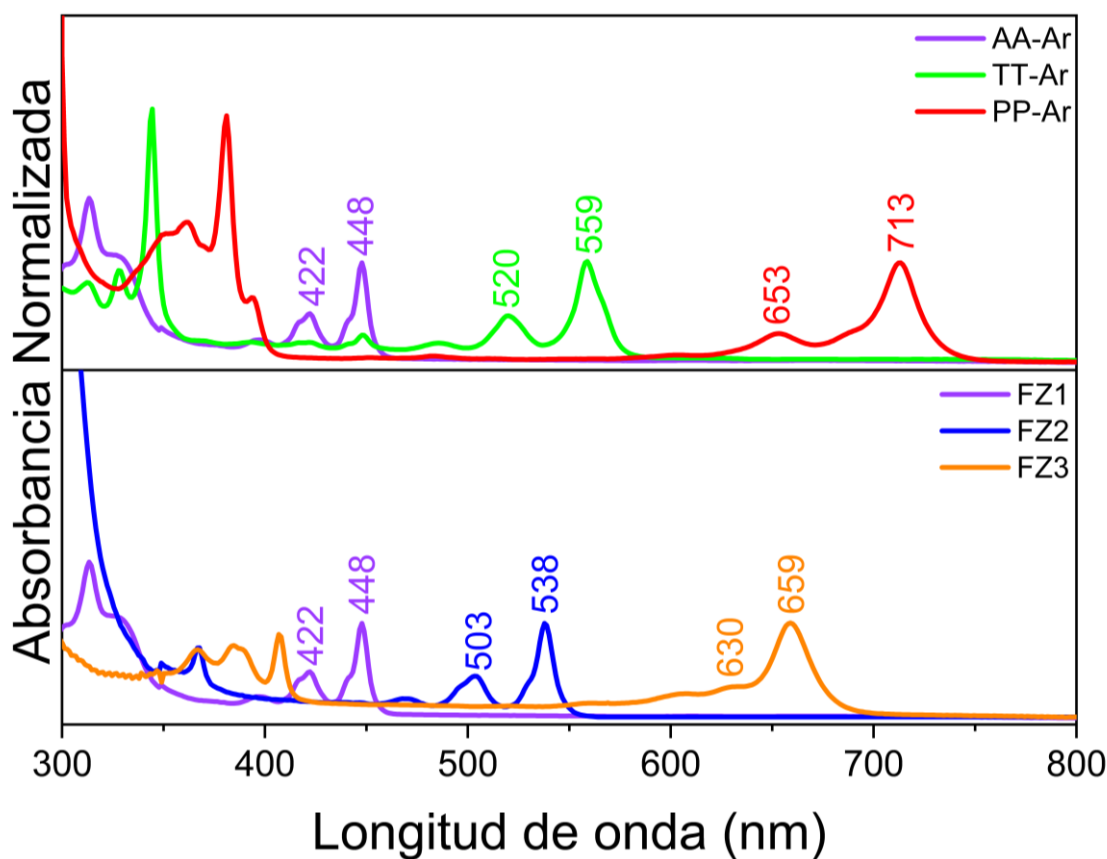


Figura IV.4.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de los periacenoacenos FZ (abajo) y Ar (arriba) en 2Me-THF a temperatura ambiente.

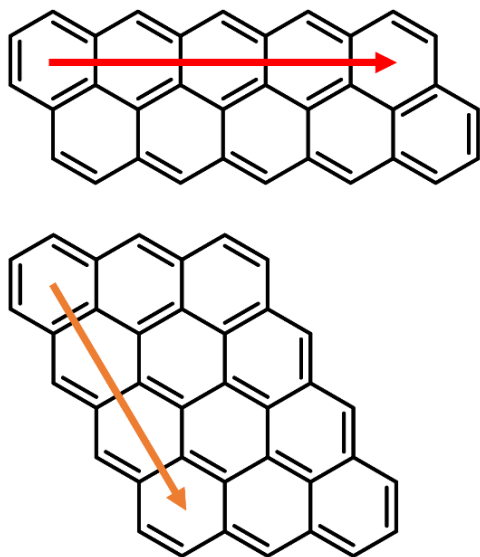


Figura IV.4.2. Extensiones de conjugación electrónica para PP-Ar (arriba) y FZ3 (abajo).

candidatas para materiales en óptica orgánica, pues es bien sabido que, con el aumento del tamaño, estas moléculas se vuelven inestables,^[2] por lo que la capacidad de absorber luz de baja energía sin aumentar considerablemente el

tamaño es una ventaja sustancial, y las vuelve materiales óptimos para su implementación en dispositivos electrónicos orgánicos.

Espectroscópicamente, los perfiles de bandas de las moléculas análogas (**TT-Ar/FZ2**, **PP-Ar/FZ3**) son muy parecidos: una banda intensa de baja energía, seguida de una banda menos intensa a mayor energía, ambas con unas componentes vibrónicas apreciables, aunque sin resolver, dando cuenta de su similar naturaleza. La diferencia fundamental que podemos observar en los espectros de absorción de ambas series es el mayor desplazamiento al rojo que presenta la serie **Ar** con respecto a la serie **FZ** al aumentar el tamaño de la molécula. Esto resulta contraintuitivo, pues en la serie **FZ** estamos añadiendo antracenos (14 electrones π), que aportan un anillo bencénico más de lo que aporta

Tabla IV.4.1. Datos de espectroscopía electrónica para los $[n,m]$ Periacenoacenos.

n,m	$[n=3,m]$ FZ (λ_{\max})			$[n,m=2]$ Ar (λ_{\max})		
	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas
2	448	452	HOMO->LUMO (96%)	336	333	HOMO->LUMO (90%)
3	538	560	HOMO->LUMO (97%)	448	452	HOMO->LUMO (96%)
4	659	728	HOMO->LUMO (97%)	559	599	HOMO->LUMO (98%)
5				713	782	HOMO->LUMO (100%)

^aMedidos en 2Me-THF. ^bCálculos al nivel B3LYP/6-31G(d,p) de teoría. Para la serie **FZ** se deja $n=cte=3$ y para la serie **Ar** se deja $m=cte=2$.

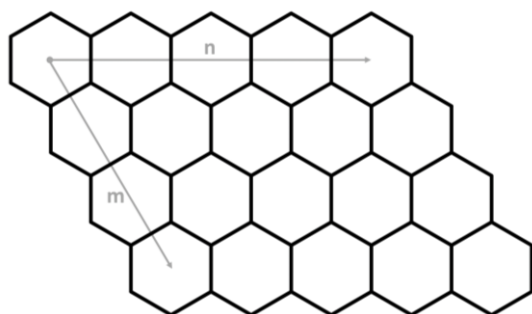


Figura IV.4.3. Nomenclatura para periacenoacenos en función de la dimensión de elongación n o m .

el **naftaleno** (10 electrones π) de la serie **Ar**, por lo que la conjugación en **FZ** debería ser mayor, y con ésta el desplazamiento al rojo.^[3] Si bien el cómputo de electrones π conjugados favorece a la serie **FZ**, lo cierto es que en la serie **Ar** la extensión de conjugación es mayor (Figura IV.4.2). Para el último miembro estudiado de la familia **Ar** (**PP-Ar**) tenemos cinco anillos condensados de forma consecutiva, mientras que en la familia **FZ** sólo tenemos cuatro anillos (**FZ3**).

Se han calculado las geometrías optimizadas para estas familias de moléculas con cálculos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p), con el fin de estudiar los espectros teóricos TD-DFT y compararlos con los espectros de absorción experimentales. Todos los datos relevantes quedan resumidos en la Tabla IV.4.1. En esta tabla se ha utilizado una nomenclatura puramente geométrica para los periacenoacenos de ambas familias, atendiendo al criterio de número de anillos de benceno $[n,m]$, tal y como se puede observar en la Figura IV.4.3.

También se ha incluido la molécula **pireno** (esta sería la $[2,2]$) con fines comparativos.

Para los oligómeros más cortos de ambas series, el cálculo DFT reproduce razonablemente la longitud de onda de absorción máxima, y en todos los casos permite asignar esta transición como la HOMO \rightarrow LUMO. Sin embargo, a medida que incrementamos el número de subunidades de benceno, el cálculo TD-DFT se aleja de los resultados experimentales. Podemos relacionar esto con el incremento de la correlación electrónica. Se sabe que, para sistemas conjugados de gran extensión, el método TD-DFT subestima la energía necesaria para las transiciones electrónicas, precisamente porque no considera adecuadamente la correlación electrónica.^[1]

Espectroscopía de absorción electrónica con temperatura variable

Se han registrado los espectros a baja temperatura (80 K) para ambas series de periacenoacenos en 2Me-THF, los espectros se recogen en la Figura IV.4.4. En ambas series de moléculas se produce un desplazamiento al rojo cuando baja la temperatura, además de un aumento en la intensidad de las bandas, efecto típico en sistemas orgánicos conjugados.^[4] Si nos fijamos en el espectro a baja temperatura de **TT-Ar**, podemos detectar una banda de baja intensidad a 575 nm, a mayor longitud de onda que la banda asignada a la transición HOMO \rightarrow LUMO. A achacamos la presencia de esta banda a un fenómeno

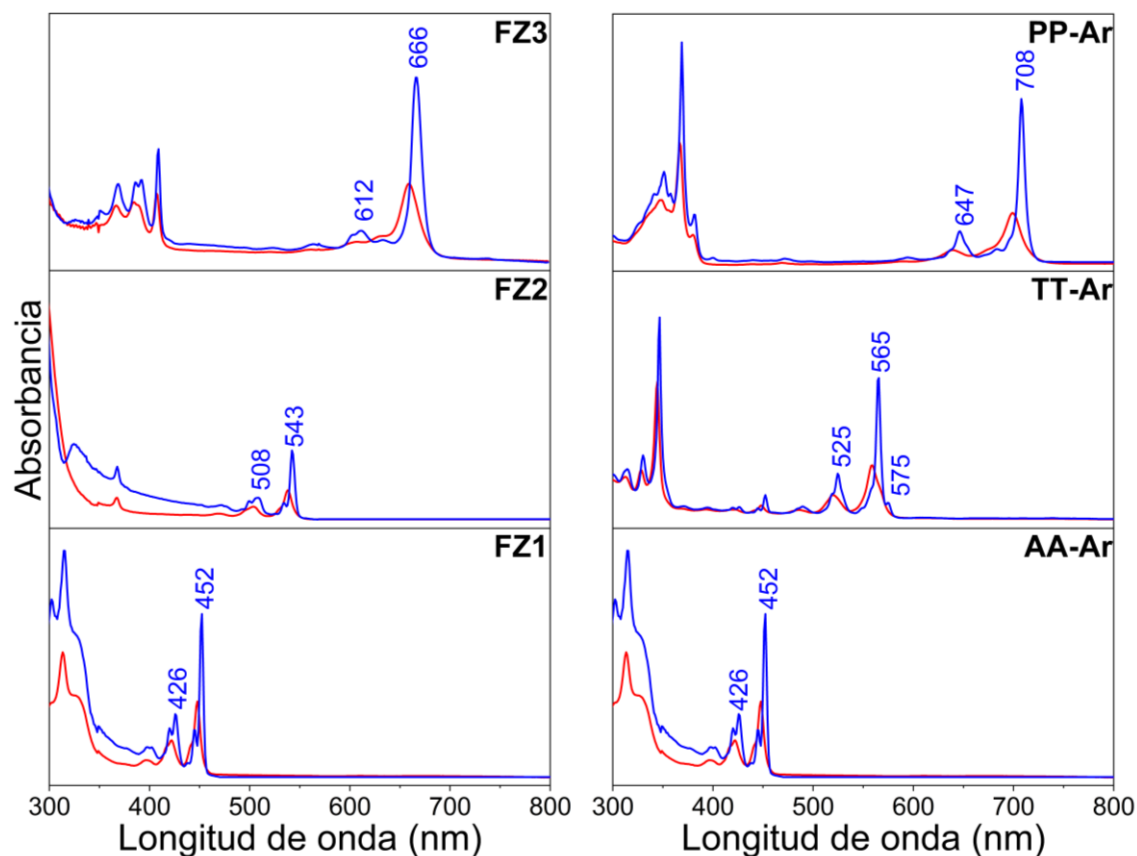


Figura IV.4.4. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de los periacenoacenos **FZ** (cuadro izquierdo) y **Ar** (cuadro derecho) en 2Me-THF a temperatura ambiente (rojo) y baja temperatura, 80 K (azul).

de agregación. Al bajar temperatura, las moléculas se acercan lo suficiente para dar un acoplamiento π - π , se forma un agregado y este presenta la banda que observamos a baja energía.^[5]

Esta agregación de **TT-Ar** suscita una duda adicional. Esta banda debería ser observable también en la molécula **PP-Ar**, que es más grande, tiene mayor superficie y, por tanto, el fenómeno de agregación debería estar favorecido. La respuesta ha de encontrarse en la otra diferencia reseñable entre ambas moléculas: los grupos sustituyentes.^[6] Los grupos

sustituyentes de **PP-Ar** no son más voluminosos que los de **TT-Ar**. De hecho, tienen el mismo grupo sustituyente, pero la distribución de estos grupos en **PP-Ar** (más centrales, Esquema IV.4.1) dificulta la formación de estos agregados. Es posible que esta agregación ocurra, pero condicionamos el fenómeno a una mayor reducción de la temperatura (trabajamos a la temperatura del nitrógeno líquido, unos 80 K,^[7] nuestra hipótesis es que hace falta una menor temperatura).

Cuando medimos los desplazamientos vibrónicos para ambas series de

Tabla IV.4.2. Tabla con los desplazamientos vibrónicos calculados a partir de los espectros de absorción electrónica a baja temperatura de los periacenoacenos.

	Bandas (nm)	Desplazamiento (cm ⁻¹)	Desplazamiento (eV)
FZ1	426 / 452	1350.29	0.1674
FZ2	508 / 543	1268.83	0.1573
FZ3	612 / 666	1324.85	0.1643
TT-Ar	525 / 565	1348.50	0.1672
PP-Ar	647 / 708	1331.66	0.1651

moléculas, encontramos que las variaciones son mínimas, tomando valores cercanos a los 1300 cm⁻¹ (Tabla IV.4.2).

Para conocer el valor de conjugación máximo que estas familias de periacenoacenos pueden alcanzar, se realizó un análisis de Meier, tal y como veíamos en el Capítulo IV.1 para nuestro oligoinos,^[3,8] analizando las longitudes de onda de absorción máxima. Si en aquel capítulo encontrábamos útil este tipo de análisis gráfico para determinar las propiedades de la especie teórica **carbino**, para estas familias de periacenoacenos el mismo tipo de aproximación nos puede indicar un límite a partir del cual las moléculas individuales empiezan a comportarse como una entidad macromolecular, es decir, como **nanocintas de grafeno**.^[9-11]

Como tres moléculas son insuficientes para hacer un análisis aceptable, utilizamos **antraceno** y **pireno** para completar el gráfico de Meier con los periacenoacenos **FZ** y **Ar**, respectivamente. El resultado que encontramos fue que, para ambas series de moléculas, tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura, el valor de longitud de onda de absorción infinita no se puede determinar. Esto se

debe a que los cuatro puntos de los que disponemos no son suficientes para que se describa una convergencia, tal y como pasaba en los oligoinos. Lo que obtenemos con nuestros datos es un ajuste lineal. Nuestra hipótesis es que la molécula más grande se encuentra demasiado lejos del límite de convergencia como para que se pueda realizar un análisis de Meier.

Ante esta perspectiva, pensamos en utilizar otro parámetro que nos permitiese describir un límite de conjugación para estas familias de moléculas. Con este fin, recurrimos al índice HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity),^[12] que se utiliza para medir el valor de aromaticidad en compuestos conjugados. Calculamos el valor máximo de HOMA para estas series de moléculas, fijándonos en aquellos anillos donde se encuentran los sextetes de Clar,^[13,14] que en periacenoacenos son los anillos terminales (Esquema IV.4.1), y representamos su valor frente al número de subunidades de **antraceno (FZ)** y **naftaleno (Ar)**.

Para la serie **Ar** se encontró un valor límite de cincuenta unidades de **naftaleno**, que resulta en una molécula con cien anillos de benceno condensados (Figura IV.4.5).

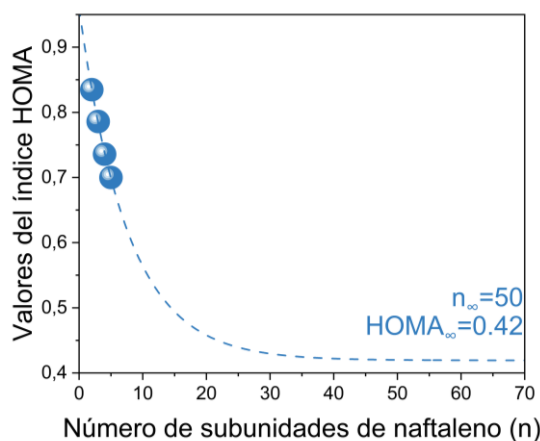


Figura IV.4.5. Gráfico de Meier para los valores de HOMA en los periacenoacenos Ar.

Tabla IV.4.3. Datos del gráfico de Meier para los valores de HOMA en los periacenoacenos Ar.

	Ar
HOMA _∞	0.42
n _∞	50
b	0.13182
R ²	0.99864

Para la serie **FZ**, este análisis no se puede hacer, porque el **antraceno** (subunidad mínima para esta serie) no se comporta como un periacenoaceno, si no como un aceno.^[15] Esto quiere decir que su valor de HOMA máximo no se encuentra en un extremo de la molécula, si no en el anillo central. Además, este valor es más pequeño que para la molécula **FZ1**, lo que hace imposible encontrar una tendencia que pueda servirnos en el gráfico de Meier.

Spectroscopía de emisión electrónica con temperatura variable

Se han medido los espectros de emisión con temperatura variable para nuestras dos series de periacenoacenos **Ar** y **FZ** en

2Me-THF. Para cerciorarnos del origen de nuestras bandas, y descartar efectos de contaminación, también se han medido los espectros de excitación a las longitudes de onda de la emisión principal.^[16] Todos los espectros han sido recopilados en las Figuras IV.4.6 y IV.4.7.

Para **AA-Ar** tenemos tres bandas de emisión, que son imágenes especulares de las bandas de absorción. Al bajar temperatura, estas bandas se resuelven en dos componentes vibrónicas. Encontramos, además, que el desplazamiento de Stokes apenas se reduce cuando bajamos la temperatura, pues a temperatura ambiente ya se encontraba en los límites de detección de nuestro equipo de emisión (± 1 nm). Este comportamiento, observado en la molécula de partida para ambas series, se reproduce en **TT-Ar** y **FZ2**, con la salvedad de que para estas moléculas el desplazamiento de Stokes tiene un valor medible a temperatura ambiente, señal de la mayor flexibilidad de estas moléculas frente a **AA-Ar/FZ1**.^[4] Cuando se alcanza una temperatura lo bastante baja, estas moléculas también ven reducido su desplazamiento de Stokes. En el caso de las moléculas más largas, **PP-Ar** y **FZ3**, las bandas a temperatura ambiente son más anchas, resultado de la mayor flexibilidad de estas moléculas y de la posición de las bandas, más en el rojo. Esto, traducido en energía, significa que se requiere de un mayor desplazamiento en longitud de onda para una misma energía.

Para estos periacenoacenos se encontró emisión espontánea amplificada (ASE). Esta forma de emisión se distingue de la fotoluminiscencia por presentar una

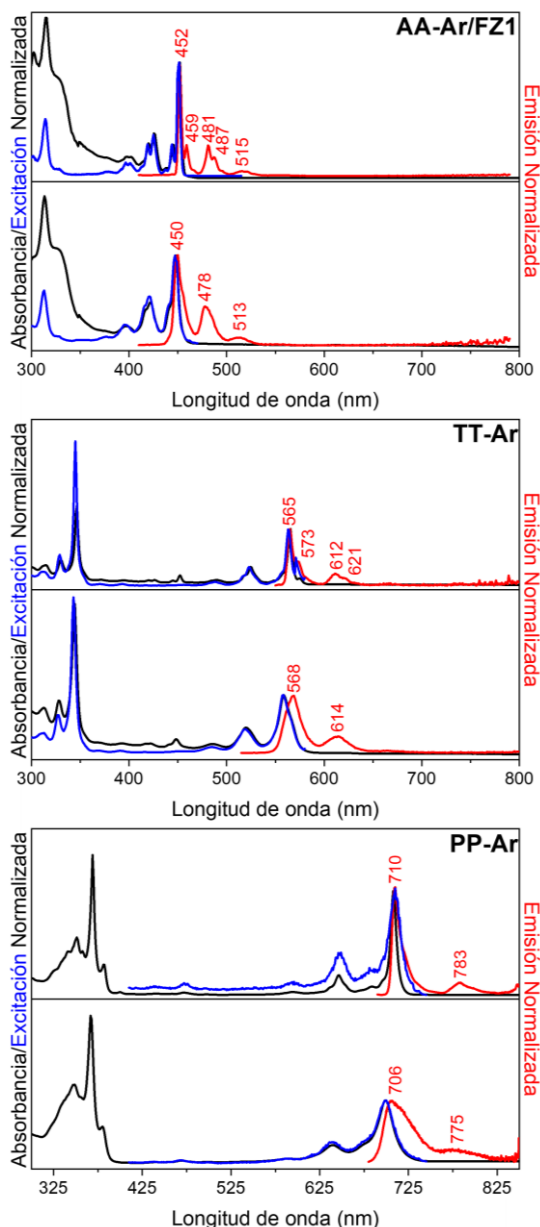


Figura IV.4.6. Espectros de absorción (negro), emisión (rojo) y excitación (azul) de los periacenoacenos **Ar** con temperatura variable medidos en 2Me-THF. Panel inferior temperatura ambiente y panel superior baja temperatura (80 K). Para **PP-Ar** el rango de medida se amplió para apreciar la banda de baja energía.

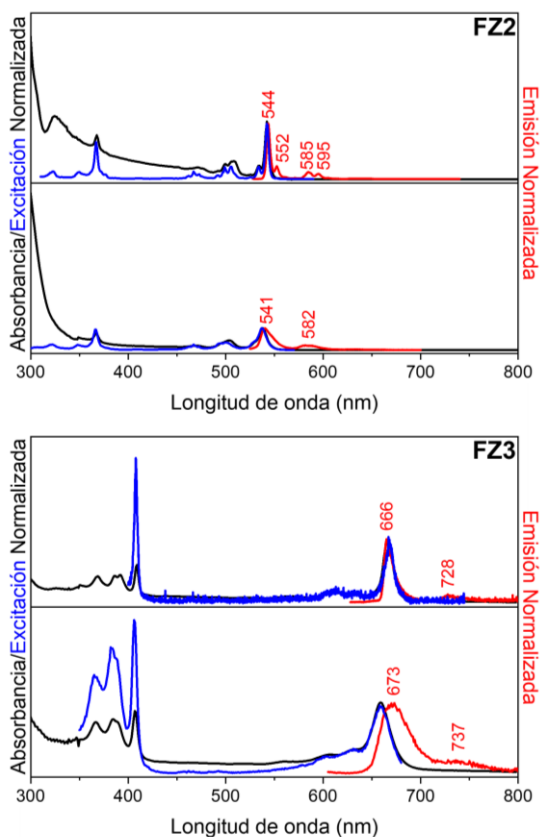


Figura IV.4.7. Espectros de absorción (negro), emisión (rojo) y excitación (azul) de los periacenoacenos **FZ** con temperatura variable medidos en 2Me-THF. Panel inferior temperatura ambiente y panel superior baja temperatura (80 K). La molécula **FZ1** viene incluida en la Figura anterior.

banda característica, más intensa y estrecha.^[17] Para hacer la comparativa entre ambas series, hemos recopilado los datos fundamentales sobre ASE en la Tabla IV.4.4. Para hacer un seguimiento más intuitivo de cuáles son los estados implicados en este fenómeno ASE, vamos a representar en la Figura IV.4.8 los estados involucrados junto con las transiciones que originan las bandas de emisión observadas. Para los periacenoacenos **AA-Ar**, **FZ2** y **TT-Ar**, la emisión ASE se manifiesta en las

Tabla IV.4.4. Datos de emisión para los periacenoacenos **FZ** y **Ar**. Todos los datos han sido registrados en película de poliestireno (PS), tal y como se recoge en las correspondientes publicaciones.^[2,3]

	Longitud de onda de emisión (nm) ^a	Longitud de onda de emisión ASE (nm)	Rendimiento cuántico de fluorescencia Φ (%) ^b
FZ1	<u>455</u> /485/519	486	82
FZ2	<u>547</u> /588	591	73
FZ3	<u>676</u> /740	685	31
TT-Ar	<u>574</u> /619	621	72
PP-Ar	<u>710</u> /785	726/787 ^c	

^aSubrayadas se indican las bandas de emisión de mayor intensidad ^bEl rendimiento cuántico de fluorescencia tiene un error instrumental de un 10% ^cPara **PP-Ar** se encontraron dos longitudes de onda de emisión ASE.

longitudes de onda de la segunda banda vibrónica de fotoluminiscencia (0-2 según la Figura IV.4.9). Mientras que, para **FZ3** y **PP-Ar**, la emisión ASE aparece en la primera banda vibrónica (0-1). Llegados a este punto, es interesante recalcar la segunda emisión ASE que experimenta la molécula **PP-Ar**, asociada a la transición 0-2. Este es un fenómeno que no encontramos en ninguno de los otros periacenoacenos. Además, debido a su posición tan cercana al rojo, resulta aún más llamativa su presencia, pues es bien

conocido que las emisiones a baja energía son muy poco eficientes, debido al mayor número de mecanismos de relajación no radiativos que se pueden dar en esta región.^[18]

El estudio de las progresiones vibrónicas nos puede arrojar algo de luz sobre la naturaleza de la emisión ASE, por eso abordaremos esta discusión vibracional junto con la espectroscopía Raman en su sección correspondiente.

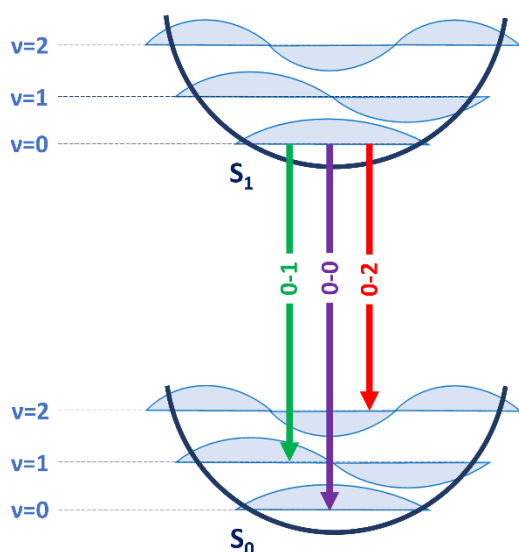


Figura IV.4.8. Diagrama cualitativo de las progresiones vibrónicas de los periacenoacenos.

A.II. Energías de los Orbitales Moleculares Frontera.

La energía de los orbitales moleculares frontera de nuestros periacenoacenos viene representada en la Figura IV.4.9, junto con el gap HOMO→LUMO, calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p). Podemos observar que, partiendo del periacenoaceno más pequeño, **AA-Ar/FZ1**, el HOMO se desestabiliza (aumenta en energía) y el LUMO se estabiliza (disminuye en energía) con el aumento del número de bencenos condensados, y estos cambios son independientes de la dirección en la que

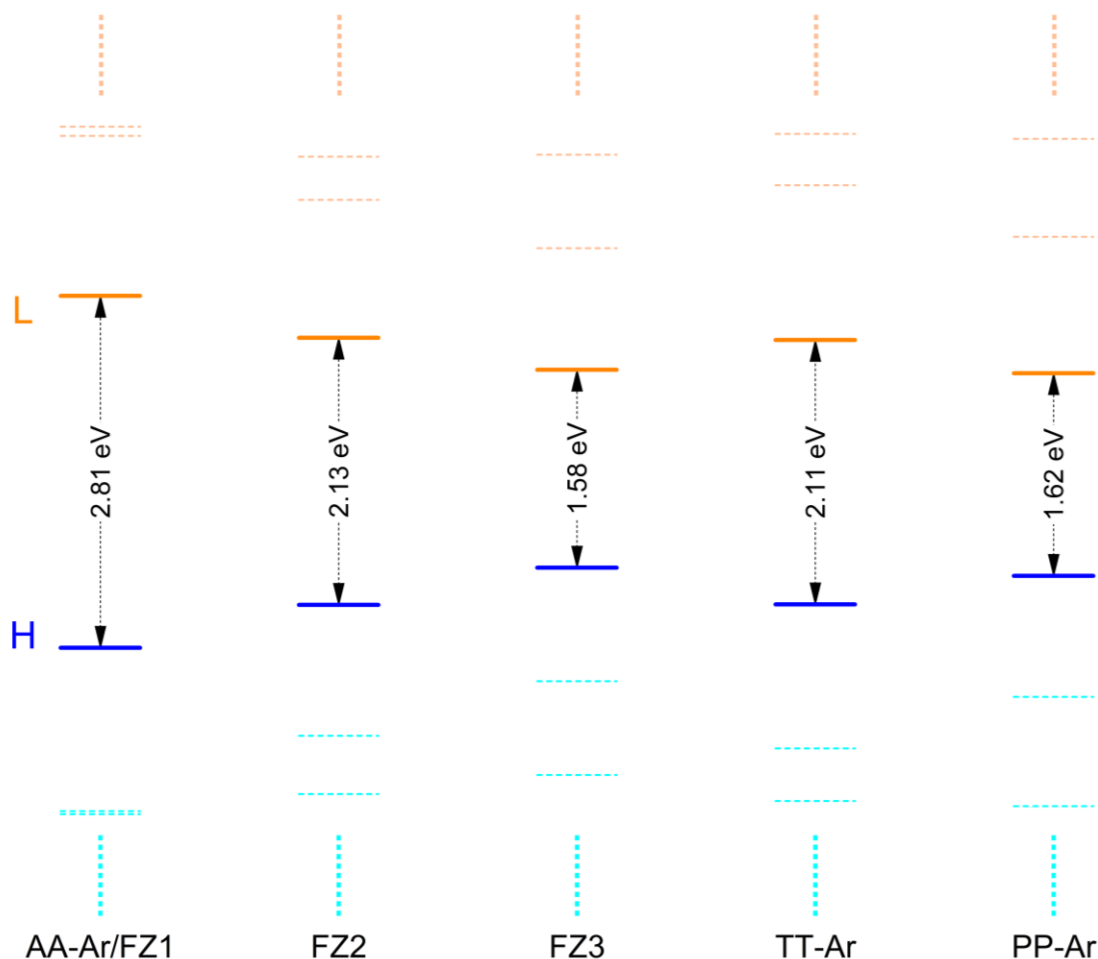


Figura IV.4.9. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los periacenoacenos **FZ** y **Ar**. El nivel de cálculo es B3LYP/6-31G(d,p) para todas las moléculas. El HOMO se representa con línea azul y el LUMO con línea naranja.

crezca el periacenoaceno. Ambos fenómenos en conjunto conducen a una disminución del gap H-L. Esta observación es compatible con los espectros de absorción UV-Vis que ya hemos estudiado anteriormente en este capítulo.

Desde un punto de vista cuantitativo, sin embargo, podemos comprobar que el gap H-L para **FZ2** y **TT-Ar** es prácticamente idéntico (2.13 y 2.11 eV respectivamente), lo que no concuerda con los resultados

experimentales, dónde quien presenta un gap H-L más bajo sería, en todos los casos, el periacenoaceno correspondiente de la serie **Ar**. Esta misma contradicción parece encontrarse también entre **FZ3** y **PP-Ar** (1.58 y 1.62 eV respectivamente).

Antes de descartar estos resultados, recordemos que los métodos DFT se desvían en el cálculo de la correlación electrónica cuando la molécula conjugada es de gran tamaño.^[19] Para profundizar en

Tabla IV.4.5. Gap HOMO→LUMO de los periacenoacenos en energía y longitud de onda.

	Gap H-L (eV)	Gap H-L (nm)	λ_{\max} (nm)
FZ1	2.81	441.23	448
FZ2	2.13	582.07	538
FZ3	1.58	784.68	659
TT-Ar	2.11	587.61	559
PP-Ar	1.62	765.35	713

esta observación, hemos convertido la energía obtenida para el gap H-L (eV) en longitud de onda (nm). De esta forma, podemos hacer una comparativa directa con los resultados DFT. Hemos recopilado estos resultados en la Tabla IV.4.5.

Como dijimos anteriormente, no pudimos realizar el análisis mediante el gráfico de Meier de las longitudes de onda de absorción máximas para los periacenoacenos **Ar**, debido a que el ajuste era lineal. Pero, si tomamos estas longitudes de onda experimentales como gap H-L y lo representamos en unidades de energía (eV), podemos realizar un análisis de Meier exitoso, esto es, con valores convergentes. También podemos incluir en nuestro análisis los datos de gap H-L teóricos, tal y como vienen representados en la Tabla IV.4.5, lo que nos aporta información adicional sobre la precisión de nuestro modelo teórico para describir las propiedades de nuestras moléculas. Este mismo análisis no se contempla para los periacenoacenos **FZ** debido a que, como mencionamos anteriormente; la subunidad más pequeña disponible experimentalmente (el **antraceno**), no se comporta como un periacenoaceno, sino como un aceno. El

gráfico de Meier resultante viene representado en la Figura IV.4.10.

Si tomamos los datos de gap H-L límite como una medida directa de la conjugación máxima del sistema, nuestros resultados teóricos DFT casan con los obtenidos para el mismo análisis de Meier que hicimos con los valores del índice HOMA (entonces obteníamos 50 subunidades de **naftaleno**, mientras que aquí obtenemos 46 subunidades). Al comparar los resultados experimentales con los teóricos DFT, observamos un gap H-L a longitud molecular infinita de 0.56 y 0.81 eV, respectivamente; además de un número de subunidades de **naftaleno** de 46 y 37, respectivamente. El valor de gap

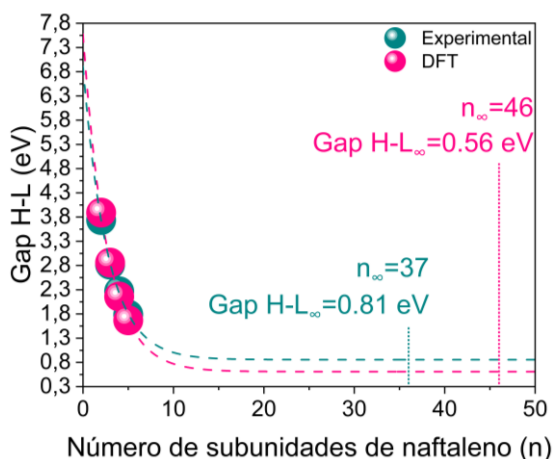


Figura IV.4.10. Gráfico de Meier para los valores de gap H-L en los periacenoacenos **Ar**. En verde los valores experimentales y en rosa los valores teóricos DFT.

Tabla IV.4.6. Datos del gráfico de Meier para los valores de gap H-L en los periacenoacenos **Ar**.

	Experimental	DFT
Gap H-L _∞	0.81	0.56
n _∞	37	46
b	0.37065	0.37615
R ²	0.9988	0.9999

H-L según nuestro método DFT decae más rápido, y por eso se predice un valor inferior al experimental a longitud infinita.

A.III. Topología de los Orbitales Moleculares Frontera

Para analizar las topologías de los orbitales moleculares frontera de nuestros periacenoacenos, hemos recopilado los mismos en las Figuras IV.4.11 (serie **FZ**) y IV.4.12 (serie **Ar**).

Observando el signo de la función de onda para cada orbital molecular, podemos darnos cuenta de que la transición HOMO→LUMO está permitida para todas las moléculas en estudio. Se puede llegar a esta conclusión analizando los grupos puntuales de simetría y asignando especies adaptadas a la simetría para cada uno de los orbitales moleculares. De esta aproximación, deducimos que nuestros periacenoacenos pertenecen al grupo puntual de simetría C_{2h} . Con una excepción, la molécula **FZ2**, que pertenece al grupo puntual D_{2h} (al tener dos ejes de orden dos perpendiculares al eje principal).

La molécula **FZ2** pertenece a una subfamilia de moléculas nanografénicas: los rombenos.^[20] Estas moléculas se caracterizan por tener el mismo número de bencenos condensados en las dos dimensiones de expansión (siguiendo el esquema que presentamos en la Figura IV.4.3), es decir, que $n=m$ para los rombenos. De esta forma, el **pireno** sería

la molécula más pequeña de esta familia ($n=m=2$), y la siguiente sería **FZ2** ($n=m=3$). Estas moléculas presentan un número de sextetes de Clar igual a la dimensión de su estructura ($n=m=n^{\circ}$ sextetes de Clar).

Observando la disposición de los orbitales moleculares podemos comprobar que, a medida que incrementamos el tamaño de nuestras moléculas, los orbitales moleculares se sitúan, preferentemente, en la periferia de la estructura. Esto evidencia la correlación de los estados borde (*edge states*) con el tamaño molecular.^[21-23] Para poder relacionar los estados borde que observamos en estas figuras con las transiciones electrónicas que ya hemos estudiado, haremos uso en los próximos apartados de un estudio vibracional que evidenciará la dependencia del tamaño molecular con las propiedades ópticas de nuestras moléculas, a través de las progresiones vibrónicas en los espectros de emisión.

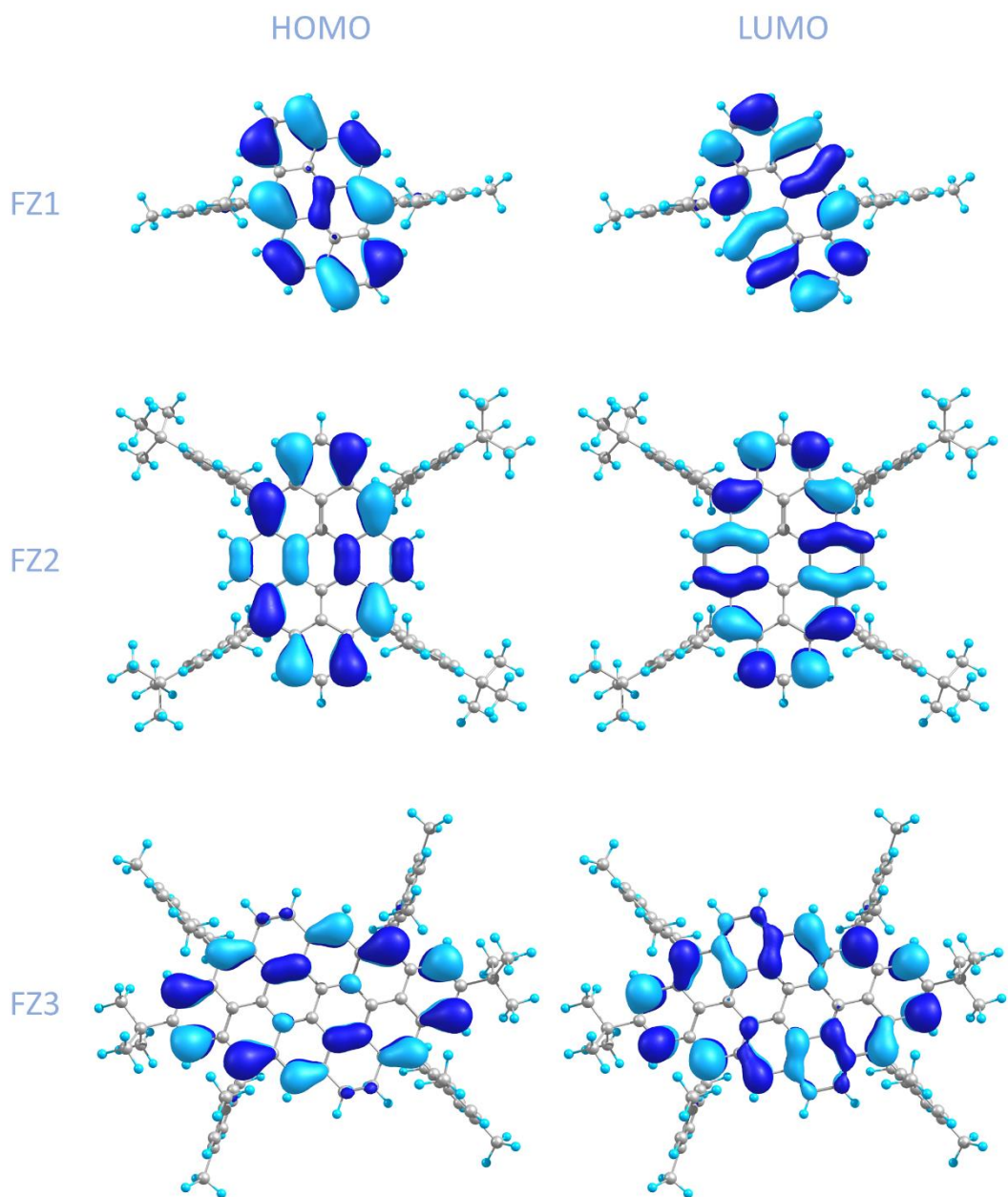


Figura IV.4.11. Topologías de los orbitales moleculares frontera para la serie FZ calculadas con nivel B3LYP/6-31G(d,p).

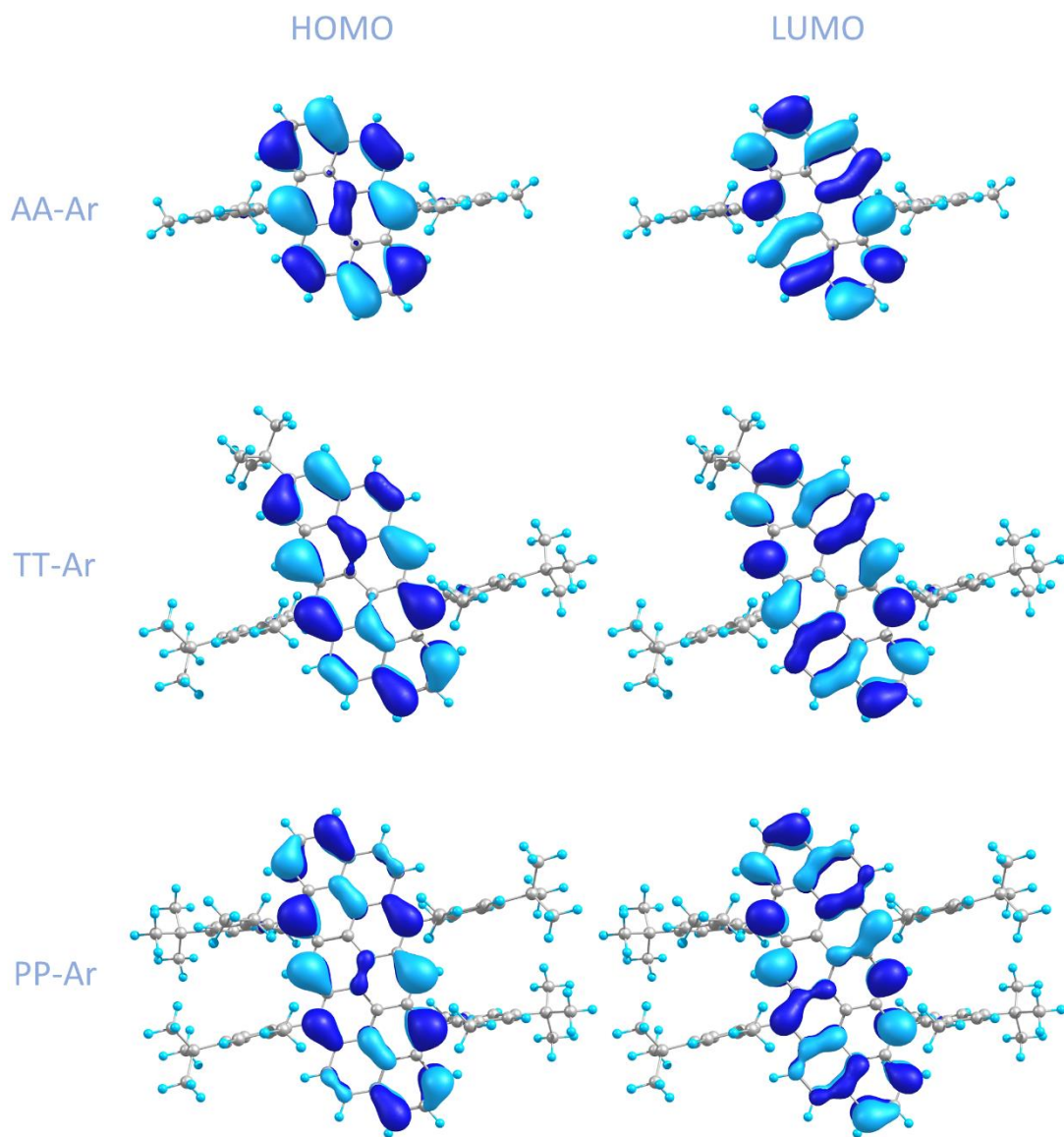


Figura IV.4.12. Topologías de los orbitales moleculares frontera para la serie Ar calculadas con nivel B3LYP/6-31G(d,p).

B. Estructura molecular

B.I. Propiedades espectroscópicas vibracionales en el IR

En esta sección analizaremos los espectros IR para nuestros periacenoacenos. Comentaremos la evolución de los espectros IR teóricos para los periacenoacenos **FZ**, y después haremos una comparativa directa entre los espectros experimentales y teóricos. Hemos recogido todos los espectros en la Figura IV.4.13.

Para **AA-Ar/FZ1** tenemos en la región de 1600 a 1700 cm^{-1} un conjunto de

bandas, siendo la de mayor energía (1662 cm^{-1}) una banda asociada a la vibración de los sustituyentes bencénicos que, al tener grupos alquilo en su estructura, destacan bastante en el espectro IR. Esta banda se reproduce en el espectro experimental a 1612 cm^{-1} . A menores frecuencias, hay dos bandas de similar intensidad y forma. Haciendo uso de los espectros calculados podemos asignar una de ellas como una vibración de la estructura periacenoacénica plana (1633 cm^{-1} , Figura IV.4.14), y la otra banda como una vibración de los grupos sustituyentes. A 1591 cm^{-1} tenemos otra vibración de la estructura plana. Estos serían los modos

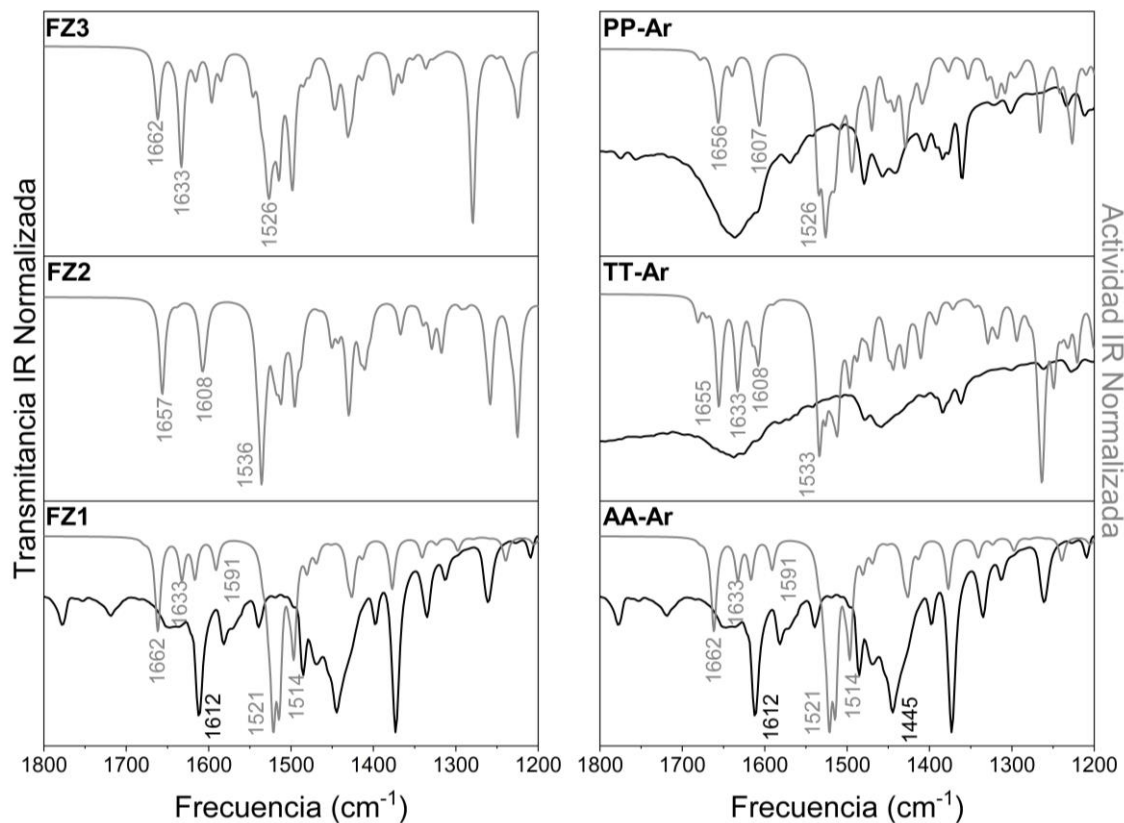


Figura IV.4.13. Espectros FT-IR de los periacenoacenos **FZ** (izquierda) y **Ar** (derecha) a temperatura ambiente y estado sólido. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

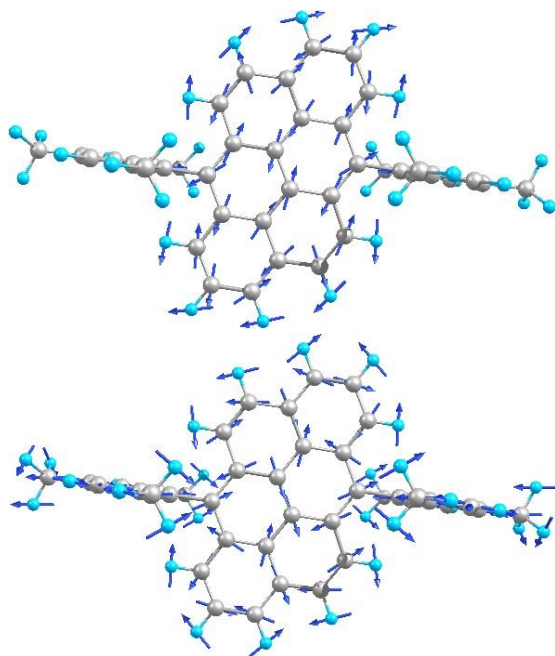


Figura IV.4.14. Modos normales de la vibración aromática principal (arriba, 1633 cm^{-1}) y quinoide (abajo, 1521 cm^{-1}) en el IR para el periacenoaceno **AA-Ar/FZ1**.

normales de vibración C-C aromáticos, que se encuentran frecuentemente en la zona de los 1600 cm^{-1} en el espectro IR. Pero también tenemos bandas más intensas a menor energía, estas se asignan como vibraciones similares a la “8b” del benceno.^[24,25] A 1521 cm^{-1} tenemos la banda más intensa del espectro teórico, que es una vibración de tensión de la estructura plana periacenoacénica (Figura IV.4.14). También se reproduce esta banda en el espectro experimental, a 1445 cm^{-1} .

Vamos a analizar los espectros IR de las dos familias de periacenoacenos por separado, tomando como base el espectro IR que acabamos de describir.

A) Familia **FZ**

En el espectro IR de **FZ2** tenemos dos bandas en la zona de las vibraciones aromáticas, frente a las cuatro bandas que teníamos en **FZ1**. Sin embargo, al pasar a **FZ3**, el espectro vuelve a presentar un conjunto más amplio de bandas. Este cambio en **FZ2** se debe a que la simetría de esta molécula es diferente a la de sus análogos en la misma familia. Como ya comentamos anteriormente, **FZ2** pertenece al grupo puntual de simetría D_{2h} , mientras que **FZ1** y **FZ3** (así como el resto de periacenoacenos estudiados en este capítulo) presentan simetría C_{2h} , que es un subconjunto del D_{2h} . Este descenso en simetría afecta de forma directa a las actividades de las vibraciones, como consecuencia de las reglas de selección que se infieren desde la teoría de grupos,^[25-27] y por este motivo el espectro IR de **FZ2** presenta una estructura de bandas diferente, más simple, sobre todo en la zona de los enlaces C-C bencénicos. Esta discusión sobre simetría nos permite remarcar algunas diferencias notables entre los periacenoacenos y los rombenos (estos últimos presentan simetría D_{2h} en todos los casos).

Tenemos una banda asignada a la vibración antisimétrica de los grupos sustituyentes, en la zona de 1600 cm^{-1} que sigue la siguiente tendencia en la serie **FZ**: $1662\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1657\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1662\text{ cm}^{-1}$. Para las moléculas **FZ1** y **FZ3** no ha habido

ningún cambio en la posición de esta banda, mientras que para **FZ2** hay un desplazamiento a menor energía de 5 cm^{-1} , debido a que los grupos sustituyentes de **FZ2** no tienen terc-butilo en su estructura (Esquema IV.4.1), y estos provocan que la energía de esta vibración para los análogos **FZ1** y **FZ3** sea mayor.

Otra banda, de mayor interés, la encontramos a menor energía, también en la zona de 1600 cm^{-1} , y tiene la siguiente tendencia en la serie **FZ**: $1633\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1608\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1633\text{ cm}^{-1}$. Aquí encontramos dos cambios para tener en cuenta (Figura IV.4.15):

a) El primero es la posición donde, una vez más, la molécula **FZ2** presenta un desplazamiento a menor energía de 26 cm^{-1} . Esta disminución de la frecuencia puede asociarse directamente con la π -conjugación. Es bien conocido que, para familias de moléculas conjugadas, a medida que aumenta la conjugación (tamaño), las bandas vibracionales se desplazan a menor energía.^[24] Para nuestras moléculas **FZ** no lo podemos inferir de la diferencia en tamaño, porque entonces veríamos una tendencia en el valor de la frecuencia, y aquí lo que tenemos es un valor que difiere de lo observado para sus análogos. En este caso, es de esperar que la conjugación no evolucione de la misma forma que en familias de oligómeros conjugados. Entonces, **FZ3** experimentaría una disminución en la conjugación neta de sus enlaces (recordemos que estamos

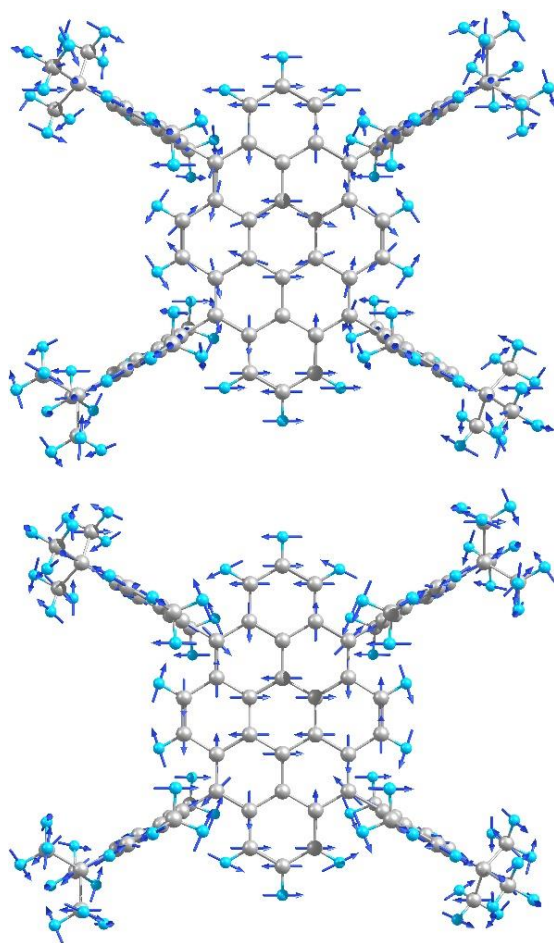


Figura IV.4.15. Modos normales de la vibración aromática principal (arriba, 1608 cm^{-1}) y quinoide (abajo, 1536 cm^{-1}) en el IR para el periacenoaceno **FZ2**.

estudiando una vibración que se extiende por toda la estructura plana) frente a **FZ2**; por eso **FZ3** experimenta un aumento en la energía de sus enlaces y no existe una tendencia clara.

b) El segundo cambio es la intensidad de la banda. Es evidente que esta banda aumenta en intensidad cuando la comparamos con la banda de los sustituyentes (sobre $1650/1660\text{ cm}^{-1}$). Tomando la intensidad de la banda como una medida directa del peso estadístico de la vibración, llegamos a la conclusión de

que participan más enlaces en esta vibración cuando aumenta el tamaño de la molécula.

Tenemos un último conjunto de bandas a estudiar, alrededor de los 1500 cm^{-1} . Para las moléculas **FZ** son las bandas más intensas en la región escogida del espectro (las bandas más intensas del espectro IR al completo son, por supuesto, las tensiones C-H de los grupos alquilo, en la región de 3000 cm^{-1}).^[28] La tendencia que siguen es la siguiente: $1521\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1536\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1526\text{ cm}^{-1}$. Aquí ocurre el caso contrario al que discutíamos para la vibración anterior, la banda de mayor energía está en **FZ2**. Esto se debe a que la vibración se localiza en la periferia de la molécula, en los dos enlaces C-C con fuerte carácter de enlace doble. Para entender mejor porqué los dos enlaces C-C en la periferia tienen una mayor naturaleza de doble enlace, podemos tomar de ejemplo una molécula más simple, el **fenantreno**.

Si tomamos una molécula de bifenilo (dos bencenos unidos por un enlace simple) y construimos un “puente” extra en posición orto con una subunidad de **etileno**, obtenemos, en una primera

aproximación, **fenantreno** (Figura IV.4.16).^[29] Este “puente” es básicamente un doble enlace, y se encuentra muy localizado debido a que cualquier movimiento de electrones en la estructura provoca la destrucción de un sextete de Clar. Por este motivo, el punto más reactivo de una molécula de **fenantreno** es, precisamente, ese doble enlace tan localizado. Aplicando esto a la molécula **FZ2**, cualquier otra estructura resonante provoca la destrucción de un sextete de Clar, por eso el enlace doble está muy localizado; mientras que, para **FZ1** y **FZ3**, estos enlaces se pueden deslocalizar mejor, porque existen más anillos disponibles donde formar nuevos sextetes de Clar, y sus enlaces periféricos tienen menor carácter de doble enlace, por lo que su fuerza de enlace es menor y las bandas IR se encuentran a menor energía.

Esta diferenciación entre los enlaces localizados y deslocalizados se puede explicar en términos de los estados de borde *armchair* (que están muy localizados y tienen una contribución enlazante) y *zig-zag* (que deslocalizan los electrones y tienen una contribución de no enlace).

B) Familia **Ar**

Para los periacenoacenos **Ar** sí contamos con espectros IR experimentales, obtenidos en pastilla de KBr, por lo que, para esta familia, realizaremos un análisis enfocado en los resultados experimentales. Podemos comprobar que la posición de las bandas

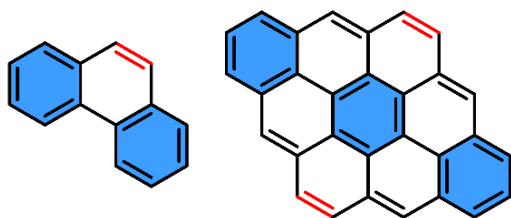


Figura IV.4.16. Molécula de **fenantreno** (izquierda) y **FZ2** (derecha). En azul se señalan los sextetes de Clar y en rojo los enlaces dobles localizados.

teóricas y experimentales es bastante similar, coincidiendo mejor para las bandas IR asociadas con vibraciones bencénicas ($\approx 1600\text{ cm}^{-1}$) que para aquellas bandas asociadas con vibraciones quinoideas ($\approx 1500\text{ cm}^{-1}$). Otra observación reseñable es la falta de resolución de las bandas IR experimentales frente a las teóricas DFT para **TT-Ar** y **PP-Ar**, problema que no presenta la molécula **AA-Ar** debido a que sus bandas vibracionales se encuentran más separadas y la resolución de nuestro instrumento no resulta crítica a la hora de registrar el espectro.

Las bandas IR en la zona bencénica no presentan un desplazamiento apreciable cuando aumentamos el tamaño del periacenoaceno, y lo mismo ocurre para la zona quinoide. Esto se debe a que, al aumentar el tamaño molecular, no existen cambios reseñables en el momento dipolar molecular, directamente relacionado con la espectroscopía IR. Por este motivo, en general, es mucho más frecuente estudiar los cambios en el tamaño desde un punto de vista molecular haciendo uso de la espectroscopía Raman que, al ser dependiente de la polarizabilidad de la molécula, aporta información más valiosa sobre los cambios asociados con el aumento del número de subunidades en una familia de oligómeros, entre otros cambios sensibles con el tamaño.

B.II. Propiedades espectroscópicas vibracionales en Raman

Como mencionamos en el párrafo anterior, la espectroscopía Raman puede aportar nuevas fuentes de información sobre la estructura vibracional de nuestras moléculas. También haremos uso de estos espectros Raman en la próxima sección para analizar los desplazamientos vibrónicos que encontramos en la espectroscopía de emisión.

Los espectros FT-Raman de nuestras moléculas periacenoacénicas, junto con sus espectros Raman teóricos con nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p), los hemos recopilado en la Figura IV.4.17. El espectro FT-Raman de **FZ3** tiene forma pandeada debido a la emisión de fondo a 1064 nm. También cabe reseñar la gran similitud entre los resultados experimentales y teóricos. Los cálculos predicen adecuadamente la morfología y la posición de las bandas del espectro Raman.

Para **AA-Ar/FZ1** tenemos tres bandas Raman principales a 1619, 1584 y 1321 cm^{-1} . Las bandas a 1619 y 1584 cm^{-1} se asignan a la tensión C-C simétricas de la estructura plana periacenoacénica. La vibración a 1619 cm^{-1} se encuentra a mayor energía porque el modo normal asociado involucra principalmente al doble enlace localizado de **AA-Ar/FZ1**, el mismo que discutíamos para **FZ2** en el apartado de espectroscopía IR (Figura IV.4.15). La banda a 1584 cm^{-1} excluye los dobles enlaces localizados y se encuentra

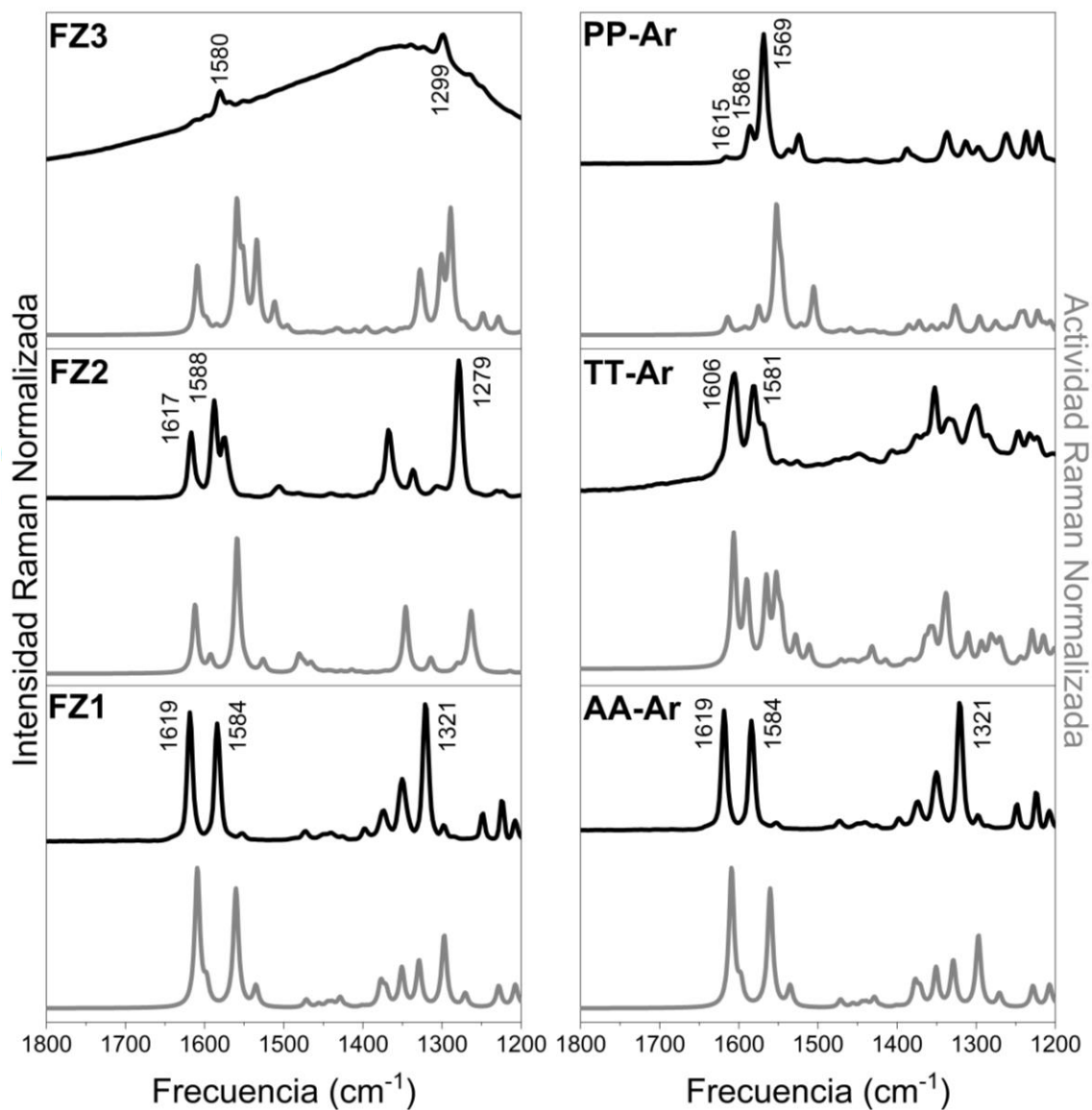


Figura IV.4.17. Espectros FT-Raman de los periacenoacenos **FZ** (izquierda) y **Ar** (derecha) a temperatura ambiente y estado sólido. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p). Las frecuencias teóricas han sido corregidas con un factor de 0.9614.^[30]

más relacionada con la vibración de los sextetes de Clar y el enlace que los une (Figura IV.4.18). La banda Raman a 1321 cm^{-1} también es una vibración de la estructura plana, pero con el añadido de que se encuentran involucrados los anillos de benceno de los sustituyentes, en un

modo con contribución de deformación de los enlaces C-H aromáticos.

Analizando los espectros Raman de la familia **FZ**, podemos ver que para **FZ2** aparecen las mismas bandas principales que analizábamos para **AA-Ar/FZ1**. Este también es el caso de **FZ3**, pero debido a

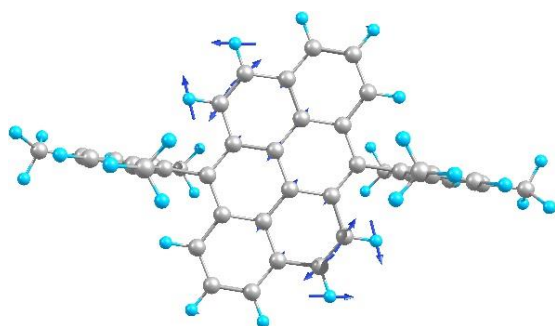


Figura IV.4.18. Modos normales escalados de la vibración compuesta principalmente de los dobles enlaces localizados (arriba, 1619 cm^{-1}) y la vibración de los sextetes aromáticos de Clar (abajo, 1584 cm^{-1}) en Raman para el periacenoaceno **AA-Ar/FZ1**.

la interferencia por fluorescencia perdemos algunas bandas débiles, como la que involucra a la vibración de los dobles enlaces localizados. Comprobamos que las vibraciones que señalábamos para **AA-Ar/FZ1** no varían mucho en su frecuencia de una molécula a otra, al menos en el caso de las bandas que involucran principalmente a la estructura plana (alrededor de 1600 cm^{-1}). Pero, en el caso de las vibraciones que involucran también a los grupos sustituyentes, hay cambios más significativos (de hasta 42 cm^{-1} en el cambio de **AA-Ar/FZ1** a **FZ2**). Esto se debe al diferente patrón de sustitución que tienen estas moléculas. **AA-Ar/FZ1** y **FZ3** comparten grupo sustituyente mesitilo (Esquema IV.4.1), aunque **FZ3** tenga grupos terc-butilo en su estructura. La molécula **FZ2** tiene grupos sustituyentes ligeramente diferentes (4-(terc-butil)-2,6-dimetilfenilo), y por eso la posición de su banda en el espectro Raman es distinta a la de sus análogos **AA-Ar/FZ1** y **FZ3**.

En el caso de la familia **Ar**, la molécula **TT-Ar** sigue el mismo patrón de bandas que **AA-Ar/FZ1**, y al comprobar los modos normales confirmamos que se tratan de las mismas vibraciones. Para la molécula **PP-Ar** tenemos más bandas a considerar, de muy baja intensidad, pero que igualmente son predichas por nuestros cálculos teóricos. Las bandas a 1615 y 1586 cm^{-1} se asignan a la vibración de los dobles enlaces localizados, es decir, en lugar de una sola banda, ahora tenemos dos, aunque de menor intensidad que las que observábamos para **TT-Ar**. La banda a 1615 cm^{-1} tiene tan baja intensidad porque involucra a muy pocos enlaces, a los dos dobles enlaces más localizados de la molécula **PP-Ar**, mientras que la banda a 1586 cm^{-1} tiene más enlaces involucrados en el modo normal, tal y como revelaron los modos normales teóricos.

B.III. IR, Raman y el principio de exclusión mutua

Nuestros periacenoacenos tienen una geometría plana en su esqueleto aromático y, como consecuencia de esto, pertenecen a los grupos puntuales de simetría C_{2h} y D_{2h} (en el caso del rombeno **FZ2**). Pero, estudiando las geometrías optimizadas, encontramos para **PP-Ar** una ligera deformación en su estructura aromática (7.25° , Figura IV.4.19). Esto es una consecuencia directa de la acción de los grupos sustituyentes que, al encontrarse demasiado cerca, deforman

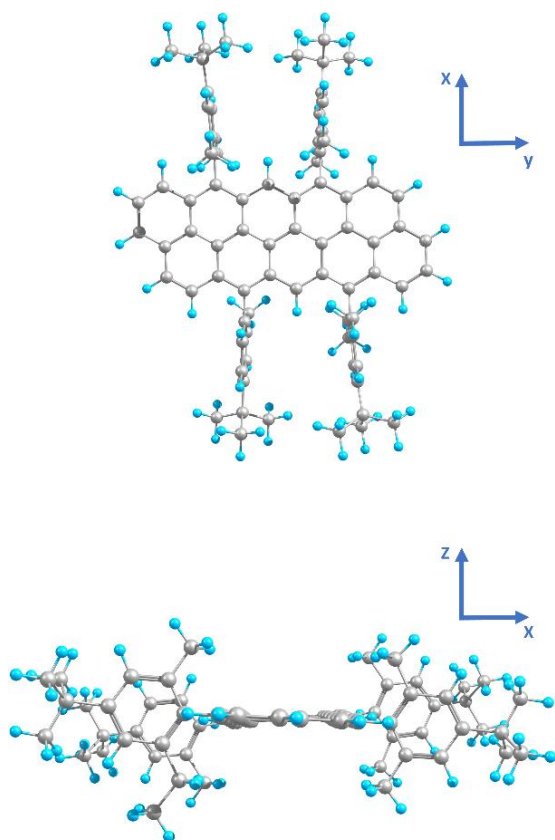


Figura IV.4.19. Geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para la molécula **PP-Ar**. En la imagen de arriba se representa el plano (x,y) y en la imagen de abajo el plano (x,z).

la estructura plana para relajar el impedimento estérico. Esto conlleva un descenso de la simetría de nuestra molécula, pasando de C_{2h} a C_2 (sólo permanece el eje de orden dos que pasa por el eje z).

Sabiendo que los espectros teóricos se ajustan razonablemente bien a los experimentales, nuestra hipótesis es que la estructura real de esta molécula está, efectivamente, deformada. Sin embargo, es posible que esta deformación sólo suponga una ligera estabilización de la estructura. De hecho, todas las

frecuencias vibracionales calculadas son positivas, por lo que el cálculo predice que estamos en un mínimo absoluto, con nivel B3LYP/6-31G(d,p). Si, efectivamente, esta estabilización es pequeña (inferior a 0.59 kcal/mol),^[31] entonces la estructura plana se encuentra térmicamente accesible y podría observarse una interconversión entre la estructura señalada en la Figura IV.4.19 y su imagen especular, a través de un intermedio con estructura plana.

Si este es el caso, nuestra molécula **PP-Ar**, en promedio, presentaría una estructura plana, pertenecería al grupo puntual de simetría C_{2h} , y tendría un centro de inversión, por lo que debería cumplir el principio de exclusión mutua. Para comprobar esto, vamos a representar, conjuntamente, los espectros IR y Raman para la molécula **PP-Ar** (Figura IV.4.20). Podemos comprobar que ambos espectros vibracionales son complementarios (es decir, que no se encuentran las mismas bandas en el

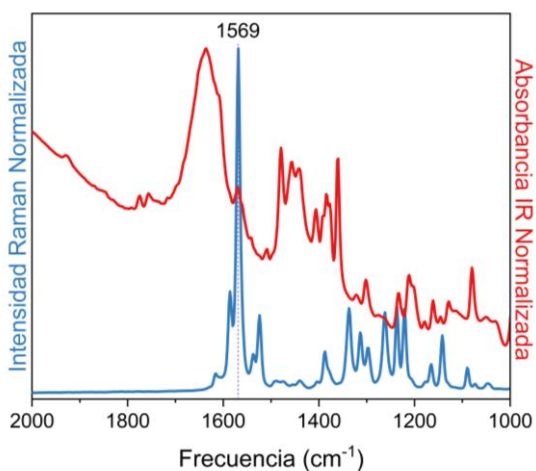


Figura IV.4.20. Espectro Raman (azul) e IR (rojo) en estado sólido para el periacenoaceno **PP-Ar**.

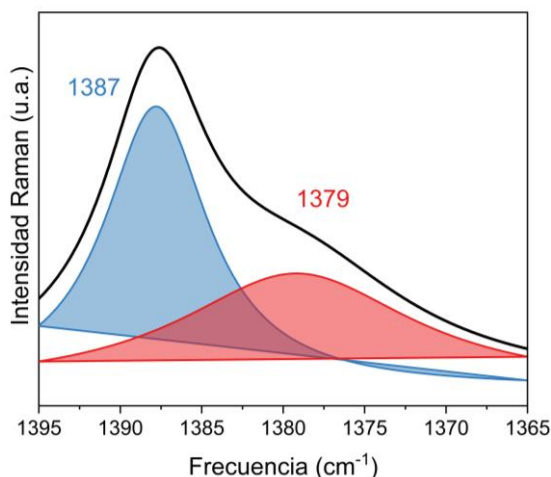


Figura IV.4.21. Espectro Raman (negro) en estado sólido para el periacenoaceno **PP-Ar** en la región de la banda de interés. La deconvolución de la banda principal viene representada con una curva azul y la deconvolución de la banda ancha en rojo.

espectro Raman e IR) en prácticamente todo el rango estudiado, salvo en una única banda, señalada en la Figura IV.4.20. Esta banda a 1569 cm^{-1} ya ha sido comentada más detalladamente en la sección anterior de espectroscopía Raman; pertenece a la vibración simétrica del esqueleto conjugado plano del periacenoaceno, que es justamente la parte de nuestra molécula que los cálculos predijeron como distorsionada. Precisamente por ser una vibración simétrica, es muy intensa en el espectro Raman, pero también aparece en el IR como una pequeña banda algo desplazada a menor energía con respecto a la banda IR principal. Como esta banda se encuentra presente en ambos espectros, la molécula no pertenece al grupo puntual de simetría C_{2h} , si no que pierde el plano y el centro de inversión, quedando como una molécula del grupo C_2 ; no aplica el

principio de exclusión mutua porque no hay centro de inversión.

También cabe la posibilidad de que la molécula presente dos vibraciones activas en IR y Raman, con una frecuencia muy similar. Para demostrar el principio de exclusión categóricamente habría que encontrar más bandas coincidentes en ambos espectros. La banda a 1378 cm^{-1} en IR coincide razonablemente en frecuencia con una banda, ancha y poco definida, en Raman. La deconvolución de esta banda se ha representado en la Figura IV.4.21 y proporciona una frecuencia de 1379 cm^{-1} , (el rango de error del detector es de $\pm 1\text{ cm}$) por lo que podemos argumentar que esta coincidencia también es resultado de la pérdida del centro de inversión.

A modo de resumen, podemos demostrar experimentalmente que la molécula **PP-Ar** se encuentra ligeramente distorsionada, al menos, en las condiciones de nuestro experimento (esto es, en estado sólido). En disolución sí podría darse el caso en el que la molécula fuese C_{2h} , si se le proporcionan las condiciones necesarias para deformar libremente el esqueleto conjugado central.

B.IV. Progresiones vibrónicas

Como ya discutimos en su correspondiente sección, los espectros de emisión presentan un conjunto de bandas que acompañan a la principal, siendo éstas de menor intensidad y desplazadas al rojo

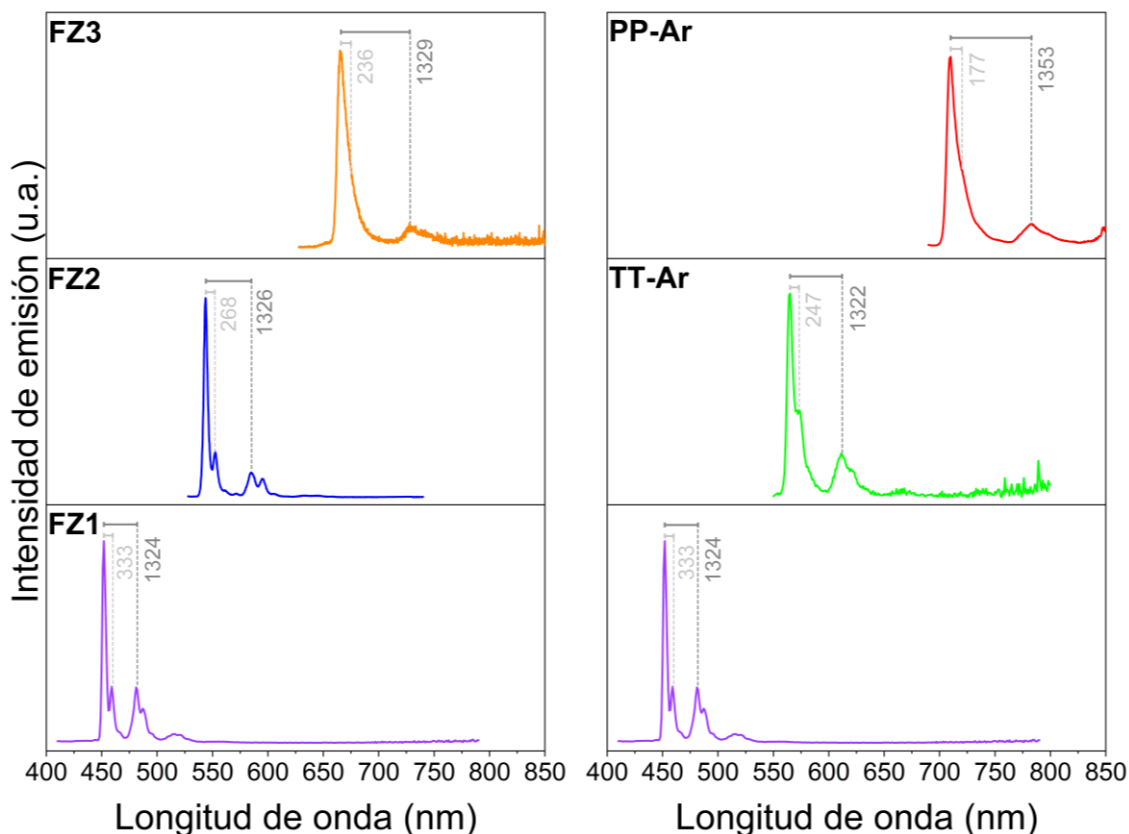


Figura IV.4.22. Espectros de emisión para los periacenoacenos de la familia **FZ** (izquierda) y **Ar** (derecha) medidos en 2Me-THF a baja temperatura (80K). Los números representan las progresiones vibrónicas de alta energía (gris oscuro) y baja energía (gris claro) en cm^{-1} .

con respecto a la principal (imágenes especulares de las bandas de absorción de la molécula, al menos para las moléculas más pequeñas y rígidas). Estas progresiones en el espectro están estrechamente relacionadas con los espectros vibracionales pues, al convertir estas progresiones en unidades de energía adecuadas, obtenemos precisamente los valores de las frecuencias vibracionales involucradas en los mecanismos de emisión. Es decir, estudiando las progresiones y relacionándolas con el espectro vibracional, conseguimos

información muy valiosa sobre la naturaleza de la emisión y los estados excitados de nuestras moléculas.^[32]

En la Figura IV.4.22 representamos los espectros de emisión a baja temperatura de las dos series de periacenoacenos, medidos en 2Me-THF, junto con las dos progresiones vibrónicas principales que vamos a estudiar. Estas progresiones se han medido desde la transición fundamental 0-0, resultando en una progresión de baja energía hasta la segunda componente vibrónica de la banda principal (gris claro en la Figura), y

otra progresión de alta energía hasta la primera componente vibrónica de la segunda banda de emisión (gris oscuro en la Figura). Las dos progresiones siguen tendencias dispares con el tamaño del periacenoaceno. La progresión de alta energía es prácticamente constante a lo largo de ambas series de moléculas ($1324\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1326\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1329\text{ cm}^{-1}$ en **FZ** y $1324\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1322\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1353\text{ cm}^{-1}$ en **Ar**); mientras que la progresión de baja energía experimenta cambios más significativos con el tamaño en ambas series ($333\text{ cm}^{-1} \rightarrow 268\text{ cm}^{-1} \rightarrow 236\text{ cm}^{-1}$ en **FZ** y $333\text{ cm}^{-1} \rightarrow 247\text{ cm}^{-1} \rightarrow 177\text{ cm}^{-1}$ en **Ar**), siendo esta evolución siempre decreciente en el valor de la progresión vibrónica. Para poder apreciar mejor esta diferencia en la evolución de las progresiones vibrónicas, se han representado estas en la Figura IV.4.23.

Comparando las dos familias de periacenoacenos, evidenciamos que existe una mayor dependencia con el tamaño para los periacenoacenos **Ar**.

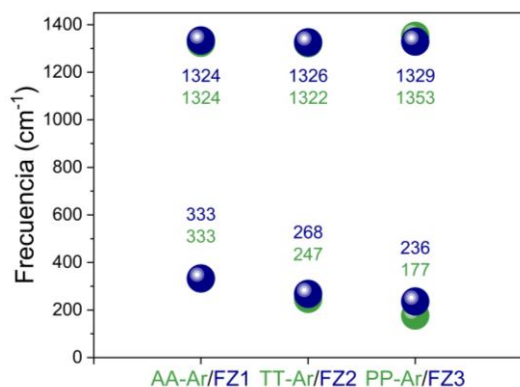


Figura IV.4.23. Progresiones vibrónicas principales para los espectros de emisión de nuestras dos familias de periacenoacenos **FZ** (azul) y **Ar** (verde).

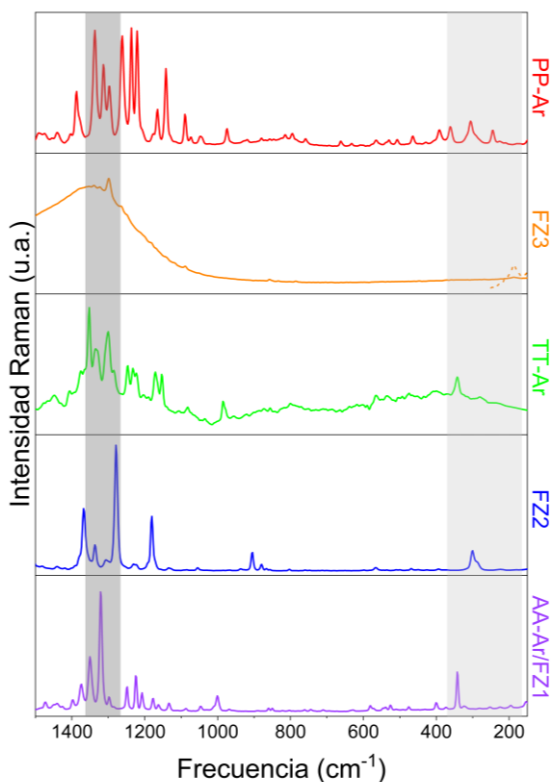


Figura IV.4.24. Espectros FT-Raman en estado sólido de nuestros periacenoacenos **FZ** y **Ar**. Desde abajo hasta arriba, ordenados en función de la longitud de onda de emisión principal; a menor longitud de onda, más abajo en la figura. La zona resaltada en gris oscuro se extiende por la región de las vibraciones de alta energía y la zona en gris claro por la región de las vibraciones de baja energía. Para **FZ3** se ha multiplicado $\times 10$ la banda de baja energía.

Estos datos resaltarían, nuevamente, la diferencia en la deslocalización electrónica entre ambas series, que estaría originada por la diferencia entre sus estados “bulk” (internos) y “edge” (externos), como discutíamos en la sección de topología de los orbitales moleculares.

Estas progresiones vibrónicas pueden reconocerse como bandas vibracionales en el espectro Raman, tal y como

señalamos en la Figura IV.4.24. Podemos comprobar que la posición de estas bandas se ajusta razonablemente al valor de las progresiones vibrónicas que encontramos en los espectros de emisión. Como las vibraciones de alta energía son prácticamente invariantes, la zona sombreada que las agrupa en la Figura IV.4.24 es más estrecha ($\approx 50 \text{ cm}^{-1}$) que la zona sombreada que reúne las bandas de baja energía ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$).

Para tener una visión más completa de lo que estamos observando con las progresiones vibrónicas, necesitamos analizar también los modos normales. Estos nos darán una idea de la extensión de la vibración en estudio. Vamos a tomar la molécula **PP-Ar** para este análisis (Figura IV.4.25):

a) Modo de alta energía. Se trata de una vibración de tensión C-C que se extiende, principalmente, por las subunidades de naftaleno terminales (en la Figura IV.4.25, se trata de los anillos sombreados en gris oscuro, en el modo normal de arriba).

b) Modo de baja energía. Se trata de una deformación en el plano molecular que se extiende a lo largo de toda la molécula (en la Figura IV.4.25, modo normal de abajo, con todos los anillos sombreados).

Lo que encontramos en el análisis de los modos normales nos permite justificar la tendencia que observamos en las progresiones vibrónicas. Como la vibración de deformación en el plano (progresión de baja energía) se encuentra

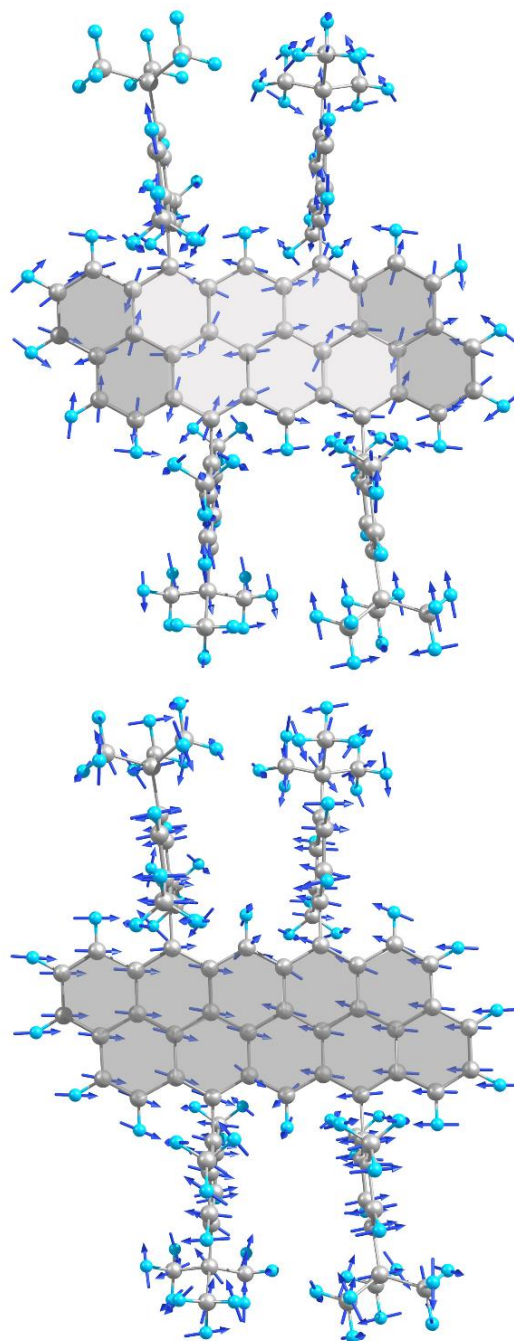


Figura IV.4.25. Modos normales para las vibraciones involucradas en las progresiones vibrónicas de **PP-Ar**. Progresión de alta energía arriba (1372 cm^{-1}) y de baja energía abajo (239 cm^{-1}). Frecuencias entre paréntesis obtenidas mediante cálculos B3LYP/6-31G(d,p) y aplicando factor de escala.^[30]

extendida a lo largo de toda la estructura, es más sensible al tamaño molecular, y por este motivo esta progresión experimenta una mayor variación con el tamaño en ambas familias de periacenoacenos (como puede apreciarse en la Figura IV.4.23). La progresión de alta energía, por su parte, se mantiene prácticamente estable a lo largo de ambas series de moléculas porque esta vibración se encuentra localizada principalmente en las subunidades de naftaleno terminales (en el caso de **Ar**, para **FZ** se encontrará localizada en los antracenos terminales), que son invariantes con el tamaño del periacenoaceno.

Con este análisis de las progresiones vibrónicas, podemos plantear una hipótesis completa sobre la emisión de nuestras moléculas. La estructura electrónica de las moléculas nanografénicas, en general, está descrita en términos de la localización de la función de onda de los estados “bulk” (internos) y “edge” o borde (externos). Para nuestros periacenoacenos, esta diferenciación está estrechamente relacionada con el tamaño; una buena parte de la fuerza del oscilador surge de la periferia de nuestras moléculas (estados “edge”) y el resto de la zona interna (estados “bulk”). Dicho de otra forma, podríamos tener transiciones $S_0 \rightarrow S_1/S_1 \rightarrow S_0$ con fuerzas de oscilador distribuidas en la periferia zig-zag o en los ejes.

Si tomamos la Figura IV.4.8, donde representamos cualitativamente los

estados involucrados en las transiciones electrónicas (S_0, S_1), estos dos estados se encuentran uno justo encima del otro (estados nido). Esto se justificaría por los pequeños desplazamientos de Stokes que observamos en todas nuestras moléculas (puede comprobarse observando los espectros de emisión en la Figura IV.4.6 y IV.4.7). Como resultado, la componente 0-0 es la transición más fuerte dado que, siguiendo el principio de Frank-Condon, se produce el máximo solapamiento de las funciones de onda vibrónicas ($S_1, v=0$) y ($S_0, v=0$). Esta vendría seguida de las bandas vibrónicas 0-1 y 0-2, que también poseen fuerzas de oscilador razonables debido al solapamiento disponible para las excitaciones $(S_1, v=0)/(S_0, v=1)$ y $(S_1, v=0)/(S_0, v=2)$. Y, por supuesto, para aquellas transiciones que involucran números cuánticos vibracionales mayores, el solapamiento decrece (ya no son estados nido, empiezan a diferenciarse), la fuerza del oscilador disminuye y la intensidad de las bandas de emisión con ésta.

B.IV. Análisis del BLA

Vamos a estudiar los valores de BLA para los anillos condensados de los periacenoacenos. El procedimiento será distinto al que realizamos en los capítulos anteriores. En estas moléculas, resulta más intuitivo estudiar el BLA para los distintos anillos que tomar una consecución de enlaces C-C y medir la

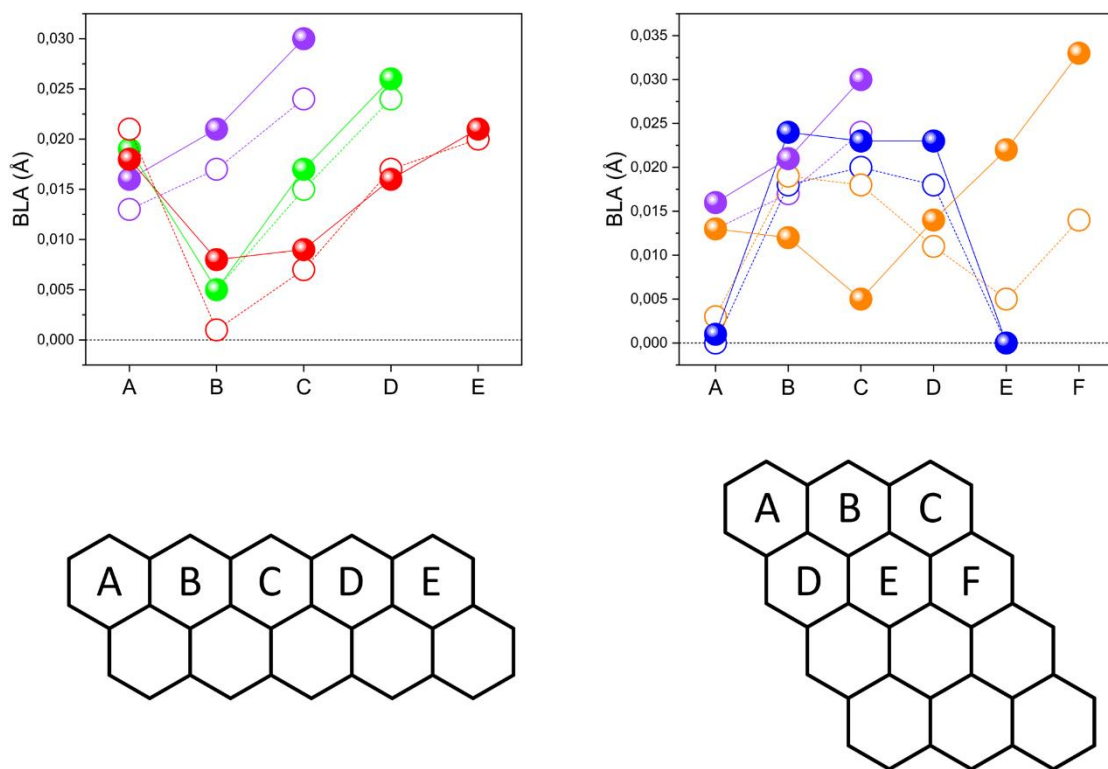


Figura IV.4.26. BLA para los distintos anillos de los periacenoacenos **Ar** (gráfico izquierdo) y **Fz** (gráfico derecho). Los círculos representan los datos experimentales de DRX y las circunferencias los datos teóricos DFT según el método B3LYP/6-31G(d,p). La línea discontinua a $BLA=0$ representa el límite aromático, todos los enlaces iguales. Debajo de cada gráfico viene representada la nomenclatura escogida para cada familia. El color asignado a cada molécula sigue el mismo patrón que en la Figura IV.4.22.

diferencia en sus longitudes de enlace. De esta forma, vamos a conseguir un mapa de aromaticidad por anillos.^[33] En la Figura IV.4.26 se recogen los datos de BLA por anillos, tanto experimentales DRX como teóricos DFT a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Para la serie **Ar**, los datos experimentales y teóricos se ajustan razonablemente bien, siguen la misma tendencia en las tres moléculas, aunque hay algo que nos llama poderosamente la atención. Según el Esquema IV.4.1, los anillos de benceno en los extremos de las moléculas **Ar** (los anillos “A” en la Figura

IV.4.26) deberían ser muy aromáticos, pues alojan un sextete de Clar. Pero lo que encontramos es que, si bien **AA-Ar/FZ1** cumple con esta regla (el menor BLA para esta molécula se encuentra en el anillo “A”), el resto de las moléculas **Ar** no sigue la tendencia esperable, siendo el anillo “B” el que aloja, teóricamente, el sextete de Clar. Esto se contradice frontalmente con los resultados obtenidos del índice HOMA, que otorga al anillo “A” el mayor valor de este índice en cada molécula de la serie **Ar**. Teniendo en cuenta la similitud entre los resultados experimentales y teóricos en estas moléculas, no da lugar a pensar que

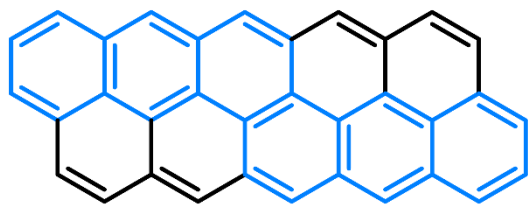


Figura IV.4.27. Representación alternativa para los sextetes de Clar en la molécula **PP-Ar**.

estas diferencias se deban al empaquetamiento de la estructura cristalina (cabe recordar que en DRX tenemos un monocristal con una estructura bien definida, y en DFT tenemos “una molécula aislada en el vacío”, dos situaciones contrapuestas en lo que a libertad conformacional respecta).

En los últimos años se realizaron nuevas interpretaciones sobre la aromaticidad y los sextetes de Clar que dieron lugar a suponer que la descripción original no sería suficiente.^[34-36] Estos nuevos modelos describen los anillos centrales como más aromáticos, coincidiendo con nuestras observaciones experimentales y teóricas. La molécula **PP-Ar** sería, formalmente, un **criseno** extendido (**naphtho[2,3-c]tetraphene**) embebido en un periacenoaceno (Figura IV.4.27).

Para la serie **FZ**, encontramos dos casos dispares.

Para **FZ2**, los datos experimentales y teóricos se ajustan razonablemente bien. Además, tanto la teoría como el experimento predicen correctamente cuáles son los anillos con mayor carácter

aromático (los anillos “A” y “E” con $BLA = 0$ Å), que son, por supuesto, los anillos con mayor valor de índice HOMA y que se corresponden con los anillos que alojan los sextetes de Clar, según el Esquema IV.4.1.

Para **FZ3**, los datos experimentales y teóricos son muy diferentes, no coinciden ni en valor absoluto ni en tendencia, salvo el último anillo que en ambos casos se estima como menos aromático que el anterior. Según el DRX, el anillo más aromático es el “C”, esto resulta sorprendente porque, precisamente, es ese anillo el que alberga el doble enlace más localizado de la molécula. Por su parte, el BLA teórico repite el mismo patrón que el que observábamos para **FZ2**. Los anillos “A” y “E” toman los valores más aromáticos de la molécula. Nuestra hipótesis es que para **FZ3** debe existir algún efecto de empaquetamiento cristalino que condiciona la aromaticidad de la molécula, y que este efecto desaparece cuando la molécula se encuentra aislada.

4.2. SUMARIO Y CONCLUSIONES

Se han estudiado dos familias de periacenoacenos cuya diferencia radica en la dirección de condensación de los anillos aromáticos.

Los espectros de absorción electrónica revelaron un desplazamiento al rojo de las bandas al crecer las moléculas, siendo este desplazamiento más acusado en la serie **Ar**. Este comportamiento de las bandas resulta de vital importancia para la implementación de estas moléculas en dispositivos orgánicos. La absorción a baja temperatura produce un desplazamiento al rojo de las bandas, acompañado de un aumento de intensidad y una mejor resolución. A partir de los desplazamientos vibrónicos a baja temperatura podemos determinar la vibración, responsable de la excitación de la molécula. Esta vibración sería un modo de deformación de C-H aromático.

Un análisis de Meier para los índices HOMA de estas moléculas nos reveló un valor límite de conjugación efectiva para la familia **Ar** de 100 anillos condensados.

Las espectroscopía de emisión con temperatura variable revela una disminución en el desplazamiento de Stokes, así como una mayor resolución de las componentes vibrónicas a baja temperatura. Estas moléculas experimentan emisión ASE, y los resultados obtenidos revelan su origen, además de una segunda emisión ASE para **PP-Ar**, relacionada con otro pico

vibrónico. Estas emisiones serían especialmente llamativas teniendo en cuenta que a la longitud de onda de emisión (cerca del rojo) se suelen dar mecanismos de desactivación que dificultan la observación de emisión.

La comparación entre el gap HOMO→LUMO, obtenido mediante métodos teóricos DFT y experimentalmente en los espectros de absorción, a través de un análisis de Meier, nos aporta un resultado similar de límite de conjugación efectiva al que obtuvimos mediante el índice HOMA para la familia **Ar**.

La topología de los orbitales moleculares deja patente la importancia de los estados borde (*edge states*) en la descripción electrónica de los periacenoacenos.

La espectroscopía vibracional confirma la disposición de los sextetes de Clar en nuestros periacenoacenos a través de los enlaces dobles localizados y las frecuencias e intensidades de estos. En el espectro Raman de los periacenoacenos **Ar** pudimos comprobar que las bandas vibracionales, relacionadas con los modos normales localizados en los anillos de benceno, se desplazan hacia menor energía con el tamaño, señal de una mejor conjugación. El solapamiento de ambos espectros (IR y Raman) revela que todas las moléculas son planas (recordemos que, aunque algunas difieran en su grupo puntual de simetría, todas tienen centro de inversión). La molécula **PP-Ar**, cuya

disposición de los grupos sustituyentes favorece una deformación en la estructura, presenta bandas comunes en ambos espectros, señal de que el centro de inversión se perdió.

Para entender mejor los mecanismos de activación de la emisión ASE, se estudiaron las progresiones vibrónicas de estos periacenoacenos. En este estudio encontramos que la emisión estaba conducida por dos mecanismos vibracionales distintos: uno localizado en el exterior de la molécula (estado filo), de alta energía; y otro distribuido por toda la molécula (estado "bulk"), de baja energía. El primero no varía con el tamaño del periacenoaceno, y por eso la frecuencia asociada permanece casi invariante en la serie. El segundo es más susceptible al tamaño, y por eso varía más su frecuencia. La emisión de nuestras moléculas estaría determinada por estos estados y la intensidad de las bandas se justificaría por el bajo desplazamiento de Stokes, lo que aumenta el solapamiento entre el estado fundamental y el primer estado excitado para las progresiones vibrónicas más bajas (0-0, 0-1 y 0-2).

El estudio de la deslocalización electrónica y los sextetes de Clar a través del BLA experimental (DRX) y teórico (DFT) arrojó resultados dispares. Para **Ar**, los BLA experimentales y teóricos coinciden razonablemente bien, pero divergen de los resultados obtenidos mediante el índice HOMA. Para **FZ**, los resultados sí

coinciden con los índices HOMA, salvo para **FZ3**, que se sale de la tendencia.

REFERENCIAS

- [1] Bonal, V.; Muñoz-Mármol, R.; Gordillo Gámez, F.; Morales-Vidal, M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Solution-Processed Nanographene Distributed Feedback Lasers. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–10.
- [2] Gu, Y.; Gopalakrishna Tullimilli, Y.; Feng, J.; Phan, H.; Zeng, W.; Wu, J. Peri-Acenoacenes. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (39), 5567–5570.
- [3] Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. Effective Conjugation Length and UV/Vis Spectra of Oligomers. *Acta Polym.* **1997**, *48* (9), 379–384.
- [4] Forrest, S. R. *Organic Electronics*; Oxford University Press, 2020.
- [5] Ma, S.; Du, S.; Pan, G.; Dai, S.; Xu, B.; Tian, W. Organic Molecular Aggregates: From Aggregation Structure to Emission Property. *Aggregate* **2021**, *2* (4), 1–15.
- [6] Chen, Z.; Fimmel, B.; Würthner, F. Solvent and Substituent Effects on Aggregation Constants of Perylene Bisimide π -Stacks - A Linear Free Energy Relationship Analysis. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (30), 5845–5855.
- [7] Zhou, L.; Zhou, Y.; Sun, Y. Enhanced Storage of Hydrogen at the Temperature of Liquid Nitrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29* (3), 319–322.
- [8] Meier, H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor-Acceptor Substitution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (17), 2482–2506.
- [9] Fias, S.; Martin-Martinez, F. J.; Van Lier, G.; De Proft, F.; Geerlings, P. Inducing Aromaticity Patterns and Tuning the Electronic Transport of Graphene Nanoribbons via Edge Design. *Tech. Proc. 2014 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo, NSTI-Nanotech 2014* **2014**, *1*, 29–32.
- [10] Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I and II*, 1st ed.; Academic Press, London, 1964.
- [11] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, S.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669.
- [12] J, K.; M, K. T. Definition of Aromaticity Basing on Harmonic Oscillator Model. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36* (13), 3839–3842.
- [13] Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley, London, 1972.
- [14] Kikuchi, S. A History of the Structural Theory of Benzene - The Aromatic Sextet Rule and Hückel's Rule. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (2), 194–201.
- [15] J. W. Armit and R. Robinson. Polynuclear Heterocyclic Aromatic Types. Part II. Some Anhydronium Bases. *J. Chem. Soc., Trans.* **1925**, *127*, 1604–1618.
- [16] White, C. E.; Hoffman, D. E.; Jr., J. S. M. Fluorescence Emission Spectra,



Fluorescence Excitation Spectra, and Absorption Spectra of Some Metal Chelates. *Spectrochim. Acta* **1957**, *9* (2), 105–112.

[17] Calzado, E. M.; Boj, P. G.; Díaz-García, M. A. Amplified Spontaneous Emission Properties of Semiconducting Organic Materials. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11* (6), 2546–2565.

[18] Chénais, S.; Forget, S. Recent Advances in Solid-State Organic Lasers. *Polym. Int.* **2012**, *61* (3), 390–406.

[19] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2017.

[20] Sandoval-Salinas, M. E.; Bernabeu-Cabañero, R.; Pérez-Jiménez, A. J.; San-Fabián, E.; Sancho-García, J. C. Electronic Structure of Rhombus-Shaped Nanographenes: System Size Evolution from Closed- to Open-Shell Ground States. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25* (16), 11697–11706.

[21] Enoki, T.; Kobayashi, Y.; Fukui, K. I. Electronic Structures of Graphene Edges and Nanographene. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *26* (4), 609–645.

[22] Jiang, D. E.; Sumpter, B. G.; Dai, S. First Principles Study of Magnetism in Nanographenes. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (12), 5–10.

[23] Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J. Zethrenes, Extended p-Quinodimethanes, and Periacenes with a Singlet Biradical Ground

State. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (8), 2582–2591.

[24] Burrezo, P. M.; Zafra, J. L.; López Navarrete, J. T.; Casado, J. Quinoidal/Aromatic Transformations in π -Conjugated Oligomers: Vibrational Raman Studies on the Limits of Rupture for π -Bonds. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (9), 2250–2259.

[25] Bishop, D. M. *Group Theory and Chemistry*, 1st ed.; Clarendon Press: Oxford, 1973.

[26] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed.; Wiley, 1990.

[27] Tsukerblat, B. S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. A Simple Guide to Advanced Usage*, 1st ed.; Academic Press: London, 1994.

[28] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.

[29] Gore, P. H. Abnormal Substitution Reactions of Anthracene and Phenanthrene. *J. Org. Chem.* **1957**, *22* (2), 135–138.

[30] Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (41), 16502–16513.

[31] Atkins, P.; Paula, J. de; James Keeler. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2018.

[32] Muñoz-Mármol, R.; Gordillo, F.; Bonal, V.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Ross, A. M.; Paternò, G. M.; Scotognella, F.; Lanzani, G.; Derradji, A.; Sancho-García, J. C.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Near-Infrared Lasing in Four-Zigzag Edged Nanographenes by 1D versus 2D Electronic π -Conjugation. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105073.

[33] Jousselin-Oba, T.; Mamada, M.; Wright, K.; Marrot, J.; Adachi, C.; Yassar, A.; Frigoli, M. Synthesis, Aromaticity, and Application of Peri-Pentacenopentacene: Localized Representation of Benzenoid Aromatic Compounds. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, *61* (1).

[34] Suresh, C. H.; Gadre, S. R. Clar's Aromatic Sextet Theory Revisited via Molecular Electrostatic Potential Topography. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (7), 2505–2512.

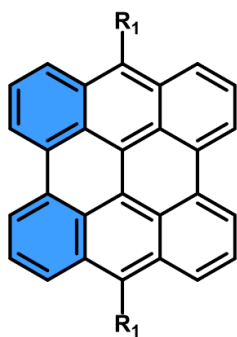
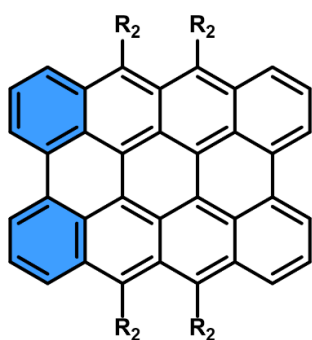
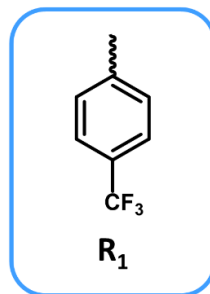
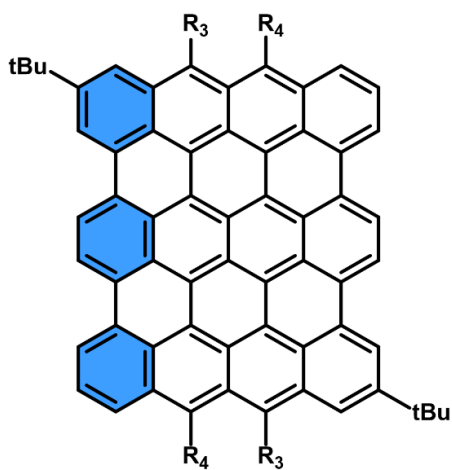
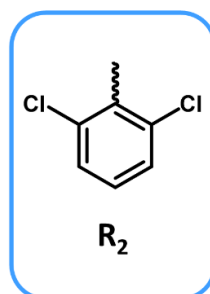
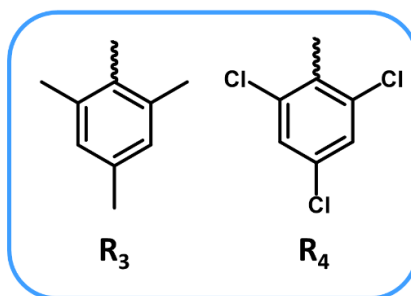
[35] Portella, G.; Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M. Local Aromaticity of [n]Acenes, [n]Phenacenes, and [n]Helicenes (n = 1-9). *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (7), 2509–2521.

[36] Yu, D.; Stuyver, T.; Rong, C.; Alonso, M.; Lu, T.; De Proft, F.; Geerlings, P.; Liu, S. Global and Local Aromaticity of Acenes from the Information-Theoretic Approach in Density Functional Reactivity Theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (33), 18195–18210.



Capítulo 5. Periacenos

5.1. Especies Neutras de los Periacenos	221-244
A. Estructura Electrónica.....	221-238
B. Estructura Molecular.....	239-244
5.2. Especies Cargadas de los Periacenos	245-261
A. Estructura Electrónica.....	245-255
B. Estructura Molecular.....	256-261
5.3. Sumario y Conclusiones.....	262-264
Bibliografía.....	265-268

**BA****PTA****SJJ**

Esquema IV.5.1. Estructuras químicas de los periacenos **BA**, **PTA** y **SJJ**. En azul se representan los sextetes de Clar para estas moléculas.

5.1. ESPECIES NEUTRAS DE LOS PERIACENOS

A. Estructura electrónica

A.I. Propiedades Ópticas

En la Figura IV.5.1 se recogen los espectros electrónicos de los tres periacenos que vamos a estudiar en este capítulo, **BA**,^[1] **PTA**^[2] y **SJJ**,^[3] a temperatura ambiente en 2Me-THF. Todas las moléculas estudiadas en este capítulo absorben en la región UV-Vis. Sin embargo, las dos moléculas más grandes (**PTA** y **SJJ**) extienden sus absorciones hasta la región del NIR.

La molécula **BA** tiene una banda principal bien definida, con un máximo de absorción a 678 nm. No se aprecian más bandas por encima de esa longitud de onda, a diferencia del resto de moléculas de este capítulo.

Para la molécula **PTA** tenemos una banda de absorción principal a 871 nm, con un hombro a 910 nm y un conjunto de bandas, donde destaca la de menor energía a 1008 nm. Esta banda la asignamos como la transición H,H→L,L y

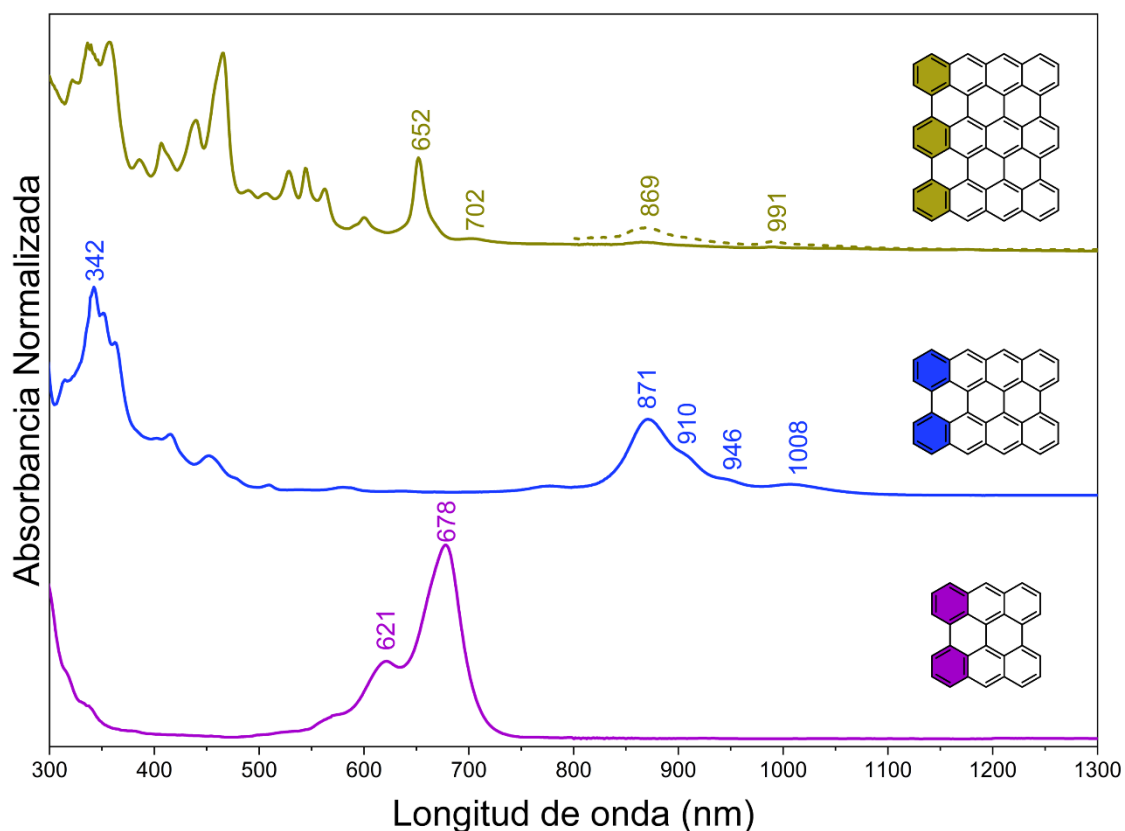


Figura IV.5.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de los periacenos. De abajo a arriba: **BA**, **PTA** y **SJJ**, medidos en 2Me-THF a temperatura ambiente, con una concentración de $1.5 \cdot 10^{-5}$ M. Para **SJJ** se ha repetido el experimento con mayor concentración ($4.5 \cdot 10^{-5}$ M) para visualizar correctamente las bandas de menor energía (línea discontinua en el espectro).

es una prueba determinante de la naturaleza capa abierta de la molécula **PTA**. La banda a 871 nm la asignamos como la transición $H \rightarrow L$ y el conjunto de bandas de alta energía, con su máximo a 342 nm, son una combinación de transiciones $H-x \rightarrow L+y$ (siendo x, y cualquier número natural).

La molécula más grande que estudiaremos en este capítulo, **SJJ**, presenta varias bandas de absorción en la región UV-Vis, y una banda de absorción muy débil en el NIR. El máximo de esta banda se localiza a 869 nm, con un hombro a 991 nm. Esta absorción de baja energía se extiende más allá de los 1200 nm, y se asemeja morfológicamente a la absorción en el NIR de la molécula **PTA**. Aunque es importante señalar que la absorción de baja energía de **SJJ**, en comparación con la de **PTA**, es mucho más débil (por eso el experimento de absorción se repitió con mayor concentración, para visualizar mejor este conjunto de bandas).

Carácter dirradical

La banda débil a baja energía (hombro) característico de los dirradicaloides singlete, que se origina como resultado de la mezcla del estado de doble excitación $H, H \rightarrow L, L$ con el estado electrónico fundamental,^[4] está localizado a una longitud de onda más corta en **SJJ** comparado con **PTA**. Esta diferencia tiene su origen en el mayor carácter dirradical^[5,6] de **SJJ**, donde los electrones π frontera están débilmente acoplados.

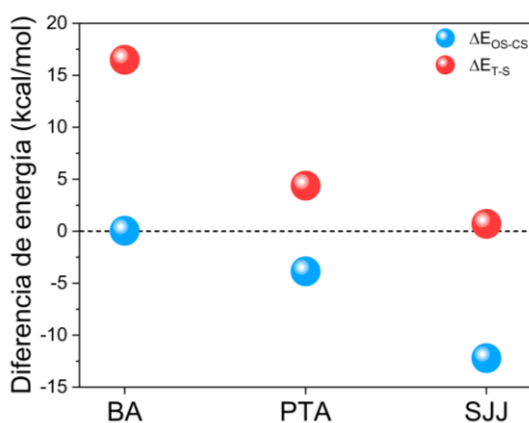


Figura IV.5.2. Diferencias en energía de formación (kcal/mol) entre la configuración singlete capa abierta (OS) y singlete capa cerrada (CS) (círculos azules), y entre el estado triplete y el estado fundamental (círculos rojos) de los periacenos. Los cálculos para conseguir estas energías se realizaron con nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p).

Para visualizar mejor este carácter dirradical, podemos calcular el gap de energía triplete-singlete (ΔE_{T-S}), y la diferencia de energía entre las configuraciones capa abierta y capa cerrada (ΔE_{OS-CS}), haciendo uso de cálculos teóricos a nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p) para hallar las energías de formación de cada uno de los tres estados de interés. Un menor gap ΔE_{T-S} nos estaría indicando un mayor carácter dirradical, pues el triplete estaría más cercano en energía al singlete. En el mejor de los casos, esta diferencia de energía se encontrará por debajo de las 0.59 kcal/mol,^[7] que es la energía térmica a temperatura ambiente. Los resultados de estos cálculos se recogen en la Figura IV.5.2, para los tres periacenos en estudio.

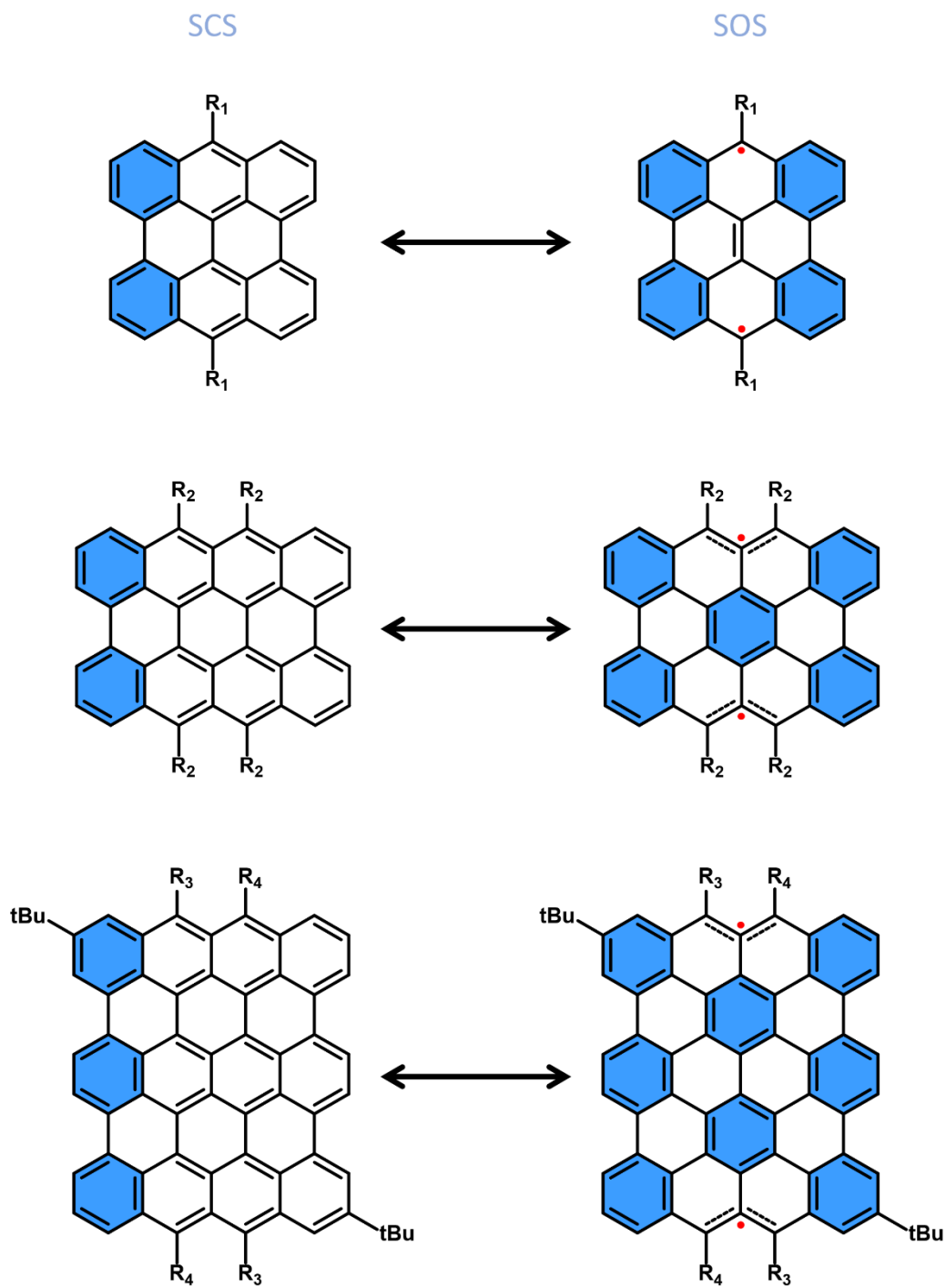


Figura IV.5.3. Periacenos BA, PTA y SJJ con configuración capa cerrada (SCS), izquierda, y capa abierta (SOS), derecha. En rojo se representan los electrones desapareados y en azul los sextetes de Clar.

Para la molécula **BA**, el triplete se encuentra a muy alta energía, y resulta inaccesible a temperatura ambiente, mientras que la diferencia entre la capa abierta y cerrada con multiplicidad singlete es prácticamente nula. En **PTA**, el triplete es mucho más accesible y el estado fundamental de la molécula pasa a ser capa abierta. Con **SJJ**, el triplete se encuentra térmicamente accesible a temperatura ambiente (0.71 kcal/mol) y el estado de capa abierta aumenta su estabilidad con respecto al estado capa cerrada. Podemos visualizar, a partir de estos resultados, cómo cambia la diferencia de energía entre estados cuando la molécula es, esencialmente, capa cerrada (**BA**) y evoluciona hasta ser capa abierta (**SJJ**).

Esta evolución en el carácter dirradical de nuestras moléculas se puede justificar mediante una evaluación de los sextetes de Clar,^[8-10] tal y como se muestra en la Figura IV.5.3. Para **BA**, pasar de capa cerrada (SCS, de sus siglas en inglés) a capa abierta (SOS, también de sus siglas en inglés) implica la adición de dos nuevos sextetes de Clar, por lo que el sistema gana estabilidad abriendo la capa. Pero la ganancia de aromaticidad no se compensa con la ruptura de un doble enlace.

Para **PTA** y **SJJ**, el fenómeno es bastante similar. Abriendo la capa se generan nuevos sextetes de Clar (en total: cinco para **PTA** y ocho para **SJJ**), y esto genera una estabilización del sistema. Para estas dos moléculas la ganancia de aromaticidad

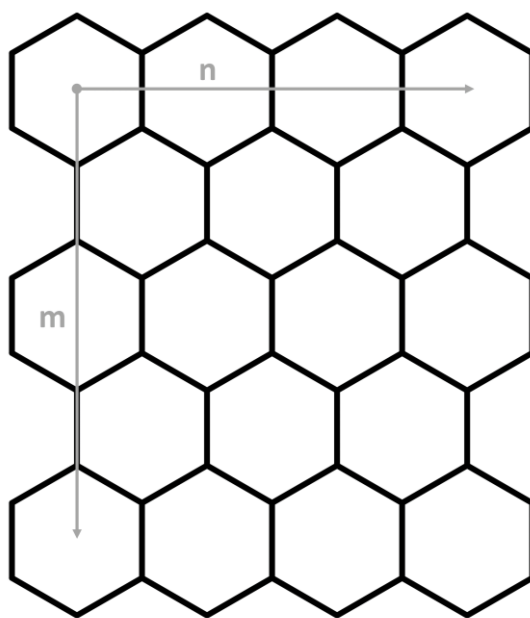


Figura IV.5.4. Nomenclatura para periacenos en función de la dimensión de elongación n o m .

es suficiente para compensar la ruptura de un doble enlace.

Resulta reseñable la evolución que podemos observar al estudiar estas tres moléculas, pues podemos observar la evolución desde un sistema en capa cerrada (**BA**), con su transición $H \rightarrow L$ localizada en la banda de menor energía; pasando por un sistema (**PTA**) con bandas a menor energía que la banda $H \rightarrow L$ y con un subconjunto de hombros muy característico de dirradicales; hasta llegar finalmente a la molécula capa abierta (**SJJ**), con el mismo conjunto de bandas que **PTA**, pero con una absorbancia insignificante en comparación, precisamente por este mayor carácter dirradical.

Para comprobar que la asignación espectral que hicimos anteriormente es consistente, hemos calculado, a nivel

(U)B3LYP/6-31G(d,p), los espectros TD-DFT. Los resultados teóricos obtenidos se han recogido en la Tabla IV.5.1. La nomenclatura utilizada para los periacenos (Figura IV.5.4) es equivalente a la que planteamos para los periacenoacenos en el capítulo anterior. Los resultados se ajustan bien a los experimentales, con λ_{\max} similares, con independencia del tamaño del periaceno.

Terminando la discusión de los espectros de absorción UV-Vis a temperatura ambiente, es interesante señalar que, al pasar de **PTA** a **SJJ**, la absorción que asignamos como H \rightarrow L experimenta un muy ligero desplazamiento hacia el azul, en lugar de hacia el rojo (871 \rightarrow 869), que es lo que cabría esperar de un sistema conjugado cuando aumentamos el tamaño (como hemos visto ampliamente a lo largo de esta Tesis Doctoral). Este cambio de tendencia lo asociamos, también, como una manifestación del cambio de comportamiento de nuestros periacenos, de capa cerrada a capa abierta.^[11]

Espectroscopía de absorción electrónica con temperatura variable

Para comprender mejor la naturaleza electrónica de nuestros periacenos, hemos realizado un experimento de absorción UV-Vis con temperatura variable; todos los espectros vienen recogidos en la Figura IV.5.5. Para el periaceno **BA**, tenemos un comportamiento similar al que observábamos para los periacenoacenos del Capítulo IV.4, las bandas se desplazan al rojo y experimentan un incremento en la absorción. Además, en la banda principal de **BA** se resuelve una componente vibrónica de mayor energía sobre 680 nm. Este comportamiento se explica por un aumento en la población del estado fundamental vibracional al bajar temperatura.

El comportamiento de **BA** al bajar la temperatura es el que cabría esperar para una molécula capa cerrada, por lo que no es de extrañar que la evolución de las bandas de absorción con la temperatura

Tabla IV.5.1. Datos de espectroscopía electrónica para los [n,m] Periacenos.

m	[n=3,m] (λ_{\max})			[n=4,m] (λ_{\max})		
	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas
2	678	711 ^c	HOMO \rightarrow LUMO (100%)	871	917 ^d	HOMO \rightarrow LUMO (99%)
3				869	901 ^d	HOMO \rightarrow LUMO (98%)

^aMedidos en 2Me-THF. ^bCálculos al nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p) de teoría. ^cLa optimización de geometría se llevó a cabo como sistema capa cerrada ("spin restricted" B3LYP). ^dLa optimización de geometría se llevó a cabo como sistema capa abierta ("spin unrestricted" B3LYP).

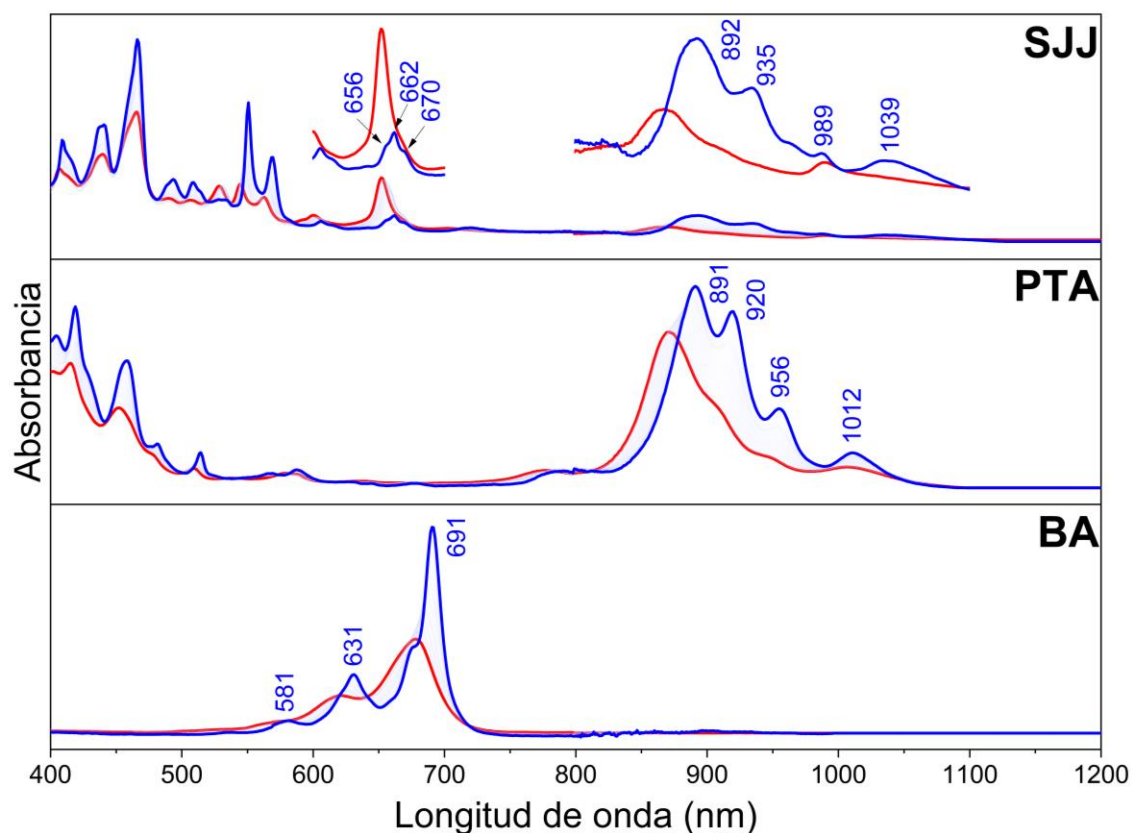


Figura IV.5.5. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de los periacenos en 2Me-THF a temperatura ambiente (rojo) y baja temperatura (azul). Para **SJJ** se ha ampliado las regiones de interés para apreciar mejor la morfología de las bandas.

para las moléculas **PTA** y **SJJ** sea sustancialmente diferente a **BA**, y a su vez muy similares entre sí. Al bajar la temperatura, las componentes vibrónicas de la banda principal se resuelven para ambas moléculas, se intensifican y se desplazan al rojo, de forma similar a lo que ocurre con **BA**.

Para **SJJ** encontramos una banda a 652 nm, a temperatura ambiente. Al bajar la temperatura, esta banda experimenta un desplazamiento al rojo y la resolución de las componentes vibrónicas mejora sustancialmente, pudiendo reconocerse hasta tres componentes. Sin embargo,

para esta banda la señal UV-Vis disminuye de intensidad.

Podemos relacionar esta observación con la naturaleza dirradical de **SJJ**. A temperatura ambiente tenemos poblado el estado triplete, tal y como discutíamos en la sección del gap ΔE_{T-S} , y al bajar temperatura aumentamos la población del singlete, provocando la disminución de la absorción y el desplazamiento al rojo. Observaciones similares se han podido hacer en **antantrenos** con carácter dirradical.^[12]

Espectroscopía de emisión electrónica con temperatura variable

Hemos medido también los espectros de emisión con temperatura variable en 2Me-THF para **BA**, que se recogen en la Figura IV.5.6.

Al bajar la temperatura, podemos apreciar una disminución del desplazamiento de Stokes. La explicación de este desplazamiento de Stokes tan pequeño la encontramos en la rigidez de la estructura de **BA**. Debido a esto, la geometría del estado fundamental y el estado excitado son muy similares, lo que

se traduce en un desplazamiento de Stokes pequeño.^[13]

La rigidez de **BA** justifica también el cambio tan pequeño en el desplazamiento de Stokes al bajar temperatura, pues nos está indicando que el enfriamiento supone un cambio insignificante para la molécula; ya es muy rígida a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente se puede apreciar un hombro en la banda de emisión, y podemos ver este mismo hombro resuelto a baja temperatura. Si medimos la progresión vibrónica entre el pico principal y el hombro a baja

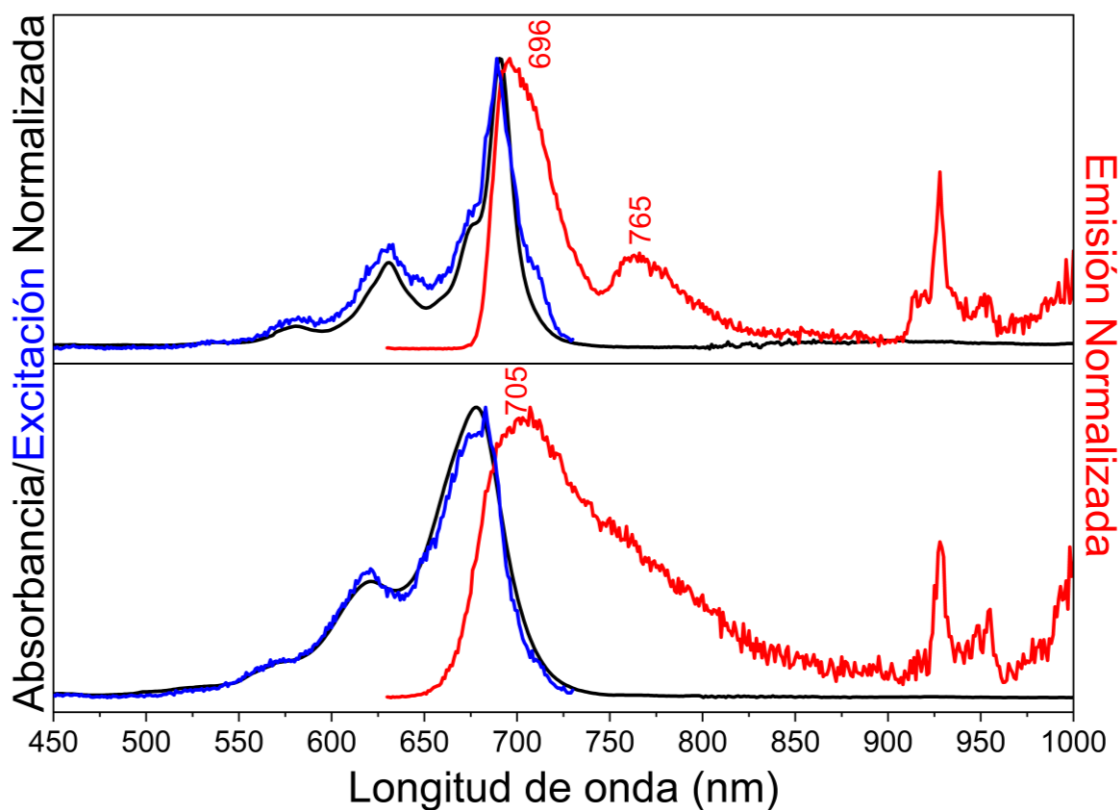


Figura IV.5.6. Espectros de absorción (negro), emisión (rojo) y excitación (azul) del periaceno **BA** con temperatura variable medidos en 2Me-THF. Panel Inferior temperatura ambiente y panel superior baja temperatura (80K). El ruido que se aprecia por encima de 900 nm es un artefacto del detector “extended red” del fluorímetro.

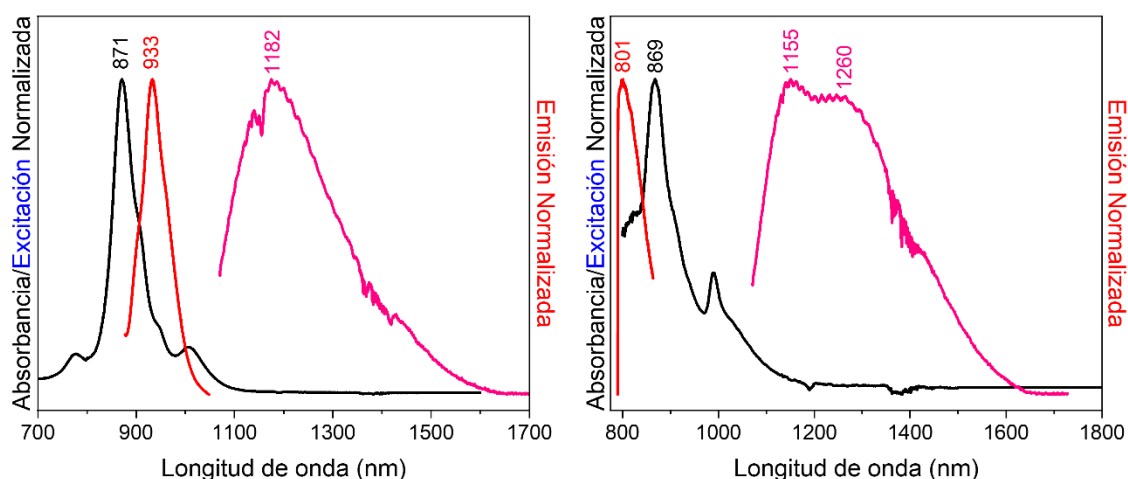


Figura IV.5.7. Espectros de absorción (negro), Raman 785 nm (rojo) y Raman 1064 nm (rosa) de los periacenos **PTA** (izquierda) y **SJJ** (derecha) a temperatura ambiente medidos en 2Me-THF.

temperatura obtenemos un valor de 1295.92 cm^{-1} , cercano al valor que obtenemos para el desplazamiento equivalente (especular) en absorción (1376 cm^{-1}) Esto nos estaría indicando que el mecanismo de relajación radiativo está medidado por el mismo modo normal de vibración.

Con el propósito de medir los espectros de emisión de las moléculas **PTA** y **SJJ** haremos uso de los instrumentos Raman. Cuando hacemos una medida en Raman, excitamos nuestra muestra con un haz de luz muy intenso y monocromático (un láser) y recogemos los fotones dispersados inelásticamente en el proceso, estos son los fotones Raman. Sin embargo, al detector también llegan otros fotones que pueden interferir en la señal obtenida final; para el caso que nos ocupa, estos son los fotones de emisión. Los detectores de nuestros instrumentos de Raman tienen mayor rango a su disposición que el detector del fluorímetro, al menos para las

dos longitudes de onda de excitación más largas a nuestra disposición en Raman, que son las líneas 785 nm y 1064 nm (FT-Raman). Cuando disolvemos nuestra muestra en 2Me-THF registramos el Raman con estas líneas láser, obtenemos los espectros de emisión de la Figura IV.5.7.

La línea láser 785 nm nos permite excitar la banda de absorción principal y obtener la emisión desde el estado S_2 , mientras que la línea láser 1064 nm nos permite excitar la banda débil de doble excitación $H,H \rightarrow L,L$ y proporciona la emisión desde el estado S_1 , tal y como se puede comprobar en la Figura IV.5.8.^[14] La emisión desde el S_1 es débil debido a que parte de un estado que también absorbe débilmente ($H,H \rightarrow L,L$) mientras que la emisión desde el S_2 es más intensa porque este estado se encuentra más poblado por una conversión interna (CI) entre S_1 y S_2 , debido a que presentan energías similares.

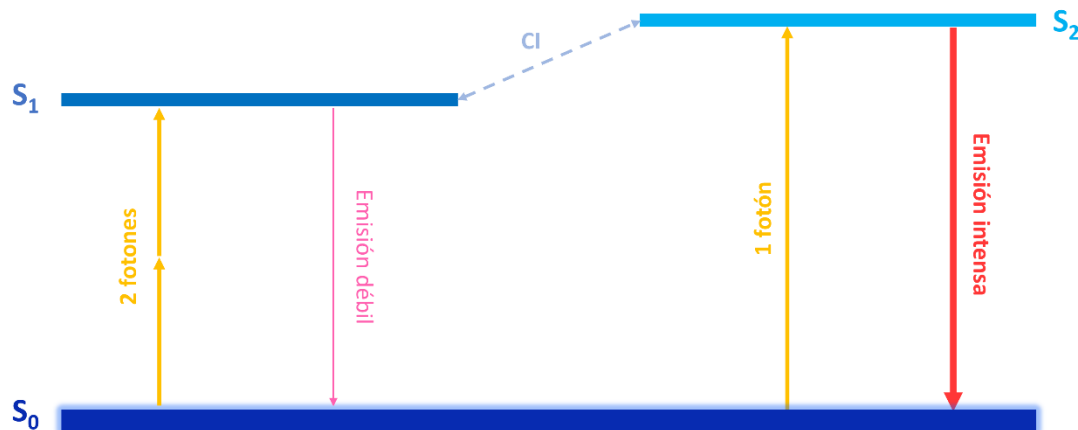


Figura IV.5.8. Diagrama de Jablonski para las emisiones vistas en Raman de PTA y SJJ.

Para **PTA** (Figura IV.5.7, panel izquierdo), la línea 785 nm proporciona un espectro con forma especular respecto a la absorción, con un desplazamiento de Stokes de 0.095 eV. La línea 1064 nm proporciona un espectro con una morfología muy similar al que pudimos observar en **BA**.

En el caso de **SJJ** (Figura IV.5.7, panel derecho), el espectro que obtenemos con la línea 785 nm en Raman tiene su máximo por debajo de la banda de absorción principal. Esto puede explicarse a partir del diagrama de la Figura IV.5.8. Para **SJJ** el estado S_2 ha de encontrarse a mucha más energía que S_1 , provocando además que la emisión con 1064 nm se debilite por la menor CI. En cuanto al espectro con la línea 1064 nm, obtenemos una emisión con una morfología muy similar a **BA** y **PTA**.

A.II. Energías de los Orbitales Moleculares Frontera.

Las energías calculadas para los orbitales moleculares frontera de nuestros periacenos, junto con el gap óptico HOMO-LUMO, vienen representados en las Figuras IV.5.9 y IV.5.10. Hemos dividido nuestros periacenos por familias para hacer un estudio más completo, por un lado tenemos los [n,2]-Periacenos (Figura IV.5.9) y por otro tenemos los [4,m]-Periacenos (Figura IV.5.10). Cabe señalar que **Peripentaceno (PPA)** y **4,4-PA** (atendiendo a la nomenclatura que planteamos en la Figura IV.5.4) no han sido sintetizados hasta el momento (sin contar las caracterizaciones en superficie).^[15,16]

El gap H-L experimenta cambios notorios en función de la naturaleza de nuestras moléculas, esto es, si son capa abierta o capa cerrada. Si echamos un vistazo a la serie de [n,2]-Periacenos (Figura IV.5.9), comprobamos que desde **Perileno** hasta **BA** el gap H-L disminuye.

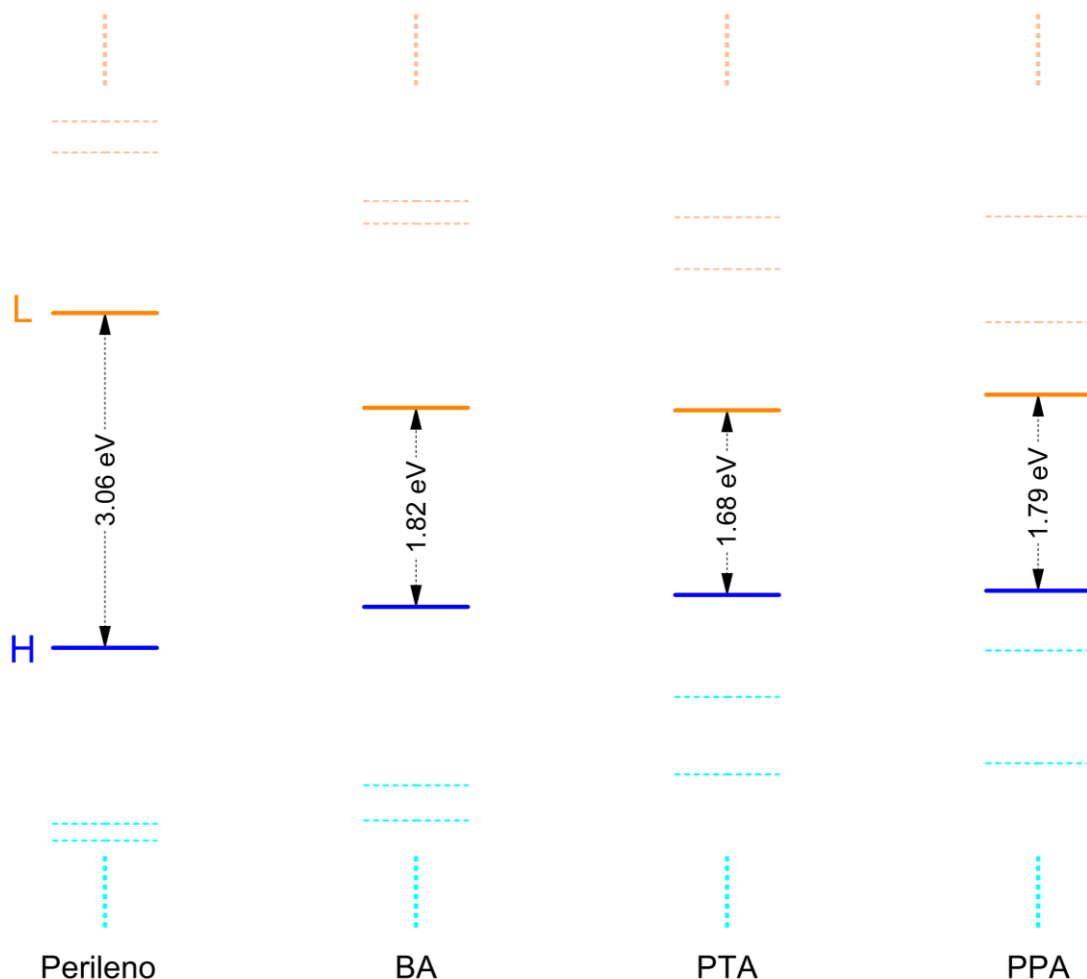


Figura IV.5.9. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los [n,2]-Periacenos. El nivel de cálculo es (U)B3LYP/6-31G(d,p). El HOMO se representa con línea azul y el LUMO con línea naranja.

Sabemos, además, que esta tendencia continuaría si el resto de moléculas de la misma familia fuesen capa cerrada, resultando en un gap H-L aproximable mediante un análisis de Meier.^[17]

Pero, a partir de **PTA**, la naturaleza de los periacenos cambia, pasan a ser moléculas de capa abierta. **PTA** tiene un gap H-L menor a **BA**, pero **PPA** tiene un gap mayor, rompiendo así una posible tendencia a la baja en el gap; tendencia

esperable, teniendo en cuenta que estamos aumentando el número de subunidades bencénicas condensadas en la estructura y esto, a su vez, debería repercutir en un menor gap H-L. Si bien el gap H-L de **PPA** es ligeramente superior al de **PTA**, los orbitales HOMO-1 y LUMO+1 se acercan sustancialmente en energía para esta molécula, y esto a su vez repercute en un mayor carácter tetrarradical para la molécula **PPA** con

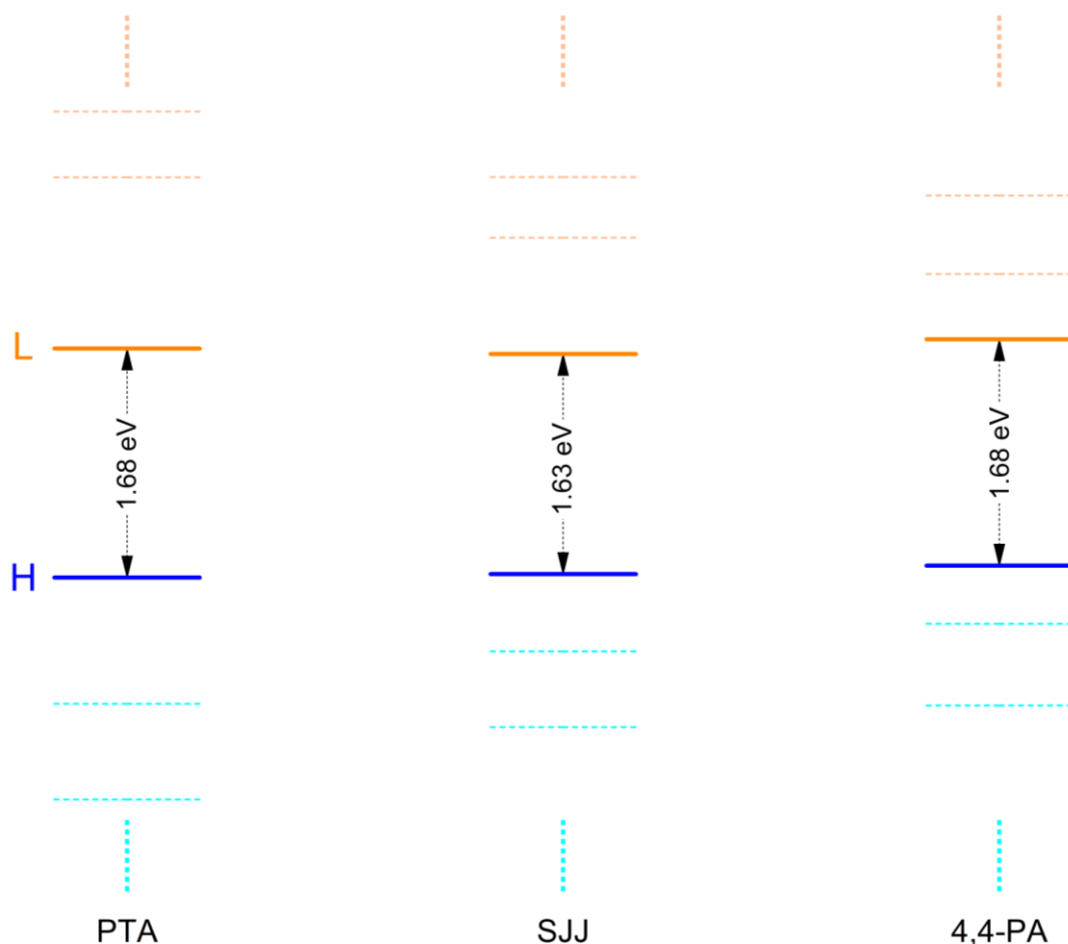


Figura IV.5.10. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de los [4,m]-Periacenos. El nivel de cálculo es UB3LYP/6-31G(d,p) para todas las moléculas. El HOMO se representa con línea azul y el LUMO con línea naranja.

respecto a **PTA**. El posible carácter tetraradical para la molécula **PPA** ya se ha planteado con anterioridad.^[18]

Una observación similar podemos hacer para la familia de [4,m]-Periacenos (Figura IV.5.10). El gap H-L se mantiene prácticamente constante para este conjunto de moléculas, pero podemos comprobar cómo los orbitales HOMO-1 y LUMO+1 se acercan, resultando así en un mayor carácter tetraradical para las moléculas más grandes de esta serie.

Esta evolución del gap H-L se debe a que de **BA** a **PTA** estamos aumentando el número de bordes zig-zag, lo que repercute en un aumento del carácter de no enlace del sistema y en un acercamiento de los orbitales frontera al nivel de energía alfa (α , no enlace). Pasar de **PTA** a **SJJ** no aumenta el número de bordes zig-zag, por lo que el gap se mantiene constante. Este mismo fenómeno ocurre al pasar de **SJJ** a **4,4-PA**.

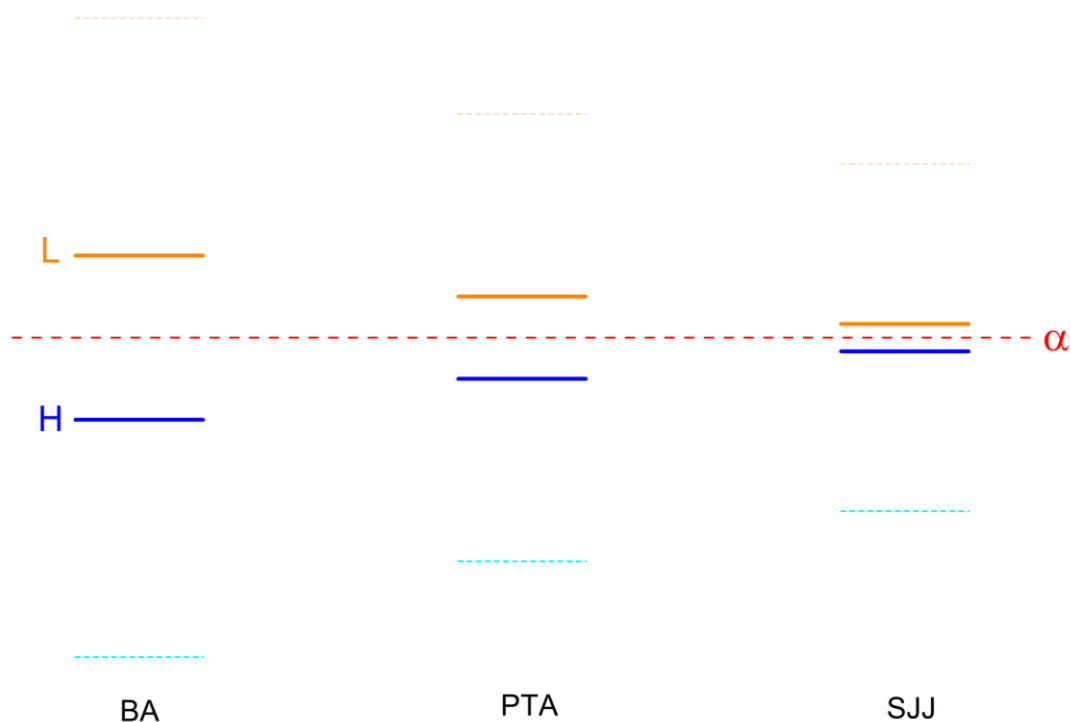


Figura IV.5.11. Diagrama de niveles de energía de los orbitales frontera de los periacenos **BA**, **PTA** y **SJJ** según el método de Hückel. La energía está en unidades de alfa (α) y beta (β), siendo α el valor de referencia. El HOMO se representa con línea azul y el LUMO con línea naranja.

Para las moléculas más grandes de cada serie, la aproximación que experimentan los orbitales HOMO-1 y LUMO+1 es uniforme, es decir, se desestabiliza en igual medida el HOMO-1 de lo que se estabiliza el LUMO+1. Este resultado es muy similar al que podemos observar aplicando el método de Hückel a estas familias de moléculas,^[19] como podemos comprobar en la Figura IV.5.11. En el método de Hückel aparece la llamada “regla del espejo”, que se aplica a las energías de los orbitales y señala que la energía relativa del orbital lleno (HOMO-x) ha de ser exactamente igual a la del orbital vacío

(LUMO+x) pero de signo contrario, haciendo que el nivel de energía α actúe como un espejo que equidista las energías de los orbitales llenos y vacíos.^[20] Si nos retrotraemos a los primeros capítulos de resultados en esta Tesis Doctoral, podemos comprobar que esta regla no

Tabla IV.5.2. Gap HOMO-LUMO de los periacenos en energía y longitud de onda.

	Gap H-L (eV)	Gap H-L (nm)	λ_{\max} (nm)
Perileno	3.06 ^a	405	440 ^c
BA	1.82 ^a	681	678
PTA	1.68 ^b	734	871
SJJ	1.63 ^b	761	869

^aCapa cerrada ^bCapa abierta ^cDatos obtenidos de la bibliografía.^[12]

aplica ni para los oligoinos (IV.1) ni para los cumulenos (IV.3). Sin embargo, sí podemos observar esta regla del espejo para los orbitales moleculares frontera de los periacenoacenos (IV.4). Esto no es casualidad, el método de Hückel fue diseñado para aproximar las energías de los orbitales moleculares frontera de moléculas aromáticas π -conjugadas, por eso funciona tan bien para hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).

Podemos también comparar el gap H-L teórico con la banda de absorción de menor energía, tal y como hicimos con los periacenoacenos del capítulo anterior, usando las longitudes de onda de absorción máxima λ_{\max} de nuestras moléculas. Los resultados se han recopilado en la Tabla IV.5.2.

Para **Perileno** y **BA**, los resultados teóricos y experimentales se ajustan razonablemente bien, sobre todo para **BA** del que tenemos datos experimentales propios. Pero en el caso de **PTA** y **SJJ** los resultados son menos precisos. El método UB3LYP/6-31G(d,p) sobrestima el gap H-L para estas moléculas y tampoco predice la tendencia.

A.III. Topología de los Orbitales Moleculares Frontera

Para analizar las topologías de los orbitales moleculares frontera de nuestros periacenos, hemos recopilado los mismos en las Figura IV.5.12. Para la molécula **BA** se representan los orbitales frontera en

capa cerrada, mientras que para **PTA** y **SJJ** se representan los orbitales en capa abierta.

Nuestros periacenos en estudio pertenecen al grupo puntual de simetría D_{2h} . Sabiendo esto podemos asignar, por ejemplo, la simetría de los OM de **BA** como B_{3g} para el HOMO y B_{1u} para el LUMO. Esto resulta en una transición H-L permitida por las reglas de selección, porque $B_{3g} \times B_{1u} = B_{2u}$ (que se proyecta sobre el elemento y).^[21-23] Sin embargo, para **PTA** y **SJJ** no podemos realizar esta asignación. Cuando realizamos un cálculo capa abierta, obtenemos los orbitales “*broken symmetry*” (BS), y estos, al no ser funciones propias del operador hamiltoniano, no se pueden asignar a una especie de simetría.

Observando la posición de la función de onda para cada uno de los OM, podemos comprobar que, a medida que aumenta el tamaño, los OM tienden a localizarse más en los bordes zig-zag de la molécula. Esto nos está indicando que los electrones de los estados frontera tienden a localizarse más en este área de la molécula cuando se abre la capa, por lo que los radicales se estabilizan mejor en los bordes zig-zag.^[24-27] Esto es coherente con las formas resonantes que representamos en la Figura IV.5.3, dónde dibujábamos los electrones en esta misma zona cuando hacíamos dirradical a la molécula.

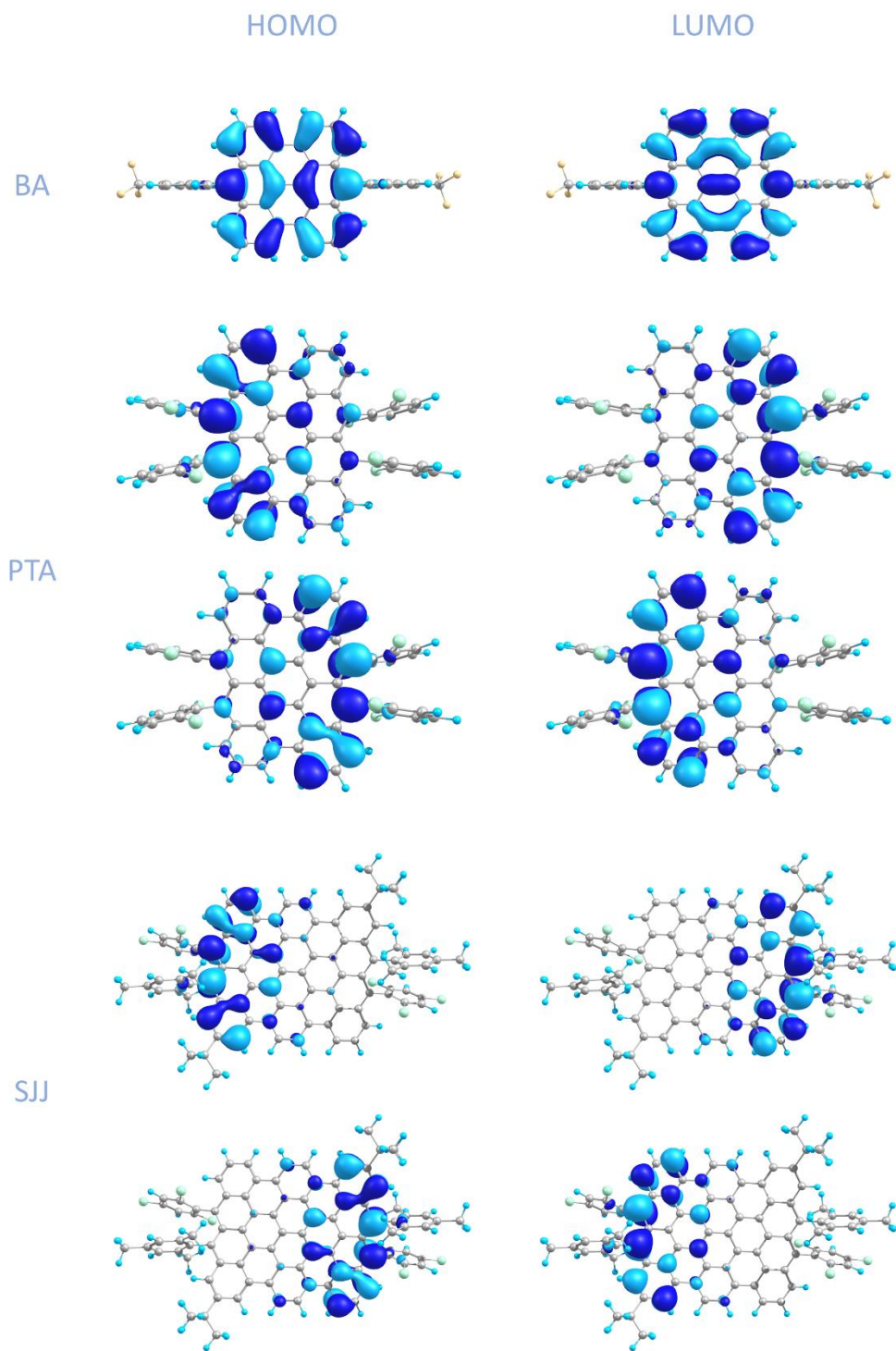
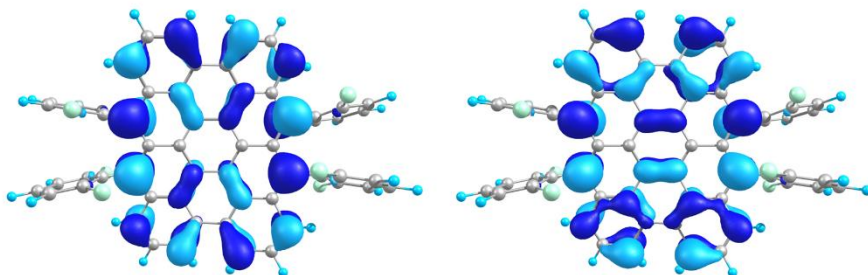


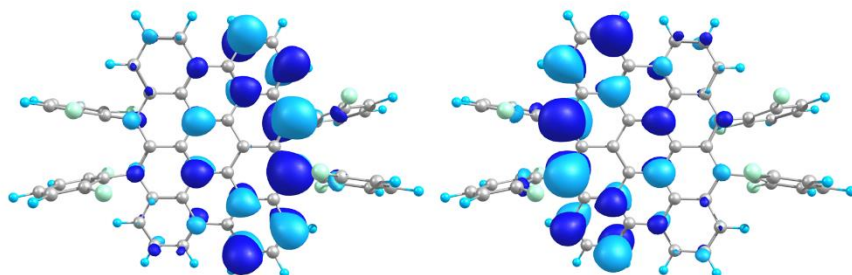
Figura IV.5.12. Topologías de los orbitales moleculares frontera para los periacenos **BA**, **PTA** y **SJJ** calculadas con nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p). Para **PTA** y **SJJ** se representa arriba el OM alfa y abajo el OM beta.

PTA

CS

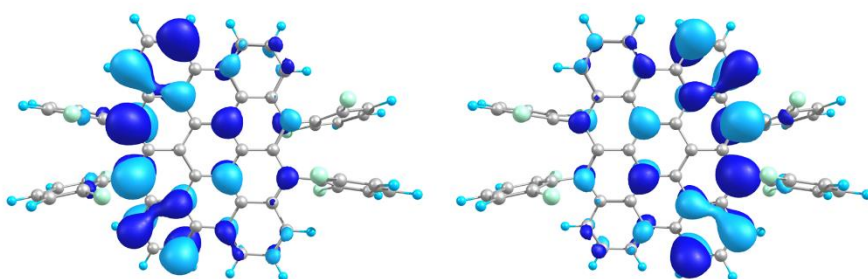
 H_{CS} L_{CS}

BS



$$L_{\alpha} = 0,52H_{CS} - 0,85L_{CS}$$

$$L_{\beta} = 0,52H_{CS} + 0,85L_{CS}$$



$$H_{\alpha} = 0,85H_{CS} + 0,52L_{CS}$$

$$H_{\beta} = 0,85H_{CS} - 0,52L_{CS}$$

Figura IV.5.13. Orbitales moleculares capa cerrada (arriba) y combinaciones lineales de estos para obtener los OM capa abierta para PTA.

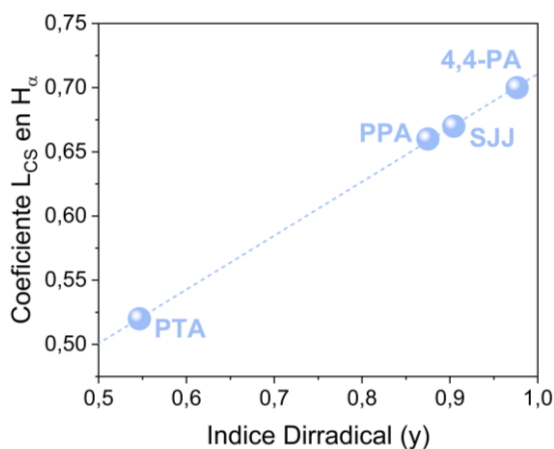


Figura IV.5.14. Coeficiente L_{CS} en H_{α} frente a índice dirradical para las moléculas capa abierta **PTA**, **SJJ**, **PPA** y **4,4-PA**. Cálculos con nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p). Índice dirradical calculado como ocupación del orbital LUNO.^[29]

La información que obtenemos a partir de las morfologías de los OM frontera es complementaria a la que obtuvimos de sus energías. A partir de estos datos podemos concluir que es mucho más crítico para las propiedades dirradicales (capa abierta) el número de bordes zig-zag (aumentan en “n”) que los bordes “*armchair*” (aumentan en “m”), dado que el gap H-L disminuye más con el aumento de los bordes zig-zag.

Si bien es imposible asignar especies de simetría a los OM BS, sí es posible construir los OM BS haciendo uso de combinaciones lineales de los OM en capa cerrada. Por sí mismos, estos OM no dan cuenta de la naturaleza real de la molécula, pues ésta es capa abierta, pero sí podemos usar estos OM adaptados a la simetría para construir los OM BS y sacar conclusiones a partir de estos. En la Figura IV.5.13 se representan los OM capa cerrada (CS) para **PTA** y sus combinaciones lineales para dar los OM BS.

Si nos fijamos en el OM H_{α} (mismo análisis para H_{β} es equivalente; para evitar redundancias nos centraremos en los OM_{α}), comprobamos que está compuesto principalmente de H_{CS} y, en menor medida, de L_{CS} . Esta situación se encontraría invertida en el caso de L_{α} , que está compuesto principalmente de L_{CS} . Si estudiamos de la misma forma el resto de las moléculas de este capítulo, encontramos una tendencia clara: a medida que aumenta el tamaño del periaceno, aumenta la proporción de L_{CS} en H_{α} . Estudios similares en otras familias de moléculas de capa abierta ya relacionaron esta tendencia con el aumento del índice dirradical, con resultados muy consistentes.^[28]

Si representamos el coeficiente de L_{CS} en H_{α} frente al índice dirradical, obtenemos un gráfico como el de la Figura IV.5.14. Al igual que en la bibliografía consultada, la tendencia observada entre el coeficiente L_{CS} en H_{α} frente al índice dirradical es lineal. Cuanto mayor es la contribución de L_{CS} en H_{α} , mayor es el carácter dirradical.^[28]

Para nuestras moléculas, la correlación electrónica juega un papel fundamental, dado que las energías de los dirradicales dependen enormemente de esta, y su correcto tratamiento se vuelve indispensable.^[30] Si quisiéramos hacer un tratamiento riguroso de la correlación electrónica, deberíamos recurrir a métodos de cálculo multiconfiguracionales,^[31] que resultan

computacionalmente costosos, además de requerir un espacio activo suficiente, pero no demasiado complejo, pues esto repercute en el costo computacional. Por este motivo, recurrimos a los métodos DFT que son más rápidos y dan cuenta de la correlación electrónica en una aproximación aceptable.

Para dar cuenta de la importancia de esta correlación electrónica, podemos recurrir a una aproximación teórica que ignore totalmente esta correlación y, mediante comparación con los OM DFT, determinar cuánto influye la correlación electrónica en la construcción de los OM.

Cuando calculamos los OM tipo Hückel, podemos obtener una aproximación de cómo serían los OM sin considerar la correlación electrónica, pues Hückel sólo tiene en consideración la interacción entre átomos vecinos y la parte atractiva de la integral de Coulomb. Hemos representado estos OM tipo Hückel en la Figura IV.5.15.

Podemos comprobar que, para **BA**, los OM tipo Hückel coinciden con los OM DFT (Figura IV.5.12), en signo y tamaño relativo. Esto denota una excelente aproximación del método de Hückel al método DFT en el caso de los OM frontera de **BA**.

Para **PTA** y **SJJ**, sin embargo, los OM tipo Hückel difieren de los obtenidos con cálculos DFT. Mientras que, para los OM DFT, la función de onda se encuentra localizada en partes separadas de la molécula, en función de alfa y beta,^[29] el

método de Hückel distribuye la función de onda por toda la molécula. Cuando realizamos un cálculo en capa abierta, separamos los electrones en alfa y beta y hacemos que interactúen, lo que puede acabar de dos formas: con los electrones emparejándose en el mismo orbital, recuperando así el carácter de capa cerrada; o bien manteniendo los electrones separados en OM alfa y beta. El método de Hückel no toma estas interacciones en consideración, por lo que no puede separar los electrones por regiones del periaceno.

Sin embargo, si realizamos los cálculos en capa cerrada para estos periacenos **PTA** y **SJJ**, podemos obtener unos OM que se asemejan más a los OM tipo Hückel. Si comparamos los OM capa cerrada de **PTA** en la Figura IV.5.13 con los OM tipo Hückel de la Figura IV.5.15, comprobamos que, efectivamente, son bastante similares, teniendo los mismos lóbulos con el mismo signo. Esto denota la importancia de la correlación electrónica en la descripción de la función de onda en moléculas capa abierta.

Podemos concluir entonces que el método de Hückel puede describir correctamente los OM de los periacenos, siempre y cuando estos se tomen como moléculas en capa cerrada, dejando la correlación electrónica como el mayor obstáculo para realizar una aproximación semiempírica clásica.

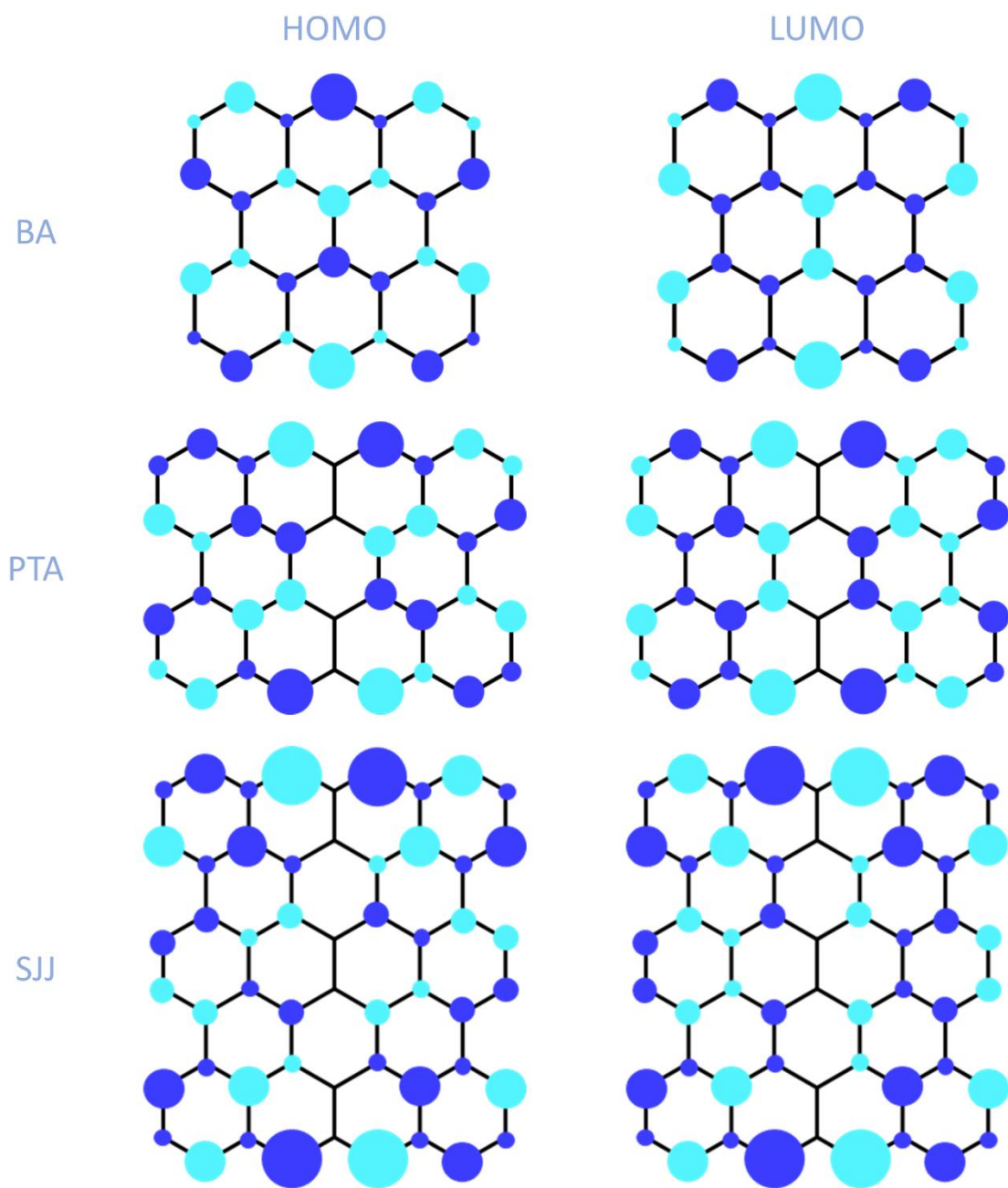


Figura IV.5.15. Orbitales moleculares frontera para los periacenos obtenidos mediante el método de Hückel.

B. Estructura molecular

B.I. Propiedades espectroscópicas vibracionales en el IR

En esta sección analizaremos y comentaremos los espectros IR para nuestros periacenos. Representamos los espectros FT-IR junto con los espectros IR teóricos con nivel B3LYP/6-31G(d,p) en la Figura IV.5.16.

Para **BA** tenemos dos bandas principales por encima de 1300 cm^{-1} , asignadas a las vibraciones de los grupos sustituyentes. Al poseer grupos (trifluorometil)benceno (Figura IV.5.17),

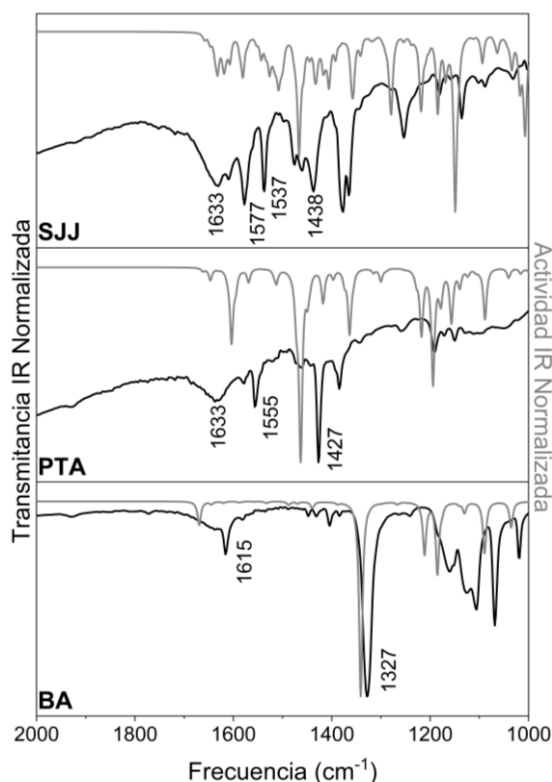


Figura IV.5.16. Espectros FT-IR de los periacenos a temperatura ambiente y estado sólido. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

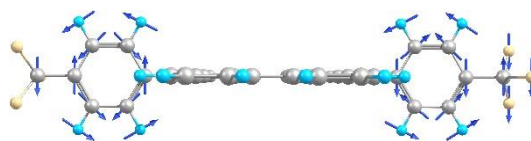


Figura IV.5.17. Modo normal de la vibración principal (1327 cm^{-1}) en el IR para el periaceno **BA**.

estos dominan el espectro IR de **BA**. Los cálculos teóricos predicen correctamente la naturaleza de estas vibraciones y la posición de las bandas.

Para **PTA** y **SJJ** la situación es idéntica. Al poseer grupos sustituyentes muy electronegativos (diclorobenceno y triclorobenceno respectivamente), las bandas que dominan el espectro FT-IR son debidas a estos grupos.

Además, al encontrarse estos grupos perpendiculares a la estructura aromática plana, estas vibraciones de los grupos sustituyentes no se mezclan con las vibraciones del esqueleto aromático. Tenemos entonces vibraciones puras de los grupos sustituyentes en los espectros FT-IR. [32]

B.II. Propiedades espectroscópicas vibracionales en Raman

Si bien hemos podido comprobar que la espectroscopía IR no aporta información adicional, la espectroscopía Raman puede ser prometedora, dado que con esta técnica las bandas que van a destacar son aquellas que se deban a las vibraciones totalsimétricas del núcleo aromático. Hemos recogido los espectros Raman para nuestras moléculas en estado sólido y los

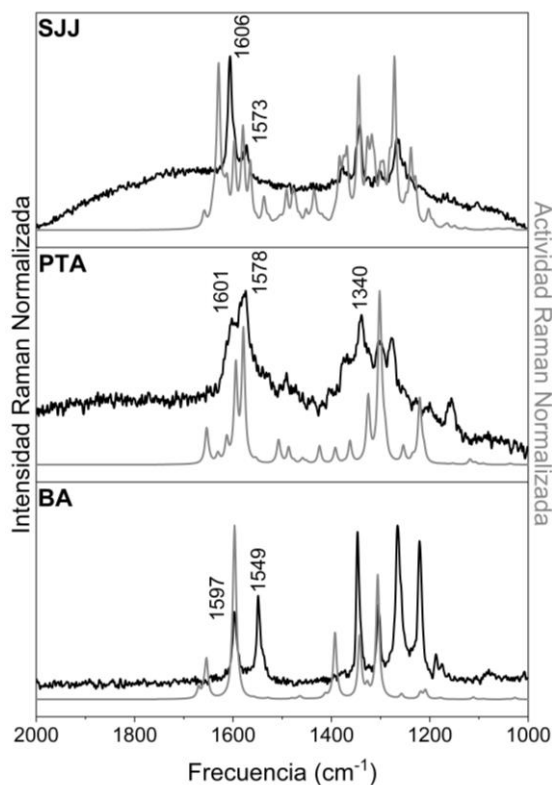


Figura IV.5.18. Espectros Raman con línea de excitación 532 nm de los periacenos a temperatura ambiente y estado sólido. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

hemos representado junto con los espectros Raman teóricos calculados con nivel B3LYP/6-31G(d,p) (Figura IV.5.18).

Para **BA**, el espectro teórico predice correctamente las bandas del espectro experimental. El espectro presenta dos bandas principales en la zona de los enlaces dobles C=C. La banda a 1597 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión ν_{CC} tipo “8a” del benceno (Figura IV.5.19, A), mientras que la banda a 1549 cm^{-1} se asigna como la vibración de tensión ν_{CC} tipo “8b” del benceno (Figura IV.5.19, Q).^[33]

Para la molécula **PTA**, tenemos de nuevo dos bandas en la zona de los dobles enlaces C=C que se pueden asignar de la misma forma que para **BA**, siendo 1601 cm^{-1} la banda A y 1578 cm^{-1} la banda Q. También podemos ver una banda a 1340 cm^{-1} que asignamos a la vibración de deformación de enlace C-H del esqueleto aromático ν_{CH} (Figura IV.5.20). Esta banda también la encontramos en las otras dos moléculas en estudio, **BA** y **SJJ**, pues es intrínseca de moléculas basadas en benenos condensados.

Con **SJJ** tenemos dos bandas, a 1606 cm^{-1} y a 1573 cm^{-1} , que describen la misma vibración que podíamos asignar para **BA** y **PTA**; siendo la primera la vibración A y la segunda la vibración Q.

Un cambio significativo entre los espectros Raman de **PTA** y **SJJ** es la

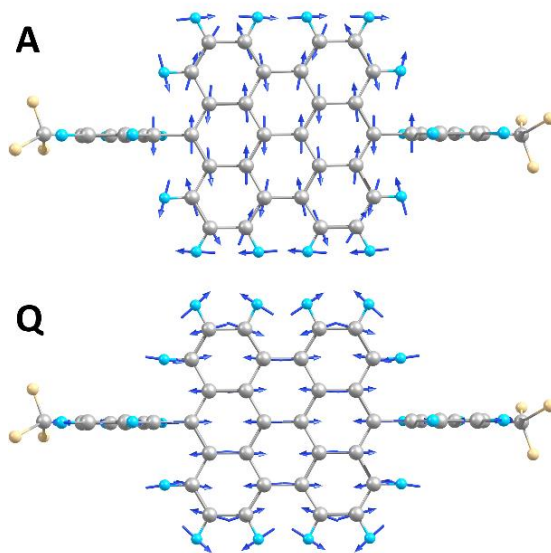


Figura IV.5.19. Modos normales de la vibración “8a” del benceno (1597 cm^{-1}) A, y “8b” (1549 cm^{-1}) Q en Raman para el periaceno **BA**.^[33]

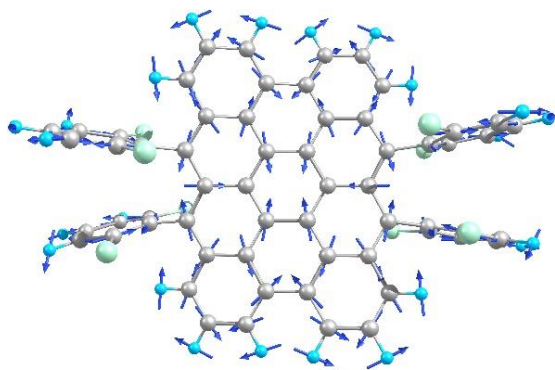


Figura IV.5.20. Modo normal de la vibración de deformación del enlace C-H aromático ν_{CH} (1340 cm^{-1}) en Raman para el periaceno **PTA**.

intensidad de estas mismas bandas que estamos discutiendo. La banda *Q* con respecto a *A* es más intensa en **BA** y **PTA**, mientras que para **SJJ** esta tendencia se invierte. Podemos suponer que esto sea una consecuencia del mayor carácter dirradical de **SJJ**. Esto vendría de la mano de un desplazamiento a menor energía de esta misma banda *Q* según: $1549\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1578\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1573\text{ cm}^{-1}$. Desde **BA** a **PTA**, hay un desplazamiento a mayor energía, pero desde **PTA** a **SJJ** hay un desplazamiento a menor energía. Esto significa que los enlaces que participan en la vibración *Q* se han debilitado como consecuencia del aumento en el carácter dirradical.^[34]

De la misma forma, podemos observar un desplazamiento a mayor energía de la banda *A* a lo largo de la serie: $1591\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1601\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1606\text{ cm}^{-1}$. Este desplazamiento es consecuencia del aumento del número de anillos de benceno condensados en la estructura. Esta vibración no se ve tan afectada por el carácter dirradical de **SJJ**.

B.III. IR, Raman y el principio de exclusión mutua

Los periacenos **PTA** y **SJJ** presentan una cierta distorsión de su estructura aromática principal, debido a la presencia de grupos sustituyentes voluminosos. En esta sección, vamos a combinar los espectros IR y Raman en estado sólido de nuestros periacenos para buscar bandas comunes que puedan proporcionar una nueva prueba sobre esta distorsión, es decir, vamos a comprobar si nuestras moléculas cumplen o no el principio de exclusión mutua. En la Figura IV.5.21 se recogen estos espectros.

Para **BA** ninguna banda coincide, por lo que podemos asegurar que esta molécula es plana y pertenece al grupo puntual de simetría D_{2h} (pues se respeta el centro de inversión). Podríamos considerar una distorsión hacia C_{2h} (se mantiene el plano molecular), y para comprobarlo podemos estudiar el número de banas presentes en el espectro. Una distorsión $D_{2h} \rightarrow C_{2h}$ aumenta el número de bandas presentes en el espectro (dado que la especie A_u en D_{2h} es inactiva tanto en IR como en Raman pero en C_{2h} es activa en IR. Los resultados obtenidos concuerdan con los datos que tenemos de difracción de rayos X para la molécula **BA**, que presenta una geometría D_{2h} .

En el caso de **PTA** y **SJJ**, encontramos dos bandas comunes en los espectros vibracionales. Para el periaceno **PTA**, en IR aparece una banda débil que se corresponde con la vibración *Q* (Figura

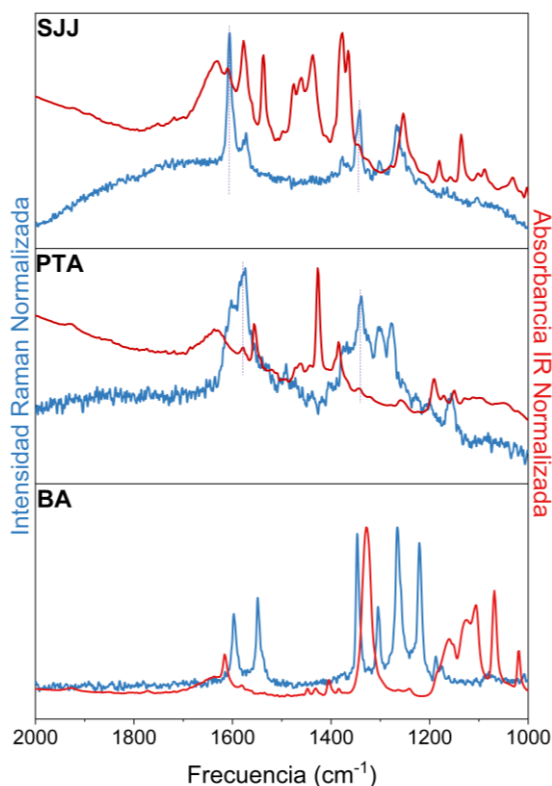


Figura IV.5.21. Espectros Raman (azul) e IR (rojo) en estado sólido para los periacenos.

IV.5.19) y otra banda, también débil, que se corresponde con la vibración ν_{CH} (Figura IV.5.20). Por su parte, para **SJJ**, en el IR aparece una banda débil que se corresponde con la vibración A (Figura IV.5.19) y otra banda, también débil, que se corresponde con ν_{CH} (Figura IV.5.20). Es decir, las dos vibraciones más intensas en Raman aparecen como bandas débiles en el espectro IR de ambas moléculas. Esto es una prueba inequívoca de la distorsión de la estructura aromática plana. Se puede confirmar esta observación haciendo uso de las estructuras de rayos X publicadas para ambas moléculas.

B.IV. Análisis del BLA

Hemos estudiado el BLA para nuestras moléculas periacénicas en busca de más pruebas que puedan justificar su carácter dirradical.^[35,36] Con este fin, hemos hecho una comparación entre los resultados experimentales de difracción de rayos X y las estructuras teóricas optimizadas. Los datos se recogen en la Figura IV.5.22.

Para el periaceno **BA**, los resultados experimentales coinciden con los calculados (capa cerrada), en tendencia y valor. Podemos comprobar que, para el anillo B, el BLA es mínimo, por lo que se trata del anillo más conjugado (aromático) de la molécula.

Para **PTA** y **SJJ** los resultados son más dispares, pues el cálculo (capa abierta) no predice tan exactamente la evolución del BLA como hacía en **BA**. Para ambas moléculas los resultados más dispares los encontramos en los anillos periféricos (A, B, C), sobre todo en **PTA** donde la evolución A→B está invertida. Esta diferencia entre los resultados teóricos y experimentales puede deberse al empaquetamiento de **PTA**, que distorsione los anillos periféricos. En **SJJ** esta evolución A→B coincide, y teóricamente **PTA** y **SJJ** siguen la misma evolución, por lo que debe de tratarse de un efecto de empaquetamiento presente en **PTA** y ausente en **SJJ**.

En **PTA**, el anillo más aromático es el central F y, al menos a nivel de teoría, los anillos A y D le siguen en valor de BLA. Esto entra dentro de lo esperado si tenemos en

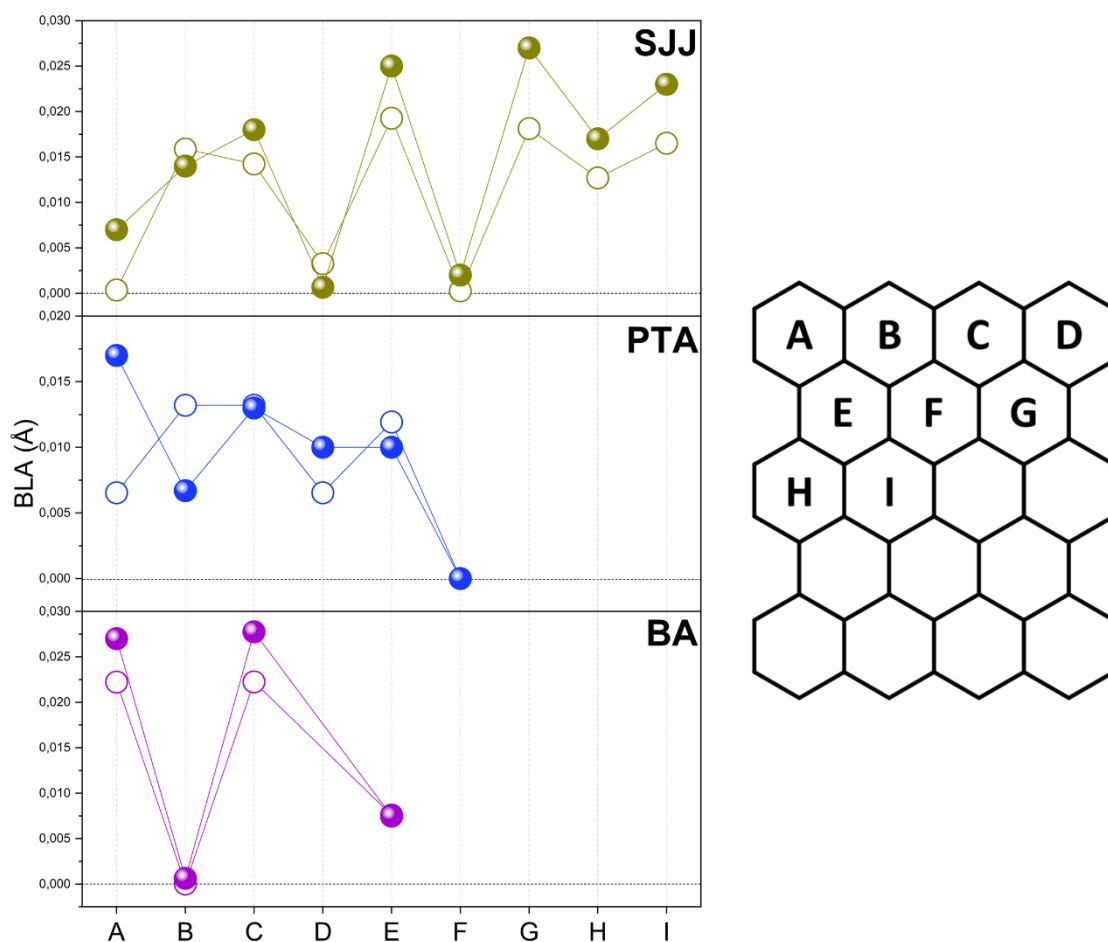


Figura IV.5.22. BLA para los distintos anillos de los periacenos (izquierda). Los círculos representan los datos experimentales de DRX y las circunferencias los datos teóricos DFT según el método (U)B3LYP/6-31G(d,p). La línea discontinua a $BLA=0$ representa el límite aromático, todos los enlaces iguales. A la derecha viene representada la nomenclatura de los anillos analizados, nótese que para **BA** se ha omitido el anillo D.

cuenta dónde se generan los sextetes de Clar cuando la molécula abre la capa, efectivamente, en estos tres anillos A, D y F, según la Figura IV.5.3.

En **SJJ**, hay tres anillos que se predicen como aromáticos, estos son A, D y F, igual que describíamos para **PTA**. Experimentalmente, el anillo A no tiene un BLA tan bajo como D y F, esto lo atribuimos a la presencia en este anillo de un grupo *terc*butilo, dador de electrones por efecto

inductivo, que puede generar diferencias en la distribución electrónica y, por tanto, en las longitudes de enlace; o igual que pasaba con **PTA**, pueda deberse a algún efecto del empaquetamiento. Otro anillo que podemos predecir como aromático es H, con una tendencia a la baja en el BLA. Estos anillos A, D, F y H son los que predecíamos como aromáticos en la Figura IV.5.3, según los sextetes de Clar en capa abierta.

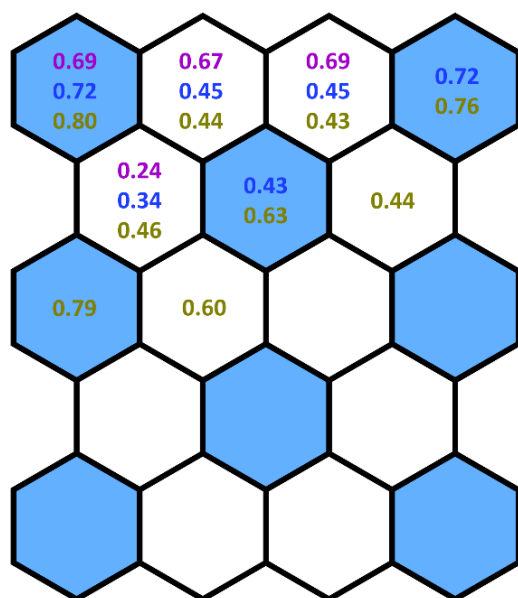


Figura IV.5.23. Valores de índice HOMA para los distintos anillos de los periacenos según el método (U)B3LYP/6-31G(d,p). En morado los valores para BA, en azul para PTA y en amarillo para SJJ.

Valores del índice HOMA

Podemos hacer otro análisis de la aromaticidad de nuestras moléculas según el valor del índice HOMA de los anillos.^[37] Si representamos estos valores de HOMA conjuntamente, a nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p) (Figura IV.5.23), podemos comprobar que los anillos con sextetes de Clar (en azul) son los que presentan valores de HOMA más altos, indicando nuevamente que estos son los anillos más aromáticos para nuestros periacenos.

5.2. ESPECIES CARGADAS DE LOS PERIACENOS

A. Estructura electrónica

A.1. Propiedades Electroquímicas

En la Tabla IV.5.3 se recogen los datos de voltametría cíclica (CV) para nuestros periacenos, en DCM a temperatura ambiente, obtenidos de las publicaciones de referencia de estas moléculas.^[1-3] Para los tres periacenos tenemos dos oxidaciones y dos reducciones reversibles.

Mediante el teorema de Koopman,^[38] podemos aproximar la energía de los orbitales moleculares frontera, HOMO y LUMO, como la energía necesaria para arrancar un electrón (potencial de ionización), y la energía requerida para aceptar un electrón (afinidad electrónica). Estas energías son, respectivamente, el primer potencial de oxidación y el primer potencial de reducción. Se precisa también de una corrección para poder aplicar este teorema:

$$E_{\text{HOMO}} = -E^{\text{Ox}} - 4.8 \quad \text{Ecuación IV.5.1}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -E^{\text{Red}} - 4.8 \quad \text{Ecuación IV.5.2}$$

Tabla IV.5.3. Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de los periacenos.

	$E_{1/2}^1 \text{ Ox (V)}$	$E_{1/2}^2 \text{ Ox (V)}$	$E_{1/2}^1 \text{ Red (V)}$	$E_{1/2}^2 \text{ Red (V)}$	$E_{\text{HOMO}}^{\text{CV}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{LUMO}}^{\text{CV}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}} \text{ (eV)}$
BA	0.53	1.14	-1.10	-1.53	-5.33	-3.70	-4.59	-2.78
PTA	0.16	0.65	-1.15	-1.49	-4.96	-3.65	-4.48	-2.78
SJJ	-0.02	0.244	-1.32	*	-4.78	-3.48	-4.45	-2.82

Las primeras cuatro columnas incluyen los potenciales de Ox/Red de los periacenos en estudio tal y como fueron publicados.^[1-3] En todos los casos, se utilizó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) 0.1 M como electrolito de fondo y los potenciales se calibraron utilizando ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺). Las dos columnas centrales contienen las energías de los OM frontera según las Ecuaciones IV.5.1 y IV.5.2. Las dos últimas columnas incluyen las energías de los OM frontera según el método (U)B3LYP/6-31G(d,p). *El dianión de **SJJ** pudo obtenerse experimentalmente, pero no existe espectro debido a la baja solubilidad de esta especie.^[3]

Tabla IV.5.4. Gap H-L para los periacenos en estudio hallados a través de tres estrategias diferentes.

	Gap H-L CV (eV)	Gap H-L Opt (eV)	Gap H-L DFT (eV)
BA	1.63	1.83	1.81
PTA	1.31	1.42	1.70
SJJ	1.30	1.43	1.63

La columna izquierda incluye los datos de gap electroquímico. La columna central incluye los datos de gap óptico. La columna derecha incluye los datos de gap DFT a nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p).

Los resultados se recogen en la Tabla IV.5.4, junto con las energías de los OM frontera calculados con teoría DFT.

Podemos comprobar que las energías de los OM frontera experimentales y teóricas difieren. Esto se debe a que esta aproximación solo es rigurosamente aplicable cuando los OM de las especies neutra e ionizada son iguales,^[39] cosa que, de hecho, no es posible. El teorema de Koopman no es, entonces, cuantitativamente fiable, ya que no considera los efectos de correlación electrónica.

Sin embargo, al estudiar los valores de gap H-L, podemos comprobar que son

razonablemente similares, también cuando los comparamos con el gap óptico (Tabla IV.5.4). La tendencia observada es una disminución del gap cuando aumenta el tamaño del periaceno, encontrando valores similares entre **PTA** y **SJJ** cuando utilizamos una aproximación experimental.

A.II. Propiedades Ópticas

En la Figura IV.5.24. se recogen los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de las especies oxidadas y reducidas de los tres periacenos a temperatura

ambiente.^[40] Para llevar a cabo la espectroelectroquímica de estas moléculas, se utilizó una disolución de TBAPF₆ 0.1 M en DCM.

Para los tres periacenos se encontraron dos especies en oxidación: catión radical y dicatión, como predecía el experimento de CV que comentamos en el apartado anterior. La absorción de estas especies se extiende hasta el NIR, superando los 2000 nm para la molécula **PTA**. Para la molécula **BA**, el catión radical presenta un perfil de bandas bien definido, con un hombro en la banda de menor energía. Para los cationes de **PTA** y **SJJ**, se encontraron bandas

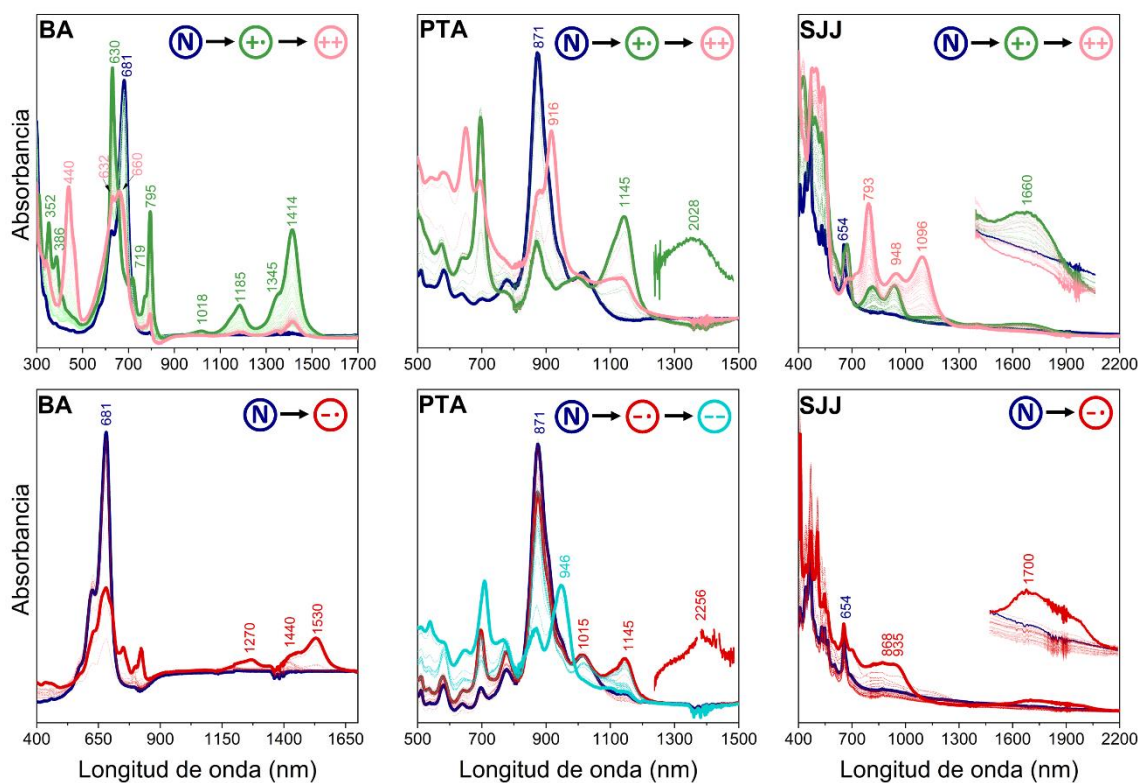


Figura IV.5.24. Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR para los procesos de oxidación (arriba) y reducción (abajo) espectroelectroquímica de las periacenos **BA** (izquierda), **PTA** (centro) y **SJJ** (derecha); registrados en DCM con TBAPF₆ 0.1 M como electrolito de fondo. En azul oscuro se representa el espectro de la especie neutra, en verde el catión radical, en rosa el dicatión, en rojo el anión radical y en azul el dianión.

anchas de muy baja intensidad en la zona del NIR (intensidad ampliada en la Figura IV.5.24).

Cuando continuamos con la oxidación electroquímica de estas moléculas, las bandas de baja energía desaparecen y obtenemos bandas nuevas a longitudes de onda similares a la especie neutra.

En el experimento de reducción electroquímica, se encontraron para todas las moléculas un anión radical y para **PTA** se encontró también un dianión. El experimento de CV predecía para **BA** una especie dianión, pero esta no pudo caracterizarse mediante espectroelectroquímica. Esto se debe a que el segundo potencial de reducción de **BA** es demasiado alto (-1.53 V). En el caso de **PTA**, tenemos el espectro de la especie dianión porque el potencial de este proceso (-1.49 V) se encuentra en nuestro umbral de trabajo.

Las bandas de la especie anión radical de **BA** aparecen a longitudes de onda similares a las de la especie catión radical, además, también están definidas y se distingue un hombro en la banda principal. Para **PTA** y **SJJ**, el anión radical presenta bandas anchas en el NIR. En el caso de **PTA**, al continuar con la reducción, estas bandas anchas desaparecen y se recupera un espectro similar al de la especie neutra, con una banda principal a 946 nm que pudo caracterizarse, mediante cálculos teóricos TD-DFT, como la transición HOMO→LUMO.

Para ilustrar mejor la evolución de los OM cuando realizamos la espectroelectroquímica, hemos representado en la Figura IV.5.25 los OM, de forma cualitativa, en función de su estado de oxidación; así como los OM correspondientes a la especie neutra en capa abierta (dirradical). Cuando oxidamos, el HOMO (rojo) pierde un electrón y la molécula pasa a ser un catión radical, apareciendo un SOMO (“Singly Occupied Molecular Orbital”) y un SUMO (“Singly Unoccupied Molecular Orbital”), albergando este último la densidad de carga positiva.^[41] En el caso del anión radical, el LUMO gana un electrón y, de forma análoga al catión radical, se forman un SOMO y un SUMO, albergando el primero densidad de carga negativa.

Hemos realizado las asignaciones de las bandas principales en los espectros de las especies cargadas atendiendo al esquema presentado en la Figura IV.5.26, haciendo uso de cálculos teóricos TD-DFT. Hemos recopilado los datos en la Tabla IV.5.5.

Para las especies catión radical de nuestros periacenos, tenemos dos transiciones principales que asignamos como SOMO→LUMO (baja energía) y HOMO→SUMO (alta energía). Al perder un electrón, la energía del HOMO (ahora SOMO) cambia, se desestabiliza y se acerca en energía al LUMO, por lo que la energía del tránsito es menor. El SUMO queda por encima en energía del SOMO, y la energía implicada en el tránsito HOMO→SUMO aumenta. Los cálculos

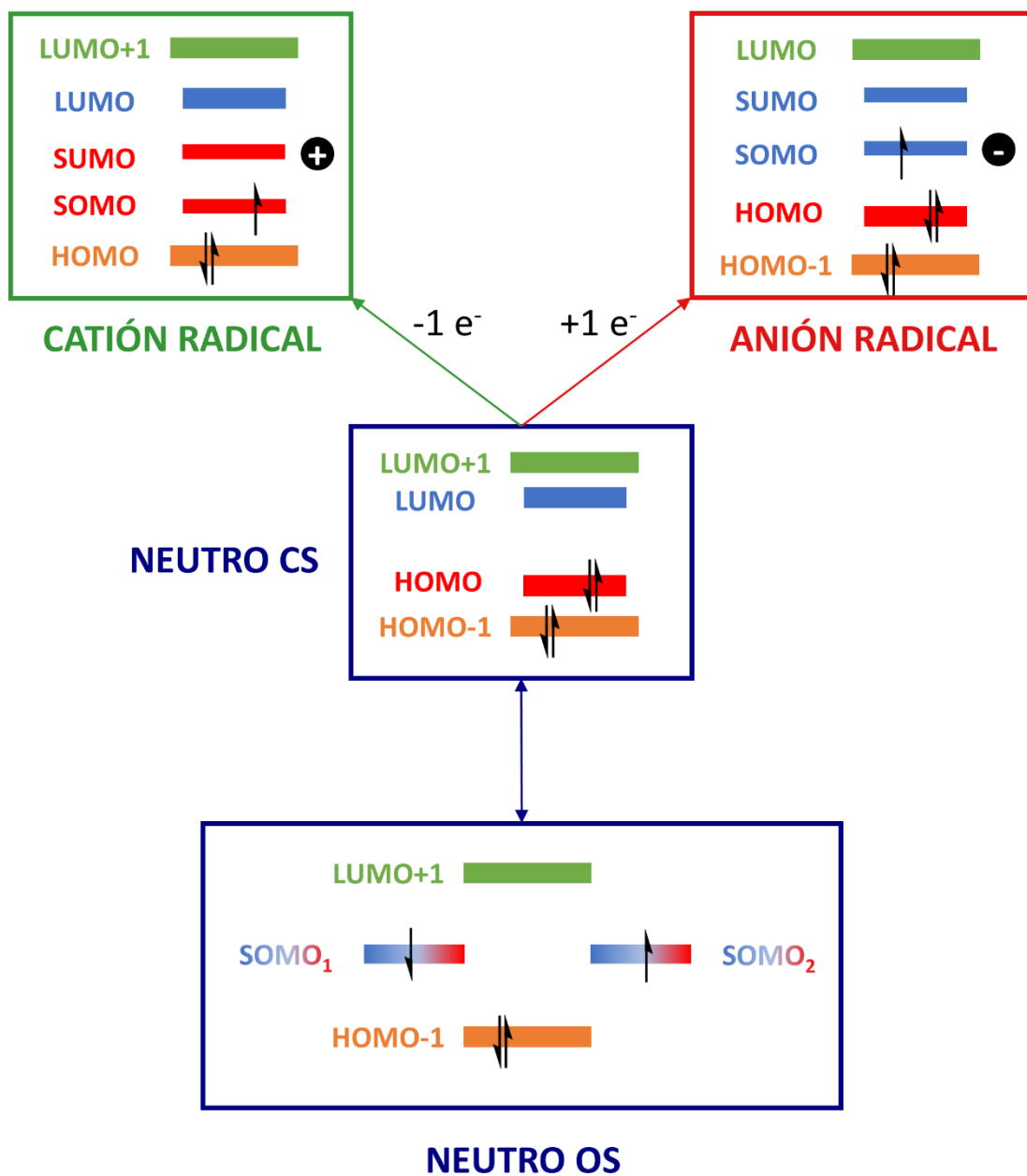


Figura IV.5.25. Diagrama de OM para las especies cargadas de los periacenos. Con el mismo color se representan los OM de igual naturaleza. Para el neutro capa abierta (OS) se representan los orbitales SOMO como una combinación del HOMO doblemente ocupado (capa cerrada) con el LUMO doblemente ocupado (capa abierta), siendo esto una descripción formal de un dirradical.^[42]

teóricos predicen correctamente estas transiciones, pero en el caso de **SJJ** nuestro método no predice bien la transición SOMO→LUMO. Esto se debe a que

nuestro método no trata bien la correlación electrónica y esta es crítica en la descripción de las transiciones en la especie catión radical.

Tabla IV.5.5. Transiciones electrónicas de las especies cargadas de los periacenos.

Especie	BA		PTA		SJJ		Asignación
	Exp (nm)	TD-DFT (nm)	Exp (nm)	TD-DFT (nm)	Exp (nm)	TD-DFT (nm)	
Neutro	678	711	871	917	869	901	HOMO→LUMO
	1414	1197	2028	2372	1660	5046	SOMO→LUMO
Cati3n	795	692	1145	885	948	978	HOMO→SUMO
	660	656	916	795	1096	982	HOMO→LUMO
Ani3n	1530	1266	2256	2598	1700	5869	HOMO→SUMO
			1015	730	868	824	SOMO→LUMO
Diani3n			946	786			HOMO→LUMO

Los c3lculos te3ricos TD-DFT se hicieron con nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p). Para las especies neutra, dicati3n y diani3n se utiliz3 el m3todo en capa cerrada y para las especies cati3n y ani3n radical se utiliz3 el mismo m3todo en capa abierta. Todos los datos experimentales est3n tomados en 2Me-THF a temperatura ambiente.

En el caso de las especies ani3n radical, tenemos dos transiciones, bien descritas por los c3lculos te3ricos, que podemos encontrar en los espectros experimentales. Una vez m3s, tenemos las transiciones HOMO→SUMO y SOMO→LUMO. Pero, en comparaci3n con las especies cati3n radical, la energ3a se encuentra invertida, siendo ahora la transici3n m3s energ3tica la SOMO→LUMO. Al tener el SOMO un electr3n m3s, este se estabiliza, alej3ndose del LUMO y aumentando el gap entre ambos. Una vez m3s, los c3lculos te3ricos predicen correctamente estas transiciones, salvo para **SJJ**, que predice una transici3n HOMO→SUMO de menor

energ3a a la observada. Nuestra hip3tesis es que el problema que encuentra el c3lculo no tiene que ver con la naturaleza de los orbitales involucrados, si no con la predicci3n del gap entre los OM m3s pr3ximos en energ3a.

Para las especies dicati3n y diani3n, los c3lculos te3ricos predicen correctamente la naturaleza del tr3nsito electr3nico principal observado en los espectros experimentales: la transici3n HOMO→LUMO.

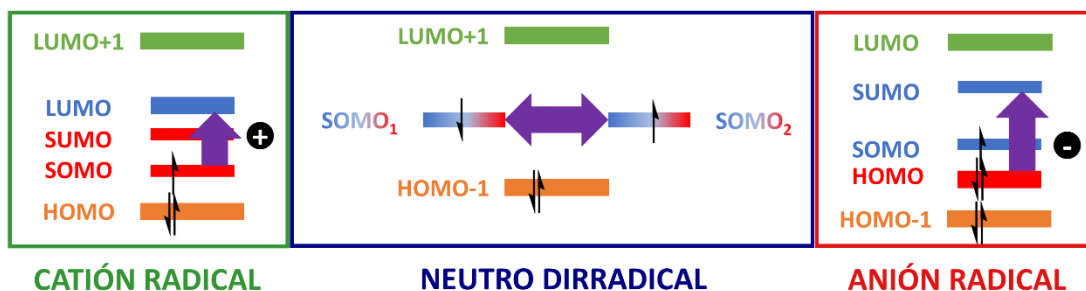


Figura IV.5.26. Transiciones electr3nicas para las especies cargadas de los periacenos. Con flechas moradas se representa las transiciones que dominan los espectros de absorpci3n a baja energ3a.^[42]

A.II. Energías de los Orbitales Moleculares Frontera.

La energía de los orbitales moleculares frontera de nuestros periacenos cargados viene representada en la Figura IV.5.27. Podemos comprobar que, en todos los casos, la energía de los OM disminuye en el catión y aumenta en el anión, con respecto a la molécula neutra. Esto es indicativo de una mejor estabilización de la carga positiva en la estructura periacénica.

Cuando aumenta el tamaño del periaceno, los dos gap de energía (HOMO→SUMO, SOMO→LUMO) varían según describimos anteriormente. Para las especies catión radical, la transición SOMO→LUMO es la de menor energía, y esta disminuye con el tamaño del periaceno. Para las especies anión radical, la transición HOMO→SUMO es la de menor energía, y disminuye también con el tamaño de la molécula.

Si recopilamos los resultados de la evolución de los distintos gap para todas las especies en estudio, encontramos una tendencia común (Tabla IV.5.6): a medida que aumenta el tamaño del periaceno, los gap HOMO→SUMO y SOMO→LUMO disminuyen para todas las especies. Esta disminución presenta, además, una pendiente similar para todos los gap de

energía, como podemos visualizar en la Figura IV.5.28. Esta pendiente estaría más acentuada para aquellos gap de energía que disminuyen más en función de la especie cargada que estemos tratando. Esto nos estaría indicando que nuestras moléculas tienen la capacidad de acomodar en su estructura tanto carga positiva como negativa, con similar eficiencia.

Para **BA**, sin embargo, encontramos un dato anómalo para el gap SOMO→LUMO de la especie anión radical (rojo punteado en la Figura IV.5.28), es demasiado pequeño e interrumpe la tendencia observada. Para esta transición encontramos una fuerza de oscilador nula ($f=0.0000$) según los cálculos TD-DFT, por lo que se trata de una transición prohibida.^[43]

Para saber por qué este resultado es distinto a lo que esperábamos, necesitaremos revisar la topología de los OM frontera.

Tabla IV.5.6. Gap de energía de las especies cargadas de los periacenos.

Especie	BA		PTA		SJJ	
	HOMO→SUMO	SOMO→LUMO	HOMO→SUMO	SOMO→LUMO	HOMO→SUMO	SOMO→LUMO
Neutro	1.82*		1.63*		1.62*	
Catión	2.70	2.19	2.23	1.63	1.99	1.18
Anión	2.07	2.15	1.52	2.50	1.09	2.21

*Para la especie neutra, se adjuntan los gap de energía HOMO→LUMO. Todas las energías están en unidades de eV.

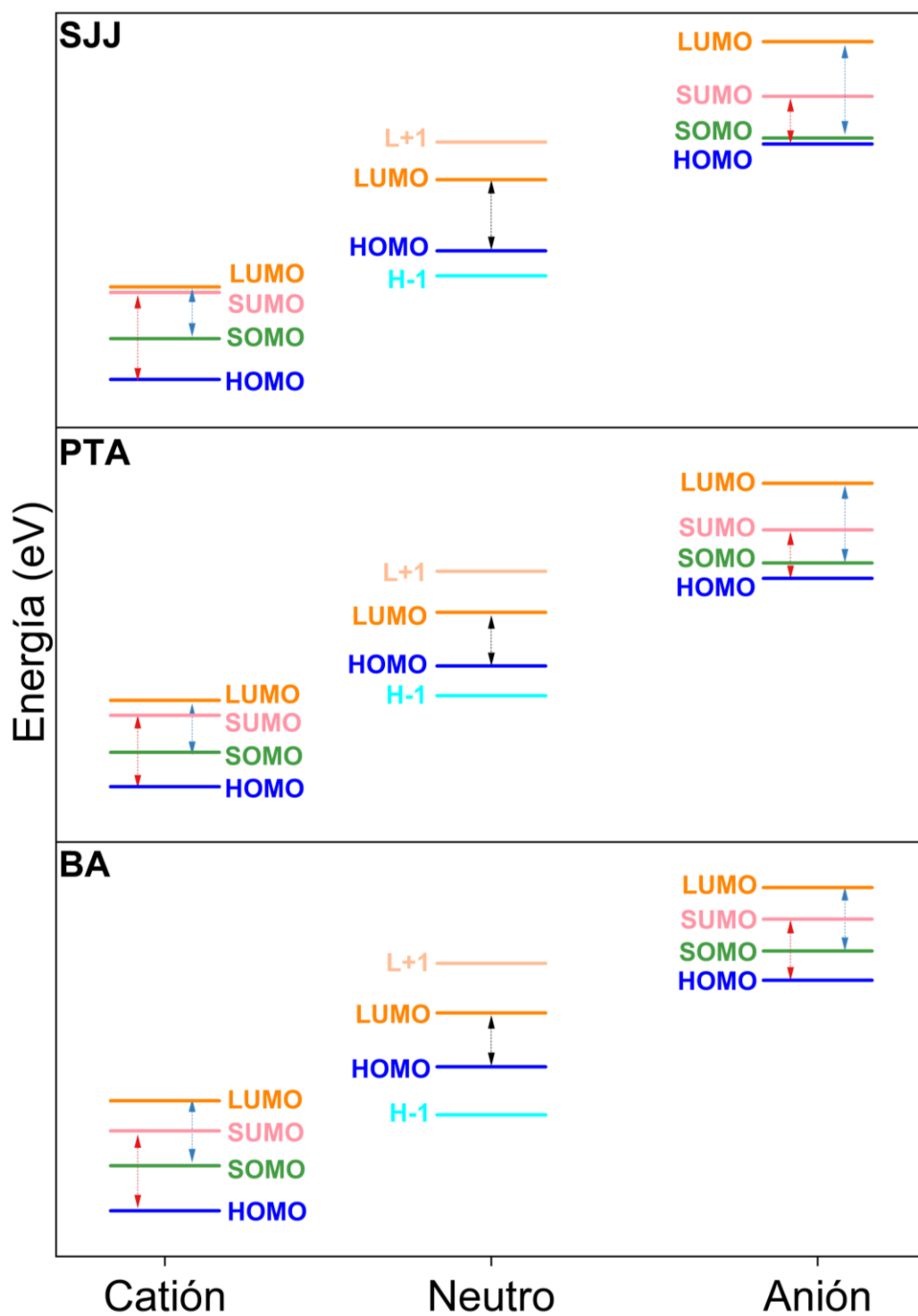


Figura IV.5.27. Transiciones electrónicas principales para las especies cargadas de los periacenos. Con flecha roja se representa la transición HOMO→SUMO, con flecha azul la transición SOMO→LUMO y con flecha negra la transición HOMO→LUMO para la especie neutra.

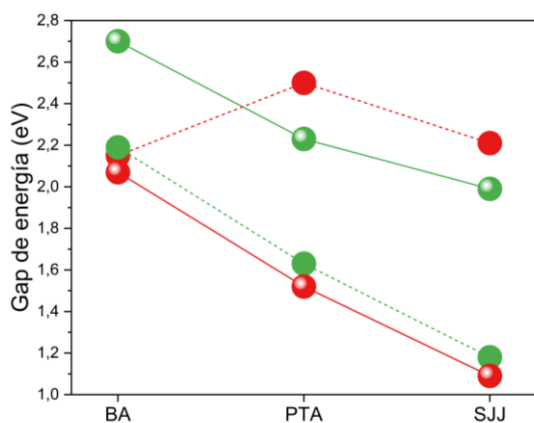


Figura IV.5.28. Gap de energía para las especies cargadas de los periacenos. En verde las especies catión radical y en rojo las especies anión radical. El gap HOMO→SUMO se representa con línea sólida y el gap SOMO→LUMO con línea discontinua.

A.III. Topología de los Orbitales Moleculares Frontera

Hemos recopilado los OM frontera para las tres moléculas en sus especies cargadas catión y anión radical en la Figura IV.5.29 (HOMO y SOMO) y IV.5.30 (SUMO y LUMO).

Para la molécula **BA**, tenemos en las especies catión y anión radical los mismos OM que podíamos encontrar para la especie neutra. Por ejemplo: para el catión, el orbital SOMO_{cat} y SUMO_{cat} tienen la misma simetría que el HOMO_{neutro}, el LUMO_{cat} queda igual que el LUMO_{neutro} y el HOMO_{cat} es el H-1_{neutro}. Para el anión encontraríamos el mismo comportamiento, pero como ahora añadimos un electrón al LUMO_{neutro}, SOMO_{an} y SUMO_{an} toman la simetría de este orbital, quedando el LUMO_{an} con la simetría del L+1_{neutro}. Este es el motivo por el cual la transición SOMO→LUMO del

anión de **BA** que estudiábamos en la sección anterior tiene una fuerza de oscilador nula ($f=0.0000$). Para que una transición pueda darse, debe cumplirse:^[44]

$$\langle \psi_j | \hat{\mu} | \psi_i \rangle \neq 0$$

Siendo:

$|\psi_i\rangle$: función de onda del estado inicial

$\langle \psi_j |$: función de onda del estado final

$\hat{\mu}$: operador dipolo eléctrico

Como el SOMO_{an} tiene simetría B_{1u} y el LUMO_{an} tiene simetría B_{3u} , el producto directo es B_{2g} ($\langle B_{3u} | \hat{\mu} | B_{1u} \rangle \neq A_g$), y la transición está prohibida por simetría. Esto puede explicar la anomalía que encontrábamos en los datos de gap SOMO→LUMO en la Figura IV.5.28.

Si estudiamos los OM frontera de **PTA**, encontramos un comportamiento muy similar a **BA**, con la diferencia de que para esta molécula el LUMO_{an} se localiza en el esqueleto conjugado, resultando en una transición permitida y en datos consistentes de gap para todas las especies de **PTA**. Cabe señalar que para esta molécula no encontramos los mismos OM que en estado neutro. Para el estado neutro la molécula es un dirradical singlete, mientras que el catión y anión radical son dobletes. Si atendemos a los OM de **PTA** en capa cerrada (Figura IV.5.13) podemos constatar que estos OM se corresponden con los que obtenemos para las especies cargadas, tal y como pasaba con **BA**. Esto nos indica que, mientras en estado neutro cada electrón

desapareado se encuentra en un borde zigzag de la molécula (esto es, lo más separados posible), en la especie cargada el electrón desapareado no tiene impedimento para encontrarse en cualquier parte de la molécula (no hay más electrones desapareados, no afecta la correlación electrónica).

En **SJJ** encontramos una topología orbital similar a la que hemos descrito para **PTA**. Esta molécula, dirradical en estado neutro, ahora tiene los OM de sus especies cargadas con la función de onda distribuida por todo el core aromático. Pero, para **SJJ**, la función de onda se localiza principalmente en los bordes zigzag externos, dejando el interior (bulk) casi vacío para los orbitales SOMO y SUMO. Nuestra hipótesis es que en **SJJ** los bordes zigzag son más eficientes a la hora de alojar el electrón y que, para esta molécula, la correlación electrónica juega un papel más relevante en la estabilización de la energía que en **PTA**. Este efecto es menor para HOMO_{cat} y LUMO_{an} , que presentan funciones de onda similares a las que observábamos para sus homólogos en **PTA**.

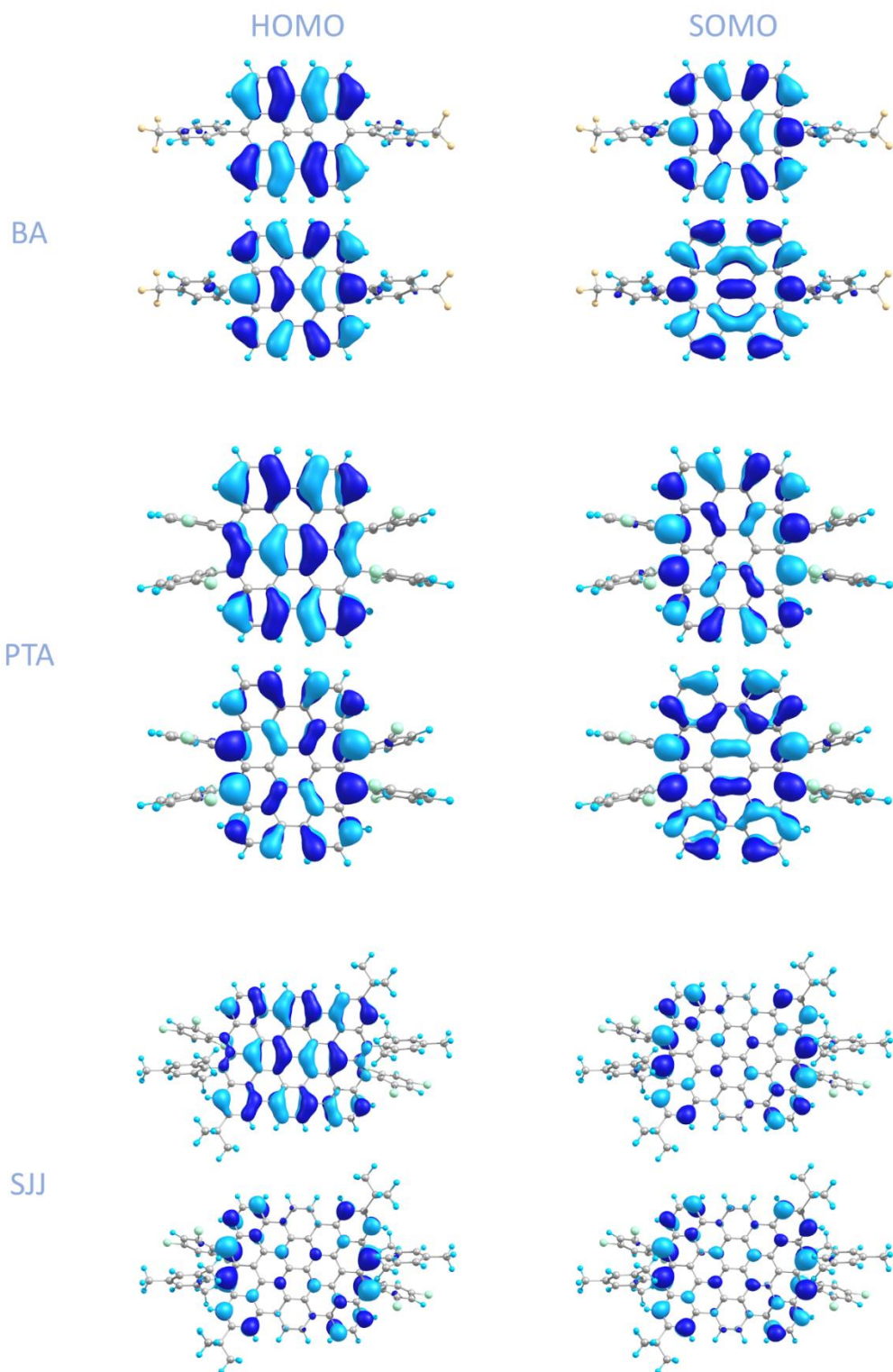


Figura IV.5.29. Orbitales moleculares HOMO y SOMO para las especies cargadas de los periacenos. Arriba los OM de la especie catión radical y abajo los OM de la especie anión radical.

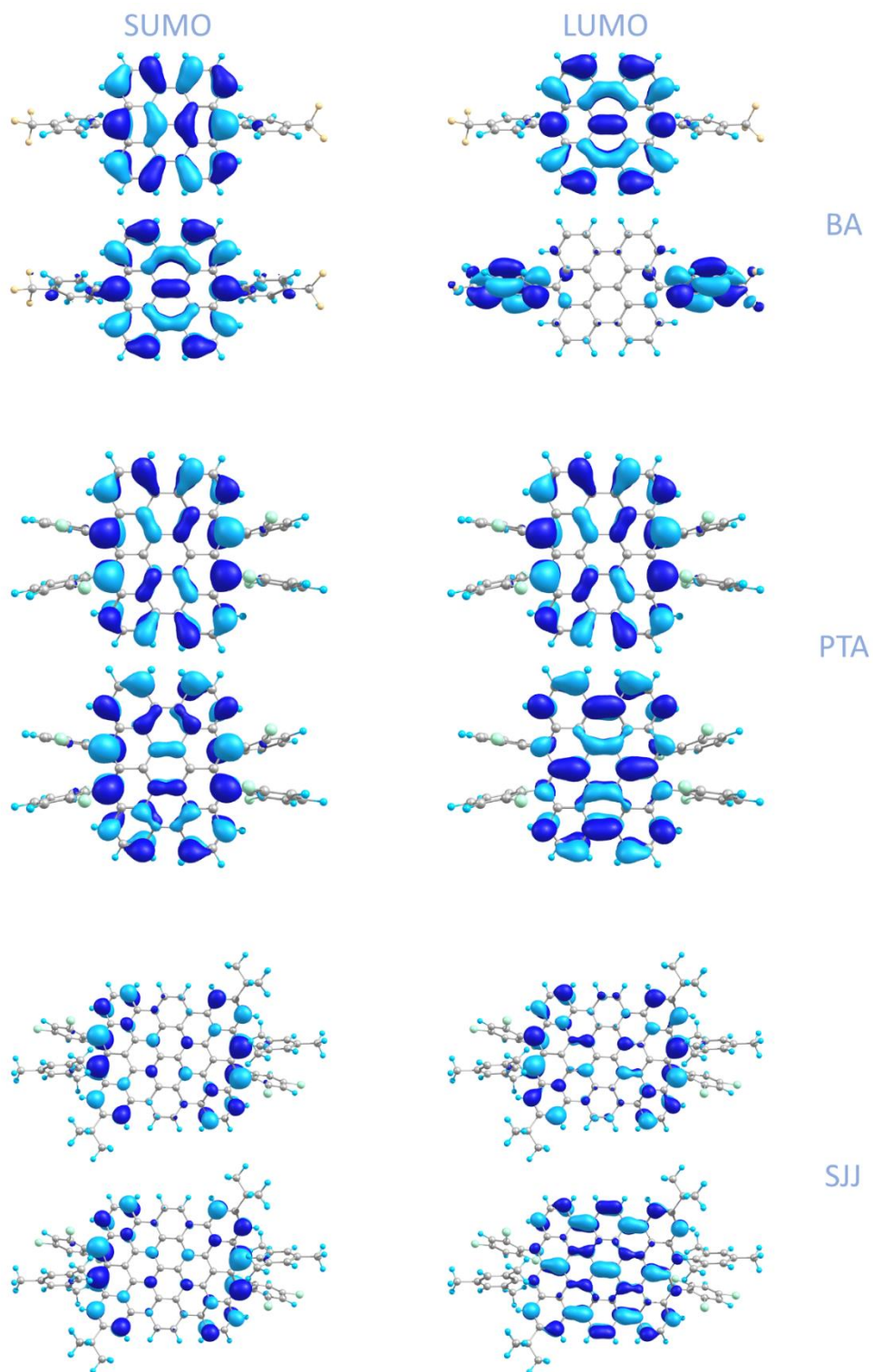


Figura IV.5.30. Orbitales moleculares SUMO y LUMO para las especies cargadas de los periacenos. Arriba los OM de la especie catión radical y abajo los OM de la especie anión radical.

B. Estructura molecular

B.I. Análisis del BLA

Para caracterizar la posición de las cargas y los electrones desapareados en los periacenos, vamos a recurrir al estudio de las distancias de enlace, tal y como hicimos para las especies neutras, tomando los valores de BLA en los anillos como una aproximación de la aromaticidad del sistema. En la Figura IV.5.31 se representa el BLA para los anillos de nuestros periacenos, con geometrías

calculadas con nivel (U)B3LYP/6-31G(d,p); en estado neutro, catión y anión radical.

En el caso de **BA**, experimenta una aromatización de los anillos periféricos (A y C), tanto en oxidación como en reducción. El anillo B no varía, sigue siendo el más aromático con valor nulo de BLA. El anillo E se aromatiza en el catión, pero no en el anión, que presenta un valor similar de BLA a la especie neutra. En general, añadir o retirar carga en **BA** conduce a una aromatización del sistema.

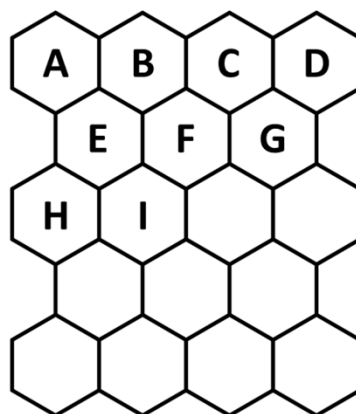
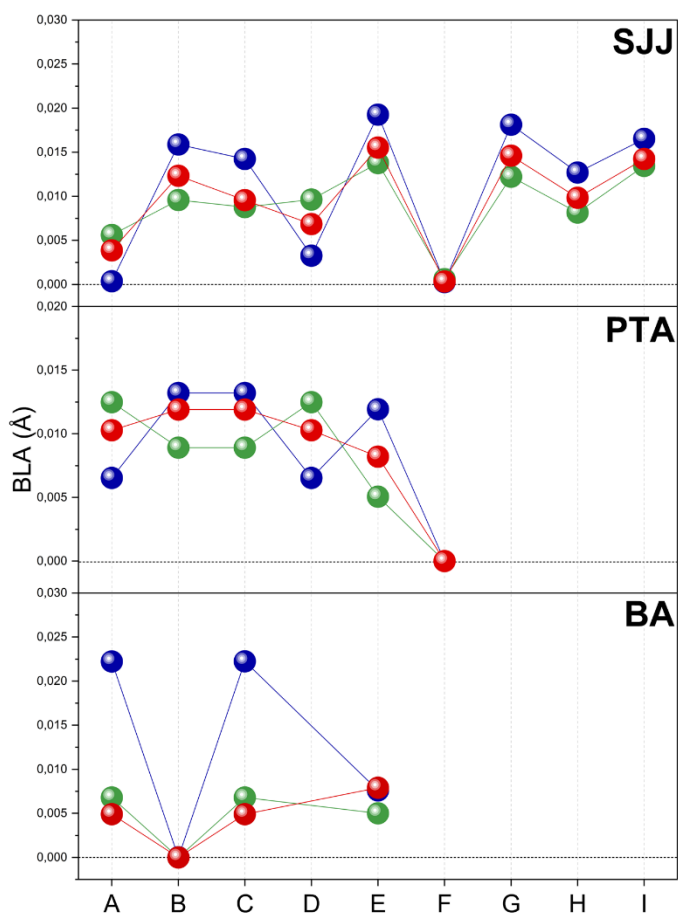


Figura IV.5.31. BLA para los distintos anillos de los periacenos (izquierda). Los círculos azules representan la especie neutra, los verdes el catión y los rojos el anión radical, según el método (U)B3LYP/6-31G(d,p). La línea discontinua a BLA=0 representa el límite aromático, todos los enlaces con igual longitud. A la derecha viene representada la nomenclatura de los anillos analizados, nótese que para **BA** se ha omitido el anillo D.

Con **PTA** tenemos una situación diferente. En función de si la especie es el catión o el anión radical, hay anillos que experimentan una aromatización mayor que otros. Sin embargo, podemos tomar como referencia al anión radical, dado que presenta en todos los anillos valores intermedios de BLA con respecto a la especie neutra y catión radical. Esto nos estaría señalando que el anión radical presenta una aromatización más uniforme de sus anillos. Las tres especies tienen el anillo central (F) como su anillo más aromático, esto nos indica que los anillos que considerábamos aromáticos en la especie neutra también conservan cierta aromaticidad en las especies cargadas.

Para **SJJ**, tenemos unos resultados muy similares a **PTA**. La especie anión radical presenta valores de BLA intermedios entre la especie neutra y anión radical, con el anillo central (F) como punto de convergencia. Las especies cargadas ganan aromaticidad en todos los anillos, salvo en los periféricos (A y D), donde alcanzan un valor similar a los anillos B y C.

A modo de conclusión para este estudio de BLA:

- **BA** experimenta una aromatización de sus anillos cuando añadimos o extraemos carga.
- Cuando oxidamos o reducimos, **PTA** y **SJJ** toman valores de BLA intermedios entre los anillos más y menos aromáticos de la especie neutra.

Valores del índice HOMA

Podemos repetir, además, el estudio de los valores de HOMA que hicimos para las especies neutras, tomando ahora las especies catión y anión radicales, para hacer la comparación con los datos de BLA. Hemos tomado las geometrías optimizadas de las especies cargadas de nuestros periacenos y las hemos representado en la Figura IV.5.32.

Para **BA**, tenemos unos valores de HOMA mayores en los anillos periféricos (A y C, según la Figura IV.5.31) y menor en el anillo central. Estos valores se asemejan a lo que observábamos para el BLA, es decir, una débil aromatización de la periferia. Aunque, para esta molécula, los valores de HOMA nos estarían indicando que el anillo B está perdiendo aromaticidad, lo que se contradice con lo observado en el BLA.

Para **PTA**, los valores HOMA de los cuatro primeros anillos nos señalan una tendencia diferente a lo que observábamos en el BLA. Para A y D la aromaticidad aumenta y para B y C disminuye en todos los estados de oxidación. En el anillo E coinciden ambas aproximaciones, la aromaticidad aumenta; y para el anillo central F también, pues el índice HOMA no predice aromaticidad máxima (HOMA=1) para este anillo en estado neutro.

La molécula **SJJ** sigue un camino similar a **PTA**, con los anillos A, D más aromáticos, y los anillos B, C menos aromáticos;

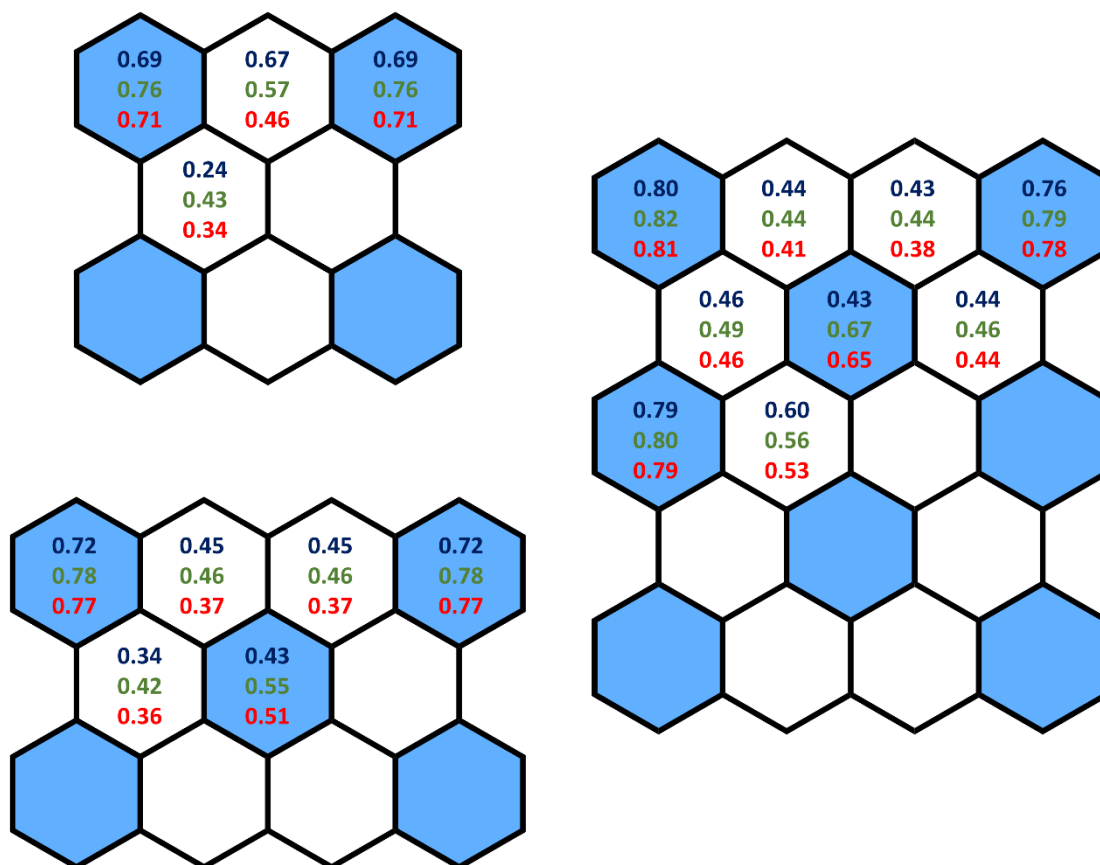


Figura IV.5.32. Valores de índice HOMA para los distintos anillos de los periacenos según el método (U)B3LYP/6-31G(d,p). En azul los valores para la especie neutra, en verde para la especie catión y en rojo para la especie anión radical.

aunque esta variación del índice HOMA es inferior en **SJJ** que en **PTA**. El anillo central F sí experimenta un aumento razonable de aromaticidad, tanto en la especie catión como anión radical.

Podemos concluir que ambas aproximaciones varían bastante en la predicción del valor de la aromaticidad de los anillos individuales de nuestras moléculas. Si tuviéramos que tomar una de las dos como la más fiable, habríamos de optar por los valores de índice HOMA, pues presentan la gran ventaja de no

tomar valores límite cuando la molécula es muy poco aromática (HOMA=0) o muy aromática (HOMA=1, valor que no alcanza ni en el caso del benceno), lo que se traduce en una mejor descripción de sistemas complejos cuando queremos analizar tendencias. Cuando el BLA toma valor nulo, en todos los casos que planteamos este valor se queda como tal, ya sea con otro estado de oxidación e incluso cuando tratamos la estructura real de la molécula (DRX), convirtiendo esta aproximación en una herramienta razonable para comparar datos

experimentales y teóricos puntuales, pero insuficiente cuando se quieren analizar tendencias a lo largo de una serie de especies químicas.

Dicho esto, si atendemos a los resultados del índice HOMA, los anillos externos (junto con el central) se aromatizan, y los que se encuentran entre ambos anillos pierden aromaticidad. Esto apunta a que las cargas se encuentran localizadas en los bordes zigzag (donde se pierde aromaticidad como consecuencia de alojar las cargas) de nuestros periacenos, en el mismo punto en el que podíamos localizar los dirradicales en estado neutro. Esta conclusión casa tanto con los resultados de HOMA como con lo que podíamos observar en los OM de las especies cargadas, con los SOMO localizados en estos bordes zigzag.

Hemos representado estas estructuras químicas para las especies cargadas en las Figuras IV.5.33 y IV.5.34.

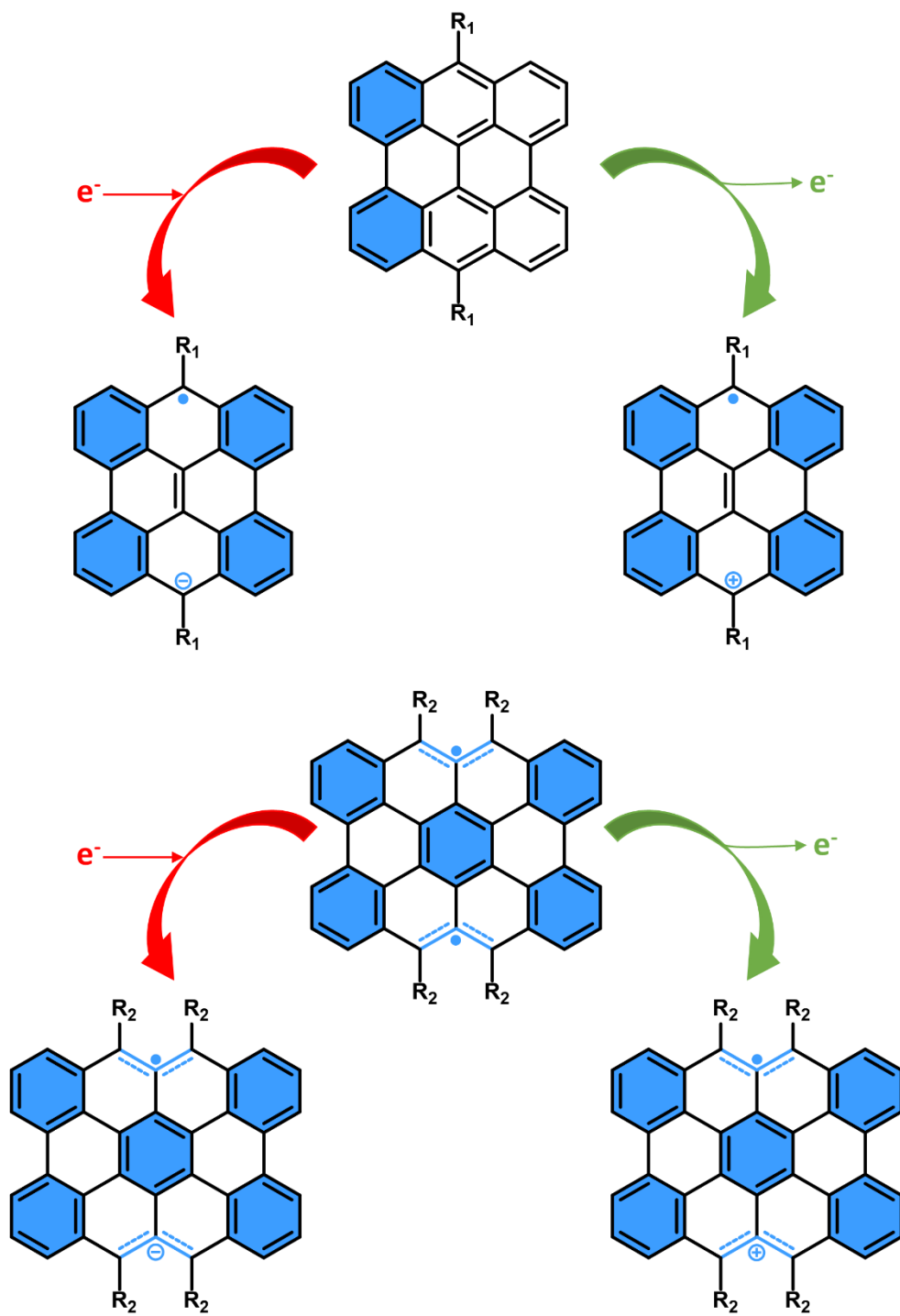


Figura IV.5.33. Estructuras químicas para las especies cargadas de los periacenos BA y PTA.

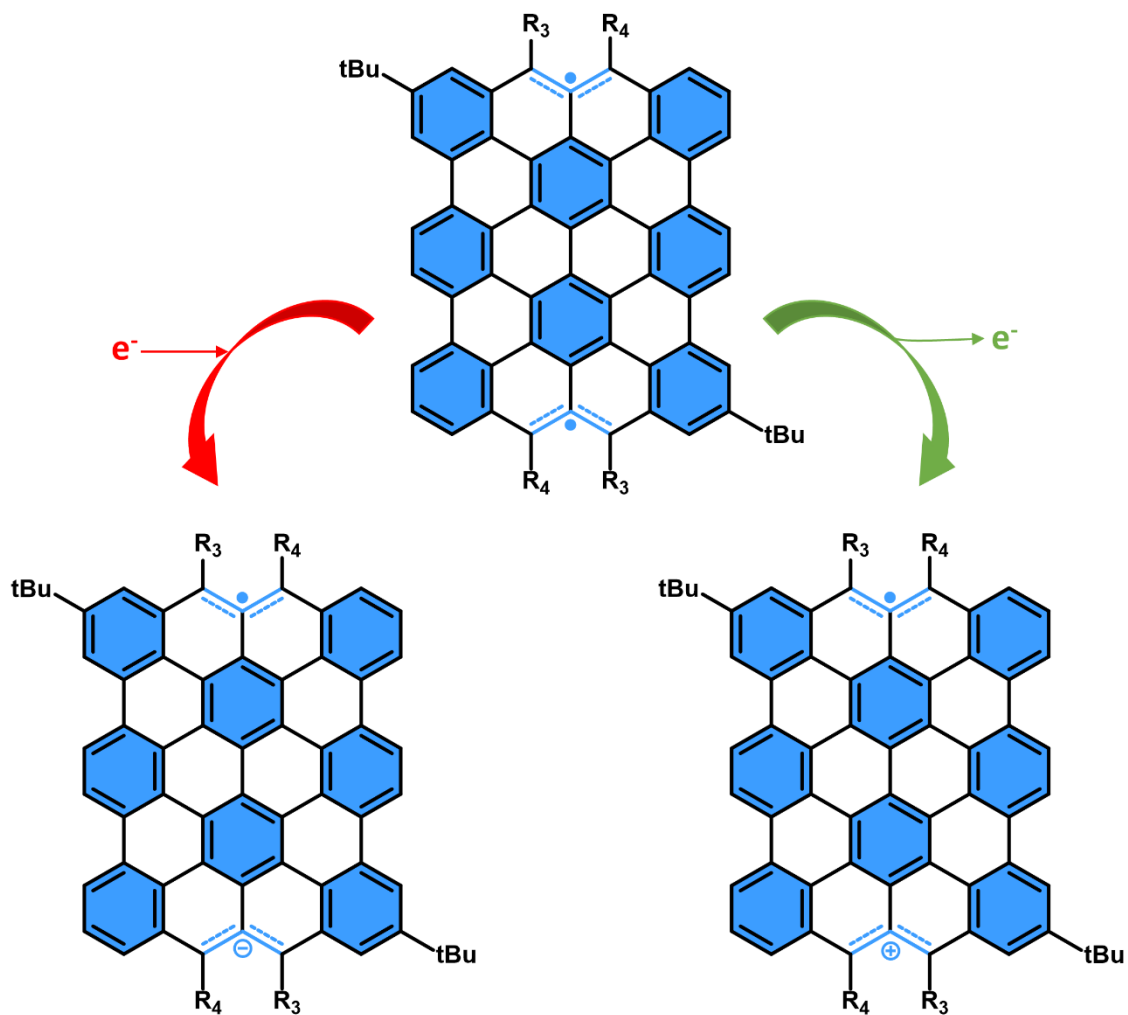


Figura IV.5.34. Estructuras químicas para las especies cargadas del periaceno SJJ.

5.3. SUMARIO Y CONCLUSIONES

Se han estudiado tres periacenos de distinto tamaño y que difieren en la extensión de condensación de los anillos aromáticos.

Los espectros de absorción electrónica revelaron un desplazamiento al rojo de las bandas de **PTA** y **SJJ** con respecto a **BA**. Las bandas de menor intensidad que encontramos a baja energía las asociamos con transiciones $H,H \rightarrow L,L$.

La presencia de estas transiciones nos revela el carácter dirradical que tendrían estas moléculas. El estudio energético, mediante cálculos teóricos DFT, reveló cuantitativamente este carácter dirradical. Para la molécula **BA**, tenemos un estado fundamental singlete capa cerrada; mientras que para **PTA** tenemos un estado fundamental singlete capa abierta y para **SJJ** un estado fundamental triplete. Podemos argumentar esta evolución del carácter dirradical haciendo uso de los sextetes de Clar. Al aumentar el tamaño del periaceno, el número de sextetes de Clar que se pueden formar al abrir la capa aumenta, y esta aportación estabilizante puede explicar la evolución progresiva del carácter dirradical con el tamaño.

La espectroscopía de absorción electrónica con temperatura variable reveló un comportamiento similar al de otras moléculas que ya estudiamos en esta Tesis Doctoral (un desplazamiento al rojo y un aumento de la absorción al disminuir la temperatura). Para **SJJ** observamos una

disminución de intensidad de absorción para la banda a 652 nm. Relacionamos esto con una despoblación del triplete.

La espectroscopía de emisión con temperatura variable de **BA** aportó una prueba más de la rigidez de la estructura, que apenas varía al bajar la temperatura, como revelan los desplazamientos de Stokes. Para **PTA** y **SJJ** se pudieron obtener los espectros de emisión a temperatura ambiente haciendo uso del espectrómetro Raman. Los espectros obtenidos de esta forma revelaron unas características similares a los espectros de emisión de la molécula **BA**, así como desplazamientos de Stokes muy parecidos. Estos espectros, además, serían los correspondientes a la emisión del estado de doble excitación.

El estudio teórico del gap de energía HOMO-LUMO, haciendo uso de métodos de cálculo DFT, revelaron un cambio de comportamiento al aumentar el tamaño del periaceno, de forma similar a los resultados experimentales. El gap disminuye hasta que, para **PTA**, se mantiene constante con independencia del tamaño. Podemos deducir, entonces, que este comportamiento está relacionado con la naturaleza dirradicalaria de nuestras moléculas. Mientras el gap HOMO-LUMO se mantiene constante, los orbitales HOMO-1 y LUMO+1 se aproximan en energía. Esta tendencia nos revela un aumento del carácter tetrarradical para los periacenos más grandes. Este acercamiento de los orbitales moleculares frontera puede

predecirse mediante la regla del espejo derivada del método de Hückel.

Esta evolución del gap HOMO-LUMO se debe a la mayor naturaleza de no enlace del periaceno cuando aumenta el número de bordes zig-zag, acercando los orbitales moleculares frontera al nivel de energía alfa (α).

A partir de la topología de los orbitales moleculares frontera podemos comprobar que para **BA** la función de onda se encuentra uniformemente distribuida. Para **PTA** y **SJJ**, sin embargo, estos orbitales se distribuyen por los bordes zig-zag de la molécula cuando hacemos una aproximación BS. A partir de combinaciones lineales de OM BS, podemos construir OM CS. Esto nos permite obtener un valor cuantitativo de la participación del LUMO CS en el HOMO- α (H_α). Enfrentar este valor con el índice dirradical para nuestros periacenos da como resultado una tendencia lineal creciente, por lo que la relación entre ambas magnitudes es directa.

Los grupos funcionales dominan el espectro IR de nuestros periacenos, pues presentan átomos electronegativos que aportan una gran variación en el momento dipolar. Por su parte, el espectro Raman aporta más información, permitiéndonos caracterizar el modo normal de deformación del enlace C-H ν_{CH} para nuestros periacenos; así como los modos normales asociados con vibraciones aromáticas, tipo "8a" del benceno (A) y quinoides, tipo "8b" del benceno (Q).

También podemos comprobar que la distorsión de la estructura para **SJJ** repercute en la intensidad de las bandas quinoides, así como en su energía, revelando una debilitación de los enlaces como consecuencia del pandeo del core aromático. La banda aromática se desplaza a mayor energía con el tamaño, pero no permite describir una tendencia clara. El estudio conjunto del espectro Raman e IR revela una distorsión de la estructura tanto para **PTA** como **SJJ**.

El estudio experimental (DRX) y teórico (DFT) de los valores de BLA para los anillos de nuestros periacenos confirmaron la disposición de los sextetes de Clar que predecía nuestro modelo cualitativo para la disposición de los electrones desapareados (para **PTA** y **SJJ**). En el caso de **BA**, la capa está cerrada y el resultado experimental coincide con el teórico. Este resultado se respalda, además, con los índices HOMA.

La CV revela dos oxidaciones y dos reducciones reversibles para nuestros periacenos.

Mediante espectroelectroquímica podemos caracterizar todas las especies que predecía la CV, salvo el dianión de **BA** y **SJJ**. Para las especies monovalentes se obtuvieron bandas anchas a baja energía, que desaparecen al continuar con el proceso redox. Estas bandas son características de las especies radicales doblete.

Haciendo uso de cálculos teóricos TD-DFT se pudieron caracterizar las transiciones fundamentales que podemos observar en estos espectros, siendo estas las transiciones HOMO→SUMO (más energética para el catión radical) y SOMO→LUMO (más energética para el anión radical). Para las especies dicatión y dianión, la transición fundamental es la HOMO→LUMO.

Los gap de energía teóricos para los orbitales moleculares frontera de las especies cargadas revelaron una tendencia decreciente, tanto para catión como anión radical. Esto significaría que pueden acomodar carga tanto positiva como negativa.

Para la molécula **BA** encontraríamos una anomalía en el gap SOMO→LUMO de su especie anión radical. Para esta transición encontramos una fuerza de oscilador nula (está prohibida). Para poder explicar esto hemos estudiado las topologías de los orbitales moleculares frontera para las especies cargadas de nuestros periacenos. Esto nos permitió localizar la función de onda del orbital LUMO_{an} de **BA** en los grupos sustituyentes de la molécula. La simetría de los orbitales SOMO_{an} y LUMO_{an} explica la fuerza de oscilador nula para esta transición.

El estudio del BLA para las especies cargadas revela que para **BA** todos los anillos de la estructura se aromatizan drásticamente, tanto al extraer como al añadir carga. Para **PTA** y **SJJ**, los anillos más aromáticos permanecen inalterados,

mientras que los anillos periféricos aumentan su alternancia y los internos la disminuyen.

Los índices HOMA reportan resultados algo diferentes con respecto al BLA. Los anillos periféricos y el central ganarían aromaticidad (**PTA** y **SJJ**) mientras que los anillos intermedios pierden aromaticidad. Esto es una señal de que la carga se está alojando en los bordes zig-zag de la molécula.

REFERENCIAS

- [1] Li, J.; Zhang, K.; Zhang, X.; Huang, K. W.; Chi, C.; Wu, J. Meso-Substituted Bisanthenes as Soluble and Stable near-Infrared Dyes. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (3), 856–863.
- [2] Ni, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Heng, T. S.; Wu, S.; Han, Y.; Ding, J.; Wu, J. A Peri-Tetracene Diradicaloid: Synthesis and Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57* (31), 9697–9701.
- [3] Shen, J. J.; Han, Y.; Dong, S.; Phan, H.; Heng, T. S.; Xu, T.; Ding, J.; Chi, C. A Stable [4,3]Peri-Acene Diradicaloid: Synthesis, Structure, and Electronic Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2021**, *60* (9), 4464–4469.
- [4] Di Motta, S.; Negri, F.; Fazzi, D.; Castiglioni, C.; Canesi, E. V. Biradicaloid and Polyenic Character of Quinoidal Oligothiophenes Revealed by the Presence of a Low-Lying Double-Exciton State. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (23), 3334–3339.
- [5] Nakano, M.; Yoneda, K.; Kishi, R.; Takahashi, H.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Champagne, B.; Botek, E. One- and Two-Photon Absorptions in Open-Shell Singlet Systems. *AIP Conf. Proc.* **2012**, *1504* (September 2009), 136–142.
- [6] Nakano, M. Electronic Structure of Open-Shell Singlet Molecules: Diradical Character Viewpoint. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375* (2), 1–67.
- [7] Atkins, P.; Paula, J. de; James Keeler. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2018.
- [8] Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I and II*, 1st ed.; Academic Press, London, 1964.
- [9] Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley, London, 1972.
- [10] Kikuchi, S. A History of the Structural Theory of Benzene - The Aromatic Sextet Rule and Hückel's Rule. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (2), 194–201.
- [11] Casado, J. Para-Quinodimethanes: A Unified Review of the Quinoidal-Versus-Aromatic Competition and Its Implications. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375* (4), 209–248.
- [12] Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kishi, R.; Shigeta, Y.; Nakano, M.; Tokunaga, K.; Kamada, K.; Kubo, T. Synthesis and Characterization of Quarteranthenes: Elucidating the Characteristics of the Edge State of Graphene Nanoribbons at the Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1430–1437.
- [13] Forrest, S. R. *Organic Electronics*; Oxford University Press, 2020.
- [14] Moles Quintero, S.; Zafra, J. L.; Yamamoto, K.; Aso, Y.; Ie, Y.; Casado, J. Oligoene and Cyanine Features of Tetracyano Quinoidal Oligothiophenes. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (33), 10727–10740.

- [15] Liu, J.; Feng, X. Synthetic Tailoring of Graphene Nanostructures with Zigzag-Edged Topologies: Progress and Perspectives. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59* (52), 23386–23401.
- [16] Song, S.; Su, J.; Telychko, M.; Li, J.; Li, G.; Li, Y.; Su, C.; Wu, J.; Lu, J. On-Surface Synthesis of Graphene Nanostructures with π -Magnetism. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (5), 3238–3262.
- [17] Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. Effective Conjugation Length and UV/Vis Spectra of Oligomers. *Acta Polym.* **1997**, *48* (9), 379–384.
- [18] Malrieu, J. P.; Trinquier, G. Can a Topological Approach Predict Spin-Symmetry Breaking in Conjugated Hydrocarbons? *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (48), 9564–9578.
- [19] Hückel, E. Quantentheoretische Beiträge Zum Benzolproblem. *Eur. Phys. J. A* **1931**, *70* (3), 204–286.
- [20] Steiner, E.; Fowler, P. W. Four- and Two-Electron Rules for Diatropic and Paratropic Ring Currents in Monocyclic π Systems. *Chem. Commun.* **2001**, *1* (21), 2220–2221.
- [21] Bishop, D. M. *Group Theory and Chemistry*, 1st ed.; Clarendon Press: Oxford, 1973.
- [22] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed.; Wiley, 1990.
- [23] Tsukerblat, B. S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. A Simple Guide to Advanced Usage*, 1st ed.; Academic Press: London, 1994.
- [24] Stein, S. E.; Brown, R. L. p -Electron Properties of Large Condensed Polyaromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 3721–3729.
- [25] Enoki, T.; Kobayashi, Y.; Fukui, K. I. Electronic Structures of Graphene Edges and Nanographene. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *26* (4), 609–645.
- [26] Jiang, D. E.; Sumpter, B. G.; Dai, S. First Principles Study of Magnetism in Nanographenes. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (12), 5–10.
- [27] Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J. Zethrenes, Extended p -Quinodimethanes, and Periacenes with a Singlet Biradical Ground State. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (8), 2582–2591.
- [28] Dai, Y.; Zerbini, A.; Casado, J. Ambipolar Charge Transport in Organic Semiconductors: How Intramolecular Reorganization Energy Is Controlled by Diradical Character. *Molecules* **2023**, *28*, 4642.
- [29] Kuriakose, F.; Commodore, M.; Hu, C.; Fabiano, C. J.; Sen, D.; Li, R. R.; Bisht, S.; Üngör, Ö.; Lin, X.; Strouse, G. F.; Deprince, A. E.; Lazenby, R. A.; Mentink-Vigier, F.; Shatruk, M.; Alabugin, I. V. Design and Synthesis of Kekulé and Non-Kekulé Diradicaloids via the Radical Periannulation Strategy: The Power of Seven Clar's Sextets. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (51), 23448–23464.

- [30] Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (9), 7011–7088.
- [31] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2017.
- [32] McIlroy, A.; Nesbitt, D. J. Vibrational Mode Mixing in Terminal Acetylenes: High-Resolution Infrared Laser Study of Isolated J States. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (4), 2229–2243.
- [33] Bright Wilson, E. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. *Phys. Rev.* **1934**, *45* (10), 706–714.
- [34] Ni, Y.; Gordillo-Gómez, F.; Peña Alvarez, M.; Nan, Z.; Li, Z.; Wu, S.; Han, Y.; Casado, J.; Wu, J. A Chichibabin's Hydrocarbon-Based Molecular Cage: The Impact of Structural Rigidity on Dynamics, Stability, and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (29), 12730–12742.
- [35] Salem, L.; A, P. R. S. L. The Alternation of Bond Lengths in Long Conjugated Chain Molecules. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1959**, *251* (1265), 172–185.
- [36] Qu, Z.; Zhang, D.; Liu, C.; Jiang, Y. Open-Shell Ground State of Polyacenes: A Valence Bond Study. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (27), 7909–7914.
- [37] Raczyńska, E. D.; Hallman, M.; Kolczyńska, K.; Stepniewski, T. M. On the Harmonic Oscillator Model of Electron Delocalization (HOMED) Index and Its Application to Heteroatomic π -Electron Systems. *Symmetry (Basel)*. **2010**, *2* (3), 1485–1509.
- [38] Gil, E. D. S.; Andrade, C. H.; Barbosa, N. L.; Braga, R. C.; Serrano, S. H. P. Cyclic Voltammetry and Computational Chemistry Studies on the Evaluation of the Redox Behavior of Parabens and Other Analogues. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23* (3), 565–572.
- [39] Politzer, P.; Abu-Awwad, F. A Comparative Analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham Orbital Energies. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99* (2), 83–87.
- [40] Kaim, W.; Fiedler, J. Spectroelectrochemistry: The Best of Two Worlds. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3373–3382.
- [41] Yuan, L.; Franco, C.; Crivillers, N.; Mastorrent, M.; Cao, L.; Rovira, C. S. S. S. C.; Veciana, J.; Nijhuis, C. A. Chemical Control over the Energy-Level Alignment in a Two-Terminal Junction. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12066.
- [42] Valdivia, A. C.; Dai, Y.; Rambaldi, F.; Barker, J. E.; Dressler, J. J.; Zhou, Z.; Zhu, Y.; Wei, Z.; Petrukhina, M. A.; Haley, M. M.; Negri, F.; Casado, J. Orbital Nature of Carboionic Monoradicals Made from Diradicals. *Chem. - A Eur. J.* **2023**, *29* (27).
- [43] Zheng, L.; Polizzi, N. F.; Dave, A. R.; Migliore, A.; Beratan, D. N. Where Is the Electronic Oscillator Strength? Mapping Oscillator Strength across Molecular

Absorption Spectra. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (11), 1933–1943.

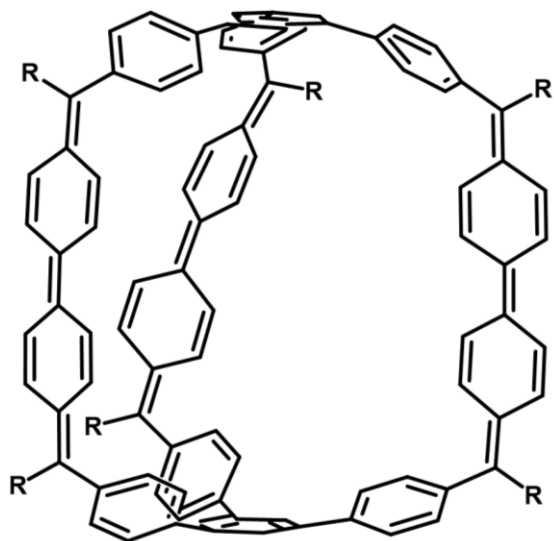
[44] Requena, A.; Zúñiga, J. *Espectroscopía*, 1st ed.; Pearson Prentice Hall: Madrid, 2004.



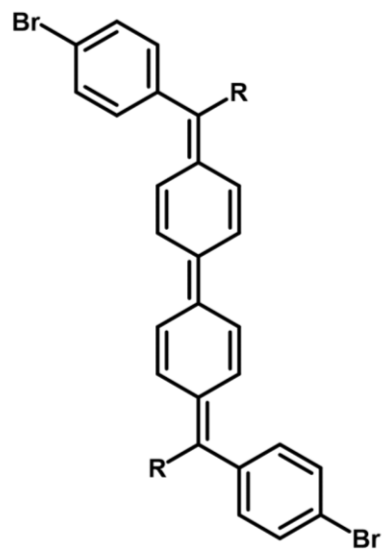


Capítulo 6. Cajas Moleculares

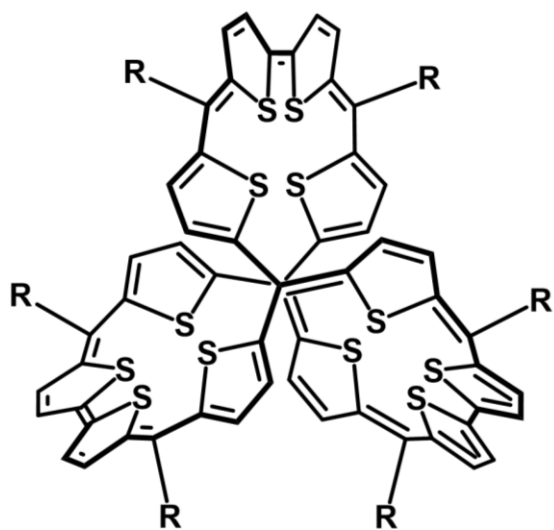
6.1. Especies Neutras de las Cajas Moleculares	273-288
A. Estructura Electrónica.....	273-281
B. Estructura Molecular.....	282-288
6.2. Especies Cargadas de las Cajas Moleculares	289-311
A. Estructura Electrónica.....	289-303
B. Estructura Molecular.....	304-311
6.3. Sumario y Conclusiones.....	312-313
Bibliografía.....	314-315



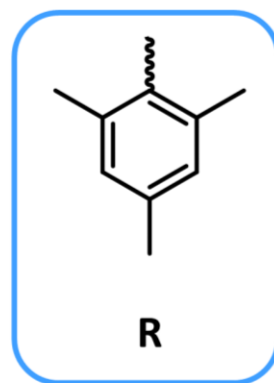
Ph-Cage



BPh



Th-Cage



R

Esquema IV.6.1. Estructuras químicas para las cajas moleculares Ph-Cage, junto con la subunidad BPh, y Th-Cage.

6.1. ESPECIES NEUTRAS DE LAS CAJAS MOLECULARES

A. Estructura electrónica

A.I. Propiedades Ópticas

En la Figura IV.6.1 se recogen los espectros electrónicos de las dos moléculas tipo caja que vamos a estudiar en este capítulo, **Ph-Cage**^[1] y **Th-Cage**.^[2] Para completar el estudio, también presentamos el espectro electrónico de la molécula **BPh**,^[1] como subunidad de la molécula **Ph-Cage**. Todos los espectros se han registrado a temperatura ambiente en 2Me-THF.

La molécula **Ph-Cage** presenta una banda ancha con un máximo a 537 nm y que se extiende hasta los 650 nm, mientras que la subunidad **BPh** presenta una banda de absorción más estrecha a 551 nm. Este desplazamiento al azul de la banda de absorción principal es consecuencia de la deformación estructural de la molécula **Ph-Cage** frente a **BPh**.^[1]

La molécula **Th-Cage** presenta una banda de absorción principal que se extiende desde el visible hasta el NIR

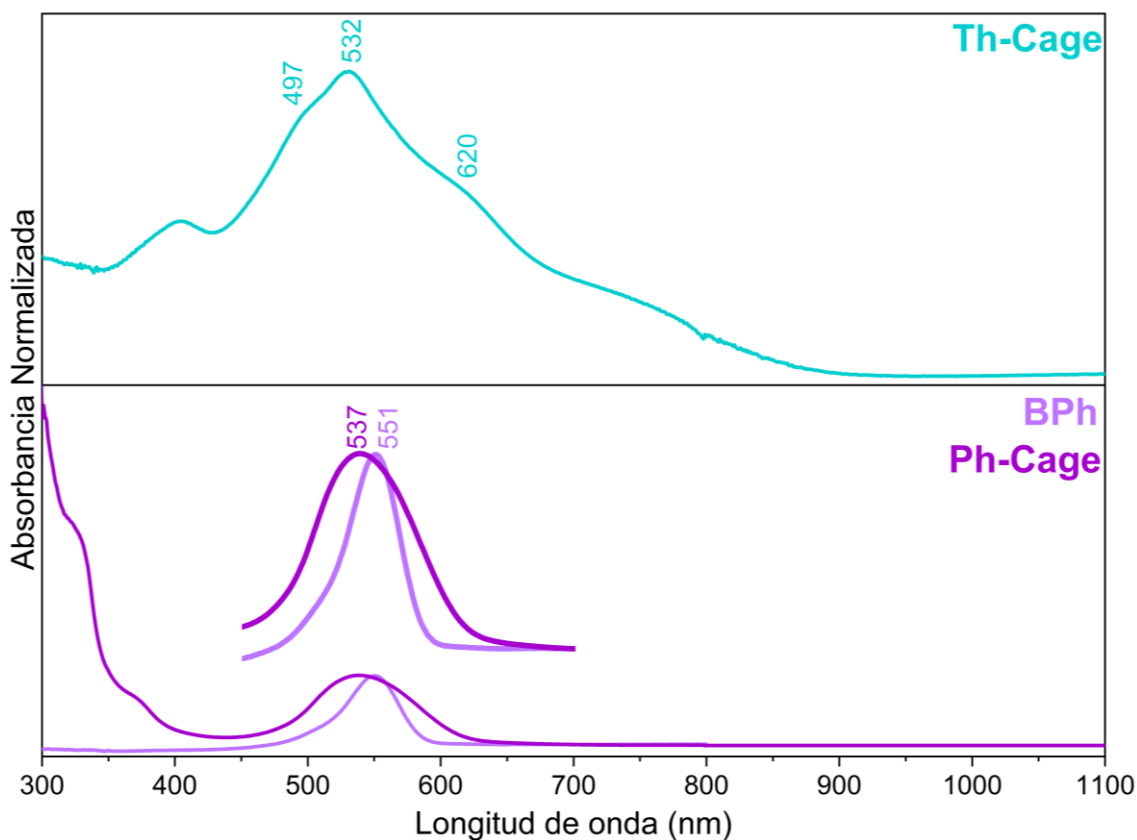


Figura IV.6.1. Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de las cajas moleculares **Ph-Cage**, **Th-Cage** y la subunidad **BPh** a temperatura ambiente en 2Me-THF. Se ha ampliado la zona alrededor de 550 nm para visualizar mejor las diferencias entre **Ph-Cage** y **BPh**.

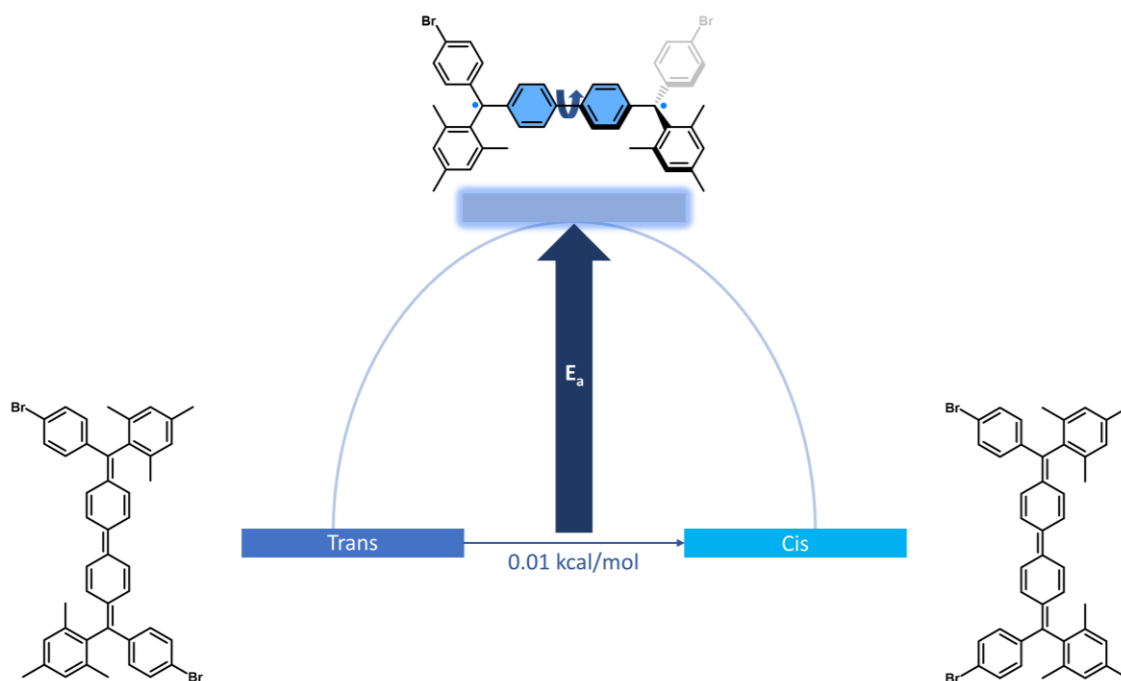


Figura IV.6.2. Diagrama de isomerización cis-trans para la molécula **BPh**. Para el intermedio dirradical se representan los sextetes de Clar en azul.

(≈ 900 nm), con un máximo de absorción cercano a **Ph-Cage** (532 nm). Esta cola de absorción es consecuencia del carácter dirradical de la molécula **Th-Cage**, teniendo un estado fundamental singlete capa abierta.^[2]

Carácter dirradical

La molécula **BPh** es un dirradical de Chichibabin estabilizado.^[3] El estudio experimental esta molécula confirmó esta hipótesis, a través del análisis de los espectros de resonancia de spin electrónico con temperatura variable (VT-ESR).^[4-6] Como podemos comprobar en la Figura IV.6.2, esta molécula tiene dos anillos centrales quinoides. Es bien sabido que este tipo de estructuras quinoides pueden abrir fácilmente su capa para aromatizar los anillos centrales, ganando

por el camino dos sextetes de Clar y justificando, de este modo, el marcado carácter dirradical.

Haciendo uso de un ajuste a la ecuación de Bleany-Bowers^[7] de los datos obtenidos mediante VT-ESR, se pudieron obtener los gap de energía triplete-singlete (ΔE_{T-S}), tanto para la molécula **BPh** como para las cajas moleculares **Ph-Cage** y **Th-Cage**.^[1,2] Mediante cálculos teóricos DFT con nivel (U)B3LYP/6-31G(d) podemos reproducir estos resultados experimentales y añadir, además, los gap de energía capa abierta-capo cerrada (ΔE_{OS-CS}). De esta forma, podemos llevar a cabo un minucioso estudio del carácter dirradical de nuestras moléculas. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura IV.6.3.

Podemos ver que el carácter dirradical de **Ph-Cage** es menor en comparación con la subunidad **BPh**, tal y como pudimos prever mediante el estudio de dinámica molecular. Los gaps ΔE_{T-S} calculados y experimentales coinciden razonablemente bien para todas las moléculas, especialmente para **Ph-Cage**.

Para la caja molecular **Th-Cage**, el cálculo teórico predice un carácter capa abierta singlete, con un triplete bajo en energía (<10 kcal/mol). El espectro de absorción electrónica de **Th-Cage** corroboraría esta observación, con bandas anchas que se extienden hacia el NIR, como cabría esperarse de una molécula dirradical.

Si estudiamos las transiciones teóricas TD-DFT con nivel (U)B3LYP/6-31G(d) para

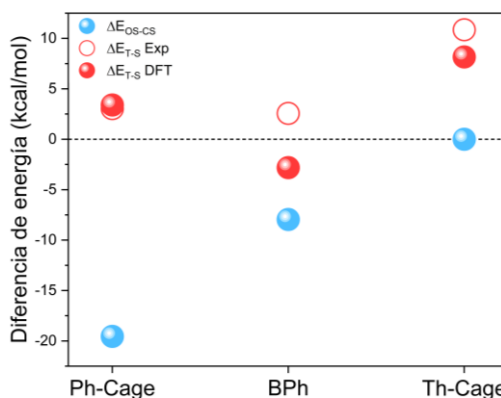


Figura IV.6.3. Diferencias en energía de formación (kcal/mol) entre la configuración singlete capa abierta (OS) y singlete capa cerrada (CS) (círculos azules), y entre el estado triplete y el estado fundamental (círculos rojos) de las cajas moleculares y **BPh**. Las circunferencias rojas representan los resultados experimentales que se obtuvieron mediante VT-ESR y ajuste a la ecuación de Bleany-Bowers.^[1,2] Los cálculos para conseguir estas energías se realizaron con nivel (U)B3LYP/6-31G(d).

nuestras moléculas, podemos hacer la asignación de las bandas experimentales, tal y como mostramos en la Tabla IV.6.1.

Tabla IV.6.1. Datos de espectroscopía electrónica para las cajas moleculares y **BPh**.

Moléculas	Datos de espectroscopía óptica (λ_{max})		
	Experimental ^a (nm)	TD-DFT ^b (nm)	Transiciones electrónicas
BPh	551	747 ^d	HOMO->LUMO (100%)
Ph-Cage	537	601 ^c	H-2->L+1 (23%) H-2->L+2 (27%) H-1->L+1 (22%) H-1->L+2 (20%) HOMO->LUMO (16%)
		844 ^e	HOMO->LUMO (93%)
Th-Cage	532	526 ^c	H-3->LUMO (34%) H-2->L+1 (13%) HOMO->L+3 (31%)
		1024 ^e	HOMO->LUMO (64%)

^aMedidos en 2Me-THF. ^bCálculos al nivel (U)B3LYP/6-31G(d) de teoría. ^cLa optimización de geometría se llevó a cabo como sistema capa cerrada ("spin restricted" B3LYP). ^dLa optimización de geometría se llevó a cabo como sistema capa abierta ("spin unrestricted" B3LYP). ^eTransiciones de interés con fuerza de oscilador $f > 0.1$

Para la molécula **BPh**, se encontró la transición HOMO→LUMO a 747 nm.

Para la caja molecular **Ph-Cage** se describen teóricamente dos transiciones con una fuerza de oscilador apreciable ($f > 0.1$). La transición a 601 nm se asocia a una mezcla de transiciones entre OM cercanos a los frontera (desde H-2 hasta L+2). A 844 nm se predice la transición HOMO→LUMO; muy desplazada al rojo con respecto a la banda experimental de mayor intensidad.

Haciendo el mismo tratamiento para la molécula **Th-Cage**, podemos asignar la banda experimental principal a 532 nm

como una mezcla de varios saltos electrónicos que involucran OM cercanos a los frontera, desde H-3 hasta L+3. Esto es muy similar a lo que observamos para **Ph-Cage** en capa cerrada. Además, también se describe una transición electrónica a menor energía (1024 nm) correspondiente a la doble excitación H,H→L,L.

Espectroscopía de absorción electrónica con temperatura variable

Procedemos con la descripción de los espectros de absorción con temperatura variable de nuestras moléculas. Hemos recopilado los espectros en la Figura IV.6.4.

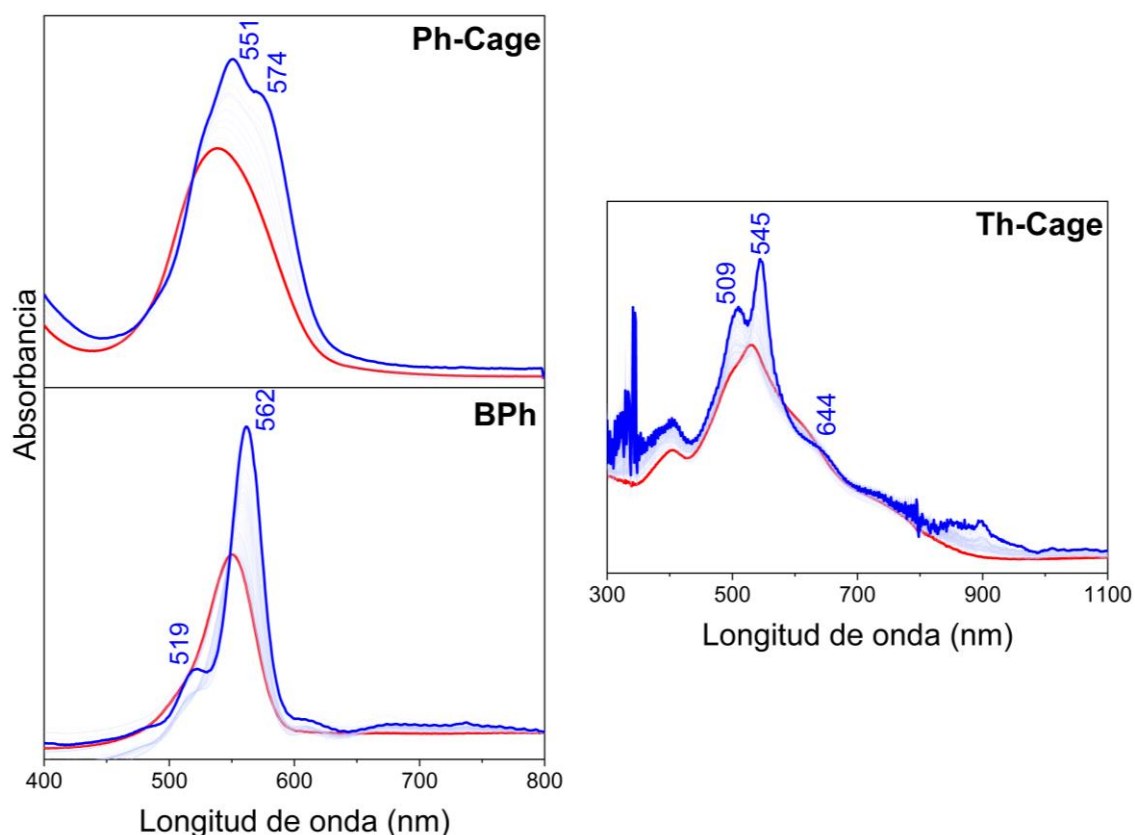


Figura IV.6.4. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de las cajas moleculares y **BPh** en 2Me-THF a temperatura ambiente (rojo) y baja temperatura, 80 K (azul).

Tabla IV.6.2. Progresiones vibrónicas calculados a partir de los espectros de absorción electrónica a baja temperatura de las cajas moleculares y **BPh**.

	Bandas (nm)	Progresión (cm ⁻¹)
BPh	519 / 562	1474.23
Ph-Cage	551 / 574	727.22
Th-Cage	509 / 545 545 / 644	1297.75 2820.67

Para la molécula **BPh**, se resuelve una banda nueva desplazada al azul con respecto a la principal a temperatura ambiente, mientras que la banda principal a baja temperatura (80 K) se ha desplazado al rojo y ha aumentado su intensidad en el proceso.

Del mismo modo que le ha pasado a **BPh**, la caja molecular **Ph-Cage** también experimenta un desplazamiento al rojo de su banda principal, así como la aparición de un hombro. Si estudiamos las progresiones vibrónicas para estas bandas de baja temperatura, podemos obtener información estructural. Hemos representado estos valores en la Tabla IV.6.2.

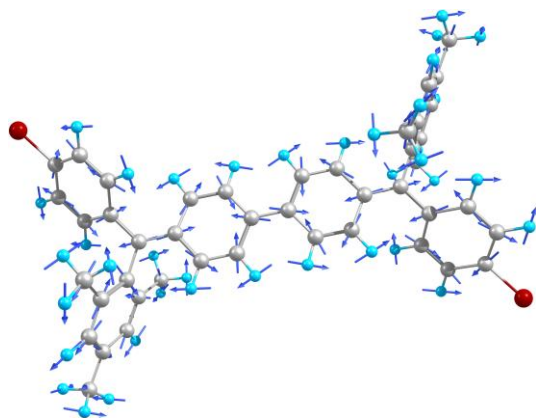


Figura IV.6.5. Modo normal de deformación de C-H aromático para la molécula **BPh**.

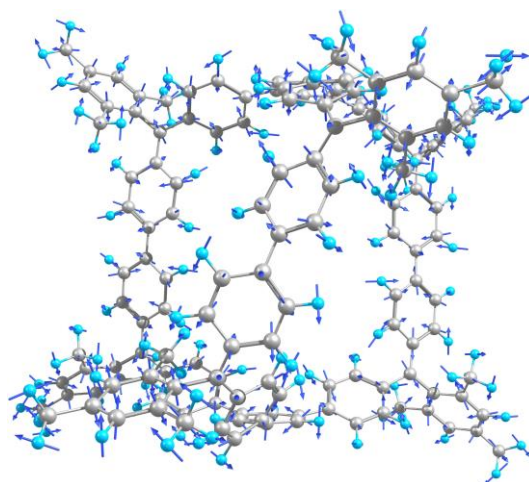


Figura IV.6.6. Modo normal de deformación para la molécula **Ph-Cage**.

La progresión encontrada para **BPh** a 1474 cm⁻¹ se asigna como la vibración principal de la molécula en el espectro Raman experimental. Se trata de un modo normal de deformación de C-H aromático de los anillos centrales de la molécula (Figura IV.6.5).

Para **Ph-Cage**, sin embargo, encontramos algo completamente distinto. En este caso, el desplazamiento es de 727 cm⁻¹, la mitad que en **BPh**. Esta vibración se corresponde con una deformación de los anillos de benceno (Figura IV.6.6). Este resultado evidencia, una vez más, las consecuencias de encapsular tres unidades de **BPh** en una sola molécula. El movimiento que acopla los estados electrónicos relevantes son deformaciones de anillo de menor energía.

Cuando estudiamos el espectro de absorción a baja temperatura para la molécula **Th-Cage**, podemos observar

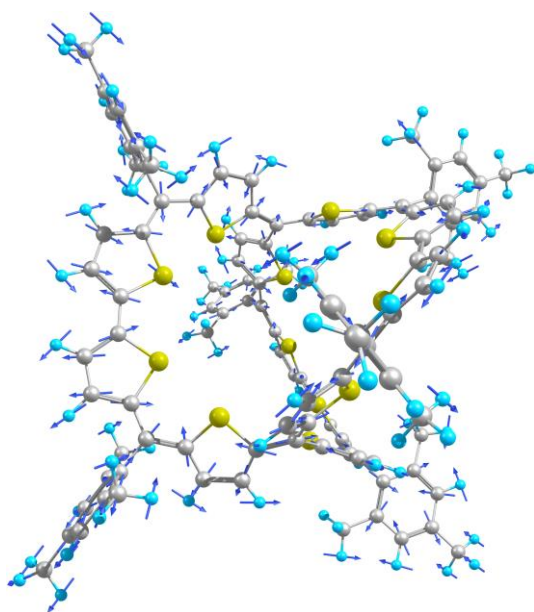


Figura IV.6.7. Modo normal de tensión aromática para la molécula **Th-Cage**.

resultados similares a los que veíamos para **Ph-Cage**. La banda a 532 nm se estrecha, aumenta en intensidad y se desplaza al rojo (545 nm). El hombro que tenía esta banda experimenta el mismo comportamiento con la bajada de temperatura (497 nm \rightarrow 509 nm). Si calculamos el desplazamiento vibrónico (Tabla IV.6.2), podemos comprobar que esta vibración a 1298 cm^{-1} es muy similar en energía a la que observamos en **BPh**. Si estudiamos el espectro Raman teórico de **Th-Cage**, encontramos una vibración con un modo normal asociado que implica a las unidades de ditiófeno, una tensión $\nu_{C=C}$ aromática que daría cuenta de la progresión vibrónica que observamos en absorción (Figura IV.6.7).

A.II. Energías de los Orbitales Moleculares Frontera.

La energía de los orbitales moleculares frontera, junto con el gap óptico HOMO-LUMO, vienen representados en la Figura IV.6.8, calculados con nivel UB3LYP/6-31G(d).

Para la molécula **BPh**, podemos comprobar que los OM frontera están separados en energía, con H-x y L+y diferenciados de HOMO y LUMO. Este no es el caso para las moléculas tipo caja. Para **Ph-Cage** y **Th-Cage**, los OM se encuentran cerca en energía a HOMO y LUMO, resultando en una degeneración para el caso de **Ph-Cage**. Nuestra explicación para este fenómeno es una degeneración orbital como consecuencia de la interacción electrónica entre las distintas partes que componen la molécula tipo caja, es decir, las subunidades de bifenilo (**Ph-Cage**) y ditiófeno (**Th-Cage**) estarían interaccionando.

El gap H-L para **BPh** es mayor en comparación con su análogo encapsulado **Ph-Cage**. Si comparamos el gap de **BPh** con los que estudiamos en el capítulo anterior, podemos ver que **BPh** estaría más cerca de los periacenos capa abierta. Cuando encapsulamos **BPh** en **Ph-Cage**, el gap disminuye. **Th-Cage** tendría, además, un gap energético similar a **Ph-Cage**.

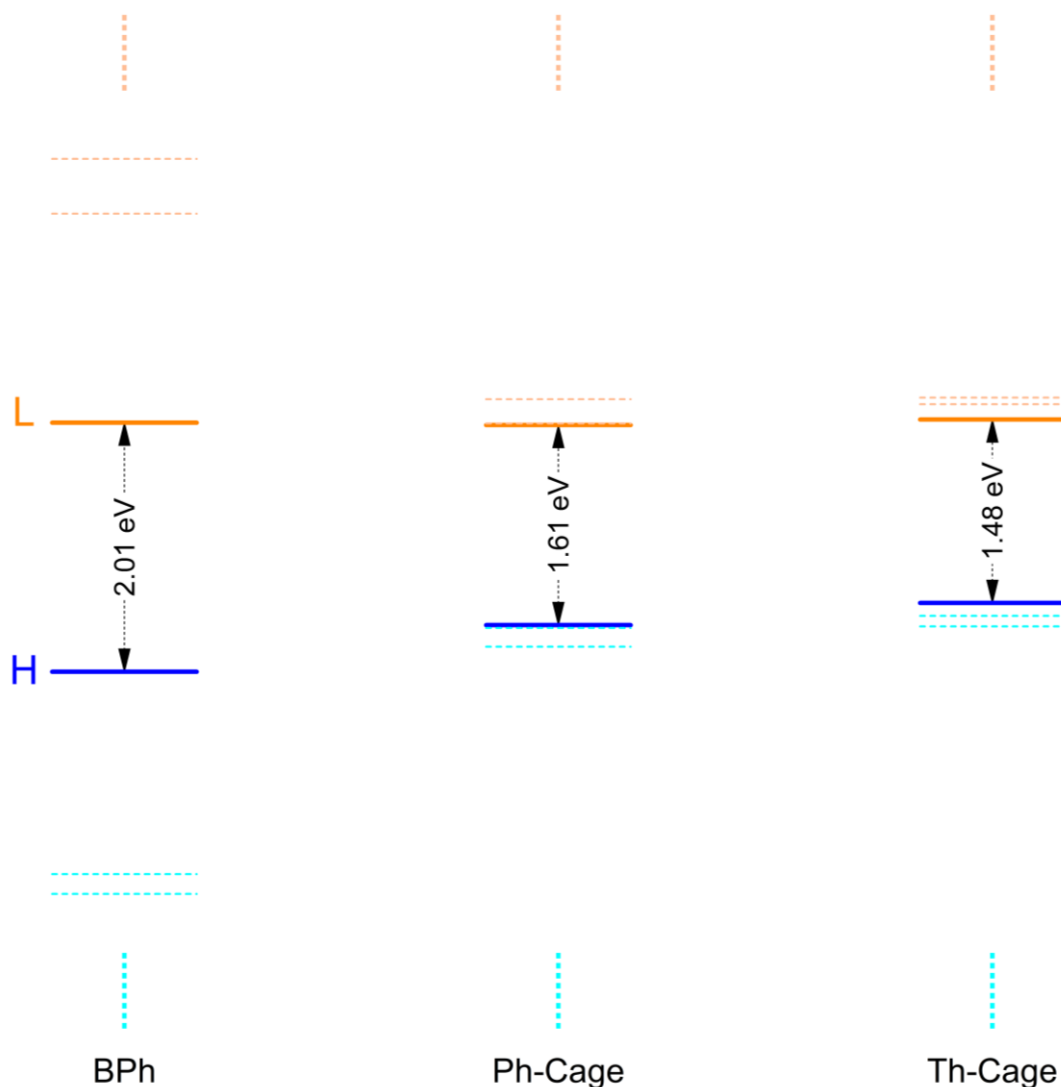


Figura IV.6.8. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares frontera de las moléculas tipo caja y **BPh**. El nivel de cálculo es UB3LYP/6-31G(d). El HOMO se representa con línea azul y el LUMO con línea naranja.

A.III. Topología de los Orbitales Moleculares Frontera

Para analizar las topologías de los orbitales moleculares frontera, hemos recopilado los mismos en la Figura IV.6.9, en capa abierta y con nivel de cálculo UB3LYP/6-31g(d).

Podemos comprobar que, para la molécula **BPh**, los OM frontera presentan topologías diferenciadas. Los electrones pueden localizarse preferentemente en una sección de la molécula u otra (separadas por el enlace entre fenilos). Esto casa con las observaciones que hacíamos para la energía de los orbitales y la comparación con los periacenos, donde

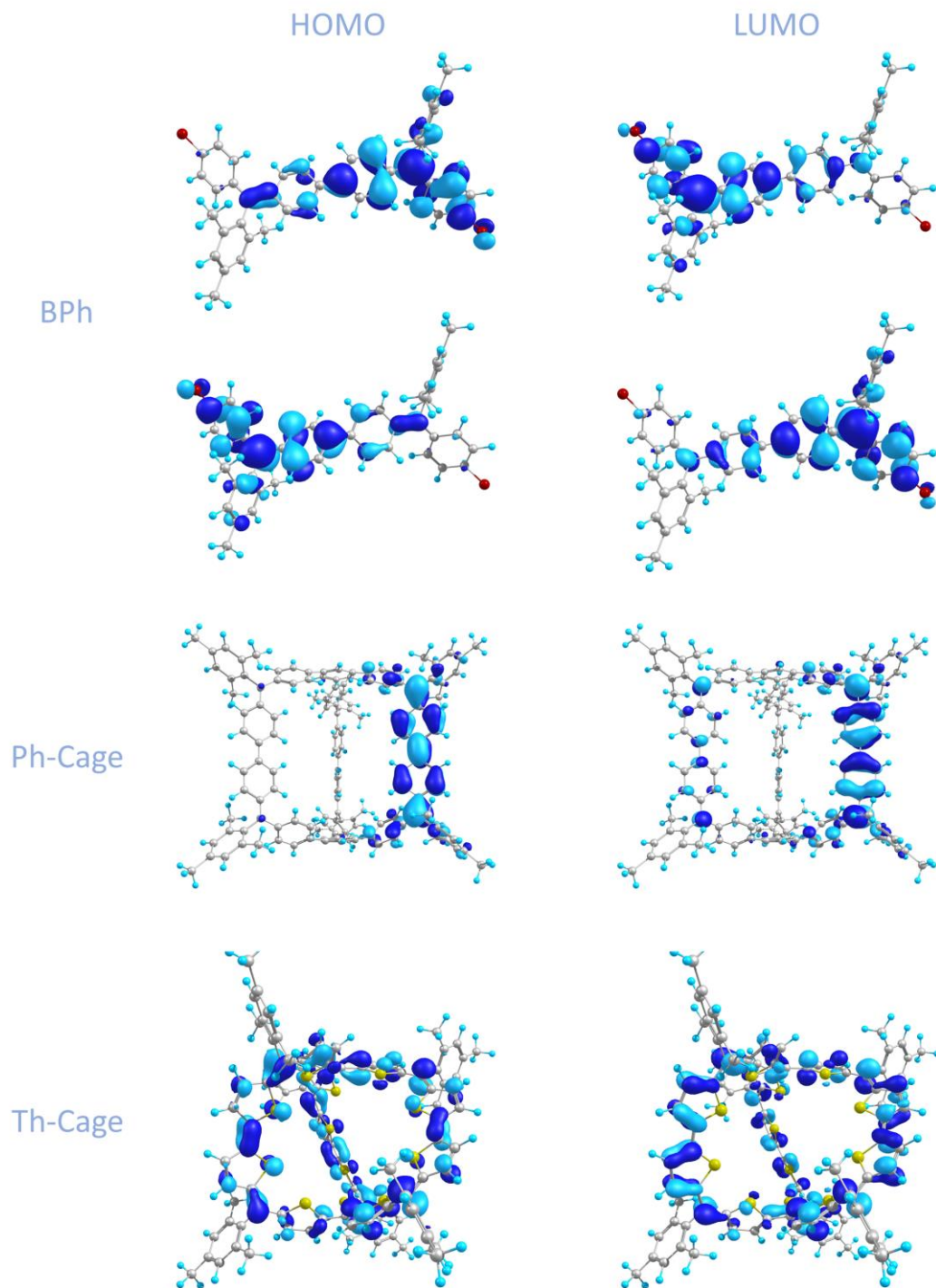


Figura IV.6.9. Topologías de los orbitales moleculares frontera para las cajas moleculares y **BPh** calculadas con nivel UB3LYP/6-31G(d). Para **BPh** se representa arriba el OM alfa y abajo el OM beta.

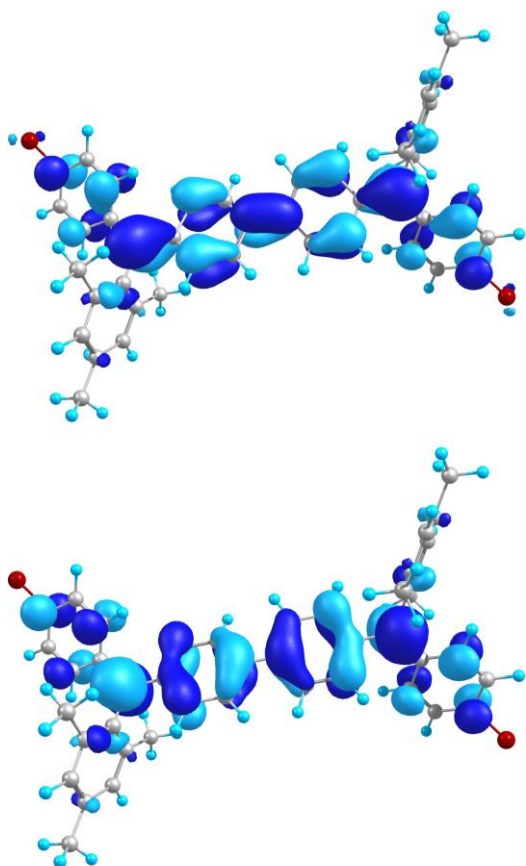


Figura IV.6.10. Topologías de los orbitales moleculares frontera en capa cerrada para la molécula **BPh**. El HOMO se representa arriba y el LUMO abajo.

también se separaban los electrones en secciones de la molécula diferenciadas cuando la molécula era capa abierta, aunque en el caso de los periacenos la separación se hacía siguiendo los bordes zig-zag y para **BPh** es función del enlace central.

Si estudiamos los OM de **Ph-Cage**, podemos comprobar que se encuentran localizados en una de las subunidades de bifenilo en el HOMO, extendiéndose a una subunidad vecina en el LUMO. La topología que presentan estos OM es comparable con la que observamos para

BPh si obtenemos sus OM en capa cerrada (Figura IV.6.10). Esto nos está indicando que la naturaleza electrónica de la caja molecular **Ph-Cage** se asemeja bastante a la de la molécula individual **BPh** a pesar de encontrarse en un entramado molecular mayor.

Esta similitud entre la estructura electrónica de **BPh** y **Ph-Cage** se debe a la conjugación meta del anillo de benceno que actúa como unión de los tres bifenilos, pues en esta configuración la interacción electrónica se vería disminuida. Incluso en esta situación, la interacción sigue siendo suficiente para que el LUMO se extienda a otro bifenilo (lo que entra en concordancia con el estudio energético anterior).

Para la caja molecular **Th-Cage**, la situación es distinta. Aquí los OM frontera se extienden por toda la molécula, debido a que la interacción electrónica no se ve interrumpida por efectos de conjugación, como sí se podía argumentar con **Ph-Cage**. Podemos argumentar entonces que la molécula **Th-Cage** presenta una conjugación tridimensional a lo largo de toda su estructura.

B. Estructura molecular

B.I. Propiedades espectroscópicas vibracionales en el IR

En esta sección analizaremos los espectros IR de las cajas moleculares y **BPh**. Representamos los espectros FT-IR, junto con los espectros IR teóricos, en la Figura IV.6.11.

Las bandas IR más intensas para **BPh** se asignan a las vibraciones antisimétricas ν_A de los grupos para-bromobenceno, y se predicen correctamente con nuestro modelo teórico. La banda de mayor intensidad, alrededor de los 850 cm^{-1} , se corresponde con una deformación fuera

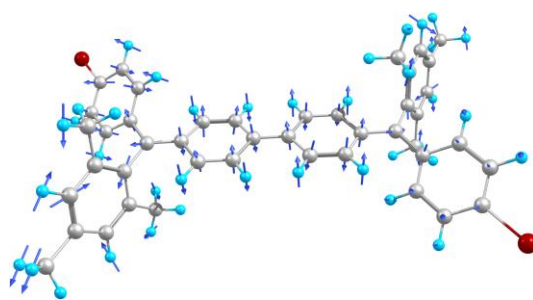


Figura IV.6.12. Modo normal de la vibración principal ν_A (856 cm^{-1}) en el IR para **BPh**.

del plano de estos grupos para-bromobenceno (Figura IV.6.12). Esta banda tiene una equivalente en el espectro IR de **Ph-Cage**, a frecuencia similar, y se asigna a la vibración fuera del plano del grupo benceno meta-tri-

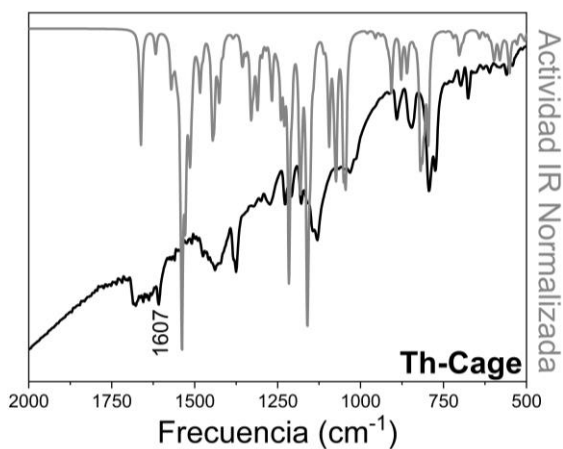
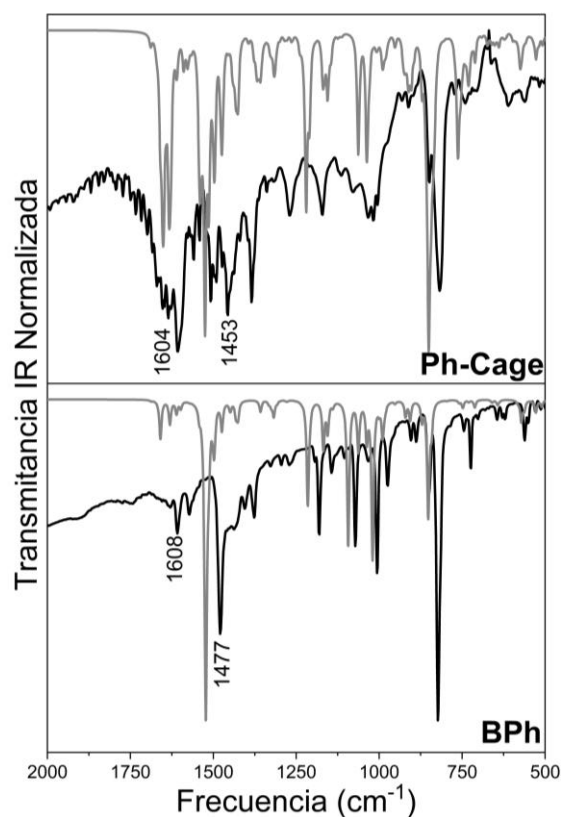


Figura IV.6.11. Espectros FT-IR de las cajas moleculares y **BPh** a temperatura ambiente y estado sólido. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G(d).

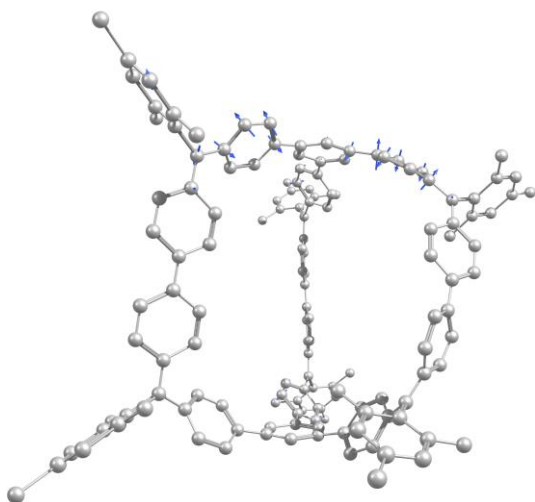


Figura IV.6.13. Modo normal de la vibración de deformación fuera del plano (856 cm^{-1}) en el IR para **Ph-Cage**. Se han eliminado los hidrógenos y escalado los autovectores para mayor claridad

sustituido (Figura IV.6.13). Según nuestro modelo teórico, las bandas alrededor de 1600 cm^{-1} de **Ph-Cage** se corresponden también con vibraciones de estos grupos benceno que actúan de puente entre las distintas unidades de bifenilo que

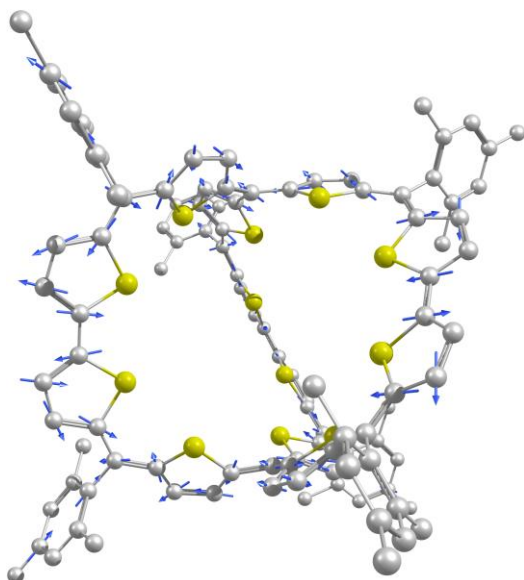


Figura IV.6.14. Modo normal de la vibración de los grupos tiofeno (1240 cm^{-1}) en el IR para **Th-Cage**. Se han eliminado los hidrógenos para mayor claridad

conforman la caja molecular. La intensidad relativa de estas bandas es mucho menor en **Ph-Cage** con respecto a **BPh** debido a la pérdida del bromo electrón-atrayente.

Si estudiamos el espectro IR de **Th-Cage**, encontramos la banda de mayor frecuencia a 1607 cm^{-1} , que se asigna a la vibración antisimétrica de los grupos mesitilo. La banda teórica más intensa en esta región del espectro (1539 cm^{-1}) también se corresponde con vibraciones de los grupos mesitilo. Para encontrar bandas correspondientes a vibraciones de los grupos tiofeno, sin mezcla con vibraciones de los grupos mesitilo, hay que bajar más la frecuencia, hasta la región de los 1250 cm^{-1} (Figura IV.6.14).

B.II. Propiedades espectroscópicas vibracionales en Raman

Mediante espectroscopía Raman podemos obtener resultados más relevantes sobre la naturaleza vibracional de nuestras moléculas, debido a que los grupos benceno y tiofeno que las conforman generan bandas en el espectro características, ampliamente estudiadas en la literatura.^[8,9] Hemos recogido los espectros Raman para nuestras moléculas en estado sólido y los hemos representado junto con los espectros Raman teóricos calculados con nivel B3LYP/6-31G(d) (Figura IV.6.15).

La molécula **BPh** presenta una banda principal en Raman a 1576 cm^{-1} , correspondiente a la vibración tipo “8b”

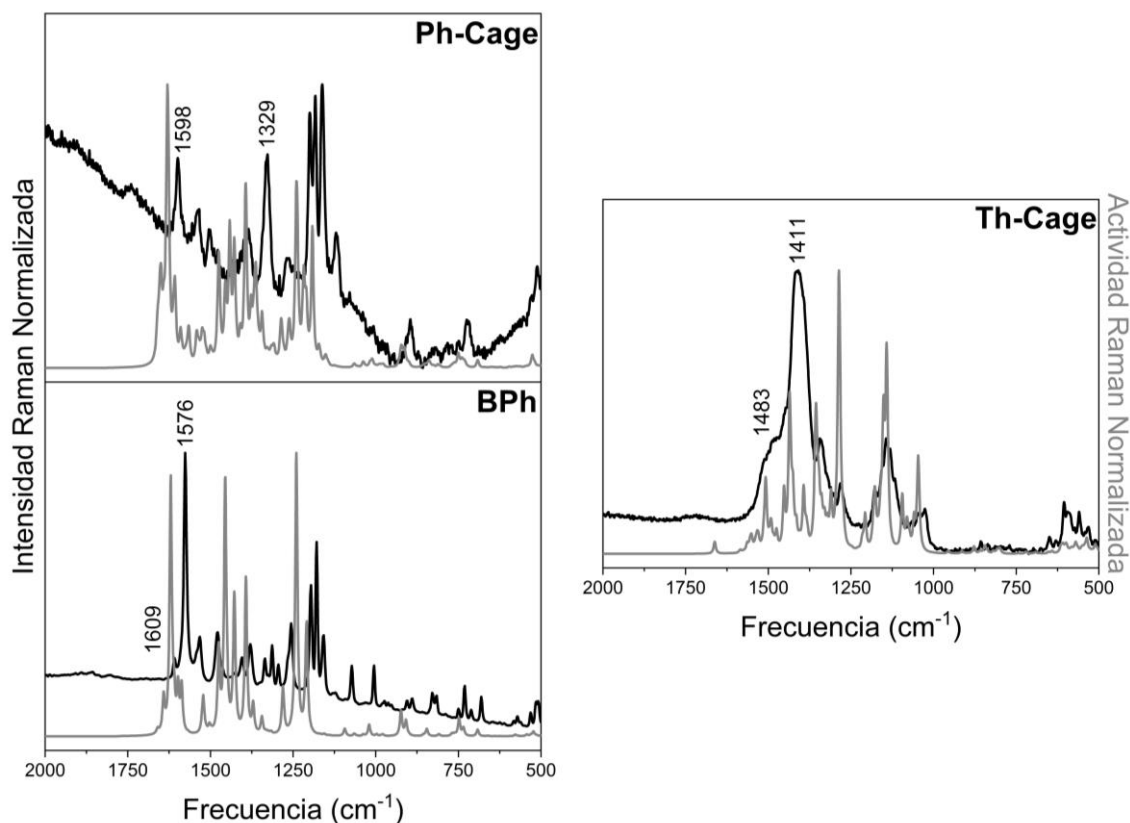


Figura IV.6.15. Espectros Raman con la línea 532 nm de las cajas moleculares y **BPh** a temperatura ambiente y estado sólido. Las líneas negras se corresponden con el espectro experimental y las líneas grises con el teórico calculado a nivel B3LYP/6-31G(d).

del benceno de los anillos de bifenilo (Figura IV.6.16).^[10,11] La banda asociada a esta vibración aparece también en **Ph-Cage** (Figura IV.6.17), desplazada 22 cm^{-1} a mayor frecuencia con respecto a la molécula **BPh**. Esta diferencia es consecuencia de la restricción que experimentan las unidades de bifenilo cuando se encuentran en el entramado de **Ph-Cage** con respecto a cuando tienen libertad conformacional en **BPh**.

En el espectro Raman experimental de **Th-Cage** encontramos la banda de mayor frecuencia como un hombro alrededor de los 1483 cm^{-1} . Las bandas asociadas a

vibraciones de los grupos sustituyentes mesitilo ya no se observan en el espectro Raman experimental, quedando sólo aquellas bandas que podemos relacionar con vibraciones de los grupos tiofeno. La

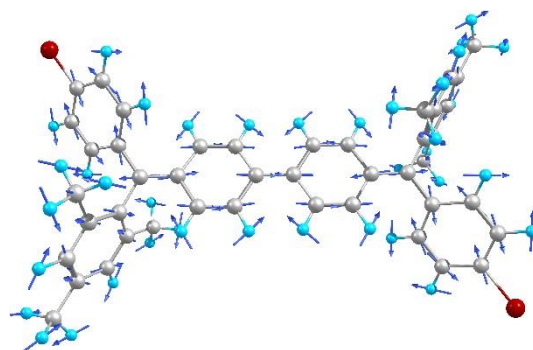


Figura IV.6.16. Modo normal de la vibración principal (1620 cm^{-1}) en Raman para **BPh**.

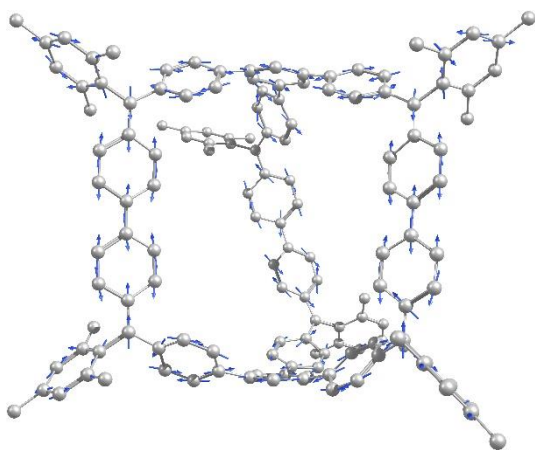


Figura IV.6.17. Modo normal de la vibración principal (1631 cm^{-1}) en Raman para **Ph-Cage**. Se han eliminado los hidrógenos para mayor claridad.

banda a 1483 cm^{-1} la asociamos con una vibración tipo “8a” del benceno de los grupo tiofeno (Figura IV.6.18). La banda ancha a 1411 cm^{-1} la asignamos como una vibración de tipo “8b” del benceno de los grupo tiofeno (Figura IV.6.19). La presencia de muchas vibraciones intensas y cercanas

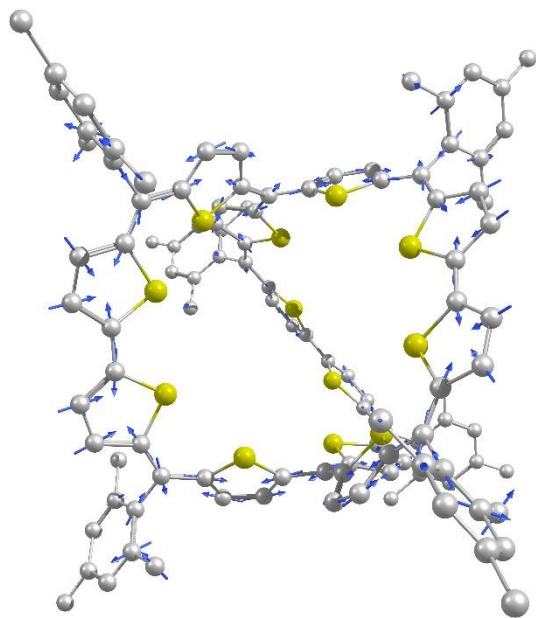


Figura IV.6.18. Modo normal de la vibración tipo “8a” del benceno (1508 cm^{-1}) en Raman para **Th-Cage**. Se han eliminado los hidrógenos para mayor claridad

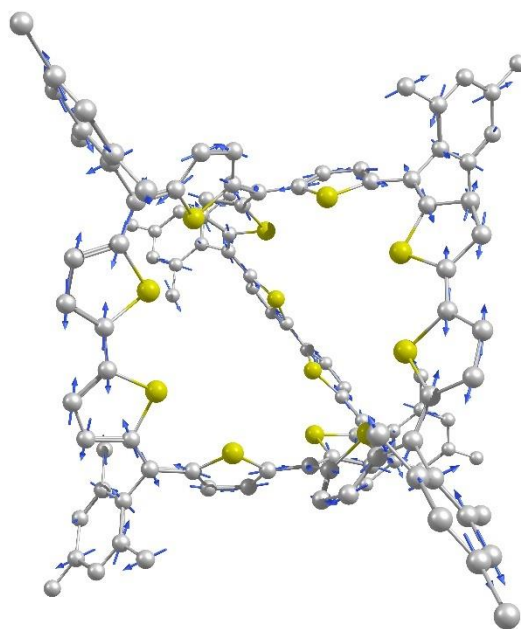


Figura IV.6.19. Modo normal de la vibración tipo “8b” del benceno (1436 cm^{-1}) en Raman para **Th-Cage**. Se toma la frecuencia teórica con valor de actividad Raman mayor para ilustrar el conjunto de vibraciones que conforman la banda ancha experimental. Se han eliminado los hidrógenos para mayor claridad.

en frecuencia justifican la anchura de la banda observada.

B.III. Análisis del BLA

A lo largo de esta Tesis Doctoral hemos utilizado ampliamente el estudio de la alternancia en la longitud de enlace (BLA)^[11] para identificar tendencias en la conjugación de sistemas, tanto unidimensionales como bidimensionales.^[12] El estudio de BLA en nuestros sistemas tridimensionales se centrará en las subunidades que componen el mismo, es decir, en los bifenilos para **Ph-Cage** y en los ditiofenos para **Th-Cage**.

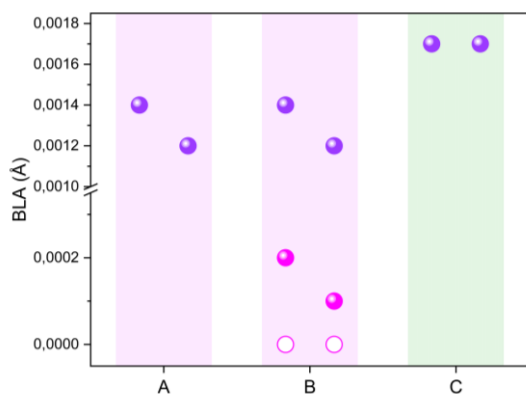


Figura IV.6.20. BLA para los anillos de bifenilo de **Ph-Cage** (A, B y C), en morado, y **BPh** (B), en magenta. Las circunferencias representan los datos experimentales de DRX (datos disponibles solo para **BPh**)^[1] y los círculos representan los datos teóricos DFT según el método UB3LYP/6-31G(d).

Para **Ph-Cage** podemos hacer una comparativa directa con la molécula **BPh**, estudiando cómo varía el BLA para los dos anillos que conforman las unidades de bifenilo en ambos sistemas. Los resultados obtenidos, mediante cálculos teóricos con nivel UB3LYP/6-31G(d), se han recopilado en la Figura IV.6.20. La molécula **Ph-Cage** cuenta con tres unidades de bifenilo que, si nos fijamos en sus valores de BLA, parecen comportarse de forma diferente.

Hay dos unidades (A y B) que tienen sus dos anillos con BLA diferente y con valores cercanos a 0,0013 Å. El bifenilo C tiene sus dos anillos con igual valor de BLA (0,0017 Å). Esto nos estaría indicando que hay dos bifenilos de naturaleza idéntica y un tercer bifenilo diferente. En las tres unidades el BLA es muy bajo en todos los casos y podemos concluir que tienen carácter aromático.

En la misma Figura IV.6.20, hemos incluido los valores de BLA para **BPh** tanto teóricos, con nivel UB3LYP/6-31G(d), como experimentales de DRX.^[1] Podemos comprobar que los anillos de **BPh** se comportan de forma similar a los bifenilos A y B de **Ph-Cage**, con dos valores muy similares, aunque diferentes, de BLA para cada anillo (0,0002 y 0,0001).

Si hacemos el mismo estudio para la molécula **Th-Cage**, comparando resultados de DRX^[2] con nuestro modelo teórico, pero en este caso midiendo el BLA del ditiofeno completo y no por anillos, encontramos un comportamiento muy parecido al de **Ph-Cage** (Figura IV.6.21). Tenemos dos unidades de ditiofeno con un comportamiento en su BLA similar (B y C), en este caso el par de tiofenos es más quinoide; y un tercer ditiofeno (A) con un valor de BLA próximo a la mitad que en B y C, por lo que podemos concluir que es más aromático. Comparando con **Ph-Cage**, podemos ver que todos los ditiofenos de

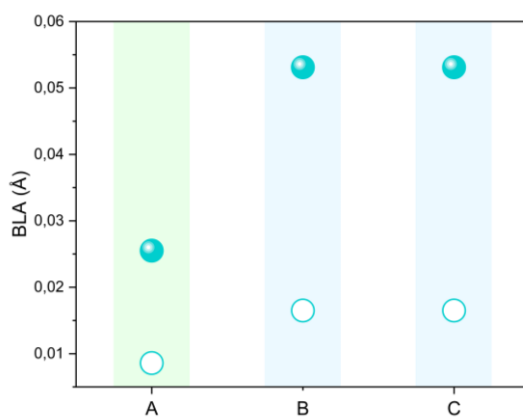


Figura IV.6.21. BLA para las unidades de ditiofeno de **Th-Cage** (A, B y C). Las circunferencias representan los datos experimentales de DRX^[2] y los círculos representan los datos teóricos DFT según el método UB3LYP/6-31G(d).

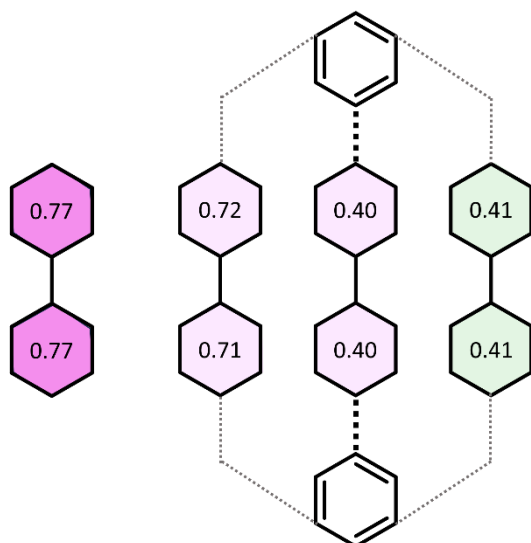


Figura IV.6.22. Valores de índice HOMA para las moléculas **BPh** (izquierda) y **Ph-Cage** (derecha) obtenidos mediante el método (U)B3LYP/6-31G(d). Para **Ph-Cage** se ha utilizado el mismo patrón de colores que en la Figura IV.6.20 para hacer comparaciones.

Th-Cage tienen mayores valores de BLA que los bifenilos de **Ph-Cage**. De forma cuantitativa podemos comprobar que los valores de BLA para los tres anillos tienen una relación 1:2 (A:B,C), que se cumple en DRX y que nuestro modelo reproduce satisfactoriamente (Tabla IV.6.3).

Análisis de los valores del índice HOMA

Para realizar un estudio más completo del carácter aromático de nuestros sistemas, podemos medir los valores de HOMA para nuestras moléculas y

Tabla IV.6.3. BLA tabulado para las unidades de ditiofeno de la molécula **Th-Cage**. Resultados de DRX extraídos de la referencia [2]. Resultados teóricos obtenidos con nivel UB3LYP/6-31G(d).

	BLA DRX (Å)	BLA DFT (Å)
A	0,0086	0,02552
B	0,0165	0,05311
C	0,0165	0,05311
A:B,C	1:1.92	1:2.08

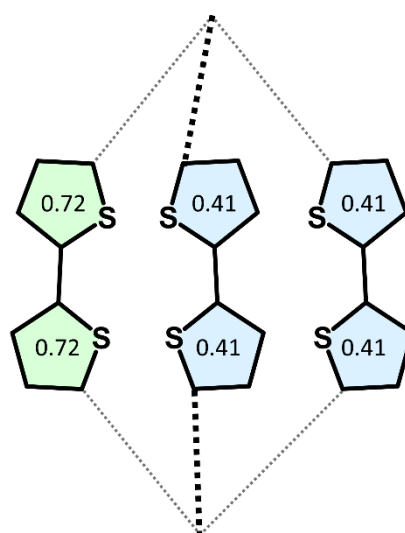


Figura IV.6.23. Valores de índice HOMA para las moléculas **Th-Cage**, obtenidos mediante el método (U)B3LYP/6-31G(d). Se ha utilizado el mismo patrón de colores que en la Figura IV.6.21 para hacer comparaciones.

comprobar cómo varía directamente la aromaticidad siguiendo este índice.^[13]

Los valores del índice HOMA para las moléculas **BPh** y **Ph-Cage** se recogen en la Figura IV.6.22. La molécula **BPh** registra el mayor valor del índice HOMA (0.77 para ambos anillos). Este dato coincide con los resultados del BLA. Para la molécula **Ph-Cage** obtenemos resultados dispares con respecto al BLA, pues tenemos que la unidad de bifenilo B (Figura IV.6.20, que catalogábamos como aromática), según el valor del índice HOMA es menos aromática que la subunidad A, cuando en su momento las clasificamos como iguales.

Teniendo en cuenta que tanto el BLA como el índice HOMA son dos criterios que dependen intrínsecamente de las longitudes de enlace,^[13] la explicación a

esta variación sólo puede encontrarse en la rigurosidad del tratamiento que uno y otro parámetro hacen de estas longitudes de enlace. Mientras que el BLA sólo mide la variación entre enlaces dobles y simples, el índice HOMA toma un valor de referencia (1.397 \AA)^[14] para determinar cuánto se parece un sistema a la molécula aromática modelo: el **benceno**. Como los valores de BLA para estos anillos están muy próximos a cero, es posible que este parámetro no esté dando cuenta de pequeñas variaciones que sí estaría considerando el índice HOMA (pues los valores de HOMA para estas moléculas son intermedios).

Para la molécula **Th-Cage** (Figura IV.6.23), los valores del índice HOMA coinciden en tendencia con el BLA. El ditiofeno A es descrito como el más aromático (0.72) y los ditiofenos B y C como más quinoides, ambos en igual medida (0.41). Para el índice HOMA, la relación entre aromático y quinoide no es 1:2 (como pasaba con el BLA), aunque se aproxima (1:1.76). Esto también se debe a que no estamos trabajando con valores absolutos, sino que estamos tomando un valor de referencia y a partir de este valor determinamos la aromaticidad.

6.2. ESPECIES CARGADAS DE LAS CAJAS MOLECULARES

A. Estructura electrónica

A.1. Propiedades Electroquímicas

Los datos de voltametría cíclica (CV) para **BPh** y **Ph-Cage** se recogen en la Tabla IV.6.4, en DCM a temperatura ambiente.^[1] Para la molécula **BPh** tenemos dos oxidaciones y dos reducciones reversibles; mientras que para **Ph-Cage** tenemos también dos oxidaciones, pero sólo una reducción reversible.

Podemos aproximar la energía de los orbitales moleculares frontera haciendo uso del Teorema de Koopman,^[15] tal y como hicimos en el Capítulo IV.5, usando las mismas correcciones para la energía de los OM (Ecuaciones IV.5.1 y IV.5.2). Estos resultados se recogen en la Tabla IV.6.4, junto con las energías de los OM frontera calculados, con nivel de teoría DFT.

Al igual que pasaba con los OM frontera del capítulo anterior, aquí las energías difieren entre nuestro método teórico y experimental. La explicación a esta observación es la misma que argumentamos para las moléculas periacénicas, y es que el método de

Koopman asume que los OM de las especies neutra y cargada sean iguales.^[16]

La CV para la molécula **Th-Cage** resulta ser un caso bastante más complejo, pues presenta siete oxidaciones (-0.24, -0.01, 0.17, 0.33, 0.70, 0.84 y 1.00 V) y tres reducciones reversibles (-1.57, -1.82 y -1.97 V)^[2], como podemos visualizar en la Tabla IV.6.5). Esto se debe a la presencia de átomos de azufre en la estructura de **Th-Cage**, que permiten la estabilización de más especies cargadas.

Si calculamos nuevamente la energía de los OM frontera con el Teorema de Koopman, hallamos el gap H-L, y representamos este junto con el gap óptico y el gap teórico DFT (Tabla IV.6.6), encontramos que el gap H-L según los datos de CV se parece razonablemente a los datos teóricos DFT, encontrando diferencias mayores con los datos según el espectro de absorción. Es la misma diferencia que observábamos para **BPh** y **Ph-Cage**, y se debe a la dificultad para asignar correctamente la banda para la transición H-L. Los datos de CV y DFT nos indican que el gap H-L debería ser más

Tabla IV.6.4. Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de **BPh** y **Ph-Cage**.

	$E_{1/2}^1$ Ox (V)	$E_{1/2}^2$ Ox (V)	$E_{1/2}^1$ Red (V)	$E_{1/2}^2$ Red (V)	$E_{\text{HOMO}}^{\text{CV}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^{\text{CV}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}}$ (eV)
BPh	0.16	0.40	-1.52	-1.75	-4.96	-3.28	-4.57	-2.58
Ph-C	0.08	0.29	-1.66		-4.88	-3.14	-4.20	-2.59

Las primeras cuatro columnas incluyen los potenciales de Ox/Red de **BPh** y **Ph-Cage** tal y como fueron publicados.^[1] En todos los casos, se utilizó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) 0.1 M como electrolito de fondo y los potenciales se calibraron utilizando ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺). Las dos columnas centrales contienen las energías de los OM frontera según las Ecuaciones IV.5.1 y IV.5.2. Las dos últimas columnas incluyen las energías de los OM frontera según el método UB3LYP/6-31G(d).

Tabla IV.6.5. Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de **Th-Cage**.

	$E_{1/2}^{1} \text{ Ox (V)}$	$E_{1/2}^{2} \text{ Ox (V)}$	$E_{1/2}^{1} \text{ Red (V)}$	$E_{1/2}^{2} \text{ Red (V)}$	$E_{\text{HOMO}}^{\text{CV}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{LUMO}}^{\text{CV}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}} \text{ (eV)}$	$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}} \text{ (eV)}$
Th-C	-0.24	-0.01	-1.57	-1.82	-4.56	-3.23	-4.02	-2.58

*Las primeras cuatro columnas incluyen los primeros potenciales de Ox/Red de **Th-Cage** tal y como fueron publicados.^[2] En todos los casos, se utilizó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) 0.1 M como electrolito de fondo y los potenciales se calibraron utilizando ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺). Las dos columnas centrales contienen las energías de los OM frontera según las Ecuaciones IV.5.1 y IV.5.2. Las dos últimas columnas incluyen las energías de los OM frontera según el método UB3LYP/6-31G(d).

pequeño, es decir, que la banda debe de estar a menor energía. Para **Th-Cage** podemos tomar el límite de absorción a baja energía (Figura IV.6.1), medir la energía en eV y comparar resultados.

En la Tabla IV.6.6 hemos representado dos resultados para el gap óptico, uno con 532 nm y otro a 900 nm. El gap con 532 nm queda por encima del resto y con valor similar a **BPh** y **Ph-Cage**. Por otro lado, el valor de gap óptico con 900 nm queda más cerca de los valores obtenidos con el experimento de CV y nuestro método DFT.

A.II. Propiedades Ópticas

En la Figura IV.6.24 se recogen los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de las especies oxidadas de **BPh** y **Ph-Cage** a temperatura ambiente. Para llevar a cabo la espectroelectroquímica de estas moléculas, se utilizó una disolución de TBAPF₆ 0.1 M en DCM.

Tabla IV.6.6. Gap H-L para **Th-Cage** hallados a través de tres estrategias diferentes.

	Gap H-L CV (eV)	Gap H-L Opt (eV)	Gap H-L DFT (eV)
Th-Cage	1.33	2.33 ^a 1.38 ^b	1.44

^aGap óptico a 532 nm ^bGap óptico a 900 nm

Para la molécula **BPh** encontramos las especies catión radical y dicatión, tal y como predecía el experimento de CV. Para **Ph-Cage**, sin embargo, encontramos tres especies oxidadas, una más de las que predecía el experimento de CV. La absorción de las especies oxidadas se extiende hasta la región del NIR, superando los 2000 nm.

Para poder caracterizar las especies oxidadas que encontramos en el experimento de espectroelectroquímica para la molécula **Ph-Cage**, vamos a realizar una comparativa con las bandas de **BPh**, buscando similitudes entre los espectros en oxidación de una y otra molécula. Representamos los espectros de las especies oxidadas, clasificados por grado de oxidación, en la Figura IV.6.25.

El espectro de absorción de la primera especie oxidada de **Ph-Cage** presenta dos bandas a 702 y 1580 nm, siendo esta última ancha (llega hasta los 2000 nm, Figura IV.6.26). La banda a 1580 nm está altamente correlacionada con la estructura electrónica del catión radical de **BPh** (686/1620 nm). Sin embargo, mientras que el máximo de la banda de menor energía está desplazado hacia el

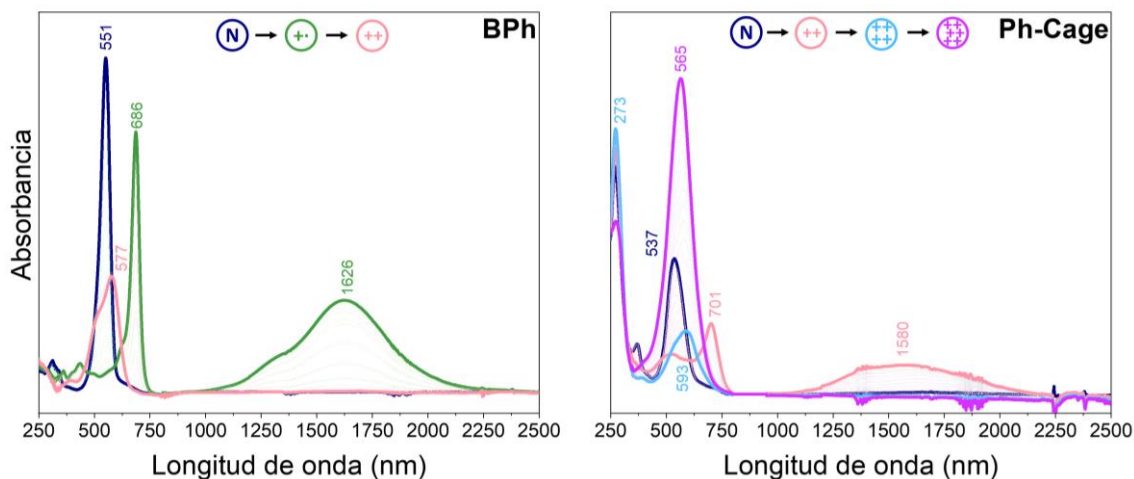


Figura IV.6.24. Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR para los procesos de oxidación electroquímica de **BPh** (izquierda) y **Ph-Cage** (derecha); registrados en DCM con TBAPF_6 0.1 M como electrolito de fondo. En azul oscuro se representa el espectro de la especie neutra, en verde el catión radical, en rosa el dicatión, en azul el tetracatión y en morado el hexacatión.

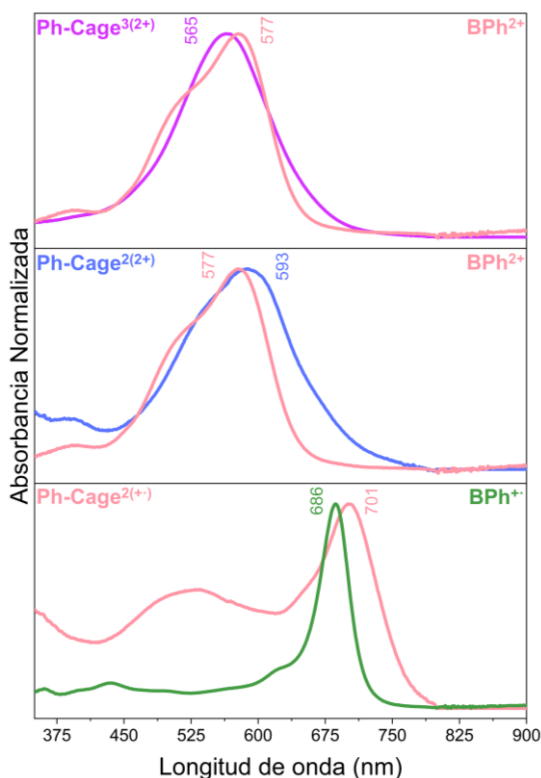


Figura IV.6.25. Espectros de absorción UV-Vis-NIR normalizados de las especies cargadas de **BPh** y **Ph-Cage**.

azul (1580 nm frente a 1620 nm), el máximo de mayor energía está desplazado hacia el rojo en comparación con el catión radical de **BPh** (702 nm frente a 686 nm).

Si bien deberíamos esperar un gran desplazamiento al rojo o al azul de las dos bandas si la carga se estuviera extendiendo sobre un núcleo π grande o pequeño, respectivamente, que **BPh** (como previsiblemente son los casos de las especies catión radical o tricatión radical), los ligeros cambios encontrados en la primera oxidación indican la formación de la especie dicatión dirradical de **Ph-Cage** (es decir, **Ph-Cage**²⁺ donde las cargas están separadas a lo largo de dos unidades de bifenilo en la arquitectura 3D, también podemos escribirlo como **Ph-Cage**^{2(+•)}). Las formas resonantes para esta especie se representan en la Figura IV.6.27.

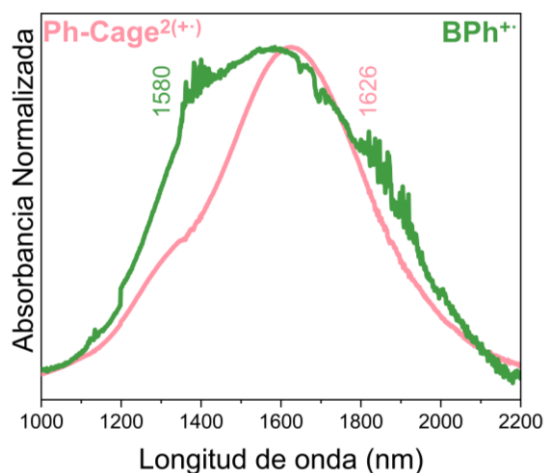


Figura IV.6.26. Espectros de absorción UV-vis-NIR normalizados de las especies BPh^{2+} y $\text{Ph-Cage}^{2(2+)}$ en la región del NIR.

La oxidación de $\text{Ph-Cage}^{2(2+)}$ dio lugar a la eliminación completa de las bandas a 702 y 1580 nm, acompañada de la aparición de una nueva banda a 593 nm, similar a lo observado para la especie dicatión de BPh , pero con un ligero desplazamiento al rojo (593 nm \rightarrow 575 nm). Con el mismo razonamiento, el segundo estado de oxidación de Ph-Cage

no podía ser ni un dicatión confinado ni un triple dicatión, sino un tetracatión (es decir, Ph-Cage^{4+} o $\text{Ph-Cage}^{2(2+)}$).

La siguiente oxidación de $\text{Ph-Cage}^{2(2+)}$ condujo a una especie con una banda de absorción a 565 nm, similar a BPh^{2+} . De acuerdo con la lógica anterior y apoyados en el hecho de que esta especie apareció a un potencial mayor que $\text{Ph-Cage}^{2(2+)}$, la nueva especie oxidada tenía que ser el hexacatión (es decir, Ph-Cage^{6+} o $\text{Ph-Cage}^{3(2+)}$). La repulsión de Coulomb entre los tres puentes dicatiónicos en la estructura tridimensional provoca el desplazamiento al azul de $\text{Ph-Cage}^{3(2+)}$ en comparación con $\text{Ph-Cage}^{2(2+)}$. Además, BPh^{2+} y $\text{Ph-Cage}^{3(2+)}$ se pueden aislar en forma de monocristales añadiendo dos y seis equivalentes de NO-SbF_6 a disoluciones de BPh y Ph-Cage , respectivamente. Las estructuras de DRX conseguidas de esta forma se analizarán posteriormente en este capítulo.

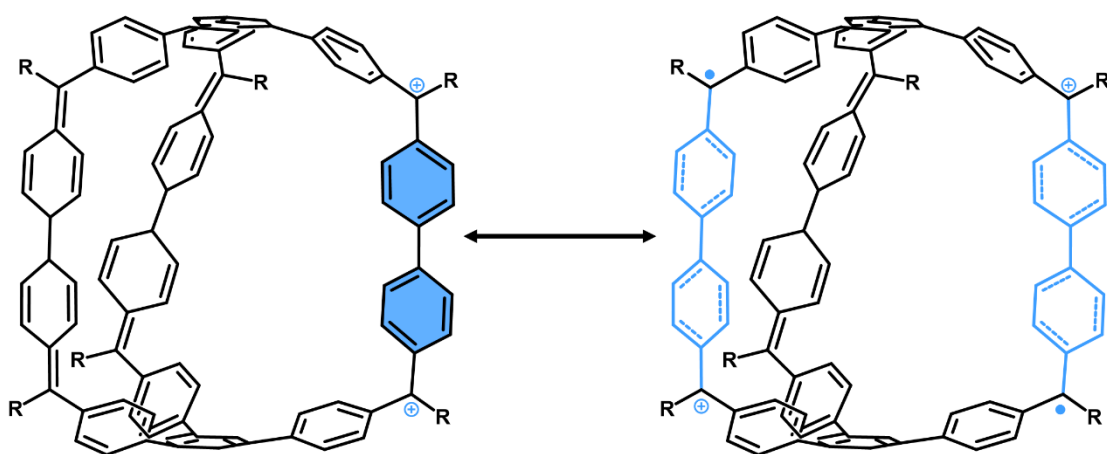


Figura IV.6.27. Formas resonantes para la especie $\text{Ph-Cage}^{2(2+)}$.

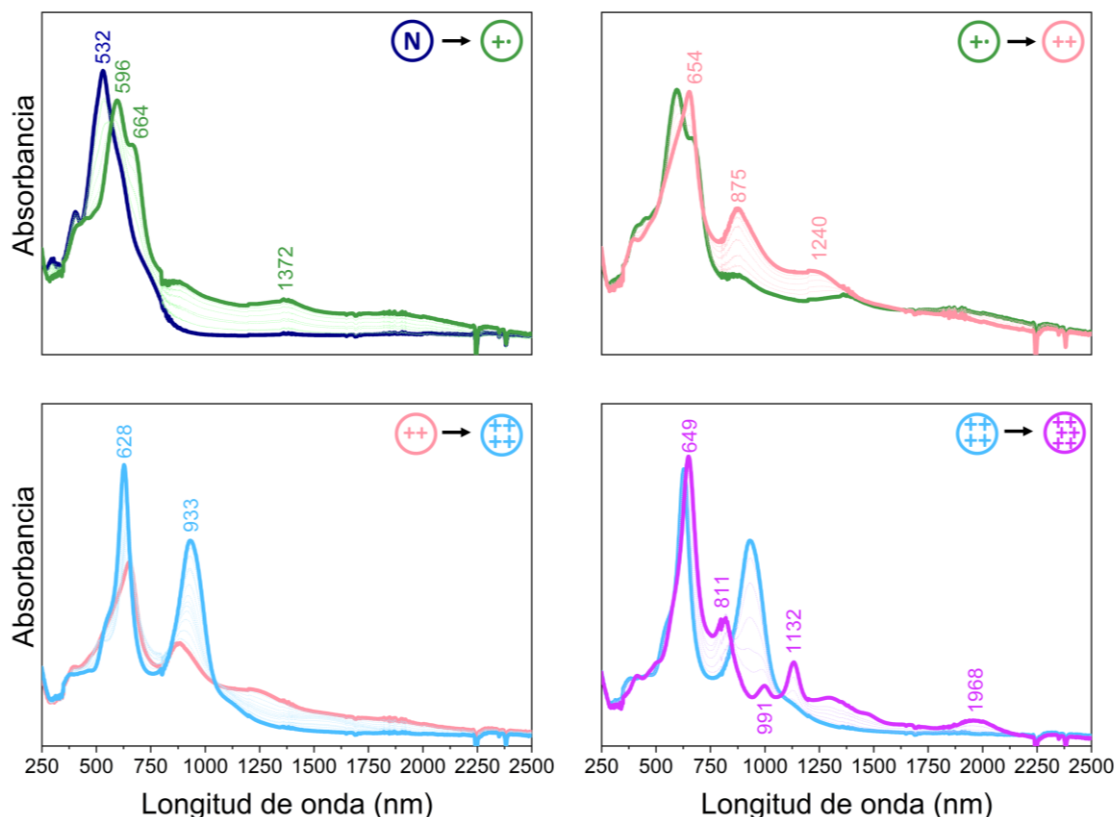


Figura IV.6.28. Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR para los procesos de oxidación electroquímica de **Th-Cage**; registrados en DCM con TBAPF_6 0.1 M como electrolito de fondo. En azul oscuro se representa el espectro de la especie neutra, en verde el catión radical, en rosa el dicatión, en azul el tetracatión y en morado el hexacatión. Cada proceso de oxidación se ha representado en un panel diferente para mayor claridad.

Pasamos a estudiar los espectros de absorción para las especies cargadas de la molécula **Th-Cage**, obtenidos también mediante electroquímica en las mismas condiciones que **BPh** y **Ph-Cage** (DCM a temperatura ambiente y TBAPF_6 0.1 M como electrolito de fondo, Figura IV.6.28).

El primer proceso de oxidación provoca el desplazamiento al rojo de la banda principal (532 nm \rightarrow 596 nm) y la aparición de una nueva componente a 664 nm. La aparición de esta banda desplazada al rojo junto con una banda ancha a 1372 nm señala a esta especie como catión radical.

Tenemos más evidencias para corroborar esta observación. Durante la primera identificación de las especies oxidadas para **Th-Cage**^[2] se encontraron y asignaron tres especies oxidadas (una menos de las encontradas). Esto se debe a que estas especies proceden de una oxidación química (con $\text{NO}\cdot\text{SFBF}_6$) y mediante control de los equivalentes de oxidante utilizados se pudieron identificar las especies oxidadas. Este procedimiento tiene la ventaja de que la identificación de las especies que se obtienen en el espectro de absorción es muy intuitiva; pero, a su vez, presenta la desventaja de

que algunas especies pueden no aparecer en el experimento de oxidación química (Anexo VI.VI). Esto es lo que encontramos nosotros, una especie nueva que queda entre el neutro y el dicatión, por lo que sólo puede tratarse del catión radical.

La siguiente oxidación genera una banda intermedia entre las dos componentes descritas para el catión radical. Esto resultaría en un desplazamiento al rojo de la banda más intensa (596 nm \rightarrow 654 nm). Como describíamos para las especies cargadas de la molécula **Ph-Cage**, un desplazamiento al rojo de las bandas de absorción es resultado de una mejor distribución de la carga.^[1] Con respecto a la especie catión radical la banda más intensa se desplaza al rojo azul (532 nm \rightarrow 654 nm), pero la banda de baja energía se desplaza al azul (1372 nm \rightarrow 1240 nm). Esto nos estaría indicando un confinamiento de la carga con respecto al catión radical. Caracterizamos esta especie como el dicatión (**Th-Cage²⁺**), pues el espectro de esta especie coincide con el espectro publicado por vía química y caracterizado por DRX.^[2]

Una tercera especie oxidada aparece cuando continuamos el experimento de espectroelectroquímica. Para esta nueva especie, la banda más intensa se desplaza al azul con respecto a la especie dicatión (654 nm \rightarrow 628 nm). Esto indicaría un incremento del grado de confinamiento de la carga para esta nueva especie, que

asignamos como el tetracatión (**Th-Cage⁴⁺**).

La última especie obtenida mediante espectroelectroquímica es el hexacatión (**Th-Cage⁶⁺**). Tal y como se ha descrito anteriormente, ninguna especie con mayor estado de oxidación pudo obtenerse después del hexacatión, aunque según la CV^[2] la especie heptacatión (o superior) debería ser posible de obtener. La banda más intensa del hexacatión se encuentra desplazada al rojo con respecto al tetracatión (628 nm \rightarrow 649 nm).

En este punto de la oxidación, y como describiremos en profundidad posteriormente, las cargas se encuentran distribuidas a lo largo de toda la molécula: las tres unidades de ditiofeno tienen dos cargas cada una. Para estados de oxidación inferiores, las cargas no se pueden distribuir de forma equitativa, por lo que se generan “circuitos” entre dos ditiofenos que interactúan entre sí.

Carácter dirradical y caracterización de las especies oxidadas

Hemos encontrado las especies cargadas para nuestras moléculas, pero todavía no hemos caracterizado su multiplicidad (singlete o triplete) y carácter dirradical (capa abierta o cerrada); obviando por supuesto la multiplicidad de las especies catión, que se asumen doblete. Al igual que hicimos para las especies neutras (Figura IV.6.3), vamos a representar las energías ΔE_{OS-CS} y

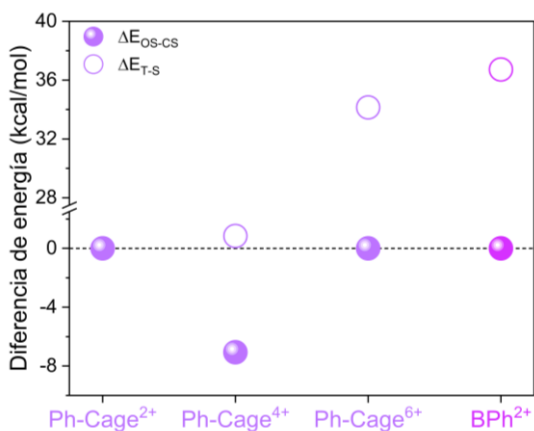


Figura IV.6.29. Diferencias en energía de formación (kcal/mol) entre la configuración singlete capa abierta (OS) y singlete capa cerrada (CS) (círculos), y entre el estado triplete y el estado fundamental (circunferencias) de **BPh** y **Ph-Cage**. Los cálculos para conseguir estas energías se realizaron con nivel (U)B3LYP/6-31G(d).

ΔE_{T-S} teóricas, calculadas con el método (U)B3LYP/6-31G(d).

Para **BPh** y **Ph-Cage**, las energías se representan en la Figura IV.6.29. La especie **Ph-Cage²⁺** presenta carácter de capa cerrada, con una diferencia de energía mínima con la capa abierta (del orden de 10^{-5} kcal/mol, por lo que no es una diferencia significativa).

Para la especie tetracación (**Ph-Cage⁴⁺**), el estado capa abierta está estabilizado con respecto al capa cerrada en 7 kcal/mol. El triplete se encuentra a sólo 0.85 kcal/mol del singlete, por lo que la molécula presenta cierto carácter dirradical triplete a temperatura ambiente (energía térmica a temperatura ambiente: 0.59 kcal/mol).^[17]

En **Ph-Cage⁶⁺** encontramos una situación semejante al dicatión, con una diferencia de 10^{-5} kcal/mol entre la capa

abierta y cerrada (es el mismo caso que para la especie **Ph-Cage²⁺**, no es significativo). El estado triplete está a 34 kcal/mol, inaccesible térmicamente a temperatura ambiente.

Para el dicatión de la molécula **BPh** (**BPh²⁺**) tenemos, nuevamente, un carácter de capa cerrada con una diferencia con la capa abierta del orden de 10^{-5} kcal/mol. El triplete queda a 37 kcal/mol.

El mismo análisis para las especies cargadas de **Th-Cage** se puede encontrar en la Figura IV.6.30. La especie **Th-Cage²⁺** presenta un marcado carácter de capa abierta. Además, el estado triplete se encuentra por debajo en energía del singlete, por lo que el estado fundamental del dicatión de **Th-Cage** es triplete. Esta especie, además, cumple con la regla de Baird para la aromaticidad de especies triplete. Si tomamos el circuito electrónico

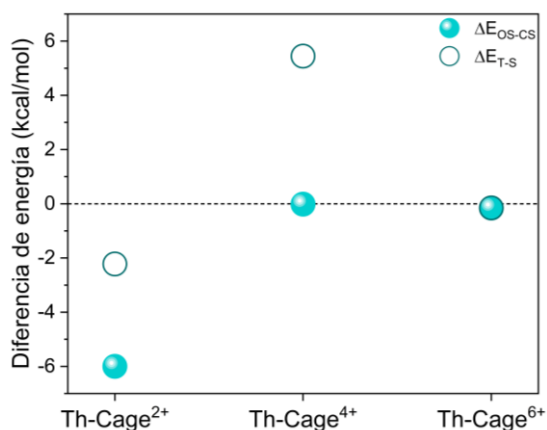


Figura IV.6.30. Diferencias en energía de formación (kcal/mol) entre la configuración singlete capa abierta (OS) y singlete capa cerrada (CS) (círculos), y entre el estado triplete y el estado fundamental (circunferencias) de **Th-Cage**. Los cálculos para conseguir estas energías se realizaron con nivel (U)B3LYP/6-31G(d).

compuesto por las dos unidades de ditiofeno que están cargadas, podemos comprobar que tienen 36 π electrones, cumpliendo así con la regla de $[4n] \pi$ electrones de Baird.^[2,18]

La especie tetracación (**Th-Cage**⁴⁺) es singlete capa abierta, y la diferencia con la capa cerrada es de 0.12 kcal/mol. El triplete no es térmicamente accesible a temperatura ambiente (5.45 kcal/mol), pero está más cerca en energía al singlete que las especies cargadas de **BPh** y **Ph-Cage** (exceptuando a **Ph-Cage**⁴⁺).

El hexacación **Th-Cage**⁶⁺ es una molécula capa abierta con la capa cerrada a 0.16 kcal/mol. El triplete también es térmicamente accesible (0.15 kcal/mol).

Estos datos se pueden comparar con los ya publicados, donde usaron otros métodos DFT y llegaron a conclusiones similares.^[2]

Para la especie hexacación **Th-Cage**⁶⁺, los tres métodos predicen un carácter

capa abierta singlete. Pero, como veremos en la sección de estructura molecular, las pruebas experimentales identifican a esta especie como capa cerrada.

Energía de las transiciones TD-DFT

Hemos realizado un análisis teórico de las energías involucradas en las transiciones principales que podemos encontrar en los espectros experimentales para nuestras especies cargadas. De esta forma, podemos caracterizar la naturaleza de estas transiciones a partir de las fuerzas de oscilador teóricas (se consideran sólo aquellas con valor $f > 0.1$). Los resultados para todas las especies en estudio se recogen en la Tabla IV.6.7.

Para la molécula **BPh**, el análisis de sus especies cargadas mediante esta metodología proporciona unas energías razonablemente similares a las experimentales, por lo que la asignación de las bandas SOMO→LUMO (baja energía) y HOMO→SUMO (alta energía) es directa.

Tabla IV.6.7. Transiciones electrónicas de las especies cargadas de las cajas moleculares.

Especie	BPh		Ph-Cage		Th-Cage		Asignación
	Exp (nm)	TD-DFT (nm)	Exp (nm)	TD-DFT (nm)	Exp (nm)	TD-DFT (nm)	
Neutro	551	747	537	844	532	1024	HOMO→LUMO
Cación	1626	1310			1372	1707	SOMO→LUMO
	686	610			596	1377	HOMO→SUMO
Dicación	577	517					HOMO→LUMO
			1580	1284	1240	1631	HOMO→L+2
			701	862			H-1→L+2
					654	732	H-1→L+3
Tetracación					933	829	H-2→L+2
			593	617	628	694	HOMO→L+2
Hexacación			565	515	1968	2023	H-1→L+2
							HOMO→LUMO

Los cálculos teóricos TD-DFT se hicieron con nivel (U)B3LYP/6-31G(d). Para las especies neutra y hexacación se utilizó el método en capa cerrada y para las especies catión radical, dicación y tetracación se utilizó el mismo método en capa abierta. Todos los datos experimentales están tomados en DCM a temperatura ambiente.

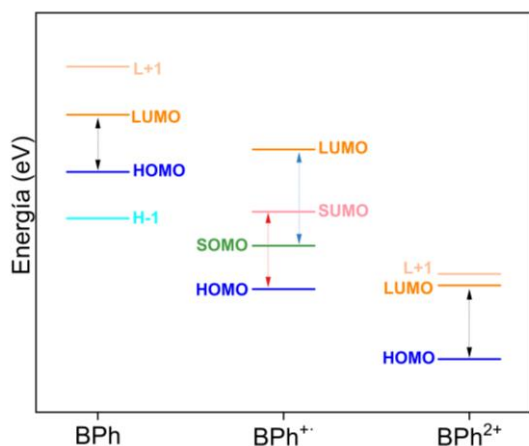


Figura IV.6.31. Transiciones electrónicas principales para las especies cargadas de **BPh**. Con flecha roja se representa la transición HOMO→SOMO, con flecha azul la transición SOMO→LUMO y con flecha negra la transición HOMO→LUMO para la especie neutra y dicación.

Para las moléculas tipo caja, este análisis resulta mucho más complicado. La naturaleza capa abierta-capa cerrada se desdibuja en estas moléculas y el estudio de las transiciones precisa de metodologías de cálculo más avanzadas que puedan considerar esta naturaleza mixta. En su defecto, se puede hacer el estudio TD-DFT considerando por separado las situaciones de capa abierta y capa cerrada. Nuestra hipótesis es que esto da lugar a una interpretación más libre de las transiciones en estudio.

Podemos comprobar que las transiciones descritas son entre estados muy separados, sólo se encuentran las transiciones HOMO→LUMO para las especies hexacación. Las transiciones HOMO→LUMO sí están descritas en nuestro método, pero la fuerza de oscilador involucrada es nula. Esto nos indica que las transiciones HOMO→LUMO

para estas moléculas deben de estar prohibidas. Cuando estudiemos la morfología de los OM frontera, podremos apoyar esta afirmación con más argumentos.

A.II. Energías de los Orbitales Moleculares Frontera

En este apartado vamos a estudiar por separado las energías de los OM frontera de nuestras moléculas cargadas.

La energía de los orbitales moleculares frontera para las especies cargadas de **BPh** se representan en la Figura IV.6.31. A medida que oxidamos, los OM frontera de **BPh** se estabilizan, similar a lo que pudimos encontrar para los periacenos del Capítulo IV.5.

Para la caja molecular **Ph-Cage**, se representan las energías de los OM frontera de las especies cargadas en la Figura IV.6.32. La energía de los OM también disminuye para **Ph-Cage** cuando pasamos a las especies oxidadas. Las especies **Ph-Cage²⁺** y **Ph-Cage⁴⁺** disminuyen drásticamente su gap HOMO→LUMO con respecto a la especie neutra para, una vez alcanzada la especie **Ph-Cage⁶⁺**, volver a aumentarlo drásticamente. Esta observación coincide con lo que pudimos encontrar en el espectro de absorción electrónica de las especies cargadas de **Ph-Cage**, pues las bandas principales de las especies dicación y tetracación se encuentran desplazadas a

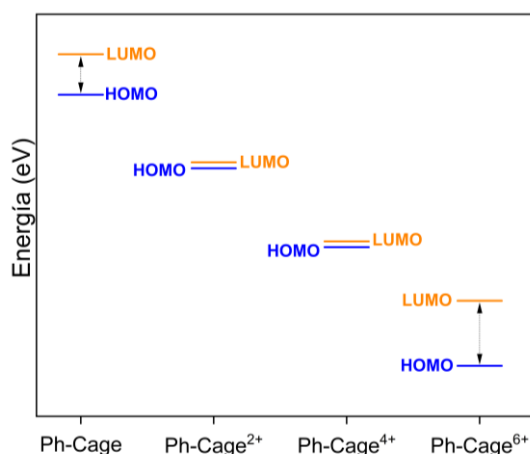


Figura IV.6.32. Transiciones electrónicas principales para las especies cargadas de **Ph-Cage**, con nivel de cálculo (U)B3LYP/6-31G(d). Con flecha negra la transición HOMO→LUMO para las especies neutra y hexacatión.

menor energía con respecto a las bandas de las especies neutra y hexacatión.

Finalmente, la caja molecular de tiofenos **Th-Cage** tiene representadas las energías de los OM frontera de sus especies cargadas en la Figura IV.6.33. La

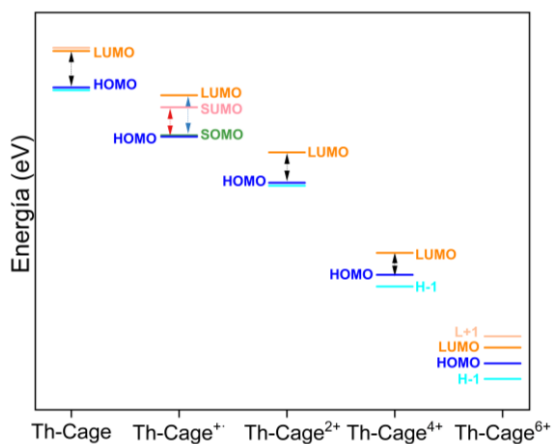


Figura IV.6.33. Transiciones electrónicas principales para las especies cargadas de **Th-Cage**, con nivel de cálculo (U)B3LYP/6-31G(d). Con flecha roja se representa la transición HOMO→SOMO, con flecha azul la transición SOMO→LUMO y con flecha negra la transición HOMO→LUMO para las especies neutra, dicatión y tetracatión.

estabilización de los OM frontera a medida que oxidamos también se encuentra para las especies cargadas de **Th-Cage**. Para la especie catión, SOMO y HOMO se encuentran degenerados según nuestro método de cálculo, el estudio comparativo con las bandas de absorción electrónica del catión y el dicatión es complicado debido a la anchura de estas bandas. Para **Th-Cage⁴⁺** estaríamos viendo una disminución del gap con respecto a **Th-Cage²⁺**, que se traduce en el espectro de absorción electrónica como 875 nm→933 nm. La especie **Th-Cage⁶⁺** presentaría el menor gap HOMO→LUMO según este esquema, lo que coincide con los espectros de absorción electrónica.

Hemos recogido los gap HOMO→LUMO para las especies cargadas de nuestras moléculas en la Tabla IV.6.8, con el propósito de analizar cuantitativamente los niveles que representábamos anteriormente. Para **BPh** el gap aumenta al pasar a dicatión, mientras que en **Ph-Cage** este gap disminuye para las especies dicatión/tetracatión y aumenta para el hexacatión. La similitud entre estos resultados se debe a la estructura electrónica de **BPh²⁺** y **Ph-Cage⁶⁺**, que son análogas tal y como hemos estudiado. Para la molécula **Th-Cage** podemos observar una disminución consistente del gap a medida que aumenta la carga.

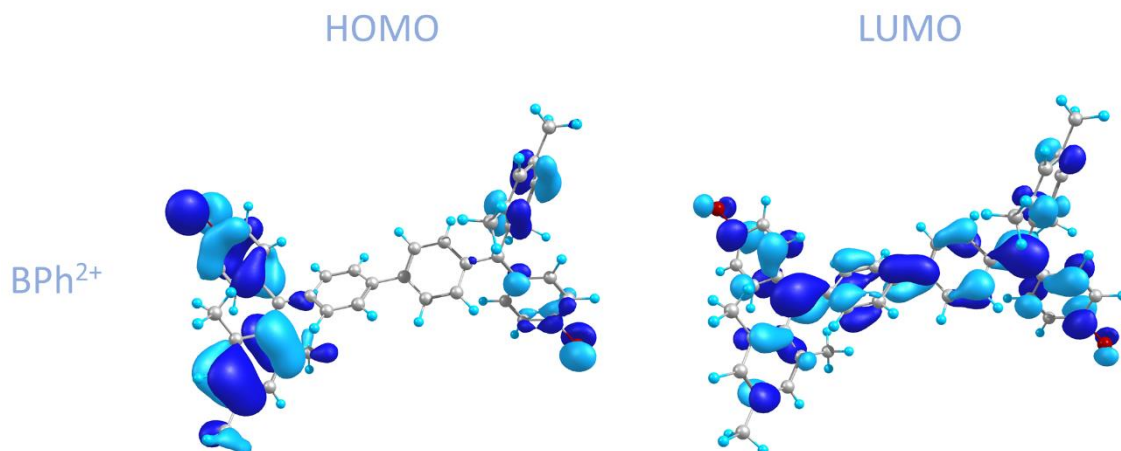


Figura IV.6.34. Orbitales moleculares frontera para el dicatión de **BPh**.

A.III. Topología de los Orbitales Moleculares Frontera

Hemos recopilado los OM frontera para las especies cargadas de las tres moléculas en las Figuras IV.6.34 (**BPh**); IV.6.35 y IV.6.36 (**Ph-Cage**); IV.6.37 y IV.6.38 (**Th-Cage**), con nivel de cálculo (U)B3LYP/6-31G(d).

La especie cargada de la molécula **Ph-Cage** (Figuras IV.6.35 y IV.6.36) presentan sus OM frontera deslocalizados por toda la molécula, señal de una distribución eficiente de los electrones con el aumento de la carga. Esto no pasaría con la molécula hexacatión, donde los OM se encuentran localizados en una de las unidades de

bifenilo. Esto es consecuencia de una descripción incompleta para la molécula cuando la consideramos capa cerrada.

Para la molécula **Th-Cage** (Figuras IV.6.37 y IV.6.38) tenemos distintas distribuciones de orbitales dependiendo de la carga que aloja la molécula. En la especie **Th-Cage²⁺** (Figura IV.6.37) podemos comprobar que los OM se localizan a lo largo de dos de los tres circuitos de tiofeno disponibles (los orbitales alfa tienen una combinación y los beta otra, con un ditiofeno común en ambos casos). Una situación similar podemos encontrar en **Th-Cage⁴⁺**.

Tabla IV.6.8. Gap de energía HOMO→LUMO de las especies cargadas de **BPh** y las cajas moleculares.

Especie	BPh	Ph-Cage	Th-Cage
Neutro	2.01	1.61	1.48
Dicatión	2.58	0.24	1.22
Tetracatión		0.23	0.88
Hexacatión		2.59	0.64

Todas las energías están en unidades de eV.

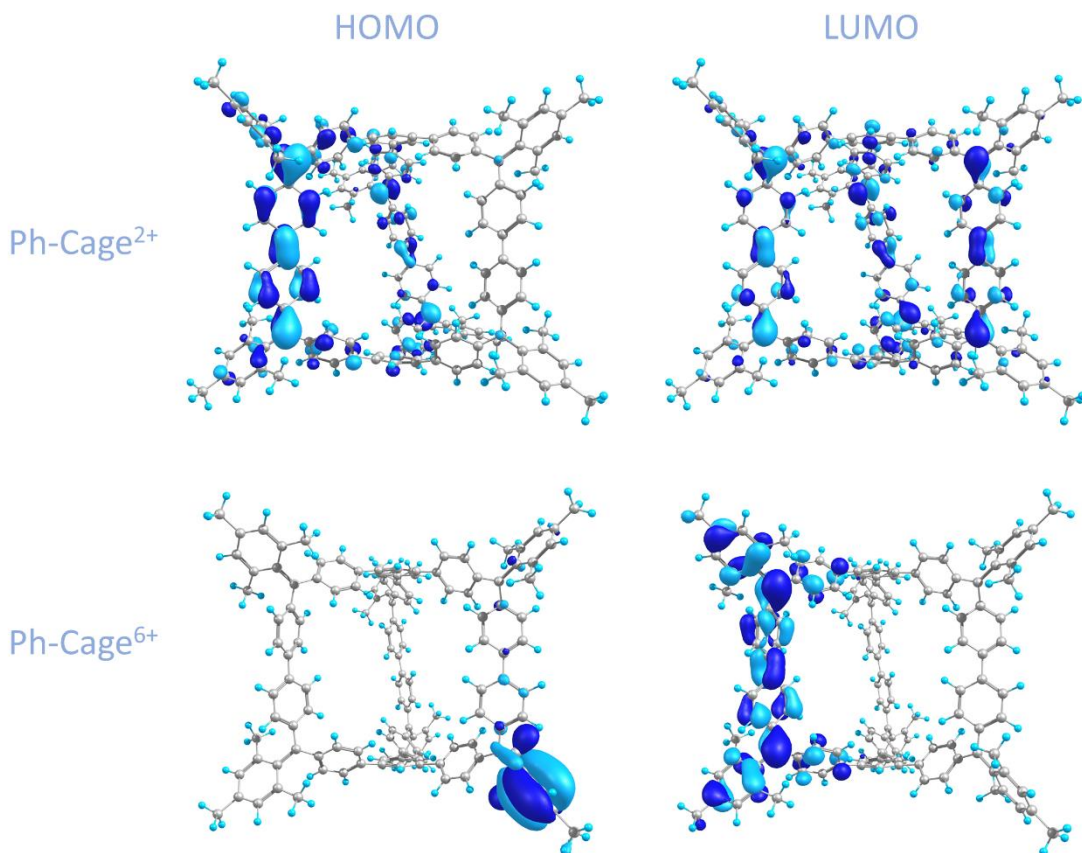


Figura IV.6.35. Orbitales moleculares frontera para el dicatión y el hexacatión de **Ph-Cage**.

Sin embargo, el caso interesante lo encontramos en **Th-Cage**⁶⁺. Para esta especie, los OM frontera se localizan en los dos puntos de unión de los tres circuitos de ditiofeno. Esto nos estaría indicando que la carga se localiza preferentemente en los tres ditiofenos mientras que la densidad electrónica se estaría agrupando en los extremos del sistema macrocíclico, los más separados posible entre sí.

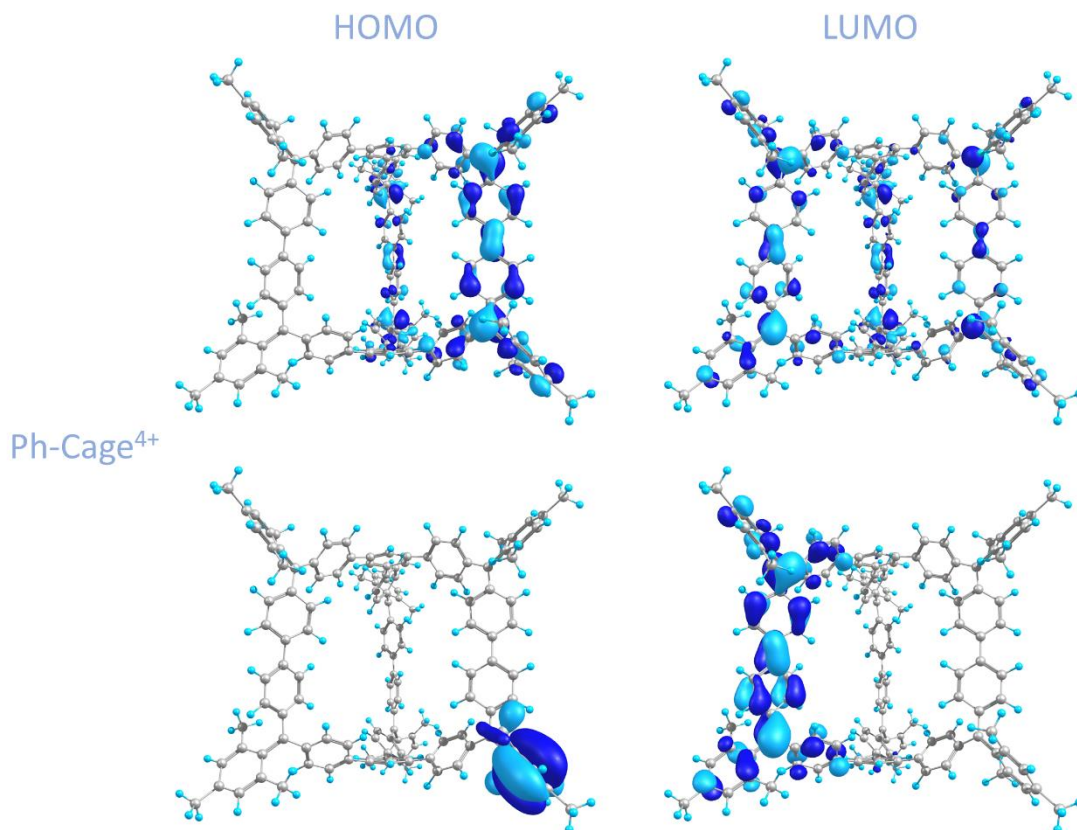


Figura IV.6.36. Orbitales moleculares frontera para el tetracación de Ph-Cage. Arriba los OM alfa y abajo los OM beta.

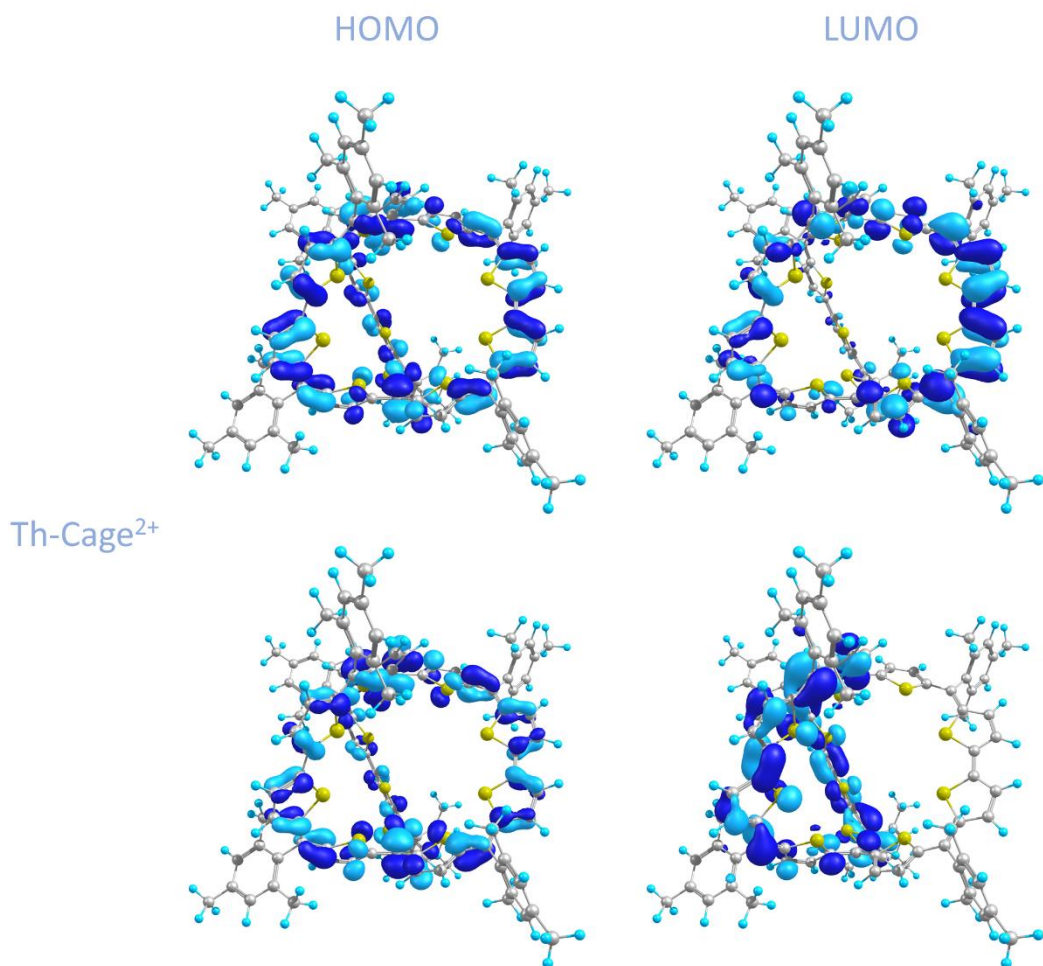


Figura IV.6.37. Orbitales moleculares frontera para el dicatión de **Th-Cage**. Arriba los OM alfa y abajo los OM beta.

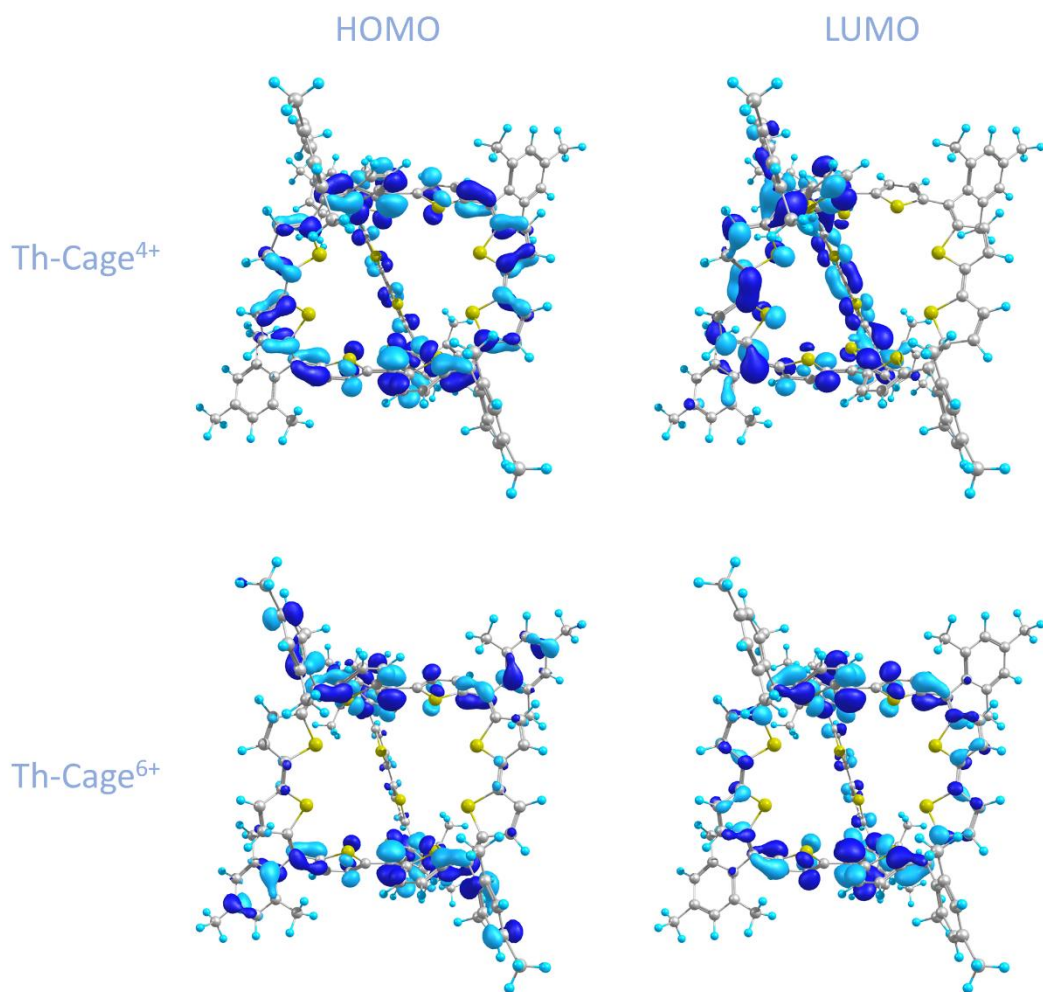


Figura IV.6.38. Orbitales moleculares frontera para el tetracación y el hexacación de Th-Cage.

B. Estructura molecular

B.I. Espectroscopía vibracional Raman

Para las especies cargadas de **BPh** y **Ph-Cage** se pudo hacer un seguimiento de la oxidación (haciendo uso de FeCl_3 como agente oxidante) mediante espectroscopía de absorción electrónica. Una vez obtenidas las especies, se les realizó un experimento de espectroscopía Raman para caracterizar sus bandas principales.

En la Figura IV.6.39 se recogen los espectros Raman de las especies oxidadas de **BPh**. Cuando oxidamos $\text{BPh} \rightarrow \text{BPh}^+$, aparecen dos nuevas bandas que asignamos a vibraciones de tensión C-C

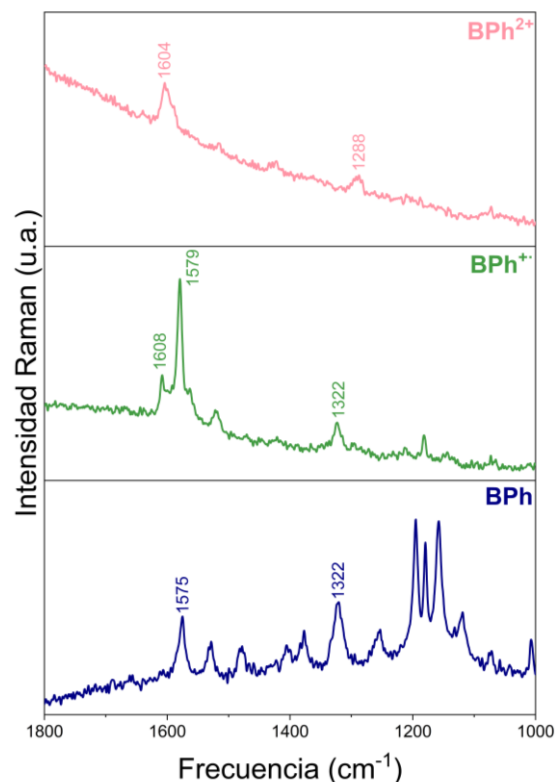


Figura IV.6.39. Espectros Raman con la línea 532 nm de las especies cargadas de **BPh** a temperatura ambiente y en DCM.

aromáticas (1608 y 1579 cm^{-1}). La banda de la especie **BPh** a 1322 cm^{-1} , que aparece a la misma frecuencia en **BPh**⁺, se desplaza al rojo (1288 cm^{-1}) para **BPh**²⁺. Estas bandas las asignamos a vibraciones de tensión C-C y su desplazamiento se debe a la quinoidización de la especie neutra y catión frente al dicatión.

Para la molécula **Ph-Cage** recogemos los espectros de sus especies oxidadas en la Figura IV.6.40. Cuando oxidamos hasta la especie **Ph-Cage**²⁺, emerge una nueva banda a 1605 cm^{-1} , con una componente a 1595 cm^{-1} . Esta banda permanece a medida que oxidamos la molécula y se debe a la aromatización de las unidades de bifenilo que componen la estructura tridimensional de **Ph-Cage**.

Si comparamos los espectros Raman de las especies oxidadas de **BPh** y **Ph-Cage**, comprobaremos un desplazamiento al azul de su banda principal a medida que oxidamos. Sin embargo, la molécula **BPh** experimenta un desplazamiento de 29 cm^{-1} (desde 1575 hasta 1604 cm^{-1}) y la molécula **Ph-Cage** experimenta un desplazamiento de 7 cm^{-1} (desde 1597 hasta 1604 cm^{-1}). Si admitimos que a medida que oxidamos estamos aromatizando nuestros sistemas, la energía involucrada en el proceso es diferente en **BPh** y **Ph-Cage**. Como **Ph-Cage** se encuentra más restringida conformacionalmente, la energía necesaria para la conversión aromático \rightarrow quinoides se incrementa con respecto a la molécula **BPh**.^[11,19]

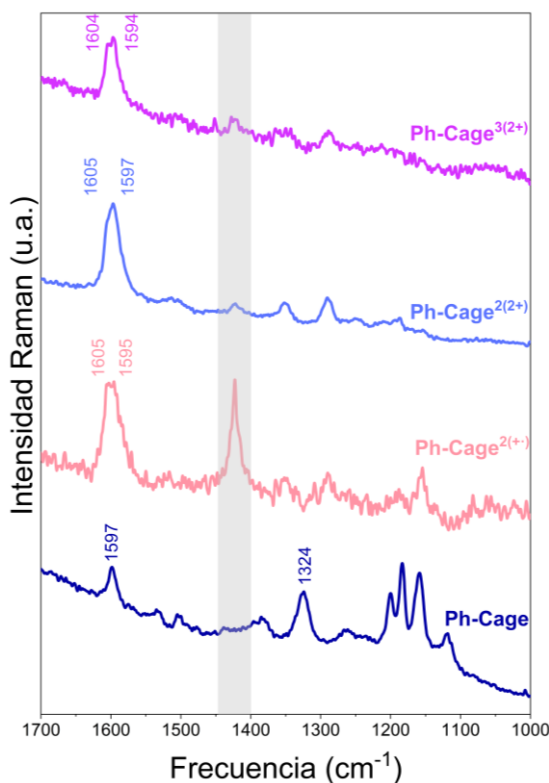


Figura IV.6.40. Espectros Raman con la línea 532 nm de las especies cargadas de **Ph-Cage** a temperatura ambiente y en DCM. En gris se marca la zona de los enlaces característicos de DCM.

La similitud entre los espectros de **BPh²⁺** y **Ph-Cage⁶⁺** (ambos presentan bandas a 1604 y 1288 cm^{-1}) refuerzan más la teoría de que la especie **Ph-Cage⁶⁺** está compuesta por tres unidades de **BPh**, cada una doblemente oxidada. A partir de la posición de estas bandas de **Ph-Cage⁶⁺** podemos suponer que esta especie ha experimentado una aromatización de sus anillos de bifenilo con el aumento de la carga.

B.II. Análisis del BLA

Al igual que hicimos en la sección para las especies neutras, vamos a estudiar el BLA de nuestras moléculas cargadas tomando como referencia las unidades de bifenilo (**Ph-Cage**) y ditiofeno (**Th-Cage**). En las figuras siguientes, y para mejor seguimiento del discurso, hemos tomado las mismas referencias que usamos para las moléculas neutras, es decir, las unidades A, B y C son las mismas que en aquellas figuras.

Para empezar, estudiamos el BLA de todas las especies conocidas para **BPh**, siguiendo los resultados de la Figura IV.6.42. Para la especie neutra se tiene experimentalmente el valor de BLA más pequeño, y para el dicatión el valor más grande. Para el catión, del que sólo tenemos una aproximación teórica de la estructura, el valor de BLA es intermedio

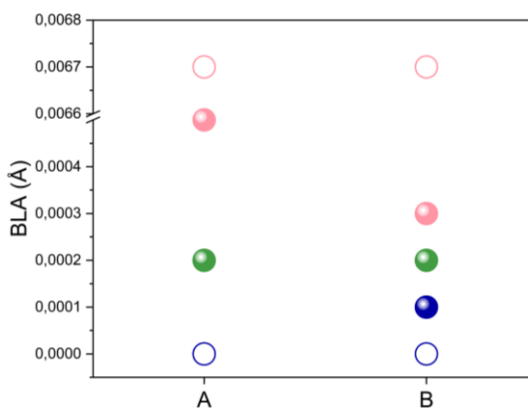


Figura IV.6.42. BLA para las unidades de bencenos de las especies oxidadas de **BPh**. Las circunferencias representan los datos experimentales de DRX (datos disponibles solo para **BPh** y **BPh²⁺**)^[1] y los círculos representan los datos teóricos DFT según el método (U)B3LYP/6-31G(d). En azul oscuro la especie **BPh**, en verde la especie **BPh⁺** y en rosa la especie **BPh²⁺**.

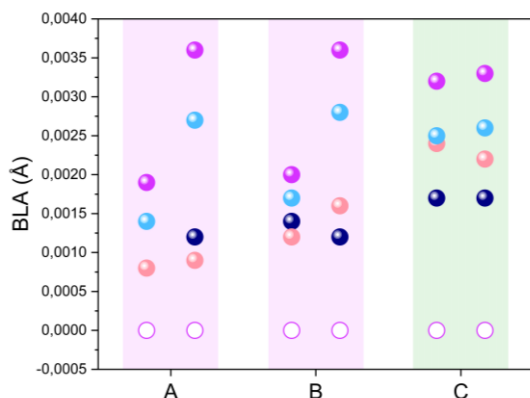


Figura IV.6.43. BLA para las unidades de bifenilo (A, B y C) de las especies oxidadas de **Ph-Cage**. Las circunferencias representan los datos experimentales de DRX (datos disponibles solo para **Ph-Cage⁶⁺**)^[1] y los círculos representan los datos teóricos DFT según el método (U)B3LYP/6-31G(d). En azul oscuro la especie **Ph-Cage**, en rosa la especie **Ph-Cage²⁺**, en azul claro la especie **Ph-Cage⁴⁺** y en morado la especie **Ph-Cage⁶⁺**.

entre neutro y dicación. Tendríamos entonces que para esta molécula, a medida que oxidamos, el BLA aumenta y la conjugación disminuye, lo que concuerda con los resultados de Raman.

Los datos de DRX entre las dos unidades de benceno que componen la molécula **BPh** son iguales, por lo que ambos bencenos son indistinguibles, independientemente del estado de oxidación.

Al estudiar el BLA de las especies oxidadas de **Ph-Cage** (Figura IV.6.43), encontramos que, a medida que oxidamos, el BLA aumenta. Sin embargo, cuando comparamos los resultados teóricos con los experimentales de DRX para la especie **Ph-Cage⁶⁺**, el BLA para el experimento proporciona un valor nulo de BLA. Estos resultados nos indican que la molécula se quinoidiza con la carga salvo para la especie hexacación, donde experimenta una aroamitización

Para las especies oxidadas de **Ph-Cage** tendríamos nuevamente dos bifenilos con un comportamiento similar en sus valores de BLA (franja rosa en la Figura IV.6.43),

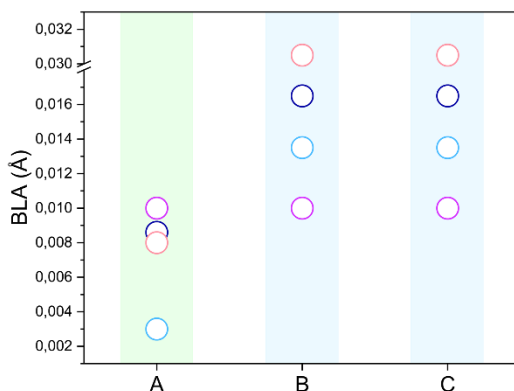
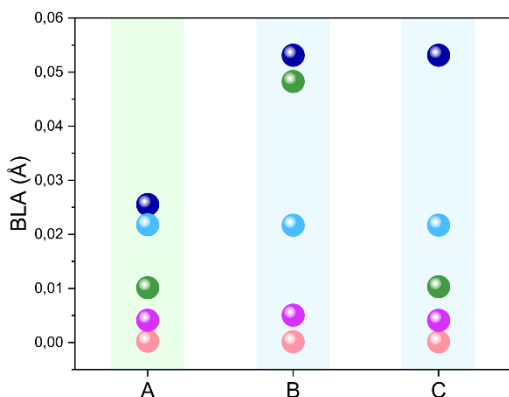


Figura IV.6.44. BLA para las unidades de ditiofeno (A, B y C) de las especies oxidadas de **Th-Cage**. En el cuadro de la izquierda, con círculos, se representan los datos teóricos DFT según el método (U)B3LYP/6-31G(d). En el cuadro de la derecha se representan los datos experimentales de DRX (salvo para la especie **Th-Cage⁺**). En azul oscuro la especie **Th-Cage**, en verde la especie **Th-Cage⁺**, en rosa la especie **Th-Cage²⁺**, en azul claro la especie **Th-Cage⁴⁺** y en morado la especie **Th-Cage⁶⁺**.

mientras que el otro bifenilo proporciona valores diferentes (franja verde en la Figura IV.6.43). El DRX de **Ph-Cage**⁶⁺ no detecta diferencias entre los tres bifenilos, tampoco entre los bencenos que componen estas unidades de bifenilo, de forma análoga a lo que podíamos observar para **BPh** y **BPh**²⁺. Este resultado experimental apoya la hipótesis de que la especie **Ph-Cage**⁶⁺ ha ganado aromaticidad.

El mismo estudio para las especies oxidadas de **Th-Cage** arroja los resultados recogidos en la Figura IV.6.44, esta vez en dos cuadros para distinguir los resultados teóricos DFT (izquierda) de los experimentales DRX (derecha). Los valores más altos de BLA corresponden a la especie **Th-Cage**, y a medida que oxidamos este valor disminuye. Esta tendencia se sigue razonablemente para los dos conjuntos de resultados, si bien el DRX proporciona mayor BLA para la especie **Th-Cage**²⁺ mientras que nuestro método teórico DFT arroja para la misma especie el valor cero.

Para las especies oxidadas de **Th-Cage** también podemos distinguir entre dos ditiofenos con una evolución similar en su BLA (franja azul en la Figura IV.6.44) y otro ditiofeno con un comportamiento diferente (franja verde en la Figura IV.6.44), al menos en el conjunto de datos experimental. Sin embargo, cuando alcanzamos la especie **Th-Cage**⁶⁺, el BLA se homogeniza a un valor intermedio entre los más altos y bajos proporcionados por

el DRX. Esto es una prueba de la aromaticidad tridimensional que presentaría esta molécula para su especie hexacación.

Para la especie **Ph-Cage**⁶⁺ también estaríamos observando este resultado homogéneo en las tres unidades de bifenilo, pero al converger estos a cero es difícil seguir una tendencia que nos permita afirmar que nuestro sistema **Ph-Cage** evoluciona a uno con aromaticidad tridimensional.

Análisis de los valores del índice HOMA

Tal y como hicimos para las especies neutras, podemos medir los valores de HOMA para las distintas especies oxidadas de nuestras moléculas. De esta forma, podremos hacer un seguimiento alternativo del grado de conjugación de los distintos anillos que componen nuestros sistemas.

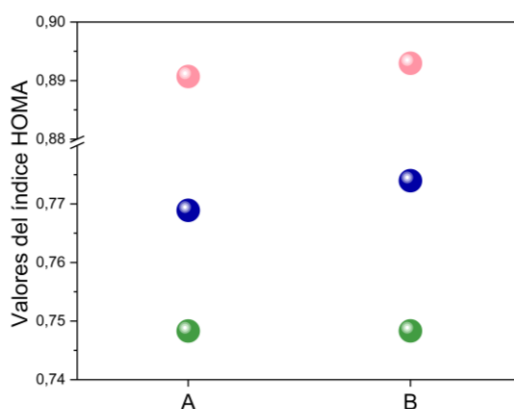


Figura IV.6.45. Valores de índice HOMA para los anillos de benceno de las especies oxidadas de **BPh**, obtenidos mediante el método UB3LYP/6-31G(d). En azul oscuro la especie **BPh**, en verde la especie **BPh**⁺ y en rosa la especie **BPh**²⁺.

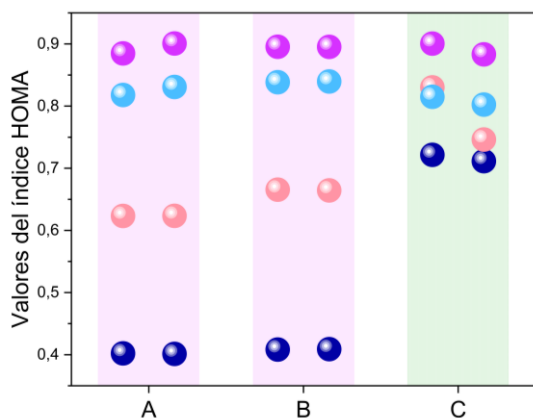


Figura IV.6.46. Valores de índice HOMA para las unidades de bifenilo (A, B y C) de las especies oxidadas de **Ph-Cage**, obtenidos mediante el método (U)B3LYP/6-31G(d). En azul oscuro la especie **Ph-Cage**, en rosa la especie **Ph-Cage²⁺**, en azul claro la especie **Ph-Cage⁴⁺** y en morado la especie **Ph-Cage⁶⁺**.

Para las especies oxidadas de **BPh**, los valores del índice HOMA (obtenidos mediante las distancias de enlace calculadas) se recogen en la Figura IV.6.45. Cuando oxidamos hasta la especie **BPh⁺**, el valor del índice HOMA baja ligeramente (0.77 → 0.75) para luego subir al alcanzar la especie **BPh²⁺** (0.75 → 0.89).

A continuación, estudiaremos los valores del índice HOMA para la caja molecular **Ph-Cage**. Los valores del índice HOMA para las tres unidades de bifenilo que componen la estructura de **Ph-Cage** (A, B y C) se recogen en la Figura IV.6.46. Para la unidad de bifenilo A, el índice HOMA varía en oxidación como 0.40 → 0.62 → 0.83 → 0.90 desde **Ph-Cage** hasta **Ph-Cage⁶⁺**. Es decir, a medida que aumenta el estado de oxidación, aumenta la aromaticidad del sistema según el índice HOMA, y esta evolución es común en las tres unidades de bifenilo que componen

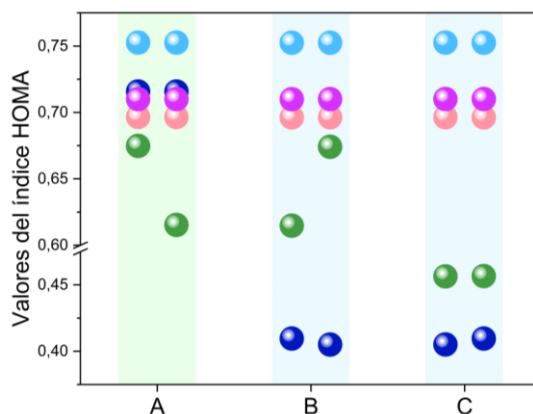


Figura IV.6.47. Valores de índice HOMA para las unidades de ditiofeno (A, B y C) de las especies oxidadas de **Th-Cage**, obtenidos mediante el método (U)B3LYP/6-31G(d). En azul oscuro la especie **Th-Cage**, en verde la especie **Th-Cage⁺**, en rosa la especie **Th-Cage²⁺**, en azul claro la especie **Th-Cage⁴⁺** y en morado la especie **Th-Cage⁶⁺**.

Ph-Cage. Esta es la misma observación que podíamos hacer a partir del Raman y el BLA.

Finalmente, vamos a realizar el análisis de los valores del índice HOMA para las unidades de ditiofeno (A, B y C) de las especies cargadas de **Th-Cage**, los resultados se recogen en la Figura IV.6.47. La evolución del índice HOMA para las especies cargadas de **Th-Cage** no es tan regular como para **Ph-Cage**. Para **Th-Cage** tenemos una unidad de ditiofeno (A) que experimenta primero una disminución del índice HOMA para seguidamente volver a subir hasta igualarse **Th-Cage** con **Th-Cage⁶⁺**. Para las otras dos unidades de ditiofeno, la evolución del índice HOMA sí es más clara, pues desde **Th-Cage** hasta **Th-Cage⁶⁺** la tendencia es un aumento de este índice HOMA.

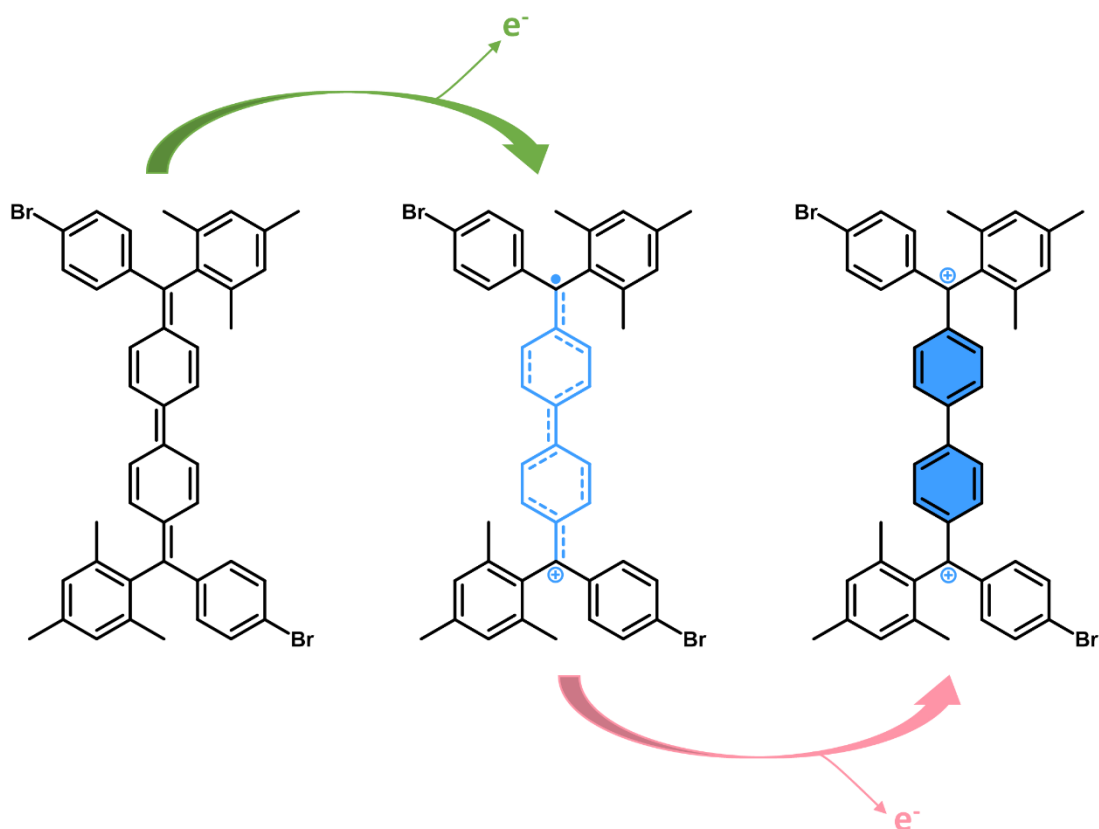


Figura IV.6.48. Estructuras químicas para las especies cargadas de BPh.

Los resultados obtenidos, junto con las estructuras de las especies oxidadas publicadas,^[2] nos permiten dibujar las estructuras químicas de estas especies, que se recogen en las Figuras IV.6.48 (BPh), IV.6.49 (Ph-Cage) y IV.6.50 (Th-Cage).

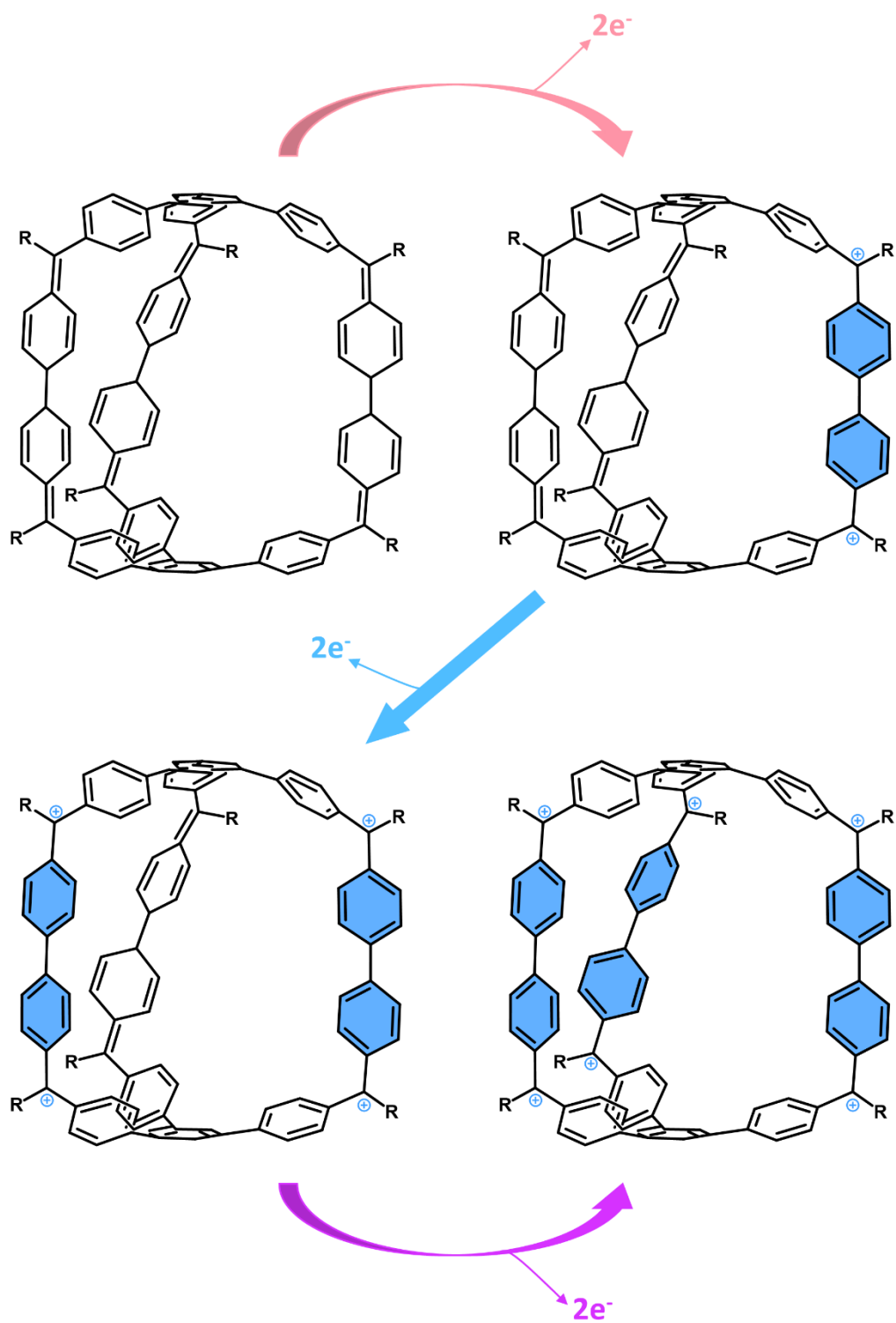


Figura IV.6.49. Estructuras químicas para las especies cargadas de Ph-Cage.

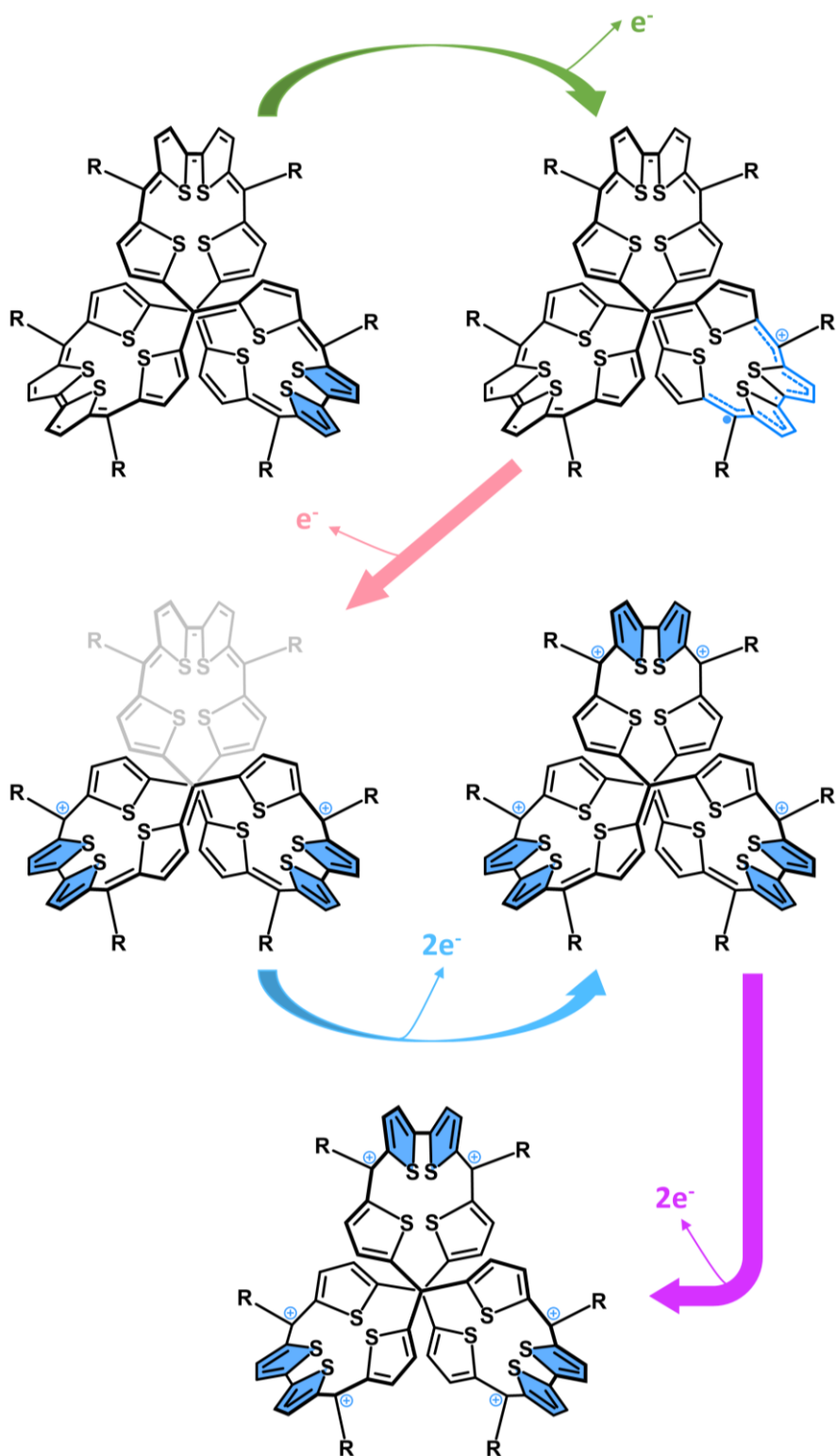


Figura IV.6.50. Estructuras químicas para las especies cargadas de Th-Cage. Para Th-Cage^{2+} se ha sombreado el ditiofeno que no presenta cargas en la especie dicación para mayor claridad.

6.3. SUMARIO Y CONCLUSIONES

Hemos estudiado, mediante técnicas de espectroscopía y cálculos teóricos, dos cajas moleculares de diferente naturaleza.

La espectroscopía de absorción electrónica reveló un desplazamiento al azul de **Ph-Cage** frente a su precursor **BPh**. Asociamos este desplazamiento con una pérdida de libertad conformacional cuando **BPh** se encuentra embebida en un entramado tridimensional. La molécula **Th-Cage** presenta una cola de absorción en el NIR como consecuencia de su carácter dirradical.

El gap de energía triplete-singlete pudo determinarse tanto por ajuste de los datos de VT-ESR (**BPh** y **Ph-Cage**) como mediante cálculos teóricos DFT con nivel (U)B3LYP/6-31G(d). Ambas aproximaciones coinciden en que **BPh** tiene mayor carácter dirradical que **Ph-Cage**. Para **Th-Cage**, los cálculos teóricos predicen un carácter de capa abierta, como podíamos intuir en los espectros de absorción electrónica.

Los espectros de absorción electrónica con temperatura variable permitieron estudiar los desplazamiento vibrónicos y los modos normales para nuestras moléculas. Para **BPh** pierde amplitud un modo normal de deformación de C-H aromático (1474 cm^{-1}) de los anillos centrales, mientras que para **Ph-Cage** pierde amplitud un modo de menor energía (727 cm^{-1}) que asociamos con deformaciones de los anillos de benceno. Esta diferencia de comportamiento se

debería, también, a la restricción de libertad conformacional. Para **Th-Cage** encontramos un desplazamiento vibrónico (1298 cm^{-1}) que podemos asociar con un modo normal de las unidades de ditiofeno, similar a la deformación de C-H aromático, por lo que **Th-Cage** tendría mayor libertad conformacional que **Ph-Cage**.

Las cajas moleculares presentan una degeneración orbital como consecuencia de la interacción entre las distintas subunidades que las componen. Esta interacción en **Ph-Cage** debe de ser a distancia, debido a la interrupción de la conjugación por el benceno meta-sustituido. Para **Th-Cage**, la unión entre subunidades no interrumpe la conjugación. Esto se ve reflejado en las topologías de los orbitales moleculares, donde la función de onda se localiza en las subunidades de bifenilo (**Ph-Cage**) o se distribuye por las subunidades de ditiofeno (**Th-Cage**).

El espectro Raman revela un desplazamiento de 22 cm^{-1} al azul de la banda principal de **Ph-Cage** con respecto a su equivalente en **BPh**. Esto se debe a la restricción conformacional en **Ph-Cage**.

La CV predice dos oxidaciones reversibles tanto para **BPh** como para **Ph-Cage**, dos reducciones reversibles para **BPh** y una reducción reversible para **Ph-Cage**. Para **Th-Cage** predice siete oxidaciones y tres reducciones reversibles.

La comparación entre los espectros de absorción electrónica de las especies

oxidadas de **BPh** y **Ph-Cage** permitieron comprender la distribución de la carga en la caja molecular de bifenilos. La primera especie oxidada de **Ph-Cage** es el dicatión dirradical, pues su espectro se asemeja al del catión radical de **BPh** pero sin desplazamientos uniformes hacia al azul o el rojo de las bandas de absorción (lo que reflejaría la formación de un catión radical). Las siguientes especies oxidadas de **Ph-Cage** son el tetracatión (dos unidades de bifenilo con dos cargas cada una) y el hexacatión (las tres unidades con dos cargas cada una).

Para **Th-Cage** se pudo caracterizar la especie catión radical, que no había sido reportada anteriormente debido a las limitaciones químico-físicas de la oxidación química frente a la espectroelectroquímica. Se encontraron otros tres procesos en oxidación, obteniendo en cuatro especies oxidadas en total (catión, dicatión, tetracatión y hexacatión).

El estudio teórico DFT de la multiplicidad (singlete o triplete) de las especies oxidadas reveló para **Ph-Cage**²⁺ un carácter de capa cerrada, para **Ph-Cage**⁴⁺ tendríamos un estado fundamental capa abierta con el triplete accesible térmicamente a temperatura ambiente. Para **Ph-Cage**⁶⁺ tenemos una especie capa cerrada.

En el caso de **Th-Cage**, la especie **Th-Cage**²⁺ tiene un estado fundamental triplete, mientras que **Th-Cage**⁴⁺ y **Th-Cage**⁶⁺ son singlete capa abierta. Estos

resultados teóricos coinciden con los ya publicados, salvo para **Th-Cage**⁶⁺, que predijeron como capa cerrada.

Los orbitales moleculares de las especies cargadas dan cuenta de una mejor deslocalización electrónica para **Ph-Cage**. En el caso de **Th-Cage** conseguimos un esquema de distribución electrónica en función de la carga a través de varios circuitos de ditiofeno que pueden interactuar entre sí.

Los espectros Raman de las especies oxidadas de **BPh** y **Ph-Cage** revelaron un desplazamiento al azul de la banda principal aromática de la molécula tipo caja con respecto a **BPh**. Esto se debe, también, al mayor confinamiento de **BPh** en la estructura tridimensional. Los espectros Raman de **BPh**²⁺ y **Ph-Cage**⁶⁺ presentan similitudes que se pueden explicar por el hecho de que, formalmente, **Ph-Cage**⁶⁺ contenga tres **BPh**²⁺ en una misma molécula.

Para **Th-Cage**, los valores de BLA experimentales demuestran que la molécula en su especie hexacatión presenta aromaticidad tridimensional, al converger los valores de BLA de las tres unidades de ditiofeno.

En análisis del índice HOMA para las especies cargadas revelaron una tendencia similar al BLA y el Raman: una aromatización progresiva de **Ph-Cage** y **Th-Cage** con el aumento de la carga.

REFERENCIAS

- [1] Ni, Y.; Gordillo-Gómez, F.; Peña Alvarez, M.; Nan, Z.; Li, Z.; Wu, S.; Han, Y.; Casado, J.; Wu, J. A Chichibabin's Hydrocarbon-Based Molecular Cage: The Impact of Structural Rigidity on Dynamics, Stability, and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (29), 12730–12742.
- [2] Ni, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Kim, T.; Herng, T. S.; Han, Y.; Tao, T.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. 3D Global Aromaticity in a Fully Conjugated Diradicaloid Cage at Different Oxidation States. *Nat. Chem.* **2020**, *12* (3), 242–248.
- [3] Tschitschibabin, A. E. Certain Phenolated Derivatives of P-p-Ditolyl. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1907**, *40*, 1810–1819.
- [4] Chang, R. ESR Study of Organic Electron Transfer Reactions. *J. Chem. Educ.* **1970**, *47* (8), 563–568.
- [5] Richardson, D. E. Experimental Approaches to Measurement of Intramolecular Electron Transfer Rates. *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *3* (6), 367–384.
- [6] Lancaster, K.; Odom, S. A.; Jones, S. C.; Thayumanavan, S.; Marder, S. R.; Brédas, J. L.; Coropceanu, V.; Barlow, S. Intramolecular Electron-Transfer Rates in Mixed-Valence Triarylamines: Measurement by Variable-Temperature ESR Spectroscopy and Comparison with Optical Data. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (5), 1717–1723.
- [7] Bleaney, B.; Bowers, K. D. Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate. *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* **1952**, *214* (1119), 451–465.
- [8] Crawford, B. L.; Miller, F. A. The Planar Vibrations of Benzene. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17* (3), 249–256.
- [9] Rico, M.; Orza, J. M.; Morcillo, J. Fundamental Vibrations of Thiophene and Its Deuterated Derivatives. *Spectrochim. Acta* **1965**, *21* (4), 689–719.
- [10] Bright Wilson, E. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. *Phys. Rev.* **1934**, *45* (10), 706–714.
- [11] Burrezo, P. M.; Zafra, J. L.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J. Quinoidal/Aromatic Transformations in π -Conjugated Oligomers: Vibrational Raman Studies on the Limits of Rupture for π -Bonds. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (9), 2250–2259.
- [12] Salem, L.; A, P. R. S. L. The Alternation of Bond Lengths in Long Conjugated Chain Molecules. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1959**, *251* (1265), 172–185.
- [13] J, K.; M, K. T. Definition of Aromaticity Basing on Harmonic Oscillator Model. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36* (13), 3839–3842.
- [14] Jeffrey, G. A.; Ruble, J. R.; McMullan, R. K.; Pople, J. A. The Crystal Structure of Deuterated Benzene. *Proc. R. Soc. London.*



A. Math. Phys. Sci. **1987**, 414 (1846), 47–57.

[15] Politzer, P.; Abu-Awwad, F. A Comparative Analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham Orbital Energies. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99 (2), 83–87.

[16] Valdivia, A. C.; Dai, Y.; Rambaldi, F.; Barker, J. E.; Dressler, J. J.; Zhou, Z.; Zhu, Y.; Wei, Z.; Petrukhina, M. A.; Haley, M. M.; Negri, F.; Casado, J. Orbital Nature of Carboionic Monoradicals Made from Diradicals. *Chem. - A Eur. J.* **2023**, 29 (27).

[17] Atkins, P.; Paula, J. de; James Keeler. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2018.

[18] Wu, S.; Ni, Y.; Han, Y.; Hou, X.; Wang, C.; Hu, W.; Wu, J. Hückel- and Baird-Type Global Aromaticity in a 3D Fully Conjugated Molecular Cage. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, 61 (9).

[19] Burrezo, P. M.; Lin, N. T.; Nakabayashi, K.; Ohkoshi, S. I.; Calzado, E. M.; Boj, P. G.; Díaz García, M. A.; Franco, C.; Rovira, C.; Veciana, J.; Moos, M.; Lambert, C.; López Navarrete, J. T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J. Bis(Aminoaryl) Carbon-Bridged Oligo(Phenylenevinylene)s Expand the Limits of Electronic Couplings. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, 56 (11), 2898–2902.



V. SUMMARY AND CONCLUSIONS



V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

A. Introduction

A.I. History

The goal of chemists is to study chemical bonding, with the breakage and formation of bonds being the focus in both organic and inorganic chemistry. In physical chemistry, the chemical bond is studied from a fundamental (and mainly quantitative) perspective, utilizing disciplines such as thermodynamics, quantum chemistry, and statistical mechanics.

The 20th century saw the development of quantum mechanics, enabling the creation of theoretical models like the particle in a box.^[1-3] This model provides a fundamental approach to chemical bonding, allowing the study of simple systems with increasing length. Examining conjugated one-dimensional systems through the particle in a box model reveals a trend in the energy gap between HOMO and LUMO orbitals based on bond distances (box length). This energy gap shows an asymptotic trend, indicating orbital convergence and a transformation of the molecular orbital energy diagram into a system described by energy bands (like an inorganic solid).^[4,5]

When studying conjugated cyclic systems, new properties emerge.^[6-9]

- An alternating reduction in bond length compared to unsaturated acyclic counterparts.

- Greater stability compared to unsaturated acyclic analogs.
- A tendency to maintain their π electronic structure (preference for substitution over addition) in chemical reactions.
- Induction of a diatropic ring current by an external magnetic field.

Cyclic conjugated compounds exhibiting these properties are grouped under the name "aromatics."^[9] Various indices have been developed to quantitatively measure the degree of aromaticity in cyclic conjugated compounds. Many of these indices are geometric, accounting for differences in bond lengths. One popular index is HOMA,^[10] comparing optimal bond length to the lengths in the system under study, yielding values between 0 (non-aromatic system) and 1 (completely aromatic system with all bond lengths equal to the optimal length). Another widely used index is NICS,^[6] based on the magnetic property described earlier, determining whether a system is aromatic (diatropic current) or antiaromatic (paratropic current). However, these indices provide a biased view of aromaticity, lacking a universal index to unequivocally determine this property in a system, a consequence of our current limited understanding of this phenomenon.^[8]

The history of aromaticity is closely tied to the story of benzene.^[11] Its discovery, synthesis, and fundamental study were

contemporary with those of other compounds of similar nature, later grouped into the family of aromatic compounds (initially due to their characteristic odor and later due to discovered properties).^[12] The study of one of these derivatives and 20th-century quantum theories allowed the description of electronic delocalization and bond equalization in conjugated cyclic compounds.

A.II. Quantum Mechanical Models

To describe these properties fundamentally and accessibly, the particle on a ring model can be employed.^[13,14] This model can describe the energy levels of a series of annulenes with increasing length. This fundamental study reveals two distinct trends for annulenic compounds, leading to a classification of singlet ($4n+2$ π electrons) and triplet ($4n$ π electrons) systems. This classification also distinguishes between aromatic and antiaromatic systems (Hückel's rule),^[15] surprising for such a simple and accessible model, making the particle on a ring an optimal tool for chemistry students.

The particle in a box (PIB) and particle on a ring (POR) models can be used to study the stabilization energy gained by the molecule 1,3,5-hexatriene (approximated using PIB) when cyclic and transforming into benzene (utilizing POR energy). This approach to aromatic stabilization energy (ASE) yields values far from experimental values (147 kcal/mol

theoretical vs. 18.4-66.9 kcal/mol experimental).^[14] These differences highlight the shortcomings of our basic theoretical models in describing complex systems, though they have allowed a preliminary description of interesting, advanced properties such as ASE and Hückel's rule.

In the conventional development of specialized textbooks in quantum chemistry, the complex properties of chemical bonding are often explored using Hückel's method,^[16] the most widely used method for studying properties of conjugated cyclic systems. This is because it is easy to apply and provides a reasonably complete understanding of many properties in both linear and cyclic conjugated systems. Through a series of method-specific approximations, matrix calculations, and symmetry group theory, Hückel's method can be used to approximate properties of interest.^[17,18] These properties include resonance energy (describing the energy gained by the system through electron delocalization) and bond order (describing how bonds vary because of this electronic delocalization).

The application of this method to benzene allows the determination of molecular orbital energies, their topology, and properties derived from resonance.^[17,18] Studying smaller annulenes (from cyclobutadiene to cyclodecapentene) alongside benzene reveals that larger systems are not well-

described by Hückel's method. For smaller systems (cyclobutadiene and benzene), the characteristics of aromaticity and antiaromaticity, Hückel's rule describable in the particle on a ring model, can be elucidated.

A.III. Chemical Properties to be Studied

There are several molecular properties of interest that we can investigate through spectroscopic techniques. We will briefly outline these properties and the analytical techniques we will use to characterize our systems.

Electronic Properties

Absorption Spectra

Absorption spectra provide an approximation of the degree of conjugation in the system under study. Variable temperature absorption experiments allow the determination of "frozen" vibrational normal modes by studying vibrational shifts at low temperatures.^[19]

Emission Spectra

Emission spectra allow us to determine the radiative relaxation mechanisms of our systems (in case they relax in this way and not through vibrational relaxation). At lower temperatures, these properties can change (usually manifesting with greater intensity), making variable temperature studies highly valuable.^[20]

HOMO-LUMO Gap

Studying the energy difference between HOMO and LUMO molecular orbitals describes several properties in π -conjugated organic molecules:^[21-23]

- Aromaticity and resonance energy: Resonance and the distribution of molecular orbitals directly affect the HOMO-LUMO gap. Higher resonance leads to a smaller gap.
- Bond Length Alternation (BLA): BLA, the difference between single and double bond lengths in a π -conjugated system, describes electronic delocalization, like the HOMA index but without closed values between 0 and 1. Low HOMO-LUMO gap values can be related to low BLA values.
- Planarity and system rigidity: The more rigid and planar a π -conjugated system, the greater the overlap between p_z orbitals, resulting in a smaller gap.
- Substituent Groups: Electron-attracting groups stabilize the HOMO orbital, decreasing its energy and increasing the gap. Electron-donating groups destabilize the HOMO orbital, increasing its energy and decreasing the gap.

To determine the HOMO→LUMO gap in our systems, we will rely on theoretical calculations assisted by specialized computer programs.

Oligomeric Approach

Certain properties in conjugated oligomers exhibit asymptotic trends with size. Using Meier's equations,^[24-25] results obtained for small oligomers can be approximated to an infinitely dimensional system. Meier's equations allow the approximation of the maximum conjugation length or energy for the infinite oligomer.

Topology of Molecular Orbitals

By studying the topologies of molecular orbitals in our systems, we can qualitatively approximate the degree of electronic delocalization. This allows us to obtain a visual map of the evolution of this electronic delocalization with size.^[26]

Diradicals

Diradical molecules, and open-shell in general, are characterized by having two semi-occupied molecular orbitals with partially or fully unpaired electrons.^[27]

Depending on the value of the magnetic exchange integral J , different diradicals can be classified as:^[28,29]

- Biradical: Molecule with an even number of electrons and two radical centers with minimal interaction ($J \approx 0$).
- Diradicaloids/biradicaloids: Significant interaction between their two spin centers ($J \neq 0$).

For example, the energy difference between singlet and triplet states (ΔE_{T-S})

due to the integral J indicates the diradical nature of our system.^[30,31]

A widely used classification for singlet diradicals is the Kekulé classification applied to conjugated π systems.^[32,33]

- If the number of carbon atoms between the two spin centers is even, the molecule has a mesomeric structure that pairs electrons (closed shell). This is a Kekulé diradical.
- If the number of carbon atoms between the two centers is odd, there is no mesomeric form in which the two electrons can pair, and these molecules are triplet diradicals with no interaction between their spin centers (i.e., non-Kekulé diradicals).

Kekulé diradicals can reorganize their electrons to open the shell. This process involves breaking a bond, and yet these molecules tend to open the shell because they gain a stabilizing contribution in the form of a Clar sextet.^[34]

The quantitative determination of how diradical a system is can be achieved through the diradical index. This index is calculated as the occupancy of the lowest unoccupied natural orbital (LUNO).^[35] In closed-shell systems, the occupancy of the highest occupied natural orbital (HONO) is $n_{HONO} = 2$, and the occupancy of the LUNO is $n_{LUNO} = 0$. Obtaining fractional occupancy indices for LUNO indicates shell opening and an increase in the diradical character of the molecule.

Molecular Properties

Vibrational Spectra

Vibrational spectroscopy provides complementary information to electronic spectroscopy. Electron rearrangement resulting from a chemical transformation directly affects bond strength and nature, reflected in vibrational spectra as energy shifts, intensity changes, etc.^[36] Two techniques at our disposal for studying the vibrational nature of our systems are Infrared (IR) and Raman spectroscopy.

Infrared Spectroscopy (IR)

Widely used for characterizing functional groups with distinctive bands in their IR spectrum.^[37] Strong IR bands are associated with highly electronegative functional groups whose vibration induces a significant change in the molecule's dipole moment.

Raman Spectroscopy

Not as widely used as IR spectroscopy, due to the intrinsically weak nature of the Raman effect, it couldn't be developed until laser technology advanced sufficiently.^[38] Strong Raman bands are associated with vibrations affecting the total polarizability of the molecule.

Studying IR and Raman spectra together allows us to elucidate the degree of distortion in a system using group theory^[39-41] and the principle of mutual exclusion.^[42] For a molecule with inversion center, Raman and IR spectra must be complementary (not share any bands). If a

distortion breaking the inversion center occurs, common bands appear in the spectra, indicating through vibrational spectroscopy techniques that the principle of mutual exclusion no longer applies.

BLA (Bond Length Alternation)

BLA can be directly related to the aromatic/quinoid character of a system.^[43] We can study the BLA of our molecules through X-ray diffraction spectroscopy, the most reliable result obtained through an experiment with the actual molecule.^[44] However, obtaining a single crystal is not always possible, limiting the use of this technique. Theoretical calculations allow us to obtain the optimized geometry of all our molecules, useful for comparisons. When we obtain positive values close to zero for BLA (in cyclic systems), we have an aromatic system, indicative of very similar bond lengths.

HOMA Aromaticity Index

For systems composed of condensed rings, the study of BLA is complemented by an analysis of the HOMA index, whose foundations were explained earlier. When we obtain HOMA values close to 1, we have an aromatic system.^[10]

Charged Species

Some molecules studied in this Doctoral Thesis are susceptible to gaining or losing electrons. In these cases, studying the charged species of these molecules opens the door to exploring their new electronic and molecular properties, along with the electrochemical parameters specific to these species.^[45]

Cyclic Voltammetry (CV)

To determine the energy required to remove/add electrons to our molecules, cyclic voltammetry is used. Data extracted from CV also provides an experimental approximation to the energy of the frontier molecular orbitals of the neutral species.^[46]

UV-Vis-NIR Electrochemical Spectroscopy

During the electrochemical oxidation/reduction of our molecules, monitoring the process through UV-Vis-NIR electronic absorption spectroscopy results in an electrochemical spectroscopy experiment. The evolution of the system with charge, followed through absorption spectroscopy, allows us to clearly determine the bands associated with each species by detecting isobestic points in the spectrum.

B. Goals

B.I. One-Dimensional Systems

To study the properties of the **carbine** allotrope, a carbon allotrope composed exclusively of sp -hybridized atoms,^[48] the oligomeric approximation and Meier analysis can be applied to two families of molecules: oligoynes and cumulenes.

Oligoynes

Composed of conjugated triple and single bonds in a chain of sp -hybridized carbon atoms, these molecules are of interest due to their potential properties as molecular wires in organic electronic devices.^[49] The challenge lies in their instability, leading synthetic approaches to focus on adding bulky substituent groups at the ends of the oligoynes.^[50] Oligoynes, due to the arrangement of their atomic orbitals, present molecular orbitals in the shape of a helix.^[51] This allows better conjugation from one end to the other. The evolution of these helical orbitals as the size of the oligoynes increases will be studied to discover new properties of one-dimensional atomic chains.

In Chapter IV.I, we studied the spectroscopic properties of the oligoynes **nPy** family (Figure V.1), synthesized by Professor Tykwinski's group at the University of Alberta, Canada. These oligoynes have pyridine groups as substituents at their ends, and these pyridine groups also have benzene units in the ortho position, substituted with tert-

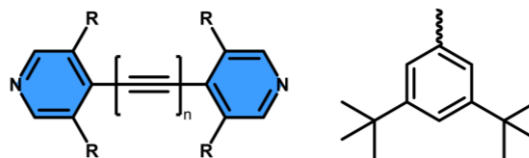


Figure V.1. Chemical structure of oligoynes **nPy** ($n=2,4,6,8,10,12,16$), left. Chemical structure of the substituent group R (mesityl), right.

butyl groups, making it especially voluminous. The work on these molecules, their synthesis, and interpretation of the results warranted publication in *Nature Chemistry* in 2020.^[52]

In turn, the study of the spectroscopic properties of the **16Py** molecule revealed a different behavior compared to its analogs, hinting at a possible aggregation.^[53] In Chapter IV.II, we characterized the nature of this phenomenon through experimental spectroscopic results and theoretical calculations.

Cumulenes

Similarly to oligoynes, cumulenes also feature a chain of sp -hybridized carbon atoms. The main difference lies in the conjugation between carbon atoms, as cumulenes have only double bonds between carbon atoms.^[49] Due to their low Bond Length Alternation (BLA), cumulenes are highly unstable and tend to undergo addition reactions to the double bond.^[54] For this reason, oligoynes are more promising candidates for studying the properties of the **carbine** allotrope, as we can create much longer oligoynes than

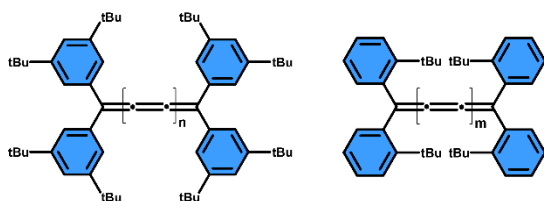


Figure V.2. Chemical structures of cumulenes **nPh** ($n=1,3,5$), left, and **mOt** ($m=3,7$), right. In Chapter IV.III, n and m referred to the number of double bonds, deviating from this nomenclature.

cumulenes. In Chapter IV.III, we studied two families of odd cumulenes, **nPh** and **mOt** (also synthesized by Professor Tykwinski's group),^[55] differing in their terminal groups (Figure V.2). Since we only study unstable odd analogs, we have only three **nPh** cumulenes and two **mOt** cumulenes, which are insufficient for Meier analysis.

B.II. Two-Dimensional Systems

Several decades have passed since the scientific community discovered and began studying Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).^[56] These molecules have rekindled interest due to their similarity to **graphene**. E. Clar, a prominent scientist in PAH studies, compiled knowledge on these systems in his work "Polycyclic Hydrocarbons." Clar described the stabilization of molecules through the presence of so-called Clar's sextets in the conjugated structure.^[34] Clar's sextets form when six π electrons can join on a ring, generating three double bonds and, formally, a benzene ring. These sextets are a valuable qualitative tool for determining the relative stability of a conjugated

system, allowing for comparisons between molecules, reactivity predictions, BLA analysis, aromaticity, and determining diradical character.^[57,58]

The study of these nanographenes is of great interest today due to their electronic properties, somewhat like graphene but with the advantage of chemically modulating the HOMO \rightarrow LUMO gap, conferring semiconductor properties.^[59,60] Depending on the growth direction of the conjugated structure, different families of PAHs can be obtained. In this Doctoral Thesis, we will study two families: periacenoacenes and periacenes.

Periacenoacenes

Starting with the perianthracene molecule, we can extend conjugation by adding anthracene or naphthalene units, resulting in two families of periacenoacenes.^[61] In Chapter IV.IV, we designated them as **FZ** (extending in the anthracene direction) and **Ar** (extending in

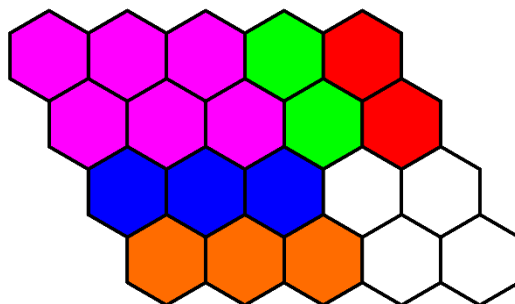


Figure V.3. Chemical structures of **perianthracene** (purple) and the periacenoacenes **Ar** (green and red), which grow by adding naphthalene units, and **FZ** (blue and orange), which grow by adding anthracene units.

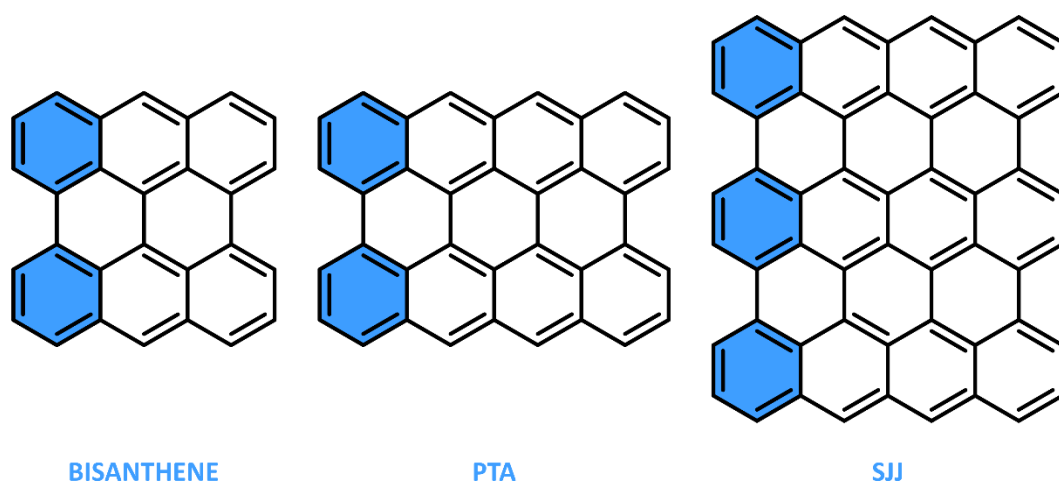


Figure V.4. Chemical structures of the periacenes to be studied in this Doctoral Thesis (excluding the substituent groups detailed in Chapter IV.5). From left to right, **Bisanthene (BA)**,^[67] **PTA**,^[68] and **SJJ**.^[69]

the naphthalene direction), Figure V.3. The growth direction of these nanographenes allows us to directly modulate the HOMO→LUMO gap. Furthermore, these periacenoacenes are optimal candidates for implementation as active materials in organic lasers due to their chemical stability and high fluorescence quantum yields. The work on these nanographene families (synthesized by Professor Wu's group at the National University of Singapore), with our main contribution being the interpretation of emission spectra, resulted in two publications from our research group: one in *Nature Communications* in 2019^[62] and another in *Advanced Functional Materials* in 2021.^[63]

Periacenes

Another family of nanographenes that can be constructed from condensed benzene rings is the periacenes.^[64,65]

These molecules have two edge structures on their periphery that determine their electronic properties. In periacenes, two characteristic edge structures can be found: zig-zag and armchair edges.^[64-66]

- **Zig-Zag Edges:** Resemble the structure of a trans-polyene and generate non-bonding states that can be described by Hückel's method.
- **Armchair Edges:** Resemble a cis-polyene and can also be described by Hückel-type molecular orbitals. Molecular orbitals associated with armchair edges are all bonding. The stability comparison between molecules with zig-zag and armchair edges favors the latter. The extension of the zig-zag structure is associated with an increase in diradical character, leading to higher reactivity.

In Chapter IV.V, we studied the electronic structure of various-sized periacenes^[67-69] (synthesized by Professors

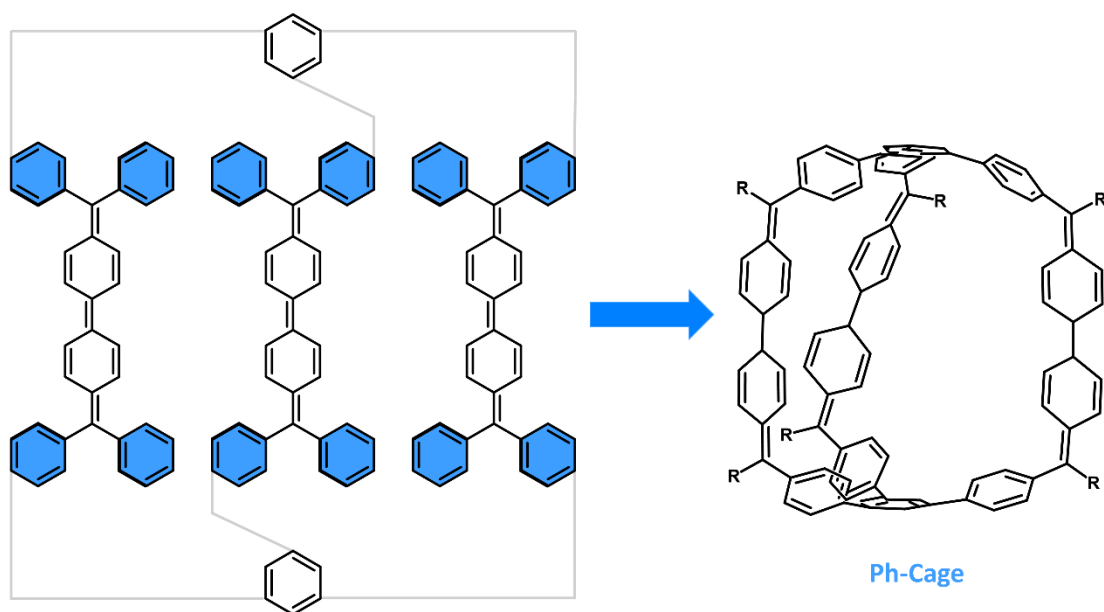


Figure V.5. Chemical structure of the molecular cage composed of Chichibabin molecules linked by meta-trisubstituted benzenes (**Ph-Cage**). The substituent group R is mesityl.

Wu and Chi group from the National University of Singapore) to examine the effect of these edges on the molecular electronic properties (Figure V.4).

B.III. Three-Dimensional Systems

One of the first diradical molecules characterized was Chichibabin's diradical,^[70] composed of two quinoid rings arranged para, terminated in diphenylmethane. This molecule gains two Clar's sextets when the layer opens, explaining its high diradical character. To stabilize Chichibabin's diradical, we propose a structural deformation of the biphenyl structure, hindering the free rotation of benzene rings. We can embed three Chichibabin molecules into a molecular "cage," composed of these

three molecules linked through two meta-substituted benzene units at the ends (Figure V.5). The meta-substitution prevents interaction between the three Chichibabin molecules, allowing us to formally consider three independent Chichibabin molecules. Results obtained for this molecular cage, its synthesis (performed by Professor Wu's group at the National University of Singapore), and its spectroscopic characterization, for both the neutral species and oxidized species, resulted in a publication in the Journal of the American Chemical Society (JACS) in 2020.^[71]

These molecular cages can be synthesized starting from other types of molecules. Consider, a molecule of quinoid dithiophene.^[72] We can introduce three units of dithiophene into a three-

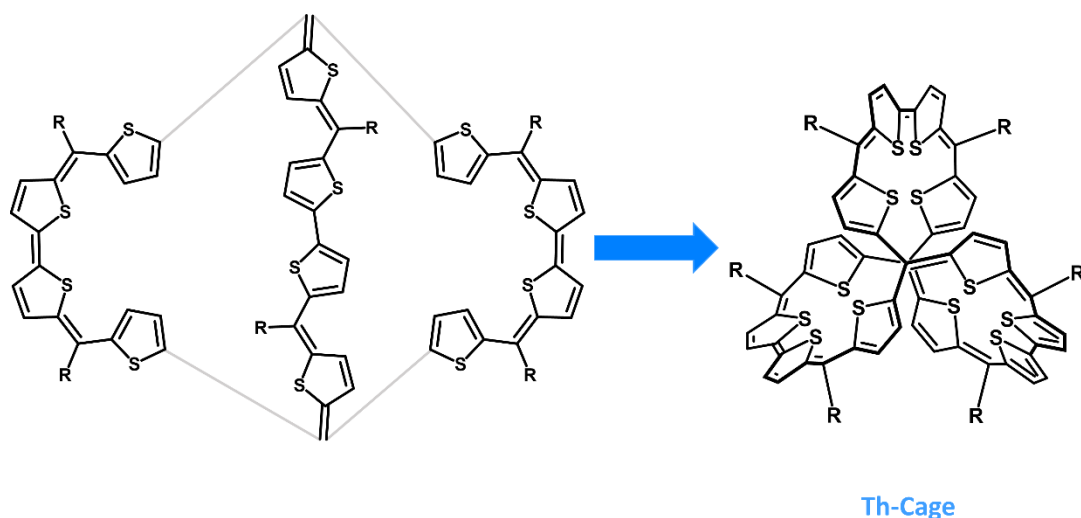


Figure V.6. Chemical structure of the molecular cage composed of dithiophene molecules, interleaved with thiophene, and connected by a carbon atom (**Th-Cage**). The substituent group R is mesityl. In the center of the box, the two bridge carbon atoms are represented in the same line.

dimensional structure, like what we proposed for the Chichibabin molecule. To add a twist to the concept, we can replace the meta-trisubstituted benzenes with carbon atoms (Figure V.6).

By replacing the benzenes with a carbon atom, we ensure that the interaction between dithiophene units (intercalated with thiophene) remains uninterrupted. The study of charged species of this molecular cage resulted in a publication in *Nature Chemistry*,^[73] demonstrating that this molecule in its hexacationic species exhibits three-dimensional aromaticity. This special aromaticity, involving all the thiophene rings in the structure (summing 60 π electrons), can occur precisely because there is no interruption in the interaction between thiophene units. Chapter IV.VI reviewed the various properties of the molecular cages we have introduced (**Ph-**

Cage and **Th-Cage**). We studied their spectroscopic properties, diradical character, and, above all, the evolution of these properties during oxidation.

C. Results and Discussion

C.I. Oligoynes

Electronic absorption spectra revealed a redshift of the main bands and the progressive disappearance of a subset of weak bands at low energy. These bands vanish due to the change in the formal symmetry of oligoynes, from D_{2h} to $D_{\infty h}$. Variable-temperature electronic absorption experiments showed a redshift of the bands, accompanied by an increase in intensity and greater resolution.

The topology of frontier molecular orbitals and theoretical molecular geometry studies revealed that the most stable conformations would be C_{2v} , as this arrangement of terminal groups allows the formation of helical orbitals. These orbitals aim to increase electronic delocalization across the sp-atom chain.

To provide conclusive evidence for the presence of these helical orbitals, Magnetic Circular Dichroism (MCD) spectroscopy was employed. This experiment revealed characteristic bands for the shorter oligoynes in the series, shifting to the red with increasing size and decreasing in intensity until disappearing in **16Py**. This behavior is attributed to the presence of helical orbitals in shorter oligoynes (band exists) and the disappearance of these orbitals with size (band disappears) due to structural deformation.

The vibrational spectra of oligoynes consist of very intense bands in the region

of triple bonds between carbons. In Infrared (IR) and Raman spectra, only one band is observed: the antisymmetric stretch (IR) and symmetric stretch (Raman). The combined study of both spectra for the entire series reveals structural deformation through the principle of mutual exclusion (violation of this principle indicates deformation causing the disappearance of the inversion center).

The Bond Length Alternation (BLA) for the entire oligoyne series was also studied through theoretical BLYP/3-21G(d) calculations. By fitting to Meier's equations, an approximation of the BLA limit for this molecule was obtained, using our oligoyne family as a model. The limit values obtained in this way are very similar to those obtained through Meier's equations but applied in terms of wavelength (in our absorption spectra, at high and low temperatures) and frequency (in FT-Raman spectra).

C.II. Dimerization of 16Py

Studying variable-temperature electronic absorption spectroscopy for the nPy oligoyne series (in 2Me-THF), an anomaly was found for the longest oligoyne in the series, **16Py**. This anomaly involves a change in the spectrum's behavior once a certain temperature is reached; the bands cease to redshift, decrease in intensity, and a new band appears.

By studying Raman spectra, we detected two bands in solution that, upon lowering the temperature, collapse into a band that reasonably matches the band observed in the solid state. We associate these two bands with a bending of the structure that collapses upon cooling, resulting in a single band associated with the vibration of the linear structure without the possibility of bending.

Our hypothesis after these experimental tests is that the **16Py** oligoyne in solution aggregates at low temperatures. To explain this aggregation, we used the theoretical Frenkel-Kasha model, justifying the redshift of absorption bands to higher energy when an H-type aggregate is forming.

Using TD-DFT theoretical calculations, three theoretical spectra associated with three different aggregation models were obtained: maximum π interaction (H-1), based on the crystal structure of 8Py (H-2), and a J-type aggregate for a complete study (J). Of the three spectra, H-1 was the most like the experimental one and provided the lowest energy among the three models tested.

Since the length of the triple bond chain drives the aggregation process, only long oligoynes can experience aggregation. The **16Py** oligoyne would be the first in the series capable of experiencing aggregation under liquid nitrogen temperature conditions.

C.III. Cumulenes

Electronic absorption spectra revealed a redshift of the main bands, indicating better electronic delocalization with size. From the comparison between the two series, we found that the substitution pattern for $n=5$ can affect the band shifts. Thus, **5Ph** experiences a redshift, and **5Ot** a blueshift, compared to a cumulene terminated in phenyl groups but without alkyl groups affecting the molecule's geometry. Variable-temperature absorption experiments revealed a redshift of the bands, accompanied by an increase in intensity and resolution.

Variable-temperature emission spectroscopy reveals an increase in emission at lower temperatures, as well as a decrease in the Stokes shift. The decrease in the Stokes shift indicates structural rigidification at low temperatures. Comparing **5Ph** with **5Ot**, the former exhibits emission spectra at room temperature, and the latter does not. This is a consequence of the more rigid structure of **5Ph**, allowing more efficient emission.

Vibrational bands shift to the red as the chain size increases. For large cumulenes, the two perpendicular systems also cause the appearance of two sets of bands, involving one in the outer system (connected to terminal groups) and the other in the inner system. Moreover, the larger the cumulene, the more bands of this type emerge. The joint study of both spectra reveals that the principle of

mutual exclusion holds for all cumulenes except for **90t**, whose size may cause greater conformational freedom and a loss of the inversion center.

The study of bond distances revealed two analogous behaviors based on the number (odd) of double bonds in the chain. Both trends would lead the system to pair the atoms that make up the chain (experimentally observable through bond distances) through a Peierls distortion.

C.IV. Periacenoacenes

Electronic absorption spectra revealed a redshift of the bands with an increase in periacenoacene size, with the redshift being more pronounced in the **Ar** series. From low-temperature vibronic shifts, we can determine the collapsed vibration under these conditions, responsible for molecule excitation. This vibration would be an aromatic C-H deformation mode of the peripheral benzenes.

A Meier analysis of HOMA indices for these molecules revealed a limit value of effective conjugation for the **Ar** family of 100 condensed rings. Variable-temperature emission spectroscopy reveals a decrease in Stokes shift and higher resolution of vibronic components at low temperatures. These molecules experience ASE (Amplified Spontaneous Emission), and the results indicate their origin, with a second ASE emission for **PP-Ar** related to another vibronic peak. These emissions are particularly noteworthy

given that emission at near red wavelength usually involves deactivation mechanisms that hinder observation.

The comparison between the HOMO→LUMO gap, obtained through DFT theoretical methods and experimentally in absorption spectra through a Meier analysis, provides a similar result of effective conjugation limit to that obtained through the HOMA index for the **Ar** family. The topology of molecular orbitals highlights the importance of edge states in the electronic description of periacenoacenes.

In the Raman spectrum of **Ar** periacenoacenes, we observed vibrational bands related to normal modes localized in benzene rings, shifting to lower energy with size, indicating better conjugation. It also allowed characterizing the aromatic C-H deformation mode of the benzene ring described in the electronic absorption section. Overlapping both spectra (IR and Raman) reveals that all molecules are planar. The molecule **PP-Ar** presents common bands in both spectra, indicating the loss of inversion center.

In the study of vibronic progressions, we found that emission was driven by two different vibrational mechanisms: one localized on the molecule's exterior (edge state), of high energy, and another distributed throughout the molecule (bulk state), of low energy. The former does not vary with periacenoacene size, and that's why the associated frequency remains almost invariant in the series. The latter is

more susceptible to size, and that's why its frequency varies more. The emission of our molecules would be determined by these states, and the band intensity would be justified by the low Stokes shift.

C.V. Periacenes

Electronic absorption spectra revealed a redshift of **PTA** and **SJJ** bands compared to **BA**. Lower-intensity bands found at low energy were associated with H,H→L,L transitions, revealing the diradical character of these molecules. For the **BA** molecule, there is a singlet closed-shell ground state, while for **PTA**, there is a singlet open-shell ground state, and for **SJJ**, a triplet ground state. This evolution of diradical character can be explained using Clar's sextets. As the periacene size increases, the number of Clar sextets that can be formed by opening the shell increases, and this stabilizing contribution can explain the progressive evolution of diradical character with size.

Variable-temperature electronic absorption spectroscopy revealed behavior like other molecules studied in this Doctoral Thesis (redshift and increased absorption). For **SJJ**, a decrease in absorption intensity for a band at 652 nm was observed, related to a restriction in the molecule's bending movement.

Variable-temperature emission spectroscopy of **BA** provided further evidence of structural rigidity, which barely varies at low temperatures, as

indicated by Stokes shifts. The theoretical study of the HOMO-LUMO energy gap, using DFT calculation methods, revealed a change in behavior with increasing size. The gap decreases until, for **PTA**, it remains constant. We can deduce that this behavior is related to the diradical nature of our molecules. The HOMO-1 and LUMO+1 orbitals approach in energy, revealing an increase in tetraradical character for larger periacenes.

From the topology of frontier molecular orbitals, we can see that for **BA**, the wave function is uniformly distributed. For **PTA** and **SJJ**, however, these orbitals are distributed along the zig-zag edges of the molecule when we make a BS approximation. From linear combinations of BS MOs, we can build CS MOs. This allows us to obtain a quantitative value for the participation of CS LUMO in HOMO- α (H_α). Confronting this value with the diradical index for our periacenes results in a linear upward trend, indicating a direct relationship between these magnitudes.

The Raman spectrum allows us to characterize normal modes associated with aromatic ("8a" benzene like) and quinoid vibrations ("8b" benzene like). We can also observe that the structural distortion for **SJJ** impacts the intensity and energy of quinoid bands, revealing a weakening of bonds due to the bending of the aromatic core. The joint study of Raman and IR spectra reveals a distortion of the structure for both **PTA** and **SJJ**.

The experimental (XRD) and theoretical (DFT) study of BLA values for the rings of our periacenes confirmed the arrangement of Clar sextets predicted by our qualitative model for the disposition of unpaired electrons (for **PTA** and **SJJ**). In the case of **BA**, the layer is closed, and the experimental result coincides with the theoretical one. This result is also supported by HOMA indices.

CV reveals two reversible oxidations and two reversible reductions for our periacenes. Through spectroelectrochemistry, we can characterize all species predicted by the CV, except for the dianion of **BA** and **SJJ**. For monovalent species, broad low-energy bands were obtained, disappearing as the redox process continues. These bands would be characteristic of doublet radical species.

Using theoretical TD-DFT calculations, we could characterize the fundamental transitions observed in these spectra, namely the HOMO→SUMO transitions (more energetic for the radical cation) and SOMO→LUMO transitions (more energetic for the radical anion).

The theoretical energy gaps for the frontier molecular orbitals of charged species revealed a downward trend with size, for both radical cation and radical anion. This would mean that they can accommodate both positive and negative charge.

The symmetry of SOMO_{an} and LUMO_{an} explains the zero oscillator strength for this transition in **BA**.

The study of BLA for charged species reveals that for **BA**, all rings in the structure drastically aromatize, both when removing and adding charge. For **PTA** and **SJJ**, the most aromatic rings remain unchanged, while peripheral rings increase their alternation, and internal rings decrease it. HOMA indices report disparate results regarding BLA. Peripheral and central rings would gain aromaticity (**PTA** and **SJJ**) while intermediate rings lose aromaticity. This would be a sign that the charge is accommodated on the zig-zag edges of the molecule.

C.VI. Molecular Cages

Electronic absorption spectroscopy revealed a blue shift for **Ph-Cage** compared to **BPh**. We associate this shift with a loss of conformational freedom when **BPh** is embedded in a three-dimensional framework. The **Th-Cage** molecule exhibits an absorption tail in the NIR due to its diradical character.

The triplet-singlet energy gap could be determined through both VT-ESR data fitting (**BPh** and **Ph-Cage**) and theoretical DFT calculations with (U)B3LYP/6-31G(d) level. Both approaches agree that **BPh** has a greater diradical character than **Ph-Cage**. For **Th-Cage**, theoretical calculations predict an open-shell character, as hinted at in the electronic absorption spectra.

Variable-temperature electronic absorption spectra allowed the study of vibronic shifts and frozen modes for our molecules. For **BPh**, an aromatic C-H deformation mode of the central rings (1474 cm^{-1}) freezes, while for **Ph-Cage**, a lower-energy mode (727 cm^{-1}) associated with deformations of benzene rings freezes. This difference in behaviour should also be due to the restriction of conformational freedom. For **Th-Cage**, a vibronic shift (1298 cm^{-1}) associated with a normal mode of dithiophene units is found, indicating greater conformational freedom than **Ph-Cage**.

Molecular cages exhibit orbital degeneracy due to the interaction between the different subunits composing them. In **Ph-Cage**, this interaction must be at a distance due to the interruption of conjugation by meta-substituted benzene. For **Th-Cage**, the connection between subunits does not interrupt conjugation. This is reflected in the topologies of molecular orbitals, where the wave function is localized in the biphenyl subunits (**Ph-Cage**) or distributed among the dithiophene subunits (**Th-Cage**).

The Raman spectrum reveals a 22 cm^{-1} blue shift of the main band in **Ph-Cage** compared to its counterpart in **BPh**, attributed to conformational restriction in **Ph-Cage**. The combined study of IR and Raman spectra for **BPh** provided additional evidence of the diradical nature of this molecule, finding common bands in

both spectra, indicating the disappearance of the inversion center.

Trends observed in BLA values align with HOMA indices for **BPh** and **Th-Cage**. For **Ph-Cage**, there is a discrepancy for a biphenyl subunit due to the different treatment that BLA and HOMA employ (with the former being an absolute index and the latter relative to benzene bond lengths).

CV predicts two reversible oxidations for both **BPh** and **Ph-Cage**, two reversible reductions for **BPh**, and one reversible reduction for **Ph-Cage**. **Th-Cage** predicts seven reversible oxidations and three reversible reductions.

Comparison of electronic absorption spectra of oxidized species of **BPh** and **Ph-Cage** allowed understanding the charge distribution in the biphenyl molecular cage. The first oxidized species of **Ph-Cage** is the diradical dication, as its spectrum resembles that of the radical cation of **BPh** but without uniform blue or red shifts in absorption bands (indicative of radical cation formation). The subsequent oxidized species of **Ph-Cage** are the tetracation (two biphenyl units with two charges each) and hexacation (all three units with two charges each).

For **Th-Cage**, the radical cation species could be characterized, which had not been reported in the original publication due to chemical-physical limitations of chemical oxidation compared to spectroelectrochemistry. Three additional

oxidation processes were found, resulting in four oxidized species in total (cation, dication, tetracation, and hexacation).

DFT theoretical study of the multiplicity (singlet or triplet) of oxidized species revealed closed-shell character for **Ph-Cage**²⁺, a triplet ground state for **Ph-Cage**⁴⁺, and a closed-shell character for **Ph-Cage**⁶⁺.

In the case of **Th-Cage**, the **Th-Cage**²⁺ species has a triplet ground state, while **Th-Cage**⁴⁺ and **Th-Cage**⁶⁺ would be singlets with an open-shell character. These theoretical results match those obtained in the original publication, except for **Th-Cage**⁶⁺, which was predicted to be a closed-shell.

Molecular orbital analyses of charged species indicate better electron delocalization for **Ph-Cage**. For **Th-Cage**, an electronic distribution scheme as a function of charge was obtained through various dithiophene circuits that can interact with each other.

Raman spectra of oxidized species of **BPh** and **Ph-Cage** revealed a blue shift of the main aromatic band in the cage-like molecule compared to **BPh**. This is also attributed to greater confinement of **BPh** in the three-dimensional structure. Raman spectra of **BPh**²⁺ and **Ph-Cage**⁶⁺ show similarities that can be explained by the fact that formally, **Ph-Cage**⁶⁺ is three **BPh**²⁺ in a single molecule.

For **BPh** and **Ph-Cage**, experimental BLA values do not provide substantial

information due to their proximity to zero. For **Th-Cage**, experimental BLA values demonstrate that the molecule in its hexacation state exhibits three-dimensional aromaticity, as evidenced by the convergence of BLA values for the three dithiophene units.

The analysis of the HOMA index for charged species of **BPh** and **Ph-Cage** can predict trends since it takes relative values to benzene.

REFERENCES

- [1] Levine, I. N. *Química Cuántica*; AC: Madrid, 1977.
- [2] Engel, T.; Reid, P. *Química Física*; Pearson, 2006.
- [3] Anupam, A.; Gupta, R.; Naeemi, A.; Jafarinami, N. Particle in a Box: An Experiential Environment for Learning Introductory Quantum Mechanics. *IEEE Trans. Educ.* **2018**, *61* (1), 29–37.
- [4] Slater, J. C. Ferromagnetism and the Band Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1953**, *25* (1), 199–210.
- [5] Duke, C. B.; Schein, L. B. Organic Solids: Is Energy-Band Theory Enough? *Phys. Today* **1980**, *33* (2), 42–48.
- [6] Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; von Ragué Schleyer, P. Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (10), 3842–3888.
- [7] Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. Structural Aspects of Aromaticity. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5), 1385–1419.
- [8] Cyrański, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. V. R. To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (4), 1333–1338.
- [9] Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Häfelfinger, G.; Katritzky, A. R. Aromaticity: A Theoretical Concept of Immense Practical Importance. *Tetrahedron* **2000**, *56* (13), 1783–1796.
- [10] J, K.; M, K. T. Definition of Aromaticity Basing on Harmonic Oscillator Model. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36* (13), 3839–3842.
- [11] Kolb, D. The Aromatic Ring. *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 334–337.
- [12] McMurry, J. *Organic Chemistry*, 7th ed.; Brooks/Cole: Belmont, 2000.
- [13] Atkins, P.; Paula, J. de; James Keeler. *Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2018.
- [14] Solà, M.; Bickelhaupt, F. M. Particle on a Ring Model for Teaching the Origin of the Aromatic Stabilization Energy and the Hückel and Baird Rules. *J. Chem. Educ.* **2022**, *99* (10), 3497–3501.
- [15] Kikuchi, S. A History of the Structural Theory of Benzene - The Aromatic Sextet Rule and Hückel's Rule. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (2), 194–201.
- [16] Hückel, E. Quantentheoretische Beiträge Zum Benzolproblem. *Eur. Phys. J. A* **1931**, *70* (3), 204–286.
- [17] Rusca, J. B.; Gallo, V. B.; Ferrer, M. M.; Roure, M. S. *Química Cuántica*, 2nd ed.; Síntesis: Madrid, 2002.
- [18] Matito, E.; Feixas, F.; Solà, M. Electron Delocalization and Aromaticity Measures within the Hückel Molecular Orbital Method. *J. Mol. Struct.* **2007**, *811* (1–3), 3–11.
- [19] Forrest, S. R. *Organic Electronics*; Oxford University Press, 2020.

- [20] Ma, X.; Sun, R.; Cheng, J.; Liu, J.; Gou, F.; Xiang, H.; Zhou, X. Fluorescence Aggregation-Caused Quenching versus Aggregation-Induced Emission: A Visual Teaching Technology for Undergraduate Chemistry Students. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93* (2), 345–350.
- [21] Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (2), 173–191.
- [22] Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (1), 173–205.
- [23] Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (17), 1761–1775.
- [24] Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. Effective Conjugation Length and UV/Vis Spectra of Oligomers. *Acta Polym.* **1997**, *48* (9), 379–384.
- [25] Meier, H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor-Acceptor Substitution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (17), 2482–2506.
- [26] Mo, Y.; Peyerimhoff, S. D. Theoretical Analysis of Electronic Delocalization. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (5), 1687–1697.
- [27] Salem, L.; Rowland, C. The Electronic Properties of Diradicals. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1972**, *11* (2), 92–111.
- [28] Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (9), 7011–7088.
- [29] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [30] Salem, L.; Rowland, C. The Electronic Properties of Diradicals. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1972**, *11* (2), 92–111.
- [31] Minami, T.; Nakano, M. Diradical Character View of Singlet Fission. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (2), 145–150.
- [32] Borden, W. T.; Davidson, E. R. Effects of Electron Repulsion in Conjugated Hydrocarbon Diradicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (14), 4587–4594.
- [33] Kuriakose, F.; Commodore, M.; Hu, C.; Fabiano, C. J.; Sen, D.; Li, R. R.; Bisht, S.; Üngör, Ö.; Lin, X.; Strouse, G. F.; Deprince, A. E.; Lazenby, R. A.; Mentink-Vigier, F.; Shatruk, M.; Alabugin, I. V. Design and Synthesis of Kekulé and Non-Kekulé Diradicaloids via the Radical Periannulation Strategy: The Power of Seven Clar's Sextets. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (51), 23448–23464.
- [34] Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley, London, 1972.
- [35] Minami, T.; Ito, S.; Nakano, M. Signature of Singlet Open-Shell Character on the Optically Allowed Singlet Excitation

- Energy and Singlet-Triplet Energy Gap. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (9), 2000–2006.
- [36] Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. Vibrational Raman Spectroscopy of Polyconjugated Organic Oligomers and Polymers. *J. Raman Spectrosc.* **1993**, *24* (8), 485–494.
- [37] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.
- [38] R. S. Krishnan; R. K. Shankar. Raman Effect: History of the Discovery. *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *10*, 1–8.
- [39] Bishop, D. M. *Group Theory and Chemistry*, 1st ed.; Clarendon Press: Oxford, 1973.
- [40] Tsukerblat, B. S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. A Simple Guide to Advanced Usage*, 1st ed.; Academic Press: London, 1994.
- [41] Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed.; Wiley, 1990.
- [42] Requena, A.; Zúñiga, J. *Espectroscopía*, 1st ed.; Pearson Prentice Hall: Madrid, 2004.
- [43] Burrezo, P. M.; Zafra, J. L.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J. Quinoidal/Aromatic Transformations in π -Conjugated Oligomers: Vibrational Raman Studies on the Limits of Rupture for π -Bonds. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (9), 2250–2259.
- [44] Leng, Y. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, 1st ed.; Wiley-Blackwell, 2013.
- [45] Hayashi, H.; Barker, J. E.; Cárdenas Valdivia, A.; Kishi, R.; Macmillan, S. N.; Gómez-García, C. J.; Miyauchi, H.; Nakamura, Y.; Nakano, M.; Kato, S. I.; Haley, M. M.; Casado, J. Monoradicals and Diradicals of Dibenzofluoreno[3,2-b]Fluorene Isomers: Mechanisms of Electronic Delocalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (48), 20444–20455.
- [46] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (9), 702–706.
- [47] Kaim, W.; Fiedler, J. Spectroelectrochemistry: The Best of Two Worlds. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3373–3382.
- [48] Heimann, R. B.; Evsyukov, S. E.; Kavan, L. *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, 1st ed.; Springer: Dordrecht, 1999; Vol. 21.
- [49] Bryce, M. R. A Review of Functional Linear Carbon Chains (Oligoynes, Polyyenes, Cumulenes) and Their Applications as Molecular Wires in Molecular Electronics and Optoelectronics. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (33), 10524–10546.
- [50] Jevric, M.; Nielsen, M. B. Synthetic Strategies for Oligoynes. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4* (4), 286–295.
- [51] Ozcelik, A.; Aranda, D.; Gil-Guerrero, S.; Pola-Otero, X. A.; Talavera, M.; Wang, L.; Behera, S. K.; Gierschner, J.; Peña-



- Gallego, Á.; Santoro, F.; Pereira-Cameselle, R.; Alonso-Gómez, J. L. Distinct Helical Molecular Orbitals through Conformational Lock. *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26* (72), 17342–17349.
- [52] Gao, Y.; Hou, Y.; Gordillo Gámez, F.; Ferguson, M. J.; Casado, J.; Tykwinski, R. R. The Loss of Endgroup Effects in Long Pyridyl-Endcapped Oligoynes on the Way to Carbyne. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 1143–1149.
- [53] Gu, J.; Li, Z.; Li, Q. From Single Molecule to Molecular Aggregation Science. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *475*, 214872.
- [54] Wendinger, D.; Tykwinski, R. R. Odd [n]Cumulenes (n = 3, 5, 7, 9): Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (6), 1468–1479.
- [55] Januszewski, J. A.; Wendinger, D.; Methfessel, C. D.; Hampel, F.; Tykwinski, R. R. Synthesis and Structure of Tetraarylcumulenes: Characterization of Bond-Length Alternation versus Molecule Length. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (6), 1817–1821.
- [56] Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I and II*, 1st ed.; Academic Press, London, 1964.
- [57] Dias, J. R. Valence-Bond Determination of Diradical Character of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Acenes to Rectangular Benzenoids. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (22), 4716–4725.
- [58] Balaban, A. T. Using Clar Sextets for Two- and Three-Dimensional Aromatic Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (46), 20649–20658.
- [59] Müllen, K.; Rabe, J. P. Nanographenes as Active Components of Single-Molecule Electronics and How a Scanning Tunneling Microscope Puts Them to Work. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (4), 511–520.
- [60] Chen, S. C.; Chang, C. P.; Lee, C. H.; Lin, M. F. Tuning of Electronic Properties of Nanographene Ribbons by a Spatially Modulated Electric Field. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (8).
- [61] Gu, Y.; Gopalakrishna Tullimilli, Y.; Feng, J.; Phan, H.; Zeng, W.; Wu, J. Peri-Acenoacenes. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (39), 5567–5570.
- [62] Bonal, V.; Muñoz-Mármol, R.; Gordillo Gámez, F.; Morales-Vidal, M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Solution-Processed Nanographene Distributed Feedback Lasers. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–10.
- [63] Muñoz-Mármol, R.; Gordillo, F.; Bonal, V.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Ross, A. M.; Paternò, G. M.; Scotognella, F.; Lanzani, G.; Derradji, A.; Sancho-García, J. C.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Near-Infrared Lasing in Four-Zigzag Edged Nanographenes by 1D versus 2D Electronic π -Conjugation. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105073.

- [64] Jiang, D. E.; Sumpter, B. G.; Dai, S. First Principles Study of Magnetism in Nanographenes. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (12), 5–10.
- [65] Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J. Zethrenes, Extended p-Quinodimethanes, and Periacenes with a Singlet Biradical Ground State. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (8), 2582–2591.
- [66] Enoki, T.; Kobayashi, Y.; Fukui, K. I. Electronic Structures of Graphene Edges and Nanographene. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *26* (4), 609–645.
- [67] Stein, S. E.; Brown, R. L. p-Electron Properties of Large Condensed Polyaromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (12), 3721–3729.
- [68] Li, J.; Zhang, K.; Zhang, X.; Huang, K. W.; Chi, C.; Wu, J. Meso-Substituted Bisanthenes as Soluble and Stable near-Infrared Dyes. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (3), 856–863.
- [69] Ni, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Heng, T. S.; Wu, S.; Han, Y.; Ding, J.; Wu, J. A Peri-Tetracene Diradicaloid: Synthesis and Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57* (31), 9697–9701.
- [70] Tschitschibabin, A. E. Über Einige Phenylierte Derivate Des p, p-Ditolyls. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1907**, *40* (2), 1810–1819.
- [71] Ni, Y.; Gordillo-Gómez, F.; Peña Alvarez, M.; Nan, Z.; Li, Z.; Wu, S.; Han, Y.; Casado, J.; Wu, J. A Chichibabin's Hydrocarbon-Based Molecular Cage: The Impact of Structural Rigidity on Dynamics, Stability, and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (29), 12730–12742.
- [72] Casado, J.; Ortiz, R. P.; Navarrete, J. T. L. Quinoidal Oligothiophenes: New Properties behind an Unconventional Electronic Structure. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (17), 5672–5686.
- [73] Ni, Y.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Kim, T.; Heng, T. S.; Han, Y.; Tao, T.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. 3D Global Aromaticity in a Fully Conjugated Diradicaloid Cage at Different Oxidation States. *Nat. Chem.* **2020**, *12* (3), 242–248.



VI. ANEXOS





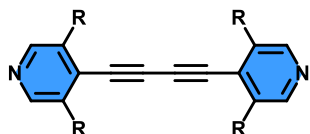
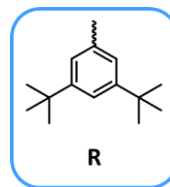
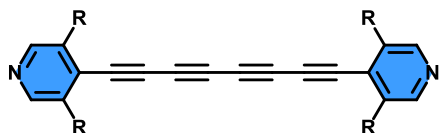
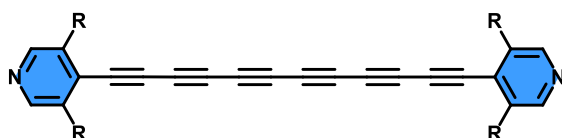
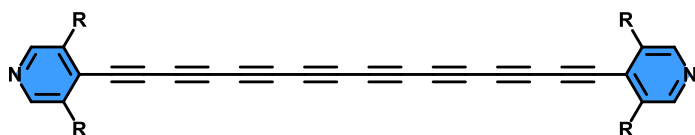
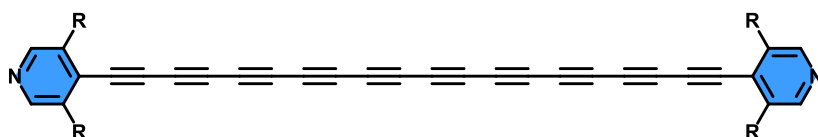
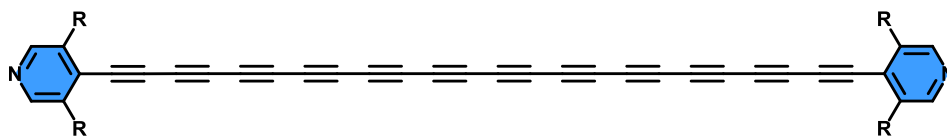
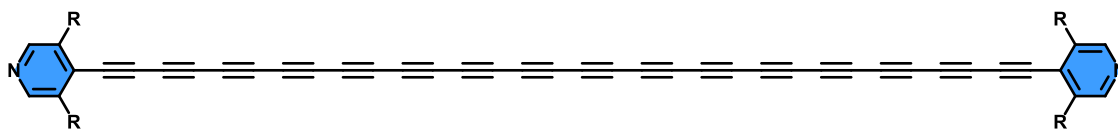
Anexo VI.I. Acrónimos

(U)	Sin restricción (keyword para cálculos en capa abierta)
2Me-THF	2-MetilTetrahidroFurano
ASE	Energía de Estabilización Aromática Emisión Espontanea Amplificada
BLA	Alternancia en el Longitud de Enlace
CBDE	Ciclobutadieno
CDPE	Ciclododecapenteno
COTE	Ciclooctatetraeno
CS	Capa Cerrada
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
ESR	Resonancia de Spin Electrónico
HOMA	Modelo de Aromaticidad del Oscilador Armónico
HOMO	Orbital Molecular Ocupado más alto en energía
HPA	Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos
IR	Infrarrojo
LUMO	Orbital Molecular sin Ocupar de menor energía
MO	Orbital Molecular
NIR	Infrarrojo Cercano
OS	Capa Abierta
PIB	Partícula en una Caja
POR	Partícula en un Anillo
SOMO	Orbital Molecular Semiocupado de mayor energía
SUMO	Orbital Molecular Semivacío de menor energía
tBu	Terc-butilo
TCQDT	Tetracianoquinoditiofeno
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
ΔE_{T-S}	Gap de energía triplete-singlete
λ_{\max}	Longitud de onda de absorción máxima
φ/Ψ	Función de onda independiente/dependiente del tiempo

Anexo VI.II. Estructuras Químicas y Nomenclatura IUPAC

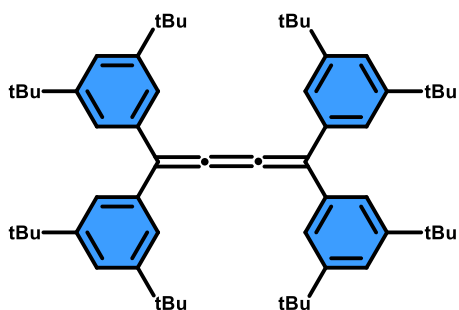
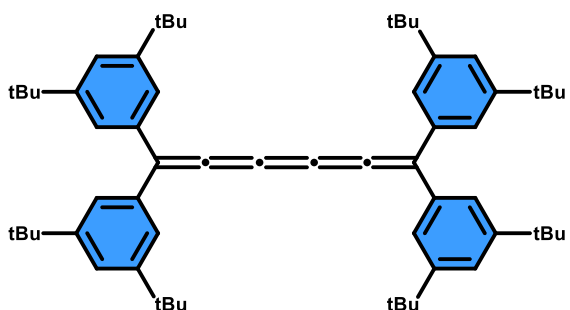
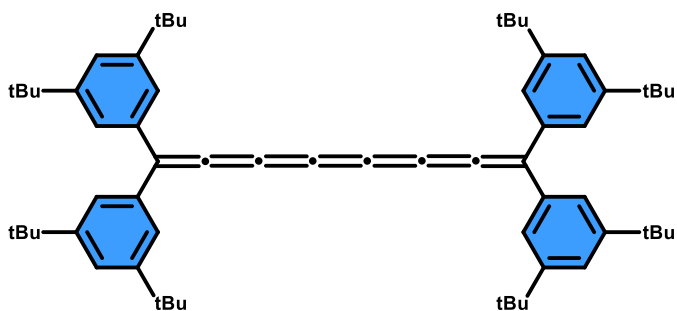
Sección A. Sistemas unidimensionales

Capítulo 1. Oligoinos

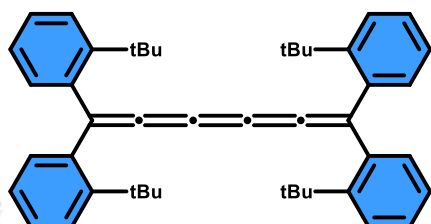
**2Py:** 1,4-bis(3,5-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)pyridine-4-yl)buta-1,3-diyne**4Py:** 1,8-bis(...)octa-1,3,5,7-tetrayne**6Py:** 1,12-bis(...)dodeca-1,3,5,7,9,11-hexayne**8Py:** 1,16-bis(...)hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octayne**10Py:** 1,20-bis(...)icosa-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-decayne**12Py:** 1,24-bis(...)tetracosa-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23-dodecayne**16Py:** 1,32-bis(...)triaconta-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29,31-hexadecayne

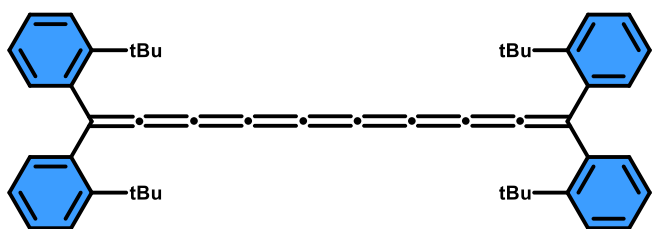
Capítulo 3. Cumulenos

Familia nPh

3Ph: 1,1,4,4-tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)buta-1,2,3-triene5Ph: 1,1,6,6-tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)hexa-1,2,3,4,5-pentaene7Ph: 1,1,8,8-tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)octa-1,2,3,4,5,6,7-heptatriene

Familia mOt

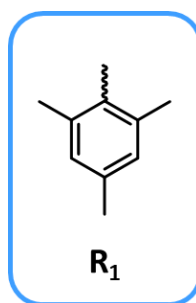
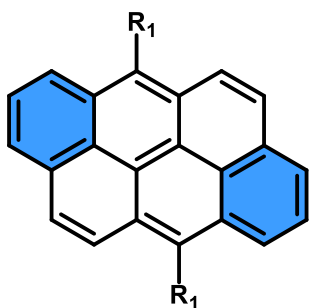
5Ot: 1,1,6,6-tetrakis(2-(*tert*-butyl)phenyl)hexa-1,2,3,4,5-pentaene



90t: 1,1,10,10-tetrakis(...)deca-1,2,3,4,5,6,7,8,9-nonaene

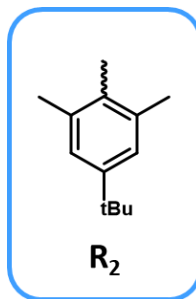
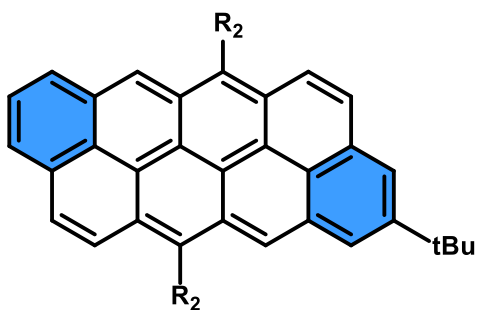
Sección B. Sistemas bidimensionales

Capítulo 4. Periacenoacenos

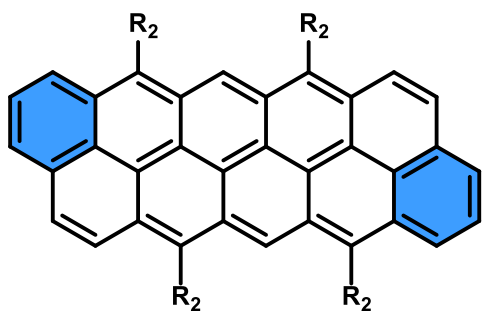


AA-Ar/FZ1: 6,12-dimesitylnaphtho[7,8,1,2,3-*nopqr*]tetraphene

Familia Ar

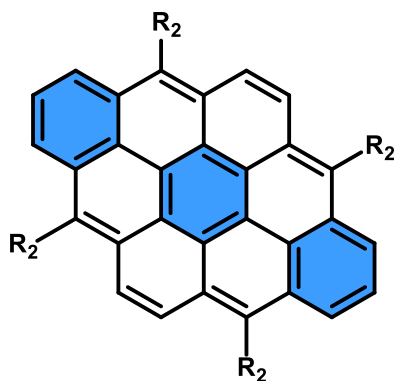


TT-Ar: 2-(*tert*-butyl)-6,13-bis(4-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylphenyl)tetraceno[2,1,12,11,10-*mnopqra*]tetracene

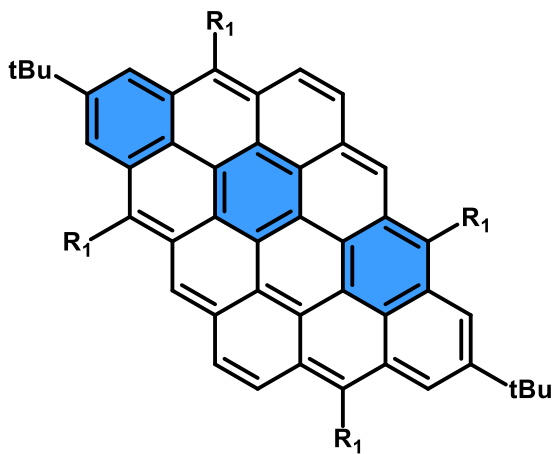


PP-Ar: 6,8,14,16-tetrakis(4-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylphenyl)pentaceno[2,1,14,13,12,11-*opqrstuv*]pentacene

Familia FZ

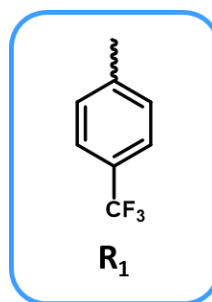
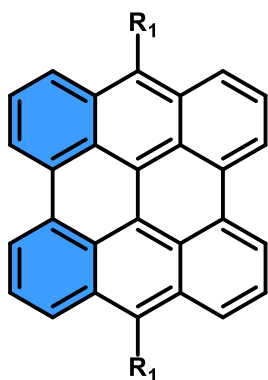


FZ2: 4,7,11,14-tetrakis(4-(*tert*-butyl)-2,6-dimethylphenyl)dibenzo[bc,kl]coronene

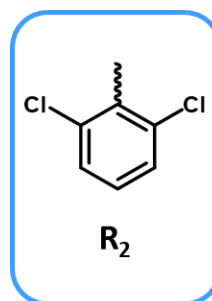
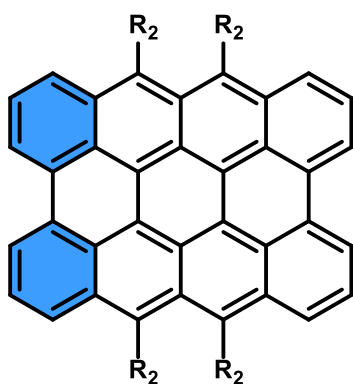


FZ3: 2,10-di-*tert*-butyl-4,8,12,16-tetramesityldibenzo[bc,mn]ovalene

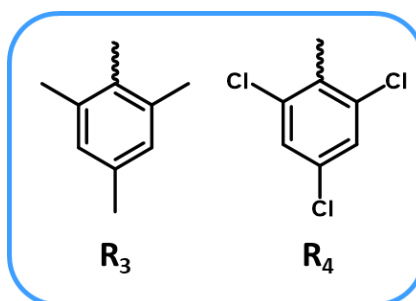
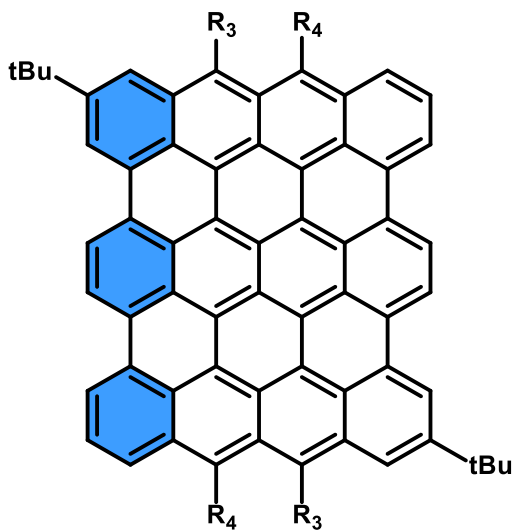
Capítulo 5. Periacenos



BA: 7,14-bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)phenanthro[1,10,9,8-*opqra*]perylene



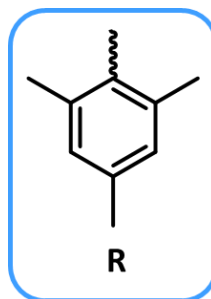
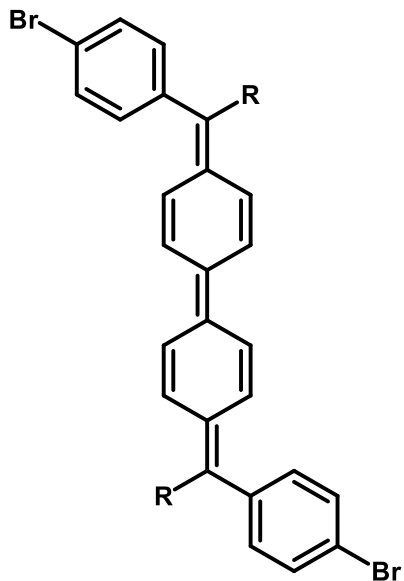
PTA: 7,8,15,16-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)tetrabenzo[*bc,ef,kl,no*]coronene



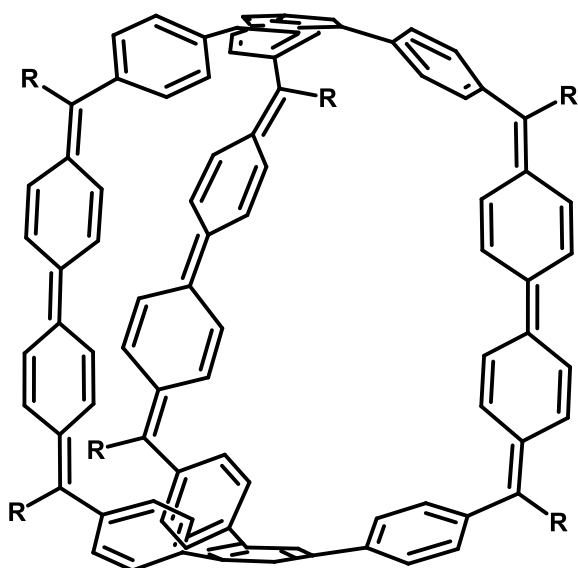
SJJ: 7,17-di-*tert*-butyl-9,19-bis(mesityl)-10,20-bis(2,4,6-trichlorophenyl)ditetraceno(10,11,12,1,2-*abcdef*:10',11',12',1',2'-*lmnopq*)ovalene

Sección C. Sistemas tridimensionales

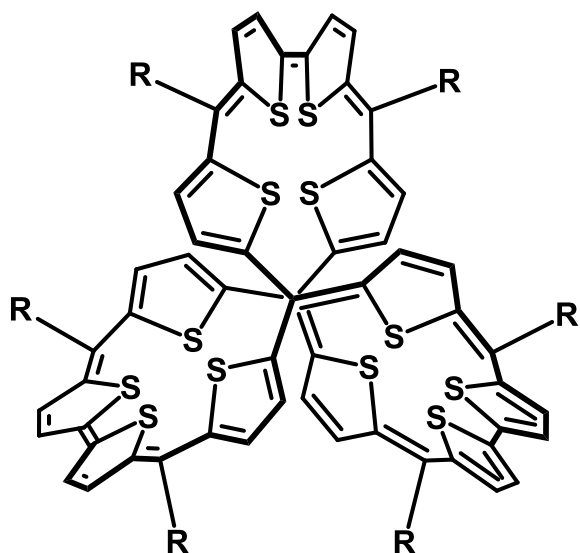
Capítulo 6. Cajas moleculares



BPh: 4,4'-bis[(4-bromophenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)methylidene]-1,1'-bi(cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)



Ph-Cage: 3,6,10,13,16,19-hexakis(mesityl)-1,8(1,3,5),2,4,5,7,9,11,12,14,15,17,18,20(1,4)-tetradecabenzenabicyclo(6.6.6)icosacyclophane



Th-Cage: 6,15,25,34,43,52-hexakis(2,4,6-trimethylphenyl)-57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68-dodecathiatetradecacyclo[18.18.18.12,5.17,10.111,14.116,19.121,24.126,29.130,33.135,38.139,42.144,47.148,51.153,56]octahexaconta-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29,31,33,35,37,39,41,43,45,47,49,51,53,55-octacosane

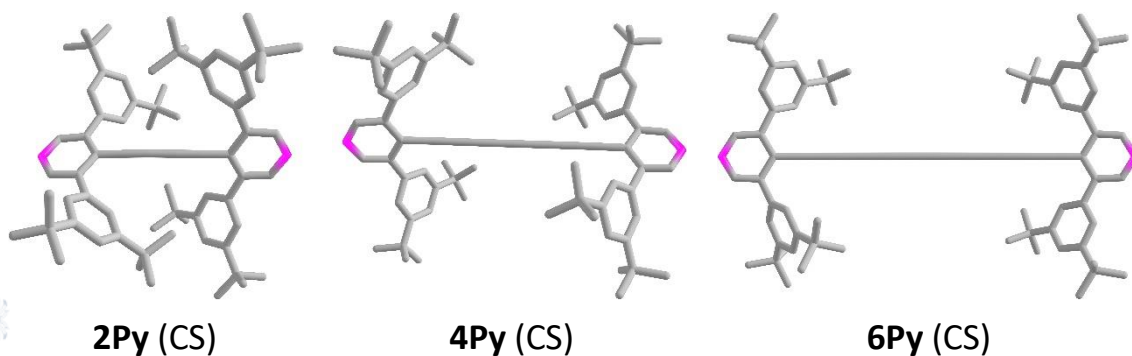
Anexo VI.III. Optimización de Geometrías en el Estado Fundamental

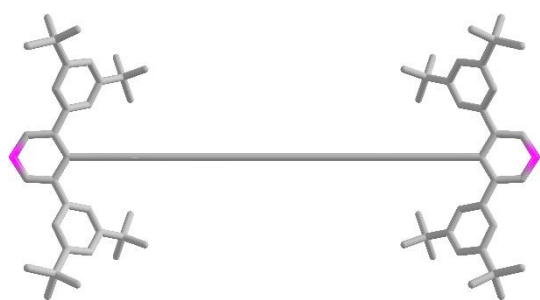
Para realizar los cálculos teóricos DFT se utilizó el software Gaussian16. La optimización de la geometría en capa cerrada (CS) se realizó con los funcionales BLYP o B3LYP y los conjuntos de base 3-21G(d) o 6-31G(d,p). Para los cálculos en capa abierta (OS), se utilizó una aproximación *Broken-Symmetry* DFT (BS-DFT), con el método (U)B3LYP/6-31G(d,p).

La optimización de la geometría se realizó permitiendo que todos los núcleos varíen independientemente, teniendo en consideración que este tipo de cálculos son muy dependientes de la geometría de partida. Además de los criterios de convergencia por defecto del programa Gaussian16, también se consideraron los cálculos de frecuencias como un buen indicativo de que la molécula se halla en el mínimo de energía. Para resolver un cálculo de frecuencias, el programa aplica la matriz Hessiana, que es una matriz de segundas derivadas. Si la molécula se encuentra en el mínimo de energía, el cálculo de frecuencias sólo puede dar resultados positivos; por lo que una o más frecuencias negativas nos estarían indicando que la molécula no se encuentra en un mínimo. Los modos normales asociados con estas frecuencias negativas nos ponen en la pista sobre cuáles son los núcleos que requieren atención (generalmente se encuentran en grupos sustituyentes con libertad conformacional). Por este motivo, para sistemas conjugados rígidos con grupos sustituyentes de gran libertad conformacional, se suele trabajar sin añadir estos grupos tan problemáticos. Aunque, como ya hemos visto en esta tesis doctoral, los grupos sustituyentes pueden ser los responsables de la distorsión de la molécula de forma indirecta (impedimento estérico), afectando de este modo a las propiedades espectroscópicas.

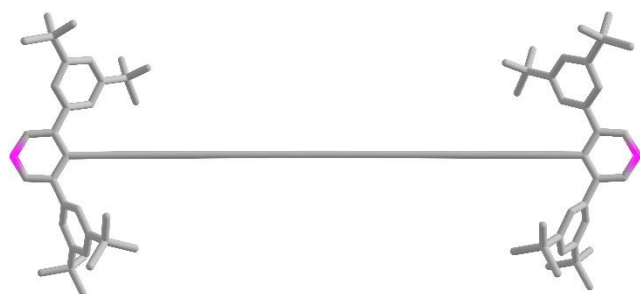
Sección A. Sistemas unidimensionales

Capítulo 1. Oligoinos





8Py (CS)



10Py (CS)



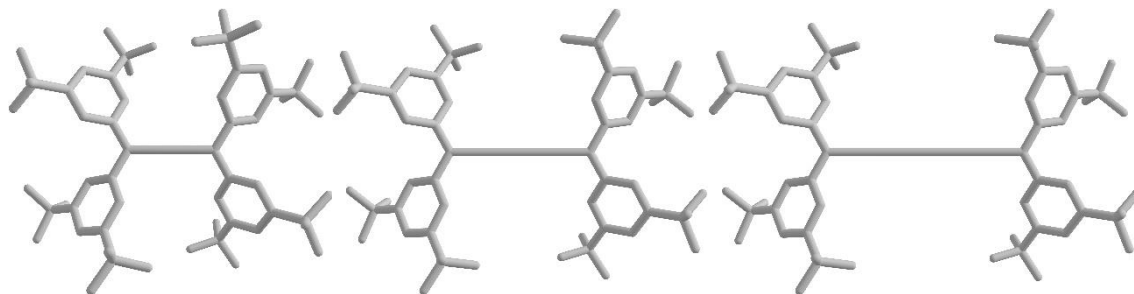
12Py (CS)



16Py (CS)

Capítulo 3. Cumulenos

Familia nPh

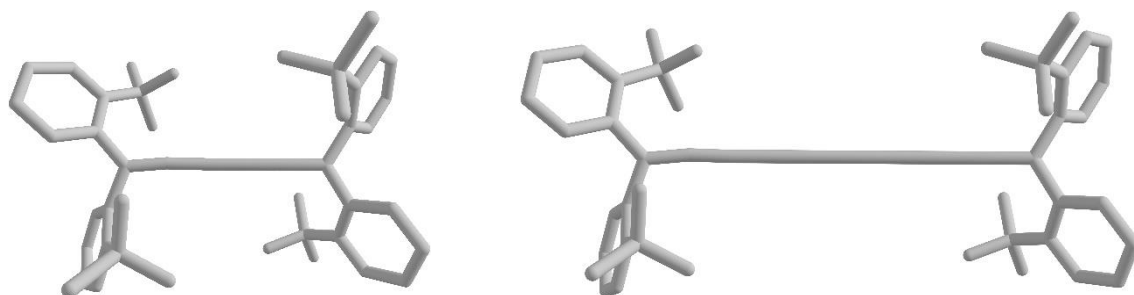


3Ph (CS)

5Ph (CS)

7Ph (CS)

Familia mOt

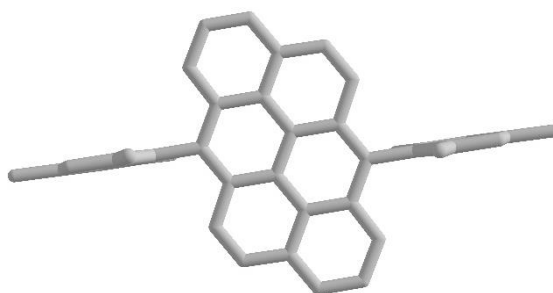


5Ot (CS)

9Ot (CS)

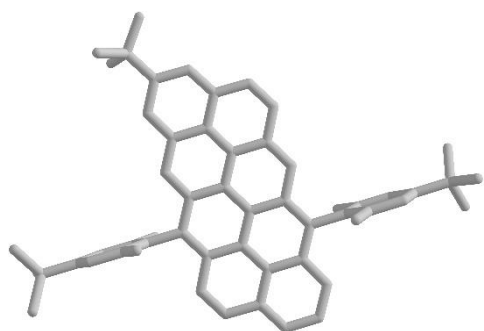
Sección B. Sistemas bidimensionales

Capítulo 4. Periacenoacenos

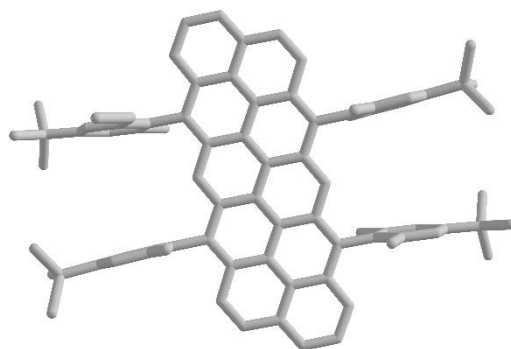


AA-Ar/FZ1

Familia Ar

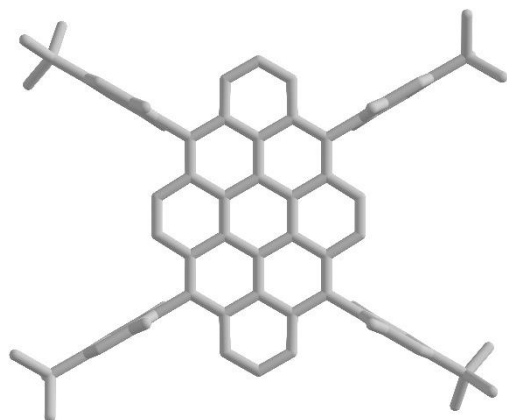


TT-AR (CS)

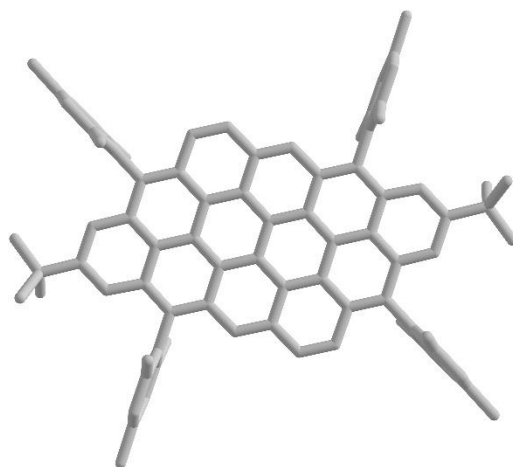


PP-AR (CS)

Familia FZ

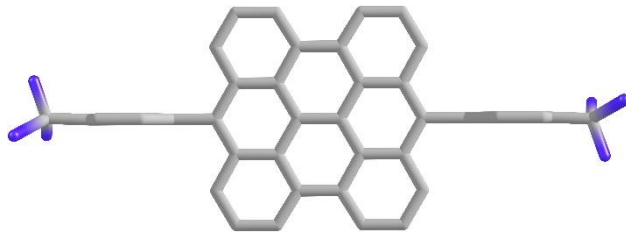


FZ2 (CS)

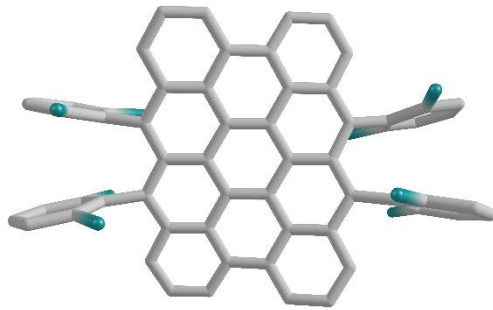


FZ3 (CS)

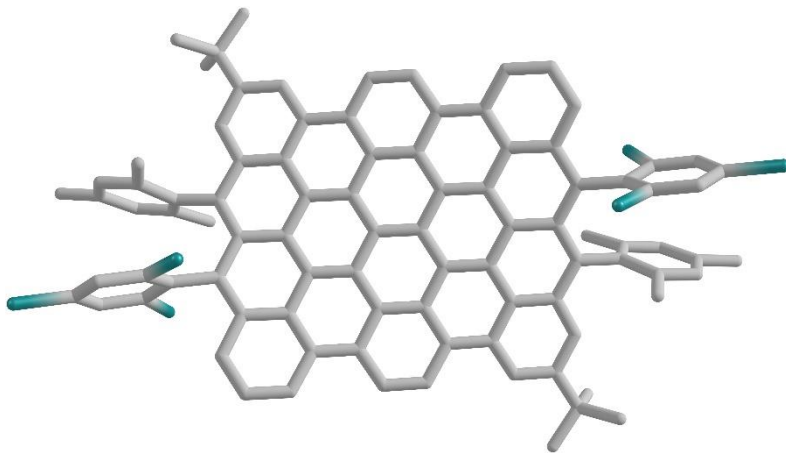
Capítulo 5. Periacenos



BA (CS)

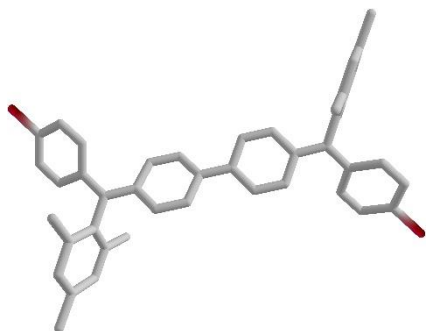


PTA (S-OS)

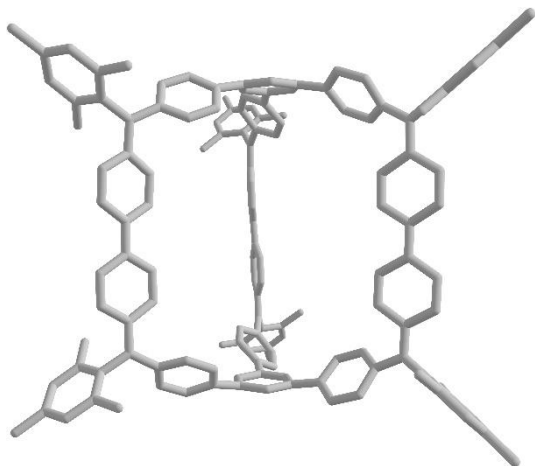


SJJ (S-OS)

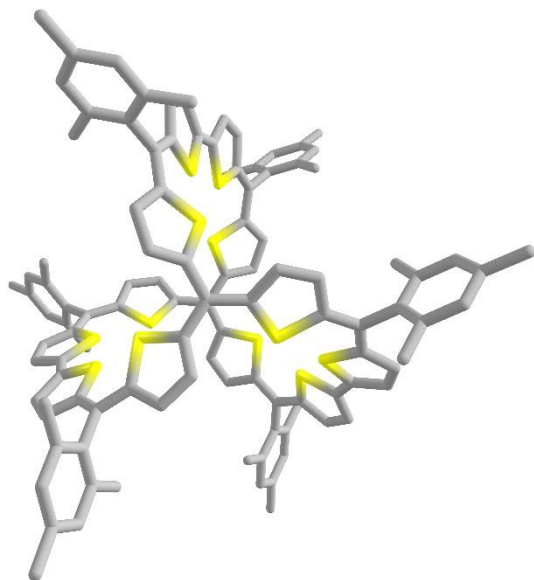
Capítulo 6. Cajas moleculares



BPh (T-OS)

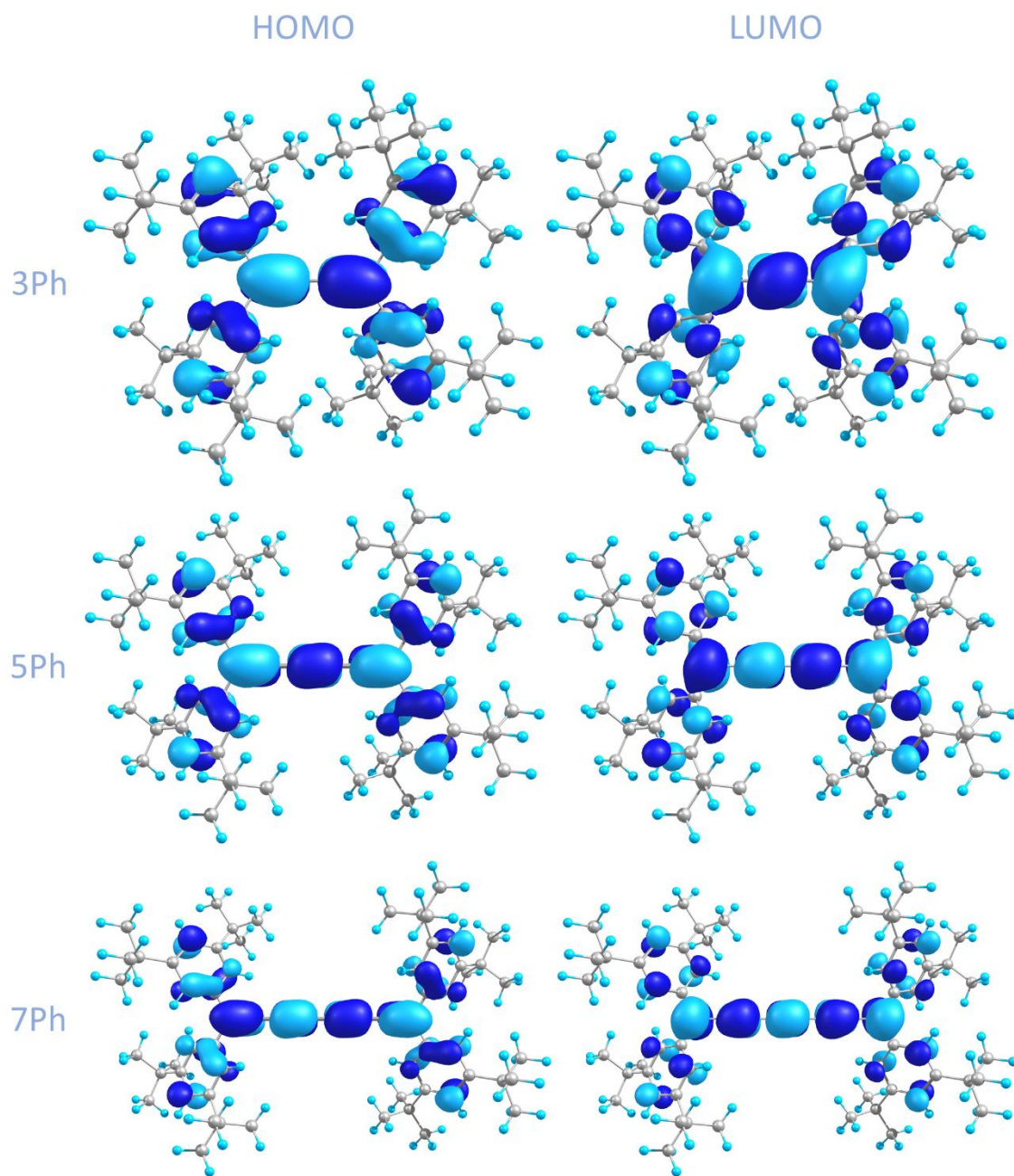


Ph-Cage (S-OS)



Th-Cage (S-OS)

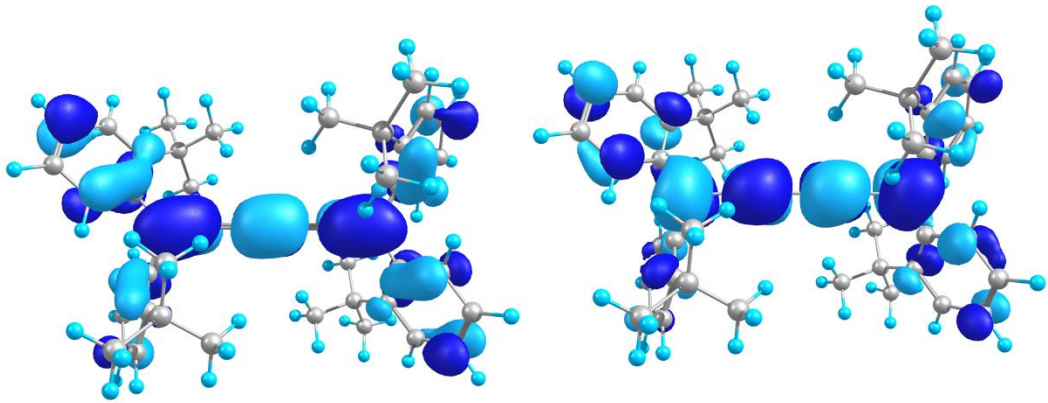
VI.IV. Orbitales Moleculares Frontera para los Cumulenos



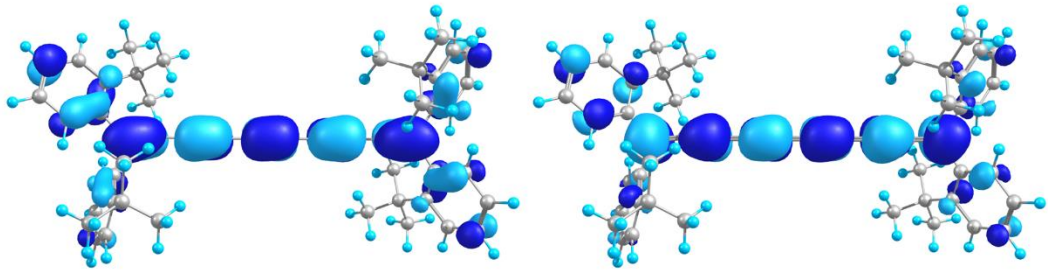
HOMO

LUMO

50t



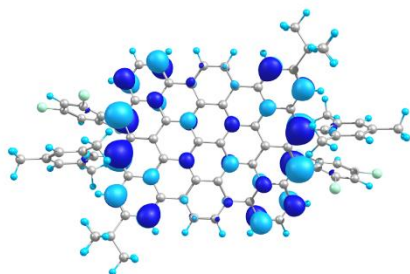
90t



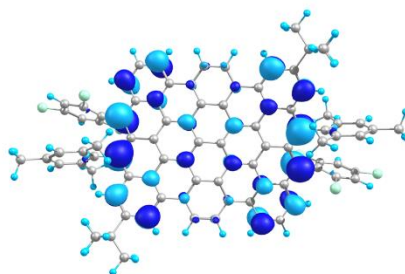
VI.V. Combinaciones Lineales de OM CS para dar OM BS en [n,m]-Periacenos

SJJ

CS

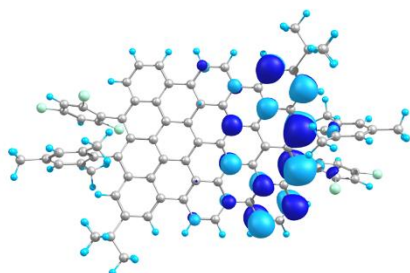


H_{CS}

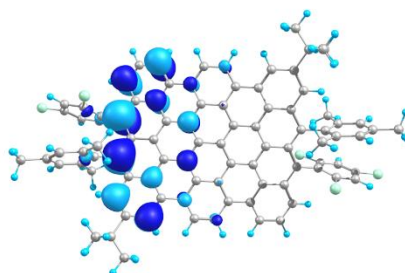


L_{CS}

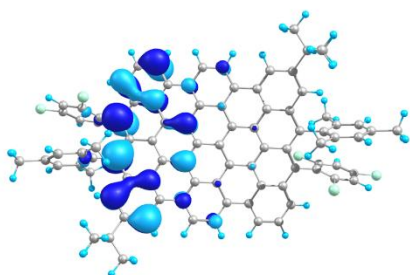
BS



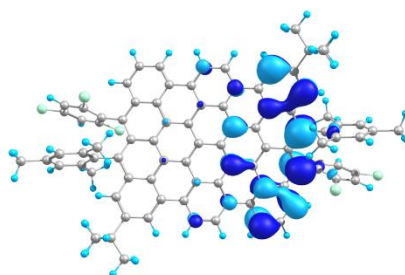
$$L_{\alpha} = 0.67H_{CS} - 0.73L_{CS}$$



$$L_{\beta} = 0.67H_{CS} + 0.73L_{CS}$$



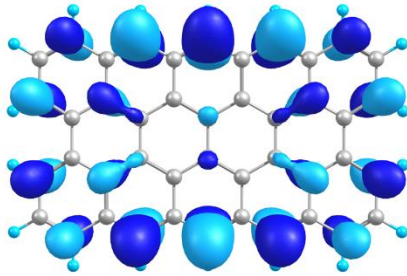
$$H_{\alpha} = -0.73H_{CS} - 0.67L_{CS}$$



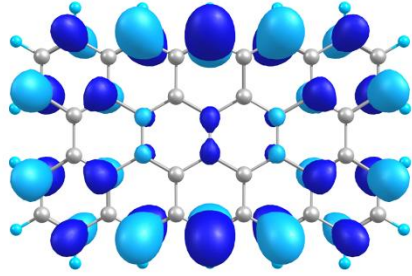
$$H_{\beta} = -0.73H_{CS} + 0.67L_{CS}$$

PPA

CS

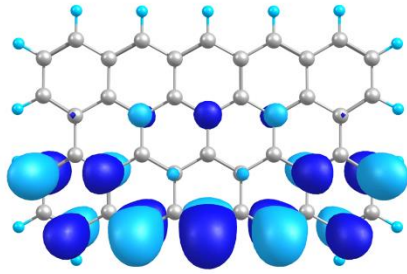


H_{CS}

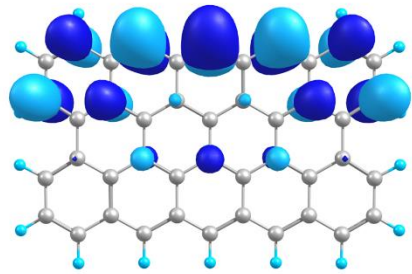


L_{CS}

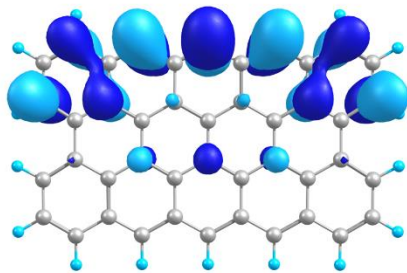
BS



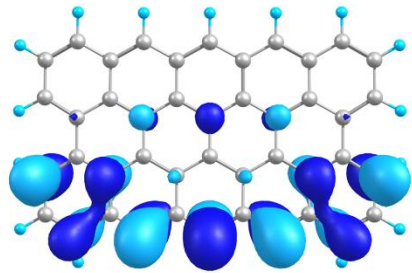
$$L_{\alpha} = -0.66H_{CS} + 0,75L_{CS}$$



$$L_{\beta} = 0.66H_{CS} + 0,75L_{CS}$$



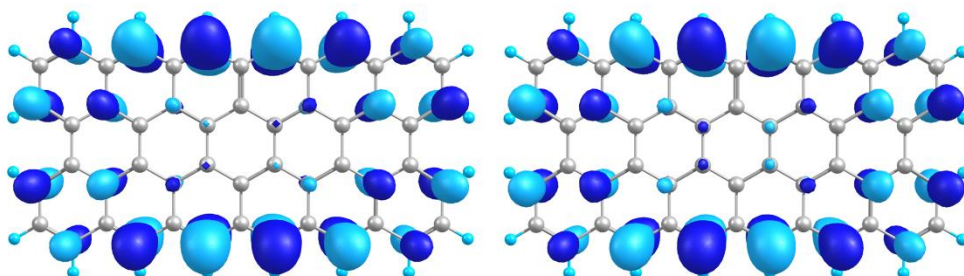
$$H_{\alpha} = 0.74H_{CS} + 0,66L_{CS}$$



$$H_{\beta} = -0.74H_{CS} + 0,66L_{CS}$$

PHxA

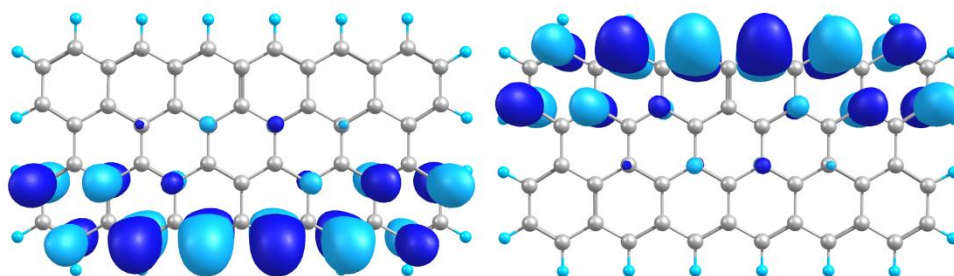
CS



H_{CS}

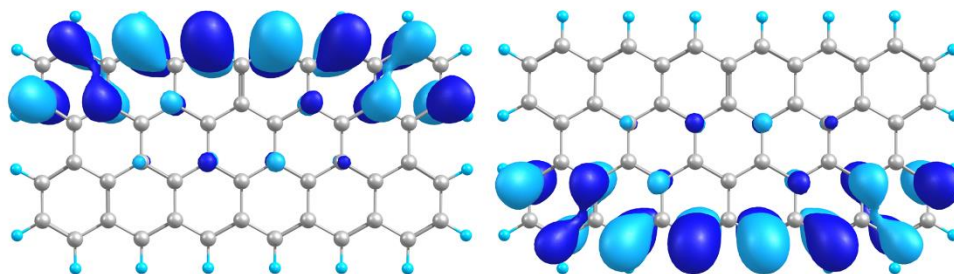
L_{CS}

BS



$$L_{\alpha} = 0,69H_{CS} + 0,72L_{CS}$$

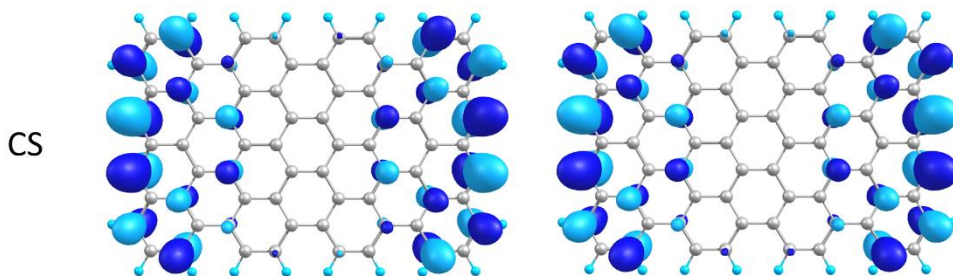
$$L_{\beta} = -0,69H_{CS} + 0,72L_{CS}$$



$$H_{\alpha} = 0,72H_{CS} - 0,69L_{CS}$$

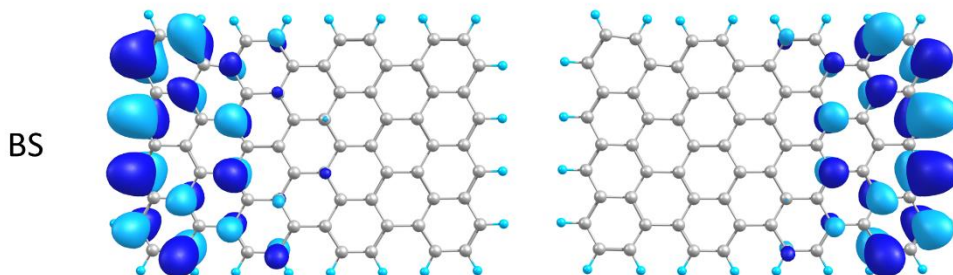
$$H_{\beta} = -0,72H_{CS} - 0,69L_{CS}$$

4-4-Periaceno



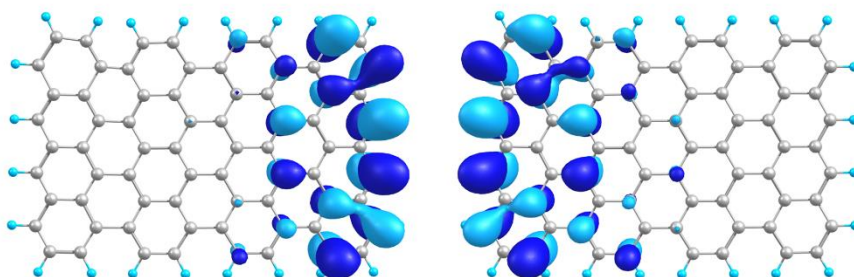
$$H_{CS}$$

$$L_{CS}$$



$$L_{\alpha} = 0,67H_{CS} + 0,69L_{CS}$$

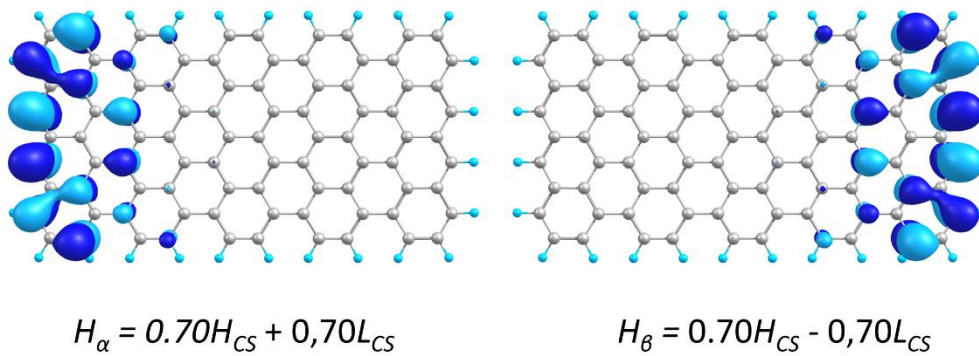
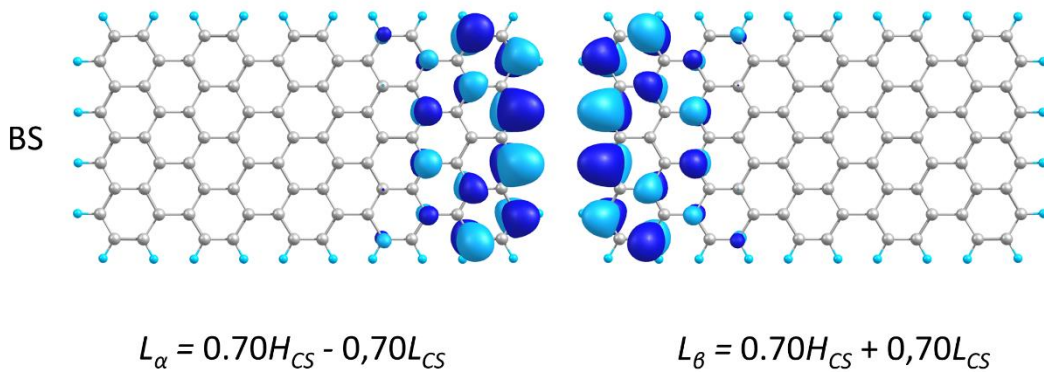
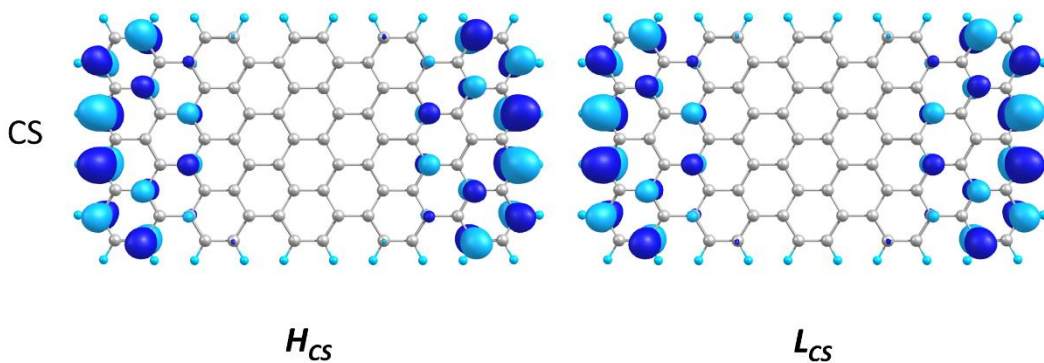
$$L_{\beta} = -0,70H_{CS} + 0,71L_{CS}$$



$$H_{\alpha} = -0,71H_{CS} + 0,70L_{CS}$$

$$H_{\beta} = 0,69H_{CS} + 0,68L_{CS}$$

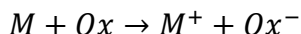
4-5-Periaceno



VI.VI. Sobre la Especie Cati3n Radical de Th-Cage

Para explicar por qu3 aparece la especie cati3n radical de **Th-Cage** en nuestro experimento de espectroelectroqu3mica pero no en la publicaci3n original, donde se realiz3 una oxidaci3n qu3mica, debemos recurrir a algunos conceptos fundamentales.

Sea una reacci3n redox:



Donde M es nuestra mol3cula y Ox es el oxidante. El potencial redox queda descrito por la ecuaci3n de Nerst:

$$E = E^o - RT \ln \frac{[M^+][Ox^-]}{[M][Ox]}$$

Donde E es el potencial del electrodo, E^o es el potencial est3ndar, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y los t3rminos entre corchetes las concentraciones de cada especie. A partir de esta ecuaci3n nos tenemos que preguntar: 3d3nde podemos influir nosotros? Dependiendo de nuestra aproximaci3n (qu3mica o electroqu3mica) podremos influir en t3rminos diferentes de la ecuaci3n:

- Qu3micamente podemos influir en la concentraci3n del oxidante $[Ox]$, a3adiendo m3s cantidad de este al matraz de reacci3n. El problema de esta aproximaci3n es que $[Ox]$ se encuentra en el cociente de un logaritmo y su influencia en el proceso se ve mermada.
- Electroqu3micamente podemos influir directamente en el potencial del electrodo E , por lo que nuestro rango de trabajo se ve ampliado.

Por este motivo la oxidaci3n espectroelectroqu3mica nos permiti3 observar y caracterizar una nueva especie intermedia que la aproximaci3n qu3mica no pudo.

VI.VII. Publicaciones

En esta sección presentamos las publicaciones derivadas de los diferentes proyectos que se discuten en esta tesis doctoral.

Sección A. Sistemas Unidimensionales

- Gao, Y.; Hou, Y.; Gordillo Gámez, F.; Ferguson, M. J.; Casado, J.; Tykwinski, R. R. The Loss of Endgroup Effects in Long Pyridyl-Endcapped Oligoynes on the Way to Carbyne. *Nat. Chem.* **2020**, *12* (12), 1143–1149.
- Gordillo-Gámez, F.; Gao, Y.; Aragón, J.; Ortí, E.; Aranda, D.; Kertesz, M.; Tykwinski, R. R.; Casado, J. Aggregation of One-Dimensional Wires: The Case of Long Oligoynes. *Angew. Chem., Int. Ed.* (Paper under review as of 22/05/2024)

Sección B. Sistemas Bidimensionales

- Bonal, V.; Muñoz-Mármol, R.; Gordillo Gámez, F.; Morales-Vidal, M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Solution-Processed Nanographene Distributed Feedback Lasers. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–10.
- Muñoz-Mármol, R.; Gordillo Gámez, F.; Bonal, V.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Ross, A. M.; Paternò, G. M.; Scotognella, F.; Lanzani, G.; Derradji, A.; Sancho-García, J. C.; Gu, Y.; Wu, J.; Casado, J.; Díaz-García, M. A. Near-Infrared Lasing in Four-Zigzag Edged Nanographenes by 1D versus 2D Electronic π -Conjugation. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2105073.

Sección C. Sistemas Tridimensionales

- Ni, Y.; Gordillo-Gámez, F.; Peña Alvarez, M.; Nan, Z.; Li, Z.; Wu, S.; Han, Y.; Casado, J.; Wu, J. A Chichibabin's Hydrocarbon-Based Molecular Cage: The Impact of Structural Rigidity on Dynamics, Stability, and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (29), 12730–12742.



The loss of endgroup effects in long pyridyl-encapped oligoynes on the way to carbyne

Yueze Gao¹, Yuxuan Hou¹, Fernando Gordillo Gámez², Mike J. Ferguson¹, Juan Casado² and Rik R. Tykwinski¹✉

The versatility of carbon is revealed in its all-carbon forms (allotropes), which feature unique properties (consider the differences between diamond, graphite, graphene and fullerenes). Beyond natural sources, there are many opportunities to expand the realm of carbon chemistry through the study of new carbon forms. In this work, the synthesis of oligo-/polyyne is used to model the elusive carbyne. The chemical stabilization of oligoynes by sterically encumbered endgroups, particularly the 3,5-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)pyridyl group, is key to assemble an extended series of stable oligoynes. The final member of this series is the longest monodisperse polyyne isolated and characterized so far, featuring 24 contiguous alkyne units (48 carbons). Spectroscopic and X-ray crystallographic analysis show that endgroups influence the properties of oligo-yne derivatives, but this effect diminishes as length increases toward the polyyne/carbyne limit. For instance, with ultraviolet-visible spectroscopy, molecular symmetry clearly documents the evolution of characteristics from oligoynes to polyyne (in which endgroup effects are absent). The combined experimental data are used to refine predictions for the D_{oh} structure of carbyne.

To exploit the potential of the most versatile element of the periodic table, the creation of new forms of carbon (so-called synthetic carbon allotropes, SCAs¹) has become a focus of many research efforts. The formation of a cyclic oligo-yne² and graphynes^{3,4} are salient recent examples, complementing more common reports about synthetic (nano)graphenes⁵, nanodiamonds⁶ and nanoring-/tubes⁷.

Throughout the past 60 years, oligo- and polyyne—which can be differentiated by the presence and lack of endgroup effects, respectively—have been targeted as representatives of the SCA composed of *sp*-hybridized carbon, commonly referred to as carbyne^{8–12}. Carbyne might be the strongest known material¹³ or the ideal molecular wire¹⁴, but experimental confirmation of these predictions remains elusive due to a lack of synthetically accessible oligo-/polyyne. There are numerous reports of the synthesis of oligoynes composed of up to 14 contiguous alkyne units^{8,14,15}. Few examples beyond this length have been isolated, although oligo-/polyyne encapped with sterically demanding triarylmethyl groups have been characterized with up to 22 acetylenes ($\text{Tr}^*[n]$, Fig. 1a)¹⁶. Polyyne composed of hundreds to thousands of acetylenes have been formed inside carbon nanotubes (albeit with random lengths)¹⁷.

Studies have so far clearly established that steric shielding of the oligo-yne framework is a key component to providing kinetically stable products¹⁶ and thus protection of the end-most acetylenes from reactions emerges as a vital consideration¹⁸. This protection scheme is considered for pyridyl-encapped oligoynes (PEOs), with the goal to stabilize PEOs as molecular wires in, for example, scanning tunnelling microscope break-junction devices^{19,20}. Stabilization is necessary, as the construction of unfunctionalized PEOs is limited to the di- and tetraynes $\text{Py}[2]$ and $\text{Py}[4]$ ²¹, whereas $\text{Py}[6]$ is too unstable to be fully characterized (Fig. 1b)²². Modification of PEOs through incorporation of phenyl groups at the 3- and 5-positions of pyridyl endgroup provides derivatives $\text{Py}^*[n]$ up to the octayne

$\text{Py}^*[8]$ ²³. The stability of $\text{Py}^*[8]$ is consistent with limits encountered with other studied oligoynes⁵, and only one aryl-encapped derivative beyond the length 10 alkyne units has been characterized (albeit limited)²⁴. Kinetic instability of aryl-functionalized oligoynes has thus been a bottleneck in answering both fundamental and applied questions.

Guided by the hypothesis that bulky endgroups are a requisite to achieve stable derivatives, in the present work we have designed PEOs with functionality in the 3- and 5-positions of the pyridyl ring ($\text{Py}^*[n]$, Fig. 1b). A series of di- and tetraynes was synthesized and used to evaluate stability versus endgroup functionalization. Ultimately, 3,5-di-*tert*-butylphenyl groups were identified as the most promising, and the challenging syntheses were developed and optimized for long oligo-yne derivatives. These efforts culminated in the formation of a stable tetracosayne ($n=24$), which is three times the length of previous PEOs and nearly twice as long as any reported diaryl oligo-yne. Electronic absorption spectra of these new oligo-/polyyne confirm a remarkable trend. Namely, the spectra document the presence and subsequent loss of low energy transitions (λ_{weak}) as a function of length. These formally forbidden absorptions are clearly present in the shorter oligoynes $\text{Py}^*[n]$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$) due to lower pseudo- D_{2h} symmetry in the coplanar form (D_{2d} with orthogonal endgroups or D_2 in other cases), but they gradually disappear as oligo-yne length is increased and the molecules approach the D_{oh} symmetry of carbyne (Fig. 1c). The absorbance loss of the λ_{weak} transitions outlines the loss of endgroup effects and the transition from oligoynes to polyyne as a function of length. Likewise, ¹³C NMR, Raman and ultraviolet-visible spectroscopy as well as solid-state analyses (bond length alternation, BLA) confirm similar asymptotic behaviour as a function of molecular length, consistent with the transition from oligoynes to limiting regime dominated by Peierls distortion, that is, polyyne. Together, these analyses offer a refined description of expected physical and electronic properties of the allotrope carbyne based on experimental evidence.

¹Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada. ²Department of Physical Chemistry, University of Malaga, Campus de Teatinos, Malaga, Spain. ✉e-mail: rik.tykwinski@uaberta.ca

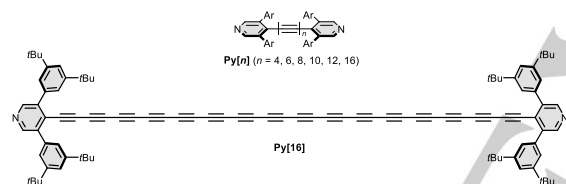


Aggregation of One-Dimensional Wires: The Case of Long Oligoynes

Fernando Gordillo-Gómez^{a,Θ}, Yuezhe Gao^{b,Θ}, Juan Aragón^c, Enrique Ortí^c, Daniel Aranda^{c,*}, Miklos Kertesz^{d,*}, Rik R. Tykwinski^{b,*}, Juan Casado^{a,*}

Abstract: We show an unexpected aggregation phenomenon of a long oligoyne (**Py[16]**) with 16 contiguous triple bonds and endcapped with bulky 3,5-bis(3,5-bis-*tert*-butylphenyl)pyridine groups. Aggregation of 1D π -conjugated oligoyne chains is rare, given the minimal π - π intermolecular interactions of the weakly polarizable polyynes chain, as well as its flexibility that works against self assembly. In dilute solutions, the reversible aggregation of **Py[16]** initiates at low temperature in the range of 140–180 K, and is not observed for shorter oligoynes in this series. Cryogenic UV-Vis electronic absorption spectra and vibrational Raman spectra with different laser wavelength lines tuning from in-resonance to off-resonance conditions have been used to extract the vibrational features characterizing the Monomer and aggregate species. Theoretical calculations complement the spectroscopic findings.

Oligoynes^[1] are 1-dimensional (1D) wires made of *sp*-hybridized carbon atoms and are viewed as molecular models of a new allotrope of naturally existing carbon, carbyne, i.e., the infinite oligoyne chain.^[2]



Scheme 1. Chemical formula of the **Py[n]** oligoynes together with the extended chemical structure of **Py[16]**.

In the effort to assemble the longest possible oligoynes in order to mimic the structural and electronic properties of carbyne, a series of oligoynes of increasing length with bulky 3,5-bis(3,5-bis-*tert*-butylphenyl)pyridine as endgroups has been synthesized (**Py[n]**, Scheme 1).^[3] Here we report unexpected new findings for the reversible, temperature dependent aggregation of **Py[16]**, namely, the oligoyne member of this series with 16 contiguous triple bonds.

Among the large variety of aggregation phenomena displayed by organic molecules, the broad case of planar polyaromatic benzenoid compounds extending in 2-dimensions and 2D-polycyclic aromatic hydrocarbons mimicking nanographenes has received special attention.^[4] For these 2D systems, the structural rigidity imparted by planarity and the large available planar π -surface promote and facilitate π - π interactions, ultimately providing a strong driving force for aggregation.^[4,5,6,7]

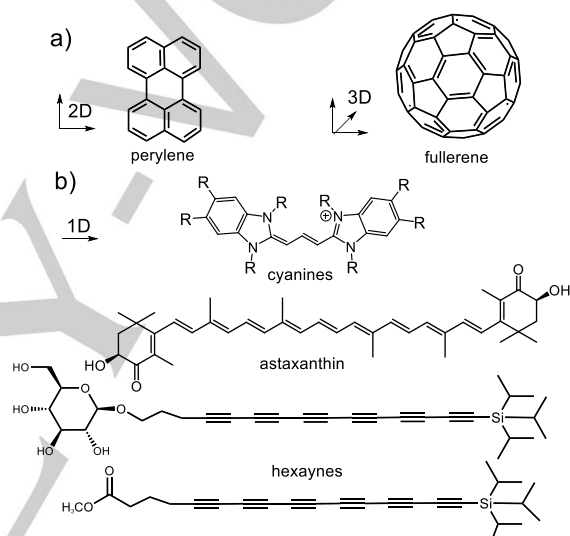


Figure 1. a) Examples of 2D (perylene) and 3D (fullerene) molecules showing aggregation. b) Examples of 1D molecules, such as cyanines and oligoynes, as well short oligoynes, displaying aggregation phenomena.

On the one hand, aggregation is one of the main problems in the chemical characterization of large polyaromatics since it hinders the use of standard techniques of chemical analysis (e.g., NMR spectroscopy requires homogeneous solutions).^[8] On the other hand, knowledge and control of aggregation plays a fundamental role in the design of solid-state structures for which supramolecular and crystalline order are required. Aggregation phenomena, at least as demonstrated in 2D nanographenes, are dominated by intermolecular π - π contacts. In the case of planar molecules, such interactions are magnified by the available flat surfaces (perylene is a prototypical case, Figure 1^[7]). Aggregation of 3D molecules, such as C₆₀ fullerene, has been widely studied and correlated with physical and electronic properties.^[9] In contrast to aggregation of 2D and 3D molecules, however, the analogous situation of π - π induced aggregation is hard to envisage in 1D molecular systems such as oligoynes and cumulenes. The flexibility^[10] and the minimal π -surface limit intermolecular enthalpic forces needed to surpass the entropic price of self-assembly. As would thus be expected, aggregation effects in 1D molecules is rare, and studies to explore aggregation

[a] F. Gordillo-Gómez, Prof. J. Casado, Department of Physical Chemistry, University of Málaga, Andalucía-Tech Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain.

E-mail: casado@uma.es

[b] Dr. Y. Gao, Prof. Rik R. Tykwinski, Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, Alberta, T6G 2G2 Canada.

E-mail: rik.tykwinski@ualberta.ca

[c] Dr. D. Aranda, Dr. J. Aragón, Prof. E. Ortí, Instituto de Ciencia Molecular (ICMo), Universitat de València, 46980 Paterna, Spain.

E-mail: daniel.aranda@uv.es

[d] Prof. M. Kertesz, Department of Chemistry and Institute of Soft Matter, Georgetown University, Washington, D.C. 20057-1227, United States.

E-mail: kertesz@georgetown.edu









Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11336-0>

OPEN

Solution-processed nanographene distributed feedback lasers

Víctor Bonal ¹, Rafael Muñoz-Mármol ¹, Fernando Gordillo Gámez², Marta Morales-Vidal ¹, José M. Villalvilla ¹, Pedro G. Boj ³, José A. Quintana³, Yanwei Gu⁴, Jishan Wu ⁴, Juan Casado ² & María A. Díaz-García ¹

The chemical synthesis of nanographene molecules constitutes the bottom-up approach toward graphene, simultaneously providing rational chemical design, structure-property control and exploitation of their semiconducting and luminescence properties. Here, we report nanographene-based lasers from three zigzag-edged polycyclic aromatics. The devices consist of a passive polymer film hosting the nanographenes and a top-layer polymeric distributed feedback resonator. Both the active material and the laser resonator are processed from solution, key for the purpose of obtaining low-cost devices with mechanical flexibility. The prepared lasers show narrow linewidth (< 0.13 nm) emission at different spectral regions covering a large segment of the visible spectrum, and up to the vicinity of the near-infrared. They show outstandingly long operational lifetimes (above 10^5 pump pulses) and very low thresholds. These results represent a significant step forward in the field of graphene and broaden its versatility in low-cost devices implying light emission, such as lasers.

¹Departamento Física Aplicada and Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, Spain. ²Department of Physical Chemistry, University of Málaga, Andalucía Tech., Campus de Teatinos s/n, 29071 Malaga, Spain. ³Departamento Óptica, Farmacología y Anatomía and Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, Spain. ⁴Department of Chemistry, National University of Singapore, 3 Science Drive 3, Singapore 117543, Singapore. Correspondence and requests for materials should be addressed to J.W. (email: chmwuj@nus.edu.sg) or to J.C. (email: casado@uma.es) or to M.A.D-G. (email: maria.diaz@ua.es)

Near-Infrared Lasing in Four-Zigzag Edged Nanographenes by 1D versus 2D Electronic π -Conjugation

Rafael Muñoz-Mármol, Fernando Gordillo, Víctor Bonal, José M. Villalvilla, Pedro G. Boj, José A. Quintana, Aaron M. Ross, Giuseppe M. Paternò, Francesco Scotognella, Guglielmo Lanzani,* Amel Derradji, Juan C. Sancho-García, Yanwei Gu, Jishan Wu,* Juan Casado,* and María A. Díaz-García*

The search of compounds emitting in the near-infrared (NIR) has been accelerated owing to their use in biomedical and telecommunications applications. In this regard, nanographenes (NGs) are attractive materials adequate for integration with other technologies, which have recently demonstrated amplified spontaneous emission (ASE) and lasing across the visible spectrum. Here, the optical and ASE properties of four-zigzag edged NGs of the $[m,n]$ peri-acenoacene family are reported, whose size is increased through conjugation extension by varying n (from 3 to 5) while keeping $m = 2$. Results show that such 1D conjugation extension method is more efficient in terms of shifting the photoluminescence (PL) to the infrared (PL at 710 nm in the larger compound, PP-Ar) than through 2D conjugation extension as in previously reported NGs (PL at 676 nm with the largest compound FZ3, with $n = 3$ and $m = 4$). Additionally, PP-Ar shows dual-ASE (at 726 and 787 nm), whose origin is elucidated through Raman and transient absorption spectroscopies. These compounds' potential for red and NIR lasing is demonstrated through the fabrication of distributed feedback lasers with top-layer resonators. This study paves the way towards the development of stable low-cost all-plastic NIR lasers.


1. Introduction

Conjugated organic materials have been extensively investigated, proving to be particularly suitable for a variety of optoelectronic applications, for example, solar cells, field-effect transistors, and light-emitting diodes, among others. In the last two decades, a considerable part of this effort has been devoted to organic active materials for lasing,^[1–3] with a growing interest in materials operating in the near-infrared (NIR) region^[4] fueled by the development of biomedical^[5] and telecommunication applications.^[6] Besides, organic photoluminescent materials present rather large light–matter interaction,^[7] and can be integrated with other technologies via cost-effective solution-based processing techniques.^[8] For this purpose, bottom-up fabrication approaches via organic chemistry provide smart design and control of the optoelectronic properties with outstanding

R. Muñoz-Mármol, V. Bonal, J. M. Villalvilla, M. A. Díaz-García
Departamento de Física Aplicada and Instituto Universitario de
Materiales de Alicante
Universidad de Alicante
Alicante 03080, Spain
E-mail: maria.diaz@ua.es

F. Gordillo, J. Casado
Department of Physical Chemistry
University of Málaga
Andalucía Tech., Campus de Teatinos s/n, Málaga 29071, Spain
E-mail: casado@uma.es

P. G. Boj, J. A. Quintana
Departamento de Óptica
Farmacología y Anatomía and Instituto Universitario de Materiales
de Alicante
Universidad de Alicante
Alicante 03080, Spain

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/adfm.202105073>.

© 2021 The Authors. Advanced Functional Materials published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/adfm.202105073

A. M. Ross, F. Scotognella, G. Lanzani
Physics Department
Politecnico di Milano
Piazza L. da Vinci 32, Milano 20133, Italy
E-mail: guglielmo.lanzani@iit.it

G. M. Paternò, F. Scotognella, G. Lanzani
Center for Nano Science and Technology
Istituto Italiano di Tecnologia
Via G. Pascoli 70/3, Milano 20133, Italy

A. Derradji, J. C. Sancho-García
Departamento de Química Física and Instituto Universitario de
Materiales de Alicante
Universidad de Alicante
Alicante 03080, Spain

Y. Gu, J. Wu
Department of Chemistry
National University of Singapore
3 Science Drive 3, Singapore 117543, Singapore
E-mail: chmwuj@nus.edu.sg

A Chichibabin's Hydrocarbon-Based Molecular Cage: The Impact of Structural Rigidity on Dynamics, Stability, and Electronic Properties

Yong Ni, Fernando Gordillo-Gómez, Miriam Peña Alvarez, Zhihan Nan, Zhengtao Li, Shaofei Wu, Yi Han, Juan Casado,* and Jishan Wu*

Cite This: *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 12730–12742

Read Online

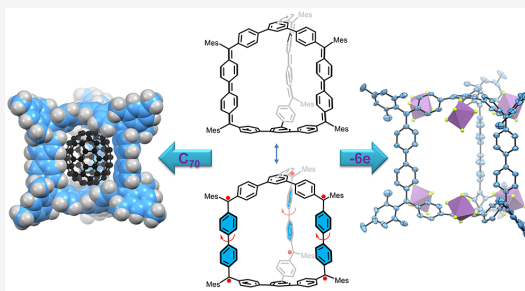
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: A three-dimensional π -conjugated polyradicaloid molecular cage *c-Ph14*, consisting of three Chichibabin's hydrocarbon motifs connected by two benzene-1,3,5-triyl bridgeheads, was synthesized. Compared with its linear model compound *l-Ph4*, the prism-like *c-Ph14* has a more rigid structure, which shows significant impact on the molecular dynamics, stability, and electronic properties. A higher rotation energy barrier for the quinoidal biphenyl units was determined in *c-Ph14* (15.64 kcal/mol) than that of *l-Ph4* (11.40 kcal/mol) according to variable-temperature NMR measurements, leading to improved stability, a smaller diradical character, and an increased singlet–triplet energy gap. The pressure-dependent Raman spectroscopic studies on the rigid cage *c-Ph14* revealed a quinoidal-to-aromatic transformation along the biphenyl bridges. In addition, the ellipsoidal cavity in the cage allowed selective encapsulation of fullerene C_{70} over C_{60} , with an associate constant of about $1.43 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Moreover, *c-Ph14* and *l-Ph4* exhibited similar redox behavior and their cationic species (*c-Ph14*⁶⁺ and *l-Ph4*²⁺) were obtained by chemical oxidation, and the structures were identified by X-ray crystallographic analysis. The biphenyl unit showed a twisted conformation in *l-Ph4*²⁺ and remained coplanarity in *c-Ph14*⁶⁺. Notably, molecules of *c-Ph14*⁶⁺ form a one-dimensional columnar structure via close π – π stacking between the bridgeheads.



INTRODUCTION

Over the past decade, open-shell singlet diradicaloids have received intensive studies mainly due to their unique electronic properties arisen from the intermediate bonding of frontier π -electrons.¹ The molecules exhibit diradical-like behavior and thermally activated paramagnetic activity. However, the practical applications of diradicaloids are still limited by the low stability, although various thermodynamic and kinetic stabilizing strategies have been developed. The topological structures of the investigated diradicaloids varied from rigid planar skeletons² to conformationally flexible molecules,³ contorted helicenes,⁴ macrocycles,⁵ three-dimensional (3D) molecular cages,⁶ and even two-dimensional (2D) covalent organic radical frameworks.⁷ It has been demonstrated that aromaticity played a critical role in their diradical character and singlet–triplet energy gap.¹⁸ However, there is almost no systematic study on how the structural rigidity affects the molecular dynamics, stability, and electronic properties. This issue becomes particularly important for the design of diradicaloids with flexible conformation and tailored diradical character.

Chichibabin's hydrocarbon (CH), *p,p'*-biphenylene-bis(diphenylmethyl), can be considered as the very first open-shell singlet diradicaloid (Figure 1a).⁸ The diradical-like

behavior can be ascribed to the recovery of two aromatic sextet rings in the diradical form. The compound showed a bright green color in solid state, and X-ray crystallographic analysis revealed a planar *p*-dixylylene backbone, implying dominant contribution from the closed-shell quinoidal resonance form in the crystal (Figure 1a).⁹ On the other hand, the solution displayed a blue-violet color and was very sensitive to oxygen, indicating an open-shell diradical character. While it is practically difficult to determine the real conformation of the molecule in solution, one can expect a dynamic process in which the two phenyl rings in the *p*-dixylylene unit can rotate along the central C–C bond due to its partial single-bond nature as described in the open-shell diradical form (Figure 1a). We believe that such a dynamic rotation process can be restricted when the CH units are constrained in a rigid 3D topological structure such as a molecular cage, and as a consequence, the conformational

Received: May 4, 2020

Published: June 26, 2020

