



UNIVERSIDAD DE MURCIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

Estudio Computacional de Transferencia Electrónica
Intramolecular en Tríadas conjugadas
ferroceno-puente-aceptor

D^a. Rafaela García López

2015

Universidad de Murcia



Facultad de Química

Departamento de Química Orgánica
Grupo de "Materiales Moleculares Multifuncionales: síntesis,
estudio y computación"

*Estudio computacional de transferencia
electrónica intramolecular en tríadas conjugadas
ferroceno-puente-aceptor*

Tesis doctoral

Rafaela García López

Director:

Dr. Don Arturo Espinosa Ferao

2015

Universidad de Murcia

Facultad de Química

Departamento de Química Orgánica
Grupo de "Materiales Moleculares Multifuncionales: síntesis,
estudio y computación"



*Estudio computacional de transferencia
electrónica intramolecular en tríadas conjugadas
ferroceno-puente-aceptor*

Memoria presentada en la Universidad de
Murcia, para optar al grado de Doctora en
Química Orgánica por la Licenciada
Rafaela García López

ARTURO ESPINOSA FERAO Profesor Titular de Universidad del
Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Murcia,

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: “*Estudio computacional de transferencia electrónica intramolecular en tríadas conjugadas ferroceno-puente-aceptor*” se ha realizado íntegramente en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Murcia, por la Licenciada Rafaela García López y autoriza su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Y para que conste a los efectos oportunos, expido el presente certificado en Murcia,
a 21 de Septiembre de 2015.

Fdo.: Dr. Arturo Espinosa Ferao

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincera gratitud a todas aquellas personas que de una forma u otra han contribuido en la realización de esta Memoria, en especial:

Al Prof. Dr. Arturo Espinosa Ferao, por su eficaz dirección en la elaboración de esta Tesis, por darme la oportunidad de introducirme en el mundo de la Investigación Científica, su entusiasmo, y en especial por su ayuda constante y amistad, sobre todo en estos últimos años.

A mi familia, por su comprensión, apoyo y confianza. Sin ellos no podría haber conseguido nada de esto, todos me han ayudado en la elaboración de esta memoria. Mi hermano animándome a seguir estudiando después de terminar la licenciatura. Mi hermana diciéndome continuamente que ya me quedaba poco y por su ayuda en los dibujos. A mi padre por estar siempre ahí, y en especial a mi madre por su paciencia y comprensión inagotable.

A mis abuelos, en especial a la Madre Francisca, por todos los maravillosos momentos vividos juntas.

Agradezco también a mi *Señor* esposo, su continuo apoyo y ayuda, sobretodo en el último tramo de la elaboración de esta Tesis. Sin él quizás no habría terminado nunca esta aventura.

Y por supuesto a mi hijo Marco, que me recuerda cada día lo que realmente es importante en la vida.

A todos muchas gracias

Resumen

En los últimos años, una de las líneas de investigación de nuestro grupo ha sido el diseño y desarrollo de *nuevos materiales orgánicos*, con el propósito de conseguir 1) cables moleculares que muestren fenómenos de transferencia electrónica intramolecular y 2) receptores para el reconocimiento de cationes, aniones, pares iónicos y moléculas neutras mediante la alteración de una propiedad que pueda observarse a simple vista, o mediante el uso de una técnica instrumental sencilla. En particular, en el presente trabajo se analiza, desde el punto de vista teórico a través de cálculos mecanocuánticos, el comportamiento dador del ferroceno en procesos de reconocimiento de cationes metálicos, así como la estabilización de deficiencias electrónicas en α a grupos ferrocenilo. Esto permite el estudio del fenómeno de transferencia electrónica intramolecular en diferentes tríadas ferroceno-puente-aceptor, así como el efecto de la naturaleza y longitud de espaciadores π -conjugados, por medio de parámetros geométricos (alternancia de enlace) y electrónicos (grado de transferencia electrónica, *gap*, momento dipolar,..) de la molécula.

Por otra parte, es importante conocer el mecanismo intrínseco por el cual se produce la variación de la capacidad conductora mono o bidireccional de un hilo o conductor molecular, al objeto de poder así optimizar el diseño del cable según el tipo de propiedades (conductor bidireccional, diodo o semiconductor, interruptor, etc.) que se desee obtener. Para tal fin, el estudio teórico se centra, tanto en las características geométricas como en la estructura electrónica de diferentes cables moleculares con estructura *ferroceno-puente-aceptor*, y de cómo la variación de estas características geométricas están relacionadas con el fenómeno de la conducción electrónica a lo largo del cable.

Abstract

In recent years, one of the research lines in our group has been the design and development of *new organic materials* with the aim of allowing the access to 1) molecular cables exhibiting intramolecular electronic transfer phenomena and 2) receptors for the recognition of cations, anions, ion-pairs as well as neutral molecules through the alteration of a property that can be detected either with the naked eye, or by using a simple instrumental technique. In particular, the aim of the present work is to analyze, from the theoretical point of view through quantum chemical calculations, the donor behaviour of ferrocene in recognition processes of metal cations, as well as the stabilization of electronic deficiencies α to ferrocenyl groups. This allows the study of intramolecular electron transfer phenomenon in a variety of ferrocene-bridge-acceptor triads, as well as the effect of the nature and length of π -conjugated spacers by means of geometric (bond alternation) and electronic (degree of electronic transfer, *gap*, dipole moment, ...) parameters of the molecule.

On the other hand, it is important to know the inherent mechanism by which the variation of the mono or bi-directional conductive capacity of a molecular cable occurs, in order to optimize its design according to the type of properties (bi-directional driver, or semiconductor diode, switch, etc.) to be obtained. For this purpose, the theoretical study is focussed on both the geometrical features and the electronic structure of different molecular cables with ferrocene-bridge-acceptor structure and how the variation of these geometric characteristics are related to the phenomenon of electron transfer along the cable.

La frase más excitante que se puede oír en ciencia,
la que anuncia nuevos descubrimientos,
no es "¡Eureka!", sino "Es extraño..."

Stephen W. Hawking.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
1.1. La Química teórica y computacional como herramienta	1
1.2. Electrónica molecular e interruptores moleculares en nanoelectrónica	3
1.3. Cables moleculares	6
1.3.1. Clasificación de cables moleculares	7
1.4. Ferroceno	9
1.4.1. Propiedades del ferroceno	10
1.4.2. Aplicaciones	13
1.5. Transferencia electrónica intramolecular	15
1.6. Especies de valencia mixta	23
2. Objetivos	25
2.1. Estudio del comportamiento dador de la unidad de ferroceno	25
2.1.1. Unidad de ferroceno aislada	25
2.1.2. Estabilización de deficiencias electrónicas en α a grupos ferrocenilo	26
2.2. Estudio de fenómenos de transferencia electrónica intramolecular en diferentes triadas dador-puente-aceptor	26
3. Metodología	29
3.1. Detalles computacionales	29
3.2. Caracterización de los compuestos objeto de estudio	30
3.2.1. Estudio del momento dipolar	30
3.2.2. Análisis de orbitales moleculares	30
3.2.3. Análisis de distribución electrónica	31
3.2.4. Tránsitos electrónicos	32
3.2.5. Parámetros de distorsión geométrica	33
3.2.6. Estudio de la funcionalidad como interruptor o amplificador de los compuestos objeto de estudio	34
4. Basicidad del ferroceno	37
5.1. Introducción	37
4.3. Complejación de iones desnudos	41
4.4. Complejación de sales con aniones poco básicos	43
4.5. Estudio de complejación de tiazolil-ferrocenos	47
4.6. Conclusiones	50
5. Estabilización de deficiencias electrónicas en α a grupos ferrocenilo	51
5.1. Introducción	51
5.2. Análisis de orbitales moleculares del catión ferrocenilmetilo	54
5.3. Parámetros geométricos y electrónicos en ferrocenos sustituidos	54

5.4. Definición del parámetro de fulvenización HOMFc.	61
5.5. Conclusiones.	68
6. Estudio teórico de díadas push-pull ferroceno–quinona.	71
6.1. Introducción.....	71
6.2. Objetivos.	72
6.3. Momento dipolar, análisis de orbitales moleculares y distribución electrónica.....	72
6.3.1. Momento dipolar	72
6.3.2. Gap HOMO-LUMO	73
6.3.3. Análisis de la ocupación y energía de los orbitales atómicos de valencia del átomo de Fe.	75
6.3.4. Análisis de densidad electrónica.	76
6.4. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.	78
6.5. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.....	80
6.6. Conclusiones.	83
7. Estudio teórico de tríadas push-pull-ferroceno-imina-quinona.	85
7.1. Introducción.....	85
7.2. Objetivos.	86
7.3. Sistemas olefínicos.	88
7.3.1. Momento dipolar	88
7.3.2. Gap HOMO-LUMO.	89
7.3.3. Análisis de densidad electrónica.	90
7.4. Tríadas acopladas a través de un puente imino, D-Imn-A.	92
7.4.1. Gap HOMO-LUMO.	94
7.4.2. Análisis de densidad electrónica.	98
7.5. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.	100
7.5.1. Tríadas acopladas a través de un puente D-Imn-A.....	100
7.6. Parámetro de distorsión del puente imina, HOMIc.	102
7.7. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.....	108
7.7.1. Sistemas olefínicos.	108
7.7.2. Tríadas acopladas a través de un puente D-Imn-A.....	111
7.8. Compuestos relacionados: carbodiimidias.....	114
7.9. Conclusiones.	116
8. Estudio teórico de tríadas push-pull ferroceno-azadieno-quinona.....	119
8.1. Introducción.....	119
8.2. Objetivos.	120
8.3. Momento dipolar, análisis de orbitales moleculares y distribución electrónica...	122
8.3.1. Momento dipolar y gap HOMO-LUMO.	122
8.3.2. Análisis de densidad electrónica.	131

8.4. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.....	133
8.5. Parámetro de distorsión del puente, HOMCDc.....	136
8.6. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.	142
8.7. Compuestos relacionados.	145
8.7.1. Sistemas heteroaromáticos.	145
8.8. Conclusión.....	154
9. Estudio teórico de tríadas push-pull con puente azina.	155
9.1. Introducción.	155
9.2. Objetivos.....	156
9.3. Análisis de distribución electrónica y orbitales moleculares.	157
9.3.1. Momento dipolar.....	157
9.3.2. Análisis de FMO y <i>gap</i> HOMO-LUMO.	158
9.3.3. Análisis conformacional.....	160
9.3.4. Complejos dinucleares con ligandos azina.	162
9.3.5. Análisis de FMO.	166
9.3.6. Análisis de densidad electrónica.	168
9.4. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.....	171
9.5. Parámetro de distorsión del puente, HOMCDc.....	173
9.6. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.	176
9.7. Compuestos relacionados.	179
9.7.1. Sistemas heteroaromáticos.	179
9.8. Conclusiones.	181
10. Estudio teórico de tríadas push-pull ferroceno-imidazol-quinona fusionada. 183	
10.1. Introducción.	183
10.2. Objetivos.....	184
10.3. Características generales del heterociclo imidazol.....	185
10.4. Análisis de momento dipolar, orbitales moleculares y distribución electrónica. 187	
10.4.1. Momento dipolar.....	187
10.4.2. <i>Gap</i> HOMO-LUMO.....	188
10.4.3. Análisis de densidad electrónica	191
10.5. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.	193
10.6. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.	197
10.7. Conclusiones.....	200
11. Conclusiones generales.....	201
12. Anexos.	205
12.1. Complejación de sales de cationes con aniones poco básicos (Método A) ..	207

12.2. Acrónimos.	209
12.3 Fundamentos de la mecánica cuántica y detalles computacionales.	213
12.3.1. Introducción.	213
12.3.2. Ecuación de Schrödinger.	215
12.3.3. Aproximación de Born-Oppenheimer.	216
12.3.4. Métodos computacionales.	217
12.3.4.1. Métodos <i>ab initio</i>	218
12.3.4.1.3. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset.....	220
12.3.4.2. Métodos mecanocuánticos moleculares semiempíricos.	222
12.3.4.3. Teoría del funcional de la densidad.	223
12.3.4.3.1. Métodos locales.	225
12.3.4.3.2. Métodos no locales.	225
12.3.4.3.3. Métodos híbridos.	226
12.3.4.4. Cálculo del espectro electrónico	228
12.3.4.5. Conjunto base o “ <i>Basis set</i> ”	228
12.4. Óptica no lineal (ONL) de segundo orden y sistemas push-pull.	235
12.5. Modelo del oscilador armónico de aromaticidad (HOMA).	241
12.6. Índice de compuestos.	245
12.7. Índice de Figuras.	247
12.8. Índice de Tablas.	257
12.9. Participación en congresos.	259
12.10. Artículos publicados.	261
12.11. Bibliografía.	263

1. Introducción

1.1. La Química teórica y computacional como herramienta.¹⁻⁶

La Química es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformaciones que sufre la materia a partir de su composición atómica. Una de las ramas de la Química es la Química Teórica, en la que los métodos matemáticos se combinan con las leyes fundamentales de la Física para interpretar procesos de relevancia química, como reacciones químicas y transferencias electrónicas. La clave de la Química Teórica es la mecánica cuántica, considerada como uno de los logros más trascendentales realizados por la comunidad científica mundial. También es conocida como mecánica ondulatoria y como Física Cuántica, y relaciona las propiedades moleculares con el movimiento y las interacciones de electrones y núcleos. Es decir, tiene por objetivo el estudio de la estructura electrónica de las moléculas usando los métodos mecano-cuánticos. En particular, persigue el cálculo de la función (amplitud) de onda electrónica molecular, correspondiente a un estado estacionario, en general el fundamental, la energía electrónica y las propiedades fisicoquímicas derivadas de éstas. Por lo tanto, la Química Cuántica es la ciencia que trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos (ver Anexo 12.3).

Los únicos sistemas que pueden ser calculados de forma exacta son aquéllos formados por una, o como máximo, dos partículas. En el resto de casos, se puede

llegar a soluciones numéricas de elevada exactitud, pero para ello es necesario realizar un gran número de operaciones matemáticas. Por otro lado, hay que destacar que el coste computacional crece factorialmente (más rápidamente que el crecimiento exponencial) con el número de electrones de la molécula. Aunque la teoría en que se basan los cálculos, la mecánica cuántica, es una teoría muy bien establecida desde hace muchos años, su utilización práctica sólo fue posible con el desarrollo de los ordenadores modernos y, sobre todo, las supercomputadoras. Antes de la llegada de los ordenadores (antes de 1950), el número de sistemas que podían tratarse con una elevada exactitud era muy limitado. A lo largo de los años sesenta y setenta, los ordenadores evolucionaron mucho: pasaron de ser máquinas muy caras y difíciles de utilizar, a resultar accesibles para todos los investigadores. Ello desembocó en la creación de un nuevo campo de la Química dentro de la Química Teórica: la Química Computacional, en la que el ordenador se utiliza como una herramienta “experimental”. La Química Computacional es, pues, una rama de la Química Teórica y de la Química Cuántica. El objetivo de la Química Computacional es producir y utilizar programas informáticos para el estudio de las propiedades (como energía, momento dipolar, frecuencias de vibración, etc.) de moléculas y, en menor medida, sólidos extendidos. Es decir, se encarga de la resolución de problemas relacionados con la Química mediante cálculos, y no (directamente) del desarrollo de nuevas metodologías y teorías. Sin embargo, existe una fuerte conexión entre la Química Teórica tradicional y la Química Computacional, ya que el desarrollo de nuevos modelos teóricos permite el estudio de nuevos problemas y viceversa.

Gracias al avance tan significativo de la tecnología informática, y al ser el ordenador la herramienta básica de los químicos teóricos, el desarrollo de la Química Computacional en los últimos veinte años ha sido tanto vertiginoso como imparable. Los químicos computacionales usan los programas y metodologías existentes para aplicarlos a problemas químicos específicos pudiéndose utilizar como herramienta predictiva, para encontrar un punto de partida para la síntesis en laboratorio. Esto permite “experimentar” con una sustancia, conocer muchas de sus propiedades tanto estructurales como electrónicas sin necesidad de sintetizarla, de modo que se puede orientar a un investigador experimental sobre qué molécula va a tener las características que él desea, y que éste directamente sintetice y analice aquélla que

más le interese, ahorrándole tiempo y dinero. Además, permite explorar mecanismos de reacción y explicar observaciones en reacciones ya vistas en el laboratorio.⁷⁻¹¹

Asimismo, la Química Teórica aborda muchas líneas de investigación pertenecientes a distintos campos de la Química, como la modelización de moléculas que interaccionen con otras de forma efectiva, especialmente en diseño de fármacos, el diseño de nuevos catalizadores, el estudio de la Química interestelar, la Biología Molecular o la Electrónica Molecular. En muchos aspectos, los cálculos teóricos son ya más poderosos que los experimentos, aunque hay cierta polémica sobre si los métodos más aproximados son suficientemente precisos como para describir adecuadamente reacciones químicas complejas, como las que se dan en Bioquímica. Cualquier especie química puede ser estudiada teóricamente: los cálculos sobre cationes, aniones, pares iónicos, estados excitados y otros intermedios reactivos que presentan serias dificultades a la hora de ser estudiados experimentalmente, no plantean, en principio, mayor problema que los cálculos realizados sobre moléculas más estables.¹²⁻¹⁵ La información detallada sobre estructuras de intermedios de reacción, estados excitados, así como sobre disposiciones moleculares hipotéticas o moléculas deformadas o metaestables, únicamente puede ser obtenida a través de los cálculos computacionales.

Por otra parte, el número de artículos publicados basados en resultados estrictamente computacionales, o bien presentados junto a resultados experimentales, crece de manera vertiginosa año tras año.

Finalmente, resulta pertinente destacar que hoy en día existe un gran número de paquetes informáticos disponibles que son autosuficientes y que implementan muchos métodos mecanocuánticos. Entre los más usados se encuentran de Mon2k, GAUSSIAN, ORCA, GAMESS, Q-Chem, Turbomole, ADF, ACES, MOLPRO, DALTON, Spartan, JAGUAR, MOLCAS, MOPAC y NWChem.

1.2. Electrónica molecular e interruptores moleculares en nanoelectrónica.¹⁶

La mayor parte de nuestra actividad cotidiana implica la utilización de dispositivos que funcionan gracias a componentes electrónicos. Estos componentes

han ido evolucionando constantemente desde sus inicios, utilizando básicamente materiales semiconductores inorgánicos, de entre los cuales destaca el silicio. Sin embargo, la tecnología del silicio tiene sus limitaciones, por lo que en los últimos años se está realizando un enorme trabajo en el desarrollo de una nueva electrónica basada en la utilización de *materiales moleculares electroactivos*,^{17,18} denominada *Electrónica Molecular*.

La *Electrónica Molecular* se puede definir como la ciencia que estudia los procesos electrónicos medidos o controlados a escala molecular, es decir, en una sola molécula o en un pequeño grupo de moléculas. En 1959, el estadounidense Richard P. Feynman (premio Nobel de Física, 1965), dio una conferencia titulada “*There’s plenty of room at the bottom*”,¹⁹ donde adelantó el surgimiento de la *Nanotecnología*, ya que habló sobre los beneficios que supondría para la sociedad el que fuéramos capaces de manipular la materia y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos, lo que corresponde a una dimensión de 1 nanómetro, aproximadamente. Es decir, sugirió la idea de utilizar directamente los componentes más pequeños que puedan ser funcionales: una sola molécula o un pequeño grupo de moléculas con propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y/o la combinación de dos o más de estas propiedades. En consecuencia, la utilización de moléculas en circuitos electrónicos de tamaño nanoscópico representa el mayor grado de miniaturización posible, con las ventajas que ello conlleva como mayor velocidad de operación o bajo coste de fabricación.

Los primeros avances en el desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares se iniciaron en los años setenta con el trabajo de Arieh Aviram de IBM y Mark Ratner de la Universidad de New York.²⁰ En 1974 estos autores proponen el desarrollo de un “diodo molecular”, con una estructura dador-espaciador-aceptor basado en sistemas moleculares modelo, de tipo orgánico, que pudieran interactuar mediante un sistema π conjugado conectando ambos grupos. Como dador propusieron tetratrafalvaleno (TTF) y como aceptor tetracianoquinodimetano (TCNQ). Un sistema molecular de estas características posee una alta polaridad y posibilidad de transferir carga a distancia en forma unidireccional, transferencia que puede ser inducida mediante una perturbación externa,^{21–24} ya sea química o física. Un ejemplo de estímulo externo es un proceso redox, cambio de temperatura o la absorción de la luz. Como resultado de dicho estímulo se produce un cambio conformacional que se

traduce en la modificación de las dimensiones moleculares. Esta hipótesis, imposible de demostrar en su momento, promovió la preparación de series de moléculas parecidas e impulsó el área de la Electrónica Molecular.

El descubrimiento de los *polímeros conductores* ha sido, sin duda alguna, el suceso que más ha influido en el desarrollo de los materiales moleculares electroactivos, por lo que constituyó el argumento para otorgar el *premio Nobel de Química* del año 2000 a A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa “*por su descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores y por su revolucionario descubrimiento de que el plástico puede, con ciertas modificaciones, ser conductor de electricidad*”. Estos nuevos materiales proporcionan propiedades eléctricas y ópticas, junto con numerosas ventajas en su fabricación y su bajo coste económico. Además, hay que considerar su versatilidad para ser modificados químicamente y obtener así sistemas con diferentes propiedades.²⁵

Además, en los últimos años ha adquirido una gran importancia el diseño y síntesis de macromoléculas que incorporan metales en su estructura, tales como el hierro, el rutenio y cobalto. El interés de estos compuestos se basa en la capacidad de obtener materiales con propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas de interés tecnológico.

Por otra parte, entre la gran variedad de campos de aplicación de los interruptores moleculares pueden destacarse los siguientes:

a) *Dispositivos eléctricos móviles*:²⁶ Se sabe que el tamaño físico de las memorias supone un problema para los dispositivos portátiles como las agendas personales, el móvil o los ordenadores personales. Por consiguiente resultan de gran importancia el desarrollo de estudios orientados a convertir el tamaño de la unidad de almacenamiento de información a las dimensiones de una molécula, en tanto que ello permitirá bajar el escalado de dichos dispositivos a órdenes insospechados. Esta es, por tanto, la razón fundamental por la que el desarrollo de estos interruptores constituye un área clave en el sector de la electrónica que se ocupa de la construcción de futuros ordenadores moleculares. Sin embargo, es importante señalar que aunque los interruptores moleculares podrán formar parte de la electrónica del futuro, esto no será posible hasta que se descubra la manera de cablearlos.

b) Las *moléculas moduladas por reacciones redox* (u otras)²⁷⁻²⁹ son interesantes por numerosas aplicaciones en los sectores de los materiales, instrumentación, seguridad, biomedicina y farmacéutico, entre otros. Se pueden crear detectores de gases o de metales, dosificadores selectivos de medicamentos, medidores de pH, etc. Las formas más antiguas de sensores moleculares sintéticos son los indicadores de pH, que muestran distintos colores en función del pH. En el campo de la Biología también son importantes porque muchas funciones biológicas están basadas en sensores, por ejemplo, la regulación alostérica y la visión.

c) Las *moléculas moduladas por la radiación UV*³⁰ podrían ser utilizadas como detectores o dosímetros de la cantidad de radiación UV que pudiera ser perjudicial para la salud, como por ejemplo un papel indicador que cambie de color con la cantidad de radiación tomada, por los rayos del sol o por una sesión de rayos UV. Otras utilidades serían la fabricación de cámaras, telescopios o retinas artificiales para la obtención de imágenes, así como la posibilidad, entre otras, de generar corriente eléctrica para su aplicación en el campo de la energía fotovoltaica, memorias ópticas, decodificadores ópticos o lentes protectoras de rayos láser.

Hay que tener en cuenta que para usar cualquier componente electrónico molecular se debe tener la capacidad de unirlo o integrarlo en la estructura de un dispositivo electrónico. Cualquier molécula con una función útil no se puede considerar, sin más, como un dispositivo electrónico, puesto que debe de existir una forma de interactuar con otros componentes, y de ahí la gran importancia de los *cables moleculares*, que permiten conectar una molécula a otra, o una unidad funcional a otra.

1.3. Cables moleculares.³⁰⁻³⁶

Por cable (o hilo) molecular se entiende la unidad estructural que presenta un sistema altamente conjugado en la que la red de orbitales de simetría π suministra una vía a través de la que se facilita la conducción de electrones de un extremo a otro del cable (proceso de transferencia de carga, Figura 1), y actúa como unión o “puente” entre unidades moleculares o funcionales extremas, con carácter electrodonador y electroaceptor, respectivamente, que actúan facilitando ese proceso. Además, los

cables moleculares deben presentar estados electrónicos que involucren cambios significativos en sus propiedades electrónicas. Por consiguiente, el estudio de cables moleculares está íntimamente asociado al estudio del fenómeno de la transferencia electrónica intramolecular (TEI).

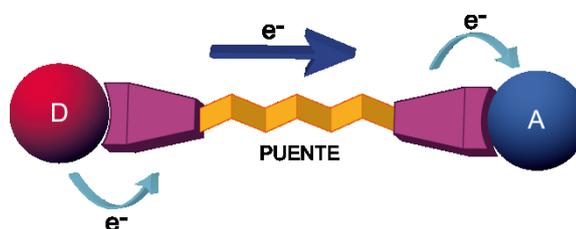


Figura 1: Proceso de transferencia de carga a través de un cable molecular (D: dador; A: aceptor).

Actualmente el desarrollo de cables o hilos moleculares se está convirtiendo en uno de los principales campos de investigación dentro de la electrónica molecular, en tanto que es el componente más simple de un circuito eléctrico.^{17,24,31-33}

1.3.1. Clasificación de cables moleculares.

En general los *cables moleculares* se suelen clasificar en cuatro tipos fundamentales: hidrocarburos conjugados, macrociclos, nanotubos de carbono y ADN.

a) *Hidrocarburos conjugados*: constituyen el tipo más simple y consta de una cadena carbonada lineal en la que los átomos presentan hibridaciones sp o sp^2 , de manera que se alternen los enlaces simples con los dobles o triples. Esta conjugación de enlaces múltiples proporcionan orbitales π deslocalizados a través de los cuales se facilita el transporte de electrones de un extremo a otro de la cadena conjugada, lo que indica que estos sistemas pueden comportarse como buenos hilos moleculares.

Algunos de los sistemas más estudiados son: oligo(*p*-fenilnetinilenos),³⁴⁻³⁹ oligo(*p*-fenilvinilenos),^{40,41} sistemas aromáticos policonjugados, oligo-⁴² y polifenilenos⁴³ y oligoacetilenos.⁴⁴

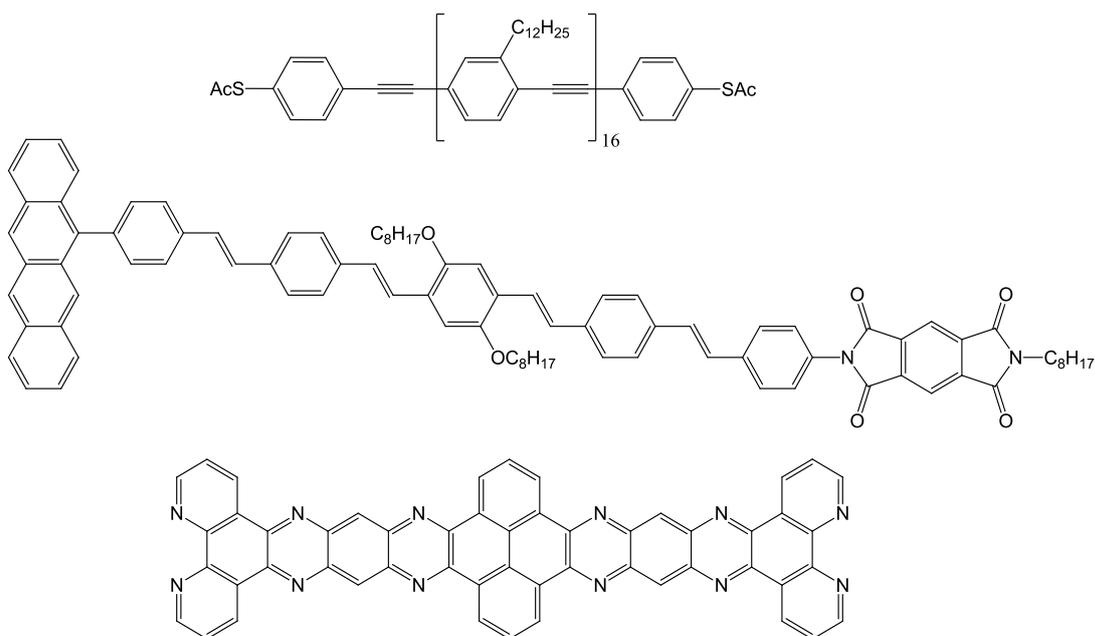


Figura 2: Algunos ejemplos de hidrocarburos conjugados.

b) *Macrociclos*: El sistema macrocíclico más utilizado en la construcción de cables moleculares es la porfirina,^{45,46} dependiendo su comportamiento de la conectividad de los centros D y/o A sobre el sistema porfirínico (frecuentemente por las posiciones *meso*), de la fusión adicional de otros anillos a los de pirrol o de la existencia de unidades metálicas (metaloporfirinas), en su caso.⁴⁷

Otros sistemas parecidos son los que utilizan el ligando piridina (o bipyridina) para construir hilos moleculares organometálicos. Se suele utilizar Ru, Ni u Os como metal para formar el complejo.^{48,49}

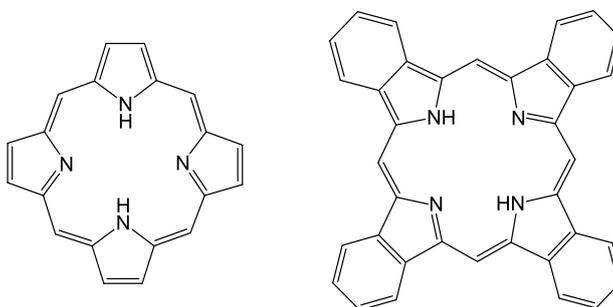


Figura 3: Ejemplos de sistemas macrocíclicos integrados en cables moleculares.

c) *Nanotubos de carbono*: Se trata de estructuras compuestas por una o varias láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas. Algunos nanotubos están cerrados por

media esfera de fulereno, y otros no están cerrados. Existen nanotubos monocapa (un sólo tubo y se llaman *single wall nanotubes*, *SWNTs*) y multicapa (varios tubos metidos uno dentro de otro, *multiple wall nanotubes*, *MWNTs*).

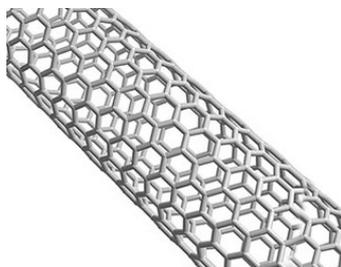


Figura 4: Ejemplo de nanotubo de carbono.

Estas estructuras son muy resistentes mecánicamente (son las fibras más fuertes que se conocen, de forma que un solo nanotubo perfecto es de 10 a 100 veces más fuerte que el acero por unidad de peso) y buenos conductores gracias a la deslocalización de los electrones π : conducen la corriente eléctrica cientos de veces más eficazmente que los tradicionales cables de cobre. Sus características eléctricas los hacen importantes para ser utilizados como cables moleculares, aunque su manejo es difícil debido a su insolubilidad en disolventes orgánicos y su tendencia a formar agregados.⁵⁰⁻⁵²

d) *Ácido desoxirribonucleico (ADN)*: puede actuar como hilo molecular ya que su estructura conjugada permite la conducción eléctrica, aunque esta conducción depende de la secuencia de bases y la flexibilidad local de la molécula y su calidad conductora está aún sujeta a controversia.^{53,54} Una de las ventajas de su utilización como hilo molecular es su alta capacidad para auto-ensamblarse.

1.4. Ferroceno.

El descubrimiento a mitad del siglo XX del *bis*(η^5 -ciclopentadienil)hierro(II) por Kealy y Pauson⁵⁵ y al año siguiente por Miller, Tebboth y Tremaine,⁵⁶ marcó, por su estructura y propiedades sorprendentes, el inicio de una revolución en el campo de la Química Organometálica.

El *bis*(η^5 -ciclopentadienil)hierro(II) fue denominado *ferroceno* por Mark Whiting y Myron Rosenblum, dos estudiantes posdoctorales del profesor de Harvard R. B. Woodward, debido a su semejanza con el benceno. Su naturaleza aromática fue demostrada mediante diversas reacciones orgánicas, entre ellas la acetilación de Friedel-Crafts. Woodward junto con G. Wilkinson, otro profesor de la Universidad de Harvard, propusieron la estructura tipo sandwich como resultado de la observación de una única banda en el espectro de IR debida a la tensión de los enlaces C-H.⁵⁷ Al mismo tiempo, en la Universidad Técnica de Munich, E. O. Fischer y su colaborador, Jira, repitieron la síntesis de Kealy y Pauson y realizaron diferentes estudios para elucidar su estructura. Este tipo de estructura tipo sandwich fue confirmada por distintos estudios de difracción de rayos X.⁵⁸

La frenética carrera protagonizada por los grupos de Wilkinson y Fischer se tradujo en la síntesis y caracterización de un gran número de compuestos de este tipo con otros metales, como por ejemplo cobalto, rutenio y níquel.⁵⁹⁻⁶¹

El impacto científico e industrial de este descubrimiento resultó de una magnitud incalculable. Tal es así, que en 1973, Wilkinson⁶² y Fischer⁶³ compartieron el Premio Nobel de Química, en una decisión aceptada de forma prácticamente unánime por la comunidad científica, que consideró el desarrollo de los metalocenos como uno de los más grandes y originales descubrimientos de la historia de la Química.

En los últimos años se han desarrollado una serie de moléculas que contienen fragmentos de ferroceno y quinona separados por diferentes espaciadores como dobles o triples enlaces^{64,65} o imidazoles.⁶⁶ Su capacidad para donar y aceptar densidad electrónica ha sido ampliamente estudiada, además, de sus aplicaciones potenciales en diferentes campos.⁶⁷

1.4.1. Propiedades del ferroceno.

La importancia del ferroceno y sus derivados en el campo de la Química, se debe a sus propiedades, estabilidad y a su gran número de aplicaciones. La estructura tipo sandwich está bien caracterizada y requiere un solapamiento entre los orbitales *d* del metal y los orbitales π de del anillo aromático de ciclopentadienilo (Cp). Estudios

cristalográficos del ferroceno han mostrado que puede cristalizar con simetría molecular D_{5d}^{58} (conformación alternada) y D_{5h}^{68} (conformación eclipsada) (Figura 5), siendo la primera de ellas ligeramente más estable de acuerdo con datos tanto experimentales como teóricos.

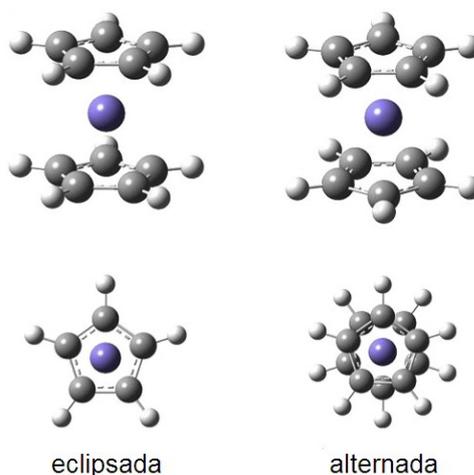


Figura 5: Estructura tipo sandwich y polimorfismo (conformaciones D_{5d} y D_{5h}) del ferroceno.

Los derivados del ferroceno con al menos dos sustituyentes diferentes en el mismo anillo no son superponibles con su imagen especular y por consiguiente, presentan quiralidad. El primer compuesto que se sintetizó de este tipo fue el ácido 3,1'-dimetilferrocenocarboxílico, (Figura 6) en 1962.⁶⁹

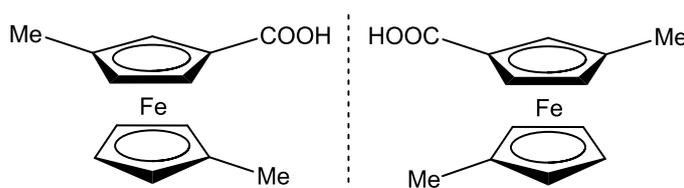


Figura 6: Enantiómeros del ácido 3,1'-dimetilferrocenocarboxílico.

El ferroceno es un compuesto diamagnético, sin electrones desapareados, y con un momento dipolar efectivo cero. Se puede oxidar fácilmente para dar el catión ferrocenio [diciclopentadienilhierro(III)] (Figura 7), de color verde-azul en disoluciones diluidas o rojo-sangre en disoluciones concentradas.

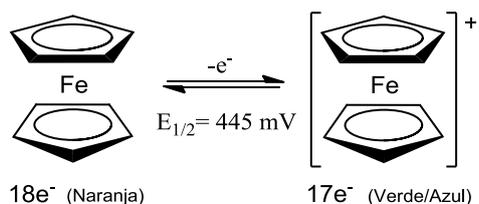


Figura 7: Comportamiento redox del ferroceno.

La oxidación del ferroceno se puede conseguir electroquímicamente, fotoquímicamente o por agentes oxidantes tales como HNO_3 , FeCl_3 , I_2 , Ag^+ y N-bromosuccinimida.

La técnica que se utiliza principalmente como herramienta para la determinación de los mecanismos de reacción en los procesos electroquímicos es la voltamperometría cíclica, usualmente denominada por las siglas (en inglés) como CV.⁷⁰⁻⁷³ Es una técnica electroquímica interfacial (es decir, estudia el fenómeno que tiene lugar en la interfase electrodo-disolución), que mide cómo se modifica la intensidad que atraviesa una celda electrolítica sobre la que se aplica un potencial controlado.

El voltamperograma es la representación gráfica que relaciona la intensidad de corriente que circula por la celda con el potencial aplicado, en el caso del ferroceno, el voltamperograma muestra una única onda de oxidación en el barrido directo, acompañada de la correspondiente onda de reducción en el barrido inverso (Figura 8).⁷⁴ La simetría de la onda obtenida, la independendencia de los valores del potencial formal con respecto de la velocidad de barrido y los valores de la relación i_{pa}/i_{pc} (corriente de pico anódica y catódica) cercanos a la unidad, confirman la existencia de un proceso redox reversible.

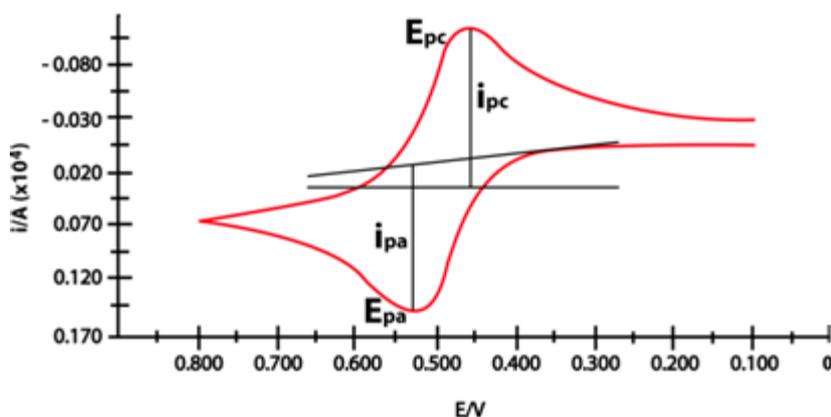


Figura 8: Típico voltamperograma cíclico.

Sin embargo, la separación entre picos ΔE (potencial aplicado) puede ser mayor que el valor ideal de 60 mV característico de un proceso redox monoelectrónico completamente reversible. Este hecho puede atribuirse a diferentes factores, como pueden ser (entre otros) la compensación incompleta de la resistencia de la disolución o la existencia de un proceso de transferencia electrónico ligeramente lento.

Las sales de ferroceno son muy utilizadas como agentes oxidantes monoelectrónicos suaves y el par redox ferroceno/ferrocenio se emplea como estándar en muchos estudios electroquímicos. Esta actividad redox ha propiciado la incorporación de ferroceno en muchos sistemas para que actúe como unidad de señalización en receptores moleculares. En algunos sistemas ferrocénicos las interacciones selectivas próximas a esta unidad pueden afectar el potencial redox del ferroceno, ofreciendo así la posibilidad de su aplicación en el campo de los sensores químicos y de la electrónica molecular.^{75,76}

Una de las características fundamentales del ferroceno es que se comporta como un sistema aromático, debido fundamentalmente a la aromaticidad proporcionada por los anillos de Cp. De este modo la química orgánica del ferroceno se basa y se puede predecir en términos de la aromaticidad de los anillos Cp.⁷⁷

Además de las notables propiedades electroquímicas del ferroceno, hay que destacar su utilización en otros campos tan variados como la catálisis homogénea, complejos de transferencia de carga, óptica no lineal, polímeros y cristales líquidos.

1.4.2. Aplicaciones.

La importancia del ferroceno y sus derivados reside, sin duda alguna, en la gran cantidad de aplicaciones que poseen. La estabilidad y sus propiedades físicas y químicas le confieren unas características especiales que hacen viable su utilización en muchas áreas de la Química. Algunas de las aplicaciones más importantes del ferroceno son:

a) *Interacción metal-metal y óptica no lineal (ONL, ver Anexo 12.4).* Esto es posible gracias a la facilidad con la que se oxida el ferroceno para dar sales estables

de ferrocenio; además, su capacidad dadora puede ser modificada/modulada con el número y la naturaleza de los sustituyentes.⁷⁸ Estas características se han estudiado en algunos metallocenos, sobre los cuales se han introducido modificaciones secuencialmente para poder observar las variaciones en las propiedades de ONL (Figura 9).⁶⁷ En este ejemplo concreto, tanto la sustitución de los átomos de hidrógeno por metilos como el aumento de la cadena conjugada proporciona un aumento de las propiedades de ONL.

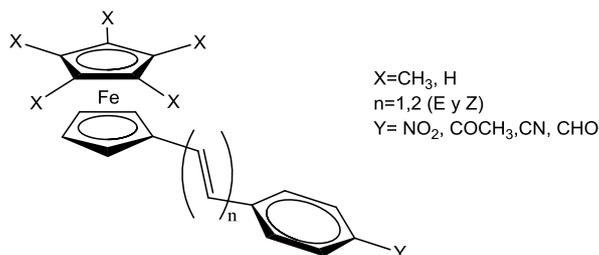


Figura 9: Ejemplo de especies ferrocénicas con propiedades de ONL.

b) *Catálisis asimétrica con ligandos ferrocenilo.* La utilización de ligandos de ferroceno quirales⁷⁹⁻⁸⁶ ha demostrado ser muy eficaz en reacciones asimétricas, como por ejemplo en la síntesis estereoselectiva de péptidos, y en transaminaciones y condensaciones asimétricas.

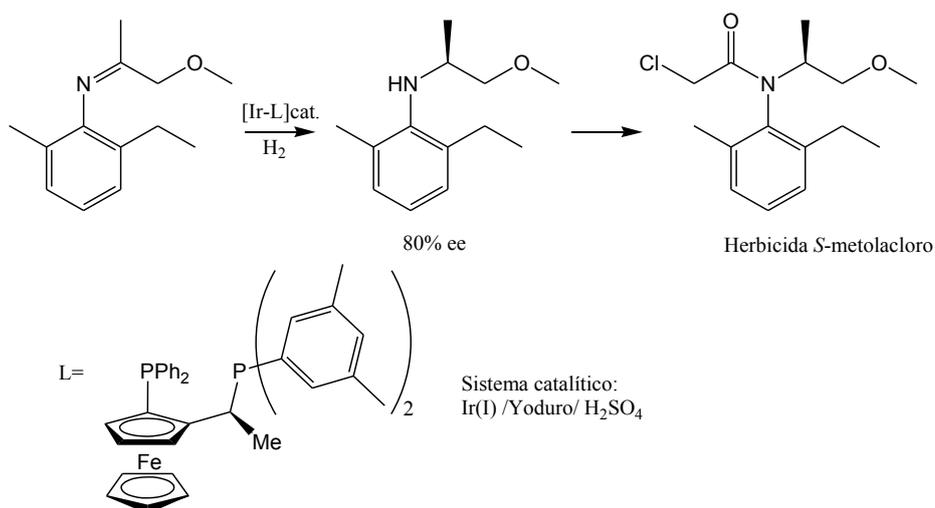


Figura 10: Ejemplo de fosfina quiral en catálisis enzimática.

Uno de los derivados del ferroceno más ampliamente utilizado en catálisis son las ferrocenilfosfinas quirales.^{87,88} Su importancia reside en un conjunto de características que difícilmente puede encontrarse en otros ligandos fosfina quirales: i) fácil introducción de grupos funcionales en la posición del ferrocenilmetilo; ii) poseen la quiralidad impuesta por el ferroceno; iii) modos sintéticos de preparación relativamente sencillos; iv) la coloración naranja del ferroceno permite que la purificación por columna sea muy sencilla.

c) *Biosensores*. Uno de los biosensores más importantes es el correspondiente a la glucosa. No sólo por su utilización en procesos biotecnológicos como el control de procesos de fermentación, sino también en el campo de la medicina. Se utiliza, por ejemplo, para medir la glucosa en sangre⁸⁹ en el diagnóstico del estado de la diabetes y de la hiperglucemia.

d) *Agentes antitumorales*.⁹⁰⁻⁹² Uno de los medicamentos más utilizados en el tratamiento del cáncer de mama es el tamoxifeno. Como consecuencia de su baja toxicidad, la eficacia de este antiestrógeno es moderada y presenta efectos secundarios en los tratamientos prolongados, en especial el aumento de la resistencia del tumor al tratamiento. En la búsqueda de antiestrógenos similares de mayor citotoxicidad y nivel de eficacia, ocupan una posición destacada diversos derivados metalocénicos de hierro, titanio y renio.

1.5. Transferencia electrónica intramolecular.

En el área de la electrónica molecular, los sistemas moleculares orgánicos que presentan procesos de *transferencia electrónica intramolecular* (TEI),⁹³⁻⁹⁷ tanto en estado electrónico fundamental como excitado, son considerados como prototipos para el diseño de dispositivos electrónicos a escala nanométrica.⁹⁸⁻¹⁰¹ Esto es debido a que los referidos procesos de TEI involucran el transporte de un electrón de una parte a otra de la misma molécula sin ruptura o formación de enlaces químicos, y permite establecer una analogía entre el proceso molecular y los procesos de conducción eléctrica macroscópica.

El proceso de transporte de electrones a través del cable molecular depende de la naturaleza de los átomos constituyentes, estereoquímica molecular y naturaleza de los orbitales moleculares involucrados en el proceso de transferencia, tanto en el estado electrónico fundamental como en estados excitados.¹⁰²⁻¹⁰⁶

Así mismo, se debe tener en cuenta que la TEI en materiales orgánicos moleculares requiere de una perturbación externa mediante fotones, iones, calor, reacciones ácido-base, procesos redox, etc.; esta perturbación es necesaria para inducir el reordenamiento electrónico entre estados que presentan localización y deslocalización electrónica. En el caso específico de que la perturbación sea producida por fotones (radiación electromagnética) se denomina *Transferencia Electrónica Fotoinducida* (TEF) y en ella tiene lugar la transformación de fotones en energía potencial (electrónica) asociada a una distribución de carga (Figura 11).¹⁰⁷⁻¹¹⁰ La TEF juega un papel fundamental en muchos procesos esenciales para la vida, tales como en la respiración o la fotosíntesis de plantas y algunas bacterias.¹¹¹

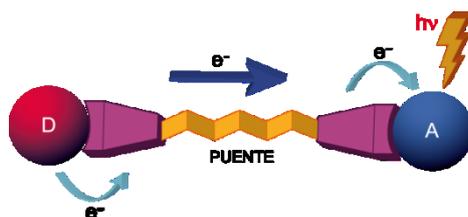


Figura 11: Esquema de un proceso de TEF en un hilo molecular conectado a subunidades D y A.

Un ejemplo de TEF fue desarrollado por A. P. de Silva¹¹² en un sistema bifuncional (díada) que conecta de forma covalente un cromóforo, derivado del antraceno, y una amina terciaria. Este sistema responde a la presencia de protones, en cuyo caso la unidad de antraceno manifiesta emisión de fluorescencia. Cuando no existen protones en el medio, tras la fotoexcitación del cromóforo a su primer estado excitado singlete, se produce un proceso de transferencia de un electrón desde el grupo amino, lo que desactiva este estado excitado (típico mecanismo de inhibición o “quenching” de la fluorescencia), impidiendo la visualización de la emisión de fluorescencia característica del antraceno. Sin embargo, al producirse la N-protonación de la amina en medio ácido, el grupo amonio es incapaz de transferir el electrón (carece de electrones no enlazantes) y, por tanto, incapaz de desactivar el

estado excitado singlete del antraceno, lo que permite visualizar la emisión fluorescente. De esta forma, la molécula es capaz de convertir dos tipos de señales diferentes: la información iónica en información fotónica (Figura 12).

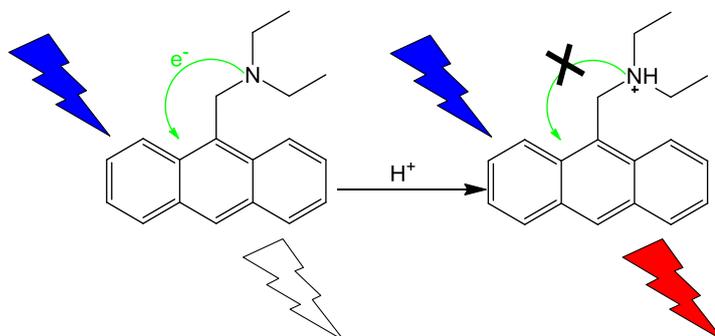


Figura 12: Representación de un ejemplo de TEF.

Un método o aproximación para estudiar el transporte de electrones a través de un cable molecular consiste en utilizar el hilo molecular como puente de unión entre un sistema dador y otro aceptor de electrones, de manera que pueda darse la TEI entre ambos. El puente facilita un esqueleto molecular al sistema dador-aceptor con una estructura electrónica específica y marcando una orientación concreta y una separación bien definida entre ambos.

Hay dos clases básicas de TEI (Figura 13) según que se origine del estado previamente fotoexcitado (i), o del estado fundamental (ii, iii).

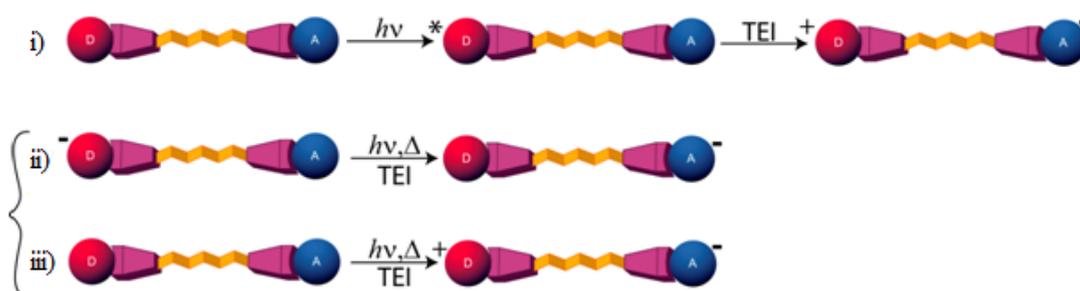


Figura 13: Tipos de TEI.

En el primer caso (i), la transferencia electrónica ocurre después de que uno de los dos componentes ha sido llevado a un estado electrónicamente excitado aumentando su capacidad dadora o aceptora de electrones, mediante la previa absorción de un fotón ($h\nu$). Es decir, se produce una TEF, originando un estado de

separación de cargas ^+D -hilo- A^- mediante un proceso exergónico (K_{SC} , Figura 14) que compite con el modo de decaimiento o desactivación al estado fundamental (K_D). La importancia de estos procesos de separación de carga fotoinducidos radica en una transducción de energía lumínica a una energía química potencial útil, medida por el cambio de energía libre para la recombinación de carga (ΔG_{RC}) en un proceso simbolizado como K_{RC} (Figura 14) para llegar al sistema no excitado original D-hilo-A.

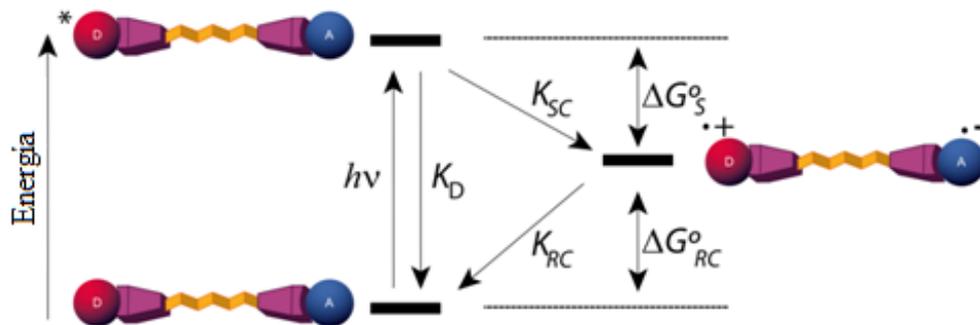


Figura 14: Diagrama de energía que ilustra las posibles vías cinéticas en un proceso de separación de cargas fotoinducido entre un fragmento electrodonador (D) y uno electroaceptor (A).

Para que el estado con separación de cargas sea eficiente debe cumplir con tres requerimientos esenciales:¹¹³

- 1) el rendimiento cuántico para el proceso de separación de cargas debe ser tan alto como sea posible, por tanto $K_{SC} \gg K_D$;
- 2) el tiempo de vida del estado con cargas separadas ($\tau_{RC} = 1/K_{RC}$) debe ser lo suficientemente largo para poder llevar a cabo un trabajo químico “útil”. Aunque es difícil de precisar, un tiempo de vida τ_{RC} del orden de 1 μs garantiza su potencial aplicación fotovoltaica;
- 3) el contenido energético del estado de separación de cargas debe ser lo más elevado posible, para así asegurar un máximo de conversión de energía fotónica a energía potencial química, por lo que $|\Delta G_S|$ debe ser pequeño.

El otro tipo de TEI se produce directamente desde el estado fundamental, estimulando la transferencia ya sea mediante la absorción de un fotón de luz ($h\nu$) o

bien por excitación térmica (Δ). Este proceso puede ocurrir en tríadas dador-aceptor en las que espontáneamente se alcanza el estado de separación de cargas (iii, Figura 13) o bien en especies de valencia mixta (sistemas con dos centros redox en distinto estado de oxidación formal), (ii, Figura 13).

La superficie de energía para un proceso de TEI en sistemas de valencia mixta (ii) se representa, convenientemente, por una coordenada de reacción unidimensional en la cual se describen los cambios en la geometría del sistema D-A y puede ser referido en términos de dos superficies adiabáticas (Figura 15). La esencia de la reacción de transferencia electrónica en estos sistemas radica en el intercambio de valencia (intervalencia) de dos centros redox (Figura 15a). El intercambio de carga requiere la reorganización tanto interna como del entorno externo, de forma que la energía que se requiere para esta reorganización está relacionada con la barrera de activación para la TEI.

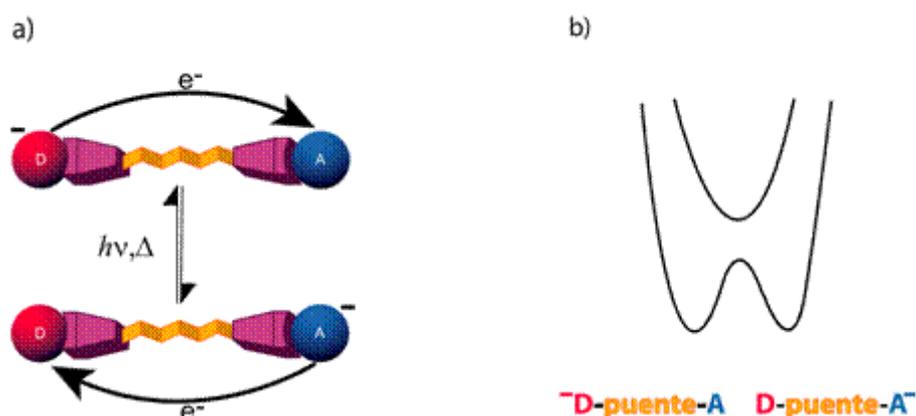


Figura 15: Proceso de intervalencia.

Para un proceso que implique separación de cargas (iii) una de las superficies adiabáticas representa la configuración electrónica del reactivo (D-A) y la otra representa la configuración electrónica del producto formalmente dipolar ($^+D-A^-$). En la región donde las superficies adiabáticas se interceptan, las dos configuraciones se mezclan en un proceso de entrecruzamiento permitido por la simetría. La magnitud del entrecruzamiento está dada por $2V_{el}$, donde V_{el} es el término de acoplamiento electrónico *a través del espacio* y puede ser considerado como una medida de la fuerza de interacción de los orbitales entre las subunidades D y A. En el caso de

procesos de transferencia electrónica a larga distancia, el valor de V_{el} es generalmente muy pequeño (< 1.5 kJ/mol) y la transferencia electrónica ocurre adiabáticamente.

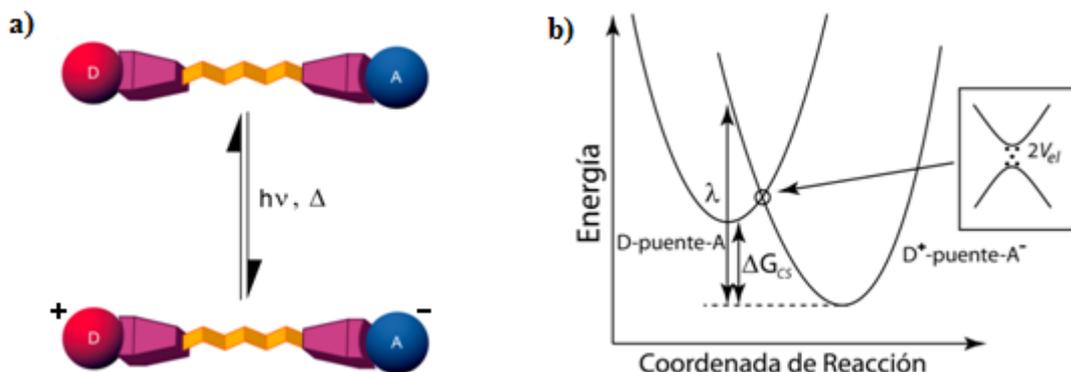


Figura 16: Proceso de separación de cargas.

Dentro del contexto de la teoría clásica de Marcus-Hush, la velocidad de transferencia electrónica viene dada por la siguiente ecuación (1),¹¹⁴ en la que se presentan tres parámetros importantes que afectan la magnitud de k_{TE} , como son V_{el} , ΔG_S y λ (energía de reorganización).

$$k_{TE} = \frac{4\pi^2 |V_{el}|^2}{h} - \left[\frac{1}{4\pi\lambda k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} - e \left(\frac{-(\Delta G_S + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right) \quad (1)$$

Una mejor comprensión del proceso de TEI requiere un conocimiento de cómo las tres magnitudes mencionadas afectan a este proceso y su interacción con el medio. En términos de interacciones electrónicas, el acoplamiento electrónico *a través del espacio* (V_{el}) es el parámetro más importante. Tanto V_{el} como la constante de velocidad de la TEI (k_{TE}) dependen de la distancia entre los orbitales de la especie dadora y la aceptora (R_{DA}),¹¹⁵ así como de un factor de atenuación, β_{el} o β . Como el solapamiento entre orbitales decae exponencialmente con la separación interorbital, se considera que V_{el} ¹¹⁶ (ecuación 2) y k_{TE} (ecuación 3, donde A es la constante de Arrhenius) decaen también exponencialmente con la separación entre los dos centros electroactivos, razón por la que la TEI es muy lenta en distancias dador-aceptor superiores a 6 Å.

$$V_{el} \propto e^{(-0.5\beta_{el}R_{DA})} \quad (2)$$

$$k_{TE} = Ae^{(-\beta R_{D,A})} \quad (3)$$

A menudo se asume que β_{el} y β tienen idéntica magnitud, pero esto no es estrictamente correcto debido a que β , incorpora contribuciones dependientes de la distancia, no sólo a través de V_{el} sino también por la energía de reorganización (λ). Por tanto, es de esperar que β sea ligeramente mayor que β_{el} , aunque para muchos propósitos se pueden considerar iguales. Se puede afirmar que el factor de atenuación β es un parámetro característico que describe el comportamiento de una molécula como cable molecular: cuanto menor sea el valor de β mejor es el comportamiento como cable molecular. Finalmente, es importante precisar que el valor de β no debe ser considerado como intrínseco de la unidad que actúa de cable, sino del conjunto del sistema formado por dador-cable-aceptor. También hay que destacar que los valores de β obtenidos para puentes moleculares idénticos medidos en disolución o en monocapas autoensambladas sobre superficies de electrodos metálicos son algo diferentes, lo que demuestra su dependencia del entorno.

Algunos ejemplos de valores de β determinados para diferentes especies químicas son: alcanos ($\beta = 0.6-1.2 \text{ \AA}^{-1}$); oligofenilenos ($\beta = 0.32-0.66 \text{ \AA}^{-1}$); oligoenos y oligoinos ($\beta = 0.04-0.2 \text{ \AA}^{-1}$); proteínas ($\beta = 1.0-1.4 \text{ \AA}^{-1}$); ADN ($\beta = 0.6-1.5 \text{ \AA}^{-1}$).¹¹⁷

En sistemas D-A, la fotoexcitación de una molécula promueve un electrón desde un orbital enlazante o no enlazante de menor energía hasta un orbital antienlazante de mayor energía. La molécula en estado excitado tiene propiedades redox muy diferentes a las de la estructura en estado fundamental. El estado excitado es más electrodonador (por tanto, posee un potencial de oxidación menos positivo) debido a la presencia de un electrón desapareado en un orbital de alta energía, al tiempo que es más electroaceptor (por tanto, posee un potencial de reducción menos negativo) debido a la vacante en un orbital enlazante de baja energía. Como resultado, las moléculas fotoexcitadas pueden generar procesos de transferencia electrónica con moléculas electroactivas en estado fundamental con un HOMO de más alta energía.¹¹⁸

Siempre y cuando la distancia entre los dos centros electroactivos (D y A) sea mayor que la que define el solapamiento electrónico directo entre sus orbitales y exista un medio entre el dador y el aceptor (puente, disolvente, etc.), la TEI entre una

especie electrodonadora y una electroaceptora puede transcurrir mediante dos mecanismos distintos: por un mecanismo de *superintercambio* (*superexchange*) por efecto túnel entre los estados electrónicos del dador y el aceptor, o por un mecanismo de *transferencia de carga secuencial* (*hopping*) a través de los estados electrónicos localizados en el puente (Figura 17). La determinación del mecanismo por el cual tiene lugar la transferencia de carga no es fácil, ya que normalmente los dos pueden coexistir. La contribución relativa de cada mecanismo está determinada por el acoplamiento electrónico (V_{el}) y por los niveles energéticos de los componentes del sistema que, a su vez, dependen fundamentalmente de la longitud del puente, la rigidez conformacional, temperatura y propiedades electrónicas de los centros redox.^{119,120}



Figura 17: Distintos mecanismos de transferencia electrónica.

El mecanismo de *superexchange* fue estudiado por primera vez por Kramer¹²¹ y por Anderson.¹²² En este caso, la diferencia de energía entre el dador y los estados electrónicos localizados del puente es muy grande (Figura 17) y, por lo tanto, el electrón no se puede impulsar térmicamente a través del puente. Éste, salta del dador al aceptor directamente, produciéndose la transferencia electrónica entre los extremos de la molécula por efecto túnel, pero influido de alguna manera por el puente. Este mecanismo se denomina de acoplamiento electrónico de superintercambio mediado por el puente (*bridge-mediated superexchange*). Los estados que ocupa la molécula durante el tiempo que transcurre desde que el electrón deja el fragmento electrodonador hasta que se localiza en el fragmento electroaceptor se conocen como excitaciones “virtuales”. El parámetro que dicta la probabilidad de

transferencia de un electrón desde D hasta A por este mecanismo se denomina acoplamiento electrónico de superintercambio (t_{DA}).¹²³

El otro mecanismo posible, conocido como *transferencia de carga secuencial* (*hopping*), tiene lugar cuando la diferencia de energía entre el dador y el puente es pequeña (Figura 17), moviéndose el electrón a través del puente ya que el mecanismo está activado térmicamente. Por tanto, este mecanismo es más eficiente para procesos de TEI a larga distancia: el electrón excitado hasta el orbital antienlazante de menor energía se transporta paso a paso a través de los orbitales π -deslocalizados que componen el cable molecular desde la unidad electrodonadora hasta la unidad electroaceptora. Este hecho requiere un buen solapamiento entre los orbitales de las especies electroactivas y el cable molecular.

1.6. Especies de valencia mixta.

Los compuestos de valencia mixta son sistemas con dos o más centros redox en estados con valencia formal distinta. También puede interpretarse como que los centros tienen el mismo estado de oxidación, pero con un electrón adicional localizado en uno u otro de los centros, o incluso deslocalizado en diferente extensión en ambos centros que han de estar unidos covalentemente (o por otros mecanismos) a una estructura puente. Las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de estos sistemas dependen del grado de deslocalización electrónica.

Se ha estudiado muchos sistemas de valencia mixta, siendo un ejemplo ilustrativo de ellos el “azul de Prusia”, que posee una estructura Fe(II)-Fe(III) unidos por un conector cianuro ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).¹²⁴

Robin y Day¹²⁵ clasificaron los sistemas de valencia mixta en tres grupos fundamentales, dependiendo de la fuerza de la interacción entre los centros redox (Figura 18):

Clase I. Son sistemas de valencia mixta donde los dos centros redox se encuentran con valencia formal distinta. La interacción electrónica entre los dos centros redox es nula o lo suficientemente débil como para considerar que los centros electroactivos son independientes entre sí, es decir, no presentan interacción metal-

metal o lo que es lo mismo, sus propiedades son la suma de las propiedades individuales del centro oxidado y del centro sin oxidar. Por ejemplo, si se parte de una molécula con dos centros Fe(II), al quitar un electrón se obtiene un sistema en el que uno de los átomos de hierro es Fe(II) y el otro Fe(III).

Clase II. En este tipo de sistemas, los centros metálicos presentan una interacción débil o moderada, de manera que las propiedades electrónicas del compuesto de valencia mixta son distintas de las que presentan los centros redox por separado. En este caso, es posible transferir carga entre distintos centros mediante una excitación térmica o una fotoexcitación.

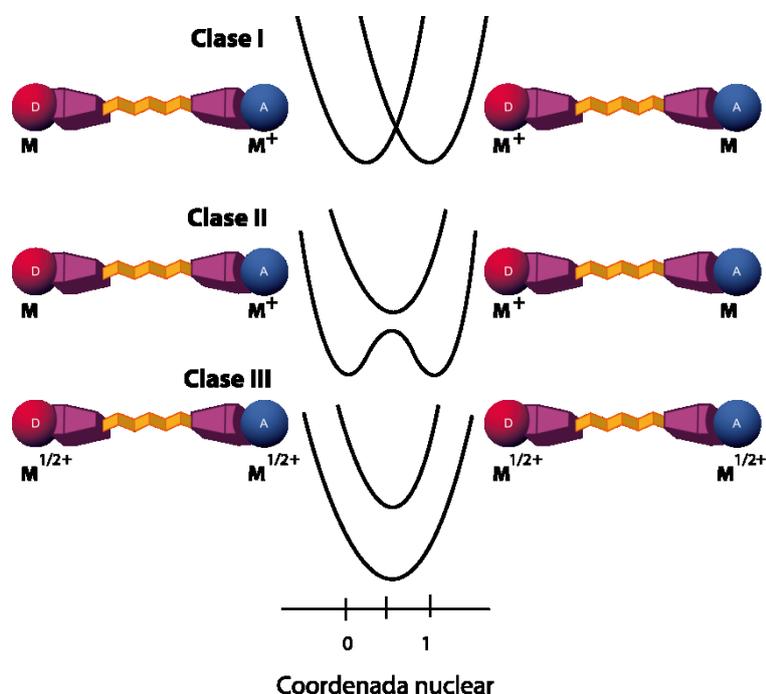


Figura 18: Clasificación de los sistemas de valencia mixta.

Clase III. En este caso, se produce una completa deslocalización de la carga, estando los dos centros metálicos con un estado de oxidación promedio por lo que en estos compuestos no se puede hablar de TEI propiamente dicha. Las interacciones son tan intensas que las propiedades del sistema de valencia mixta son completamente diferentes de las que presentan los centros redox que lo constituyen.

2. Objetivos.

El objetivo principal de la presente Tesis es el estudio teórico, mediante cálculos mecanocuánticos, de las características electrónicas y estructurales de sistemas moleculares del tipo tríadas (formado por tres elementos) dador-puente-aceptor, en los que participa una unidad de ferroceno como elemento dador. Resulta obvio que el comportamiento electrodonador del ferroceno es un prerrequisito para el desempeño de tal rol en una tríada frente a un aceptor y, en consecuencia, los objetivos específicos que se han planteado son, de forma más concreta:

2.1. Estudio del comportamiento dador de la unidad de ferroceno.

El análisis de esta reactividad general se desglosa en dos estudios específicos:

2.1.1. Unidad de ferroceno aislada.

Comportamiento básico del ferroceno frente a ácidos de Brønsted (protonación) y Lewis (complejación). Dado que la interacción con algunos cationes metálicos de sustituyentes ferrocenilo presentes en receptores moleculares parece ser la responsable del estímulo generador de la respuesta medible (redox, colorimétrica o fluorescente), se propone como objetivo la exploración de la tendencia del ferroceno a interactuar con una serie de cationes mono- y divalentes (incluyendo H^+), como

Objetivos.

ampliación de trabajos preliminares tanto sobre protonación del átomo de hierro ferrocénico¹²⁶ como de complejación con Li^+ (“sistema planetario”),^{127,128} pero extendiendo el estudio a la posibilidad de interacciones “catión- π ” a través de los anillo de Cp (Figura 19).

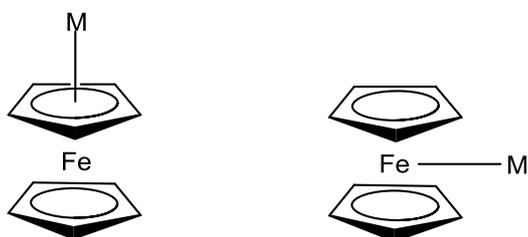


Figura 19: Posibles mecanismos de comportamiento básico del ferroceno.

2.1.2. Estabilización de deficiencias electrónicas en α a grupos ferrocenilo.

Para ello se recurre a un estudio orbitalico, y un análisis de parámetros de distorsión geométrica (PDG)^{129,130} apropiados.

2.2. Estudio de fenómenos de transferencia electrónica intramolecular en diferentes tríadas dador-puente-aceptor (D-puente-A).

Los cálculos teóricos de todos los sistemas D-puente-A se llevan a cabo en vacío (“fase gas”), siendo invariablemente el dador una unidad de ferroceno, y utilizando diferentes espaciadores nitrogenados. Para poder evaluar estos puentes nitrogenados se analizan, también, sistemas sin espaciador (unidad dadora, D, y aceptora, A, directamente unidas), así como algún puente totalmente carbonado. Como unidadesceptoras más relevantes se ha estudiado algunos sistemas quinónicos (Qn),^{64,65,131-142} así como una segunda unidad de ferroceno (Fc) oxidada (unidad de ferroceno, Fc^+).¹⁴³⁻¹⁴⁵ Para ello se emplea varios cables molecular o bien un anillo de imidazol fusionado a la unidad aceptora quinónica (Figura 20). De particular interés es el estudio de las propiedades electrónicas derivadas de la interacción metal-metal en sistemas diferrocénicos monooxidados (catión-radical), en función de los diferentes espaciadores utilizados. Adicionalmente se han estudiado sistemas más simples de referencia.

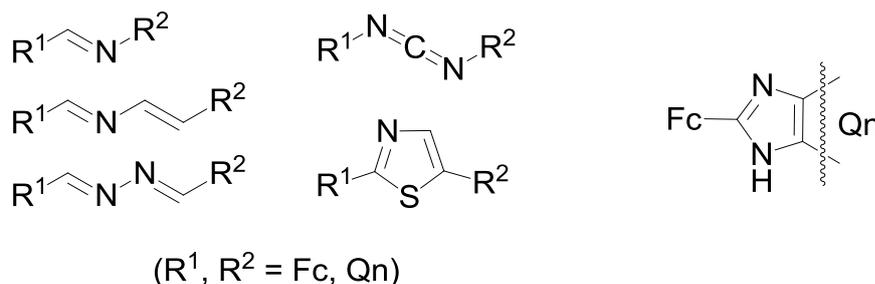


Figura 20: Tríadas R¹-puente-R² estudiadas.

Los primeros materiales orgánicos que se demostró que eran buenos conductores fueron los polienos conjugados, $-(CH=CH)_n-$,¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ debido fundamentalmente a la facilidad con la que transfieren intramolecularmente la carga eléctrica; además, son considerados buenos candidatos para actuar como cables moleculares para la transferencia electrónica intramolecular (TEI) entre una fuente dadora (D) y un sistema aceptor (A). Un ejemplo es el sistema molecular tipo *p*-H₂N-fenil-(CH=CH)_n-fenil-NO₂-*p* (con n=1, 2, 3) estudiado por Dagani¹⁵¹ y Graham,¹⁵² que presentan resultados espectroscópicos indicativos de la existencia de TEI y que sugieren que el sistema olefínico actúa como puente molecular, tal como contrastaron para sistemas similares Morales¹⁰⁵ y Shin.¹⁵³ Otro ejemplo, de polieno conjugado ampliamente estudiado, pero que posee dos centros redox es (1,3,5,7)-1,8-diferrocenilocta-1,3,5,7-tetraeno,^{154,155} que presenta una buena TEI (Figura 21).

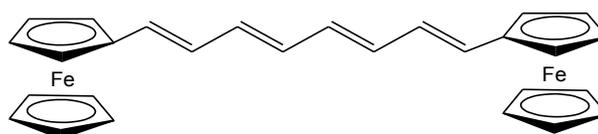


Figura 21: Polieno conjugado con buena TEI.

Una vez conocida la capacidad conductora de los cables moleculares nitrogenados objeto de estudio, podría contemplarse la opción de que pudieran ser utilizados en un gran número de aplicaciones tecnológicas. Es por ello por lo que es importante conocer el mecanismo intrínseco por el cual se produce el aumento (o disminución) de la capacidad conductora mono o bidireccional, al objeto de poder así optimizar el diseño del cable según el tipo de propiedades (conductor bidireccional, diodo o semiconductor, o incluso interruptor, conmutador, etc.) que se desee obtener.

3. Metodología.

3.1. Detalles computacionales.

Una vez decidido los sistemas objeto de estudio, el primer paso es el cálculo de la geometría molecular de mínima energía. La optimización de dichas geometrías es llevada a cabo sin ningún tipo de restricción en los parámetros estructurales, incluyendo la simetría.

El cálculo de las geometrías de los compuestos objeto de estudio se ha llevado a cabo a nivel DFT^{156,157} (ver Anexo 12.3), utilizando o bien el paquete *Gaussian09*¹⁵⁸ o el paquete *ORCA* v. 2.9.¹⁵⁹ El funcional empleado ha sido el B3LYP¹⁵⁷ (funcional híbrido de tres parámetros de Becke¹⁶⁰ con el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr¹⁶¹). Las “*basis set*” (conjuntos de bases, ver Anexo 12.3) utilizadas para optimizaciones han sido funciones de Pople 6-31G* durante la primera etapa cronológica del presente trabajo, o la def2-TZVP^{162,163} de Ahlrichs en el resto. En las optimizaciones con ORCA se ha utilizado el nuevo algoritmo poderosamente acelerador RIJCOSX¹⁶⁴ y se incluye la corrección semiempírica de Grimme que tiene en consideración la mayor parte de fuerzas dispersivas que contribuyen a la energía¹⁶⁵ y denotado con el sufijo “D” o “D3” (tercera generación) tras el nombre del funcional (B3LYP-D o B3LYP-D3). A partir de esas geometrías optimizadas en

fase gas y con criterios “finos” de convergencia geométrica,¹⁶⁶ los diferentes cálculos puntuales (SP) se llevaron a cabo con *basis set* de mayor calidad y/o polarización: 6-311G** o def2-TZVPP.^{167,168} Cuando el sistema estudiado posee átomos metálicos diferentes al átomo de Fe, se ha empleado otras funciones base como Stuttgart RSC-ECP¹⁶⁹⁻¹⁷¹ y Lanl2DZ-ECP,¹⁷²⁻¹⁷⁵ convenientemente indicadas. Los efectos del disolvente fueron obtenidos con ORCA por medio de un cálculo de optimización de geometría usando el modelo COSMO de Cossi y Barone.^{176,177} Las cargas naturales y densidad de spin Mulliken se obtuvieron mediante análisis NBO,¹⁷⁸ a partir del cual se calcula también uno de los posibles descriptores de fortaleza de enlace, los índices de enlace de Wiberg (WBI).¹⁷⁹

3.2. Caracterización de los compuestos objeto de estudio.

Para la evaluación de la aptitud de nuevos materiales en el campo de la electrónica molecular y, más concretamente, para su potencial utilización como *cables moleculares*, se analiza el fenómeno de transferencia electrónica intramolecular (TEI) entre los extremos dador D y aceptor A mediante varias aproximaciones.

3.2.1. Estudio del momento dipolar.

El análisis del parámetro electrónico momento dipolar proporciona información de la tendencia y sentido en el que se puede desplazar la densidad electrónica dentro de la molécula. Sin embargo hay que tener en cuenta que un elevado momento dipolar de la molécula puede provocar que las moléculas tiendan a alinearse de forma antiparalela en el material (material centrosimétrico), anulando su actividad ONL.

3.2.2. Análisis de orbitales moleculares.

El estudio de la ubicación espacial y el contenido energético de los denominados orbitales moleculares frontera (FMO), es decir, el(los) HOMO(s) (orbitales moleculares más altos ocupados) y el(los) LUMO(s) (orbitales moleculares más bajos desocupados), es muy útil para comprender cómo tienen lugar y en qué grado están favorecidos los fenómenos de transferencia electrónica intramolecular. De particular importancia es la diferencia energética (se suele emplear la terminología

inglesa “*gap*”) entre el HOMO y el LUMO, en lo sucesivo representado por $\Delta\epsilon_{H-L}$, que es una medida de la dureza electrónica (en términos de la formulación paramétrica basada en DFT^{180,181} de la teoría de ácidos y bases duros y blandos, HSAB, de Pearson¹⁸²). Así, a igualdad de otras circunstancias, mientras mayor sea el gap HOMO-LUMO, más estable será la molécula, y más difícil será reordenar su densidad electrónica bajo la presencia de un electrón o hueco externo. Por lo tanto, presentará menor admitancia electrónica (inversa de la impedancia) y posibilidad de conducción.¹⁸³ En otras palabras, en términos generales un $\Delta\epsilon_{H-L}$ elevado es fruto de un HOMO de bajo contenido energético y un LUMO de alto contenido energético; es decir los electrones más accesibles (HOMO) están en una situación estable, relativamente atraídos por la estructura nuclear por lo que son difícilmente extraíbles o “movibles”, en tanto que el primer nivel electrónico vacío accesible (LUMO) es poco accesible con lo que difícilmente puede estar implicado en la captación de electrones. Por el contrario, un prerequisite para que una especie pueda exhibir propiedades conductoras es que presente un HOMO de contenido energético relativamente alto (electrones fácilmente disponibles o “movibles”) y/o un LUMO de relativamente bajo contenido energético (“huecos” electrónicos fácilmente accesibles), por lo que debe presentar bajo $\Delta\epsilon_{H-L}$.

3.2.3. Análisis de distribución electrónica.

Las propiedades eléctricas de cualquier material están directamente relacionadas con su estructura electrónica, por lo que un análisis de la distribución de densidad electrónica constituye una excelente herramienta para abordar una investigación profunda de las propiedades de un sistema molecular. En concreto se ha estudiado la variación de carga eléctrica (y en su caso también la densidad de spin) a través de las diferentes subunidades estructurales (en general el D por un lado, el A por otro y el puente que los conecta por otro) de las moléculas en el estado fundamental, así como las variaciones que estas subunidades experimentan al introducir una perturbación. Según el caso, esta perturbación puede estar asociada a una reacción química, tal como una protonación o desprotonación, o bien a un proceso redox (normalmente – aunque no de forma exclusiva – la oxidación monoelectrónica de un sustituyente ferrocenilo). Para el cálculo de las cargas eléctricas se ha utilizado el análisis de población de NBO (Natural Bond Orbital) para obtener las denominadas cargas

naturales. Para las perturbaciones oxidativas se ha hecho la asunción de que el proceso de oxidación monoeléctrico puede ser dividido en dos pasos que tienen lugar sucesivamente: comenzando desde la estructura neutra optimizada ([0]0, notación que hace referencia a la carga eléctrica de la geometría optimizada y la carga eléctrica actual, respectivamente),¹⁸⁴ la eliminación de un electrón desde el HOMO conlleva al catión-radical diabático inestable ([0]1) con la geometría “congelada” de la especie neutra anterior en la que se ha producido una redistribución instantánea de la densidad electrónica y a partir de la cual tiene lugar una reorganización de su geometría (proceso adiabático de “relajación geométrica”) para acomodar de forma energéticamente más favorable la deficiencia electrónica y originando el catión-radical adiabático ([1]1). La eliminación de un nuevo electrón desde el SOMO (singly occupied molecular orbital) de esta última especie generaría un dicatión diabático inestable ([1]2), ya sea en estado singlete o triplete, con una redistribución instantánea de la densidad electrónica y desde esta situación se produce una reorganización adiabática de su geometría ([2]2) para acomodar de nuevo de forma más adecuada la deficiencia electrónica.

3.2.4. Tránsitos electrónicos.

Para estudiar la TEI se ha realizado un análisis de los espectros electrónicos teóricos (calculados) de los compuestos objeto de estudio utilizando la *Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo* (TD-DFT, ver Anexo 12.3). La TD-DFT extiende las ideas fundamentales de la teoría del funcional de la densidad para el estado fundamental a fenómenos dependientes del tiempo y permite el estudio de excitaciones electrónicas que posibilita abordar el cálculo de los espectros de absorción y conocer las propiedades ópticas. En general está íntimamente relacionado con los gaps HOMO-LUMO ($\Delta\epsilon_{H-L}$).

Una herramienta especialmente útil, y de relativamente reciente implantación,¹⁸⁵⁻¹⁸⁷ para la visualización del fenómeno electrónico asociado con las transiciones ópticas de baja energía (zona visible) es el dibujo de isosuperficies de diferencias de densidad electrónica entre el estado de partida (fundamental) y el de llegada (excitado) del tránsito, EDDM (Electron Density Difference Map). En la presente Memoria se representan isosuperficies de aumentos de +0.005 ua de densidad electrónica en el estado excitado, en color rojo, y de disminución en el estado excitado de -0.005 ua en color verde.

3.2.5. Parámetros de distorsión geométrica (PDG).

Las características electrónicas de los compuestos se entienden mejor en términos de la reorganización geométrica que, a su vez, puede ser caracterizada por los parámetros adecuados de distorsión tanto del puente como de la unidad de ferroceno. Además, cualquier modificación de la nube electrónica π (por ejemplo tras una reacción ácido-base o redox, excitación electrónica, etc.) conlleva una modificación casi instantánea de la geometría molecular.

Aparte de las distorsiones geométricas específicas de cada puente (espaciador), que serán descritas en el capítulo pertinente, conviene definir con carácter general la distorsión geométrica relativa a las unidades ferrocenilo. Dentro del mismo nivel de teoría, las distancias $\text{Fe}\cdots\text{Cp}_b^c$ (donde Cp_b^c representa el centroide del anillo de Cp opuesto al portador del sustituyente) (d_1) son sólo ligeramente sensibles a las características electrónicas de los sustituyentes sobre el anillo Cp opuesto,¹⁸⁸ pero éstas aumentan considerablemente en las especies catión-radical ferrocenio. Esto parece ser debido a la eliminación de un electrón en un orbital molecular débilmente enlazante con respecto a las interacciones hierro-anillo, en concordancia con los datos teóricos (1.669 Å distancia calculadas $\text{Fe}\cdots\text{Cp}^c$ para el FcH y 1.692 Å distancia calculadas $\text{Fe}\cdots\text{Cp}^c$ para el catión ferrocenio FcH^+ , calculadas a B3LYP-D/def2-TZVP) y experimentales (dentro del rango 1.69-1.70 Å).¹⁸⁹⁻¹⁹² Por consiguiente la distancia $\text{Fe}\cdots\text{Cp}_b^c$ mencionada anteriormente (también, en menor medida, la $\text{Fe}\cdots\text{Cp}_a^c$, más sujeta a condicionamientos estéricos) es un parámetro adecuado para cuantificar el grado de oxidación en una unidad de ferroceno.^{95,193} Normalmente se expresa referenciada a la distancia calculada para el ferroceno a ese mismo nivel de teoría, y expresada en miliAngstrom (mÅ).

Otros dos parámetros geométricos, el ángulo de plegamiento del enlace exocíclico, α , y el ángulo inter-anular con respecto al punto medio (o ángulo inter-centroides), β , (Figura 22) de acuerdo con Gleiter y Seeger,¹⁹⁴ han sido utilizados de manera útil para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno, especialmente en casos de deficiencia electrónica adyacente.

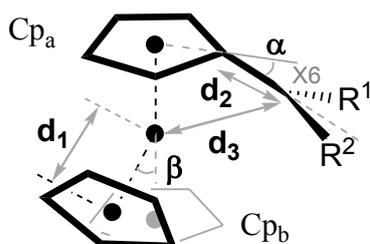


Figura 22: Parámetros para la caracterización de la distorsión geométrica de derivados del ferroceno (en este caso, un catión ferrocenil-metilo). d_2 : longitud del enlace exocíclico C_{(Cp_a)1}-X₆; d_3 distancia de interacción del Fe con el átomo exocíclico, Fe...X₆.

Altos valores de β explican la inclinación de orbital tipo d_{z^2} del Fe, el cual está involucrado en la interacción σ con el OM a_{1g} de la unidad Cp_b, así como con el Cp_a integrado en el ligando tipo fulvénico (incluyendo al átomo exocíclico cuando es portador de una vacante electrónica formal). Esta última interacción con el ligando η^6 -fulveno es la responsable de la debilitación del enlace exocíclico y, por tanto, de facilitar el plegamiento del sustituyente exocíclico hacia el hierro (es decir un incremento de α).¹⁹⁵

3.2.6. Estudio de la funcionalidad como interruptor o amplificador de los compuestos objeto de estudio.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸

Como se comentó en el capítulo de introducción, apartado 1.2, el estímulo de algunas moléculas con cambios por ejemplo en el pH, la luz, la temperatura, una corriente eléctrica, o en la presencia de un ligando o iones metálicos puede provocar que dichas moléculas alternen reversiblemente entre dos estados estables, *On* y *Off*, actuando como interruptores moleculares. Es por ello, que se va a llevar a cabo el análisis del comportamiento de los compuestos *push-pull* objeto de estudio en esta Memoria cuando son sometidos a un proceso reversible de protonación-desprotonación, además de complejación-descomplejación en especies dinucleares.

La protonación de algunos sistemas dador-puente-aceptor (*push-pull*) con unidades quinónicas como elemento aceptor, podría tener lugar tanto en el puente como en el anillo quinónico, dando lugar a diferentes especies e isómeros de posición con diferentes estabilidades y características electrónicas y geométricas, aunque en el presente trabajo sólo se van a considerar los isómeros más estables *N*-protonados.

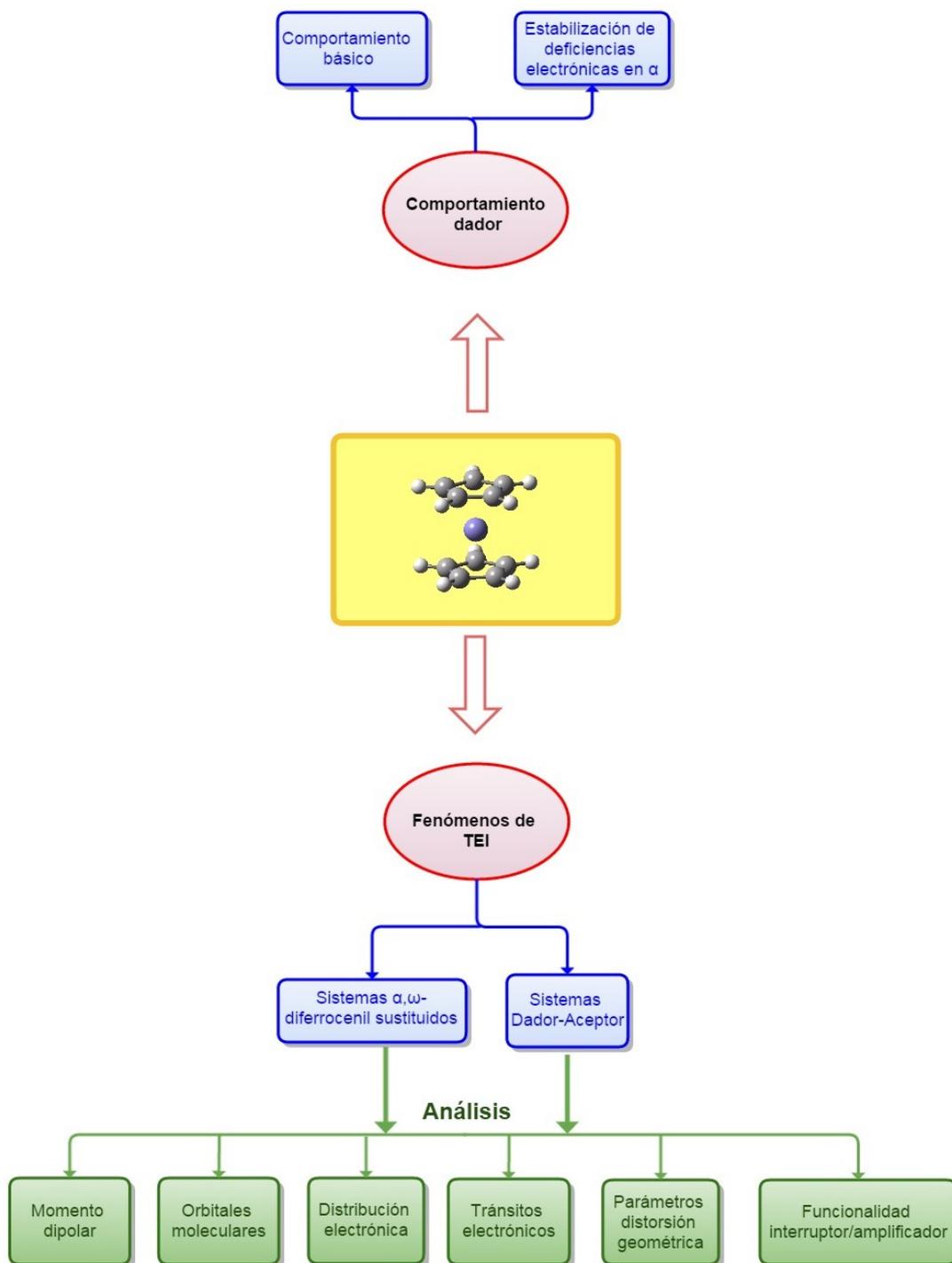


Figura 23: Esquema gráfico del contenido de la Tesis.

4. Basicidad del ferroceno.

5.1. Introducción.

Tal como quedó puesto de manifiesto en el capítulo de objetivos (2.1.1), se pretende estudiar, en primer lugar, las propiedades dadoras de electrones del ferroceno (**1a**) actuando como una especie básica aislada frente a una variedad de electrófilos externos (interacción intermolecular). Las interacciones intramoleculares con deficiencias electrónicas serán objeto de capítulos posteriores. La requerida compartición de electrones del ferroceno (sólo en algunos casos aislados se pondrá de manifiesto una cesión total de un electrón del ferroceno, comportándose como reductor) se puede producir utilizando un par electrónico no enlazante del átomo de hierro (Figura 24), o bien pares de electrones localizados en los ligandos Cp. Ambos tipos de interacción se denominarán y representarán, esquemáticamente, como $\text{Cp}_2\text{Fe-A}_L$ (aducto *endo*) o CpFeCp-A_L (aducto *exo*) (A_L : ácido de Lewis), respectivamente (ver Figura 19).

La protonación del ferroceno en el átomo de Fe es un proceso conocido y descrito desde comienzos de los 60.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Dicha protonación sólo ocurre en presencia de ácidos muy fuertes, lo que sugiere una baja basicidad del ferroceno en disolución,^{202,203} probablemente debido al carácter difuso y no orientado del orbital molecular (MO) e_{2g} sobre el átomo de hierro. La afinidad protónica del ferroceno de 213 ± 4 kcal/mol, obtenida mediante evaluación de la reacción $\text{FcH}_2^+ \rightarrow \text{FcH} + \text{H}^+$ (FcH = ferroceno) por resonancia de ion-ciclotrón, constituye una medida intrínseca de su basicidad.²⁰⁴ Sin embargo las medidas realizadas en fase gas apuntan a una

mayor basicidad del ferroceno y de hecho algunos cálculos teóricos a nivel CCSD(T) proporcionan un valor de 217.7 kcal/mol.²⁰⁵

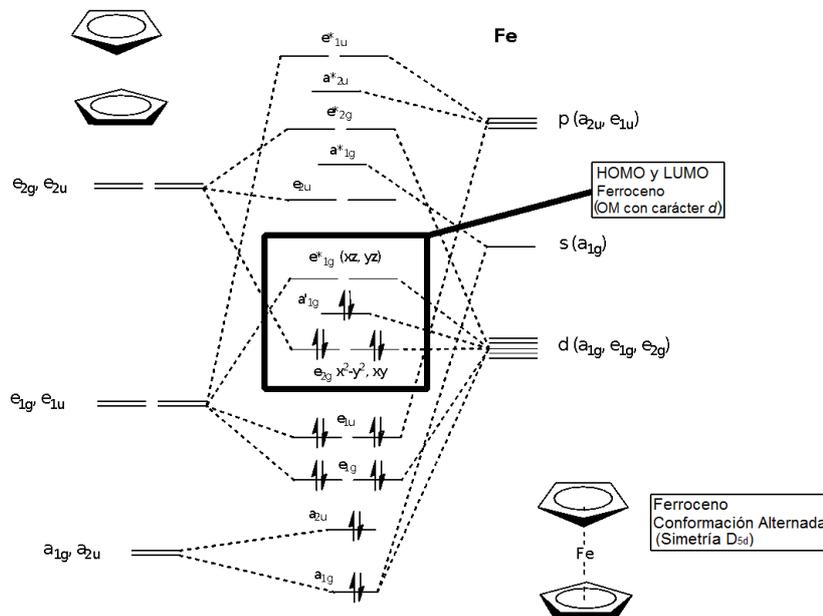


Figura 24: Diagrama de OM del ferroceno en conformación alternada D_{5d} .²⁰⁶

Las reacciones de sustitución electrófila aromática sobre el ferroceno, de tipo protonación acetilación y mercuriación, han sido estudiadas experimentalmente por Rosenblum y Cunningham,²⁰⁷⁻²¹⁰ llegando a la conclusión de que los electrófilos duros inician preferentemente la reacción por ataque *exo* (ataque al Cp), en tanto que los blandos lo hacen siguiendo una ruta *endo* (ataque al Fe) (Figura 25).

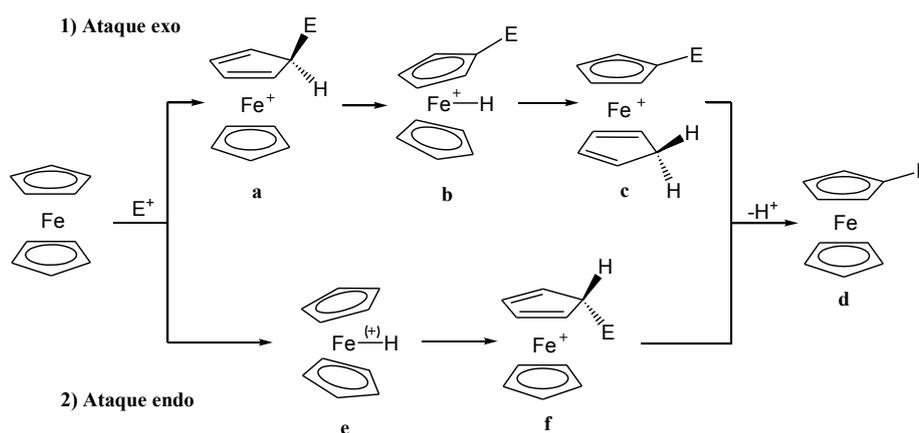


Figura 25: Rutas mecánicas para la S_{EAr} sobre ferroceno.

Estudios teóricos a nivel DFT^{156,157,211} revelan que la protonación ocurre de forma *endo* “e” aunque este mínimo se encuentra en rápido equilibrio con otra forma agóstica con el protón entre el metal y el Cp (“a” o “f”), estando ambas especies en

una zona relativamente plana de la superficie de energía potencial. Otros electrófilos duros (acetilación) reaccionan por ataque *exo*, mientras que los electrófilos blandos evolucionan mediante ataque *endo*.

También se han publicado estudios teóricos sobre el comportamiento básico del ferroceno frente al catión Li^+ aislado,^{127,128} llegándose a la conclusión de que el complejo más estable es de tipo *exo*, con una relativamente baja basicidad frente a Li^+ (LCB: *lithium-cation basicity*) de 1.62 eV, siendo el complejo *endo* 0.37 eV menos estable y con LCB = 1.27 eV. Este último complejo *endo* posee la característica de constituir un sistema planetario con el catión litio orbitando alrededor del Fe ferrocénico en una órbita plana, con cinco mínimos degenerados separados por barreras energéticas de tan 0.11 eV.

En estos casos en los que la contribución electrostática es importante, resulta clarificador la visualización de mapas o isosuperficies de potencial electrostático (Figura 26) análogos a los descritos para el ferroceno por Rodríguez Otero y colaboradores,¹²⁸ donde se aprecian las dos zonas diferenciadas, *endo* y *exo*, de interacción favorable con cargas eléctricas positivas.

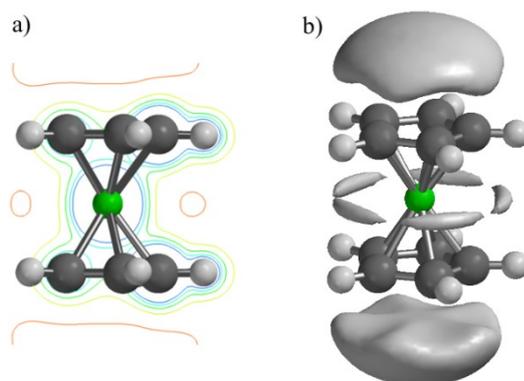


Figura 26: Potencial electrostático en ferroceno: a) mapa de contornos desde -50 (rojo) a +350 kJ/mol (azul) en plano perpendicular a los Cp; b) isosuperficies (-12 kJ/mol).

Nuestro grupo de investigación ha reportado numerosos ejemplos de receptores de iones metálicos que son portadores de unidades de ferroceno. En algunos de ellos se describe explícitamente la interacción directa de la unidad de ferroceno con el centro metálico, apoyado en cálculos teóricos y de acuerdo con las observaciones espectroscópicas. Tal es el caso del 1-(9-antril)-4-ferrocenil-2-aza-1,3-butadieno (Figura 27a) que actúa como sensor fluorescente selectivo para iones Li^+ en medio acuoso,²¹² el 1,1'-bis(4-ferrocenil-2-aza-1,3-butadien-1-il)ferroceno que se comporta

como quimiosensor dual óptico y redox frente a Zn^{2+} , Hg^{2+} (Figura 27b; aniones perclorato representados con líneas) y Pb^{2+} ,⁹⁶ el diferrocenofano con puentes difenilfosforanilidenamino que coordina fuerte y selectivamente iones Li^+ (Figura 25c), únicamente desplazados por oxidación del receptor,²¹³ muy similar al ejemplo análogo previamente reportado en versión acíclica de un complejo de Pd^{2+} con 1,1'-bis(fosforanilidenamino)ferroceno (Fig 27d),²¹⁴ la 2,3-diferrocenilpirido[2,3-*b*]pirazina que se comporta como quimiosensor de triple canal, electroquímico, óptico y fluorescente, para Hg^{2+} (Figura 27e; modelo simplificado de estequiometría 2:2 con aniones perclorato omitidos),²¹⁵ o el complejo del par iónico de Hg^{2+} y $H_3PO_4^-$ separado por el receptor de ferrocenil-imidazopireno (Figura 27f) con interacción *exo* del Hg^{2+} con los sustituyentes ferrocénicos.²¹⁶

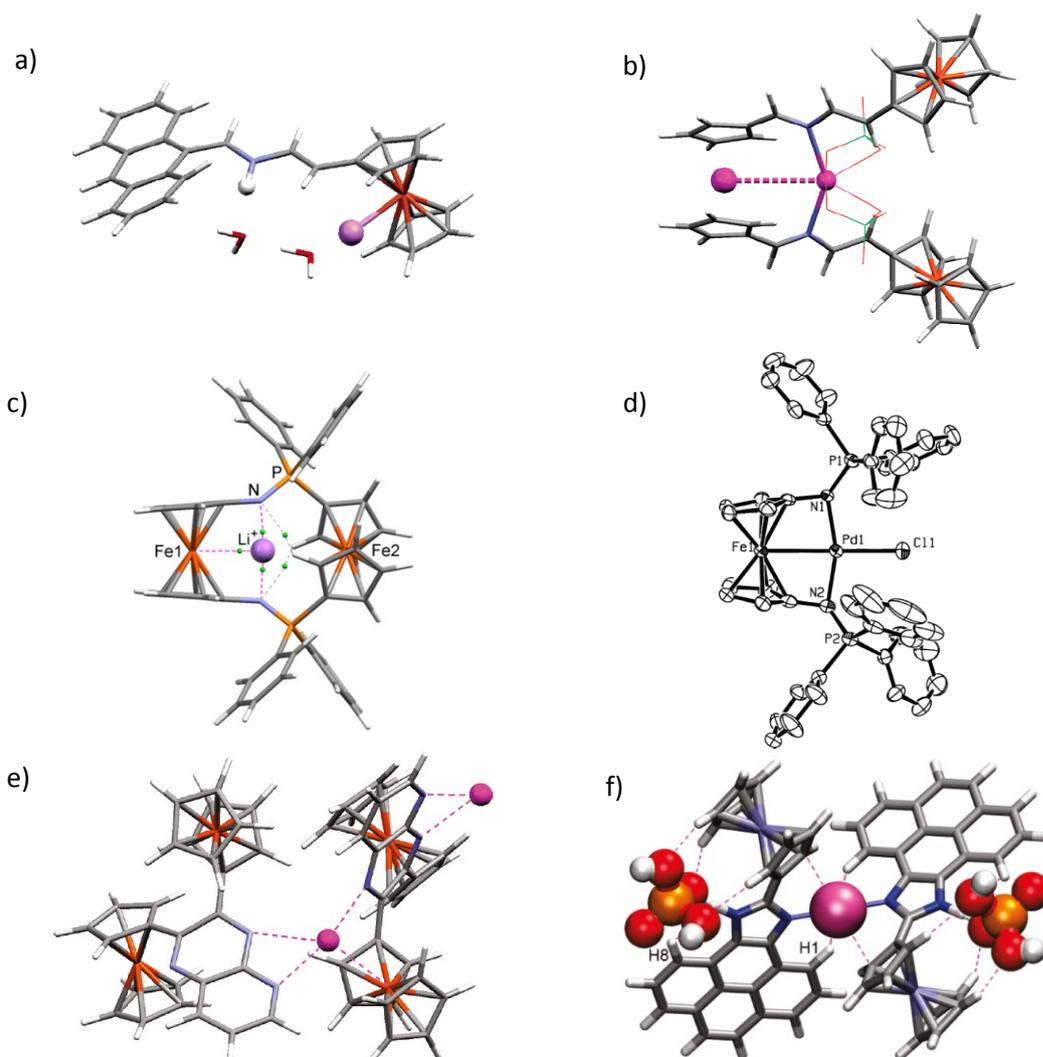


Figura 27: Ejemplos previamente reportados de interacciones explícitas ferroceno-metal en distintos receptores de iones o moléculas neutras (cada imagen corresponde a la de la publicación en la que aparece).

En otros casos reportados se describen interacciones anagósticas²¹⁷ con el hierro ferrocénico de átomos de hidrógeno covalentemente unidos a posiciones conectadas remotamente en la molécula pero que se localizan espacialmente próximos. Ejemplos de este tipo son las observados en bisguanidino-ferrocenofanos cuya interacción anagóstica $\text{NH}\cdots\text{Fe}$ se ve potenciada por la presencia de oxoaniones ácidos como HSO_4^- (Figura 28a),²¹⁸ los pares iónicos de Mg^{2+} , Zn^{2+} o Pb^{2+} y oxoaniones ácidos separados por receptores de tipo ferrocenil-imidazoquinoxalina (Figura 28b),²¹⁹ o el receptor imidazofenantrofenzazina selectivo redox y fluorescente para el par iónico de Hg^{2+} y TfO^- , cuyos restos ferrocenilo quedan interpenetrados (Figura 28c, los anillos fenantrofenzazina modelizados mediante sistemas simplificados benzofenazina).²²⁰

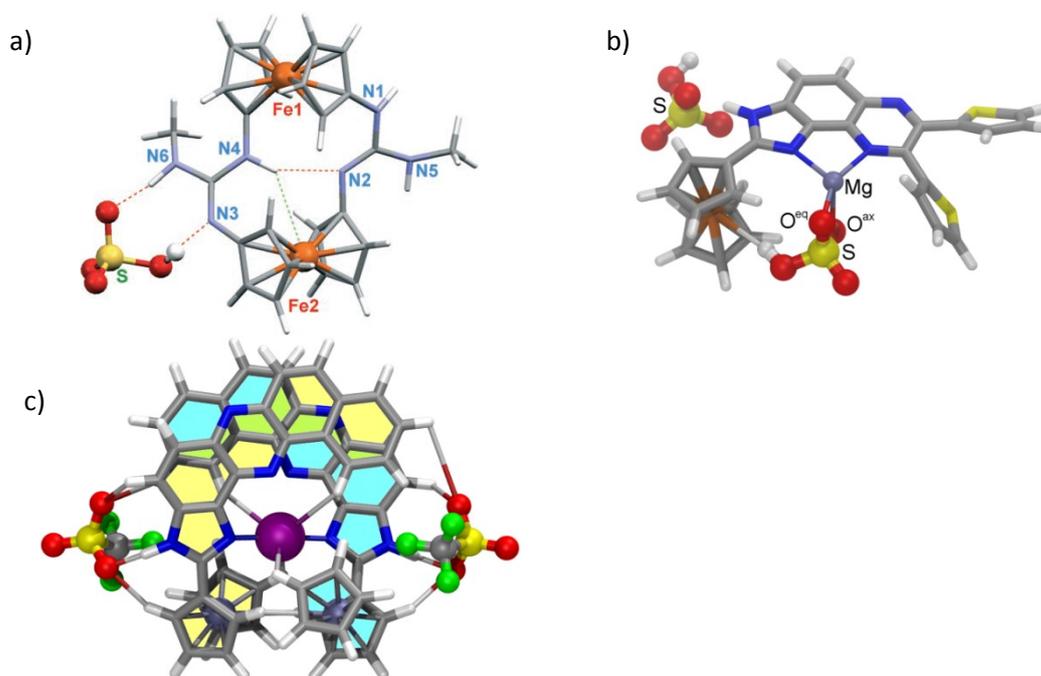


Figura 28: Ejemplos previamente reportados de interacciones explícitas ferroceno-protón en distintos receptores de iones o moléculas neutras (cada imagen corresponde a la de la publicación en la que aparece).

4.3. Complejación de iones desnudos.

En una primera aproximación se ha estudiado la interacción *endo/exo* del protón y distintos átomos metálicos frente a ferroceno (**1a**) y utilizando un disolvente de moderada polaridad como es el caso de diclorometano.

Al tratarse también de una primera aproximación cronológica, los cálculos se hicieron de forma ligeramente distinta a la mayor parte de los incluidos en esta Memoria, utilizando Gaussian03. Las optimizaciones y cálculos de frecuencias se

efectuaron a nivel B3LYP utilizando la función de base 6-31+G* para los átomos ferrocénicos, 6-311G** para el H⁺ y Lanl2DZ(+ecp) para los iones metálicos. La energía se calculó con el mismo funcional y la función de base 6-311+G** para átomos del ferroceno, 6-311G** para H⁺, Li⁺, Na⁺ y Mg²⁺, y Lanl2DZ(+ecp) para el resto de iones metálicos. En ambas etapas los efectos de solvatación (diclorometano) se tuvieron en consideración mediante el modelo de continuo polarizable de Cossi y Barone (CPCM).^{176,177} La energías de los iones Mⁿ⁺ utilizadas para el balance energético se obtuvo por diferencia entre la energía de los percloratos M(ClO₄)_n y la de n iones ClO₄⁻.

Aunque la complejación de iones desnudos representa una situación idealizada, lejos de las condiciones experimentales, los resultados obtenidos (Figura 29a) sí permiten extraer algunas conclusiones muy generales. De los cationes monovalentes estudiados sólo H⁺ y Cu⁺ producen complejaciones exotérmicas. En el primero de los casos está favorecida la complejación *exo* y en el segundo la *endo*, como corresponde a las anteriormente citadas observaciones experimentales de Rosenblum y Cunningham, para cationes típicamente duros y blandos, respectivamente. Los cationes alcalinos presentan complejaciones endotérmicas, presumiblemente debido a su elevada energía de solvatación, que disminuye al bajar dentro del grupo por lo que la interacción se hace ligeramente más favorable. En el caso de los cationes divalentes alcalino-térreos y del grupo 12 la complejación también es endotérmica, tanto más cuanto más se descende en el grupo y en todos los casos se favorece la topología *exo*, salvo para el caso del Hg²⁺ para el cual no se encontró un mínimo de complejación *exo*. Por otra parte, los cationes divalentes del grupo 10, Ni²⁺ y Pd²⁺, originan complejos muy estables tanto *endo* como *exo*, con escasa diferencia energética entre ambas topologías.

Por último, Cu²⁺ provoca exotérmicamente ($\Delta G^\circ = -103.05$ kcal/mol) la oxidación de Fe(II) a Fe(III). El catión ferrocenio (FcH⁺) resultante es aún capaz de complejar al catión Cu⁺, preferentemente de forma *endo*. La energía asociada al proceso redox se calcula evaluando la reacción:



La complejación de los mismos iones en acetonitrilo (Figura 29b) sigue idénticas tendencias pero con valores menos exotérmicos debido a que la desolvatación de los iones desnudos previa a la complejación requiere mayor aporte energético al

aumentar la polaridad del disolvente. La reacción redox para pasar del sistema Fe(II)-Cu(II) a Fe(III)-Cu(I) es también menos exotérmica ($\Delta G^\circ = -82.61$ kcal/mol).

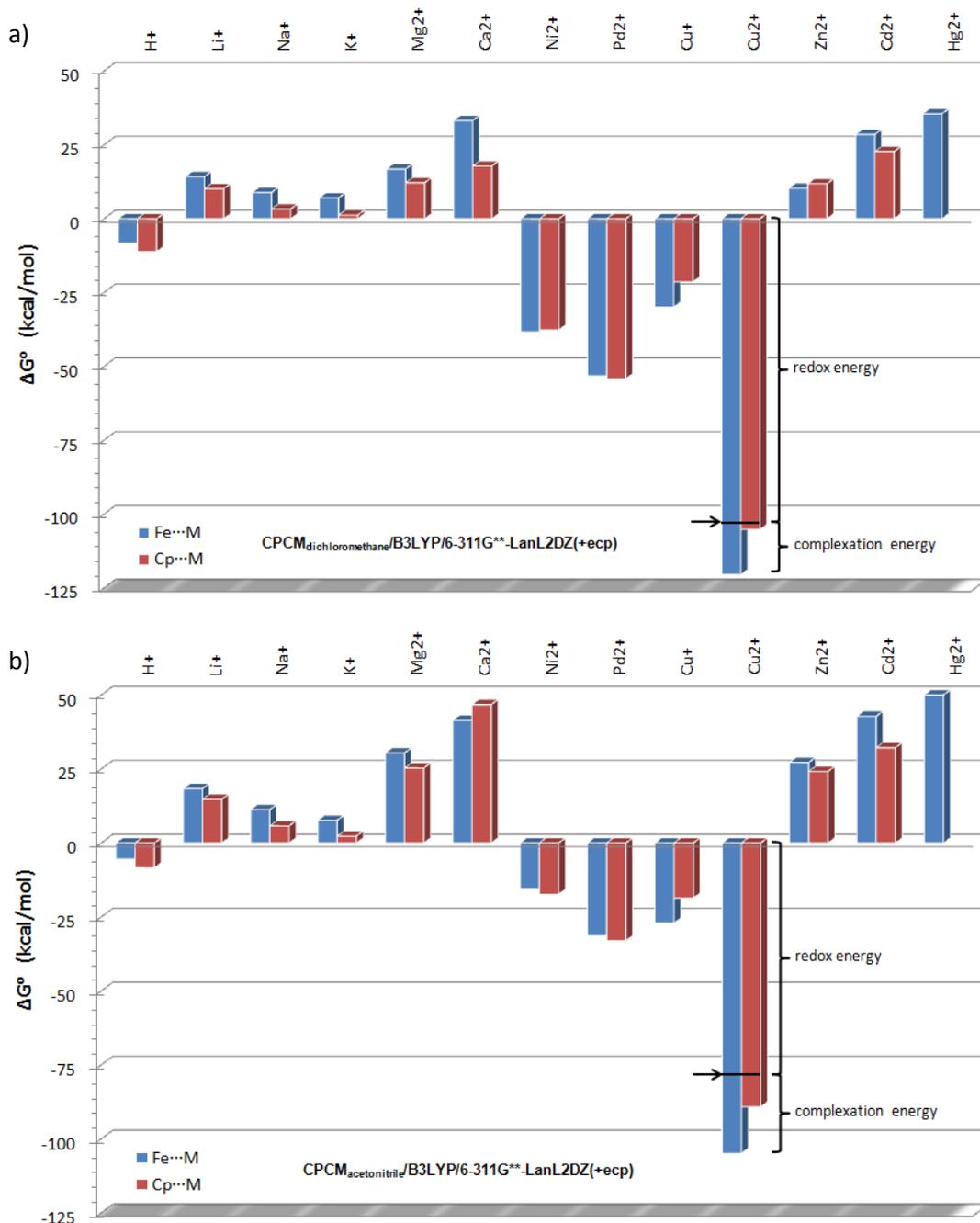


Figura 29: Energías libres de complejación de ferroceno con iones desnudos en a) diclorometano y b) acetonitrilo.

4.4. Complejación de sales con aniones poco básicos.

Con el fin de modelizar una reacción de complejación más aproximada a unas condiciones de reacción reales, se ha procedido en segundo lugar a estudiar la interacción de ferrocenos con sales neutras consistentes en el catión M^{n+} objeto de

estudio, acompañado de “n” aniones perclorato (como ejemplo de anión poco básico), según la ecuación:



En este caso los cálculos se han hecho con ORCA optimizando cada especie a nivel B3LYP-D3/def2-TZVP(+ecp) y obteniendo las energías a dos niveles: B3LYP-D3/def2-TZVPP(+ecp) (método A) y LPNO-NCEPA1/def2-TZVPP(+ecp) (método B). Los efectos de disolvente (diclorometano o acetonitrilo) se consideraron utilizando el método COSMO.^{221,222} Los balances energéticos finales incluyen corrección del punto cero (*ZPE*) al nivel de la optimización, así como de la superposición de funciones de base (*BSSE*).

En analogía con el caso anterior (iones desnudos), las energías de complejación al más elevado nivel de cálculo (método B) vuelven a mostrar un proceso exergónico para la complejación de H^+ (en forma de HClO_4) (Figura 30a) en diclorometano, con una topología *exo* más favorable. La reacción se vuelve sólo levemente exergónica en acetonitrilo (Figura 30b), debido a que la solvatación de HClO_4 es comparativamente más favorable en disolventes más polares.

Cuando el catión H^+ formal (en esta sección, aunque no se mencionen explícitamente todos los cationes van acompañados de los correspondientes aniones perclorato) forma parte de un enlace parcialmente disociado pero no tan iónico, como en el caso del enlace N-H de la maleimida, la complejación es débilmente exergónica en diclorometano, con escasa variación al pasar a acetonitrilo.

De nuevo, la complejación de metales alcalinos es, en general, endergónica, con preferencia por la interacción *exo* y haciéndose más favorable al descender en el grupo como consecuencia del aludido descenso de la energía de solvatación. De los cationes monovalentes estudiados, de nuevo es Cu(I) el único que muestra complejación marcadamente exergónica, preferentemente *endo* y con valores casi independientes de la polaridad del disolvente.

Todos los cationes divalentes estudiados producen complejaciones exergónicas en CH_2Cl_2 y sólo la complejación *endo* de Ca^{2+} en acetonitrilo es ligeramente endergónica. En los cationes divalentes de metales representativos (Mg^{2+} y Ca^{2+}), ácidos de Lewis más duros, la complejación *exo* está favorecida, mientras que en el caso de metales de transición (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+}), más blandos, la complejación *endo* está favorecida casi invariablemente, salvo para Fe^{2+} que presenta energías de complejación muy similares para ambas topologías y para Pb^{2+}

que prefiere la complejación *exo*. El aumento de polaridad del disolvente introduce escasos cambios.

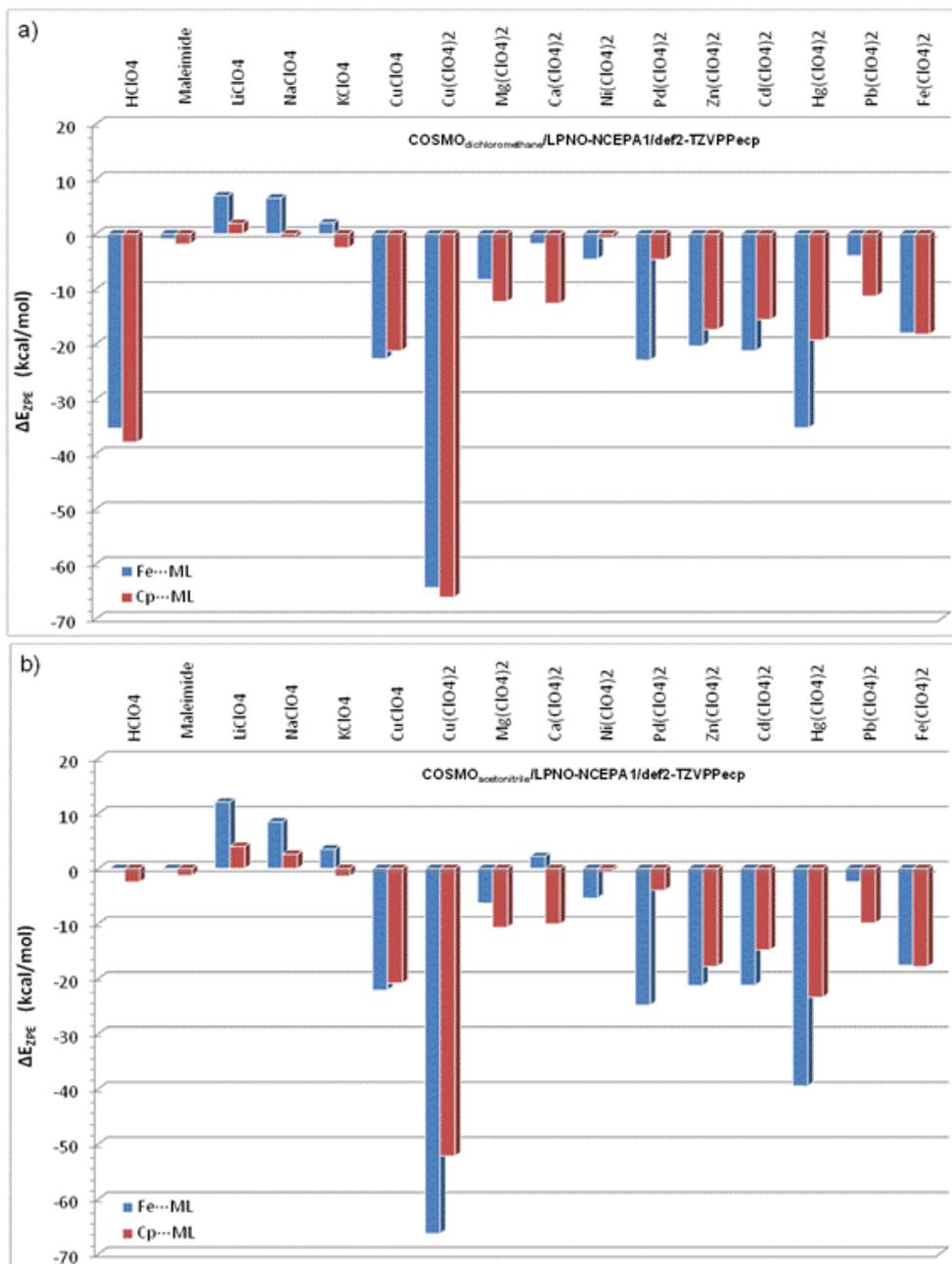


Figura 30: Energías de complejación (método B) de ferroceno en a) diclorometano y b) acetonitrilo, con distintos electrófilos.

De entre los cationes anteriores resulta llamativo el elevado valor de energía de complejación *endo* para Hg^{2+} y también, en menor medida, para la complejación *endo* de Pd^{2+} , interacciones que habían sido muy recientemente descritas experimentalmente en el momento de comenzar el presente estudio (Figuras 27b,d,e).

Respecto a las interacciones con Cu^{2+} , vuelve a constatarse la transferencia monolectrónica desde el Fe(II) ferrocénico para originar un diperclorato-cuprato(I) de ferroceno, $[\text{CpFe}^{\text{III}}\text{Cp}]^+ [\text{Cu}^{\text{I}}(\text{ClO}_4)_2]^-$, con ambos iones escasamente interaccionando entre sí. La energía asociada al proceso redox se ha estimado (método B) en $\Delta E_{\text{ZPE}} = -64.41$ y -66.32 kcal/mol para la complejación *endo*, en diclorometano y acetonitrilo, respectivamente, y $\Delta E_{\text{ZPE}} = -66.07$ y -55.22 kcal/mol para la complejación *exo*, obtenidas de acuerdo con el balance energético de la siguiente reacción, calculada para especies separadas:



Aunque otros cationes divalentes, especialmente los de transición, podrían dar complejos con estequiometría 2:1 de ferroceno respecto al perclorato metálico, esta posibilidad sólo se ha explorado para el caso del Ni^{2+} y en diclorometano. Tanto para la topología *endo* (Figura 31a) como *exo* (Figura 31b), la localización de los aniones perclorato en situación ecuatorial con respecto al eje $\text{Fe}\cdots\text{Ni}\cdots\text{Fe}$ resulta más estable que la axial. La formación de ambos complejos $(\text{FcH})_2\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ resulta endérgica, si bien el complejo *exo* es marcadamente más estable que el *endo* ($\Delta E_{\text{ZPE}} = +0.54$ y $+15.26$ kcal/mol, respectivamente).²²³

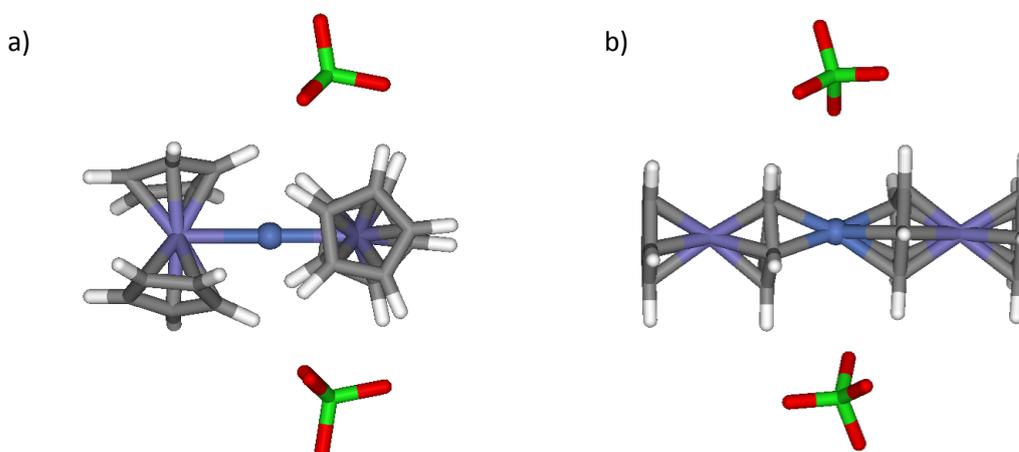


Figura 31: Complejos más estables con estequiometría $(\text{FcH})_2\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ con topología a) *endo* y b) *exo*.

Las energías de complejación con el método A exhiben las mismas tendencias ya comentadas con el método B (ver Anexo 12.1).

4.5. Estudio de complejación de tiazolil-ferrocenos.

Durante el desarrollo del presente trabajo, en nuestro grupo de investigación se estaba describiendo experimentalmente, de forma paralela, la síntesis y reactividad de diversos tiazoles portadores de sustituyentes ferrocenilo en las posiciones 2 y/o 5, así como 5,5'-diferrocenil-2,2'-bistiazol y 1,1'-bis(2- o 5-tiazolil)ferroceno. Aparte de la comunicación electrónica intramolecular a través del puente tiazol (ver capítulo 8), resultó de especial interés el comportamiento de algunos de estos derivados como sensores (óptico y/o redox) selectivos para iones metálicos. En concreto, los sensores portadores de la estructura 5-ferrocenil-tiazol se comportan como quimiosensores selectivos para Hg^{2+} y en algunos casos también para Pb^{2+} , mientras que los portadores de la agrupación 2-ferrocenil-tiazol exhiben respuesta como sensor redox selectivo para Hg^{2+} , aunque dan respuesta óptica también frente a un conjunto pequeño de cationes divalentes (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} y Pb^{2+}) en mayor o menor medida.

Con el fin de proporcionar una explicación a las anteriores observaciones experimentales, se abordó el estudio de complejación de dos sistemas modelo, 2-ferrocenil-tiazol (**2a**) y 5-ferrocenil-tiazol (**2b**).



Figura 32: Ferrocenil-tiazoles utilizados como modelo en reacciones de complejación.

La energía de complejación se obtuvo mediante la evaluación de la siguiente reacción, donde L hace referencia a cada uno de los dos ligandos **2a** y **2b**, M es uno de los metales divalentes estudiados (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}) y en la que cada especie se calculó de forma aislada:



Todas las estructuras se optimizaron con Gaussian03 en fase gas utilizando el funcional B3LYP y las funciones de base 6-31+G* para C, H y Fe, 6-311G* para Mg, Ni y Zn, “Stuttgart relativistic small-core” con ecp para Cd y Hg, y aug-cc-pV5Z-PP-ecp para Pb. Las energías se obtuvieron con las funciones de base 6-311+G** para C, H y Fe, mientras que para los átomos M se emplearon las mismas funciones de base que para la optimización. En estos cálculos de energía los efectos del disolvente (diclorometano) se estimaron utilizando el método CPCM

anteriormente mencionado y corrigiendo los radios de los iones metálicos a partir del utilizado para Mg (1.511 Å) en función de sus radios covalentes ($r^M = 1.511 \cdot r_{\text{cov}}^M / r_{\text{cov}}^{\text{Mg}}$): 1.406, 1.523, 1.720, 1.732 y 1.709 Å, para Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente. Los resultados obtenidos (Figura 33) reflejan las distintas posibilidades de complejación encontradas para **2a** y **2b** comportándose como ligandos ditópicos utilizando el átomo de Fe (*endo*) o el anillo de Cp (*exo*) del ferroceno, además del S del tiazol en el caso de **2b**, y el N o el S en el caso de **2a**.

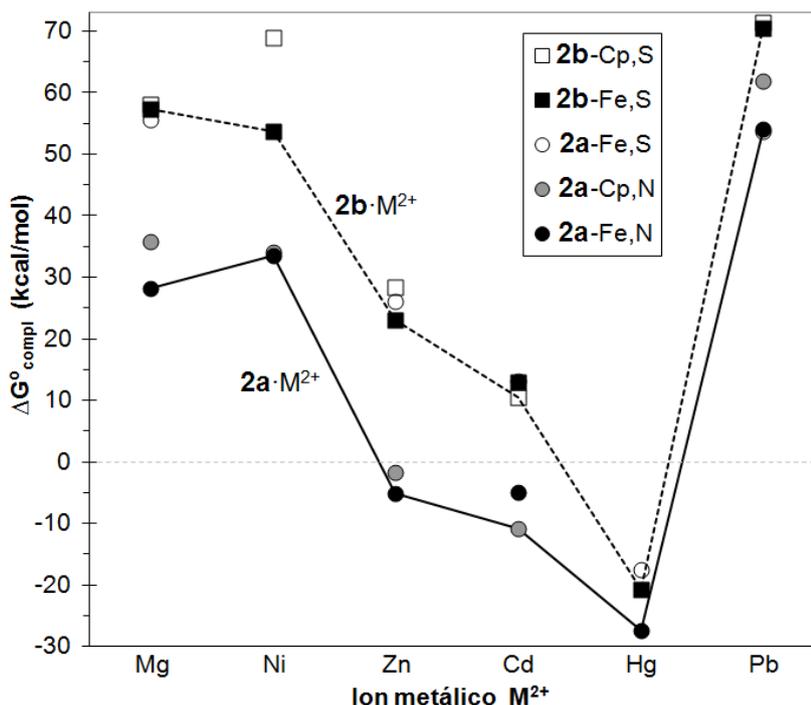


Figura 33: Energías libres de complejación calculadas en diclorometano para los ligandos modelo **2a** (círculos) y **2b** (cuadrados). Las líneas unen los modos de complejación más estables para el ligando **2a** (línea continua) y **2b** (línea discontinua).

De este diagrama se pueden extraer las siguientes conclusiones:

i) La presencia de un grupo Fc en posición 2 del tiazol (**2a**) origina complejos más estables, como Fe^N-quelatos, que cuando el Fc está en posición 5 (**2b**) para todos los metales divalentes estudiados.

ii) Excepto para la complejación de Cd^{2+} , la combinación Fe^N de átomos dadores en **2a** y Fe^S en **2b** (débil o casi inexistente interacción con S) son las que originan complejos más estables. La preferencia del N sobre el S como átomo dador en los ligandos 1, incluso para metales tradicionalmente considerados como

poderosamente tiofilicos como el Hg, ya fue puesta de manifiesto en un excelente estudio computacional publicado con posterioridad a nuestro estudio.²²⁴

iii) De acuerdo con lo anterior, la complejación con 2,5-diferrocenil-tiazol (no estudiada computacionalmente) cabe esperar que ocurra involucrando al Fe1 (del Fc sobre la posición 2) y al N heterocíclico.

iv) Con ambos ligandos modelo, los complejos más estables encontrados corresponden a Hg^{2+} (Figura 34), en consonancia con los resultados expuestos en el apartado anterior (Figura 30). De hecho, para el caso del ligando **2b**, la complejación de Hg^{2+} es la única termodinámicamente favorable al nivel de teoría utilizado, mientras que para el ligando **2a** son exotérmicas todas las complejaciones de metales divalentes del grupo 12.

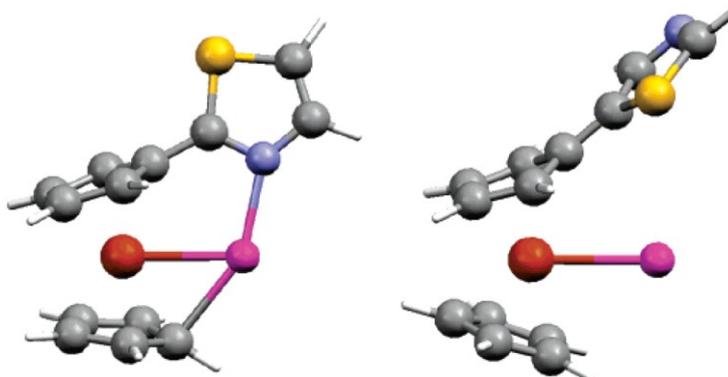


Figura 34: Estructuras más estables calculadas para los complejos de los ferrocenil tiazoles modelo 1 (izquierda) y 2 (derecha) con Hg^{2+} .

v) Las diferencias relativas de energía de complejación del ligando **2b** en relación con Hg^{2+} son suficientemente elevadas (31.24, 43.86, 74.53, 78.09 y 91.20 kcal/mol para Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente) para justificar la elevada selectividad de los 5-ferrocenil-tiazoles frente a Hg^{2+} . Estas diferencias son más pequeñas con el ligando **2a** (16.53, 22.27, 60.82, 55.66 y 81.12 kcal/mol para los mismos iones Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente), indicando, por tanto, una menor selectividad en el caso de 2-ferrocenil-tiazoles.

vi) Excepto con Ni^{2+} y Pb^{2+} , también se han encontrado mínimos correspondientes a la complejación con el ligando **2a** involucrando un modo de anclaje $\text{Fe}^{\wedge}\text{S}$, en cuyo caso las energías de complejación son similares a las que exhiben los complejos $\text{Fe}^{\wedge}\text{S}$ -quelato del ligando **2b**.

vii) Excepto para Hg^{2+} , también se han localizado mínimos adicionales de complejación utilizando el Cp como centro dador (complejación *exo*) además del átomo de N o de S en el caso de los ligandos **2a** y **2b**, respectivamente. A esta topología corresponde el complejo más estable encontrado para la especie **2a**· Cd^{2+} .

4.6. Conclusiones.

Los cationes monovalentes H^+ y Cu^+ y los cationes alcalinos-térreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}) presentan, en general, complejación exotérmica, preferentemente con topología *exo* para H^+ y alcalinos-térreos, y *endo* para Cu^+ , mientras que los cationes alcalinos (Li^+ , Na^+ y K) la complejación es endotérmica, con preferencia por la topología *exo*, presumiblemente debido a su elevada energía de solvatación, que disminuye al bajar dentro del grupo porque la interacción se hace más favorable.

Los metales de transición (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+}) producen complejaciones exotérmicas, preferentemente con topología *endo*.

5. Estabilización de deficiencias electrónicas en α a grupos ferrocenilo.

5.1. Introducción.

Las características electrónicas y geométricas de las moléculas pueden ser determinadas hoy en día mediante estudio teórico-computacional. Esto ha permitido que la estructura de la unidad de ferroceno sea ampliamente estudiada a diferentes niveles de cálculo, y la comparación de los resultados obtenidos con datos experimentales ha mostrado que el funcional B3LYP (ver Anexo 12.3) produce resultados muy aceptables.¹²⁹

En particular se ha estudiado extensamente su extraordinaria capacidad para estabilizar las deficiencias electrónicas en un grupo adyacente.²²⁵⁻²²⁷ Se han sugerido varios modelos para explicar la estabilidad del catión ferrocenil metilo Fc-CH_2^+ .²²⁸⁻

233

- a) interacción del ion metálico con el sistema π -conjugado del ligando fulveno con desplazamiento del metal hacia el átomo de carbono exocíclico;

- b) poca o ninguna interacción directa entre el metal y el átomo de carbono exocíclico, estando la carga positiva deslocalizada en el anillo de ciclopentadienilo sustituido, en cuyo caso la estabilización es debida a la conjugación $\sigma-\pi$, de acuerdo con el concepto Traylor-Petit;²³¹⁻²³³
- c) distorsión y flexión de los enlaces del anillo sustituido con el fin de acercar el átomo de carbono exocíclico hacia el ion metálico para optimizar el solapamiento entre el orbital d lleno del hierro y el orbital p vacío en el carbono exocíclico.

Este tipo de estructura plegada fue predicha ya en 1971 mediante un cálculo de Hückel iterativo.¹⁹⁴ Mediante la combinación de espectroscopía de ^1H RMN y Mössbauer de ^{57}Fe nuestro grupo de investigación demostró la posibilidad de coexistencia de dos modos diferentes de estabilizar el carbocatión en un ejemplo paradigmático de ion diferrocenil carbenio bicíclico:²³⁴ uno de los ferroceno es monosustituido y puede ser considerado como formando parte de una agrupación η^6 -fulveno- η^5 -ciclopentadienil hierro(II), mientras que el otro ferroceno es disustituido y formando parte de una estructura rígida por lo que sólo participa en la estabilización a través de los orbitales del ligando ciclopentadienilo, sin implicación directa del hierro (Figura 35). Parece obvio que el segundo mecanismo viene impuesto por la imposibilidad de deformación estructural en el sentido observado cuando se produce el primero de los mecanismos.

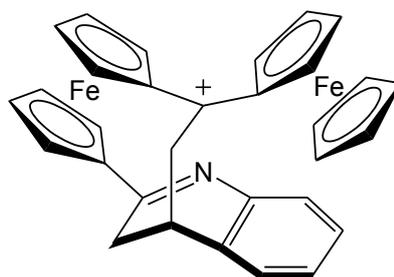


Figura 35: Ion diferrocenil carbenio bicíclico.

El ejemplo anterior nos hizo plantearnos como objetivo el estudio de los diferentes mecanismos de estabilización de cargas positivas o, en general, deficiencias electrónicas, adyacentes a ferrocenos, así como sus consecuencias

electrónicas y estructurales. Para ello se aborda el estudio de un conjunto suficientemente amplio de ferrocenos diferentemente monofuncionalizados (Figura 36), lo que va a permitir analizar los parámetros geométricos y electrónicos en la unidad de ferroceno con diferentes sustituyentes electroaceptores y dadores.^{130,235} Algunos de estos compuestos **1** portadores de grupos electroaceptores pueden ser utilizados como modelos para el diseño de nuevas moléculas multifuncionales capaces de exhibir procesos de transferencia electrónica. Dado su comportamiento anómalo, el compuesto **1y** (derivado tipo fenóxido del ferroceno) no se incluyen en las correlaciones de los parámetros geométricos y electrónicos que se consideran a continuación (**1y** se trata de una carga negativa unida directamente al Cp).

Fc—R			
1			
	R		R
a	H	n	CH=CH ₂
b	CH ₃	ñ	N=CH ₂
c	CH ₂ ⁺	o	N=NH
d	CH ⁺ CH ₃	p	CH=NH
e	C ⁺ (CH ₃) ₂	q	CH=NH ₂ ⁺
f	C ⁺ Ph ₂	r	CHO
g	CH ⁺ Fc	s	COOH
h	CH ₂ CH ₂ ⁺	t	COCl
i	CCH	u	CN
j	OH	v	CNH ⁺
k	NH ₂	w	BH ₂
l	NH ₃ ⁺	x	BBr ₂
m	NO ₂	y	O ⁻

Figura 36: Compuestos objeto de estudio.

En el capítulo de "metodología", apartado 3.2.5, se describe los parámetros geométricos de la unidad de ferroceno que se van a considerar: las distancias Fe···Cp^c, el ángulo de plegamiento del enlace exocíclico, α , y el ángulo inter-anular (o ángulo inter-centroides), β .

5.2. Análisis de orbitales moleculares del catión ferrocenilmetilo.

El estudio del contenido energético y de la ubicación espacial de los orbitales moleculares permite comprender cómo tiene lugar la estabilización de las deficiencias electrónicas del átomo exocíclico "X6".

Como era de esperar, el *gap* disminuye al pasar de un carbocatión primario a uno secundario, y de este último al carbocatión terciario (Figura 37), puesto que la estabilidad aumenta con el número de sustituyentes alquilo electrodonadores. Para estabilizar la carga intramolecularmente, se produce una interacción entre el átomo de carbono exocíclico, de carácter electrófilo, y el átomo de Fe rico en electrones. La naturaleza de esta unión se hace visible al observar los HOMO-1, para los compuesto **1c** y **1d**, y HOMO para el compuesto **1e**. Mas adelante esta interacción se verá confirmada con los valores del $WBI_{Fe...C6}$ (Tabla 1).

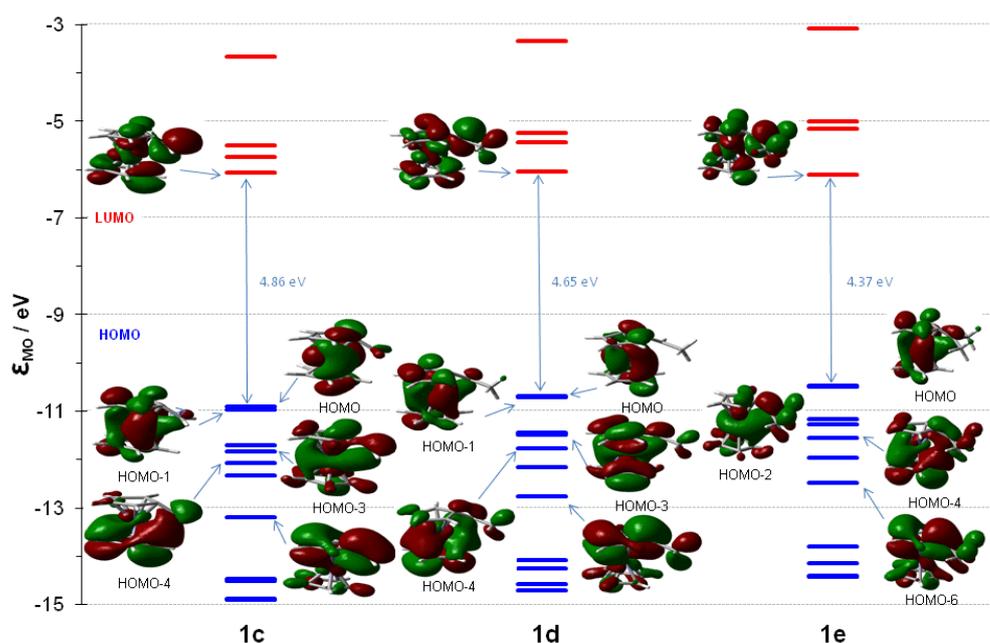


Figura 37: Diagrama de OM de los α -carbocationes **1c-e**.

5.3. Parámetros geométricos y electrónicos en ferrocenos sustituidos.

Para caracterizar la distorsión del enlace exocíclico en la unidad ferrocénica con respecto a la desviación de la coplanaridad, se estudia la carga natural del átomo de Fe y del átomo exocíclico X6, las energías de los orbitales HOMO y LUMO, el índice de enlace de Wiberg (WBI) correspondiente a las distancias d_2 y d_3 así como los parámetros de distorsión geométrica: (Figura 22, Tabla 1 y 2):

- ángulo α de plegamiento exocíclico,
- ángulo β_T de distorsión de la linealidad, se utiliza el ángulo neto β_T (ángulo $Cp_a^c \cdots Fe \cdots Cp_b^c$).
- distancia d_1 entre el átomo de Fe y los planos promedio de los anillos Cp (tanto para Cp_a como Cp_b),
- distancia d_2 de longitud del enlace exocíclico $C_{(Cp_a)1}-X6$ y
- distancia d_3 de interacción del Fe con el átomo exocíclico, $Fe \cdots X6$.

Tabla 1: Carga natural (ua) y energías HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para distintos compuestos **1**.

	$q(Fe)$ (ua)	$q(X6)$ (ua)	HOMO (eV)	LUMO (eV)		$q(Fe)$ (ua)	$q(X6)$ (ua)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
1a	0.2633		-5.4156	-0.1435	1m	0.2657	0.5076	-6.1779	-2.2292
1a⁺	0.6343		-7.8800	-2.7477	1n	0.2678	-0.1795	-5.4497	-0.6061
1a⁻	0.3247		1.5481	4.3078	1ñ	0.2668	-0.3829	-5.4899	-1.0247
1b	0.2569	-0.6007	-5.3601	-0.0859	1o	0.2686	-0.1301	-5.7286	-1.6705
1c	0.2810	-0.2368	-10.9116	-6.0524	1p	0.2694	0.1274	-5.7804	-0.9965
1d	0.2862	0.0185	-10.6956	-6.0448	1q	0.2956	0.2328	-9.7889	-6.2902
1e	0.2917	0.2736	-10.47640	-6.09980	1r	0.2743	0.4113	-5.8712	-1.3676
1f	0.3010	0.2520	-9.3632	-6.6486	1s	0.2726	0.7604	-5.7735	-0.9593
1g	0.3053	0.0542	-9.1431	-6.1771	1t	0.2729	0.5619	-6.0948	-1.6194
1h	0.2894	0.0203	-10.6805	-6.0623	1u	0.2707	0.2862	-6.0428	-0.9646
1i	0.2700	0.0002	-5.5998	-0.5616	1v	0.2884	0.6434	-9.9716	-6.1753
1j	0.2487	-0.6455	-5.3081	-0.137	1w	0.2673	0.3409	-5.8462	-1.1595
1k	0.2484	-0.7737	-5.1516	-0.0233	1x	0.2747	0.3735	-5.9983	-1.6655
1l	0.2310	-0.6311	-9.4468	-4.7919	1y	0.2417	-0.7383	-0.4073	4.0352

Tabla 2: Parámetros geométricos y WBI calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para distintos compuestos **1**.

	α (°)	β_T (°)	d_{Fe-Cp_a} (Å)	d_{Fe-Cp_b} (Å)	$d_{C_{(Cp_a)1}-X6}$ (Å)	$d_{Fe \cdots X6}$ (Å)	WBI C1 \cdots X6	WBI Fe \cdots X6
1a	1.59	0.07	1.6688	1.6687			0.0051	0.9201
1a⁺	1.73	0.92	1.6922	1.6922			0.0031	0.9028
1b	-0.76	0.55	1.6646	1.6686	1.4952	3.1919	0.0068	1.0438
1c	37.81	13.74	1.6853	1.6954	1.3855	2.2530	0.3582	1.4334
1d	34.35	12.02	1.6821	1.6903	1.3879	2.3585	0.3022	1.4025
1e	30.19	9.81	1.6818	1.6835	1.4034	2.2599	0.2476	1.3584
1f	6.33	6.67	1.6797	1.6802	1.4135	3.0477	0.0999	1.2790
1g	12.63	5.67	1.6727	1.6796	1.4024	2.9053	0.1100	1.2898
1h	25.77	12.38	1.6847	1.6911	1.3879	3.2992	0.3001	1.1551
1i	0.43	0.7	1.6661	1.6675	1.4177	3.1102	0.0086	1.1104
1j	-0.48	1.39	1.6724	1.6726	1.3747	3.1098	0.0304	1.0061
1k	-2.33	1.02	1.6731	1.6705	1.3977	3.1892	0.0388	1.1116

1l	-2.81	3.22	1.6600	1.6779	1.4703	3.0943	0.0117	0.9315
1m	2.44	0.23	1.6637	1.6679	1.4436	3.0514	0.0181	0.9522
1n	0.63	0.88	1.6676	1.6699	1.4565	3.1504	0.0096	1.0917
1ñ	0.93	0.9	1.6661	1.6703	1.4000	3.0865	0.0128	1.1045
1o	3.8	1.18	1.6631	1.6692	1.4064	3.0315	0.0225	1.1164
1p	2.82	1.08	1.6670	1.6705	1.4582	3.1026	0.0156	1.0764
1q	9.75	6.09	1.6755	1.6805	1.3993	2.9502	0.1049	1.2729
1r	5.24	0.94	1.6715	1.6729	1.4603	3.0601	0.0281	1.0672
1s	3.42	0.47	1.6698	1.6711	1.4654	3.0806	0.0213	1.0213
1t	4.39	0.18	1.6663	1.6684	1.4556	3.0521	0.0303	1.0697
1u	0.95	0.26	1.6662	1.6693	1.4196	3.0839	0.0118	1.0931
1v	4.65	5.44	1.6716	1.6802	1.3695	3.0068	0.0649	1.2729
1w	19.56	1.78	1.6684	1.6713	1.5164	2.8555	0.0861	1.0144
1x	13.35	0.95	1.6694	1.6689	1.5153	2.9693	0.0646	0.9733
1y	4.87	6.07	1.7032	1.6704	1.2536	3.2585	0.0801	1.4888

Algunos de los parámetros electrónicos deben obviamente (casi necesariamente) correlacionar con determinados parámetros geométricos (y viceversa), como es el caso de $WBI_{Fe...X6}$ con d_3 ($R^2 = 0.9212$ para la totalidad de los ejemplos) y otros que no presentan una buena correlación como es el caso de la carga natural $q(Fe)$ y $q(X6)$. También hay parámetros geométricos que, en general, están estrechamente ligados entre sí en su propia definición, como son el plegamiento α con la distancia d_3 (Figura 38). En este caso, aparte de algún ejemplo que se desvía algo de la tendencia general, se observa una buena correlación lineal ($R^2 = 0.9339$).

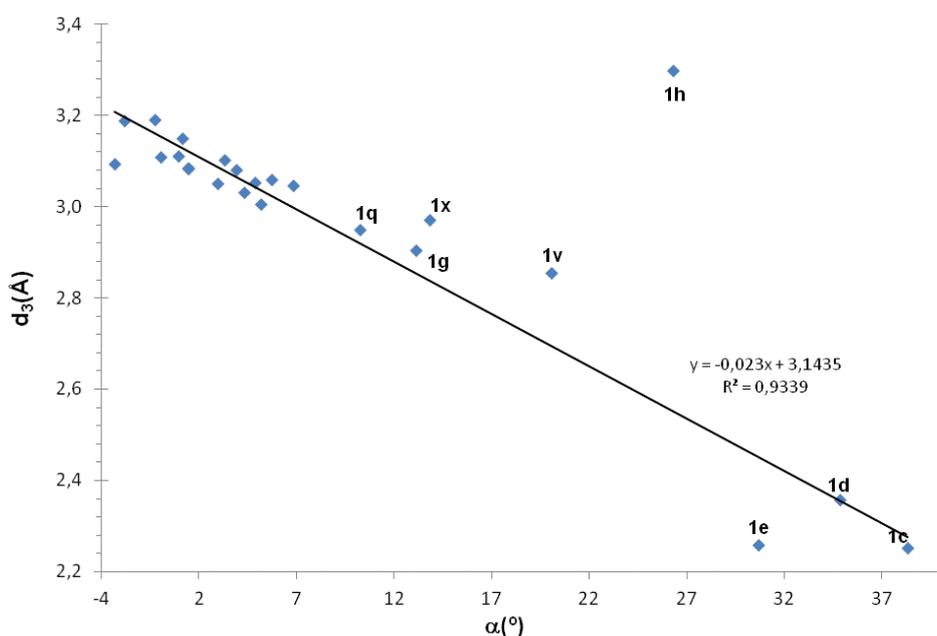


Figura 38: Representación de los parámetros geométricos α y d_3 (B3LYP-D/def2-TZVP). El compuesto **1h** no está incluido en la correlación lineal.

También resulta ilustrativa la relación entre los ángulos α y β_T (Figura 39). La mayoría de derivados ferrocénicos con sustituyentes no marcadamente electrodeficitarios muestran valores “residuales” de β_T ($\beta_T < 1.5^\circ$). En el resto de los casos y con la excepción de los compuestos **1w,x**, se observa una notable correlación del aumento de β_T con el aumento de α , por lo que se puede afirmar que ambos parámetros reflejan, en general, el grado de implicación del átomo de hierro en la estabilización de deficiencias electrónicas adyacentes. Esto es debido, como se comentó en el apartado 3.2.5 del capítulo Metodología, a la inclinación de orbital tipo d_z^2 del Fe¹⁹⁵ para proporcionar una mayor interacción del Fe (cesión de densidad electrónica) con el átomo X6 exocíclico. Esto conlleva un aumento de la carga positiva del átomo de Fe (mayor $q(\text{Fe})$) (Tabla 1). La excepcionalidad de los borilferrocenos **1w,x** podría tentativamente justificarse por una mayor flexibilidad (en principio correlacionable con una menor fortaleza) del enlace C-B con respecto al C-C, lo que permite una mayor deformación (plegamiento) del enlace exocíclico con menor coste energético.

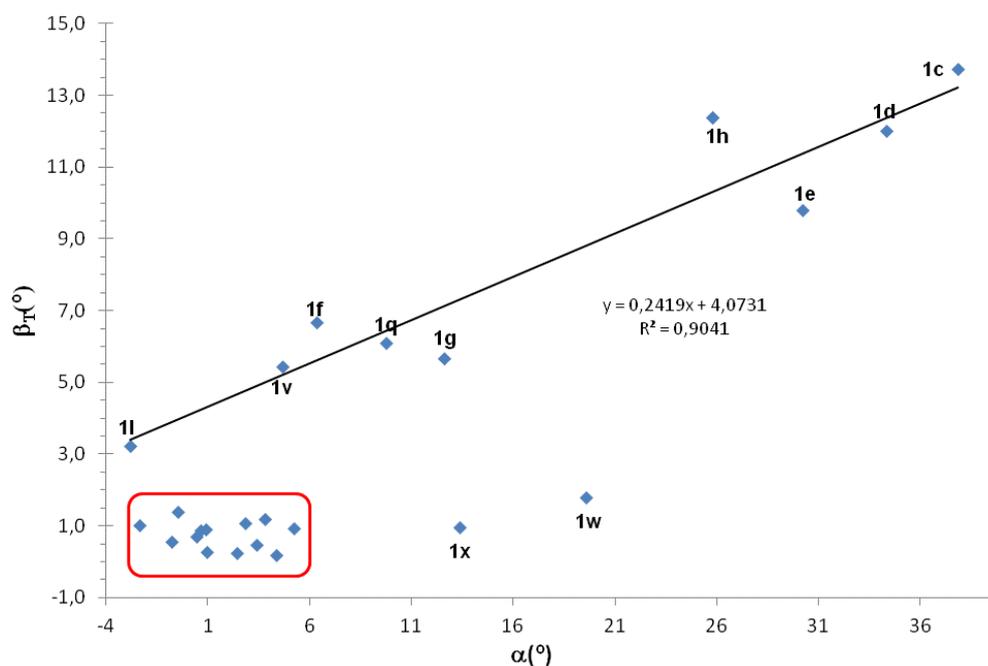


Figura 39: Representación de los parámetros geométricos α y β_T (B3LYP-D/def2-TZVP). Los compuestos que se encuentran en el recuadro, **1x** y **1w** no están incluidos en la correlación lineal.

La remarcable correlación exponencial del ángulo β_T con el orden de enlace de Wiberg (WBI) para la interacción $\text{Fe}\cdots\text{X6}$ (siendo X6 el átomo exocíclico del grupo funcional) pone de manifiesto la necesidad de la inclinación de orbital tipo d_z^2 del Fe (y en consecuencia el incremento de β_T) para que dicha interacción sea efectiva (Figura 40).

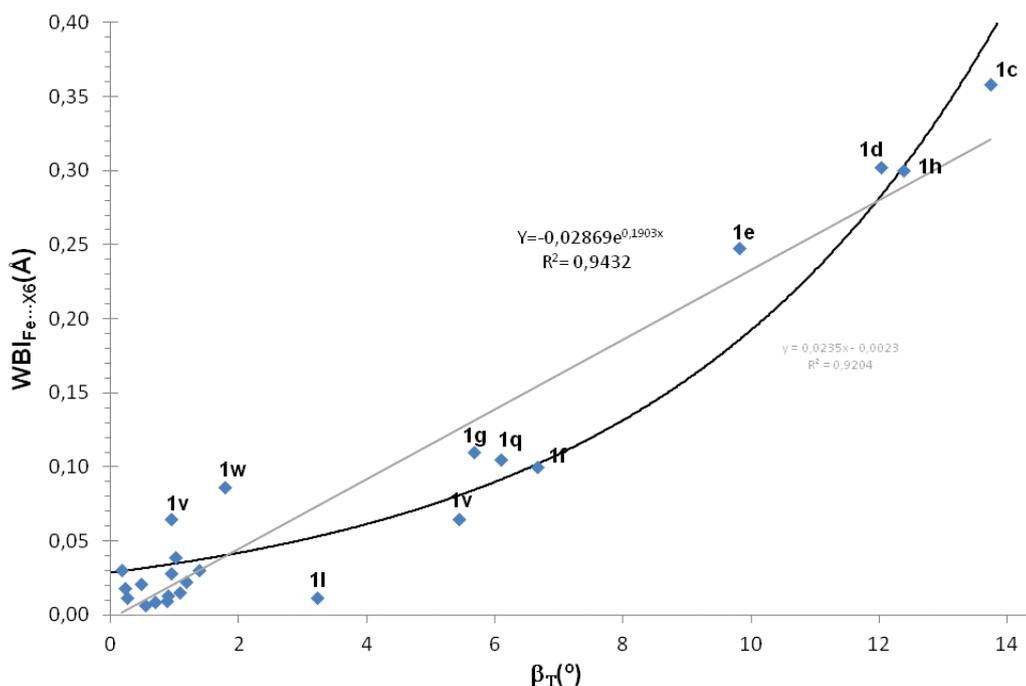


Figura 40: Representación del ángulo β_T y $\text{WBI}_{\text{Fe}\cdots\text{X6}}$ (B3LYP-D/def2-TZVP). Correlación exponencial simple en color negro y lineal en color gris.

Una cierta correlación (no tan acusadamente lineal) se observa también entre el ángulo β_T con el orden de enlace de Wiberg para el enlace exocíclico $\text{C}_{(\text{Cpa})1}\text{-X6}$ (Figura 41), que empieza a tener mayor carácter de doble enlace ($\text{WBI} \gg 1$) conforme β_T es mayor. Esto está en consonancia con la idea de un aumento de la fulvenización del ligando Cp (ver más adelante), como ya se postuló al comienzo de este capítulo. Aparte del comportamiento anómalo que suele exhibir el β -carbocación **1h**, el compuesto **1l** muestra un orden de enlace exocíclico (fulvenización) muy bajo para el valor de β_T que presenta (por encima de un valor residual), indicativo de que esta inclinación del eje Fe-Cp_b refleja más una repulsión estérica que un efecto de interacción estabilizante con la carga positiva sobre el N en X6. Mediante ajuste matemático se obtiene, también, una función exponencial simple más término

independiente con una correlación parecida a la lineal ($y = -56.05e^{0.000573x} - 55.02$, $R^2 = 0.7897$).

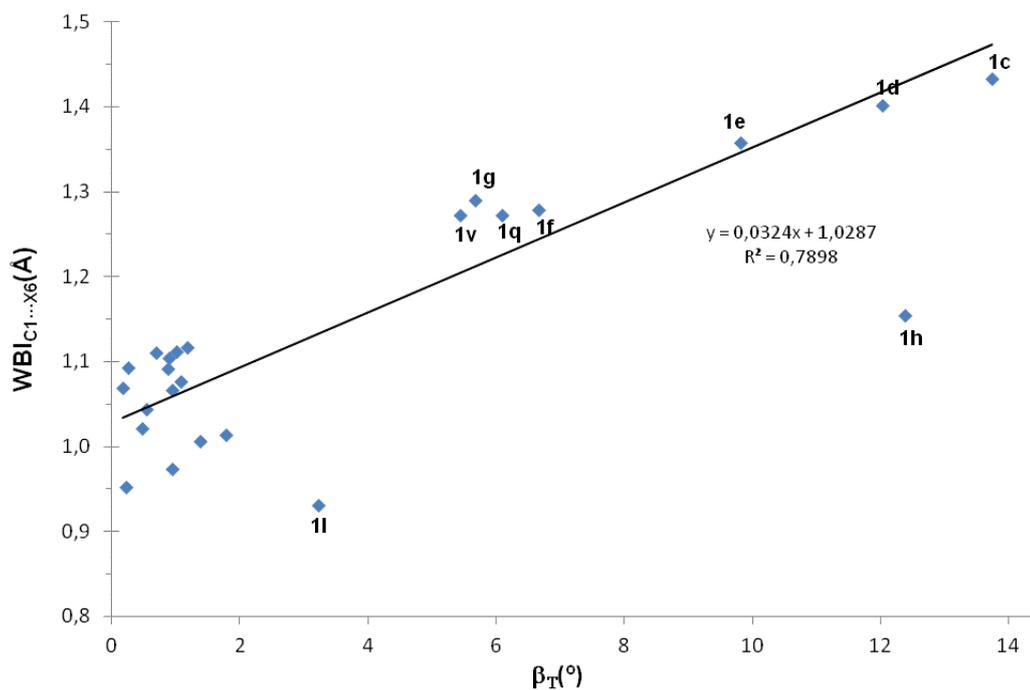


Figura 41: Representación del ángulo β_T y $WBI_{C1...X6}$ (B3LYP-D/def2-TZVP). El compuesto **1h** no está incluido en la correlación lineal.

Como quedó recientemente reflejado en el apartado 3.2.5, la distancia $Fe \cdots Cp_b^c$ (d_1) constituye una excelente medida, con valor diagnóstico, del estado de oxidación del átomo de hierro y, por tanto, de su grado de implicación en la estabilización directa de cargas positivas adyacentes, mediante cesión electrónica. Presenta ligeras variaciones dentro de sistemas ferrocénicos con el átomo de Fe en estado de oxidación formal de +2, pero aumenta drásticamente al pasar a estado de oxidación +3 en sistemas ferrocenilo. Dentro del primer grupo de derivados ferrocénicos d_1 aumenta de forma aproximadamente lineal con el ángulo β_T (Figura 42) y, por tanto, con la cesión de densidad electrónica desde el Fe hacia posiciones adyacentes electrodeficitarias.

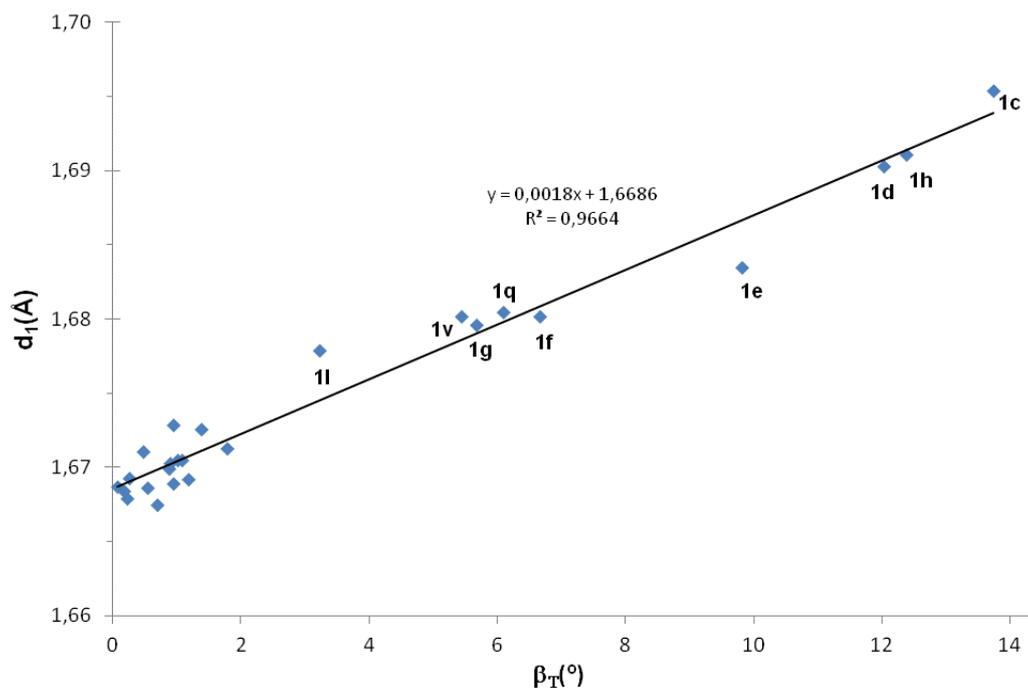


Figura 42: Representación del ángulo β_T y d_1 (B3LYP-D/def2-TZVP).

Por otro lado, se ha encontrado una cierta relación de la energía del HOMO con el parámetro geométrico β_T (Figura 43). Para la mayoría de los derivados ferrocénicos no catiónicos la energía del HOMO varía sólo en un estrecho rango de valores (aproximadamente entre -5.0 y -6.2 eV). La presencia de una carga positiva ejerce un efecto trivial de disminución de la energía de todos los orbitales moleculares ocupados (mayor atracción de la densidad electrónica hacia el núcleo), incluyendo el HOMO. Esta disminución del HOMO es tanto mayor cuanto mayor es la interacción del Fe con el centro electrodeficitario, y por tanto cuanto mayor es β_T , debido a que precisa la inclinación de orbital tipo d_z^2 del Fe. Sin embargo, a la vista de la Figura 43 puede decirse que la referida relación entre ambos parámetros muestra correlación exponencial simple más un término independiente.

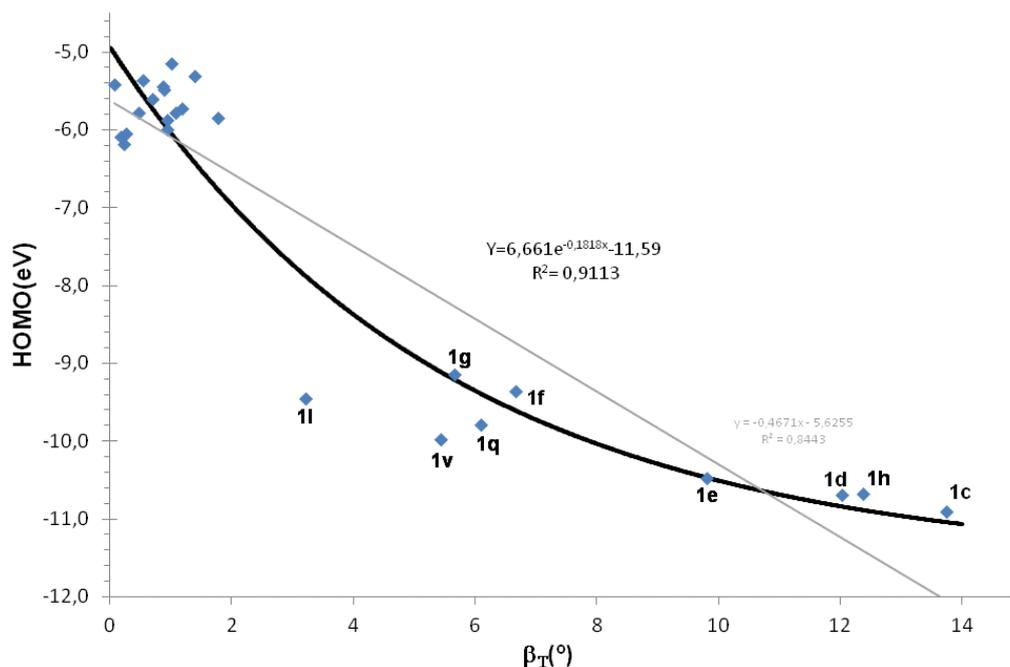


Figura 43: Representación del ángulo β_T y el HOMO (B3LYP-D/def2-TZVP). En negro se representa la correlación exponencial simple más término independiente y en gris la correlación lineal.

5.4. Definición del parámetro de fulvenización HOMFc.

La participación de una unidad de ferroceno en la estabilización de una carga positiva adyacente o la cesión de densidad electrónica hacia una subunidad electroaceptora, provoca adicionalmente otro tipo de distorsión geométrica distinta a la típicamente descrita por otros autores sobre modificación de las distancias entre el átomo de hierro y los anillos Cp (normalmente medidos respecto a sus centroides, designados como Cp^c), o la variación de ángulos interanulares (“*tilt*”) $\text{Cp}^c\text{-Fe-Cp}^c$ (β) o de plegado (“*bent*”) del sustituyente exocíclico (α) (ver apartado anterior y el capítulo de metodología, apartado 3.2.5). Este otro tipo de distorsión hace referencia a la modificación del sistema alternante de simples y dobles enlaces a lo largo del anillo de ciclopentadienilo conectado a la unidad aceptora. De forma mucho más general, cabe esperar que la conjugación de una unidad ferroceno con otra electroaceptora A provoque un desplazamiento de densidad electrónica de forma que rompa el esquema más o menos uniforme de órdenes de enlace próximos a un valor promedio en la unidad Cp directamente unida (Cp_a), hacia una distribución más claramente alternante de simples y dobles enlaces (Figura 44). Considerando, junto a

Estabilización de deficiencias electrónicas en α a grupos ferrocenilo.

Cp_a , también el átomo exocíclico (generalmente carbono) por el que la unidad A está conectada al ferroceno, la estructura de enlaces simples y dobles alternantes se asemeja a una subunidad de fulveno, especialmente en una situación límite de cesión total (o formal) de un electrón desde el ferroceno al centro aceptor.

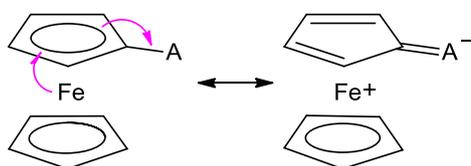


Figura 44: Fulvenización de la unidad Cp_a del ferroceno por interacción con un grupo electroceptor.

Por esta razón resulta de gran importancia la definición de un parámetro geométrico que exprese cuánto se aleja la geometría del anillo Cp_a desde una situación ideal “no deformada” (todos los enlaces C-C iguales) hacia estructuras de tipo fulvénico. Por analogía con el parámetro HOMA (“*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*”) (ver Anexo 12.5), se ha definido el descriptor de “modelo de oscilador armónico para el carácter fulvenoide” (*Harmonic Oscillator Model of Fulvenoid Character*), HOMFc, con valores comprendidos (*vide infra*) en el rango entre HOMFc=0 para la situación completamente no fulvenizada del ferroceno no sustituido, **1a** (R: H), y HOMFc=1 para la máxima distorsión que es la que se produce en el propio fulveno **FULV** (Figura 45).

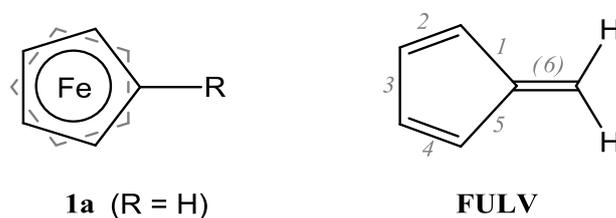


Figura 45: Estructuras delimitadoras del rango de definición de HOMFc.

También por analogía con la definición del HOMA, el descriptor HOMFc consta (ecuación 4) de un término GEO, que evalúa la alternancia de las diferentes longitudes de los cinco enlaces endocíclicos R_i con respecto al valor promedio R_{av}

(ecuación 5), y un término EN que tiene en cuenta la desviación de este valor promedio R_{av} con respecto al valor óptimo R_{opt} (ecuación 6) para el cual se toma el promedio calculado para el ferroceno (**1a**, R: H) de referencia. En la ecuación 5 el producto de la diferencia entre R_{av} y R_i por su valor absoluto permite la ponderación signada de las diferencias cuadráticas (que, de otra forma, serían sólo valores positivos), en tanto que el factor $(-1)^i$ se introduce en la definición para asegurar que sólo los enlaces 1, 3 y 5 (los adyacentes al sustituyente R y el que queda opuesto a él) contribuyan positivamente a incrementar GEO cuando sean más largos que el valor promedio (y negativamente en caso contrario), mientras que los otros dos enlaces 2 y 4 sólo contribuyen positivamente a GEO cuando son más cortos que el promedio (y negativamente en caso contrario).

$$HOMFc = GEO + EN \quad (4)$$

$$GEO = \frac{\alpha}{5} \sum_{i=1}^5 (R_{av} - R_i) \cdot |R_{av} - R_i| \cdot (-1)^i \quad (5)$$

$$EN = \alpha \cdot (R_{av} - R_{opt}) \cdot |R_{av} - R_{opt}| \quad (6)$$

Los valores R_{opt} y la constante de normalización α adquieren distintos valores en función del nivel de cálculo (Tabla 3).

Tabla 3: Parámetros R_{opt} , d_{Fe-Cp}^c y α (Å) calculados a diferentes niveles de cálculo.

	1a (D_{5h})		FULV (C_{2v})					α
	R_{opt}	d_{Fe-Cp}^c	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C1	
B3LYP/6-31G*	1.4279	1.6541	1.4748	1.3535	1.4756	1.3535	1.4748	56.3826
B3LYP/6-31+G*	1.4289	1.6754	1.4757	1.3566	1.4755	1.3566	1.4757	58.8471
B3LYP/6-311G**	1.4257	1.6754	1.4733	1.3507	1.4751	1.3507	1.4733	54.8426
B3LYP/6-311+G**	1.4262	1.6844	1.4739	1.3522	1.4745	1.3522	1.4739	55.9968
B3LYP/def2-TZVP	1.4230	1.6899	1.4714	1.3485	1.4719	1.3485	1.4714	54.9819
B3LYP-D/def2-TZVP	1.4245	1.6688	1.4705	1.3488	1.4733	1.3488	1.4705	55.2953
B3LYP-D3/def2-TZVP	1.4242	1.6818	1.4710	1.3486	1.4723	1.3486	1.4710	55.1354

Conviene resaltar que, en ausencia de una especificación en contra, se entiende que HOMFc (y por consiguiente sus términos constituyentes GEO y EN) se computan para los cinco enlaces endocíclicos (1-5), razón por la cual podrían también expresarse de forma equivalente como $HOMFc^5$, GEO^5 y EN^5 . Es posible

adicionalmente incluir en la definición el enlace exocíclico (6) como sexto enlace a computar, si bien, de acuerdo con nuestra experiencia, los correspondientes descriptores HOMFc⁶ presentan una peor correlación con otras magnitudes relacionadas con los procesos de transferencia electrónica y otras propiedades, por lo cual se omitirán en lo sucesivo.

También es importante señalar que, aunque en la definición del descriptor HOMFc se ha tomado como sistemas de referencia el ferroceno no sustituido (**1a**, R: H) y el fulveno (**FULV**) (Figura 45) para delimitar el rango (entre 0 y 1) que deberían constituir los límites mínimo y máximo de este parámetro, de acuerdo con las consideraciones electrónicas planteadas, no puede excluirse la posibilidad de obtener valores negativos. Cabe esperar que estas situaciones de “*antifulvenización*” puedan ocurrir cuando el sistema ferrocénico esté conectado a un sustituyente electrodonador (eg. -0.004 y -0.002 para hidroxiferroceno y ferrocenilamina, respectivamente).

Aunque en el presente trabajo sólo se han considerado sistemas ferrocénicos, la definición de HOMFc⁵ es fácilmente extrapolable a otros metalocenos, tales como rutenocenos, osmocenos, cobaltocinios, etc., sin más que introducir la distancia R_{opt} apropiada a cada caso (ecuación 6) y reevaluar la constante de normalización α .

Tabla 4: Valores de HOMFc (Å) para distintos compuestos **1** (B3LYP-D/def2-TZVP).

HOMFc ⁵ (Å)							
1a	0.0000	1g	0.1161	1n	0.0053	1t	0.0248
1a⁺	0.0003	1h	0.2094	1ñ	0.0085	1u	0.0158
1b	0.0004	1i	0.0144	1o	0.0173	1v	0.1448
1c	0.2176	1j	-0.0039	1p	0.0085	1w	0.0614
1d	0.2109	1k	-0.0025	1q	0.1072	1x	0.0544
1e	0.2305	1l	0.0010	1r	0.0150	1y	0.1832
1f	0.1542	1m	0.0056	1s	0.0124		

El parámetro HOMFc muestra una cierta correlación lineal (en negro, Figura 46) con el ángulo de plegamiento exocíclico α , mientras que un comportamiento altamente polinómico con el ángulo de inclinación β_T , así como un comportamiento altamente lineal con el WBI de la interacción $Fe \cdots X_6$ que está íntimamente relacionado (Figuras 46, 47 y 48).

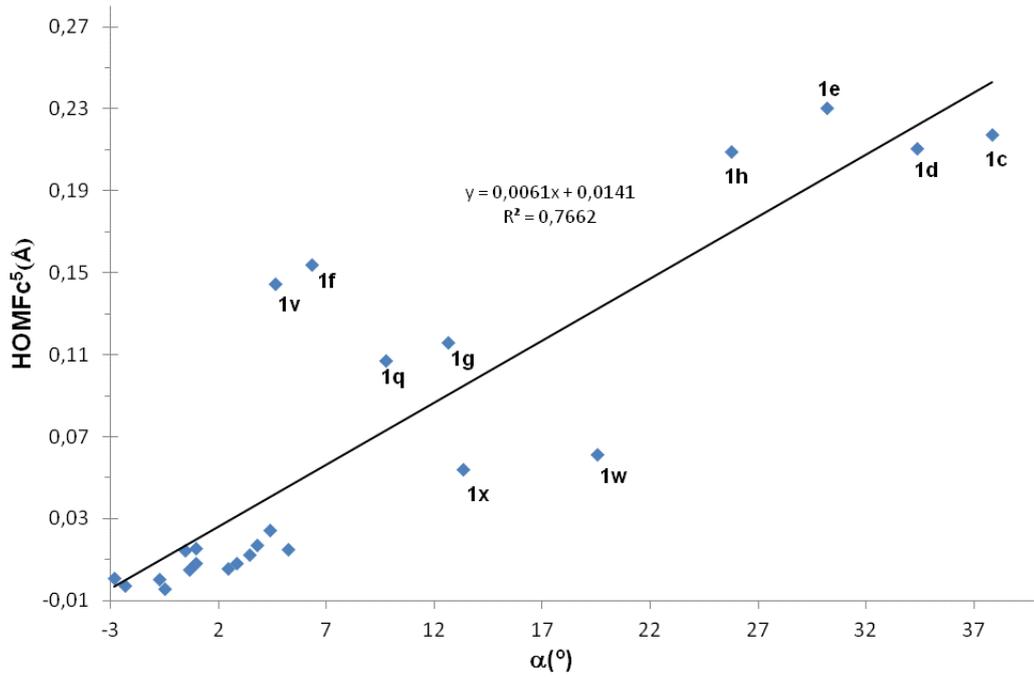


Figura 46: Representación del ángulo α y HOMFc (B3LYP-D/def2-TZVP).

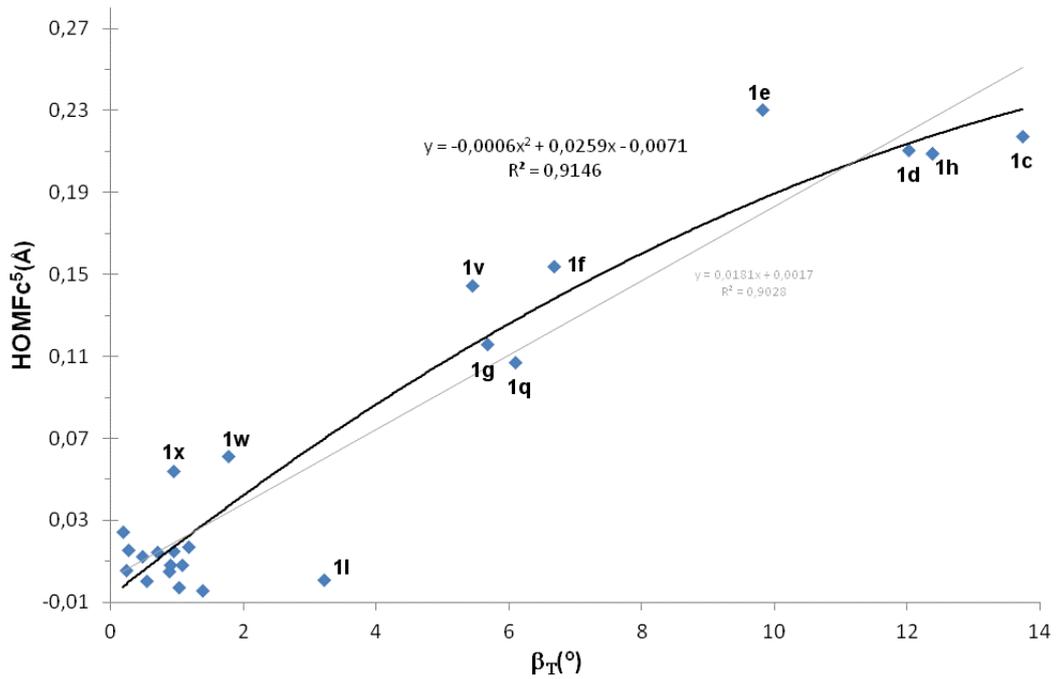


Figura 47: Representación de HOMFc frente a ángulo β_T (B3LYP-D/def2-TZVP). La correlación polinómica esta representada en color negro y lineal en color gris.

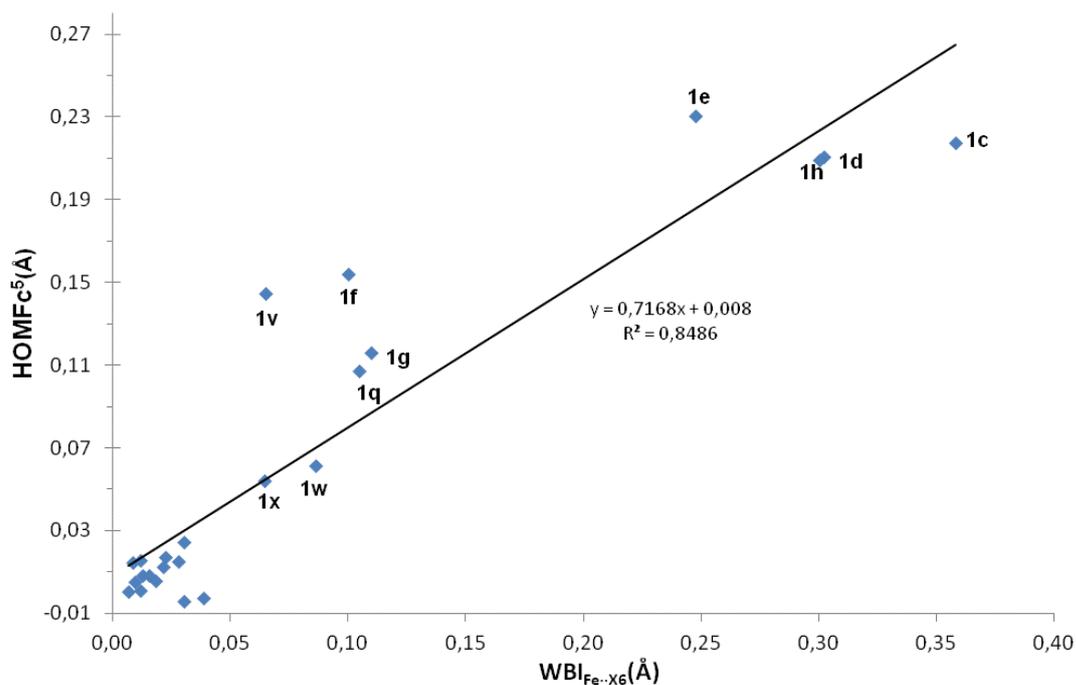


Figura 48: Representación de HOMFc frente a $WBI_{Fe...X6}$ (B3LYP-D/def2-TZVP).

También existe una interrelación inmediata con el WBI del enlace exocíclico $C_{(Cpa)1}-X6$ puesto que la propia definición de HOMFc, aunque esté calculada sobre los cinco enlaces endocíclicos, lleva implícita la idea de un doble enlace exocíclico. En este caso, el compuesto **1h** exhibe un comportamiento anómalo como consecuencia de que el átomo portador de la carga positiva no está directamente unido al Cp, con lo que no influye sustancialmente en la fulvenización. Quitando este compuesto **1h**, la correlación lineal es bastante satisfactoria (Figura 49).

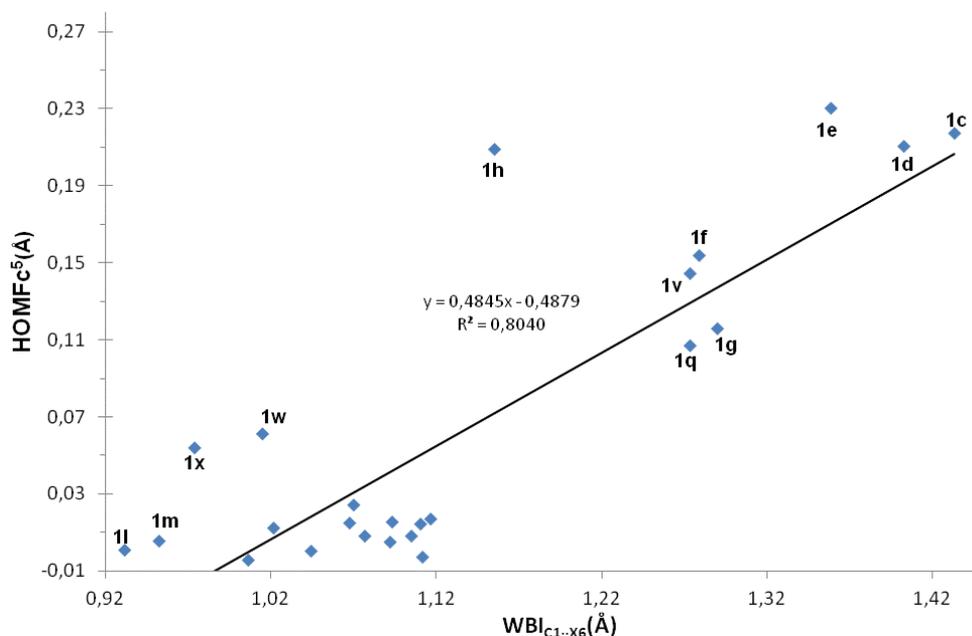


Figura 49: Representación $WBI_{C1...X6}$ y HOMFc (B3LYP-D/def2-TZVP). El compuesto **1h** no está incluido en la correlación lineal.

En la Figura 50, también se observa una buena relación entre el HOMFc y el HOMO. El compuesto **1l** se aparta sensiblemente del comportamiento general al poseer una carga positiva que no puede ser neutralizada ni por interacción directa con el Fe ni mediante fulvenización, pero que afecta sustancialmente a la disminución de la energía de los OM.

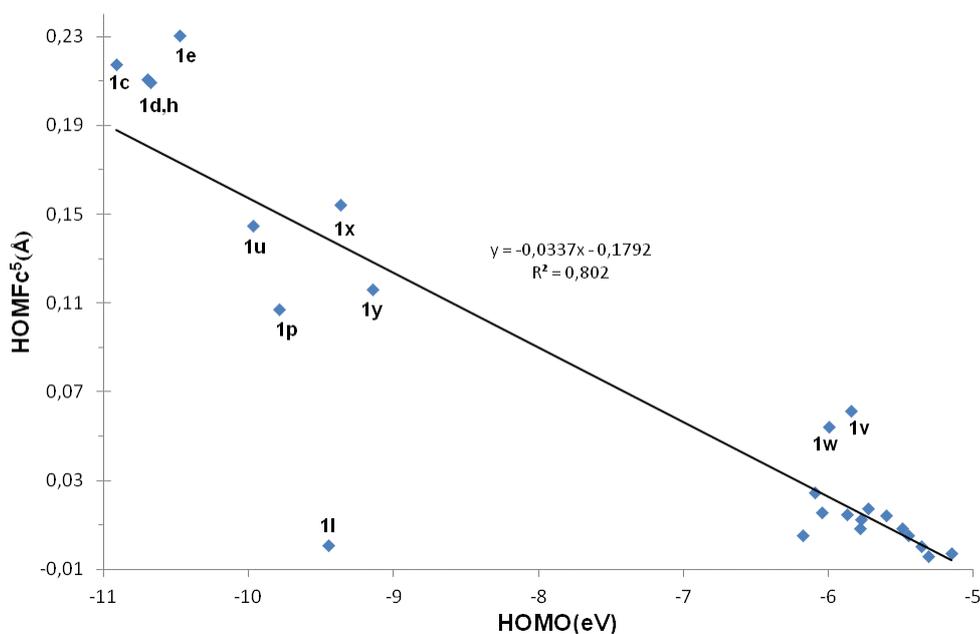


Figura 50: Representación de HOMFc frente a la energía del HOMO (B3LYP-D/def2-TZVP).

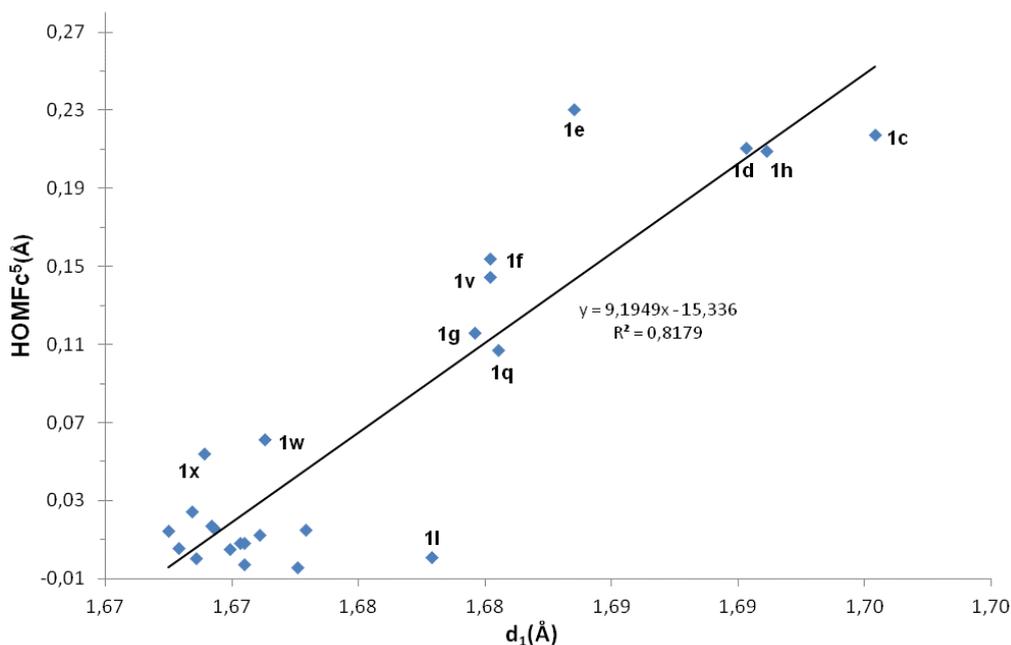


Figura 51: Representación d_1 y HOMFc (B3LYP-D/def2-TZVP).

Por último, también se observa una buena relación entre el HOMFc y d_1 (distancia entre el átomo de Fe y los planos promedio de los anillos Cp (Figura 51). El compuesto **1l** se aparta sensiblemente del comportamiento general como se comentó anteriormente.

5.5. Conclusiones.

En general puede decirse que existe una buena relación entre la estabilización de la carga positiva del átomo de carbono exocíclico directamente unido al ferroceno, con la variación de parámetros geométricos y electrónicos en ferrocenos monosustituídos.

Cuanto mayor es la carga positiva en el átomo de carbono exocíclico mayor es la inclinación del ferroceno (β_T) y el ángulo de plegamiento α para estabilizar dicha carga.

El parámetro geométrico HOMFc , que proporciona información del carácter fulvenoide del Cp_a del ferroceno junto con el átomo exocíclico X6, aumenta cuanto mayor es la deformación geométrica del anillo Cp_a , siendo por tanto un parámetro

indicativo de deslocalización sobre el anillo Cp_a de una deficiencia electrónica en un sustituyente unido a una unidad de ferroceno.

De estas observaciones parece deducirse que una deficiencia electrónica en la posición α de un sustituyente sobre el ferroceno puede estabilizarse mediante dos mecanismos diferentes (Figura 52):

a/ deslocalización mesómera sobre el anillo Cp_a, con incremento de fulvenización afectando a la donación electrónica hacia el hierro y la consiguiente retrodonación, y

b/ interacción con densidad electrónica ubicada originalmente en OA d_z^2 del átomo de Fe.

Ambos mecanismos no son necesariamente excluyentes y podrían operar simultáneamente en mayor o menor medida.



Figura 52: Mecanismos de estabilización de cargas positivas adyacentes a grupos ferrocenilo.

6. Estudio teórico de díadas push-pull ferroceno–quinona.

6.1. Introducción.

En este capítulo se analiza, desde un punto de vista teórico, diferentes díadas dador-aceptor (D-A) utilizando como dador una unidad de ferroceno unida directamente a un sistema quinónico (Qn) como unidad aceptora.^{236,237} El ferroceno se ha utilizado como centro electrodador debido a su estabilidad, comportamiento redox reversible, versatilidad y los antecedentes históricos que avalan el empleo de este fragmento en el campo de la transferencia electrónica intramolecular (TEI).^{93–97} Como grupoceptor típico se ha utilizado diferentes sistemas quinónicos ya que se caracterizan por sus propiedades oxidantes, es decir se reducen fácilmente, actuando por tanto, como “recolectores de electrones”. Las quinonas presentan gran importancia biológica, además de su utilidad como reactivos en fotografía, como fungicidas y en la elaboración de otros productos químicos.²³⁸

6.2. Objetivos.

Para estudiar los posibles mecanismos que pueden tener lugar en un proceso de TEI, es necesario entender cómo influye el puente o hilo molecular en la transferencia electrónica. Por ello, es interesante examinar el acoplamiento electrónico entre el grupo dador y el aceptor en el caso de que el proceso de transferencia electrónica tuviese lugar en el vacío y sin ningún medio entre ellos, es decir, sin puente (compuestos **3**, Figura 53). En este caso, el acoplamiento electrónico depende del solapamiento directo entre los orbitales del dador y del aceptor.¹¹⁵

Para estudiar los compuestos **3**, se utiliza como herramienta el estudio de orbitales moleculares frontera (FMO) HOMO-LUMO, densidad electrónica, y parámetros de distorsión geométrica (PDG).

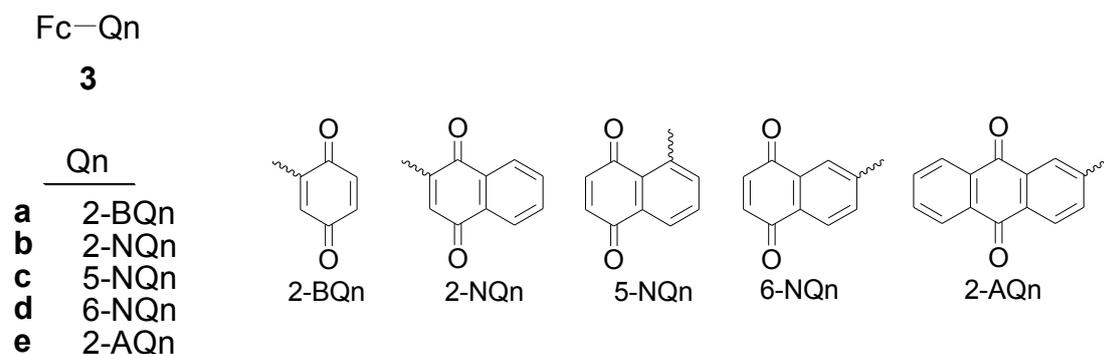


Figura 53: Compuestos Fc-Qn (**3**) objeto de estudio.

La protonación de las díadas dador-aceptor objeto de estudio tiene lugar en uno de los oxígenos del anillo quinónico, es decir, originando derivados *O*-protonados (tipo hemiquinonas),²³⁹⁻²⁴⁴ de los cuales sólo se va a considerar el isómero de menor energía en cada caso.

6.3. Momento dipolar, análisis de orbitales moleculares y distribución electrónica.

6.3.1. Momento dipolar

El momento dipolar molecular es un indicador de la polaridad general de una molécula y afecta a sus propiedades químicas y físicas. Es el resultado de la suma

vectorial de los momentos dipolares de enlace (producto de la carga fraccional presente sobre cada átomo por la distancia que las separa, siendo su dirección la del enlace covalente y su sentido hacia el átomo electronegativo). En moléculas con enlaces entre átomos de diferente electronegatividad, los dos electrones del enlace covalente son atraídos con distinta fuerza por los átomos que los comparten. Esto es, los orbitales moleculares pierden su simetría y la densidad electrónica se hace mayor en las proximidades del sustituyente más electronegativo (aceptor). Se sigue conservando la neutralidad eléctrica global, pero sobre el sustituyente más electronegativo (aceptor) hay un predominio de carga negativa mientras que sobre el sustituyente menos electronegativo (dador) hay un predominio de carga positiva.

La conexión directa entre el grupo dador de electrones y el grupo aceptor, en las moléculas **3a-e**, induce momentos dipolares grandes (Tabla 5) debido a la polarización de la nube electrónica π desde el dador al aceptor, facilitando por tanto la TEI de una parte a otra de la misma molécula.

Tabla 5: Momentos dipolares (Debye) y distribución HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para distintos compuestos **3** y sus derivados protonados más estables.^{a)}

	μ	μ^*	$\Delta\mu$	$\Delta\epsilon_{H-L}$	<i>estab.L</i>	<i>estab.H</i>	$\Delta\epsilon_{H-L}^*$	<i>estab.L</i> *	<i>estab.H</i> *	$\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$
3a	2.21	12.59	10.38	2.28	4.23	3.95	1.47	4.10	3.88	0.81
3a·H⁺	4.27	4.39	0.12	2.01			1.25			0.76
3b	1.75	12.11	10.36	2.52	4.10	3.61	1.89	4.03	3.45	0.63
3b·H⁺	4.18	3.77	-0.41	2.03			1.31			0.72
3c	2.20	19.43	17.23	2.39	4.23	3.18	1.51	4.02	3.18	0.88
3c·H⁺	2.32	4.78	2.46	1.46			0.73			0.73
3d	2.88	20.24	17.36	2.52	4.51	3.57	1.73	4.31	3.54	0.79
3d·H⁺	7.23	5.01	-2.22	1.46			0.89			0.57
3e	1.61	2.60	0.99	2.80	4.13	2.94	2.56	4.42	2.84	0.24
3e·H⁺	7.51	3.69	-3.82	1.61			0.98			0.63

^{a)} $\Delta\epsilon_{H-L}$: gap HOMO-LUMO; *estab.L*: diferencia entre la energía del orbital LUMO del compuesto **3** y el orbital LUMO de su forma protonada **3·H⁺**; *estab.H*: diferencia entre la energía del orbital HOMO del compuesto **3** y el orbital HOMO de su forma protonada **3·H⁺**; * parámetros referentes al estado excitado; $\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$: diferencia entre el *gap* del estado fundamental y el estado excitado.

6.3.2. Gap HOMO-LUMO

La separación entre el nivel HOMO y el LUMO es un parámetro importante para evaluar la transferencia electrónica a través de moléculas. Así, a igualdad de otros factores, un mayor *gap* HOMO-LUMO puede ser indicador de una mayor estabilidad

de la molécula. Es la consecuencia de un HOMO de bajo contenido energético, estable y por tanto poco “dador”, y un LUMO de alto contenido energético y, en consecuencia, poco aceptor. Por lo tanto, resulta más difícil reordenar su densidad electrónica bajo la presencia de una perturbación (por ejemplo un electrón) externa y presentará menor posibilidad de conducción.¹⁸³

Con respecto al ferroceno ($\Delta\epsilon_{H-L} = 5.27$ eV), la introducción de un grupo con marcado carácter aceptor A conlleva una disminución apreciable del gap $\Delta\epsilon_{H-L}$, tal como se observa en los compuestos **3** (Tabla 1, Figura 54), lo que facilita la TEI entre la unidad de ferroceno dadora y la unidad aceptora quinona. Como cabría esperar, en los isómeros *O*-protonados aumenta el carácter electro-retirador de la unidad aceptora, por lo que aumenta el momento dipolar al tiempo que proporciona una disminución sistemática de $\Delta\epsilon_{H-L}$. Por tanto la TEI está favorecida en las especies ferrocenil-quinona (**3**) y más aún en los derivados *O*-protonados.

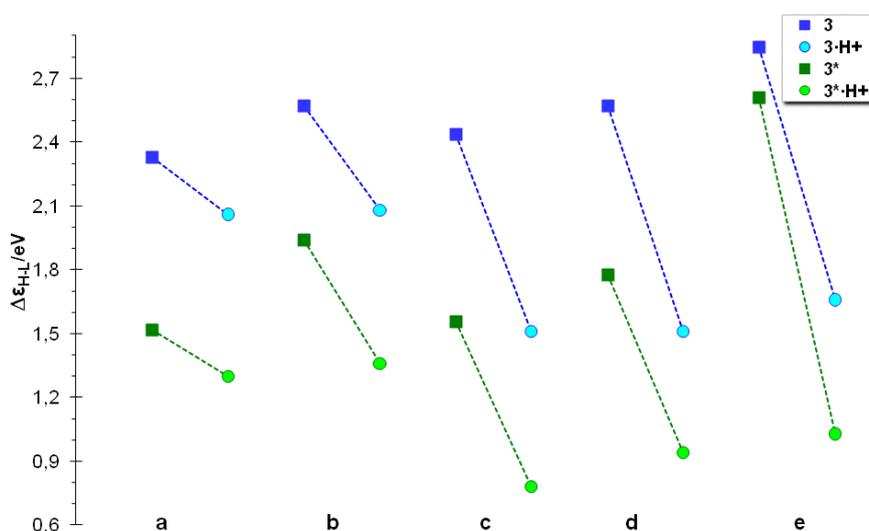


Figura 54: Parámetros $\Delta\epsilon_{H-L}$, (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo **3** y derivados. En color azul se representa el estado fundamental, correspondiendo la parte izquierda de cada par, con color más intenso, al compuesto neutro **3** y la parte derecha, en color más tenue, a sus derivados *O*-protonados **3·H⁺**. En verde se representan los estados excitados.

En general se observa que el *estado excitado* (**3***) posee menor $\Delta\epsilon_{H-L}$ que el *estado fundamental* (Tabla 5 y Figura 54), lo que parece estar en consonancia con el hecho de que este parámetro $\Delta\epsilon_{H-L}$ disminuye al aumentar la conjugación de dobles enlaces (ver más abajo). En concreto, para las unidades de ferroceno es bien

conocido que las deficiencias electrónicas en posición adyacente son estabilizadas por el modo de enlace (η^6 -fulveno)Fe(η^5 -ciclopentadienilo),²²⁹ lo cual, a su vez, puede apuntar a una variación significativa en la alternancia de longitudes de enlace a lo largo del anillo Cp y el enlace exocíclico y afectando, desde allí, a la unidad aceptora que se encuentra conjugada (Figura 55). Esta transferencia electrónica es la relacionada con el proceso de excitación.

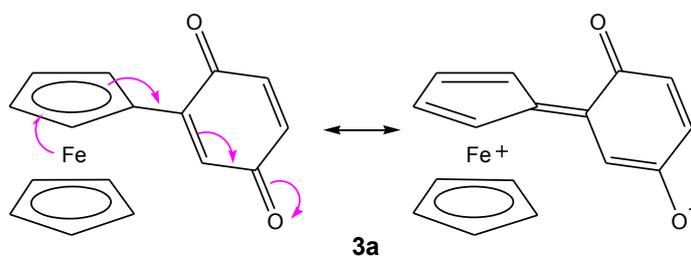


Figura 55: Estructura representativa de la unidad de ferroceno en forma fulvénica unida a una unidad aceptora para el compuesto **3a**.

6.3.3. Análisis de la ocupación y energía de los orbitales atómicos de valencia del átomo de Fe.

Mediante análisis de población natural de los compuestos **3**, los OA de valencia de simetría “s” del átomo de Fe, que corresponden con el OA $4s$ tanto en el estado fundamental como excitado, poseen prácticamente igual ocupación, excepto el compuesto **3e***, que posee una ocupación pequeña (0.1529 e) y una energía del OA muy pequeña (Figura 56). Esto indica un posible carácter de ferrocenio (ferroceno oxidado) formal en el estado excitado, resultado de una transferencia electrónica completa (de un electrón) de la parte dadora (Fc) a la aceptora (Qn). En dicha especie **3e***, el átomo de Fe está en un entorno deficiente de electrones (ferrocenio), razón por la cual ese OA $4s$ está más atraído por el núcleo y estabilizado, con respecto a los átomos de Fe de otras especies excitadas **3***. La protonación para dar el derivado tipo hemiquinona, conlleva un aumento de dicha ocupación (también **3e*H⁺** presenta valores similares al resto de la serie), excepto para **3c** (y **3c***) que no muestra prácticamente variación con la protonación; este comportamiento podría justificarse por su peculiaridad geométrica (ver más adelante).

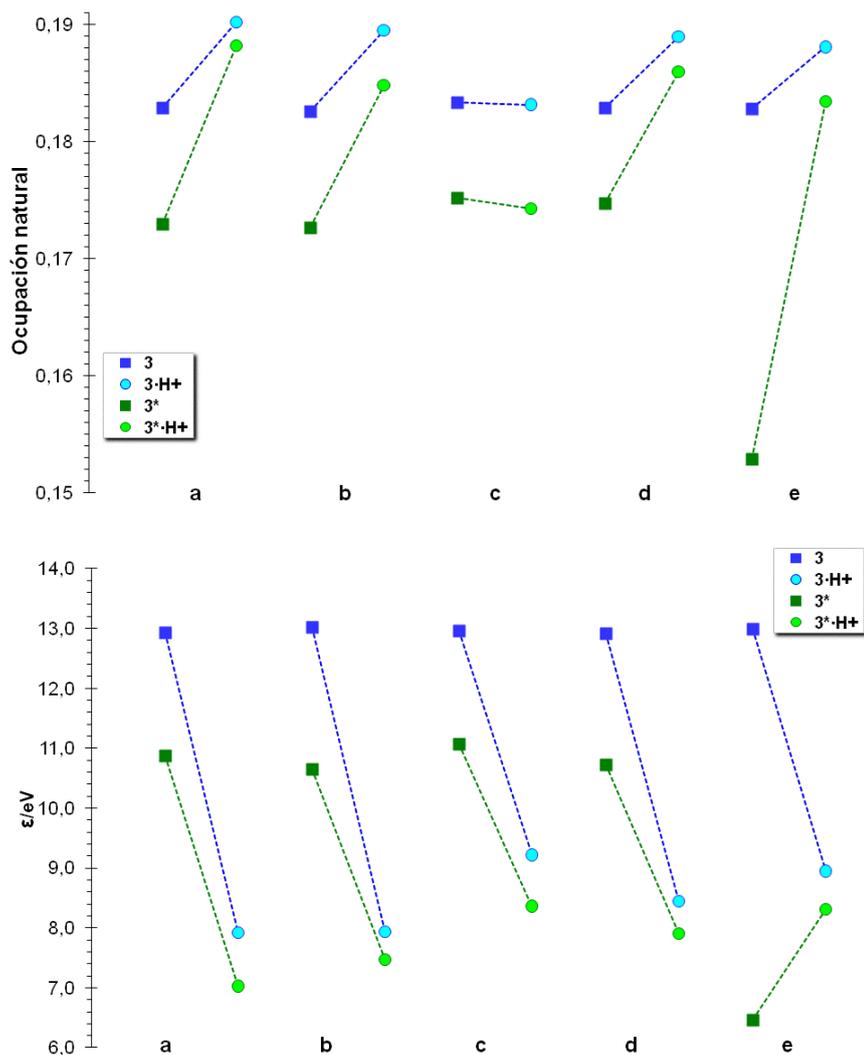


Figura 56: Ocupación (en electrones) y energía (eV) del OA de valencia “s” para el átomo de Fe, análisis de población natural (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo **3** (en azul oscuro, izquierda) y sus derivados *O*-protonados **3·H⁺** (azul más tenue, derecha). En verde (intenso o claro) se representan los mismos compuestos en su estado excitado.

6.3.4. Análisis de densidad electrónica.

Una de las informaciones de mayor interés que proporciona la función de onda molecular es la posibilidad de asignar cargas parciales a los átomos de una molécula. Aunque dicha asignación carece de justificación teórica (al menos unívoca), desde el punto de vista químico este modelo es de mayor interés para la predicción de la reactividad y de la estabilidad relativa de una molécula mediante la evaluación de las posibilidades de interacciones de tipo electrostático con otras moléculas reaccionantes y con el disolvente. La distribución de densidad electrónica permite

analizar las propiedades de un sistema molecular, además de confirmar los resultados obtenidos del análisis de OM y caracterizar la TEI. Para estos compuestos D-A sin puente, **3**, se produce una transferencia electrónica desde el Fc, que adquiere por tanto carga positiva, hacia el sustituyente aceptor, que queda cargado negativamente (Figura 57). Se ha comprobado experimentalmente^{236,237} que **3a** presenta transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y transferencia de carga intramolecular entre el Fc y el grupo aceptor benzoquinona. En la figura se representa para cada molécula el sumatorio de cargas naturales en el sustituyentes dador Fc (parte izquierda de cada trazo) y en el aceptor quinónico (parte derecha). Como es de esperar, en los sistemas *O*-protonados la mayor parte de carga positiva es soportada por el centro quinónico y, de hecho, es el comportamiento general observado para los compuestos **3c-e**. Este efecto se ve parcialmente contrarrestado en **3a-b** por la formación adicional de puentes de hidrógeno entre la unidad Cp y un oxígeno quinónico, interacción que es más fuerte en el caso de **3a** ($d_{\text{CpH}\cdots\text{O}} = 2.282 \text{ \AA}$; $\text{WBI} = 0.0018$) que en **3b** ($d_{\text{CpH}\cdots\text{O}} = 2.300 \text{ \AA}$; $\text{WBI} = 0.0016$).

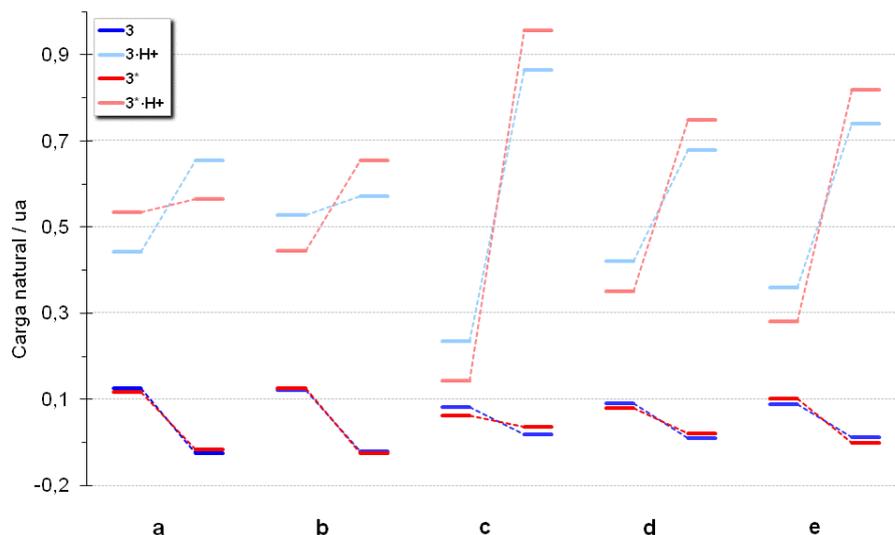


Figura 57: Distribución de carga natural (ua; a la izquierda unidad Fc, a la derecha unidad Qn) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo **3** (en azul oscuro) y sus derivados *O*-protonados $3\cdot\text{H}^+$ (azul más tenue). En rojo (intenso o claro) se representan los mismos compuestos en su estado excitado.

El paso del estado fundamental al estado excitado conlleva un reordenamiento de los electrones, puesto que la transición electrónica correspondiente modifica la distribución de carga en la molécula, siendo esta modificación más notoria en las especies $3\cdot\text{H}^+$ que en las no protonadas **3**.

6.4. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.

En el área de la electrónica molecular, los sistemas moleculares orgánicos que presentan procesos de TEI a distancia son considerados como prototipos para el diseño de dispositivos electrónicos a escala nanométrica,⁹⁸⁻¹⁰¹ debido a que estos procesos de TEI involucran un transporte de carga eléctrica. Éste ocurre sin ruptura o formación de enlaces químicos y permite establecer una analogía entre el proceso molecular y los procesos de conducción macroscópica.

Es conocido que los espectros de absorción electrónica de los ferrocenos monosustituídos muestran, en general, tres bandas características. La más energética e intensa corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$, entre 310 – 390 nm.²⁴⁵ Alrededor de 500 nm aparece la banda correspondiente a una transferencia de carga metal-ligando (usualmente abreviada como MLCT a partir de la terminología inglesa). Por último, sólo en algunas ocasiones es posible discernir una tercera banda de muy poca intensidad correspondiente a una transición $d-d$. Esta asignación está en concordancia con estudios teóricos de Barlow²⁴⁶ y con otros experimentales,²⁴⁷ aunque existe una cierta controversia a la hora de justificarla.

En la mayoría de los compuestos **3**, la absorción electrónica más intensa (mayor fuerza del oscilador, f_{osc}) está asociada a una transición desde el HOMO-1 hasta el LUMO, correspondiendo a una banda $\pi \rightarrow \pi^*$ en la región del visible, en concordancia con los resultados experimentales.¹³⁰ Sin embargo, para los compuestos *O*-protonados $\mathbf{3} \cdot \mathbf{H}^+$ dicha transición es menos energética, en la zona del infrarrojo cercano, estando por tanto más favorecida, en consonancia con los resultados obtenidos del estudio del *gap* (Tabla 6 y Figura 58).

Tabla 6: Parámetros relacionados con transiciones ópticas de baja energía calculadas (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para compuestos **3** mediante TD-DFT.²⁴⁸

	f_{osc}	Energía eV	λ nm	Asignación
3a	0.012855	1.670	742.6	HOMO→LUMO
3a·H⁺	0.024880	0.919	1349.0	HOMO-1→LUMO
3b	0.004515	1.728	717.6	HOMO-1→LUMO
3b·H⁺	0.024058	0.976	1270.6	HOMO-1→LUMO
3c	0.005491	1.896	653.9	HOMO→LUMO
3c·H⁺	0.013411	0.854	1452.6	HOMO-1→LUMO
3d	0.004692	2.021	620.8	HOMO→LUMO
3d·H⁺	0.017257	0.794	1561.1	HOMO-1→LUMO

3e	0.001350	2.166	572.5	HOMO-1→LUMO
3e·H⁺	0.014417	0.942	1316.6	HOMO-1→LUMO

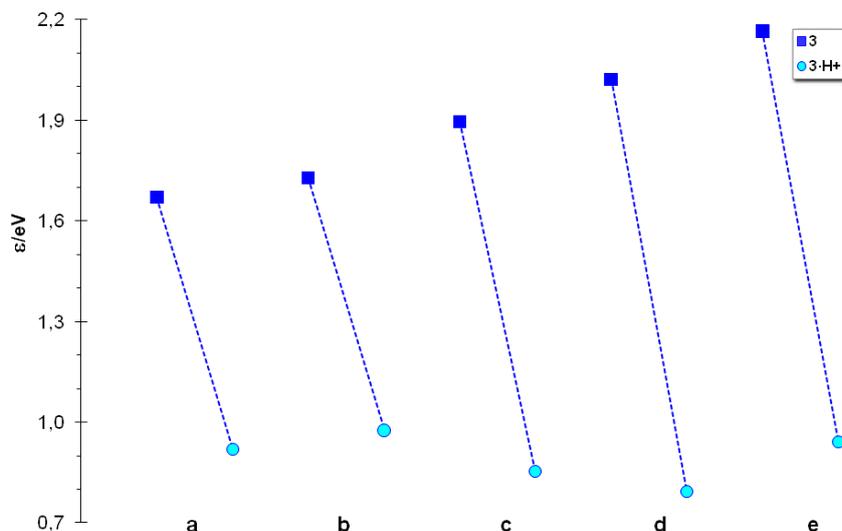


Figura 58: Energía de las transiciones electrónicas ε (eV) calculadas mediante TD-DFT (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo **3** y derivados. La parte izquierda de cada par, con color más intenso, corresponde al compuesto neutro **3** y la parte derecha, en color más tenue, a sus derivados *O*-protonados **3·H⁺**.

Experimentalmente, se ha podido detectar mediante espectroscopía de UV/Vis que el compuesto **3a** presenta una banda de transferencia de carga intramolecular asociada a una transición desde el orbital HOMO ubicado espacialmente en el ferroceno hasta el orbital LUMO asociado a la quinona. De la misma forma, la deslocalización electrónica entre el Fc y la 2-BQn se detectó mediante técnicas electroquímicas observándose un desplazamiento muy significativo en el potencial de reducción del ferroceno.^{236,237}

La disminución de $\Delta\varepsilon_{H-L}$ (Tabla 5 y Figura 58) por *O*-protonación de los compuestos **3** implica que la transición correspondiente aparezca a mayor longitud de onda, es decir, a menor energía (ε) (Figura 58). Los espectros electrónicos calculados mediante TD-DFT a partir de las geometrías optimizadas de los compuestos **3** predicen un desplazamiento batocrómico para la *O*-protonación (Tabla 6).

6.5. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.

Puesto que cualquier modificación de la nube electrónica π del sistema (excitación electrónica, conjugación con sistemas electrodeficitarios, etc.) conlleva una modificación de la geometría molecular, las características electrónicas de los compuestos **3** (y todos los estudiados en esta Tesis) se entienden mejor en términos de la reorganización geométrica, que afecta en este caso a la unidad ferrocénica. Esta reorganización geométrica en el ferroceno puede ser caracterizada por los adecuados parámetros de distorsión geométrica (PDG), ya vistos anteriormente (capítulo metodología, apartado 3.2.5).

En lo que se refiere a la descripción geométrica de las especies **3**, se observa un moderado incremento de la distancia Fe-Cp^b con respecto a la distancia análoga en el ferroceno sin sustituir ($\Delta d_{\text{Fe-Cpb}} > 0$) (Tabla 7, Figura 59). El parámetro análogo respecto al anillo Cp^a ($\Delta d_{\text{Fe-Cpa}}$) presenta una tendencia similar aunque es menos fiable ya que a menudo puede estar condicionado por factores estéricos adicionales. Como ya se comentó en la metodología, los parámetros $\Delta d_{\text{Fe-Cp}}$ son sensibles a la disminución de densidad electrónica sobre el ferroceno, de forma que presentan un valor muy elevado para los productos de oxidación en los que se forma una unidad de ferrocenio (eg. $\Delta d_{\text{Fe-Cp}} = 0.0234 \text{ \AA}$ para FcH⁺ a nivel B3LYP-D/def2-TZVP). También ambos ángulos α (plegamiento exocíclico) y β_{T} (desviación interanular) presentan bajos valores correspondientes a la presencia de un grupo moderadamente electroceptor adyacente al ferroceno, en línea con el moderado valor de HOMFc.

Tabla 7: Parámetros calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno en los compuestos tipo **3**.

	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_a}(\text{\AA})$		$\Delta_{\text{Fe-Cp}_b}(\text{\AA})$		$\alpha(^{\circ})$		$\beta_{\text{T}}(^{\circ})$		HOMFc ⁵ (Å)	
	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
3a	-0.0049	0.0496	-0.0001	0.0353	1.37	-1.97	0.71	4.03	0.02392	0.00091
3a·H⁺	0.0124		0.0161		13.41		7.76		0.14239	
3b	-0.0050	0.0520	-0.0004	0.0421	1.27	-0.60	0.72	5.36	0.02451	0.00105
3b·H⁺	0.0081		0.0127		10.13		6.22		0.1323	
3c	0.0001	0.0472	0.0018	0.0492	2.51	3.50	1.07	2.08	0.00593	-0.00581
3c·H⁺	-0.0119		0.0098		1.58		3.18		0.05105	
3d	-0.0034	0.0478	0.0001	0.0420	2.19	2.46	0.62	5.36	0.0109	-0.00069
3d·H⁺	0.0062		0.0113		7.62		4.76		0.06595	
3e	-0.0034	0.1706	-0.0001	0.1645	2.23	2.40	0.65	2.37	0.01075	0.01207
3e·H⁺	0.0032		0.0089		6.89		3.78		0.0591	

* Distancia (Fe-Cp^c en FcH): 1.6688 Å

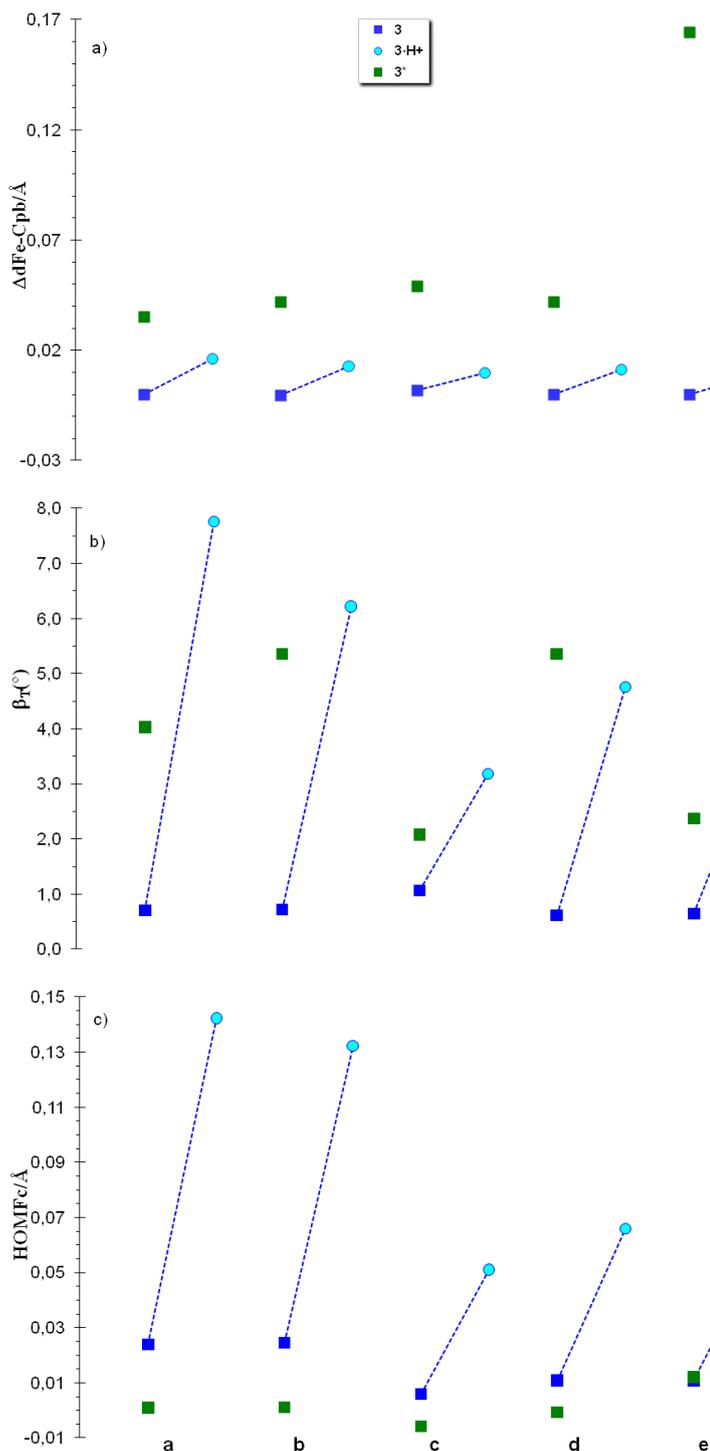


Figura 59: PDG calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos **3** y derivados. En color azul se representa el estado fundamental, correspondiendo la parte izquierda de cada par, con color más intenso, al compuesto neutro **3** y la parte derecha en color más tenue a sus derivados *O*-protonados $3\cdot H^+$. En verde se representan los estados excitados.

A pesar que los compuestos **3a-b** son los que presentan el Fc directamente conjugado al anillo quinónico, y de hecho exhiben la mayor fulvenización (mayor

HOMFc), la distorsión más elevada respecto a los otros parámetros geométricos corresponde a **3c**, probablemente debido a la ubicación de un H del anillo benzofusionado formando puente de hidrógeno con el átomo de hierro del ferroceno ($d_{\text{Fe}\cdots\text{H}} = 3.046 \text{ \AA}$, $\text{WBI} = 0.003$) (Figura 60). Tal como es de esperar, la *O*-protonación de estos compuestos en el estado fundamental provoca un aumento sistemático de todos los PDG en el ferroceno (Figura 59, Tabla 7), debido al incremento del carácter electroceptor de la unidad quinónica que repercute en una eliminación de densidad electrónica de la unidad de ferroceno. De nuevo, el compuesto **3c**·H⁺ vuelve a presentar valores anómalos atribuibles a la intervención del átomo de Fe como aceptor protónico $d_{\text{Fe}\cdots\text{H}} = 3.047 \text{ \AA}$, $\text{WBI} = 0.004$) (Figura 60). Por otra parte, al pasar del estado fundamental al estado excitado se produce un aumento aún más drástico de los PDG como consecuencia de la transición electrónica π - π^* , del centro D (Fc) al A (Qn), convenientemente representable mediante estructuras zwitteriónicas (Figura 55).

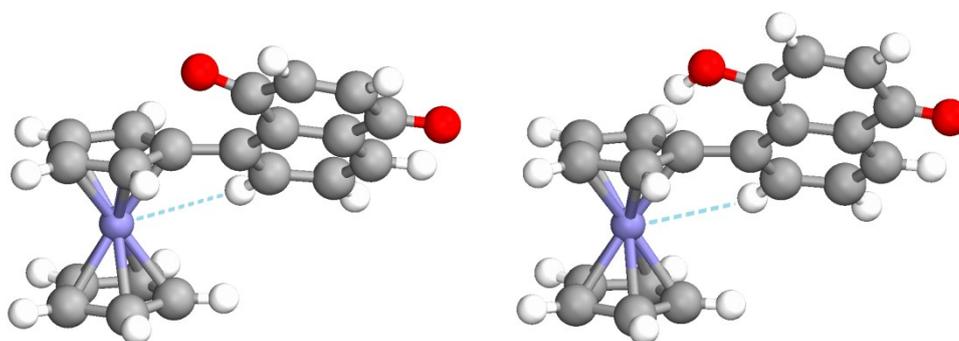


Figura 60: Estructuras calculadas (B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos **3c**, y **3c**·H⁺ mostrando la intervención del átomo de Fe ferrocénico como aceptor de protones.

De entre las especies excitadas **3*** resulta especialmente llamativo el elevadísimo valor de la distancia Fe-Cp en el caso de **3e***, lo que indiscutiblemente indica la presencia de una unidad de ferroceno oxidada (un ferrocenio), en consonancia con el elevado momento dipolar y la baja ocupación del OA de valencia del Fe visto anteriormente, este comportamiento no se observa en el resto de los términos de la serie. De forma significativa también HOMFc presenta un elevado valor para esta especie. Cabe, por tanto, describir esta especie **3e*** como el producto de una desproporción intramolecular en el que la excitación electrónica promueve el salto de un electrón desde el ferroceno a la unidad de antraquinona a través del anillo de Cp.

6.6. Conclusiones.

Los compuestos **3**, en los que la unidad dadora D y aceptora A están directamente unidas (sistemas sin espaciador) presentan una notable TEI que se ve adicionalmente favorecida cuando la unidad A se encuentra *O*-protonada, por lo que la protonación podría emplearse en este caso como estímulo amplificador (Figura 61).

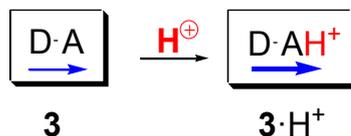


Figura 61: Representación esquemática de la dirección y amplificación por protonación de la TEI

Además, de entre las diferentes unidades A estudiadas, se podría decir que la unidad 2-BQn es la que da lugar a una TEI más notable, debido fundamentalmente a su alto momento dipolar, su bajo *gap*, su alto grado de fulvenización y la menor energía en la transición electrónica.

Cabe destacar el comportamiento del compuesto **3e**, en el que la excitación electrónica (**3e***) da lugar a TEI desde el Fe a la unidad Qn a través del Cp.

7. Estudio teórico de tríadas push-pull-ferroceno-imina-quinona.

7.1. Introducción.

La utilidad del desarrollo de compuestos con sistemas π conjugados se basa en la capacidad de obtener materiales altamente ordenados con (potenciales) propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas de interés tecnológico.²⁴⁹ En algunos de estos compuestos puede observarse que existe comunicación electrónica entre centros metálicos (o entre la unidad dadora D y aceptora A) ubicados en los extremos de la cadena, lo que provoca una gran movilidad electrónica. En otros, sin embargo, no se observa ningún tipo de comunicación electrónica entre los extremos de la cadena, que son electrónicamente independientes.²⁵⁰⁻²⁵²

En este capítulo se presenta diferentes compuestos que poseen un puente asimétrico π -conjugado de tipo imina (IMN, $-\text{CH}=\text{N}-$), que suministra una vía a través de la que se facilita el movimiento de electrones de un extremo a otro del cable. El interés principal de este estudio reside en la naturaleza de la interacción entre los centros metálicos en los compuestos de valencia mixta pertenecientes a esta familia (ver introducción) con grupos ferrocenilo en distinto estado de oxidación en los extremos.²⁵³⁻²⁶² Mientras que en las moléculas dipolares D- π -A y A- π -D (esta nomenclatura permite diferenciar isómeros cuando el puente π no es simétrico y, en conjunto, pueden denominarse como tríadas D-A, también denominadas “*push-pull*”,

ver Anexo 12.4), que se caracterizan porque la polarización de la nube π -electrónica tiene una dirección preferente, coincidente con el eje molecular principal.

El puente IMN presenta isomería de posición, por lo que el centro dador de electrones, una unidad de ferroceno, y el aceptor pueden estar en las posiciones 1 y 2 del sistema IMN, respectivamente, **(I)**, o en las posiciones contrarias **(II)** (Figura 62). En lo sucesivo se utilizará la nomenclatura R^1 -IMN- R^2 para designar específicamente al puente imina sustituido en posiciones 1 y 2 por R^1 y R^2 , respectivamente, en tanto que R^1 -Imn- R^2 se utilizará para designar genéricamente al mismo puente conectando los sustituyentes R^1 y R^2 en cualquiera de los dos posibles sentidos ($1 \rightarrow 2$ o $2 \rightarrow 1$), es decir a los sistemas R^1 -IMN- R^2 y R^2 -IMN- R^1 indistintamente. El mismo criterio se utilizará más adelante con otros puentes no simétricos.

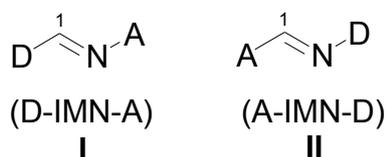


Figura 62: Tríadas dador-*Imn*-aceptor.

7.2. Objetivos.

El objetivo general en éste y los siguientes capítulos es la caracterización teórica de las propiedades conductoras en sistemas R^1 -puente- R^2 , donde el aumento de la fortaleza de los grupos dador y aceptor conduce a una mayor respuesta óptica no lineal.²⁶³⁻²⁶⁵ En particular este capítulo se centra en el estudio de compuestos D-A y bismetallocénicos (ferroceno) unidos a través de un puente imina y la determinación de si es posible que tenga lugar transferencia electrónica intramolecular (TEI) entre los dos centros electroactivos o interacción entre los centros metálicos. Así mismo se pretende estudiar la posibilidad de conseguir una funcionalidad de *interrupción* - por ruptura de la comunicación o transferencia electrónica entre las subunidades R^1 y R^2 - o de *amplificador*, en su caso, mediante el proceso reversible de protonación-desprotonación del puente imina.

Las interacciones entre los dos centros metálicos pueden permitir la utilización de estos materiales en un gran número de aplicaciones tecnológicas. Es por ello por lo que es importante conocer el mecanismo intrínseco por el cual se produce el

aumento (o disminución) de la capacidad conductora mono o bidireccional, al objeto de poder así optimizar el diseño del cable según el tipo de propiedades (conductor bidireccional, diodo o semiconductor, o incluso interruptor, conmutador, etc.) que se desee obtener. Para tal fin, se propone como objetivo desarrollar el estudio teórico, mediante cálculos mecanocuánticos, de la estructura electrónica de compuestos bismetallocénicos (ferroceno) unidos a través de un puente, en este caso imina. El estudio se extenderá tanto a los sistemas neutros como a los derivados monooxidados y dioxidados. Como herramienta se utiliza el análisis de momento dipolar, orbitales moleculares frontera (FMO) HOMO-LUMO, densidad electrónica, alternancia de enlaces en el puente y parámetros de distorsión geométrica (PDG), como se comentó en el capítulo de metodología.

Como referencias para el estudio de las distribuciones electrónicas y niveles orbitálicos de los sistemas con puente nitrogenado IMN se ha incluido, en primer lugar, los sistemas de cadena carbonada olefinicos **4**, (Figura 63), para a continuación estudiar cómo afecta la introducción de la perturbación que supone la sustitución de una unidad =CH- por =N- en las iminas $R^1\text{-Imn-R}^2$, **5**. Dentro del sistema imina **5** se ha incluido como referencia, en primer lugar, el término no sustituido (H-IMN-H, **5a**), así como el bis(fenil)-sustituido (Ph-IMN-Ph, **5b**) y el bis(*p*-metoxifenil)-sustituido (**5c**). Además, se han incluido los amino-trifluoro-sustituidos (**5d,k**) y los amino-nitro-sustituidos (**5e,l**) para estudiar el comportamiento del puente cuando se somete a un grupo dador y aceptor simples en las dos posibles orientaciones.

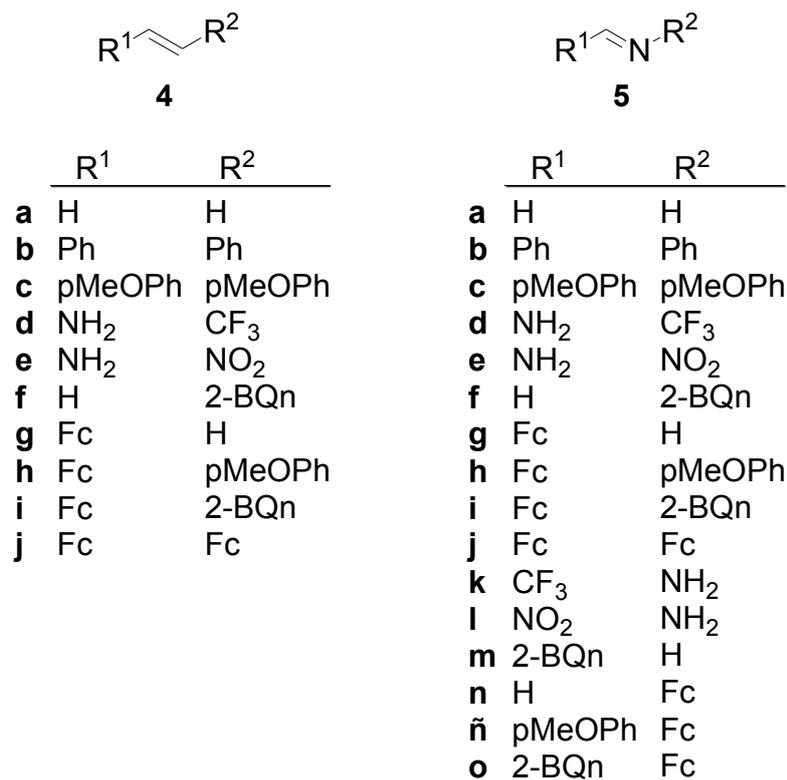


Figura 63: Compuestos olefinicos (4) e iminas (5) objeto de estudio.

7.3. Sistemas olefinicos.

Para entender cómo actúa el puente imina entre un grupo D y otro aceptor A, o entre dos grupos metalocénicos, es interesante examinar inicialmente el puente olefinico (compuestos 4), puesto que los espaciadores más usados inicialmente fueron los poliénicos conjugados¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ debido a la facilidad con la que transfieren la carga intramolecular. De esta manera se podrá entender cómo influye el heteroátomo de N en el puente o hilo molecular en la transferencia electrónica. Experimentalmente, se ha visto que los sistemas bisferrocénicos unidos a través de un puente olefinico muestran mayor interacción metal-metal que sus análogos saturados,²⁶⁶ por lo que resulta evidente el papel esencial que juega el sistema π -conjugado en el proceso de conducción.

7.3.1. Momento dipolar

En las moléculas con dos sustituyentes de iguales (4a, 4b, 4c y 4j), el momento dipolar es nulo o muy débil (Tabla 8), mientras que en las moléculas donde hay

sustituyentes con diferente electronegatividad el momento dipolar es diferente a cero, como era de esperar. Por tanto, en estas últimas moléculas que presentan polarización, la TEI de una parte a otra de la misma molécula esta posibilitada.

Tabla 8: Momentos dipolares (Debye) y diferencia (gap) HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para compuestos **4**.

	μ	$\Delta\mathcal{E}_{H-L}$		μ	$\Delta\mathcal{E}_{H-L}$
4a	0.00	7.62	4g	0.34	4.85
4b	0.00	4.09			(4.84) ^a
4c	0.00	3.86	4h	1.42	4.04
4d	4.31	6.52	4i	3.10	2.32
4e	7.07	4.97			(2.24) ^a
4f	0.96	1.80	4j	0.01	4.28
					(4.25) ^a

^a A nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP.

7.3.2. Gap HOMO-LUMO.

La introducción tanto de un grupo con marcado carácter dador como aceptor conlleva una disminución apreciable del gap $\Delta\mathcal{E}_{H-L}$, como puede apreciarse en el compuesto **4i** (Tabla 8, Figura 64).

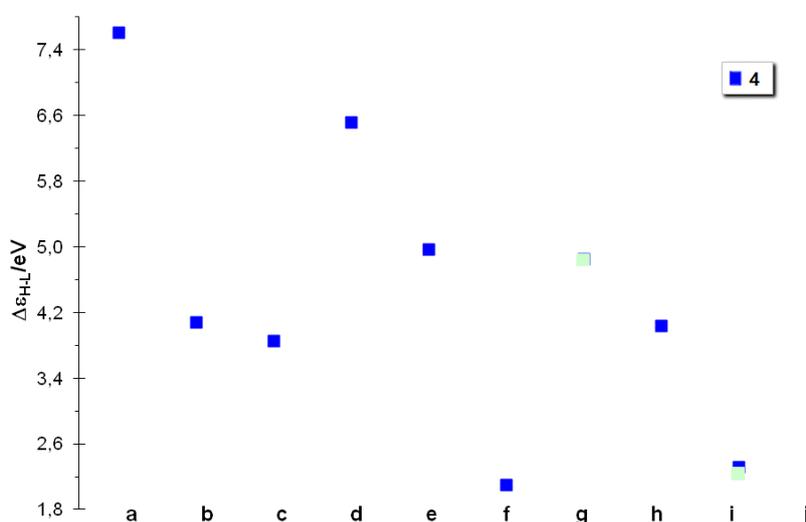


Figura 64: Parámetros $\Delta\mathcal{E}_{H-L}$ (eV) calculados (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para los compuestos **4** en color azul oscuro. En azul tenue se representan el $\Delta\mathcal{E}_{H-L}$ calculados a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP para algunos ejemplos representativos.

En consecuencia, la TEI entre la unidad Fc dadora y la unidad aceptora Qn (**4i**) está favorecida debido a su bajo gap ($\Delta\mathcal{E}_{H-L} = 2.32$ eV), presentando un alto momento

dipolar ($\mu=3.10$ Debye). En los compuestos **4d-e**, portadores de un grupo aminorador (+*M*) y un grupo aceptor, se observa una notable diferencia entre el grupo trifluorometilo (**4d**) que sólo es electroceptor por efecto inductivo (-*I*), con momento dipolar significativo y muy elevado gap $\Delta\epsilon_{H-L}$, y el caso del grupo nitro (**4e**) que también es electroceptor por efecto mesómero (-*I,-M*), en cuyo caso el momento dipolar aumenta significativamente al tiempo que el gap $\Delta\epsilon_{H-L}$ disminuye considerablemente. El aumento del nivel de cálculo a B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP no conlleva cambios apreciables en $\Delta\epsilon_{H-L}$.

7.3.3. Análisis de densidad electrónica.

En la Figura 65 se representa, para los compuestos **4**, el sumatorio de cargas naturales en el puente -CH=CH- (trazo horizontal del centro) así como en los sustituyentes de las posiciones 1 (trazo horizontal de la izquierda) y 2 (trazo horizontal de la derecha), todos ellos conectados por líneas discontinuas para cada compuesto. En todos los compuestos no simétricos, puede apreciarse que la distribución electrónica está asimétricamente localizada.

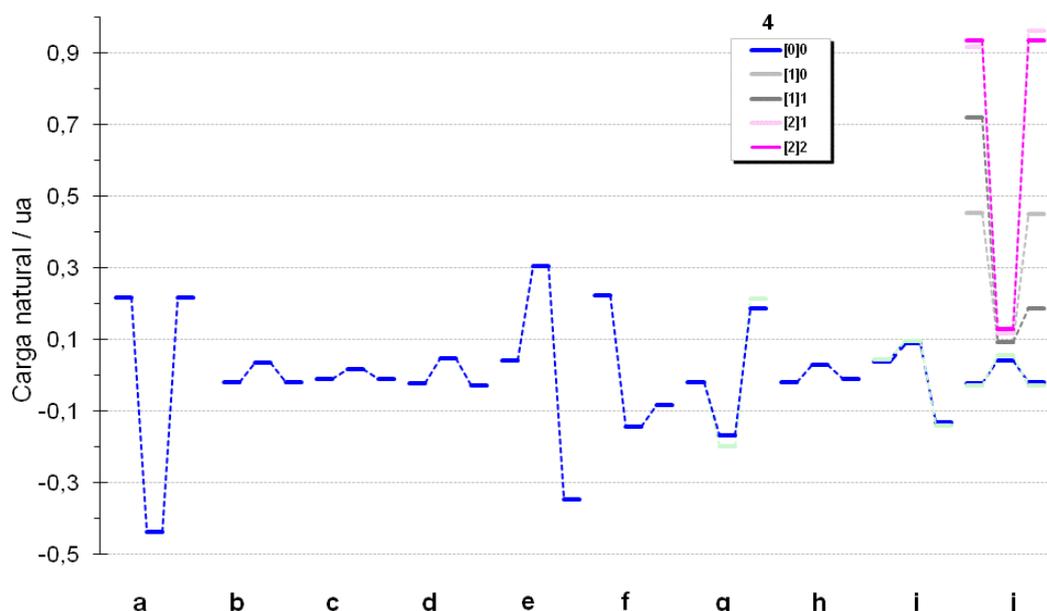


Figura 65: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31*) para sistemas $R^1-CH=CH-R^2$: R^1 a la izquierda, puente olefínico en el centro y R^2 a la derecha de cada grupo. En azul oscuro se representan las especies neutras ([0]0) para los compuestos tipo **4**. En gris se representa el catión radical $4j^+$ ([1]1) y su especie no optimizada [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el dication más estable (estado triplete) $4j^{2+}$ ([2]2) y su especie no optimizada [1]2 (rosa tenue). En azul tenue se representan la

carga natural de los compuestos neutros **4g**, **4i** y **4j** calculada a B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP.

La estructura electrónica del compuesto **4a** presenta una notable carga negativa sobre el puente (Figura 65), que puede considerarse una anomalía dentro de la serie y es la consecuencia de la carga positiva casi invariablemente asignada a los átomos de H unidos a C. La introducción, en cualquiera de las posiciones del puente, de una única unidad aceptora A (**4f**) o dadora D (**4g**), da lugar a una mayor deslocalización de los electrones. Los compuestos **4f** y **4g**, muestran también una apreciable carga negativa en el cable (-0.10 ua y -0.18 ua, respectivamente), como consecuencia de la carga positiva del único H al que están unidos.

En los compuestos no simétricos **4d**, **4e** y **4i**, se produce una transferencia electrónica desde el grupo dador R¹ (amino o Fc) y el puente olefínico, que adquieren, por tanto, carga positiva (Figura 65), hacia el sustituyente R², que queda negativamente cargado (-0.12 ua para **4i**). De esta forma se produce una TEI efectiva en sentido 1→2 del puente olefínico. La carga eléctrica positiva inusualmente alta en el puente podría ser atribuible a estructuras resonantes polarizadas del tipo ⁺D=CH-CH=A⁻, lo que concuerda con los elevados momentos dipolares, vistos anteriormente (Tabla 8). Este efecto es más drástico en **4e**, puesto que es bien conocida la capacidad del grupo -NO₂ de aceptar carga, y por tanto inducir la migración de densidad electrónica desde el grupo D a través del conector, además de dar lugar a la posibilidad de puentes de hidrógeno entre los átomos de O del grupo -NO₂ y los H del puente olefínico.

La oxidación de un bismetaloceno²⁶⁷ (Figura 66) puede dar lugar a dos situaciones extremas, como se mencionó anteriormente (ver introducción), una en la que ambos centros metálicos poseen estados de oxidación diferentes y otra en la que la carga sufre una deslocalización completa adquiriendo los dos centros metálicos idéntica carga fraccional intermedia. El análisis de distribución de cargas eléctricas del compuesto **4j** neutro muestra que el Fc₁ tiene prácticamente igual carga que el Fc₂ (Figuras 65 y 66). La primera oxidación monoelectrónica retira densidad electrónica tanto de Fc₁ como de Fc₂ y conduce diabáticamente a un catión radical simétrico inestable “[0]1” (Figura 66), pero la subsiguiente reorganización geométrica (“[1]1”) provoca una transferencia electrónica intramolecular desde el Fc₁, que queda con mayor carga positiva y, por tanto, más oxidado, al Fc₂ que queda

con menor carga positiva, quedando los dos centros redox con valencia formal distinta. La segunda oxidación, para obtener el dicatión en estado triplete (más estable) ocurre entonces sobre la unidad de Fc_2 , inicialmente más rica en densidad electrónica, quedando ambos centros metálicos oxidados y con igual distribución de carga eléctrica (0.94 ua tras reorganización en “[2]2”).

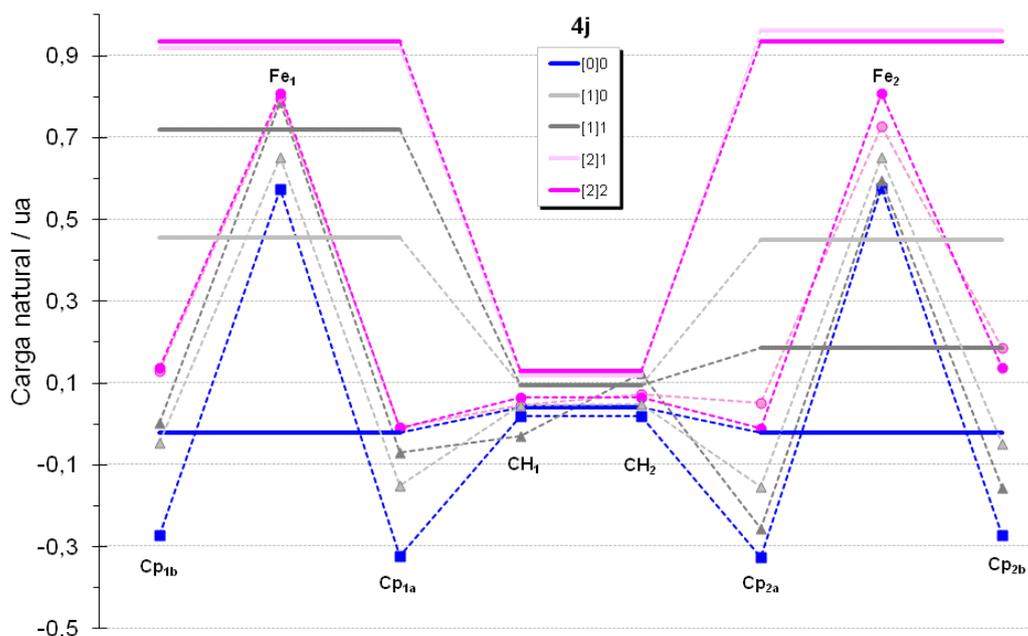


Figura 66: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31*) para el sistema $\text{Fc}_1\text{-CH=CH-Fc}_2$: Fc_1 a la izquierda, puente olefínico en el centro y Fc_2 a la derecha del puente. En azul oscuro se representa la especie neutra ([0]0). En gris se representa el catión radical $4j^+$ ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el dicatión más estable (estado triplete) $4j^{2+}$ ([2]2) y su especie inestable [1]2 (rosa tenue). La unidad Fc_1 se divide, a su vez, en Cp_{1b} , Fe_1 y Cp_{1a} , donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente, y similarmente se subdivide Fc_2 . El conector -CH=CH- se divide en $\text{CH}(1)$ y $\text{CH}(2)$.

El aumento del nivel de cálculo a B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP en los compuestos **4g**, **4i** y **4j** no produce cambios apreciables en distribución de densidad electrónica (Figura 65).

7.4. Tríadas acopladas a través de un puente imino, *D-Imn-A*.

7.4.1. Momento dipolar

La inherente asimetría del puente IMN (en lo referente a diferencias de electronegatividad entre C y N) favorece la polarización de la nube electrónica π

coincidiendo con el eje principal de la molécula en la dirección C→N (Figura 67) y, por tanto, esta polarización se estabiliza por la presencia de grupos dadores sobre el C (que deslocalizan la carga formal positiva) y de grupos aceptores sobre el N (que deslocalizan la carga formal negativa). Cabe, por tanto, esperar que la conjugación más eficiente del puente IMN se produzca en sistema D-IMN-A dando lugar a estructuras resonantes con separación de carga tipo “*b*” (Figura 67), con respecto a la orientación contraria A-IMN-D que implica estructuras dipolares (*b'*) menos favorecidas.

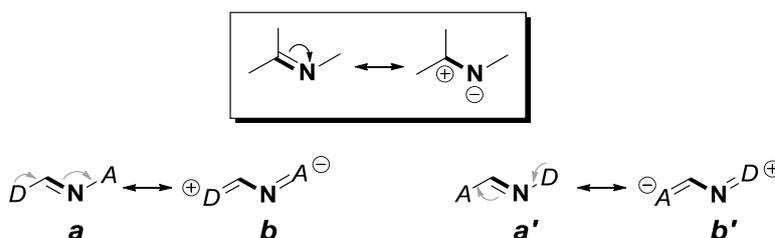


Figura 67: Estructuras resonantes que describen las tríadas *D-Imn-A*.

Al comparar los momentos dipolares de los compuestos olefinicos **4** con los imina **5**, puede verse (Tabla 8 y 9) que estos últimos presentan valores mayores como era de esperar, debido a la presencia del átomo de N y los efectos inductivos que crea éste. La *N*-protonación produce por lo general un gran aumento en el momento dipolar.

Tabla 9: Momentos dipolares (Debye) y energías de FMO (eV) calculados (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para distintos compuestos **5** y sus derivados *N*-protonados.

	μ	$\Delta\epsilon_{H-L}$		μ	$\Delta\epsilon_{H-L}$		μ	$\Delta\epsilon_{H-L}$
5a	1.97	6.893	5g·H⁺	6.22	3.440	5k	3.85	6.277
5a·H⁺	0.43	9.025			(3.430)*	5k·H⁺	8.10	5.665
5b	1.43	4.304	5h	2.44	4.157	5l	6.12	5.080
5b·H⁺	7.92	3.549			(4.243)*	5l·H⁺	8.44	4.845
5c	1.55	4.304	5h·H⁺	1.50	3.099	5m	1.67	3.60
5c·H⁺	2.46	2.937	5i	3.81	2.383	5m·H⁺	7.88	3.00
5d	5.13	7.216			(2.372)*	5n	1.31	4.54
5d·H⁺	8.71	7.511	5i·H⁺	2.52	2.573	5n·H⁺	7.05	2.68
5e	6.80	5.562			(2.582)*	5ñ	1.48	3.855
5f	2.03	3.376	5j	1.35	4.074	5ñ·H⁺	5.80	2.570
5f·H⁺	7.38	3.323			(4.068)*	5o	1.20	1.726
5g	1.85	4.715	5j·H⁺	2.11	2.817	5o·H⁺	2.56	1.850
		(4.664)*			(2.829)*			

* A nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP.

7.4.1. Gap HOMO-LUMO.

A igualdad de otros factores, un mayor *gap* HOMO-LUMO (Tabla 9) puede ser indicador de una mayor estabilidad de la molécula (HOMO de baja energía y por lo tanto escasamente nucleófilo y/o reductor, con LUMO de alto contenido energético por lo que difícilmente se comporta como electrófilo y/o oxidante), con la consecuencia de que resulta más difícil reordenar su densidad electrónica bajo la presencia de una perturbación (por ejemplo un electrón) externa. Por lo tanto, presentará menor posibilidad de conducción.¹⁸³

Como se comentó en el capítulo de introducción, apartado 1.5, la TEI tiene lugar principalmente por dos mecanismos denominados, con la terminología inglesa, de *superexchange* (o superintercambio) y de *hopping* (o salto); los dos mecanismos pueden coexistir y su contribución relativa depende en parte de la diferencia de energía entre el dador y los estados electrónicos localizados en el puente.

Al analizar comparativamente los FMO del ferroceno, del puente IMN representado por el término más simple no sustituido **5a** y la unidad aceptora BQnH (Figura 68), puede verse que la diferencia energética entre los HOMO del ferroceno y **5a** no es muy grande (2.01 eV), al igual que ocurre entre los HOMOs de **5a** y de la estructura aceptora (0.15 eV). Esto induce a pensar que el puente facilita a la vez un esqueleto estructural y un cable molecular al sistema D-A, por lo que la TEI podría tener lugar en mayor proporción entre los dos extremos de la molécula por el mecanismo de *hopping* (ver apartado 1.5), siendo tanto mayor esta contribución cuanto mayor es la conjugación del puente. La protonación de **5a** para dar **5a**·H⁺, conlleva una gran estabilización tanto del orbital HOMO como del LUMO (característica de la introducción de cargas positivas) siendo la diferencia energética entre los HOMOs del ferroceno y **5a**·H⁺ muy grande (12.43 eV), lo que indica que la TEI está desfavorecida, al menos por mecanismo de *hopping* (Figura 70). La introducción, en cualquiera de las posiciones del puente (**5a**), de un grupo con marcado carácter dador D, proporciona un nuevo HOMO centrado fundamentalmente en este grupo D, de mayor contenido energético que el HOMO del puente IMN **5a**, lo cual junto a una variación poco significativa del LUMO conlleva una disminución apreciable del *gap* $\Delta\epsilon_{H-L}$. Esto es lo que ocurre de forma remarcable, por ejemplo, en el derivado bis(*p*-metoxifenil)-sustituido **5c** (variación del *gap* respecto a **5a** $\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$ 2.60 eV) y en el ferrocenil-derivado **5g** ($\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$ 2.18

eV) (Figuras 68 y 69). Así mismo, la sustitución a partir de **5a** con un grupo de marcado carácter aceptor A ubica un nuevo LUMO centrado en este grupo y de menor contenido energético que el LUMO del IMN, en principio sin afectar significativamente al HOMO, con lo cual el efecto neto es también de disminución de $\Delta\epsilon_{H-L}$, que es lo que ocurre, por ejemplo, en el compuesto **5f** ($\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$ 3.52 eV). En consecuencia, tanto la funcionalización del puente con grupos A como D, o ambos, provoca una notable disminución del *gap* HOMO-LUMO (Figura 69, Tabla 9).

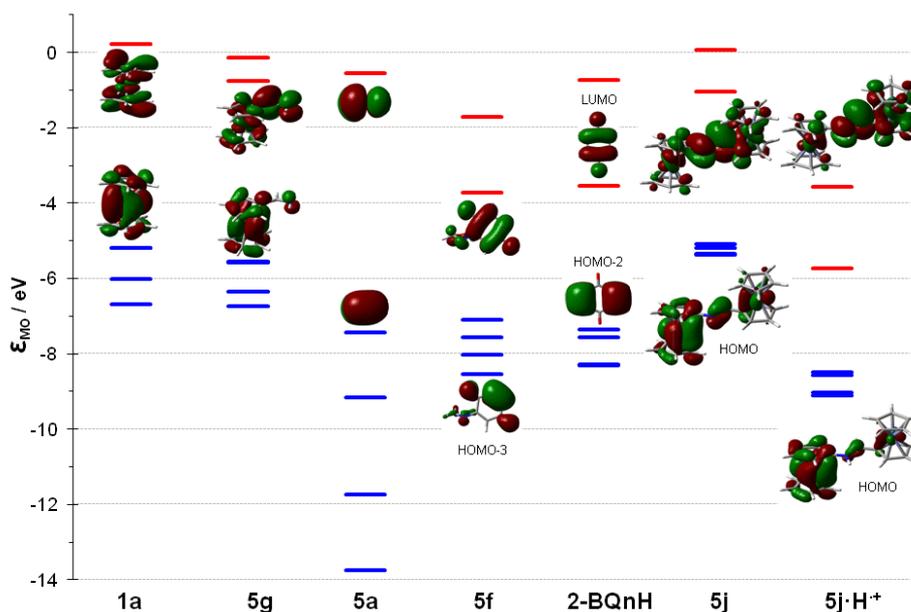


Figura 68: Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares (isovalor 0.02 ua) (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para algunos compuestos de referencia. HOMOs en azul y LUMOs en rojo.

El diagrama de FMO de FcH (Figura 68) muestra que los HOMOs quedan por arriba de los de **5a** mientras que en **5g** los HOMOs corresponden prácticamente a los del FcH, quedando el LUMO casi al mismo nivel que en **5a**. Igualmente el LUMO de 2-BQnH queda por debajo del LUMO de **5a** y, por tanto, el LUMO de **5f** prácticamente es el LUMO quinónico de 2-BQnH. Análogamente, en el caso de **5j** se puede apreciar un HOMO ferrocénico y un LUMO imínico, como en **5g**. En el sistema protonado **5j·H⁺**, a la derecha de **5j**, se aprecia cómo la protonación provoca una estabilización tanto del HOMO como del LUMO, pero afectando en mayor medida a este último por corresponder a una combinación fundamentalmente localizada en el puente imínico. La consecuencia de esta desigual estabilización de FMO es una disminución del *gap* (Figura 69 y 70).

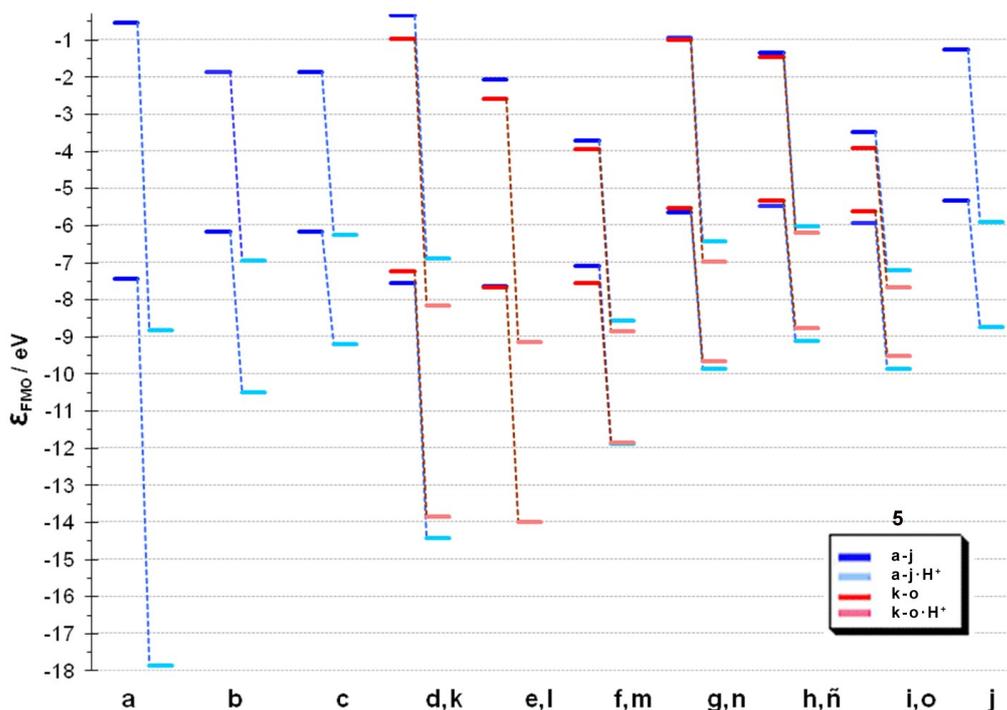


Figura 69: Diagrama de FMOs calculado (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31*) para los compuestos **5** (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados *N*-protonados **5**·H⁺ (parte derecha, color más tenue). En azul se representan las especies tipo **I** (D-IMN-A), mientras que en rojo los correspondientes regiosómeros tipo **II** (A-IMN-D).

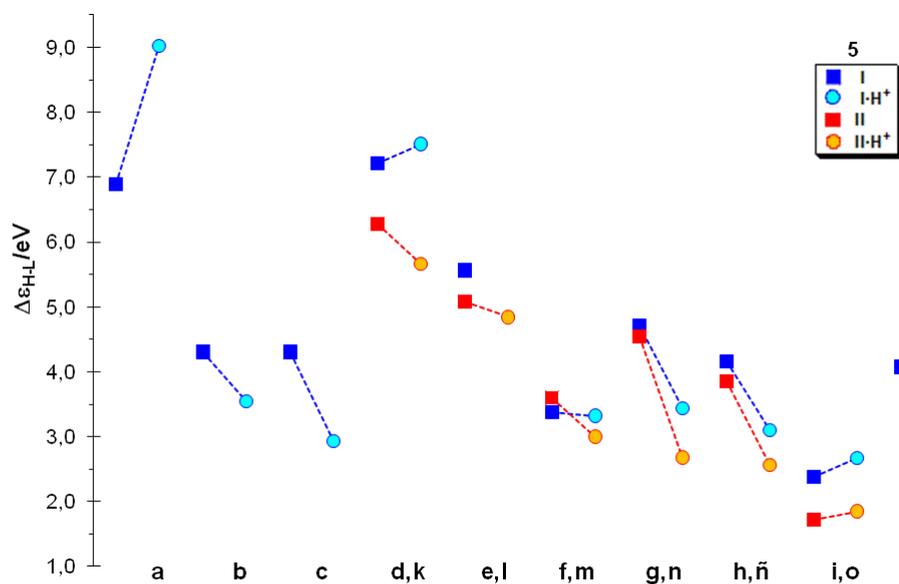


Figura 70: Diferencia de energía (gap) HOMO-LUMO ($\Delta\epsilon_{H-L}$, eV) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31*) para los compuestos **5** en su estado fundamental, agrupados por parejas tipo **I** (en azul) y **II** (en rojo) con los mismos sustituyentes. La parte izquierda de cada par (color más intenso) corresponde al compuesto neutro **5** mientras que la parte derecha (color más tenue) a sus derivados *N*-protonados **5**·H⁺.

La TEI D→A está favorecida en la dirección 1→2 (Figura 67) y estabiliza, por lo general, a isómeros de tipo **I** con respecto a los de tipo **II**, en los que la TEI en la dirección 1←2 se encuentra desfavorecida. Así, los compuestos **5d-i** son más estables que sus respectivos regioisómeros **5k-o** (Tabla 10), excepto para **5h-5ñ**, que son prácticamente igual de estables y para **5f-5m**, donde el isómero tipo **II** es más estable que el tipo **I**, en consonancia con el análisis de gap ($\text{gap II} > \text{gap I}$, Figura 70), debido probablemente a la reorganización que sufre **5f** para formar un puente de hidrógeno entre el átomo de O de la Qn y el H del C del puente (Figura 71). Este efecto se traduce en un mayor $\Delta\epsilon_{H-L}$ en el primer caso (**I**) que en el segundo (**II**) (Tabla 9). Cualitativamente se podría justificar este hecho teniendo en cuenta que en **I** el grupo D se convierte en menos dador tras haber cedido ya parte de densidad electrónica, al tiempo que su densidad electrónica más accesible (esencialmente el HOMO) está más retenida (más estabilizada). El razonamiento contrario es válido para el LUMO y los grupos aceptores.

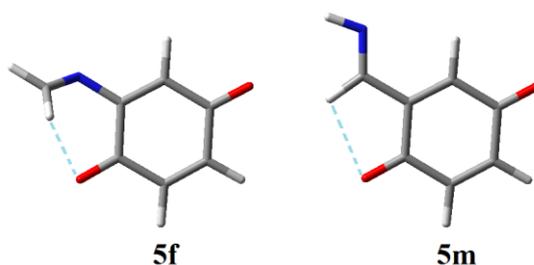


Figura 71: Representación del puente de hidrógeno entre el átomo de O de la Qn y el H de un átomo de C del puente en **5f** y **5m**.

Tabla 10: Energías relativas calculadas (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31*) para los pares de isómeros **I** y **II** ($\Delta E = E_{II} - E_I$, kcal mol⁻¹) y sus derivados *N*-protonados.

	ΔE	
	H ⁺	
5d-5k	32.36	46.78
5e-5l	18.19	
5f-5m	-5.98	-9.47
5g-5n	7.14	20.21
5h-5ñ	-0.85	1.55
5i-5o	12.81	17.60

La protonación del compuesto **5e** no se incluye puesto que al optimizar, la molécula prefiere dejar H como único sustituyente sobre el N terminal, disociando la molécula en formamidina (H₂N-CH=NH) y el catión nitronio (NO₂⁺).

7.4.2. Análisis de densidad electrónica.

Al igual que en los compuestos **4** (Figura 65), para cada compuesto **5**, se representa el sumatorio de cargas naturales en el puente IMN (centro) así como en los sustituyentes de las posiciones 1 (izquierda) y 2 (derecha), conectadas al puente por líneas de puntos (Figura 72). En todos los compuestos **5**, puede apreciarse que la adición de un átomo de N al puente olefínico, provoca un aumento de carga negativa del puente y un aumento de carga positiva en R¹ y R².

La estructura electrónica del compuesto **5a**, confiere una notable carga negativa sobre el puente, debido a los mismos factores ya argumentados para el caso del carboanálogo **4a**. La introducción, en cualquiera de las posiciones del puente, de una unidad dadora D o A, produce un desplazamiento del par de electrones “ π ” del puente insaturado, dando lugar a una deslocalización de la densidad electrónica.

La distribución de densidad electrónica de **5j** en estado fundamental, muestra que los centros metálicos Fe₁ y Fe₂ poseen prácticamente igual carga eléctrica ($q^N = +0.57$ au), aún cuando el Fc₁ ($q^N = 0.01$ ua) tiene más densidad electrónica que el Fc₂ ($q^N = 0.13$ au), y estando la mayor parte de densidad electrónica en el puente ($q^N = -0.14$ ua). Por tanto cabría esperar que en la primera oxidación la densidad electrónica se retirase en mayor proporción del Fc₁ y el puente que del Fc₂ para dar el catión radical inestable ([0]1). Sin embargo, la conducta mostrada en la oxidación de **5j** (Figura 73, Tabla 11), es totalmente diferente a la esperada, ya que la pérdida electrónica tiene lugar prácticamente en Fc₂, manteniéndose prácticamente invariable Fc₁, lo que se corrobora con la distribución de densidad de spin Mulliken de **5j**⁺ (Figura 74) y los parámetros geométricos que se verán más adelante (apartado 7.7.2). La justificación de este comportamiento proviene de que el orbital HOMO está extendido por toda la molécula pero preferentemente localizado en Fe₂ (Figura 68). La segunda oxidación, para obtener el dicatión en estado electrónico triplete (dicatión con menor contenido energético) ocurre principalmente, sobre la unidad de Fc₁, inicialmente más rica en densidad electrónica, quedando ambos centros metálicos con una distribución de carga eléctrica muy parecida (0.98 y 1.09 ua, respectivamente). Cabe destacar que el puente no experimenta ninguna variación significativa a lo largo de la secuencia de oxidación. En los sistemas *N*-protonados, una parte importante de la carga positiva es soportada sobre el puente IMN, impidiendo la TEI entre R¹ y R².

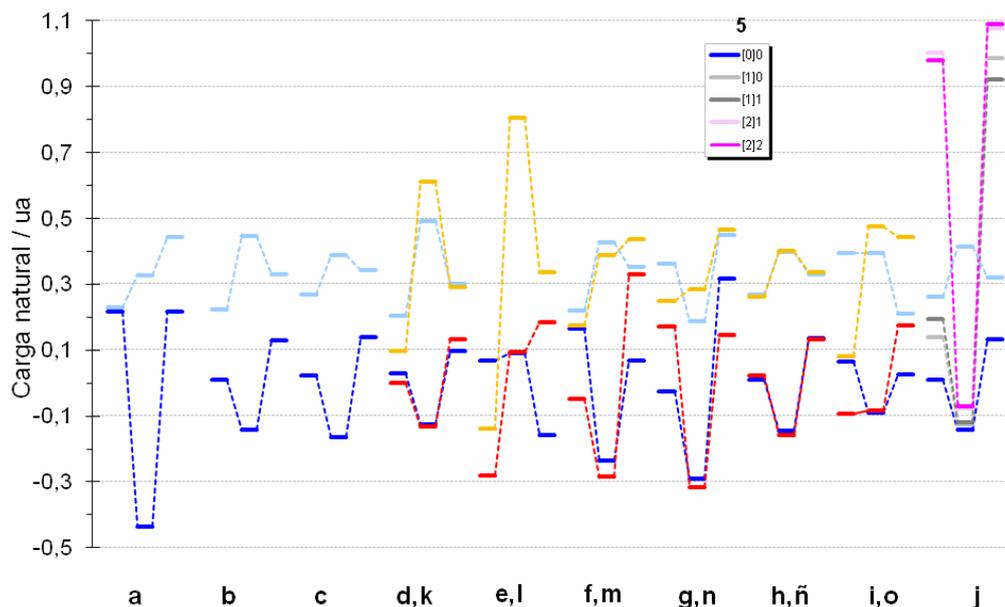


Figura 72: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*). En azul se representan las especies neutras ([0]0) para los compuestos **5a-j** y sus derivados *N*-protonados **5·H⁺** (color más tenue). En rojo se representan los regioisómeros **5k-o** y sus derivados *N*-protonados (rojo tenue). En gris se representa el catión radical **5j⁺** ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el catión diradical más estable (estado triplete) **5j²⁺** ([2]2) y su especie inestable [1]2 (rosa tenue).

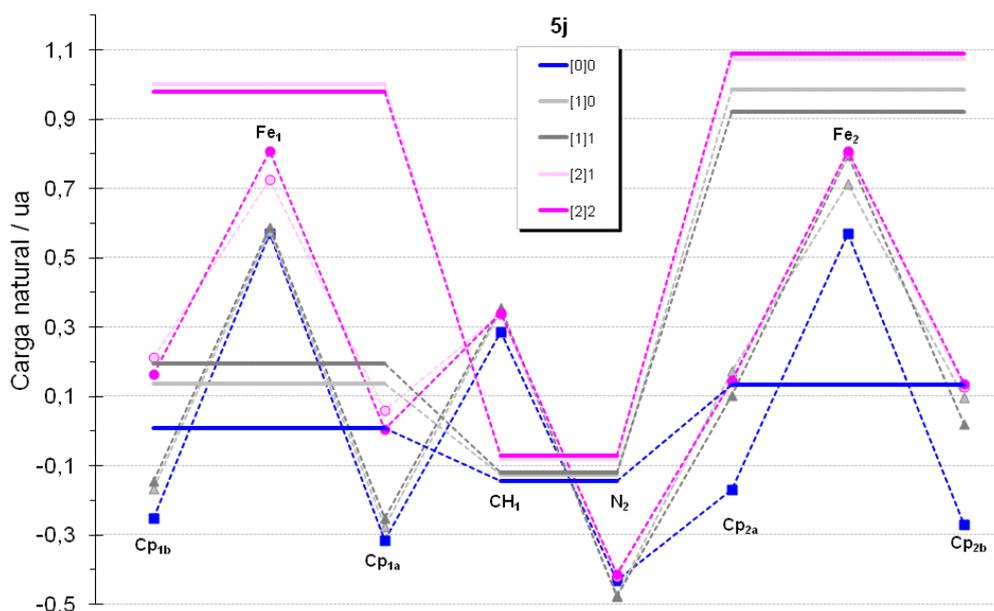


Figura 73: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31*) para el sistema $\text{Fc}_1\text{-CH=N-Fc}_2$: Fc_1 a la izquierda, puente olefínico en el centro y Fc_2 a la derecha del puente. En azul oscuro se representa la especie neutra ([0]0). En gris se representa el catión radical **5j⁺** ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el dication más estable (estado triplete) **5j²⁺** ([2]2) y su especie inestable [1]2 (rosa tenue). La unidad Fc_1 se divide, a su vez, en Cp_{1b} , Fe_1 y Cp_{1a} , donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente, y similarmente se subdivide Fc_2 . El conector -CH=N- se divide en $\text{CH}(1)$ y $\text{N}(2)$.

Los resultados de distribución de cargas eléctricas $Fc_1/IMN/Fc_2$ a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP para **5j** (para **5i** el resultado es análogo) prácticamente no varían (0.00/-0.11/0.11 ua) con respecto al nivel empleado para el resto de compuestos (0.01/-0.14/0.13 ua).

Tabla 11. Densidad de spin Mulliken (au) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para cada unidad de los compuestos **5j** a lo largo de la secuencia de monooxidación.

	[0]1			[1]1		
	Fc_1	punte	Fc_2	Fc_1	punte	Fc_2
5j	-0.008105	-0.002108	1.010212	0.015788	0.003863	0.98035

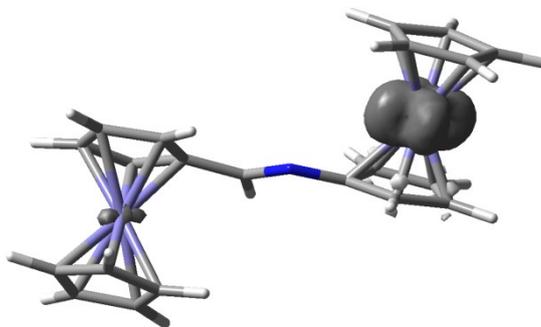


Figura 74: Distribución de densidad de spin Mulliken (isovalor 0.005 ua) en **5j**⁺ calculada a nivel B3LYP/6-31G*.

7.5. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.

7.5.1. Tríadas acopladas a través de un puente D-Imn-A.

Puesto que la adición tanto de un grupo dador como de un grupo aceptor sobre el puente imina (compuesto **5a**) produce una disminución de la separación energética entre los orbitales HOMO y LUMO (Figuras 69 y 70), es previsible que la transición óptica correspondiente ocurra a un valor menor de energía (mayor λ , Figura 75) y en consecuencia estando más favorecidas dichas transiciones en los sistemas **I** y **II**.

Tabla 12: Parámetros relacionados con las transiciones ópticas de baja energía calculadas (B3LYP/6-311G**// B3LYP/6-31G*) mediante TD-DFT para compuestos **5**.²⁴⁸

	f	Energía eV	λ nm	Asignación
5a	0.0196	7.489	165.55	HOMO \rightarrow LUMO+1
5a·H⁺	0.2963	9.467	130.92	HOMO \rightarrow LUMO
5b	0.2903	3.700	335.10	HOMO \rightarrow LUMO
5b·H⁺	0.2607	3.294	376.39	HOMO-1 \rightarrow LUMO
5c	0.5864	3.516	352.66	HOMO \rightarrow LUMO
5c·H⁺	0.7594	2.777	446.45	HOMO \rightarrow LUMO
5d	0.0165	6.865	180.61	HOMO \rightarrow LUMO+1
5d·H⁺	0.4199	7.530	164.64	HOMO \rightarrow LUMO
5e	0.2245	5.349	231.79	HOMO-1 \rightarrow LUMO
5f	0.0059	2.442	507.64	HOMO-1 \rightarrow LUMO
5f·H⁺	0.0073	3.307	374.96	HOMO-2 \rightarrow LUMO
5g	0.0102	2.067	599.72	HOMO \rightarrow LUMO
5g·H⁺	0.0012	2.345	528.65	HOMO \rightarrow LUMO
5h	0.0074	2.316	535.39	HOMO \rightarrow LUMO
5h·H⁺	0.0451	2.037	608.79	HOMO \rightarrow LUMO
5i	0.0290	1.976	627.28	HOMO \rightarrow LUMO
5i·H⁺	0.0321	1.816	682.87	HOMO \rightarrow LUMO
5j	0.0106	2.301	538.84	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1
5j·H⁺	0.0887	2.015	615.14	HOMO \rightarrow LUMO
5j⁺	0.0086	0.914	1356.11	HOMO-1 \rightarrow HOMO
5k	0.2559	6.169	200.99	HOMO-1 \rightarrow LUMO
5k·H⁺	0.3353	5.852	211.85	HOMO \rightarrow LUMO
5l	0.2863	4.944	250.76	HOMO \rightarrow LUMO
5l·H⁺	0.3158	5.170	239.80	HOMO-1 \rightarrow LUMO
5m	0.0177	3.424	362.07	HOMO-2 \rightarrow LUMO
5m·H⁺	0.0197	2.990	414.60	HOMO-2 \rightarrow LUMO
5n	0.0015	2.376	521.78	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
5n·H⁺	0.0209	1.830	677.58	HOMO \rightarrow LUMO
5ñ	0.0091	2.334	531.31	HOMO \rightarrow LUMO+3
5ñ·H⁺	0.0663	1.898	653.35	HOMO \rightarrow LUMO
5o	0.0224	1.366	907.43	HOMO-1 \rightarrow LUMO
5o·H⁺	0.0518	1.379	898.95	HOMO \rightarrow LUMO

Los resultados del estudio TD-DFT de los sistemas **I** y **II** concuerdan con los obtenidos en el apartado anterior puesto que los compuestos **II**, con la unidad D (ferrocenilo) en la posición 2 del puente, muestran un desplazamiento batocrómico (o “corrimiento al rojo”) del máximo de las bandas de absorción, es decir, hacia longitudes de onda mayores y por tanto de menor energía, con respecto a los compuestos **I** con la unidad D en la posición 1 del puente (Tabla 12; Figura 75). Esta observación concuerda con la mayor estabilidad de los compuestos **I** y su mayor gap

HOMO-LUMO respecto a los respectivos isómeros **II**, estando la TEI favorecida en la dirección 1→2.

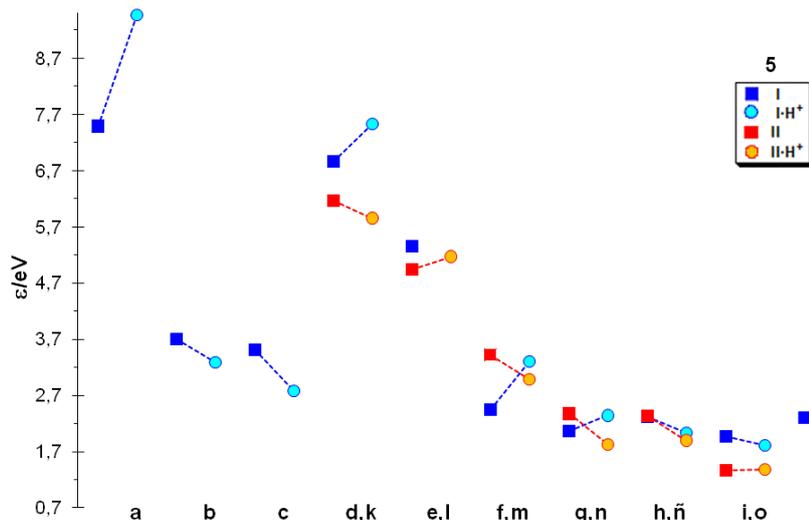


Figura 75: Energía de las transiciones electrónicas ε (eV) calculadas mediante TD-DFT (B3LYP/6-311G**// B3LYP/6-31G*) para los compuestos **5** en su estado fundamental, agrupados por parejas tipo **I** (en azul) y **II** (en rojo) con los mismos sustituyentes. La parte izquierda de cada par (color más intenso) corresponde al compuesto neutro **5** mientras que la parte derecha (color más tenue) a sus derivados *N*-protonados **5**·H⁺.

La protonación del término más simple **5a**, conlleva un desplazamiento ipsocrómico (Figura 75). Es decir, la transición electrónica requiere mayor energía (está desfavorecida), en consonancia con el gran gap $\Delta\varepsilon_{H-L}$ observado anteriormente (Figura 69 y 70) La mayoría de los derivados **I** y **II** sufren desplazamiento batocrómico por protonación es decir, la transición electrónica requiere menor energía por lo que se puede concluir que está favorecida (Figura 75).

7.6. Parámetro de distorsión del puente imina, HOMIc.

El diferente grado de TEI desde el extremo D al A, a través del puente IMN, debe transcurrir mediante la contribución de las estructuras resonantes zwitteriónicas ya comentadas (Figura 67) en las que se modifica sustancialmente la alternancia de enlaces simples y dobles entre ambos extremos de la cadena. La cesión efectiva de pares de electrones por TEI a través del puente IMN (ya sea en dirección 1→2 o 1←2) conlleva una modificación del esquema alternante de enlaces sencillos y

dobles, pasando, en un caso ideal, de un enlace doble y dos sencillos entre los extremos D y A (**a**) a dos dobles y uno sencillo (**b**) (Figura 67).

Con objeto de cuantificar la magnitud de esta alternancia y poder así estimar indirectamente en qué grado se produce la TEI, se ha definido un parámetro que hace referencia a la distorsión geométrica del puente IMN. Concretamente, se ha definido un parámetro de “modelo de oscilador armónico para el carácter imina” HOMIc (*Harmonic Oscillator Model of Imine*), derivado del descriptor HOMA²⁶⁸ (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*, ver Anexo 12.5) utilizado como índice de aromaticidad²⁶⁹ y definido similarmente al parámetro de fulvenización HOMFc (ver apartado 5.5). Como paso previo, las distancias C-N se transforman en “distancias virtuales C-C” por medio de los órdenes de enlace de Pauling (PBO),²⁷⁰ para cuyo cómputo *ad hoc* se han utilizado distancias de enlace sencillo y doble C-C y C-N provenientes de un conjunto básico de estructuras calculadas al mismo nivel de teoría que los sistemas **I** y **II** estudiados (Figura 67).

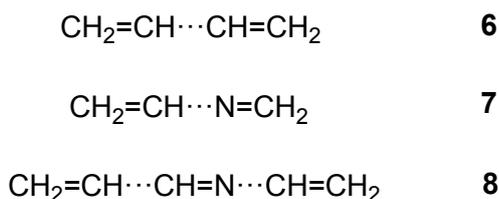


Figura 76: Estructuras utilizadas para el cómputo de distancias para enlaces CC y CN simples y dobles.

En estas estructuras “ \cdots ” indica el enlace central de un ángulo diedro ortogonal, que se ha utilizado para disrupción de la conjugación entre diferentes subunidades de cada molécula. A título de ejemplo, en la Figura 77 se representa la geometría optimizada para la estructura **7** con el diedro central fijado a 90°. De esta forma se han obtenido las distancias de enlace simple C-C ($R_{\text{C-C}} = 1.48738 \text{ \AA}$, promedio de 2 valores) y C-N ($R_{\text{C-N}} = 1.40863 \text{ \AA}$, promedio de 2 valores), así como las de los enlaces dobles C=C ($R_{\text{C=C}} = 1.33476 \text{ \AA}$, promedio de 2 valores) y C=N ($R_{\text{C=N}} = 1.27009 \text{ \AA}$, promedio de 2 valores).

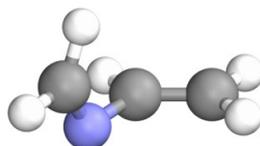


Figura 77: Geometría calculada (B3LYP/6-31G(d)) para el compuesto **7** mostrando el ángulo diedro C1-N2-C3-C4 fijado a 90°.

A partir de estas constantes, los enlaces C-N (tanto en C1=N2 como el N2-R² del puente IMN) se transforman en las distancias C-C virtuales (equivalentes) que presentan el mismo PBO. Para ello se definen previamente las constantes γ_{CC} y γ_{CN} como aquéllas que relacionan las distancias de enlace simple y doble, todas ellas conocidas (ecuaciones 7 y 8):

$$R_{C-C} - R_{C=C} = \gamma_{CC} \ln 2 \quad (7)$$

$$R_{C-N} - R_{C=N} = \gamma_{CN} \ln 2 \quad (8)$$

A partir de γ_{CC} (0.19987 Å) y γ_{CN} (0.22018 Å) se pueden obtener los PBO para cualquier enlace CC o CN en función de sus distancias de enlace d_{CC} o d_{CN} (ecuaciones 9 y 10):

$$PBO_{CC} = e^{(\gamma_{CC} - d_{CC}) / R_{C-C}} \quad (9)$$

$$PBO_{CN} = e^{(\gamma_{CN} - d_{CN}) / R_{C-N}} \quad (10)$$

Para transformar cualquier enlace CN en la correspondiente distancia virtual CC equivalente, la condición que ha cumplir es que sus PBO sean iguales ($PBO_{CC} = PBO_{CN}$) (ecuación 11), de donde se puede despejar la distancia virtual CC equivalente, d_{CC} (ecuación 12):

$$\frac{\gamma_{CC} - d_{CC}}{R_{C-C}} = \frac{\gamma_{CN} - d_{CN}}{R_{C-N}} \quad (11)$$

$$d_{CC} = \gamma_{CC} - (\gamma_{CN} - d_{CN}) \frac{R_{C-C}}{R_{C-N}} \quad (12)$$

De forma análoga a HOMA y a HOMFc, el parámetro HOMIc se ha definido como suma de dos términos (ecuación 13): un término geométrico (GEO, de

“geometric”) y otro término de elongación (EN, de “enlargement”) respecto a un valor “óptimo”, con análoga definición que en el caso del HOMFc (ver ecuaciones 5 y 6). Como valor “óptimo” se toma el promedio correspondiente al compuesto **6** ($R_{opt} = 1.38522 \text{ \AA}$). El factor $(-1)^i$ se introduce en la definición para asegurar que sólo los enlaces formalmente *simples* (el enlace interno N2-R² y el enlace extremo R-C1 contribuyan positivamente a incrementar GEO cuando sean más largos que el valor promedio (y negativamente en caso contrario), mientras que el enlace formalmente *doble* (C1=N2) sólo contribuyen positivamente a GEO cuando son es más corto que el promedio (y negativamente en caso contrario). Precisamente, de la condición de normalización requerida para asignar a la estructura **7** el máximo valor de distorsión geométrica (GEO(**7**)=1 Å), por constituir la situación límite de una molécula puramente representada por la estructura “*b*” (Figura 67), junto con una contribución nula de elongación para el compuesto **8** (EN(**8**)=0 Å), se deriva una constante de normalización $\alpha = -190.280800 \text{ \AA}^{-2}$ a nivel B3LYP/6-31G*. A partir del parámetro HOMIc se puede obtener otro descriptor Ic (de *Imine character*) tras efectuar un cambio de escala que no sólo asigne un valor 1 para el compuesto **8**, sino que, además, asigne el valor 0 al compuesto **7** que representa una estructura totalmente no conjugada tipo “*a*” (Figura 69). Para la definición de Ic (ecuación 14) se utiliza los valores de HOMIc de los compuestos **7** (HOMIc(**7**) = -0.5237 Å) y **8** (HOMIc(**8**) = 1.9680 Å). Desde el punto de vista formal, la definición de HOMIc (ecuación 13) y sus componentes (ecuaciones 5-6) es absolutamente análoga a la descrita anteriormente para HOMFc (capítulo 4) respecto a la distorsión geométrica (fulvenización) del ferroceno (ecuaciones 4-6).

$$HOMIc = GEO + EN \quad (13)$$

$$Ic = \frac{HOMIc - HOMIc(7)}{HOMIc(8) - HOMIc(7)} \quad (14)$$

Mediante este procedimiento se han obtenido los valores de HOMIc y sus componentes recogidos en la Tabla 13. Dada la definición utilizada para el cálculo de HOMIc y Ic, que contempla las distancias de los tres enlaces comprendidos entre el extremo D y A (HOMIc³ y Ic³) y válido para enlaces CC y/o enlaces CN que pueden ser fácilmente transformados en distancias de enlace CC virtuales (ecuaciones 7-12),

quedan excluidos de este estudio los derivados imínicos no sustituidos en alguno de los extremos (H-*Imn*-R): **5a**, **5f**, **5g**, **5m** y **5n**.

Tabla 13: Parámetros calculados (B3LYP/6-31G*) para la distorsión geométrica del puente IMN en algunos compuestos **5**.^{a)}

	GEO ³ (Å)	EN ³ (Å)	HOMIc ³ (Å)	Ic ³
5b	-0.7200	0.0040	1.7160	0.89887
5b·H⁺	-0.5190	-0.0009	1.5199	0.82014
5c	-0.6673	0.0067	1.6607	0.87665
5c·H⁺	-0.4010	0.0002	1.4008	0.77236
5d	-0.4977	0.2056	1.2921	0.72872
5d·H⁺	-0.4904	0.0679	1.4224	0.78104
5e	-0.4412	0.4025	1.0387	0.62703
5h	-0.6645	0.0103	1.6542	0.87404
5h·H⁺	-0.4039	0.0014	1.4025	0.77305
5i	-0.4137	0.0572	1.3565	0.75456
5i·H⁺	-0.2249	0.0207	1.2042	0.69345
5j	-0.5982	0.0183	1.5799	0.84424
5j·H⁺	-0.3651	0.0054	1.3597	0.75586
5j⁺	-0.2061	0.0995	1.1066	0.65429
5k	-0.7754	0.0463	1.7291	0.90411
5k·H⁺	-0.9138	0.0018	1.9120	0.97750
5l	-0.4494	0.2603	1.1891	0.68740
5l·H⁺	-0.4972	0.1226	1.3746	0.76182
5ñ	-0.6033	0.0136	1.5897	0.84817
5ñ·H⁺	-0.3543	0.0030	1.3513	0.75250
5o	-0.7064	0.0012	1.7052	0.89452
5o·H⁺	-0.3791	-0.0003	1.3793	0.76373

El superíndice “3” hace referencia a que para el cómputo se han utilizado los tres enlaces entre el extremo D y el A (incluyendo los extremos D-*Imn* y el *Imn*-A).

Los compuestos **5b** (di(fenil)-sustituido), **5c** (di(*p*-metoxifenil)-sustituido) y **5j** (di(ferrocenil)-sustituido) presentan moderados valores de HOMIc (Figura 78), puesto que en los extremos de sus puentes se encuentran sustituyentes aromáticos, que permite la conjugación entre los extremos provocando una notable distorsión del puente, estando por tanto los electrones del puente con una elevada deslocalización. La introducción de un grupo con fuerte carácter dador D y un grupo A, como representan, en el caso más simple, los compuestos **5d-e**, proporciona un notable aumento de la contribución de la forma zwitteriónica conjugada, que se traduce en una mayor distorsión del puente, que es mayor para el isómero **I** (**5d**) que para el **II** (**5k**), en consonancia con la TEI más favorecida en el sentido 1→2 que en el 1←2.

Los isómeros **5h** y **5ñ** también presentan valores bajos de distorsión y numéricamente parecidos al tener dos grupos de similares características electrodonadoras. En el caso del compuesto **5l**, de tipo **II**, se produce un pequeño aumento de HOMI_c con respecto al isómero **5e** de tipo **I**, quizás provocado por la formación de un puente de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno del fragmento –CH– del puente y un átomo de O del fragmento –NO₂. El compuesto **5i** (isómero tipo **I**) posee una gran distorsión del puente, es decir, un elevado valor de HOMI_c, debido a la introducción de un grupo con fuerte carácter A, como es la 2-BQn, lo que conlleva una elevada TEI en el sentido 1→2. Por el contrario, el isómero tipo **II** correspondiente (**5o**) presenta un pequeño valor de HOMI_c estando por tanto desfavorecida la TEI en el sentido 1←2, como ya se ha argumentado en reiteradas ocasiones. De forma muy interesante, la oxidación monoelectrónica del diferrocenil-imina **5j** genera un catión-radical **5j⁺** con características de compuesto de *valencia mixta* en el que un grupo dador ferroceno queda en la posición 1 del puente, mientras que el otro ferroceno queda en la forma oxidada ferrocenio, aceptora, en posición 2, como puede verse en la Figura 73. En esta forma se produce una TEI efectiva en el sentido 1→2 que genera transiciones ópticas denominadas de intervalencia y que aparecen en la zona del espectro del infrarrojo cercano,⁹⁴⁻⁹⁶ al tiempo que produce una elevada distorsión geométrica del puente.

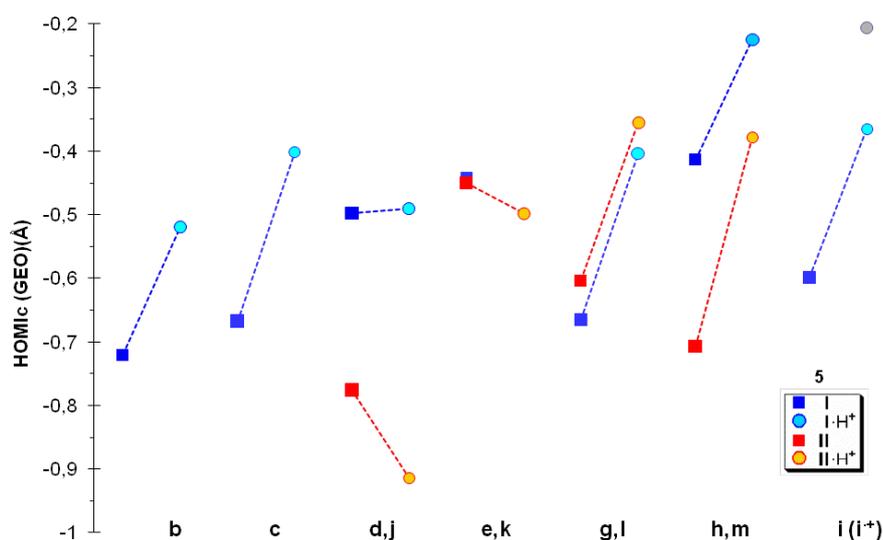


Figura 78: Componente GEO de los parámetros HOMI_c calculados (B3LYP/6-31G*) para la descripción de la distorsión geométrica del puente en compuestos tipo **I**, en azul (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados *N*-protonados **I·H⁺** (parte derecha, color más tenue). En rojo se representan los compuestos tipo **II** y derivados *N*-protonados. En gris se representa el catión radical **5j⁺** ([1]1).

La *N*-protonación, por lo general, produce grandes variaciones del HOMIc (GEO) tanto en los sistemas tipo **I** como en los sistemas tipo **II** al estabilizar la estructura que en el derivado neutro correspondería con la estructura zwitteriónica, con enlace sencillo en la agrupación central C-N del puente (Figura 79).

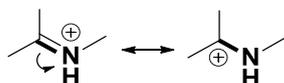


Figura 79: Estructuras resonantes del puente iminio.

7.7. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.

7.7.1. Sistemas olefínicos.

Como ya se comentó en la introducción, los parámetros $\Delta d_{\text{Fe-Cp}}$ son sensibles a la variación de densidad electrónica sobre el ferroceno, de forma que presentan un valor muy elevado para los productos de oxidación en los que se forma una unidad de ferrocenio (eg. $\Delta d_{\text{Fe-Cp}} = 0.0219 \text{ \AA}$ para FcH^+ a nivel B3LYP/6-31G*). En las especies **4g-j** ferrocenil sustituidas se observa una pequeña disminución de la distancia Fe-Cp_b^c con respecto a la distancia análoga en el ferroceno sin sustituir ($\Delta d_{\text{Fe-Cp}_b} > 0$) (Tabla 14), que puede atribuirse a una (pequeña) cesión de densidad electrónica desde la olefina al ferroceno. El parámetro análogo respecto al anillo Cp_a ($\Delta d_{\text{Fe-Cp}_a}$) presenta una tendencia similar aunque es menos fiable por el ya referido condicionamiento de factores estéricos adicionales. También ambos ángulos α (plegamiento exocíclico) y β_T (desviación interanular) presentan bajos valores correspondientes a la presencia de un grupo con moderado efecto electrónico adyacente al ferroceno, en línea con el moderado valor de HOMFc .

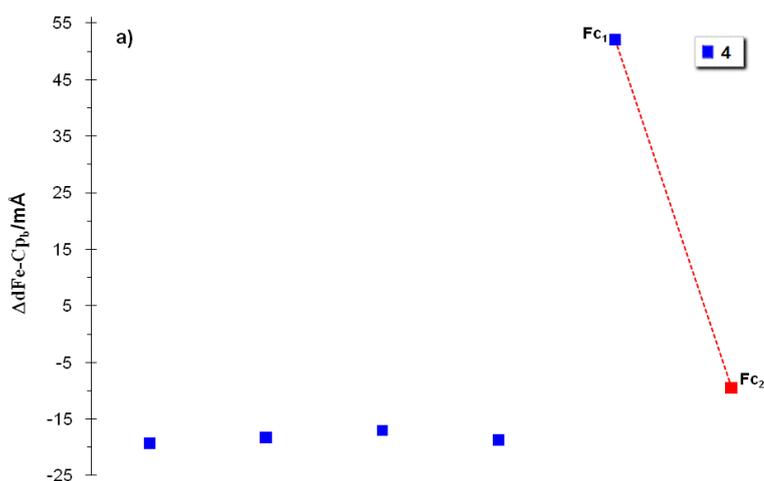
Tabla 14: Parámetros calculados (B3LYP/6-31G*) para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno en los compuestos **4**.

	$\Delta d_{\text{Fe-Cp}_a}(\text{\AA})$	$\Delta d_{\text{Fe-Cp}_b}(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\text{HOMFc}^s(\text{\AA})$
4g	-0.0217	-0.0193	-0.40	0.22	0.00850
4h	-0.0202	-0.0183	-0.20	0.28	0.01053
4i	-0.0215	-0.0170	0.79	0.75	0.01945
	(0.0113)	(0.0134)	(3.27)	(0.54)	(0.01965)
4j·Fc₁	-0.0213	-0.0183	-0.30	0.16	0.01007
	(0.0109)	(0.0107)	(-0.5)	(0.13)	(0.00757)
4j Fc₁⁺	0.0353	0.0521	4.40	0.63	0.01497

4j-Fc₂	-0.0207	-0.0191	-0.50	0.28	0.00998
	(0.0102)	(0.0141)	(1.96)	(1.21)	(0.00819)
4jFc₂⁺⁺	-0.0205	-0.0095	1.67	3.02	0.04485

* Distancia (Fe-Cp^c en FcH): 1.6541 Å (B3LYP/6-31G*) y 1.6818 Å (B3LYP-D/def2-TZVP). Los datos entre paréntesis, en gris, corresponden al nivel (B3LYP-D3/def2-TZVP).

De los compuestos **4g-j**, el que exhibe una mayor distorsión de los parámetros geométricos es el compuesto **4i**, probablemente debido a la formación de un puente de hidrógeno entre un O del anillo benzofusionado y un átomo de H del puente olefínico ($d_{O\cdots H} = 2.341$ Å, WBI = 0.006) (Figura 81), provocando un aumento destacable tanto del ángulo β_T como, en mayor medida, del HOMFc. Esta distorsión geométrica concuerda con la elevada TEI del compuesto **4i** desde el ferroceno al puente, puesta de manifiesto por el bajo valor de gap (Tabla 8 y Figura 64), al tiempo que indica que este sistema neutro **4i** cede densidad electrónica a la unidad aceptora a través del puente (mecanismo *hopping*) tanto a través de interacción directa del átomo de Fe con el puente (aumento de β_T) como mediante el anillo Cp_a (aumento de HOMFc) (Figura 80b).



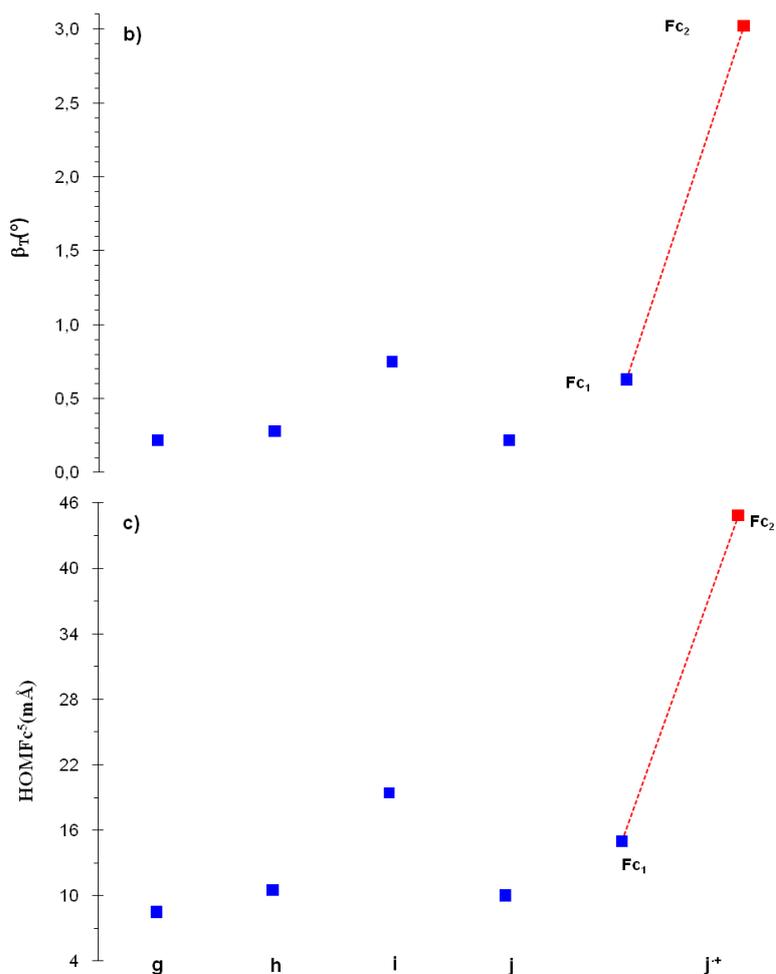


Figura 80: PDG calculados (B3LYP/6-31G*) para los compuestos **4** en color azul intenso. Para el compuesto **4j**, se representa el valor promedio de la unidad Fc_1 y Fc_2 . Para el producto de monooxidación $4j^+$ se representa el Fc_1 (en azul) y el Fc_2 (en rojo). a) Δd_{Fe-Cpb} (mÅ); b) β_T (°); c) $HOMF c^5$ (mÅ).

Los resultados de la monooxidación del compuesto **4j** para generar el complejo de valencia mixta $4j^+$ concuerdan con los obtenidos en el apartado de densidad electrónica, siendo Fc_1 (de la posición 1) la unidad que queda oxidada (ferroceno), lo que se pone claramente de manifiesto por un gran aumento en la distancia $Fe \cdots Cpb$, pero con bajos valores de los otros PDG por lo que no exhibe interacción con el puente (Figura 80).

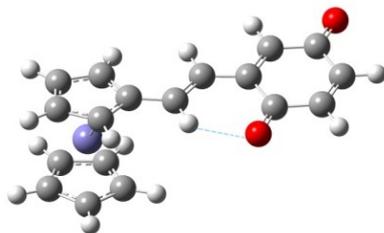


Figura 81: Estructura calculada (B3LYP-D3/def2-TZVP) para el compuesto **4i** mostrando la intervención del átomo de O como aceptor de protones.

7.7.2. Tríadas acopladas a través de un puente *D-Imn-A*.

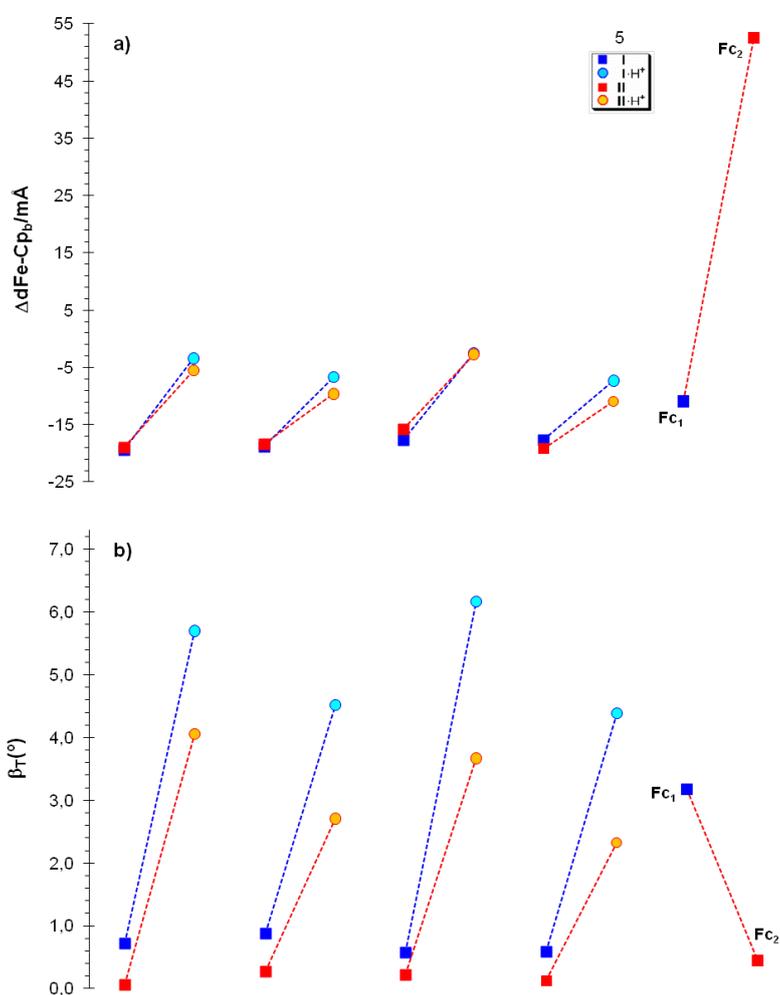
Igual que ocurre con las distancias Fe-Cp_b, los ángulos interanulares β muestran valores muy bajos para las estructuras neutras **I** y escasamente superiores para **II** (Tabla 15, Figura 82b), lo que claramente apunta hacia la inexistencia de una interacción directa del átomo de Fe con el C o el N exocíclico al que está unido el Fc, y que pudiera ser portador en mayor o menor medida de una deficiencia electrónica. Se concluye, por tanto, que en estos sistemas neutros **5** los ferrocenos ceden densidad electrónica a la unidad aceptora a través del puente (mecanismo *hopping*) y desde el átomo de hierro, pero no por interacción directa de éste con el puente sino a través del anillo Cp_a. Esta conclusión viene adicionalmente avalada por la fulvenización que experimenta este anillo Cp_a (Figura 82c) con valores de HOMFc moderados aunque significativos.

Tabla 15: Parámetros calculados (B3LYP/6-31G*) para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno en los compuestos **5**.

	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_a}$ (Å)	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_b}$ (Å)	α (°)	β_T (°)	HOMFc ⁵ (Å)
5g	-0.0215	-0.0193	0.36	0.72	0.00942
5g·H⁺	-0.0181	-0.0034	7.97	5.70	0.11638
5h	-0.0209	-0.0188	0.27	0.88	0.01112
5h·H⁺	-0.0204	-0.0067	3.98	4.52	0.08219
5i	-0.0231	-0.0177	3.06	0.58	0.01981
	(0.0125)	(0.0156)	(4.05)	(0.67)	(0.01695)
5i·H⁺	-0.0155	-0.0025	8.24	6.17	0.11533
	(0.0199)	(0.0245)	(8.97)	(7.11)	(0.11941)
5j·Fc₁	-0.0203	-0.0176	1.70	0.59	0.01075
	(0.0155)	(0.0159)	(0.52)	(2.30)	(0.01048)
5j·Fc₁·H⁺	-0.0205	-0.0073	3.77	4.39	0.08003
5j·Fc₁⁺	-0.0207	-0.0109	3.37	3.18	0.04854
5j·Fc₂	-0.0252	-0.0192	0.54	0.13	0.01224
	(0.0053)	(0.0115)	(4.83)	(2.67)	(0.00827)
5j·Fc₂·H⁺	-0.0268	-0.0109	-2.20	2.33	0.00543
5j·Fc₂⁺	-0.0370	0.0525	7.64	0.45	0.01332

5n	-0.0266	-0.0189	0.89	0.06	0.01032
5n·H⁺	-0.0252	-0.0055	-1.10	4.06	0.02294
5ñ	-0.0243	-0.0183	1.40	0.28	0.01193
5ñ·H⁺	-0.0255	-0.0096	-2.30	2.71	0.00605
5o	-0.0280	-0.0158	5.19	0.23	0.01627
	(0.0036)	(0.0144)	(4.30)	(0.58)	(0.01100)
5o·H⁺	-0.0283	-0.0027	2.46	3.67	0.01934
	(0.0032)	(0.0243)	(4.50)	(3.83)	(0.01551)

* Distancia (Fe-Cp^c en FcH): 1.6545 Å (B3LYP/6-31G*) y 1.6848 Å (B3LYP-D3/def2-TZVP). Los datos entre paréntesis corresponden al nivel (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP).



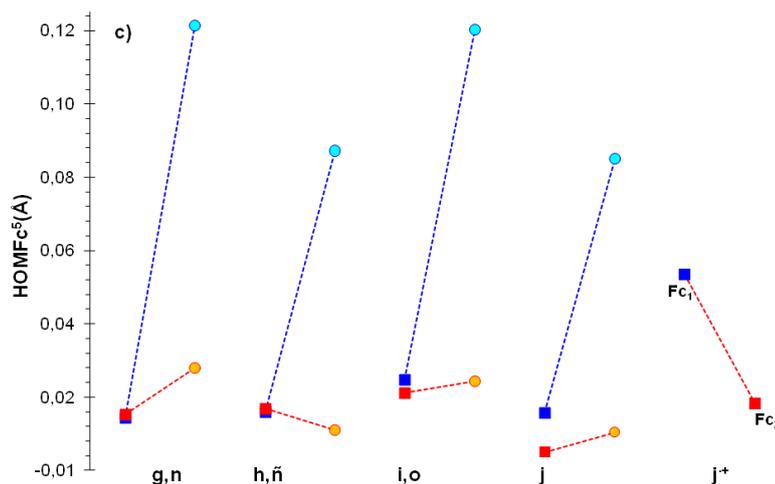


Figura 82: PDG calculados (B3LYP/6-31G*) para los compuestos **5** en color azul (I) y rojo (II) intenso. Para el compuesto **5j**, el Fc₁ se representa en azul y en rojo se representa la unidad Fc₂. Para el producto de monooxidación **5j⁺** se representa el Fc₁ (en azul) y el Fc₂ (en rojo). a) $\Delta d_{\text{Fe-Cpb}}$ (Å); b) β_T (°); c) HOMFc^5 (Å).

En el compuesto **5i** la formación de un puente de hidrógeno entre un O del anillo benzofusionado y un átomo de H del Cp_b del ferroceno y un átomo de H del puente imina ($d_{\text{O}\cdots\text{H-Cpb}} = 2.595$ Å, WBI = 0.005 y $d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2.540$ Å, WBI = 0.002, respectivamente) (Figura 83), contribuye a una disminución del ángulo β_T y un aumento del HOMFc. Esta distorsión geométrica concuerda con una cierta TEI del compuesto **5i** desde el ferroceno al puente y de ahí a la unidad aceptora quinónica altamente electrodeficitario (mecanismo *hopping*) a través del anillo Cp_a, manifestado también por la elevada distorsión del puente (HOMIc) anteriormente descrita (Figura 78) y favorecida por su bajo *gap* (Tabla 9 y Figura 69 y 70).

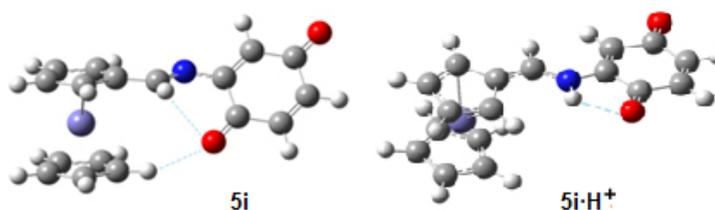


Figura 83: Estructuras calculadas (B3LYP/6-31G*) para los compuestos **5i** y **5i·H⁺**, mostrando la intervención del átomo de O como aceptor de protones.

La *N*-protonación de los compuestos *D-Imn-A* conlleva un pequeño aumento de la distancia Fe-Cp_b, lo que debe interpretarse como un aumento de la cesión de densidad electrónica desde el ferroceno al puente. La *N*-protonación de las tríadas **5**

genera sistemáticamente un aumento destacable en el ángulo β_T , siendo de mayor magnitud el aumento en las tríadas **I** que en las **II**, mientras que el HOMFc sufre un aumento considerable en las tríadas **I** pero (en general) pequeño en las tríadas **II**. Esta distorsión geométrica concuerda con la elevada TEI de los compuestos **5** protonados desde el ferroceno al grupo iminio generado en el puente, al tiempo que indica que esta transferencia se produce tanto por interacción directa del átomo de Fe con el puente (aumento de β_T , para tríadas tipo **I** y tipo **II**) como vía Cp_a (aumento de HOMFc, sólo en tríadas tipo **I**).

La eliminación de un electrón en el compuesto **5j** genera el complejo de valencia mixta **5j⁺** cuyo Fc_2 (posición 2) queda oxidado (ferrocenio), lo que se pone claramente de manifiesto por un gran aumento en la distancia $Fe \cdots Cp_b$, pero con bajos valores de los otros PDG, por lo que no exhibe interacción con el puente. Por el contrario se observa una elongación pequeña $Fe \cdots Cp_b$ en el Fc_1 , puesto que queda formalmente como Fe(II), aunque participando en una TEI hacia el extremo oxidado como queda de manifiesto por los significativos valores de otros PDG (Figura 82).

7.8. Compuestos relacionados: carbodiimidias.

A continuación se analiza la influencia que ejerce en la transferencia de carga, el alargamiento del espaciador IMN con un átomo de N adicional para dar lugar a un conector π -conjugado carbodiimida **9** ($-N=C=N-$), que puede considerarse formalmente como un tipo especial de imina (rico en átomos de N). Los sustituyentes pueden estar en ambos conectores, en las posiciones 1 y 3 del sistema (Figura 84). En lo sucesivo se utilizará la nomenclatura R-NCN-R' para designar específicamente al puente carbodiimida sustituido en posiciones 1 y 3 por R y R', respectivamente.

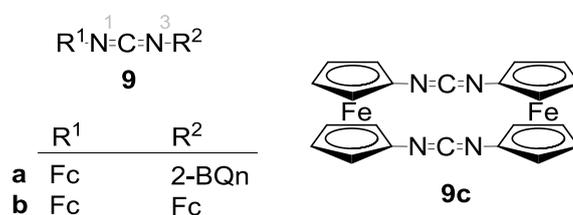


Figura 84: Carbodiimidias **9** objeto de estudio.

Al igual que en el caso del puente IMN, se pretende también estudiar cómo varía la funcionalidad del puente en transferencia electrónica entre las subunidades dadora y aceptora mediante el proceso reversible de protonación del puente NCN.

El compuesto cíclico bis(ferrocenil)-carbodiiminofano (**9c**) ha sido ampliamente estudiado por nuestro grupo de investigación,²⁷¹ siendo la geometría optimizada de menor energía aquella en la que las dos unidades de ferroceno se encuentran prácticamente ortogonales, siendo su simetría D_2 .

El alargamiento del puente IMN con un átomo de N más para dar el puente NCN proporciona momentos dipolares elevados y valores de *gap* similares (Tabla 16). Los ángulos interanulares β_T muestran valores muy bajos para las estructuras neutras **9a** y **9c** (Tabla 16), que claramente apuntan hacia la inexistencia de una interacción directa del átomo de Fe con el C exocíclico. Sin embargo **9b** presenta un valor moderado indicando, por tanto, cierta interacción del átomo de Fe con el C exocíclico. Esta conclusión viene adicionalmente avalada por la fulvenización que experimenta este anillo Cp_a con valores de HOMFc moderados aunque significativos para **9a** y **9c**, y el bajo valor de HOMFc para **9b**. La eliminación de un electrón en el compuesto **9b** genera el complejo de valencia mixta **9b⁺** cuyo Fc_1 queda oxidado (ferrocenio) y muestra un gran aumento en la distancia $Fe \cdots Cp_b$.

La distribución de densidad de carga de **9b** (Tabla 17, Figura 85a) en estado fundamental, muestra que Fc_1 y Fc_2 poseen prácticamente igual carga (0.13au), estando la mayor parte de densidad electrónica en el puente (-0.26 ua). La monooxidación para dar **9b⁺** tienen lugar en Fc_1 , permaneciendo el puente y Fc_2 prácticamente invariables, para dar el catión radical [1]1, lo que concuerda con la distribución de densidad de spín Mulliken de **9b⁺** y el mayor valor de Δd_{Fe-Cp_b} en Fc_1 de **9b⁺** (Tabla 16, Figura 85b).

Tabla 16: Momentos dipolares (Debye) y diferencia (gap) HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para compuestos **9**.

	μ	ΔE_{H-L}	f_{osc}	Energía eV	λ nm	Δ_{Fe-Cp_b} (Å)		β_T (°)		HOMFc ⁵ (Å)	
						Fc_1	Fc_2	Fc_1	Fc_2	Fc_1	Fc_2
9a	3.23	1.91	0.00090	1.456	851.4	0.0002		0.68		0.00345	
9a·H⁺	3.84	1.75	0.00157	1.301	952.9	0.0125		2.32		0.03941	
9b	1.57	4.81	0.00078	2.196	564.7	0.0077	0.0035	1.45	1.07	0.00052	0.00219
9b⁺	9.58		0.00073	0.929	1334.1	0.0684	0.0005	1.37	0.70	0.00937	0.00966

9b·H⁺	4.52	3.40	0.00818	2.138	579.8	0.0074	0.0044	1.74	3.28	-0.00001	0.03695
9c	0.00	4.80	0.00140	2.185	567.5	0.0007	0.0006	0.89	0.88	0.00232	0.00236
9c·H⁺	6.39	3.32	0.00480	1.968	629.9	0.0037	0.0015	1.30	3.23	-0.00080	0.00579

* Distancia (Fe-Cp^c en FcH): 1.6818 Å (B3LYP-D3/def2-TZVP).

Tabla 17. Densidad de carga Natural (au) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para cada unidad de los compuestos **9** y **9·H⁺**.

9			
	Fc	punte	R
a	0.18386	-0.2217	0.0378
b	0.12536	-0.26454	0.13918
b⁺	0.92098	-0.20199	0.28101
c	0.2638	-0.5276	0.2638

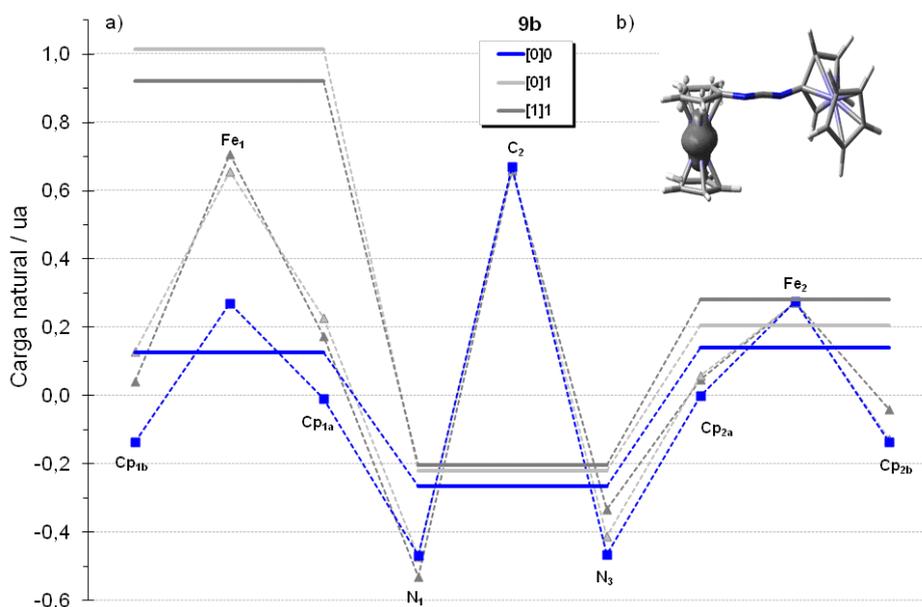


Figura 85: a) Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para el sistema Fc₁-N=C=N-Fc₂: Fc₁ a la izquierda, puente NCN en el centro y Fc₂ a la derecha del puente. En azul oscuro se representa la especie neutra ([0]0). En gris se representa el catión radical **9b⁺** ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). La unidad Fc₁ se divide, a su vez, en Cp_{1b}, Fe₁ y Cp_{1a}, donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente y similarmente se subdivide Fc₂. El conector -NCN- se divide en N(1), C(2) y N(3). b) Distribución de densidad de spin Mulliken (0.005 isovalor) en **9b⁺** calculada a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP.

7.9. Conclusiones.

Este tipo de compuestos (**4** y **5**), unidos por un puente altamente conjugado, que proporciona una red de orbitales de simetría π , presentan procesos de transferencia

intramolecular de carga de un extremo a otro del cable. Cuando estas moléculas se excitan, se puede llegar a un estado localmente excitado de tipo $\pi-\pi^*$, y/o a un estado de transferencia intramolecular de carga donde el grupo dador cede un electrón al grupo aceptor produciendo un desacoplamiento de las dos subunidades y una separación de cargas.

La introducción en la cadena olefínica de un átomo de nitrógeno, produce una perturbación tanto en la distribución como en el contenido energético de la densidad electrónica, provocando una modificación de las propiedades conductoras.

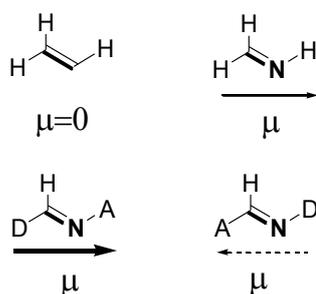


Figura 86: Representación esquemática del momento dipolar en los compuestos **4a** y **5**.

Los compuestos con puente IMN presentan un mayor *gap* que sus análogos no nitrogenados (**4**) siendo por tanto los primeros más estables. Además, el puente IMN sin sustituir presenta una naturaleza dipolar (Figura 86), proporcionando a los compuestos **5** un comportamiento direccional dependiente de su isomería, siendo sus propiedades conductoras sensiblemente mejor en el sentido $1 \rightarrow 2$ que en el $2 \rightarrow 1$, puesto que el puente imina actúa reforzando el dipolo molecular del sistema *push-pull* y por tanto la TEI.

La *N*-protonación de los compuestos *D-Imn-A* conlleva una elevada TEI de los compuestos **5** protonados desde el ferroceno al grupo iminio generado en el puente en el sentido $1 \rightarrow 2$, al tiempo que indica que esta transferencia se produce tanto por interacción directa del átomo de Fe con el puente (aumento de β_T , para tríadas tipo **I** y tipo **II**) como vía Cp_a (aumento de HOMFc, sólo en tríadas tipo **I**).

El alargamiento del puente IMN con un átomo de N más para dar el puente NCN no favorece la direccionalidad del sistema *push-pull* y por tanto la TEI. Los valores bajos de β_T muestran claramente que los compuestos neutros **9a** y **9c** no presentan interacción directa del átomo de Fe con el C exocíclico, aunque el valor moderado de **9b** indica cierta interacción del átomo de Fe con el C exocíclico.

8. Estudio teórico de tríadas push-pull ferroceno-azadieno-quinona

8.1. Introducción.

En este capítulo se analiza diferentes tríadas dador-aceptor (D-puente-A), utilizando como dador una unidad de ferroceno conectada a un sistema quinónico (Q_n) como unidad aceptora, a través del puente conjugado 2-aza-1,3-butadieno (AZD). La elección del puente AZD tiene su origen en que ha sido profusamente utilizado en nuestro grupo de investigación para el estudio de procesos de TEI, así como también como centro de reconocimiento de iones metálicos.⁹⁴⁻⁹⁶

El conector AZD facilita la polarización de la nube electrónica π desde el dador al aceptor (efecto “*push-pull*”), la cual induce grandes momentos dipolares (Tabla 18). Suelen presentar transiciones de transferencia de carga que son las responsables de su intensa coloración. El dador y el aceptor pueden estar en las posiciones 1 y 4 del sistema AZD, respectivamente, **I**, o en las posiciones contrarias (**II**) (Figura 87). En lo sucesivo se utilizará la nomenclatura R-AZD-R’ para designar específicamente al puente 2-aza-1,3-dieno sustituido en posiciones 1 y 4 por R y R’, respectivamente, en tanto que R-Azd-R’ se utilizará para designar genéricamente al mismo puente conectando los sustituyentes R y R’ en cualquiera de los dos posibles sentidos (1→4 o 4→1), es decir a los sistemas R-AZD-R’ y R’-AZD-R indistintamente.

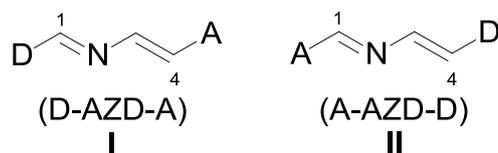


Figura 87: Tríadas D-Azd-A.

8.2. Objetivos.

El objetivo general es la exploración de posibles propiedades conductoras en sistemas D-Azd-A, utilizando como herramientas las mismas empleadas en el capítulo anterior (FMO, PDG, etc.). La funcionalidad de este potencial conductor también se pretende modificar mediante el proceso reversible de protonación-desprotonación del puente azadiénico - por ruptura de la comunicación o transferencia electrónica entre las subunidades dadora y aceptora - o de amplificador, en su caso.

Dentro del sistema azadiénico **10** se ha incluido como referencia, en primer lugar, el término no sustituido (H-AZD-H, **10a**), así como el dimetil sustituido (CH₃-AZD-CH₃, **10b**), los amino-nitro-sustituidos (**10c-d**), el bis(*p*-metoxifenil)-sustituido (**10g**) y el diferrocenil-sustituido (Fc-AZD-Fc, **10l**). La oxidación monoeléctrica de éste último elimina un electrón del grupo Fc en posición 4 (más reductor^{94,95} como se verá más adelante) y origina un compuesto de valencia mixta ([Fc-AZD-Fc]⁺, **10l**⁺) que exhibe procesos de transferencia de carga de intervalencia.⁹⁴

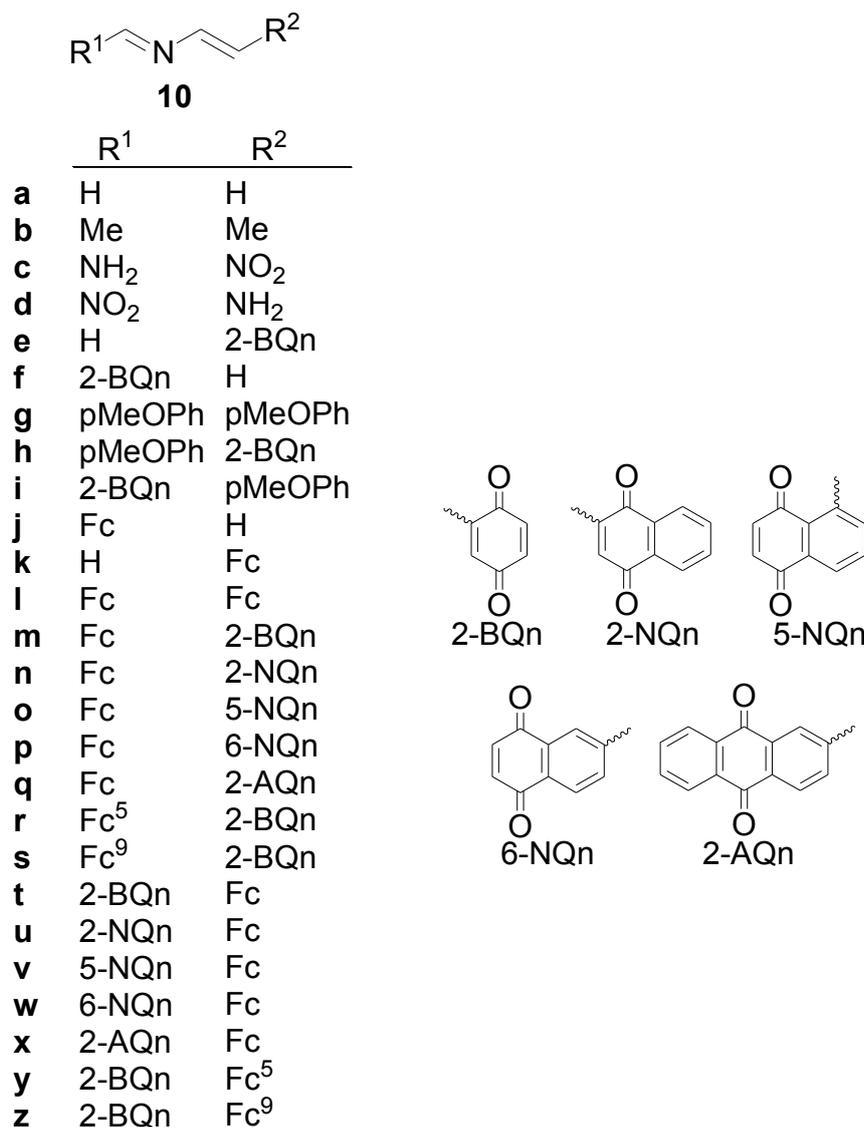


Figura 88: Derivados azadiénicos **10** objeto de estudio. Fc⁵-: (η⁵-C₅Me₅)Fe(η⁵-C₅H₄)-; Fc⁹-: (η⁵-C₅Me₅)Fe(η⁵-C₅Me₄)-.

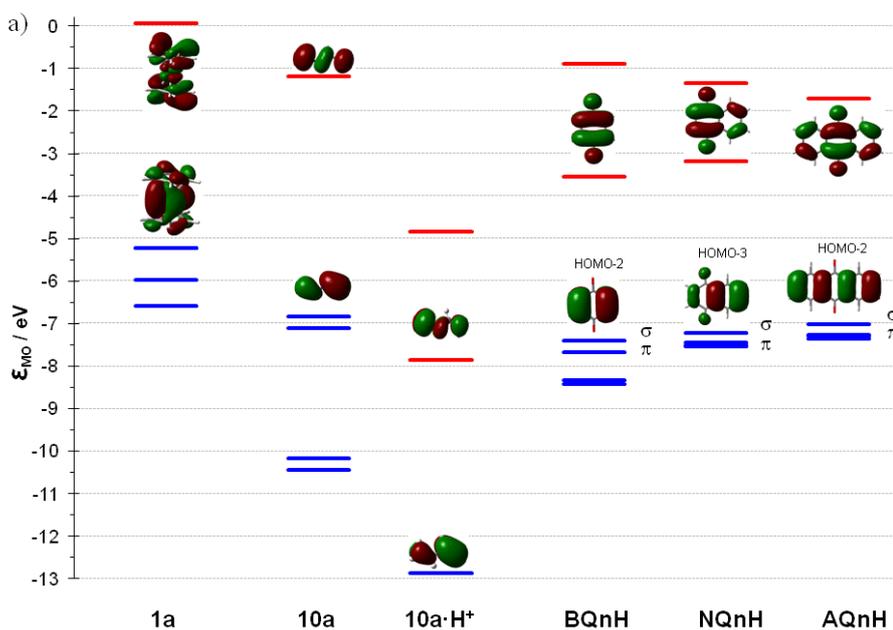
Al igual que el puente IMN, la protonación del sistema dador-puente-quinona puede tener lugar tanto en el puente como en el anillo quinónico dando lugar a diferentes especies e isómeros de posición con diferentes estabilidades y características electrónicas y geométricas. Sin embargo, en el presente trabajo sólo se van a considerar los isómeros de menor energía, que en todos los casos para los compuestos **10** son los *N*-protonados.

8.3. Momento dipolar, análisis de orbitales moleculares y distribución electrónica.

8.3.1. Momento dipolar y *gap* HOMO-LUMO.

Debido a la naturaleza dipolar del puente AZD, la posición de los sustituyentes R^1 y R^2 afecta dramáticamente a las propiedades ONL debido a efectos inductivos. En los compuestos **II**, el momento dipolar del puente AZD se opone al momento dipolar molecular creado por el sistema A-AZD-D, mientras que en los compuestos **I** actúa reforzando el dipolo molecular (Tabla 18).

Al analizar los FMO del ferroceno, del puente azadieno representado por el término más simple no sustituido **10a** y las unidades aceptoras bQnH, NQnH y AQn (Figura 89a), puede verse que la diferencia energética entre los FMO del ferroceno y **10a** no es muy grande, al igual que ocurre entre **10a** y las diferentes estructuras aceptoras. Esto induce a pensar que la TEI entre los dos extremos de la molécula tiene lugar en mayor proporción por el mecanismo de *hopping*, siendo tanto mayor esta contribución cuanto mayor sea el solapamiento del puente con los extremos D y A.



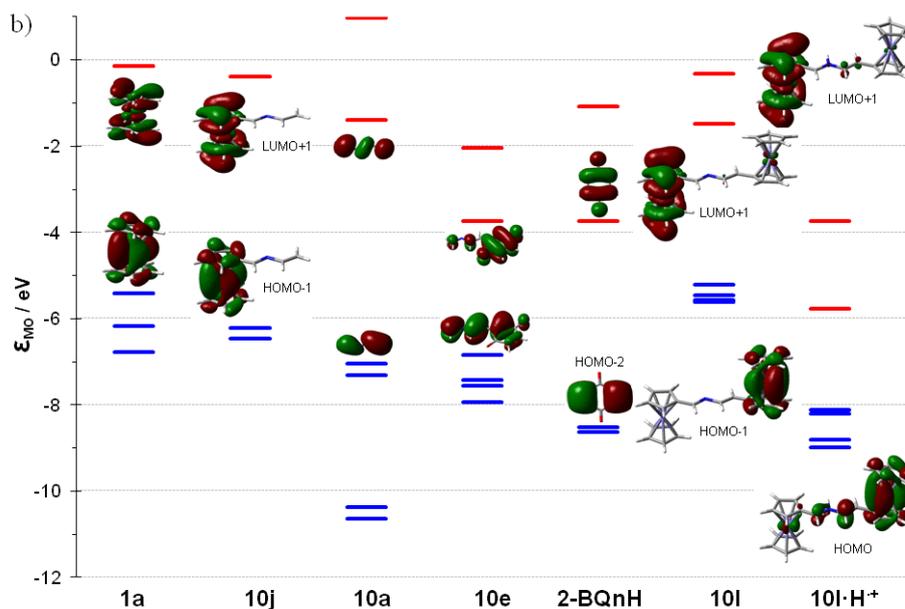


Figura 89: Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares (isovalor 0.02 ua) (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVPP) para algunos compuestos: a) FcH, **10a**, **10a**·H⁺ y las unidades aceptoras bQnH, NQnH y AQn y b) FcH, **10j**, **10a**, **10e**, 2-BQnH, **10l** y **10l**·H⁺. HOMOs en azul y LUMOs en rojo.

La distribución de OM presenta un comportamiento similar al de los OM de las IMN. Los HOMOs de FcH quedan por arriba de los de **10a** y, por consiguiente en **10j** los HOMOs corresponden prácticamente a los del FcH, quedando el LUMO casi como en **10a**. Igualmente el LUMO de 2-BQnH queda por debajo del LUMO de **10a** y, por tanto, el LUMO de **10e** prácticamente es el LUMO quinónico de 2-BQnH. Análogamente, en el caso de **10m** (no mostrado) cabe esperar un HOMO ferrocénico, como en **10j**, y un LUMO quinónico como en **10e**. Para el derivado diferrocenil-sustituído (**10l**) se observa que el HOMO-1 está localizado sobre el Fc₂ de la posición 4 (el HOMO se extiende a lo largo de toda la molécula, con contribución predominante del puente y de Fc₂), más dador, mientras que el LUMO se sitúa espacialmente sobre el Fc₁ en la posición 1 del puente. En el sistema protonado **10l**·H⁺, a la derecha de **10l**, se aprecia cómo la protonación provoca una estabilización tanto del HOMO como del LUMO, pero afectando primordialmente al segundo, por lo que se produce un notable descenso del *gap* (Figura 89 y 93).

A su vez, la conjugación en el puente está asociada a la participación de estructuras resonantes con separación de carga tipo “*b*” (o *b*’) (Figura 90) en las que la unidad de ferroceno adopta un modo de enlace (η^6 -fulveno)Fe(η^5 -

ciclopentadienilo) (Figura 55). Cabe esperar igualmente que los estados excitados de cada una de las tríadas correspondan en distintas proporciones a estructuras resonantes (zwitteriónicas) tipo “*b*” con cesión “total” de un electrón desde el dador al aceptor (Figura 90).

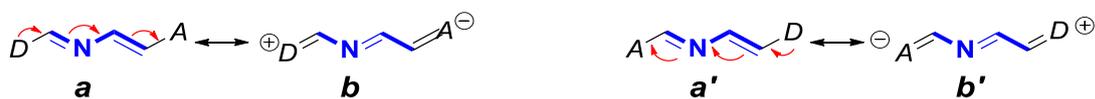


Figura 90: Estructuras resonantes que describen las tríadas D-Azd-A.

La distinta participación de las anteriores estructuras (Figura 90), aparte de las evidentes repercusiones respecto a la distorsión geométrica (*vide infra*), puede inferirse del estudio de la diferencia energética (gap) HOMO-LUMO ($\Delta\epsilon_{H-L}$). Por tanto, es de esperar que un aumento en la participación de estructuras tipo “*b*” contribuya a un aumento de la estabilización por conjugación y, por tanto, una disminución de $\Delta\epsilon_{H-L}$.

Como verificación de esta hipótesis se ha realizado un estudio inicial de la variación de la distribución HOMO-LUMO del compuesto **10c** con el ángulo diedro C1-N2-C3-C4 del puente AZD. Ésta es una molécula para la que cabe esperar una elevada contribución de la estructura resonante zwitteriónica tipo “*b*”. Naturalmente, la forma zwitteriónica (supuestamente con $\Delta\epsilon_{H-L}$ pequeño) es sólo compatible con una conformación *antiperiplanar* (Figura 91). A medida que disminuye el diedro hacia conformaciones *sinclinales* aumenta $\Delta\epsilon_{H-L}$ hasta un máximo sobre 90° (aprox.). A partir de ahí $\Delta\epsilon_{H-L}$ disminuye en la medida que se aproxima a conformaciones *sinperiplanares* en las que vuelve a aumentar la conjugación, aunque en este caso junto con un aumento de la desestabilización por interacciones estéricas entre los sustituyentes de los extremos del puente AZD.

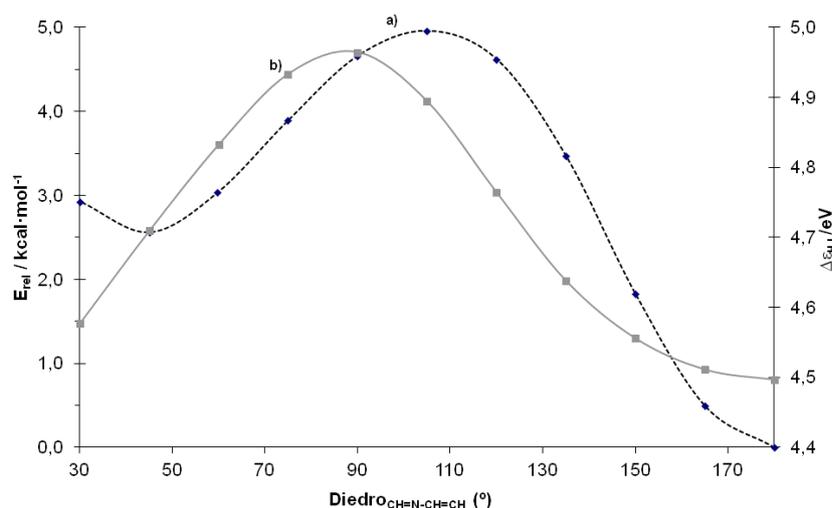


Figura 91: Análisis conformacional (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para la variación del ángulo diedro entorno al enlace central del puente AZD en el compuesto **10c** con respecto a a) la energía relativa (negro, línea discontinua) y b) gap HOMO-LUMO (gris, línea continua).

El reordenamiento de carga eléctrica a consecuencia de la transición electrónica conlleva un mayor momento dipolar en los compuestos **10** excitados (Tabla 18). La separación energética entre el orbital HOMO y LUMO del estado excitado ($\Delta\epsilon_{H-L}^*$) es menor que en el estado fundamental (Tabla 18, Figura 91), lo que indica una posible mayor contribución de estructuras zwitteriónicas (**b**). Cualitativamente puede justificarse este hecho teniendo en cuenta que, en el estado excitado se está promocionando un electrón a la parte aceptora que, tras la oportuna reorganización se convierte ahora en portadora de la densidad electrónica de mayor contenido energético (HOMO).

Tabla 18: Momentos dipolares (Debye) y energías de FMO (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para el ferroceno, las distintas quinonas, tríadas **10** y sus derivados *N*-protonados.

	μ	μ^*	$\Delta\mu$	$\Delta\epsilon_{H-L}$	$\Delta\epsilon_L$	$\Delta\epsilon_H$	$\Delta\epsilon_{H-L}^*$	$\Delta\epsilon_L^*$	$\Delta\epsilon_H^*$	$\Delta\Delta\epsilon_{H-L}^*$
BQnH	0.00			3.87						
NQnH	0.00			4.03						
AQnH	0.00			4.21						
FcH	0.00			5.27						
10a	1.46			5.65	6.67	6.04				
10a·H⁺	2.28			5.01						
10b	1.34			5.46	6.09	5.45				

10b·H⁺	2.86			4.82						
10c	9.09									
10c·H⁺	15.34									
10d	9.04									
10d·H⁺	10.92									
10e	2.26			3.12	4.08	3.95				
10e·H⁺	12.89			3.00						
10f	1.44			3.12	4.38	4.57				
10f·H⁺	6.28			3.31						
10g	1.37			3.48	4.32	3.33				
10g·H⁺	4.85			2.49						
10h	5.20			2.48	3.24	3.86				
10h·H⁺	9.59			3.10						
10i	4.54			2.17	3.69	3.41				
10i·H⁺	2.85			1.88						
10j	2.01			4.19	4.84	3.96				
10j·H⁺	4.93			3.32						
10k	1.58			4.06	5.21	3.46				
10k·H⁺	10.65			2.31						
10l	1.16	1.05	-0.11	4.19	4.84	3.96	3.49	4.88	2.53	-0.70
10l·H⁺	5.06	13.96	8.90	3.32			1.14			-2.18
10m	4.88	29.00	24.12	2.33	3.09	3.64	0.09	1.38	3.75	-2.24
10m·H⁺	5.49	9.21	3.72	2.88			2.46			-0.42
10n	4.32	6.51	2.19	2.56	3.10	3.57	2.35	3.34	3.51	-0.21
10n·H⁺	7.67	11.58	3.91	3.04			2.52			-0.52
10o	3.97		-3.97	2.45	2.87	3.58				
10o·H⁺	7.83	10.98	3.15	3.16			2.60			-0.56
10p	4.64	6.25	1.61	2.49	2.96	3.51	2.34	3.28	3.50	-0.15
10p·H⁺	9.70	13.43	3.73	3.04			2.56			-0.48
10q	3.70	4.97	1.27	2.80	3.23	3.44	2.62	3.49	3.46	-0.18
10q·H⁺	12.05	15.93	3.88	3.01			2.59			-0.42
10r	5.73			2.16	2.85	3.54				
10r·H⁺	4.59			2.85						
10s	6.42			2.09	2.74	3.37				
10s·H⁺	4.69			2.73						
10t	3.64	25.98	22.34	2.04	3.66	3.11	1.49	4.44	3.00	-0.55
10t·H⁺	2.05	5.89	3.84	1.50			0.05			-1.45
10u	2.49	18.29	15.8	2.24	3.57	3.00	1.89	3.74	2.75	-0.35
10u·H⁺	1.23	8.34	7.11	1.67			0.90			-0.77
10v	2.46	15.99	13.53	2.16	3.45	2.94				
10v·H⁺	3.78	8.94	5.16	1.64			0.73			-0.91
10w	3.49	31.64	28.15	2.21	3.32	2.96	1.63	3.44	2.48	-0.58
10w·H⁺	2.59	8.50	5.91	1.86			0.68			-1.18
10x	2.10	3.93	1.83	2.47	3.48	2.91	2.26	4.16	2.58	-0.21
10x·H⁺	2.58	8.50	5.92	1.90			0.68			-1.22
10y	4.62			1.93	3.57	3.09				
10y·H⁺	1.91			1.46						
10z	5.34			1.85	3.49	3.02				
10z·H⁺	1.97			1.39						

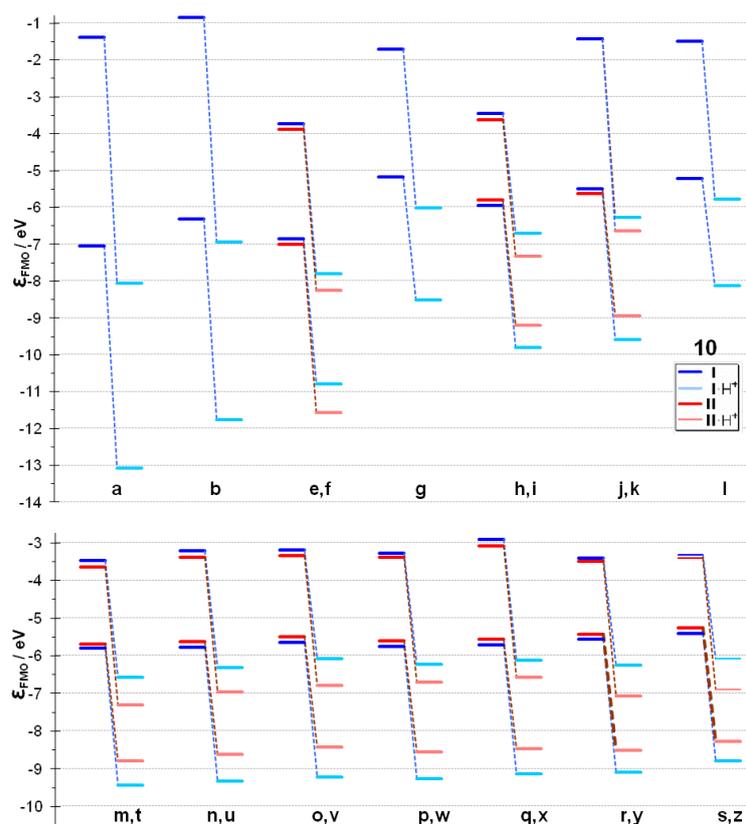


Figura 92: Diagrama de FMO calculado (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para tríadas **10** (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados *N*-protonados $\mathbf{10}\text{-H}^+$ (parte derecha, color más tenue). En azul se representan las especies tipo **I** (D-AZD-A), mientras que en rojo los correspondientes regioisómeros tipo **II** (A-AZD-D).

De forma similar a lo descrito para la imina no sustituida H-Imn-H (**5a**), el puente azadieno no sustituido (**10a**) presenta una elevada diferencia energética $\Delta\epsilon_{H-L}$ (Figuras 95 y 96, Tabla 18) algo mayor que su derivado bis(metil)sustituido **10b**. La introducción, en cualquiera de las posiciones del puente, de un grupo con marcado carácter dador D, proporciona un nuevo HOMO centrado fundamentalmente en este grupo D, de mayor contenido energético que el HOMO del puente AZD, lo cual junto a una variación poco significativa del LUMO conlleva una disminución apreciable del gap $\Delta\epsilon_{H-L}$. Esto es lo que ocurre de forma remarcable, por ejemplo, en el derivado bis(*p*-metoxifenil)-sustituido **10g** (variación del gap respecto a **10a** $\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$ 2.17 eV) y en el diferrocenil-derivado **10l** ($\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$ 1.92 eV) (Figuras 92 y 93). Así mismo, de forma contraria la sustitución a partir de **10a** con un grupo de marcado carácter aceptor A ubica un nuevo LUMO centrado en este grupo y de menor

contenido energético que el LUMO del AZD, en principio sin afectar significativamente al HOMO, con lo cual el efecto neto es también de disminución de $\Delta\epsilon_{H-L}$. En consecuencia, tanto la funcionalización del puente con grupos A como D, o ambos, provoca una notable disminución del *gap* HOMO-LUMO (Figura 92, Tabla 18). Este efecto se observa también al comparar el sistema diferrocenil sustituido **10l** con todos los derivados Fc-*Azd*-Qn (**10m-q,t-x**), que presentan una disminución sistemática del *gap* (Figura 93). Tanto en la serie **I** como en la **II** el menor *gap* lo presenta el derivado portador de la quinona más aceptora, la 2-benzoquinona (**10m,t**), mientras que el mayor *gap* corresponde a la 2-antraquinona (**10q,x**) como sustituyente quinónico menos electroceptor.

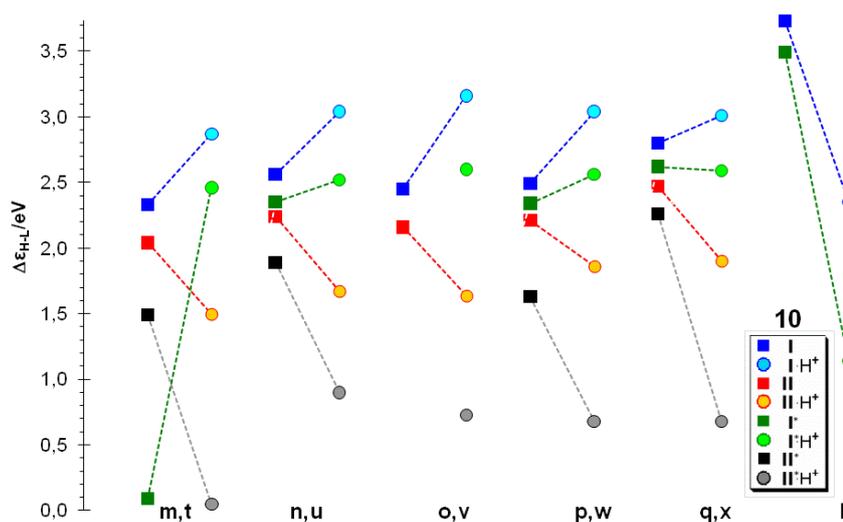


Figura 93: Diferencia de energía (*gap*) HOMO-LUMO ($\Delta\epsilon_{H-L}$, eV) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos **10** en su estado fundamental, agrupados por parejas tipo **I** (en azul) y **II** (en rojo) con los mismos sustituyentes. La parte izquierda de cada par (color más intenso) corresponde al compuesto neutro **10** mientras que la parte derecha (color más tenue) a sus derivados *N*-protonados $10 \cdot H^+$. En color verde (**I***) y negro/gris (**II***) se representan los estados excitados **10*** (izquierda de cada par) y sus derivados *N*-protonados $[10 \cdot H^+]*$ (derecha de cada par).

Como quedará argumentado en los siguientes subapartados, al analizar los distintos parámetros propuestos, la TEI D→A está favorecida en la dirección 1→4 (Figura 93) y estabiliza a isómeros de tipo **I** con respecto a los de tipo **II**, en los que la TEI en la dirección 1←4 se encuentra (aparentemente) desfavorecida. Así, los compuestos **10m-s** son más estables que sus respectivos regioisómeros **10t-z** (Tabla 19). Este efecto se traduce en un mayor $\Delta\epsilon_{H-L}$ en el primer caso (**I**) que en el segundo

(**II**) (Tabla 18, Figura 93, parte izquierda de cada grupo, colores azul y rojo, respectivamente). Cualitativamente se podría justificar este hecho teniendo en cuenta que en **I** el grupo D se convierte en menos dador tras haber cedido ya parte de densidad electrónica, al tiempo que su densidad electrónica más accesible (esencialmente el HOMO) está más retenida (más estabilizada). El razonamiento contrario es válido para el LUMO y los grupos aceptores. Estos efectos se producen también en los derivados tipo **II** pero con menor intensidad.

Tabla 19: Energías relativas calculadas (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los pares de isómeros **I** y **II** ($\Delta E = E_{II} - E_I$, kcal mol⁻¹) y sus derivados *N*-protonados.

	ΔE	
	H ⁺	
10c-10d	11.15	9.87
10e-10f	-0.88	-8.99
10h-10i	3.29	1.10
10j-10k	3.52	12.16
10m-10t	2.74	2.48
10n-10u	2.52	1.09
10°-10v	0.29	-1.07
10p-10w	0.83	5.14
10q-10x	0.82	4.92
10r-10y	8.00	4.27
10s-10z	7.68	5.94

Lo que resulta de una gran relevancia potencial es el diferente efecto producido en ambos tipos de sistemas (**I** y **II**) como consecuencia de la *N*-protonación del puente azadiénico (Figura 94). Así, mientras las tríadas **I** presentan una elevada transferencia D→A con elevados valores de $\Delta\varepsilon_{HL}$ (e.g. 2.33 eV para el caso prototípico **10m**), la *N*-protonación provoca dos tipos de efectos. Por una parte, ambos orbitales moleculares frontera (FMO) HOMO y LUMO se estabilizan notablemente como consecuencia, fundamentalmente, de la mayor atracción electrostática de la densidad electrónica por parte del sistema positivamente cargado. Por otra parte aumenta considerablemente el gap (2.88 eV para **10m**·H⁺) como consecuencia, fundamentalmente, de la mayor estabilización relativa del HOMO (3.64 eV) respecto al LUMO (3.09 eV), lo que le confiere, por tanto, un carácter escasamente dador (Figura 93). Este efecto puede cualitativamente justificarse por la participación de los electrones dadores del átomo de Fe ferrocénico en la estabilización de la carga positiva de la estructura resonante α -amino- α -

ferrocenilmetilio^{129,130} del catión iminio formado en $\mathbf{I}\cdot\text{H}^+$. Esta participación del Fe inhibe, al menos en una extensión importante, su capacidad para ceder densidad electrónica a la unidad aceptora en el otro extremo del puente AZD y, por tanto, disminuye la TEI $\text{D}\rightarrow\text{A}$ en derivados $\mathbf{I}\cdot\text{H}^+$. Este efecto de deslocalización de carga positiva por *N*-protonación hacia el sustituyente en posición 1 del AZD tiene el efecto contrario en los regioisómeros \mathbf{II} respecto a la TEI $\text{A}\leftarrow\text{D}$ puesto que en los derivados $\mathbf{I}\cdot\text{H}^+$ se encuentra exacerbado el comportamiento aceptor del sustituyente en posición 1, amplificándose el fenómeno de TEI. En este sentido, las tríadas \mathbf{II} presentan menor $\Delta\epsilon_{H-L}$ (e.g. 2.04 eV para $\mathbf{10t}$) que los isómeros \mathbf{I} en su forma neutra pero, tras protonación, este *gap* decrece drásticamente (1.50 eV para $\mathbf{10t}\cdot\text{H}^+$) como resultado de la estabilización proporcionalmente mucho mayor del LUMO (3.66 eV) frente al HOMO (3.11 eV), al estar más afectado por la carga positiva adyacente. Esto se traduce en un LUMO mucho más aceptor (sobre todo frente a potenciales dadores externos) con lo cual se deduce que la TEI desde el dador ferrocénico queda drásticamente favorecida (amplificada) y la notable disminución del *gap* $\Delta\epsilon_{H-L}$ debe entenderse en términos de una mayor contribución de estructuras resonantes tipo b' (Figura 90). Con la sustitución de la agrupación aceptora *p*-benzoquinona ($\mathbf{10m,t}$) por naftoquinonas ($\mathbf{10n-p}$, $\mathbf{10u-x}$) o antraquinona ($\mathbf{10q,x}$) se observa el mismo tipo de efectos pero con magnitudes algo mayores para el *gap* HOMO-LUMO.

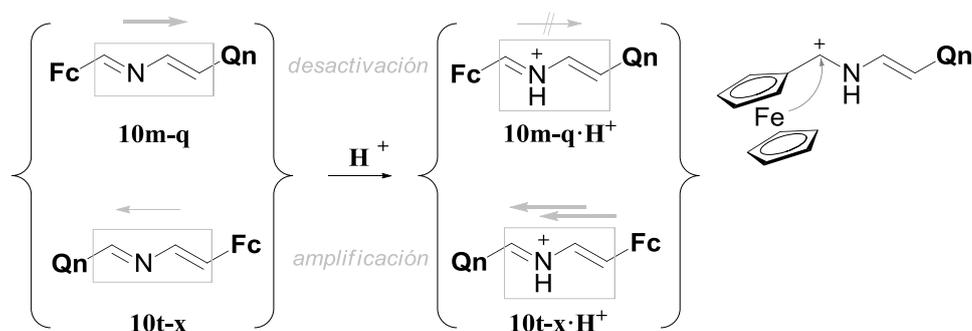


Figura 94: Efecto global de la protonación en compuestos $\mathbf{10}$ tipos \mathbf{I} y \mathbf{II} .

Es interesante resaltar que, desde el punto de vista de *N*-protonación, los azadienos con sustituyentes idénticos en ambos extremos $\mathbf{10b}$ (Me), $\mathbf{10g}$ (*p*MeOPh) y $\mathbf{10l}$ (Fc), se comportan como derivados azadiénicos tipo \mathbf{II} puesto que exhiben una disminución de su *gap* $\Delta\epsilon_{H-L}$ correspondiente a una amplificación de la TEI en dirección $1\leftarrow 4$.

8.3.2. Análisis de densidad electrónica.

El análisis de distribución de cargas eléctricas, y por tanto de densidad electrónica, permite llegar al mismo tipo de conclusiones respecto a la TEI en derivados D-Azd-A. Como ya se discutió para el caso de las iminas, la estructura electrónica del compuesto **10a**, en el estado fundamental, presenta una notable carga negativa sobre el puente (Figura 95) como efecto colateral de la carga positiva asignada a los átomos de H de los extremos. La introducción, en cualquiera de las posiciones del puente, de una unidad dadora D o A, produce un desplazamiento de los pares de electrones “ π ” del puente insaturado, dando lugar a una mayor deslocalización de la densidad electrónica y el puente presenta menor carga negativa en cualquiera de los compuestos estudiados. En las siguientes figuras de densidad electrónica, se representa para cada molécula el sumatorio de cargas naturales en el puente AZD (centro) así como en los sustituyentes de las posiciones 1 (izquierda) y 4 (derecha), conectadas al puente por líneas de puntos. En todas ellas, puede apreciarse que dicha distribución electrónica está asimétricamente localizada.

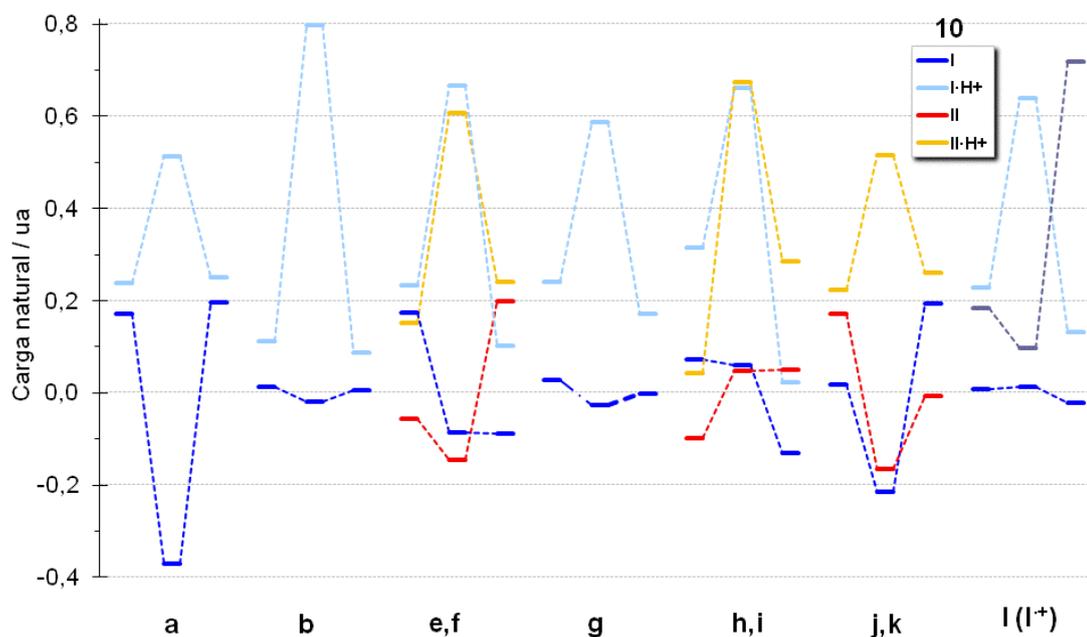


Figura 95: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para sistemas R^1 -AZD- R^2 : R^1 a la izquierda, AZD en el centro y R^2 a la derecha de cada grupo. En azul se representan los compuestos tipo **I** y sus derivados *N*-protonados **10**- H^+ (color más tenue). En rojo se representan los regioisómeros tipo **II** (A-AZD-D) de las correspondientes especies tipo **I** (D-AZD-A) y sus derivados *N*-protonados (rojo tenue).

En primer lugar es llamativo el hecho de que (aparte de **10a**) los tres derivados con idénticos sustituyentes en las posiciones 1 y 4, **10b,g,l**, muestran mayor densidad electrónica (mayor carga eléctrica negativa) en el sustituyente de la posición 4, que en el de la posición 1. Por tanto el sustituyente de la posición 4 puede comportarse como dador frente al de la posición 1, en consonancia con una descripción como sistemas azadiénicos tipo **II** (A-AZD-D), tal como se comentó al final del subapartado anterior.

Dentro de los derivados azadiénicos portadores de un dador ferrocénico y un aceptor quinónico Fc-*Azd*-Qn y tomando de nuevo como referencia el sustituyente *p*-benzoquinónico, en **10m** se produce una transferencia electrónica desde el Fc y el puente AZD, que adquieren, por tanto, carga positiva (Figura 96), hacia el sustituyente Qn, que queda negativamente cargado. De esta forma se produce una TEI efectiva en sentido 1→4 del puente AZD, que es general para todos los compuestos **I** (D-AZD-A) y varía, según el sustituyente: **10m** ≈ **10n** > **10o** > **10p** ≈ **10q**. Esta gradación en TEI hacia el aceptor quinónico permite, por tanto, discriminar el carácter electroceptor de los distintos grupos quinónicos, estando en primer lugar las directamente unidas a través del anillo quinónico (2-BQn y 2-NQn), después la unida por la posición α del anillo benzofusionado (5-NQn) y por último las unidas por la posición β de ese anillo (6-NQn y 2-AQn). Los compuestos **10r** y **10s** presentan una mayor cesión desde la unidad ferrocénica y el puente a la unidad Qn que el compuesto **10m** como era de esperar de acuerdo con el mayor carácter reductor (y por tanto dador) de agrupaciones penta- o nonametilferrocénicas con respecto al grupo ferrocenilo no sustituido. Esta discriminación es más acusada para los derivados de la serie **II**: **10t** > **10u** > **10v** > **10w** > **10x**. En el isómero **10t**, tanto el Fc como el AZD tienen menor carga positiva, indicativo de una menor transferencia electrónica D→A a la Qn, que, en consecuencia, también tiene menor carga negativa que para el caso del regioisómero **10m**. Se concluye que la disposición A-AZD-D en los isómeros **II** conlleva una TEI en sentido 1←4 menos efectiva.

En los sistemas *N*-protonados, una parte significativa de la carga positiva (aparte de una parte predominante sobre el puente AZD) es soportada por el sustituyente Fc como consecuencia de su cesión de densidad electrónica para aliviar la deficiencia electrónica, algo más en **I**·H⁺ que en **II**·H⁺.

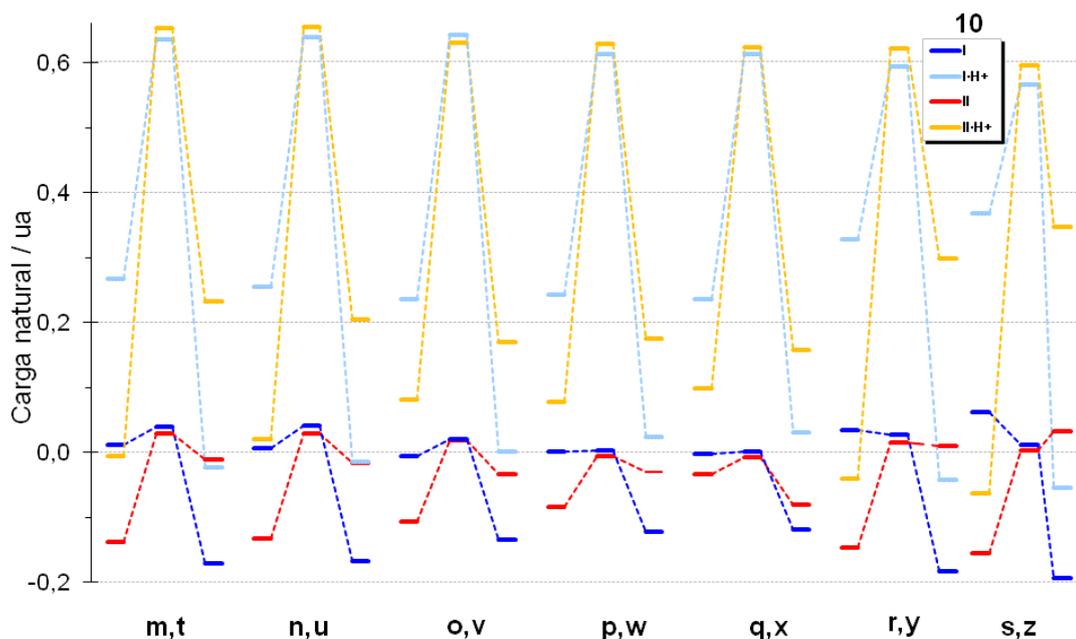


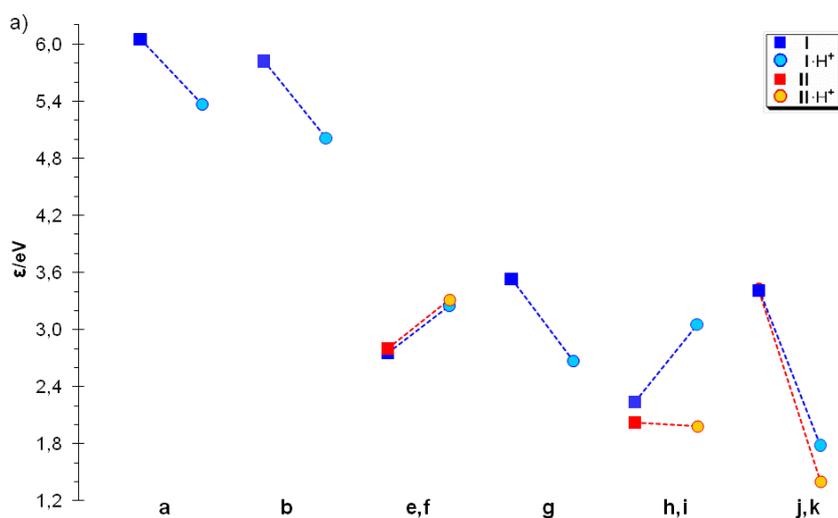
Figura 96: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para sistemas R^1 -AZD- R^2 : R^1 a la izquierda, AZD en el centro y R^2 a la derecha de cada grupo. En azul se representan los compuestos tipo **I** y sus derivados *N*-protonados $10 \cdot H^+$ (color más tenue). En rojo se representan los regioisómeros tipo **II** (A-AZD-D) de las correspondientes especies tipo **I** (D-AZD-A) y sus derivados *N*-protonados (rojo tenue).

8.4. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.

Como ya se argumentó anteriormente, la adición tanto de un grupo dador como de un grupo aceptor sobre el puente azadiénico (compuesto **10a**), produce una disminución de la separación energética entre los orbitales HOMO y LUMO (Figuras 92 y 93), siendo por tanto previsible que la transición óptica correspondiente ocurra a un valor menor de energía (mayor λ , Figura 97) y en consecuencia estando más favorecidas las transiciones electrónicas en estos sistemas **I** y **II**. Las conclusiones del estudio TD-DFT de los sistemas **I** y **II** concuerdan con los resultados obtenidos en el apartado anterior puesto que los compuestos **II**, con la unidad D (ferrocenilo) en la posición 4 del puente, muestran un desplazamiento batocrómico (o “corrimiento al rojo”) del máximo de las bandas de absorción previstas mediante cálculos TD-DFT, es decir, hacia longitudes de onda mayores y por tanto de menor energía, con respecto a los compuestos **I** con la unidad D en la posición 1 del puente (Tabla 20; Figura 97). Esta observación concuerda con la mayor estabilidad de los compuestos **I** y su mayor gap HOMO-LUMO respecto a los respectivos isómeros **II**.

Tabla 20: Parámetros relacionados con las transiciones ópticas de baja energía calculadas (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) mediante TD-DFT para compuestos **10**.²⁴⁸

	f_{osc}	Energy eV	λ nm	Asignación		f_{osc}	Energy eV	λ nm	Asignación
10a	0.05762	6.051	204.9	HOMO→LUMO	10n	0.00267	2.038	608.2	HOMO-1→LUMO
10a·H⁺	0.01844	5.364	231.1	HOMO→LUMO	10n·H⁺	0.01696	2.054	603.7	HOMO→LUMO
10b	0.22645	5.821	213.0	HOMO→LUMO	10o	0.02536	2.056	602.9	HOMO→LUMO
10b·H⁺	0.12893	5.012	247.4	HOMO→LUMO	10o·H⁺	0.01584	2.081	595.9	HOMO→LUMO
10e	0.11502	2.752	450.4	HOMO→LUMO	10p	0.02071	2.136	580.4	HOMO→LUMO
10e·H⁺	0.03528	3.252	381.2	HOMO-3→LUMO	10p·H⁺	0.01239	2.275	545.0	HOMO-6→LUMO
10f	0.01184	2.800	442.7	HOMO→LUMO	10q	0.00182	2.153	575.9	HOMO-1→LUMO+1
10f·H⁺	0.01208	3.312	374.4	HOMO-1→LUMO	10q·H⁺	0.01639	2.284	542.8	HOMO-8→LUMO
10g	0.76168	3.529	351.3	HOMO→LUMO	10r	0.00206	1.800	688.7	HOMO-1→LUMO
10g·H⁺	0.28716	2.670	464.3	HOMO→LUMO	10r·H⁺	0.00760	2.130	582.0	HOMO→LUMO
10h	0.05332	2.238	554.0	HOMO→LUMO	10s	0.00355	1.696	731.2	HOMO-1→LUMO
10h·H⁺	0.17134	3.054	405.9	HOMO→LUMO	10s·H⁺	0.01309	1.720	720.9	HOMO-1→LUMO+1
10i	0.05057	2.023	612.9	HOMO→LUMO	10t	0.00523	1.720	720.9	HOMO-1→LUMO
10i·H⁺	0.01092	1.990	622.9	HOMO→LUMO	10t·H⁺	0.01613	0.995	1246.4	HOMO-1→LUMO
10j	0.00218	3.426	361.9	HOMO-1→LUMO	10u	0.00517	1.856	668.2	HOMO-1→LUMO
10j·H⁺	0.01218	1.784	695.1	HOMO-1→LUMO	10u·H⁺	0.01487	1.106	1121.3	HOMO-1→LUMO
10k	0.00209	3.408	363.8	HOMO-1→LUMO	10v	0.02116	1.824	679.8	HOMO→LUMO
10k·H⁺	0.01478	1.403	883.5	HOMO-1→LUMO	10v·H⁺	0.01242	1.162	1067.3	HOMO-1→LUMO
10l	0.00130	2.224	557.5	HOMO-3→LUMO	10w	0.02011	1.912	648.5	HOMO→LUMO
10l⁺	0.01400	0.885	1400.6	HOMO→LUMO	10w·H⁺	0.01347	1.238	1001.2	HOMO-1→LUMO
10l·H⁺	0.00733	1.661	746.6	HOMO-1→LUMO	10x	0.02933	2.091	592.9	HOMO→LUMO
10m	0.00225	1.926	643.8	HOMO-1→LUMO+1	10x·H⁺	0.01263	1.283	966.1	HOMO-1→LUMO
10m·H⁺	0.01172	2.047	605.8	HOMO→LUMO	10y	0.00233	1.604	773.0	HOMO-1→LUMO
					10y·H⁺	0.01829	0.953	1301.5	HOMO-1→LUMO
					10z	0.00534	1.486	834.5	HOMO-1→LUMO
					10z·H⁺	0.02522	0.846	1465.4	HOMO-1→LUMO



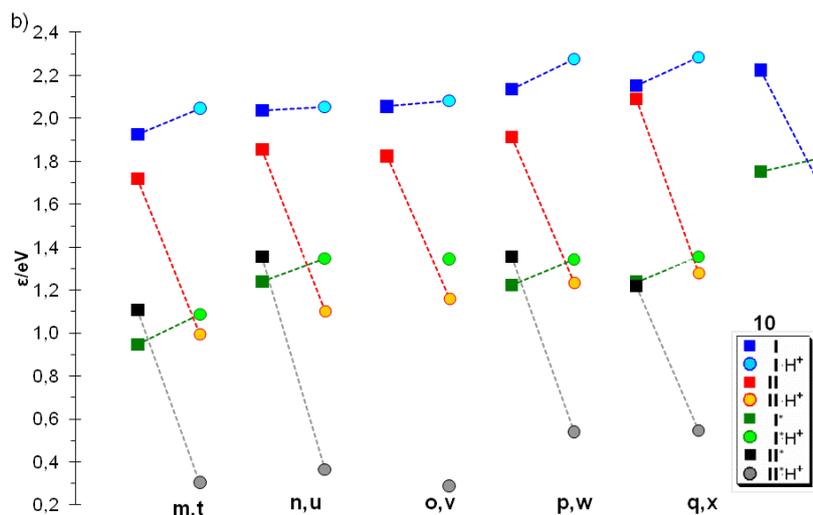


Figura 97: Energía de las transiciones electrónicas ε (eV) calculadas mediante TD-DFT (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos **10** en su estado fundamental, agrupados por parejas tipo **I** y **II** con los mismos sustituyentes, en azul y rojo, respectivamente. La parte izquierda de cada par, con color más intenso, corresponde al compuesto neutro **10** mientras que la parte derecha, en color más tenue, a sus derivados *N*-protonados $10 \cdot H^+$. En color verde (**I***) y negro/gris (**II***) se representan los estados excitados 10^* (izquierda de cada par) y sus derivados *N*-protonados $10^* \cdot H^+$ (derecha de cada par).

En los compuestos de referencia (Figura 97a), en primer lugar resalta los elevadas energías de tránsito para los términos más simples **10a,b** (Tabla 20) en consonancia con los elevados valores de *gap* ya mostrados (Figura 92, Tabla 18). La introducción de cualquier sustituyente capaz de conjugarse con el sistema azadiénico produce, como primer efecto más perceptible, un desplazamiento batocrómico de la transición electrónica, como ocurre, por ejemplo, en **10g**. En el par **10h,i**, se ejemplifica el comportamiento “normal” en el que isómero tipo **I** (**10h**) muestra una transición de mayor energía que el isómero tipo **II** (**10i**), relacionado con la disminución de *gap* ya comentada (Figura 92, Tabla 18). Los pares **10e,f** y **10j,k** no muestran apenas diferencia entre ambos isómeros. En las tríadas Fc-*Azd*-Qn (Figura 97b) también se observa una transición de mayor energía en los derivados tipo **I** con respecto a los tipo **II**, siendo esta diferencia pequeña en el par **10q,x**.

Por otra parte, la protonación de los compuestos **10h** y **10i** como términos más simples (no ferrocénicos) de tríadas D-*Azd*-A, tipos **I** y **II** respectivamente, refleja las notables diferencias puestas de manifiesto en el subapartado anterior. La protonación de **10h** conlleva un desplazamiento ipsocrómico (“corrimiento al azul”) (Figura 97) justificable porque se desestabiliza proporcionalmente más al HOMO, sobre el que

se deslocaliza la carga positiva del catión iminio resultante, aumentando por consiguiente el *gap* $\Delta\epsilon_{H-L}$ y reflejando una disminución de la TEI. Por el contrario, la protonación del regioisómero **10i** provoca un desplazamiento batocrómico importante puesto que afecta predominantemente a la estabilización de los orbitales localizados sobre la parte quinónica (sustituyente en posición 1), y por tanto al LUMO (Figura 92), lo que genera una disminución del *gap* $\Delta\epsilon_{H-L}$ y un efecto amplificador de la TEI en sentido $1\leftarrow 4$. Este mismo efecto reductor de la TEI $1\rightarrow 4$ en isómeros **I** y amplificador de la TEI $1\leftarrow 4$ en isómeros **II** por protonación se manifiesta también en las tríadas Fc-*Azd*-Qn (Figura 97b). Análogamente a lo observado en el subapartado anterior, los compuestos con sustituyentes idénticos **10b,g,l** se comportan como de tipo **II** en lo que a protonación se refiere. Por último, los pares que sólo tienen un sustituyente quinónico **10e,f** o sólo un ferroceno **10j,k** (Figura 97a) vuelven a exhibir un comportamiento anómalo por protonación, ya que **10f** (tipo **II**) se comporta de forma análoga a **10e** (tipo **I**), y **10j** (tipo **I**) se comporta similarmente a **10k** (tipo **II**).

8.5. Parámetro de distorsión del puente, HOMCDc.

Tal y como ya se introdujo en el apartado 8.3.1, el diferente grado de TEI desde el extremo D al A, a través del puente AZD, debe transcurrir mediante la contribución de estructuras resonantes zwitteriónicas **b/b'** (Figura 90) en las que se modifica sustancialmente la alternancia de enlaces simples y dobles entre ambos extremos de la cadena. La cesión efectiva de pares de electrones por TEI a través del puente AZD (ya sea en dirección $1\rightarrow 4$ o $1\leftarrow 4$) conlleva una modificación del esquema alternante de enlaces sencillos y dobles, pasando, en un caso ideal, de dos enlaces dobles y tres sencillos entre los extremos D y A (**a**) a tres dobles y dos sencillos (**b**) (Figura 90).

Con en el caso del puente IMN (capítulo 7), para cuantificar la magnitud de la alternancia de enlaces y poder así estimar indirectamente en qué grado se produce la TEI, se ha definido un parámetro que hace referencia a la distorsión geométrica del puente AZD. Concretamente, se ha definido un parámetro de “**modelo de oscilador armónico para el carácter de dieno conjugado**” HOMCDc (*Harmonic Oscillator Model of Conjugated Dienic Character*), totalmente análogo a HOMFc (ecuación 4) y HOMIc (ecuación 13) definidos en capítulos anteriores. Como paso previo, y como

se comentó en el capítulo anterior (ecuaciones 7-12), las distancias C-N se transforman en “distancias virtuales C-C” por medio de los órdenes de enlace de Pauling (PBO),²⁷⁰ para cuyo cómputo *ad hoc* se han utilizado distancias de enlace sencillo y doble C-C y C-N provenientes de un conjunto básico de estructuras calculadas al mismo nivel de teoría que los sistemas **I** y **II** estudiados (Figura 98), donde “···” tiene el mismo significado ya aludido anteriormente.

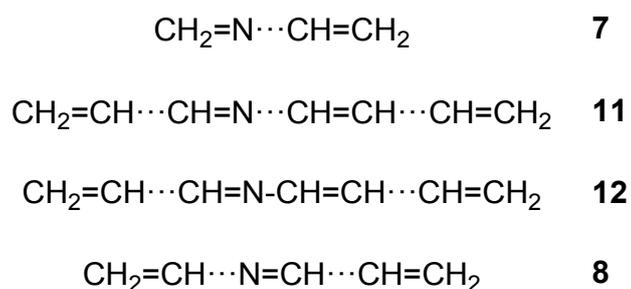


Figura 98: Estructuras utilizadas para el cómputo de distancias para enlaces CC y CN simples y dobles.

De la estructura **12** sólo se han utilizado los dos dobles enlaces C=C externos. De esta forma se han obtenido las distancias de enlace simple C-C ($R_{\text{C-C}} = 1.48150 \text{ \AA}$, promedio de 5 valores) y C-N ($R_{\text{C-N}} = 1.40287 \text{ \AA}$, promedio de 3 valores), así como las de los enlaces dobles C=C ($R_{\text{C=C}} = 1.32934 \text{ \AA}$, promedio de 4 valores) y C=N ($R_{\text{C=N}} = 1.26257 \text{ \AA}$, promedio de 3 valores), al igual que en el capítulo 7.

A partir de estas constantes, los enlaces C-N (tanto en C1=N2 como el N2-C3 del puente AZD) se transforman en las distancias C-C virtuales (equivalentes) que presentan el mismo PBO. Para ello se definen previamente las constantes γ_{CC} y γ_{CN} como aquéllas que relacionan las distancias de enlace simple y doble, todas ellas conocidas (ecuaciones 7 y 8, capítulo 7):

De las constantes γ_{CC} (0.219532 \AA) y γ_{CN} (0.202403 \AA) se pueden obtener los PBO para cualquier enlace CC o CN en función de sus distancias de enlace d_{CC} o d_{CN} (ecuaciones 9 y 10, capítulo 7). Igualmente, para transformar cualquier enlace CN en la correspondiente distancia virtual CC equivalente, la condición que ha de cumplir es que sus PBO sean iguales ($\text{PBO}_{\text{CC}} = \text{PBO}_{\text{CN}}$) (ecuación 11), de donde se puede despejar la distancia virtual CC equivalente, d_{CC} (ecuación 12).

De forma análoga a HOMA (y a HOMFc y HOMIc definidos en capítulos anteriores), el parámetro HOMCDc se ha definido como suma de dos términos

(ecuación 15): un término geométrico (GEO) que es una suma normalizada de desviaciones cuadráticas signadas de las cinco distancias de enlace CC (reales o virtuales) entre el D y el A (R_i) respecto al valor promedio (R_{av}) (ecuación 5), y otro término de elongación (EN) que da cuenta de la desviación cuadrática signada de este promedio respecto a un valor “óptimo” (ecuación 6) para el que se toma el promedio correspondiente al compuesto **8** ($R_{opt} = 1.39021 \text{ \AA}$). De nuevo, el factor $(-1)^i$ se introduce en la definición para asegurar que sólo los enlaces formalmente *simples* (el enlace interno N2-C3 y los dos extremos R-C1 y C4-R') contribuyan positivamente a incrementar GEO cuando sean más largos que el valor promedio (y negativamente en caso contrario), mientras que los enlaces formalmente *dobles* (C1=N2 y C3=C4) sólo contribuyen positivamente a GEO cuando son más cortos que el promedio (y negativamente en caso contrario). Precisamente, de la condición de normalización requerida para asignar a la estructura **8** el máximo valor de distorsión geométrica ($GEO(\mathbf{8})=1$), por constituir la situación límite de una molécula puramente representada por la estructura “*b*” (Figura 90), junto con una contribución nula de elongación ($EN(\mathbf{8})=0$), se deriva una constante de normalización $\alpha = -175.76141113 \text{ \AA}^{-2}$. A partir del parámetro HOMCDc se puede obtener otro descriptor CDc (de *Conjugated Diene character*) (ecuación 16) tras efectuar un cambio de escala que no sólo asigne un valor 1 para el compuesto **8**, sino que, además, asigne el valor 0 al compuesto **11** que representa una estructura totalmente no conjugada tipo “*a*” (Figura 90). Para la definición de CDc (ecuación 16) se utiliza el valor de HOMCDc del compuesto **11** ($HOMCDc(11) = -1.14480 \text{ \AA}$), en tanto que para la definición de CDc (ecuación 16) se utiliza también el valor de HOMCDc del compuesto **8** ($HOMCDc(\mathbf{8}) = 1.0000 \text{ \AA}$). Desde el punto de vista formal, la definición de HOMCDc (ecuación 15) y sus componentes (ecuaciones 5-6) es absolutamente análoga a la descrita anteriormente para HOMFc (capítulo 5.2) respecto a la distorsión geométrica del ferroceno y la de HOMIc (capítulo 7.6) para la distorsión geométrica de puentes imino.

$$HOMCDc = GEO + EN \quad (15)$$

$$CDc = \frac{HOMCDc - HOMCDc(11)}{1 - HOMCDc(11)} \quad (16)$$

Mediante este procedimiento se han obtenido los valores de HOMCDc y sus componentes recogidos en la Tabla 21. Dada la definición utilizada para el cálculo de

HOMCDc y CDc, que contempla las distancias de los cinco enlaces comprendidos entre el extremo D y A (HOMCDc⁵ y CDc⁵) y válido para enlaces CC y/o enlaces CN que pueden ser fácilmente transformados en distancias de enlace CC virtuales, quedan excluidos de este estudio los derivados azadiénicos no sustituidos en alguno de los extremos (H-*Azd*-R): **10a**, **10e-f** y **10j-k**.

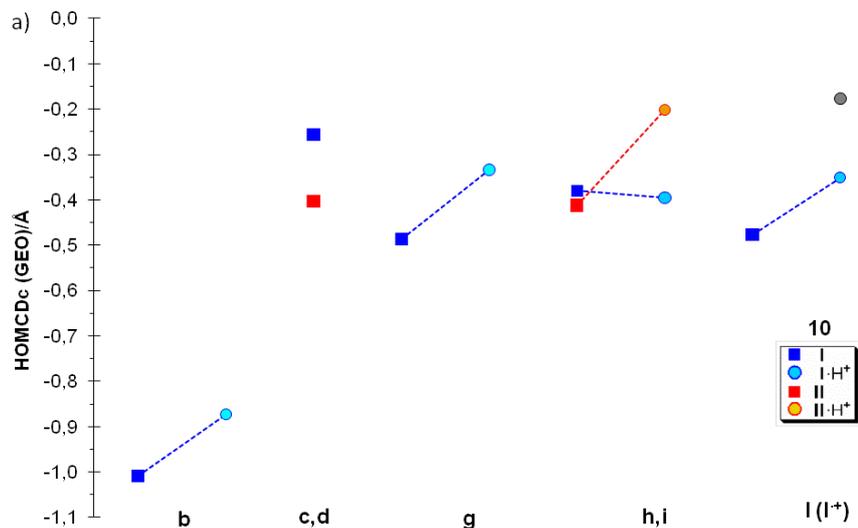
Tabla 21: Parámetros calculados en Å (B3LYP-D/def2-TZVP) para la distorsión geométrica del puente AZD en algunos compuestos **10** de referencia y derivados Fc-*Azd*-Qn.^{a)}

	GEO ⁵	EN ⁵	HOMCDc ⁵	CDc ⁵		GEO ⁵	EN ⁵	HOMCDc ⁵	CDc ⁵
10b	-1.00869	-0.25162	-1.26031	-0.05664	10l	-0.4762	-0.0643	-0.5404	0.2799
10b·H⁺	-0.87355	-0.30653	-1.18008	-0.01913	10l·H⁺	-0.1761	-0.0263	-0.2024	0.4379
10c	-0.40369	0.00031	-0.40338	0.34395	10l⁺	-0.3507	-0.0658	-0.4165	0.3378
10d	-0.25566	0.00610	-0.24956	0.41586	10m	-0.3719	-0.0621	-0.4340	0.3296
10g	-0.48593	-0.08998	-0.57591	0.26330	10m·H⁺	-0.3932	-0.0836	-0.4768	0.3096
10g·H⁺	-0.33313	-0.09499	-0.42811	0.33239	10n	-0.3828	-0.0659	-0.4488	0.3227
10h	-0.38013	-0.07254	-0.45267	0.32091	10n·H⁺	-0.4034	-0.0845	-0.4880	0.3044
10h·H⁺	-0.39460	-0.09327	-0.48787	0.30446	10o	-0.4664	-0.0773	-0.5437	0.2784
10i	-0.41232	-0.07944	-0.49176	0.30264	10o·H⁺	-0.4759	-0.0993	-0.5752	0.2636
10r	-0.33968	-0.05664	-0.39632	0.34726	10p	-0.4289	-0.0676	-0.4966	0.3004
10r·H⁺	-0.37068	-0.07872	-0.44940	0.32244	10p·H⁺	-0.4106	-0.0871	-0.4977	0.2999
10s	-0.30839	-0.05504	-0.36342	0.36263	10q	-0.4327	-0.0669	-0.4995	0.2990
10s·H⁺	-0.35270	-0.07651	-0.42921	0.33188	10q·H⁺	-0.4082	-0.0849	-0.4930	0.3020
10y	-0.38408	-0.05266	-0.43674	0.32836	10t	-0.4110	-0.0668	-0.4778	0.3092
10y·H⁺	-0.15779	-0.05112	-0.20891	0.43487	10t·H⁺	-0.1957	-0.0584	-0.2540	0.4138
10z	-0.36206	-0.05420	-0.41626	0.33793	10u	-0.4221	-0.0704	-0.4926	0.3023
10z·H⁺	-0.13255	-0.05042	-0.18297	0.44699	10u·H⁺	-0.2181	-0.0608	-0.2789	0.4022
					10v	-0.4852	-0.0911	-0.5763	0.2631
					10v·H⁺	-0.2779	-0.0711	-0.3490	0.3694
					10w	-0.4621	-0.0700	-0.5321	0.2838
					10w·H⁺	-0.2792	-0.0746	-0.3538	0.3671
					10x	-0.4672	-0.0694	-0.5366	0.2817
					10x·H⁺	-0.2959	-0.0734	-0.3693	0.3599

a) El superíndice "5" hace referencia a que para el cómputo se han utilizado los cinco enlaces entre el extremo D y el A (incluyendo los extremos D-*Azd* y el *Azd*-A)

El compuesto bis(metil)sustituido **10b** presenta un muy bajo valor de HOMCDc (Figura 99), como corresponde a la limitada deslocalización de los electrones del puente. La presencia de dos sustituyentes aromáticos en los extremos del puente (aunque ambos sean de naturaleza igualmente electrodadora) en **10g** o en **10l** provoca un notable aumento de la distorsión del puente al permitir la conjugación entre estos extremos. La introducción de un grupo dador D y un grupo A, como representan, en el caso más simple, los compuestos **10c-d**, proporciona un notable

aumento de la forma zwitteriónica conjugada, que se traduce en una mayor distorsión del puente, que es mayor para el isómero **I** (**10c**) que para el **II** (**10d**), en consonancia con la TEI más favorecida en el sentido $1 \rightarrow 4$ que en el $1 \leftarrow 4$, como ya se ha argumentado en reiteradas ocasiones. Los compuestos **10h,i** del tipo *pMeOPh-Azd-Qn* presentan el típico comportamiento de las tríadas D-*Azd*-A, muy similar a la de los compuestos Fc-*Azd*-Qn **10m-z**. En estos derivados **10m-z** (Tabla 21 y Figura 99b) se observa claramente una mayor distorsión geométrica del puente (GEO) en compuestos tipo **I**, con respecto a los tipo **II**, en consonancia con la mayor TEI observada, mediante otros indicadores electrónicos, en el sentido $1 \rightarrow 4$ con respecto al sentido $1 \leftarrow 4$. También se observa claramente la disminución de distorsión geométrica del puente (que lleva paralelamente una disminución de TEI) por protonación en azadienos tipo **I** y un aumento considerable de distorsión (y TEI) en el caso de los derivados tipo **II**, incluyendo en este último comportamiento los derivados “simétricos” **10b,g,i**. En el catión-radical **10l⁺** se produce una TEI efectiva en el sentido $1 \rightarrow 4$ que genera transiciones ópticas denominadas de intervalencia que aparecen en la zona del espectro del infrarrojo cercano,²⁷² al tiempo que produce una elevada distorsión geométrica del puente.



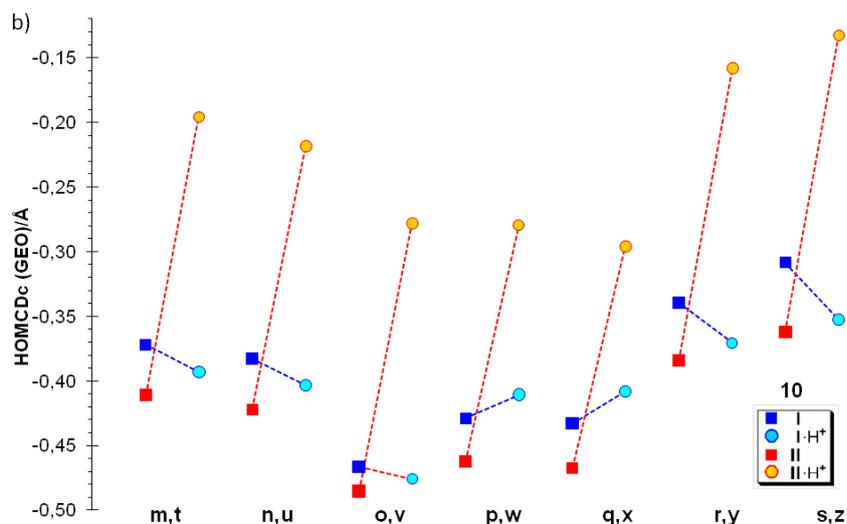


Figura 99: Componente GEO de los parámetros HOMCDc calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para la descripción de la distorsión geométrica del puente en compuestos **10** tipo **I**, en azul (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados *N*-protonados **I·H⁺** (parte derecha, color más tenue). En rojo se representan los compuestos tipo **II** y derivados *N*-protonados.

En el estado fundamental de los compuestos **I** y **II**, el espaciador está caracterizado por una determinada alternancia de longitud de enlace mientras que en su estado excitado, los sistemas presentan una alta separación de carga y, por lo tanto, exhiben un espaciador con una mayor conjugación (o sea, mayor alternancia y mayor GEO). El estudio de los parámetros referentes a la distorsión geométrica del puente AZD en estado excitado sólo se ha realizado para los isómeros **10n,u**. Cuando **10n** se excita (**10n***), el parámetro GEO aumenta de -0.3828 \AA a -0.2930 \AA presentando por tanto una mayor conjugación. La *N*-protonación que, como se comentó anteriormente, produce una pequeña disminución de GEO en el estado fundamental (-0.4034 \AA), produce el efecto contrario en el estado excitado, aumentando hasta -0.2773 \AA . Por otro lado, el regioisómero **10u** experimenta, también, un aumento de GEO al pasar de -0.4221 \AA en el estado fundamental a -0.3554 \AA en **10u***. De nuevo, la *N*-protonación que en el estado fundamental produce un notable aumento de GEO a -0.2181 \AA (Figura 99b), en el caso de **10u*** GEO disminuye sustancialmente hasta -0.5924 \AA para **10u*·H⁺**.

8.6. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.

De este estudio se han excluido los derivados **10r-s** y **10y-z** por contener anillos de tetrametil- y/o pentametilciclopentadienilo (Fc^{5-} y Fc^{9-}) que, aunque caracterizables por los mismos PDG, las magnitudes de éstos son difícilmente comparables con las de grupos ferrocenilo no metil-sustituídos, debido a las inherentes diferencias de tipo estérico (además de electrónico).

La inserción de un puente AZD en cualquiera de los compuestos **3**, para dar los compuestos azadiénicos **10** de tipo **I** y **II**, conlleva un ligero aumento de la distancia $d_{\text{Fe-Cpb}}$ (Tabla 22) con respecto al ferroceno de referencia y con respecto a los derivados **3**, lo cual parece indicar una TEI más efectiva entre los centros D y A cuando están separados por el espaciador AZD (tanto en sentido $1 \rightarrow 4$ como en $1 \leftarrow 4$) que cuando están directamente unidos. Esto podría ser explicado tentativamente por un mejor solapamiento de las unidades electroactivas con el puente que directamente entre ellas, produciéndose por tanto una TEI por mecanismo de *transferencia de carga secuencial* (hopping) metal \rightarrow puente \rightarrow aceptor desde la unidad de ferroceno. A juzgar sólo por las diferencias de $\Delta d_{\text{Fe-Cpb}}$ (aunque no es algo corroborado por otros indicadores) esta transferencia de carga secuencial parece ser de similar intensidad en los compuestos **I** y **II** para los derivados **10j-q,t-x** (Figura 100).

Tabla 22: Parámetros calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno en los compuestos **10**.

	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_a}$ (Å)		$\Delta_{\text{Fe-Cpb}}$ (Å)		α (°)		β_T (°)		HOMFc ⁵ (Å)	
	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
10j	-0.0007		0.0003		3.23		1.05		0.01183	
10j·H⁺	0.0055		0.0112		8.71		5.61		0.09267	
10k	-0.0015		0.0007		2.08		0.71		0.01056	
10k·H⁺	0.0044		0.0097		4.91		4.51		0.05991	
10l·Fc₁	-0.0007	-0.0002	0.0002	0.0004	2.55	2.60	1.19	0.97	0.011	0.0113
10l Fc₁⁺⁺	0.0030		0.0059		5.88		3.25		0.04614	
10l Fc₁·H⁺	0.0032		0.0092		5.63		4.34		0.06596	
10l Fc₂	-0.0019	0.1754	0.0006	0.1733	2.7	2.10	1.16	1.99	0.00972	0.01048
10l Fc₂⁺⁺	0.0510		0.0691		5.14		0.2		0.01395	
10l Fc₂·H⁺	-0.0005		0.0059		2.77		2.29		0.02781	
10m	0.0006	0.0478	0.0012	0.0376	3.5	2.36	0.98	1.14	0.01804	-0.00224
10m·H⁺	0.0053		0.0113		8.87		5.46		0.08912	
10n	0.0001	0.1606	0.0018	0.1518	3.26	2.26	0.76	1.87	0.01642	0.0226
10n·H⁺	0.0043		0.0114		8.12		5.14		0.08529	
10o	0.0010	0.0054	0.0025	0.0109	3.6	11.94	0.85	2.71	0.01437	0.0429
10o·H⁺	0.0037		0.0106		7.99		4.52		0.07959	

10p	0.0012	0.168	0.0026	0.1587	2.98	2.41	0.86	2.04	0.01493	0.02136
10p·H⁺	0.0048		0.0107		6.97		5.14		0.08091	
10q	0.0005	0.1703	0.0015	0.1608	2.63	1.88	0.88	1.12	0.01473	0.02177
10q·H⁺	0.0048		0.0111		6.81		5.01		0.07793	
10t	-0.0011	0.0496	0.0022	0.0414	2.53	0.52	0.29	6.85	0.01688	0.00323
10t·H⁺	0.0052		0.0095		5.02		4.74		0.05693	
10u	-0.0008	0.0765	0.0022	0.0698	2.04	1.23	0.34	7.28	0.01539	0.00062
10u·H⁺	0.0052		0.0100		4.38		4.21		0.05154	
10v	-0.0012	0.0143	0.0010	0.019	2.21	12.12	0.57	2.90	0.01337	0.0564
10v·H⁺	0.0027		0.0083		3.93		3.59		0.04455	
10w	-0.0011	0.036	0.0018	0.0396	1.91	3.11	0.42	1.20	0.01327	-0.00068
10w·H⁺	0.0039		0.0091		3.3		3.89		0.04446	
10x	0.0003	0.1318	0.0031	0.1964	1.82	1.89	0.28	2.89	0.01255	0.01129
10x·H⁺	0.0024		0.0085		3.32		3.49		0.04028	

* Distancia (Fe-Cp^c en FcH): 1.6618 Å (B3LYP-D3/def2-TZVP).

A diferencia de lo que ocurre con las distancias Fe-Cp_b, los ángulos interanulares β_T muestran valores muy bajos para las estructuras neutras Fc-*Azd*-Qn, **10** (Tabla 22, Figura 100b), siendo mayores en los sistemas **I** que en los **II**, lo que claramente apunta hacia la inexistencia de una interacción directa del átomo de Fe con el C exocíclico al que está unido el Fc, y que pudiera ser portador en mayor o menor medida de una deficiencia electrónica. Se concluye, por tanto, que estos sistemas neutros **10** ceden densidad electrónica a la unidad aceptora a través del puente (mecanismo *hopping*) y desde el átomo de hierro, pero no por interacción de éste con el puente sino a través del anillo Cp_a. Esta conclusión viene adicionalmente avalada por la fulvenización que experimenta este anillo Cp_a (Figura 100c) con valores de HOMFc moderados aunque significativos.

Al igual que ocurre en las tríadas directamente acopladas, la *N*-protonación de los compuestos D-*Azd*-A conlleva un aumento significativo de la distancia Fe-Cp_b, lo que debe interpretarse como un aumento de la cesión de densidad electrónica desde el ferroceno al puente, aunque no necesariamente como una TEI hacia el extremo aceptor. Esta cesión es mayor en el caso de grupos Fc unidos a la posición 1 del puente que los unidos a la posición 4. La *N*-protonación también genera sistemáticamente un aumento destacable tanto del ángulo β_T como del HOMFc, y siendo de mayor magnitud el aumento en las tríadas **I** que en las **II**. Esta distorsión geométrica indica que esta transferencia se produce tanto por interacción directa del átomo de Fe con el puente (aumento de β_T) como vía Cp_a (aumento de HOMFc).

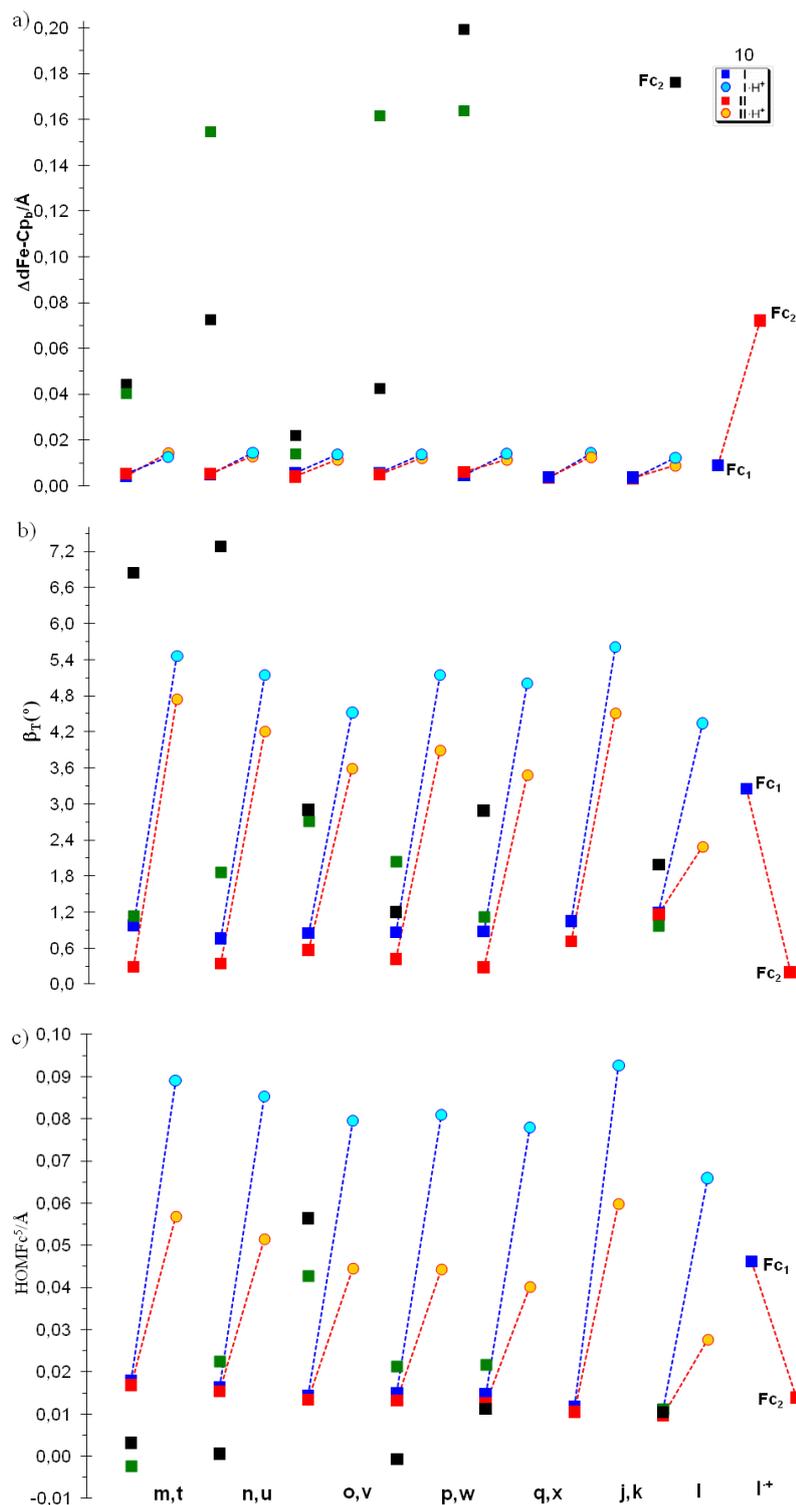


Figura 100: Parámetros de distorsión geométrica calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) los compuestos **10** tipo **I** en azul (parte izquierda de cada par, color más intenso) y compuestos **II** en rojo, junto con sus respectivos derivados *N*-protonados **10**·H⁺ (parte derecha, color más tenue). En color verde (**I***) y negro (**II***) se representan los estados excitados **10*** (izquierda de cada par). Para el compuesto **10l**, el Fc₁ se representa en azul y en rojo se representa la unidad Fc₂ (con colores más tenues para el derivado protonado **10l**·H⁺). Para el producto de monooxidación **10l**⁺ se representa el Fc₁ (en azul) y el Fc₂ (en rojo). a) $\Delta d_{\text{Fe-Cpb}}(\text{Å})$; b) $\beta_T(^{\circ})$; c) $\text{HOMFc}^5(\text{Å})$.

De la comparación de estos valores de distorsión ferrocénica tras protonación con los comentados en el subapartado anterior sobre distorsión del puente (HOMCDc y, en particular, su componente GEO), se deduce que la distorsión ferrocénica en los grupos unidos a la posición 4 (tipo II) se emplea en una TEI efectiva hacia el extremo aceptor de la tríada, como se deduce de los elevados valores de GEO en compuestos **II**·H⁺ (Figura 99), mientras que la distorsión en los ferrocenos de la posición 1, mayor en intensidad, se emplea fundamentalmente en la estabilización de la agrupación iminio resultante en el puente, pero esta TEI no alcanza de forma efectiva el extremo aceptor, como lo demuestra el bajo valor de HOMCDc (o la componente GEO) en los compuestos **I**·H⁺ (Figura 99).

La eliminación de un electrón en el compuesto **10l** genera el complejo de valencia mixta **10l**⁺ cuyo Fc₂ (de la posición 4) queda oxidado (ferrocenio) y muestra un gran aumento en la distancia Fe···Cp_b, pero con bajos valores de los otros parámetros β_T y HOMFc; en cambio se observa una elongación pequeña en el Fc₁ (de la posición 1) puesto que queda formalmente como Fe(II), aunque participando en una TEI hacia el extremo oxidado, como lo demuestra el elevado valor de distorsión del puente (Figura 99) y de ahí los significativos valores de los parámetros β_T y HOMFc (Figura 100).

Por último, al pasar del estado fundamental al excitado, se observan diversos casos de difícil generalización. Tomando sólo las tríadas con grupo Qn directamente unido al anillo de quinona (2-BQn y 2-NQn), los derivados **10m,n**^{*}, de tipo **I**^{*}, presentan escasa distorsión geométrica respecto a los estados fundamentales **I**, a excepción de un gran incremento en la distancia Fe-Cp indicativo de la oxidación del ferroceno, mientras que en los derivados **10t,u**^{*}, de tipo **II**^{*}, se observa un elevado valor de β_T junto con una escasa fulvenización y pequeño incremento de la distancia Fe-Cp, lo que indica inequívocamente una TEI desde el átomo de Fe por mecanismo exclusivo de interacción con el puente.

8.7. Compuestos relacionados.

8.7.1. Sistemas heteroaromáticos.

Es sabido que los puentes aromáticos mejoran la estabilidad del conector con respecto a sus análogos de cadena abierta (ver Anexo 12.4), conteniendo el mismo

número de dobles enlaces conjugados. Es por ello por lo que se lleva a cabo el estudio de algunos compuestos *pull-push* resultantes de la introducción formal de un átomo de S en el puente de AZD para dar lugar al heterociclo tiazol (Figura 101).

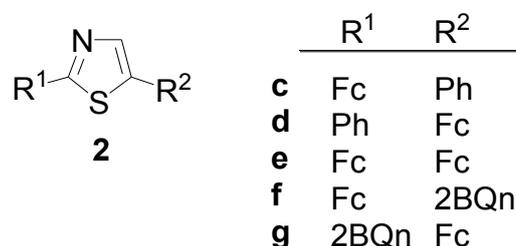


Figura 101: Compuestos heteroaromáticos **2** objeto de estudio (Compuestos **2a-b** estudiados en la sección 4.5).

Debido a la naturaleza no simétrica del conector AZD, la ciclación formal origina dos regioisómeros^{252,273,274} cuando R¹ y R² son diferentes, denominados como *mismatched* a aquél en el que la unidad dadora esta unida al C2 del anillo de tiazol y la unidad aceptora a C5 (**2c,f**) y de forma análoga, derivado *matched* cuando la unidad aceptora esta unida al C2 del anillo de tiazol y la unidad dadora a C5 (**2d,g**). En este sentido, y salvando la diferencia del átomo de azufre, el isómero **2 mismatched** se corresponde con el tipo de sustitución de los AZD **10** tipo **I**, mientras que el isómero *matched* se corresponde con el tipo **II** de los azadienos acíclicos **10**.

Tabla 23: Momentos dipolares (Debye) y diferencia (gap) HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para compuestos **2**.

	μ	$\Delta\epsilon_{H-L}$	f_{osc}	Energía eV	λ nm	Δ_{Fe-Cpb} (Å)		β_T (°)		HOMFc ⁵ (Å)	
						Fc ₁	Fc ₂	Fc ₁	Fc ₂	Fc ₁	Fc ₂
10I	1.11	3.71	0.00121	2.158	574.7	-0.0019 (-0.0181)	0.0020 (-0.0161)	0.58 (0.70)	1.48 (0.22)	0.01198 (0.01249)	0.01082 (0.01284)
10I⁺	9.73		0.00627	0.926	1339.1	0.0035 (-0.0111)	0.0681 (0.0539)	2.27 (3.15)	0.29 (0.45)	0.04642 (0.04752)	0.01708 (0.01686)
2c						(0.0029)		(0.43)		(0.0095)	
2d						(0.0259)		(1.87)		(0.0057)	
							(0.0029)		(0.09)		(0.0084)
							(0.0739)		(0.15)		(0.00599)
2e	1.35	4.00	0.00258	2.172	570.8	-0.0007 (-0.0191)	-0.0038 (-0.0181)	1.29 (0.38)	0.65 (0.04)	0.00815 (0.00984)	0.00811 (0.00989)
2e⁺	10.17		0.08404	0.702	1765.5	0.0538 (0.0479)	-0.0019 (0.0111)	0.47 (0.58)	2.28 (2.21)	0.00557 (0.03156)	0.02791 (0.00611)

2f	2.64	2.14	0.01171	1.752	707.6	-0.00480	1.73	0.01413
2g	3.92	2.02	0.00149	1.675	740.2	-0.00420	0.49	0.01155

* Distancia (Fe-Cp^c en FcH): 1.6541 Å (B3LYP/6-31G*) y 1.6818 Å (B3LYP-D3/def2-TZVP). Los datos entre paréntesis corresponden al nivel (B3LYP/6-31G*).

El anillo tiazol presenta por sí sólo un momento dipolar, puesto que C2 es deficiente en electrones y C5 rico en electrones,²⁷⁴⁻²⁸⁰ lo que hace que el compuesto **2e** presente un momento dipolar relativamente elevado. En el compuesto *mismatched* **2f**, el momento dipolar del tiazol se opone vectorialmente al momento dipolar de los sustituyentes D- π -A, mientras que en el compuesto *matched* **2g** actúa reforzándolo (Tabla 23). La absorción electrónica más intensa para el compuesto **2e** esta asociada a una transición desde el orbital HOMO-1 hasta el LUMO+2. Sin embargo, para los compuestos **2f** y **2g** dicha transición tiene lugar desde el orbital HOMO hasta el LUMO.

En el sistemas neutro **2e**, al igual que ocurría en **10I** (Figura 95), Fc₁ tiene más carga positiva que el Fc₂, lo que significa Fc₂ es la unidad ferrocénica más rica en electrones y por tanto la pérdida de un electrón debería tener lugar en dicha unidad. El derivado azadieno de referencia **10I** muestra el comportamiento esperado con una mayor pérdida de densidad electrónica en el Fc₂ (más rico en electrones) y esta unidad de ferroceno oxidada ([0]1) aún es capaz de transferir más densidad electrónica al Fc₁ durante la subsiguiente reorganización geométrica ([1]1). Sin embargo, la conducta mostrada en la oxidación de **2e** (Figura 102, Tabla 23) es completamente diferente a la de **10I** y se comporta de una forma inesperada en la oxidación monoeléctrica: inicialmente ambas unidades de ferroceno pierden densidad electrónica en la generación diabática del catión radical inestable ([0]1), en concordancia con un HOMO extendido a lo largo de toda la molécula, siendo mayor la pérdida en Fc₁ a pesar de que el orbital *3d* más alto del Fe₁ posee menor energía que el de Fe₂ (Tabla 24). Tentativamente podría asumirse una transferencia de densidad electrónica desde el HOMO-1, fundamentalmente localizado en Fc₁, hacia el hueco electrónico generado por oxidación en el HOMO. La subsiguiente relajación geométrica da lugar a una transferencia electrónica intramolecular desde la unidad Fc₁, más oxidada, a la unidad Fc₂, con menor carga positiva. Al final del proceso adiabático de oxidación, prácticamente toda la carga positiva (y la densidad de spin) se encuentra en la unidad oxidada Fc₁ ([1]1).

Tabla 24: Energías (en eV) de los orbitales atómicos más altos parcialmente ocupados en los átomos de Fe en los compuestos **10l**, **2c**, **2d** y **2e** y ocupación de los mismos^a, a partir de un análisis NAO (NAO/B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*).

AO	10l		2c		2d		2e	
	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₁	Fe ₂
4s	0.814 (0.174)	0.832 (0.174)	0.904 (0.176)	0.902 (0.176)	0.906 (0.181)	0.904 (0.181)		
3d	-0.137 (0.946)	-0.133 (0.970)	-0.159 (1.302)	-0.157 (1.160)	-0.158 (1.812)	-0.141 (0.969)		

^a Ocupación de los OA (e) en paréntesis

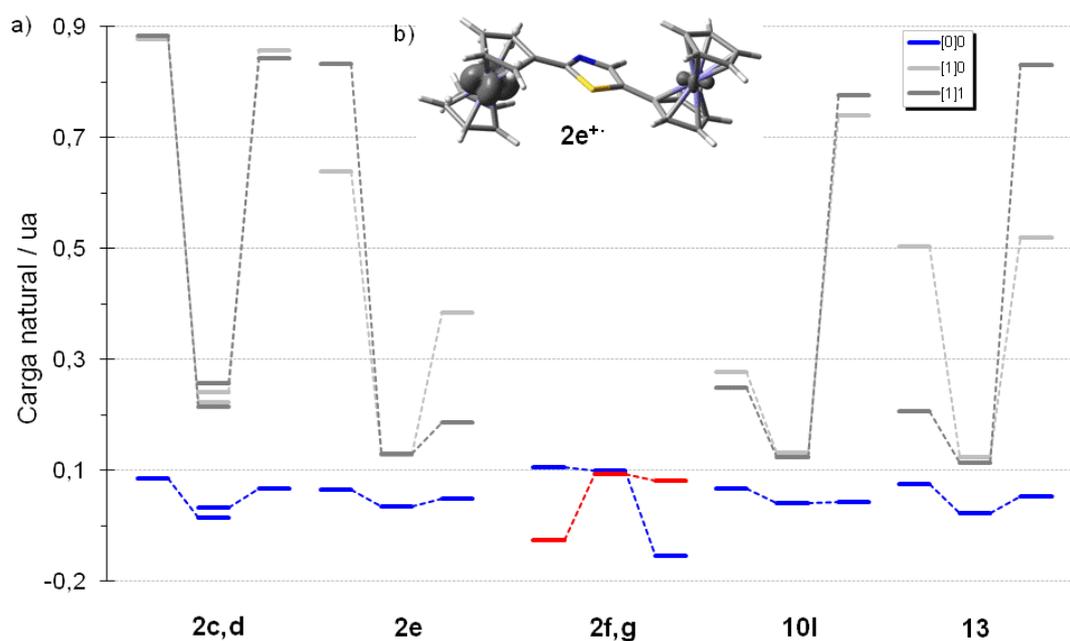


Figura 102: a) Distribución de carga natural (ua) calculada a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP excepto para **2c**, **2d** y **13** en los que está calculada a nivel B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G* para sistemas R¹-HET/AZD-R²: R¹ a la izquierda, HET/AZD en el centro y R² a la derecha de cada grupo. En azul se representa el compuesto **2f** y en rojo su regioisómero **2g**. b) Distribución de densidad de spin Mulliken (isovalor 0.005 ua) en **2e**⁺ calculada a nivel B3LYP/6-31G*.

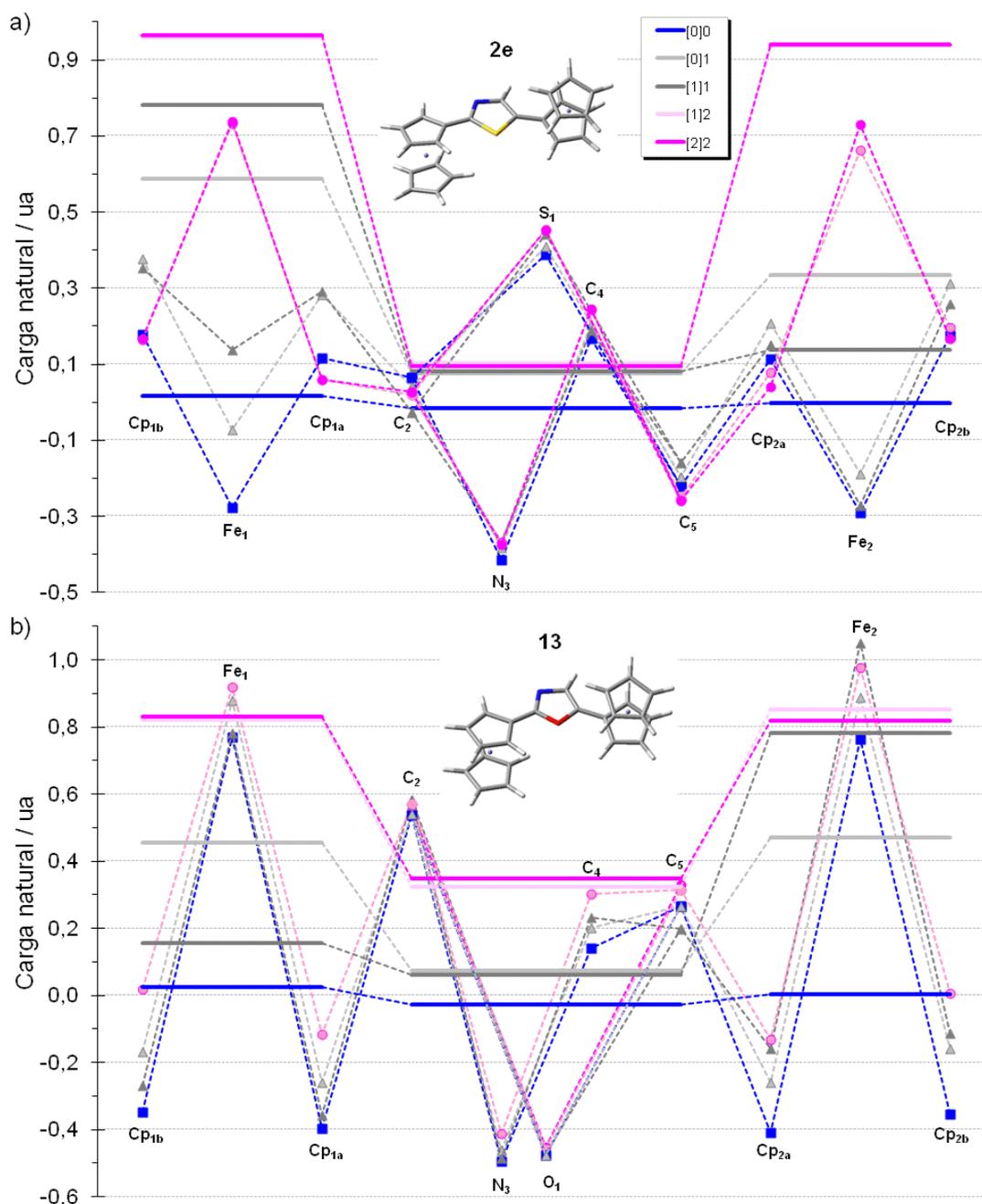


Figura 103: Detalle de la distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVPP) para sistemas Fc₁-HET-Fc₂: a) 1,3-diferrocenil-tiazol (**2e**) y b) 1,3-diferrocenil-oxazol (**13**); Fc₁ a la izquierda, puente heteroaromático en el centro y Fc₂ a la derecha del puente. En azul oscuro se representan las especies neutras ([0]0). En gris se representa el catión radical ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el dication más estable (estado triplete) ([2]2) y su especie inestable [1]2 (rosa tenue). La unidad Fc₁ se divide, a su vez, en Cp_{1b}, Fe₁ y Cp_{1a}, donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente y similarmente se subdivide Fc₂. El conector HET se divide en S/O(1), C(2), N(3), CH(4) y C(5), estando C(2) enlazado directamente a Cp_{1a}.

En la primera oxidación de **2e** para dar el catión radical inestable ([0]1), el puente pierde densidad electrónica (Figura 103). En un análisis más detallado del

proceso oxidativo en el puente, se aprecia que la densidad de carga de todos los átomos del puente permanece paracticamente invariable. Es posible que la participación del átomo de azufre en la oxidación sea en parte responsable de que el primer proceso oxidativo afecte selectivamente al Fc₁. La segunda oxidación, para obtener el dicatión en estado electrónico triplete (dicatión con menor contenido energético) ocurre principalmente, sobre la unidad de Fc₂, inicialmente más rica en densidad electrónica, quedando ambos centros metálicos con una distribución de carga eléctrica muy parecida (0.96 y 0.94 ua, respectivamente).

De las observaciones mencionadas anteriormente se puede concluir que los grupos ferrocenilo de la posición 2 del tiazol se comportan como fuertes dadores de electrones (“bomba de electrones”) a la posición 5 cuando tiene lugar un proceso de oxidación. Este comportamiento inusual no es solamente debido a la existencia de un átomo extra conectando las posiciones terminales del puente azadieno, puesto que resultados preliminares en el oxa-análogo 2,5-diferrocenil-oxazol (**13**) (actualmente objeto de estudio) muestra una respuesta similar a la oxidación del azadieno **10I** y contrario por tanto al tio-análogo **2e** (Figura 102 y 103). El parámetro geométrico $d_{\text{Fe}\cdots\text{Cpb}}$ de Fc₂ del compuesto **13** aumenta al quitar un electrón ($\Delta d_{\text{Fe}\cdots\text{Cpb}} = 0.511 \text{ \AA}$), al igual que **10I**, en concordancia con los resultados de densidad electrónica.

La eliminación de un electrón en el tiazol **2e** provoca un gran aumento en la distancia $\text{Fe}\cdots\text{Cpb}^c$ del Fc₁ pero una elongación pequeña en el Fc₂, en concordancia con lo anteriormente comentado, confirmando que la eliminación del primer electrón produce una unidad Fc₁⁺ (1.221 ua densidad de spin en Fe₁) con un efecto residual sobre Fc₂ (densidad de spin en Fe₂ 0.035 ua) (Figura 103). La unidad de Fc₁ en **2e**⁺ (al igual que ocurría con Fc₂ en **10I**⁺) muestra un ángulo β_T cercano a cero (típico de ferrocenios), mientras que la otra unidad Fc₂ (al igual que Fc₁ en **10I**⁺) incrementa significativamente su valor de β_T . Al mismo tiempo, se observa una fulvenización relativamente alta en el Cp_{2a} en **2e**⁺ (el Cp del Fc₂ unido directamente al puente), mientras que Cp_{1a} no sufre casi cambio (lo cual es un comportamiento típico de ferrocenios). Esta conducta en **2e**⁺ podría ser explicada por una transferencia monoeléctronica (SET) metal→puente desde la unidad de ferroceno no oxidada, con SET concomitante desde el puente a la otra unidad de ferroceno (Figura 104). Esto concuerda con los valores de HOMFc y del ángulo β_T mencionados anteriormente para ambos ferrocenos, junto con un mayor ángulo α en Fc₁ (2.69°, 4.08°) que en Fc₂

(-1.39°, -0.13°), tanto a nivel B3LYP-D3/def2-TZVP como a B3LYP/6-31G*, respectivamente.

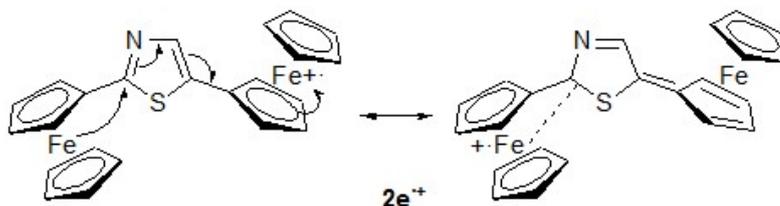


Figura 104: Transferencia electrónica simple metal→puente y puente→metal.

La representación del diagrama de orbitales moleculares es muy útil para visualizar y comprender fácilmente cómo tiene lugar la transferencia electrónica intramolecular. Como puede apreciarse en la Figura 105 los orbitales HOMO y HOMO-1 para el compuesto 2,5-diferroceniltiazol de valencia mixta ($2e^+$) se encuentra prácticamente en la unidad Fc_2 (no estando casi implicado el puente) mientras que el orbital LUMO y LUMO+1 se encuentra en Fc_1 y en el puente, concordando esto con el análisis de cargas Naturales y los parámetros geométricos mencionados anteriormente.

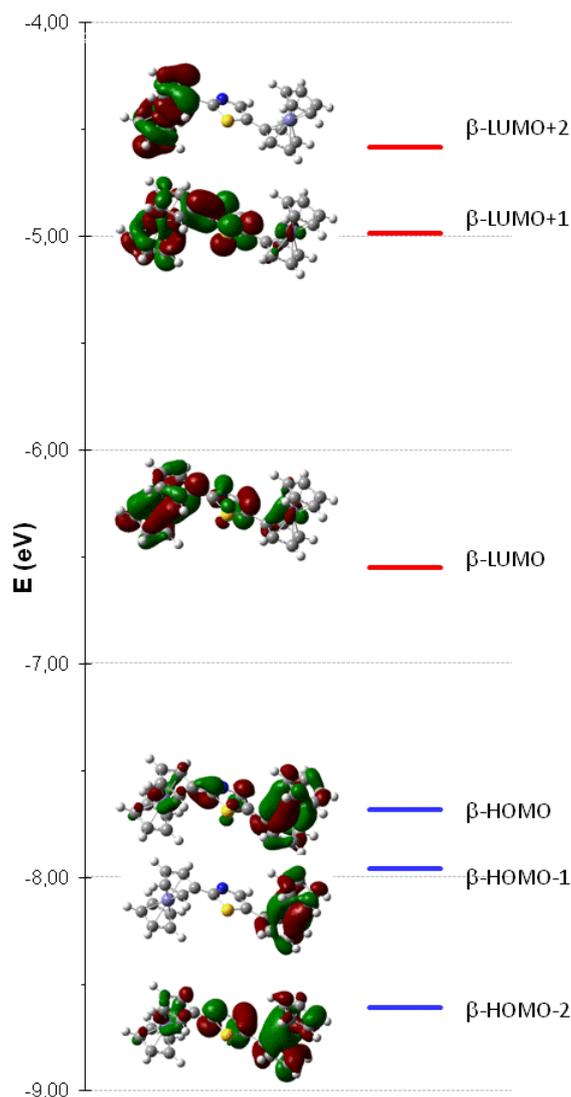


Figura 105: Diagrama de orbitales moleculares (serie β) del compuesto $2e^+$ (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*).

8.7.1.1. Estudio de equilibrio entre especies monooxidadas del 2,5-diferroceniltiazol.

Al tratarse el 2,5-diferroceniltiazol ($2e$) de un sistema con dos centros oxidables, la eliminación de un electrón (monooxidación) puede generar dos posibles isómeros de valencia mixta $2e^+$ representables esquemáticamente como Fc_1^+ -tiazol- Fc_2 ($2e_{ox1}^+$) y Fc_1 -tiazol- Fc_2^+ ($2e_{ox2}^+$) (Figura 106). La especie $2e_{ox1}^+$ resulta ser 0.38 kcal/mol más estable que $2e_{ox2}^+$. A diferencia de lo que ocurre en $2e_{ox1}^+$ (Figura 105), en este otro isómero $2e_{ox2}^+$ el β -HOMO y la práctica totalidad de la densidad de spin se localiza fundamentalmente en el Fc_1 , ubicándose el LUMO en el Fc_2 y el puente.

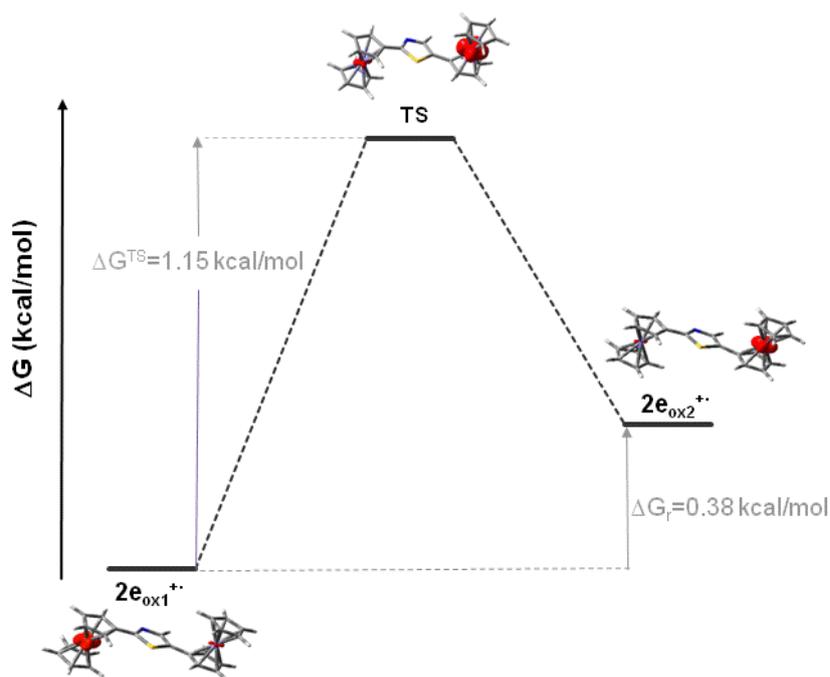


Figura 106: Perfil de reacción para la transferencia del hueco en la especie de valencia mixta $2e^{+•}$, calculada a nivel B3LYP/6-31G*, con representación de isosuperficies de densidad de spin Mulliken (isovalor 0.005 ua) de las especies involucradas.

El proceso endotérmico de transferencia de carga positiva (“hueco”) desde el Fc_1 al Fc_2 (transferencia electrónica Fc_2 al Fc_1) tiene lugar a través de un estado de transición (TS) caracterizado por una frecuencia imaginaria de -27.50 cm^{-1} (Figura 106). Esta transferencia del hueco es impulsada por la rotación del Cp_{1b} , que es la coordenada de reacción asociada con dicha frecuencia imaginaria. Al nivel de cálculo empleado se observa, de forma general, una notable preferencia por una conformación de anillos Cp eclipsados en los sistemas tipo ferroceno mientras que la conformación alternada parece ser más estable en los sistemas oxidados tipo ferrocenio (Figura 107).

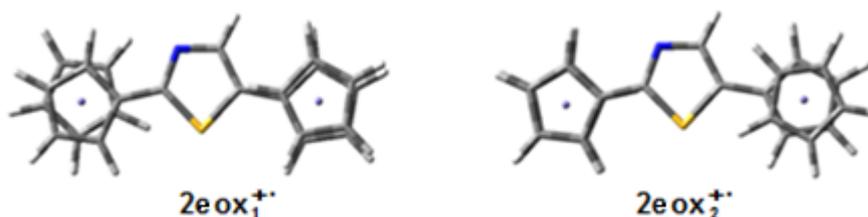


Figura 107: Estructuras calculadas para $2e_{ox1}^{+•}$ y $2e_{ox2}^{+•}$ a nivel B3LYP/6-31G*.

8.8. Conclusión.

Tanto los compuestos **10** como los **2** poseen un puente π -conjugado de tipo azadieno y presentan reacciones de transferencia electrónica intramolecular, al igual que los compuestos **4** y **5** del capítulo anterior.

El estudio teórico realizado revela que el puente azadiénico posee una tendencia natural para la transferencia electrónica en dirección 1 \rightarrow 4, puesta de manifiesto al conectar tríadas dador-aceptor (D-A). La *N*-protonación afecta dramáticamente la transferencia electrónica, que queda sensiblemente disminuida en sistemas 1D-4A (azadienos tipo **I**) pero, interesantemente, potenciada (amplificada) en los isómeros 1A-4D (azadienos tipo **II**).

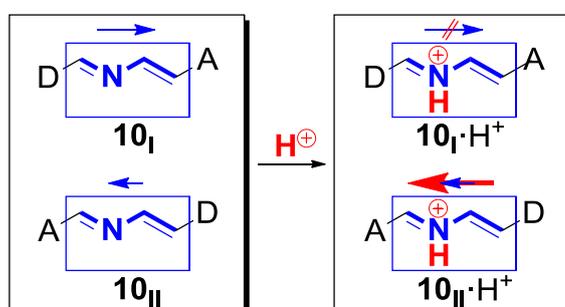


Figura 108: Esquema comparativo del efecto de protonación en azadienos (**10**) tipo **I** y **II**.

Con la sustitución de la agrupación aceptora benzoquinona (**10m**, **10t**) por naftoquinonas (**10n-p**, **10u-w**) o antraquinonas (**10q**, **10x**), portadoras de uno o dos anillos bencénico adicional fusionado, se observa el mismo tipo de efectos pero con magnitudes ligeramente modificadas para el *gap* HOMO-LUMO.

Los compuestos **I** presentan estructuras “resonantes” (zwitteriónicas), *b*, que dan cuenta de la variación del *gap* HOMO-LUMO, así como de una alternancia modificada de enlaces simples y dobles. El parámetro geométrico HOMCDc que se ha definido en relación con esta alternancia ha demostrado ser útil para cuantificar la magnitud de la TEI.

9. Estudio teórico de tríadas push-pull con puente azina.

9.1. Introducción.

De forma análoga a los capítulos anteriores, en este capítulo se considera como centro dador de electrones de la tríada una unidad de ferroceno, y como grupo aceptor un sistema quinónico (BQn), unidos en este caso a través del conector conjugado simétrico 2,3-diaza-1,3-butadieno (azina, AZN), por lo que se incluirá el análisis de moléculas “*push-pull*” de esta familia, así como la especie de valencia mixta derivada de la oxidación de diferrocenil azina.^{213,281–285} Con este estudio se pretende establecer cómo un átomo de N extra en la posición 3 del puente azadiénico AZD, influye en la relación entre TEI y propiedades electrónicas, así como entre éstas y la geometría. El dador y el aceptor pueden estar en las posiciones 1 y 4 del sistema AZN indistintamente debido a su simetría (Figura 109). En lo sucesivo se utilizará la nomenclatura R-AZN-R’ para designar específicamente al puente 2,3-diaza-1,3-dieno sustituido en posiciones 1 y 4 por R y R’, respectivamente.

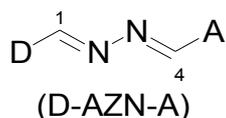


Figura 109: Tríadas Dador-AZN-Aceptor (14).

9.2. Objetivos.

Al igual que en los capítulos anteriores, el objetivo general que se persigue consiste en determinar la efectividad de la transmisión de electrones, que va a estar influida por la simetría del puente, entre el grupo dador y el grupo aceptor, mediante el estudio de FMO, distribución de densidad electrónica y parámetros geométricos derivados de la alternancia de enlaces en el puente. La funcionalidad de interruptor molecular se pretende conseguir mediante el proceso reversible ácido-base afectando a la protonación del puente AZN. Además, como este tipo de conectores π -conjugados pueden dar procesos de reconocimiento molecular debido a la presencia de átomos dadores de electrones (N), se va a considerar el proceso reversible de complejación-descomplejación de especies dinucleares de azinas con los cationes metálicos Cu(II) y Hg(II), ampliamente estudiados en nuestro grupo de investigación.^{213,285}

Como referencias para el estudio de las distribuciones electrónicas, niveles orbitálicos y parámetros geométricos, se utilizan algunos de los sistemas azadiénicos (10) descritos como puentes efectivos para la TEI en el capítulo 8. Como azinas modelo se ha incluido, en primer lugar, el término no sustituido (H-AZN-H, 14a), así como varios ejemplos disustituídos con grupos electrodonadores 14b,g,h,k,m. Además de diversas combinaciones con sustituyentes benzoquinona y ferrocenilo o *p*-metoxifenilo, también se va a estudiar el compuesto cíclico bis(ferrocenil)-azinafano (14n), donde dos unidades del conector AZN se encuentran puenteando dos unidades de ferroceno.

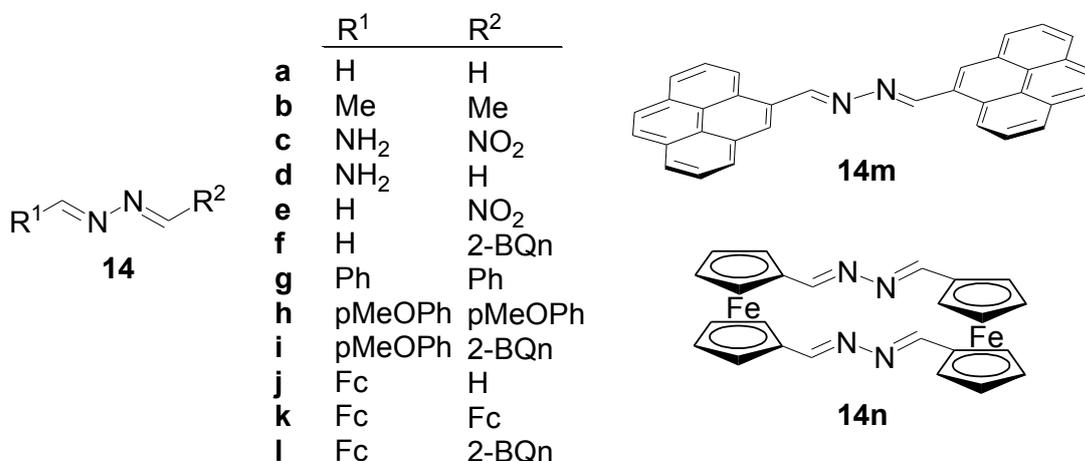


Figura 110: Azinas 14 objeto de estudio.

En todas las azinas estudiadas, los dobles enlaces conjugados poseen una isomería *E,E*, tal como se desprende de los estudios de difracción de rayos X realizados por nuestro grupo de investigación a un gran número de estos compuestos, tanto para el estudio de procesos de TEI, como también como centro de reconocimiento de iones metálicos (**14m**).^{213,282–285}

En la mayoría de los compuestos **14**, la protonación para dar los isómeros más estables tiene lugar en el átomo de N de la posición 3, excepto para los compuestos **14c** y **14j**, que tiene lugar en el N2 (posición 2), siendo 0.11 y 0.33 eV más estables, respectivamente. En el compuesto bis(ferrocenil)-azinofano (**14n**), sólo se ha estudiado la *N*-(mono)protonación.

9.3. Análisis de distribución electrónica y orbitales moleculares.

9.3.1. Momento dipolar

Como era de esperar, el momento dipolar de todas las azinas simétricamente sustituidas, incluyendo la no sustituida (**14a**), es cero (Tabla 25), lo que establece una diferencia sustancial con la polarización del puente azadiénico no sustituido **10a** ($\mu = 1.46$ D), mientras que la sustitución con un grupo aceptor de electrones (**14f**) y/o un grupo dador (**14j**) introduce una cierta polarización (Tabla 25). La sustitución con ambos tipos de grupos, aceptor y dador (**14c,i,l**), induce momentos dipolares más grandes debido a la mayor polarización de la nube electrónica π desde el dador al aceptor, como era de esperar, facilitando por tanto la TEI en el sentido D \rightarrow A (1 \rightarrow 4).

El momento dipolar, por lo general, aumenta notablemente con la *N*-protonación, favoreciendo por tanto la TEI en sentido 1 \rightarrow 4, excepto para la protonación de **14i** debido probablemente al cambio conformacional que sufre el sustituyente quinónico. Igualmente, los compuestos en su estado excitado presentan mayor momento dipolar que en su estado fundamental.

Tabla 25: Momentos dipolares (Debye) y distribución HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para distintos compuestos **14** y sus derivados protonados más estables.

	μ	μ^*	$\Delta\mu$	$\Delta\epsilon_{H-L}$	<i>estab.L</i>	<i>estab.H</i>	$\Delta\epsilon_{H-L}^{*[a]}$	<i>estab.L*</i>	<i>estab.H*</i>	$\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$
14a	0.00			5.26	6.78	7.36				
14a·H⁺	3.02			5.84						
14b	0.00			5.55	6.20	6.52				
14b·H⁺	3.20			5.88						
14c	8.16			4.55	4.78	4.99				
14c·H⁺	14.66			4.75						
14d	2.66			5.73						
14e	4.31			4.43						
14f	0.29			3.12	4.45	4.63				
14f·H⁺	5.52			3.30						
14g	0.00			4.06	4.59	3.81				
14g·H⁺	3.91			3.28						
14h	0.00			3.83	4.30	3.32				
14h·H⁺	4.73			2.86						
14i	4.24			2.50	3.77	3.32				
14i·H⁺	1.81			2.05						
14j	1.68	1.98	0.31	4.19	4.83	4.01	3.77	5.03	3.92	-0.41
14j·H⁺	4.90	3.09	-1.81	3.37			2.67			-0.70
14k	0.05	0.37	0.32	3.94	4.22	2.90	3.65	4.37	2.81	-0.28
14k·H⁺	4.30	5.19	0.89	2.62			2.09			-0.52
14l	3.37	28.03	24.66	2.15	3.74	3.08	1.01	3.50	3.27	-1.14
14l·H⁺	2.47	7.42	4.95	1.49			0.78			-0.71
14m	0.00			3.67	4.06	3.04				
14m·H⁺	4.75			2.66						

9.3.2. Análisis de FMO y *gap* HOMO-LUMO.

Al analizar los FMO del ferroceno, del conector π -conjugado azina representado por el término no sustituido **14a** y la unidad aceptora bQnH (Figura 111), se observa una situación totalmente análoga a la ya descrita para derivados azadiénicos **10** (Figura 89): la diferencia energética entre los FMO del ferroceno y **14a** no es muy grande (1.38 eV), al igual que ocurre entre **14a** y la estructura aceptora (0.83 eV). De aquí se puede inferir que la TEI tiene lugar en mayor proporción entre los dos extremos de la molécula por el mecanismo de *hopping*, siendo tanto mayor esta contribución cuanto mayor es el grado de solapamiento (conjugación) de los grupos periféricos con el puente.

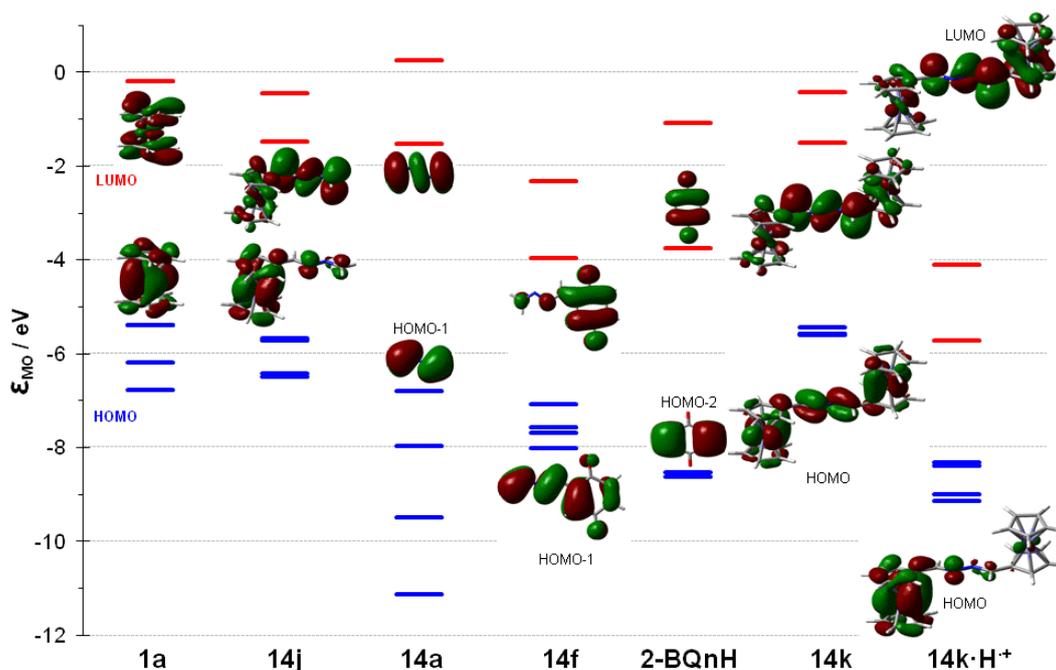


Figura 111: Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares (isovalor 0.02 ua) (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para azinas **14** junto con algunos compuestos de referencia. HOMOs en azul y LUMOs en rojo.

En el diagrama de FMO puede observarse características similares a las ya descritas para los azadienos sustituidos **10**. Así, los HOMOs de FcH quedan por arriba de los de **14a** y, por consiguiente en **14j** los HOMOs corresponden prácticamente a los del FcH, quedando el LUMO casi como en **14a**. Igualmente el LUMO de bQnH queda por debajo del LUMO de **14a** y, por tanto, el LUMO de **14f** prácticamente es el LUMO quinónico de bQnH. Análogamente, en el caso de **14k** se aprecia un HOMO ferrocénico, como en **14j** y un LUMO quinónico como en **14f**. En el sistema protonado **14k·H⁺**, a la derecha de **14k**, puede apreciarse cómo afecta la protonación en los sistemas AZN, teniendo menor contenido energético tanto los orbitales LUMOs como los HOMOs, con respecto a los OM de las especies sin protonar. Sin embargo la estabilización del LUMO es proporcionalmente mayor (Figura 111), lo que trae como consecuencia una disminución del gap HOMO-LUMO (Tabla 25).

Al igual que ocurre con los compuestos azadiénicos **10** (Figura 90), la conjugación en el puente AZN en **14** está asociada a la participación de estructuras resonantes con separación de carga tipo “*b*” (Figura 112). Cuando el dador es una unidad de ferroceno, esta estructura “*b*” adopta en uno de los extremos un modo de

enlace (η^6 -fulveno)Fe(η^5 -ciclopentadienilo), con la particular distribución electrónica y distorsión geométrica que ello comporta. Cabe esperar, igualmente, que los estados excitados de cada una de las tríadas se aproximen en distintas proporciones a estructuras resonantes (zwitteriónicas) tipo “*b*” con cesión “total” de un electrón desde el extremo dador al aceptor (Figura 112).

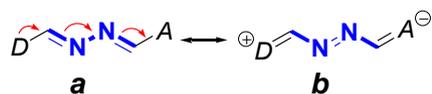


Figura 112: Estructuras resonantes que describen las tríadas D-AZN-A **14**.

La distinta participación de las anteriores estructuras (Figura 112), está relacionada con la diferencia energética (gap) HOMO-LUMO ($\Delta\epsilon_{H-L}$). Al igual que los compuestos azadiéncos **10**, un aumento en la participación de estructuras tipo “*b*” contribuye a un aumento de la estabilización por conjugación y, por tanto, una disminución de $\Delta\epsilon_{H-L}$. Como verificación de esta hipótesis, a continuación, se va a realizar un análisis conformacional del compuesto **14c**.

9.3.3. Análisis conformacional.

Al igual que en el capítulo 8 (Figura 91), se ha realizado un estudio de la variación de la distribución HOMO-LUMO del compuesto **14c** con el ángulo diedro C1-N2-N3-C4 del puente AZN (Figura 113). Naturalmente, la forma zwitteriónica (supuestamente con $\Delta\epsilon_{H-L}$ pequeño) es sólo estrictamente compatible con una conformación *antiperiplanar*.

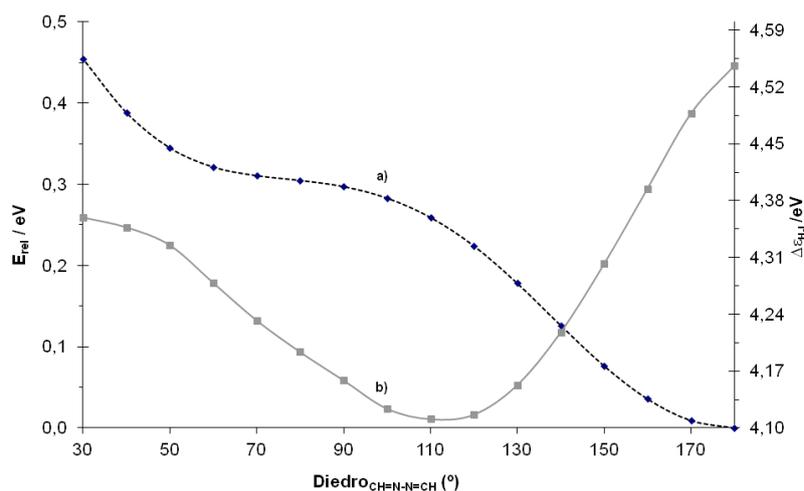


Figura 113: Análisis conformacional (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para la variación del ángulo diedro entorno al enlace central del puente AZN en el compuesto **14c** con respecto a a) la energía relativa (negro, línea discontinua) y b) gap HOMO-LUMO (gris, línea continua).

La estabilización que comporta la conformación preferencial *antiperiplanar* de la agrupación (diaz)diénica en **14c** (energía de resonancia) puede estimarse por diferencia con una hipotética conformación ortogonal (ángulo de torsión $\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}$ de 90°) en la que, manteniendo la misma hibridación formal (sp^2) en todos los átomos del puente, el solapamiento π de los átomos de las posiciones 2 y 3 queda inhibida. Como se aprecia en el diagrama (Figura 113), la citada energía de estabilización de resonancia en la azina **14c** (0.30 eV) es significativamente mayor que en el compuesto azadiénico igualmente sustituido **10c** (0.19 eV.). Otra diferencia significativa radica en el hecho de que la conformación *antiperiplanar* más estable en ambos casos, supone un mínimo en el *gap* $\Delta E_{\text{H-L}}$ para **10c** (4.50 eV), mientras que se trata de un máximo para la azina **14c** (4.55 eV). Es interesante la observación de que el mínimo del *gap* $\Delta E_{\text{H-L}}$ en **14c** se da para un diedro próximo a los 110° (una conformación tipo *gauche*), en tanto que del punto de inflexión de la curva de energía al decrecer el diedro, parece inferirse un quasi-mínimo ($E_{\text{rel}} \approx 0.31$ eV) próximo a una conformación ortogonal, que aparentemente podría constituir un mínimo local de no estar desestabilizado por factores estéricos al aproximarse los extremos de la azina.

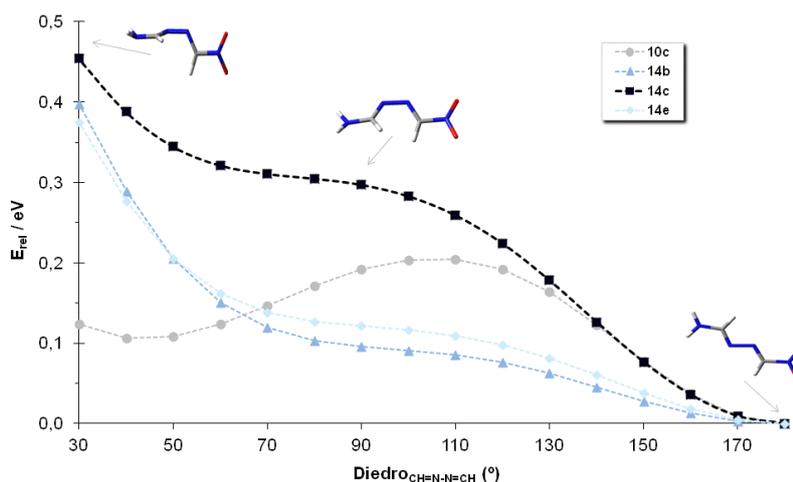


Figura 114: Energía relativa para la estabilización de la conformación *sinclinal* a *antiperiplanar* (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) en torno al enlace central del puente AZN en el compuesto **14c**. A efectos comparativos se incluye el análisis conformacional del derivado azadiénico **10c** (color gris), **14b** (color azul-triángulo) y **14e** (color azul-rombo).

Lo anterior es cierto al menos para ligandos libres **14** con efecto *push-pull* (con sustituyentes dadores y aceptores) en los que la conjugación extensiva a lo largo del sistema supone una estabilización notable. Sin embargo, en el caso de azinas simétricas, como es el caso de **14b**, la inexistencia de deslocalización electrónica neta entre los extremos de la cadena provoca que la energía de estabilización de resonancia en las azinas **14b** y **14g** (0.10 y 0.12 eV, respectivamente) sea significativamente menor que en el compuesto **14c**.

9.3.4. Complejos dinucleares con ligandos azina.

En relación con las preferencias conformacionales antes aludidas, se ha observado conformaciones no antiperiplanares estables para complejos dinucleares de Hg(II) y Cu(II) derivados del compuesto 1,4-bis-(1-pirenil)-2,3-diaza-1,3-butadieno (bis-1-pirenilazina), que se caracteriza por poseer dos unidades fotoactivas de pireno y exhibir un ángulo diedro C1-N2-N3-C4 del puente AZN relativamente pequeño. El compuesto anterior, 1,4-bis-(1-pirenil)-2,3-diaza-1,3-butadieno, ha sido ampliamente estudiado en nuestro grupo de investigación como “sensor molecular selectivo de iones”, siendo un sensor cromogénico y fluorescente de distintos tipos de iones metálicos. Los complejos descritos en la bibliografía con estequiometría 2:2

de Hg(II) y Cu(II) fueron calculados a nivel B3LYP/6-31G* y presentan ángulos diedros centrales C1-N2-N3-C4 en el ligando de 32.7 y 42.3° para los complejos reportados de Cu²⁺ y Hg²⁺, respectivamente.¹⁷⁴ En el presente trabajo estas geometrías han sido refinadas aumentando el nivel de cálculo con el funcional B3LYP-D3 utilizando las funciones base def2-TZVP y pseudopotenciales para el caso de Hg. Este método de cálculo (DFT-D3) tiene en cuenta mejor los efectos de dispersión electrónica, con la consiguiente mejora en la calidad de la geometría y energía finales (Figura 115).

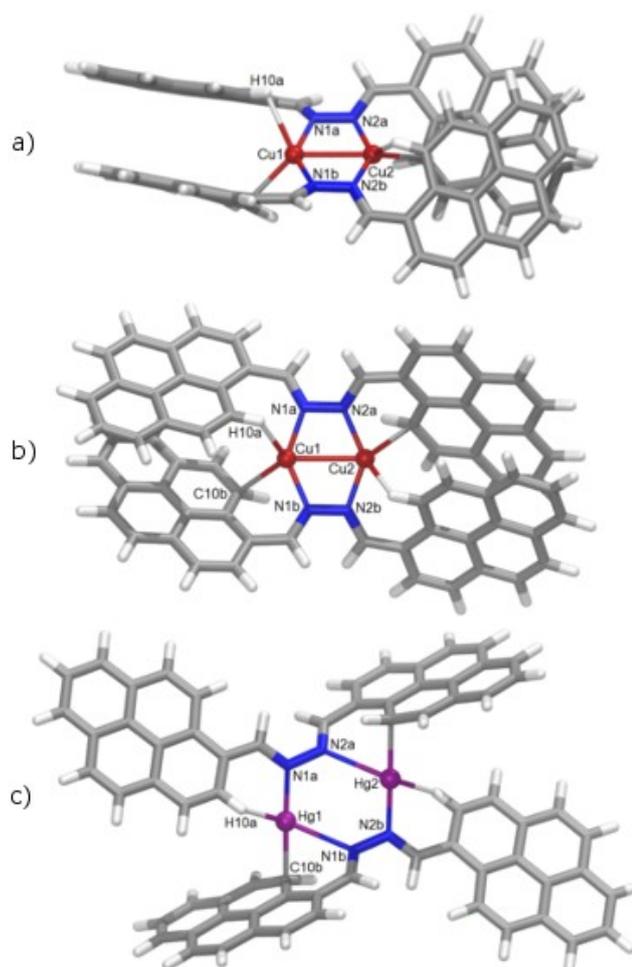


Figura 115: Complejos dinucleares $[\mathbf{14m}_2\mathbf{M}_2]^{4+}$ calculados a nivel B3LYP-D3/def2-TZVP(ecp) para M = Cu (a, b) y M = Hg (c).

El complejo de Cu(II) presenta un estado electrónico triplete, que es 6.90 kcal·mol⁻¹ más estable que el singlete al nivel preliminar de optimización (B3LYP-D/def2-SVP). El complejo exhibe sólo simetría C₂ (Figura 115a-b) y cada átomo de cobre está coordinado por dos átomos de N, uno de cada ligando, con diferente

fortaleza de enlace: un enlace más fuerte ($d_{\text{Cu1-N1a}} = 1.968 \text{ \AA}$; WBI = 0.251; MBO = 0.461; $\rho(r) = 9.49 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$) y otro más débil con el N próximo del otro ligando “b” ($d_{\text{Cu1-N1b}} = 2.001 \text{ \AA}$; WBI = 0.232; MBO = 0.435; $\rho(r) = 8.89 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$). Dos posiciones adicionales de coordinación están ocupadas por el C10 del pireno del ligando “b” ($d_{\text{Cu1-C10b}} = 2.460 \text{ \AA}$; WBI = 0.109; MBO < 0.1; $\rho(r) = 3.28 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$) y por un enlace anagóstico²¹⁷ con el H10 del pireno del ligando “a” ($d_{\text{Cu1-H10a}} = 2.419 \text{ \AA}$; WBI = 0.018; MBO < 0.1; $\rho(r) = 1.64 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$; ángulo C-H...Cu 111.0°). Esta geometría en la que cada ligando se dispone en conformación casi *sinperiplanar* (diedro CH=N-N=CH 35.9°) condiciona la proximidad de ambos centros metálicos a distancia de contacto (suma de radios van der Waals: 2.80 Å) propiciando una débil interacción *cuprofilica* ($d_{\text{Cu1-Cu2}} = 2.800 \text{ \AA}$; WBI = 0.093; MBO < 0.1; $\rho(r) = 2.11 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$). Desde el análisis NBO esta interacción *cuprofilica* surge fundamentalmente de la transferencia electrónica desde un orbital lleno $3d_{x^2-y^2}$ (población 1.936 *e*) o un $4s$ escasamente poblado (0.295 *e*) de uno de los átomos de Cu a los orbitales $4p_x$ y $4p_y$, formalmente vacíos (población total de ambos 0.191 *e*) del otro átomo de Cu.

La especial disposición de los ligandos en torno a ambos átomos metálicos aproxima los anillos de pireno de forma casi paralela (ángulo de los planos promedio 3.6°) y a una distancia de π -stacking (distancia del centroide de un pireno al plano promedio del otro) de 3.581 Å (promedio) que proporciona una estabilización adicional, tal y como se muestra convenientemente mediante la figura de isosuperficies de RDG (reduced density gradient) con codificación de color azul-verde-rojo utilizando la técnica de NCIPLOT²⁸⁶ (Figura 116) para visualizar interacciones no covalentes (*NCIs* en inglés).

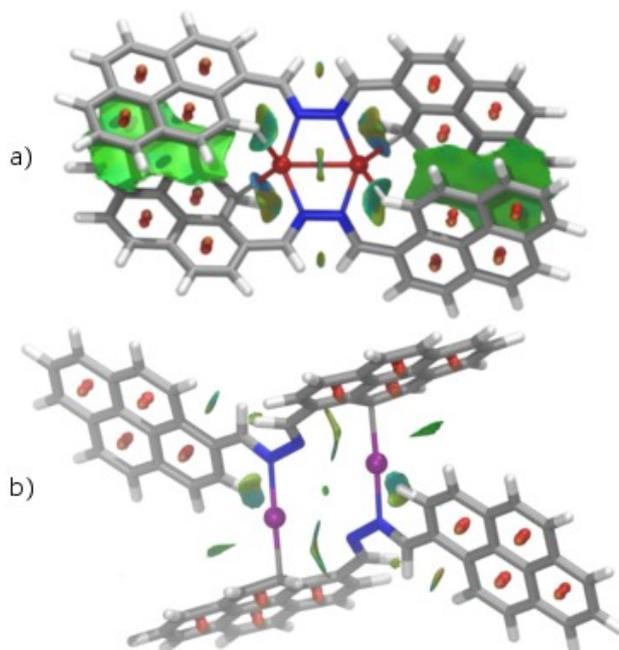


Figura 116: Estructuras más estables para los complejos (B3LYP-D3/def2-TZVP) a) $[14\mathbf{m}_2\text{Cu}_2]^{4+}$ y b) $[14\mathbf{m}_2\text{Hg}_2]^{4+}$, destacando con NCIPLOT la estabilización NCIs más significativas. Las isosuperficies con RDG $s = 0.3$ au están coloreadas en el rango $-0.1 < \text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho < 0.1$ au: azul indica fuerte atracción, verde interacción moderada, y el rojo una fuerte repulsión.

En el caso del complejo $[14\mathbf{m}_2\text{Hg}_2]^{4+}$ los cálculos realizados a nivel B3LYP-D3/def2-TZVP(ecp) (Figura 124c) muestran una estructura global centrosimétrica con un núcleo central Hg_2N_4 con conformación tipo silla. Resulta patente la tendencia del ion mercurio(II) a adoptar un entorno de coordinación lineal (ángulo 179.0°) entre un átomo de N de uno de los ligandos **14m** “a” ($d_{\text{N1a-Hg1}} = 2.115 \text{ \AA}$, WBI = 0.381; MBO = 0.613; $\rho(r) = 11.04 \cdot 10^{-2} e/a_o^3$) y al átomo de carbono 2 de una unidad pirenilo del otro ligando “b” ($d_{\text{C2b-Hg1}} = 2.214 \text{ \AA}$, WBI = 0.442; MBO = 0.540; $\rho(r) = 9.32 \cdot 10^{-2} e/a_o^3$). La esfera de coordinación en torno a cada ion Hg(II) se complementa con una interacción débil con otro N del segundo ligando “b” ($d_{\text{N1b-Hg1}} = 2.807 \text{ \AA}$; WBI = 0.093; MBO = 0.128; $\rho(r) = 2.61 \cdot 10^{-2} e/a_o^3$) y un enlace anagóstico C-H \cdots Hg (ángulo C-H \cdots Hg = 118.3° ; $d_{\text{H2a-Hg1}} = 2.490 \text{ \AA}$; WBI = 0.018; MBO < 0.1; $\rho(r) = 2.01 \cdot 10^{-2} e/a_o^3$). La primera de estas interacciones secundarias mantiene la unidad central azina de cada ligando en conformación *sinclinal* (diedro CH=N-N=CH 50.2°) y ambos átomos metálicos a distancia esencialmente no interaccionante ($d_{\text{Hg1-Hg2}} = 4.235 \text{ \AA}$; WBI = 0.019; MBO < 0.1), como demuestra el hecho de que no se detecte BCPs entre ambos sino sólo un punto crítico de anillo), en

tanto que la última interacción es la responsable de que las unidades próximas de pirenilo de ambos ligandos se encuentran prácticamente perpendiculares (ángulo entre planos promedio 54.9°) aproximando ligeramente uno de los átomos de H de una unidad de pireno (H3) a uno de los C centrales de la otra unidad de pireno para dar una débil interacción estabilizante de T-stacking ($d_{H3...C} = 3.958 \text{ \AA}$; $\rho(r) = 0.07 \cdot 10^{-2} e/a_o^3$; $\epsilon = 1.336$). Podría asumirse que la rigidez que esta estructura confiere al complejo desactiva parcialmente los mecanismos de relajación vibracional del estado excitado, con un consiguiente aumento de la fluorescencia con respecto a la del ligando libre.

9.3.5. Análisis de FMO.

El puente azina no sustituido (**14a**) presenta una elevada diferencia energética $\Delta\epsilon_{H-L}$ (Figuras 111 y 117a, Tabla 25) algo menor que su análogo azadiénico **10a** (5.65 eV, Figura 96, capítulo 8) y algo similar ocurre con el término dimetil sustituido **14b**. Como ya ha sido descrito para otros sistemas previamente estudiados, tanto la funcionalización del puente con grupos A como D, o ambos, provoca una notable disminución del *gap* HOMO-LUMO (Figura 117a, Tabla 25). Esto es lo que ocurre, de forma remarcable, en los derivados **14i** (variación del *gap* respecto a **14a** $\Delta\Delta\epsilon_{H-L} = -2.73 \text{ eV}$) y **14l** ($\Delta\Delta\epsilon_{H-L} = -3.08 \text{ eV}$) (Figura 117) en los que concurren un grupo dador con otro aceptor. El efecto de la introducción del grupo aceptor (**14f**) parece ser de mayor magnitud que la del grupo aceptor (**14j**) lo que podría justificarse por un carácter intrínsecamente dador del puente AZN. Este efecto en **14c** es muy pequeño, debido probablemente al mal solapamiento del puente AZN con el grupo $-\text{NH}_2$ o con el grupo $-\text{NO}_2$ (Figura 117a). El compuesto $\text{NH}_2\text{-AZN-H}$ (**14d**, verde oscuro) presenta un mayor *gap* que el compuesto H-AZN-NO_2 (**14e**, verde tenue), siendo por tanto la comunicación electrónica en **14d** peor que en **14e**, pero la combinación de ambos grupos en una tríada da lugar a un gran *gap* en **14c**.

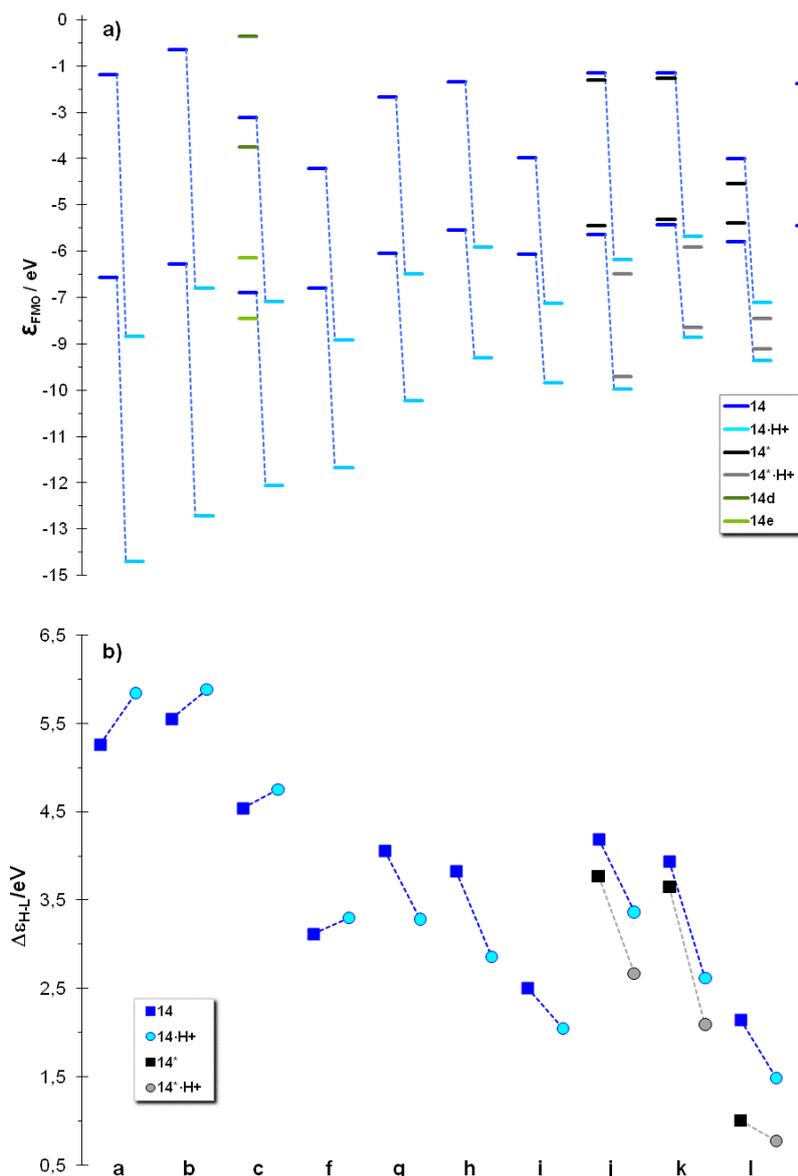


Figura 117: a) Diagrama de FMO y b) Parámetros $\Delta\epsilon_{H-L}$ (eV) (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para tríadas **14** (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados *N*-protonados **14·H⁺** (parte derecha, color más tenue). En verde se representa **14m** y en verde más tenue **14n**. En color negro/gris se representan los estados excitados **14*** (izquierda de cada par) y sus derivados *N*-protonados [**14·H⁺**]^{*} (derecha de cada par).

En las especies protonadas **14a-f·H⁺** la TEI se ve desfavorecida puesto que $\Delta\epsilon_{H-L}$ experimenta un ligero aumento con respecto a sus precursores sin protonar, mientras que la TEI se ve aumentada para las especies más estables **14g-l·H⁺** y **14n·H⁺** puesto que $\Delta\epsilon_{H-L}$ disminuye (Figura 126b).

El reordenamiento de carga eléctrica a consecuencia de una transición electrónica conlleva un mayor momento dipolar en los compuestos **14** excitados (Tabla 25). La separación energética entre el orbital HOMO y LUMO del estado excitado ($\Delta\epsilon_{H-L}^*$) es menor que en el estado fundamental (Tabla 25, Figura 117), lo que indica una posible mayor contribución de estructuras zwitteriónicas (**b**, Figura 112).

9.3.6. Análisis de densidad electrónica.

En la siguiente figura de densidad electrónica, se representa para cada molécula el sumatorio de cargas naturales en el puente AZN (centro) así como en los sustituyentes de las posiciones 1 (izquierda) y 4 (derecha), conectadas al puente por líneas de puntos.

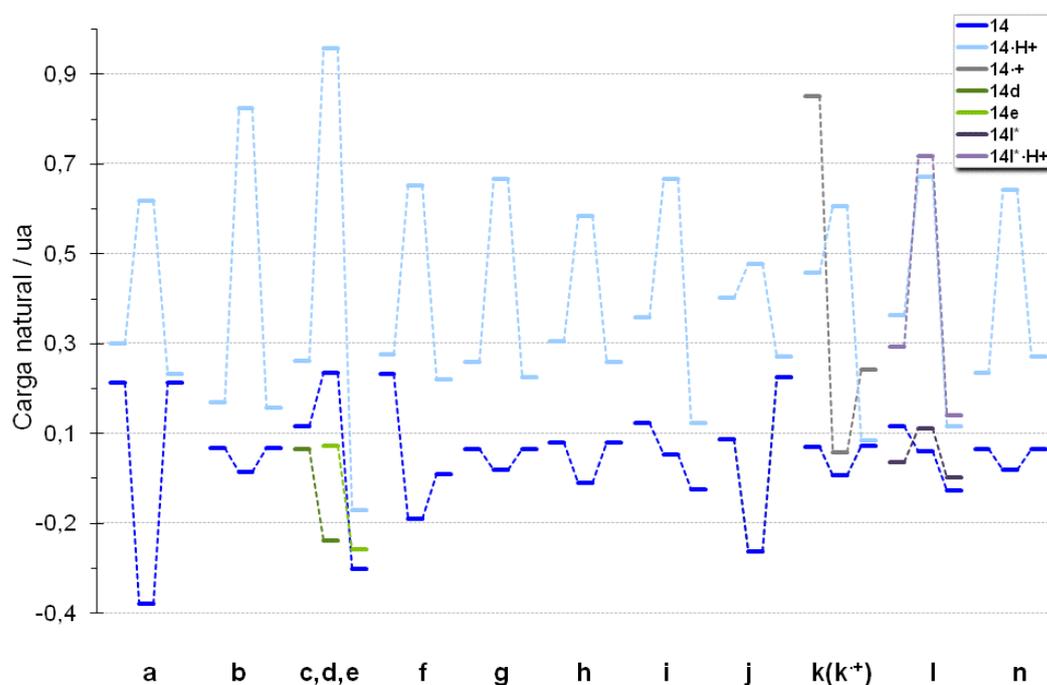


Figura 118: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para sistemas R^1 -AZN- R^2 : R^1 a la izquierda, AZN en el centro y R^2 a la derecha de cada grupo. Para el compuesto **14n**, el puente AZN resulta de la suma de ambos conectores. En azul se representan los compuestos tipo **14** y sus derivados *N*-protonados $14\cdot H^+$ (color más tenue). En gris se representa el catión radical $14k^+$ ([1]1). En verde se representa R^1 -AZN de **14d** y AZN- R^2 de **14e** (en color más tenue) En lila se representa el compuesto **14l*** y su derivado *N*-protonado $14l^*\cdot H^+$ (color más tenue).

La estructura electrónica de los compuestos simétricos **14b,g,h,k,n**, en el estado fundamental, presenta una distribución “simétrica” de densidad electrónica en ambos sustituyentes (posiciones 1 y 4), con carga ligeramente positiva sobre ambos y ligeramente negativa sobre el puente (Figura 118). La introducción, en cualquiera de las posiciones del puente, de una unidad dadora D o A, produce un desplazamiento electrónico que afecta fundamentalmente a los pares de electrones “ π ” del puente insaturado, al igual que se describió para los compuestos azadiénicos.

El compuesto **14c** portador de un grupo amino en posición 1 y un grupo nitro en 4, presenta la parte izquierda del diagrama similar a la de **14d**, también portador de un grupo amino, pero ligeramente más positiva en **14c** que, adicionalmente, tiene un grupo electroceptor en la otra posición. Igualmente, la parte de la derecha en **14c** es similar aunque un poco más negativa que en **14e**, que también posee el grupo nitro pero carece de grupo dador extra.

En los derivados azina portadores de un aceptor quinónico y un grupo dador (**14i,l**), se produce una transferencia electrónica desde el grupo dador periférico y el puente AZN (que se comporta también como dador), que adquieren, por tanto, carga positiva (Figura 118), hacia el sustituyente Qn, que queda negativamente cargado. De esta forma se produce una TEI efectiva en sentido 1→4 del puente AZN.

En estos mismos sistemas *N*-protonados **14i,l**·H⁺ (siendo el átomo de N protonado el más próximo al grupo Qn), una parte significativa de la carga positiva (además de sobre el puente AZN) es soportada por el sustituyente dador.

Resulta curioso el hecho de que la *N*-protonación de los derivados **14a,b,g,h,n** simétricos, a pesar de romper formalmente la simetría, origina sistemas en los que ambos grupos periféricos contribuye aproximadamente en la misma magnitud a aliviar la carga positiva, quedando positivamente cargados en casi la misma cantidad. Una significativa excepción a este comportamiento general lo proporciona el caso de la protonación de la diferroceniazina, **14k**·H⁺ (aunque curiosamente no el bis-azinoferrocenofano **14n**·H⁺) en la que los dos ferrocenos contribuyen desigualmente: mientras el Fc₂ queda prácticamente inalterado ($q = 0.04$ au), el Fc₁ incrementa notablemente su carga positiva ($q = 0.41$ au), casi tanto como la que adquiere ese mismo resto ferroceno oxidado ($q = 0.80$ au) en el compuesto de valencia mixta asimétrico **14k**⁺. En este último producto de monooxidación el Fc₂ contribuye a estabilizar la carga positiva mediante TEI, tal como queda de manifiesto mediante los correspondientes PDG (*vide infra*). También relacionado con este mismo producto

$14k^+$ resulta llamativo el hecho de que al producto final de oxidación adiabático ([1]1) asimétrico se llega a través de un producto inicial simétrico de oxidación diabática ([0]1) resultante de la eliminación formal de medio electrón a cada unidad ferrocénica (eliminación de un electrón de un HOMO simétricamente distribuido en los dos ferrocenos) y que se reorganiza desimetrizándose (Figura 119).

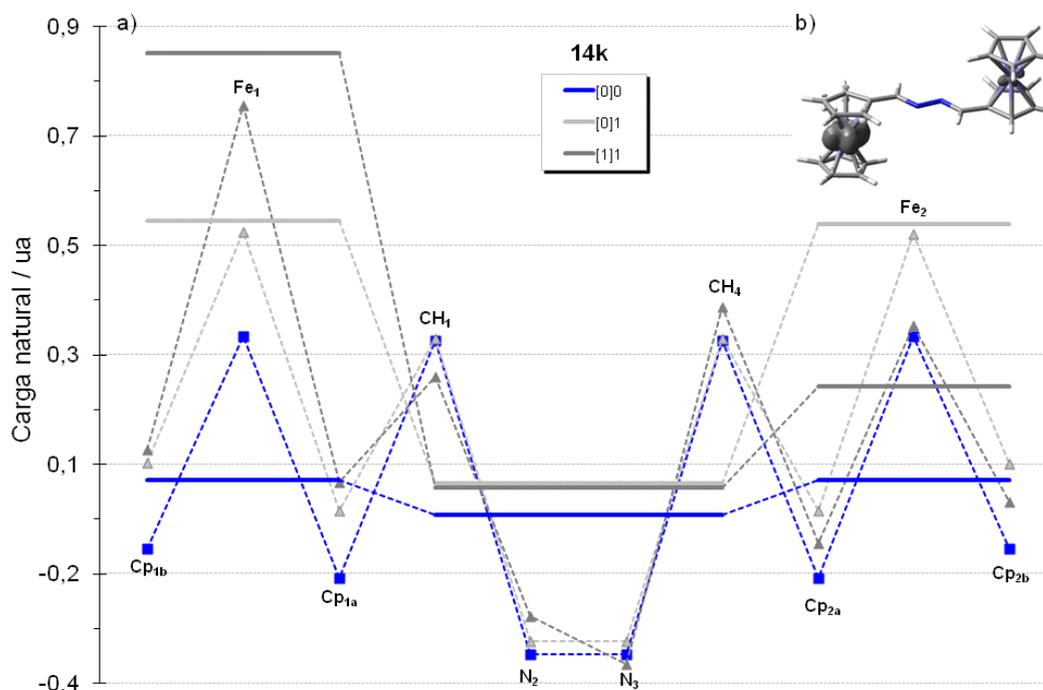


Figura 119: a) Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para la oxidación secuencial del compuesto **14k**: Fc₁ a la izquierda, AZN en el centro y Fc₂ a la derecha de cada grupo. En azul se representa el estado fundamental. En gris se representa el catión radical $14k^+$ ([1]1). La unidad Fc₁ se divide, a su vez, en Cp_{1b}, Fe₁ y Cp_{1a}, donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente y similarmente se subdivide Fc₂. El conector AZN se divide en CH(2), N(3), N(4) y CH(5), estando CH(2) enlazado directamente a Cp_{1a}. b) Isosuperficie de densidad de spin Mulliken (0.005 isovalor) en $14k^+$ calculada a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP.

La distribución electrónica en el estado excitado sólo se ha estudiado para la molécula **14l**, puesto que es el compuesto para el que se ha apreciado una TEI significativa asociada al proceso de excitación. A partir de una estructura básicamente zwitteriónica **14l**, $^+Fc=CH-N=N-CH=BQn^-$, en el estado fundamental, el sustituyente BQn no cambia prácticamente la carga eléctrica al pasar al estado excitado, mientras que el puente AZN transfiere cierta densidad electrónica al sustituyente ferroceno, al pasar del estado fundamental al excitado, quedando la unidad de Fc cargada negativamente en el estado excitado (-0.013 ua) (Figura 118).

9.4. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.

La adición tanto de un grupo dador como de un grupo aceptor sobre el puente azina (compuesto **14a**), da lugar a que la transición óptica correspondiente ocurra a un valor menor de energía (mayor λ , Figura 120) ya que, como se vio anteriormente, la adición de estos grupos produce una disminución de la separación energética entre los orbitales HOMO y LUMO (Figuras 141a-b), al igual que en los compuestos azadiénicos **10**. Las conclusiones del estudio TD-DFT de los sistemas **14** concuerdan con los resultados obtenidos en el apartado anterior (análisis de OM y distribución electrónica). Así, los compuestos **14**, con una unidad *D* (ferrocenilo), muestran un desplazamiento batocrómico del máximo de las bandas esperadas de absorción, es decir, hacia longitudes de onda mayores y por tanto de menor energía (Tabla 26, Figura 120).

Tabla 26: Parámetros relacionados con las transiciones ópticas de baja energía calculadas (RIJCOSX-B3LYP-D3/def2-TZVPP//RIJCOSX-B3LYP-D3/def2-TZVP) mediante TD-DFT para compuestos **14**.²⁴⁸

	f_{osc}	Energy eV	λ nm	Asignación
14a	0.013843437	3.790	327.1	HOMO \rightarrow LUMO
14a \cdot H ⁺	0.033746979	6.418	193.2	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14b	0.015651892	4.111	301.6	HOMO \rightarrow LUMO
14b \cdot H ⁺	0.175975609	5.854	211.8	HOMO \rightarrow LUMO
14c	0.068997059	4.579	270.8	HOMO \rightarrow LUMO
14c \cdot H ⁺	0.023456749	4.747	261.2	HOMO -2 \rightarrow LUMO
14f	0.013504714	3.209	386.3	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14f \cdot H ⁺	0.017875648	3.421	362.4	HOMO -2 \rightarrow LUMO
14g	0.551924160	4.012	309.0	HOMO \rightarrow LUMO
14g \cdot H ⁺	0.022909490	3.080	402.6	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14h	0.017223090	3.387	366.0	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14h \cdot H ⁺	0.299345920	2.848	435.4	HOMO \rightarrow LUMO
14i	0.027859289	2.219	558.8	HOMO \rightarrow LUMO
14i \cdot H ⁺	0.021955774	2.022	613.2	HOMO \rightarrow LUMO
14j	0.002050854	3.401	364.5	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14j [*]	0.001943687	3.376	367.3	HOMO -1 \rightarrow LUMO+2
14j \cdot H ⁺	0.011488217	1.786	694.2	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14j [*] \cdot H ⁺	0.018598902	1.081	1146.9	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14k	0.001042365	2.202	563.1	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14k [*]	0.001109172	1.209	1025.9	HOMO \rightarrow LUMO+1
14k ⁺	0.043718567	0.699	1773.1	HOMO \rightarrow LUMO
14k \cdot H ⁺	0.007825816	1.773	699.3	HOMO -1 \rightarrow LUMO
14k [*] \cdot H ⁺	0.009902625	1.202	1031.5	HOMO -1 \rightarrow LUMO

14l	0.00326411	1.758	705.2	HOMO -1→ LUMO
14l*	0.005232595	0.737	1683.3	HOMO -1→ LUMO
14l·H⁺	0.013061917	1.000	1239.3	HOMO -1→ LUMO
14l*·H⁺	0.025212643	0.289	4293.0	HOMO -1→ LUMO
14n	0.007373046	2.154	575.7	HOMO -3→ LUMO
14n·H⁺	0.002545832	1.722	719.8	HOMO → LUMO

De la misma manera, la introducción en el puente de una unidad D y de una unidad A, como por ejemplo en **14i,l**, da lugar a un desplazamiento batocrómico (Figura 120), experimentando una disminución de energía con respecto a **14a** de 1.57 eV y 2.03 eV, respectivamente.

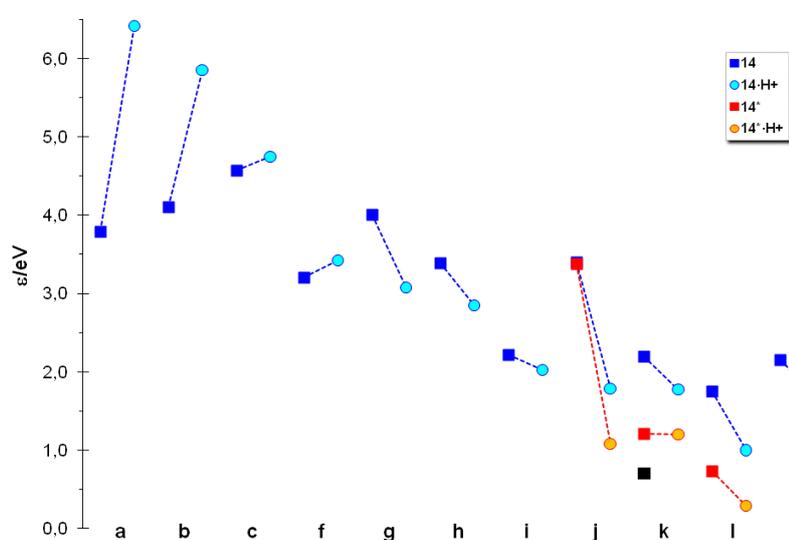


Figura 120: Parámetros ϵ (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP// B3LYP-D3/def2-TZVP) para los compuestos **14** en su estado fundamental. La parte izquierda de cada par, con azul más intenso, corresponde al compuesto neutro **14** mientras que la parte derecha en, azul más tenue, a sus derivados *N*-protonados **14·H⁺**. En color rojo/naranja se representan los estados excitados **14*** (izquierda de cada par) y sus derivados *N*-protonados **14*·H⁺** (derecha de cada par). En color negro se representa el catión radical **14k⁺**.

Por otra parte, la protonación de los términos simples (no ferrocénicos) **14a-f**, conlleva un desplazamiento ipsocrómico (Figura 120). Es decir, la transición electrónica requiere mayor energía (está desfavorecida), en consonancia con el gran gap $\Delta\epsilon_{H-L}$ observado para estos compuestos (Figura 117a-b).

Sin embargo, la protonación de los compuestos **14g-n** provoca un desplazamiento batocrómico, tal como justifican las variaciones de $\Delta\epsilon_{H-L}$ recientemente comentadas (Figura 117).

9.5. Parámetro de distorsión del puente, HOMCDc.

Tal y como ya se introdujo en el apartado 3.2 y en otros capítulos, el diferente grado de TEI desde el extremo D al A, a través del puente AZN, debe transcurrir mediante la contribución de estructuras resonantes zwitteriónicas (Figura 112) en las que se modifica sustancialmente la alternancia de enlaces simples y dobles entre ambos extremos de la cadena. La cesión efectiva de pares de electrones por TEI a través del puente simétrico AZN (en dirección 1→4) conlleva una modificación del esquema alternante de enlaces sencillos y dobles, pasando, en un caso ideal, de dos enlaces dobles y tres sencillos entre los extremos D y A (**a**) a tres dobles y dos sencillos (**b**).

Para cuantificar la magnitud de esta alternancia y poder así estimar indirectamente en qué grado se produce la TEI, se ha utilizado el mismo parámetro HOMCDc, previamente definido en el capítulo 8 para el caso del puente AZD. La única diferencia en este caso es que aparte de los enlaces C-N también el enlace central N-N tiene que ser transformado en “distancias virtuales C-C” por medio de los órdenes de enlace de Pauling (PBO),²⁷⁰ para cuyo cómputo *ad hoc* se han utilizado distancias de enlace sencillo y doble C-C, C-N y N-N provenientes de un conjunto básico de estructuras calculadas al mismo nivel de teoría que los sistemas estudiados (Figura 121). Para este puente concreto, utilizando las estructuras de la Figura 146 se han obtenido las distancias de enlace simple C-C ($R_{C-C} = 1.47965 \text{ \AA}$, promedio de 4 valores), C-N ($R_{C-N} = 1.41271 \text{ \AA}$, promedio de 4 valores) y N-N ($R_{N-N} = 1.37889 \text{ \AA}$, promedio de 4 valores), así como las de los enlaces dobles C=C ($R_{C=C} = 1.32803 \text{ \AA}$, promedio de 4 valores), C=N ($R_{C=N} = 1.27370 \text{ \AA}$, promedio de 6 valores) y N=N ($R_{N=N} = 1.24564 \text{ \AA}$, promedio de 2 valores) (B3LYP-D/def2-TZVP).

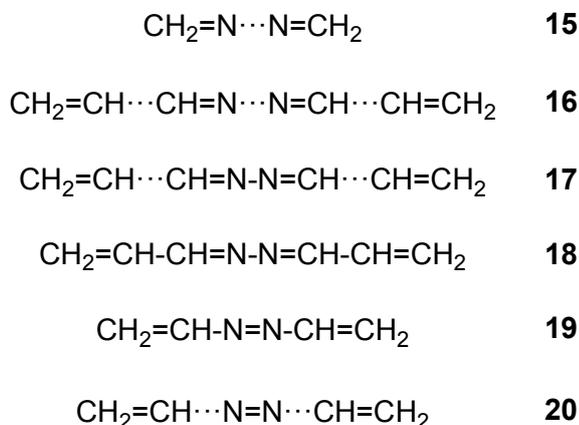


Figura 121: Estructuras modelo utilizadas para el cómputo de distancias para enlaces CC, CN y NN simples y dobles en el caso del puente AZN.

A partir de estas constantes, los enlaces C-N (tanto en C1=N2 como el N3=C4 del puente AZN) y N-N (N2-N3) se transforman en las distancias C-C virtuales (equivalentes) que presentan el mismo PBO. Para ello se definen previamente las constantes $\gamma_{CC} = 0.218741 \text{ \AA}$, $\gamma_{CN} = 0.200547 \text{ \AA}$ y $\gamma_{NN} = 0.192239 \text{ \AA}$ (obtenidas de forma análoga al capítulo 7, ecuaciones 7 y 8) que permiten obtener los PBO para cualquier enlace CC, CN o NN en función de sus distancias de enlace d_{CC} , d_{CN} o d_{NN} (ecuaciones 9 y 10). En este caso, además:

$$PBO_{NN} = e^{(\gamma_{NN} - d_{NN})/R_{N-N}} \quad (17)$$

$$\frac{\gamma_{CC} - d_{CC}}{R_{C-C}} = \frac{\gamma_{NN} - d_{NN}}{R_{N-N}} \quad (18)$$

$$d_{CC} = \gamma_{CC} - (\gamma_{NN} - d_{NN}) \frac{R_{C-C}}{R_{N-N}} \quad (19)$$

En el caso del puente AZN, para el cálculo del término EN se toma como valor “óptimo” el promedio correspondiente al compuesto **19** ($R_{opt} = 1.36075 \text{ \AA}$). De la condición de normalización requerida para asignar a la estructura **19** el máximo valor de distorsión geométrica (GEO=1), por constituir la situación límite de una molécula puramente representada por la estructura “*b*” (Figura 116), junto con una contribución nula de elongación (EN=0), se deriva una constante de normalización $\alpha = -63.95334643 \text{ \AA}^{-2}$. De nuevo, a partir del parámetro HOMCDc se puede obtener el descriptor CDc (de *Conjugated Diene character*) tras efectuar un cambio de escala que no sólo asigne un valor 1 para el compuesto **19**, sino que, además, asigne el valor 0 al compuesto **15** que representa una estructura totalmente no conjugada tipo “*a*” (Figura 116). Para la definición de CDc (ecuación 20) se utiliza el valor de HOMCDc del compuesto **15** (HOMCDc(**15**) = -0.29622).

$$CDc = \frac{HOMCDc - HOMCDc(18)}{1 - HOMCDc(18)} \quad (20)$$

Mediante este procedimiento se han obtenido los valores de HOMCDc y sus componentes recogidos en la Tabla 27. Dada la definición utilizada para el cálculo de HOMCDc y CDc, quedan excluidos de este estudio los derivados no sustituidos en alguno de los extremos (H-Azn-R): **14a,f,j**.

Tabla 27: Parámetros calculados en Å (B3LYP-D/def2-TZVP) para la distorsión geométrica del puente AZN en algunos compuestos **14** de referencia.^{a)}

	GEO ⁵	EN ⁵	HOMCDc ⁵	CDc ⁵
14b	-0.32414	-0.08839	-0.41253	-0.08973
14b·H⁺	-0.21227	-0.06098	-0.27324	0.017729
14c	-0.15423	0.000272	-0.15395	0.109757
14c·H⁺	-0.19632	-1.8E-05	-0.19634	0.077059
14g	-0.17584	-0.03998	-0.21582	0.062029
14g·H⁺	-0.05404	-0.01986	-0.0739	0.171516
14h	-0.15568	-0.03457	-0.19024	0.081761
14h·H⁺	-0.02504	-0.01407	-0.03911	0.198359
14i	-0.13641	-0.03052	-0.16693	0.099747
14i·H⁺	-0.00486	-0.01421	-0.01907	0.213816
14k	-0.14418	-0.02631	-0.1705	0.096994
14k·H⁺	-0.02448	-0.0099	-0.03437	0.202012
14k⁺	-0.05194	-0.01448	-0.06642	0.177289
14l	-0.12988	-0.0254	-0.15528	0.108737
14l·H⁺	-0.00174	-0.01054	-0.01228	0.219056

El superíndice “5” hace referencia a que para el cómputo se han utilizado los cinco enlaces entre el extremo D y el A (incluyendo los extremos D-*Azn* y el *Azn*-A).

El compuesto bis(metil)sustituido **14b** presenta un bajo valor (muy negativo) de HOMCDc (Figura 122), como corresponde a la limitada deslocalización de los electrones del puente. La presencia de dos sustituyentes aromáticos de naturaleza igualmente electrodonadora en los extremos del puente en **14g** o en **14h** provoca un notable aumento de la distorsión del puente al permitir la conjugación entre estos extremos (al igual que ocurre en los compuestos azadiénicos análogos). La introducción de un grupo dador D y un grupo A, como representan, en el caso más simple, los compuestos **14i-l**, proporciona un notable aumento de la contribución de la forma zwitteriónica conjugada, lo que se traduce en una mayor distorsión del puente, y por tanto en una TEI más favorecida. De forma muy interesante, como ya se comentó, el catión-radical **14k⁺** posee características de compuesto de *valencia mixta* asimétrico, en el que sólo un grupo dador ferroceno queda reducido (por definición en la posición 4 del puente), mientras que el otro ferroceno queda en forma oxidada ferrocenio, aceptora, en posición 1 (Figura 119). En esta forma electrónicamente muy asimétrica se produce una TEI efectiva en el sentido 1←4 generando transiciones ópticas “de intervalencia” en la zona del espectro del infrarrojo cercano, al tiempo que produce una elevada distorsión geométrica del puente. Los compuestos **14i,l** presentan el típico comportamiento de las tríadas D-

Azn-A, mostrando claramente una mayor distorsión geométrica del puente (GEO) (Tabla 27 y Figura 122), en consonancia con la mayor TEI observada mediante otros indicadores electrónicos, en el sentido D→A.

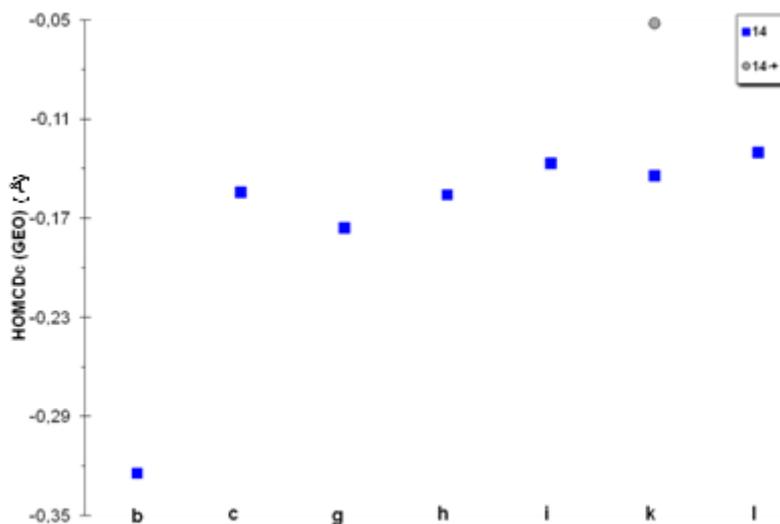


Figura 122: Componente GEO de los parámetros HOMCDc calculados (B3LYP-D3/def2-TZVP) para la descripción de la distorsión geométrica del puente en compuestos **14**. En gris se representa el catión radical **14k⁺** ([1]1).

9.6. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.

En lo que se refiere a la descripción geométrica de las especies **14** portadoras de unidades de ferroceno, se observa escasa variación de la distancia Fe-Cp_b^c (Figura 123) con respecto a la distancia análoga en el ferroceno sin sustituir ($\Delta d_{\text{Fe-Cp}_b} \approx 0$) (Tabla 28), lo cual parece indicar una TEI inexistente entre los centros D y A (en sentido 1→4) a través del puente AZN en compuestos neutros, al menos involucrando una cesión de densidad electrónica desde el átomo de Fe.

La *N*-protonación de los compuestos *D-Azn-A* conlleva un aumento significativo de la distancia Fe-Cp_b (Figura 123), lo que debe interpretarse como un aumento de la cesión de densidad electrónica desde el ferroceno no necesariamente hacia el extremo aceptor, sino presumiblemente hasta el puente.

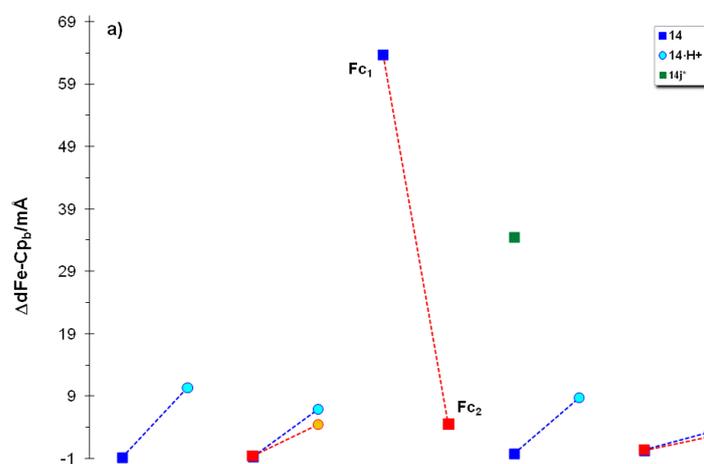
En el complejo de valencia mixta **14k⁺** el Fc₁ (de la posición 1) queda oxidado (ferrocenio) y muestra un gran aumento en la distancia Fe⋯Cp_b, pero con bajos valores de los otros PDG; en cambio se observa una elongación pequeña en el Fc₂

puesto que queda formalmente como Fe(II), aunque participando en una TEI hacia el extremo oxidado y de ahí los significativos valores de los otros PDG (Figura 123).

Tabla 28. Parámetros para la caracterización de la distorsión geométrica (B3LYP-D3/def2-TZVP) de las unidades de ferroceno en los compuestos **14** y derivados.

	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_a}$ (mÅ)	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_b}$ (mÅ)	α (°)	β_T (°)	HOMFc ⁵ (Å)
14j	-3.6	-0.8	3.03	0.62	0.01264
14j·H⁺	2.4	10.3	10.89	5.66	0.10433
14k·Fc₁	-3.1	-0.7	2.22	0.70	0.01091
14k Fc₁⁺	51.5	63.7	3.98	0.75	0.00482
14k Fc₁·H⁺	-1.1	6.9	6.62	4.16	0.07102
14k Fc₂	-3.5	-0.6	3.13	0.67	0.01125
14k·Fc₂⁺	-0.5	4.5	6.34	2.50	0.04152
14kFc₂·H⁺	-1.3	4.4	-4.32	3.26	0.03929
14l	-3.0	-0.2	3.90	0.80	0.01819
14l·H⁺	4.3	8.7	7.05	5.11	0.06599
14l*	47.9	34.5	1.64	0.26	-0.00232
14n·Fc₁	0.2	0.4	1.30	1.75	0.00918
14n Fc₁·H⁺	1.5	3.2	3.47	3.25	0.03251
14n Fc₂	0.1	0.3	1.29	1.76	0.00918
14n·Fc₂·H⁺	5.4	2.5	1.57	4.37	0.00858

* Distancia (Fe-Cp^c en FcH): 1.6818 Å (B3LYP-D3/def2-TZVP).



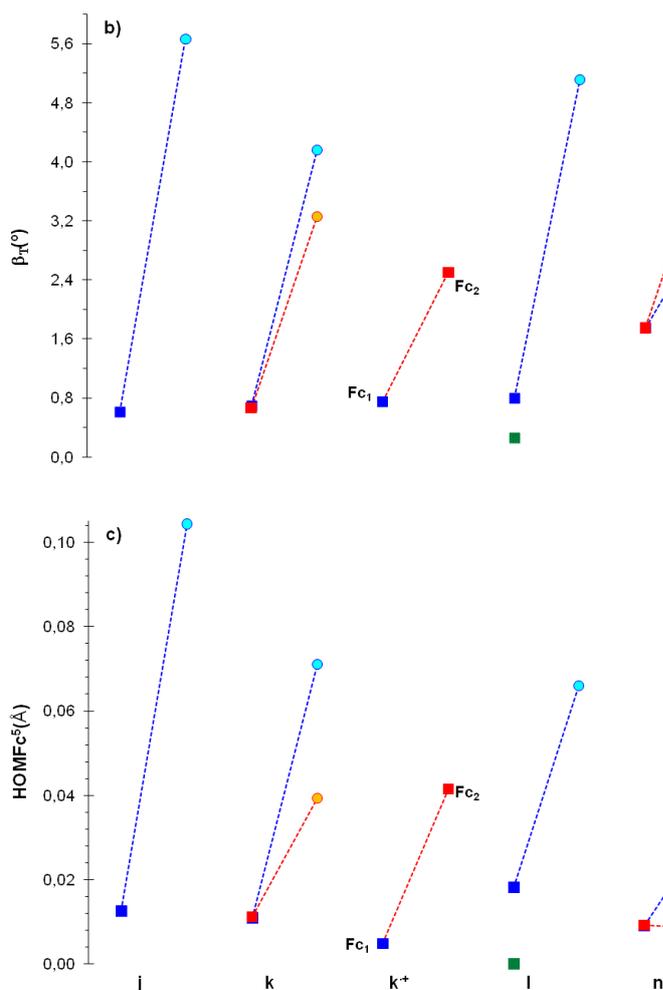


Figura 123: Distorsión geométrica calculada (B3LYP-D3/def2-TZVP) para los compuestos **14** en azul (parte izquierda de cada par, color más intenso) junto con sus respectivos derivados *N*-protonados **14**·H⁺ (parte derecha, color más tenue). En color verde se representa el compuesto excitado **14l***. Para los compuestos **14k** y **14n**, el Fc₁ se representa en azul y en rojo se representa la unidad Fc₂ (con colores más tenues para los derivados protonados **14k**·H⁺ y **14n**·H⁺). Para los productos de monooxidación **14k**⁺ y **14n**⁺ se representa el Fc₁ (en azul) y el Fc₂ (en rojo). a) Δd_{Fe-Cpb} (mÅ); b) β_T (°); c) $HOMFc^5$ (Å).

Los ángulos interanulares β_T muestran valores pequeños para las estructuras neutras **14** (Tabla 28, Figura 123b), lo que claramente apunta hacia la inexistencia de una interacción directa del átomo de Fe con el C exocíclico al que está unido el Fc, y que pudiera ser portador en mayor o menor medida de una deficiencia electrónica (al igual que los compuestos **10** azadiénicos), excepto para **14n** por tener dos unidades del conector AZN punteando las dos unidades de ferroceno, lo que estéricamente condiciona el plegamiento del ángulo intercentroides β_T . Se concluye, por tanto, que estos sistemas neutros ceden densidad electrónica a la unidad aceptora a través del puente y desde el átomo de hierro, pero no por interacción de éste con el puente sino

a través del anillo Cp_a (esquemáticamente Fe→Cp_a→AZN, mecanismo *hopping*). Esta conclusión concuerda con los bajísimos valores de $\Delta d_{\text{Fe-Cp}_b}$ y viene adicionalmente avalada por la fulvenización que experimenta este anillo Cp_a (Figura 123c), con valores de HOMFc moderados aunque significativos.

La N-protonación de las tríadas **14** genera sistemáticamente un aumento destacable tanto del ángulo β_T como del HOMFc. Esta distorsión geométrica concuerda con la elevada TEI de los compuestos **14** protonados desde el ferroceno al puente protonado, debido tanto a la interacción directa del átomo de Fe con el puente AZN (aumento de β_T) como vía Cp_a (aumento de HOMFc). Por último, al pasar el compuesto **14I** del estado fundamental al excitado, el significativo valor de β_T junto con una escasa fulvenización indica inequívocamente una TEI desde el átomo de Fe por mecanismo exclusivo de interacción con el puente. La cesión de un electrón al extremo aceptor lo convierte en una unidad de ferrocenio que se caracteriza por una elevada distancia Fe-Cp pero con baja fulvenización (eg. HOMFc = 0.0003 Å para FcH⁺ al nivel de trabajo).

9.7. Compuestos relacionados.

9.7.1. Sistemas heteroaromáticos.

Al igual que en el apartado 8.7 del capítulo referente al puente AZD, aquí se incluye el estudio de algunos compuestos *pull-push* resultantes de la introducción de un átomo de S en el puente de AZN para dar lugar al heterociclo tiadiazol (TDZ) (Figura 124).

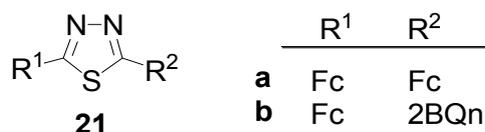


Figura 124: Tiadiazoles **21** estudiados.

Tabla 29. Momentos dipolares (Debye) y diferencia (*gap*) HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para compuestos **21**.

	μ	$\Delta\epsilon_{H-L}$	f_{osc}	Energía eV	λ nm	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_b}$ ^{a)}		β_T		HOMFc ⁵	
						(Å)		(°)		(Å)	
						Fc ₁	Fc ₂	Fc ₁	Fc ₂	Fc ₁	Fc ₂
21a	2.91	4.05	0.0038	2.240	553.4	-0.0013	-0.0019	1.04	1.05	0.00790	0.00812
21a⁺	11.56		0.0765	0.654	1894.5	0.0030	0.0619	1.77	1.57	0.02723	0.00346
21b	4.12	1.93	0.0012	1.543	803.5	-0.0011		0.67		0.01232	

^{a)} Distancia Fe-Cp^c en FcH: 1.6818 Å (B3LYP-D3/def2-TZVP).

El único TDZ disustituido con dos grupos R_1 y R_2 iguales (**21a**) posee simetría C_s , siendo por tanto su momento dipolar diferente a cero (Tabla 29).

Al comparar el compuesto **14i** (Fc-AZN-Fc) con **21a**, se observa que tanto los valores del *gap* como de longitud de onda calculada para el tránsito electrónico son prácticamente iguales (Tablas 25, 26 y 29). Al igual que **14i** en estado fundamental (Figura 119a), la distribución de densidad electrónica en **21a** (Figura 117b) sobre ambas unidades ferrocénicas es simétrica. En consecuencia, la eliminación diabática de un electrón ($[0]1$) tiene lugar tanto en Fc_1 como en Fc_2 en igual proporción, pero la subsiguiente reorganización geométrica ($[1]1$) conlleva una redistribución de la densidad electrónica quedando Fc_2 y N_4 con mayor carga positiva (Figura 125b), y concentrándose la de densidad de spin sobre Fc_2 tras la oxidación adiabática (Figura 125a)

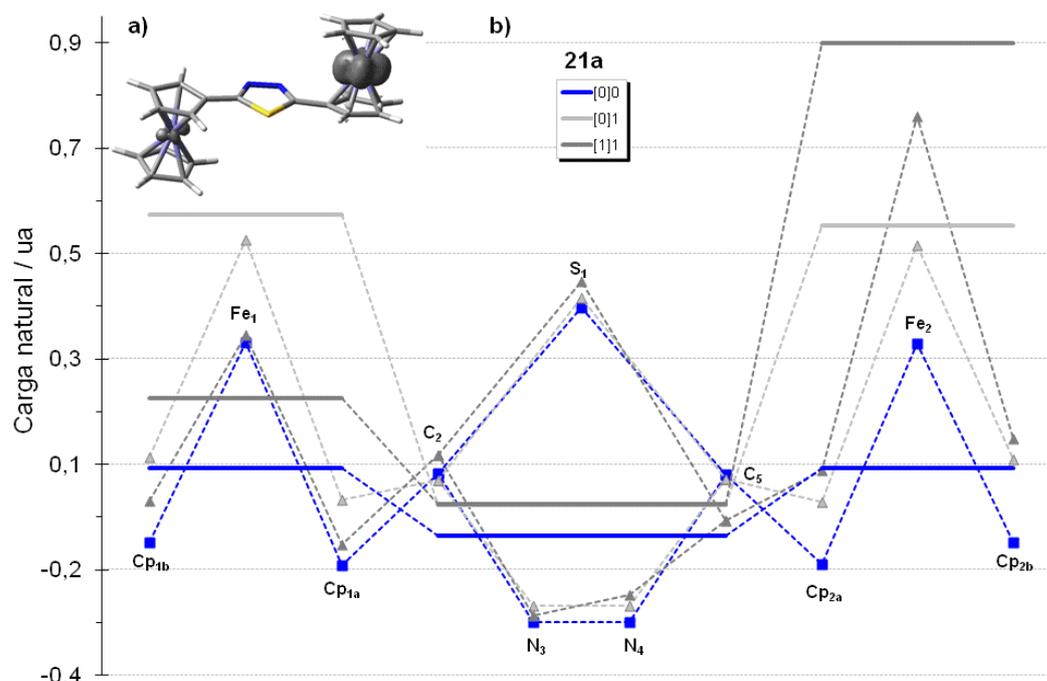


Figura 125: a) Isosuperficie de densidad de spin Mulliken (isovalor 0.005ua) en $21a^+$ calculada a nivel B3LYP/6-31G*. b) Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para el compuesto **21a**: Fc_1 a la izquierda, AZN en el centro y Fc_2 a la derecha de cada grupo. En azul se representa el estado fundamental. En gris se representa el catión radical $21a^+$ ($[1]1$). La unidad Fc_1 se divide, a su vez, en Cp_{1b} , Fe_1 y Cp_{1a} , donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente. El conector AZN se divide en S(1), CH(2), N(3), N(4) y CH(5), estando CH(2) enlazado directamente a Cp_{1a} . La unidad Fc_2 se divide en Cp_{2a} , Fe_2 y Cp_{2b} , donde Cp_{2a} es el Cp unido directamente al puente.

9.8. Conclusiones.

El estudio teórico realizado pone de manifiesto que el puente AZN simétrico no potencia la transferencia electrónica en dirección 1→4 al conectar tríadas entre un dador y un aceptor (D-AZN-A). La *N*-protonación afecta la transferencia electrónica, que queda potenciada en los sistemas más estables **14e-k**·H⁺.

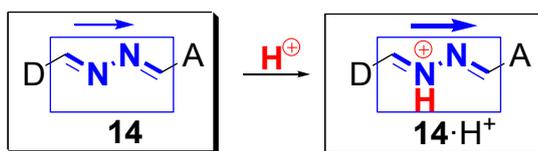


Figura 126: Esquema de protonación de los compuestos **14**.

10. Estudio teórico de tríadas push-pull ferroceno-imidazol-quinona fusionada.

10.1. Introducción.

Dentro del ámbito de los “*nuevos materiales*” el conector azadiénico, -CH=N-CH=CH-, se ha descrito en el capítulo anterior como un excelente candidato para actuar como cable molecular para la transferencia electrónica intramolecular (TEI) entre una fuente dadora (D) y un sistema aceptor (A) en dispositivos denominados *tríadas*.⁹³⁻⁹⁷ De forma análoga a los capítulos anteriores, en este capítulo se va a considerar como centro dador de electrones de la tríada una unidad de ferroceno y como grupo aceptor un sistema quinónico, pero en este caso fusionado a una unidad de imidazol, la cual está directamente conectada al dador ferrocénico a través de la posición 2 del heterociclo, **22**-H (se explicita en el nombre el átomo de H presente en la unidad imidazólica). La introducción de un conector aromático entre la unidad D y la unidad A, produce una importante perturbación tanto en la distribución como en el contenido energético de la densidad electrónica a lo largo de la tríada, provocando una modificación sustancial de las propiedades conductoras, así como, en general, de las propiedades físicas y químicas del sistema molecular en estudio. Además, el hecho de que el puente de unión sea un sistema rico en electrones, podría

adicionalmente favorecer la transferencia electrónica, como se ha visto en el capítulo 8 (azadienos) con los compuestos **2**. Con este estudio, se pretende igualmente establecer relaciones entre TEI y propiedades electrónicas, así como entre éstas y la geometría. Para ello, se va a considerar como hilo conector el fragmento IMD del anillo de imidazol comprendiendo únicamente los átomos no pertenecientes a la unidad de quinona (Figura 127), por lo que la nomenclatura que se utilizará en lo sucesivo será D-IMD=A.

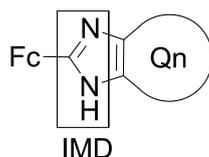


Figura 127: Estructura general de las tríadas Fc-AZD=Qn, **22**·H.

10.2. Objetivos.

El objetivo general que se persigue (al igual que en los capítulos anteriores) consiste en determinar la efectividad de la transmisión de electrones entre el grupo dador y el grupo aceptor, mediante la metodología habitual empleada en sistemas anteriormente descritos: el estudio de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO, distribución de densidad electrónica y parámetros geométricos derivados de la alternancia de enlaces en el puente. La funcionalidad de interruptor molecular se pretende conseguir mediante el proceso reversible ácido-base afectando a la protonación del puente IMD.

Como referencias de sistemas dador-puente-aceptor, para el estudio de las distribuciones electrónicas, niveles orbitálicos y parámetros geométricos, se utiliza el sistema azadiénico disustituido descrito en el capítulo anterior D-AZD-A, **10**, siendo D una unidad de ferroceno y como grupos aceptores A una unidad quinónica (*p*-benzoquinona, naftoquinona y antraquinona), que son considerados buenos “recolectores electrónicos” por su carácter π -aceptor. Como referencias para los sistemas imidazol fusionados **22**·H, se ha incluido, en primer lugar, el imidazol (H-IMD=H₂) **22a**·H, y el derivado 2,4,5-trimetil sustituido (Me-IMD=Me₂) **22b**·H, así como 1H-benzo[d]imidazol-4,7-diona (**22c**·H) y 2-ferrocenil-1H-imidazol (**22d**·H). Los compuestos **22e-g**·H constituyen, por tanto, el objeto de estudio en este capítulo, habiéndose incluido muy particularmente los dos últimos (**22f,g**·H) por tratarse de

especies preparadas en nuestro grupo de investigación^{287,66} y para las que nos interesa especialmente su descripción electrónica.

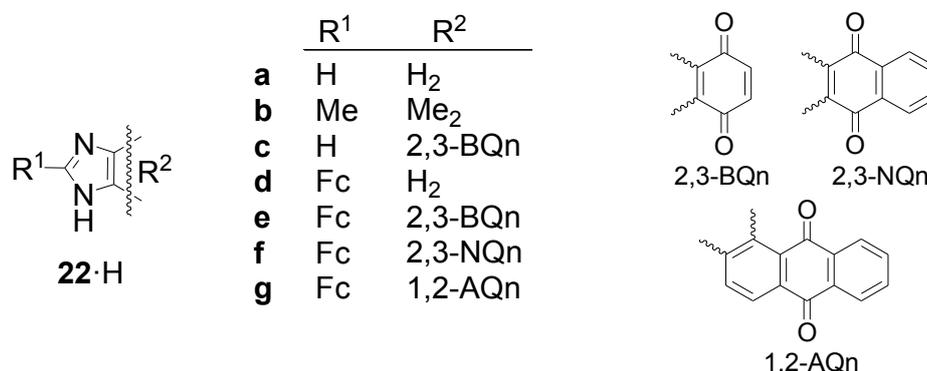


Figura 128: Compuestos **22·H** objeto de estudio.

10.3. Características generales del heterociclo imidazol.

El imidazol es un intermediario de la biosíntesis de la histidina y se forma mediante pérdida de agua a partir de 3-(4-imidazolil)glicerol fosfato. Es un heterociclo aromático cuya estructura ha servido de base para el desarrollo de varios fármacos benzoimidazólicos por su capacidad antimicrobiana y antiparasitaria (*bendazol*, *mebendazol*, *albendazol*, *ricobendazol*, *febendazol*, *oxfendazol* y *triclabendazol* entre otros) descubierta en los años 40, antiemética (antagonista de receptores dopaminérgicos D2, por ejemplo *domperidona*) así como en la obtención de imágenes y espectros celulares mediante resonancia magnética. Tiene aplicaciones en la industria de componentes electrónicos, fotografía, fabricación de materiales anticorrosivos y retardantes de ignición.²⁸⁸

La aromaticidad del imidazol, que le confiere gran estabilidad química, se puede explicar por la existencia de un sexteto de electrones π , debido a la presencia en la molécula de un nitrógeno con dos electrones en un orbital atómico *p* no hibridado (*N1* “nitrógeno pirrólico”) y un nitrógeno trigonal con un par solitario de electrones en un orbital híbrido y un solo electrón en el orbital *p* (*N3* “nitrógeno piridinico”), además de tres carbonos trigonales cada uno con un electrón en el orbital *p* (Figura 129).²⁸⁹ Consecuentemente las reacciones químicas de los imidazoles presentan una combinación e interacción mutua entre la típica reactividad de la piridina y la del pirrol.

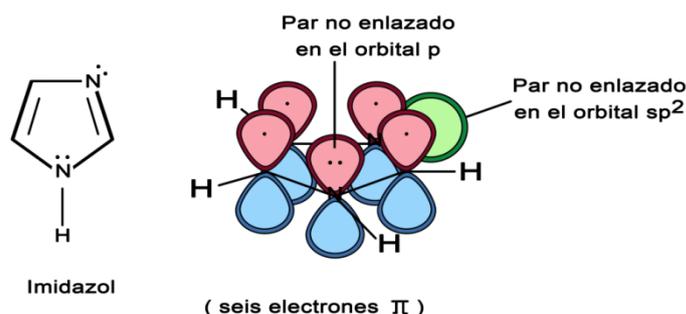


Figura 129: Orbitales atómicos involucrados en el sexteto aromático del imidazol.

El imidazol tiene propiedades anfóteras, es decir, puede actuar tanto de ácido ($pK_a = 14.52$) como de base ($pK_b = 7.05$) según el medio en que se encuentre (Figura 130). Como base, gracias al par de electrones no enlazantes del *N3* que no forman parte del sexteto aromático, y como ácido, ya que el nitrógeno *N1* puede perder un protón en presencia de una base.²⁹⁰ Las reacciones ácido-base del imidazol como residuo de la histidina son importantes en muchos sistemas biológicos, ya que está comúnmente asociado con subunidades de proteína que actúan en catálisis ácido-base para transportar protones de un lugar a otro.^{291,292}

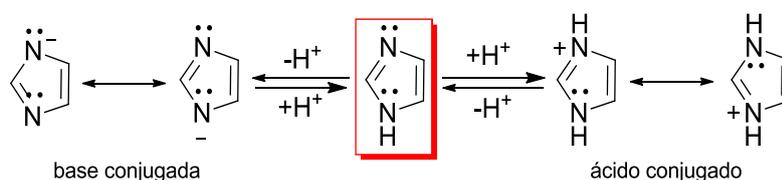


Figura 130: Carácter anfótero del imidazol.

El imidazol es básico por naturaleza y reacciona con ácidos de Brønsted formando un catión imidazolio (Figura 130) que se estabiliza por deslocalización de la carga positiva sobre ambos átomos de nitrógeno, dando lugar a dos estructuras resonantes degeneradas. Otro tanto puede decirse del anión imidazoluro originado tras comportarse el imidazol como (débil) ácido de Brønsted.

10.4. Análisis de momento dipolar, orbitales moleculares y distribución electrónica.

10.4.1. Momento dipolar

El sistema aromático que actúa como espaciador dificulta la polarización de la nube electrónica π en la dirección D \rightarrow A, coincidiendo con el eje principal de la molécula, probablemente debido a que su participación supone una disminución de su aromaticidad (Figura 131). Esto se observa en la disminución de momento dipolar que provoca la introducción del espaciador (Tabla 30).

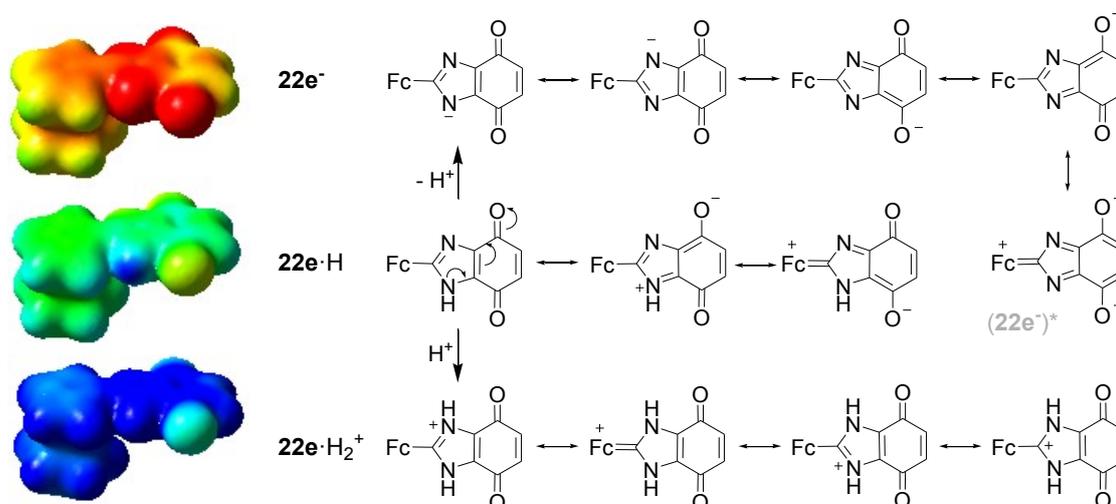


Figura 131: Estructuras resonantes de $22e\cdot H$ y su ácido ($22e\cdot H_2^+$) y base ($22e^-$) conjugados. A la izquierda mapas de potencial electrostático (de -0.150 hasta 0.150 ua) sobre isosuperficie de densidad electrónica (0.005 ua).

Tabla 30: Momentos dipolares (Debye) y distribución HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para distintos compuestos $22\cdot H$ y derivados *N3* y *NI*-protonados ($22e\cdot H_2^+$) y desprotonados ($22e^-$), respectivamente.

	μ		$\Delta\epsilon_{H-L}$		$\Delta\epsilon_L$		$\Delta\epsilon_H$		$\Delta\epsilon_{H-L}$	
	$22\cdot H$	$22\cdot H_2^+$	22	$22\cdot H$	$22\cdot H_2^+$	22	22	22	22	22
a	3.75	1.42	1.07	6.87	6.70	6.36	6.19	6.73	-6.00	-6.15
b	3.51	2.16	1.69	6.09	6.06	5.50	5.48	4.93	-4.23	-5.39
c	3.47	6.51	3.30	3.94	4.15	4.38	4.59	1.01	8.77	5.84
d	3.10	7.01	8.40	4.87	4.02	4.57	3.71	4.16	-3.91	-4.63
e	3.91	1.47	7.98	2.56	2.22	3.82	3.48	2.74	-3.95	-3.77
f	3.05	1.24	5.09	2.88	2.67	3.57	3.36	2.96	-3.67	-3.59
g	3.95	4.62	5.44	2.81	3.00	3.05	3.24	2.70	-3.34	-3.45

En estos sistemas imidazo-quinónicos existen dos posibilidades en lo que respecta a aprovechar la reactividad ácido-base del imidazol para provocar una

modificación de las propiedades de TEI entre el D y el A. La eliminación del átomo de H unido al *N1* del anillo de imidazol provoca un aumento del momento dipolar en los compuestos 2-ferrocenil-sustituídos **22e-g**·H, debido a que la carga negativa del anión imidazoluro (**22⁻**) se puede deslocalizar eficazmente en el sistema benzoimidazólico, con una contribución presumiblemente importante de una estructura resonante correspondiente a una forma quinoide de una hidroquinona dideprotonada con sustituyente ferrocenio fulvenizado (**22⁻**)* (Figura 131). El híbrido de resonancia resultante es la consecuencia de una cesión de densidad electrónica desde el ferroceno a la unidad quinónica, más eficaz que en la estructura neutra.

Dada la conocida basicidad del anillo de imidazol, la *N*-protonación del sistema debe producirse con facilidad, originando un sistema imidazolio (**22e**·H₂⁺) en el que la carga positiva está deslocalizada en los dos átomos de nitrógeno, el C2 del imidazol y el sustituyente ferrocénico. En este caso se produce una disminución sustancial del momento dipolar al quedar la carga positiva deslocalizada en la unidad imidazólica de la molécula, centralmente posicionada.

En resumen, cabe esperar un aumento de la polarización en el sentido **22e**·H₂⁺ < **22e**·H < **22e⁻**, al menos para las tríadas Fc-IMD=Qn (**22e-g**·H).

10.4.2. Gap HOMO-LUMO

El “puente” imidazol no sustituido (**22a**·H) presenta una elevada diferencia energética (*gap*) HOMO-LUMO ($\Delta\epsilon_{H-L}$) (Figuras 132 y 133, Tabla 30), característica del fenómeno de aromaticidad, y sus derivados **22a**·H₂⁺ y **22a⁻** presentan similar $\Delta\epsilon_{H-L}$, si bien, como es lógico, el contenido energético de los FMO en la especie positivamente cargada (**22a**·H₂⁺) es mucho menor que en la neutra (**22a**) y en ésta que en la aniónica (**22a⁻**). De forma análoga a lo razonado para los sistemas D-*Azd*-A (**10**), la introducción de un grupo dador D sobre el imidazol **22a**·H, tal como ocurre, por ejemplo, en el 2-ferrocenil-derivado **22d**·H, proporciona un nuevo HOMO centrado fundamentalmente en este grupo D, de mayor contenido energético que el HOMO del imidazol **22a**·H (Figura 132) y que proporciona una disminución del *gap*. Así mismo, la fusión de un grupo aceptor A al anillo de imidazol, ubica un nuevo LUMO centrado en este nuevo grupo aceptor y de menor contenido energético que el LUMO del **22a**·H, con similar efecto final de disminución del *gap*.

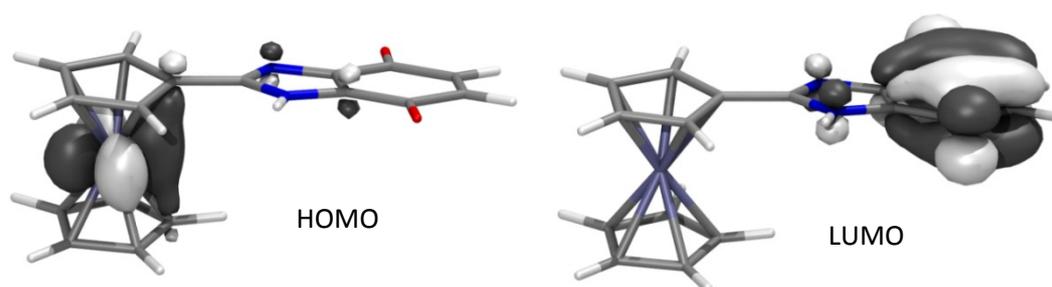


Figura 132: Isosuperficies de Kohn-Sham (isovalor 0.05 ua) calculadas (B3LYP-D/def2-TZVP) para el HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) del compuesto **22e·H**.

En consecuencia, tanto la funcionalización del imidazol con un centro dador de electrones (unidad de ferroceno, en estos casos en posición 2) como con un grupo aceptor (sistema quinónico fusionado al lado “*d*” o posiciones 4,5 del anillo IMD), provoca una notable disminución del *gap* HOMO-LUMO (Figuras 133 y 134, Tabla 30), favoreciéndose por tanto la TEI desde el sistema D (ferroceno) al sistema A (quinona).

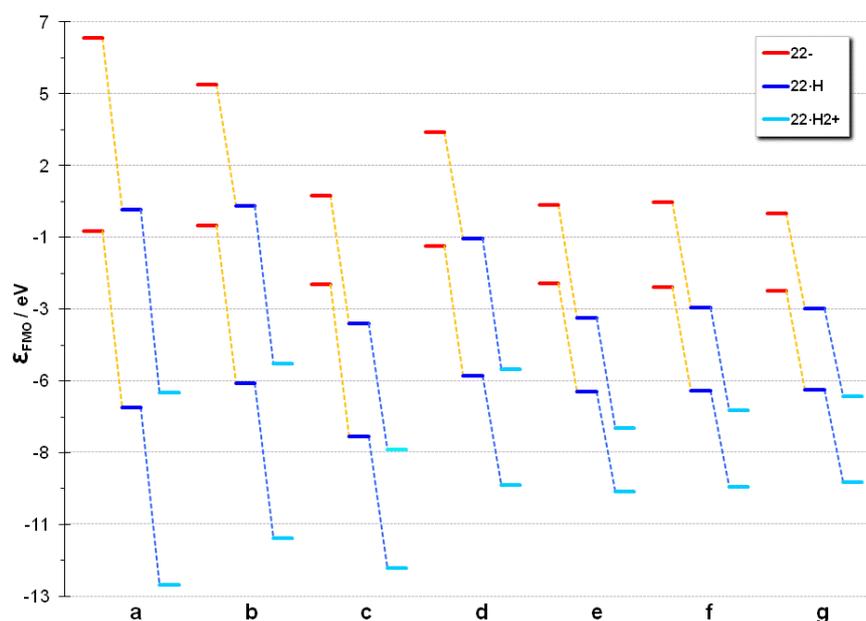


Figura 133: Diagrama de FMO calculado (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para tríadas **22·H** en azul (parte izquierda de cada grupo, color más intenso) y sus derivados *N*3-protonados **22·H₂⁺** (parte derecha, color azul más tenue) y *N*1-desprotonado **22⁻** (parte derecha, color rojo).

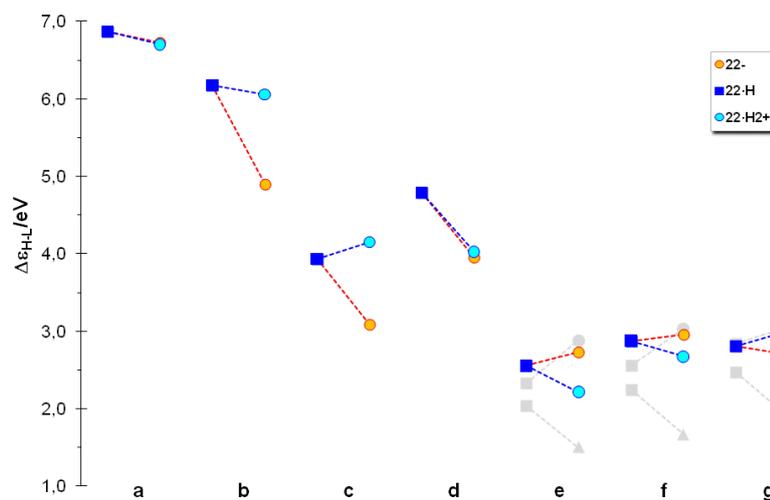


Figura 134: Parámetros $\Delta\epsilon_{H-L}$ (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos $\mathbf{22}\cdot\text{H}$ en su estado fundamental en azul. La parte derecha de cada grupo, con color más tenue, a sus derivados $N3$ -protonados $\mathbf{22}\cdot\text{H}_2^+$ o NI -desprotonados $\mathbf{22}^-$ (en color azul y naranja respectivamente). A efectos comparativos, en color gris (se representan los compuestos $\mathbf{10m}$, \mathbf{n} , \mathbf{q} , \mathbf{t} , \mathbf{u} , \mathbf{x} y sus derivados N -protonados $\mathbf{10}\cdot\text{H}^+$ (derecha de cada grupo, círculo para los compuestos \mathbf{I} y triángulo para sus regioisómeros \mathbf{II})).

En el caso de las tríadas $\mathbf{22e-g}\cdot\text{H}$ ambos efectos (HOMO extra de mayor energía y LUMO extra de menor energía) operan simultáneamente produciendo una notable disminución del *gap*. En general, la eliminación del átomo de H unido a NI repercute no sólo en el aumento de momento dipolar (como ya se comentó anteriormente, ejemplificado en la estructura $(\mathbf{22e}^-)^*$), sino también en el del $\Delta\epsilon_{H-L}$ (Tabla 30). Esto es consecuencia de que, tras la TEI notablemente eficaz, el Fc (con remarcable carácter de ferrocenio, Fc^+) se hace menos dador (disminuye el contenido energético del HOMO) y la quinona (parcialmente exhibiendo una estructura tipo hidroquinona dideprotonada) menos aceptora (aumenta el contenido energético del LUMO). La disminución observada del $\Delta\epsilon_{H-L}$ en los derivados protonados $\mathbf{22}\cdot\text{H}_2^+$ (Tabla 31) se debe a una menor estabilización relativa del HOMO frente al LUMO (eg. 3.48 vs 3.82 eV para $\mathbf{22e}\cdot\text{H}$), puesto que la protonación del imidazol ubica la carga positiva esencialmente en la parte donde se localiza el LUMO, y pone de manifiesto que la TEI a la quinona desde el ferroceno está dificultada, al estar éste involucrado en la estabilización de la carga positiva presente sobre el anillo de imidazolio. En otras palabras, en los productos $\mathbf{22}\cdot\text{H}_2^+$ sí se produce TEI, pero ésta es de tipo $\text{Fc}\rightarrow\text{IMD}$ y no de tipo $\text{Fc}\rightarrow\text{Qn}$. Analizando tendencias dentro de los términos de las tríadas $\text{Fc}\rightarrow\text{IMD}\rightarrow\text{Qn}$, el compuesto $\mathbf{22e}\cdot\text{H}$ presenta un *gap* más pequeño que $\mathbf{22f}\cdot\text{H}$ y $\mathbf{22g}\cdot\text{H}$ al

tener una unidad quinónica más aceptora, por lo que debe mostrar una TEI de mayor magnitud.

El efecto de la desprotonación en el *gap* HOMO-LUMO puede analizarse con argumentos similares. Si bien la desprotonación conlleva una desestabilización generalizada de los orbitales como consecuencia del aumento de densidad electrónica (carga negativa), ésta desestabilización es más acusada en el LUMO que en el HOMO (eg. -3.95 vs -3.77 eV para **22e**-H). Presumiblemente esta mayor desestabilización del LUMO puede deberse a su localización sobre la parte quinónica que es la que experimenta un mayor aumento de densidad electrónica y por tanto de carga negativa (eg. (**22e**⁻)*).

Si se compara las tríadas Fc-IMD=Qn (**22e-g**-H) con las análogas Fc-*Azd*-Qn (**10**) (Figura 133), se observa que el comportamiento de protonación de las imidazoquinonas neutras sigue una tendencia parecida (aunque con valores de *gap* algo superiores) al de la protonación de los derivados azadiénicos “tipo **I**” **10**, mientras que la desprotonación de las imidazoquinonas sigue análogo patrón que la protonación de los azadienos isómeros “tipo **II**” **10** (Figura 94). Esta última analogía pudiera ser simple casualidad o podría ser indicativa (igual que en el caso de los azadienos tipo **II**) a una TEI en sentido contrario, desde la imidazoquinona, rica en electrones, hacia el ferroceno, lo cual requeriría una comprobación atendiendo al análisis de otros parámetros.

10.4.3. Análisis de densidad electrónica

Se ha utilizado el análisis de la densidad electrónica como herramienta para confirmar los resultados obtenidos del análisis de OM y caracterizar la TEI. Como es habitual en este tipo de gráficas, en la Figura 135 se representa, dentro de cada grupo, el sumatorio de cargas naturales en el puente IMD (sólo la agrupación -HN-C=N-, centro), así como en la unidad de Fc de las posición 2 (izquierda) y la quinona fusionada al anillo de imidazol (derecha). Lo más significativo en las tríadas ferroceno-imidazol-quinona **22e-g**-H es que el Fc transfiere una pequeña porción de densidad electrónica a la imidazoquinona, como se deduce de su carga eléctrica más positiva en comparación con **22d**-H que carece de quinona.

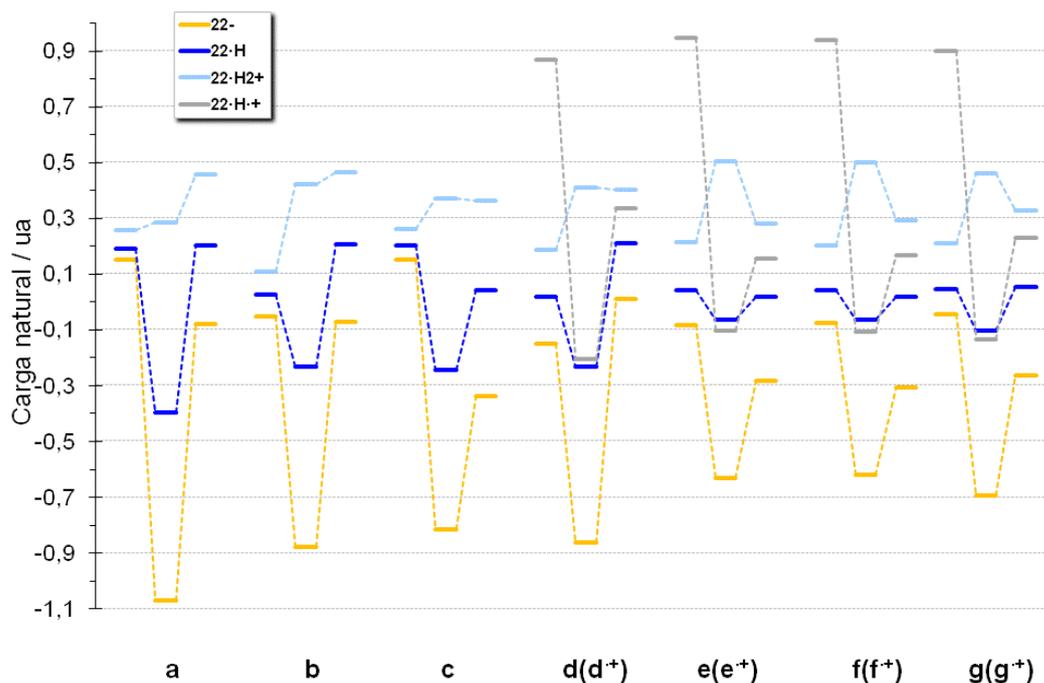


Figura 135: Distribución de carga natural (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) en el sustituyente R¹ (izquierda de cada conjunto), anillo imidazólico (centro) y sustituyentes/anillo R² (derecha). En azul se representan los compuestos **22**·H, sus derivados *N*-protonados **22**·H₂⁺ en color azul más tenue y en naranja los respectivos compuestos *NI*-desprotonados **22**⁻. En gris se representan los cationes radicales **22d-g**·H⁺.

La protonación produce un notable aumento de la carga positiva sobre el anillo heterocíclico, como es de esperar. El notable aumento de la carga positiva en la unidad quinona podría entenderse como originado por la desactivación de la transferencia electrónica que en la especie neutra tenía lugar desde el Fc, ahora involucrado en la cesión electrónica al anillo de imidazolio. Por otra parte, la desprotonación afecta muy poco a la unidad ferrocénica, demostrando su escaso carácter aceptor, produciéndose, en cambio, un notable aumento de la carga negativa en el puente heterocíclico y, en menor medida, en el sistema quinónico.

La oxidación monoeléctrica de los compuestos **22d-g**·H genera un catión radical **22d-g**·H⁺ correspondiente a la formación de una unidad ferroceno sin afectar prácticamente a otras partes de la molécula, como lo demuestra el hecho de que la casi totalidad de la carga positiva generada se localiza sobre el sustituyente ferrocénico. Como consecuencia indirecta se interrumpe la TEI desde el ferroceno hacia la unidad quinona, con lo que también aumenta ligeramente la carga positiva sobre ésta.

10.5. Estudio de tránsitos electrónicos empleando TD-DFT.

Los cálculos DFT han permitido un análisis detallado de las características espectrales y de la estructura electrónica de estos sistemas **22**·H y sus derivados y, además, han proporcionado una estimación del grado de TEI, como se vio en capítulos anteriores para el caso de las tríadas directamente conectada (**3**) y de los derivados azadiénicos (**10**) y diazadiénicos (**14**). Dado que la adición tanto de un grupo dador como de un grupo aceptor fusionado al anillo de imidazol de referencia **22a**·H, produce una disminución de la separación energética entre los orbitales HOMO y LUMO (Figuras 133 y 134), es previsible que la transición óptica LE correspondiente ocurra a un valor menor de energía (mayor λ , Tabla 31, Figura 136). Cabe esperar, en consecuencia, que estén favorecidas las transiciones electrónicas en los compuestos **22d-g**·H. Las conclusiones del estudio TD-DFT de estos compuestos concuerdan con los resultados obtenidos en el apartado anterior (análisis de OM), puesto que muestran un desplazamiento batocrómico del máximo de las bandas de absorción, es decir, de menor energía, con respecto al compuesto **22a**.

Tabla 31. Parámetros relacionados con las transiciones ópticas de baja energía calculadas (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) mediante TD-DFT para compuestos **15**.²⁴⁸

	f_{osc}	Energy eV	λ nm	Asignación
22a	0.002026	6.761	183.4	HOMO→LUMO
22a ·H ⁺	0.004972	7.775	159.5	HOMO→LUMO+1
22a ·-H	0.003900	5.654	219.3	HOMO→LUMO
22b	0.001420	5.180	239.4	HOMO→LUMO
22b ·H ⁺	0.031209	5.872	211.2	HOMO→LUMO
22b ·-H	0.006813	4.078	304.0	HOMO→LUMO
22c	0.024469	3.272	378.9	HOMO→LUMO
22c ·H ⁺	0.025315	5.274	235.1	HOMO-3→LUMO
22c ·-H	0.104710	2.478	500.3	HOMO→LUMO
22d	0.001976	4.460	278.0	HOMO-1→LUMO+2
22d ·H ⁺	0.002998	2.149	577.1	HOMO-1→LUMO+1
22d ·-H	0.012210	2.887	429.5	HOMO-1→LUMO+1
22e	0.019162	2.073	598.0	HOMO→LUMO
22e ·H ⁺	0.012823	1.736	714.2	HOMO→LUMO
22e ·-H	0.162161	2.202	563.0	HOMO→LUMO
22e ⁺⁺	0.001733	0.526	2359.2	HOMO-7→HOMO
22f	0.001060	2.253	550.4	HOMO-1→LUMO+2
22f ·H ⁺	0.005946	2.089	593.4	HOMO-1→LUMO+1

22f⁻H	0.001169	2.290	541.5	HOMO-1→LUMO+3
22f⁺H	0.002195	0.858	1444.9	HOMO-6→HOMO
22g	0.005150	2.204	562.6	HOMO→LUMO
22g⁻H⁺	0.004832	2.031	610.5	HOMO→LUMO+3
22g⁻H	0.004080	2.251	550.9	HOMO-2→LUMO+3
22g⁺H	0.022096	1.603	773.6	HOMO-1→LUMO+3

En la mayoría de los casos, la absorción electrónica más intensa (mayor fuerza del oscilador, f_{osc}) en la zona de baja energía está asociada a una transición desde el orbital HOMO hasta el orbital desocupado de menor energía (LUMO), correspondiendo a una banda de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ en la región del ultravioleta para los compuestos **22**·H no “funcionalizados” (eg. **22a**,**b**·H) (Figura 136).

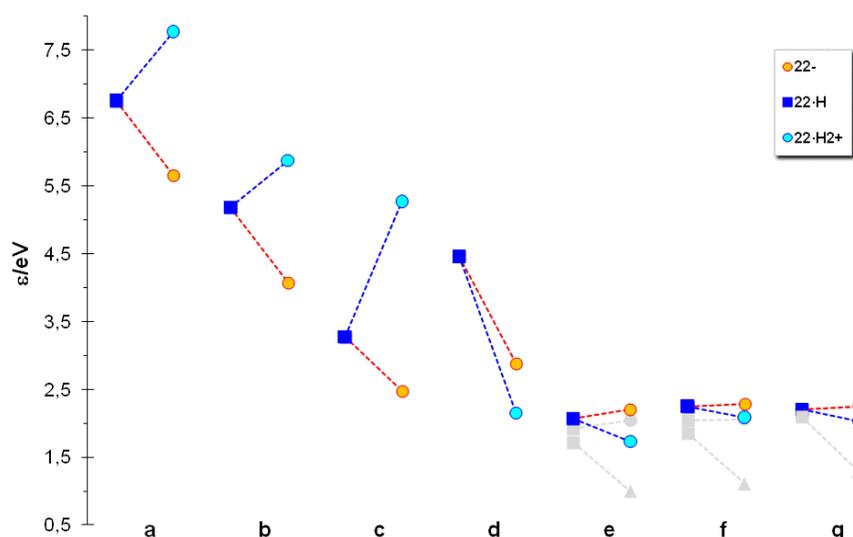


Figura 136: Energía del tránsito electrónico ε (eV) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVPP) para los compuestos **22** en su estado fundamental en azul. La parte derecha de cada grupo, con color más tenue, a sus derivados *N*-protonados **22**·H⁺ o *N*-desprotonados (en color azul y naranja respectivamente). En color gris (se representan los compuestos **10m**, **n**, **q**, **t**, **u**, **x**) y sus derivados *N*-protonados **10**·H⁺ (derecha de cada par, círculo para los compuestos **I** y triángulo para sus regioisómeros **II**).

La incorporación de una quinona fusionada (**22c**·H) o de un Fc unido al imidazol (**22d**·H) produce sendos desplazamientos batocrómicos del máximo de absorción. Para los términos funcionalizados con un grupo dador (Fc) y otro aceptor (Qn), **22e**·g·H, la banda LE corresponde a un tránsito de naturaleza TEI desde el HOMO centrado en el Fc (más específicamente en orbitales *d* del Fe) y el LUMO ubicado en el anillo quinónico (ver Figura 132). La Figura 137 muestra las isosuperficies de

variación de densidad electrónica (-0.005 ua en verde y +0.005 ua en rojo) asociada al primer tránsito electrónico (a $\lambda = 598.0$ nm) calculado para la especie **22e**·H. En ella se muestra la ubicación espacial de la zona *desde donde se produce el tránsito*, con un diferencial negativo (= pérdida de densidad electrónica) en color verde, y la zona *a la que se produce el tránsito*, con diferencial positivo (= ganancia de densidad electrónica) en color rojo, y localizadas en el átomo de hierro y (esencialmente la parte distal de) la quinona, respectivamente.

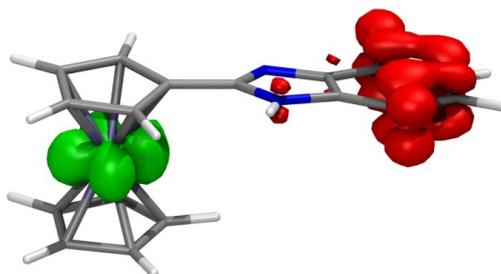


Figura 137: Isosuperficies de diferencial de densidad electrónica (-0.005 ua en verde; +0.005 ua en rojo) calculada (B3LYP-D/def2-TZVP) para el tránsito electrónico correspondiente a la banda LE del compuesto **22e**·H.

Los compuestos no portadores de sustituyente Fc (**22a-c**·H) sufren desplazamiento ipsocrómico (“corrimiento al azul”) por protonación, es decir, la transición electrónica requiere mayor energía, por lo que se puede concluir que la TEI está desfavorecida. Por el contrario, los ferrocenil-derivados **22d-g**·H experimentan por protonación un desplazamiento batocrómico, esto es, una transición óptica de menor energía. Este efecto batocrómico es de pequeña magnitud en las tríadas **22e-g**·H₂⁺ y corresponden a tránsitos de naturaleza fundamentalmente de tipo HOMO→LUMO+1, tal y como ilustra las dos primeras transiciones de razonable intensidad (estados 4 y 12; $\lambda = 561.3$ y 398.4 nm, respectivamente) calculadas para **22e**·H₂⁺ (Figura 138). Fenomenológicamente, el primero se puede describir prácticamente como un tránsito d-d en el centro metálico, con un cierto acoplamiento con la unidad catiónica amidinio [HN-C-NH]⁺ del heterociclo protonado, mientras que la segunda es más propiamente de tipo MLCT (Fe→amidinio).

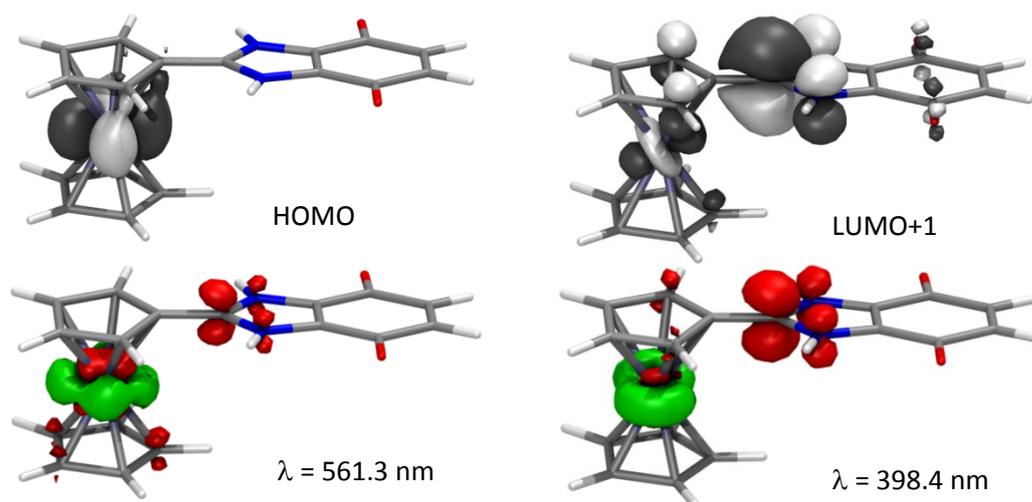


Figura 138: Isosuperficies de Kohn-Sham (isovalor 0.05 ua; arriba) y de diferencial de densidad electrónica de tránsito (-0.005 ua en verde; +0.005 ua en rojo; abajo) calculadas (B3LYP-D3/def2-TZVP) para el compuesto **22e**·H₂⁺.

La eliminación de un átomo de hidrógeno en **22**·H conlleva un efecto batocrómico acusado en los términos que no contienen simultáneamente dador y aceptor (**22a-d**·H), mientras que prácticamente no se observa variación apreciable en los otros. La absorción óptica característica en la zona del espectro visible de éstos últimos ($\lambda = 563.1$ nm para **22e**⁻) corresponde a un tránsito HOMO→LUMO (Figura 139) desde un OM acoplado entre un orbital *d* del átomo de hierro y el sistema π del anión imidazoluro hasta el sistema π distal de la quinona.

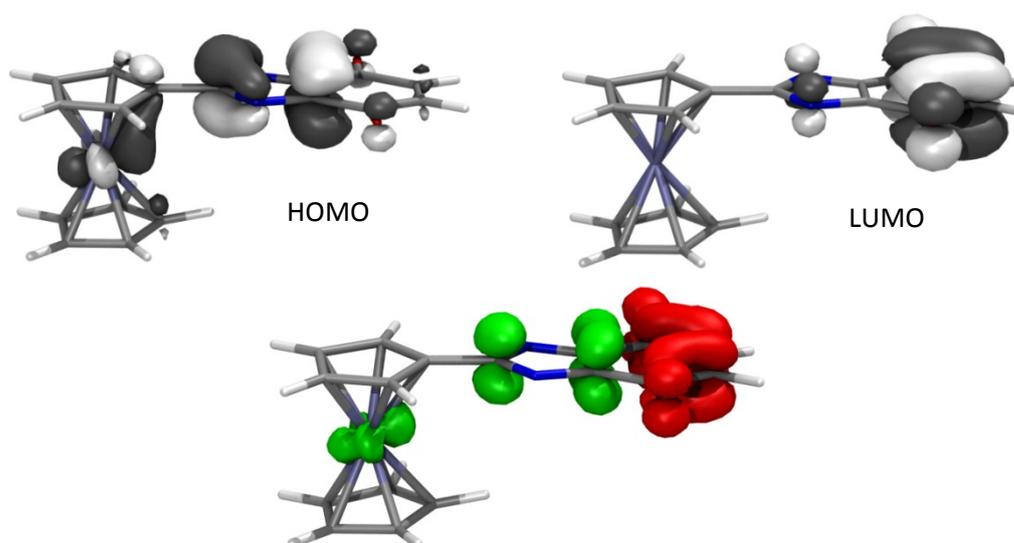


Figura 139: Isosuperficies de Kohn-Sham (isovalor 0.05 ua; arriba) y de diferencial de densidad electrónica de tránsito (-0.005 ua en verde; +0.005 ua en rojo; abajo) calculadas (B3LYP-D3/def2-TZVP) para el compuesto **22e**⁻.

10.6. Parámetros geométricos de la unidad de ferroceno.

La fusión de un anillo imidazol con una quinona, genera un sistema conjugado extenso que puede experimentar procesos intensos de TEI debido a que estos anillos mantienen una conformación rígida y coplanar.

Dado que cualquier modificación de la densidad electrónica π del sistema conlleva una modificación casi instantánea de la geometría molecular, no sólo afectando al sistema imidazol sino también a la unidad ferrocénica, puede en principio utilizarse los parámetros de distorsión geométrica (PDG) apropiados para caracterizar dicha reorganización electrónica.

Los ferrocenil-imidazoles con una unidad quinónica fusionada (**22e-g**·H) prácticamente no muestran variación en la distancia Fe-Cp_b^c con respecto a la distancia análoga en el ferroceno sin sustituir, presentando ángulos β_T y fulvenización (HOMFc) prácticamente residuales (Tabla 32 y Figura 140).

Tabla 32. Parámetros para la caracterización de la distorsión geométrica (B3LYP-D/def2-TZVP) de las unidades de ferroceno en los compuestos **22**·H y derivados.

	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_a}$ (Å)	$\Delta_{\text{Fe-Cp}_b}$ (Å)	α (°)	β_T (°)	HOMFc ^s (Å)
22d ·H	0.0017	0.0037	1.51	1.57	0.004
22d ·H ⁺	0.0016	0.0106	1.53	3.07	0.034
22d ⁻	0.0068	0.0018	2.97	5.76	0.002
22d ·H ⁺	0.0620	0.0704	4.05	1.44	0.002
22e	-0.0034	-0.0002	2.53	1.35	0.008
22e ·H ⁺	-0.0001	0.0076	3.50	3.09	0.045
22e ·H ⁺	-0.0013	-0.0042	3.16	4.1	0.002
22e ·H ⁺	0.0639	0.0590	3.49	2.33	0.004
22f	-0.0036	0.0000	2.60	1.36	0.008
22f ·H ⁺	-0.0001	0.0074	3.43	3.01	0.041
22f ·H ⁺	-0.0013	-0.0042	3.29	4.03	0.002
22f ·H ⁺	0.0681	0.0648	5.67	3.66	0.003
22g	-0.0030	0.0007	3.27	0.71	0.009
22g ·H ⁺	-0.0005	0.0068	3.70	2.81	0.040
22g ·H ⁺	-0.0022	-0.0045	4.25	4.09	0.003
22g ·H ⁺	0.0643	0.0686	2.07	0.68	0.002

Por el contrario, y al igual que ocurre en las tríadas con puente *Azd* (**10**), la *N3*-protonación conlleva un aumento significativo de la distancia Fe-Cp_b^c, lo que debe interpretarse como producido por la cesión de densidad electrónica a la agrupación amidinio (del puente imidazol) desde el átomo de hierro ferrocénico, con la consiguiente oxidación parcial de éste. El significativo aumento simultáneo del

ángulo intercentroides β_T indica que al menos parte de esa cesión electrónica se produce por interacción de orbitales d del Fe con orbitales π^* del sistema imidazólico (esquemáticamente $\text{Fe} \rightarrow \text{IMD}$), mientras que el aumento, también significativo, de la fulvenización indica que también coexiste el mecanismo de cesión electrónica por conjugación desde el anillo Cp_a (esquemáticamente $\text{Fe} \rightarrow \text{Cp}_a \rightarrow \text{IMD}$, mecanismo *hopping*). Este aumento de la conjugación se corresponde con la anteriormente comentada disminución de la separación energética entre el HOMO y el LUMO, decreciendo por tanto la energía de la transición óptica correspondiente (efecto batocrómico) como puede verse en las Tablas 30 y 31 y en las Figuras 133 y 134. Los mismos efectos, pero en sentido contrario, parecen inferirse de la variación de parámetros geométricos por *NI*-desprotonación, que da lugar a una disminución de la distancia $\text{Fe}-\text{Cp}_b^c$, un aumento negativo de β_T (como resulta fácilmente apreciable a simple vista en la Figura 140) y una extinción de la ya pequeña fulvenización existente en los sistemas neutros.

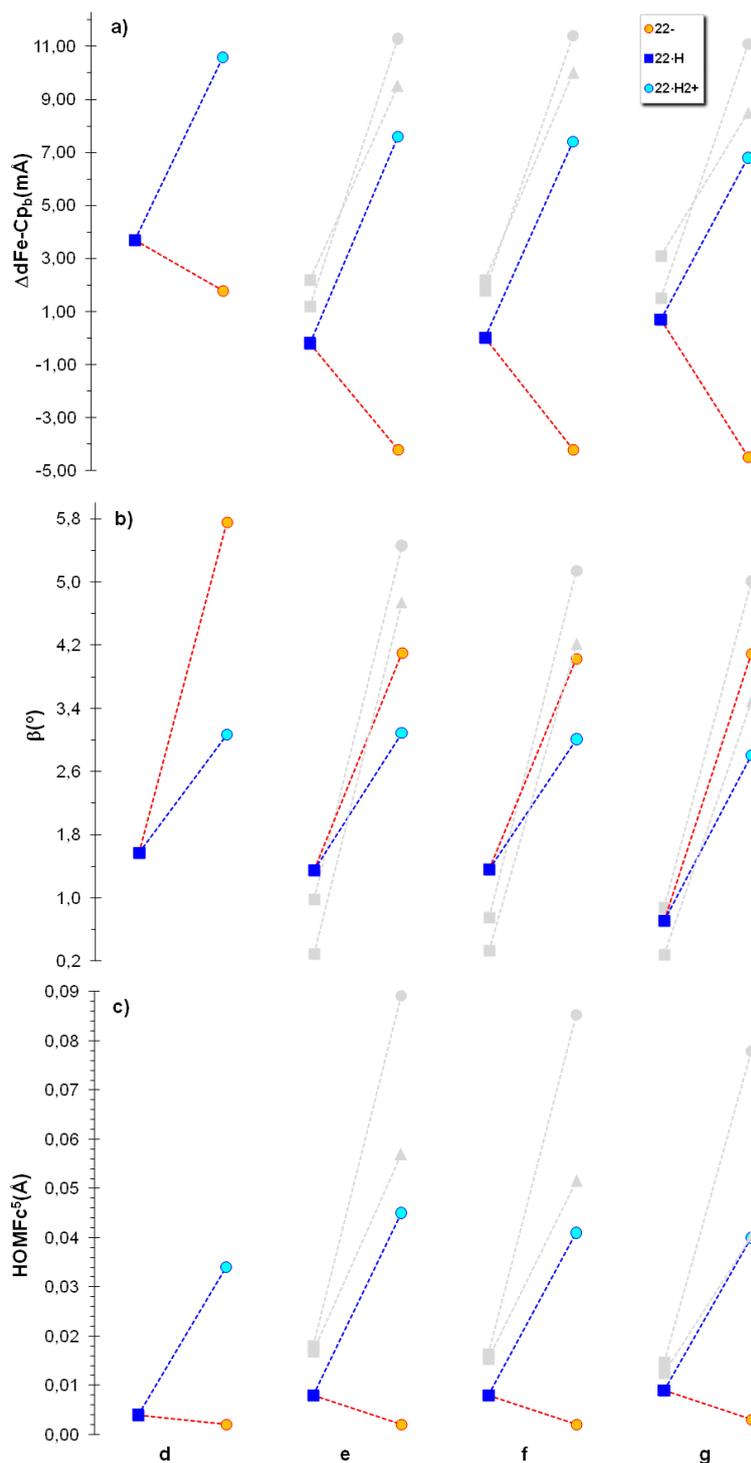


Figura 140: Distorsión geométrica calculada (B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo $22 \cdot \text{H}$ (parte derecha de cada grupo, cuadrado azul intenso), junto con sus respectivos derivados N -protonados $22 \cdot \text{H}_2^+$ (parte derecha, círculo azul más tenue) y desprotonados 22^- (círculo naranja). A efectos comparativos, se representan también los compuestos azadiénicos equivalentes 10a-c (color gris; cuadrado-círculo) y 10d-f (color gris; cuadrado triángulo), tanto en forma neutra (cuadrados, parte izquierda) como sus derivados protonados (círculos, parte derecha). a) $\Delta d_{\text{Fe-Cpb}}$ (mÅ); b) β_T (°); c) HOMFc^5 (Å).

10.7. Conclusiones.

El estudio teórico realizado revela que el puente aromático IMD no favorece la TEI en las tríadas dador-aceptor (D-A) puesto que su participación supone una disminución de su aromaticidad (Figura 141) pero sus características anfóteras pueden modular su transferencia electrónica según el medio en el que se encuentre. Su comportamiento tanto como base (protonación) como ácido (desprotonación) disminuye (o desactiva) la TEI en dirección D→A. En el primero de los casos sólo ocurre una TEI parcial desde el Fc hacia el puente imidazol.

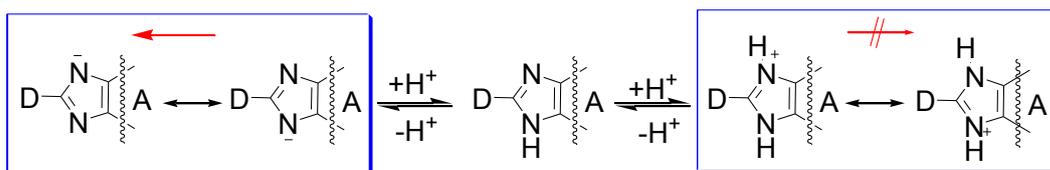


Figura 141: Funcionalidad del imidazol según propiedades anfóteras.

11. Conclusiones generales.

1) El ferroceno actúa como especie dadora de electrones (basicidad del ferroceno, Capítulo 4) frente a una serie de electrófilos (ácidos) externos mediante cesión de un par electrónico no enlazante del átomo de hierro (CpFe-A_L , aducto *endo*) o bien a través de electrones localizados en los ligandos Cp (CpFeCp-A_L , aducto *exo*). Al estudiar tanto la situación “ideal” de complejación de iones desnudos como la interacción del ferroceno con sales neutras se observa, en general, tendencias parecidas:

- Cationes monovalentes H^+ y Cu^+ presentan, en general, complejación exotérmica, preferentemente con topología *exo* para H^+ y *endo* para Cu^+ .
- Cationes alcalinos (Li^+ , Na^+ y K^+) presentan, en general, complejación endotérmica, con preferencia por la topología *exo*, presumiblemente debido a su elevada energía de solvatación, que disminuye al bajar dentro del grupo por que la interacción se hace más favorable.
- Cationes alcalinos-térreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}) producen complejaciones exotérmicas, preferentemente con topología *exo* y sólo la complejación *endo* de Ca^{2+} en acetonitrilo es ligeramente endergónica.
- Metales de transición (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+}): producen complejaciones exotérmicas, preferentemente con topología *endo*, a excepción de Fe^{2+} que presenta casi análoga preferencia por ambas y Pb^{2+} que prefiere complejación *exo*.

2) El estudio de la distorsión del enlace exocíclico en la unidad ferrocénica, de un amplio conjunto de ferrocenos monofuncionalizados, con respecto a su desviación de la coplanaridad, muestra en general, que existe una buena relación entre la estabilización de la carga positiva o deficiencia electrónica del átomo exocíclico directamente unido al ferroceno, con la variación de parámetros geométricos y electrónicos (Capítulo 5). Cabe destacar:

- Cuanto mayor es la carga positiva en el átomo de carbono exocíclico mayor es la inclinación del ferroceno (β_T) y el ángulo de plegamiento α para estabilizar dicha carga. Se observa una notable correlación del aumento de β_T con el aumento de α , debido a la inclinación de orbital tipo d_z^2 del Fe para proporcionar una mayor interacción del Fe (cesión de densidad electrónica) con el átomo X6 exocíclico
- La necesidad de la inclinación de orbital tipo d_z^2 del Fe, para que la interacción $\text{Fe}\cdots\text{X6}$ sea efectiva repercute en una elevada correlación lineal del ángulo β_T con el $\text{WBI}_{\text{Fe}\cdots\text{X6}}$.
- El estado de oxidación del átomo de hierro puede diagnosticarse mediante la distancia $\text{Fe}\cdots\text{Cp}_b^c$ (d_1), que aumenta drásticamente al pasar del estado de oxidación formal de +2 a estado de oxidación +3 en sistemas ferroceno.
- El parámetro HOMFc , indicativo de deslocalización sobre el anillo Cp_a de una deficiencia electrónica en un sustituyente unido a una unidad de ferroceno, muestra, un comportamiento altamente lineal frente al ángulo de inclinación β_T y con el WBI de la interacción $\text{Fe}\cdots\text{X6}$, además de una buena correlación con la energía del HOMO y la distancia d_1 y una cierta correlación con el ángulo de plegamiento exocíclico α .

3) Los compuestos **3**, en los que la unidad dadora D y aceptora A están directamente unidas (sistemas sin espaciador) presentan una notable TEI que se ve adicionalmente favorecida cuando la unidad A se encuentra *O*-protonada, por lo que la protonación podría emplearse en este caso como estímulo amplificador.

4) Las tríadas **5**, **10** y **14** con un puente altamente conjugado (IMN, AZD y AZN, respectivamente), presentan procesos de transferencia intramolecular de carga de un extremo a otro del cable. Cuando estas moléculas se excitan, se puede llegar a un estado localmente excitado de tipo π - π^* y/o a un estado de transferencia intramolecular de carga donde el grupo dador cede un electrón al grupo aceptor produciendo una separación de cargas entre las dos subunidades.

5) Los compuestos con puente IMN y AZD (**5** y **10**) presentan un comportamiento direccional dependiente de su isomería de posición, siendo sus propiedades conductoras sensiblemente mejores en el sentido $1 \rightarrow 2/1 \rightarrow 4$ que en el $2 \rightarrow 1/4 \rightarrow 1$, respectivamente, puesto que el puente actúa reforzando el dipolo molecular del sistema *push-pull* y por tanto la TEI.

6) La *N*-protonación de los compuestos *D-Imn-A* **5** conlleva una elevada TEI desde el ferroceno al grupo iminio en el sentido $1 \rightarrow 2$; esta transferencia se produce tanto por interacción directa del átomo de Fe con el puente (aumento de β_T , para tríadas tipo **I** y tipo **II**) como vía Cp_a (aumento de HOMFc, sólo en tríadas tipo **I**).

7) La *N*-protonación de los compuestos **10** (azadienos) afecta dramáticamente la transferencia electrónica, que queda sensiblemente potenciada (amplificada) en los isómeros tipo **II**.

8) El puente AZN simétrico no potencia la transferencia electrónica al conectar un dador y un aceptor (*D-AZN-A*). La *N*-protonación potencia la transferencia electrónica en los sistemas más estables **14e-k**·H⁺.

9) El puente aromático IMD no favorece la TEI en las tríadas dador-IMD=Qn puesto que su participación supone una disminución de su aromaticidad (Figura 157) pero sus características anfóteras permiten modular esta TEI según el medio en el que se encuentre. Su comportamiento tanto como base (protonación) como ácido (desprotonación) disminuye (o desactiva) la TEI en dirección $D \rightarrow A$. En el primero de los casos sólo ocurre una TEI parcial desde el Fc hacia el puente imidazol.

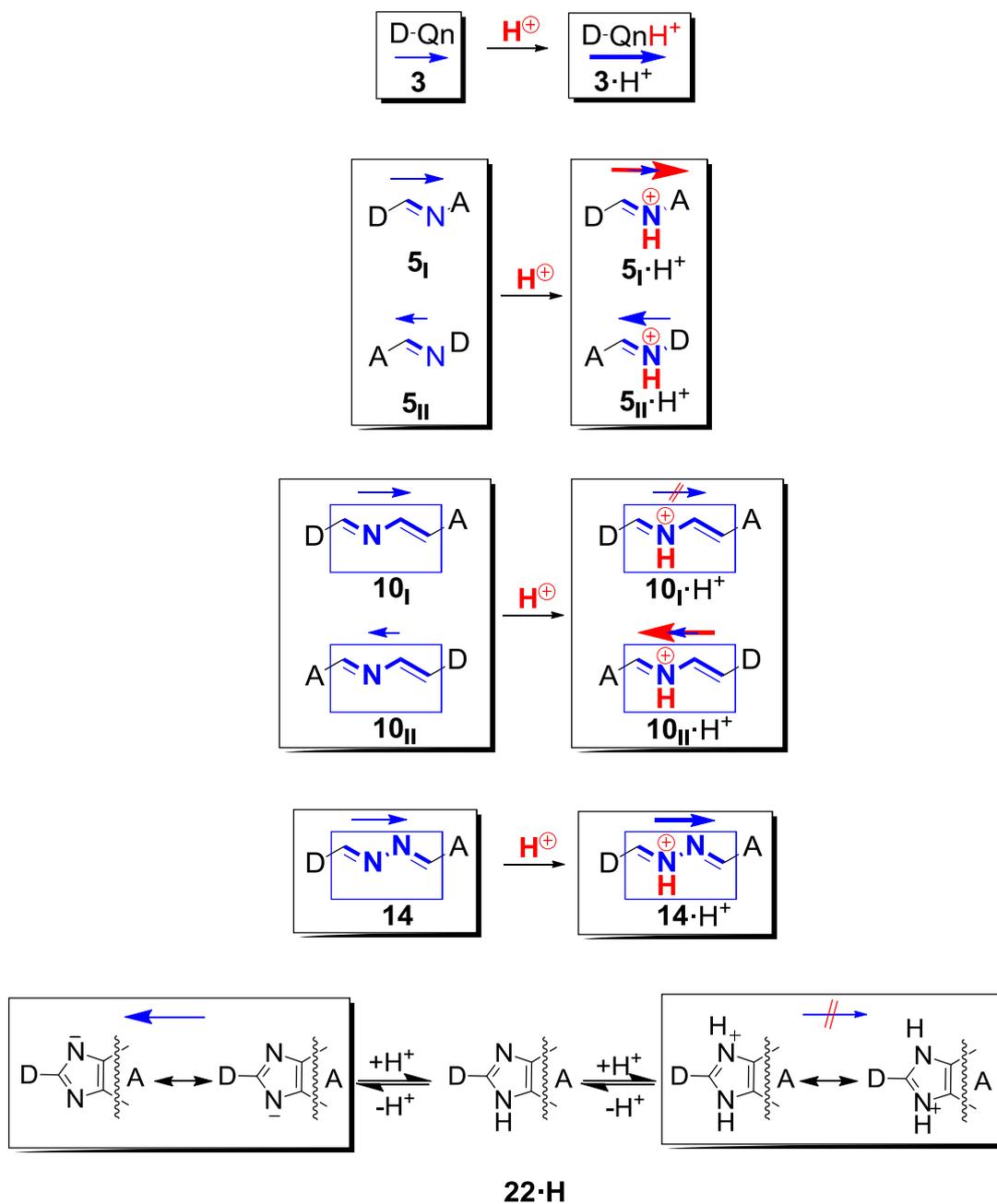


Figura 142: Esquema comparativo del efecto de protonación en los compuestos objeto de estudio.

12. Anexos.

12.1. Complejación de sales de cationes con aniones poco básicos (Método A)

Los cálculos se han hecho con ORCA optimizando cada especie a nivel B3LYP-D3/def2-TZVP(+ecp) y obteniendo las energías a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP(+ecp).

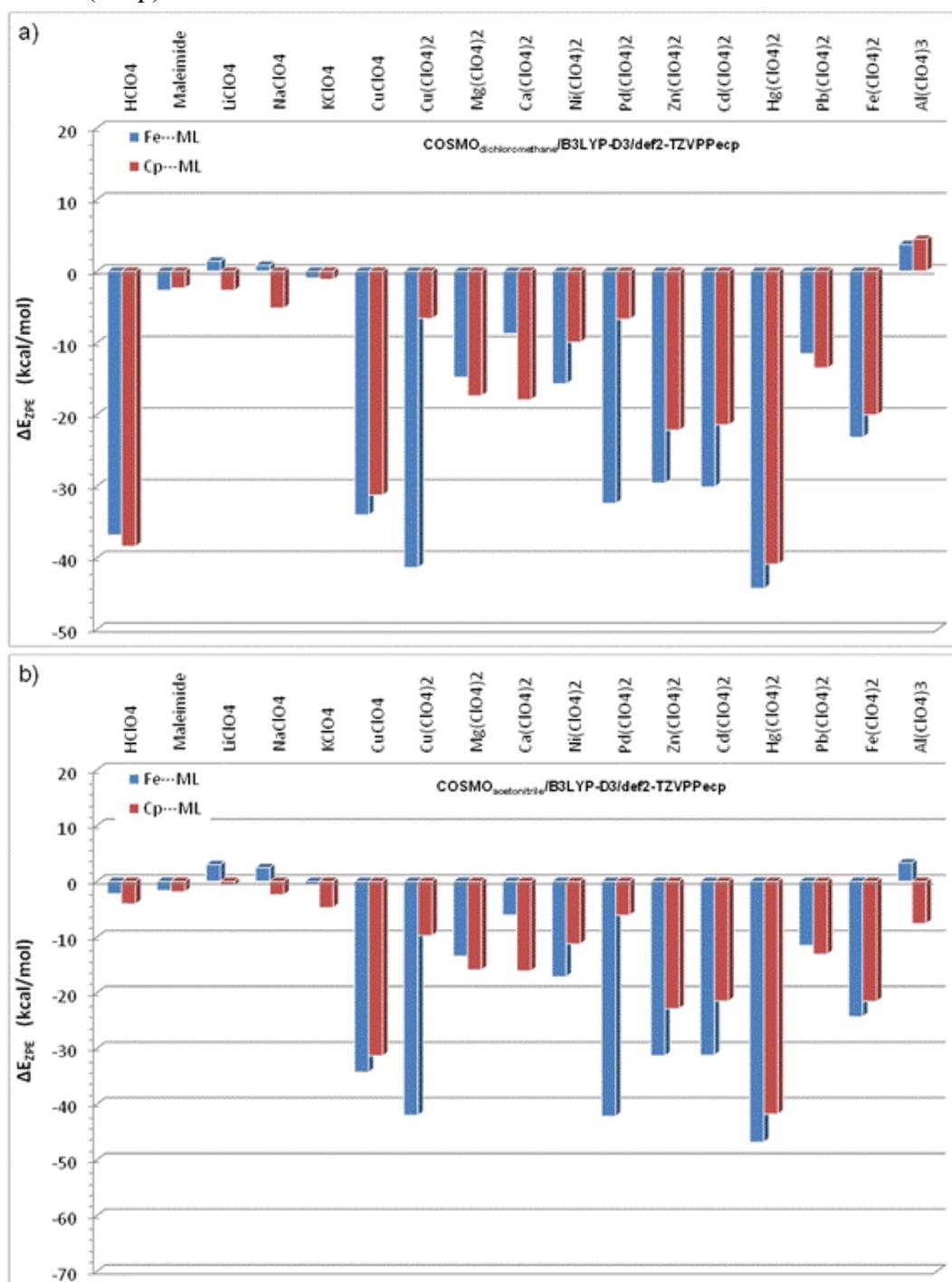


Figura 143: Energías de complejación (método A) de ferroceno en a) diclorometano y b) acetonitrilo, con distintos electrófilos.

- Catión Cu^{2+} : presenta complejación exotérmica, preferentemente con topología *endo*.
- Catión Pb^{2+} : presenta complejación exotérmica, preferentemente con topología *exo*.
- Catión Al^{3+} : presenta complejación endotérmica en diclorometano, preferentemente con topología *exo*. Mientras que en acetonitrilo presenta complejación exotérmica para la topología *exo* y endotérmica para la complejación *endo*.

12.2. Acrónimos.

A	Centro aceptor de electrones.
Azd	para designar genéricamente al puente 2-aza-1,3-dieno sustituido en los dos posibles sentidos ($1 \rightarrow 4$ o $4 \rightarrow 1$),
AZD	para designar específicamente al puente 2-aza-1,3-dieno sustituido en posiciones 1 y 4.
AM1	<i>Austin Model 1</i> (método semiempírico).
BSSE	<i>Basis set superposition error</i> (error por superposición de la base).
BCP	<i>Point critical bond</i> (Punto crítico de enlace).
CDc	<i>Conjugated Dienic character</i> (Carácter de dieno conjugado).
Cp	Ciclopentadienilo.
Cp_b^c	Representa el centroide del anillo de Cp opuesto al portador del sustituyente del ferroceno
CV	Voltamperometría cíclica.
D	Centro dador de electrones.
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (teoría del funcional de la densidad).
$\Delta\epsilon_{H-L}$	gap HOMO-LUMO.
$\Delta\Delta\epsilon_{H-L}$	diferencia entre el <i>gap</i> del estado fundamental y el estado excitado.
ϵ	Elipticidad.
EDDM	<i>Electron Density Difference Map</i> (Isosuperficies de diferencia de densidad electrónica entre estado fundamental y excitado resultante de transiciones de TD-DFT)
EN	<i>Enlargement term</i> (término de elongación de enlaces).
Endo	Complejo resultante de reacción por ataque endo.
<i>estab.H</i>	diferencia entre la energía del orbital HOMO del compuesto a y el orbital HOMO de su forma protonada a·H⁺ .
<i>estab.L</i>	diferencia entre la energía del orbital LUMO del compuesto a y el orbital LUMO de su forma protonada a·H⁺ .

Acrónimos

Exo	Complejo resultante de reacción por ataque exo.
Fc	Ferrocenilo.
FULV	Fulveno.
FMO	<i>Frontier Molecular Orbitals</i> (Orbitales Moleculares Frontera)
Gap	Diferencia energética entre el orbital HOMO y LUMO: $\Delta\epsilon_{H-L}$.
GEO	<i>Geometric term</i> (término de alternancia de las longitudes de enlace)
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i> (Aproximación de gradiente generalizado).
GTO	<i>Gaussian-type Orbital</i> (orbital tipo gaussiana).
H	Hombro.
HOMA	<i>Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i> (modelo del oscilador armónico de Aromaticidad).
HOMIc	<i>Harmonic Oscillator Model of Imine character</i> (modelo de oscilador armónico para el carácter de imina)
HOMCDc	<i>Harmonic Oscillator Model of Conjugated Dienic character</i> (modelo de oscilador armónico para el carácter de dieno conjugado)
HOMFc	<i>Harmonic Oscillator Model of Fulvenoid character</i> (modelo de oscilador armónico para el carácter fulvenoide)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular más alto ocupado).
LCB	<i>Lithium cation basicity</i> (basicidad del catión Litio).
LDA	<i>Local density approximation</i> (Aproximación de densidad local).
LE	<i>Low(est) Energy</i> (referido a una transición óptica de baja energía).
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular más bajo vacío).
MBO	<i>Mayer Bond Order</i> (orden de enlace de Mayer)
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i> (Transferencia de carga ligando-metal, TCLM).
MNDO	<i>Modified Neglect of Differential Overlap</i> (método semiempírico).
MO	<i>Molecular Orbital</i> (Orbital molecular, OM).
MP2	Møller-Plesset 2.

NL	No lineal.
ONL	Óptica no lineal.
PDG	Parámetros de Distorsión Geométrica.
PM3	<i>Parametric model number 3</i> (método semiempírico).
Qn	Quinona (genérica): BQn (benzoquinona), NQn (naphtoquinona) y AQn (antraquinona).
RDG	<i>Reduced density gradient</i> (gradiente de densidad [electrónica] reducido)
Redox	Reducción-Oxidación.
RMSD	<i>Root mean square deviation</i> (desviación cuadrática media)
SCF	Self-Consistent Field (Campo auto-consistente).
SCS-MP2	Spin Component-Scaled MP2.
SET	Simple electronic transfer (Transferencia electrónica simple).
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital (orbital molecular singlete más alto ocupado).
SP	Single-point (cálculo puntual).
STO	<i>Slater-type Orbital</i> (orbital tipo Slater).
TDDFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> (DFT dependiente del tiempo).
TEF	Transferencia Electrónica Fotoinducida.
TEI	Transferencia Electrónica Intramolecular.
TS	Estado de transición.

12.3 Fundamentos de la mecánica cuántica y detalles computacionales.

“Quienquiera que no se sienta conmocionado por la teoría cuántica no la comprende”

Niels Bohr

12.3.1. Introducción.

Tras el surgimiento de la Mecánica Cuántica en el siglo XIX, gracias a la aportación de Plank con el descubrimiento de los “cuantos de energía”, la utilización de los nuevos conceptos cuánticos en el estudio del átomo y sistemas moleculares experimentó una creciente aceptación.²⁹³

La comunidad científica mundial considera la Mecánica Cuántica como uno de los logros más trascendentales. Proporciona una explicación correcta de la estructura y de las propiedades físicas de las moléculas mediante una descripción de la distribución y niveles de energía disponibles de los electrones. Por ello constituye el marco teórico principal de la química.

El objetivo de la Química Cuántica (Química Teórica) es, a partir de las leyes de la mecánica cuántica, calcular teóricamente (sin medidas experimentales) propiedades de las moléculas: geometría, energía, cargas, etc. Se considera, que el primer cálculo químico-cuántico tuvo lugar en 1927, cuando los alemanes Heitler y London publicaron su trabajo sobre la molécula de hidrógeno. Éste es comúnmente considerado como el año de nacimiento de la química cuántica. El método de Heitler y London fue perfeccionado por los químicos americanos John C. Slater y Linus Pauling, para convertirse en el método de *enlace de valencia*, también llamado de Heitler-London-Slater-Pauling (HLSLSP). La fase de mayor desarrollo en la teoría y los métodos dentro de esta nueva área tuvo lugar entre los años 1930 y 1950. En los años sesenta, la mayoría de teorías actuales ya estaban desarrolladas.

A finales de los años setenta apareció una nueva disciplina del conocimiento orientado al diseño de moléculas utilizando ordenadores: “la Química Computacional”. Este nuevo campo fue impulsado por las principales compañías

farmacéuticas del mundo interesadas en la química médica y por el vertiginoso desarrollo de la informática. Así, una revolución similar a la industrial del siglo XIX, la revolución computacional, iniciaba su impacto en la química al cambiar la idea fundamental de que para obtener conocimiento en esta disciplina científica es necesario hacer experimentos. A partir de entonces, la frase que rezaba que “la química es una ciencia experimental” perdió cierta validez. Hoy en día, la predicción teórica de propiedades químicas rivaliza, incluso con ventaja, con determinaciones experimentales. La química computacional implica el uso de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos utilizando ordenadores.

Actualmente se disponen de técnicas que permiten diseñar verdaderos experimentos numéricos, capaces de aportar información microscópica no accesible mediante técnicas experimentales. Pero, desde luego, no debe considerarse la química computacional como un rival de las técnicas experimentales tradicionales, ya que ambas son complementarias: cada una permite obtener resultados que son imposibles de obtener por la otra y viceversa.

En 1998, el premio Nobel de Química fue compartido por Walter Kohn y John A. Pople. La Academia de Ciencias Sueca expresó: “*la Química ha dejado de ser una ciencia puramente experimental*”. Por ello, casi podría afirmarse que un químico que no domine los aspectos computacionales de la Química no responderá al perfil de un químico del siglo XXI. De hecho la revolución informática ha acelerado el desarrollo de esta disciplina, de forma que, en la actualidad, la Química Cuántica no sólo está presente en todos los campos de la Química, ya se trate de cinética, espectroscopía, ciencia de los materiales o diseño de fármacos, sino que es también uno de los motores básicos de su desarrollo.

En 1929, Dirac escribió: “*Las leyes de la física que subyacen en la teoría matemática de ... la química en su totalidad, son, pues, completamente conocidas, y la única dificultad existente es que la aplicación de estas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas de resolver*”. La aplicación de ordenadores de alta velocidad a la química cuántica ha permitido superar, en un grado significativo, las dificultades señaladas por Dirac.

12.3.2. Ecuación de Schrödinger.

El postulado fundamental de la mecánica cuántica establece que: “*Para todo sistema aislado existe una función matemática, tal que en dicha función se contiene toda la información significativa del sistema. Se la suele denominar función de estado (funciones de onda) del sistema (Ψ)*”.

Para un sistema unidimensional de una sola partícula $\Psi=\Psi(x, t)$, puesto que el estado cambia, en general, con el tiempo. La segunda ley de Newton dice cómo encontrar el estado futuro de un sistema mecanoclásico conociendo el estado presente. Para encontrar el estado futuro de un sistema mecanocuántico conociendo el estado presente se necesita una ecuación que indique cómo cambia la función de onda con el tiempo. La función de estado viene ligada con el tiempo por la relación siguiente:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\Psi \quad (21)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano, asociado con la energía del sistema de electrones y núcleos, y la constante \hbar se relaciona con h , la *constante de Planck*, por medio de:

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \quad (22)$$

Si la función de energía potencial del sistema no depende del tiempo, entonces el sistema puede estar en uno de sus estados estacionarios de energía constante. Dichos estados estacionarios se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (23)$$

donde E es el valor numérico de la energía total de un estado, relativa a otro estado en el cual las partículas constituyentes (electrones y núcleo) están infinitamente separados y en reposo. Ψ es la función de onda que depende de las coordenadas cartesianas de todas las partículas (que deben tomar valores de $-\infty$ a ∞) y de las coordenadas de spin (que tienen que tomar un número finito de valores correspondientes con el momento angular de spin en una dirección particular) y describe el comportamiento de los electrones en la molécula. El cuadrado de la función de onda, Ψ^2 (o $|\Psi|^2$ si Ψ es compleja), es interpretada como una medida de la distribución de probabilidad de las partículas dentro de la molécula. Mediante la

resolución de esta ecuación se obtiene tanto la energía del sistema como una descripción de su estructura electrónica.

El Hamiltoniano \hat{H} molecular contiene términos de movimiento y atracción/repulsión entre las diferentes partículas. De esta manera, se incluyen términos asociados a la energía cinética de los núcleos y de los electrones, repulsión entre los núcleos, atracción entre núcleos y electrones y repulsión entre electrones. Al igual que la energía en la mecánica clásica, \hat{H} es la suma de la componente cinética (\hat{T}) y potencial (\hat{V}),

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (24)$$

siendo el operador de la energía cinética (\hat{T}), la suma de operadores diferenciales,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} + \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (25)$$

incluyendo todas las partículas i (núcleo más electrones) con masa m_i . El operador de la energía potencial (\hat{V}) es la interacción de Coulomb,

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \sum \left(\frac{e_i e_j}{r_{ij}} \right) \quad (26)$$

donde la suma se extiende a los distintos pares de electrones (i, j) con carga eléctrica e_i, e_j separadas por una distancia r_{ij} . La carga eléctrica para los electrones, $e_i = -e$, mientras que, para un núcleo con número atómico Z_i , su carga es $e_i = +Z_i e$.

12.3.3. Aproximación de Born-Oppenheimer.

La ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse exactamente para sistemas de dos partículas, por lo que para moléculas complejas es necesario el uso de aproximaciones. El primer y principal paso para llevar a cabo su resolución es recurrir a la “*aproximación de Born-Oppenheimer*”, que consiste en separar los movimientos nuclear y electrónico. Para ello se supone que los núcleos y los electrones son masas puntuales, y se desprecia las interacciones spin-órbita y otras interacciones relativas. La clave reside en el hecho de que los núcleos son muchos más pesados que los electrones: $m_n \gg m_e$. Debido a su masa mayor, los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones, y éstos llevan a cabo muchos “ciclos” de movimientos (redistribución) en el mismo tiempo que los núcleos se mueven una corta distancia.

Los electrones “ven” a los núcleos como pesados y lentos, mientras que los núcleos “ven” a los veloces electrones, esencialmente, como una distribución de carga tridimensional.

Se supone, por tanto, una configuración fija de los núcleos, y se resuelve, para esta configuración, una ecuación de Schrödinger electrónica para hallar la función de onda y energía electrónica E_e moleculares. Este proceso se repite para muchas configuraciones nucleares fijas para hallar la energía electrónica en función de las posiciones de los núcleos, por lo que la energía total del sistema $E_{tot}(R)$ vendrá dada en función de la disposición de dichos núcleos.

$$\hat{H}_{tot} \Psi_{tot}(R, r) = E_{tot} \Psi_{tot}(R, r) \quad (27)$$

donde R es el conjunto de coordenadas nucleares y r el conjunto de coordenadas electrónicas.

Por tanto, el Hamiltoniano total puede dividirse en la suma de un Hamiltoniano electrónico (\hat{H}_e) y un Hamiltoniano nuclear (\hat{H}_N):

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \quad (28)$$

El Hamiltoniano nuclear sólo tiene en cuenta la energía cinética de los núcleos, mientras que el electrónico considera la energía cinética de los electrones, la de atracción electrón-núcleo, la de repulsión interelectrónica, y la de repulsión núcleo-núcleo (constante para una geometría dada).

Habiendo encontrado cómo la energía electrónica varía en función de la configuración nuclear, se usa entonces esta función de energía electrónica como función de energía potencial en una ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, obteniéndose así los niveles de energía vibracionales y rotacionales moleculares para un estado electrónico dado. La energía electrónica E_e contiene la energía potencial y cinética de los electrones y la energía potencial de los núcleos.

12.3.4. Métodos computacionales.

La ecuación de Schrödinger electrónica continúa siendo irresoluble de forma exacta para sistemas de más de un electrón debido al término de repulsión interelectrónica. Existen diversos métodos caracterizados por el distinto nivel de aproximación matemática para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Una de

las clasificaciones más empleadas por los químicos computacionales es la que distingue entre métodos semiempíricos, métodos *ab initio* (literalmente: *desde los principios*) y el método (o teoría) del funcional de la densidad (DFT).

12.3.4.1. Métodos *ab initio*.

Los métodos *ab initio* utilizan únicamente las leyes de la mecánica cuántica y no emplean otros datos experimentales que los valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masas y cargas de electrones y núcleos, constante de Planck, etc). Es decir, resuelven la ecuación de Schrödinger haciendo uso de una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas. Algunos de estos métodos son capaces de reproducir resultados experimentales así como de proporcionar predicciones cuantitativas precisas de un amplio rango de propiedades moleculares, para lo que demandan una gran cantidad de recursos computacionales.

12.2.4.1.2. Método Hartree-Fock.

La primera aproximación fue introducida de la mano de Hartree, que posteriormente modificarían Fock y Slater para introducir los términos de intercambio o la consideración de las funciones antisimétricas (movimiento de cada electrón independiente, considerando el efecto del resto de electrones sobre cada electrón a través de un potencial promedio), dando lugar al llamado método Hartree-Fock (HF).^{1,294}

El método de Hartree-Fock proporciona excelentes resultados para el cálculo de geometrías de equilibrio y geometrías de estados de transición, pero moderadamente satisfactorios para conformaciones de equilibrio, aunque consiguen una satisfactoria valoración cinética y termodinámica.

Para ser resuelta la función de onda polieletrónica mediante este método, a través de la ecuación de Schrödinger, debe cumplir ciertas condiciones: el principio de exclusión de Pauli (dos electrones no pueden estar en el mismo estado cuántico) y ser antisimétrica con respecto al cambio de posiciones y espines de cualquier pareja de electrones. Esta combinación estadística mantiene la propiedad antisimétrica de la función de onda del sistema y es descrita resumidamente por el determinante de Slater.²⁹⁵

En la ecuación de Schrödinger se sustituye el Hamiltoniano por el operador de Fock (\hat{F}) y la función de onda HF se expresa en la forma de un determinante de Slater

(producto anti-simétrico de funciones monoeléctricas que, en el caso de átomos, son orbitales atómicos y, en el caso de moléculas, orbitales moleculares), de forma que se satisface el principio de antisimetría.

La función de onda HF molecular se escribe como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de orbitales-spin, siendo cada orbital-spin el producto de un orbital espacial φ_i y una función de spin (α ó β).

$$\hat{F}\Psi = E_{HF}\Psi \quad (29)$$

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{11} & \varphi_{12} & \dots & \varphi_{1N} \\ \varphi_{21} & \varphi_{22} & \dots & \varphi_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{1N} & \varphi_{2N} & \dots & \varphi_{NN} \end{vmatrix} \quad (30)$$

El operador Fock se diferencia del Hamiltoniano en que el primero sustituye el operador que representa la repulsión interelectrónica por otro que describe la interacción de cada electrón con un campo eléctrico promedio debido a todos los electrones. La expresión de la energía electrónica molecular HF (10), E_{HF} , viene dada por el “teorema de variaciones” (9), el cual permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema. Este teorema establece que dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo, y cuyo valor propio de energía más bajo es E_1 , si ϕ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite (de contorno) del problema, entonces:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad \text{si } \phi \text{ está normalizada} \quad (31)$$

$$E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle \quad (32)$$

donde D es la función de onda de HF determinante de Slater, \hat{H}_{el} es el Hamiltoniano puramente electrónico y V_{NN} es el término de repulsión nuclear.

La obtención de las expresiones de los orbitales espaciales $\varphi(r)$ puede llevarse a cabo considerando que son combinaciones lineales (11) de un conjunto de funciones base χ_α .

$$\phi(r) = \sum_{\alpha} C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (33)$$

Para tener una representación precisa de un OM se requiere que sea expresado como una combinación lineal de un conjunto completo de funciones. Esto quiere

decir que todos los orbitales atómicos (OA) de un átomo dado, tanto ocupados o no en el átomo libre, contribuyen a los orbitales moleculares (OM). Para simplificar los cálculos, frecuentemente se resuelve las ecuaciones de HF (7) usando como base sólo aquellos OA de cada átomo cuyo número cuántico principal no excede del número cuántico principal de los electrones de valencia del átomo. Esta base limitada a OA de las capas internas y de valencia se llama “*base mínima*”. El uso de una base mínima da sólo una aproximación a los OM de HF. Toda función de onda hallada mediante solución de las ecuaciones de HF se llama una función de onda de “*campo auto-consistente*” (*Self Consistent Field* o SCF). Una función de onda SCF es igual a una función de onda de HF sólo si la base es muy grande.

Esta metodología de cálculo presenta dos limitaciones importantes. La primera se encuentra en la naturaleza monoeléctronica del operador de Fock (\hat{F}) que excluye la consideración de la correlación electrónica y que puede proporcionar una descripción incompleta desde el punto de vista químico de la molécula o sistema molecular objeto del estudio. Así, se ha descrito que la aplicación del método de Hartree-Fock predice de forma errónea las geometrías de estructuras que incorporan enlaces de hidrógeno mientras que la aplicación de una metodología *ab initio* que incorpora la correlación electrónica proporciona resultados con una buena coincidencia con los resultados experimentales.²⁹⁶ La segunda limitación se encuentra en los requisitos computacionales relacionados con la evaluación numérica de las integrales de intercambio bielectrónicas y su número, que depende del número de átomos y del conjunto de bases escogido.

A medida que se incrementa el tamaño del sistema molecular, el problema es que el tiempo de cálculo se incrementa. Por esta razón, desde hace muchos años se ha hecho simplificaciones a la ecuación de Hartree-Fock para reducir su complejidad, surgiendo así los *métodos semiempíricos*.

12.3.4.1.3. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset

La teoría de perturbaciones de muchos cuerpos trata con sistemas de muchas partículas que interactúan (nucleones en un núcleo, átomos en un sólido, o electrones en un átomo o molécula). Møller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones en el que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-

Fock; esta forma de la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos se llama teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP).²⁹⁷

Según esta teoría, la perturbación se aplica gradualmente, produciendo un cambio continuo desde el sistema sin perturbar al sistema perturbado, de modo que surgen las siguientes expresiones para la función de onda y la energía molecular:

$$\Psi^\lambda = \Psi_0 + \lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \dots$$

(34)

$$E^\lambda = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

(35)

Cuando λ es cero, se tiene el sistema sin perturbar. Conforme aumenta λ , la perturbación crece, y en $\lambda=1$ la perturbación se ha “aplicado” totalmente.

Por lo tanto, la energía de primer orden de Møller-Plesset es la energía de HF. La energía de segundo orden E_2 de Møller-Plesset se denomina MP2, si se añade otra corrección se tiene MP3, y así sucesivamente. Los cálculos MP3 no son tan largos como los MP2, pero proporcionan poca mejora con respecto a las propiedades moleculares MP2, y por ello se hacen raramente (excepto como parte de los cálculos MP4). El nivel MP más usado comúnmente es el MP2 y el siguiente en frecuencia de uso es MP4.

Este modelo proporciona una descripción excelente de geometrías de equilibrio y de estado de transición y conformaciones, así como de parámetros termodinámicos y cinéticos, incluyendo reacciones donde se forman y rompen enlaces. Sin embargo, este método es computacionalmente costoso, si bien su aplicación a sistemas moleculares cada vez más grandes resulta posible por los notables avances en tecnología informática.

Debido a la eficiencia computacional y a los buenos resultados para las propiedades moleculares, el método MP2 es uno de los métodos más usados para incluir los efectos de la correlación en las propiedades de equilibrio del estado fundamental molecular. Sin embargo los métodos MP2 tienden a sobreestimar las energías de interacción intermolecular en algunos sistemas como los de apilamiento π,π . Con el fin de evitar métodos computacionales más elaborados, pero también mucho más costosos, Grimme propuso la utilización de una variante denominada “de componente spin escalada” (*Spin Component-Scaled MP2*, SCS-MP2),^{298,299} que aprovecha la posibilidad de escalar de forma separada las contribuciones de pares electrónicos singlete y triplete a la energía de correlación, para obtener energías de

interacción significativamente más precisas que las MP2, con un coste computacional inferior.

Otro método ampliamente usado para incluir la correlación electrónica es el de la teoría del funcional de la densidad (*Density-Functional Theory* o DFT),³⁰⁰ sobre todo a raíz de la implementación de nuevos funcionales híbridos con los que se obtienen resultados cada vez más precisos (ver más adelante).

12.3.4.2. Métodos mecanocuánticos moleculares semiempíricos.

Existen grandes dificultades para utilizar métodos *ab initio* en el estudio de moléculas de gran tamaño, por lo que se desarrollaron otros métodos aproximados, los semiempíricos y los de Mecánica Molecular para tratar estos grandes sistemas (son métodos relativamente baratos en tiempo de computación). Se caracterizan por realizar estimaciones de muchas de las integrales que aparecen en las denominadas ecuaciones de Roothaan, bien recurriendo a datos espectroscópicos o propiedades físicas, tales como la energía de ionización, o bien estableciendo una serie de reglas para asignar un valor de cero a algunas de las integrales.

Los métodos mecanocuánticos moleculares semiempíricos usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto, y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales. Contiene, entre otros, los modelos MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*),³⁰¹ AM1 (*Austin Model 1*),³⁰² PM3 (*Parametric Model number 3*),³⁰³ PM5³⁰⁴⁻³⁰⁶ y PM6.³⁰⁷ Los modelos semiempíricos pueden ser aplicados a moléculas de tamaño mediano o grande que contengan más de 200 átomos, y han demostrado ser bastante satisfactorios para el cálculo de geometrías de equilibrio y, de forma moderadamente satisfactoria, para el cálculo de geometrías de estados de transición. Sin embargo, no son muy adecuados para estudios cinéticos y termodinámicos o para el análisis conformacional.

Los modelos semiempíricos “clásicos” (MNDO, AM1 y PM3) tratan solamente los electrones de valencia, y usan fundamentalmente bases mínimas de orbitales atómicos *s* y *p* de Slater para desarrollar los orbitales moleculares de los electrones de valencia, de forma que no se pueden emplear con los compuestos de los metales de transición. Además, para compuestos que contienen elementos del segundo periodo y posteriores, tales como el S, las contribuciones de los orbitales *d* a los

orbitales moleculares son significativas, por lo que estos son intrínsecamente inadecuados para tales compuestos. En 1996 Thiel y Voityuk³⁰⁸ extendieron el método MNDO para incluir orbitales d para muchos elementos del segundo periodo y posteriores, originando el Hamiltoniano MNDO/d. Este modelo no añade orbitales d para los elementos del primer periodo, de forma que cuando un compuesto contiene solamente C, H, O y N, MNDO/d es, exactamente, lo mismo que MNDO. Un tratamiento análogo llevó a la extensión del Hamiltoniano PM3 a PM3/d (o PM3/tm por ampliarse su utilización a metales de transición).^{309,310}

Algunos de los últimos métodos semiempíricos introducidos son PM5 y PM6, que presentan una mayor exactitud que PM3, AM1 y MNDO al incluir nuevos datos experimentales en la parametrización, nuevos algoritmos para acelerar los cálculos y extendiendo también la aplicación a los elementos alcalinos y alcalinotérreos.

En general, resultan útiles para: a) estudiar sistemas muy grandes para los cuales no se pueden utilizar otros métodos mecanocuánticos computacionalmente más costosos; b) obtener estructuras de partida previas a una optimización *ab initio* o DFT; c) caracterizar estados fundamentales de sistemas moleculares para los cuales el método semiempírico está bien parametrizado y calibrado; d) obtener información cualitativa sobre una molécula (orbitales moleculares, cargas atómicas o modos normales de vibración). Sin embargo, se encuentran limitados por las aproximaciones del método y por la precisión en los datos experimentales de los parámetros.

12.3.4.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT).

W. Kohn demostró que no es necesario considerar el movimiento individual de cada electrón, sino que “... es suficiente conocer el número promedio de los electrones localizados en cualquier punto del espacio”.¹⁵⁶ Ello dio lugar a un método computacionalmente más sencillo denominado método de la Teoría del Funcional de Densidad (DFT). La simplicidad del método ha hecho posible estudiar moléculas complejas, posibilitando incluso el estudio de proteínas o reacciones enzimáticas.

Para resolver la ecuación de Schrödinger, una estrategia alternativa a los métodos que describen la estructura electrónica mediante funciones de onda polieletrónicas, como la teoría de Hartree-Fock, es usar la función de densidad electrónica $\rho(r)$. Esta función depende de las tres coordenadas espaciales, x , y , z ,

mientras que las funciones de onda polieletrónicas requieren tres variables para cada uno de los N electrones del sistema molecular. Así, la energía se expresa como una suma de funcionales dependientes de la densidad electrónica. Esta reducción en el número de variables de la función que se maneja en el cálculo tiene su consecuencia en una disminución del tiempo de computación para un procedimiento basado en DFT en comparación con la teoría de Hartree-Fock.

Los dos teoremas fundamentales sobre los que se soporta la teoría DFT fueron enunciados por *P. Hohenberg* y *W. Kohn* en 1964.³¹¹ El primer teorema establece que la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema polieletrónico en la presencia de un potencial externo viene determinada de forma única por dicho potencial. La demostración se fundamenta en la existencia de una relación biunívoca entre la función de densidad electrónica de una molécula en su estado fundamental y la función de onda multieletrónica en el mismo estado. Según este planteamiento, la densidad electrónica del estado fundamental es suficiente para construir el operador Hamiltoniano y así calcular cualquier propiedad del estado fundamental sin necesidad de conocer la función de onda multieletrónica. El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la densidad electrónica del estado fundamental corresponde a un mínimo de la energía electrónica del sistema. Así, para una función de onda y un Hamiltoniano de prueba, se puede evaluar un valor de energía que será mayor o igual al de la energía del estado fundamental real E_0 :

$$\langle \Psi_{prueba} | H_{prueba} | \Psi_{prueba} \rangle = E \geq E_0 \quad (36)$$

De este modo se justifica la posibilidad de la aplicación del principio variacional para obtener la función de densidad electrónica del estado fundamental por un procedimiento iterativo. La función de densidad electrónica se usa como argumento en un planteamiento variacional para determinar la energía directamente sin usar la función de onda. Para ello, se usa la metodología del campo autoconsistente (SCF) de Kohn-Sham.³¹²

El funcional de la energía es la suma de cuatro términos:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{NE}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (37)$$

donde T_S representa la energía cinética de los electrones, E_{NE} la energía de atracción núcleo-electrón y la energía de repulsión internuclear, J la energía de repulsión electrón-electrón y E_{XC} incluye el resto de las interacciones electrón-electrón. Este

último término no se ha podido determinar con exactitud, y se suele dividir en los términos E_X (funcional de intercambio) y E_C (funcional de correlación). Todos estos términos (salvo la energía de repulsión internuclear) son funcionales (función de funciones) de la densidad electrónica.

Los distintos métodos DFT se diferencian en la forma con la que se define el funcional de la energía de intercambio/correlación E_{XC} . Dichos métodos se clasifican en métodos de aproximación a la densidad local (“local density approximation”, LDA), métodos de corrección por gradiente (“Generalized Gradient Approximation”, GGA) y funcionales híbridos.

12.3.4.3.1. Métodos locales (LDA).

Los métodos LDA, solamente proporcionan valores exactos para una distribución electrónica uniforme (gas electrónico) y no son apropiados para cálculos sobre sistemas moleculares. Originalmente se basaron en la definición del funcional de la energía de intercambio E_X de Slater.³¹³ Con posterioridad, se han planteado funcionales para la energía de correlación en base a soluciones distintas de la de Slater para el gas electrónico uniforme que incluyen parámetros optimizados respecto a datos experimentales, como las dos versiones del funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair³¹⁴ (VWN y VWN V) y las versión local del funcional de Perdew (PZ).³¹⁵

12.3.4.3.2. Métodos no locales (GGA).

Los métodos no locales o de gradiente corregido (también conocidos como aproximación de gradiente generalizado, GGA) mejoran la formulación del funcional de intercambio incorporando un término de corrección al funcional de intercambio local. Así, el funcional de intercambio de Becke³¹⁶ (B) parte del funcional de intercambio de Slater e incluye un término con un parámetro optimizado respecto a las energías de intercambio experimentales de seis gases nobles. Estos métodos utilizan, además, diversos funcionales de correlación electrónica, algunos de los cuales incluyen términos locales corregidos por el gradiente de la densidad. El funcional de Lee, Yang y Parr¹⁶¹ (LYP) incluye términos locales y no locales. El

funcional de correlación local de Perdew tiene dos versiones corregidas con el gradiente de la densidad: Perdew 86³¹⁷ (P86) y Perdew-Wang 91 (PW91).³¹⁸

12.3.4.3.3. Métodos híbridos.

Los funcionales híbridos de intercambio/correlación permiten el cálculo de la energía de intercambio/correlación mediante una combinación de funcionales de la energía y de la correlación electrónica locales y/o no locales E_{XC}^{DFT} , y de la energía de intercambio exacta de la teoría de Hartree-Fock E_X^{HF} . Entre los numerosos modelos disponibles, el popular funcional B3LYP¹⁶⁰ usa funcionales locales que incluyen la polarización del spin (LSDA) y no locales (el funcional de Becke para el intercambio y el LYP para la correlación electrónica):

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1-c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (38)$$

donde los parámetros a , b y c son 0.20, 0.72 y 0.81, respectivamente, en la versión original que se encuentra disponible en la mayoría de paquetes de química computacional. Este funcional se ha reoptimizado para mejorar la predicción de las densidades electrónicas locales que se obtienen en cálculos de alto nivel (QCISD) en un conjunto de 16 moléculas de pequeño tamaño.³¹⁹

En los últimos años, los métodos DFT han aumentado su popularidad porque con ellos se pueden conseguir resultados de precisión similar a la obtenida con los denominados métodos post-HF, pero con un coste computacional significativamente menor. Por esta razón, estos métodos representan, hoy en día, la gran alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones.

Algunos de los principales inconvenientes, que cabe destacar, del método DFT son, por ejemplo, que trata de forma incorrecta a) los sistemas con un sólo electrón (dado que la energía de correlación-intercambio es diferente de cero), b) los sistemas con enlaces débiles (complejos de van der Waals y por transferencia de carga) y c) la disociación de enlaces en especies iónicas radicalarias en las que la carga y el spin están separados en diferentes fragmentos o localizados en el mismo fragmento. Con todo, el principal inconveniente de la DFT se encuentra en el hecho de que para sistemas en que el modelo utilizado da resultados erróneos la teoría no propone una forma sistemática de mejorarlos, en cambio los métodos ab initio, un truncamiento a órdenes mayores de las aproximaciones siempre conduce a resultados mejores.

Dos recientes implementaciones introducidas por S. Grimme (Univ. Bonn) han supuesto un salto cualitativo importante en la exactitud de los resultados y en el tiempo y recursos computacionales requeridos para alcanzar esa calidad de resultados. Por una parte, a partir de 2004 en su primera versión (2010 en la tercera y última), la introducción de una corrección semiempírica, que tiene en consideración la mayor parte de las contribuciones dispersivas (de ahí su denominación como métodos DFT-D) a la energía molecular, ha supuesto una notable mejora de los resultados, especialmente para sistemas con interacciones intermoleculares débiles, sin (esencialmente) ningún incremento en el coste computacional.^{162,163,320} En 2006 Grimme desarrolla otro salto cualitativo importante con la introducción de los funcionales de densidad híbridos dobles (Double-hybrid density functionals, DHDFs), de entre los cuales B2PLYP fue la propuesta original y prototípica³²¹ y, tras numerosas otras propuestas, cabe destacar la reciente publicación del funcional PWBP95-D3,³²² que incorpora adicionalmente una corrección dispersiva de tercera generación (D3) y que ha demostrado alcanzar resultados significativamente exactos. Estos métodos dobles-híbridos combinan un cálculo estándar de un funcional GGA híbrido, con un tratamiento perturbativo de segundo orden (cualitativamente de tipo MP2) utilizando orbitales de Kohn-Sham (KS-DFT) y así introduciendo efectos de correlación no-local (o, en otras palabras, información de orbitales virtuales KS).

Existen un gran número de funcionales de densidad y, por ello, M. Swart (Univ. Girona), M. Bickelhaupt (VU Univ. Amsterdam) y M. Duran (Univ. Girona) decidieron en 2009 realizar una encuesta *on line* en la que los usuarios de métodos computacionales podían indicar sus preferencias por un número determinado de funcionales, para obtener así un índice sobre su nivel de popularidad entre la comunidad de Químicos.³²³ En el recientemente publicado listado del año 2012 (un total de 42 funcionales), PBE ha sido el funcional más popular (263 puntos), seguido por PBE0 (239 puntos), B3LYP (202), PW91 (167) y BP86 (149 puntos). Merece ser destacado que, a pesar de su reciente implementación (2006), dos funcionales con corrección dispersiva semiempírica, B97-D (123 puntos) y B3LYP-D (116 puntos), ocupan la sexta y séptima posición. Aún más significativo es el hecho de que el recientemente publicado (2011) y antes mencionado funcional doble-híbrido con corrección dispersiva PWBP95-D3 (63 puntos) ocupe ya el decimoctavo puesto de la denominada “primera división”. Al igual que en la liga de fútbol (que, de hecho inspira en lo formal este estudio) en el sistema referido de listado de popularidad de

funcionales, los 5 primeros de segunda división (donde se ubican los que han entrado recientemente en el listado de popularidad) “promocionan” a la primera división para el listado del año siguiente, a expensas de los 5 últimos de primera división que descienden a segunda.

12.3.4.4. Cálculo del espectro electrónico.³²⁴⁻³²⁸

La teoría del funcional de la densidad (DFT) ha resultado ser muy útil para la descripción de la estructura electrónica de moléculas de tamaño considerable, incluyendo propiedades tales como geometrías, energías de enlace, superficies de potencial, estructura vibracional y distribuciones de carga. Sin embargo, en su formulación original, la teoría DFT está limitada a las propiedades del estado fundamental y a la respuesta de éste a perturbaciones estáticas externas, tales como campos eléctricos. En los últimos años, la teoría ha sido generalizada para incluir los efectos de las perturbaciones dependientes del tiempo, conduciendo a la formulación de la que se conoce como teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), que permite el estudio de excitaciones electrónicas.

El fundamento matemático de la TD-DFT reside en el teorema de Runge y Gross,³²⁹ que es la generalización dependiente del tiempo del teorema de Hohenberg y Kohn³¹¹ y del correspondiente esquema Kohn-Sham anteriormente mencionado.

En los últimos años, la TD-DFT se ha empleado con gran éxito para describir los espectros de absorción de pequeños agregados de átomos.³³⁴ Asimismo, ha sido ampliamente demostrada su aplicabilidad en la descripción de las excitaciones electrónicas correspondientes a elementos de la primera y segunda fila de la tabla periódica, así como a sistemas constituidos por metales nobles y por los primeros metales de transición. Además, ha sido utilizada para estudiar las propiedades dinámicas inducidas por láseres de alta intensidad en dímeros de sodio e hidrógeno.³³⁰

12.3.4.5. Conjunto base o “Basis set”.^{1,331,332}

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección del método y la función de base. El método empleado se refiere al tipo de operador Hamiltoniano (PM3, HF, MP2, B3LYP, ...) y el “conjunto

base” o *basis set* (utilizaremos a menudo esta última terminología, comúnmente aceptada en la comunidad científica de habla hispana) indica la combinación de orbitales atómicos que se emplea para construir los orbitales moleculares.

Dada la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones de base (como se requeriría para obtener la solución exacta dentro del procedimiento escogido), en la práctica se utilizan conjuntos finitos de funciones de base normalizadas. Para elegir las funciones debe tenerse en cuenta dos aspectos: el tipo de funciones escogidas y su número. Hay dos tipos de funciones base (también llamados orbitales atómicos, AO) comúnmente usados en cálculos de estructura electrónica:

a) *tipo Slater (Slater-type orbitals o STO)*, que emplean los orbitales atómicos del hidrógeno; éstos presentan el inconveniente de que la evaluación de las integrales implicadas en el cálculo de la energía es muy costosa en cuanto al tiempo de cálculo.

$$r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (39)$$

Aquí ζ es un parámetro que se puede determinar bien por las reglas de Slater o bien de forma variacional. Estas funciones presentan una *convergencia muy rápida*, pero tienen la contrapartida de que *no son ortogonales*.

b) *tipo gaussiana (Gaussian-type orbitals o GTO)*, que son una combinación lineal de funciones gaussianas.

$$r^l e^{-\zeta r^2} \quad (40)$$

Aquí el parámetro ζ se determina variacionalmente. Estas funciones sí son *ortogonales*, pero no son de tan rápida convergencia como lo son las de Slater. Presentan, sin embargo, unas características que hacen que su uso sea más simple y ventajoso a la hora de efectuar integrales multicéntricas, como es, por ejemplo, el hecho de que las integrales sean mucho más sencillas de evaluar de forma analítica.

Tanto en los STO como en los GTO la extensión espacial o el alcance del orbital está determinado por los exponentes α , de cada tipo de función. Mientras más grandes sean estos exponentes, el orbital decae más rápidamente con la distancia y estará, por tanto, más localizado en su centro; por el contrario, mientras menores sean los factores exponenciales el orbital tiene una mayor extensión espacial. De hecho, en los cálculos de estructura electrónica, cuando se desea mejorar la

descripción de electrones muy débilmente ligados a los núcleos, se recurre a funciones con exponentes pequeños, las cuales se denominan *funciones difusas*.

La dependencia de r^2 en la exponencial hacen que el GTO sea cualitativamente inferior al STO, principalmente para $r = 0$ y para valores grandes de r . En el núcleo, a $r = 0$, los GTOs son derivables (analíticamente) mientras los STOs no. Cerca del núcleo, los GTOs tienen problemas en el compartimiento de los orbitales respecto a una pobre descripción del comportamiento radial de la densidad electrónica. Y para grandes valores de r los GTOs decaen más rápido que los STOs, es decir que la cola de las funciones de onda es representada pobremente por los GTOs.

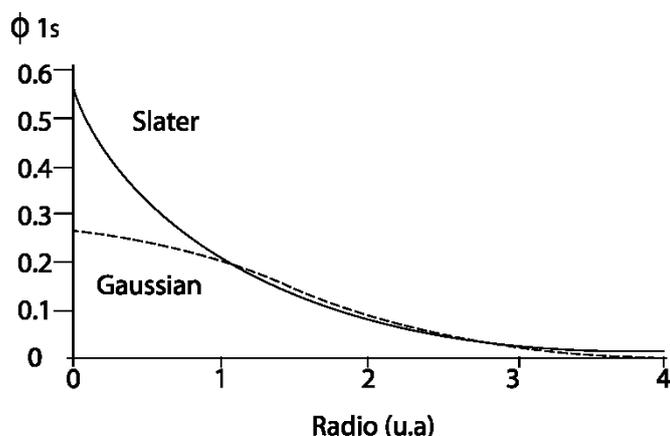


Figura 144: Comparación de una función de Slater ($\alpha = 1.0$) y una función gaussiana simple ($\alpha = 0.27095$) para un orbital 1s.

Por tanto será necesario un mayor número de GTOs si se quiere alcanzar el nivel de calidad de los STOs (Figura 145). A pesar de esto el incremento en el número de funciones base GTO se compensa con el hecho de facilitar notablemente el cálculo de integrales bielectrónicas. En términos de eficiencia computacional, los GTOs son los elegidos.³

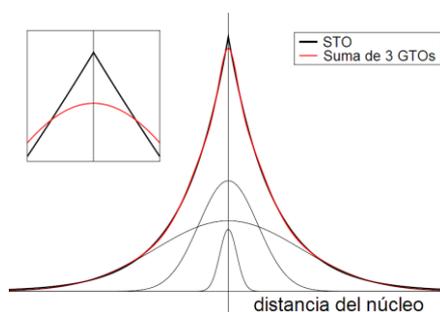


Figura 145: Comparación de una función de Slater con una suma de tres funciones GTO. La correcta reproducción de la cuspide (ver detalle) aún requiere el empleo de mayor número de GTOs.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que las funciones tipo STO son la solución de la ecuación de Schrödinger para átomos hidrogenoides. De hecho, los STO son un excelente conjunto de base para cálculos de estructura electrónica. Sin embargo, el cálculo de las integrales bielectrónicas de tres y cuatro centros es complicado y es precisamente la simplificación que se requiere para el cálculo de este tipo de integrales, la razón fundamental para usar GTO como funciones de base. Esto se debe a un teorema fundamental que cumplen las funciones gaussianas que establece que el producto de una función gaussiana centrada en un punto, por otra gaussiana centrada en otro punto, se puede expresar en términos de una nueva gaussiana centrada en un punto que se localiza a lo largo de la línea que une los puntos en los que se encuentran centradas las dos gaussianas originales (Figura 146).

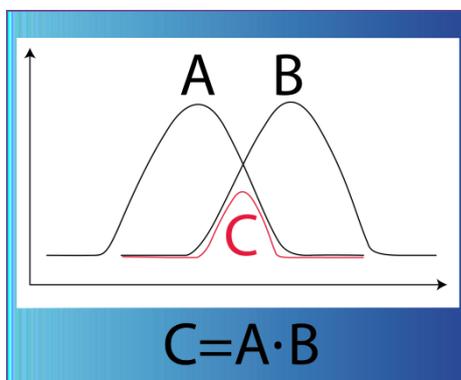


Figura 146: Teorema fundamental de las funciones gaussianas.

La otra cuestión que hay que considerar es el número de funciones de base que debe emplearse en el cálculo. Teniendo en cuenta la complejidad del conjunto de funciones que describen los orbitales atómicos, se puede realizar la siguiente clasificación:

a) *Conjunto de funciones de base mínimo.* Contiene el mínimo número de funciones de base necesarias para cada átomo, es decir, una función para cada orbital atómico que pertenece a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Ejemplo: STO-3G, donde cada función de base (OA) es representado por tres gaussianas (3G).

El empleo de bases mínimas da resultados muy poco satisfactorios. Una estrategia para solucionar este problema consiste en utilizar bases con un número mayor de funciones. Para construir bases mayores existen, fundamentalmente, dos posibilidades. Por un lado, se puede aumentar el número de funciones que se utilizan

para representar los orbitales de las capas ocupadas (conjuntos de base Z y “*split-valence*”; ver más abajo). Por otro lado, el conjunto de funciones de base se puede incrementar haciendo uso de funciones con un número cuántico “ l ” superior al de los orbitales de valencia del átomo (conjuntos de base que incluyen “*funciones de polarización*”).³³³

b) *Conjuntos de base Z*. En los conjuntos de base “Doble Zeta” (DZ), “Triple Zeta” (TZ),..., “Ntuple” Z (NZ), se aumenta el tamaño de la base reemplazando cada función del conjunto mínimo por N funciones.

c) *Conjuntos de base de valencia desdoblada (“split valence”)*. Cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base (SZ, DZ, TZ, ...) y cada orbital interno por una única función de base. Ejemplo: 6-31G: cada orbital de capas interiores está descrito por una función contraída, que es combinación lineal de 6 gaussianas primitivas, y cada orbital atómico de valencia está formado por dos funciones contraídas (dos números después del guión indican que es una función de base de calidad doble zeta) de 3 y 1 gaussianas primitivas, respectivamente.

d) *Conjuntos con funciones de base polarizadas*. Los orbitales de valencia deben de tener la posibilidad de deformarse y expandirse para poder describir correctamente geometrías de estados de transición (por ejemplo giro o plegamiento parcial de orbitales p durante una cicloadición) o distancias polarizadas (por ejemplo puentes de hidrógeno). Esta corrección se consigue con las “*funciones de polarización*”. Las funciones polarizadas permiten sumar orbitales con momento angular más allá del requerido para describir a cada átomo en el estado fundamental. Por ejemplo al átomo de carbono le suma funciones base tipo d y f a los metales de transición, algunos incluso suman funciones base tipo p al átomo de hidrógeno.³³²

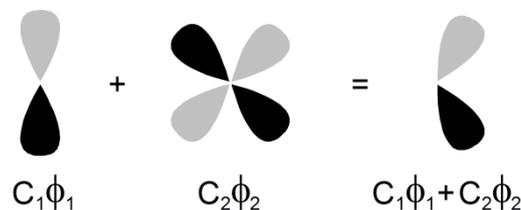


Figura 147: Efecto de la adición de una función de polarización d a un OA p .

Ejemplo: si se parte de la función de base 6-31G, cuando se incluyen las funciones polarizadas d sobre átomos pesados, la notación es 6-31G* (o 6-31G(d)) y, si además se incluyen las funciones polarizadas p para el hidrógeno, se tiene 6-

31G** (o 6-31G(d,p)). Por otro lado, si a esta última se le añadiera una función GTO adicional para orbitales de valencia, el resultado sería la *basis set* 6-311G**.

e) *Conjuntos de base con funciones difusas*.³³⁴ Son funciones de tipo *s* y *p* cuya extensión espacial es mucho mayor que las que participan en mayor medida en la descripción de los orbitales de valencia. Su inclusión permite a los electrones ocupar una región del espacio más grande (más “difusa”). Son importantes en sistemas en los que los electrones se encuentran relativamente lejos del núcleo, como ocurre en moléculas con pares de electrones solitarios, aniones, estados excitados, etc. Ejemplo: 6-311+G** añade, a partir de 6-311G**, funciones difusas sobre los átomos pesados. Si también se incluyen funciones difusas sobre los átomos de hidrógeno, se indica con un signo ++ (por ejemplo 6-311++G**).

En estos conjuntos de funciones los exponentes y coeficientes de la contracción de las bases se optimizaron sin tener en cuenta los efectos de la correlación electrónica. Para solventar este problema, se construyeron posteriormente diversos conjuntos de funciones de base, entre los que cabe mencionar los desarrollados por Dunning (cc-pVDZ, cc-pVTZ, ...),^{335–337} diseñados para su uso en los métodos de cálculo que incluyen correlación electrónica. La adición de funciones difusas polarizadas (aug) proporciona las series aumentadas aug-cc-pVDZ, ..., adecuadas para cálculos de correlación en aniones y especies con enlace de hidrógeno.

También está ampliamente extendido el uso de funciones de base de Ahlrichs, que utilizan funciones *sp* optimizadas para cálculos HF y funciones de polarización tomadas de funciones de base de Dunning (cc-pVxZ).^{167,338} La de calidad doble zeta se denomina SVP, la de triple zeta es TZVP, la de cuádruple zeta QZVP, ... Las funciones de polarización se indican como sufijos P, de forma que una función de base TZVPP contiene un conjunto adicional de funciones de polarización. Y las funciones difusas se indican con sufijo D, por ejemplo TZVPPD. Una redefinición más moderna y eficiente de las funciones de base de Ahlrichs se indica con el prefijo def2-, por ejemplo, def2-TZVPP.¹⁶⁵

Otras funciones de base especialmente diseñadas para su utilización en los métodos de correlación es la base de orbitales naturales atómicos o “Atomic Natural Orbitals” (ANOs), diseñadas por Almlöf y Taylor.³³⁹

12.4. Óptica no lineal (ONL) de segundo orden y sistemas push-pull.

La Óptica No Lineal (ONL) es una rama de la óptica que trata del estudio de la interacción de un campo electromagnético intenso de un haz de luz con la materia, para generar nuevos campos electromagnéticos alterados con respecto a la fase, frecuencia, amplitud u otras características de propagación del campo incidente. Por lo general se describe mediante una respuesta de polarización P ante un campo electromagnético E .

Para poder observar el efecto no lineal (NL) suelen requerirse campos muy intensos (comparables a los campos eléctricos intera-atómicos, alrededor 10^8 V/m) como los que se obtienen por fuentes láser. Por ello, las primeras observaciones de fenómenos de ONL coinciden con la construcción del primer láser en los años 60 seguido, posteriormente, por la observación de Peter Franken y colaboradores de la Universidad de Michigan del primer fenómeno no lineal (NL) de generación de segundo armónico óptico, quien puso de manifiesto que al irradiar una muestra de cuarzo con luz roja infrarroja emanada por un láser de rubi se obtenía un haz verde.³⁴⁰⁻³⁴⁸

Los fenómenos ópticos no lineales más estudiados son los de generación del segundo armónico, o doblamiento de frecuencia. Consiste en la producción de haces láser con el doble de frecuencia (la mitad de la longitud de onda) de un haz láser incidente original (Figura 148)³⁴⁹. Este fenómeno puede ser representado por la Figura 148, donde dos fotones de igual frecuencia (ω) conforman a nuevo fotón con el doble de la frecuencia original (2ω) mediante un proceso cuántico que conserva la energía.^{344,348}



Figura 148: representación de la generación del segundo armónico.

Cristales inorgánicos como el dihidrogenofosfato de potasio (KDP) y el niobato de litio (LiNbO_3) fueron las primeras moléculas con propiedades ONL estudiadas, debido a su elevada transparencia y buena resistencia al daño potencialmente ocasionado por la intensidad de la fuente láser. Sin embargo, presentan una serie de desventajas, como respuestas ONL bastante bajas, el hecho de que son caros y que es difícil de obtener cristales de la calidad necesaria para dicha aplicación.

A continuación surgieron como buenos candidatos a materiales ONL los sistemas semiconductores por sus elevadas actividades. Sin embargo, la no linealidad resonante asociada hizo que la búsqueda de materiales para ONL siguiera evolucionando y se ampliara poco después a materiales orgánicos.

La primera vez que se detectó el doblado de frecuencia en cristales orgánicos fue en los compuestos 3,4-benzopireno y 1,2-benzantraceno, en 1964.³⁵⁰ Sin embargo, no se obtuvo una fuerte actividad de generación de segundo armónico, en un compuesto orgánico, hasta 1970 por Davydov y colaboradores. Dicho compuesto orgánico está formado por un grupo dador y otro aceptor de electrones conectados entre sí a través de un anillo de benceno.³⁵¹ Este hallazgo sentó el precedente para la aceptación de que las moléculas orgánicas pueden comportarse como sistemas no lineales eficientes y además estableció la estructura básica necesaria: moléculas muy polarizables asimétricamente formadas por un dador (D) y un aceptor (A) unidos covalentemente a través de un espaciador π -conjugado: Este tipo de moléculas poseen electrones π -deslocalizados que pueden polarizarse fácilmente (mostrando una dirección preferente a desplazarse desde el dador hacia el aceptor, coincidente con el eje molecular principal, D \rightarrow A), estando por tanto favorecida la transferencia electrónica intramolecular (TEI Figura 1 capítulo introducción, página 7). A este tipo de moléculas se les conoce como *push-pull*.^{280,352-356}

En las últimas décadas el estudio de estos sistemas orgánicos ha ido progresivamente aumentado en detrimento de los inorgánicos. Entre sus ventajas destacan su elevada no linealidad, su capacidad de miniaturización y sobre todo la posibilidad de modular su respuesta ONL a través de pequeñas modificaciones estructurales (jugando por tanto un importante papel la síntesis química). Esto ha proporcionado por tanto importantes conjuntos de datos sobre relaciones estructura-actividad (QSAR, del inglés *quantitative structure-activity relationship*), siendo a día de hoy la clase de moléculas más ampliamente estudiadas en ONL.³⁵⁷

Algunos de los sistemas *push-pull* más estudiados durante los años 80 fueron la *p*-nitroanilina (PNA) y 4-dimetiamino-4'-nitro-*trans*-estilbeno (DANS), siendo, actualmente, referencias típicas usadas para evaluar la ONL de otras moléculas (Figura 149).³⁴¹

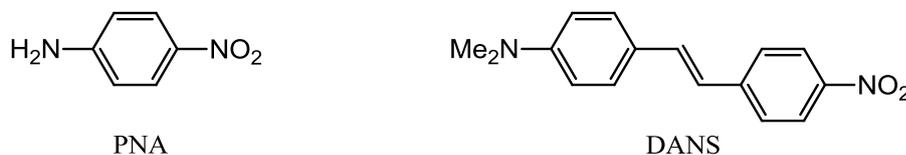


Figura 149: Moléculas modelo en QSAR de ONL.

La respuesta ONL de estas moléculas depende fundamentalmente de la naturaleza de los grupos sustituyentes, así como la naturaleza del puente π y su longitud, características que determinan los parámetros electrónicos (momento dipolar, *gap*, TEI,...) y estructurales (alternancia de enlaces) de la molécula. Para obtener sistemas más eficaces, se estudiaron grupos dadores y aceptores más fuertes, se modificó la naturaleza del puente, así como su longitud, llegándose a conseguir sistemas con respuestas ONL muy elevadas (algunos ejemplos son los de la Figura 150).³⁵⁸⁻³⁶⁰

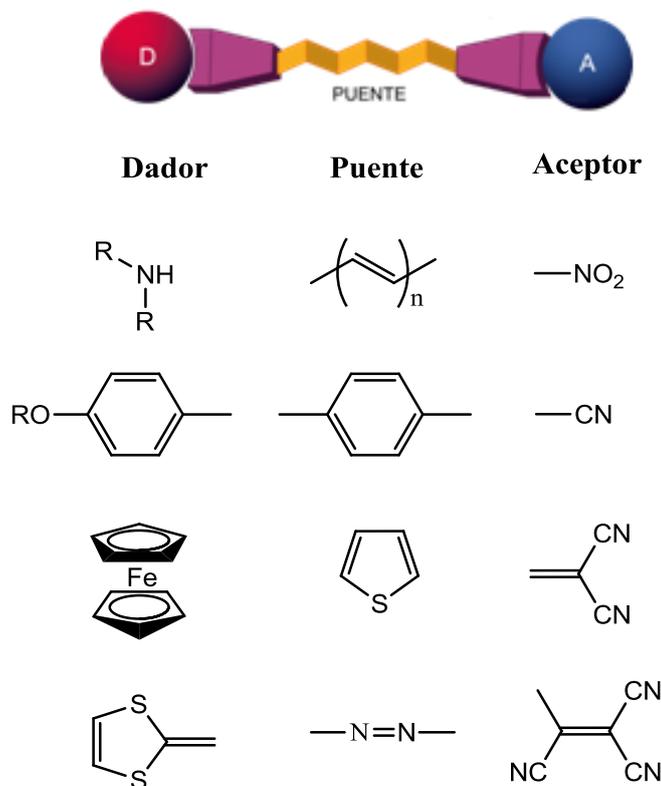


Figura 150: Fragmentos más usados en los compuestos orgánicos con respuesta ONL.³⁶¹

Existen una serie de modelos intuitivos que permiten determinar actividad ONL de segundo orden a partir de propiedades físicas sencillas, destacando dos de ellos:

I/ Modelo *a dos niveles*, propuesto por Oudar y Chemla en 1977,^{362,363} sugiere que las moléculas que presentan propiedades ONL deben de poseer a) estados electrónicos excitados cercanos en energía al estado fundamental, b) elevados valores del parámetro de fuerza del oscilador, f_{osc} , para la transición del estado fundamental al estado excitado, y c) una gran diferencia entre los momentos dipolares del estado fundamental y el estado excitado.³⁶⁴ Esta aproximación permite estimar comparativamente y de forma cualitativa la actividad ONL de segundo orden en compuestos *push-pull* a través de experimentos de UV-vis así como cálculos teóricos sencillos.

II/ Modelo de BLA (del inglés *Bond Length Alternation*). En la década de los 90, Marder y colaboradores³⁶⁵⁻³⁶⁸ demostraron que la combinación de los mejores dadores y aceptores, no siempre da lugar al sistema *push-pull* con mejor respuesta ONL. Sino que para un conector determinado existe una combinación óptima entre el dador y el aceptor. Es decir, la actividad ONL de segundo orden alcanza su máximo valor cuando existe una contribución relativa óptima entre la forma resonante neutra y zwitteriónica lo cual está relacionado con la alternancia en la longitud de los enlaces (BLA, Figura 151). Este parámetro está definido como la diferencia entre el valor medio de la longitud de los enlaces C-C y C=C a lo largo del espaciador de un sistema D- π -A. Este indicador puede ser evaluado cualitativa o cuantitativamente a partir de datos experimentales (RMN o RX respectivamente) o estimado mediante cálculos teórico.

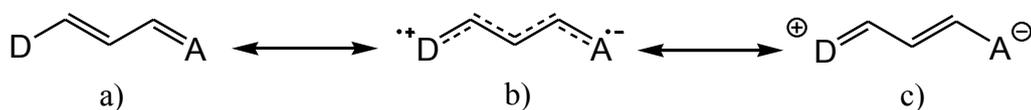


Figura 151: Formas resonantes del sistema D- π -A: forma neutra (a), forma zwitteriónica (c) y forma dirradicalaria (b).

Así, por ejemplo, polienos sustituidos con dadores y aceptores considerablemente débiles, BLA presentará valores elevados y predominará la forma neutra a). A medida que aumenta la fortaleza de los grupos dador y aceptor, la forma resonante

con separación de cargas *c*) (zwitteriónica) contribuye progresivamente más a la estructura del estado fundamental.³⁶⁵

Dadores y aceptores todavía más eficaces provocan a partir de esa situación, un descenso progresivo del valor de BLA, hasta que se alcanza el límite dirradicalario *b*) (ambas formas resonantes, neutra y con separación de cargas contribuyen exactamente por igual), en el cual BLA se anula.

Si se sigue aumentando la polaridad del estado fundamental la forma resonante con separación de cargas en el estado fundamental predomina correspondiendo valores de BLA progresivamente más negativos. Análogamente, a partir de este valor, un aumento adicional de la contribución de la forma zwitteriónica en el estado fundamental vuelve a producir un descenso de BLA.

El siguiente paso que se investigó para mejorar las propiedades ONL de segundo orden, fue la introducción en el espaciador de algún fragmento aromático^{369,370}. Inicialmente, se incorporó el benceno (Figura 152, *a*), ya que se trata del anillo aromático por excelencia, consiguiéndose una mejora importante en la estabilidad con respecto a su análogo poliénico, pero la pérdida de aromaticidad (*b*) asociada al proceso de excitación (Figura 152, *b*) dificulta el proceso de TEI.

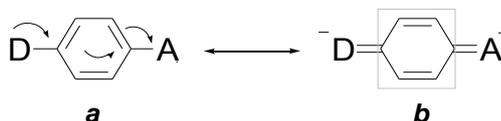


Figura 152: Proceso de excitación del compuesto *pull-push a* con pérdida de aromaticidad en el espaciador aromático.

Hoy en día, se están realizando numerosas investigaciones con el objetivo de encontrar sistemas *pull-push* con espaciadores que sean capaces de proporcionar estabilidad sin disminuir la actividad ONL. Para ello, existen dos posibilidades mediante las cuales se alcanza el compromiso necesario entre estabilidad y TEI:

- a) Utilización de sistemas heteroaromáticos^{273-279,371-374} como el pirrol, tiofeno, furano, oxazol, imidazol o tiazol. Debido a la menor aromaticidad del anillo heterocíclico con respecto al benceno, el proceso de excitación se ve

favorecido (respecto a análogos con separador benceno), como por ejemplo en los sistemas D- π -A que contienen tiofeno *a'* (Figura 153).

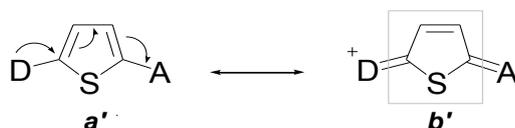


Figura 153: Proceso de excitación del compuesto *pull-push a'* con pérdida de aromaticidad en el espaciador heteroaromático.

b) Utilización de anillos proaromáticos³⁷⁵⁻³⁸⁰, de esta forma se produce una ganancia de aromaticidad con el proceso de excitación (Figura 154), ffacilitándose la TEI. Sin embargo, esta táctica ha sido menos ampliamente utilizada debido a las dificultades sintéticas de introducir espaciadores de tipo quinoide.

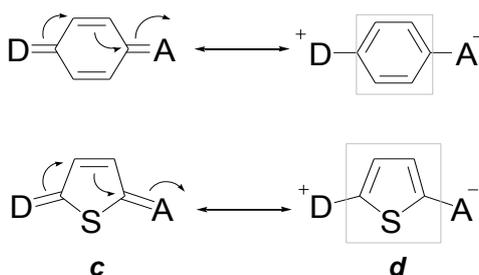


Figura 154: Proceso de excitación del compuesto *pull-push c* con ganancia de aromaticidad en el espaciador proaromático.

Para crear dispositivos ópticos, con actividad ONL, que puedan ser utilizados desde un punto de vista tecnológico hay que utilizar materiales y no moléculas aisladas, por tanto hay que realizar el paso del nivel microscópico al macroscópico mediante la agregación de las moléculas que son activas individualmente de tal forma que el resultante material presente actividad. Para ello existen diversas estrategias como son la obtención de monocristales^{381,382} y materiales poliméricos,^{356,383-385} entre otros.

12.5. Modelo del oscilador armónico de aromaticidad (HOMA).

Como ya se mencionó anteriormente, la aromaticidad es un fenómeno que se manifiesta a través de tres dimensiones bien diferenciadas: inusual estabilidad, no alternancia geométrica de simples y dobles enlaces y fenómenos de naturaleza magnética derivados de corrientes diatrópicas inducidas por un campo magnético externo. De entre los descriptores de aromaticidad basados en aspectos estructurales destaca el denominado *modelo de oscilador armónico de aromaticidad* (HOMA) introducido por Julg³⁸⁶ y, más tarde, perfeccionado por Krygowski.^{269,387-390}

Este método utiliza las longitudes de enlace entre átomos como medida cuantitativa del carácter aromático. Este índice de aromaticidad se define como la función normalizada de variación de longitudes de enlace en el perímetro del sistema aromático. Para que dicho índice pueda ser utilizado para otros sistemas, además de los π -electrónicos carbocíclicos convencionales, se utiliza como longitud de enlace de referencia una longitud de enlace óptima, R_{opt} , la cual puede ser estimada para cualquier tipo de enlace (incluyendo aquéllos con heteroátomos) y cuyas longitudes precisas de enlaces simples y dobles se encuentran disponibles.²⁶⁹ La cantidad R_{opt} es definida como una longitud del enlace CC para la cual la energía (estimada mediante el uso del potencial armónico) de la compresión a la longitud de un doble enlace y la expansión a la longitud de un simple enlace en 1,3-butadieno es mínima. El mismo procedimiento puede ser aplicado a enlaces conteniendo heteroátomos, eligiendo el modelo de enlaces simples y dobles como una referencia para el procedimiento anteriormente presentado.³⁸⁷⁻³⁸⁹ El índice HOMA (acrónimo de “*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*”) se calcula según la expresión:^{269,387}

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{opt} - R_i)^2 \quad (41)$$

donde n es el número de enlaces tomados en el sumatorio y α es una constante empírica fijada de modo que $HOMA = 0$ para las hipotéticas estructuras de Kekulé de los sistemas aromáticos (con las longitudes para los enlaces CC como en el

polieno acíclico 1,3-butadieno), y HOMA = 1 para el sistema con todos los enlaces iguales al valor óptimo R_{opt} .

Del sumatorio de la ecuación 19 se pueden separar en dos términos las contribuciones que hacen decrecer el grado de aromatización:³⁹⁰

$$\frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{opt} - R_i)^2 = \alpha (R_{opt} - R_{av})^2 + \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{av} - R_i)^2 \quad (42)$$

donde R_{av} es la longitud media de enlace de todos los enlaces tomados en el análisis, $i = 1, 2, \dots, n$. El primer término en la parte derecha de la ecuación depende del valor medio de las longitudes de enlace en el sistema objeto de estudio y, por consiguiente, puede ser relacionado de forma aproximada con la contribución energética al decrecimiento de la aromaticidad debida a la elongación de enlaces (abreviado aquí como EN, del inglés “*enlargement*”). El otro término representa el componente de desaromatización debido a la alternancia de las longitudes de enlace (abreviado aquí como GEO, del inglés “*geometric*”).

Es conocido que el acortamiento del enlace por debajo de un cierto valor óptimo, está asociado con un incremento drástico de la energía de enlace. En el modelo HOMA, R_{opt} es la longitud de enlace de referencia para la que EN = 0; por definición, para $R_{av} > R_{opt}$ el término EN es una cantidad positiva, por lo que, por el contrario, para $R_{av} < R_{opt}$ el término EN debe ser tomado con signo negativo (no incluido explícitamente en la formulación algebraica de EN). Esto representa, en términos de criterios energéticos de aromaticidad, un carácter aromático más fuerte puesto que debe poseer una energía de resonancia mayor.³⁹⁰ En consecuencia, la definición de HOMA puede ser reformulada de la siguiente manera:³⁹²

$$HOMA = 1 - EN - GEO \quad (43)$$

$$EN = f\alpha \cdot (R_{av} - R_{opt})^2 \quad (44)$$

$$f = \begin{cases} 1 : R_{av} > R_{opt} \\ -1 : R_{av} < R_{opt} \end{cases}$$

$$GEO = \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_{av})^2 \quad (45)$$

La ecuación 22 puede ser expresada de forma más compacta como:³⁹²

$$EN = \alpha \cdot (r_{av} - R_{opt}) |r_{av} - R_{opt}| \quad (46)$$

Para poder extender este modelo a sistemas cíclicos con enlaces C-X ó X-Y (X,Y: heteroátomos) es preciso introducir una modificación en la definición del índice HOMA. Para ello, se aplica el concepto de “*número de enlace*” de Pauling. La idea de Pauling se fundamenta en la relación existente entre la longitud de enlace $R(n)$ y lo que el autor denomina “*número de enlace*” (que corresponde a la idea de orden de enlace), n .³⁹³

$$R(n) - R(1) = c \ln(n) \quad (47)$$

El coeficiente “ c ” se calcula para $n=2$ a partir de las longitudes de enlace simple, $R(1)$, y doble, $R(2)$, como:

$$c = [R(2) - R(1)] / \ln 2 \quad (48)$$

Una vez conocido “ c ” se puede obtener el “*número de enlace*” n correspondiente a una determinada longitud de enlace $R(n)$:

$$n = \exp \frac{R(1) - R(n)}{c} \quad (49)$$

Los valores $R_{xy}(1)$, $R_{xy}(2)$ y c_{xy} se encuentran disponibles para diversos enlaces X-Y:

Enlace	R(1)	R(2)	R_{opt}	c	n_{opt}
CC	1.467	1.349	1.388	0.1702	1.590
CN	1.465	1.269	1.334	0.2828	1.589
CP	1.367	1.217	1.265	0.2164	1.602
CS	1.814	1.640	1.698	0.2510	1.587
CS	1.807	1.611	1.677	0.2828	1.584
NN	1.420	1.254	1.309	0.2395	1.590
NO	1.415	1.164	1.248	0.3621	1.586

A partir de estos datos es posible convertir cualquier distancia $R_{xy}(n)$ de uno de estos enlaces X-Y en un *enlace virtual C-C*, $r(n)$, con el mismo número de enlace ($n=n_{cc}=n_{xy}$), por medio de la correspondiente identidad a partir de la ecuación 26:

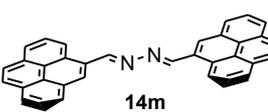
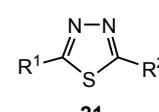
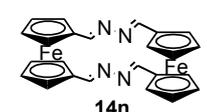
$$\exp \frac{r(1) - r(n)}{c_{cc}} = \exp \frac{R_{xy}(1) - R_{xy}(n)}{c_{xy}} \quad (50)$$

$$\exp \frac{1.467 - r(n)}{0.1702} = \exp \frac{R_{xy}(1) - R_{xy}(n)}{c_{xy}} \quad (51)$$

$$r(n) = 1.467 - \frac{0.1702}{c_{xy}} [R_{xy}(1) - R_{xy}(n)] \quad (52)$$

Estos valores de “*enlace virtual C-C*” pueden introducirse en las ecuaciones 21, 23 y 24 para obtener el descriptor HOMA (virtual).

12.6. Índice de compuestos.

$\text{Fc}-\text{R}$ <p style="text-align: center;">1</p>		 <p style="text-align: center;">FULV</p>																																																																																																																																													
<table border="0"> <thead> <tr> <th colspan="2">R</th> <th colspan="2">R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>a</td><td>H</td><td>n</td><td>CH=CH₂</td></tr> <tr><td>b</td><td>CH₃</td><td>ñ</td><td>N=CH₂</td></tr> <tr><td>c</td><td>CH₂⁺</td><td>o</td><td>N=NH</td></tr> <tr><td>d</td><td>CH⁺CH₃</td><td>p</td><td>CH=NH</td></tr> <tr><td>e</td><td>C⁺(CH₃)₂</td><td>q</td><td>CH=NH₂⁺</td></tr> <tr><td>f</td><td>C⁺Ph₂</td><td>r</td><td>CHO</td></tr> <tr><td>g</td><td>CH⁺Fc</td><td>s</td><td>COOH</td></tr> <tr><td>h</td><td>CH₂CH₂⁺</td><td>t</td><td>COCl</td></tr> <tr><td>i</td><td>CCH</td><td>u</td><td>CN</td></tr> <tr><td>j</td><td>OH</td><td>v</td><td>CNH⁺</td></tr> <tr><td>k</td><td>NH₂</td><td>w</td><td>BH₂</td></tr> <tr><td>l</td><td>NH₃⁺</td><td>x</td><td>BBr₂</td></tr> <tr><td>m</td><td>NO₂</td><td>y</td><td>O⁻</td></tr> </tbody> </table>		R		R		a	H	n	CH=CH ₂	b	CH ₃	ñ	N=CH ₂	c	CH ₂ ⁺	o	N=NH	d	CH ⁺ CH ₃	p	CH=NH	e	C ⁺ (CH ₃) ₂	q	CH=NH ₂ ⁺	f	C ⁺ Ph ₂	r	CHO	g	CH ⁺ Fc	s	COOH	h	CH ₂ CH ₂ ⁺	t	COCl	i	CCH	u	CN	j	OH	v	CNH ⁺	k	NH ₂	w	BH ₂	l	NH ₃ ⁺	x	BBr ₂	m	NO ₂	y	O ⁻	<table border="0"> <thead> <tr> <th colspan="2">Fc-Qn</th> <th colspan="2">Qn</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>a</td><td>2-BQn</td> <td>a</td><td>2-BQn</td> </tr> <tr> <td>b</td><td>2-NQn</td> <td>b</td><td>2-NQn</td> </tr> <tr> <td>c</td><td>5-NQn</td> <td>c</td><td>5-NQn</td> </tr> <tr> <td>d</td><td>6-NQn</td> <td>d</td><td>6-NQn</td> </tr> <tr> <td>e</td><td>2-AQn</td> <td>e</td><td>2-AQn</td> </tr> </tbody> </table>		Fc-Qn		Qn		a	2-BQn	a	2-BQn	b	2-NQn	b	2-NQn	c	5-NQn	c	5-NQn	d	6-NQn	d	6-NQn	e	2-AQn	e	2-AQn																																																												
R		R																																																																																																																																													
a	H	n	CH=CH ₂																																																																																																																																												
b	CH ₃	ñ	N=CH ₂																																																																																																																																												
c	CH ₂ ⁺	o	N=NH																																																																																																																																												
d	CH ⁺ CH ₃	p	CH=NH																																																																																																																																												
e	C ⁺ (CH ₃) ₂	q	CH=NH ₂ ⁺																																																																																																																																												
f	C ⁺ Ph ₂	r	CHO																																																																																																																																												
g	CH ⁺ Fc	s	COOH																																																																																																																																												
h	CH ₂ CH ₂ ⁺	t	COCl																																																																																																																																												
i	CCH	u	CN																																																																																																																																												
j	OH	v	CNH ⁺																																																																																																																																												
k	NH ₂	w	BH ₂																																																																																																																																												
l	NH ₃ ⁺	x	BBr ₂																																																																																																																																												
m	NO ₂	y	O ⁻																																																																																																																																												
Fc-Qn		Qn																																																																																																																																													
a	2-BQn	a	2-BQn																																																																																																																																												
b	2-NQn	b	2-NQn																																																																																																																																												
c	5-NQn	c	5-NQn																																																																																																																																												
d	6-NQn	d	6-NQn																																																																																																																																												
e	2-AQn	e	2-AQn																																																																																																																																												
<table border="0"> <thead> <tr> <th>R¹</th> <th>R²</th> <th>R¹</th> <th>R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>a</td><td>H</td><td>a</td><td>H</td></tr> <tr><td>b</td><td>Ph</td><td>b</td><td>Ph</td></tr> <tr><td>c</td><td>pMeOPh</td><td>c</td><td>pMeOPh</td></tr> <tr><td>d</td><td>NH₂</td><td>d</td><td>NH₂</td></tr> <tr><td>e</td><td>NH₂</td><td>e</td><td>NO₂</td></tr> <tr><td>f</td><td>H</td><td>f</td><td>H</td></tr> <tr><td>g</td><td>Fc</td><td>g</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>h</td><td>Fc</td><td>h</td><td>pMeOPh</td></tr> <tr><td>i</td><td>Fc</td><td>i</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>j</td><td>Fc</td><td>j</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>k</td><td>CF₃</td><td>k</td><td>NH₂</td></tr> <tr><td>l</td><td>NO₂</td><td>l</td><td>NH₂</td></tr> <tr><td>m</td><td>2-BQn</td><td>m</td><td>H</td></tr> <tr><td>n</td><td>H</td><td>n</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>ñ</td><td>pMeOPh</td><td>ñ</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>o</td><td>2-BQn</td><td>o</td><td>Fc</td></tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	R ¹	R ²	a	H	a	H	b	Ph	b	Ph	c	pMeOPh	c	pMeOPh	d	NH ₂	d	NH ₂	e	NH ₂	e	NO ₂	f	H	f	H	g	Fc	g	Fc	h	Fc	h	pMeOPh	i	Fc	i	2-BQn	j	Fc	j	Fc	k	CF ₃	k	NH ₂	l	NO ₂	l	NH ₂	m	2-BQn	m	H	n	H	n	Fc	ñ	pMeOPh	ñ	Fc	o	2-BQn	o	Fc	<table border="0"> <thead> <tr> <th>R¹</th> <th>R²</th> <th>R¹</th> <th>R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>a</td><td>Fc</td><td>a</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>b</td><td>Fc</td><td>b</td><td>Fc</td></tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	R ¹	R ²	a	Fc	a	2-BQn	b	Fc	b	Fc																																																												
R ¹	R ²	R ¹	R ²																																																																																																																																												
a	H	a	H																																																																																																																																												
b	Ph	b	Ph																																																																																																																																												
c	pMeOPh	c	pMeOPh																																																																																																																																												
d	NH ₂	d	NH ₂																																																																																																																																												
e	NH ₂	e	NO ₂																																																																																																																																												
f	H	f	H																																																																																																																																												
g	Fc	g	Fc																																																																																																																																												
h	Fc	h	pMeOPh																																																																																																																																												
i	Fc	i	2-BQn																																																																																																																																												
j	Fc	j	Fc																																																																																																																																												
k	CF ₃	k	NH ₂																																																																																																																																												
l	NO ₂	l	NH ₂																																																																																																																																												
m	2-BQn	m	H																																																																																																																																												
n	H	n	Fc																																																																																																																																												
ñ	pMeOPh	ñ	Fc																																																																																																																																												
o	2-BQn	o	Fc																																																																																																																																												
R ¹	R ²	R ¹	R ²																																																																																																																																												
a	Fc	a	2-BQn																																																																																																																																												
b	Fc	b	Fc																																																																																																																																												
<table border="0"> <thead> <tr> <th>R¹</th> <th>R²</th> <th>R¹</th> <th>R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>a</td><td>H</td><td>a</td><td>H</td></tr> <tr><td>b</td><td>Me</td><td>b</td><td>Me</td></tr> <tr><td>c</td><td>NH₂</td><td>c</td><td>NO₂</td></tr> <tr><td>d</td><td>NH₂</td><td>d</td><td>H</td></tr> <tr><td>e</td><td>H</td><td>e</td><td>NH₂</td></tr> <tr><td>f</td><td>H</td><td>f</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>g</td><td>Ph</td><td>g</td><td>Ph</td></tr> <tr><td>h</td><td>pMeOPh</td><td>h</td><td>pMeOPh</td></tr> <tr><td>i</td><td>pMeOPh</td><td>i</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>j</td><td>Fc</td><td>j</td><td>H</td></tr> <tr><td>k</td><td>Fc</td><td>k</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>l</td><td>Fc</td><td>l</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>m</td><td>Fc</td><td>m</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>n</td><td>Fc</td><td>n</td><td>2-NQn</td></tr> <tr><td>o</td><td>Fc</td><td>o</td><td>5-NQn</td></tr> <tr><td>p</td><td>Fc</td><td>p</td><td>6-NQn</td></tr> <tr><td>q</td><td>Fc</td><td>q</td><td>2-AQn</td></tr> <tr><td>r</td><td>Fc⁵</td><td>r</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>s</td><td>Fc⁹</td><td>s</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>t</td><td>2-BQn</td><td>t</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>u</td><td>2-NQn</td><td>u</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>v</td><td>5-NQn</td><td>v</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>w</td><td>6-NQn</td><td>w</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>x</td><td>2-AQn</td><td>x</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>y</td><td>2-BQn</td><td>y</td><td>Fc⁵</td></tr> <tr><td>z</td><td>2-BQn</td><td>z</td><td>Fc⁹</td></tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	R ¹	R ²	a	H	a	H	b	Me	b	Me	c	NH ₂	c	NO ₂	d	NH ₂	d	H	e	H	e	NH ₂	f	H	f	2-BQn	g	Ph	g	Ph	h	pMeOPh	h	pMeOPh	i	pMeOPh	i	2-BQn	j	Fc	j	H	k	Fc	k	Fc	l	Fc	l	Fc	m	Fc	m	2-BQn	n	Fc	n	2-NQn	o	Fc	o	5-NQn	p	Fc	p	6-NQn	q	Fc	q	2-AQn	r	Fc ⁵	r	2-BQn	s	Fc ⁹	s	2-BQn	t	2-BQn	t	Fc	u	2-NQn	u	Fc	v	5-NQn	v	Fc	w	6-NQn	w	Fc	x	2-AQn	x	Fc	y	2-BQn	y	Fc ⁵	z	2-BQn	z	Fc ⁹	<table border="0"> <thead> <tr> <th>R¹</th> <th>R²</th> <th>R¹</th> <th>R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>a</td><td>Fc</td><td>a</td><td>H</td></tr> <tr><td>b</td><td>H</td><td>b</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>c</td><td>Fc</td><td>c</td><td>Ph</td></tr> <tr><td>d</td><td>Ph</td><td>d</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>e</td><td>Fc</td><td>e</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>f</td><td>Fc</td><td>f</td><td>2BQn</td></tr> <tr><td>g</td><td>2BQn</td><td>g</td><td>Fc</td></tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	R ¹	R ²	a	Fc	a	H	b	H	b	Fc	c	Fc	c	Ph	d	Ph	d	Fc	e	Fc	e	Fc	f	Fc	f	2BQn	g	2BQn	g	Fc
R ¹	R ²	R ¹	R ²																																																																																																																																												
a	H	a	H																																																																																																																																												
b	Me	b	Me																																																																																																																																												
c	NH ₂	c	NO ₂																																																																																																																																												
d	NH ₂	d	H																																																																																																																																												
e	H	e	NH ₂																																																																																																																																												
f	H	f	2-BQn																																																																																																																																												
g	Ph	g	Ph																																																																																																																																												
h	pMeOPh	h	pMeOPh																																																																																																																																												
i	pMeOPh	i	2-BQn																																																																																																																																												
j	Fc	j	H																																																																																																																																												
k	Fc	k	Fc																																																																																																																																												
l	Fc	l	Fc																																																																																																																																												
m	Fc	m	2-BQn																																																																																																																																												
n	Fc	n	2-NQn																																																																																																																																												
o	Fc	o	5-NQn																																																																																																																																												
p	Fc	p	6-NQn																																																																																																																																												
q	Fc	q	2-AQn																																																																																																																																												
r	Fc ⁵	r	2-BQn																																																																																																																																												
s	Fc ⁹	s	2-BQn																																																																																																																																												
t	2-BQn	t	Fc																																																																																																																																												
u	2-NQn	u	Fc																																																																																																																																												
v	5-NQn	v	Fc																																																																																																																																												
w	6-NQn	w	Fc																																																																																																																																												
x	2-AQn	x	Fc																																																																																																																																												
y	2-BQn	y	Fc ⁵																																																																																																																																												
z	2-BQn	z	Fc ⁹																																																																																																																																												
R ¹	R ²	R ¹	R ²																																																																																																																																												
a	Fc	a	H																																																																																																																																												
b	H	b	Fc																																																																																																																																												
c	Fc	c	Ph																																																																																																																																												
d	Ph	d	Fc																																																																																																																																												
e	Fc	e	Fc																																																																																																																																												
f	Fc	f	2BQn																																																																																																																																												
g	2BQn	g	Fc																																																																																																																																												
<table border="0"> <thead> <tr> <th>R¹</th> <th>R²</th> <th>R¹</th> <th>R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>a</td><td>H</td><td>a</td><td>H</td></tr> <tr><td>b</td><td>Me</td><td>b</td><td>Me</td></tr> <tr><td>c</td><td>NH₂</td><td>c</td><td>NO₂</td></tr> <tr><td>d</td><td>NH₂</td><td>d</td><td>H</td></tr> <tr><td>e</td><td>H</td><td>e</td><td>NH₂</td></tr> <tr><td>f</td><td>H</td><td>f</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>g</td><td>Ph</td><td>g</td><td>Ph</td></tr> <tr><td>h</td><td>pMeOPh</td><td>h</td><td>pMeOPh</td></tr> <tr><td>i</td><td>pMeOPh</td><td>i</td><td>2-BQn</td></tr> <tr><td>j</td><td>Fc</td><td>j</td><td>H</td></tr> <tr><td>k</td><td>Fc</td><td>k</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>l</td><td>Fc</td><td>l</td><td>2-BQn</td></tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	R ¹	R ²	a	H	a	H	b	Me	b	Me	c	NH ₂	c	NO ₂	d	NH ₂	d	H	e	H	e	NH ₂	f	H	f	2-BQn	g	Ph	g	Ph	h	pMeOPh	h	pMeOPh	i	pMeOPh	i	2-BQn	j	Fc	j	H	k	Fc	k	Fc	l	Fc	l	2-BQn	<table border="0"> <thead> <tr> <th>R¹</th> <th>R²</th> <th>R¹</th> <th>R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>a</td><td>H</td><td>a</td><td>H₂</td></tr> <tr><td>b</td><td>Me</td><td>b</td><td>Me₂</td></tr> <tr><td>c</td><td>H</td><td>c</td><td>2,3-BQn</td></tr> <tr><td>d</td><td>Fc</td><td>d</td><td>H₂</td></tr> <tr><td>e</td><td>Fc</td><td>e</td><td>2,3-BQn</td></tr> <tr><td>f</td><td>Fc</td><td>f</td><td>2,3-NQn</td></tr> <tr><td>g</td><td>Fc</td><td>g</td><td>1,2-AQn</td></tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	R ¹	R ²	a	H	a	H ₂	b	Me	b	Me ₂	c	H	c	2,3-BQn	d	Fc	d	H ₂	e	Fc	e	2,3-BQn	f	Fc	f	2,3-NQn	g	Fc	g	1,2-AQn																																																								
R ¹	R ²	R ¹	R ²																																																																																																																																												
a	H	a	H																																																																																																																																												
b	Me	b	Me																																																																																																																																												
c	NH ₂	c	NO ₂																																																																																																																																												
d	NH ₂	d	H																																																																																																																																												
e	H	e	NH ₂																																																																																																																																												
f	H	f	2-BQn																																																																																																																																												
g	Ph	g	Ph																																																																																																																																												
h	pMeOPh	h	pMeOPh																																																																																																																																												
i	pMeOPh	i	2-BQn																																																																																																																																												
j	Fc	j	H																																																																																																																																												
k	Fc	k	Fc																																																																																																																																												
l	Fc	l	2-BQn																																																																																																																																												
R ¹	R ²	R ¹	R ²																																																																																																																																												
a	H	a	H ₂																																																																																																																																												
b	Me	b	Me ₂																																																																																																																																												
c	H	c	2,3-BQn																																																																																																																																												
d	Fc	d	H ₂																																																																																																																																												
e	Fc	e	2,3-BQn																																																																																																																																												
f	Fc	f	2,3-NQn																																																																																																																																												
g	Fc	g	1,2-AQn																																																																																																																																												
 <p style="text-align: center;">14m</p>		 <p style="text-align: center;">21</p>																																																																																																																																													
 <p style="text-align: center;">14n</p>		<table border="0"> <thead> <tr> <th>R¹</th> <th>R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>a</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>b</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>c</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>d</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>e</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>f</td><td>Fc</td></tr> <tr><td>g</td><td>Fc</td></tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	a	Fc	b	Fc	c	Fc	d	Fc	e	Fc	f	Fc	g	Fc																																																																																																																												
R ¹	R ²																																																																																																																																														
a	Fc																																																																																																																																														
b	Fc																																																																																																																																														
c	Fc																																																																																																																																														
d	Fc																																																																																																																																														
e	Fc																																																																																																																																														
f	Fc																																																																																																																																														
g	Fc																																																																																																																																														

12.7. Índice de Figuras.

Figura 1: Proceso de transferencia de carga a través de un cable molecular (D: dador; A: aceptor).....	7
Figura 2: Algunos ejemplos de hidrocarburos conjugados.....	8
Figura 3: Ejemplos de sistemas macrocíclicos integrados en cables moleculares.....	8
Figura 4: Ejemplo de nanotubo de carbono.....	9
Figura 5: Estructura tipo sandwich y polimorfismo (conformaciones D_{5d} y D_{5h}) del ferroceno.	11
Figura 6: Enantiómeros del ácido 3,1'-dimetilferrocenocarboxílico.....	11
Figura 7: Comportamiento redox del ferroceno.....	12
Figura 8: Típico voltamperograma cíclico.....	12
Figura 9: Ejemplo de especies ferrocénicas con propiedades de ONL.....	14
Figura 10: Ejemplo de fosfina quiral en catálisis enzimática.....	14
Figura 11: Esquema de un proceso de TEF en un hilo molecular conectado a subunidades D y A.....	16
Figura 12: Representación de un ejemplo de TEF.....	17
Figura 13: Tipos de TEI.....	17
Figura 14: Diagrama de energía que ilustra las posibles vías cinéticas en un proceso de separación de cargas fotoinducido entre un fragmento electrodador (D) y uno electroceptor (A).....	18
Figura 15: Proceso de intervalencia.....	19
Figura 16: Proceso de separación de cargas.....	20
Figura 17: Distintos mecanismos de transferencia electrónica.....	22
Figura 18: Clasificación de los sistemas de valencia mixta.....	24
Figura 19: Posibles mecanismos de comportamiento básico del ferroceno.....	26
Figura 20: Tríadas R^1 -puente- R^2 estudiadas.....	27
Figura 21: Polieno conjugado con buena TEI.....	27
Figura 22: Parámetros para la caracterización de la distorsión geométrica de derivados del ferroceno (en este caso, un catión ferrocenil-metilo). d_2 : longitud del enlace exocíclico $C_{(Cpa)1}-X6$; d_3 distancia de interacción del Fe con el átomo exocíclico, $Fe \cdots X6$	34
Figura 23: Esquema gráfico del contenido de la Tesis.....	35
Figura 24: Diagrama de OM del ferroceno en conformación alternada D_{5d}	38
Figura 25: Rutas mecanísticas para la S_EA sobre ferroceno.....	38
Figura 26: Potencial electrostático en ferroceno: a) mapa de contornos desde -50 (rojo) a +350 kJ/mol (azul) en plano perpendicular a los Cp; b) isosuperficies (-12 kJ/mol).....	39
Figura 27: Ejemplos previamente reportados de interacciones explícitas ferroceno-metal en distintos receptores de iones o moléculas neutras (cada imagen corresponde a la de la publicación en la que aparece).....	40
Figura 28: Ejemplos previamente reportados de interacciones explícitas ferroceno-protón en distintos receptores de iones o moléculas neutras (cada imagen corresponde a la de la publicación en la que aparece).....	41

Figura 29: Energías libres de complejación de ferroceno con iones desnudos en a) diclorometano y b) acetonitrilo.	43
Figura 30: Energías de complejación (método B) de ferroceno en a) diclorometano y b) acetonitrilo, con distintos electrófilos.	45
Figura 31: Complejos más estables con estequiometría (Fch) ₂ Ni(ClO ₄) ₂ con topología a) <i>endo</i> y b) <i>exo</i>	46
Figura 32: Ferrocenil-tiazoles utilizados como modelo en reacciones de complejación.....	47
Figura 33: Energías libres de complejación calculadas en diclorometano para los ligandos modelo 2a (círculos) y 2b (cuadrados). Las líneas unen los modos de complejación más estables para el ligando 2a (línea continua) y 2b (línea discontinua).	48
Figura 34: Estructuras más estables calculadas para los complejos de los ferrocenil tiazoles modelo 1 (izquierda) y 2 (derecha) con Hg ²⁺	49
Figura 35: Ion diferrocenil carbenio bicíclico.	52
Figura 36: Compuestos objeto de estudio.	53
Figura 37: Diagrama de OM de los α -carbocationes 1c-e.....	54
Figura 38: Representación de los parámetros geométricos α y d_3 (B3LYP-D/def2-TZVP). El compuesto 1h no está incluido en el lineal.....	56
Figura 39: Representación de los parámetros geométricos α y β_T (B3LYP-D/def2-TZVP). Los compuestos 1x y 1w no están incluidos en la correlación lineal.	57
Figura 40: Representación del ángulo β_T y $WBI_{Fe...X6}$ (B3LYP-D/def2-TZVP). Correlación exponencial simple en color negro y lineal en color gris.	58
Figura 41: Representación del ángulo β_T y $WBI_{C1...X6}$ (B3LYP-D/def2-TZVP). El compuesto 1h no está incluido en la correlación lineal.....	59
Figura 42: Representación del ángulo β_T y d_1 (B3LYP-D/def2-TZVP).....	60
Figura 43: Representación del ángulo β_T y el HOMO (B3LYP-D/def2-TZVP). En negro se representa la correlación exponencial simple más término independiente y en gris la correlación lineal.	61
Figura 44: Fulvenización de la unidad Cp _a del ferroceno por interacción con un grupo electroceptor.....	62
Figura 45: Estructuras delimitadoras del rango de definición de HOMFc.	62
Figura 46: Representación del ángulo α y HOMFc (B3LYP-D/def2-TZVP).....	65
Figura 47: Representación de HOMFc frente a ángulo β_T (B3LYP-D/def2-TZVP). La correlación polinómica esta representada en color negro y lineal en color gris.	65
Figura 48: Representación de HOMFc frente a $WBI_{Fe...X6}$ (B3LYP-D/def2-TZVP).	66
Figura 49: Representación $WBI_{C1...X6}$ y HOMFc (B3LYP-D/def2-TZVP). El compuesto 1h no está incluido en la correlación lineal.....	67
Figura 50: Representación de HOMFc frente a la energía del HOMO (B3LYP-D/def2-TZVP).67	
Figura 51: Representación d_1 y HOMFc (B3LYP-D/def2-TZVP).....	68
Figura 52: Mecanismos de estabilización de cargas positivas adyacentes a grupos ferrocenilo.....	69
Figura 53: Compuestos Fc-Qn (3) objeto de estudio.	72
Figura 54: Parámetros $\Delta\epsilon_{H-L}$ (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo 3 y derivados. En color azul se representa el estado fundamental, correspondiendo la parte izquierda de cada par, con color más intenso, al compuesto	

neutro 3 y la parte derecha, en color más tenue, a sus derivados <i>O</i> -protonados $3\cdot\text{H}^+$. En verde se representan los estados excitados.	74
Figura 55: Estructura representativa de la unidad de ferroceno en forma fulvénica unida a una unidad aceptora para el compuesto 3a.	75
Figura 56: Ocupación (en electrones) y energía (eV) del OA de valencia "s" para el átomo de Fe, análisis de población natural (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo 3 (en azul oscuro) y sus derivados <i>O</i> -protonados $3\cdot\text{H}^+$ (azul más tenue). En verde (intenso o claro) se representan los mismos compuestos en su estado excitado.	76
Figura 57: Distribución de carga natural (ua; a la izquierda unidad Fc, a la derecha unidad Qn) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo 3 (en azul oscuro) y sus derivados <i>O</i> -protonados $3\cdot\text{H}^+$ (azul más tenue). En rojo (intenso o claro) se representan los mismos compuestos en su estado excitado.	77
Figura 58: Energía de las transiciones electrónicas ϵ (eV) calculadas mediante TD-DFT (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo 3 y derivados. La parte izquierda de cada par, con color más intenso, corresponde al compuesto neutro 3 y la parte derecha, en color más tenue, a sus derivados <i>O</i> -protonados $3\cdot\text{H}^+$	79
Figura 59: PDG calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos 3 y derivados. En color azul se representa el estado fundamental, correspondiendo la parte izquierda de cada par, con color más intenso, al compuesto neutro 3 y la parte derecha en color más tenue a sus derivados <i>O</i> -protonados $3\cdot\text{H}^+$. En verde se representan los estados excitados.	81
Figura 60: Estructuras calculadas (B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos 3c, y $3c\cdot\text{H}^+$ mostrando la intervención del átomo de Fe ferrocénico como aceptor de protones.	82
Figura 61: Representación esquemática de la dirección y amplificación por protonación de la TEI.	83
Figura 62: Tríadas dador- <i>lmn</i> -aceptor.	86
Figura 63: Compuestos olefínicos (4) e iminas (5) objeto de estudio.	88
Figura 64: Parámetros $\Delta\epsilon_{H-L}$ (eV) calculados (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para los compuestos 4 en color azul oscuro. En azul tenue se representan el $\Delta\epsilon_{H-L}$ calculados a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP para algunos ejemplos representativos.	89
Figura 65: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31*) para sistemas $\text{R}^1\text{-CH=CH-R}^2$: R^1 a la izquierda, puente olefínico en el centro y R^2 a la derecha de cada grupo. En azul oscuro se representan las especies neutras ([0]0) para los compuestos tipo 4. En gris se representa el catión radical $4j^+$ ([1]1) y su especie no optimizada [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el dication más estable (estado triplete) $4j^{2+}$ ([2]2) y su especie no optimizada [1]2 (rosa tenue). En azul tenue se representan la carga natural de los compuestos neutros 4g, 4i y 4j calculada a B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP.	90
Figura 66: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31*) para el sistema $\text{Fc}_1\text{-CH=CH-Fc}_2$: Fc_1 a la izquierda, puente olefínico en el centro y Fc_2 a la derecha del puente. En azul oscuro se representa las especie neutra ([0]0). En gris se representa el catión radical $4j^+$ ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el dication más estable (estado triplete) $4j^{2+}$ ([2]2) y su especie inestable [1]2 (rosa tenue). La unidad Fc_1 se divide, a su vez, en Cp_{1b} , Fe_1 y Cp_{1a} , donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente, y similarmente se subdivide Fc_2 . El conector -CH=CH- se divide en CH(1) y CH(2).	92

Figura 67: Estructuras resonantes que describen las tríadas <i>D-Imn-A</i>	93
Figura 68: Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares (isovalor 0.02 ua) (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para algunos compuestos de referencia. HOMOs en azul y LUMOs en rojo.	95
Figura 69: Diagrama de FMOs calculado (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para los compuestos 5 (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados <i>N</i> -protonados 5·H ⁺ (parte derecha, color más tenue). En azul se representan las especies tipo I (D-IMN-A), mientras que en rojo los correspondientes regioisómeros tipo II (A-IMN-D).	96
Figura 70: Diferencia de energía (gap) HOMO-LUMO ($\Delta\epsilon_{H-L}$, eV) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para los compuestos 5 en su estado fundamental, agrupados por parejas tipo I (en azul) y II (en rojo) con los mismos sustituyentes. La parte izquierda de cada par (color más intenso) corresponde al compuesto neutro 5 mientras que la parte derecha (color más tenue) a sus derivados <i>N</i> -protonados 5·H ⁺	96
Figura 71: Representación del puente de hidrógeno entre el átomo de O de la Qn y el H de un átomo de C del puente en 5f y 5m.	97
Figura 72: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*). En azul se representan las especies neutras ([0]0) para los compuestos 5a-j y sus derivados <i>N</i> -protonados 5·H ⁺ (color más tenue). En rojo se representan los regioisómeros 5k-o y sus derivados <i>N</i> -protonados (rojo tenue). En gris se representa el catión radical 5j ⁺ ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el catión diradical más estable (estado triplete) 5j ²⁺ ([2]2) y su especie inestable [1]2 (rosa tenue).	99
Figura 73: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para el sistema Fc ₁ -CH=N-Fc ₂ : Fc ₁ a la izquierda, puente olefínico en el centro y Fc ₂ a la derecha del puente. En azul oscuro se representa las especie neutra ([0]0). En gris se representa el catión radical 5j ⁺ ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el dication más estable (estado triplete) 5j ²⁺ ([2]2) y su especie inestable [1]2 (rosa tenue). La unidad Fc ₁ se divide, a su vez, en Cp _{1b} , Fe ₁ y Cp _{1a} , donde Cp _{1a} es el Cp unido directamente al puente, y similarmente se subdivide Fc ₂ . El conector -CH=N- se divide en CH(1) y N(2).	99
Figura 74: Distribución de densidad de spin Mulliken (isovalor 0.005 ua) en 5j ⁺ calculada a nivel B3LYP/6-31G*.	100
Figura 75: Energía de las transiciones electrónicas ϵ (eV) calculadas mediante TD-DFT (B3LYP/6-311G**// B3LYP/6-31G*) para los compuestos 5 en su estado fundamental, agrupados por parejas tipo I (en azul) y II (en rojo) con los mismos sustituyentes. La parte izquierda de cada par (color más intenso) corresponde al compuesto neutro 5 mientras que la parte derecha (color más tenue) a sus derivados <i>N</i> -protonados 5·H ⁺	102
Figura 76: Estructuras utilizadas para el cómputo de distancias para enlaces CC y CN simples y dobles.	103
Figura 77: Geometría calculada (B3LYP/6-31G(d)) para el compuesto 7 mostrando el ángulo diedro C1-N2-C3-C4 fijado a 90°.	104
Figura 78: Componente GEO de los parámetros HOMIc calculados (B3LYP/6-31G*) para la descripción de la distorsión geométrica del puente en compuestos tipo I, en azul (parte izquierda de cada par. color más intenso) y sus derivados <i>N</i> -protonados I·H ⁺ (parte derecha. color más tenue). En rojo se representan los compuestos tipo II y derivados <i>N</i> -protonados. En gris se representa el catión radical 5j ⁺ ([1]1).	107

Figura 79: Estructuras resonantes del puente iminio.	108
Figura 80: PDG calculados (B3LYP/6-31G*) para los compuestos 4 en color azul intenso. Para el compuesto 4j, se representa el valor promedio de la unidad Fc ₁ y Fc ₂ . Para el producto de monooxidación 4j ⁺ se representa el Fc ₁ (en azul) y el Fc ₂ (en rojo). a) $\Delta d_{\text{Fe-Cpb}}$ (mÅ); b) β_T (°); c) HOMFC^5 (mÅ).	110
Figura 81: Estructura calculada (B3LYP-D3/def2-TZVP) para el compuesto 4i mostrando la intervención del átomo de O como aceptor de protones.	111
Figura 82: PDG calculados (B3LYP/6-31G*) para los compuestos 5 en color azul (I) y rojo (II) intenso. Para el compuesto 5j, el Fc ₁ se representa en azul y en rojo se representa la unidad Fc ₂ . Para el producto de monooxidación 5j ⁺ se representa el Fc ₁ (en azul) y el Fc ₂ (en rojo). a) $\Delta d_{\text{Fe-Cpb}}$ (Å); b) β_T (°); c) HOMFC^5 (Å).	113
Figura 83: Estructuras calculadas (B3LYP/6-31G*) para los compuestos 5i y 5i·H ⁺ , mostrando la intervención del átomo de O como aceptor de protones.	113
Figura 84: Carbodiimidias 9 objeto de estudio.	114
Figura 85: a) Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para el sistema Fc ₁ -N=C=N-Fc ₂ : Fc ₁ a la izquierda, puente NCN en el centro y Fc ₂ a la derecha del puente. En azul oscuro se representa la especie neutra ([0]0). En gris se representa el catión radical 9b ⁺ ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). La unidad Fc ₁ se divide, a su vez, en Cp _{1b} , Fe ₁ y Cp _{1a} , donde Cp _{1a} es el Cp unido directamente al puente y similarmente se subdivide Fc ₂ . El conector -NCN- se divide en N(1), C(2) y N(3). b) Distribución de densidad de spin Mulliken (0.005 isovalor) en 9b ⁺ calculada a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP.	116
Figura 86: Representación esquemática del momento dipolar en compuestos I y II.	117
Figura 87: Tríadas D-Azd-A.	120
Figura 88: Derivados azadiénicos 10 objeto de estudio. Fc ⁵⁻ : ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-; Fc ⁹⁻ : ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4$)-.	121
Figura 89: Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares (isovalor 0.02 ua) (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para algunos compuestos: a) FcH, 10a, 10a·H ⁺ y las unidades aceptoras bQnH, NQnH y AQn y b) FcH, 10j, 10a, 10e, 2-BQnH, 10l y 10l·H ⁺ . HOMOs en azul y LUMOs en rojo.	123
Figura 90: Estructuras resonantes que describen las tríadas D-Azd-A.	124
Figura 91: Análisis conformacional (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para la variación del ángulo diedro entorno al enlace central del puente AZD en el compuesto 10c con respecto a a) la energía relativa (negro, línea discontinua) y b) gap HOMO-LUMO (gris, línea continua).	125
Figura 92: Diagrama de FMO calculado (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para tríadas 10 (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados N-protonados 10·H ⁺ (parte derecha, color más tenue). En azul se representan las especies tipo I (D-AZD-A), mientras que en rojo los correspondientes regioisómeros tipo II (A-AZD-D).	127
Figura 93: Diferencia de energía (gap) HOMO-LUMO ($\Delta\epsilon_{H-L}$, eV) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos 10 en su estado fundamental, agrupados por parejas tipo I (en azul) y II (en rojo) con los mismos sustituyentes. La parte izquierda de cada par (color más intenso) corresponde al compuesto neutro 10 mientras que la parte derecha (color más tenue) a sus derivados N-protonados 10·H ⁺ . En color verde (I*) y	

negro/gris (II*) se representan los estados excitados 10* (izquierda de cada par) y sus derivados <i>N</i> -protonados [10·H ⁺]* (derecha de cada par).	128
Figura 94: Efecto global de la protonación en compuestos 10 tipos I y II.	130
Figura 95: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para sistemas R ¹ -AZD-R ² : R ¹ a la izquierda, AZD en el centro y R ² a la derecha de cada grupo. En azul se representan los compuestos tipo I y sus derivados <i>N</i> -protonados 10·H ⁺ (color más tenue). En rojo se representan los regioisómeros tipo II (A-AZD-D) de las correspondientes especies tipo I (D-AZD-A) y sus derivados <i>N</i> -protonados (rojo tenue)...	131
Figura 96: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para sistemas R ¹ -AZD-R ² : R ¹ a la izquierda, AZD en el centro y R ² a la derecha de cada grupo. En azul se representan los compuestos tipo I y sus derivados <i>N</i> -protonados 10·H ⁺ (color más tenue). En rojo se representan los regioisómeros tipo II (A-AZD-D) de las correspondientes especies tipo I (D-AZD-A) y sus derivados <i>N</i> -protonados (rojo tenue)...	133
Figura 97: Energía de las transiciones electrónicas ε (eV) calculadas mediante TD-DFT (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos 10 en su estado fundamental, agrupados por parejas tipo I y II con los mismos sustituyentes, en azul y rojo, respectivamente. La parte izquierda de cada par, con color más intenso, corresponde al compuesto neutro 10 mientras que la parte derecha en, color más tenue, a sus derivados <i>N</i> -protonados 10·H ⁺ . En color verde (I*) y negro/gris (II*) se representan los estados excitados 10* (izquierda de cada par) y sus derivados <i>N</i> -protonados 10*·H ⁺ (derecha de cada par).....	135
Figura 98: Estructuras utilizadas para el cómputo de distancias para enlaces CC y CN simples y dobles.	137
Figura 99: Componente GEO de los parámetros HOMCDc calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para la descripción de la distorsión geométrica del puente en compuestos 10 tipo I, en azul (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados <i>N</i> -protonados I·H ⁺ (parte derecha, color más tenue). En rojo se representan los compuestos tipo II y derivados <i>N</i> -protonados.	141
Figura 100: Parámetros de distorsión geométrica calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos 10 tipo I en azul (parte izquierda de cada par, color más intenso) y compuestos II en rojo, junto con sus respectivos derivados <i>N</i> -protonados 10·H ⁺ (parte derecha, color más tenue). En color verde (I*) y negro (II*) se representan los estados excitados 10* (izquierda de cada par). Para el compuesto 10I, el F _{C1} se representa en azul y en rojo se representa la unidad F _{C9} (con colores más tenues para el derivado protonado 10I·H ⁺). Para el producto de monooxidación 10I ⁺ se representa el F _{C1} (en azul) y el F _{C2} (en rojo). a) Δd _{Fe-cpb} (Å); b) β _T (°); c) HOMFc ⁵ (Å).....	144
Figura 101: Compuestos heteroaromáticos 2 objeto de estudio (Compuestos 2a-b estudiados en la sección 4.5).	146
Figura 102: a) Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP excepto para 2c, 2d y 13 en los que está calculada a nivel B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para sistemas R ¹ -HET/AZD-R ² : R ¹ a la izquierda, HET/AZD en el centro y R ² a la derecha de cada grupo. En azul se representa el compuesto 2f y en rojo su regioisómero 2g. b) Distribución de densidad de spin Mulliken (isovalor 0.005 ua) en 2c ⁺ calculada a nivel B3LYP/6-31G*.....	148

Figura 103: Detalle de la distribución de carga natural (ua) calculada B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP para sistemas Fc_1 -HET- Fc_2 : a) 1,3-diferrocenil-tiazol 2e y b) 1,3-diferrocenil-oxazol; Fc_1 a la izquierda, puente heteroaromático en el centro y Fc_2 a la derecha del puente. En azul oscuro se representan las especies neutras ([0]0). En gris se representa el catión radical ([1]1) y su especie inestable [0]1 (gris tenue). En rosa se representa el dication más estable (estado triplete) ([2]2) y su especie inestable [1]2 (rosa tenue). La unidad Fc_1 se divide, a su vez, en Cp_{1b} , Fe_1 y Cp_{1a} , donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente y similarmente se subdivide Fc_2 . El conector HET se divide en S/O(1), C(2), N(3), CH(4) y C(5), estando C(2) enlazado directamente a Cp_{1a}	149
Figura 104: Transferencia electrónica simple metal→puente y puente→metal.....	151
Figura 105: Diagrama de orbitales moleculares (serie β) del compuesto $2e^+$ (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*).....	152
Figura 106: Perfil de reacción para la transferencia del hueco y en la especie de valencia mixta $2e^+$, calculada a nivel B3LYP/6-31G*, con representación de isosuperficies de densidad de spin Mulliken (isovalor 0.005 ua) de las especies involucradas.	153
Figura 107: Estructuras calculadas para $2e_{ox1}^+$ y $2e_{ox2}^+$ a nivel B3LYP/6-31G*.	153
Figura 108: Esquema comparativo del efecto de protonación en azadienos (10) tipo I y II.	154
Figura 109: Tríadas Dador-AZN-Aceptor (14).....	155
Figura 110: Azinas 14 objeto de estudio.	156
Figura 111: Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares (isovalor 0.02 ua) (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para azinas 14 junto con algunos compuestos de referencia. HOMOs en azul y LUMOs en rojo.....	159
Figura 112: Estructuras resonantes que describen las tríadas D-AZN-A 14.....	160
Figura 113: Análisis conformacional (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para la variación del ángulo diedro entorno al enlace central del puente AZN en el compuesto 14c con respecto a a) la energía relativa (negro, línea discontinua) y b) gap HOMO-LUMO (gris, línea continua).	161
Figura 114: Energía relativa para la estabilización de la conformación <i>sinclinal</i> a <i>antiperiplanar</i> (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) en torno al enlace central del puente AZN. A efectos comparativos se incluye (color gris) el análisis conformacional del derivado azadiénico 10c, $H_2N-CH=N-CH=CH-NO_2$	162
Figura 115: Complejos dinucleares $[14m_2M_2]^{4+}$ calculados a nivel B3LYP-D3/def2-TZVP(ecp) para M = Cu (a, b) y M = Hg (c).....	163
Figura 116: Estructuras más estables para los complejos (B3LYP-D3/def2-TZVP) a) $[14m_2Cu_2]^{4+}$ y b) $[14m_2Hg_2]^{4+}$, destacando con NCIplot la estabilización NCIs más significativas. Las isosuperficies con RDG $s = 0.3$ au están coloreadas en el rango $-0.1 < \text{sign}(\lambda_2) \cdot \rho < 0.1$ au: azul indica fuerte atracción, verde interacción moderada, y el rojo una fuerte repulsión.....	165
Figura 117: a) Diagrama de FMO y b) Parámetros $\Delta\epsilon_{H-L}$ (eV) (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para tríadas 14 (parte izquierda de cada par, color más intenso) y sus derivados N-protonados $14 \cdot H^+$ (parte derecha, color más tenue). En verde se representan los $14m$ y en verde más tenue $14n$. En color negro/gris se representan los estados excitados 14^* (izquierda de cada par) y sus derivados N-protonados $[14 \cdot H^+]^*$ (derecha de cada par).	167

Figura 118: Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP// B3LYP-D3/def2-TZVP) para sistemas R^1 -AZN- R^2 : R^1 a la izquierda, AZN en el centro y R^2 a la derecha de cada grupo. Para el compuesto 14l, el puente AZN resulta de la suma de ambos conectores. En azul se representan los compuestos tipo 14 y sus derivados *N*-protonados $14 \cdot H^+$ (color más tenue). En gris se representa el catión radical $14i^+$ ([1]1). En verde se representa R^1 -AZN de 14d y AZN- R^2 de 14e (en color más tenue) En lila se representa el compuesto tipo 14l* y su derivado *N*-protonado $14l^* \cdot H^+$ (color más tenue). 168

Figura 119: a) Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para la oxidación secuencial del compuesto 14k: Fc_1 a la izquierda, AZN en el centro y Fc_2 a la derecha de cada grupo. En azul se representa el estado fundamental. En gris se representa el catión radical $14k^+$ ([1]1). La unidad Fc_1 se divide, a su vez, en Cp_{1b} , Fe_1 y Cp_{1a} , donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente y similarmente se subdivide Fc_2 . El conector AZN se divide en CH(2), N(3), N(4) y CH(5), estando CH(2) enlazado directamente a Cp_{1a} . b) Isosuperficie de densidad de spin Mulliken (0.005 isovalor) en $14k^+$ calculada a nivel B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP. 170

Figura 120: Parámetros ϵ (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP// B3LYP-D3/def2-TZVP) para los compuestos 14 en su estado fundamental. La parte izquierda de cada par, con azul más intenso, corresponde al compuesto neutro 14 mientras que la parte derecha en, azul más tenue, a sus derivados *N*-protonados $14 \cdot H^+$. En color rojo/naranja se representan los estados excitados 14^* (izquierda de cada par) y sus derivados *N*-protonados $14^* \cdot H^+$ (derecha de cada par). En color negro se representa el catión radical $14k^+$ 172

Figura 121: Estructuras modelo utilizadas para el cómputo de distancias para enlaces CC, CN y NN simples y dobles en el caso del puente AZN. 173

Figura 122: Componente GEO de los parámetros HOMCDc calculados (B3LYP-D3/def2-TZVP) para la descripción de la distorsión geométrica del puente en compuestos 14. En gris se representa el catión radical $14k^+$ ([1]1). 176

Figura 123: Distorsión geométrica calculada (B3LYP-D3/def2-TZVP) para los compuestos 14 en azul (parte izquierda de cada par, color más intenso) junto con sus respectivos derivados *N*-protonados $14 \cdot H^+$ (parte derecha, color más tenue). En color verde se representa el compuesto excitado $14l^*$. Para los compuestos 14k y 14n, el Fc_1 se representa en azul y en rojo se representa la unidad Fc_2 (con colores más tenues para los derivados protonados $14k \cdot H^+$ y $14n \cdot H^+$). Para los productos de monooxidación $14k^+$ y $14n^+$ se representa el Fc_1 (en azul) y el Fc_2 (en rojo). a) Δd_{Fe-Cpb} (mÅ); b) β_T (°); c) $HOMFc^5$ (Å). 178

Figura 124: Tiadiazoles 21 estudiados. 179

Figura 125: a) Isosuperficie de densidad de spin Mulliken (isovalor 0.005ua) en $21a^+$ calculada a nivel B3LYP/6-31G*. b) Distribución de carga natural (ua) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para el compuesto 21a: Fc_1 a la izquierda, AZN en el centro y Fc_2 a la derecha de cada grupo. En azul se representa el estado fundamental. En gris se representa el catión radical $21a^+$ ([1]1). La unidad Fc_1 se divide, a su vez, en Cp_{1b} , Fe_1 y Cp_{1a} , donde Cp_{1a} es el Cp unido directamente al puente. El conector AZN se divide en S(1), CH(2), N(3), N(4) y CH(5), estando CH(2) enlazado directamente a Cp_{1a} . La unidad Fc_2 se divide en Cp_{2a} , Fe_2 y Cp_{2b} , donde Cp_{2a} es el Cp unido directamente al puente. 180

Figura 126: Esquema de protonación de los compuestos 14. 181

Figura 127: Estructura general de las tríadas Fc -AZD=Qn, $22 \cdot H$ 184

Figura 128: Compuestos $22 \cdot H$ objeto de estudio. 185

Figura 129: Orbitales atómicos involucrados en el sextete aromático del imidazol.	186
Figura 130: Carácter anfótero del imidazol.	186
Figura 131: Estructuras resonantes de 22e-H y su ácido (22e-H ₂ ⁺) y base (22e ⁻) conjugados. A la izquierda mapas de potencial electrostático (de -0.150 hasta 0.150 ua) sobre isosuperficie de densidad electrónica (0.005 ua)	187
Figura 132: Isosuperficies de Kohn-Sham (isovalor 0.05 ua) calculadas (B3LYP-D/def2-TZVP) para el HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) del compuesto 22e-H.	189
Figura 133: Diagrama de FMO calculado (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para tríadas 22-H en azul (parte izquierda de cada grupo, color más intenso) y sus derivados N3-protonados 22-H ₂ ⁺ (parte derecha, color azul más tenue) y N1-desprotonado 22 ⁻ (parte derecha, color rojo).....	189
Figura 134: Parámetros $\Delta\epsilon_{H-L}$ (eV) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos 22-H en su estado fundamental en azul. La parte izquierda de cada par, con color más tenue, a sus derivados N3-protonados 22-H ₂ ⁺ o N1-desprotonados 22 ⁻ (en color azul y naranja respectivamente). A efectos comparativos, en color gris (se representan los compuestos 10m, n, q, t, u, x y sus derivados N-protonados 10-H ⁺ (derecha de cada par, círculo para los compuestos I y triángulo para sus regioisómeros II).	190
Figura 135: Distribución de carga natural (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) en el sustituyente R ¹ (izquierda de cada conjunto), anillo imidazólico (centro) y sustituyentes/anillo R ² (derecha). En azul se representan los compuestos 22-H, sus derivados N-protonados 22-H ₂ ⁺ en color azul más tenue y en naranja los respectivos compuestos N1-desprotonados 22 ⁻	192
Figura 136: Energía del tránsito electrónico ϵ (eV) calculada (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos 22 en su estado fundamental en azul. La parte izquierda de cada par, con color más tenue, a sus derivados N-protonados 22-H ⁺ o N-desprotonados (en color azul y naranja respectivamente). En color gris (se representan los compuestos 10m, n, q, t, u, x) y sus derivados N-protonados 10-H ⁺ (derecha de cada par, círculo para los compuestos I y triángulo para sus regioisómeros II).	194
Figura 137: Isosuperficies de diferencial de densidad electrónica (-0.005 ua en verde; +0.005 ua en rojo) calculada (B3LYP-D/def2-TZVP) para el tránsito electrónico correspondiente a la banda LE del compuesto 22e-H.	195
Figura 138: Isosuperficies de Kohn-Sham (isovalor 0.05 ua; arriba) y de diferencial de densidad electrónica de tránsito (-0.005 ua en verde; +0.005 ua en rojo; abajo) calculadas (B3LYP-D3/def2-TZVP) para el compuesto 22e-H ₂ ⁺	196
Figura 139: Isosuperficies de Kohn-Sham (isovalor 0.05 ua; arriba) y de diferencial de densidad electrónica de tránsito (-0.005 ua en verde; +0.005 ua en rojo; abajo) calculadas (B3LYP-D3/def2-TZVP) para el compuesto 22e ⁻	196
Figura 140: Distorsión geométrica calculada (B3LYP-D/def2-TZVP) para los compuestos tipo 22-H (parte izquierda de cada par, cuadrado azul intenso), junto con sus respectivos derivados N-protonados 22-H ₂ ⁺ (parte derecha, círculo azul más tenue) y desprotonados 22 ⁻ (círculo naranja). A efectos comparativos, se representan también los compuestos azadiénicos equivalentes 10a-c (color gris; cuadrado-círculo) y 10d-f (color gris; cuadrado triángulo), tanto en forma neutra (cuadrados, parte izquierda) como sus derivados protonados (círculos, parte derecha). a) Δd_{Fe-Cpb} (mÅ); b) β_T (°); c) $HOMFc^5$ (Å).....	199
Figura 141: Funcionalidad del imidazol según propiedades anfóteras.....	200

Figura 142: Esquema comparativo del efecto de protonación en los compuestos objeto de estudio.....	204
Figura 143: Energías de complejación (método A) de ferroceno en a) diclorometano y b) acetonitrilo, con distintos electrófilos.	207
Figura 144: Comparación de una función de Slater ($\alpha = 1.0$) y una función gaussiana simple ($\alpha = 0.27095$) para un orbital 1s.....	230
Figura 145: Comparación de una función de Slater con una suma de tres funciones GTO. La correcta reproducción de la cúspide (ver detalle) aún requiere el empleo de mayor número de GTOs.	230
Figura 146: Teorema fundamental de las funciones gaussianas.	231
Figura 147: Efecto de la adición de una función de polarización d a un OA p	232
Figura 148: representación de la generación del segundo armónico.....	235
Figura 149: Moléculas modelo en QSAR de ONL.	237
Figura 150: Fragmentos más usados en los compuestos orgánicos con respuesta ONL. ³⁶¹	237
Figura 151: Formas resonantes del sistema D- π -A: forma neutra (a), forma zwitteriónica (c) y forma dirradicalaria (b).	238
Figura 152: Proceso de excitación del compuesto <i>pull-push a</i> con pérdida de aromaticidad en el espaciador aromático.....	239
Figura 153: Proceso de excitación del compuesto <i>pull-push a'</i> con pérdida de aromaticidad en el espaciador heteroaromático.....	240
Figura 154: Proceso de excitación del compuesto <i>pull-push c</i> con ganancia de aromaticidad en el espaciador proaromático.	240

12.8. Índice de Tablas.

Tabla 1: Carga natural (ua) y energías HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para distintos compuestos 1.....	55
Tabla 2: Parámetros geométricos y WBI calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para distintos compuestos 1.....	55
Tabla 3: Parámetros R_{opt} , d_{Fe-Cp}^c y α (Å) calculados a diferentes niveles de cálculo.	63
Tabla 4: Valores de HOMFc (Å) para distintos compuestos 1 (B3LYP-D/def2-TZVP).....	64
Tabla 5: Momentos dipolares (Debye) y distribución HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para distintos compuestos 3 y sus derivados protonados más estables.....	73
Tabla 6: Parámetros relacionados con transiciones ópticas de baja energía calculadas (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para compuestos 3 mediante TD-DFT.....	78
Tabla 7: Parámetros calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno en los compuestos tipo 3.	80
Tabla 8: Momentos dipolares (Debye) y diferencia (gap) HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para compuestos 4.	89
Tabla 9: Momentos dipolares (Debye) y energías de FMO (eV) calculados (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para distintos compuestos 5 y sus derivados <i>N</i> -protonados.	93
Tabla 10: Energías relativas calculadas (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para los pares de isómeros I y II ($\Delta E = E_{II} - E_I$, kcal mol ⁻¹) y sus derivados <i>N</i> -protonados.....	97
Tabla 11. Densidad de spin Mulliken (au) calculada (B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*) para cada unidad de los compuestos 5j a lo largo de la secuencia de monooxidación.....	100
Tabla 12: Parámetros relacionados con las transiciones ópticas de baja energía calculadas (B3LYP/6-311G**// B3LYP/6-31G*) mediante TD-DFT para compuestos 5.	101
Tabla 13: Parámetros calculados (B3LYP/6-31G*) para la distorsión geométrica del puente IMN en algunos compuestos 5.....	106
Tabla 14: Parámetros calculados (B3LYP/6-31G*) para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno en los compuestos 4.	108
Tabla 15: Parámetros calculados (B3LYP/6-31G*) para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno en los compuestos 5.	111
Tabla 16: Momentos dipolares (Debye) y diferencia (gap) HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para compuestos 9.....	115
Tabla 17. Densidad de carga Natural (au) calculada (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para cada unidad de los compuestos 9 y 9·H ⁺	116
Tabla 18: Momentos dipolares (Debye) y energías de FMO (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para el ferroceno, las distintas quinonas, tríadas 10 y sus derivados <i>N</i> -protonados.	125
Tabla 19: Energías relativas calculadas (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para los pares de isómeros I y II ($\Delta E = E_{II} - E_I$, kcal mol ⁻¹) y sus derivados <i>N</i> -protonados.....	129
Tabla 20: Parámetros relacionados con las transiciones ópticas de baja energía calculadas (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) mediante TD-DFT para compuestos 10.....	134

Índice de Tablas.

Tabla 21: Parámetros calculados en Å (B3LYP-D/def2-TZVP) para la distorsión geométrica del puente AZD en algunos compuestos 10 de referencia y derivados Fc-Azd-Qn.	139
Tabla 22: Parámetros calculados (B3LYP-D/def2-TZVP) para la caracterización de la distorsión geométrica de las unidades de ferroceno en los compuestos 10.....	142
Tabla 23: Momentos dipolares (Debye) y diferencia (<i>gap</i>) HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para compuestos 2.....	146
Tabla 24: Energías (en eV) de los orbitales atómicos más altos parcialmente ocupados en los átomos de Fe en los compuestos 10l, 2c, 2d y 2e y ocupación de los mismos y, a partir de un análisis NAO (NAO/B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-31G*).....	148
Tabla 25: Momentos dipolares (Debye) y distribución HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para distintos compuestos 14 y sus derivados protonados más estables.	158
Tabla 26: Parámetros relacionados con las transiciones ópticas de baja energía calculadas (RIJCOSX-B3LYP-D3/def2-TZVPP//RIJCOSX-B3LYP-D3/def2-TZVP) mediante TD-DFT para compuestos 14.	171
Tabla 27: Parámetros calculados en Å (B3LYP-D/def2-TZVP) para la distorsión geométrica del puente AZN en algunos compuestos 14 de referencia.	175
Tabla 28. Parámetros para la caracterización de la distorsión geométrica (B3LYP-D3/def2-TZVP) de las unidades de ferroceno en los compuestos 14 y derivados.	177
Tabla 29. Momentos dipolares (Debye) y diferencia (<i>gap</i>) HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D3/def2-TZVPP//B3LYP-D3/def2-TZVP) para compuestos 21.....	179
Tabla 30: Momentos dipolares (Debye) y distribución HOMO-LUMO (eV) calculados (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) para distintos compuestos 22·H y derivados N3 y N1-protonados (22e·H ₂ ⁺) y desprotonados (22e ⁻), respectivamente	187
Tabla 31. Parámetros relacionados con las transiciones ópticas de baja energía calculadas (B3LYP-D/def2-TZVPP//B3LYP-D/def2-TZVP) mediante TD-DFT para compuestos 15.....	193
Tabla 32. Parámetros para la caracterización de la distorsión geométrica (B3LYP-D/def2-TZVP) de las unidades de ferroceno en los compuestos 22·H y derivados.....	197

12.9. Participación en congresos.

A continuación se indican las referencias de las participaciones en congresos hasta el momento:

1. XXX Reunión Bienal de la RSEQ. *Lugo, 19-23 de septiembre de 2005.*
 - a) NICS splitting by deconvolution of its radial distribution into chemically meaningful components. Application to aromaticity evaluation in 1,3,4-thiadiazole derivatives.
 - b) Unexpected methyl transfer process as key step in the reaction of methyl 2-methyldithiocarbamate with carbon disulphide. A theoretical mechanistic study.
2. III Reunión Químico-Orgánica del Mediterráneo. *Castellón, 22-24 de octubre de 2006.*

Theoretical study of ferrocene ambident basicity towards common mono- and divalent metal cations.
3. XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ. *Valencia, 25-28 de Julio de 2011.*

Estudio teórico de tríadas push-pull ferroceno-azadieno-quinona.

12.10. Artículos publicados.

A continuación se indican las referencias completas de los artículos publicados hasta el momento, si bien sólo el segundo y tercero guardan relación con el trabajo descrito en esta Memoria:

1. A. Espinosa, A. Frontera, R. García, M. A. Soler, A. Tárraga, “Electrophilic behavior of 3-methyl-2-methylthio-1,3,4-thiadiazolium salts: a multimodal theoretical approach” *Arkivoc*, **2005**, *ix*, 415-437 (<http://www.arkat-usa.org/get-file/19498/>).
2. A. Caballero, V. Lloveras, D. Curiel, A. Tárraga, A. Espinosa, R. García, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, P. Molina, J. Veciana, “Electroactive Thiazole Derivatives Capped with Ferrocenyl Units Showing Charge-Transfer Transition and Selective Ion-Sensing Properties: A Combined Experimental and Theoretical Study” *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 825-838. DOI: [10.1021/ic061803b](https://doi.org/10.1021/ic061803b).
3. A. Caballero, R. García, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, “Multifunctional Ferrocene-Ruthenocene Dyads Linked by Single or Double Aza-Containing Bridges Displaying Metal-Metal Interactions and Cation Recognition Properties” *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 1161-1173. DOI: [10.1021/ja0618932](https://doi.org/10.1021/ja0618932).
4. A. Espinosa, R. García, M. A. López, P. Molina, A. Tárraga, “Unexpected Transalkylation on 3-Alkyl-2-alkylthio-1,3,4-thiadiazolium-5-thiolates: A Computational and Experimental Mechanistic Study”, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 1623-1628. DOI: [10.1039/b923243e](https://doi.org/10.1039/b923243e).

12.11. Bibliografía.

- 1 W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople and others, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley New York et al., 1986, vol. 67.
- 2 W. Heitler and F. London, *Z. Für Phys.*, 1927, **44**, 455–472.
- 3 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2 edition., 1999.
- 4 C. Sandorfy, *Chem. Listy*, 2003, **97**, 182–191.
- 5 M. Urban, I. Cernusak, V. Kellö, J. Noga and S. Wilson, in *Electron correlation in atoms and molecules*, Plenum Press New York, 1987, vol. 1, p. 117.
- 6 T. Veszprémi and M. Fehér, *Quantum chemistry: fundamentals to applications*, Springer, 1999.
- 7 S. S. Zade and M. Bendikov, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 2972–2981.
- 8 E. D. Glendening, R. Faust, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10952–10957.
- 9 A. A. Fokin, H. Jiao and P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9364–9365.
- 10 K. S. Kim, P. Tarakeshwar and J. Y. Lee, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4145–4186.
- 11 K. N. Houk, P. S. Lee and M. Nendel, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 5517–5521.
- 12 J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milian, R. Pou-Amerigo, V. Hernandez and J. T. Lopez Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12380–12388.
- 13 J. Casado, L. L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, Y. Kanemitsu, E. Orti, P. M. Viruela, R. Pou-Amérigo, V. Hernandez and J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 3872–3881.
- 14 J. L. Brédas, R. R. Chance and R. Silbey, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 756–758.
- 15 J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux and R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6555–6559.
- 16 V. Lloveras Monserrat, J. Vidal Gancedo and C. Rovira Angulo, *Estudio de la transferencia electrònica intramolecular en sistemas moleculares a partir de especies de valencia mixta*, Universitat Autònoma de Barcelona, 2008.
- 17 R. L. Carroll and C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4378–4400.
- 18 T. Tsutsui and K. Fujita, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 949–952.
- 19 R. P. Feynman, *Reunión Anu. Am. Phys. Soc.*, 1959.
- 20 A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, 277–283.
- 21 A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 5687–5692.
- 22 C. Majumder, H. Mizuseki and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 9454–9459.
- 23 M. Di Ventra, S. T. Pantelides and N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 979.
- 24 E. G. Emberly and G. Kirczenow, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 5740.
- 25 A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2591–2611.
- 26 M. Irie, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1683–1684.
- 27 J. F. Callan, A. P. de Silva and N. D. McClenaghan, *Chem. Commun.*, 2004, 2048–2049.
- 28 A. P. Silva, H. Q. NimaláGunaratne and others, *Chem. Commun.*, 1996, 2399–2400.
- 29 Y.-D. Cao, Q.-Y. Zheng, C.-F. Chen and Z.-T. Huang, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 4751–4755.
- 30 B. L. Feringa, *Molecular switches*, Wiley Online Library, 2001, vol. 42.
- 31 D. K. James and J. M. Tour, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **568**, 2–19.
- 32 J. L. Segura, N. Martín and D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 31–47.
- 33 L. Fu, L. Cao, Y. Liu and D. Zhu, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, **111**, 133–157.
- 34 L. Jones, J. S. Schumm and J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 1388–1410.
- 35 T. Gu and J.-F. Nierengarten, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 3175–3178.

Bibliografía

- 36 J.-F. Nierengarten, T. Gu, G. Hadziioannou, D. Tsamouras and V. Krasnikov, *Helv. Chim. Acta*, 2004, **87**, 2948–2966.
- 37 F. Maya, S. H. Chanteau, L. Cheng, M. P. Stewart and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1331–1345.
- 38 C. Atienza, B. Insuasty, C. Seoane, N. Martín, J. Ramey, G. A. Rahman and D. M. Guldi, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 124–132.
- 39 C. Atienza, N. Martín, M. Wielopolski, N. Haworth, T. Clark and D. M. Guldi, *Chem. Commun.*, 2006, 3202–3204.
- 40 S. V. Rosokha, D.-L. Sun and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2283–2292.
- 41 J. G. Kushmerick, D. B. Holt, S. K. Pollack, M. A. Ratner, J. C. Yang, T. L. Schull, J. Naciri, M. H. Moore and R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10654–10655.
- 42 A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.*, 1998, **1998**, 2797–2801.
- 43 F. Maya and J. M. Tour, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 81–92.
- 44 R. C. Livingston, L. R. Cox, V. Gramlich and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2334–2337.
- 45 M. J. Crossley and P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 39–40.
- 46 M. J. Crossley and P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 1569–1571.
- 47 J. R. Reimers, L. E. Hall, M. J. Crossley and N. S. Hush, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4385–4397.
- 48 F. Barigelletti and L. Flamigni, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 1–12.
- 49 S. Fraysse, C. Coudret and J.-P. Launay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5880–5888.
- 50 T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi and T. Thio, *Nature*, 1996, **382**, 54–56.
- 51 C. Jurnet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de La Chapelle, de la S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, *nature*, 1997, **388**, 756–758.
- 52 J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *science*, 2000, **287**, 622–625.
- 53 H.-W. Fink and C. Schönenberger, *Nature*, 1999, **398**, 407–410.
- 54 A. J. Storm, J. Van Noort, S. De Vries and C. Dekker, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 3881–3883.
- 55 T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039–1040.
- 56 S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, *J Chem Soc*, 1952, 632–635.
- 57 G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2125–2126.
- 58 J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *Nature*, 1953, **171**, 121–122.
- 59 M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **637–639**, 13–15.
- 60 E. O. Fischer and H. P. Fritz, *Adv Inorg Chem Radiochem*, 1959, **1**, 55–115.
- 61 G. Wilkinson and F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem. Vol. 1*, 1959, 1–124.
- 62 G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 1975, **100**, 273–278.
- 63 E. O. Fischer and W. Pfab, *Z Naturforsch B*, 1952, **7**, 377–379.
- 64 E. M. McGale, B. H. Robinson and J. Simpson, *Organometallics*, 2003, **22**, 931–939.
- 65 M. Murata, M. Yamada, T. Fujita, K. Kojima, M. Kurihara, K. Kubo, Y. Kobayashi and H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12903–12904.
- 66 A. Satheshkumar, R. Manivannan and K. P. Elango, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **750**, 98–106.
- 67 D. A. Dixon, J. C. Calabrese and J. S. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 2284–2291.
- 68 J. D. Dunitz, *Basel Verl. Helvetica Chim Acta*, 1993, 9–23.
- 69 L. Westman and K. L. Rinehart, *ACTA Chem. Scand.*, 1962, **16**, 1199–+.
- 70 A. J. Fry, *Synthetic organic electrochemistry*, John Wiley & Sons, 1989.
- 71 D. H. Evans, K. M. O’Connell, R. A. Petersen and M. J. Kelly, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 290.
- 72 G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 697.

73. Wiley: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition - Allen J. Bard, Larry R. Faulkner <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471043729.html> (accessed May 31, 2015).
- 74 P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 702.
- 75 J. A. Mata, S. Uriel, R. Llusar and E. Peris, *Organometallics*, 2000, **19**, 3797–3802.
- 76 J. A. Mata, E. Falomir, R. Llusar and E. Peris, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **616**, 80–88.
- 77 M. D. Rausch, E. O. Fischer and H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 76–82.
- 78 A. Togni, T. Hayashi and V. C. H. Ferrocenes, *Verlagsgesellschaft mbH*, Weinheim, Germany, 1995.
- 79 K. Takada, D. J. Díaz, H. D. Abruna, I. Cuadrado, C. Casado, B. Alonso, M. Moran and J. Losada, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10763–10773.
- 80 C. J. Richards and A. J. Locke, *Tetrahedron Asymmetry*, 1998, **9**, 2377–2407.
- 81 I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso and J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **193**, 395–445.
- 82 B. Alonso, C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán and A. E. Kaifer, *Chem. Commun.*, 2002, 1778–1779.
- 83 O. B. Sutcliffe and M. R. Bryce, *Tetrahedron Asymmetry*, 2003, **14**, 2297–2325.
- 84 R. Gómez Arrayás, J. Adrio and J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7674–7715.
- 85 J.-C. Hierso, R. Smaliy, R. Amardeil and P. Meunier, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1754–1769.
- 86 Y. Miyake, Y. Nishibayashi and S. Uemura, *Synlett*, 2008, 1747–1758.
- 87 R. Noyori, *Asymmetric catalysis in organic synthesis*, Wiley New York, 1994, vol. 234.
- 88 H. Brunner and W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis: Products and catalysts*, VCH, 1993, vol. 1.
- 89 G. L. Coté, R. M. Lec and M. V. Pishko, *Sens. J. IEEE*, 2003, **3**, 251–266.
- 90 G. Jaouen, S. Top, A. Vessières and R. Alberto, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **600**, 23–36.
- 91 M. J. Abrams, A. Davison, A. G. Jones, C. E. Costello and H. Pang, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2798–2800.
- 92 J. Bernard, K. Ortner, B. Spingler, H.-J. Pietzsch and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1014–1022.
- 93 A. Ortiz, B. Insuasty, B. M. Illescas and N. Martín, in *Anales de Química*, 2008, vol. 104.
- 94 V. Lloveras, A. Caballero, A. Tárraga, M. D. Velasco, A. Espinosa, K. Wurst, D. J. Evans, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, P. Molina and J. Veciana, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **2005**, 2436–2450.
- 95 A. Caballero, R. García, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 1161–1173.
- 96 A. Caballero, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 6924–6937.
- 97 A. Hildebrandt and H. Lang, *Organometallics*, 2013, **32**, 5640–5653.
- 98 C. Hernandez T and R. G. Morales, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 11649–11651.
- 99 Y. H. Lui and S. P. McGlynn, *Spectrosc. Lett.*, 1978, **11**, 47–58.
- 100 O. S. Khalil, C. J. Seliskar and S. P. McGlynn, *J. Mol. Spectrosc.*, 1978, **70**, 74–83.
- 101 R. G. E. Morales, C. Hernández, R. MEDINA and J. R. Masaguer, *An. QUIMICA Ser. - QUIMICA Fis. QUIMICA Tec.*, 1987, **83**, 294–298.
- 102 H. Le Breton, B. Bennetau, J.-F. Letard, R. Lapouyade and W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 1996, **95**, 7–20.
- 103 D. W. McBranch, E. S. Maniloff, D. Vacar and A. J. Heeger, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 1998, **7**, 313–330.
- 104 R. G. Morales, V. Vargas and C. Hernández, *Spectrosc. Lett.*, 1996, **29**, 1025–1033.
- 105 R. G. Morales, V. Vargas and C. Hernández, *Spectrosc. Int. J.*, 1997, **13**, 201–206.
- 106 R. G. Morales and M. A. Leiva, *Spectrosc. Lett.*, 1997, **30**, 557–565.
- 107 C. González and R. G. Morales, *Chem. Phys.*, 1999, **250**, 279–284.

Bibliografía

- 108 G. Zerza, B. Röthler, N. S. Sariciftci, R. Gómez, J. L. Segura and N. Martín, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4099–4104.
- 109 O. S. Wenger, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3538–3550.
- 110 A. Credi, S. Silvi and M. Venturi, in *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- 111 D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 40–48.
- 112 A. P. Silva and R. A. D. DayasiriáRupasinghe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 1669–1670.
- 113 K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard and M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 1238–1246.
- 114 N. S. Hush, *Trans Faraday Soc.*, 1961, **57**, 557–580.
- 115 V. Balzani, *Electron transfer in chemistry*, Vch Verlagsgesellschaft MbH, 2001.
- 116 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 508–515.
- 117 E. A. Weiss, M. R. Wasielewski and M. A. Ratner, *Top. Curr. Chem.*, 2005, **257**, 103–133.
- 118 G. J. Kavarnos, in *Photoinduced Electron Transfer I*, ed. P. D. J. Mattay, Springer Berlin Heidelberg, 1990, pp. 21–58.
- 119 C. Lambert, G. Nöll and J. Schelter, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 69–73.
- 120 P. J. Low, M. A. Paterson, H. Puschmann, A. E. Goeta, J. A. Howard, C. Lambert, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, S. Leeming and B. Brown, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 83–91.
- 121 H. A. Kramers, *Physica*, 1934, **1**, 182–192.
- 122 P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 1959, **115**, 2–13.
- 123 J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4860–4867.
- 124 J. Woodward, *Philos. Trans. 1683-1775*, 1724, 15–17.
- 125 M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, **10**, 247–422.
- 126 M. J. Mayor-López, J. Weber, B. Mannfors and A. F. Cunningham, *Organometallics*, 1998, **17**, 4983–4991.
- 127 A. Irigoras, J. M. Mercero, I. Silanes and J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5040–5043.
- 128 J. Rodríguez-Otero, E. M. Cabaleiro-Lago, A. Pena-Gallego and M. M. Montero-Campillo, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 2368–2371.
- 129 S. Coriani, A. Haaland, T. Helgaker and P. Jørgensen, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 245–249.
- 130 C. Bleiholder, F. Rominger and R. Gleiter, *Organometallics*, 2009, **28**, 1014–1017.
- 131 M. Murata, T. Fujita, M. Yamada, M. Kurihara and H. Nishihara, *Chem. Lett.*, 2000, 1328–1329.
- 132 M. Kurihara, H. Sano, M. Murata and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4–5.
- 133 M. Kurihara and H. Nishihara, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **226**, 125–135.
- 134 H. Nishihara, *Adv. Inorg. Chem.*, 2002, **53**, 41–86.
- 135 S. Fukuzumi, Y. Yoshida, K. Okamoto, H. Imahori, Y. Araki and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6794–6795.
- 136 S. Fukuzumi, K. Okamoto and H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 620–622.
- 137 S. Fukuzumi, K. Okamoto, Y. Yoshida, H. Imahori, Y. Araki and O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1007–1013.
- 138 T. Moriuchi, X. Shen, K. Saito, S. Bandoh and T. Hirao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, **76**, 595–599.
- 139 R. Rangel-Rojo, K. Kimura, H. Matsuda, M. A. Mendez-Rojas and W. H. Watson, *Opt. Commun.*, 2003, **228**, 181–186.
- 140 E. M. McGale, R. E. Murray, C. J. McAdam, J. L. Morgan, B. H. Robinson and J. Simpson, *Inorganica Chim. Acta*, 2003, **352**, 129–135.
- 141 K. Okamoto and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13922–13923.
- 142 I. R. Butler, A. G. Callabero, G. A. Kelly, J. R. Amey, T. Kraemer, D. A. Thomas, M. E. Light, T. Gelbrich and S. J. Coles, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 467–472.
- 143 R. R. Gagne, C. A. Koval and G. C. Lisensky, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2854–2855.

- 144 N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 877–910.
- 145 A. Togni, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis/Organic Synthesis/Materials Science*, Wiley-VCH, Weinheim, 1 edition., 1995.
- 146 M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Malthête and J. Zyss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 737–739.
- 147 F. Meyers, J. L. Brédas and J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2914–2921.
- 148 S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, J. W. Perry, G. Bourhill and K. Mansour, *Science*, 1993, **261**, 186–189.
- 149 L. R. Dalton, *J. Phys. Condens. Matter*, 2003, **15**, R897.
- 150 R. Andreu, M. A. Cerdán, S. Franco, J. Garín, A. B. Marco, J. Orduna, D. Palomas, B. Villacampa, R. Alicante and M. Allain, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 4963–4966.
- 151 R. Dagani and others, *Chem. Eng. News*, 1994, **72**, 34–36.
- 152 E. M. Graham, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, A. E. Stiegman, W. P. Schaefer and R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8771–8779.
- 153 D.-M. Shin and O. Kwon, *Bull. KOREAN Chem. Soc.*, 1995, **16**, 574–577.
- 154 N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.*, 1985, **64**, 135–157.
- 155 J. M. Spotts, W. P. Scafer and S. R. Marder, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 100–102.
- 156 R. G. Parr and R. G. P. W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford university press, 1989.
- 157 L. J. Bartolotti and K. Flurchick, in *Reviews in Computational Chemistry*, eds. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, John Wiley & Sons, Inc., 1996, pp. 187–216.
- 158 *Gaussian 09, Revision A.02*, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2009.
- 159 ORCA — un paquete de programas para cálculos ab initio, DFT y semiempírico de estructura electrónica (SCF-MO). Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, D-45470 Mülheim/Ruhr, 2012. Version 2.9.0. Web page: <http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/description.php>. F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* 2012, **2**, 73., .
- 160 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 161 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 162 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 1463–1473.
- 163 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799.
- 164 F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen and U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 98–109.
- 165 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 166 *En Gaussian: máxima fuerza 1.5•10⁻⁵ hartree/a0; fuerza RMS 1.0•10⁻⁵ hartree/a0; desplazamiento máximo 6.0•10⁻⁵ a0; desplazamiento RMS 4.0•10⁻⁵ a0. En ORCA: variación de energía 1.0•10⁻⁶ hartree; gradiente máximo 1.0•10⁻⁴ hartree/a0; gradiente RMS 3.0•10⁻⁵ hartree/a0; desplazamiento máximo 1.0•10⁻³ a0; desplazamiento RMS 6.0•10⁻⁴ a0.*
- 167 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829–5835.
- 168 D. Feller, *J. Comput. Chem.*, 1996, **17**, 1571–1586.
- 169 M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 866–872.

Bibliografía

- 170 D. Figen, G. Rauhut, M. Dolg and H. Stoll, *Chem. Phys.*, 2005, **311**, 227–244.
- 171 *Los conjuntos de bases StRSC (Stuttgart relativistic small-core) y aug-cc-pV5PP fueron obtenidos de la base de datos Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set, Versión 10/29/02.*, .
- 172 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270–283.
- 173 W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284–298.
- 174 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.
- 175 S. Chiodo, N. Russo and E. Sicilia, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 104107.
- 176 V. Barone and M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1995–2001.
- 177 M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani and V. Barone, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 669–681.
- 178 E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales and F. Weinhold, *There No Corresp. Rec. This Ref.*, 2004.
- 179 K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 1083–1096.
- 180 P. K. Chattaraj, H. Lee and R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1855–1856.
- 181 A. Cedillo, P. K. Chattaraj and R. G. Parr, *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, **77**, 403–407.
- 182 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533–3539.
- 183 J. M. Seminario, A. G. Zacarias and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3015–3020.
- 184 *Los estados son nombrados como [n]m, donde el primer índice entre corchetes hace referencia a la geometría optimizada para el sistema considerado con carga 'n', y el segundo índice se refiere a la carga actual del sistema en consideración.*
- 185 K. M. Van Heuvelen, J. Cho, T. Dingee, C. G. Riordan and T. C. Brunold, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6535–6544.
- 186 S. Bonnet, J. H. Van Lenthe, H. J. van Dam, G. van Koten and R. J. K. Gebbink, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 2542–2548.
- 187 X. Su, M. D. Liptak and I. Aprahamian, *Chem. Commun. Camb. Engl.*, 2013, **49**, 4160–4162.
- 188 *1.669, 1.670, 1.673, 1.668 y 1.673 Å distancias calculadas cuando los sustituyentes son -H, -NH2, -OH, -NO2 y -CHO, respectivamente. Calculadas a B3LYP(D)/def2-TZVP.*, .
- 189 J. D. Dunitz, L. E. Orgel and A. Rich, *Acta Crystallogr.*, 1956, **9**, 373–375.
- 190 J. W. Bats, J. J. De Boer and D. Bright, *Inorganica Chim. Acta*, 1971, **5**, 605–610.
- 191 N. J. Mammano, A. Zalkin, A. Landers and A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 297–300.
- 192 M. R. Churchill, A. G. Landers and A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 849–853.
- 193 A. Caballero, V. Lloveras, D. Curiel, A. Tárraga, A. Espinosa, R. García, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, P. Molina and others, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 825–838.
- 194 R. Gleiter and R. Seeger, *Helv. Chim. Acta*, 1971, **54**, 1217–1220.
- 195 S. Lupan, M. Kapon, M. Cais and F. H. Herbstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1972, **11**, 1025–1027.
- 196 D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 198–205.
- 197 A. Harriman and J.-P. Sauvage, *Chem Soc Rev*, 1996, **25**, 41–48.
- 198 D. A. Williamson and B. E. Bowler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 10902–10911.
- 199 T. J. Curphey, J. O. Santer, M. Rosenblum and J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5249–5250.
- 200 I. Pavlik and J. Šubrť, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1967, **32**, 76–88.
- 201 J. C. Kotz and D. G. Pedrotty, *Organomet. Chem. Rev. Sect. -Subj. Rev.*, 1969, **4**, 479.
- 202 S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard and C. F. Pygall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, 1972, **68**, 1847–1865.
- 203 M. L. H. Green and J. A. McCleverty, *J Chem Soc*, 1961, **4854**.
- 204 M. S. Foster and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4814–4817.
- 205 M. J. Mayor-López, H. P. Lüthi, H. Koch, P. Y. Morgantini and J. Weber, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 8009–8014.

- 206 Obtenido de <http://www.art-xy.com/2009/11/lab-report-on-synthesis-of-ferrocene.html>. Ver también, por ejemplo: Z.-F. Xu, Y. Xie, W.-L. Feng, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2716-2729.
- 207 M. Rosenblum, J. O. Santer and W. G. Howells, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1450-1458.
- 208 A. F. Cunningham Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4864-4870.
- 209 A. F. Cunningham Jr, *Organometallics*, 1994, **13**, 2480-2485.
- 210 A. F. Cunningham, *Organometallics*, 1997, **16**, 1114-1122.
- 211 M. G. Grigorov, J. Weber, N. Vulliermet, H. Chermette and J. M. Tronchet, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 8790-8798.
- 212 A. Caballero, R. Tormos, A. Espinosa, M. D. Velasco, A. Tárraga, M. A. Miranda and P. Molina, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4599-4602.
- 213 A. Caballero, R. Martínez, V. Lloveras, I. Ratera, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, A. Tárraga, P. Molina and J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15666-15667.
- 214 C. Metallinos, D. Tremblay, F. B. Barrett and N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 2044-2047.
- 215 F. Zapata, A. Caballero, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 11566-11575.
- 216 M. Alfonso, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2078-2081.
- 217 *Enlace anagóstico es descrito como un enlace de hidrógeno que involucra en la interacción 3 centros y 4 electrones de orbital, con contribución electrostática. El átomo metálico actúa como aceptor de enlace de hidrógeno. Se caracterizan por distancias M...H (~2.3-3.2 Å) relativamente largas y ángulos M-H-C largos (~110-170°).*
- 218 F. Otón, A. Espinosa, A. Tárraga, C. R. de Arellano and P. Molina, *Chem.-Eur. J.*, 2007, **13**, 5742-5752.
- 219 M. Alfonso, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6848-6850.
- 220 M. Alfonso, J. Contreras-García, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 4437-4444.
- 221 A. Klamt and G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1993, 799-805.
- 222 A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 2224-2235.
- 223 *Calculado con el método B y sin incluir la corrección de BSSE.*, .
- 224 M.-K. Yan, C. Zheng, J. Yin, Z.-F. An, R.-F. Chen, X.-M. Feng, J. Song, Q.-L. Fan and W. Huang, *Synth. Met.*, 2012, **162**, 641-649.
- 225 A. J. M. Caffyn and K. M. Nicholas, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, ed. E. W. A. G. A. S. Wilkinson, Elsevier, Oxford, 1995, pp. 685-702.
- 226 H. El Amouri and M. Gruselle, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1077-1104.
- 227 M. J. McGlinchey, L. Girard and R. Ruffolo, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **143**, 331-381.
- 228 J. H. Richards and E. A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3484-3485.
- 229 E. A. Hill and J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3840-3846.
- 230 M. Cais, J. J. Dannenberg, A. Einsenstadt, M. I. Levenberg and J. H. Richards, *Tetrahedron Lett.*, 1966, **7**, 1695-1701.
- 231 T. G. Traylor and J. C. Ware, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2304-2316.
- 232 J. D. Fitzpatrick, L. Watts and R. Pettit, *Tetrahedron Lett.*, 1966, **7**, 1299-1303.
- 233 R. E. Davis, H. D. Simpson, N. Grice and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6688-6690.
- 234 A. Tárraga, P. Molina, J. L. López, A. Espinosa and D. J. Evans, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 4717-4720.
- 235 K. Müther, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme and M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12442-12444.
- 236 A. Kasahara, T. Izumi and H. [et al] Ogata, *Bull. Yamagata Univ. Eng.*, 1985, **18**, 125-141.

Bibliografía

- 237 S. B. Colbran, S. T. Lee, D. G. Lonnon, F. J. Maharaj, A. M. McDonagh, K. A. Walker and R. D. Young, *Organometallics*, 2006, **25**, 2216–2224.
- 238 *Página electrónica The Free Dictionary*, .
- 239 B. R. Egdins and J. Q. Chambers, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**, 186–192.
- 240 E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1986, **208**, 357–372.
- 241 M. Bauscher and W. Mäntele, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 11101–11108.
- 242 N. Gupta and H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 6384–6391.
- 243 K. S. Raymond, A. K. Grafton and R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 623–631.
- 244 P. S. Guin, S. Das and P. C. Mandal, *Int. J. Electrochem.*, 2011, **2011**, e816202.
- 245 R. P. Hsung, C. E. Chidsey and L. R. Sita, *Organometallics*, 1995, **14**, 4808–4815.
- 246 S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3715–3723.
- 247 G. G. Balavoine, J.-C. Daran, G. Iftime, P. G. Lacroix, E. Manoury, J. A. Delaire, I. Maltey-Fanton, K. Nakatani and S. Di Bella, *Organometallics*, 1999, **18**, 21–29.
- 248 *Espectros de absorción calculados via momentos dipolares de velocidad de transición.*, .
- 249 I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, C. M. Casado, C. Pascual, B. Alonso, F. Lobete and G. R. Newkome, *Vol 3JAI Greenwich CT*, 1996.
- 250 C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. García, B. González and J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185**, 53–80.
- 251 A. Peruga, J. A. Mata, D. Sainz and E. Peris, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **637**, 191–197.
- 252 J. Palomero, J. A. Mata, F. González and E. Peris, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 291–297.
- 253 F. Paul and C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178**, 431–509.
- 254 P. F. Schwab, M. D. Levin and J. Michl, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1863–1934.
- 255 N. Wheatley and P. Kalck, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 3379–3420.
- 256 V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna and S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759–834.
- 257 R. D. Cannon and R. P. White, *Prog. Inorg. Chem. Vol. 36*, 2007, 195–298.
- 258 I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 1602–1621.
- 259 B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Köhler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter and B. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 387–389.
- 260 M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman and R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 1717–1720.
- 261 K. D. Demadis, C. M. Hartshorn and T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2655–2686.
- 262 F. Otón, I. Ratera, A. Espinosa, A. Tárraga, J. Veciana and P. Molina, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3183–3191.
- 263 F. Steybe, F. Effenberger, S. Beckmann, P. Krämer, C. Glania and R. Wortmann, *Chem. Phys.*, 1997, **219**, 317–331.
- 264 F. Effenberger, F. Wuerthner and F. Steybe, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 2082–2091.
- 265 E. Ortí, P. M. Viruela, R. Viruela, F. Effenberger, V. Hernández and J. T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8724–8731.
- 266 A.-C. Ribou, J.-P. Launay, M. L. Sachtleben, H. Li and C. W. Spangler, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3735–3740.
- 267 S. Barlow and D. O'Hare, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 637–670.
- 268 *HOMA: parámetro utilizado para describir la aromaticidad de las moléculas. Hace referencia a aspectos estructurales de los sistemas en estudio, y se define como la función normalizada de variación de longitudes de enlace en el perímetro de la molécula (ver Anexo 12.5).*
- 269 J. Kruszewski and T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1972, **13**, 3839–3842.
- 270 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- 271 A. Tárraga, F. Otón, A. Espinosa, M. D. Velasco, P. Molina and D. J. Evans, *Chem. Commun.*, 2004, 458–459.

- 272 *El infrarrojo cercano es la región de longitud de onda más corta del espectro infrarrojo, situada entre la luz visible y el infrarrojo medio, aproximadamente entre 800 y 2.500 nanómetros, aunque no hay una definición universalmente aceptada.*, .
- 273 E. M. Breitung, C.-F. Shu and R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1154–1160.
- 274 Z. Benková, I. Černušák and P. Zahradník, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 2011–2026.
- 275 K. Jug, S. Chiodo and F. Janetzko, *Chem. Phys.*, 2003, **287**, 161–168.
- 276 C. R. Moylan, R. D. Miller, R. J. Twieg, K. M. Betterton, V. Y. Lee, T. J. Matray and C. Nguyen, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1499–1508.
- 277 P. K. Nandi, N. Panja and T. K. Ghanty, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 4844–4852.
- 278 X. Ma, F. Ma, Z. Zhao, N. Song and J. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2369–2380.
- 279 X. Ma, F. Ma, Z. Zhao, N. Song and J. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2975–2985.
- 280 C.-H. Chen, Y.-C. Hsu, H.-H. Chou, K. R. Thomas, J. T. Lin and C.-P. Hsu, *Chem.- Eur. J.*, 2010, **16**, 3184–3193.
- 281 V. A. Sauro and M. S. Workentin, *Can. J. Chem.*, 2002, **80**, 250–262.
- 282 R. Martínez, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 5869–5872.
- 283 C. Díez-Gil, A. Caballero, I. Ratera, A. Tárraga, P. Molina and J. Veciana, *Sensors*, 2007, **7**, 3481–3488.
- 284 C. Díez-Gil, R. Martínez, I. Ratera, A. Tárraga, P. Molina and J. Veciana, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1997–2002.
- 285 C. Díez-Gil, R. Martínez, I. Ratera, T. Hirsh, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, O. S. Wolfbeis and J. Veciana, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1842–1844.
- 286 NCIplot, version 1.1. Department of Chemistry, Duke University (USA), 2011. [http://www.chem.duke.edu/~yang/Software/software NCI.html](http://www.chem.duke.edu/~yang/Software/software%20NCI.html). Aquí, λ_2 es el segundo valor más alto de densidad electrónica de la matriz Hessiana. Basado en densidad electrónica y sus derivados, representa en el espacio real regiones con densidad electrónica por debajo de ese régimen típico para enlaces covalentes, que van desde fuertes o moderados NCIs (azul) (p. ej., enlaces de hidrógeno), las interacciones débiles (verde) (por ejemplo, van der Waals interacciones) y estéricos (repulsivas) enfrentamientos (rojo). Algunas de las interacciones importantes pertenecientes a la categoría van der Waals presentan muy débil fuerza de adhesión; por ejemplo, el dímero de metano calculado a B3LYP-D3/def2-SVP (gas-fase): $d_{c-c} = 3,715 \text{ \AA}$, $\rho^{\oplus} = 0.24 \times 10^{-2} \text{ e/a.u.}^3$, .
- 287 Durante la ejecución del presente trabajo K. P. Elango publicó la síntesis y comportamiento como sensor frente a aniones fluoruro y cianuro de los compuesto $15f, g \cdot H$, junto con una descripción teórica a nivel teórico rudimentario (B3LYP/3-21G*) de sus estructuras, niveles de HOMO-LUMO y la topología de su interacción con los referidos aniones: A. Satheshkumar, R. Manivannan and K. P. Elango, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **750**, 98–106., .
- 288 J. Fortún Abete, *Medicine (Baltimore)*, 1998, **7**, 4231.
- 289 R. J. Sundberg and R. B. Martin, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 471–517.
- 290 S. Ege, *Reverté SA*, 1064–1066.
- 291 S. Scheiner and M. Yi, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 9235–9241.
- 292 J. A. Joule and K. Mills, *Heterocyclic chemistry*, John Wiley & Sons, 2008.
- 293 M. Díaz Peña, *Termodinámica estadística*, Alhambra, 1979.
- 294 D. R. Hartree, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, 1928, **24**, 111–132.
- 295 A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Corporation, 2012.
- 296 E. R. Lovejoy, D. R. Hanson and L. G. Huey, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 19911–19916.
- 297 R. J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1981, **32**, 359–401.
- 298 S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 9095–9102.
- 299 T. Takatani and C. D. Sherrill, *Phys Chem Chem Phys*, 2007, **9**, 6106–6114.
- 300 P. Geerlings, F. De Proft and W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1793–1874.

Bibliografía

- 301 M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4899–4907.
- 302 M. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902–3909.
- 303 J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209–220.
- 304 MOPAC 2002, contenido en el paquete de programas CAChe WSPRO 6.1.12, Fujitsu Limited, 2004, .
- 305 J. Linnanto and J. Korppi-Tommola, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 123–138.
- 306 C. Öğretir, İ. Öztürk and N. F. Tay, *ARKIVOC*, 2009, **14**, 235–254.
- 307 J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 1173–1213.
- 308 W. Thiel and A. A. Voityuk, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 616–626.
- 309 SPARTAN 4.0 (1995), Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Irvine, CA 92715, .
- 310 K. R. Adam, I. M. Atkinson and L. F. Lindoy, *J. Mol. Struct.*, 1996, **384**, 183–190.
- 311 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
- 312 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- 313 J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids*, McGraw-Hill New York, 1974, vol. 4.
- 314 S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211.
- 315 J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 1981, **23**, 5048.
- 316 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098.
- 317 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.
- 318 J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244.
- 319 J. Poater, M. Duran and M. Solà, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 1666–1678.
- 320 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 321 S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 034108.
- 322 L. Goerigk and S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **7**, 291–309.
- 323 <http://www.marcelswart.eu/dft-poll/news2012.pdf>, .
- 324 E. K. U. Gross and W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.*, 1990, **21**, 255–291.
- 325 M. E. Casida, *Recent Adv. Density Funct. Methods*, 1995, **1**, 155.
- 326 R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 454–464.
- 327 R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **264**, 573–578.
- 328 M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 4439–4449.
- 329 E. Runge and E. K. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997.
- 330 M. A. L. Marques and E. K. U. Gross, *Annu Rev Phys Chem*, 2004, **55**, 427–455.
- 331 E. R. Davidson and D. Feller, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 681–696.
- 332 J. Foresman and E. Frish, *Gaussian Inc Pittsbg. USA*, 1996.
- 333 R. Krishnan, M. J. Frisch and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 4244–4245.
- 334 G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 2193–2218.
- 335 T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007–1023.
- 336 R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6796–6806.
- 337 D. E. Woon and T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358–1371.
- 338 A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571–2577.
- 339 J. Almlöf and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 4070–4077.
- 340 D. J. Williams, in *ACS Symposium Series*, 1984, vol. 233.
- 341 D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, **23**, 690–703.
- 342 J. Zyss, D. S. Chemla, D. S. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear Opt. Prop. Org. Mol. Cryst.*, 1987, **1**, 23.
- 343 J. Simon, P. Bassoul and S. Norvez, *New J. Chem.*, 1989, **13**, 13–31.
- 344 P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, Wiley New York etc., 1991.

- 345 S. R. Marder, J. E. Sohn and G. D. Stucky, *Materials for Nonlinear Optics Chemical Perspectives*, DTIC Document, 1991.
- 346 S. R. Marder and J. W. Perry, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 804–815.
- 347 W. Nie, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 520–545.
- 348 D. R. Kanis, M. A. Ratner and T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 195–242.
- 349 R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Taylor & Francis, 1996.
- 350 P. M. Rentzepis and Y.-H. Pao, *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **5**, 156–158.
- 351 B. L. Davydov, L. D. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. F. Zolin, L. G. Koreneva and M. A. Samokhina, *ZhETF Pisma Redaktsiiu*, 1970, **12**, 24.
- 352 J. J. Wolff and R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1999, **32**, 121–217.
- 353 S. R. Marder, *Chem. Commun.*, 2006, 131–134.
- 354 K. Y. Suponitsky, T. V. Timofeeva and M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Rev.*, 2006, **75**, 457–496.
- 355 S. R. Marder, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 7392–7393.
- 356 L. R. Dalton, P. A. Sullivan and D. H. Bale, *Chem. Rev.*, 2009, **110**, 25–55.
- 357 A. V. Kulnich and A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.*, 2009, **78**, 141.
- 358 H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, C. L. Stern, Z. Liu and others, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3267–3286.
- 359 Y.-J. Cheng, J. Luo, S. Hau, D. H. Bale, T.-D. Kim, Z. Shi, D. B. Lao, N. M. Tucker, Y. Tian, L. R. Dalton and others, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 1154–1163.
- 360 J. A. Davies, A. Elangovan, P. A. Sullivan, B. C. Olbricht, D. H. Bale, T. R. Ewy, C. M. Isborn, B. E. Eichinger, B. H. Robinson, P. J. Reid and others, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10565–10575.
- 361 *Figura procedente de la referencia: de la Torre, G.; Sánchez, L.; Martín, N. Anales de la Real Academia Española de Química 2002, 5-17., .*
- 362 J. d Oudar, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 446–457.
- 363 J.-L. Oudar and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 2664–2668.
- 364 S. J. Lalama and A. F. Garito, *Phys. Rev. A*, 1979, **20**, 1179.
- 365 S. R. Marder, D. N. Beratan and L.-T. Cheng, *Science*, 1991, **252**, 103–106.
- 366 C. B. Gorman and S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1993, **90**, 11297–11301.
- 367 F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce and J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10703–10714.
- 368 S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas and B. M. Pierce, *Science*, 1994, **265**, 632–635.
- 369 H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn, C. W. Dirk, L. A. King and H. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6561–6563.
- 370 S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry and J. Skindhøj, *Science*, 1994, **263**, 511–514.
- 371 P. R. Varanasi, A. K.-Y. Jen, J. Chandrasekhar, I. N. N. Namboothiri and A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 12443–12448.
- 372 X. Ma, R. Liang, F. Yang, Z. Zhao, A. Zhang, N. Song, Q. Zhou and J. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1756–1764.
- 373 R. D. Miller, V. Y. Lee and C. R. Moylan, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 1023–1032.
- 374 C. W. Dirk, H. E. Katz, M. L. Schilling and L. A. King, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 700–705.
- 375 S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann and others, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 536–541.
- 376 F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker and R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9431–9447.
- 377 S. Inoue, S. Mikami, K. Takimiya, T. OTSUHO and Y. Aso, *Heterocycles*, 2007, **71**, 253–268.

Bibliografía

- 378 F. Würthner, C. Thalacker, R. Matschiner, K. Lukaszuk and R. Wortmann, *Chem. Commun.*, 1998, 1739–1740.
- 379 S. Gómez Esteban, P. de la Cruz, A. Aljarilla, L. M. Arellano and F. Langa, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 5362–5365.
- 380 F. Würthner, G. Archetti, R. Schmidt and H.-G. Kuball, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4529–4532.
- 381 C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Florsheimer, P. Kaatz, P. Gunter, A. F. Garito and F. Kajzar, *Org. Nonlinear Opt. Mater.*, 1995, **1**, 47.
- 382 J. Zyss and J.-F. Nicoud, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1996, **1**, 533–546.
- 383 M. J. Cho, D. H. Choi, P. A. Sullivan, A. J. Akelaitis and L. R. Dalton, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **33**, 1013–1058.
- 384 D. M. Burland, R. D. Miller and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 31–75.
- 385 L. R. Dalton, S. J. Benight, L. E. Johnson, D. B. Knorr Jr, I. Kosilkin, B. E. Eichinger, B. H. Robinson, A. K.-Y. Jen and R. M. Overney, *Chem. Mater.*, 2010, **23**, 430–445.
- 386 A. Julg and P. Francois, *Theor Chim Acta*, 1967, **7**, 249–261.
- 387 T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1993, **33**, 70–78.
- 388 T. M. Krygowski and M. Cyrański, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 10255–10264.
- 389 T. M. Krygowski and M. K. Cyrański, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1385–1420.
- 390 T. M. Krygowski and M. Cyrański, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 1713–1722.
- 391 J. Kruszewska and T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1970, **11**, 319–324.
- 392 A. Espinosa, *Arkivoc*, 2005, **9**, 415–437.
- 393 L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 542–553.