

TESIS DOCTORAL  
Sergio Moles Quintero



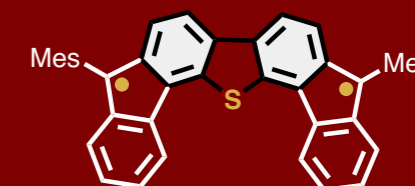
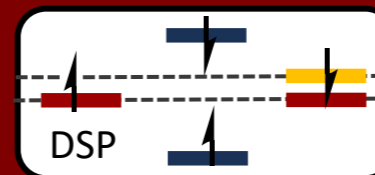
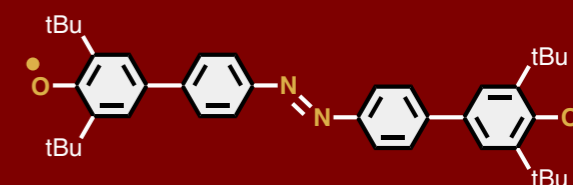
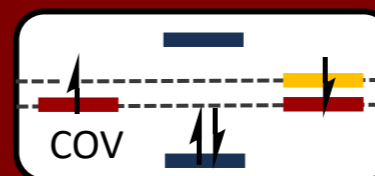
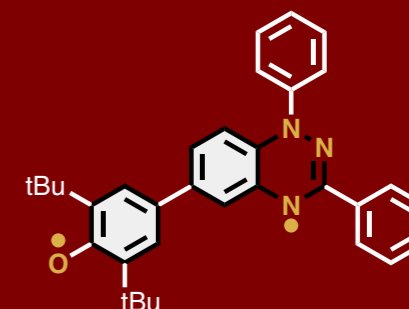
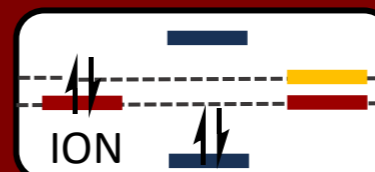
UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Sergio Moles Quintero

TESIS DOCTORAL

2023

## Efectos Electrónicos y Dinámicos de Dirradicales Orgánicos Simétricos y Asimétricos



TESIS DOCTORAL  
2023

Sergio Moles Quintero




UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

AUTOR: Sergio Moles Quintero

 <https://orcid.org/0000-0002-5429-6850>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

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



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

D./Dña SERGIO MOLES QUINTERO

Estudiante del programa de doctorado QUÍMICA Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS, MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA de la Universidad de Málaga, autor/a de la tesis, presentada para la obtención del título de doctor por la Universidad de Málaga, titulada: "EFECTOS ELECTRÓNICOS Y DINÁMICOS EN DIRRADICALES ORGÁNICOS SIMÉTRICOS Y ASIMÉTRICOS".

Realizada bajo la tutorización de JUAN CASADO CORDÓN y dirección de JUAN CASADO CORDÓN Y JOSÉ LUIS ZAFRA PAREDES (si tuviera varios directores deberá hacer constar el nombre de todos)

DECLARO QUE:

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

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

En Málaga, a 23 de ENERO de 2023





## UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

D. **Juan Casado Cordón**, Catedrático de Universidad, y D. **José Luis Zafra Paredes**,  
Doctor,

Certifican:

Que la memoria presentada por **Sergio Moles Quintero** bajo el título “**Efectos Electrónicos y Dinámicos en Dirradicales Orgánicos Simétricos y Asimétricos**”, para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

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

Y para que así conste, firman el presente certificado en Málaga a 24 de Enero de 2023.

Dr. D. Juan Casado Cordón

Dr. D. José Luis Zafra Paredes





UNIVERSIDAD  
DE MALAGA

D. **Juan Casado Cordón**, Catedrático de la Universidad de Málaga en el departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga y D. **José Luis Zafra Paredes**, Doctor también del departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga, ambos directores de la tesis doctoral presentada por D. **Sergio Moles Quintero** bajo el título “*Efectos Electrónicos y Dinámicos de Dirradicales Orgánicos Simétricos y Asimétricos*” para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga,

Certifican:

Que los artículos que avalan la tesis doctoral de **Sergio Moles Quintero**:

*Cross-conjugated Isothianaphthene Quinoids: a Verstaile Strategy for Controlling Electronic Structures*, K. Yamamoto, **S. Moles Quintero**, S. Jinnai, E. Jeong, K. Matsuo, M. Suzuki, H. Yamada, J. Casado, Y. Ie, **Journal of Material Chemistry C**, **2021**, 10, 4424-4433.

*Medium Diradical Character, Small Hole and Electron Reorganization Energies and Ambipolar Transistor in Difluorenoheteroles*, **S. Moles Quintero**, S. Mori, N. Tabaka, R. Kishi, R. González Nuñez, A. Harzubaru, R. Ponce, J. Marín-Beloqui, C. Kitamura, C. J. Gómez-García, Y. Dai, F. Negri, M- Nakano, S. Kato, J. Casado, **Angewandte Chemie-International Edition**, **2022**, 15.

*Oligoene and Cyanine Features of Tetracyano Quinoidal Oligothiophenes*, **S. Moles Quintero**, J.L. Zafra Paredes, K. Yamamoto, Y. Aso, Y. Ie, J. Casado, **Journal of Material Chemistry C**, **2021**, 9, 10727-10740.

No han sido utilizados en tesis doctorales anteriores, ni serán utilizados en tesis futuras con el mismo fin.

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

Fdo.: D. **Sergio Moles Quintero**

Fdo.: D. **Juan Casado Cordón**

Fdo.: D. **José Luis Zafra Paredes**



UNIVERSIDAD  
DE MALAGA



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

D. **Juan Carlos Otero Fernández de Molina**, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifica:

Que la Tesis Doctoral titulada “**Efectos Electrónicos y Dinámicos de Dirradicales Orgánicos Simétricos y Asimétricos**”, constituye la memoria que presenta Don. **Sergio Moles Quintero** para optar al título de Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de Málaga, ha sido realizada bajo la dirección de los Doctores D. **Juan Casado Cordón** y D. **José Luis Zafra Paredes**, en el Departametno de Química Física de la Universidad de Málaga.

Y para que así conste, firma el presente certificado en Málaga a 24 de Enero de 2023.

Dr. D. Juan Carlos Otero Fernández de Molina



## **Agradecimientos**

*Durante los tres años y medio en los que se ha fraguado esta Tesis han ocurrido muchas cosas. La pandemia en 2020, la erupción del volcán de la Palma en 2021 o la guerra entre Rusia y Ucrania en 2022. Entre tanta pesadumbre es casi una obligación tomarse unos minutos de reflexión para valorar y agradecer lo que se tiene. Al echar la vista atrás solo puedo sentirme afortunado y la culpa de ello la tiene en gran medida la gente que me ha acompañado en este viaje, espero que sigan haciéndolo.*

*En primer lugar, quiero agradecer a mis directores Juan y Zafra por guiarme y permitirme aprender de dos personas con un valor científico y humano incalculable. Gracias a Juan, por demostrarme día a día la pasión por la ciencia y la investigación, su completa dedicación hace que vea en él realmente un referente. Gracias a Zafra por transmitirme todo lo que sé hacer dentro de un laboratorio, pero sobre todo por ser uno de los mejores descubrimientos a nivel personal, su apoyo y ayuda ha ido más allá de la propia tesis. Muchas gracias por la paciencia que siempre has mostrado conmigo. Ellos han conseguido que termine esta etapa del camino y me han proporcionado las herramientas para continuar. Nunca olvidaré la oportunidad que me habéis brindado.*

*Dentro del departamento de Química-Física y de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación he tenido la suerte de compartir mi día a día con mucha gente dispuesta a sumar. Gracias a Javier, quien, a pesar de no tener la responsabilidad de hacerlo, siempre me ha ayudado en todo lo que le he pedido con la mejor de las sonrisas. Gracias a Sergio G. por aguantar mis batallitas, por saber escuchar y por la amistad que se ha forjado en estos años. Gracias a Cristina por soportarme en el laboratorio día a día y ayudarme a encontrar todo a la primera... sin ella aún estaría buscando cosas por el laboratorio. Gracias a todos los compañeros con los que he compartido estos tres años y medio: Abel, Fernando, Raúl, Irene y Beloqui. Todos han sufrido mi carácter, mis prisas y mis manías... y lo han hecho realmente bien.*

*Una de las grandes ventajas que tiene la investigación es la oportunidad de viajar y conocer cómo se trabaja y se vive en otros lugares del mundo. Gracias a Mercedes por acogerme en su grupo durante mi estancia en Bruselas, por enseñarme todo lo que se pudo en tres meses a pesar de que mi ordenador fuese el más lento de toda la VUB, pero sobre todo por hacerme sentir en familia.*

*I am extremely grateful to my mates in the Vrije Universiteit Brussels for their help with the computational chemistry: Bin, Jan, Irene, Jochen Fileto and Artur. They made my stay in Brussels less arduous. I took all the knowledge that I could from them and hopefully I will be able to do in the future.*

*Además de mis compañeros, otras personas fuera del ámbito del trabajo merecen su reconocimiento. A lo largo de los años me han ayudado a forjar el carácter y gracias a ellos soy la persona que soy. Gracias a mis amigos que me acompañan desde la adolescencia, aunque la distancia nos separe os tengo presente en todo momento, José Rico, Abel, Leo y Christian. Johann y Antonio se han ganado a pulso una mención especial, ambos han estado presente en mis momentos más bajos, son la familia que uno elige y no sería justo no atribuirle su responsabilidad en el éxito que pueda tener esta tesis. Gracias de corazón por estar siempre a mi lado. Gracias también a Inés, una amistad que comenzó durante la carrera y que espero dure para siempre a pesar de que no le guste la comida que cocino. Otro compañero de fatigas que me llevo de la carrera y que estoy seguro de que se alegrará al ver que esta tesis llega a buen puerto es Julio, gracias por sacarme las castañas del fuego en repetidas ocasiones.*

*Para el final he dejado a mi familia, gracias a Paqui, Gustavo, Esther, Benito y Maika. Entre todos han conseguido que considere Gran Canaria un lugar tan especial como mi propio hogar. Gracias a Fran y Olga por hacer que la distancia entre Málaga y Gran Canaria parezca a veces inexistente, agradezco enormemente el esfuerzo por estar presentes en los momentos más importantes. Gracias a mis hermanos Juan Carlos y José Antonio, a este último en especial, la cercanía en edad me ha regalado los mejores recuerdos que una persona pueda tener sobre su infancia, nunca una pelota y buena compañía han repartido tantos buenos momentos. Ver la forma en la que hemos crecido me hace realmente feliz.*

*Para Samara un simple gracias no es suficiente, no existen palabras que puedan expresar mi gratitud, sin ella estoy seguro de que hoy no estaría escribiendo estas palabras. GRACIAS por ser mi pilar y darme lo mejor de ti cada día durante 10 años.*

*Gracias a mis padres, quienes desde que tengo uso de razón me han inculcado el valor del trabajo y el sacrificio. Gracias por pelear tanto para que yo me encuentre hoy en mi posición. Solo deseo que ellos estén igual de orgullosos de mi como yo lo estoy de ellos.*

***“Cuando nada parece ir bien, visito al cantero. Este hombre golpea la roca con su cincel y su martillo quizá hasta un centenar de veces sin hacerle ni siquiera una grieta. Sin embargo, al dar el siguiente golpe, la roca se parte en dos. Sé que ese no fue el golpe que rompió la roca, fue la suma de todos los golpes que dio anteriormente”***





ÍNDICE

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2-26</b>
I.I	Dirradicales, terminología y propiedades/conceptos clave.....	3-9
I.II	Modulación de la Diferencia de Energía HOMO-LUMO.....	9-11
I.III	Tautomería aromático-quinoides.....	11-14
I.IV	Naturaleza y origen del estado electrónico fundamental en dirradicales.....	14-20
<b>II.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>27-36</b>
<b>III.</b>	<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>39-68</b>
III.I	El espectro electromagnético.....	39-41
III.II	Técnicas espectroscópicas.....	41-59
III.III	Cálculos Químico-Cuánticos.....	59-63
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>69- 200</b>
	<b>Sección A. El efecto de la flexibilidad del puente: Carácter dirradical reversible.....</b>	<b>73-96</b>
<b>I.</b>	<b>El caso de la molécula CAR: Movimiento pedal de bicicleta en el puente conjugado.....</b>	<b>73-91</b>
I.I	Especie neutra del derivado de azobenceno CAR.....	73-91
I.II	Conclusiones.....	92-93
	<b>Sección B. El efecto del heteroátomo: Dirradicales ambipolares.....</b>	<b>97-120</b>
<b>II.</b>	<b>El caso de los difluorenoheteroles ambipolares.....</b>	<b>99-117</b>
II.I	Especies neutras de la familia DFX.....	99-108
II.II	Especies cargadas de la familia DFX.....	109-117
II.III	Conclusiones.....	118-118
	<b>Sección C. El efecto de la asimetría: Dirradicales basados en unidades de Blatter.....</b>	<b>121-142</b>
<b>III.</b>	<b>El caso de los dirradicales de Blatter asimétricos.....</b>	<b>123-139</b>
III.I	Especies neutras de <i>p</i> -DB y <i>m</i> -DB.....	123-138
III.II	Conclusiones.....	138-139
	<b>Sección D. El efecto de la sustitución lateral: oligotiofenos quinoides con unidades de benzotiofeno. Conjugación Cruzada.....</b>	<b>143-198</b>
<b>IV.</b>	<b>El caso de los oligotiofenos quinoides sustituidos lateralmente: propiedades ópticas y de valencia mixta.....</b>	<b>145-180</b>
IV.I	Especies neutras de la familia Bn-mTQ.....	145-159
IV.II	Especies cargadas de la familia Bn-mTQ.....	160-174
IV.III	Conclusiones.....	175-176

---

<b>V.</b>	<b>El caso de los oligotiofenos quinoides sustituidos lateralmente: el efecto de la posición.....</b>	<b>181-198</b>
V.I	Especies neutras de la familia Bn-5TQ.....	183-191
V.II	Especies cargadas de la familia Bn-5TQ.....	192-195
V.III	Conclusiones.....	196-197
<b>V.</b>	<b>SUMMARY AND CONCLUSIONS.....</b>	<b>199-218</b>
<b>VI.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>221-226</b>

# I. INTRODUCCIÓN

---

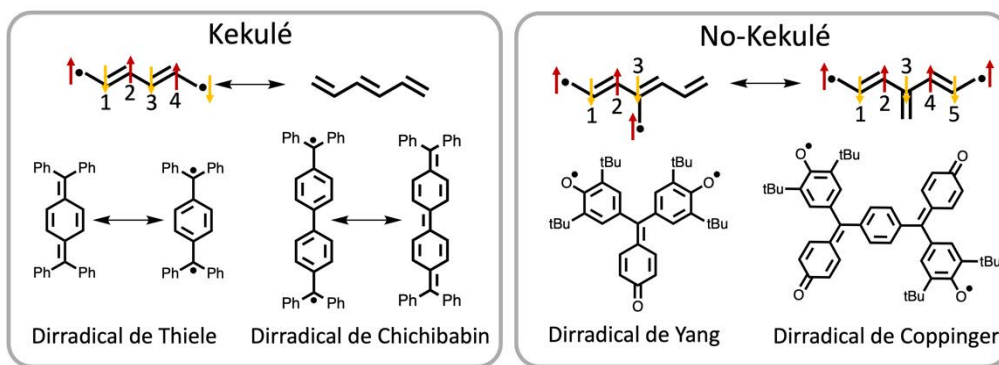


## I. INTRODUCCIÓN

### I.I Dirradicales, terminología y propiedades. Conceptos clave

El concepto de dirradical singlete fue propuesto hace casi 50 años y se definió como “dos electrones situados en dos orbitales degenerados o casi degenerados que interactúan débilmente entre sí”.<sup>[1-3]</sup> En la Teoría de Orbitales Moleculares un sistema dirradical o capa abierta implica la existencia de dos orbitales moleculares semiocupados con electrones total o parcialmente desapareados, al contrario que un sistema capa cerrada, que posee todos sus orbitales totalmente ocupados.

La mayoría de los dirradicales orgánicos singlete están basados en sistemas  $\pi$ -conjugados, donde los espines electrónicos se disponen de forma anti-paralela (Esquema I. 1).<sup>[4]</sup> Por este motivo sólo los dirradicales con un número par de átomos entre ambos centros de espín pueden formar una estructura resonante mesomérica capa cerrada. Este tipo de dirradicales se denominan Kekulé. Cuando el número de átomos entre centros radicales es impar, no es posible describir el sistema con una configuración electrónica capa cerrada y estos sistemas reciben el nombre de dirradicales tipo no-Kekulé.



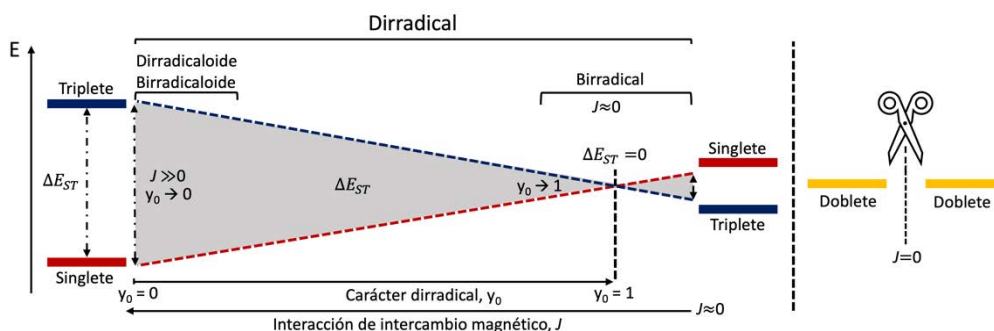
Esquema I. 1. Ejemplos de dirradicales Kekulé y no-Kekulé.

Las propiedades electrónicas y ópticas de los dirradicales tipo Kekulé dependen en gran medida de cómo interactúen sus dos centros radicales. Dicho fenómeno se mide a través de la interacción de intercambio magnético,  $J$ , y en base a la magnitud de  $J$  se establecen distintos términos para referirse a los dirradicales.

En la revisión sobre dirradicales realizada por Abe en 2013,<sup>[5]</sup> el término birradical se emplea para hacer referencia a sistemas con dos centros de espín que actúan independientemente, de forma que se entiende por birradical una molécula en la que hay un par de dobletes,  $J = 0$ , quedando el término dirradical reservado para sistemas

donde la interacción de intercambio magnética es  $J \neq 0$ , sistemas en los que la interacción entre los centros produce dos estados de espín, el singlete y el triplete.<sup>[5]</sup>

En 2014 la IUPAC realizó una revisión y flexibilizó el uso del término birradical con respecto al que se le estaba dando por parte de la comunidad científica en ese momento. Desde entonces, dicho término hace referencia a entidades moleculares con un número par de electrones y dos centros radicales (deslocalizados o no) que actúan casi independientemente el uno del otro  $J \approx 0$ .<sup>[6]</sup> Por el contrario, a las especies en las cuales los dos centros de espín interactúan significativamente se las denomina dirradicaloides o birradicaloides, considerándose ambos términos sinónimos para describir sistemas con una interacción de intercambio magnética notable. En la Figura I. 1 se muestra una clasificación de los dirradicales de acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC.<sup>[6]</sup>



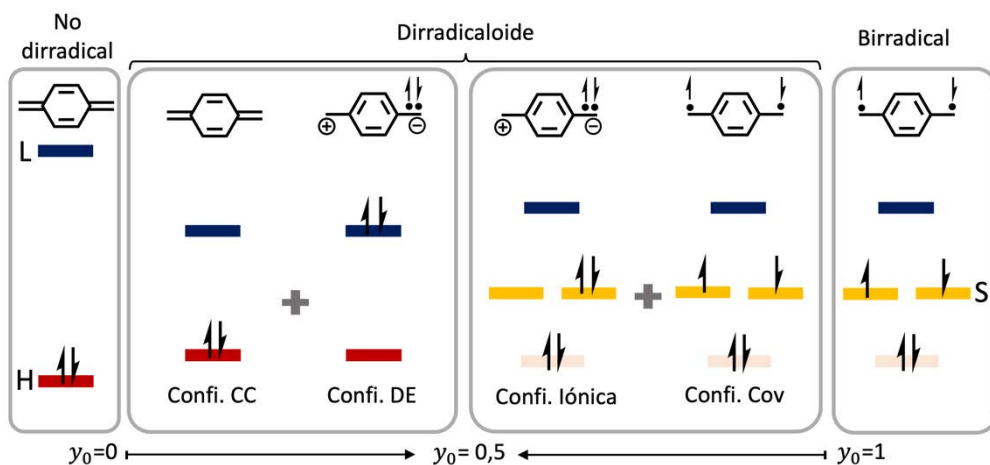
**Figura I. 1.** Esquema en el que se muestra el uso de los términos *Dirradical*, *Birradical* y *Di-/Birradicaloide* en función de la interacción de intercambio magnético acorde a las recomendaciones de la IUPAC en su revisión de 2014.<sup>[6]</sup>

La variación en la magnitud de  $J$  en dirradicales se ve reflejada tanto en la diferencia de energía entre el estado triplete y singlete,  $\Delta E_{ST}$ , como en la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado más alto en energía, HOMO, y el orbital desocupado más bajo en energía, LUMO (de sus siglas en inglés “highest/lowest occupied/unoccupied molecular orbital”, respectivamente),  $\Delta E_{HL}$ .

En una situación en la que el acoplamiento magnético es fuerte,  $J \gg 0$ , la  $\Delta E_{ST}$  toma valores elevados y el carácter dirradical es nulo. Por el contrario, cuando el acoplamiento magnético es débil  $J$  toma valores cercanos a 0, la  $\Delta E_{ST}$  se reduce y el carácter dirradical se acerca a 1 (Figura I. 1).

El mismo recorrido desde una situación de fuerte a débil acoplamiento magnético se puede realizar en términos de orbitales moleculares. La configuración electrónica del estado fundamental para un sistema capa cerrada, o no dirradical, se describe como aquella en la que todos los electrones se encuentran en orbitales

enlazantes (configuración capa cerrada que se abreviará como CC de ahora en adelante) y en la que la  $\Delta E_{HL}$  es lo suficientemente grande como para que esta sea la única configuración electrónica que contribuya al estado fundamental (Figura I. 2, izquierda).<sup>[7]</sup> En un birradical, la configuración electrónica del estado fundamental está descrita por dos electrones situados en dos orbitales semiocupados, SOMO (del inglés “singly occupied molecular orbital”), y degenerados en energía, de forma que pueden disponerse de forma paralela o antiparalela dando lugar a un estado electrónico con multiplicidad triplete singlete, respectivamente.<sup>[7,8]</sup> De momento, no se describirá el cambio en la multiplicidad de espín del estado electrónico fundamental, por lo que el discurso se centrará en el cambio de la configuración electrónica al pasar de una molécula capa cerrada a una con carácter dirradical puro singlete (Figura I. 2, derecha).



**Figura I. 2.** Configuraciones electrónicas que contribuyen al estado electrónico fundamental de una molécula que no es dirradical, una dirradicaloide y una birradical. La letra L denota el orbital LUMO, la letra H el HOMO y la letra S el SOMO.

Partiendo desde las dos situaciones descritas en el párrafo anterior, ( $y_0 \approx 0$  e  $y_0 \approx 1$ ), la configuración electrónica del estado fundamental de un dirradicaloide está en ambos casos determinada por la superposición de más de una función de onda. En la situación límite  $y_0 \approx 1$ , la superposición constructiva de la función de onda de la configuración electrónica neutra o covalente y la función de onda de la configuración electrónica iónica,  $\Psi_{dirradicaloide} = \beta'\Psi_{cov} + \lambda'\Psi_{iónica}$ , es la que mejor describe la función de onda total del sistema (Figura I. 2, centro). Por el contrario, cuando  $y_0 \approx 0$ , es la superposición de las funciones de onda de la configuración electrónica capa cerrada, CC (los dos electrones ocupando el HOMO) y de la configuración electrónica correspondiente a la doble excitación HOMO-LUMO, H,H→L,L, que para abreviar se denotará como DE (doble excitación),  $\Psi_{dirradicaloide} =$



$\beta\Psi_{CC} + \lambda\Psi_{DE}$  (Figura I. 2, centro), la que mejor describe la función de onda total del sistema.<sup>[9-13]</sup>

En ambas descripciones de la estructura electrónica de un dirradicaloide se requiere de la mezcla de dos configuraciones. Sin embargo, el cambio en las proporciones de las dos configuraciones en cada descripción es diferente. Por un lado, para moléculas con  $y_0 \approx 0$ , la proporción con la que contribuyen al estado electrónico fundamental la configuración CC y DE es 1:0, respectivamente, mientras que para las configuraciones neutra e iónica es 1:1, es decir, cuando  $y_0 \approx 0$ , las configuraciones CC y DE no se mezclan y las configuraciones neutras e iónicas se encuentran totalmente mezcladas. Por otro lado, en la situación límite  $y_0 \approx 1$ , la situación es la inversa, la ratio de la contribuciones CC y DE es 1:1 (mezcla completa de las dos configuraciones) y para las configuraciones covalente e iónica es 1:0 (solo contribuye la configuración covalente).<sup>[10]</sup> Estas dos descripciones convergen numéricamente cuando el carácter dirradical es intermedio,  $y_0 = 0,5$ , entonces los coeficientes de las dos descripciones se igualan,  $\beta' = \beta$  y  $\lambda' = \lambda$ .

El carácter dirradical se expresa en términos de las configuraciones CC y DE y se define como dos veces el peso de la configuración DE al estado fundamental electrónico.<sup>[14,15]</sup> El peso de una configuración electrónica viene dado por su densidad de probabilidad y ésta se determina con el módulo del cuadrado del coeficiente que acompaña a su función de onda,  $|\lambda^2|$  para el caso de la configuración DE, de forma que  $y_0 = 2|\lambda^2|$ . Teniendo en cuenta la condición de ortonormalidad, ésta indica que la suma de todas las densidades de probabilidad debe ser igual a 1,<sup>[16]</sup> por lo que:

$$|\beta^2| + |\lambda^2| = 1 \quad \text{Ec. I. 1}$$

Como en un dirradical puro ( $y_0 = 1$ ) las configuraciones CC y DE se mezclan totalmente, ambas contribuyen de igual manera:<sup>[10]</sup>

$$|\beta^2| = |\lambda^2| \quad \text{Ec. I. 2}$$

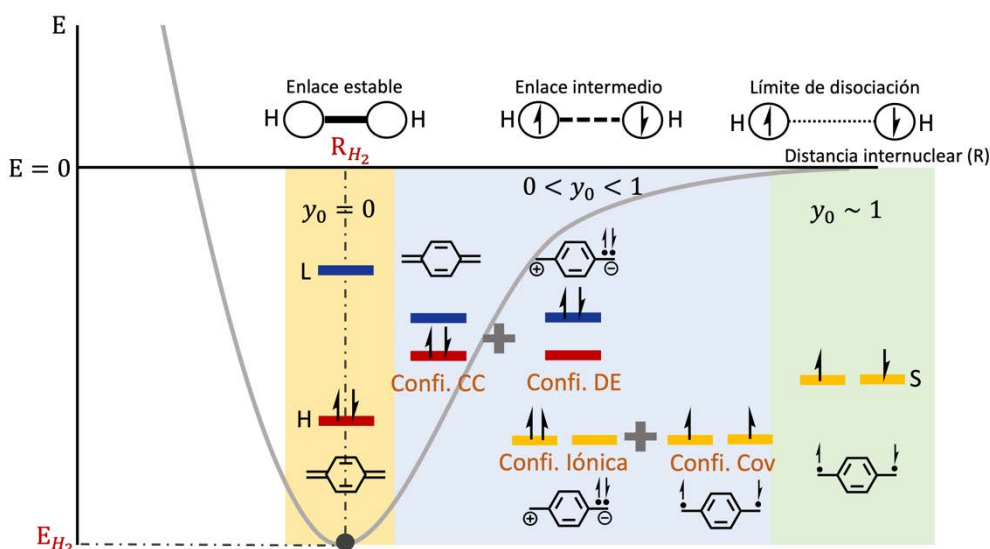
Sustituyendo la **Ec. I. 2** en **Ec. I. 1** se obtiene:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{Ec. I. 3}$$

De esta forma se obtiene de forma natural el límite  $y_0 = 1$  para un dirradical puro, ya que:

$$y_0 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1 \quad \text{Ec. I. 4}$$

La definición de  $y_0$  en base a la mezcla de las configuraciones CC y DE permite entender el carácter dirradical como una medida cuantitativa de la debilidad del enlace (nótese que la estructura de un dirradical puro posee un enlace  $\pi$  menos que la estructura capa cerrada, Figura I. 2). De esta manera,  $1 - y_0$  puede entenderse como un “orden de enlace efectivo” ya que su valor cambia desde 1 (situación totalmente enlazante) a 0 (disociación del enlace completa) y cualquier valor entre 1 y 0 equivale a una situación de enlace intermedio. [17] Una de las mejores formas de visualizar este concepto es haciendo la analogía con el proceso de disociación de una molécula diatómica. En la Figura I. 3 se muestra el diagrama de energía potencial para el proceso de disociación de la molécula más sencilla posible, el hidrógeno. [11] La curva de energía potencial se divide en tres regiones:



**Figura I. 3.** Proceso de disociación de una molécula homonuclear como el  $H_2$ . Sobre la curva de energía potencial de la disociación se muestran los niveles de energía relativos del HOMO y del LUMO, rojo y azul, respectivamente y los orbitales SOMO en amarillo oscuro. La curva de energía potencial se divide en tres zonas en función de la fortaleza del enlace, el carácter dirradical y las configuraciones electrónicas que contribuyen al estado fundamental. En amarillo se señala la zona de enlace estable, en azul la región de enlace intermedio y en verde se marca el límite de disociación.

En la región de enlace estable ambos núcleos se encuentran a una distancia tal que permite la minimización de la energía potencial del sistema. Esto se corresponde con la estructura electrónica de una molécula capa cerrada donde todos los electrones se encuentran formando parte de un enlace (Figura I. 3, panel amarillo).

En la región de enlace intermedio, la distancia entre los núcleos de hidrógeno aumenta y el enlace comienza a romperse. Esta situación es la equivalente a la configuración electrónica de un dirradicaloide en la que los electrones comienzan a

situarse sobre un orbital no enlazante (comienza la mezcla de las configuraciones CC y DE) (Figura I. 3, panel azul).

Por último, en la región del límite de disociación, la distancia entre los núcleos aumenta hasta de que la rotura del enlace es completa y hay un electrón sobre cada núcleo de hidrógeno. Esto corresponde con la configuración electrónica de un dirradical puro, en la que los dos electrones se encuentran alojados únicamente en dos orbitales moleculares no enlazantes degenerados (Figura I. 3, panel verde).

Hasta el momento se ha abordado, qué es un dirradical kekulé, cómo describir su configuración electrónica y de donde proviene la definición del carácter dirradical. La siguiente cuestión que se intentará resolver es porqué se produce la estabilización de la configuración electrónica capa abierta frente a la capa cerrada en términos energéticos, si la estructura capa cerrada posee un enlace  $\pi$  más, y esto, a priori, le confiere mayor estabilidad. Para responder esta cuestión es necesario tener en cuenta varios factores que se irán desgranando a lo largo de esta introducción. El primero de ellos es que la mayoría de las moléculas  $\pi$ -conjugadas pueden ser representadas por más de una estructura resonante. Sin embargo, no todas las estructuras resonantes son iguales en energía, de forma que la energía de estabilización por resonancia juega un papel importante a la hora de establecer qué estructura resonante contribuye en mayor medida al estado electrónico fundamental.

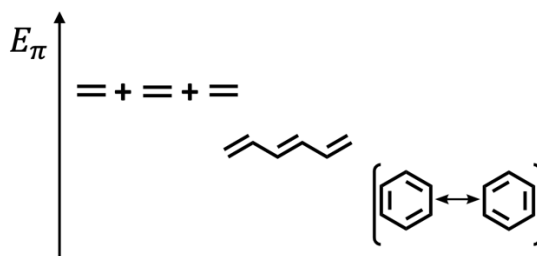


Figura I. 4. Diagrama de energía cualitativo de las estructuras eteno, 1,3,5-hexatrieno y benceno.

Para ilustrar el concepto de energía de estabilización se puede tomar como ejemplo el 1,3,5-hexatrieno (Figura I. 4). En sistemas  $\pi$ -conjugados planos como el 1,3,5-hexatrieno, los electrones  $\pi$  se encuentran deslocalizados a través de los orbitales atómicos  $2p_z$  del carbono. Así, si se calcula la energía del sistema considerando los 6 electrones  $\pi$ ,  $E_\pi$ , dicha energía es menor que la obtenida para tres dobles enlaces localizados, es decir, es menor que la suma de  $E_\pi$  para tres moléculas de etileno. La diferencia entre ambas energías es lo que se denomina energía de resonancia.<sup>[18]</sup> Este mismo ejercicio se puede realizar para la molécula 1,3,5-hexatrieno y su homólogo cíclico, el benceno. La energía de resonancia del benceno respecto del

1,3,5-hexatrieno es menor, lo cual revela que la deslocalización  $\pi$  electrónica no es el único factor que contribuye a la estabilización de la molécula cíclica. Esta estabilización extra encontrada en sistemas cíclicos con  $4n+2$  electrones  $\pi$  da lugar a la célebre regla de la aromaticidad de Hückel.<sup>[19,20]</sup> Volviendo a los dirradicales Kekulé, cuando en una misma molécula se evalúa en términos energéticos una estructura electrónica capa cerrada y una capa abierta, la configuración capa cerrada es, a priori, más estable debido a que posee un doble enlace más. No obstante, si el puente  $\pi$ -conjugado que une los centros radicales está conformado por un número suficiente de anillos pro-aromáticos o quinoides, la energía necesaria para que se produzca la ruptura de un enlace  $\pi$  es compensada por la energía de estabilización de resonancia ganada como consecuencia de la aromatización de dichos anillos. Por tanto, el balance energético entre la ruptura de un enlace  $\pi$  y la ganancia de aromaticidad que se produce en el puente  $\pi$ -conjugado es lo que determina el peso de la contribución de las estructuras capa cerrada o abierta al estado electrónico fundamental en dirradicales Kekulé.

## I.II Modulación de la diferencia de energía HOMO-LUMO

Como se ha visto en el apartado anterior (Figura I. 2), el carácter dirradical y la diferencia de energía HOMO-LUMO,  $\Delta E_{HL}$ , están íntimamente relacionados, ya que una disminución en la  $\Delta E_{HL}$  hace que aumente la contribución de la doble excitación  $H,H \rightarrow L,L$ . Por ello, conocer qué factores estructurales modulan dicha  $\Delta E_{HL}$  es crucial para poder diseñar nuevos materiales con un determinado carácter dirradical.

Al aumentar el número de enlaces dobles y simples alternos de un sistema lineal  $\pi$ -conjugado (o el tamaño del oligómero, puesto que dichos sistemas suelen basarse en unidades repetitivas) el fenómeno de deslocalización  $\pi$ -electrónica descrito con anterioridad se vuelve más pronunciado, es decir, la energía de resonancia es mayor en valor absoluto. Además, la combinación de orbitales atómicos en moléculas conjugadas más largas genera orbitales moleculares desocupados más estabilizados y orbitales moleculares ocupados más desestabilizados; en otras palabras, reduce la  $\Delta E_{HL}$ . Dado que el solapamiento  $\pi$ - $\pi$  de un mayor número de orbitales moleculares mejora la deslocalización de electrones a través de la secuencia lineal, la conjugación  $\pi$  efectiva aumenta con el tamaño del oligómero.<sup>[21]</sup> Esto llevaría a la conclusión de que en el poliacetileno la deslocalización  $\pi$ - $\pi$  electrónica es máxima, y cabría esperar un comportamiento metálico. Sin embargo, la estructura del poliacetileno es altamente inestable y aparecen defectos de cadena que dan lugar a dimerizaciones, conocidas como distorsiones de Peierls. Como consecuencia de dichas distorsiones la  $\Delta E_{HL}$  es distinta de cero, lo que le atribuye al poliacetileno carácter semiconductor.<sup>[21-23]</sup> Este tipo de distorsiones o defectos provocan la aparición de un límite de

conjugación efectiva, en el cual, por mucho que se aumente el tamaño del oligómero, la deslocalización  $\pi$ -electrónica no aumenta y, por tanto, las propiedades derivadas del sistema  $\pi$ -conjugado no varían. La estrategia de estudiar sistemáticamente las propiedades electrónicas de los polímeros conductores por extrapolación de los oligómeros de tamaño creciente hasta el infinito se conoce como aproximación oligomérica y es adoptada para estudiar dirradicales Kekulé, con la diferencia de que en estos últimos el objeto del estudio no es la transición de oligómero a polímero, sino las propiedades electrónicas de la molécula al abrirse la capa.

Como se puede deducir de lo expuesto anteriormente, la  $\Delta E_{HL}$  modula las propiedades conductoras en compuestos orgánicos de la misma forma que en los semiconductores inorgánicos lo hace la diferencia de energía entre las bandas de valencia y de conducción y, además, tiene influencia sobre el propio carácter dirradical. Por ello, es importante conocer que factores modulan la  $\Delta E_{HL}$  y proveer de una guía para sintetizar sistemas  $\pi$ -conjugados con carácter dirradical y propiedades conductoras de interés.<sup>[24-27]</sup>

Los factores estructurales que gobiernan la  $\Delta E_{HL}$  son principalmente los que se enumeran a continuación.<sup>[25-27]</sup>

i) La ganancia de aromaticidad o energía de resonancia. Como se ha visto anteriormente, las energías de los orbitales moleculares de los sistemas  $\pi$ -conjugados están directamente relacionadas con la energía asociada a la deslocalización de los electrones  $\pi$ , pues una mayor deslocalización conlleva una reducción de la  $\Delta E_{HL}$ .<sup>[28,29]</sup> En este sentido, los anillos pro-aromáticos juegan un papel importante como se verá en el siguiente apartado, *I.III Tautomería aromático-quinoides*.

ii) La alternancia en la longitud de enlace, BLA (de sus siglas en inglés “Bond length alternation”): que se define como la diferencia entre la longitud de los enlaces simples y dobles consecutivos de un sistema  $\pi$ -conjugado. Este parámetro sirve también como medida de la deslocalización de los electrones  $\pi$ , ya que este fenómeno provoca el alargamiento de los enlaces dobles y el acortamiento de los simples,<sup>[29-31]</sup> en otras palabras, cuando los electrones  $\pi$  se encuentran altamente deslocalizados el valor del BLA tiende a 0. Esta relación sencilla y directa entre los valores del BLA y la deslocalización  $\pi$  electrónica es el motivo por el que el BLA es ampliamente usado en el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas en oligómeros  $\pi$ -conjugados.<sup>[32-36]</sup> En el caso de que solo exista una secuencia de deslocalización  $\pi$  electrónica, el valor del BLA disminuye con el aumento de unidades monoméricas debido a la mayor extensión del solapamiento  $\pi$ - $\pi$ . Como consecuencia de esto, valores del BLA cercanos a cero se relacionan con bajos valores de  $\Delta E_{HL}$ .<sup>[32-36]</sup>

iii) La planaridad y rigidez del sistema. La planarización y rigidificación del esqueleto carbonado mejora el solapamiento  $\pi$ - $\pi$  entre los orbitales  $p_z$  consecutivos de los sistema- $\pi$ , por lo que reduce la  $\Delta E_{HL}$ .

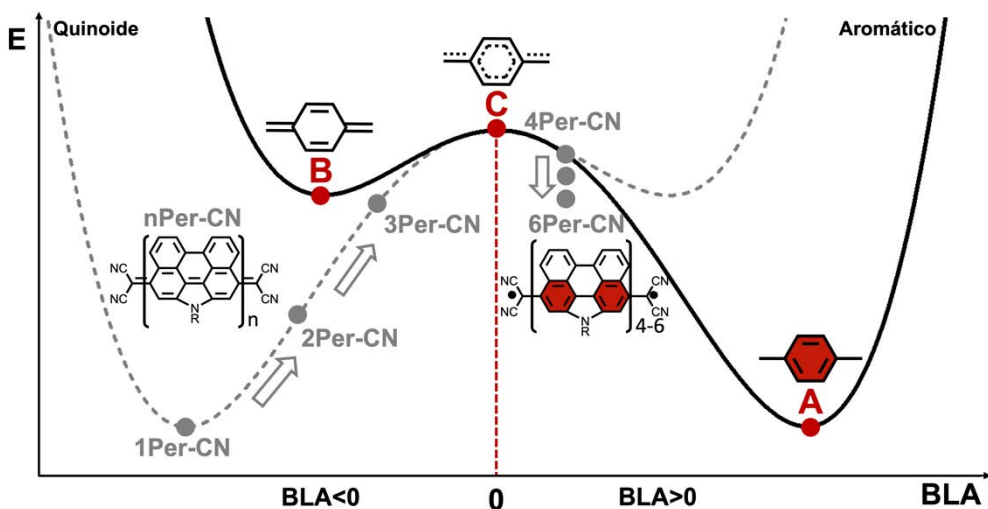
iv) Los grupos sustituyentes. En compuestos orgánicos en general, los grupos electroaceptores, como el grupo ciano, retiran electrones del sistema, y estabilizan el nivel HOMO, aumentando la  $\Delta E_{HL}$  y los grupos electrodadores lo desestabilizan con la consecuente disminución de la  $\Delta E_{HL}$ .<sup>[28,37]</sup>

### **I.III Tautomería aromático-quinoides**

En el caso de sistemas oligoméricos basados en anillos aromáticos o quinoides, en los cuales la deslocalización de los electrones  $\pi$  es de suma importancia, la tautomerización aromático-quinoides está gobernada por la mayor energía de estabilización de la especie aromática respecto de la quinoides. Las formas aromática y quinoides son estructuras resonantes que se encuentran en todos los sistemas  $\pi$ -conjugados objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral y representan los dos límites del parámetro BLA. La transformación completa de una especie en la otra implica una interconversión entre enlaces simples y dobles. De esta forma, la superficie de energía potencial para dirradicales Kekulé puede ser descrita en función de los valores del BLA, como se muestra en la Figura I. 5.<sup>[35]</sup>

La situación más estable se corresponde con la estructura aromática, la cual constituye el mínimo absoluto de la superficie de energía potencial (Figura I. 5, punto A), mientras que el tautómero quinoides representa un mínimo local (Figura I. 5, punto B). Ambos mínimos presentan valores de BLA contrarios y están separados por una barrera de energía cuyo máximo se corresponde con el valor de BLA = 0 (Figura I. 5, punto C). En dicho máximo la densidad electrónica  $\pi$  se encuentra totalmente deslocalizada y no existen diferencias entre la longitud de los enlaces simples y dobles. La razón por la que la estructura completamente deslocalizada constituye un máximo en la superficie de energía potencial es porque una cadena infinita formada por unidades repetitivas idénticas es un sistema altamente inestable, y dicho sistema experimenta distorsiones hacia estructuras más estables (como la distorsión de Peierls en el poliacetileno mencionada anteriormente).<sup>[25]</sup> En el poliacetileno, dicha distorsión da lugar a dos estructuras degeneradas, en las cuales los enlaces simples y dobles se interconvierten. Sin embargo, en el caso de sistemas  $\pi$  aromáticos las estructuras distorsionadas no son degeneradas. Por lo tanto, la diferencia de energía entre los punto A y B se corresponde con la energía de estabilización aromática. Para poder transformar un patrón de deslocalización aromático/quinoides en el otro se

debe formar/romper un enlace  $\pi$  y formar la consiguiente especie capa cerrada/dirradical.<sup>[35]</sup>



**Figura I. 5.** Curva de energía-BLA generalizada del estado electrónico fundamental aromático (curva negra continua) y quinoida (curva gris discontinua). El punto A y B corresponden con las estructuras totalmente aromáticas o quinoides, respectivamente, mientras que el punto C representa la estructura electrónica totalmente deslocalizada. Se ha añadido sobre la curva a modo de ejemplo la familia derivada de oligorrhenos **nPer-CN**.<sup>[38]</sup>

De lo expuesto anteriormente se extraen dos conclusiones importantes: la primera es que las estructuras de este tipo de dirradicales Kekulé siempre están relacionadas con el tautomerismo aromático-quinoida y la segunda es que, dado que la especie dirradical se obtiene sobrepasando la barrera de energía, para llevar a cabo la transformación entre las dos especies hay que tener en cuenta la energía necesaria para romper un enlace  $\pi$  y formar el dirradical. Esta energía es compensada por la energía de aromatización, que es la fuerza motriz para que se produzca la apertura de la capa.

Todas las estructuras situadas entre los puntos A y C o B y C de la Figura I. 5 constituyen casos intermedios, con un cierto carácter aromático o quinoida y mayor deslocalización  $\pi$ -electrónica que las estructuras totalmente aromática/quinoida (también poseen valores del BLA más cercanos a 0 que en los puntos A y B).

Como se ha explicado en el apartado *I.II Modulación de la diferencia de energía HOMO-LUMO*, en sistemas  $\pi$ -conjugados lineales los valores del BLA cercanos a 0 se relacionan con bajos valores en la  $\Delta E_{HL}$ . Esto significa que estructuras intermedias situadas entre los puntos A-C y B-C implican menores valores de la  $\Delta E_{HL}$  que en las formas totalmente aromática/quinoida. Otra forma de describirlo es que en un

sistema aromático el incremento de la contribución de la estructura resonante quinoides disminuye la  $\Delta E_{HL}$ .<sup>[21,38]</sup> Sin embargo, dado que la estructura totalmente deslocalizada (punto C) es inaccesible debido a su inestabilidad intrínseca, la reducción de la  $\Delta E_{HL}$  no es ilimitada y presenta un comportamiento asintótico, que implica la existencia de un límite de conjugación efectiva, como se describió en el apartado anterior.<sup>[9]</sup>

En la Figura I. 5 se muestra sobre la curva del BLA una familia de oligorrilenos **nPer-CN** quinoides sustituidos con grupos dicianometilenos en los extremos.<sup>[38]</sup> Esta familia de oligómeros constituye un modelo muy interesante para profundizar en el estudio de la naturaleza del enlace químico por varias razones. La primera es que con el aumento del tamaño del oligómero se consigue traspasar la barrera de energía situada en el punto C de la curva de energía potencial.<sup>[38]</sup> La segunda es que además de conseguir invertir el patrón de deslocalización de quinoides a aromático, también se consigue un cambio en la multiplicidad de espín del estado electrónico fundamental.

En esta familia de oligorrilenos la sustitución con grupos dicianometilenos en los extremos asegura la forma quinoides de los anillos de benceno que conectan ambos grupos en el monómero. El compuesto **1Per-CN** representa el sistema totalmente quinoides (punto B, Figura I. 5 curva gris) mientras que al aumentar el tamaño del oligómero hasta **3Per-CN** el valor del BLA va aproximándose al punto C ( $BLA \rightarrow 0$ ). A partir de **4Per-CN** la forma aromática es más estable que la quinoides, por lo que se consigue superar la barrera de energía situada en el punto C.<sup>[35]</sup> La energía necesaria para sobrepasar dicha barrera es proporcionada por la energía de estabilización aromática de los anillos bencenoides.<sup>[35]</sup>

De forma simultánea a la reducción del valor del BLA, desde **1Per-CN** hasta **3Per-CN** ocurre una disminución de la  $\Delta E_{HL}$  provocada por la desestabilización de los niveles energéticos del HOMO y una estabilización de los niveles del LUMO en mayor medida. (Tabla I. 1). Al cambiar el patrón de deslocalización de quinoides a aromático en **4Per-CN**, la  $\Delta E_{HL}$  permanece prácticamente constante hasta **6Per-CN**, presentando valores del BLA iguales. Sin embargo, la  $\Delta E_{ST}$  sí que continúa cambiando de **4Per-CN** a **6Per-CN**. Para poder explicar este cambio y sus implicaciones se va a profundizar sobre la naturaleza y el origen del estado electrónico fundamental de los dirradicales en el siguiente apartado.



Tabla I. 1. Datos fotofísicos y electrónicos de la familia de oligorrilenos nPer-CN.<sup>[38]</sup>

Compuestos	Per-CN	2Per-CN	3Per-CN	4Per-CN	5Per-CN	6Per-CN
$\lambda_{abs}$ (nm)	626	901	930	930	929	-927
$E_H$ (eV)	-	-5,11	-5,05	-5,05	-5,04	-5,03
$E_L$ (eV)	-4,26	-4,50	-4,52	-4,53	-4,47	-4,50
$\Delta E_{HL}$ (eV)	-	0,61	0,53	0,52	0,57	0,53
$\Delta E_{ST}$ (eV)	-	0,342	0,107	-0,064	-0,556	-0,883

### I.IV Naturaleza y origen del estado electrónico fundamental en dirradicales

Un dirradical puro puede presentar dos configuraciones electrónicas para el estado fundamental según su multiplicidad de espín, singlete o triplete. La estabilización de una respecto de la otra depende, como ya se ha comentado en el apartado *I.I Terminología y propiedades/conceptos clave*, de la interacción de intercambio magnético,  $J$ ,<sup>[39]</sup> y a continuación se van a describir los factores que influyen en ella y de qué manera lo hacen.

Considerando el modelo simétrico más simple, dentro del modelo de interacción de configuraciones de valencia, el modelo de dos sitios define un dirradical puro como un sistema en el que hay dos electrones situados en dos orbitales degenerados (A y B), uno sobre cada centro de espín.<sup>[40-44]</sup> A partir de todas las combinaciones posibles se pueden obtener 6 funciones de onda, las cuales dan lugar a 6 estados. Entre éstos 6 estados se encuentran 3 estados electrónicos singlete con número cuántico  $m_s = 0$ , y 3 estados electrónicos tripletes con número cuántico  $m_s = -1, 1$  y  $0$ . Los estados del triplete con  $m_s = -1$  y  $1$  se obtienen directamente a partir de sus respectivas funciones de onda, mientras los tres estados singlete ( $S_{cov}$ ,  $S_{ión-1}$  y  $S_{ión-2}$ ) y el triplete con  $m_s = 0$  ( $T_0$ ) requieren de la combinación lineal simétrica y antisimétrica (Figura I. 6).<sup>[42-44]</sup>

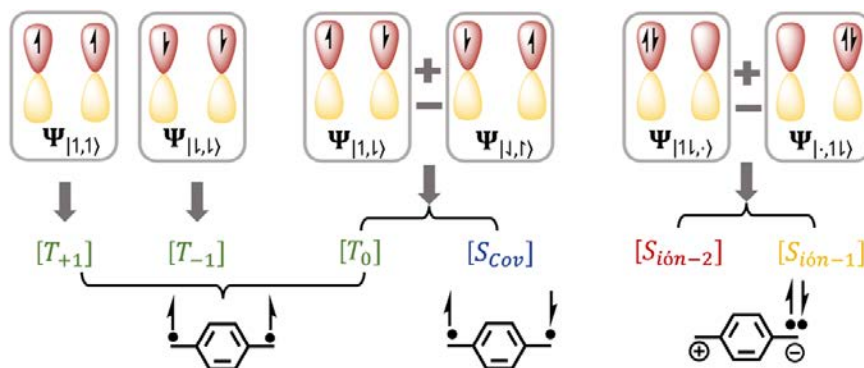
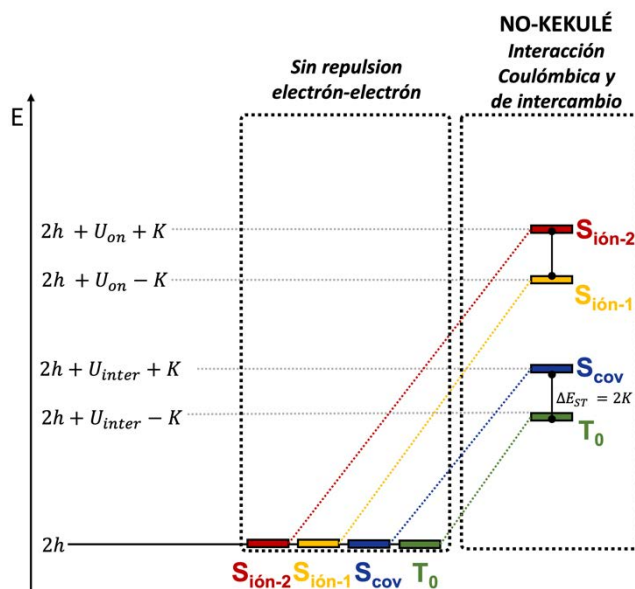


Figura I. 6. Configuraciones y estados de espín posibles para un birradical.

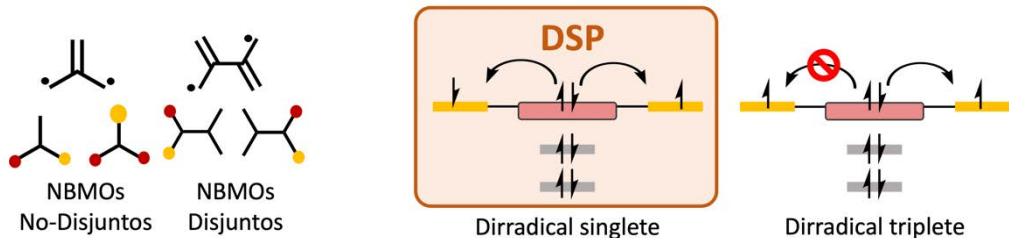
En un escenario en el que no se tiene en cuenta la repulsión electrónica entre ambos electrones, la energía total de los estados descritos en el párrafo anterior se compone de la resultante de la interacción núcleos-electrón desapareado, es decir, es la energía del sistema mono-electrónico en la cual se engloba la energía potencial y cinética en ausencia del otro electrón y se representa por la letra  $h$ . El hamiltoniano de orden cero establece que los 4 niveles energéticos (los tres singletes y el triplete) son degenerados, con una energía de  $2h$  (Figura I. 7 panel izquierdo).<sup>[11]</sup>



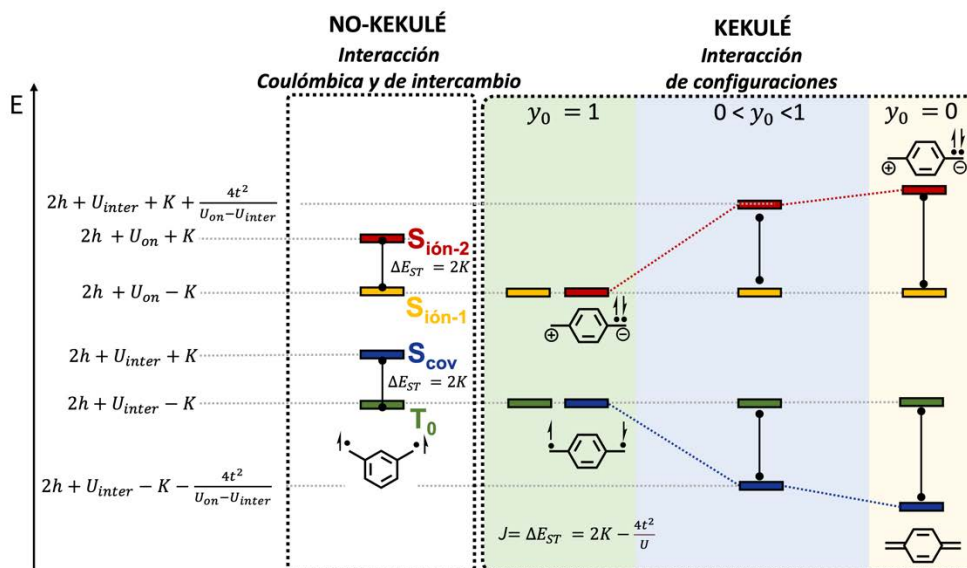
**Figura I. 7.** Izquierda: Diagrama de energía de cuatro estados para un modelo de dos electrones en dos sitios en el que solo hay interacción entre los espines electrónicos y nucleares. derecha: mismo diagrama teniendo en cuenta la repulsión Coulómbica.

Teniendo en cuenta la repulsión electrónica solamente entre los dos electrones desapareados, la energía de los estados es función de dos integrales: la integral de Coulomb,  $U$ , y la integral de intercambio directo,  $K_{AB}$ . La primera integral se compone de los términos que dan cuenta de la repulsión coulombica entre los electrones cuando estos se encuentran ocupando orbitales distintos,  $U_{inter}$  y cuando ocupan el mismo orbital,  $U_{on}$ , ( $U = U_{on} - U_{inter}$ ). La segunda proporciona la energía asociada al intercambio de los dos electrones, ya que éstos deben ser indistinguibles. Por esta razón cuando los dos electrones presentan el mismo espín (estado triplete),  $K_{AB}$ , disminuye. Así, surge un diagrama de 4 estados en el que cada estado posee una energía diferente (Figura I. 7 panel derecho). Este diagrama representa las energías relativas de esos 4 estados en dirradicales no-Kekulé en los que la única interacción entre ambos electrones es la coulombica, por lo que la repulsión electrónica siempre favorecerá el estado de máxima multiplicidad (triplete en este caso, por haber sólo dos electrones) tal y como enuncia la regla de Hund<sup>[45-47]</sup> (Figura I. 7 panel derecho).<sup>[10,11]</sup>

Por último, cuando la correlación electrónica, que es proporcionada por la interacción de configuraciones, es considerada, se puede producir una estabilización del estado singlete de menor energía respecto del triplete. Para profundizar en el mecanismo responsable de esta violación de la regla de Hund<sup>[52-54]</sup> es necesario tener presente el Principio de Exclusión de Pauli, el cual imposibilita que dos electrones con espines paralelos ocupen simultáneamente la misma región del espacio. Como este Principio si permite que electrones con espines antiparalelos se encuentren en una misma región, la repulsión electrónica entre ellos es mayor que para el caso de dos electrones con el mismo espín. De esta manera, el grado de solapamiento entre los orbitales moleculares no enlazantes, NBMOs (del inglés “non-bonding molecular orbitals”), que alojan los dos electrones desapareados de un dirradical toma un papel crucial en la multiplicidad de espín del estado electrónico fundamental. Atendiendo al solapamiento de éstos, se pueden considerar dos tipos de dirradicales, disjuntos y no-disjuntos<sup>[51]</sup> (Figura I. 8, izquierda). En el primer tipo, los NBMOs se encuentran separados en el espacio, mientras que en el segundo tipo existe un cierto grado de solapamiento entre ambos orbitales. En moléculas con NBMOs tipo disjuntos los estados triplete y singlete podrían considerarse en un principio isoenergéticos. Sin embargo, al tener en cuenta los electrones del puente molecular y pasar a un modelo de 4 electrones en 4 orbitales, en el singlete existe la posibilidad de que los electrones de los orbitales  $\pi$ -enlazantes se localicen parcialmente en la misma región donde se encuentran los dos electrones desapareados. Esta correlación entre los electrones de los orbitales enlazantes y no enlazantes es favorable energéticamente, y no es posible en el estado triplete, debido al principio de Exclusión de Pauli (Figura I. 8, derecha). En dirradicales  $\pi$ -conjugados singlete la capacidad que los dos electrones desapareados tienen para conjugarse con los dos electrones del puente molecular que los conecta, en un sistema donde la integral de solapamiento,  $K_{AB}$ , es pequeña, puede favorecer el estado capa abierta de bajo espín. Este mecanismo de estabilización recibe el nombre de doble polarización de espín, DSP<sup>[45,47]</sup> (de sus siglas en inglés “double spin polarization”) (Figura I. 8, derecha).



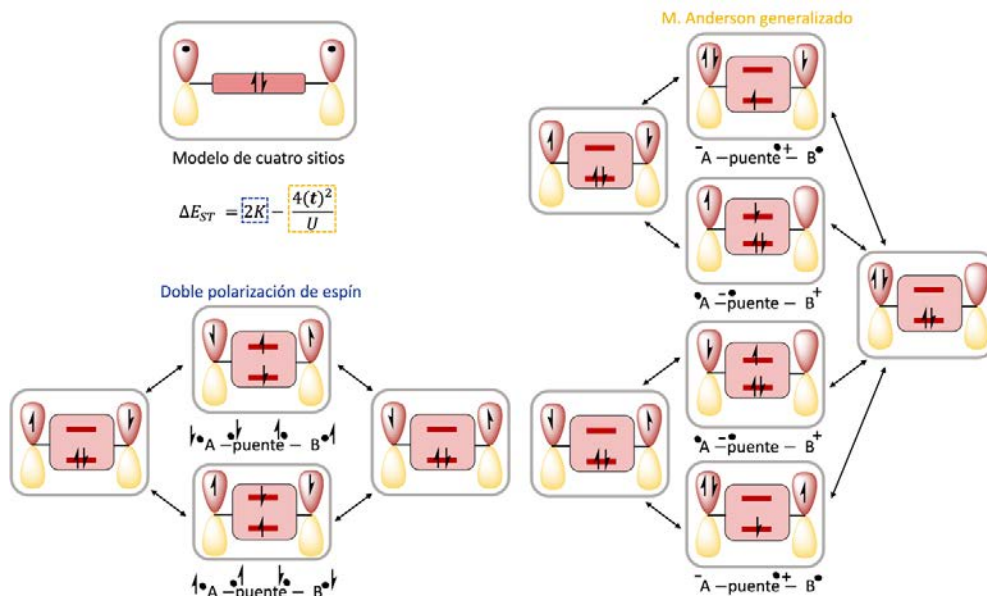
**Figura I. 8.** Izquierda: Ejemplos de birradicales con orbitales moleculares No Disjuntos (trimetilmetano) y disjuntos (tetrametilenetano). Derecha: mecanismo de doble polarización de espín para un dirradical  $\pi$ -conjugado singlete.<sup>[20]</sup>



**Figura I. 9.** Izquierda: diagrama de energía de cuatro estados para un modelo de dos electrones en dos sitios en el que se considera la repulsión Coulómbica. Derecha: diagrama de energía de cuatro estados para un modelo de cuatro electrones en cuatro orbitales en el que se considera el papel del puente molecular y la interacción de configuraciones. Además, se hace la analogía con la disociación del enlace en una molécula diatómica homonuclear de la Figura I. 3 y se resaltan las zonas correspondientes al límite de disociación (verde), enlace intermedio (azul) y enlace estable (amarillo).

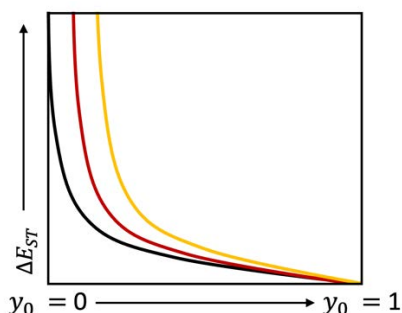
De la consideración de la correlación electrónica resulta una nueva integral bielectrónica,  $t_{AB}$ , que recibe el nombre de integral de transferencia. [48] Esta integral está directamente relacionada con la capacidad de deslocalización de los electrones. Este escenario en el que es posible la estabilización del estado singlete respecto del triplete es el que describe a los dirradicales Kekulé y en él surge un nuevo diagrama de cuatro estados donde el valor del acoplamiento magnético es  $J = \Delta E_{ST} = 2K_{AB} - 4t_{AB}^2/U$  (Figura I. 9). El primer término de esta expresión,  $2K_{AB}$ , contribuye al acoplamiento ferromagnético mientras que el segundo término se denomina integral de intercambio cinético,  $4t_{AB}^2/U$ , y contribuye al acoplamiento antiferromagnético. [49] En moléculas dirradicaloides donde el solapamiento orbital es pequeño,  $K_{AB} \approx 0$ , el balance entre  $t_{AB}$  y  $U$  es el que determina el carácter dirradical. [10,41,15]

En la Figura I. 10 se muestra para el modelo de 4 electrones en 4 orbitales, por un lado, el mecanismo DSP, que solamente involucra estructuras electrónicas neutras, por lo que contribuye a modular el acoplamiento ferromagnético, y, por otro lado, el mecanismo que modula el acoplamiento antiferromagnético, que da cuenta de la contribución de las configuraciones iónicas y que recibe el nombre de mecanismo de Anderson generalizado. [49,50]



**Figura I. 10.** Interacción de configuraciones para el modelo de 4 electrones en 4 orbitales en el que se tiene en cuenta la comunicación de los centros radicales a través del puente  $\pi$ -conjugado. Dentro de este modelo se representan los mecanismos que afectan al acoplamiento ferromagnético (DSP) y antiferromagnético (mecanismo de Anderson generalizado)

En las expresiones asociadas a las energías de cada estado, que se recogen en la Figura I. 9, se puede observar que la integral de intercambio cinético ( $4t_{AB}^2/U$ ) aparece en la expresión de las energías de los estados  $S_{cov}$  y  $S_{ión-2}$  (Figura I. 9). Esto da cuenta de la mezcla de ambos estados, que es la que produce una estabilización del singlete más bajo en energía,  $S_{cov}$ , y una desestabilización del estado  $S_{ión-2}$ . Como el estado triplete no ve afectada su energía, la mezcla de  $S_{cov}$  y  $S_{ión-2}$  modula también la  $\Delta E_{ST}$ .



**Figura I. 11.** Representación de  $\Delta E_{ST}$  frente a  $y_0$  para tres dirradicales Kekulé de diferente naturaleza con NBMOs disjuntos en los que se asume  $K_{ab} \approx 0$ .<sup>[45]</sup>

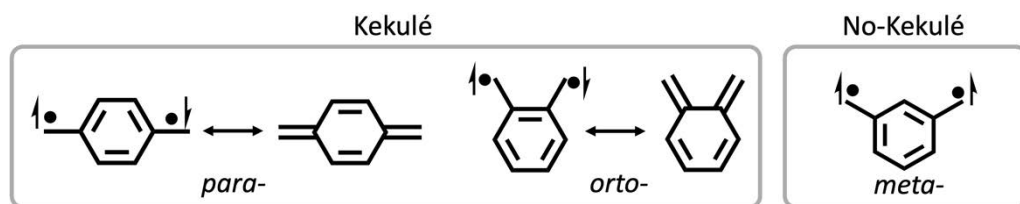
La relación entre la  $\Delta E_{ST}$  y el carácter dirradical viene dada por la expresión Ec. I. 5:<sup>[50-52]</sup>

$$\Delta E_{ST} = \frac{U}{2} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{y_0(2-y_0)}} \right] + K_{AB} \quad \text{Ec. I. 5}$$

Donde la presencia de las integrales  $U$  y  $K_{AB}$  asegura que la relación entre el  $\Delta E_{ST}$  y  $y_0$  es única para cada sistema, de forma que un valor para la  $\Delta E_{ST}$  en sistemas con

diferente naturaleza no tiene por qué corresponderse con el mismo valor de  $\gamma_0$  y viceversa (Figura I. 11).

Una de las unidades de construcción más empleadas para diseñar puentes  $\pi$ -conjugados de dirradicales orgánicos, y que también será utilizada en la presente Tesis Doctoral, es la unidad *para*-quinodimetano y sus isómeros en posiciones *orto*- y *meta*- (Figura I. 12). En favor de su uso está la estabilización de la forma dirradical como consecuencia de la ganancia de aromaticidad frente a la estructura capa cerrada y la posibilidad de modular el grado del acoplamiento magnético con la disustitución en distintas posiciones. El acoplamiento magnético entre radicales en estos tres isómeros evoluciona de la siguiente manera: *para*- > *orto*- > *meta*-.<sup>[53]</sup> Por un lado, tal y como predice la regla de Ovchinnikov,<sup>[49]</sup> cuando la disustitución tiene lugar en posiciones relativas *meta*- el número de átomos que hay entre centros radicales es impar, desfavoreciendo la deslocalización electrónica frente a las disustituciones en posiciones relativas *orto*- y *para*-, las cuales poseen un número de átomos par entre radicales. Por otro lado, la comunicación entre los dos radicales en la estructura con sustituciones en posiciones *para*- se ve favorecida frente a la *orto*- debido a que en esta última hay impedimento estérico y mayor tensión estructural.<sup>[53,54]</sup> Por todo esto, la inclusión de estas unidades en sistemas dirradicaloides está muy extendida.

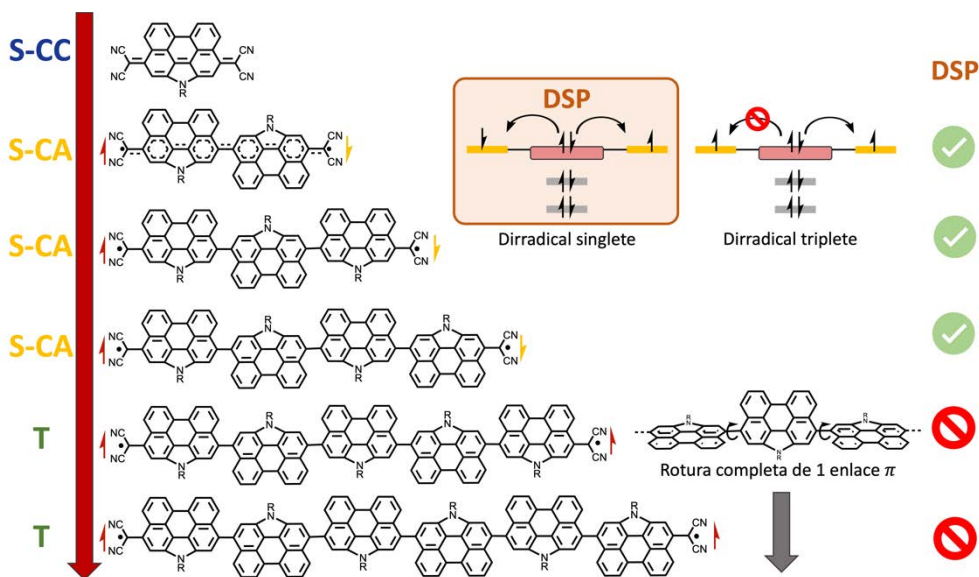


**Figura I. 12.** Unidades de benceno 1,4-, 1,2- y 1,3- disustituidas utilizadas para diseñar el puente molecular en dirradicales.

El ejemplo de la serie **nPer-CN** en la que al aumentar la longitud de la cadena se produce una transformación quinoide-aromática también sirve para ilustrar todos los conceptos descritos relacionados con el acoplamiento magnético (Figura I. 13). A medida que aumenta el tamaño del oligómero la  $\Delta E_{ST}$  disminuye. En el monómero las unidades quinoideas o pro-aromáticas del esqueleto conjugado no son suficientes para abrir la capa, por lo que todos los electrones se encuentran formando parte de un enlace.<sup>[38]</sup> Sin embargo, del dímero al tetrámero el número de anillos pro-aromáticos aumentan, de forma que la energía de estabilización por resonancia es ahora lo suficientemente grande como para cambiar el patrón de deslocalización electrónica de quinoide a aromática (Figura I. 5). Una consecuencia de este cambio es que la comunicación entre los centros de espín baja, pues los electrones  $\pi$  tienden a confinarse en el interior de los anillos, y el enlace que conecta las unidades



monoméricas adquiere carácter de enlace simple. En esta situación en la que la rotura de un enlace  $\pi$  no es completa (paneles azules Figura I. 3 y 9) la DSP puede actuar de forma que estabiliza el estado singlete capa abierta frente al estado triplete (Figura I. 13). Por último, tanto en el pentámero como en el hexámero, la energía de estabilización por resonancia es tan elevada que se produce la rotura completa del enlace  $\pi$ . En este caso la comunicación entre ambos centros de espín es prácticamente nula,  $J \rightarrow 0$ . Esto desactiva la DSP y el resultado es que el estado electrónico fundamental es ahora de alto espín.



**Figura I. 13.** Estructuras químicas de la familia de oligorrilenos **nPer-CN**, en las que se señala el cambio en el estado electrónico fundamental a medida que aumenta el tamaño del oligómero, así como el mecanismo responsable de estabilizar el estado electrónico singlete frente al triplete, la doble polarización de espín, DSP (imagen insertada). Los estados electrónicos fundamentales de cada molécula se indican de la siguiente manera: S-CC = singlete capa cerrada, S-CA = singlete capa abierta y T = triplete.<sup>[38]</sup>

A lo largo de este punto se ha llevado a cabo un análisis de la relación que existe entre las interacciones que se producen entre los electrones de una molécula y el diagrama de energía para los estados electrónicos singlete y triplete (Figura I. 8), obteniendo que para los dirradicales Kekulé dicho diagrama depende de las integrales  $K$ ,  $t_{AB}$  y  $U$ . La capacidad de modular, mediante cambios en la estructura química, el valor de estas integrales, y, en última instancia, el diagrama de energía de los estados singlete y triplete, es de suma importancia, ya que una distribución adecuada de las energías de estos estados es fundamental para poder explotar las propiedades de los dirradicales Kekulé en aplicaciones de vanguardia, como pueden ser el uso en células solares basadas en materiales de fisión de singletes,<sup>[55]</sup> qubits para información cuántica,<sup>[56]</sup> en Óptica No Lineal<sup>[57]</sup> o espintrónica.<sup>[58]</sup>

 **Referencias**

- [1] The electronic properties of diradicals, L., Salem and C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, 11, 92-111.
- [2] Neutral and charged biradicals, zwitterions, funnels in  $S_1$ , and proton translocation: their role in photochemistry, photophysics, and vision, V. Bonačić-Koutecky, J. Koutecky and J. Michl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 26, 170-189.
- [3] Organic diradicals and polydiradicals: from spin coupling to magnetism?, A. Rajca, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 871-893.
- [4] Die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen carbocyclischen Substanzen, IV. Mitteil.: Das Entfernungs-Gesetz, O. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1935**, 6, 356-359.
- [5] Diradicals, M. Abe, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 70711-7088.
- [6] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (**2019**-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [7] The double exciton state of conjugated chromophores with strong diradical character: insights from TDDFT calculations, S. Canola, J. Casado y F. Negri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 24227.
- [8] The low-lying double- exciton state of conjugated diradicals: assessment of TDUDFT and spin-flip TDDFT predictions, S. Canola, Y. Dai y F. Negri, *Computation*, **2019**, 7, 68.
- [9] Electronic properties of vinylene- linked heterocyclic conducting polymers: predictive design and rational guidance from DFT calculations, B. M. Wong and J. G. Cordaro, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 18333-18341.
- [10] Electronic structure of open-shell singlet molecules: diradical character viewpoint, M. Nakano, *Top Curr. Chem. Z*, **2017**, 47, 375.
- [11] Dirradicales: moléculas "rotas", J. Casado. *An. Quím.*, **2019**, 115, 371-380.
- [12] On the nature of the chemical bond in valence bond theory, S. Shaik, D. Danovich and P. C. Hiberty, *J. Chem. Phys.*, **2022**, 157.
- [13] Open-Shell graphene fragments, W. Zeng and J. Wu, *Chem*, **2021**, 7, 358-386.
- [14] Electronic structure of the open forms of three-membered rings, E. F. Hayes and A. K. Q. Siu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2090-2091.



- [15] The electronic structure of biradicals in the unrestricted Hartree-Fock approximation, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, , **1975**, 33, 330-335.
- [16] Atkin's Physical Chemistry, P. Atkins and J. de Paula, Oxford University Press, USA, **2006**, 8th ed. (Translation of Editorial Médica Panamericana).
- [17] Open-shell character based molecular design principles: applications to nonlinear optics and singlet fission, M. Nakano, *Chem. Rec.*, **2017**, 17, 27-62.
- [18] The resonance energy of benzene: a revisit, Y. Mo, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 5163-5169.
- [19] Química cuántica, J. Bertran, V. Branchadell, M. Moreno and M. Sodupe, Síntesis, Vallehermoso: Madrid, 2nd ed. **2002**.
- [20] Quantum contributions to the benzene problem, E. Hückel, *Z. Phys.*, **1931**, 70, 3-4.
- [21] Optical properties of conducting polymers, A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 183-200.
- [22] Aromaticity and other conjugation effects, R. Gleiter and G. Haberhauer, Wiley-VCH, Weinheim: Germany, **2012**.
- [23] Bond alternation defects in long polyene molecules, J. A. Pople and S. H. Walmsley, *Mol. Phys.*, **1962**, 5, 15-20.
- [24] Electronic materials: the oligomer approach, M. Bürkle, K. Müllen and G. Wegner, Eds.; John Wiley & Sons, LTd: United Kingdom, **2008**.
- [25] Optical bandgaps of  $\pi$ -conjugated organic materials at the polymer limit: experiment and theory, J. Gierschner, J. Cornil and H-J. Egelhaaf, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 173-191.
- [26] Tuning the HOMO energy levels in quinoline and biquinoline based donor-acceptor polymers, M. Tomar, A. Z. Ashar, K. S. Narayan, K. Müllen and J. Jacob, *J. Polym. Res.*, **2016**, 23, 50.
- [27] Molecular engineering of the band gap of  $\pi$ -conjugated systems: facing technological applications, J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 1761-1765.
- [28] Theoretical investigations on the HOMO-LUMO gap and global reactivity descriptor studies, natural bond orbital, and nucleus-independent chemical shifts analyses of 3-phenylbenzo[d]thiazole-2(3H)-imine and its para substituted derivatives: Solvent and substituent effects, M. Miar, A. Shiroudi, K. Pourshamsian, A. R. Oliay and F. Hatamjafari, *J. Chem. Res.*, **2021**, 147-158.

- [29] Energy level modulation of HOMO, LUMO and band-gap in conjugated polymers for organic photovoltaic applications, B. Kim, X. Ma, C. Chen, Y. Je, E. W. Coir, H. Hashemi, Y. Aso, P. F. Green, J. Kieffer and J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 23, 439-445.
- [30] The Alternation of Bond Lengths in Long Conjugated Chain Molecules, H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1959**, 251, 172-185.
- [31] Synthetic principles for bandgap control in linear  $\pi$ -conjugated systems, J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173-205.
- [32] Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 3808-3811.
- [33] On the biradicaloid nature of long quinoidal oligothiophenes: experimental evidence guided by theoretical studies, R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9057-9061.
- [34] Quinoidal oligothiophenes: towards biradical ground state species, R. Ponce Ortiz J. Casado, S. Rodríguez González, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 470-484.
- [35] Quinoidal/aromatic transformation in  $\pi$ -conjugated oligomers: vibrational Raman studies on the limit of rupture of  $\pi$ -bonds, P. Mayorga Burrezo, J. L. Zafra, J. T. López Navarrete and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2250-2259.
- [36] Reverse bond-length alternation in cumulenes: candidates for increasing electronic transmission with length, M. H. Garner, W. Bro-Jørgensen, P. D. Pedersen and G. C. Solomon, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 26777-26789.
- [37] Engineering the HOMO-LUMO gap of indeno[1,2-b]fluorene, R. Casares, A. Martínez-Pinel, S. Rodríguez-González, I. R. Márquez, L. Lezama, M. T. González, E. Leavy, V. Blanco, J. G. Fallaque, C. Díaz, F. Martín, J. M. Cuerva and A. Millán, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 11775.
- [38] Pushing extended p-quinodimethanes to the limit: stable tetracyano-oligo(n-annulated perylene)quinodimethanes with tunable ground states, Z. Zeng, M. Ishida, J. L. Zafra, X. Zhu, Y. Mo Sung, N. Bao, R. D. Webster, B. S. Lee, R.-W. Li, W. Zeng, Y. Li, C. Chi, J. T. Lopez Navarrete, J. Ding, J. Casado, D. Kim, and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6363-6371.
- [39] Exchange rules for diradical  $\pi$ -conjugated hydrocarbons, R. Ortiz, R. A. Boto, N. García-Martínez, J. C. Sancho-García, M. Melle-Franco and J. Fernández-Rossier, *Nano Lett.*, **2019**, 19, 5991-5997.
- [40] Modern quantum chemistry: introduction to advance electronic structure theory, A. Szabo and N. S. Ostlund, Dover Publications, New York, **1996**.

[41] Do diradicals behave like radicals?, T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. de Proft, y R. Hoffmann, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 11291-11351.

[42] Triplet-pair states in organic semiconductors, A. J. Musser y J. Clark, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2019**, 70, 323-351.

[43] Magnetic orbitals and mechanisms of exchange I., J. Curély, *Monatshefte für Chemie*, **2005**, 136, 987-1011.

[44] Magnetic orbitals and mechanisms of exchange II., J. Curély, *Monatshefte für Chemie*, **2005**, 136, 1013-1036.

[45] Para-quinoidimethanes: a unified review of the quinoidal-versus-aromatic competition and its implications, J. Casado, *Top Curr. Chem. Z*, **2017**, 375.

[46] Improved evaluation of spin-polarization energy contributions using broken-symmetry calculations, G. David, N. Ferré, G. Trinquier and J-P. Malrieu, *J. Chem. Phys. Am. Ins. Phys.*, **2020**, 153, 054120.

[47] Violations of Hund's Rule in Non-Kekulé hydrocarbons: theoretical prediction and experimental Verification, W. T. Borden, H. Iwamura and J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, 7, 109-116.

[48] Disjoint molecular orbitals in nonalternant conjugated diradical hydrocarbons, J. R. Dias, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2003**, 43, 1494-1501.

[49] Physical analysis of the through-ligand long-distance magnetic coupling: spin-polarization versus Anderson mechanism, T. Terencio, R. Bastardis, N. Suaud, D. Maynaud, J. Bonvoisin, J. P. Malrieu, C. J. Calzado and N. Guihéry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 12314-12320.

[50] Analysis of the magnetic coupling in binuclear complexes I. Physics of the coupling, C. J. Calzado, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 2728.

[51] Signature of singlet open-shell character on the optically allowed singlet excitation energy and singlet-triplet energy gap, T. Minami, S. Ito and M. Nakano, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 2000-2006.

[52] Relationship between third-order nonlinear optical properties and magnetic interactions in open-shell systems: a new paradigm for nonlinear optics, M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek and B. Champagne, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 033001.

[53] Monoradicals and diradicals of dibenzofluoreno[3,2-b]fluorene isomers: mechanisms of electronic delocalization, H. Hayashi, J. E. Barker, A.C. Valdivia, R. Kishi, S. N. MacMillan, C. J.

---

Gómez-García, H. Miyauchi, Y. Nakamura, M. Nakano, S. Kato, M. M. Haley and J. Casado, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 20444-20455.

[54] The influence of the push-pull effect and a pi-conjugation system in conversion efficiency of bis-chalcone compounds in a dye sensitized solar cell, K. Y. Teo, M. H. Wee, N. Jasin, Z. Liu, M. Y. Shiu, J. Y. Tang, J. Tsai, R. Rahamathullah, W. M. Khairul and M. G. Tay, *J. Mol. Struct.*, **2017**, 1143, 42-48.

[55] Singlet fission in carbene-derived diradicaloids, T. Ullrich, P. Pinter, J. Messelberger, P. Haines, Max M. Hansmann, D. Munz and D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 7906-7914.

[56] Quantum units from the topological engineering of molecular graphenoids, F. Lombardi, A. Lodi, J. Ma, J. Liu, M. Slota, A. Narita, W. K. Myers, K. Müllen, X. Feng and L. Bogani, *Science*, **2019**, 366, 1107-1110.

[57] Second hyperpolarizability of singlet diradical system: dependence of  $\gamma$  on the diradical character, M. Nakano, R. Kishi, T. Nitta, T. Kubo, K. Nakasuji, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 885-891.

[58] Molecular spintronics and quantum computing, E. Coronado and A. J. Epstein, *J. Mat. Chem.*, **2009**, 19, 1670-1671.



## II. OBJETIVOS

---



## II. OBJETIVOS

La presente Tesis Doctoral está enfocada al estudio de las estructuras electrónicas y moleculares de sistemas orgánicos  $\pi$ -conjugados, en concreto de dirradicales Kekulé, así como de sus propiedades ópticas y electrónicas y su propuesta de uso potencial en dispositivos electrónicos orgánicos. Las moléculas elegidas tienen el patrón común de poseer una estructura quinoide o pro-aromática que las hace susceptibles de presentar un estado electrónico fundamental capa abierta con un carácter dirradical modulable por distintos componentes estructurales. Estos rasgos estructurales que modulan el carácter dirradical de los compuestos que a continuación se describen son: i) la **flexibilidad** del puente  $\pi$ -conjugado, ii) el efecto del **heteroátomo**, iii) la **asimetría** de la interacción, iv) la **longitud** de cadena o v) la sustitución lateral de anillos bencenoides y la aparición de la **cros-conjugación**  $\pi$ -electrónica.

Para conseguir este propósito, las estructuras electrónicas y moleculares de **cinco** familias de sistemas diferentes han sido caracterizadas mediante **espectroscopías** ópticas y vibracionales y, siempre que ha sido posible, con técnicas de **magnetoquímica** como el SQUID o la resonancia espín-electrónica o paramagnética electrónica. En todos los casos los resultados obtenidos se han apoyado en cálculos **químico-cuánticos**. La investigación de estos sistemas se ha realizado atendiendo al diferente **carácter dirradical** que presentan las familias de sistemas objeto de estudio y, cuando ha sido pertinente, a su posible aplicabilidad.

La caracterización de todos los sistemas se ha centrado en tres sub-objetivos principales: determinar la configuración electrónica fundamental de los sistemas objeto de estudio para clasificarlos en **capa cerrada o abierta**. Cuando proceda, esclarecer la **multiplicidad de espín** del estado fundamental y estudiar la **relación entre las características estructurales** de los sistemas y su correspondiente configuración electrónica en el estado fundamental.

La estructura de la Tesis Doctoral presente y su conjunto de moléculas objeto de estudio se puede dividir en cuatro secciones. Las tres primeras secciones están compuestas por un capítulo cada una, mientras que la última sección está conformada por dos capítulos:

- **Sección A:**

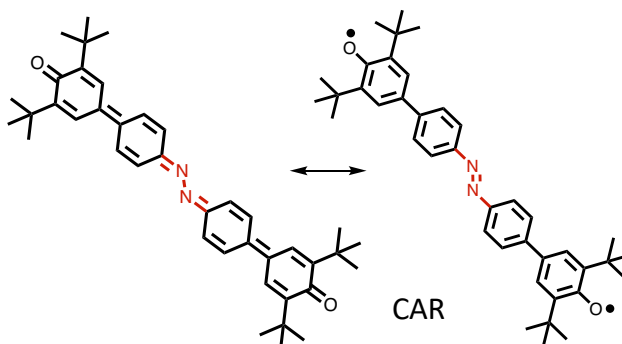
Capítulo I. Efecto de la flexibilidad del puente conjugado. En este capítulo se estudiará el compuesto con nombre IUPAC: 4',4'''-(hidrazina-1,2-diiliden)bis(3,5-di-



*tert*-butil-[1,1'-bi(ciclohexiliden)]-2,2',5,5'-tetraen-4-ona). La estructura dirradical de este compuesto está basada en una unidad de azobenceno central con dos unidades fenoxilo laterales y su nombre será referido de ahora en adelante como **CAR** (de las siglas en inglés “**C**onjugated bis(phenyloxy) **A**zobenzene di**R**adical”). La molécula **CAR** ha sido sintetizada por el grupo del profesor *Yonghao Zheng*, de la Universidad de Ciencias electrónica y Tecnología de China (Esquema II. 1).

En la molécula **CAR**, el grupo azobenceno juega un papel dual, ya que aporta interacción electrónica entre los dos centros radicales y a la vez dota de flexibilidad y movilidad de torsión a la molécula través del enlace N-N. Dicha flexibilidad en cristales de azobenceno permite la activación de varios modos de vibración particulares y que regulan en carácter dirradical de la molécula asociado a su flexibilidad estructural. El principal objetivo, por tanto, de este capítulo es evaluar cómo afecta la flexibilidad del puente de la molécula **CAR** a sus propiedades magnéticas actuando a través de los distintos modos de vibración. Evaluaremos la hipótesis de **acoplamiento espín-vibración**. Este estudio ha dado lugar a la publicación titulada: “Normal & reversed spin mobility in a diradical by electron-vibration coupling” en *Nature Communications*.

Y. Shen, G. Xue, Y. Dai, S. Moles, H. Chen, D. Wang, F. Miao, F. Negri, Y. Zheng, J. Casado, *Nat. Commun*, **2021**, 12, 6262.



Esquema I. 1. Estructuras Kekulé capa cerrada (izquierda) y abierta (derecha) de la molécula **CAR**.

- **Sección B:**

Capítulo II. Efecto del heteroátomo embebido en estructuras fluorénicas. En la segunda sección se estudiará el compuesto 5,9-dimesitildifluoren[2,3-*b*:3',2'-*d*]tiofeno y sus derivados con heteroanillo central de furano, pirrol y tiofeno doblemente oxidado. De forma genérica, el nombre de esta familia de compuesto será abreviado como **DFX** (de sus siglas en inglés “**Di**Fluoreno” y donde **X** = Th, Fu, Py, ThSO<sub>2</sub>),

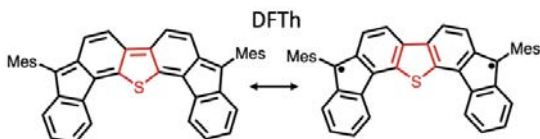
## II. Objetivos

sintetizados por el grupo del profesor *Shin-Ichiro Kato*, de la Universidad de la Prefectura Shiga en Japón (Esquema II.2).

En este segundo capítulo la familia **DFX** permite abordar el estudio del papel que juega la aromaticidad del anillo central, por un lado, y por otro la interacción dador-aceptor a través de efecto captodativo, ambos relacionados con la modulación del carácter dirradical y la relación que guarda éste último con el comportamiento ambipolar eléctrico que presenta esta familia de compuestos.

La hipótesis que queremos desarrollar en este capítulo es el efecto combinado a nivel **intramolecular del carácter dirradical** y el efecto de éste a la **estructura electrónica intermolecular** y en las propiedades de transporte de carga desarrollando la relación entre **carácter dirradical y ambipolaridad eléctrica**. Este estudio ha dado lugar a la publicación titulada: “Medium diradical character, small hole and electron reorganization energies and ambipolar transistor in difluorenoheteroles” y aparecida en la revista *Angewandte Chemie International Edition*.

S. Moles, S. Mori, N. Tabaka, R. Kishi, R. González, A. Harbuzaru, R. Ponce, J. M. Beloqui, S. Suzuki, C. Kitamura, C. J. Gómez, Y. Dai, F. Negri, M. Nakano, S. Kato, J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202206680.



**Esquema I. 2.** Estructuras Kekulé capa cerrada (izquierda) y abierta (derecha) de la molécula **DFTth** en representación de la familia **DFX**.

- **Sección C:**

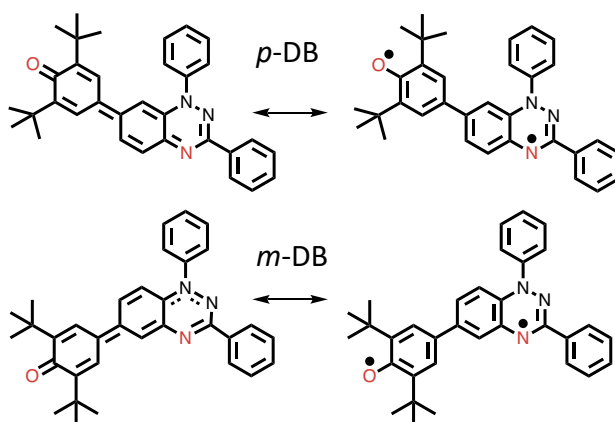
Capítulo III. Efecto de la asimetría molecular. En esta tercera sección se estudiará el compuesto con nombre IUPAC: 2,6-di-*tert*-butil-4-(1,3-difenilbenzo[e][1,2,4]triazin-7(1*H*)-iliden)ciclohexa-2,5-dien-1-ona. Este compuesto en su forma dirradical está constituido de una unidad del conocido como radical de Blatter conectada en posición relativa *para*- a través del puente conjugado a una semiquinona o radical fenoxilo, por lo que se utilizará la abreviación **p-DB** (de *para*-Dirradical de **B**latter) para hacer referencia a dicho compuesto. Además, también se estudiará el isómero sustituido en posiciones relativas *meta*-, cuya abreviación será

**m-DB.** Ambos compuestos han sido sintetizados por el grupo del profesor *Yonghao Zheng*, de la Universidad de Ciencias electrónica y Tecnología de China (Esquema II. 3).

Este par de isómeros electrónicos proporcionan la posibilidad de estudiar el carácter dirradical en moléculas **asimétricas** junto con la naturaleza **zwitteriónica** de las mismas. En este caso en particular se ha establecido el objetivo de proporcionar una adaptación, de forma cualitativa, de la descripción del acoplamiento magnético para moléculas asimétricas.

La hipótesis que queremos desarrollar en este capítulo es el efecto de la competición entre la formación de un dirradical y el efecto de la existencia de interacciones dador-aceptor con transferencia de carga, ambas propiedades vistas como antagónicas. La extrapolación de los conceptos y el conocimiento de las propiedades de los dirradicales simétricos nos ayudará a entender y proponer el esclarecimiento de la aparición simultánea de propiedades de transferencia intramolecular de carga y de propiedades magnéticas asociadas a la existencia de dirradicales. Este estudio ha dado lugar a la publicación titulada: “Asymmetric and zwitterionic Blatter diradicals” aparecida en la revista *Chemical Science*.

F. Miao, Y. Ji, B. Han, S. Moles, H. Chen, G. Xue, L. Cai, J. Casado, Y. Zheng, *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 2698.



**Esquema I. 3.** Estructuras capa cerrada y dirradical de las moléculas **p-DB** (arriba) y **m-DB** (abajo).

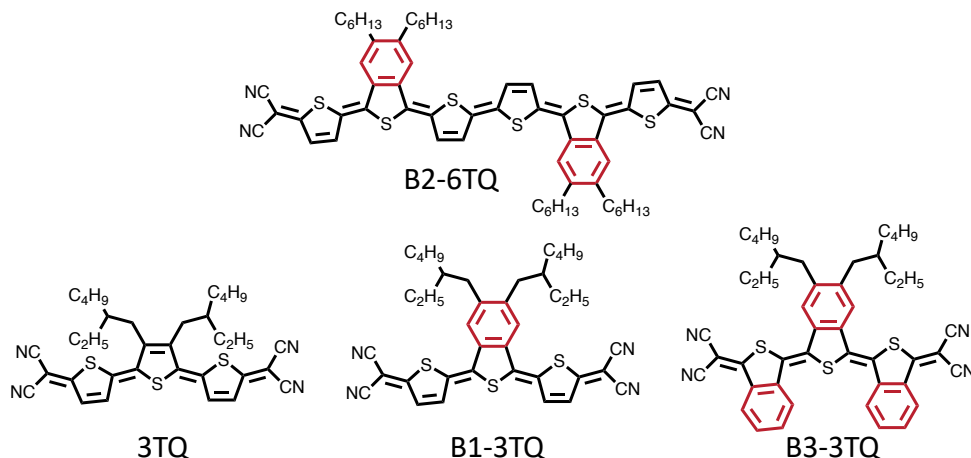
- **Sección D:**

Capítulo IV. El efecto de la sustitución lateral y la aparición de la conjugación cruzada (o *cros-conjugación*). En el primer capítulo de la última sección se abordará el estudio de una serie de derivados de oligotiofenos quinoides tetracyano sustituidos con anillos de benceno fusionados lateralmente a través de las posiciones  $\beta$  y  $\beta'$  de los tiofenos en distintas posiciones. Los casos “límite” los constituyen las estructuras sin ningún tipo de fusión lateral, 2,2'-((2*E*,2''*E*)-3',4'-bis(2-ethylhexil)-5*H*,5''*H*-[2,2':5',2''-tertiofeno]-5,5''-diilidene)dimalononitrilo, **3TQ**, y el trímero con todos los anillos de tiofeno fusionados lateralmente, 2,2'-((1*E*,1''*E*)-5',6'-bis(2-ethylhexil)-3*H*,3''*H*-[1,1':3',1''-terbenzo[*c*]tiofeno]-3,3''-diiliden)dimalononitrilo, **B3-3TQ**. La abreviación del nombre en esta familia de moléculas, **Bn-mTQ**, se basa en el número de unidades de benceno fusionadas **Bn** y el número de anillos de tiofenos quinoides, **mTQ**. Esta familia de moléculas ha sido sintetizada por el grupo del profesor *Yutaka Ie*, de la Universidad de la Universidad de Osaka en Japón.

Por una parte, las moléculas que integran este capítulo permiten evaluar la influencia de la conjugación cruzada proporcionada por la inclusión de unidades de benzotiofeno sobre el carácter dirradical y sobre la estabilización y estructura de las especies cargadas, tanto aniones como cationes. En el caso de las especies monovalentes han sido estudiadas en el contexto de los compuestos de valencia mixta. Por otra parte, también se ha investigado la relación entre la estructura molecular de compuestos quinoides y sus procesos fotofísicos más relevantes, entre ellos, y de modo excepcional, las propiedades de emisión de luz en la región de infrarrojo cercano del espectro electromagnético.

La hipótesis que queremos desarrollar en este capítulo es la relación entre los fenómenos de **conjugación cruzada** en moléculas con estructura tipo **pro-dirradical** y su influencia en propiedades de emisión de luz y de estabilización y transporte intramolecular de carga. Este estudio ha dado lugar a la publicación titulada: “Oligoene and cyanine features of tetracyano quinoidal oligothiophenes” aparecida en la revista *Journal of Materials Chemistry C*.

S. Moles, J. L. Zafra, K. Yamamoto, Y. Aso, Y. Ie, J. Casado, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 10727.



**Esquema I. 4.** Estructura química de las moléculas que componen la familia **Bn-mTQ**, donde n es el número de anillos bencenoides fusionados lateralmente y m el número de unidades de tiofeno.

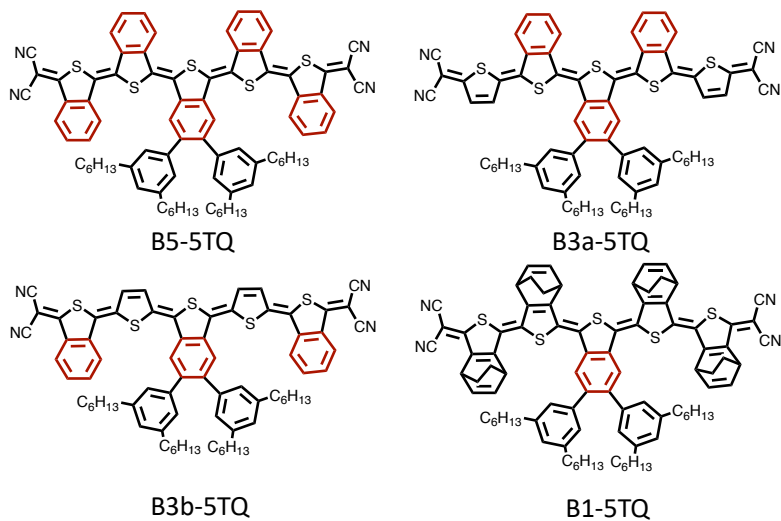
Capítulo V. Extrapolación del efecto de la sustitución lateral y conjugación cruzada con la extensión de la longitud de los oligómeros. En el último capítulo se continua con el estudio de derivados de oligotiofenos quinoides tetraciano sustituidos análogos a los presentados en el capítulo anterior. En este caso todas las moléculas están constituidas por 5 unidades de tiofeno, **Bn-5TQ**.

Como en capítulo anterior, se evaluará tanto el efecto de la posición de la sustitución lateral de anillos de benceno como el número de anillos fusionados. En este conjunto de moléculas, la mayor longitud de cadena confiere, a priori, un mayor carácter dirradical que a sus homólogos más cortos. Por tanto, la conjugación cruzada en este conjunto de moléculas permitirá profundizar en cómo ésta modula el carácter dirradical. Este conjunto de moléculas también ha sido sintetizado por el grupo del profesor *Yutaka Ie*, de la Universidad de la Universidad de Osaka en Japón.

La hipótesis adicional que deseamos explorar es el impacto de la conjugación cruzada sobre moléculas con estructuras quinoides extendidas y de bajo gap óptico (pequeña diferencia de energía HOMO-LUMO) que a priori incrementa el carácter dirradical y su impacto en las propias propiedades ópticas y electrónicas. Este estudio ha dado lugar a la publicación titulada: “Cross-conjugated isothianaphthene quinoinds: a versatile strategy for controlling electronic structures” aparecida en la revista *Journal of Materials Chemistry C*.

K. Yamamoto, S. Moles, S. Jinnai, E. Jeong, K. Matsuo, M. Suzuki, H. Yamada, J. Casado, Y. Ie, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 4424.

## II. Objetivos



**Esquema I. 4.** Estructura química de las moléculas que componen la familia **Bn-5TQ**, donde n es el número de anillos bencenoides fusionados lateralmente.



# III. METODOLOGÍA

---





### III. METODOLOGÍA

#### III.I El espectro electromagnético

La naturaleza de la luz ha sido abordada a lo largo de la historia por filósofos y científicos. Ya en la antigua Grecia, en torno al 495-435 a.C., había filósofos como Empédocles<sup>[1]</sup> que se esforzaron en dar una respuesta racional al comportamiento de la luz, considerando la luz como un fluido que emanaba de los ojos del observador. Pero no es hasta 1497 de la mano de Leonardo da Vinci cuando se produce el primer registro documentado de la descripción del fenómeno que da lugar a la concepción moderna de la luz. En dicho fenómeno, la luz del Sol atravesaba un vaso con agua y proyectaba en el suelo un conjunto de luces de colores.<sup>[2]</sup> Posteriormente, Isaac Newton en 1665 realizó una observación más minuciosa con la intención de explicar el fenómeno. Newton dispersó un haz de luz blanca en el espectro de colores del arcoíris haciéndola pasar a través de un prisma. Además, desarrolló el primer espectroscopio, empleando un aparato con una abertura que permitía el paso de la luz sobre una lente, un prisma y una pantalla.<sup>[3]</sup>

Newton manifestó que la luz era una corriente de partículas diminutas, atribuyéndole naturaleza corpuscular a la misma, mientras que su rival, el físico holandés Christiaan Huygens, sugirió que podría tratarse de una onda.<sup>[4]</sup> En 1800 Thomas Young llevó a cabo el experimento de la doble rendija, cuyas conclusiones demostraban sin lugar a duda la naturaleza ondulatoria de la luz.<sup>[5]</sup> En dicho experimento Young hizo pasar el haz luminoso de una vela a través de dos ranuras verticales y proyectó los haces resultantes en una pantalla. Utilizó argumentos geométricos para demostrar que el patrón de interferencia obtenido en la pantalla se debía inequívocamente a la superposición de ondas luminosas procedentes de las dos ranuras.

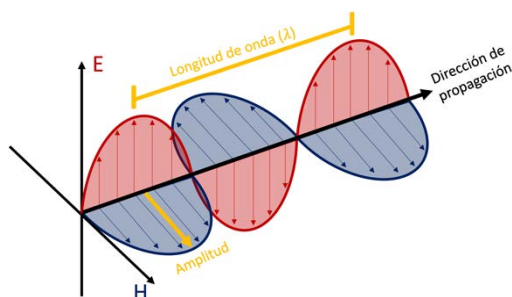
Posteriormente, Clerk Maxwell en 1865 publicó un artículo titulado “Una teoría dinámica del campo electromagnético” donde aparecen por primera vez las conocidas como ecuaciones de Maxwell.<sup>[6]</sup> Estas 4 ecuaciones unan las leyes fenomenológicas sobre la electricidad y el magnetismo, y gracias a ellas posteriormente Maxwell predice la existencia de las ondas electromagnéticas.<sup>[6]</sup> Al calcular la velocidad de propagación de estas ondas observó que coincidía con la velocidad de propagación de la luz, recientemente medida en un experimento por Fizeau en 1849,<sup>[7]</sup> por lo que Maxwell fue quien relacionó formalmente por primera vez la naturaleza de la luz con la de una onda electromagnética.

La idea de que la naturaleza de la luz era ondulatoria duró aproximadamente 100 años, hasta que en 1900 Max Planck formuló que la energía electromagnética se radia en unidades pequeñas y discretas llamadas cuantos, conocidos hoy en día como fotones.<sup>[8]</sup> En 1905 Albert Einstein, basándose en el trabajo de Planck, postuló la naturaleza dual de los fotones o dualidad onda corpúsculo, y la empleó para explicar el efecto fotoeléctrico descubierto por el propio Einstein.<sup>[9]</sup>

La dualidad onda corpúsculo queda patente en el hecho de que coexistan fenómenos como la reflexión, refracción o difracción que son característicos de las ondas, con otros procesos como la absorción o emisión, en los que la radiación electromagnética está involucrada, y que requieren considerar a los fotones como partículas, con sus correspondientes energías discretas, para ser explicados.<sup>[10]</sup>

Hoy en día se entiende por radiación electromagnética una forma de energía transportada a través del espacio mediante ondas producidas por la oscilación o aceleración de las cargas eléctricas. Este transporte de energía ocurre en cantidades discretas denominados cuantos o fotones.

En la descripción ondulatoria de la radiación electromagnética, la radiación está compuesta por un campo magnético ( $\vec{B}$ ) y un campo eléctrico ( $\vec{E}$ ) ortogonales entre sí y con respecto a la dirección de propagación de la onda. Los parámetros que permiten describir la onda que constituyen ambos campos son amplitud (A), vector de onda, velocidad de propagación, frecuencia ( $\nu$ ) y longitud de onda ( $\lambda$ ) (Figura III. 1). La longitud de onda se define como la distancia lineal entre dos puntos en fase de dos ondas consecutivas, y la frecuencia como el número de oscilaciones que tienen lugar por unidad de tiempo.<sup>[11,12]</sup>



**Figura III. 1.** Oscilación de los campos eléctrico ( $\vec{E}$ ) y magnético ( $\vec{B}$ ) en una onda plana.

Para la espectroscopía la longitud de onda y la frecuencia son de suma importancia, ya que en base a estos parámetros se clasifican los distintos tipos de radiación y, además, permiten conectar la naturaleza ondulatoria y corpuscular de los

fotones mediante la **Ec. III. 1** en la que cada fotón tiene asignada una energía discreta. También aparecen en la expresión la constante de Planck,  $h$ , cuyo valor es  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s y la velocidad de la luz en el vacío,  $c$ .

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec.III. 1}$$

La frecuencia puede expresarse como número de ondas,  $\bar{\nu}$ . Este parámetro es habitualmente utilizado en campos como, por ejemplo, la espectroscopía vibracional, y se define como el número de ondas por centímetro ( $\bar{\nu} = \nu/c$ ) y su relación con la  $\lambda$  es inversamente proporcional ( $\bar{\nu} = 1/\lambda$ ).

### III.II Técnicas espectroscópicas

La espectroscopía se define como el estudio de la relación de la radiación electromagnética con sistemas físicos, bien porque interactúen entre sí, o porque sean dichos sistemas los que producen este tipo de radiación. A través de la espectroscopía se puede obtener información del sistema bajo estudio a distintos niveles, ya sea estructural, electrónico o vibracional entre otros.

En función de la región del espectro electromagnético que se utilice, la radiación produce efectos diferentes sobre la materia, y ello da lugar a las distintas espectroscopías con las que se pueden obtener diferentes tipos de información. En la Figura III. 2 se muestran las regiones en las que se divide el espectro electromagnético junto con el tipo de cambio provocado en la materia.

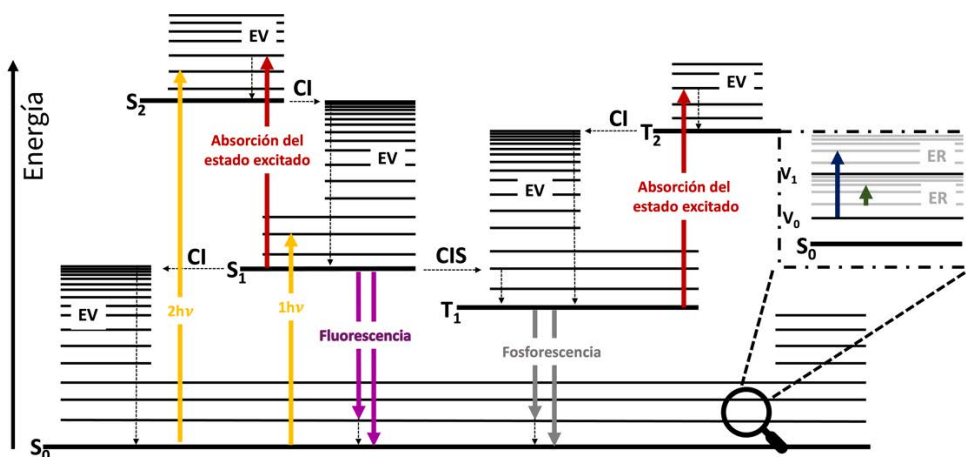
El fenómeno elemental que da lugar a la espectroscopía está basado en la idea de cuantificación de la energía de Planck. Los sistemas microscópicos, como átomos y moléculas, poseen una distribución de estados energéticos discretos, entendidos estos como una distribución de probabilidad de que los átomos o moléculas se encuentren en dichos estados. Al estado de mínima energía se le conoce como estado fundamental ( $E_1$ ), y a los estados que se encuentran por encima en energía se les denomina estados excitados ( $E_{1+n}$ , siendo  $n$  un número entero positivo). De esta forma, un sistema puede absorber radiación cuantizada (un fotón) para pasar del estado fundamental a uno excitado en caso de la absorción (espectroscopía de absorción), o emitir radiación para pasar de un estado excitado al estado fundamental (espectroscopía de emisión). La energía de la radiación absorbida debe ser mayor que la diferencia de energía entre los dos estados involucrados en la transición, de acuerdo con la ecuación de Einstein,  $\Delta E = E_{\text{fotón}} = h\nu$ .<sup>[11,12]</sup>

Cambios en el espín		Cambios rotacionales	Cambios vibracionales	Cambios en la estructura electrónica		Cambios nucleares
	$10^{-2}$	1	$10^2$	$10^4$	$10^6$	$10^8$
10 m	100 cm	1 cm	100 $\mu$ m	1000 nm	10 nm	100 pm
$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{18}$
<b>RMN</b>	<b>EPR</b>	<b>Microondas</b>	<b>Infrarrojo</b>	<b>Ultravioleta Visible</b>	<b>Rayos X</b>	<b>Rayos <math>\gamma</math></b>

**Figura III. 2.** Clasificación de los diferentes tipos de espectroscopías en función de los cambios provocados en la muestra y de la región de la radiación electromagnética empleada para la excitación de la muestra.

El estado energético de los sistemas moleculares queda definido por la contribución de una serie de niveles de energía bien diferenciados entre sí cuya distribución viene determinada por: i) la energía electrónica, asociada a las posiciones medias de los electrones respecto a los núcleos; ii) la energía vibracional, relacionada con las vibraciones de los átomos respecto a su posición de equilibrio; iii) la energía rotacional, dependiente del movimiento de rotación de las moléculas alrededor de sus ejes de inercia.

En la Figura III. 3 se muestra el diagrama de Perrin-Jablonski modificado. En él se muestran los diferentes tipos de transiciones que pueden tener lugar entre los estados energéticos de un sistema molecular, las cuales originan distintos tipos de espectroscopías. Las transiciones ocurridas en las espectroscopías electrónicas ya sean absorción o de emisión, como la fluorescencia o la fosforescencia, suelen estar en la zona ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Las transiciones ocurridas en la espectroscopía vibracional infrarroja son menos energéticas que las anteriores y como su propio nombre indica son generadas por la radiación infrarroja, mientras que en la espectroscopía vibracional Raman las transiciones pueden ser originadas por radiación en la región ultravioleta, visible o el infrarrojo cercano. Por último, las transiciones dentro de la espectroscopía rotacional ocurren en la región de microondas.<sup>[11,12]</sup>



**Figura III. 3.** Diagrama de Jablonski de los diferentes estados energéticos de una molécula junto con las distintas transiciones posibles. S<sub>0</sub>: Estado electrónico singlete; T<sub>n</sub>: Estado electrónico triplete; EV: Estado vibracional; ER: Estado rotacional; hv: Energía de un fotón; CI: Conversión interna; CIS: Cruce intersistémico.

De las diferentes espectroscopías descritas, en la presente tesis doctoral se han empleado principalmente la espectroscopía de absorción electrónica y las espectroscopías vibracionales infrarroja (IR) y Raman.

### III.II.I Espectroscopía de absorción electrónica

La espectroscopía de absorción electrónica emplea una fuente de radiación electromagnética UV-Vis-NIR (de sus siglas en inglés “Ultraviolet-Visible-Near infrared”). La radiación de esta región del espectro electromagnético posee energía suficiente para provocar una transición desde el estado electrónico fundamental a un estado electrónico excitado.

Para conocer la probabilidad de que cualquier transición se produzca (absorción o emisión),  $\psi \rightarrow \psi'$ , es necesario tratar el fenómeno a través de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, que establece que dicha probabilidad viene dada por la siguiente integral,  $p$ , denominada momento dipolar de la transición:

$$p = \langle \psi' | \hat{\mu} | \psi \rangle \quad \text{Ec.III. 2}$$

Donde  $\hat{\mu}$  es el operador asociado al mecanismo físico que permite la interacción de la materia con la energía eléctrica o magnética. De los distintos mecanismos posibles, el mecanismo de dipolo eléctrico es el más intenso y por ello suele ser el único tenido en cuenta.

En función del resultado de la integral de la **Ec.III. 2** se pueden clasificar las transiciones en: permitidas, si el resultado de dicha integral es distinto de cero o prohibidas, si el resultado es exactamente cero. Al conjunto de condiciones que debe cumplir la función de onda del sistema antes de la transición ( $\psi$ ) y después ( $\psi'$ ) para que la transición esté permitida se le conoce como reglas de selección.

La evaluación de las reglas de selección se hace de acuerdo con las propiedades de simetría de la función de estado del sistema. Si las componentes del momento dipolar eléctrico poseen la misma simetría que los vectores de los ejes  $x, y, z$ , entonces, sólo las transiciones en las que la función de estado final del sistema presente la misma simetría en los vectores  $x, y, z$  estarán permitidas, ya que estas funciones de estado serán las que hagan la integral de la **Ec.III. 2** distinta de cero.<sup>[11,12]</sup>

Sin embargo, la propia interacción entre electrones y núcleos o el acoplamiento vibrónico pueden permitir la aparición de bandas débiles en el espectro de absorción electrónica asignadas a transiciones que por simetría debieran ser prohibidas.

En el espectro electrónico de las moléculas también se puede encontrar bandas debidas a la estructura vibracional. Para poder explicar su presencia en el espectro es necesario aplicar el Principio de Franck-Condon.

Desde un punto de vista clásico, el Principio de Franck-Condon establece que, dado que la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, las transiciones electrónicas ocurren en un espacio temporal en el que los núcleos no pueden cambiar su posición.

En una versión mecánico-cuántica del Principio de Franck-Condon, si se considera una molécula diatómica, en el estado inicial la mayoría de las moléculas se encontrarán en el estado vibracional de menor energía del estado electrónico fundamental (Figura III.4). De acuerdo con la distribución de probabilidad (dada por el cuadrado de la función de onda vibracional  $\psi_{vib}^2$ ) la distancia internuclear más probable es la de equilibrio ( $R_e$ ). Por lo tanto, la transición electrónica con mayor probabilidad de ocurrir comenzará con los núcleos en dicha posición. Teniendo en cuenta el principio de Franck-Condon, las posiciones de los núcleos no cambian durante el proceso de absorción, por lo que las transiciones electrónicas más probables son las transiciones verticales que conservan las posiciones  $R_e$  de los núcleos y en las que el estado vibracional excitado encuentre un máximo en  $\psi_{vib}^2$  (Figura III. 4, flecha amarilla). Consecuentemente, la transición más probable se traducirá en la banda más intensa en el espectro de absorción electrónico. En base a

esta descripción, se puede definir el concepto de transición vertical como aquella en la que no cambian las posiciones de los núcleos.

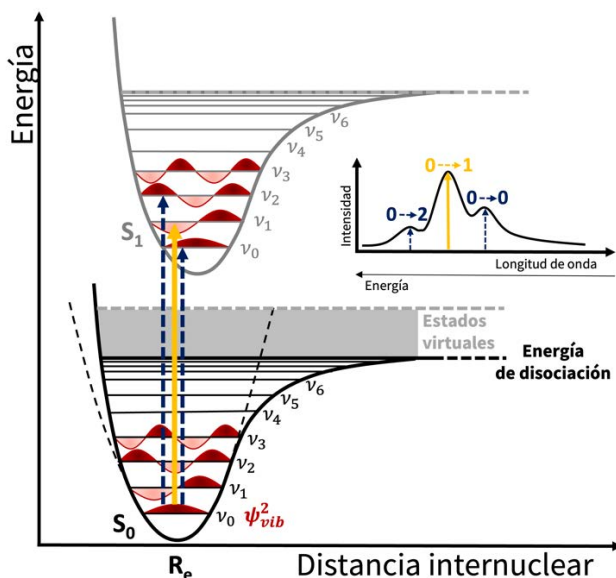
Cercano al estado vibracional final más probable también se encontrarán estados vibracionales que posean una probabilidad considerable de que los núcleos se encuentren en las posiciones  $R_e$ , y, en consecuencia, la probabilidad de que esa transición ocurra no es despreciable. Estas transiciones son las que proporcionan la estructura vibrónica de las bandas electrónicas (flecha azul marino). Dichas transiciones se pueden indicar acorde a sus niveles vibracionales. Si se parte desde el nivel vibracional de menor energía del estado electrónico fundamental al nivel de menor energía vibracional del estado electrónico excitado, será una transición  $0 \rightarrow 0$ , al primer nivel vibracional del estado excitado,  $0 \rightarrow 1$ , al segundo nivel vibracional,  $0 \rightarrow 2$ , y así sucesivamente.

La intensidad de una transición es proporcional al cuadrado del módulo del momento dipolar de transición,  $|p|^2$ , y esta es a su vez, proporcional al cuadrado del módulo de la integral de solapamiento entre los estados vibracionales del estado electrónico fundamental y del estado electrónico excitado,  $|S_{vf,vi}|^2$ . Esta integral de solapamiento da cuenta de la similitud entre dichos estados vibracionales,  $S = 0$ , cuando no existe similitud y  $S = 1$ , cuando la coincidencia es perfecta. A  $|S_{vf,vi}|^2$  se le conoce como Factor de Franck-Condon para la transición, y es este solapamiento entre las funciones de onda de los estados vibracionales involucrados en la transición electrónica el responsable de la estructura vibracional que se puede observar en el espectro electrónico.

Las transiciones electrónicas también pueden ser descritas en base a los orbitales moleculares involucrados en el proceso de absorción. Los electrones de valencia del estado fundamental se alojan en orbitales moleculares tipo  $\sigma$  y  $\pi$ , si son electrones enlazantes y en orbitales tipo  $n$  si son electrones no enlazantes. Además, existen orbitales moleculares vacíos a los que los electrones de valencia pueden ser promovidos, conocidos como orbitales  $\sigma^*$  y  $\pi^*$  anti-enlazantes.

A los grupos funcionales responsables de la absorción electrónica se les denomina cromóforos. En cromóforos sin orbitales  $\pi$  ni  $n$  (no enlazantes) la única transición posible es  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , la cual requiere de radiación en la región del ultravioleta lejano, es decir, es una transición que demanda una alta energía. Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ , sin embargo, se pueden observar en la región visible, o en el infrarrojo cercano, y aportan información de gran valor sobre la estructura electrónica.<sup>[4,5]</sup> Dos ejemplos de ello son la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del doble enlace  $C=C$ , o la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo carbonilo.

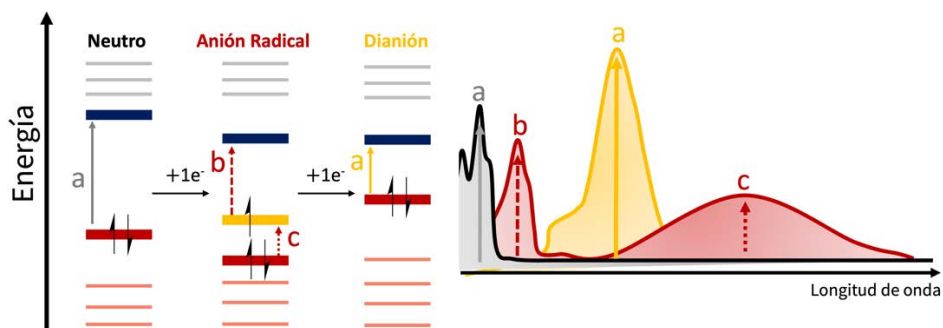




**Figura III. 4.** Curva de Energía potencial de Morse para el estado electrónico fundamental ( $S_0$ ) y excitado ( $S_1$ ) de una molécula, junto con el correspondiente espectro de absorción electrónica.

**Sistemas  $\pi$ -conjugados.** La espectroscopía electrónica es particularmente útil para el estudio de sistemas  $\pi$ -conjugados, ya que la transición electrónica más importante en este tipo de sistemas es la transición HOMO-LUMO que corresponde a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  y es la que da cuenta de las propiedades semiconductoras de este tipo de materiales. Mediante el análisis de los desplazamientos de las bandas de absorción correspondientes, esta técnica permite obtener información acerca de la evolución de la diferencia de energía HOMO-LUMO al variar la longitud de conjugación efectiva o el patrón de conjugación. Por otra parte, la espectroscopía de absorción electrónica es una herramienta de referencia para el estudio de las especies cargadas en este tipo de sistemas, ya que las huellas espectroscópicas de las transiciones electrónicas que se producen al inyectar o extraer carga están extensamente descritas. Así, el análisis de los perfiles espectrales de absorción electrónica de especies cargadas en sistemas  $\pi$ -conjugados aporta información de gran utilidad sobre la evolución de la estructura electrónica y, en cierta forma, de la estructura molecular, que se producen en los procesos redox de este tipo de sistemas.<sup>[13-17]</sup>

La reducción/oxidación progresiva de la muestra produce, en primer lugar, el radical monovalente (catión o anión), y posteriormente la especie cargada divalente (dicatión o dianión) Los cuales presentan patrones espectrales característicos (Figura III. 5).



**Figura III. 5.** Esquema de la estructura electrónica de las siguientes especies y sus transiciones: neutras (gris); anión radical anión (rojo) y de las especies dianiónicas (amarillo), junto a sus perfiles espectrales correspondientes (derecha). HOMO (líneas horizontales rojo oscuro); LUMO (líneas horizontales azules); SOMO (línea horizontal amarilla); HOMO-n (líneas horizontales rosas); LUMO+n (líneas horizontales grises). La asignación de las transiciones es: a: HOMO→LUMO; b: SOMO→LUMO y c: HOMO→SOMO. Por claridad solo se ha representado las especies reducidas, las especies oxidadas tienen un perfil espectral similar.

La adición o extracción de un electrón en un sistema linealmente  $\pi$ -conjugado genera dos bandas en su espectro de absorción electrónico (Figura III. 5, perfil espectral de un anión radical en rojo). Una vez obtenido el anión o catión radical con configuración electrónica doblete, la transición más intensa corresponde a la transición SOMO→LUMO, mientras que la segunda banda, que aparece a menor energía, suele ser una banda ancha en el infrarrojo cercano y es atribuida a la transición HOMO→SOMO.<sup>[18-20]</sup> De la misma forma que en las especies neutras, en los radicales monovalentes el aumento de la secuencia  $\pi$ -conjugada provoca un desplazamiento al rojo de sus dos bandas de absorción electrónica.

Con la adición o extracción de un segundo electrón se obtiene una especie divalente, que produce una banda intensa de absorción provocada por la transición electrónica HOMO→LUMO (Figura III. 5, perfil espectral y transiciones en amarillo) y cuyo perfil espectral se identifica con el de un dianión.<sup>[19,20]</sup>

**Registro de espectros.** En la presente Tesis Doctoral los espectros de absorción electrónica fueron registrados con un espectrofotómetro Cary 5000, cuyo detector PBSmart ofrece una resolución de hasta 0,4 nm y permite trabajar en una ventana espectral que va desde los 175 a los 3300 nm. Para la obtención de espectros a temperatura variable se ha empleado el criostato óptico OPTITSTAT®DN de Oxford Instruments junto a un controlador de temperatura, ambos acoplados al espectrofotómetro Cary 5000. El espectrofotómetro Cary 5000 cuenta con varias lámparas como elemento de excitación para el rango espectral anteriormente mencionado. Como elemento de dispersión posee una rejilla que dispersa la luz en las distintas longitudes de onda y por último un detector que transforma la radiación en una señal eléctrica que pueda ser procesada por el ordenador.

Para el estudio de especies cargadas por vía electroquímica se empleó una celda OTTLE (del inglés “Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical”), la cual consta de una malla de hilos de platino, con 32 hilos por centímetro cuadrado como electrodo de trabajo, un hilo de platino como electrodo auxiliar, un electrodo de *pseudo*-referencia de Ag/Ag<sup>+</sup> y ventanas de cuarzo. Además, se empleó como electrolito de fondo hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) con una concentración 0,1M.

En cuanto a los disolventes empleados para la obtención de los espectros, han sido principalmente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de la casa Sigma-Aldrich/Merck, de grado espectroscópico 99,8% y 2-meTHF de la casa Sigma-Aldrich, también de grado espectroscópico  $\geq 99\%$ . Se prepararon disoluciones de distintas concentraciones en función el coeficiente de extinción molar y la solubilidad del analito, pero siempre en el rango de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-5</sup> mol/L.

### III.II.II Espectroscopía vibracional

Describir la posición de una partícula en un espacio tridimensional requiere emplear tres ejes de coordenadas, en los que la partícula presenta tres grados de libertad, cada uno de ellos asociado a la traslación de la partícula sobre cada eje. Para el caso de una molécula poliatómica con N átomos, los grados de libertad deben definirse por la capacidad de traslación de cada uno de los átomos, teniendo así 3N grados de libertad. De entre todos estos grados de libertad, tres de ellos corresponden a traslaciones del centro de masas de la molécula a lo largo de los ejes cartesianos y otros tres a rotaciones de la molécula respecto a sus ejes de inercia (dos en caso de una molécula lineal, ya que sólo existe la posibilidad de giro sobre dos ejes). Por tanto, existen 3N-6 grados de libertad o vibraciones independientes que no conlleven el desplazamiento o la rotación de la molécula (3N-5 para el caso de una molécula lineal). Estas vibraciones se denominan modos normales de vibración y, como se acaba de describir, son desplazamientos colectivos de los núcleos en los que el centro de masas no varía y presentan la misma frecuencia, encontrándose en fase con diferentes amplitudes.

En función de la información que se necesite obtener y de los sistemas bajo estudio, puede no ser necesaria una asignación rigurosa del espectro, en determinadas ocasiones se puede obtener información valiosa, bien recurriendo a la comparación del espectro con el de sistemas análogos o con la comparación exclusiva de bandas asignadas a los grupos funcionales de interés de la molécula.

### III.II.II.1 Espectroscopía vibracional Infrarroja

La mayoría de las transiciones que tienen lugar entre estados vibracionales requieren de radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético, por lo que la espectroscopía de absorción vibracional se conoce como espectroscopía infrarroja (IR).

De acuerdo con las reglas de selección de dipolo eléctrico, para hacer la integral de la **Ec. III. 2** diferente de cero,  $\hat{\mu}$  debe cambiar durante la transición. Por lo que para obtener una vibración activa en espectroscopía IR el momento dipolar de la molécula debe cambiar durante el desplazamiento relativo de los átomos (por este motivo las moléculas homonucleares son inactivas en espectroscopia IR). Además, solo las transiciones entre dos estados vibracionales consecutivos absorben radiación IR, aunque esta es una regla de selección derivada del modelo armónico, y como quiera que las moléculas poliatómicas también presentan vibraciones anarmónicas, las transiciones entre estados vibracionales no consecutivos también son activas, pero con menores intensidades. Teniendo en cuenta lo anterior, dado que la transición fundamental es la más probable ( $\nu_n \rightarrow \nu_{n\pm 1}$ ), a temperatura ambiente normalmente será desde  $\nu_0$  a  $\nu_1$ , pudiéndose observar también sobretonos ( $\nu_n \rightarrow \nu_{n\pm 2,3\dots}$ ) con menor probabilidad. <sup>[11,12]</sup>

**Sistemas  $\pi$ -conjugados.** Debido que a las moléculas  $\pi$ -conjugadas poseen un pequeño momento dipolar, estas no presentan bandas intensas de absorción IR. Sin embargo, si que se emplea para el estudio de este tipo de sistemas, ya que hay grupos funcionales, como el grupo carbonilo o ciano, que poseen una frecuencia de vibración muy característica en una zona del espectro donde no absorben otros grupos.

Mediante la comparación del comportamiento que muestran las frecuencias de vibraciones asociadas a estos grupos funcionales dentro de una serie oligomérica se puede determinar si los enlaces entre los átomos implicados se han debilitado o reforzado. Además, si dichos grupos funcionales se encuentran conjugados con el esqueleto- $\pi$  de la molécula, también se puede deducir cómo se ve afectada la deslocalización  $\pi$ -electrónica, bien por el aumento de la cadena oligomérica o por la adición de una carga. <sup>[14]</sup>

**Registro de espectros.** Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral los espectros de absorción infrarroja se registraron en un espectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) Vertex 70, que permite trabajar en un rango espectral que va desde los 7500 a los 400  $\text{cm}^{-1}$ . Un espectrómetro FT-IR emplea un interferómetro de Michelson (en lugar de un elemento de dispersión) para producir un

interferograma, que posteriormente es transformado a un espectro IR a través de un tratamiento matemático conocido como transformada de Fourier.<sup>[21]</sup> El registro de los espectros se ha llevado a cabo tanto en estado sólido, (en pastillas de KBr de la casa Sigma-Aldrich/Merck, para FT-IR de grado  $\geq 99\%$ ), como en disolución, empleando como disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### III.II.II.II Espectroscopía vibracional Raman

La espectroscopía Raman a pesar de ser una técnica vibracional como la espectroscopía IR, posee una naturaleza física diferente, hecho que queda patente si se tiene en cuenta el tipo de radiación que detecta cada técnica: mientras que en la espectroscopía IR se detecta la radiación absorbida, en la espectroscopía Raman es la luz dispersada la que es objeto de estudio.

Como se ha descrito anteriormente, cuando un fotón interactúa con la materia este puede ser absorbido o emitido y provocar un tránsito entre dos estados estacionarios. Sin embargo, también es posible que el fotón interactúe con la molécula en cuestión y sea re-emitido desde un estado de vida corta o no estacionario, llamado estado virtual. Debido a la inherente inestabilidad de los estados virtuales la radiación es re-emitida rápidamente en todas las direcciones. Esta radiación re-emitida es la que se conoce como luz dispersada.

Fue Chandrasekhara Venkata Raman quien descubrió el fenómeno de dispersión de la luz en 1928 y cuyo hallazgo le haría merecedor del Premio Nobel de Física en 1930.<sup>[22]</sup>

En el fenómeno de dispersión de la luz, la radiación incidente distorsiona la nube electrónica alrededor de los núcleos provocando una transición a un estado virtual, el cual no se corresponde con ningún estado vibracional de la molécula y cuya energía depende de la energía de la fuente de luz empleada. Dado que el fenómeno físico que rige dichas transiciones es la distorsión de la nube electrónica, la magnitud física que da cuenta de dicho fenómeno es la polarizabilidad molecular.

Una vez el fotón ha sido dispersado, pueden presentarse dos escenarios: en la primera de ellas se produce una dispersión sin intercambio de energía, en la que el fotón incidente posee la misma energía que el fotón dispersado y en consecuencia ambos poseen también la misma frecuencia. Esta es una dispersión elástica y es llamada dispersión Rayleigh. En la segunda se produce una dispersión de la radiación con intercambio de energía, donde el fotón incidente y el dispersado poseen diferente energía y frecuencia. Este caso se conoce como dispersión inelástica y a pesar de que

es este tipo de dispersión la que aporta información a nivel molecular, es un hecho poco probable de ocurrir ya que solo un fotón de cada  $10^6$ - $10^8$  es dispersado inelásticamente.<sup>[21]</sup>

En función del sentido de la transferencia de energía se puede a su vez dividir en dos tipos diferentes. Si la transferencia de energía se produce desde el fotón a la molécula, el fotón dispersado poseerá menos energía que el de la radiación incidente, dando lugar al fenómeno de dispersión Raman Stokes. Por el contrario, cuando la transferencia de energía se produce desde la molécula al fotón, el fotón dispersado poseerá mayor energía que el fotón incidente, dando lugar a la dispersión Raman anti-Stokes. Para que la dispersión Raman anti-Stokes tenga lugar es necesario que la molécula no se encuentre en su estado vibracional de menor energía  $\nu_0$ , y dado que según la distribución de Boltzmann en la mayoría de las moléculas la población de  $\nu_0$  es mayor que la de los estados vibracionales excitados  $\nu_{1,2,3,\dots}$ , la dispersión Raman Stokes es más intensa que la anti-Stokes (Figura III. 6).

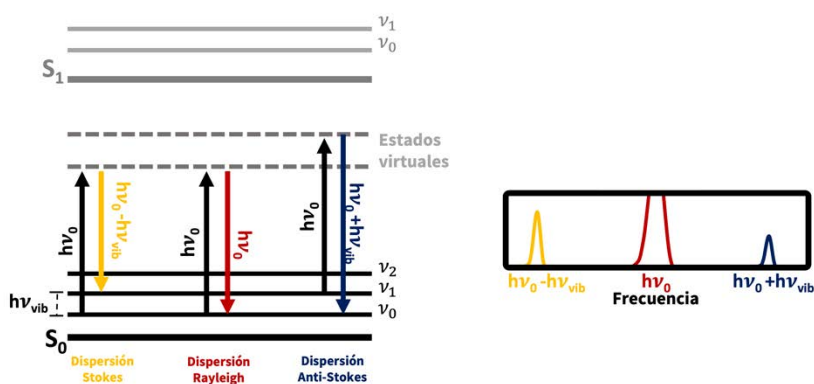


Figura III.6 Representación del fenómeno de dispersión de luz y sus respectivas señales vibracionales.

De lo anterior se puede deducir las diferencias en las reglas de selección que aplican para la espectroscopía Raman e IR, pues para que ocurra una transición en la primera es necesario que se produzca un cambio en la polarizabilidad molecular en lugar del momento de dipolar. De esta forma una transición puede ser activa en espectroscopía IR y no serlo en Raman y viceversa, hecho que convierte ambas espectroscopías en técnicas complementarias.

**Sistemas  $\pi$ -conjugados.** Los sistemas  $\pi$ -conjugados no presentan actividad IR a no ser que estén sustituidos con grupos funcionales polares. Sin embargo, la alternancia de enlaces CC simples y dobles generan una densidad  $\pi$ -electrónica que

le atribuye una alta polarizabilidad a este tipo de sistemas y los hace idóneos para ser estudiados mediante espectroscopía Raman.

Las características generales que se pueden encontrar en los espectros Raman de sistemas  $\pi$ -conjugados son: una alta selectividad de algunas transiciones específicas que dominan el espectro, incluso fuera de resonancia, y un incremento de intensidad junto a un desplazamiento hacia menores frecuencias de la señal Raman asociada a la  $\pi$ -conjugación cuando esta aumenta.

Estas dos características son consecuencia del comportamiento de este tipo de sistemas durante el fenómeno de dispersión, ya que los estados energéticos involucrados están asociados a la densidad  $\pi$ -electrónica colectiva, la cual implica a los orbitales moleculares  $\pi$  y  $\pi^*$ .<sup>[23]</sup>

La teoría de Coordenadas de Conjugación Efectiva (ECC, de sus siglas en inglés "Effective Conjugation Coordinate") es una herramienta útil para comprender mejor el comportamiento Raman de moléculas  $\pi$ -conjugadas. Desde un punto de vista cualitativo, la clave de este modelo reside en que la presencia de una gran densidad  $\pi$ -electrónica da lugar a dos bandas fuertemente activas en Raman, ambas bandas atribuidas a las vibraciones de tensión CC colectivas del esqueleto  $\pi$ -conjugado de la molécula. En dicha vibración colectiva, las vibraciones de tensión de los enlaces dobles C=C ocurren en fase opuesta respecto a la vibración de tensión de los enlaces simples C-C.<sup>[23,24]</sup> Estas dos bandas aparecen en los rangos de 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) y 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ).

En este contexto, a esta vibración colectiva se le conoce como modo de vibración ECC y tiene en cuenta la extensión de la  $\pi$ -conjugación, ya que las frecuencias a las que aparecen sus bandas dependen directamente de la contribución de enlaces C-C y C=C. Cuando se incrementa la deslocalización  $\pi$ -electrónica se reducen las diferencias en las longitudes de los enlaces CC simples y dobles (BLA), de forma que la transformación aromático $\leftrightarrow$ quinoide también puede ser evaluada satisfactoriamente mediante el estudio del espectro Raman y, en concreto, del modo de vibración ECC.<sup>[25-29]</sup>

Las intensidades de las bandas Raman son altamente dependientes de la potencia y de la frecuencia de la fuente de excitación, de forma que, a mayor frecuencia y potencia del láser empleado para la excitación, mayor serán las intensidades. Sin embargo, la elección de estos dos parámetros debe hacerse cuidadosamente ya que algunas muestras pueden degradarse si se emplea una línea de excitación láser muy energética o una potencia elevada. Además, hay que tener en

cuenta que una menor energía de excitación puede evitar procesos de reabsorción electrónica y fluorescencia, que son perjudiciales para la detección de la señal Raman.

Otro fenómeno que debe ser tenido en cuenta en la elección de la longitud de onda de la excitación láser es el efecto de resonancia Raman. Si la frecuencia de excitación está cerca de la energía a la que se produce una transición electrónica, el fenómeno de dispersión Raman puede intensificarse hasta  $10^6$  veces.<sup>[11]</sup> El aumento de la sensibilidad no es la única ventaja que presenta el efecto de resonancia Raman ya que la actividad Raman del cromóforo responsable de la transición electrónica puede verse intensificada selectivamente.<sup>[20,21]</sup>

**Registro de espectros.** En la presente Tesis Doctoral los espectros Raman han sido registrados tanto en estado sólido como en disolución. Además, se han empleado diferentes líneas de excitación, 1064, 785, 633 y 532 nm, tratando siempre de elegir en la medida de lo posible la excitación menos energética para evitar degradación de la muestra. Los equipos empleados para la obtención de los espectros Raman han sido: un equipo FT-Raman Ram II de Bruker, dotado de un láser de Nd:YAG con una longitud de onda de excitación de 1064 nm, y un equipo Micro-Raman Senterra de Bruker dotado también con un láser de Nd:YAG que cuenta con las líneas láser de excitación de 785, 633 y 532 nm. En general, a la hora de registrar los espectros Raman se ha buscado un compromiso entre la obtención de una relación señal/ruido suficiente y la preservación de la integridad de la muestra, para lo cual se ha sido muy cuidadoso en la selección de la potencia empleada, intentando mantenerla siempre en el valor mínimo posible. Para el registro de espectros Raman a temperatura variable se ha empleado el accesorio Linkam FTIR600 conectado a un controlador de temperatura.

### III.III Técnicas complementarias

#### III.III.I Espectroscopías de resonancia magnética.

Las espectroscopías de resonancia magnética son técnicas en la que un campo magnético oscilante induce transiciones de energía en un sistema paramagnético (con electrones desapareados), al desdoblarse éstos por la acción de un campo magnético estático.<sup>[30]</sup>

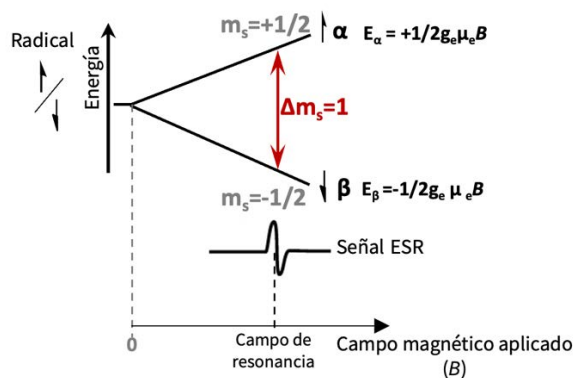
**ESR.** La resonancia de espín electrónico (ESR de sus siglas en inglés “Electronic spin resonance” estudia los dipolos magnéticos de origen electrónico (rango de microondas  $10^9$ - $10^{11}$  Hz). En espectroscopía ESR una especie paramagnética es iluminada con radiación de microondas, a una frecuencia constante,  $\nu$ , mientras que se somete a un barrido de campo magnético,  $\vec{B}$ . La absorción se produce cuando la



diferencia de energía entre los estados asociados al espín desapareado coincide con la energía de la radiación de microondas.

De manera muy simplificada, el funcionamiento de la espectroscopía ESR se puede explicar considerando el caso más sencillo, un sistema con un solo electrón desapareado o monorradical. Este sistema posee un número cuántico de espín de  $\frac{1}{2}$  que, en ausencia de campo magnético, existe en dos estados degenerados correspondientes con los números magnéticos de espín:  $m_s = +1/2$  y  $m_s = -1/2$ . La aplicación de un campo magnético externo hace que estos niveles se desdoble, perdiendo su degeneración y permitiendo inducir transiciones entre ellos si se irradia con la energía adecuada.

Los niveles de energía de las dos orientaciones posibles vienen dados por la ecuación:  $E = g\mu_B m_s B$ , de forma que la energía de un electrón con  $m_s = +1/2$  ( $\alpha$ ) aumenta y la de un electrón con  $m_s = -1/2$  ( $\beta$ ) disminuye al aumentar el campo magnético aplicado. La separación de niveles, por tanto, vendrá dada por la expresión:  $\Delta E = g\mu_B B$ , donde  $g$  representa el factor de Landé, característico de cada especie,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $B$  representa el módulo del campo magnético (Figura III. 7).

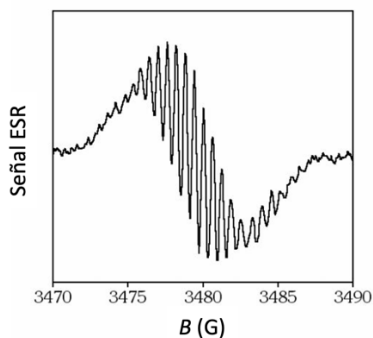


**Figura III. 7.** Separación de los niveles electrónicos tras aplicar un campo magnético.

Esto implica que la especie en cuestión entrará en resonancia para aquellos valores del campo magnético externo en los que la diferencia de energía entre los niveles energéticos que difieren en sus momento angulares de espín sea igual a la energía correspondiente a la frecuencia de irradiación, es decir, cuando se cumpla la relación:  $\Delta E = h\nu = g\mu_B B$ .

La señal de un electrón desapareado puede ser múltiple debido a la interacción del momento magnético de espín electrónico con el estado de espín nuclear ( $I$ ) en

átomos con  $I$  no nulos, como es el caso de los átomos de nitrógeno, con  $I = 1$ . A estas líneas de resonancia se las denomina acoplamiento hiperfino (Figura III. 8).

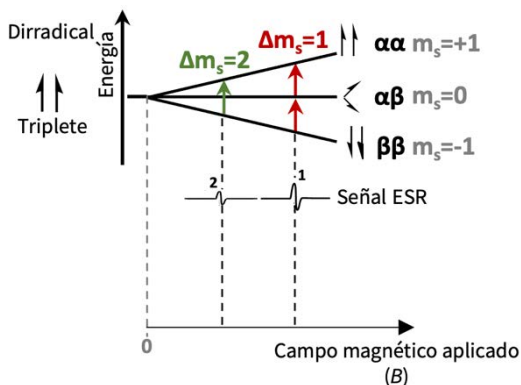


**Figura III. 8.** Espectro ESR de un anión radical donde se pueden apreciar acoplamientos hiperfinos.

La existencia de estos acoplamientos es muy útil en el estudio de especies químicas con electrones desapareados ya que permite obtener información relativa a la distribución del electrón en la molécula dependiendo de sus interacciones con los núcleos.

Los parámetros de un espectro ESR a partir de los cuales se puede obtener información relevante sobre la molécula son, principalmente, el factor de Landé<sup>[31]</sup>, el campo magnético de resonancia, la amplitud  $h$ , y la anchura de la señal  $\Delta H_{pp}$ , y la constante de acoplamiento  $a$ , en el caso de existir acoplamiento hiperfino.

La detección de birradicales suele resultar, a menudo, problemática mediante ESR. En el caso de moléculas conjugadas, la presencia de tripletes implica bajos valores de la  $\Delta E_{HL}$ , de modo que el coste energético de desaparecer los electrones es mínimo. Estos sistemas pueden presentar dos comportamientos distintos: (i) los dos electrones se encuentren tan alejados que no se sientan entre sí, comportándose en la práctica como un monorradical, (ii) que los dos electrones interactúen entre sí, manifestando lo que se denomina desdoblamiento a campo cero, como consecuencia del campo magnético que genera cada electrón sobre el otro. En este último caso, aparecen dos estados de distinta energía: uno simétrico (estado triplete,  $S=1$ ) y otro antisimétrico (estado singlete,  $S=0$ ).



**Figura III. 9.** Transiciones electrónicas permitidas (en rojo) y prohibidas (en verde) para un sistema con  $S=1$ .

En la Figura III. 9 se puede observar como, por la regla de selección  $\Delta m_s = 1$ , las transiciones permitidas para un birradical triplete son dos (flechas rojas), las cuales aparecen a distintos valores de campo magnético. Esto se traduce comúnmente en absorciones anchas en el espectro experimental (envolvente de las dos señales) centradas en la zona  $g=2$ , lo que dificulta enormemente discernir entre una señal correspondiente a un monorradical y a una que proviene de un birradical. Un indicativo inequívoco de la naturaleza birradicalaria triplete de un determinado sistema es la conocida señal a mitad de campo (línea verde en la Figura III. 9). Se trata, sin embargo, de una señal muy débil al deberse a una transición prohibida ( $\Delta m_s = 2$ ) y por ello no siempre se puede detectar, lo que constituye uno de los mayores problemas en la identificación de sistemas en estado triplete. Este inconveniente se ve incrementado con la disminución de la diferencia de energía singlete-triplete, que implica un ensanchamiento de la señal a mitad de campo, algo característico en birradicales orgánicos conjugados como los que se estudian en la presente Tesis Doctoral.

**SQUID.** Los dispositivos superconductores de interferencia cuántica, SQUID (de sus siglas en inglés “superconducting quantum interference devices”) permiten medir la susceptibilidad magnética con un alto nivel de sensibilidad, ya que son capaces de detectar unos niveles de ruido de  $3fT/\sqrt{Hz}$ .<sup>[32]</sup>

Un dispositivo SQUID, consiste en dos superconductores separados por una unión aislante. Josephson formuló en 1962 por primera vez el efecto túnel entre dos superconductores separados por una lámina de aislante.<sup>[32]</sup> La corriente que se genera entre esos dos superconductores separados por un pequeño aislante está directamente relacionada con la diferencia de fase de los dos materiales

superconductores. Como la fase de un estado cuántico se ve alterada por el flujo magnético, este flujo puede medirse con precisión. De esta forma, el flujo magnético se ve afectado por la muestra en caso de tener el estado triplete poblado y la respuesta del producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura,  $\chi T$ , en función de T, proporciona una prueba directa de la detección de un estado triplete poblado.

### III.IV Cálculos químico-cuánticos

La química cuántica se define como la rama de la química teórica que emplea las leyes de la mecánica cuántica para calcular propiedades de sistemas químicos, en ocasiones con un alto grado de complejidad, con el objetivo de establecer relaciones entre dichas propiedades y sus estructuras y de dar soporte a un análisis más exhaustivo de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio.

El empleo de los cálculos químico-cuánticos está ampliamente extendido en el estudio de sistemas  $\pi$ -conjugados, prueba de ello es el uso de modelos teóricos en sistemas con aplicaciones en dispositivos electrónicos, buscando obtener una mejor comprensión de los comportamientos físicos responsables de sus propiedades optoelectrónicas.

En la presente Tesis Doctoral se han llevado a cabo una serie de cálculos químico-cuánticos con el objetivo dar soporte a los resultados experimentales obtenidos. Su fundamento se describe brevemente a continuación.

#### III.IV.I Ecuación de Schrödinger

Tanto la energía, como las propiedades que se derivan de esta, en cualquier sistema molecular pueden ser obtenidas a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.<sup>[33,34]</sup>

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{Ec.III.3}$$

Donde E representa la energía total del sistema,  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano molecular, compuesto por los operadores de energía cinética ( $\hat{T}$ ) y energía potencial ( $\hat{V}$ ) de la molécula en cuestión ( $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ) y  $\psi$  representa la función de onda electrónica.

Los términos relacionados con la energía cinética y energía potencial pueden a su vez describirse teniendo en cuenta de manera explícita los electrones y los núcleos del sistema bajo estudio, como se puede ver en la expresión de la **Ec. III. 4**:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad \text{Ec.III. 4}$$

Donde  $\hat{T}_N$  es el operador de energía cinética nuclear,  $\hat{T}_e$  es el operador de energía cinética electrónica,  $\hat{V}_{eN}$  el operador de energía potencial de interacción electrostática (atracción) entre cada núcleo y cada electrón,  $\hat{V}_{ee}$  el operador de energía potencial de interacción electrostática entre electrones (repulsión) para todo par electrón-electrón, y  $\hat{V}_{NN}$  es el operador asociado a la energía potencial electrostática entre núcleos (repulsión) para todo par núcleo-núcleo.

La ecuación de Schrödinger adquiere tal complejidad con el tamaño del sistema bajo estudio, que solo se ha podido obtener hasta la fecha solución exacta de sistemas hidrogenoides (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, etc.). Resulta imprescindible, por tanto, el uso de aproximaciones, que sean consideradas válidas bajo un determinado conjunto de condiciones, para acercarse a una solución en sistemas más complejos. Las diferentes aproximaciones dan lugar a distintos métodos de resolución.

Un hecho que se puede emplear para reducir la complejidad inherente al problema es que el desplazamiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones, ya que la masa de un electrón es 1836 veces menor que la de un protón. Esta es la base de la aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática.<sup>[35,36]</sup> Para un incremento de tiempo,  $\Delta t$ , lo suficientemente pequeño, los núcleos se pueden considerar fijos con respecto a los electrones. De esta forma, el término  $\hat{T}_N$  se anula, y el término  $\hat{V}_{NN}$  toma un valor constante que ya no representa un problema, pues se puede eliminar con posterioridad (**Ec. III. 5**). Con esta consideración, la aproximación de Born-Oppenheimer permite tratar por separado el movimiento electrónico y el movimiento de los núcleos dentro del sistema.

En la presente Tesis Doctoral se han empleado los cálculos químico-cuánticos para el estudio de la estructura electrónica. Por tanto, se tomará la aproximación del Hamiltoniano molecular al Hamiltoniano electrónico (para núcleos en posiciones fijas, Ecuación III.5) para escribir la ecuación de Schrödinger electrónica (**Ec. III. 6**).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \cancel{\hat{T}_N} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \cancel{\hat{V}_{NN}} \approx \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} = \hat{H}_e \quad \text{Ec.III. 5}$$

0
Cte

$$\hat{H}_e \psi_e = E \psi_e \quad \text{Ec.III. 6}$$

La aproximación de Born-Oppenheimer por sí misma no es suficiente para hacer posible la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger en sistemas complejos, ni si quiera teniendo en cuenta solo la parte electrónica. Debido a esto es necesario recurrir a aproximaciones que permitan simplificar el problema. Los dos tipos

principales son: los métodos *ab initio*, que son aquellos en los que los únicos valores experimentales utilizados son los de las constantes físicas fundamentales, y los métodos semiempíricos, que reemplazan algunas de las integrales del Hamiltoniano por valores experimentales.<sup>[37]</sup>

### III.IV.II Métodos Hartree-Fock (HF)

El método Hartree-Fock o método del campo autoconsistente (SCF, del inglés: “self consistent field”) es un método *ab initio* en el que, además de asumir la aproximación de Born-Oppenheimer, se divide la función de onda electrónica  $\psi_e$ , que contiene toda la información relativa al conjunto de los electrones del sistema, en un producto de funciones de onda asociadas cada una de ellas a un solo electrón (conocido como producto de HF),  $\psi_{e_{total}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \psi_{e_1}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{e_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{e_n}(\vec{r}_n)$ , siendo n el número total de electrones del sistema. Este producto de funciones de onda no es satisfactorio para los electrones ya que la función de onda no es antisimétrica, es decir, no cumple el principio de exclusión de Pauli. Esto se evita tomando una combinación lineal de los productos de las funciones de onda, cuya expresión, para un sistema con n electrones será **(Ec. III. 7)**:<sup>[34,37]</sup>

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_{e_1}(\vec{r}_1) & \psi_{e_2}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{e_n}(\vec{r}_1) \\ \psi_{e_1}(\vec{r}_2) & \psi_{e_2}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{e_n}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{e_1}(\vec{r}_n) & \psi_{e_2}(\vec{r}_n) & \dots & \psi_{e_n}(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad \text{Ec.III. 7}$$

Donde el coeficiente es el factor de normalización y cuyo determinante se le conoce como determinante de Slater.<sup>[34]</sup>

Otra de las aproximaciones tomadas por el método Hartree-Fock para conseguir una solución analítica se basa en tener en cuenta las interacciones de cada electrón con el resto de los electrones a través de un potencial coulombico medio. Es decir, se considera que cada electrón está sometido a un potencial promedio sobre la distribución espacial de todos los demás electrones del sistema. De esta forma el término de la energía potencial del Hamiltoniano  $\hat{V}_{ee}$  ya no depende de las coordenadas de todos los electrones del sistema si no de uno solo, permitiendo sustituir un problema polielectrónico por uno monoeléctrico.

Sin embargo, esta última aproximación omite la correlación dinámica del movimiento de los electrones, por lo que habrá un error en la energía calculada. La energía que corrige el error de no tener en cuenta la correlación dinámica de los electrones se denomina energía de correlación electrónica.

La resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica dentro del marco HF o SCF se lleva a cabo aplicando el principio variacional, en el que las funciones de onda se construyen a partir de una aproximación inicial que se va refinando iterativamente hasta alcanzar un límite de convergencia.

Del método Hartree-Fock se derivan otros métodos multiconfiguracionales más precisos, que asignan a cada electrón un determinante de Slater, con el consecuente aumento del coste computacional, algunos ejemplos de ello son los métodos de interacción de configuraciones (CI), clúster acoplado (CC) o la teoría de perturbación Møller-Plesset (métodos MP2, MP3, etc.).<sup>[38]</sup>

### III.IV.III Métodos Basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Los métodos DFT calculan la energía molecular a través de la densidad electrónica del sistema.<sup>[39,40]</sup> Su éxito reside en el buen compromiso entre precisión y coste computacional en relación con otros métodos.

De acuerdo con los teoremas de *P. Hohenberg* y *W. Kohn*, para moléculas que poseen un estado fundamental no degenerado, la densidad electrónica ( $\rho$ ) es la que determina el operador Hamiltoniano, y, en consecuencia, la estructura electrónica del sistema. De esta forma, en la Teoría del Funcional de la Densidad, la energía del estado fundamental electrónico, así como otras propiedades, son calculadas como función de la densidad electrónica,  $E = E[\rho]$ . La expresión de  $E[\rho]$  puede obtenerse a través de las ecuaciones de Kohn-Sham, en las que se describe la energía del estado fundamental electrónico,  $E$ , para una molécula poliatómica de  $n$  electrones como función de: la energía cinética de los electrones,  $T[\rho]$ , la energía de atracción núcleo-electrón,  $E_{ne}[\rho]$ , la energía de repulsión de Coulomb entre dos electrones,  $J[\rho]$ , y la energía de intercambio y correlación,  $E_{XC}[\rho]$  (**Ec. III. 8 y 9**).<sup>[41]</sup>

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad \text{Ec. III. 8}$$

$$E[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \varphi_i(r_1) dr_1 - \sum_{l=1}^n \int \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{l1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad \text{Ec. III. 9}$$

Donde  $\varphi_i$  hace referencia a los orbitales Kohn-Sham y son utilizados para definir  $\rho$  a través de la **Ec. III.10**:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{Ec. III. 10}$$

Los orbitales de Kohn-Sham pueden calcularse numéricamente o expresarse en términos de un conjunto de funciones de base. Sin embargo, el desconocimiento de

$E_{XC}[\rho]$  es el principal problema que se encuentra para su resolución. Para solucionar esta situación, la aproximación más simple es la densidad local (LDA de sus singlas en inglés “Local Density Approach”). Ésta considera a la  $E_{XC}$  como una función local, dependiente únicamente de la densidad electrónica en cada punto. Usando esta aproximación pueden obtenerse, a pesar de la simplicidad del método, buenas geometrías, buenas frecuencias de vibración y densidades de carga.

Hasta ahora se ha hecho una descripción de los cálculos DFT para el estado fundamental. Con objeto de hacer una descripción del estado excitado es necesario realizar solo algunas aproximaciones, ya que la densidad electrónica del estado fundamental determina las propiedades del estado excitado. En la metodología DFT dependiente del tiempo (TD-DFT, del inglés: “Time-Dependent-DFT”) el estado excitado se considera una perturbación dependiente del tiempo. La respuesta del momento dipolar a esta perturbación es la polarizabilidad dinámica. A través de este parámetro, las propiedades del estado excitado pueden ser calculadas, y, en consecuencia, las transiciones electrónicas también.

#### III.IV.IV Métodos de cálculo

La metodología DFT, de forma general, cumple el doble requisito de alcanzar datos comparables a los obtenidos experimentalmente a un nivel de coste computacional asequible. Esto es particularmente importante en el caso de moléculas conjugadas, dado su tamaño y el importante efecto en la correlación electrónica.

La caracterización y descripción teórica de los sistemas estudiados en la presente Tesis Doctoral han sido desarrolladas en el marco de dicha teoría. Concretamente, se ha empleado el funcional híbrido B3LYP,<sup>[42,43]</sup> ampliamente utilizado para la predicción de propiedades electrónicas en sistemas  $\pi$ -conjugados.

Uno de los grandes objetivos a nivel teórico de la presente Tesis Doctoral es la caracterización de la naturaleza birradicalaria en los compuestos bajo estudio. Existen numerosos ejemplos en la literatura que confirman la validez del método BS (del inglés “Broken-symmetry”) para la descripción de geometrías y energías de birradicales de naturaleza singlete.<sup>[44]</sup> En concreto, Davidson y Clark concluyeron que la metodología BS-DFT es la mejor elección posible para el estudio de sistemas de un cierto tamaño con carácter dirradical, en los cuales se hace inabordable el estudio mediante cálculos ab initio de alto nivel.<sup>[45]</sup> De nuevo en sistemas birradicalarios, los funcionales híbridos como B3LYP predicen buenos resultados.<sup>[46]</sup> La aproximación BS también recibe el nombre “sin restricción” y se denota con la letra U (del inglés “unrestricted”) junto al funcional, por ejemplo, (U)B3LYP.



Otro elemento que hay que tener en cuenta a la hora de reducir el coste computacional de un cálculo químico-cuántico y mantener la validez de dicho cálculo es la elección adecuada tanto del tipo como del número de funciones de base con las que se va a describir el sistema.<sup>[46]</sup> En esta Tesis se ha empleado funciones de base del tipo *split-valence*. Estos conjuntos de bases se caracterizan porque cada orbital interno viene descrito por N funciones. La función de base elegida ha sido 6-31G(d,p), que también se representa como 6-31G\*\*.

El método DFT es actualmente el más apropiado para el cálculo de frecuencias de moléculas orgánicas, ya que los cálculos HF sobreestiman las frecuencias experimentales debido a la no inclusión de la correlación electrónica. De este modo, todos los cálculos de frecuencias teóricas en esta Tesis han sido desarrollados mediante dicha metodología y usando el funcional B3LYP. Para obtener un mejor ajuste de las frecuencias calculadas frente a las experimentales se ha empleado el factor de escala propuesto por Scott-Random,<sup>[47]</sup> concretamente 0,96 de acuerdo a la base empleada 6-31\*\*.

El procedimiento que se ha seguido para caracterizar de forma teórica los sistemas bajo estudio en la presente Tesis Doctoral ha consistido en primer lugar, en la optimización de la geometría para los estados singlete capa cerrada, singlete capa abierta y triplete de cada compuesto, aplicando para estos dos últimos estados la aproximación BS. Como resultado de utilizar dicha aproximación se diferencia a los electrones por su espín,  $\alpha$  o  $\beta$  en este caso, y se localizan de manera individual sobre un orbital molecular, es decir, un SOMO (de sus siglas en inglés “Singly occupied molecular orbital”), que en función del espín del electrón que albergue, se denominará SOMO- $\alpha$  o SOMO- $\beta$ . Una vez obtenidas las energías de los tres estados para todas las moléculas, los cálculos de la  $\Delta E_{ST}$  se han realizado teniendo en cuenta el estado singlete más estable de los dos. Por otro lado, la discusión de los orbitales moleculares frontera en términos de energía, en los casos en los que el estado fundamental es capa abierta, se ha restringido por claridad del discurso a los orbitales SOMO- $\alpha$  y LUMO- $\alpha$ , aunque sí se han mostrado las topologías de orbitales frontera  $\alpha$  y  $\beta$ . En segundo lugar, una vez optimizada la geometría del estado fundamental con la metodología descrita anteriormente, a partir de ésta se han realizado los cálculos de frecuencias, NICS o del carácter dirradical.

**NICS.** Una de las formas más recurrentes en la verificación de la naturaleza birradicalaria de oligómeros aromáticos es la determinación del grado de aromaticidad (o quinoidización) a través del índice denominado desplazamiento químico independiente del núcleo (NICS de sus siglas en inglés “Nucleus-independent

chemical shifts”). El NICS se define como el valor del desplazamiento magnético absoluto cambiado de signo, calculado en el centro del anillo o en cualquier otro punto de interés del sistema. Un NICS negativo denota aromaticidad mientras que un valor positivo anti-aromaticidad. Este índice permite cuantificar el carácter aromático, de modo que cuanto más negativo es el valor del NICS más aromático es el anillo. Sin embargo, a pesar de ser el método de cálculo más utilizado una de las limitaciones de éste es la influencia del fragmento  $\sigma$  de la molécula sobre los valores de NICS calculado en el centro del anillo, sobreestimando el valor de la aromaticidad.<sup>[48,49,50]</sup>

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se han realizado análisis de NICS de anillos de benceno y tiofeno embebidos en distintas estructuras. Los cálculos se han llevado a cabo mediante metodología DFT a nivel (U)B3LYP/6-31G\*\* con una distancia de 1,7 Å sobre el plano molecular, a partir de las geometrías optimizadas previamente.

**Índice dirradical.** El carácter dirradical puede ser relacionado directamente con la ocupación del orbital natural desocupado más bajo en energía, LUNO (de sus siglas en inglés “lowest unoccupied natural orbital”),<sup>[51]</sup> lo que permite obtener el valor de  $y_0$  mediante cálculos químico-cuánticos. Para sistemas capa cerrada, los orbitales naturales convergen con los orbitales moleculares canónicos, y el orbital natural ocupado de mayor energía, HONO (de sus siglas en inglés “highest unoccupied natural orbital”), presenta un coeficiente de ocupación de 2, mientras que el del LUNO es 0. La relación que guardan los coeficientes de ocupación del HONO,  $n_h$ , y del LUNO,  $n_L$ , es  $n_h + n_L = 2$ . De forma que coeficientes de ocupación fraccionarios revelan la naturaleza multiconfiguracional del sistema y puede ser usado como una medida del carácter dirradical. Así, un sistema dirradical puro presentará  $n_L = 1$ . El cálculo de  $n_L$  a través de la aproximación BS presenta el inconveniente de la contaminación de espín, ya que se calcula a partir de estados electrónicos que no son de espín puro. Para solventar este problema se ha utilizado el esquema de proyección de espín para aproximaciones teóricas monodeterminante desarrollado por Yamaguchi, en el que  $y_0$  se define como:<sup>[52]</sup>

$$y_0 = 1 - \frac{2T}{1+T^2} ; T = 1 - n_L \quad \text{Ec.III. 11}$$

Donde  $n_L$  en la presente Tesis Doctoral se ha calculado mediante cálculos BS con metodología HF, que de forma abreviada se denota como UHF. Como se ha comentado en el párrafo anterior, la **Ec. III. 11** proviene de un esquema de proyección de espín, por lo que el cálculo de  $y_0$  a partir de los  $n_L$  obtenidos con la metodología UHF, se denota como PUHF.

 **Referencias**

- [1] The fire within the eyes: a historical essay on the nature and meaning of light, D. Park, Princeton University Press, **1997**.
- [2] Leonardo da Vinci, C. Baroni, Reynal and Company, New York, **1956**.
- [3] Opticks, I. Newton, Dover Publications, New York, **1952**.
- [4] Treatise on light, S. P. Thompson, Project Gutenberg edition, **2005**.
- [5] The influence of Young's experiment on the development of statical optics, W. Emil, *Progress in Optics*, **2007**, 50, 251-273.
- [6] VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field, J. C. Maxwell, *Philosophical transactions*, **1865**, 155.
- [7] Optical engineering fundamentals, B. Walker, SPIE Press, Bellingham, WA, 2° ed., **2008**.
- [8] Ueber das gesetz der energieverteilung im normalspectrum, M. Plack, *Ann. Phys.*, **1901**, 309, 553.
- [9] The evolution of physics: the growth of ideas from early concepts to relativity and quanta, A. Einstein y L. Infeld, Cambridge University Press, United Kingdom, **1938**.
- [10] Fundamentals of analytical chemistry, D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, Thomson Learning, USA, , 8th ed. (Translation of Paraninfo S. A.), **2008**.
- [11] Atkin's Physical Chemistry, P. Atkins and J. de Paula, Oxford University Press, USA, 8th Ed. **2006**.
- [12] Modern spectroscopy, J. M. Hollas, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 4th Ed, **2004**.
- [13] Optical properties of conducting polymers, A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 183-200.
- [14] Electronic materials: the oligomer approach, M. Bürkle, K. Müllen and G. Wegner, John Wiley & Sons, United Kingdom, **2008**.
- [15] Optical bandgaps of  $\pi$ -conjugated organic materials at the polymer limit: experiment and theory, J. Gierschner, J. Cornil and H-J. Egelhaaf, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 173-191.

- [16] Monodisperse dialkoxy-substituted oligo(phenyleneethynylene)s, U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm and H. Meier, *Liebigs Ann.*, **1996**, 9, 1449–1456.
- [17] Effective conjugation length and UV/Vis spectra of oligomers, H. Meier, U. Stalmach and H. Kolshorn, *Acta Polymer.*, **1997**, 48, 379–384.
- [18] Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers, J. L. Brédas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 309–315.
- [19] Polarons, bipolarons, and side-by-side polarons in reduction of oligofluorenes, L. Zaikowski, P. Kaur, C. Gelfond, E. Selvaggio, S. Asaoka, Q. Wu, H.-C. Chen, N. Takeda, A. R. Cook, A. Yang, J. Rosanelli and J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10852–10863.
- [20] Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 15644–15653.
- [21] Modern raman spectroscopy. a practical approach, E. Smith, and G. Dent, WILEY-VCH: Weinheim, **2005**.
- [22] A new type of secondary radiation, C.V. Raman y K. S. Krishnan, *Nature*, **1928**, 121, 501-502.
- [23] Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions, C. Castiglioni, M. Tommasini and G. Zerbi, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **2004**, 362, 2425–2459.
- [24] A simple interpretation of the vibrational spectra of undoped, doped and photoexcited polyacetylene amplitude mode theory in the GF formalism, C. Castiglioni, J. T. López Navarrete and G. Zerbi, *Solid State Commun.*, **1988**, 65, 625–630.
- [25] Relation between effective conjugation, vibrational force constants and electronic properties in polyconjugated materials, J. T. López Navarrete, I. B. Tian and G. Zerbi, *Solid State Commun.*, **1990**, 74, 199–202.
- [26] Quinoidal/aromatic transformation in  $\pi$ -conjugated oligomers: vibrational raman studies on the limit of rupture of  $\pi$ -bonds, P. Mayorga Burrezo, J. L. Zafra, J. T. López Navarrete and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2250–2259.
- [27] On the biradicaloid nature of long quinoidal oligothiophenes: experimental evidence guided by theoretical studies, R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9057–9061.
- [28] Quinoidal oligothiophenes: towards biradical ground state species, R. Ponce Ortiz J. Casado, S. Rodríguez González, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 470–484.

- [29] Achievements in resonance Raman spectroscopy review of a technique with a distinct analytical chemistry potential, E. V. Efremov, F. Ariese and C. Gooijer, *Analytica Chemical Acta*, **2008**, 606, 119–134.
- [30] Electron spin resonance: elementary and practical applications, J. R. Wertz and J. R. Bolton, **1986**, Springer.
- [31] Electrochemical, magnetic, and electrical properties of  $\alpha,\omega$ -capped sexithiophene films. 2. Conduction in sexithiophenes with  $\alpha,\omega$ -aryl-extended conjugation, G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, M. Pasini, S. Destri, F. Bertini, and A. Berlin, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3151-3161.
- [32] Quantum interference effects in josephson tunneling, R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver and J. E. Mercereau, *Phys. Rev. Lett.*, **1964**, 12, 159-160.
- [33] Modern quantum chemistry, A. Szabo and S. Ostlund, First edition revised, McGraw-Hill, **1989**.
- [34] Química teórica y computacional, J. Andrés, J. Beltrán, Publications Universitat Jaume I, **2000**.
- [35] On the quantum theory of molecules, B.T Sutcliffe y R.G. Woolley. *J.Chem. Phys.* **2012**, 137, 22A544.
- [36] Dynamical Theory of Crystal Lattices, M. Born y K. Huang, Oxford University Press, London, **1968**.
- [37] Introduction to computational chemistry, F. Jensen, 1ª Edición, John Wiley & Sons, **1999**.
- [38] Ab initio methods. in: computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems, D.C. Young, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [39] Quantum chemistry, I. N. Levine, Pearson Education S. A., London: United Kingdom, 5th ed, **2001**.
- [40] Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, P. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1930**, 26, 376-385.
- [41] Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, S.H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, *Can. J. Phys. Vol.*, **1980**, 58, 1200-1211.
- [42] A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372-1377.

- [43] Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B. Condens Matter*, **1988**, 15, 785-789
- [44] Multireference spin-adapted variant of density functional theory, Y. G. Khait and M. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 5005-5016.
- [45] Spin polarization and annihilation for radicals and diradicals, E. R. Davison and A. E. Clark, *J. Quantum Chem.*, **2005**, 103, 1-9.
- [46] Can unrestricted Density-Functional Theory describe open shell singlet Biradicals?, J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov and D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.*, **2002**, 4, 360-394.
- [47] Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational obtained from electronic model chemistries, I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, **2010**, 6, 2872-2887.
- [48] Nucleus-independent chemicals shifts: a simple and efficient aromaticity probe, P. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao and N. J. R. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6317-6318.
- [49] An evaluation of the aromaticity of inorganic rings: refined evidence from magnetic properties, P. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. E. Hommes, V. G. Malkin and O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12669-12670.
- [50] Induced magnetic fields in aromatic  $[n]$ -annulenes-interpretation of NICS tensor components, C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. R. Schleyer and J. Weber, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 273.
- [51] Occupation numbers of natural orbitals as criterion for biradical character. different kinds of biradicals, D. Doehnert and J. Koutecky, **1980**, 102, 1789-1796.
- [52] The electronic structure of biradicals in the unrestricted Hartree-Fock approximation, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 33, 330-335.



# IV. RESULTADOS

---





## Sección A. EL EFECTO DE LA FLEXIBILIDAD DEL PUENTE: CARÁCTER DIRRADICAL REVERSIBLE

---

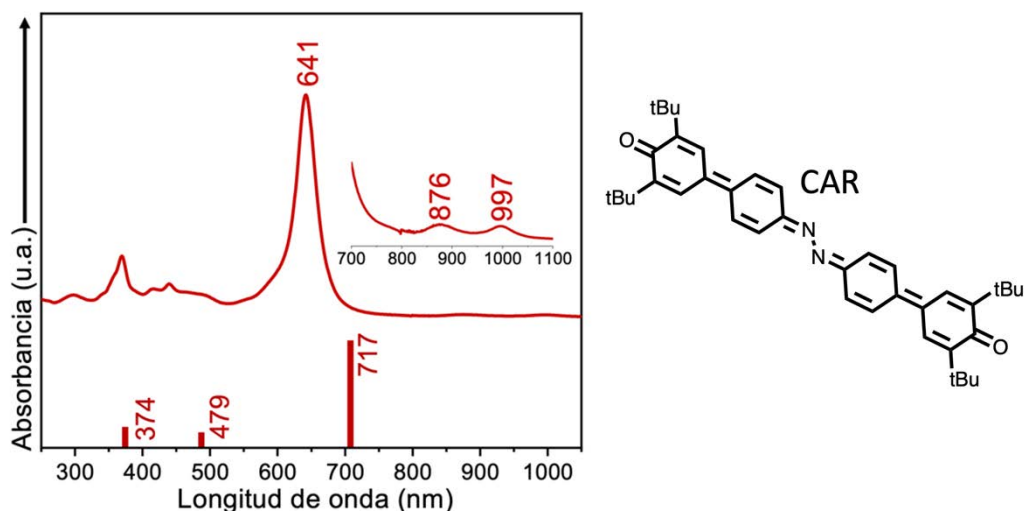
**Capítulo I.** El caso de la molécula **CAR**, un derivado de azobenceno disustituido con grupos fenoxilo: Movimiento vibracional de pedal de bicicleta en el puente conjugado.



## I.I. ESPECIE NEUTRA DEL COMPUESTO BASADO EN AZOBENCENO DISUSTITUIDO CON GRUPOS FENOXILO, CAR.

### I.I.A ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Espectroscopía de absorción electrónica.** La Figura I. 1 muestra el espectro de absorción electrónica, registrado en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a temperatura ambiente, de la molécula **CAR** (de las siglas en inglés “**C**onjugated bis(phenyloxy) **A**zobenzene **d**i**R**adical”). Además, en la misma figura se muestran las transiciones electrónicas obtenidas mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.



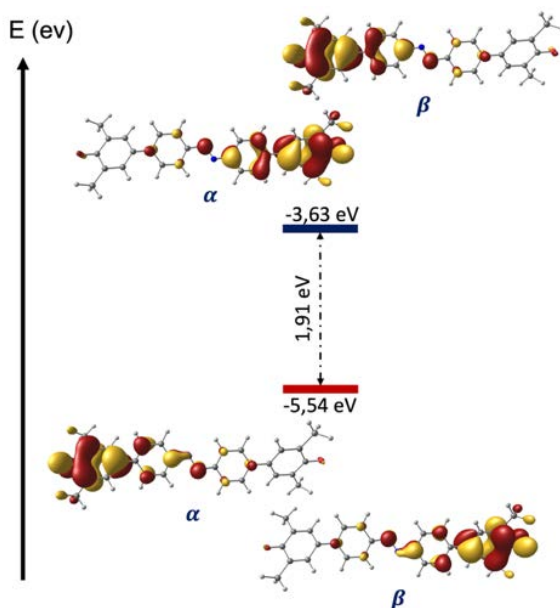
**Figura I. 1.** Izquierda: Espectro de absorción electrónica UV-Vis-NIR de la molécula **CAR**, registrado a temperatura ambiente y en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se muestran también las transiciones teóricas obtenidas con metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)M06-2X/6-311G\*\* ( $f > 0,1$ ). Derecha: Estructura Kekulé capa cerrada de la molécula **CAR**.

El máximo de absorción de la molécula **CAR** aparece en la región visible del espectro a 641 nm, junto con dos bandas débiles situadas a menores energías en el NIR a 876 y 997 nm. Los cálculos TD-DFT predicen, en cambio, que la transición menos energética es la más intensa. El cálculo sitúa dicha transición monoeléctrica a 717 nm con una fuerza del oscilador de  $f = 2,83$ . El resto de transiciones obtenidas mediante TD-DFT son de mayor energía, 374 y 479 nm y, tal como ocurre en el espectro experimental, de mucha menor intensidad, con  $f = 0,02$  y  $f = 0,04$ , respectivamente. Las dos bandas que se detectan en el NIR se deben a la doble excitación que tiene lugar desde el estado fundamental al estado de dos fotones en la transición  $S_0 \rightarrow S_2$ , mientras que los máximos de absorción tienen su origen en la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ .<sup>[1,2]</sup> La no

detección de la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  en el espectro teórico se debe a que ésta es una transición no permitida por las reglas de selección del mecanismo de dipolo eléctrico.<sup>[3,4]</sup> Sin embargo, puede haber otros mecanismos como el de dipolo magnético<sup>[3,4]</sup> que permitan dicha transición, aunque, en términos de intensidades, contribuyan muy poco al espectro de absorción.

De ahora en adelante, se hará referencia al primer estado singlete excitado que involucra la absorción de un fotón con la notación  $S_1$ , por ser la más intensa, mientras que para referirse al estado singlete excitado de dos fotones se utilizará  $S_2$ . En la bibliografía es habitual emplear  $S_1$  para referirse al primer estado excitado singlete y  $S_2$  para el siguiente estado excitado singlete en energía, independientemente de su naturaleza. En la presente Tesis Doctoral con el objetivo de facilitar la lectura, esta notación se mantendrá independientemente de cuál de los dos estados se encuentre más bajo energía.

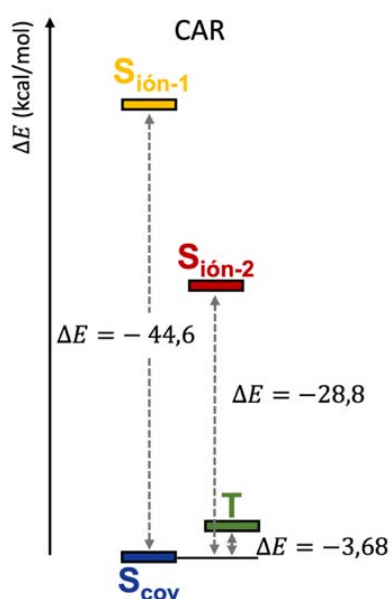
Los cálculos químico-cuánticos también permiten la asignación de la banda más intensa del espectro a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  desde el HOMO hasta el LUMO (HOMO  $\rightarrow$  LUMO), mientras que las bandas débiles situadas en el NIR se deben, como ya se ha comentado, a la absorción de dos fotones, correspondientes a la doble excitación HOMO-LUMO, H,H  $\rightarrow$  L,L.<sup>[1,2]</sup>



**Figura I. 2.** Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera de la molécula **CAR** calculados con la metodología DFT y al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*. Por claridad, solo se muestra los niveles energéticos del SOMO- $\alpha$  y el LUMO- $\alpha$ .

En base a la asignación del máximo de absorción se han calculado los orbitales moleculares frontera, FMO (de sus siglas en inglés “Frontier molecular orbitals”), de la molécula **CAR**. Dichos cálculos se han llevado a cabo con la metodología DFT sin restricción al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*. Como resultado de emplear dicho método de cálculo, los orbitales moleculares frontera distribuyen a los electrones con espines  $\alpha$  y  $\beta$  en diferentes orbitales (Figura I. 2). Para simplificar la discusión, cuando los cálculos de los orbitales moleculares hayan sido calculados con la metodología sin restricción (U)B3LYP, sólo se mostrarán las energías relativas de los orbitales moleculares de espín  $\alpha$ , asumiéndose en general, que la diferencia de energía respecto de los FMO de espín  $\beta$  no es relevante para la discusión que se realiza.

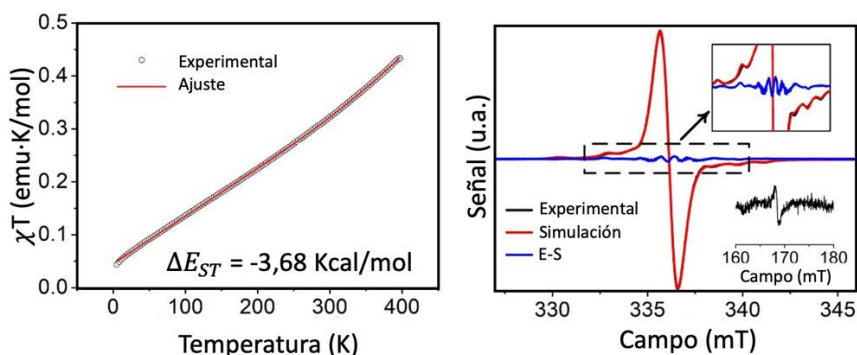
Los FMO  $\alpha$  y  $\beta$  de la molécula **CAR** tienen carácter disjunto, con una pequeña región de solapamiento en torno al grupo azo central, en línea con el estado fundamental dirradical que se le atribuye tras la detección en el espectro de la doble excitación H,H $\rightarrow$  L,L. La función de onda se distribuye principalmente en un grupo fenoxilo para el SOMO- $\alpha$  y en el otro grupo fenoxilo para el SOMO- $\beta$  (al igual que en el LUMO- $\beta$  y LUMO- $\alpha$ ) y, tanto en el HOMO como en el LUMO ambos orbitales muestran una topología muy parecida. En cuanto a la  $\Delta E_{HL}$ , ésta presenta un valor de 1,91 eV.



**Figura I. 3.** Diagrama de 4 estados para la molécula **CAR**. Los valores de  $\Delta E_{ST}$  se obtienen a partir de los datos de SQUID y las energías relativas de los estados  $S_{ión-1}$  y  $S_{ión-2}$  a partir de las transiciones registradas en el espectro de absorción electrónica UV-Vis-NIR.

La detección en el espectro de la señal atribuida a la absorción de dos fotones, característica de dirradicales, da pie a describir en términos de energía a la molécula **CAR** mediante un diagrama de 4 estados como el de la Figura I. 3 (El valor de la energía relativa del triplete se ha obtenido mediante SQUID y se discutirá a continuación). La distribución de energía relativa de los estados  $S_1$  y  $S_2$  para la molécula **CAR**, en la que el estado  $S_2$  es bastante más estable (1/3 más estable respecto del estado electrónico fundamental), puede dar cuenta, a priori, de un marcado carácter dirradical.

**Propiedades magnéticas.** Las propiedades magnéticas se han evaluado mediante el espectro ESR y del SQUID. Ambas medidas han sido realizadas por el grupo del Profesor *Yonghao Zheng*, de la Universidad de Ciencia Electrónica y Tecnología de China (UESTC). El espectro de resonancia de espín electrónico de la molécula **CAR** a 130K se muestra en la Figura I. 4. En dicho espectro se detecta la transición prohibida a mitad de campo ( $\Delta m_s = 2$ ) que es característica de un estado triplete poblado térmicamente.<sup>[5]</sup> A partir del desdoblamiento de la señal es posible calcular la distancia media entre los dos electrones desapareados del triplete, cuyo valor ha resultado ser  $d = 8,04 \text{ \AA}$ , menor que la longitud del azobenceno ( $9,094 \text{ \AA}$ ). Esto sugiere que la densidad de espín se encuentra deslocalizada sobre la parte central de la molécula a 130K, manteniendo una forma quinoide en los fenoxilos de los extremos.

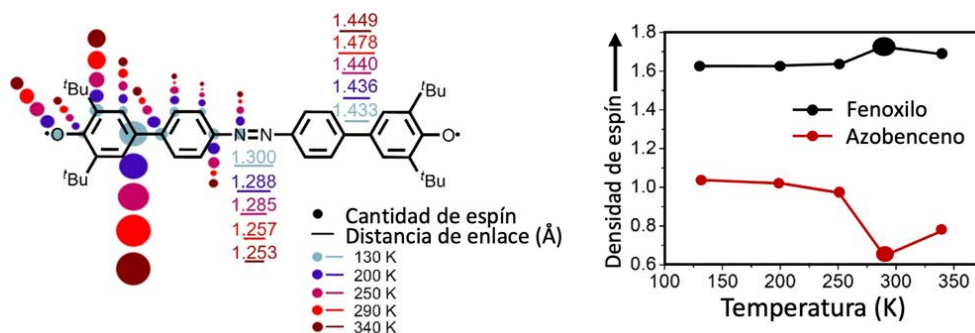


**Figura I. 4.** Izquierda: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura (círculos), medida a 1,0T y el ajuste de Bleany-Blowers (línea roja) de **CAR**. Derecha: espectro ESR de 1 mmol/L de **CAR** en tolueno a 130K donde se ha insertado la transición prohibida a mitad de campo ( $\Delta m_s = 2$ ).

Por otro lado, en la Figura I. 4 se muestra el producto de la susceptibilidad magnética y la temperatura,  $\chi T$ , en función de la temperatura para la molécula **CAR** obtenidos a partir del SQUID. El valor de  $\chi T$  de **CAR** a 300K es de  $0,32 \text{ emu}\cdot\text{K/mol}$  mientras que para un dirradical ideal teórico es de  $0,75 \text{ emu}\cdot\text{K/mol}$ , lo cual indica un acoplamiento antiferromagnético en el estado fundamental electrónico. Además, se ha realizado el ajuste de la curva con la ecuación de Bleaney-Bowers<sup>[6]</sup> con el que se ha estimado el valor de la  $\Delta E_{ST} = -3,68 \text{ kcal/mol}$ .

En este contexto, el grupo de la Profesora Fabrizia Negri de la Universidad de Bolonia, ha llevado a cabo el cálculo de las distribuciones de espín a diferentes temperaturas a partir de las geometrías del cristal determinadas por difracción de rayos-X a esas mismas temperaturas (las estructuras cristalinas obtenidas a diferentes temperaturas se discutirán en el apartado *I.I.B ESTRUCTURA MOLECULAR*). El cálculo se ha realizado empleando la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\* y los

resultados se muestran en la Figura I. 5 y la Tabla I. 1. Los cálculos indican que con el aumento de la temperatura de 130 a 290K se produce una reducción de la densidad de espín en el azobenceno y un incremento moderado en los grupos fenoxilos. El cambio más destacable se produce en los átomos de N, donde la densidad de espín desciende de 0.174 a 0.081 al mismo tiempo que la densidad de espín se vuelve muy pequeña en el grupo azobenceno. Al aumentar la temperatura hasta los 340K la densidad de espín sobre los átomos de N y del azobenceno sorprendentemente aumenta, de forma que la distribución más uniforme se encuentra a 130K. Posteriormente a 290K la densidad de espín se redistribuye sobre los grupos fenoxilos terminales y finalmente a 340K la densidad de espín se vuelve a orientar hacia la parte central de la molécula.



**Figura I. 5.** Izquierda: distancias de enlace seleccionadas (líneas) y población de espín calculada (círculos) con metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\* a partir de las geometrías obtenidas por difracción de rayos-X a diferentes temperaturas para la molécula **CAR**. El tamaño de los círculos es proporcional a la población de espín en cada átomo. Derecha: cambios en las integrales de densidad de espín en los grupos fenoxilos y azobenceno en función de la temperatura.

Con el objetivo de estudiar estos cambios en la estructura magnética de **CAR** con la temperatura, se han llevado a cabo cálculos químico-cuánticos tanto de  $\Delta E_{ST}$  como del  $y_0$  a partir de las geometrías obtenidas por difracción de rayos-X a 130, 290 y 340K. Estos cálculos se han llevado a cabo empleando la metodología DFT y PUHF<sup>[1]</sup> para el  $\Delta E_{ST}$  y el  $y_0$ , respectivamente, al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\* para el primero y al nivel (U)HF/6-31G\*\* para el segundo. Los resultados predicen tres valores diferentes para la  $\Delta E_{ST} = -4,94, -1,58$  y  $-2,34$  kcal/mol a 130, 290 y 340K, respectivamente. La media de esos tres valores ( $-2,95$  kcal/mol) reproducen razonablemente bien el valor obtenido a través de la medida de SQUID ( $-3,68$  kcal/mol). Esto revela que la molécula **CAR** tiene tres procesos de excitación singlete-triplete debido al progresivo cambio en su estructura con la temperatura, aunque no se puede resolver experimentalmente con la medida de SQUID. Por otro lado, los valores obtenidos para el índice dirradical a esas tres temperaturas han sido 0,81, 0,92 y 0,88, respectivamente (Figura I. 6).



I. El caso de la molécula CAR

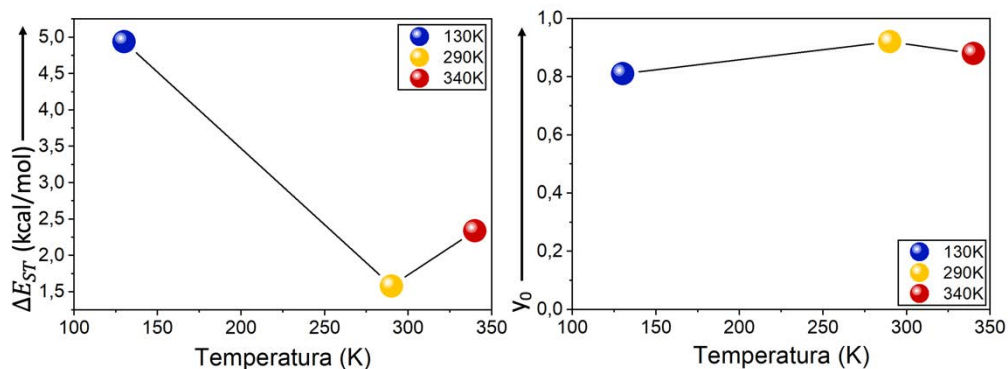


Figura I. 6. Valores de  $\Delta E_{ST}$  (Izquierda) e  $y_0$  (derecha) en función de la temperatura, calculados a partir de las geometrías del cristal con la metodología DFT y PUHF, respectivamente, al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*.

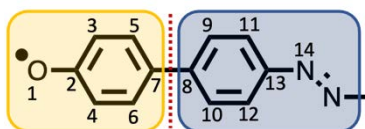


Tabla I. 1. Valores de la población de espín a diferentes temperaturas de la molécula CAR.

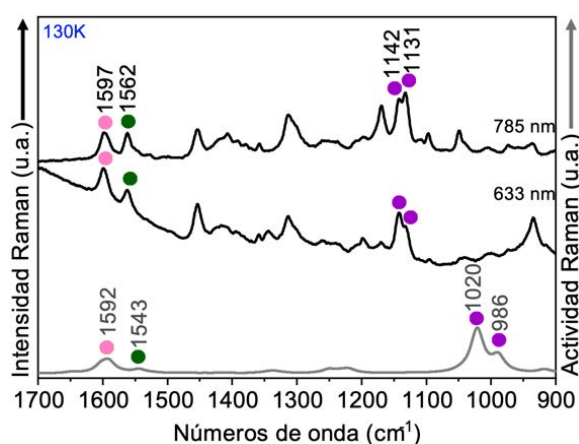
Átomo	130K	200K	250K	290K	340K
1	-0,282	-0,277	-0,277	-0,312	-0,295
2	0,072	0,070	0,070	0,075	0,072
3	-0,263	-0,269	-0,268	-0,289	-0,288
4	-0,270	-0,268	-0,272	-0,292	-0,276
5	-0,161	0,162	0,162	0,166	0,167
6	0,164	0,163	0,164	0,167	0,163
7	0,418	0,417	0,424	0,428	-0,427
8	0,182	0,183	0,176	0,124	0,146
9	-0,148	-0,151	-0,145	-0,106	-0,127
10	-0,135	-0,134	-0,130	-0,096	-0,114
11	-0,113	0,111	0,104	0,068	0,079
12	0,115	0,112	0,105	0,067	0,082
13	-0,168	-0,168	-0,162	-0,106	-0,131
14	-0,174	0,165	0,154	0,081	0,100

Calculadas a partir de las geometrías del cristal a las distintas temperaturas con metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\*.

## I.I.B ESTRUCTURA MOLECULAR

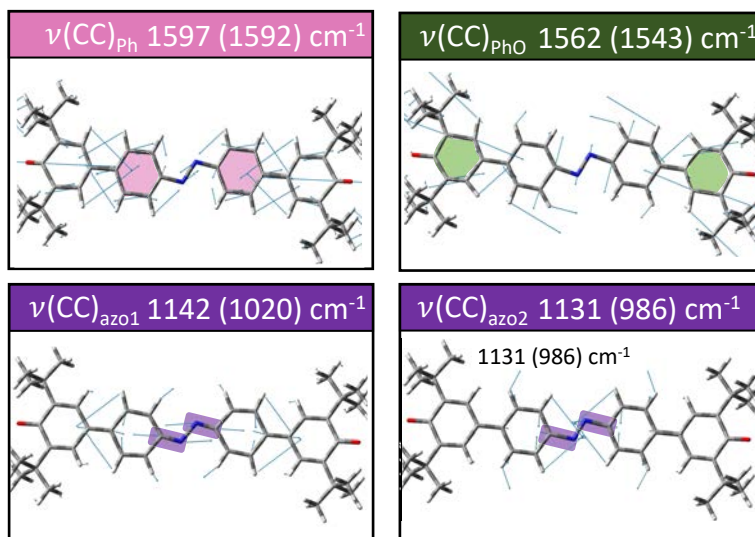
### I.I.B.I Espectroscopía vibracional Raman

En la Figura I. 7 se muestra los espectros Raman registrados a 130K, en estado sólido y con las líneas excitatrices 633 y 785 nm para cuya interpretación se calcularon los espectros teóricos a partir de las coordenadas del cristal a 340K, 290K y 130K (obtenidas por difracción de rayos-X) con la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*. En la Figura I. 8 se muestran los autovectores asociados a las bandas de interés señaladas en los espectros Raman.



**Figura I. 7.** Espectros Raman de la molécula **CAR** registrados en estado sólido a 130K con las líneas excitatrices 785 y 633 nm (líneas negras) junto con su espectro Raman teórico calculado a partir de la geometría obtenida por difracción rayos-X a 130K (línea gris).

En los espectros Raman registrados con las líneas de excitación de 633 y 785 nm se pueden encontrar dos zonas relevantes. La primera de ellas a mayor número de onda, en la región de  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , donde se detectan dos bandas a  $1597$  y  $1562\text{ cm}^{-1}$ , que con la ayuda de los cálculos teóricos y en base a la bibliografía<sup>[7]</sup> han sido asignadas a la vibración de tensión de los enlaces CC de los anillos del azobenceno,  $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$  (Figura I. 7 círculo rosa y Figura I. 8), y a la vibración de tensión de los enlaces CC de los anillos de los grupos fenoxilos,  $\nu(\text{CC})_{\text{PhO}}$  (Figura I. 7 círculo verde y Figura I. 8), respectivamente. En la región a menor frecuencia, entre  $1150\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , aparecen dos bandas relacionadas con la vibración de tensión de los enlaces CN que conectan el grupo azo con los anillos de benceno interiores,  $\nu(\text{CN})_{\text{azo1}}$  y  $\nu(\text{CN})_{\text{azo2}}$ , a  $1142$  y  $1131\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Figura I. 7 círculos morados y Figura I. 8).



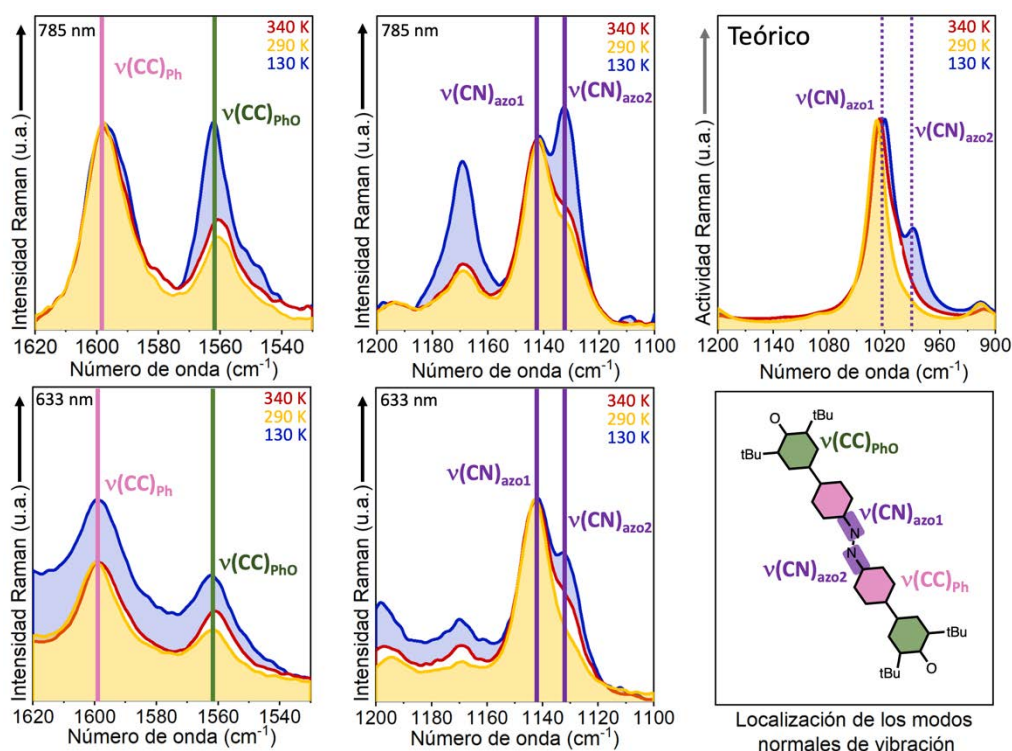
**Figura I. 8.** Autovectores asociados a las vibraciones de tensión de los enlaces CC de los anillos del grupo azobenceno,  $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$  (rosa), de los grupos fenoxilos,  $\nu(\text{CC})_{\text{PhO}}$  (verde) y a las vibraciones de tensión de los enlaces CN,  $\nu(\text{CC})_{\text{azo1}}$  y  $\nu(\text{CC})_{\text{azo2}}$  (morados), obtenidos mediante cálculos químico-cuánticos con metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.

Los rangos espectrales de interés se muestran ampliados en la Figura I. 9 para los espectros registrados con 785 y 633 nm a 340, 290 y 130K, junto con los espectros teóricos calculados a partir de las geometrías del monocristal a las mismas temperaturas. De esta forma, el comportamiento de las señales Raman permite seguir la evolución de la estructura molecular con la temperatura.

En la región de alta frecuencia del espectro registrado con la línea excitatriz 785 nm a 130K puede observarse como las intensidades de las señales atribuidas a  $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$  y  $\nu(\text{CC})_{\text{PhO}}$  son prácticamente iguales, en línea con una contribución quinoide similar en los dos tipos de anillos benzenoides. Sin embargo, a 290K la intensidad de la banda debida a  $\nu(\text{CC})_{\text{PhO}}$  decae claramente respecto de la señal de  $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$ , indicando una ganancia de aromaticidad en los anillos del azobenceno. Por último, a 340K la banda asociada a  $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$  vuelve a ganar intensidad relativa respecto de la señal debida a  $\nu(\text{CC})_{\text{PhO}}$  como muestra de una recuperación parcial del carácter quinoide en los anillos del azobenceno.

En la zona a baja energía del espectro el comportamiento observado para las señales Raman asociadas a  $\nu(\text{CN})_{\text{azo1}}$  y  $\nu(\text{CN})_{\text{azo2}}$  es similar al de las bandas asociadas a los anillos benzenoides. Al calentar de 130 a 290K se produce un cambio en las intensidades relativas que consiste en una reducción en la intensidad de la señal  $\nu(\text{CN})_{\text{azo2}}$ . Si se continúa elevando la temperatura hasta los 340K la situación se

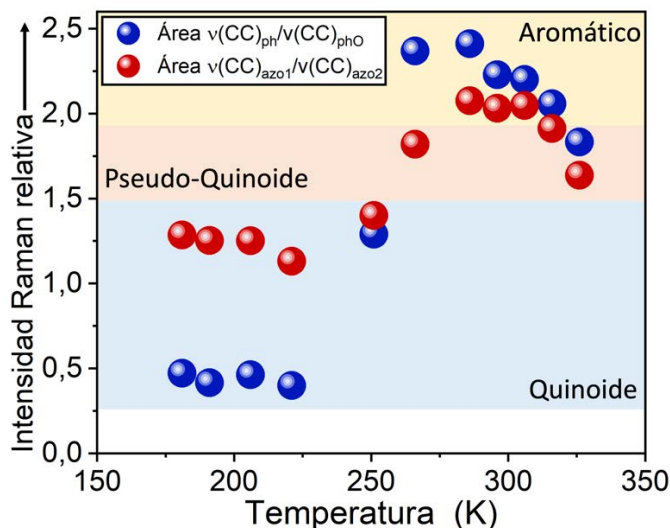
invierte. El comportamiento del espectro Raman registrado con la línea de excitación láser de 633 nm a temperatura variable, aunque de forma menos clara, muestra el mismo comportamiento en ambas regiones del espectro. Además, el espectro teórico calculado a partir de las geometrías obtenidas por difracción de rayos-X a 130, 290 y 340K reproduce fielmente el comportamiento de las bandas asociadas al grupo azo,  $\nu(\text{CN})_{\text{azo1}}$  y  $\nu(\text{CN})_{\text{azo2}}$ . La evolución que siguen las señales Raman de interés en función de la temperatura con ambas líneas de excitación, 785 y 633nm, sugiere una transformación quinoide→aromática de 130 a 290K seguida de una transformación posterior aromática→pseudo-quinoide al llegar a los 340K.



**Figura I. 9.** Arriba: Regiones del espectro Raman a alta (izquierda) y baja (centro) frecuencia de la molécula **CAR** registrado en estado sólido y temperatura variable con la línea de excitación de 785 nm junto con los espectros Raman teóricos (derecha) calculados con la metodología DFT al nivel de teoría (U)M06-2X/6-31G\* a partir de las geometrías cristalinas. Abajo: Regiones del espectro Raman a alta y baja frecuencia (abajo izquierda y abajo centro, respectivamente) registrado en estado sólido a temperatura variable con la línea de excitación de 633 nm, junto con la localización de los modos normales asociados a cada banda del espectro Raman.

Para realizar un análisis más cuantitativo del comportamiento de las señales Raman se ha llevado a cabo una deconvolución Lorentziana de las bandas asociadas a las vibraciones de interés registradas con la línea excitatriz 785 nm a diferentes temperaturas. En la Figura I. 10 se muestra la ratio entre las áreas de las señales

$\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}/\nu(\text{CC})_{\text{PhO}}$  y  $\nu(\text{CN})_{\text{azo1}}/(\text{CN})_{\text{azo2}}$  en función de la temperatura y se puede observar como las intensidades relativas de las bandas en ambas regiones del espectro muestran el mismo comportamiento, transitando de la región quinoide a la aromática y posteriormente a la pseudo-quinoide.



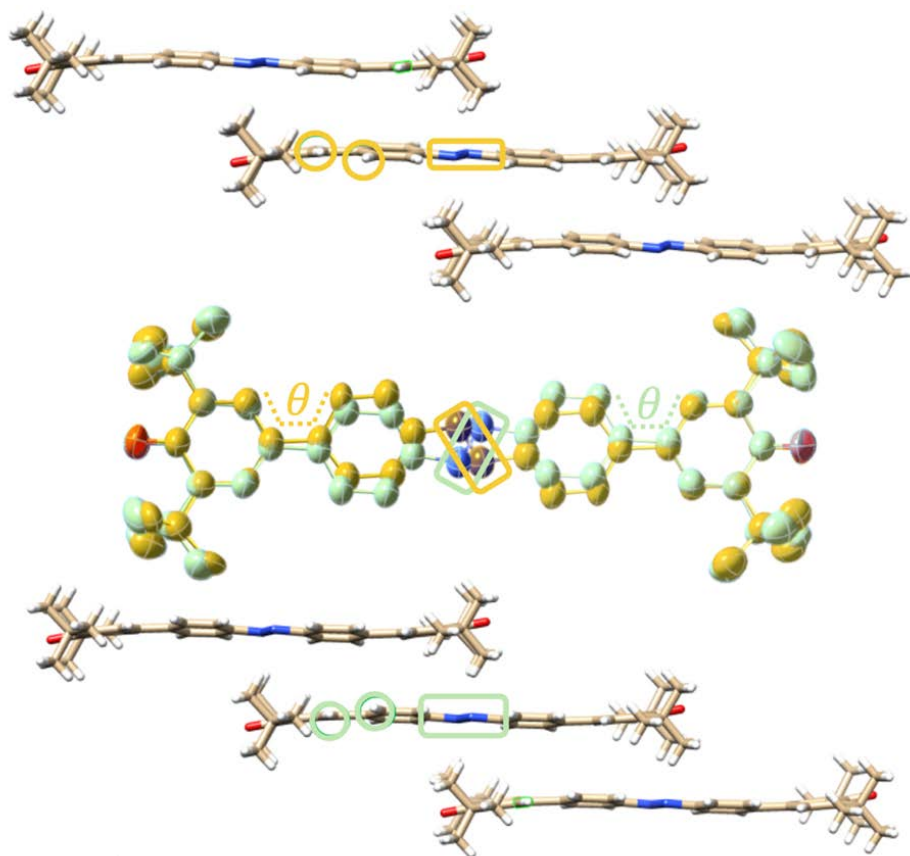
**Figura I. 10.** Representación del ratio de las áreas de las señales Raman  $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}/\nu(\text{CC})_{\text{PhO}}$  (azul) y  $\nu(\text{CN})_{\text{azo1}}/(\text{CN})_{\text{azo2}}$  (rojo) en función de la temperatura. Las áreas se han calculado realizando una deconvolución Lorentziana para todas las señales Raman.

### I.I.B.II Difracción de rayos-X.

La evolución de las distancias de enlace y los ángulos diedros con la temperatura se ha monitorizado mediante difracción de rayos-X con la ayuda del grupo del Profesor *Yonghao Zheng*. Además de la molécula **CAR** se ha empleado como referencia su análogo con grupos fenoles en lugar de fenoxilos **CARH**, el cual posee una estructura no dirradical y totalmente aromática. La cristalización de ambos compuestos se ha llevado a cabo a temperatura ambiente con una evaporación lenta en diclorometano y en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ . La determinación de las estructuras monocristal se ha realizado a 130, 200, 250, 290 y 340K.

Los resultados después del refinamiento de la estructura a 250, 290, y 340K muestran la superposición de dos conformaciones en las que una de ellas predomina. Con el aumento de la temperatura de 250 a 340K, la ratio entre las dos conformaciones cambia constantemente: 0,903:0,097 a 250K, 0,845:0,155 a 290K y 0,827:0,173 a 340K. Estos resultados indican que se produce una interconversión conformacional en el cristal de **CAR** con la temperatura. En estos dos confórmeros el ángulo del grupo

fenoxilo respecto del azobenceno presenta valores positivos en un caso y negativos en el otro, y siempre van acompañados de la misma orientación del grupo azo (Figura I. 11). Esto, junto con la dependencia de la población de los confórmers con la temperatura es una buena prueba de la existencia del movimiento vibracional de pedal en **CAR**.



**Figura I. 11.** Confórmers de **CAR** en el cristal desordenado a 340K (centro) junto con dos porciones del cristal a 340K mostrando los ángulos  $\theta$  positivos y negativos (determinados por la posición de los dos hidrógenos señalados con círculos) que tienen lugar con una orientación específica del grupo azo.

En la Figura I. 12 y la Tabla I. 2 se encuentran resumidas tanto las distancias de enlace de la estructura del monocristal como los ángulos diedros entre anillos y entre el anillo interior y el grupo azo a distintas temperaturas de **CARH** y **CAR**.

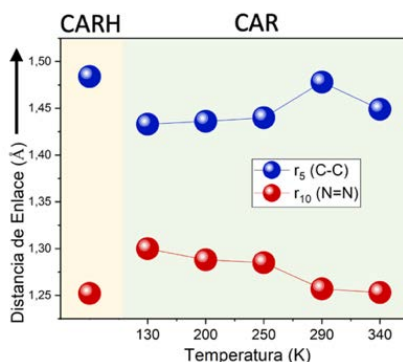


Figura I. 12. Valores de las distancias de enlaces seleccionadas para **CAR** y su análogo **CARH**.

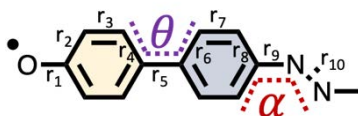


Tabla I. 2. Distancias de enlaces y ángulos diedros a diferentes temperaturas de la molécula **CARH** y **CAR**.

Enlace (Å)	CARH	CAR				
		130K	200K	250K	290K	340K
r <sub>1</sub>	1,377(1)	1,245(4)	1,240(2)	1,239(3)	1,242(4)	1,238(4)
r <sub>2</sub>	1,413(2)	1,477(5)	1,477(3)	1,481(3)	1,475(4)	1,483(4)
r <sub>3</sub>	1,392(2)	1,357(4)	1,356(2)	1,351(3)	1,358(4)	1,358(4)
r <sub>4</sub>	1,389(2)	1,428(5)	1,420(2)	1,421(3)	1,416(4)	1,414(4)
r <sub>5</sub>	1,484(1)	1,433(4)	1,436(2)	1,440(3)	1,478(3)	1,449(3)
r <sub>6</sub>	1,398(2)	1,417(5)	1,429(2)	1,422(3)	1,390(3)	1,419(4)
r <sub>7</sub>	1,388(2)	1,364(4)	1,362(3)	1,358(4)	1,390(3)	1,366(4)
r <sub>8</sub>	1,387(2)	1,403(5)	1,395(3)	1,393(4)	1,390(3)	1,379(5)
r <sub>9</sub>	1,424(1)	1,393(4)	1,391(2)	1,400(3)	1,430(3)	1,426(4)
r <sub>10</sub>	1,252(2)	1,300(4)	1,288(3)	1,285(3)	1,257(4)	1,253(4)
Diedro (°)	CARH	CAR				
θ <sup>a</sup>	8,76	5,78	6,81	7,38	8,96	8,36
α <sup>a</sup>	11,54	-0,87	-0,39	0,21	1,15	0,01

<sup>a</sup>Ángulos diedros de torsión de los anillos en la vibración de pedal del grupo azo central.

Las características estructurales a resaltar con el aumento de la temperatura son las siguientes:

- A 130K: i) los dos fenoles externos en **CARH** forman un ángulo diedro con respecto al azobenceno central de 38,8(2)° mientras que el de los fenoxilos en **CAR** es de 5,8(5)°; ii) el enlace carbono-oxígeno, r<sub>1</sub>, en **CAR** (1,245 Å) es más



corto que en **CARH** (1,377 Å) y está cercano al valor del doble enlace C=O, como en p-terfenolquinona (1,231 Å)<sup>[8]</sup>; iii) es la estructura con valor del BLA = 0,095 Å más alejado de cero en los anillos bencenoides exteriores y iv) hay un cambio significativo en la longitud del enlace N=N de **CARH** (1,252 Å) a **CAR** (1,300 Å), lo cual indica un carácter parcial de enlace simple N-N en **CAR**.

- A 290K: i) la distancia enlace nitrógeno-nitrógeno en **CAR** (1,257 Å) se acerca a la observada en **CARH** (1,252 Å); ii) el valor del BLA en los anillos exteriores se reduce a BLA = 0,087 Å y en los interiores ( $r_6$ ,  $r_7$  y  $r_8$ ) disminuye; iii) La distancia de enlace carbono-carbono entre anillos,  $r_5$ , en **CAR** (1,478 Å) es prácticamente idéntica a la encontrada para **CARH** (1,484 Å) y iv) las distancias de enlace carbono-oxígeno  $r_1$  y carbono-carbono del anillo bencenoide exterior  $r_2$ ,  $r_3$  y  $r_4$  no muestran cambios significativos a 290K. Estos cambios al subir la temperatura de 130 a 290K se dan principalmente en el azobenceno, alcanzando una estructura cercana a la totalmente aromática, muestra de una transformación quinoide-aromática (Q→A) típica en dirradicales  $\pi$ -conjugados.<sup>[9]</sup>
- A 340K: i) La distancia de enlace carbono-carbono en **CAR** entre anillos  $r_5$  (1,449 Å) es más corta que a 290K y similar a la encontrada a 130K, ii) vuelve a aumentar el valor del BLA = 0,090 Å en los anillos exteriores y iii) la distancia de enlace CC  $r_7$  decrece 0,024 Å y se vuelve similar a la de 130K. Estos cambios al pasar de 290 a 340K sugieren una recuperación parcial de carácter quinoide o vuelta a una estructura *pseudo*-quinoide.

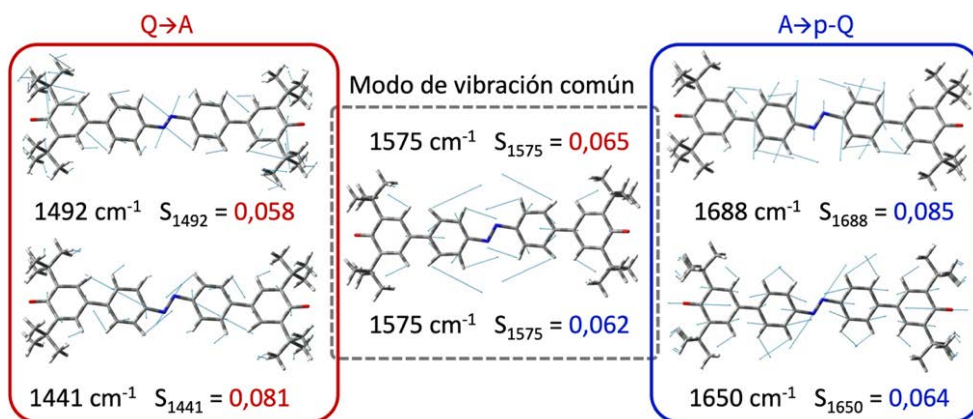
En moléculas dirradicales  $\pi$ -conjugadas la transformación quinoide→aromática al calentar ocurre siempre en este sentido.<sup>[9]</sup> Por tanto, la molécula dirradical **CAR** presenta un comportamiento inesperado, mostrando una transformación “inversa” aromática→*pseudo*-quinoide.

Por otro lado, la evolución de los ángulos diedros revela dos efectos. El primero es un aumento de la torsión entre anillos al calentar, al pasar de 130 a 290K los ángulos entre anillos cambian de 5,8° a 9,0° y posteriormente a 8,4° al llegar a los 340K. El segundo es que los dos grupos fenoxilos presentan el mismo ángulo de torsión respecto del grupo azobenceno central, pero en sentido opuesto. La presencia simultánea de los grupos terminales torsionados en direcciones opuestas en la misma molécula dentro del entorno cristalino y a la misma vez asociados a la orientación opuesta al grupo azo N=N, sugiere un papel activo de la vibración de pedal de bicicleta bien descrito en cristales de derivados de azobenceno.<sup>[10]</sup> Esta evolución de los ángulos diedros sugieren que la vibración de pedal de bicicleta actúa conjuntamente con la



rotación del grupo fenoxilo debido a la vibración rotacional en el azobenceno central, la cual es esperable que aumente con la temperatura. En línea con esto, se pueden extraer dos evidencias: i) el cristal muestra que el diedro CCNN,  $\alpha$  en la Tabla I. 2, el cual está asociado a la vibración de pedal de los dos carbonos adyacentes al par de nitrógenos centrales, cambia el signo con la temperatura. Aunque el valor siempre es pequeño, el cambio de signo corrobora la movilidad rotacional y ii) la estructura cristalina desordenada a 340K es debida a la vibración de pedal de bicicleta del propio grupo azobenceno.

**Cálculos de mecánica molecular.** Con el objetivo de caracterizar el mecanismo mediante el cual se produce la deslocalización del espín en función de la temperatura descrita a lo largo del presente capítulo, se han realizado cálculos teóricos los factores de Huang-Rhys<sup>[11,12]</sup> en colaboración con el grupo de la Profesora Fabrizia Negri. Los parámetros de Huang-Rhys,  $S_k$ , se han calculado para cada modo vibracional  $k$  con una frecuencia asociada  $\nu_k$ . La transformación quinoide→aromática, como en otras moléculas dirradicales  $\pi$ -conjugadas, es asistida por unos modos normales de vibración específicos,<sup>[12]</sup> entre los que dominan las vibraciones de tensión a lo largo del esqueleto conjugado. Para explorar los modos de vibración que asisten los cambios en la geometría de **CAR** de Q→A y A→p-Q se han calculado los factores  $S_k$ .



**Figura I. 13.** Factores de Huang-Rhys ( $S_k$ ) calculados con la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\* junto con las coordenadas vibracionales normales de alta frecuencia asociadas a los dos cambios de geometrías, quinoide→aromático (rojo) y aromático→pseudo-quinoide (azul).

Los resultados muestran que hay 2 modos de vibración que asisten únicamente el cambio Q→A, con frecuencias de 1492 y 1441  $\text{cm}^{-1}$ , otros 2 que solamente asisten el cambio A→p-Q, con frecuencias de 1688 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  y un modo de vibración que es común en ambas transformaciones a 1575  $\text{cm}^{-1}$  (Figura I. 13). Además, el parámetro  $S_k$

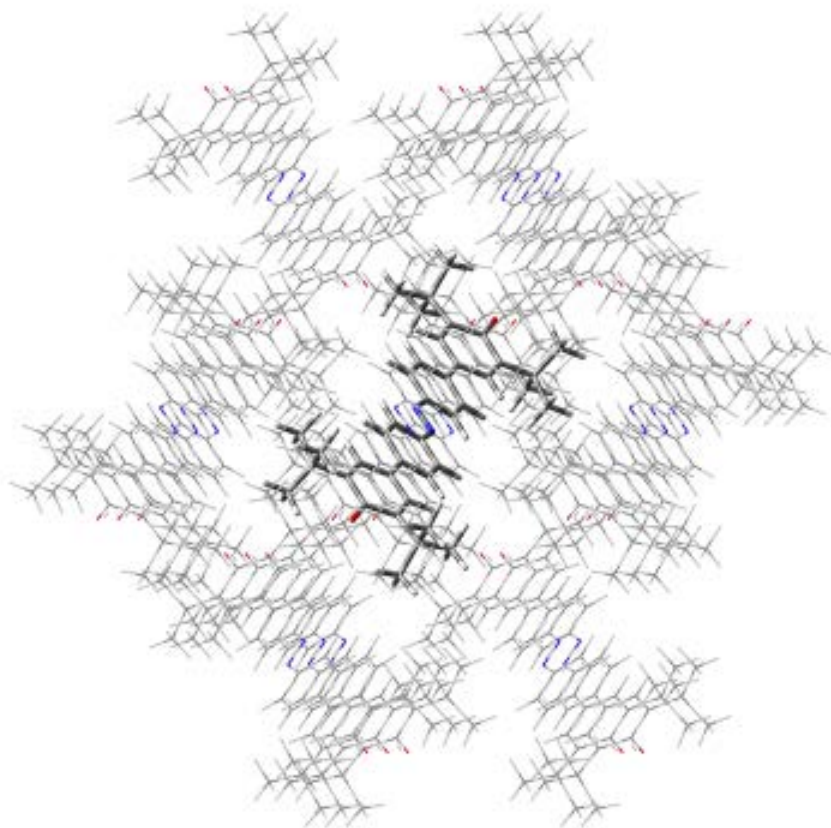
es diferente para los modos de vibración que asisten cada transformación. Por lo tanto, los cambios que se producen en la geometría de la estructura en **CAR** en el cristal con el aumento de la temperatura no pueden representarse solamente a lo largo de un desplazamiento nuclear común.

El cálculo de los factores de Huang-Rhys revela que la transformación que sufre la molécula **CAR** con la temperatura corresponden a dos procesos separados: en primer lugar, ocurre un incremento de  $y_0$  0,81→0,92 (Q→A) seguido de un reducción 0,92→0,88 (A→p-Q) que no puede entenderse como un proceso inverso, es decir, aunque el carácter dirradical en la estructura p-Q ( $y_0 = 0,88$ ) tenga un valor intermedio al encontrado en las formas Q y A ( $y_0 = 0,81$  y 0,92 respectivamente) es consecuencia de una evolución estructural a lo largo de una secuencia diferente de la que lleva la estructura de la forma Q a la A. Por tanto, la parte de la superficie de energía potencial (PES de sus siglas en inglés “Potential Energy Surface”) que impulsa los cambios estructurales en **CAR** debe ser descrita en un espacio multidimensional, en el que no solo se tengan en cuenta las vibraciones de tensión a lo largo del esqueleto carbonado, sino también los desplazamientos nucleares de torsión y de la vibración de pedal. Estos últimos deben verse afectados por el entorno en estado sólido. Por ello, se ha llevado a cabo el cálculo de las PES de **CAR** a lo largo de las vibraciones nucleares de torsión y de pedal de una molécula central rodeada de una porción del cristal mediante cálculos híbridos de mecánica cuántica/mecánica molecular QM/MM (de sus siglas en ingles “quantum mechanics/molecular mechanics)(Figura I. 14).<sup>[13]</sup>

Los cálculos se han llevado a cabo empleando la metodología ONIOM (de sus siglas en inglés “own N-Layered integrated molecular orbital and molecular mechanics”),<sup>[14]</sup> al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*. Para la región de alto nivel de cálculo (la molécula **CAR** central) los cálculos QM incluyen la integración electrónica para la molécula central mientras que la región de bajo nivel de cálculo (las moléculas circundantes a la central) se ha modelado mediante cargas atómicas puntuales siguiendo la aproximación Qeq<sup>[15]</sup> empleando los parámetros del campo de fuerza de Dreiding.<sup>[16]</sup> Los cálculos se han realizado con las geometrías del monocristal obtenidas mediante difracción de rayos-X a 130, 290 y 340K con una molécula central rodeada de otras 18 moléculas (Figura I. 14).

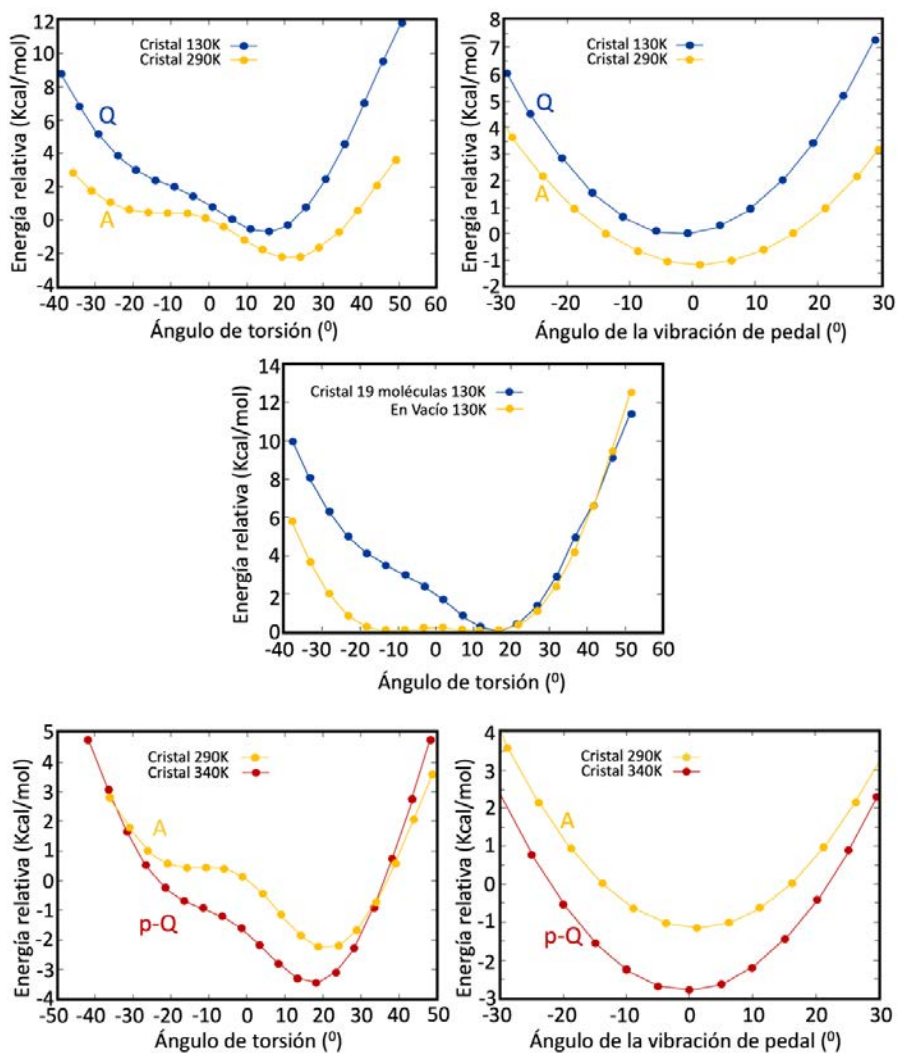
Dentro de la estructura cristalina de la molécula **CAR**, la torsión simultánea sobre los dos enlaces CC que conectan los anillos del azobenceno con los grupos fenoxilos tiene lugar en estado sólido gracias a la cavidad que se genera debido a su estructura en forma de mancuerna,<sup>[17]</sup> en la que los grupos fenoxilos pese a encontrarse relativamente fijos, permiten la torsión entre anillos internos y la vibración de pedal. Así, la combinación de su estructura en forma de mancuerna, junto con la flexibilidad

del puente gracias al grupo azobenceno es clave en la movilidad torsional que presenta la molécula **CAR**.



**Figura I. 14.** Clúster de 19 moléculas de **CAR** utilizado para realizar los cálculos de QM/MM.

La PES calculadas en función de los ángulos de torsión y la vibración de pedal se muestran en la Figura I. 15. Las PES calculadas para ambas transformaciones  $Q \rightarrow A$  y  $A \rightarrow p-Q$  son asimétricas. Sin embargo, la PES para la molécula en vacío es simétrica, con dos mínimos degenerados separados por una pequeña barrera de energía como en el caso del bifenilo.<sup>[15]</sup> Además, la asimetría en estado sólido en la PES es más marcada para la vibración de pedal, debido a la interacción con moléculas vecinas en el cristal (Figura I. 11).



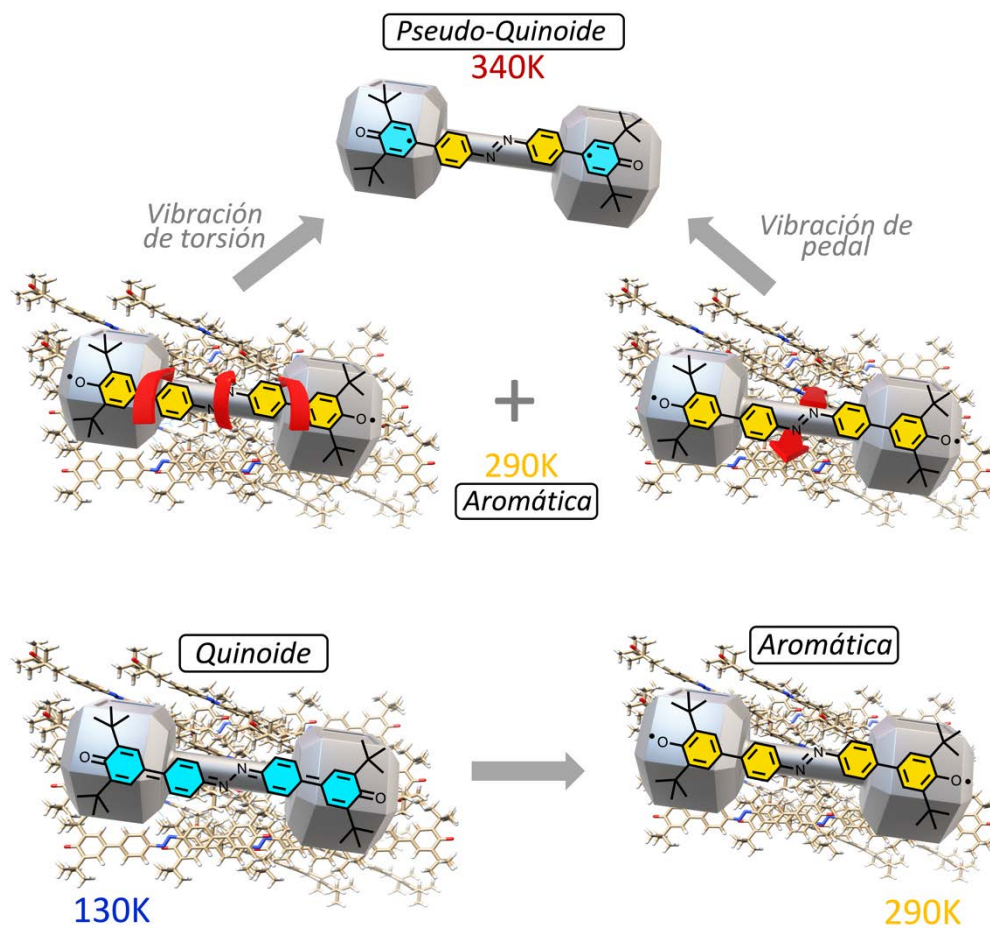
**Figura I. 15.** Arriba izquierda: Perfiles de energía potencial en función del ángulo de torsión de la molécula **CAR** en estado sólido, quinoida a 130K (azul) y aromática a 290K (amarilla). Arriba Derecha: Lo mismo en función del ángulo implicado en la vibración de pedal. Centro: Perfiles de energía potencial para el ángulo de torsión calculados para un clúster de 19 moléculas (azul oscuro) y para una molécula en el vacío (amarillo) a 130K. Abajo izquierda: Perfiles de energía potencial en función del ángulo de torsión en estado sólido para las estructuras aromática a 290K (amarilla) y pseudo quinoida a 290K (roja). Abajo derecha: Lo mismo en función del ángulo implicado en la vibración de pedal. Todos los perfiles han sido calculados al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*.

Por otro lado, las PES calculadas para la transformación  $Q \rightarrow A$  al pasar de 130 a 290K no se interceptan entre sí al variar el ángulo de torsión, lo cual indica que la transformación es progresiva y podría estar impulsada por el aumento de entropía molar al evolucionar hacia una estructura más distorsionada. Este aumento de

entropía está liderado por la población/excitación térmica de modos de torsión de baja energía que no se ven reflejados en el comportamiento de las PESs.<sup>[18]</sup>

Sin embargo, en la transformación  $A \rightarrow p\text{-}Q$ , al pasar de 290 a 340K, las PESs en función del ángulo de torsión se cruzan alrededor de los  $30^\circ$ , de forma que se favorece la forma aromática si  $\theta > 30^\circ$  y la pseudo-quinoida si  $\theta < 30^\circ$ . Este cruce puede verse favorecido y modulado por el acoplamiento con la vibración de pedal. De hecho, como ya se ha comentado en el apartado anterior el ángulo  $\theta$  toma un valor positivo o negativo siempre para la misma orientación específica del grupo azo (Figura I. 7). Esto sugiere que la torsión del azobenceno puede estar acoplada a la vibración de pedal. Por tanto, es la acción conjunta de ambas vibraciones la que favorece el cruce entre PESs e impulsa el cambio encontrado en la geometría  $A \rightarrow p\text{-}Q$  con el aumento de la temperatura que intenta reducir la energía de interacción en un intervalo dado de ángulos diedros.

Teniendo en cuenta las topologías fuera del plano tanto de la vibración de torsión como de la vibración de pedal del grupo azobenceno, se puede resumir el comportamiento de la molécula **CAR** en función de la temperatura de la siguiente manera: la transformación  $Q \rightarrow A$  esta impulsada exclusivamente por los modos de torsión de baja energía que siempre favorecen estructuras aromáticas.<sup>[18]</sup> Sin embargo, cuando se excita el estado vibracional de mayor energía, que implica la vibración de pedal, junto con las vibraciones de torsión, el sistema tiende hacia una estructura menos distorsionada,  $A \rightarrow p\text{-}Q$ , con menos carácter dirradical (Figura I. 16).



**Figura I. 16.** Arriba: Simulación de las vibraciones de torsión y de pedal de bicicleta que tienen lugar simultáneamente traduciéndose en la transformación aromática→pseudo-quinoide. Abajo: representación de la transformación quinoide→aromática.



## I.II. CONCLUSIONES

Considerando los resultados experimentales y teóricos obtenidos en el estudio de la molécula **CAR** se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El estado fundamental electrónico de la molécula **CAR** ha sido caracterizado mediante espectroscopía UV-Vis-NIR, ESR, SQUID, rayos-X y cálculos químico-cuánticos, obteniéndose un estado fundamental singlete capa abierta.
- El cálculo de las densidades de espín revela que al pasar de 130 a 290K se produce un cambio en la distribución de este hacia la parte central de la molécula y que posteriormente, al alcanzar los 340K, ocurre una redistribución nuevamente hacia los grupos fenoxilos terminales.
- Los cambios en la distribución de espín están acompañados de una modulación del  $\Delta E_{ST}$  y del  $y_0$ , mostrando un comportamiento de estos parámetros fuera de lo esperado al no seguir una evolución en el mismo sentido con el aumento de la temperatura.
- La difracción de rayos-X de la molécula **CAR** revela la presencia de dos confórmeros en el cristal cuyas proporciones cambian con la temperatura. En estos dos confórmeros el ángulo entre anillos bencenoides toma valores positivos/negativos siempre con la misma orientación específica del grupo azo. Dicho comportamiento pone de manifiesto la presencia de la vibración de pedal en la molécula **CAR**.
- La estructura determinada por difracción de rayos-X a diferentes temperaturas muestra un cambio en la geometría dentro del cristal al pasar de 130 a 290K y de 290 a 340K. Estos cambios se han asociado a una transformación  $Q \rightarrow A$  y  $A \rightarrow p-Q$ , respectivamente. A altas temperaturas se ha encontrado un cierto desorden en el cristal, que se ha relacionado con el movimiento vibracional de pedal de bicicleta.
- La evolución de la estructura molecular ha sido monitorizada por espectroscopía vibracional Raman. Se ha identificado las señales del espectro Raman atribuidas a las vibraciones de tensión de los grupos fenoxilos terminales, de los anillos bencenoides del grupo azobenceno y del enlace CN que une el grupo azo con los anillos adyacentes. El comportamiento de las intensidades Raman relativas de estas señales en función de la temperatura valida los datos obtenidos por difracción de rayos-X.

- Se ha demostrado, mediante el cálculo de los factores de Huang-Rhys, que la secuencia que sigue la molécula **CAR** en las transformaciones  $Q \rightarrow A$  y  $A \rightarrow p-Q$  no se produce a lo largo de una misma coordenada de reacción nuclear, sino que es consecuencia de dos procesos separados.
- Las PESs en función de los ángulos de torsión y del ángulo asociado a la vibración de pedal revelan un efecto anisótropo en el entorno cristalino debido a dos moléculas adyacentes a la estudiada con orientaciones diferentes del grupo.
- Se ha demostrado que la primera transformación  $Q \rightarrow A$  es consecuencia de la activación de los modos vibracionales de torsión de baja energía mientras que la segunda  $A \rightarrow p-Q$  es debida a la acción conjunta de los modos vibracionales de alta energía de torsión y de la vibración de pedal.



## Referencias

- [1] The double exciton state of conjugated chromophores with strong diradical character: insights from TDDFT Calculations, S. Canola, J. Casado and F. Negri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**,20,24227.
- [2] The low-lying double-exciton state of conjugated diradicals: assessment of TDUDFT and spin-flip TDDFT predictions, S. Canola, Y. Dai and F. Negri, *Computation*, **2019**, 7, 68.
- [3] Atkin's Physical Chemistry, P. Atkins and J. de Paula, Oxford University Press, USA, 8th Ed. **2006**.
- [4] Modern spectroscopy, J. M. Hollas, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 4th Ed, **2004**.
- [5] Three-dimensional intramolecular exchange interaction in a curved and Nonalternant pi-conjugated system: corannulene with two phenoxyl radicals, A. Ueda, S. Nishida, K. Fukui, T. Ise, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji and Y. Morita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1678-1682.
- [6] Anomalous paramagnetism of copper acetate, B. Bleany and K. D. Blowers, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **1952**, 214, 451-465.
- [7] Analysis of trans-azobenzene, D. R. Armstrong, J. Clarkson y E. Smith, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 17825-17831.
- [8] Structure and semiconductivity of a p-terphenoquinone, R. West, J. A. Jorgenson, K. L. Stearley and J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 18, 1234-1235.
- [9] Quinoidal oligothiophenes: towards biradical ground-state species, R. Ponce Ortiz, J. Casado, S. Rodríguez González, V. Hernández, J.T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 470-484.
- [10] Pedal motion in crystals, J. Harada and K. Ogawa, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2244-2252.
- [11] Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres, K. Huang and A. Rhys, *Royal Society*, **1950**, 204, 406-423.
- [12] Efficient amplified spontaneous emission based on  $\pi$ -conjugated fluorophore-cored molecules studied by density functional theory, L. Ma, Y. Yu, L. Li, T. Lei. B. Jiao, X. Hou and Z. Wu, *Org. Elec.*, **2018**, 57, 123-132.

- 
- [13] Modeling molecular crystals by QM/MM: self-consistent electrostatic embedding for geometry optimizations and molecular property calculations in the solid, R. Bjornsson and M. Bühl, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, 8,2, 498-508.
- [14] The ONIOM method and its applications, L. W Chung, W. M. C. Sameera, R. Ramozzi, A. J. Page, M. Hatanaka, G. P. Petrova, T. V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, H-B. Li, L. Ding and K. Morokuma, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 12, 5678-5796.
- [15] APT a next generation QM-based reactive force field model, A. K. Rappé, L. M. Bormann-Rochotte, D.C Wiser, J. R. Hart, M. A. Pietsch, C. J. Casewit and W. M. Skiff, *Molecular Physics*, **2007**, 105, 301-324.
- [16] Dreiding: a generic force-field for molecular simulations, S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 8897-88909.
- [17] Exploring the self-assembly of dumbbell-shaped polyoxometalate hybrids, from molecular building units to nanostructured soft materials, M. S. Centellas, M. Piot, R. Sallés, A. Proust, L. Tortech, D. Brouri, S. Hupin, B. Abécassis, D. Langy, C. Bo and G. Izzet, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 11072-11080.
- [18] Isomerism, diradical signature, and raman spectroscopy: underlying connections in diamino oligophenyl dications, S. Medina Rivero, P. Mayorga Burrezo, M. E. Sandoval-Salinas, T. Li, F. J. Ramírez, D. Casanova, X. Wang and J. Casado, *Chem. Phys. Chem.*, **2019**, 18, 1465-1470.



## Sección B. EL EFECTO DEL HETEROÁTOMO: DIRRADICALES AMBIPOLARES

---

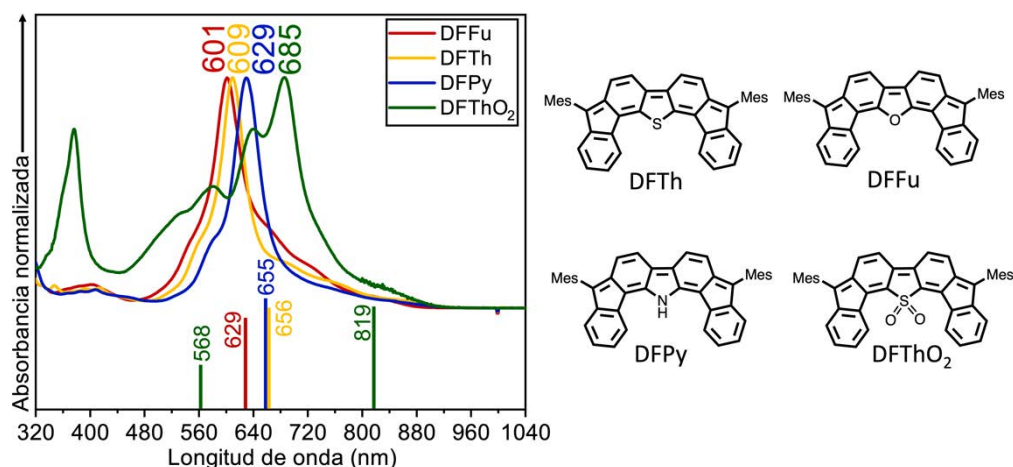
**Capítulo II.** El caso de la familia de difluorenoheteroles **DFX**, el efecto del heteroátomo: comportamiento eléctrico ambipolar.



## II.I. ESPECIES NEUTRAS DE LA FAMILIA DE DIFLUORENOHETEROLES, DFXs

### II.I.A ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Espectroscopia de absorción electrónica.** La Figura II. 1 muestra los espectros de absorción electrónica, registrados a temperatura ambiente y en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , de la familia de difluorenoheteroles, **DFX**, cuya diferencia estructural reside en el heterociclo central de la molécula, de forma que  $X = \text{Fu}$  (furano),  $\text{Th}$  (tiofeno),  $\text{Py}$  (pirrol) y  $\text{ThO}_2$  (anillo con azufre doblemente oxidado). En la Figura II. 1 también se representan las transiciones electrónicas obtenidas a partir de cálculos químico-cuánticos con la metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\*. Para mayor claridad solo se muestran las transiciones con mayor fuerza del oscilador, que se corresponden con las bandas más intensas del espectro experimental.



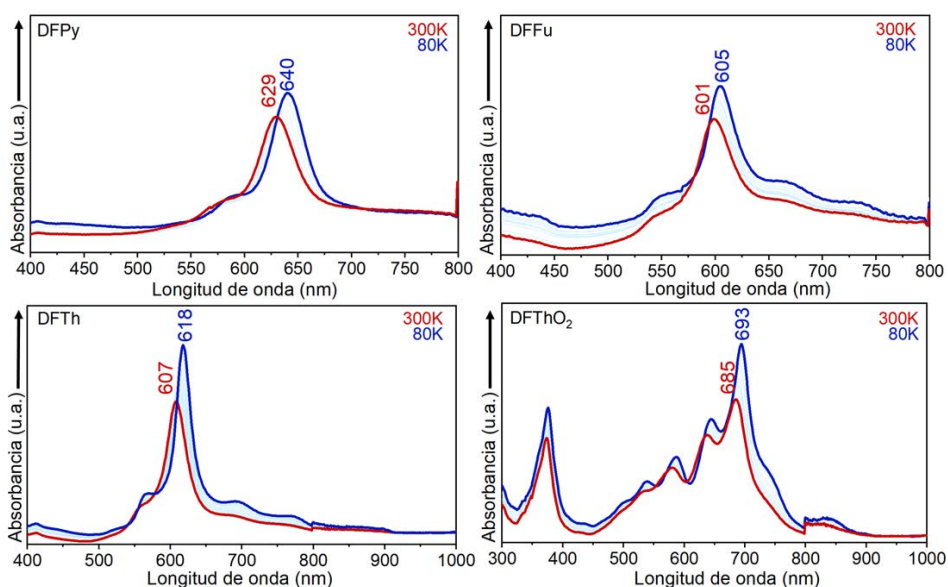
**Figura II .1.** Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de la familia de difluorenoheteroles **DFXs**, registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a temperatura ambiente, junto con las transiciones electrónicas teóricas obtenidas con metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\* ( $f > 0,4$ ).

Los espectros de absorción electrónica de todos los compuestos de la familia **DFX** presentan su banda más intensa en la región visible del espectro, situada entre 600 y 700 nm. El valor de la  $\lambda_{m\acute{a}x}$  al avanzar en la serie **DFX** evoluciona de la siguiente manera: **DFFu** 601  $\rightarrow$  **DFTh** 609  $\rightarrow$  **DFPy** 629  $\rightarrow$  **DFThO<sub>2</sub>** 685 nm. Además, en todos los casos la banda más intensa está acompañada de hombros de poca intensidad situados en el NIR y desplazados al rojo respecto de los máximos de absorción.

Los cálculos TD-DFT asignan el máximo de absorción a una transición electrónica  $S_0 \rightarrow S_1$ . Los hombros situados a menores energías, en cambio, no se detectan en el

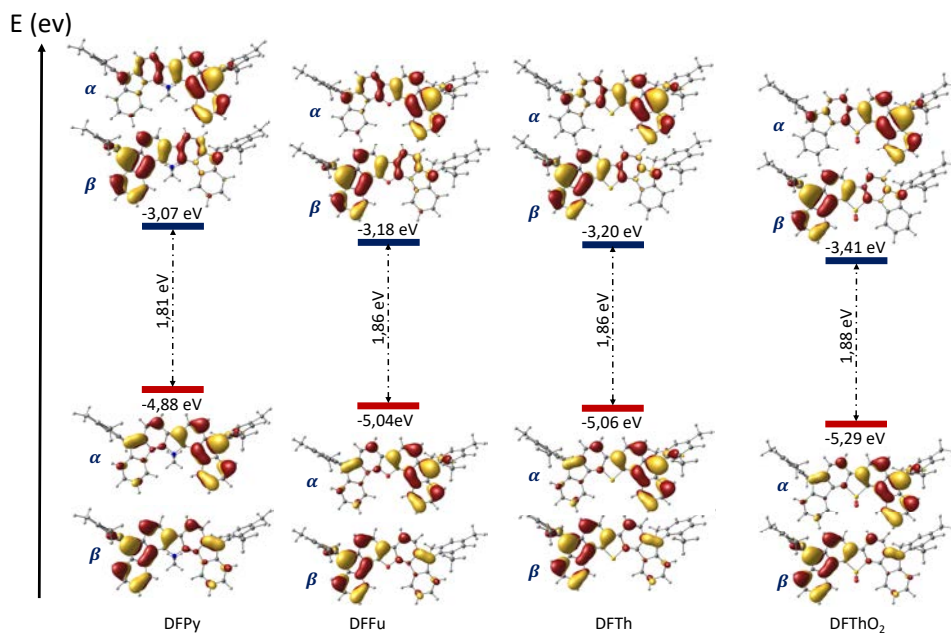
espectro teórico y se asignan a la transición no permitida  $S_0 \rightarrow S_2$ .<sup>[1,2]</sup> Las transiciones electrónicas más intensas obtenidas con cálculos TD-DFT predicen razonablemente bien el comportamiento de los máximos de absorción: **DFFu** 629  $\rightarrow$  **DFPy** 655  $\approx$  **DFTh** 656  $\rightarrow$  **DFThO<sub>2</sub>** 685 nm, con una fuerza del oscilador,  $f = 0,689, 0,839, 0,767, 0,839$  y  $0,771$ , respectivamente.

Por otro lado, la transición que tiene lugar en el máximo de absorción es de naturaleza  $\pi \rightarrow \pi^*$  y es debida a la transición monoeléctronica HOMO  $\rightarrow$  LUMO, mientras que los hombros situados a menores energías son consecuencia de la transición H,H  $\rightarrow$  L,L.<sup>[1,2]</sup> Con el objetivo de resolver la banda atribuida a la absorción de dos fotones se han registrado los espectros de absorción electrónica a temperatura variable, desde 300K hasta 80K (Figura II. 2). Al bajar temperatura las bandas débiles de menor energía se resuelven, pero no hay un cambio significativo en el espectro que permita resolver con claridad la banda asociada a la transición H,H  $\rightarrow$  L,L.



**Figura II. 2.** Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de la familia de difluorenoheteroles **DFXs**, registrados en 2-MeTHF y a temperatura variable.

Dado que el máximo de absorción está descrito por una transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO, se ha llevado a cabo el cálculo de los orbitales moleculares frontera. Para ello, se ha utilizado la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\* y los resultados se muestran en la Figura II. 3.

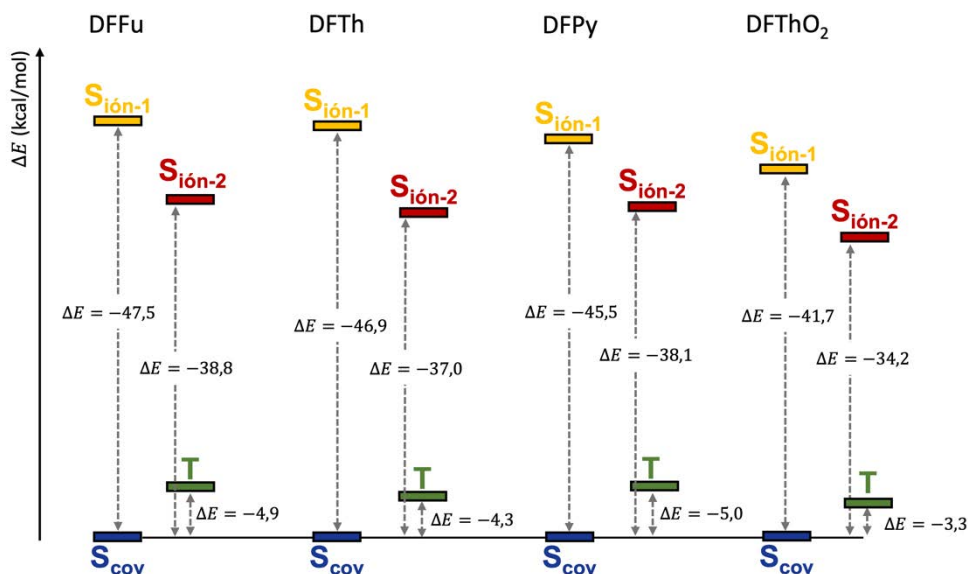


**Figura II. 3.** Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera de la familia **DFX** calculados con la metodología DFT y al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\*. Por claridad, solo se han representado las energías de los orbitales con espín  $\alpha$ . El SOMO- $\alpha$  se representa por líneas rojas y el LUMO- $\alpha$  por azules.

Todos los difluorenoheteroles de esta familia muestran orbitales moleculares  $\alpha$  y  $\beta$  disjuntos, característicos de dirradicales Kekulé, con una zona de solapamiento en la parte central de la molécula.<sup>[3,4]</sup> La función de onda se distribuye en todos los casos sobre el esqueleto fusionado. Por otro lado, en cuanto a los niveles energéticos de los orbitales moleculares frontera, se produce una estabilización tanto del SOMO como del LUMO (**DFPy**  $\rightarrow$  **DFFu**  $\rightarrow$  **DFTh**  $\rightarrow$  **DFThO<sub>2</sub>**) que finalmente se traduce en cambios muy sutiles en las  $\Delta E_{HL}$  de los compuestos de la serie.

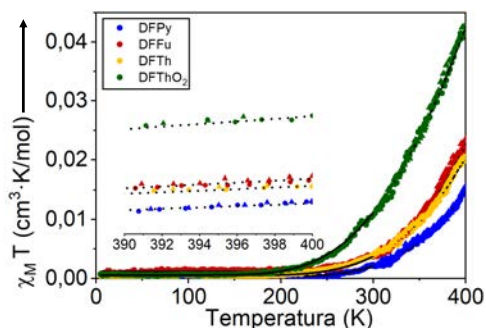
La detección en el espectro de la banda atribuida a la doble excitación H,H  $\rightarrow$  L,L lleva a considerar que podamos estar ante sistemas dirradicales y los datos obtenidos del SQUID junto con los cálculos químico cuánticos, permiten establecer un diagrama de 4 estados para la familia **DFX** característico de dirradicales, con el estado  $S_2$  estabilizado respecto del estado  $S_1$  y bajos valores de la  $\Delta E_{ST}$  (Figura II. 4).





**Figura II. 4.** Diagrama de 4 estados para la familia de difluorenoheteroles **DFX**. Se muestran los valores de la  $\Delta E_{ST}$  obtenidos a partir de los datos de SQUID y las energías relativas de los estados  $S_{i\acute{o}n-1}$  y  $S_{i\acute{o}n-2}$  a partir de las transiciones detectadas en el espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR.

**Propiedades magnéticas.** La detección en el espectro de absorción electrónica de la transición  $H,H \rightarrow L,L$  da cuenta de la naturaleza dirradical de la familia **DFX**, por lo que las propiedades magnéticas se han estudiado a través de las medidas de SQUID en estado sólido y a temperatura variable, realizadas por el grupo del Profesor Carlos J. Gómez-García, de la Universidad de Valencia. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura II. 5. El ajuste de las curvas se ha realizado con la ecuación de Bleany-Bowers,<sup>[5]</sup> y a partir de este se han obtenido los valores experimentales de la  $\Delta E_{ST}$  para la Familia **DFX**. Dicha diferencia de energía evoluciona en esta familia de compuestos de la siguiente manera: **DFPy** (-5,0 kcal/mol)  $\rightarrow$  **DFFu** (-4,9 kcal/mol)  $\rightarrow$  **DFTh** (-4,3 kcal/mol)  $\rightarrow$  **DFThO<sub>2</sub>** (-3,3 kcal/mol) (Figura II. 4).



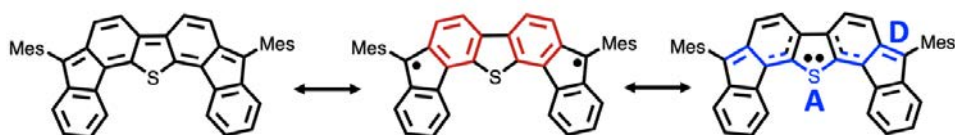
**Figura II. 5.** Datos de SQUID para el proceso de calentamiento y enfriamiento junto con el ajuste de Bleany-Bowers. Los puntos negros representan el ajuste, los círculos el proceso de calentamiento y los triángulos el de enfriamiento.

Por otro lado, se han llevado a cabo cálculos químico-cuánticos para estimar la  $\Delta E_{ST}$ , empleando la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\* y el índice dirradical al nivel de teoría PUHF/6-311G\*\*. Para todos los compuestos de esta familia se ha encontrado como situación más estable la configuración electrónica singlete capa abierta, con unos valores de la  $\Delta E_{ST}$  que siguen la tendencia: **DFPy** (-5,31 kcal/mol) → **DFFu** (-4,88 kcal/mol) → **DFTh** (-4,31 kcal/mol) → **DFThO<sub>2</sub>** (-3,74 kcal/mol), los cuales reproducen fielmente los obtenidos experimentalmente. Por otro lado, los valores de  $y_0$  siguen la evolución: **DFPy** (0,541) → **DFFu** (0,555) → **DFTh** (0,570) → **DFThO<sub>2</sub>** (0,591). Este comportamiento del índice dirradical está en consonancia con la obtenida para los valores de la  $\Delta E_{ST}$ .<sup>[6,7]</sup> Estos resultados confirman un carácter dirradical más pronunciado en **DFThO<sub>2</sub>**, justificando el mayor desplazamiento al rojo de su  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en el espectro UV-Vis.

Al contrario que ocurre habitualmente en sistemas  $\pi$ -conjugados dirradicaloides cuando al avanzar en la serie se aumenta el tamaño del oligómero<sup>[8]</sup> o cuando se modifican los grupos sustituyentes<sup>[9]</sup>, en la familia **DFX** la posición del máximo de absorción no sigue la misma evolución que el valor del  $\Delta E_{ST}$  y del índice dirradical.

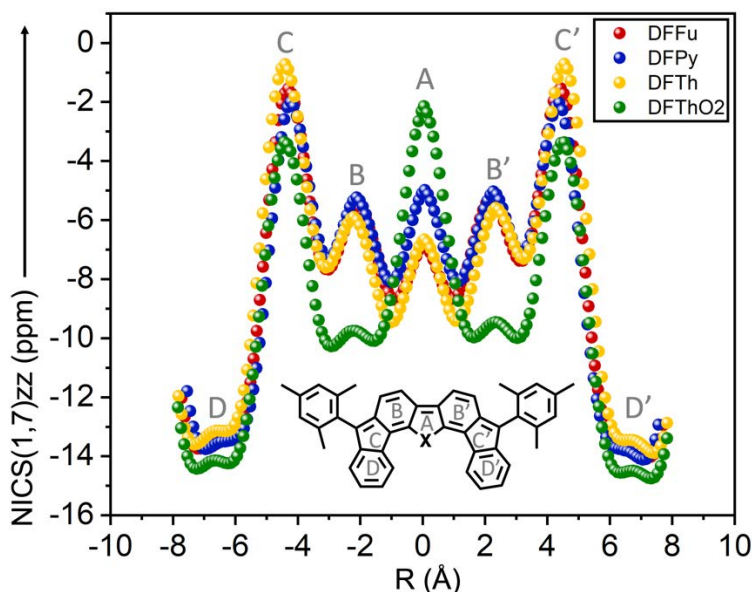
Este resultado, sugiere que puede haber otro factor que establezca o modifique el carácter dirradical en la familia objeto de estudio. Éste puede ser el efecto captodativo, el cual consiste en la estabilización de un radical que se encuentra en la secuencia de deslocalización electrónica entre un grupo aceptor y uno dador.<sup>[10]</sup> Si solo se tiene en consideración el carácter aromático de los heterociclos de 5 miembros, el cual aumenta según la secuencia **DFThO<sub>2</sub>**<**DFFu**<**DFPy**<**DFTh**, el compuesto con mayor índice dirradical sería **DFTh** en lugar de **DFThO<sub>2</sub>**. Si la propiedad que se tiene en cuenta es la afinidad electrónica, ésta aumenta de la siguiente forma: S<N<O<SO<sub>2</sub> y tampoco reproduce el comportamiento observado en el carácter dirradical. Por lo tanto, cabe considerar que es la acción conjunta del carácter aromático, relacionado con la apertura de la capa gracias a la energía de estabilización por resonancia, y la afinidad electrónica, cuya magnitud afecta al efecto captodativo, lo que modula el carácter dirradical en esta familia. En estas moléculas el doble enlace vinilénico exocíclico juega el papel de dador y el heteroátomo el de aceptor (Esquema II. 1), de forma que **DFThO<sub>2</sub>** es el compuesto que presenta mayor  $y_0$  a pesar de que su heterociclo no es aromático. Tras **DFThO<sub>2</sub>** el compuesto que le sigue en carácter dirradical es **DFTh**, gracias a una mayor estabilización por resonancia.

## II. El caso de la familia de difluorenoheteroles DFX: Dirradicales ambipolares



**Esquema II. 1.** Estructuras resonantes de la familia **DFTh** capa cerrada (izquierda), capa abierta estabilizada por la energía de deslocalización aromática (centro) y capa abierta estabilizada por efecto captodativo (derecha).

Con el objetivo de investigar la aromaticidad relativa de los anillos fusionados en los compuestos de la familia **DFX** se han llevado a cabo los cálculos de los NICS(1)zz, (de sus siglas en inglés “Nucleus independent chemical shift”) cuyos resultados se muestran en la Figura II. 6. Los valores NICS(1,7)zz de **DFThO<sub>2</sub>** muestran un comportamiento muy diferente al resto de moléculas de la familia, tanto en el heterociclo central como en los dos anillos bencenoides adyacentes. El heteroanillo central de **DFThO<sub>2</sub>** es el que presenta menor carácter aromático de toda la familia. En contraposición, los anillos de la unidad bifenilo en **DFThO<sub>2</sub>** son los que muestran mayor aromaticidad.

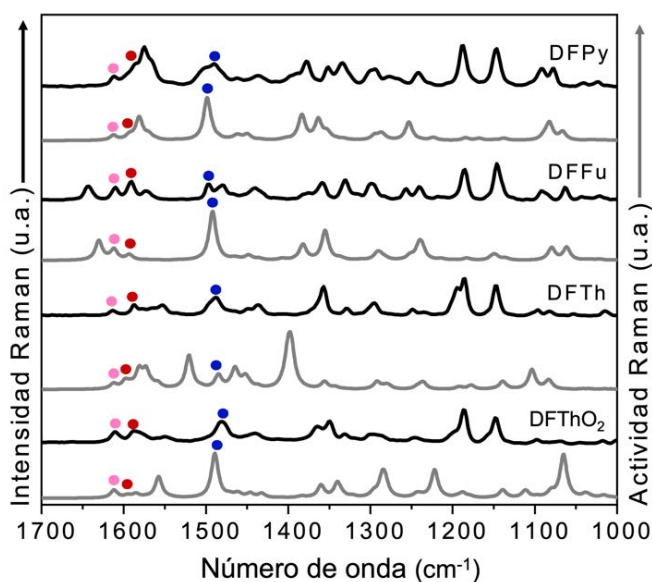


**Figura II. 6.** Valores NICS(1)zz de la familia **DFX** para los anillos fusionados.

## II.1.B ESTRUCTURA MOLECULAR

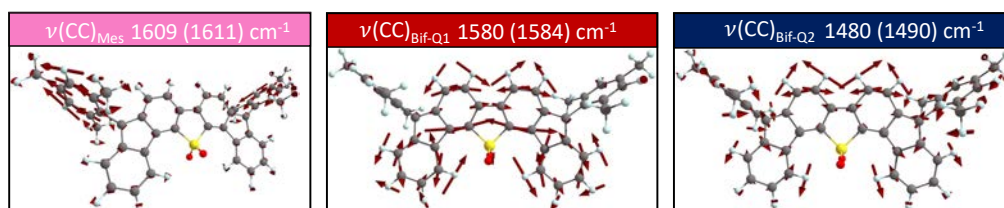
### II.1.B.II Espectroscopía vibracional Raman

En la Figura II. 7 se muestran los espectros FT-Raman de la familia **DFX** registrados en estado sólido y a temperatura ambiente junto con sus respectivos espectros teóricos calculados con la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\*. En la Figura II. 7 también se señalan las bandas sobre las que se basará la discusión de los espectros y en la Figura II. 8 los autovectores asociados a dichas bandas.



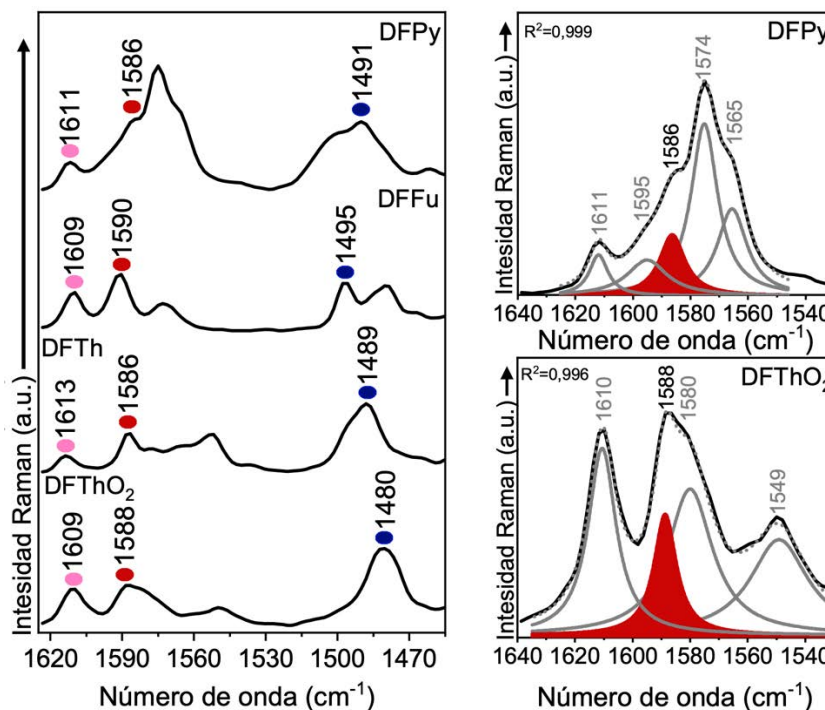
**Figura II. 7.** Espectros FT-Raman de la familia **DFX** registrados en estado sólido y a temperatura ambiente (negro) junto con los espectros teóricos calculados mediante metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\*.

Para facilitar el análisis de estos espectros, en la presente sección se restringirá el discurso a la región de las vibraciones de tensión de los enlaces CC conjugados entre  $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  más relevantes (Figura II. 8). En el Anexo I se puede encontrar una asignación más exhaustiva de los mismos.



**Figura II. 8.** Autovectores asociados a las señales Raman de interés del espectro FT-Raman de **DFThO<sub>2</sub>** mostrado. Entre paréntesis se indica la frecuencia obtenida de forma teórica, calculada mediante metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\*

En la región de alta energía situada entre 1609-1613  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman de los cuatro compuestos se registra una señal que se asigna a la vibración de tensión CC de los grupos mesitilo,  $\nu(\text{CC})_{\text{Mes}}$  (Figura II. 8 y 9 punto y panel rosa, respectivamente).



**Figura II. 9.** Izquierda: ampliación de la región del espectro FT-Raman donde se detectan las señales Raman de interés. Derecha: región de alta energía del espectro FT-Raman de **DFPy** (arriba) y **DFTh** (abajo). En gris se muestran sus respectivas deconvoluciones realizadas mediante una superposición de funciones lorentzianas.

En los espectros Raman de todos los compuestos de esta serie se detecta una señal en la región de 1586-1590  $\text{cm}^{-1}$ . Con la ayuda de los cálculos teóricos se asigna a una vibración colectiva dominada por la vibración de tensión de los dobles enlaces

C=C endocíclicos de la unidad bifenilo central y por la vibración de tensión CC de los anillos de benceno de los extremos,  $\nu(\text{CC})_{\text{Bif-Q1}}$  (Figura II. 8 y 9 punto y panel rojo, respectivamente). El hecho de que las vibraciones en ambas partes de la molécula aparezcan acopladas indica que el nivel de aromaticidad en los dos tipos de anillos es similar, lo cual está en consonancia con el carácter dirradical medio predicho por los cálculos químico-cuánticos. Debido al solapamiento de varias señales, para la asignación de esta banda en **DFPy** y **DFThO<sub>2</sub>** se ha llevado a cabo una deconvolución lorentziana, para cuyos ajustes se obtuvieron unos valores de  $R^2 = 0,999$  y  $0,996$  respectivamente (Figura II. 9 derecha).

Entre los  $1480\text{-}1496\text{ cm}^{-1}$  se registra otra banda en el espectro Raman de las cuatro moléculas de la familia, la cual se asigna a la vibración de tensión de los dobles enlaces CC exteriores de la unidad de bifenilo central,  $\nu(\text{CC})_{\text{Bif-Q2}}$  (Figura II. 8 y 9 punto y panel azul, respectivamente). Esta señal sufre un desplazamiento progresivo hacia menores números de onda: **DFFu**  $1495 \rightarrow$  **DFPy**  $1491 \rightarrow$  **DFTh**  $1489 \rightarrow$  **DFThO<sub>2</sub>**  $1480\text{ cm}^{-1}$ . El desplazamiento a menores frecuencia refleja un debilitamiento de esos enlaces como consecuencia de la ganancia de carácter aromático en los anillos de benceno centrales. Por otro lado, mientras que el desplazamiento que sufre la banda asociada a  $\nu(\text{CC})_{\text{Bif-Q2}}$  de **DFThO<sub>2</sub>** a **DFTh** es de  $9\text{ cm}^{-1}$ , al pasar de **DFTh** a **DFFu** es de sólo  $6\text{ cm}^{-1}$ . Esta diferencia en los desplazamientos en la frecuencia de la banda atribuida a  $\nu(\text{CC})_{\text{Bif-Q2}}$  da cuenta de la mayor aromaticidad en la unidad de bifenilo central en **DFThO<sub>2</sub>** respecto del resto de compuestos de la familia. Este comportamiento valida los valores calculados para los NICS(1)zz.

### II.1.B.1 Difracción de rayos-X.

La estructura cristalina de la familia **DFXs** se ha resuelto mediante difracción de rayos-X y los resultados se muestran en la Tabla II. 1. Una característica común en todos los difluorenoheteroles de esta familia es la estructura cercana a la planaridad con los grupos mesitilo en un plano perpendicular al plano molecular principal. Por otro lado, el enlace CC exocíclico que une los dos anillos de la unidad de bifenilo central en **DFTh** y **DFFu** son muy parecidos ( $r_8 = 1,394$  y  $1,393\text{ Å}$  respectivamente) y mayores al encontrado en **DFPy** ( $r_8 = 1,389\text{ Å}$ ). Esto está en consonancia con que **DFPy** posea menor carácter dirradical que sus otros dos homólogos. En **DFThO<sub>2</sub>**, a pesar de ser el compuesto con mayor carácter dirradical, este mismo enlace ( $r_8 = 1,375\text{ Å}$ ) es el más corto. Esto sugiere que el efecto captodativo puede estar detrás de la estabilización del carácter dirradical en **DFThO<sub>2</sub>**, ya que la deslocalización del radical entre el grupo doble enlace vinilénico y el heteroátomo provocaría una disminución de dicho enlace ( $r_8$ ).

II. El caso de la familia de difluorenoheteroles DFX: Dirradicales ambipolares

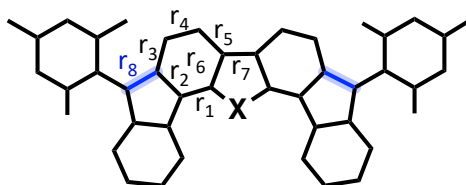


Tabla II. 1. Distancias de enlaces obtenidas de la estructura cristalina de la familia DFX

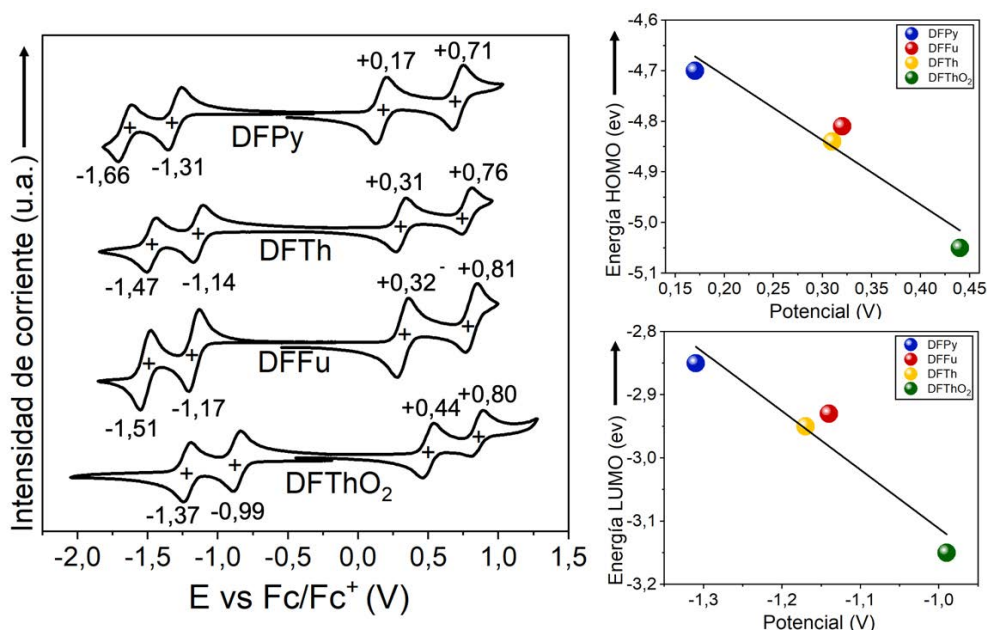
Enlace (Å)	DFPy	DFFu	DFTh	DFThO <sub>2</sub>
r <sub>1</sub>	1,374	1,356	1,358	1,336
r <sub>2</sub>	1,452	1,446	1,444	1,460
r <sub>3</sub>	1,426	1,423	1,419	1,419
r <sub>4</sub>	1,362	1,364	1,350	1,352
r <sub>5</sub>	1,420	1,418	1,425	1,413
r <sub>6</sub>	1,440	1,423	1,436	1,434
r <sub>7</sub>	1,389	1,398	1,399	1,408
r <sub>8</sub>	1,389	1,393	1,394	1,375

## II.II. ESPECIES CARGADAS DE LA FAMILIA BASADA EN DIFLUORENOHETEROLES, DFX

### II.II.A ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

#### II.II.A.I Propiedades electroquímicas.

En la Figura II. 9 se muestran los datos electroquímicos de la voltametría cíclica registrada en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a temperatura ambiente. Los primeros potenciales de reducción siguen la evolución: **DFPy** (-1.31V) < **DFFu** (-1.17V) < **DFTh** (-1.14V) < **DFThO<sub>2</sub>** (-0.99V). Esta evolución es la misma que sigue  $y_0$  y la  $\Delta E_{ST}$ . El primer potencial de reducción de **DFFu** es muy parecido al de **DFTh**, pero significativamente menor en **DFThO<sub>2</sub>**. Esto sugiere que la inyección de la primera carga puede estabilizarse en **DFTh** aromatizando parcialmente el esqueleto conjugado de la molécula, mientras que en **DFFu** lo hace por efecto captodativo, compensando así la menor aromaticidad del anillo de furano respecto del tiofeno.



**Figura II. 10.** Izquierda: voltamograma cíclico de los compuestos de la familia **DFX** registrado en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{TBAPF}_6$  0,1M como electrolito de fondo y una velocidad de barrido de 100 mV/s. Derecha: Correlación entre los potenciales de oxidación/reducción y los niveles energéticos del HOMO/LUMO.

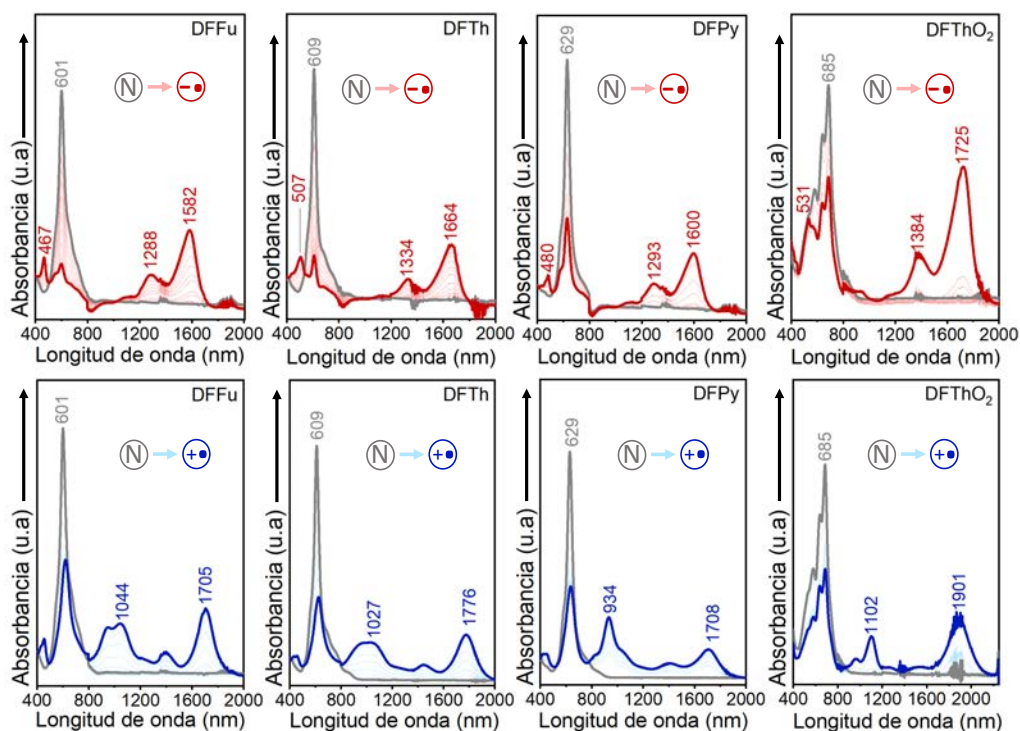
Por otra parte, la mayor capacidad aceptora de electrones de **DFThO<sub>2</sub>** se ve reflejada en que posee el menor potencial de reducción de la serie. En cuanto a los primeros potenciales de oxidación, éstos presentan la siguiente evolución: **DFPy**



(0,17V) < **DFTh** (0,31V)  $\approx$  **DFFu** (0,32V) < **DFThO<sub>2</sub>** (0,44V). En **DFThO<sub>2</sub>** la presencia del grupo SO<sub>2</sub> dificulta sustancialmente su oxidación respecto de **DFFu** y **DFTh**. La similitud en los primeros potenciales de oxidación de **DFFu** y **DFTh** concuerdan con un carácter aromático similar en los bencenos de la unidad de bifenilo central, tal y como se mostraba con anterioridad en los valores de los NICS(1,7)zz. Estos resultados están en concordancia con las energías de los orbitales moleculares frontera calculadas (Figura II. 10).

## II.II.A.II Propiedades ópticas: reducción y oxidación electroquímica.

En la Figura II. 11 se muestra los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de las especies reducidas y oxidadas de la familia **DFX**, obtenidas por vía electroquímica en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y empleando Bu<sub>4</sub>N-PF<sub>6</sub> 0,1M como electrolito de fondo. En la tabla II. 2 se muestran resumidos los datos ópticos de las especies cargadas junto con los obtenidos teóricamente mediante metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\*.



**Figura II. 11.** Arriba: Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de la familia **DFX** de la especie reducida anión radical (rojo) obtenidas por vía electroquímica, registrados en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente y empleando TBAPF<sub>6</sub> 0,1M como electrolito de fondo. Abajo: Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de la familia **DFX** de la especie oxidada catión radical (azul) obtenidos en las mismas condiciones .

**Tabla II. 2.** Datos ópticos de los espectros UV-Vis-NIR de las especies oxidadas y reducidas obtenidas por vía electroquímica para la familia **DFX**.

Especies	DFFu	TD-DFT	DFT <sub>h</sub>	TD-DFT	DFPy	TD-DFT	DFThO <sub>2</sub>	TD-DFT	Transición Electrónica
Anión Radical	467 <sup>a</sup>	442 <sup>b</sup>	507 <sup>a</sup>	447 <sup>b</sup>	480 <sup>a</sup>	442 <sup>b</sup>	531 <sup>a</sup>	452 <sup>b</sup>	SOMO→LUMO <sup>b</sup>
	1582	1210	1664	1210 <sup>b</sup>	1600	1215 <sup>b</sup>	1725	1297 <sup>b</sup>	HOMO→SOMO <sup>b</sup>
Cation Radical	1044 <sup>a</sup>	898 <sup>b</sup>	1027 <sup>a</sup>	903 <sup>b</sup>	934 <sup>a</sup>	903 <sup>b</sup>	1102 <sup>a</sup>	903 <sup>b</sup>	HOMO→SOMO <sup>b</sup>
	1705	1395	1776	1451	1708	1379 <sup>b</sup>	1901	1497	SOMO→LUMO <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Medidas realizadas en Bu<sub>4</sub>N-PF<sub>6</sub>O, 1M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente. <sup>b</sup>Calculadas con la metodología TD-DFT al nivel teoría (U)B3LYP/6-311G\*\*.

Tras el primer proceso de reducción se generaron en los cuatro compuestos de la familia **DFX** los aniones radicales. Para las cuatro moléculas se obtuvo un perfil espectral de dos bandas, una en el NIR y otra en el visible, característico de especies radical anión, que con ayuda de los cálculos químico-cuánticos han sido asignadas a las transiciones HOMO→SOMO y SOMO→LUMO, respectivamente.<sup>[11-13]</sup> Las bandas situadas a menor energía siguen la evolución: **DFFu** 1582 → **DFPy** 1600 → **DFT<sub>h</sub>** 1664 → **DFThO<sub>2</sub>** 1725 nm.

En cuanto a las especies oxidadas, tras el primer proceso de oxidación en todos los compuestos de la familia se han obtenido las especies monovalentes positivas. En el espectro de absorción de los radicales cationes se puede observar la aparición de dos bandas bien definidas, al igual que en los radicales aniones. El comportamiento de la banda que aparece a menor energía es **DFFu** 1705 → **DFPy** 1776 → **DFT<sub>h</sub>** 1708 → **DFThO<sub>2</sub>** 1901 nm. En los radicales cationes, mientras que las bandas situadas en el NIR son asignadas a una transición SOMO→LUMO, las bandas en el visible son debidas a transiciones HOMO→SOMO.

Debido al buen comportamiento redox de la familia **DFX**, con potenciales de reducción y oxidación fácilmente accesibles, se ha llevado a cabo la fabricación de OFETs y sus correspondientes medidas eléctricas para todo los compuestos de la serie. Los resultados obtenidos de las medidas eléctricas de los dispositivos OFETs se recogen en la Tabla II. 3. Para facilitar el discurso, la caracterización de los dispositivos se muestra en el Anexo II. Las curvas de transferencia de todos los compuestos muestran un perfil en uve típico en semiconductores ambipolares que describen la transición entre los regímenes de transporte de huecos y de electrones a través del punto de carga neutro.<sup>[14,15]</sup>

Las movilidades obtenidas para el transporte de huecos y de electrones son razonablemente similares, presentando todos los compuestos de la familia **DFX** un comportamiento ambipolar similar. De los cuatro compuestos, **DFFu** es el que posee movilidades más balanceadas, del orden de 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/V·s tanto para transporte de

huecos como de electrones. En contraposición **DFPy** y **DFTh** muestran una conducción de carga con el doble de movilidad tipo p que de tipo n.

Tabla II. 3. Datos de las medidas eléctricas de los dispositivos OFETs fabricados con la familia de compuestos DFXs.

Compuestos	$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	$V_{TH}$ (V)	$I_{on}/I_{off}$	$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	$V_{TH}$ (V)	$I_{on}/I_{off}$
DFFu	$9 \cdot 10^{-4} (\pm 6 \cdot 10^{-5})$	41	$4 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^{-3} (\pm 1 \cdot 10^{-4})$	-24	$5 \cdot 10^1$
DFTh	$6 \cdot 10^{-4} (\pm 3 \cdot 10^{-5})$	42	$5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-3} (\pm 9 \cdot 10^{-5})$	-32	$1 \cdot 10^2$
DFPy	$8 \cdot 10^{-4} (\pm 6 \cdot 10^{-5})$	30	$3 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^{-3} (\pm 5 \cdot 10^{-5})$	-12	$2 \cdot 10^1$
DFThO <sub>2</sub>	$3 \cdot 10^{-4} (\pm 8 \cdot 10^{-5})$	31	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-4} (\pm 2 \cdot 10^{-5})$	-30	$2 \cdot 10^2$

Los compuestos, empleados como semiconductores activos en el dispositivo, se han depositado sobre sustratos tratados con HMDS precalentados a 80 °C

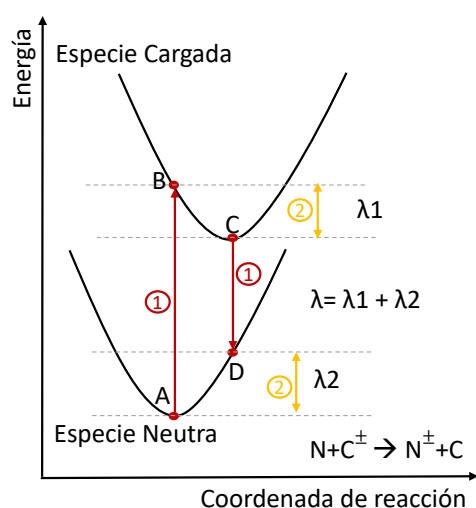
Los datos obtenidos por difracción de rayos-X de los *films* de compuestos depositados sobre los sustratos muestran una cristalinidad parcial, mientras que las imágenes obtenidas con un microscopio de fuerza atómica, AFM (de sus siglas en inglés “Atomic Force Microscopy”), revelan que las películas son homogéneas, presentando un tamaño de grano pequeño y compacto. El bajo grado de cristalinidad que presentan los compuestos ya depositados sobre el sustrato justifica las movilidades moderadas registradas en el dispositivo.

Con el objetivo de establecer una conexión entre el carácter dirradical y el transporte de carga ambipolar, se han llevado a cabo cálculos teóricos en colaboración con el grupo de la Profesora Fabrizia Negri. Según la teoría de Marcus semiclásica, el transporte de carga en semiconductores<sup>[16-18]</sup> está gobernado por dos parámetros relevantes (**Ec. II. 1**). El primero de ellos es la energía de reorganización intramolecular,  $\lambda$ , la cual está relacionada con el coste energético de transformar la especie neutra en una especie cargada, de forma que valores de  $\lambda$  altos van en detrimento del transporte de carga. El segundo parámetro es el acoplamiento electrónico intermolecular,  $V_{if}$ , relacionado con el solapamiento espacial entre las funciones de onda electrónicas de dos moléculas vecinas. Cuanto mayor sea dicho solapamiento, el transporte de carga se favorecerá en mayor medida.<sup>[18]</sup>

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda k_B T}} e^{\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}} \quad \text{Ec. II. 1}$$

Donde  $k_{if}$  es la probabilidad de transición por unidad de tiempo,  $\hbar$  la constante de Planck,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $\Delta G^0$  la energía de activación del proceso de transferencia de carga.

El cálculo de  $\lambda$  se ha llevado a cabo con el método de potencial adiabático, es decir, mediante la determinación de dos puntos en cada superficie de energía potencial de los estados neutros y cargados (puntos A,B,C,D en la Figura II. 12).<sup>[18]</sup> El proceso de transferencia de carga se puede dividir principalmente en dos pasos. El primer paso es la oxidación/reducción simultánea de la especie que proporciona/recibe el electrón (proceso marcado como 1 en la Figura II. 12), el cual es consecuencia del principio de Frank-Condon, por lo que en primera instancia las dos moléculas que intervienen en el proceso modifican sus cargas sin que las posiciones de sus núcleos cambien. Posteriormente, en el segundo paso las geometrías nucleares se relajan y se redistribuye la carga (proceso marcado como 2 en la Figura II. 12).<sup>[18]</sup>



**Figura II. 12.** Esquema de las transiciones entre las superficies de energía potencial que tienen lugar en el proceso de transferencia de carga. Las transiciones verticales se señalan en rojo y el proceso de relajación molecular en amarillo. La letra N representa la especie neutra y la C la especie cargada.

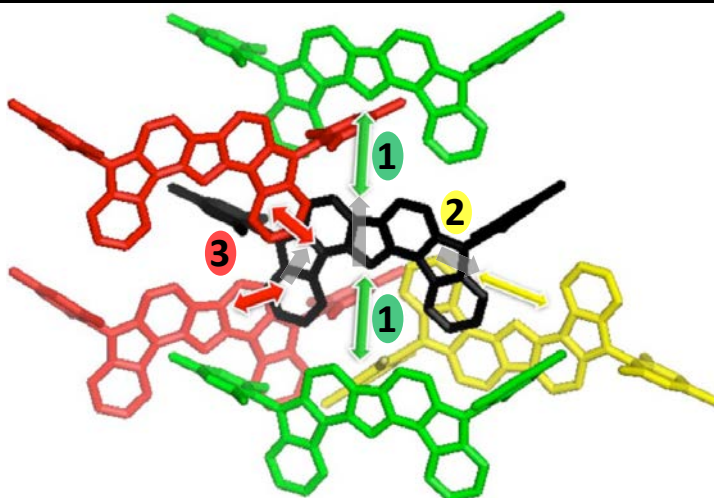
Para el cálculo de las energías de reorganización se han empleado las geometrías optimizadas de las especies neutras y cargadas. Estas geometrías se han obtenido mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-311G\* para el estado singlete capa cerrada y (U)B3LYP/6-311G\* para el singlete capa abierta y las especies cargadas. El cálculo de  $V_{if}$  se ha realizado partiendo de las geometrías del cristal empleando la metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-311G\*.

En la Figura II. 13 se muestra un grupo de moléculas seleccionadas de la estructura de rayos-X de **DFFu** a modo de ejemplo. En la figura se puede observar una molécula central marcada en color negro junto con las moléculas adyacentes a dicha molécula, con las cuales se establecen distintos canales de transporte de carga, señalados con

flechas y diferentes colores. En la Tabla II. 4 se encuentran resumidos los resultados obtenidos para el parámetro  $V_{if}$  en relación con el transporte de huecos y de electrones junto con las distancias intermoleculares. El transporte de carga a través de los canales amarillo y verde se ve favorecido por los valores más elevados de  $V_{\text{hueco}}/V_{\text{electrón}} = 41/30$  y  $39/29$  meV respectivamente, debido a un solapamiento orbital más eficiente y a las menores distancias intermoleculares con la molécula central (8,05 y 8,90 Å respectivamente). Además, los valores de acoplamiento electrónico para el transporte de huecos y de electrones son similares, aunque ligeramente superiores para la conducción de huecos. Estos resultados reflejan el comportamiento ambipolar similar que se ha obtenido experimentalmente para las movilidades.

**Tabla II. 4.** Datos del acoplamiento electrónico,  $V$ , calculado al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\* a partir de las estructuras de rayos-X de la familia DFX.

Canal	Distancia	$V_{\text{hueco}} \text{ (eV)}$	$V_{\text{electrón}} \text{ (eV)}$
Verde (1)	8,05	39	29
Amarillo (2)	8,90	41	30
Rojo (3)	10,93	17	3



**Figura II. 13.** Agrupación de moléculas seleccionadas de la estructura de Rayos-X de **DFFu** donde se resaltan los distintos canales de transporte de carga (verde, amarillo y rojo) partiendo de una molécula central (negro). En la parte superior se muestran los cálculos de acoplamiento electrónico,  $V$ , y la distancia entre la molécula central y las adyacentes.

En la Tabla II. 5 se recogen las energías de reorganización obtenidas para los radicales aniones y cationes de todos los compuestos de la familia **DFX**. Los valores calculados de  $\lambda$  para la estructura singlete capa abierta están alrededor de 0,1 eV, los cuales son bastante bajos en comparación con otros semiconductores orgánicos<sup>[19]</sup> y comparables a los encontrados en el caso del pentaceno para el transporte de huecos.<sup>[20]</sup> Los valores de  $\lambda$  calculados son de la misma magnitud para huecos y electrones, con valores ligeramente menores para huecos. En conjunto, los datos

obtenidos para el acoplamiento electrónico y las energías de reorganización están en línea con la obtención de movilidades similares en ambos regímenes de conducción y con el carácter ambipolar de los dispositivos OFETs.

**Tabla II. 5.** Energías de reorganización intramolecular de la familia **DFX** calculadas con la metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-311G\* y (U)B3LYP/6-311G\* para la estructura singlete capa cerrada y singlete capa abierta, respectivamente.

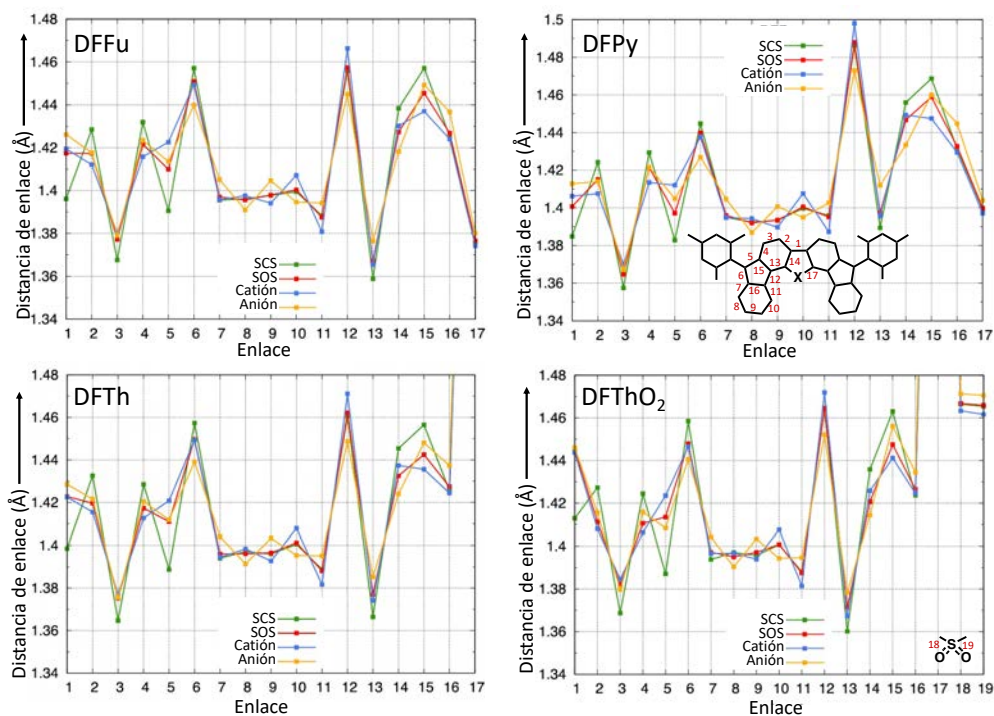
Compuestos		DFFu	DFT <sub>h</sub>	DFP <sub>y</sub>	DFT <sub>h</sub> O <sub>2</sub>
SCS	$\lambda_{\text{hueco}}$	0,210	0,212	0,190	0,258
	$\lambda_{\text{electrón}}$	0,216	0,216	0,222	0,209
SOS	$\lambda_{\text{hueco}}$	0,104	0,101	0,093	0,123
	$\lambda_{\text{electrón}}$	0,114	0,113	0,113	0,102

El carácter ambipolar en el transporte de carga, como se ha comentado anteriormente, se ve favorecido por energías de reorganización bajas y de magnitudes similares para las especies cargadas de ambos signos junto con valores altos de V. El valor de V para los **DFX** está por debajo del encontrado para el pentaceno, pero sigue siendo suficiente para situarlo entre los mejores semiconductores orgánicos ambipolares, los cuales pueden llegar a tener movilidades cercanas a 1 cm<sup>2</sup>/V·s para materiales cristalinos.<sup>[21]</sup> Sin embargo, las movilidades pueden verse reducidas en comparación con las esperadas en cristales ideales por problemas relacionados con la morfología, el tamaño del grano, defectos, baja cristalinidad etc.

La  $\lambda$  también ha sido calculada para las estructuras singlete capa cerrada de los **DFX** (Tabla II. 5) y los resultados muestran un aumento del doble en los valores de  $\lambda$  en comparación con los obtenidos para las estructuras singlete capa abierta. Este es un dato clave para entender que el transporte de carga se ve favorecido en la estructura dirradical comparada con la capa cerrada. En la estructura dirradical la extracción de un electrón (o generación de un hueco) no afecta considerablemente a la estructura molecular debido a que ya se encuentra parcialmente aromatizada. Además, en la configuración electrónica de un dirradical los electrones desapareados se encuentran alojados en orbitales moleculares frontera con carácter no enlazante, de forma que la extracción de un electrón no afecta en gran medida a la estructura molecular. Por otro lado, la inyección de una carga provoca una menor repulsión electrónica en una estructura capa abierta en comparación con la estructura capa cerrada debido a que en esta última los electrones se encuentran apareados completamente.

En la Figura II. 14 se muestran las distancias de enlace calculadas para las estructuras singlete capa abierta, singlete capa cerrada y para las especies cargadas

radical anión y catión de los cuatro compuestos de la familia **DFX**. Se puede observar como las distancias de enlace de la estructura neutra dirradical son más parecidas a las de las especies cargadas, lo cual justifica las menores energías de reorganización de las estructuras singlete capa abierta en comparación con la singlete capa cerrada.

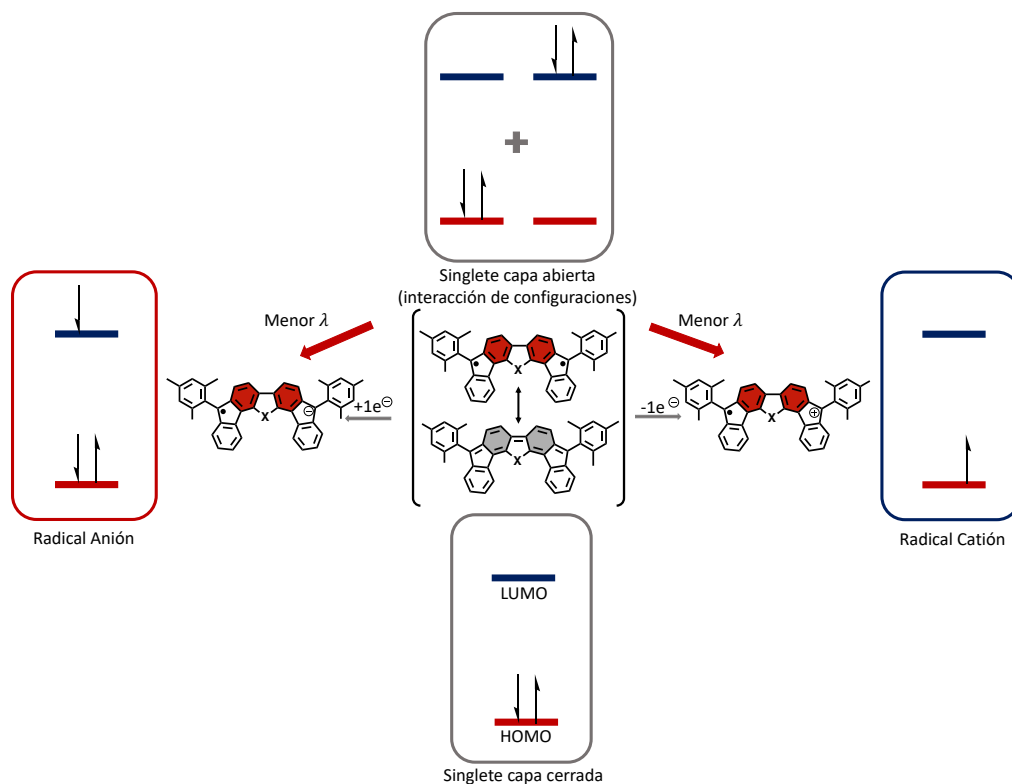


**Figura II. 14.** Longitudes de enlace de las geometrías optimizadas con la metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-311G\* y (U)B3LYP/6-311G\* de las especies neutras singlete capa cerrada (verde) y singlete capa abierta (rojo) y las especies cargadas radical anión (amarillo) y catión (azul) de la familia **DFX**.

El hecho de que las energías de reorganización sean menores para las especies dirradicales también se puede explicar en términos de la estructura electrónica. La estructura electrónica de un dirradical resulta de la mezcla de dos configuraciones, es decir, es necesario una interacción de configuraciones para describir su configuración electrónica (Figura II 15). [21] En esta interacción de configuraciones aparece la configuración asociada a la doble excitación H,H→ L,L. [22,23] En cuanto a la configuración electrónica de las especies cargadas, en el catión se crea un hueco en el HOMO tras la extracción de un electrón y en el anión se añade un electrón al LUMO. Estas consideraciones proporcionan la visión de la estructura electrónica de un dirradical en la cual coexisten defectos en forma de un pseudo-hueco (o parcial desocupación del HOMO) y un pseudo-electrón (o parcial ocupación del LUMO) en la



configuración de la doble excitación, por lo que la estructura electrónica de un dirradical es más cercana a la de las especies radical anión/catión que la de un compuesto con configuración electrónica en el estado fundamental capa cerrada (Figura II 15). Esta perspectiva explica intuitivamente las bajas energías de reorganización en dirradicales en términos de estructura electrónica tanto para el transporte de huecos como de electrones.



**Figura II. 15.** Esquema de las configuraciones electrónicas de las especies neutras singlete capa abierta (centro arriba) y singlete capa cerrada (centro abajo) y las especies cargadas radical anión y catión (izquierda y derecha respectivamente). Las líneas rojas representan el HOMO y las azules el LUMO.



### II.III. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos y analizados para la familia basada en difluorenoheteroles **DFX** se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- El estado electrónico fundamental de todas las moléculas de la familia **DFX** ha sido caracterizado mediante cálculos químico-cuánticos y SQUID como singlete capa abierta, mostrando un carácter dirradical moderado.
- La tendencia en la estabilización del carácter dirradical en la familia **DFX** se ha explicado atendiendo a dos efectos: la aromaticidad del heteroanillo y el efecto captodativo, en el cual el doble enlace vinilénico exocíclico juega el papel de dador y los heteroátomos el del aceptor.
- Las especies cargadas monovalentes han sido caracterizadas para todos los compuestos de la familia **DFX**, obteniéndose el anión y catión radical para todos ellos.
- Se ha probado el buen comportamiento redox de la familia **DFX**, lo que ha inspirado la fabricación de dispositivos OFETs, cuyas medidas eléctricas han presentado un comportamiento ambipolar y equilibrado en todos los compuestos de la serie.
- El comportamiento ambipolar equilibrado en el transporte de carga se ha relacionado directamente con el carácter dirradical, demostrando que en la familia **DFX** la estructura dirradical necesita una menor energía de reorganización para ambos regímenes de conducción, facilitando, en consecuencia, la obtención de movilidades equilibradas para huecos y electrones.
- La relación del carácter dirradical con las energías de reorganización se ha establecido desde el punto de vista tanto de la geometría molecular como de la estructura electrónica, proporcionando así una visión de conjunto sobre las propiedades de la familia **DFX** que permiten el comportamiento redox ambipolar y equilibrado.

 Referencias

- [1] The double exciton state of conjugated chromophores with strong diradical character: insights from TDDFT Calculations, S. Canola, J. Casado and F. Negri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**,20,24227.
- [2] The low-lying double-exciton state of conjugated diradicals: assessment of TDUDFT and spin-flip TDDFT predictions, S. Canola, Y. Dai and F. Negri, *Computation*, **2019**, 7, 68.
- [3] Higher order  $\pi$ -conjugated polycyclic hydrocarbons with open-shell singlet ground state: nanoethrene versus nonacene, R. Huang, H. Phan, T. S. Heng, P. Hu, W. Zeng, S-Q. Dong, S. Das, Y. Shen, J. Ding, D. Casanova and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10323-10330.
- [4] Dirradicales: moléculas “rotas”, J. Casado, *An. Quím.* **2019**, 115, 371-380.
- [5] Anomalous paramagnetism of copper acetate, b. bleany y k. d. blowers, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **1952**, 214, 451-465.
- [6] Single-molecule conductance in a unique cross-conjugated tetra(aminoaryl)ethene, S. Medina Rivero, P. García Arroyo, L. Li, S. Gunasekaran, T. Stuyver, M. J. Mancheño, M. Alonso, L. Venkataraman, J. L. Segura and J. Casado, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 591-594.
- [7] Quinoidal oligothiophenes: towards biradical ground-state species, R. Ponce Ortiz, J. Casado, S. Rodríguez González, V. Hernández, J.T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 470-484.
- [8] Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 15644-15653.
- [9] Molecule isomerism modulates the diradical properties of stable singlet diradicaloids, J. E. Barker, J. J. Dressler, A.C. Valdivia, R. Kishi, E. T. Strand, L. N. Zakharov, S. N. MacMillan, C. J. Gómez-García, M. Nakano, J. Casado and M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1548-1555.
- [10] IUPAC. compendium of chemical terminology, 2<sup>nd</sup> ed., A. D. McNaught y A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Online Version, S. J. Chalk, **2019**.
- [11] Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, J-L. Brédas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 19, 309-315.
- [12] The UV spectra and their calculation of TCNQ and its Mono- and Di-Valent Anion, H. T. Jonkman and J- Kommandeur, *Chem. Phys. Lett.*, **1972**, 15,496-499.
- [13] Redox states of long oligothiophenes: two polarons on a single chain, A. E. H. John, E. E. Havinga, J. L. Van Donger, R. A. J. Janssen, J. Cornil and J-L. Brédas, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1509.

- [14] Small-Molecule Ambipolar Transistors, T. Higashino and T. Mori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 24, 9770-9806.
- [15] Organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon, H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 1319-1335.
- [16] Electron transfer in chemistry and biology, R.A. Marcus y N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1985**, 811, 265-322.
- [17] Theoretical study of the molecular ordering, paracrystallinity, and charge mobilities of oligomers in different crystalline phases, I. Yavuz, B. N. Martin, J. Park and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 2856-2866.
- [18] Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture, J-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu and J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4971-5003.
- [19] Charge transport in organic semiconductors, V. Coropceanu, J. Cornil, D. S. Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J-L. Brédas, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 926-952.
- [20] The vibrational reorganization energy in pentacene: molecular influences on charge transport, N. E. Gruhn, D. S. Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn and J-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7918-7919.
- [21] Anisotropy of the n-type charge transport and thermal effects in crystal of a fluoro-alkylated naphthalene diimide: a computational investigation, S. Canola and F. Negri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 21550-21558.
- [22] Diradical character dependences of the first and second hyperpolarizabilities of asymmetric open-shell singlet systems, M. Nakano y B. Champagne, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138, 244306.
- [23] Tuning the diradical character of indolocarbazoles: impact of structural isomerism and substitution position, I. Badía-Domínguez, S. Canola, V. H. Jolín, J. T. L. Navarrete, J. C. Sancho-Cargía, F. Negri and M. C. R. Delgado, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, 13, 6003-6010.

## **Sección D. EL EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN LATERAL: CONJUGACIÓN CRUZADA**

---

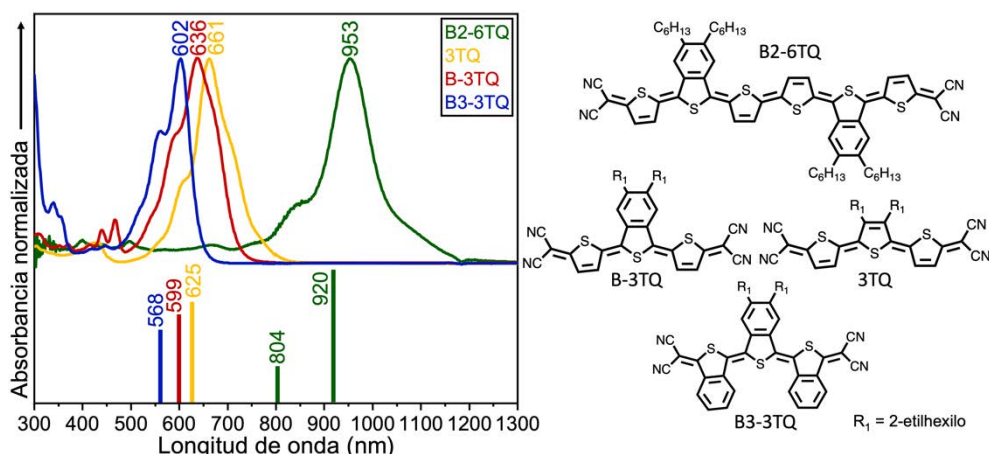
**Capítulo IV.** El caso de los oligotiofenos quinooides con anillos bencenoides sustituidos lateralmente: propiedades ópticas y de valencia mixta.



## IV.I. ESPECIES NEUTRAS DE BENZOTIOFENOS QUINOIDES $\alpha$ -TETRACIANO SUSTITUIDOS **Bn-mTQ**

### IV.I.A ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Espectroscopía de absorción electrónica.** La Figura IV. 1 muestra los espectros de absorción electrónica, registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a temperatura ambiente, para la familia de benzotiofenos quinooides  $\alpha$ -tetraciano sustituidos, **Bn-mTQ**, donde  $n$  es el número de anillos bencenoides fusionados lateralmente y  $m$  el número de unidades de tiofeno. En la Figura IV. 1 también se muestran las transiciones electrónicas obtenidas mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.



**Figura IV. 1.** Izquierda: espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de **Bn-mTQ** registrados en 2Me-THF y a temperatura ambiente, junto con las transiciones teóricas obtenidas con metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\* ( $f > 0,1$ ). Derecha: estructura química de la familia **Bn-mTQ**.

La familia de compuestos **Bn-mTQ** presentan la banda de absorción más intensa del espectro en la región visible en el caso de los trímeros y en el infrarrojo cercano en el caso del hexámero.<sup>[1,2]</sup> El máximo de absorción para los compuestos con la misma longitud de cadena sufre un desplazamiento progresivo hacia menores longitudes de onda con la inclusión de unidades de benceno fusionadas lateralmente: **3TQ** 661 nm  $\rightarrow$  **B-3TQ** 636 nm  $\rightarrow$  **B3-3TQ** 602 nm.

Los compuestos de esta familia de moléculas se pueden considerar moléculas con conjugación cruzada, ya que coexisten dos caminos de conjugación que comparten un enlace múltiple.<sup>[3]</sup> La conjugación cruzada explica los desplazamientos

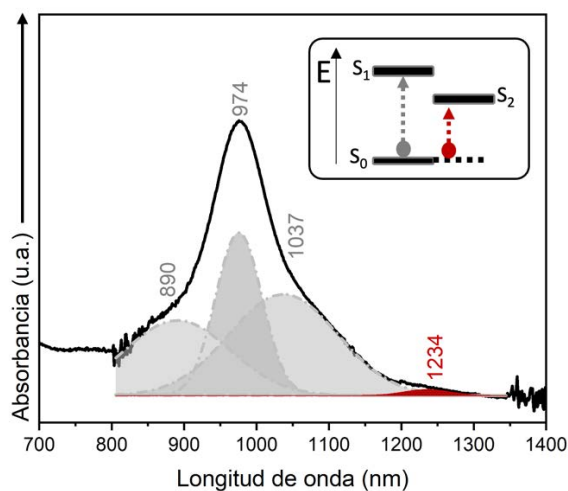
observados en los máximos de absorción en los trímeros, pues esta disminuye la conjugación lineal y con ello se produce un desplazamiento de las  $\lambda_{m\acute{a}x}$  hacia menores longitudes de onda.<sup>[4]</sup>

Por otra parte, en **B2-6TQ** el aumento de la extensión de la  $\pi$ -conjugación respecto de su homólogos cortos produce el clásico desplazamiento de la  $\lambda_{m\acute{a}x}$  hacia mayores valores.

En los espectros de absorción de todas las moléculas se puede observar un hombro en el máximo de absorción desplazado a mayores energías respecto de éste, más intenso y estructurado cuanto mayor es la rigidez del sistema (**B3-3TQ** 560 nm → **B-3TQ** 595 nm → **3TQ** 612 nm → **B2-6TQ** 853 nm), que se ve aumentada con la inclusión de unidades de benzotiofeno.

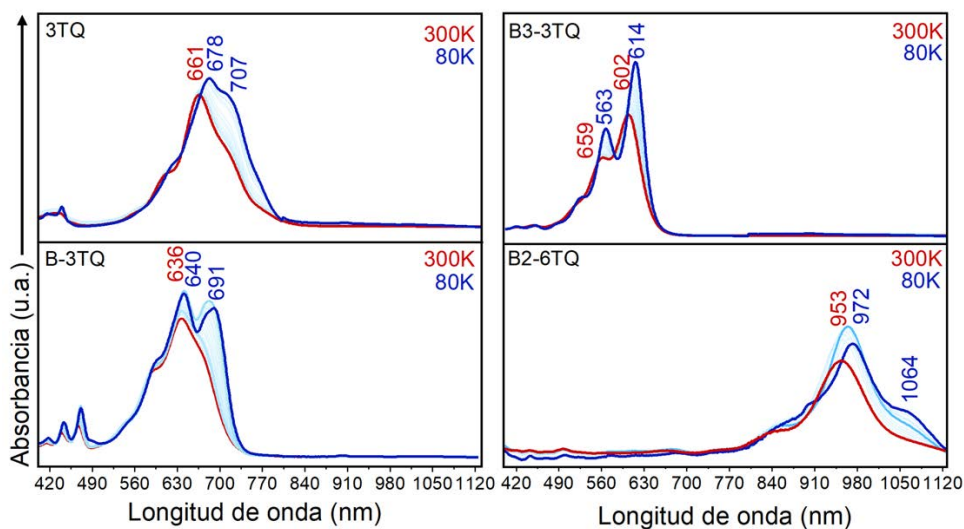
Los cálculos TD-DFT reproducen satisfactoriamente el comportamiento de la  $\lambda_{m\acute{a}x}$ : **B2-6TQ** 920 nm → **3TQ** 625 nm → **B-3TQ** 599 nm → **B3-3TQ** 568 nm, y permiten asignar la banda más intensa del espectro a una transición  $S_0 \rightarrow S_1$  con  $f = 2,320, 1,760, 1,544$  y  $1,275$ , respectivamente.

De acuerdo a los cálculos, el señal más intensa de los espectros corresponde a una banda  $\pi \rightarrow \pi^*$ , bien descrita por la transición monoeléctronica HOMO → LUMO. Sin embargo, la presencia del máximo de absorción de **B2-6TQ** en el NIR junto con hombros desplazados al rojo respecto de éste, lleva a pensar que **B2-6TQ** pueda mostrar un cierto carácter dirradical. Para confirmar este supuesto, se ha procedido a deconvolucionar su espectro de absorción, con objeto de resolver y asignar la transición asociada a la doble excitación H,H → L,L (En la Figura IV. 2). El resultado de la deconvolución es que al máximo de absorción contribuyen cuatro componentes. La componente a 974 nm se corresponde con la excitación  $S_0 \rightarrow S_1$ . Las bandas en forma de hombro situadas a 890 y 1097 nm son debidas a la estructura vibracional del máximo de absorción y la señal débil desplazada a menores energías, a 1234 nm, se debe a la absorción de dos fotones de la excitación  $S_0 \rightarrow S_2$ .<sup>[5,6]</sup>



**Figura IV. 2.** Deconvolución realizada con un ajuste tipo gaussiano del espectro UV-Vis-NIR de **B2-6TQ** en DCM y a temperatura ambiente, cuyo  $R^2=0,99945$ . Además, se muestra un esquema de la asignación de las transiciones.

Con el objetivo de obtener un mayor conocimiento de la flexibilidad estructural en la familia **Bn-mTQ**, se han registrados los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR a temperatura variable (Figura IV. 3). De forma general se resuelve la estructura vibrónica y se produce un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda del  $\lambda_{m\acute{a}x}$  con el descenso de la temperatura, ya que se produce una rigidificación del sistema que permite una mayor resolución vibracional.<sup>[7]</sup>



**Figura IV. 3.** Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de **Bn-mTQ** en 2Me-THF a temperatura variable desde 300K (línea Roja) a 80K (línea azul oscuro). Los espectros en azul claro corresponden a las temperaturas intermedias.



En los trímeros, el espectro electrónico a 80K deja patente la mayor rigidez estructural de **B3-3TQ**, ya que es el compuesto que mejor resuelve la estructura vibracional. En contraposición, la mayor libertad conformacional de **3TQ** también se pone de manifiesto en su espectro electrónico a baja temperatura, ya que es en el que menos se resuelve la estructura vibrónica, mientras que **B-3TQ** presenta una situación intermedia. En cuanto a **B2-6TQ**, este posee una mayor flexibilidad que sus homólogos cortos dada por el aumento de longitud del oligómero, como consecuencia de esto, **B2-6TQ** presenta un espectro de absorción poco resuelto al bajar temperatura.

Por otro lado, se ha llevado a cabo el cálculo de las energías y topologías de los orbitales moleculares frontera empleando la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*. Los grupos alquílicos han sido sustituidos por grupos metilo con el objetivo de disminuir el coste computacional sin poner en riesgo la calidad de los resultados.

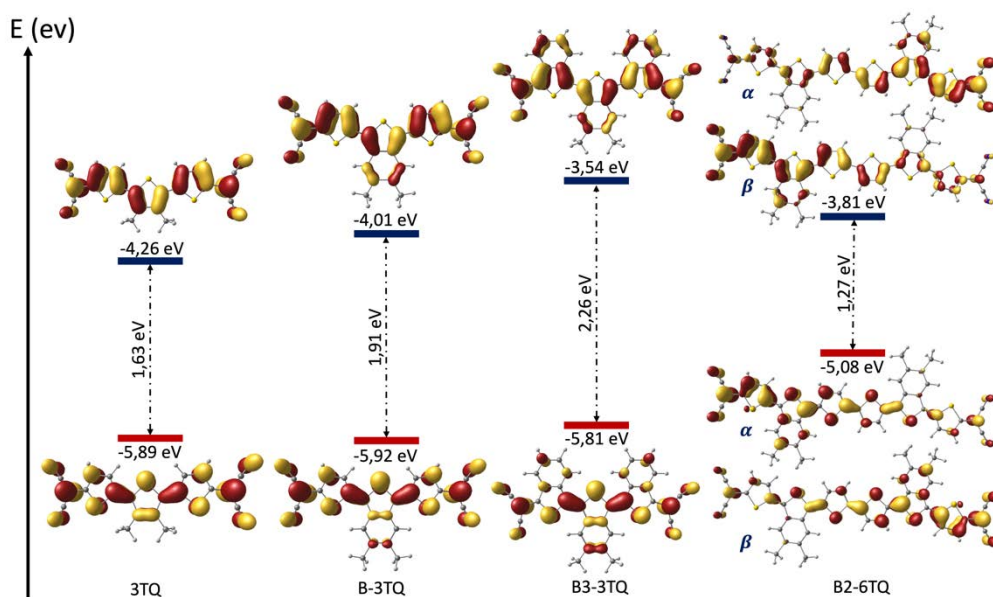
En la Figura IV. 4 se puede observar como en el caso de los trímeros el comportamiento del máximo de absorción es consecuencia de la desestabilización que sufre el LUMO con la inclusión de unidades de benceno fusionadas lateralmente, **3TQ** -4,26 → **B-3TQ** -4,01 → **B3-3TQ** -3,54 eV. Esto es debido al incremento en el número de nodos en la función de onda tras la inclusión de los bencenos laterales (entre los átomos de carbono que pertenecen al anillo de tiofeno y los átomos de carbono de los anillos bencenoides). El nivel energético del HOMO en los trímeros, sin embargo, no se ve afectado en gran medida debido al carácter no enlazante de los átomos de carbono que unen los átomos de la unidad de tiofeno y los bencenos.

El resultado combinado del comportamiento del HOMO y del LUMO en los trímeros es un aumento de la  $\Delta E_{HL}$  que se traduce en un desplazamiento de la  $\lambda_{m\acute{a}x}$  hacia menores longitudes de onda con las unidades de benzotiofeno.

En cuanto al comportamiento de los niveles energéticos de los orbitales moleculares frontera en **B2-6TQ**, se produce una desestabilización del SOMO- $\alpha$  con respecto al HOMO los trímeros, como consecuencia del aumento en la longitud de la cadena.<sup>[8,9]</sup> El nivel energético del LUMO- $\alpha$ , que normalmente se estabiliza al incrementar el tamaño del oligómero,<sup>[8,9]</sup> en **B2-6TQ** sigue presentando una energía mayor a la del LUMO en **3TQ** y **B-3TQ**. Esto es consecuencia de que el efecto de la longitud de la cadena se mitiga por el incremento en el número de nodos en la función de onda.

Por otro lado, los trímeros presentan la función de onda distribuida a lo largo del esqueleto de carbonos, con una topología claramente quinoide para el HOMO y

aromática para el LUMO, mientras que **B2-6TQ** presenta orbitales frontera  $\alpha$  y  $\beta$  disjuntos, con bastante solapamiento en la parte central de la molécula, en línea con un cierto carácter dirradical, en los que se mantiene la topología quinoide para los SOMOs y aromática para el LUMO.



**Figura IV. 4.** Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera de la familia **Bn-mTQ** calculados con la metodología DFT y al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*. El HOMO es representado por las líneas rojas y el LUMO por las azules. En el caso de **B2-6TQ**, las diferencias de energía corresponden a los orbitales  $\alpha$ .

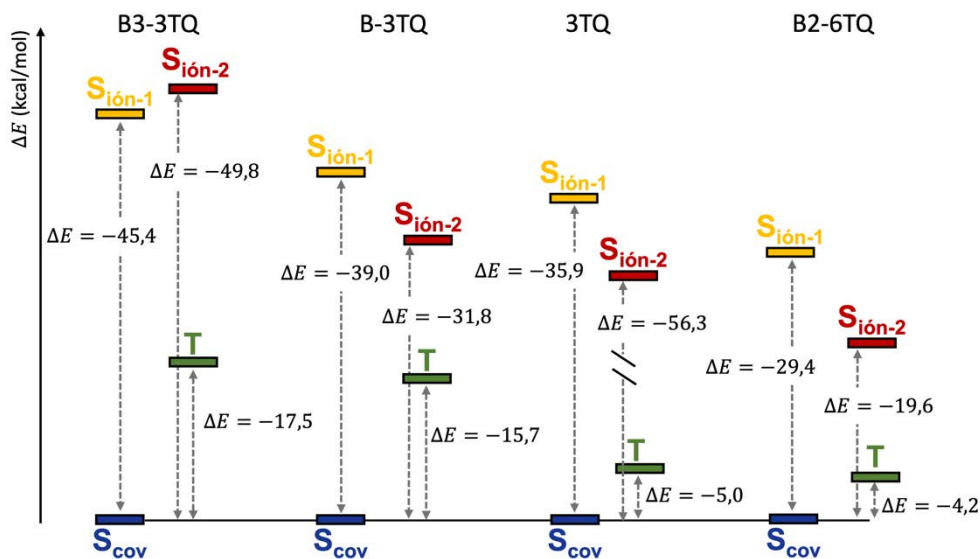
Con el objetivo de conocer la influencia de los cambios estructurales de las moléculas de la familia **Bn-mTQ** sobre la  $\Delta E_{ST}$  y el carácter dirradical, se han llevado a cabo cálculos químico-cuánticos empleando la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.

Los cálculos revelan que el estado electrónico fundamental para todos los trímeros es singlete capa cerrada, con unos valores de la  $\Delta E_{ST}$  que siguen la tendencia **B3-3TQ** -17,50  $\rightarrow$  **B-3TQ** -15,71  $\rightarrow$  **3TQ** -5,07 kcal/mol. En los trímeros, la longitud de cadena se mantiene, por lo que es la conjugación cruzada la que gobierna la diferencia de energía entre el estado singlete y el triplete. En este sentido, la inclusión de unidades de benzotiofeno demuestra ser una herramienta útil para aumentar el  $\Delta E_{ST}$ .

Los resultados teóricos obtenidos para, **B2-6TQ** predicen una estabilización de 0,17 kcal/mol para la configuración singlete capa abierta respecto de la configuración capa cerrada, y un valor de la  $\Delta E_{ST} = -4,24$  kcal/mol. Esta estabilización del singlete

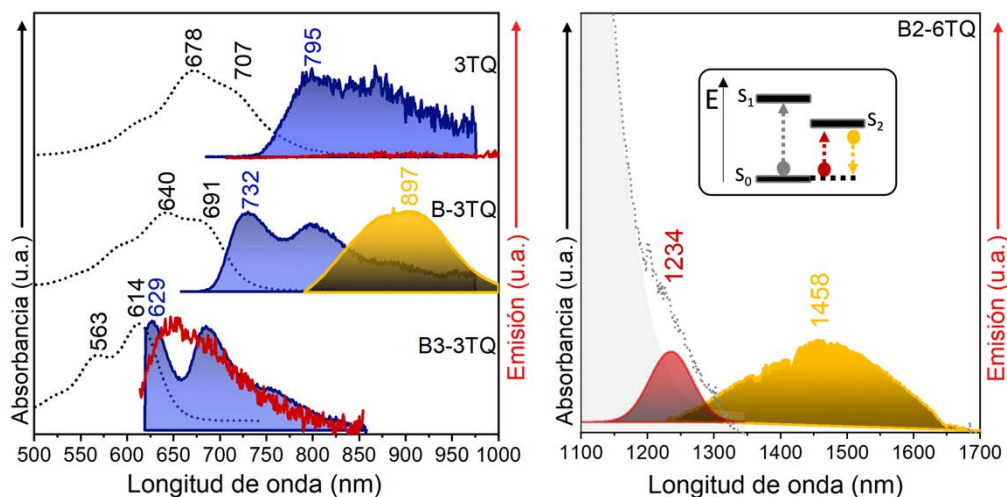
capa abierta, que no tiene lugar en los trímeros, se debe a que **B2-6TQ** posee un mayor número de unidades de tiofeno quinoides.<sup>[3,10]</sup> Sin embargo, si se compara **B2-6TQ** con su homólogo sin unidades de benceno fusionadas, **6TQ**, los valores de la  $\Delta E_{ST}$  difieren, **B2-6TQ** -4,24  $\rightarrow$  **6TQ** -0,70 kcal/mol. Al igual que en los trímeros, la conjugación cruzada provoca el aumento de la  $\Delta E_{ST}$ . El cálculo del índice dirradical para **B2-6TQ**,  $y_0 = 0,148$ , revela un incipiente carácter dirradical, en contraposición a su homólogo **6TQ**, cuyo valor es  $y_0 = 0,717$ . La disminución del carácter dirradical al pasar de **6TQ** a **B2-6TQ** está en concordancia con el cambio de la  $\Delta E_{ST}$ , ya que la conjugación cruzada impartida por los anillos benzenoides laterales impide que se aromaticen las unidades de tiofeno a las que se encuentran fusionados.

A partir de los datos extraídos de los espectros de absorción electrónica, de los cálculos teóricos y de los espectros de emisión (que se discutirán a continuación), queda un diagrama de 4 estados para la familia **Bn-mTQ** como el que se muestra en la Figura IV. 5. En dicho diagrama se puede observar que la disminución de la  $\Delta E_{ST}$  al disminuir la conjugación cruzada en el caso de los trímeros, y al aumentar la  $\pi$ -conjugación lineal en el hexámero, va acompañada de una estabilización de los demás estados excitados, a excepción de la energía relativa del estado  $S_2$  de **3TQ**, que, como se verá a continuación, es la única energía que no se ha podido obtener a partir del espectro de emisión, de forma que el cálculo no predice bien su energía.



**Figura IV. 5.** Diagrama de 4 estados para la familia **Bn-mTQ**. Los valores de  $\Delta E_{ST}$  se obtuvieron a partir de los de los cálculos teóricos y las energías relativas de los estados  $S_{ión-1}$  y  $S_{ión-2}$  a partir de las transiciones detectadas en el espectros de absorción y de emisión electrónica. En **3TQ** no se ha detectado emisión del estado  $S_{ión-2}$ , por lo que su energía se ha obtenido de manera teórica.

**Espectroscopía de fluorescencia.** La Figura IV. 6 muestra los espectros de emisión de la familia **Bn-mTQ** obtenidos tras la excitación de las principales bandas de absorción.



**Figura IV. 6.** Izquierda, **Bn-3TQ**: espectros de absorción a 80K (línea punteada negra) y de emisión tanto a 80K (línea sombreada azul marino correspondiente a la transición  $S_1 \rightarrow S_0$ ) como a temperatura ambiente (línea roja para la transición  $S_1 \rightarrow S_0$  y línea amarilla sombreada correspondiente a la transición  $S_2 \rightarrow S_0$ ). Derecha, **B2-6TQ**: espectro de emisión a temperatura ambiente asociado a la transición  $S_2 \rightarrow S_0$  (línea amarilla sombreada).

Los trímeros muestran una emisión muy débil (**B3-3TQ**) o ninguna emisión (**B-3TQ** y **3TQ**) a temperatura ambiente (Figura IV. 6 izquierda: líneas rojas). Sin embargo, al registrar los espectros de emisión a 80K (Figura IV. 6 izquierda: líneas azules sombreadas) se observan variaciones significativas en el comportamiento de las tres moléculas: en todos los casos, la emisión a baja temperatura aumenta hasta poderse registrar espectro para cada uno de los compuestos. No obstante, mientras que los espectros de **B3-3TQ** y **B-3TQ** presentan claramente estructura vibrónica, el espectro de emisión de **3TQ** consiste en una banda ancha no resuelta. El hecho de que los espectros de emisión de **B3-3TQ** y **B-3TQ** se resuelvan notablemente al bajar temperatura es debido a que en el estado excitado se produce un incremento de la libertad de torsión entre anillos de tiofeno. En otras palabras, se produce una pérdida parcial de la planaridad que en el estado electrónico fundamental le impartía el carácter quinoide. En el caso de **3TQ**, al igual que ocurre en el estado fundamental, también es el compuesto con mayor libertad conformacional de los tres en el estado excitado, de forma que el descenso de la temperatura no es suficiente para que el espectro de emisión se defina y se estructure.

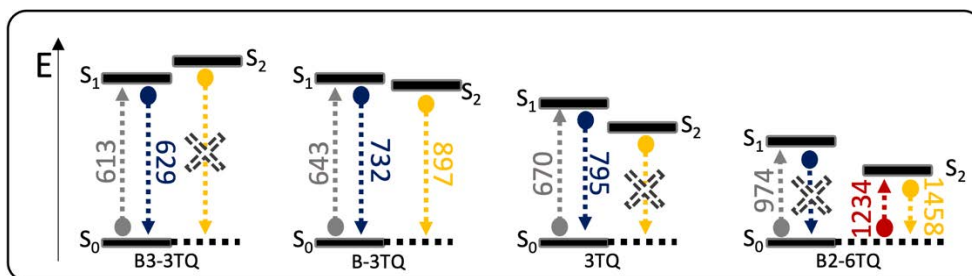
**B3-3TQ** muestra una emisión asociada a la excitación del máximo de absorción con un desplazamiento de Stokes pequeño, de  $415 \text{ cm}^{-1}$ , **B-3TQ** presenta una banda

de emisión con un desplazamiento de Stokes mayor,  $1130\text{ cm}^{-1}$ , y en **3TQ** éste es de aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Tras la excitación en la zona de menor energía a la  $\lambda_{\text{máx}}$  de **B-3TQ**, concretamente a  $785\text{ nm}$ , a temperatura ambiente, se detecta una nueva banda de emisión que no se observa excitando en el máximo de absorción ( $640/691\text{ nm}$ ) en las mismas condiciones de temperatura (Figura IV. 6 izquierda: línea amarilla sombreada). Esta banda de emisión con un máximo a  $897\text{ nm}$  presenta un gran desplazamiento de Stokes  $>4600\text{ cm}^{-1}$ .

En cuanto a **B2-6TQ**, no presenta espectro de emisión excitando a  $785\text{ nm}$ , como si ocurre con **B-3TQ**. Sin embargo, esta situación cambia cuando la excitación se produce a mayor longitud de onda. Al excitar en la banda asignada a la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  (Figura IV. 6 derecha: línea Roja), se obtiene un espectro de emisión débil en la región del NIR con un máximo a  $1458\text{ nm}$ , que se asigna a la transición desde el estado de dos fotones al estado electrónico fundamental  $S_2 \rightarrow S_0$  (Figura IV. 7 derecha: flecha amarilla).

En la Figura IV. 7 se muestran, esquemáticamente, las energías de los estados excitados  $S_1$  y  $S_2$  (estado de dos fotones) y las excitaciones electrónicas detectadas.



**Figura IV. 7.** Distribución relativa de las energías del estado electrónico fundamental y los dos estados excitados más bajos en energía junto con las transiciones electrónicas involucradas en los procesos de absorción y emisión en todos los compuestos de la familia **Bn-mTQ**. Nótese que la energía de  $S_1$  es menor que  $S_2$  en **B3-3TQ** y mayor en **B2-6TQ**, porque se ha optado por mantener la nomenclatura.

Para **B3-3TQ** el estado  $S_1$  es más bajo en energía que  $S_2$ , motivo por el cual sólo se ha detectado la emisión desde  $S_1 \rightarrow S_0$  a  $629\text{ nm}$ , el carácter de capa cerrada y quinoide de **B3-3TQ** justifica su pequeño desplazamiento de Stokes. En **B-3TQ** el estado  $S_1$  y  $S_2$  se encuentran cercanos en energía, en consecuencia, se produce una promoción  $S_1 \rightarrow S_2$  a través de una intersección cónica, la cual ya ha sido descrita en compuestos quinooides similares.<sup>[11,12]</sup> El resultado de esta conversión entre los estados  $S_1$  y  $S_2$  es la aparición de dos bandas de emisión,  $S_1 \rightarrow S_0$  y  $S_2 \rightarrow S_0$ . El enorme desplazamiento de Stokes para esta segunda banda de emisión es un argumento que justifica la

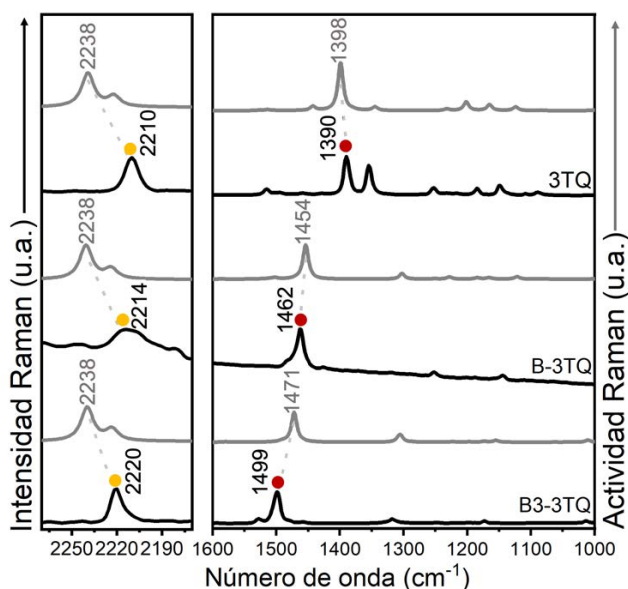
promoción  $S_1 \rightarrow S_2$ . En **3TQ** la transición  $S_1 \rightarrow S_2$  esta aparentemente bloqueada por la mayor libertad conformacional entre anillos de tiofeno, de forma que a temperatura ambiente no se observa ninguna banda de emisión y a baja temperatura sólo se detecta débilmente la emisión  $S_1 \rightarrow S_0$ .

Por último, en el caso de **B2-6TQ**, la mayor diferencia de energía entre los estados  $S_1/S_2$  reduce la conversión interna entre ellos y solo se detecta la emisión desde el estado más bajo en energía ( $S_2$ ).

## IV.I.B ESTRUCTURA MOLECULAR

### I.I.B.II Espectroscopía vibracional Raman

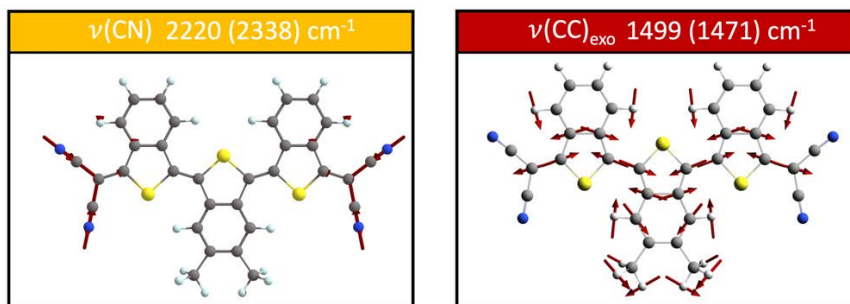
En la Figura IV. 8 se muestran los espectros vibracionales Raman de los trímeros en estado sólido y a temperatura ambiente, junto con espectros teóricos obtenidos mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología DFT y el nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\*.



**Figura IV. 8.** Espectros FT-Raman (negro) y espectros teóricos (gris) calculados con metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\*.

La banda observada en el rango de 2220-2210  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de tensión simétrica de los grupos ciano  $\nu(\text{CN})$  (Figura IV. 9). La frecuencia a la que se detecta esta señal en el espectro sigue la progresión **3TQ** 2210  $\text{cm}^{-1}$   $\rightarrow$  **B-3TQ** 2214  $\text{cm}^{-1}$   $\rightarrow$  **B3-3TQ** 2220  $\text{cm}^{-1}$ . Esto puede ser consecuencia de que la conjugación cruzada

provoque una localización de la densidad  $\pi$ -electrónica sobre el triple enlace  $C\equiv N$  que hace que aumente su frecuencia.

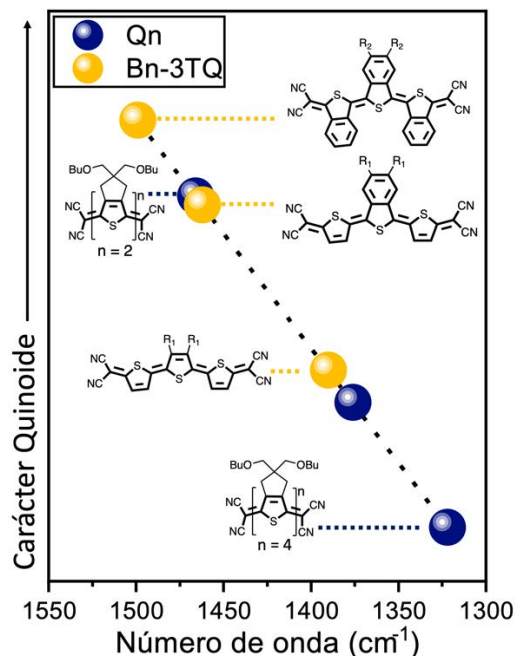


**Figura IV. 9.** Autovectores correspondientes a las bandas asignadas en el espectro Raman, calculados con metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\*. Entre paréntesis se muestran las frecuencias teóricas de los autovectores.

La banda más intensa observada en el rango espectral de  $1500\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de tensión simétrica colectiva de los dobles enlaces  $C=C$  exocíclicos,  $\nu(CC)_{\text{exo}}$  (Figura IV. 9). Estas señales evolucionan aumentando su frecuencia con la inclusión de unidades de benzotiofeno **3TQ**  $1390\text{ cm}^{-1} \rightarrow$  **B-3TQ**  $1462\text{ cm}^{-1} \rightarrow$  **B3-3TQ**  $1499\text{ cm}^{-1}$ .

Es bien conocido que el comportamiento de la banda  $\nu(CC)_{\text{exo}}$  en oligotiofenos quinoides se ve influenciado en gran medida por dos factores: la variación de la extensión de la  $\pi$ -conjugación y la tautomería aromático-quinoide.<sup>[9,4]</sup> Dado que los trímeros poseen una configuración electrónica capa cerrada en el estado fundamental, la tautomería aromático-quinoide no se produce, y como la longitud de cadena tampoco varía, la señal de  $\nu(CC)_{\text{exo}}$  sólo se ve afectada por la conjugación cruzada. Con el objetivo de evaluar cómo afecta dicha conjugación cruzada al carácter quinoide y poner en contexto los resultados obtenidos, se ha llevado a cabo un ajuste lineal con las frecuencias de la señal asignada a  $\nu(CC)_{\text{exo}}$  de la serie análoga sin anillos de benceno fusionados, **Qn**, desde el dímero al tetrámero, y posteriormente se han interpolado las frecuencias de las señales asociadas a  $\nu(CC)_{\text{exo}}$  de los trímeros **Bn-3TQ** (Figura IV. 10). La elección de **Q2** a **Q4** se debe a que el tetrámero de esta progresión oligomérica es el punto de inflexión de la serie en el cual se produce la apertura de la capa. En **Q4** la diferencia en la  $\pi$ -conjugación es la que modula principalmente el carácter quinoide, y, en consecuencia, la frecuencia a la que se detecta la señal de  $\nu(CC)_{\text{exo}}$ .





**Figura IV. 10.** Interpolación de las frecuencias Raman de los trímeros, **Bn-3TQ**, tomando como referencia la serie de oligotiofenos quinoides **Qn**.

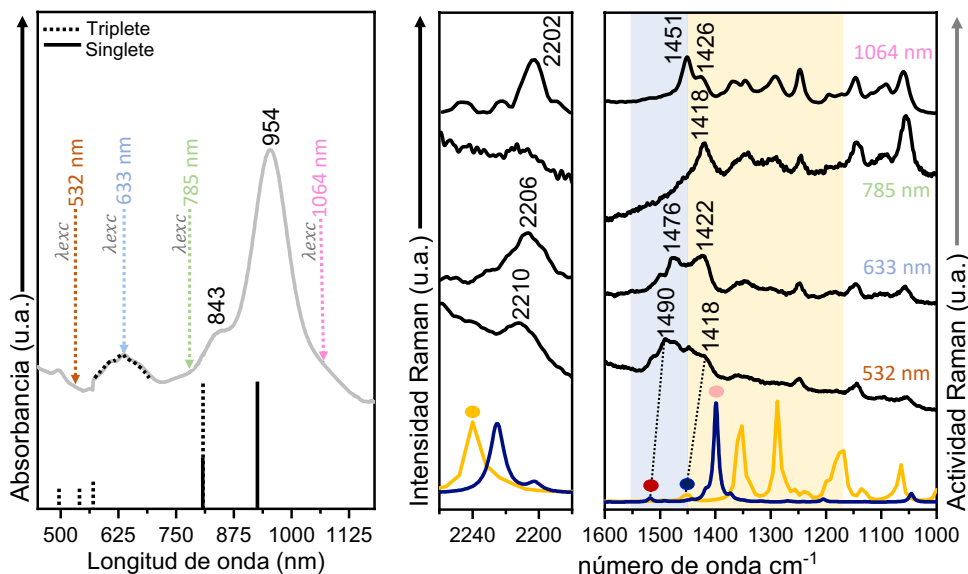
El ajuste muestra, en primer lugar, que el carácter quinoide de **3TQ** es similar al de **Q3**. En segundo lugar, la conjugación cruzada en **B-3TQ** es suficiente para lograr casi equiparar la frecuencia de la banda de  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$  a la registrada en **Q2**. Por último, la interrupción de la  $\pi$ -conjugación producida por las distintas secuencias de deslocalización electrónica en **B3-3TQ** consigue desplazar la frecuencia de la señal de  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$  a mayor frecuencia que la registrada en **2TQ**. De esta forma se puede concluir que la inclusión de anillos de benceno fusionados lateralmente es una herramienta que permite modular el carácter quinoide para una misma longitud de cadena.

Los espectros Raman de **B2-6TQ** registrados en distintas condiciones de resonancia y a temperatura ambiente se muestran en la Figura IV. 11, junto con los espectros Raman teóricos para los estados singlete y triplete. También se muestra el espectro de absorción electrónica donde se indican las longitudes de onda de excitación para el registro de los espectros Raman y las transiciones electrónicas para los estados singlete y triplete obtenidas mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.

De forma general, en los espectros Raman de **B2-6TQ** registrados con las líneas de 785 y 1064 nm, en la región aromática del espectro (Figura IV. 11 zona azul) no se detectan señales, mientras que en la región quinoide<sup>[4]</sup> (Figura IV. 11 zona amarilla) se



obtienen un gran número de bandas. En los espectros Raman registrados con las líneas de 532 y 633 nm ocurre lo contrario, en la región aromática<sup>[4]</sup> el número de señales detectadas aumenta y disminuye la cantidad y la intensidad de éstas en la región quinoide del espectro. Estas observaciones generales en los espectros Raman registrados con las distintas líneas excitatrices hacen indicar que se puede estar entrando en resonancia con distintas especies y estados electrónicos, en este caso, singlete capa abierta y triplete.

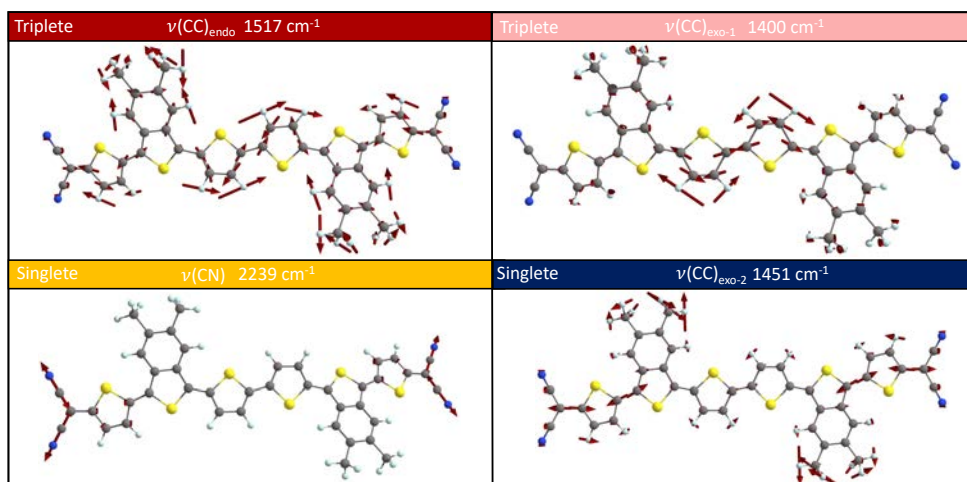


**Figura IV. 11.** Izquierda: espectro de absorción electrónico de **B2-6TQ** registrado en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente, con las transiciones electrónicas calculadas para el estado singlete capa abierta (líneas negras sólidas) y para el estado triplete (líneas negras punteadas). Además, se han añadido las líneas de excitación láser empleadas para la obtención de los espectros Raman. Derecha: espectro Raman de **B2-6TQ** registrado en estado sólido a temperatura ambiente y con distintas líneas de excitación, junto con los espectros Raman teóricos para los estados singlete (línea amarilla) y triplete (línea azul). Los paneles azul y amarillo indican las regiones del espectro en la que se detectan los oligotiofenos aromáticos y quinoides, respectivamente. Los puntos señalan las bandas de interés.

Los cálculos predicen una  $\Delta E_{ST}$  relativamente baja, de  $-4,24$  kcal/mol, para **B2-6TQ**, por lo que es factible que el estado triplete se encuentre poblado a temperatura ambiente. Las transiciones electrónicas calculadas para el estado singlete y triplete señalan que la banda del espectro de absorción electrónico que aparece a 625 nm es en parte debida a la transición  $T_1 \rightarrow T_{10}$  y que al excitar con las líneas de 532 y 633 nm se puede entrar en resonancia con transiciones asociadas al estado triplete.

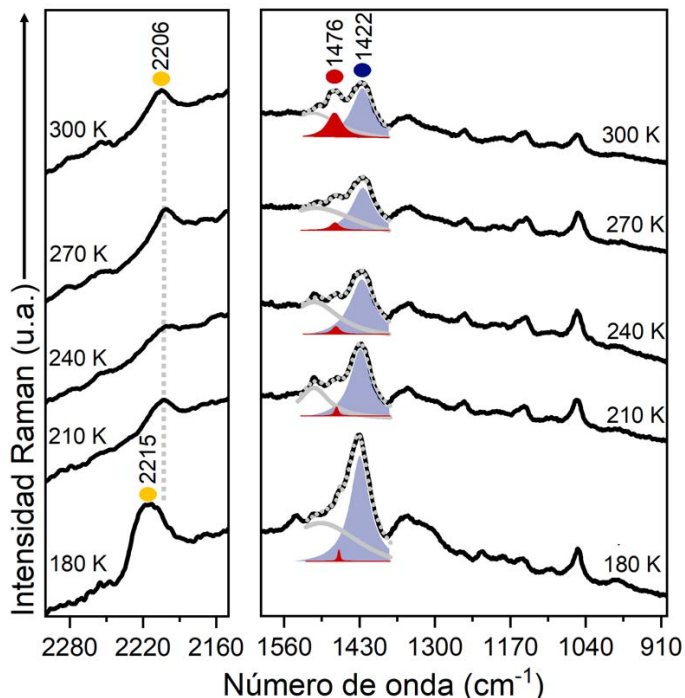
Los cálculos para el estado singlete permiten asignar la banda más intensa de la zona quinoide a una vibración de tensión CC de los enlaces exocíclicos de los tiofenos terminales,  $\nu(\text{CC})_{\text{exo-1}}$ , y la banda registrada entre los 2202 y los 2010  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración

de tensión de los grupos ciano  $\nu(\text{CN})$  (Figura IV. 12). Los cálculos para el estado triplete predicen dos señales atribuidas a la vibración de tensión colectiva de los enlaces CC endocíclicos (región aromática) y exocíclicos (región quinoide),  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  y  $\nu(\text{CC})_{\text{exo-2}}$ , respectivamente, a 1517 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura IV. 12).



**Figura IV. 12.** Autovectores asociados a las señales Raman de interés de los espectros de **B2-6TQ** para el estado singlete (abajo) y triplete (arriba) mostrado en la Figura IV. 10. Entre paréntesis se indica la frecuencia obtenida de forma teórica mediante metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-311G\*\*

La espectroscopía Raman en función de la temperatura es una herramienta útil a la hora de estudiar el equilibrio entre las especies singlete y triplete. [4] La Figura IV. 13 muestra los espectros Raman registrados con la línea de excitación a 633 nm, en estado sólido y en función de la temperatura. Con el descenso de la temperatura, la banda a 1476  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  va perdiendo intensidad hasta llegar prácticamente a desaparecer a 180 K y la banda asignada a la  $\nu(\text{CC})_{\text{exo-1}}$ , presenta el comportamiento contrario, intensificándose con el enfriamiento. Por otro lado, la banda correspondiente a  $\nu(\text{CN})$  sufre un desplazamiento a mayores frecuencias, 2206  $\text{cm}^{-1} \rightarrow 2215 \text{ cm}^{-1}$  a 180K. Como puede observarse en la Figura IV. 10, los cálculos predicen que la frecuencia de la señal asignada a  $\nu(\text{CN})$  es menor en el estado triplete que en el singlete.



**Figura IV. 13.** Espectros Raman de **B2-6TQ**, registrados en estado sólido a temperatura variable con la línea de excitación de 633 nm, junto con la deconvolución lorentziana de las bandas a 1476 (sombreado rojo) y 1422 (sombreado azul)  $\text{cm}^{-1}$ . La línea gris punteada representa el ajuste global de la deconvolución.

El comportamiento de las tres bandas descritas en el párrafo anterior indica una pérdida de aromaticidad con el descenso de la temperatura.<sup>[4]</sup> Las intensidades relativas de las bandas asociadas a  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  y  $\nu(\text{CC})_{\text{exo-2}}$  se pueden relacionar con la población de las especies triplete y singlete, respectivamente. En la Tabla IV. 2 se muestran los ratios entre las áreas de las bandas atribuidas a  $\nu(\text{CC})_{\text{exo-2}} / \nu(\text{CC})_{\text{endo}}$ , obtenidas tras la deconvolución de las mismas, a las distintas temperaturas. La proporción entre las áreas de estas señales Raman es a 300 y 180K de 3,22 y 21,84, respectivamente. La Ley de Boltzmann relaciona las poblaciones de los estados singlete y triplete con su diferencia de energía:

$$\frac{N_S}{N_T} = \left( \frac{P_S}{P_T} \right) \frac{\Delta E(T_1 - S_0)}{RT} \quad \text{Ec. IV. 1}$$

Donde  $N_S$  y  $N_T$  representan las poblaciones del estado singlete y triplete,  $P_S$  y  $P_T$  representan la degeneración de cada estado,  $\Delta E(T_1 - S_0)$  es la diferencia energética entre el estado fundamental singlete y el primer estado triplete (kcal/mol),

R es la constante de los gases ideales ( $1,987 \cdot 10^{-3}$  kcal/mol·K) y T es la temperatura en grados Kelvin.

**Tabla IV. 2.** Datos obtenidos de la deconvolución de las bandas asignadas a  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$  y  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  de la familia **Bn-mTQ**.

Temperatura (K)	Ratio áreas $\nu(\text{CC})_{\text{exo-2}} / \nu(\text{CC})_{\text{endo}}$	R <sup>2</sup>
300	3,22	0,990
270	13,38	0,988
240	22,96	0,983
210	22,83	0,987
180	21,84	0,995

La deconvolución se ha llevado a cabo utilizando una superposición lineal de funciones lorentzianas.

Al introducir las ratios obtenidas entre las señales atribuidas a los estados singletes y tripletes a 300 y 180K en la Ley de Boltzmann se obtienen dos valores diferentes para la  $\Delta E_{ST}$ , -1,63 y -0,97 kcal/mol, respectivamente. La obtención de dos valores diferentes para la  $\Delta E_{ST}$  da cuenta del efecto de resonancia Raman, ya que al implicar éste la intensificación selectiva de algunas bandas, el cambio en las ratios de las áreas de bandas Raman asignadas a  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  y  $\nu(\text{CC})_{\text{exo-2}}$  no se debe únicamente a un cambio en la proporción de las poblaciones de los estados y, en consecuencia, se obtienen dos valores distintos para la  $\Delta E_{ST}$  a temperatura ambiente y a baja temperatura.

## IV.II. ESPECIES CARGADAS DE BENZOTIOFENOS QUINOIDES $\alpha$ -TETRACIANO SUSTITUIDOS *Bn-mTQ*

### IV.II.A ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

#### IV.II.A.I Propiedades electroquímicas.

En la Tabla IV. 3 se muestran los datos electroquímicos obtenidos de la voltametría cíclica registrada en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente y llevada a cabo por el grupo del Profesor Yutaka Ie.<sup>[13,14]</sup> Todas las moléculas de la familia presentan procesos de oxidación y reducción reversibles. Los procesos de reducción registrados en la CV corresponden a la transferencia de dos electrones en todos los casos. Esto justificaría que la inyección de los dos electrones ocurra a potenciales muy similares y que en la CV no se consiga distinguir dos procesos de transferencia. Los procesos individuales de oxidación corresponden a la transferencia de un electrón en el caso de los trímeros y de dos electrones en el caso del hexámero.

La tendencia que siguen tanto los potenciales de reducción como de oxidación en los trímeros refleja fielmente el comportamiento predicho por los cálculos para la variación de energía del LUMO y el HOMO, respectivamente, tal y como se observa en la tabla IV. 3

Tabla IV. 3. Datos electroquímicos obtenidos a partir de la voltametría cíclica de la familia *Bn-mTQ*.

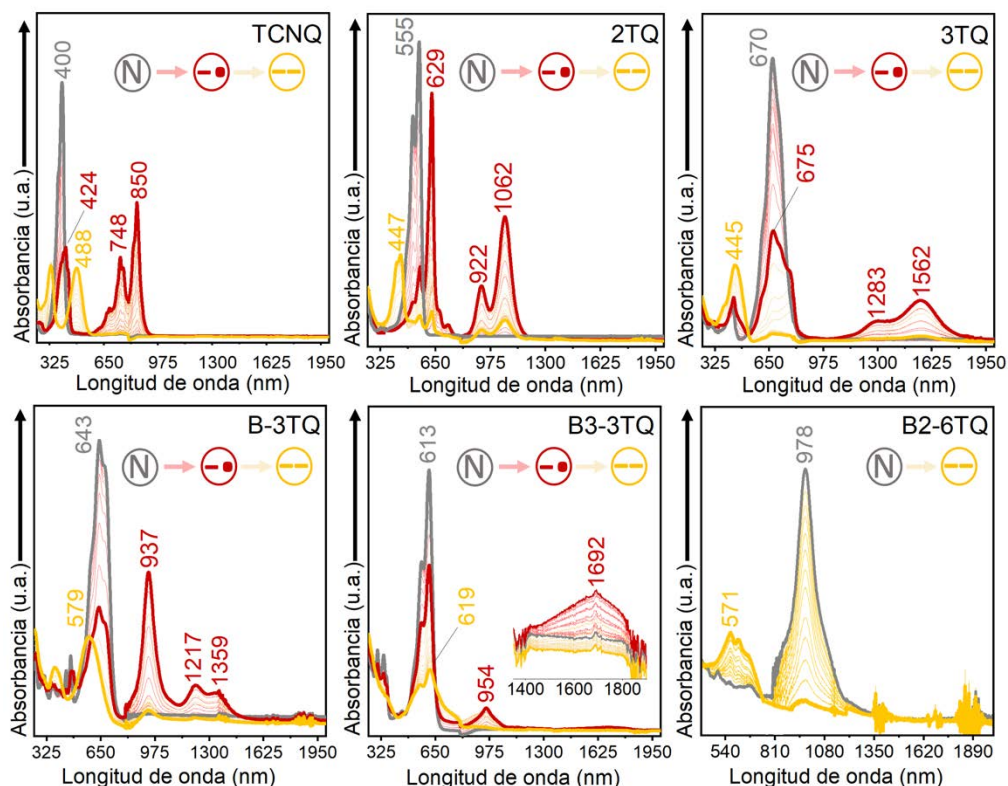
Compuestos	$E_{1/2}^{\text{Red}}$ (V)	$E_{1/2}^{\text{Oxi}}$ (V)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)
3TQ	-0,58 <sup>a</sup>	0,81 <sup>b</sup>	-4,23	-5,61	-4,26 <sup>c</sup>	-5,89 <sup>c</sup>
B-3TQ	-0,74 <sup>a</sup>	0,86 <sup>b</sup>	-4,06	-5,66	-4,01 <sup>c</sup>	-5,92 <sup>c</sup>
B3-3TQ	-1,02 <sup>a</sup>	0,81 <sup>b</sup>	-3,78	-5,61	-3,54 <sup>c</sup>	-5,81 <sup>c</sup>
B2-6TQ	-0,54 <sup>a</sup>	0,08 <sup>a</sup>	-4,26	-4,88	-3,81 <sup>c</sup>	-5,08 <sup>c</sup>

Los datos <sup>a</sup> y <sup>b</sup> corresponden a procesos de dos y un electrón respectivamente. Las voltametrías cíclica fueron llevadas a cabo por el grupo del Profesor Yutaka Ie de la Universidad de Osaka, empleando tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF<sub>6</sub>) 0,1M como electrolito de fondo y calibrando los potenciales con ferrocinio/ferroceno (Fc/Fc<sup>+</sup>). Los niveles energéticos del HOMO y del LUMO se han obtenido mediante la ecuación  $E_{\text{HOMO}} = -E^{\text{ox}} - 4,8$  y  $E_{\text{LUMO}} = -E^{\text{red}} - 4,8$ . <sup>c</sup>Valores calculados empleando la metodología DFT al nivel de Teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.

#### IV.II.A.II Propiedades ópticas: reducción y oxidación electroquímica.

En la Figura IV. 14 y IV. 15 se muestran los espectros de absorción electrónica de las especies reducidas y oxidadas, obtenidas por vía electroquímica para la familia *Bn-mTQ*. La asignación de las transiciones se ha llevado a cabo mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-

31G\*\*, los resultados obtenidos junto con los datos ópticos de las especies cargadas se encuentran resumidos en la Tabla IV. 4.



**Figura IV. 14.** Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de los procesos de reducción por vía electroquímica de los compuestos **TCNQ**, **2TQ** y la familia **Bn-mtQ** registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , usando  $\text{Bu}_4\text{N-PF}_6$  0,1M y a temperatura ambiente. Las líneas grises corresponden a las especies neutras, las rojas gruesas a los aniones radicales y las amarillas gruesas a las especies dianiónicas. Las líneas finas representan los espectros intermedios entre la obtención de las distintas especies.

En el caso de los trímeros se han obtenido por vía electroquímica las especies anión radical, dianión y catión radical para todos ellos. Esto contradice lo observado en la CV, que sugiere la formación directa de los dianiones. El hecho de que la transferencia de los dos electrones tenga lugar a potenciales similares, puede provocar que los dos procesos de reducción no sean distinguibles en el experimento de la voltametría cíclica pero sí en la reducción electroquímica monitorizada por espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR.

En **B2-6TQ** las especies obtenidas por vía electroquímica sí coinciden con los procesos de oxidación/reducción registrados en la CV, de forma que se han detectado los espectros de absorción electrónica de la especie reducida dianiónica y las especies oxidadas catión radical y dicatión.

Tabla IV. 4. Datos ópticos de los espectros UV-Vis-NIR de las especies oxidadas y reducidas obtenidas por vía electroquímica para la familia **Bn-mTQ**. Se han añadido los datos de los compuestos empleados como referencia.

Especies	TCNQ	2TQ	3TQ	TD-DFT	B-3TQ	TD-DFT	B3b-3TQ	TD-DFT	B2b-6TQ	TD-DFT	Transición Electrónica
Neutro	400 <sup>a</sup>	555 <sup>a</sup>	670 <sup>a</sup>	628 <sup>b</sup>	643 <sup>a</sup>	599 <sup>b</sup>	613 <sup>a</sup>	568 <sup>b</sup>	978 <sup>a</sup>	920 <sup>b</sup>	HOMO→LUMO <sup>b</sup>
Anión Radical	424 <sup>a</sup>	629 <sup>a</sup>	675 <sup>a</sup>	626 <sup>b</sup>	638 <sup>a</sup>	759 <sup>b</sup>	954 <sup>a</sup>	740 <sup>b</sup>	-	-	SOMO→LUMO <sup>b</sup>
Dianión	488 <sup>a</sup>	447 <sup>a</sup>	445 <sup>a</sup>	489 <sup>b</sup>	579 <sup>a</sup>	688 <sup>b</sup>	619 <sup>a</sup>	730 <sup>b</sup>	571 <sup>a</sup>	1011 <sup>b</sup>	HOMO→SOMO <sup>b</sup>
Catión Radical	-	-	675 <sup>a</sup>	622 <sup>b</sup>	722 <sup>a</sup>	681 <sup>b</sup>	766 <sup>a</sup>	693 <sup>b</sup>	1137 <sup>a</sup>	980 <sup>b</sup>	SOMO→LUMO <sup>b</sup>
Dicatión	-	-	1418	1184	1250	1271	1075	1194 <sup>b</sup>	2204	1757	HOMO→SOMO <sup>b</sup>
									490 <sup>a</sup>	580 <sup>b</sup>	H-1→L+1 <sup>b</sup>
									760	820	HOMO→LUMO <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Medidas realizadas en Bu<sub>4</sub>N-PF<sub>6</sub> 0,1M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente. <sup>b</sup>Calculadas con la metodología TD-DFT al nivel teoría B3LYP/6-31G\*\*.

La conjugación cruzada presente en las especies neutras de la familia **Bn-mTQ** debe manifestarse también en sus especies cargadas, de forma que los distintos niveles de interrupción de la conjugación  $\pi$ -electrónica a lo largo de la cadena principal provoquen distintas formas de acomodar o deslocalizar las cargas extras. Esto permitirá realizar un análisis de las especies cargadas en esta serie de compuestos dentro del marco de clasificación de compuestos de valencia mixta (MV del inglés "Mixed Valence") propuesto por Robin-Day.<sup>[15]</sup>

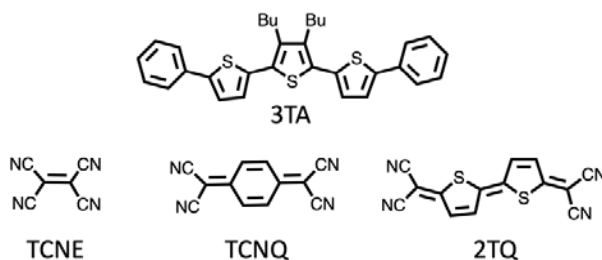
El concepto clásico de valencia mixta hace referencia a compuestos con dos o más centros redox, inicialmente basados en metales de transición, con diferentes estados de oxidación dentro del mismo compuesto y unidos por un puente o ligando.<sup>[16]</sup> En el caso de compuestos orgánicos de valencia mixta es necesario realizar una adaptación de la definición anterior. En esta nueva definición el papel de los centros redox es atribuido a los grupos funcionales susceptibles de ser oxidados o reducidos, y el papel del puente o ligando lo ejerce el esqueleto de la molécula.<sup>[16]</sup>

La clasificación propuesta por Robin-Day se basa en la relación del acoplamiento electrónico entre los centros redox,  $V_{ab}$ , y la energía de reorganización de Marcus,  $\lambda$ .<sup>[17]</sup> En función de esto, se obtienen tres tipos de compuestos de valencia mixta:

- Clase I: No existe acoplamiento electrónico entre los centros redox,  $V_{ab} = 0$ , ya sea porque la distancia entre ellos es muy grande o por que la interacción

entre ellos esté bloqueada, de forma que se puede considerar a los centros redox independientes entre sí.<sup>[17]</sup>

- Clase II: La interacción entre los centros redox es pequeña, lo que provoca que la distribución de la carga se localice en uno de los ellos.  $0 < V_{ab} < \lambda/2$ .
- Clase III: Hay una gran interacción entre los centros, de forma que la carga se deslocaliza totalmente.  $V_{ab} \geq \lambda/2$ .



**Esquema IV. 1.** Estructuras químicas de los compuestos tetracyanoetileno, **TCNE**, tetracyanoquinodimetano, **TCNQ** y ditiofeno quinoide, **2TQ** y tertiofeno aromático, **3TA**, utilizados para establecer el comportamiento de las especies cargadas de la familia **Bn-mTQ**.

El espectro de absorción electrónica UV-Vis-NIR del anión radical **3TQ** (en rojo en la Figura IV. 14) muestra el perfil típico encontrado para moléculas cargadas monoradicales en sistemas  $\pi$ -conjugados,<sup>[18,19]</sup> con dos bandas principales, una de ellas en la región visible del espectro, a 675 nm, y otra banda ancha a menor energía, en la región del infrarrojo cercano que presenta estructura vibrónica y tiene un máximo a 1562 nm y un hombro a 1283 nm, cuyo espaciado energético es  $1392 \text{ cm}^{-1}$ . Este perfil espectral es similar al del **TCNQ** (Esquema IV. 1 y Figura IV. 14), compuesto catalogado de valencia mixta clase III, con una deslocalización electrónica de la carga extra completa que presenta una banda de absorción en el visible, en torno a 424 nm, y otra en el infrarrojo cercano a 850 nm, con un hombro debido a la estructura vibrónica a 748 nm y un espaciado de aproximadamente  $1570 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[20]</sup>

Con el objetivo de tener la referencia espectral de otro compuesto en el que la deslocalización de la carga es completa, se ha llevado a cabo la reducción por vía electroquímica del compuesto **2TQ** (Esquema IV. 1 y Figura IV. 14). En **2TQ** la conexión entre los centros radicales es completa debido a que el puente conjugado es corto, con solo dos anillos de tiofeno y no hay interrupción de la conjugación  $\pi$ -electrónica. La voltametría cíclica de **2TQ**<sup>[21]</sup> muestra dos procesos de reducción claros con la participación de un electrón en cada uno de ellos, lo que indica que las especies reducidas corresponden inequívocamente a la formación del radical anión y dianión.

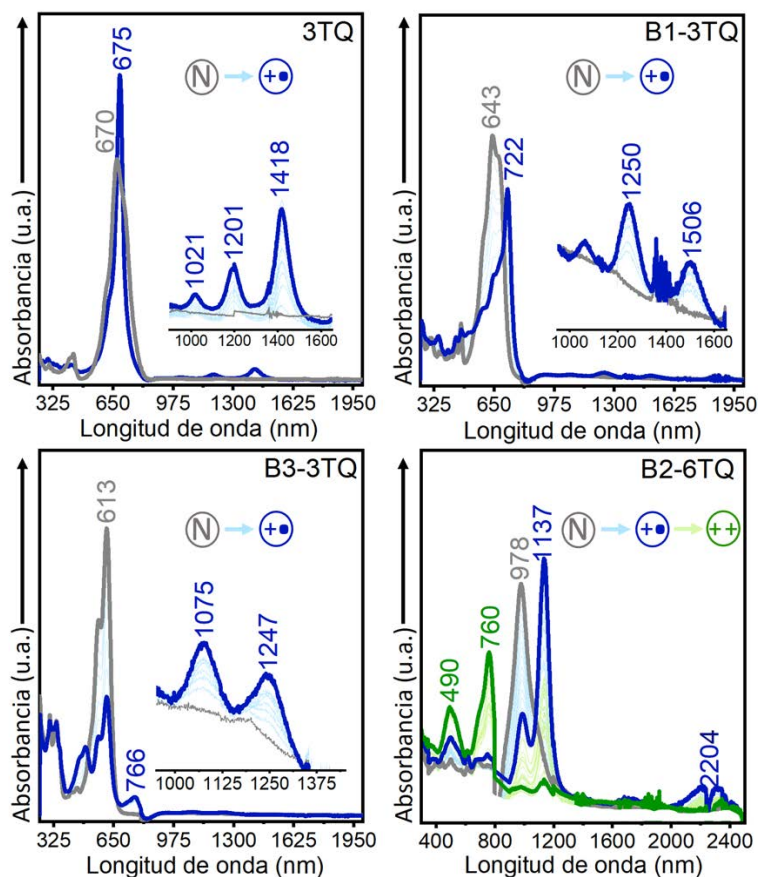


El espectro de la especie anión radical de **2TQ**, al igual que en la de **3TQ** y en la de **TCNQ**, presenta una banda en el visible a 629 nm y otra en el NIR a 1062 nm con un hombro a 922 nm y un espaciado de 1430  $\text{cm}^{-1}$ . Las características que comparten el anión radical de **3TQ** con el de **2TQ** y el de **TCNQ** en el espectro de absorción electrónico son: la banda de absorción en el visible, la banda en el NIR con un hombro y un espaciado similar entre la banda del NIR y su correspondiente hombro. Estas similitudes entre los espectros de los aniones radicales de los tres compuestos permiten, a priori, atribuirle al anión radical de **3TQ** un comportamiento de MV cercano a la clase III.

El perfil del espectro de absorción electrónico del anión radical de **B-3TQ** cambia con respecto al de **3TQ**. Se mantienen las dos bandas en el visible y en el NIR, a 636 nm y a 937 nm respectivamente, pero esta vez la banda en el NIR presenta dos hombros a 1217 y 1359 nm. Además, el espaciado entre el máximo de la banda a menor energía y su hombro a 1217 nm, es de 2455  $\text{cm}^{-1}$ , notablemente mayor que en **3TQ**. Por otro lado, este valor del espaciado entre el máximo de la banda y su hombro debido a la estructura vibrónica está cerca del valor de la vibración de tensión del triple enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$ , revelando la intervención de los grupos terminales dicianometilenos en esa excitación.

Por último, el espectro de absorción del radical anión de **B3-3TQ** presenta un cambio mayor con respecto a los radicales aniones de sus homólogos **3TQ** y **B-3TQ**. Las intensidades relativas entre los máximos de absorción de la especie neutra y el anión radical cambian notablemente en **B3-3TQ**, siendo la del anión radical mucho más débil que la del neutro. Además, en el radical anión de **B3-3TQ** no hay banda en el visible, las dos bandas que aparecen en el espectro de absorción del radical anión en **B3-3TQ** lo hacen en el NIR, y son tan débiles que no se observa estructura vibrónica.

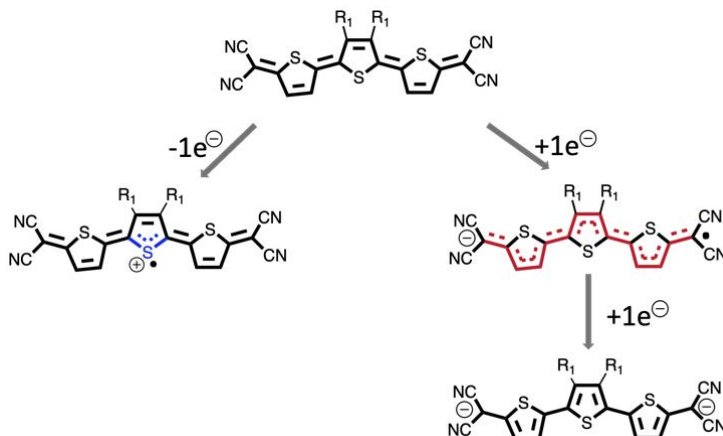
Las bandas observadas en el NIR en los aniones radicales son atribuidas a bandas de transferencia de carga, y estas proporcionan información acerca de la deslocalización de la carga.<sup>[18]</sup> Con la inclusión de unidades de benzotiofeno esta banda pierde intensidad y anchura, indicando una mayor localización de la carga. Esto sugiere que en el radical anión de **B3-3TQ** la localización de la carga es mucho mayor que en sus homólogos. De esta forma, se ha establecido como punto de partida el radical anión de **3TQ** como compuesto de MV clase III y a partir de aquí, los espectros de absorción electrónica sugieren que el aumento de la conjugación cruzada limita el acoplamiento entre los grupos dicianometileno y se produce una transición hacia compuestos de MV clase II.



**Figura IV. 15.** Espectros de absorción electrónica de los procesos de oxidación por vía electroquímica UV-Vis-NIR de la familia **Bn-mTQ**. Los espectros han sido registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , usando  $\text{Bu}_4\text{N-PF}_6$  0,1M, y a temperatura ambiente. Las líneas grises corresponden a las especies neutras, las azules gruesas a los cationes radicales y la verde gruesa al dicatión en el caso de **B2-6TQ**. Las líneas finas representan los espectros intermedios entre las distintas especies

Los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de la especie catión radical en los trímeros tienen un perfil similar (Figura IV. 15). Los tres espectros de los cationes radicales en los trímeros presentan bandas en el visible que aparecen a 675, 722, 766 nm y una en el NIR a 1418, 1245 y 1075 nm para **3TQ**, **B-3TQ** y **B3-3TQ**, respectivamente. Además, cada una de estas bandas en el NIR presenta uno o dos hombros correspondientes a las sub-bandas vibrónicas. El espaciado de las bandas en el NIR con sus hombros es 1274, 1370 y 1283  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. El hecho de que la energía en el espaciado de las tres progresiones sea similar revela que el confinamiento de la carga ocurre en partes similares de la molécula. Este perfil espectral se corresponde con especies con una alta localización de los defectos de carga. Así, en el caso que nos ocupa, la extracción de la carga en el compuesto neutro

tendría lugar aparte de los grupos aceptores ciano, probablemente en la parte central de la molécula, alrededor del átomo de azufre rico en electrones (Esquema IV. 2).



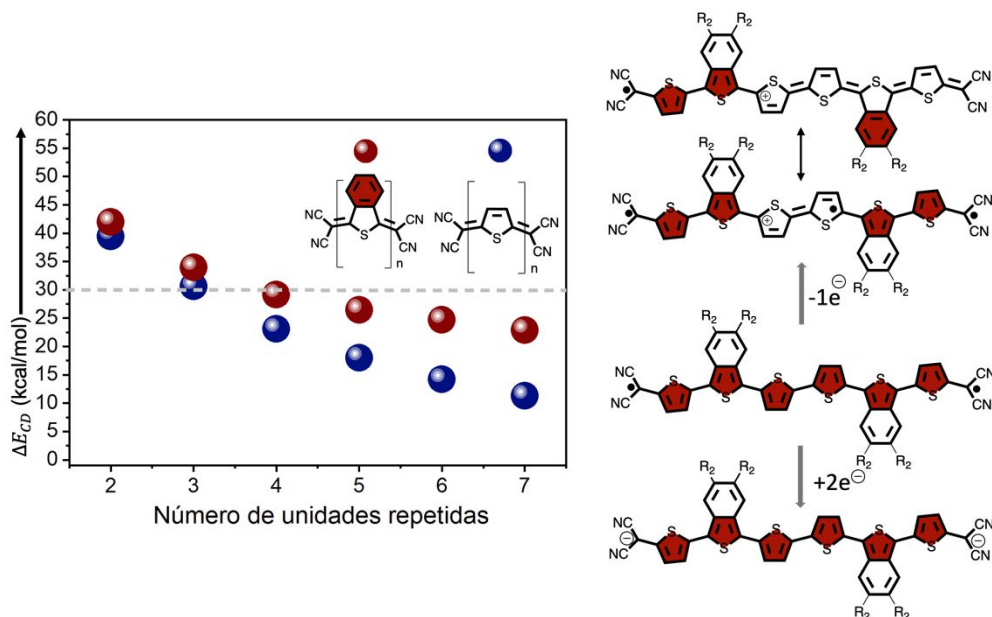
Esquema IV. 2. Estructuras propuestas para las especies cargadas de la molécula **3TQ**.

En **B2-6TQ** el espectro de absorción electrónico de la especie reducida presenta una banda con un máximo a 571 nm, sin banda en el NIR, consistente con el espectro de absorción de un dianión (Figura IV. 14). El hecho de que la reducción electroquímica de **B2-6TQ** se vaya directamente a la especie dianiónica es señal de que la conexión entre los grupos dicianometilenos a través del puente  $\pi$ -conjugado es lo suficientemente baja, como para que la inyección de un electrón en uno de los grupos dicianometileno no repercuta en el potencial necesario para la reducción del otro. Esto es consecuencia de la mayor longitud del puente conjugado y de la conjugación cruzada, y permite ubicar cualitativamente al dianión de **B2-6TQ** en la transición entre compuestos de MV clase II y I.

En cuanto a la oxidación vía electroquímica de **B2-6TQ**, ésta permite obtener, en primer lugar, el espectro de absorción del catión radical, que se caracteriza por dos bandas en el NIR, una a 1137 nm y una banda débil en relación con la primera en el NIR a 2204 nm, y, en segundo lugar, el espectro del dicatión con una sola banda a 760 nm. Dado que **B2-6TQ** en estado neutro posee cierto carácter dirradical, hay que explorar la posibilidad de que en el proceso de oxidación la extracción del electrón ocurra en un anillo de tiofeno parcialmente aromatizado, como se describe en la Figura IV. 16.

El catión radical de **B2-6TQ** puede ser estabilizado de dos formas diferentes, mediante un estado fundamental cuadruplete, debido a los dos electrones desapareados presentes en el estado fundamental de la especie neutra como consecuencia del carácter capa abierta, más el electrón desapareado que queda después de la oxidación, o mediante un estado fundamental doblete con un solo

electrón desapareado debido a que los dos electrones restantes enlazan entre sí (Figura IV. 16). Para estudiar la estabilidad relativa de estas dos configuraciones se han llevado a cabo cálculos con metodología DFT y al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\* para los cationes radicales de la serie **nTQ**, sin ningún anillo de benceno fusionado, y para la serie **Bn-nTQ**, con anillos bencenoides fusionados lateralmente en todos los anillos de tiofeno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV. 16.



**Figura IV. 16.** Izquierda: diferencias de energías entre el estado electrónico fundamental doblete y el primer estado excitado cuadruplete de los radicales cationes de la serie **nTQ** (azul) y **Bn-nTQ** (granate). Los cálculos se han realizado empleando metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*. Derecha: evolución de la estructura de **B2-6TQ** tras los procesos de reducción y oxidación partiendo de su forma dirradical.

Los cálculos predicen una configuración doblete para el estado fundamental en todos los casos, con una mayor estabilización del estado electrónico cuadruplete en la serie sin anillos benzoanulados, como consecuencia de una mayor contribución de las configuraciones capa abierta en sus respectivos estados fundamentales para las especies neutras. El hecho de que el estado fundamental electrónico muestre una multiplicidad doblete en el catión radical de **B2-6TQ** indica que a pesar de que la carga positiva sea estabilizada en la parte central de la molécula, existe una interacción antiferromagnética con los radicales a ambos lados.

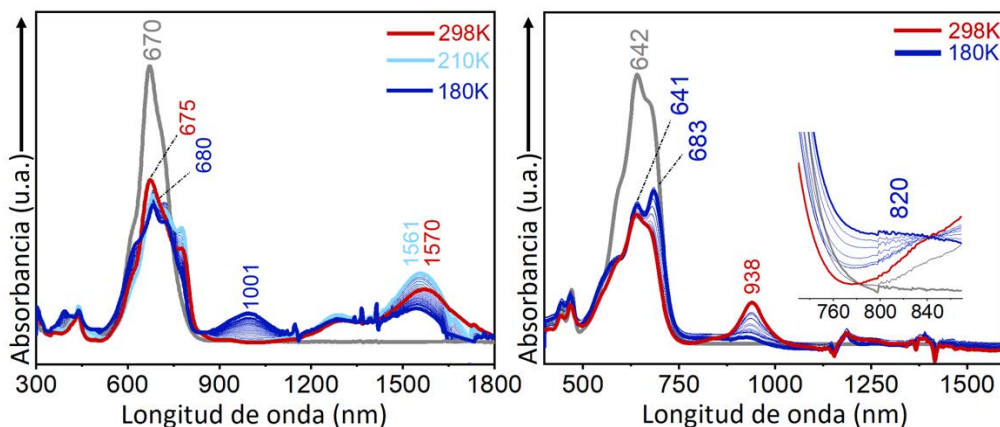
### IV.II.A.III Propiedades ópticas: reducción química y espectroscopía de absorción electrónica a temperatura variable.

La forma en la que los procesos de agregación tienen lugar en sólidos es de suma importancia para el diseño de materiales electroactivos.<sup>[22]</sup> La agregación tipo  $\pi$  es importante por las implicaciones que tiene sobre el fenómeno de transporte de carga en materiales orgánicos.<sup>[23]</sup> La mayoría de los  $\pi$ -dímeros estudiados se basan en la agregación de cationes, debido a la mayor tendencia de las moléculas conjugadas ricas en electrones  $\pi$  a formar defectos de cargas o huecos y estabilizarlos intermolecularmente. Uno de los primeros estudios sobre la formación de  $\pi$ -dímeros basados en la agregación de cationes en moléculas  $\pi$ -conjugadas fue llevado a cabo por el grupo del Profesor Larry L. Miller.<sup>[24,25]</sup> En dicho estudio se describe la formación de un  $\pi$ -dímero basado en la agregación del catión radical del compuesto difenil tertiofeno aromático, **3TA** (Esquema IV. 1). Sin embargo, el número de moléculas orgánicas capaces de estabilizar las cargas negativas es mucho menor, por lo que sólo en algunos casos se ha estudiado la posibilidad de formar  $\pi$ -dímeros con carga negativa.<sup>[25-28]</sup>

Una de las maneras de explorar la presencia y formación de  $\pi$ -dímeros es estudiar la evolución del espectro de absorción electrónico en disolución disminuyendo la temperatura, ya que el proceso de agregación se encuentra favorecido termodinámicamente por la reducción del término entrópico con la bajada de la temperatura. El espectro a temperatura ambiente del catión radical **3TA** presenta las dos bandas típicas en el visible y en el NIR, a 654 y 1106 nm. Con el descenso de la temperatura, emergen progresivamente dos bandas nuevas a partir de las anteriores, a 590 y 1012 nm. Este comportamiento se ha atribuido a la formación de  $\pi$ -dímeros.

Debido a la similitud estructural del anión radical de **3TQ** y el catión radical de **3TA** se ha evaluado la posibilidad de que de que se den fenómenos de agregación. Para ello se ha llevado a cabo la reducción química de **3TQ** con trietilamina en diclorometano y posteriormente se ha monitorizado la evolución del espectro de absorción electrónico en función de la temperatura (Figura IV. 17).

Tras la reducción con trietilamina, el espectro a temperatura ambiente presenta dos bandas a 675 y 1570 nm, consistentes con la formación del radical anión. Al llegar a 210 K la banda en el NIR a 1570 nm pierde intensidad y comienzan a emerger un par de bandas nuevas, a 680 y 1001 nm, con un claro punto isosbético, indicando que se produce la conversión de una especie a otra.



**Figura IV. 17.** Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR a temperatura variable en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del anión radical de **3TQ** (izquierda) y del anión radical de **B-3TQ** (derecha) obtenidos por reducción química con trietilamina. Las líneas grises corresponden a las especies neutras a temperatura ambiente, las líneas rojas, azul claro y azul oscuro a las especies reducidas a 298K, 210K y 180K, respectivamente.

El comportamiento del espectro del anión radical **3TQ** con el descenso de la temperatura es similar al descrito para el catión radical de **3TA**. Además, la similitud en las longitudes de onda en las bandas que emergen en el NIR en ambos casos, a 1001 y 1012 nm, señalan que se han generado especies de la misma naturaleza con el descenso de la temperatura. Este contexto sugiere la formación de un  $\pi$ -dímero divalente por agregación de dos aniones radicales de **3TQ**.

También se ha explorado la posibilidad de que el fenómeno de agregación tenga lugar en el anión radical de **B-3TQ** (Figura IV. 17). La reducción con trietilamina llevó a la obtención del anión radical de **B-3TQ** a temperatura ambiente, cuyo espectro presenta una banda de absorción a 938 nm. Con el descenso de la temperatura, esta banda pierde intensidad y comienza a emerger otra nueva a 820 nm, con un punto isobéptico definido, lo que revela que el anión radical de **B-3TQ** también muestra cierta tendencia a la formación de  $\pi$ -dímeros divalentes con carga negativa.

La formación de  $\pi$ -dímeros a partir de aniones radicales es una muestra de que la carga negativa en los iones individuales está distribuida sobre el esqueleto  $\pi$ -conjugado, ya que ésta es la distribución preferida para lograr un acoplamiento efectivo entre las estructuras  $\pi$  y estabilizar la agregación.<sup>[29]</sup> Esto le atribuye al anión radical de **3TQ** y de **B-3TQ** un comportamiento de MV clase III.

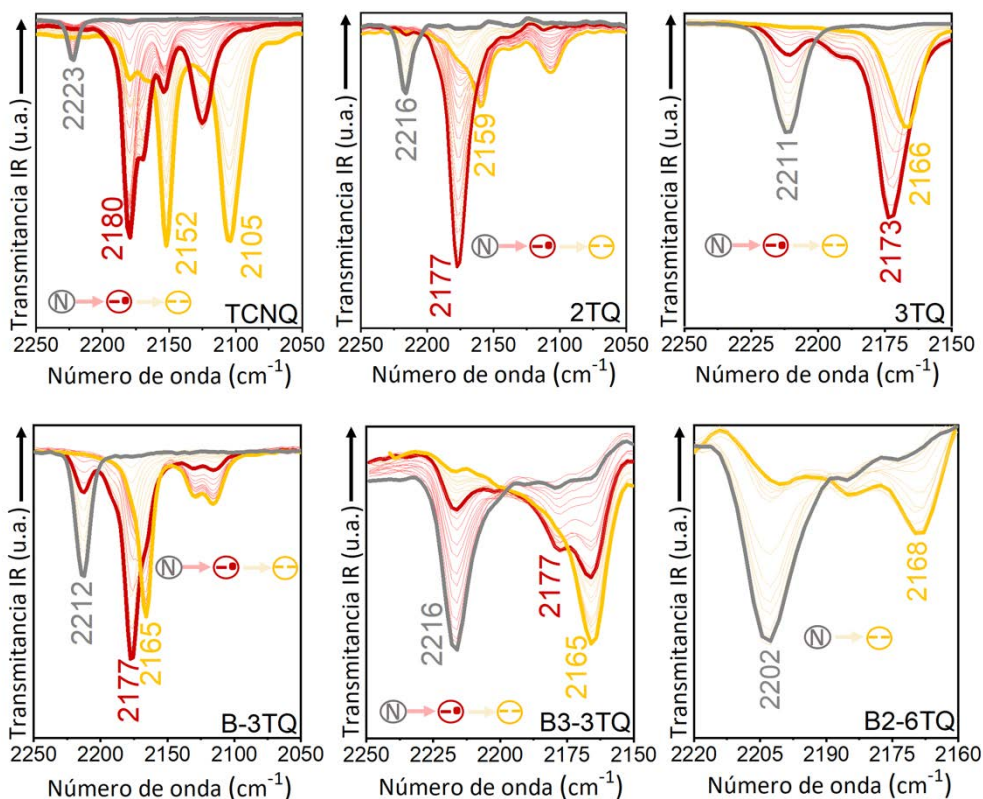


## IV.II.B ESTRUCTURA MOLECULAR

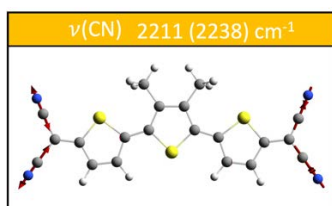
### IV.II.B.I Espectroscopía IR: reducción y oxidación electroquímica.

Con el objetivo de obtener más información y poder establecer el comportamiento de las especies reducidas en los trímeros se ha llevado a cabo la reducción electroquímica y se ha monitorizado mediante espectroscopía de absorción infrarroja.

En la Figura IV. 18 se muestran los espectros de absorción infrarroja registrados durante los procesos de reducción vía electroquímica de la familia **Bn-mTQ** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En todos los trímeros se encontraron los espectros asociados al anión radical y al dianión, mientras que para **B2-6TQ** se obtuvo directamente el espectro atribuido al dianión.



**Figura IV. 18.** Espectros IR de los procesos de reducción electroquímicos para la familia **Bn-mTQ**, **2TQ** y **TCNQ**, registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{N-PF}_6$  0,1M. Se muestran las especies neutras (gris), aniones radicales (rojo), dianiones (amarillo). Las líneas finas representan los espectros intermedios.



**Figura IV. 19.** Autovector de la vibración de tensión del enlace CN,  $\nu(\text{CN})$ , de **3TQ** asociado a la banda del espectro detectada a  $2211 \text{ cm}^{-1}$

En el espectro IR de las especies neutras de todos los compuestos de la familia **Bn-mTQ**, así como en el de **TCNQ**, se detecta una señal en la región de  $2200\text{-}2225 \text{ cm}^{-1}$ . Dicha señal se asigna con cálculos químico-cuánticos con metodología DFT al nivel de teoría B3LYP y (U)B3LYP/6-31G\*\* a la vibración de tensión CN del grupo ciano,  $\nu(\text{CN})$  (Figura IV. 19).

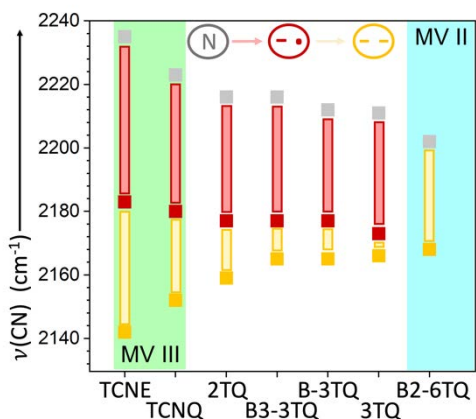
En el espectro IR de la especie **3TQ** la banda asignada  $\nu(\text{CN})$  evoluciona progresivamente desde la especie neutra,  $2211 \text{ cm}^{-1}$ , al anión radical y al dianión,  $2173$  y  $2166 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El desplazamiento a menores números de onda de dicha banda tras la inyección de cada carga es debido al carácter anti-enlazante del LUMO sobre los grupos ciano, por lo que la ocupación del LUMO después de los procesos de reducción hace aumentar la distancia de enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  y disminuir el número de onda asociado a  $\nu(\text{CN})$ .

La reducción de **B-3TQ** también produce el desplazamiento a menor frecuencias de la señal asociada a  $\nu(\text{CN})$ , cuyos valores para la especie neutra, anión y dianión son  $2212$ ,  $2177$  y  $2165 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras que en **B3-3TQ** la señal atribuida a la  $\nu(\text{CN})$  aparece, a su vez, a  $2216 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2177$  y  $2165 \text{ cm}^{-1}$  para las especies neutra, anión y dianión.

El desplazamiento de la frecuencia a la que aparece la banda asociada a  $\nu(\text{CN})$  es un parámetro muy sensible al exceso de carga instalada en los grupos ciano tras los procesos de reducción.<sup>[28]</sup> En la Figura IV. 20 se muestra la evolución de las frecuencias en todas las especies neutras, aniones radicales y dianiones de la familia **Bn-mTQ** y de los compuestos empleados a lo largo del apartado de las especies cargadas.

En el **TCNE**, tras cada proceso de reducción, la banda asignada a la  $\nu(\text{CN})$  sufre un desplazamiento similar hacia menores números de onda. De la especie neutra ( $2235 \text{ cm}^{-1}$ ) al anión radical ( $2183 \text{ cm}^{-1}$ ) el desplazamiento es de  $52 \text{ cm}^{-1}$  y del anión radical al dianión ( $2142 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[28]</sup> el desplazamiento es de  $41 \text{ cm}^{-1}$ . Este hecho indica que la carga en el anión radical está totalmente deslocalizada sobre los cuatro grupos ciano, asumiendo aproximadamente  $\frac{1}{4}$  de esta en cada uno, y que la inyección de un segundo electrón reparte la nueva carga entre los dos grupos dicianometilenos, doblando la carga acomodada sobre cada grupo ciano.





**Figura IV. 20.** Representación de los valores de los número de onda a los que se detecta la banda  $\nu(\text{CN})_{\text{as}}$  en el espectro IR para las especies neutras (cuadrados grises), aniones radicales (cuadrados rojos) y dianiones (cuadrados amarillos).

En el **TCNQ** los desplazamientos en la señal asociada a la  $\nu(\text{CN})$  al pasar de la especie neutra ( $2223 \text{ cm}^{-1}$ ) al anión radical ( $2180 \text{ cm}^{-1}$ ) es de  $43 \text{ cm}^{-1}$  y al obtener el dianión ( $2152 \text{ cm}^{-1}$ ) de  $28 \text{ cm}^{-1}$ . Estas diferencias en los desplazamientos con respecto de **TCNE** revelan una distribución en la carga diferente en el anión radical de ambos compuestos, de forma que tras la inyección del primer electrón la carga comienza a ser acomodada en mayor medida por uno de los dos grupos dicianometileno.

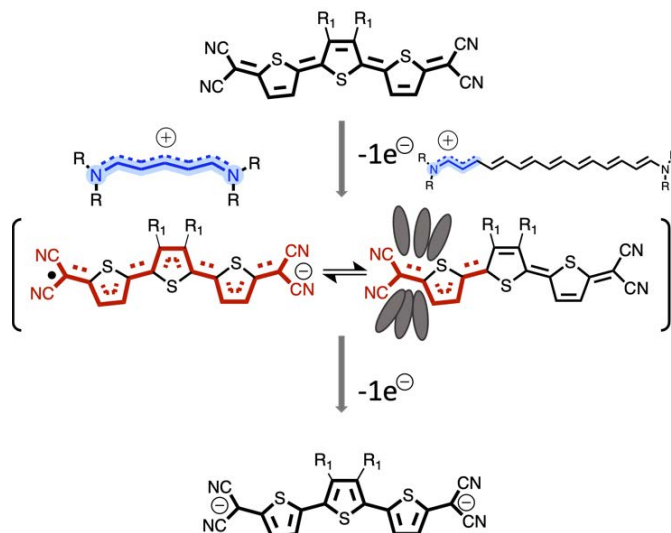
En **2TQ** la banda atribuida a la  $\nu(\text{CN})$  en la especie neutra aparece a  $2216 \text{ cm}^{-1}$ , en el anión radical, a  $2177 \text{ cm}^{-1}$ , y en el dianión a  $2159 \text{ cm}^{-1}$ , mostrando unos desplazamientos de  $39$  y  $18 \text{ cm}^{-1}$  tras el primer y el segundo proceso de reducción, respectivamente. Esta evolución revela la asimetría en los desplazamientos de la banda asignada a  $\nu(\text{CN})$  tras cada proceso de reducción e indica que el exceso de carga tras la inyección del primer electrón se acomoda claramente en mayor medida sobre uno de los dos grupos dicianometileno.

En el caso de los trímeros, los desplazamientos de la señal debida a la  $\nu(\text{CN})$  tras el primer proceso de reducción son similares:  $38 \text{ cm}^{-1}$  en **3TQ**,  $35 \text{ cm}^{-1}$  en **B-3TQ** y  $39 \text{ cm}^{-1}$  en **B3-3TQ**, y tras el segundo proceso de reducción son mucho menores,  $7 \text{ cm}^{-1}$  en **3TQ** y  $12 \text{ cm}^{-1}$  en **B-3TQ** y **B3-3TQ**. Esto deja patente que el exceso de carga tras la inyección de un primer electrón es acomodado preferiblemente en un grupo dicianometileno, independientemente tanto del puente conjugado, como de la acción de la conjugación cruzada.

De acuerdo con los espectros de absorción IR y con los espectros electrónicos UV-Vis-NIR, los aniones radicales de **B-3TQ** y **B3-3TQ** están cerca de ser especies de MV de clase II con el confinamiento de la carga alrededor de un grupo dicianometileno. Sin embargo, la interpretación del espectro IR de **3TQ** lo sitúa como un compuesto de valencia mixta clase II, mientras que el espectro de absorción electrónico UV-Vis-NIR indica un comportamiento próximo al de compuestos MV de clase III.

Una razón por la que **3TQ** puede estabilizar una estructura clase II a expensas de una clase III puede estar relacionada con una reducción importante del BLA en los enlaces CC de la secuencia  $\pi$ -conjugada al pasar de la especie neutra al anión radical. Este hecho somete a **3TQ** a una distorsión por efecto pseudo Jahn-Teller, p-JT, como en el caso del anión 1,3,5-trihidrobenceno,<sup>[30]</sup> dando lugar a una estructura asimétrica en la que el BLA vuelve a aumentar. El efecto p-JT actúa con frecuencia junto con el efecto de la solvatación, formando una estructura con la carga solvatada principalmente sobre uno de los dos grupos dicianometilenos, en línea con un sistema localizado clase II (Esquema IV. 3). Además, esto también justifica que para los trímeros en el experimento de la voltametría cíclica se observe un solo proceso de reducción que involucra dos electrones y que en la reducción vía electroquímica sí se detecten dos procesos de reducción, en línea con que cada uno se acomoda en partes diferentes de la molécula.

Tras la introducción de una carga los compuestos quinoideos se convierten en moléculas con un número impar de electrones en la secuencia  $\pi$ -conjugada, lo cual permite realizar la comparación con las polimetinas y sus análogas cargadas, las cianinas.<sup>[31]</sup> En el esquema IV. 3 se muestran las estructuras de los cationes conjugados de las cianinas, los cuales están formados por dos átomos de nitrógeno conectados a la parte terminal de la cadena de polimetina con al menos uno de los nitrógenos en estado cuaternario. Las cianinas se pueden clasificar en dos clases en función del tamaño, cianinas totalmente deslocalizadas en las que la carga positiva del catión está distribuida sobre toda la cadena de polimetina, lo cual ocurre en las cianinas de menor longitud, y en cianinas largas, en las que la carga positiva se queda localizada alrededor de uno de los dos nitrógenos.<sup>[32]</sup> El tránsito en las cianinas desde un sistema deslocalizado a uno localizado con el incremento de la longitud de cadena se conoce como el límite de la cianina. En las cianinas, las razones por las que se rompe la simetría para pasar de un sistema deslocalizado a uno localizado son dos: i) el emparejamiento iónico con su contra anión, cuya solvatación del catión favorece el estado localizado; y ii) el pequeño BLA en el estado deslocalizado, que es energéticamente estabilizado por efecto p-JT provocando una estructura distorsionada. La suma de estos dos efectos es lo que provoca una estabilización de la estructura distorsionada mediante la rotura de la simetría en las cianinas de mayor longitud.<sup>[32]</sup> Uno de los datos experimentales que revelan esta rotura de simetría en las cianinas es la evolución del espectro de absorción electrónica, que para las cianinas cortas, con un estado deslocalizado, muestra una banda intensa bien definida en la región del infrarrojo cercano. Sin embargo, en las cianinas de mayor longitud, cuya carga se encuentra localizada, esta banda sufre una disminución de la intensidad y un desplazamiento al azul.<sup>[32]</sup>



**Esquema IV. 3.** Representación de la evolución de la estructura de **3TQ** después de los procesos de reducción y oxidación. Para el anión radical, se especifica el efecto de la solvatación de la carga y el efecto pseudo- Jahn Teller. Además, en azul se muestra la comparación de las estructuras deslocalizadas y localizadas de las cianinas con  $[3TQ]^-$ .

Los datos discutidos en los aniones radicales en el caso de los trímeros permiten establecer un paralelismo con el comportamiento de las cianinas. Las similitudes encontradas son las siguientes: i) ambos poseen un número de electrones impar en la secuencia  $\pi$ -conjugada; ii) mientras que en las cianinas el par de nitrógenos de los grupos funcionales amino o imino produce la deslocalización de la carga positiva sobre la cadena de polimetina, en los compuestos quinoides, el carácter ciano o imino de los grupos CN imparte el efecto de la conjugación de la carga negativa en el anión radical; y iii) el espectro de absorción electrónica evoluciona desde una banda intensa bien definida en el NIR en los compuestos con un puente conjugado de menor tamaño, como son **2TQ** y **3TQ**, hacia una banda ancha, menos definida y menos intensa en el anión radical con la fusión lateral de anillos de benceno en **B-3TQ** y **B3-3TQ**. Esta comparación está en consonancia con la existencia de una transición entre estados de carga deslocalizados y localizados en los aniones radicales en los trímeros.

Por otro lado, en el espectro de absorción IR de **B2-6TQ**, el desplazamiento sufrido en la banda  $\nu(CN)_{as}$  con la inyección de dos electrones, ya que se obtiene directamente el dianión, es de  $34\text{ cm}^{-1}$ , al pasar de  $2202\text{ cm}^{-1}$  en la especie neutra a los  $2168\text{ cm}^{-1}$  de la especie divalente reducida. Esta variación es similar a la encontrada en el primer proceso de reducción en el caso de los trímeros. Un argumento a favor de que la localización de la carga en las especies reducidas monovalentes en los trímeros ocurre en el entorno de un grupo dicianometileno, como es el caso de **B2-6TQ**, donde las dos cargas se reparten en los dos grupos terminales.

### IV.III. CONCLUSIONES

Tras el estudio espectroscópico y de acuerdo con los resultados teóricos utilizados para apoyar los datos obtenidos experimentalmente en la familia **Bn-mTQ** se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Las especies neutras de **Bn-mTQ** han sido caracterizadas mediante espectroscopía electrónica de absorción y espectroscopía vibracional. Se ha evaluado la contribución de la forma canónica dirradical, encontrando que en el caso de **3TQ**, **B-3TQ** y **B3-3TQ** el estado electrónico fundamental es capa cerrada, mientras que en **B2-6TQ** es singlete capa abierta con un incipiente carácter dirradical.
- Se ha demostrado la contribución de las distintas secuencias de deslocalización electrónica  $\pi$  orto-quinoides y benzo-aromática a la interrupción de la conjugación electrónica  $\pi$  a lo largo de la cadena. Esta interrupción ha sido detectada tanto en las especies neutras como en las especies cargadas de **Bn-mTQ**.
- En el caso de las especies neutras se ha demostrado que la conjugación cruzada es una herramienta útil para modular la diferencia de energía singlete-triplete en todas las moléculas de **Bn-mTQ** y el carácter dirradical en **B2-6TQ**. Además, también se ha presentado como una buena opción para modular el nivel energético del LUMO.
- La conjugación cruzada aumenta notablemente la diferencia de energía singlete-triplete respecto de su homólogo lineal sin unidades de benzotiofeno.
- Se ha realizado un estudio de la distribución relativa de los estados brillante y oscuro,  $S_1$  y  $S_2$  respectivamente, mediante espectroscopía de absorción electrónica y de emisión, llegando a detectar en **B-3TQ** una banda de emisión desde cada estado.
- El espectro vibracional Raman a temperatura ambiente con las distintas líneas de excitación ha dado cuenta de las especies que contribuyen a describir a **B2-6TQ**. Además, con la ayuda de los cálculos teóricos se ha encontrado que el estado de alto espín es accesible térmicamente y se ha monitorizado su despoblación con el descenso de la temperatura mediante espectroscopía Raman.

- Los procesos redox se han estudiado a través de espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis-NIR y espectroscopía vibracional IR. Se ha llevado a cabo una clasificación de las especies reducidas en el contexto de compuestos de valencia mixta, donde se ha comprobado que la conjugación cruzada juega un papel fundamental interrumpiendo la deslocalización de la carga en las especies radicales aniones. También se ha evaluado la deslocalización de la carga mediante procesos de agregación, de forma que **3TQ** y **B-3TQ** tienen tendencia a formar agregaciones  $\pi$ - $\pi$ , mostrando una buena deslocalización a lo largo del esqueleto principal. Sin embargo, la reducción electroquímica monitorizada por espectroscopía IR revela que la deslocalización electrónica  $\pi$  en **3TQ** se produce en una parte de la molécula debido al efecto pseudo Jahn-Teller que actúa junto con el efecto del disolvente para reducir la situación de inestabilidad que se presenta cuando los valores del BLA son muy cercanos a cero.

 Referencias

- [1] quinoidal oligothiophenes having full benzene annelation: synthesis, properties, structures, and acceptor application in organic photovoltaics, K. Yamamoto, S. Jinnai, T. Takehara, T. Suzuki and Y. Ie, *Organic Letters*, **2020**, 22, 547-551.
- [2] Oligothiophene quinoids containing a benzo[c]thiophene unit for the stabilization of the quinoidal electronic structure, K. Yamamoto, Y. Ie, M. Nitani, N. Tohnai, F. Kakiuchi, K. Zhang, W. Pisula, K. Asadi, P. W. M. Blom and Y. Aso, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 7493-7500.
- [3] Cross-conjugation, P. A. Limacher and H.P. Luthi, *Comput. Mol. Sci.*, **2011**, 1, 477-486.
- [4] Quinoidal oligothiophenes: towards biradical ground-state species, R. Ponce Ortiz, J. Casado, S. Rodríguez González, V. Hernández, J.T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 470-484.
- [5] Biradicaloid and polyenic character of quinoidal oligothiophenes revealed by the presence of a low-lying double-exciton state, S. Di Motta, F. Negri, D. Fazzi, C. Castiglioni and E. Valeria caneis, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 3334-3339.
- [6] Pushing extended p-quinodimethanes to the limit: stable tetracyano-oligo(n-annulated perylene)quinodimethanes with tunable ground states, Z. Zeng, M. Ishida, J. L. Zafra, X. Zhu, Y. Mo Sung, N. Bao, R. D. Webster, B. S. Lee, R-W.Li, W. Zeng, Y. Li, C. Chi, J. T. Lopez Navarrete, J. Ding, J. Casado, D. Kim and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6363-6371
- [7] Comprehensive evaluation of the absorption, photophysical, energy transfer, structural, and theoretical properties of  $\pi$ -oligothiophenes with one to seven rings, R. S. Becker, J. Seixas de Melo, A. L. Maçanita and F. Elisei, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 18683-18695.
- [8] Molecular engineering of the band gap of  $\pi$ -conjugated systems: facing technological applications, J. Roncali and *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 1761-1765.
- [9] Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells, H. Zhou, L. Yang and W. You, *Macromolecules*, **2012**, 45, 2, 607-632.
- [10] Extensive quinoidal oligothiophenes with dicyanomethylene groups at terminal positions as highly amphoteric redox molecules, T. Takahashi, K. Matsuoka, K. Takimiya, T. Otsubo and Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8928.
- [11] Two-photon mediated three-photon fluorescence: lessons from a quinoidal oligothiophene dimer, J. E. Raymond, J. Casado, J. T. López Navarrete, K. Takimiya and T. Goodson III, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 17, 2179-2183.

- [12] Quinoidal/aromatic transformation in  $\pi$ -conjugated oligomers: vibrational raman studies on the limit of rupture of  $\pi$ -bonds, P. Mayorga Burrezo, J. L. Zafra, J. T. López Navarrete and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2250–2259.
- [13] Quinoidal oligothiophenes having full benzene annelation: synthesis, properties, structures, and acceptor application in organic photovoltaics, K. Yamamoto, S. Jinnai, T. Takehara, T. Suzuki and Y. Ie, *Org. Lett.*, **2020**, 22, 547-551.
- [14] Oligothiophene tetracyanobutadienes: alternative donor-acceptor architectures for molecular and polymeric materials, T. M. Pappenfus, D. K. Schneiderman, J. Casado, J. T. López-navarrete, M. C. Ruiz Delgado, G. Zotti, B. Vercelli, M. D. Lovander, L. M. Hinkle, J. N. Bohnsack and K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 823-831.
- [15] Organic mixed-valence compounds: a playground for electrons and holes, A. Heckmann and C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 326-392.
- [16] Energy surfaces, reorganization energies, and coupling elements in electron transfer, B.S. Brunshwing and N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 188, 233-254.
- [17] Tetracyanoethylene (TCNE): the characteristic geometries and vibrational absorptions of its numerous structures, J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2508–2525.
- [18] Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, J-L. Brédas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 19, 309-315.
- [19] The UV spectra and their calculation of TCNQ and its mono- and di-valent anion, H. T. Jonkman and J- Kommandeur, *Chem. Phys. Lett.*, **1972**, 15,496-499.
- [20] Novel electron acceptors bearing a heteroquinoid system. ii. synthesis and conductive complexes of 2,5-bis(dicyanomethylene)-2,5-dihydrothieno-[3,2-b]thiophene, 2,6-bis(dicyanomethylene)-2,6-dihydrodithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene, and their derivates, K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto and J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 1547-1555.
- [21] Operative mechanism of hole-assisted negative charge motion in ground states of radical-anion molecular wires, C. Franco, P. M. Burrezo, V. Lloveras, R. Caballero, I. Alcón, S. T. Bromley, M. Mas-Torrent, F. Langa, J. T. López-Navarrete, C. Rovira, J. Casado and J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 686-692.
- [22] Reversible dimerization and polymerization of a janus diradical, J. L. Zafra, L. Qiu, N. Yanail, T. Mori, M. Nakano, M. P. Alvarez, J. T. L. Navarrete, C. J. Gómez-García, M. Kertesz, K. Takimiya and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 14563-14568.

- [23]  $\pi$ -Dimers and  $\pi$ -Stacks in solution and in conducting polymers, L. L. Miller and K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 417-423.
- [24] From monomers to  $\pi$ -stacks. a comprehensive study of the structure and properties of monomeric,  $\pi$ -dimerized and  $\pi$ -stacked forms of the cation radical of 3',4'-dibutyl-2,5''-diphenyl-2,2':5',2''-terthiophene, D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller y K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 119, 5888-5899.
- [25] Four-center carbon-carbon bonding, J. S. Miller and J. J. Novoa, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 189-196.
- [26] Exceptionally long ( $\geq 2.9$  Å) C-C bonds between [TCNE]<sup>-</sup> ions: two-electron, four-center  $\pi^*$ - $\pi^*$  c-c bonding in  $\pi$ -[TCNE]<sub>2</sub><sup>2-</sup>, J. J. Novoa, P. Lafuente, R. E. Del Sesto and J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2540-2545.
- [27] Evidence for multicenter bonding in dianionic tetracyanoethylene dimers by raman spectroscopy, J. Casado, P. Mayorga Burrezo, F. J. Ramirez, J. T. López Navarrete, S. H. Lapidus, P. W. Stephens, H. L. Vo, J. S. Miller, F. Mota and J. J. Novoa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 6421-6425.
- [28] Degree of charge transfer in organic conductors by infrared absorption spectroscopy, J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler and D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2442.
- [29] Reversible dimerization and polymerization of a janus diradical, J. L. Zafra, L. Qiu, N. Yanail, T. Mori, M. Nakano, M. P. Alvarez, J. T. L. Navarrete, C. J. Gómez-García, M. Kertesz, K. Takimiya and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 14563-14568.
- [30] Electronic structure of the 1,3,5-tridehydrobenzene triradical in its ground and excited states, L. V. Slipchenko and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 9614-9622.
- [31] Electronic structure of the 1,3,5-tridehydrobenzene triradical in its ground and excited states, L. V. Slipchenko and A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 9614-9622.
- [32] Counterion-mediated crossing of the cyanine limit in crystals and fluid solution-bond length alternation and spectral broadening unveiled by quantum chemistry, M. Eskandari, J. C. Roldao, J. Cerezo, B. Milián-Medina and J. Gierschner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 2835-2843.





## **Sección D. EL EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN LATERAL: CONJUGACIÓN CRUZADA**

---

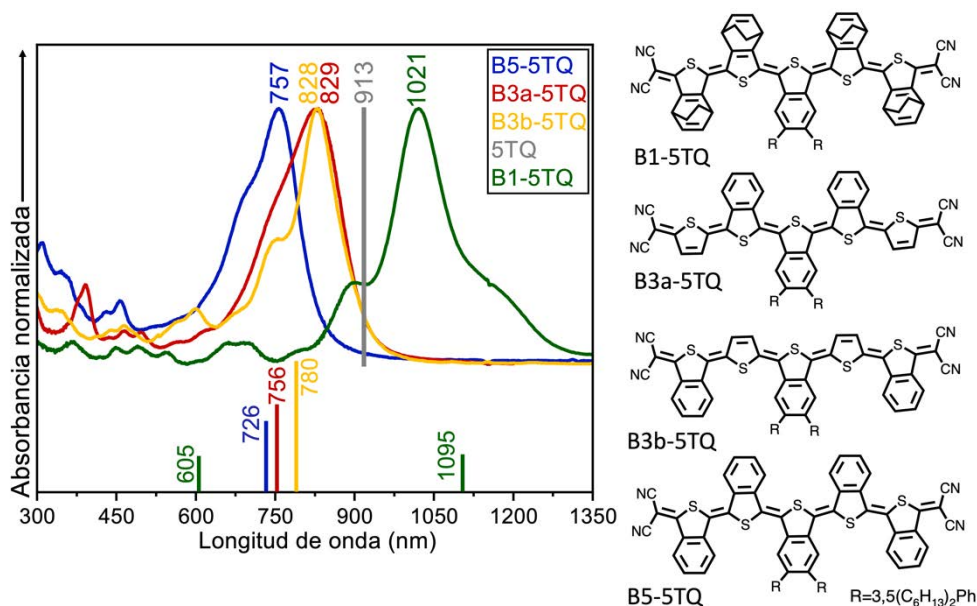
**Capítulo V.** El caso de los oligotiofenos quinoides con anillos bencenoides sustituidos lateralmente: el efecto de la posición.



## V.I. ESPECIES NEUTRAS DE BENZOTIOFENOS QUINOIDES $\alpha$ -TETRACIANO SUSTITUIDOS **Bn-5TQ**

### V.I.A ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

**Espectroscopía de absorción electrónica.** La Figura V. 1 muestra los espectros de absorción electrónica, registrados a temperatura ambiente y en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , de la familia de pentatíofenos  $\alpha$ -tetraciano sustituidos lateralmente con anillos benzenoides, en distinto grado y distintas posiciones, **Bn-5TQ**, donde  $n$  representa el número de anillos de benceno fusionados. Se ha añadido la  $\lambda_{\text{máx}}$  del compuesto **Q5** (Esquema V. 1), sin unidades de benzotiofeno, como referencia. Además, se muestran las transiciones electrónicas teóricas obtenida mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.



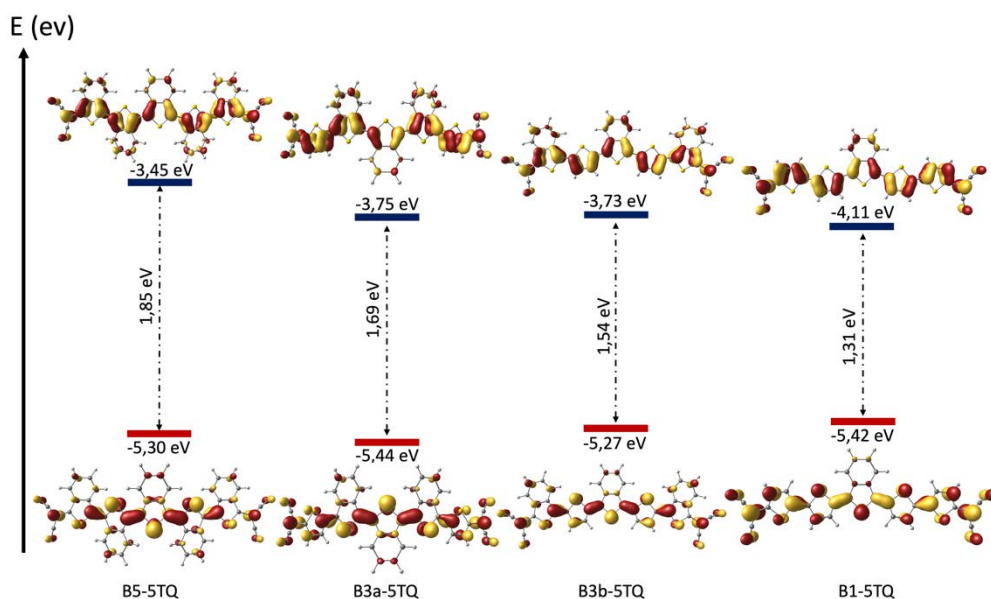
**Figura V.1.** Izquierda: Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de **Bn-5TQ** registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y a temperatura ambiente, junto con las transiciones teóricas obtenidas con metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\* ( $f > 0,1$ ). La línea gris representa la  $\lambda_{\text{máx}}$  de la molécula **Q5**<sup>[1]</sup> empleada como referencia. Derecha: estructuras químicas de la familia **Bn-5TQ**.

El espectro de absorción electrónica de los pentámeros de la familia **Bn-5TQ** muestra la banda más intensa en el NIR. **B1-5TQ** es el compuesto que presenta el máximo de absorción a menor energía de toda la familia, a 1021 nm. Los espectros de absorción electrónicos de **B3a-5TQ** y **B3b-5TQ**, con el mismo número de anillos de benceno fusionados, presentan prácticamente la misma  $\lambda_{\text{máx}}$ , a 829 y 828 nm,

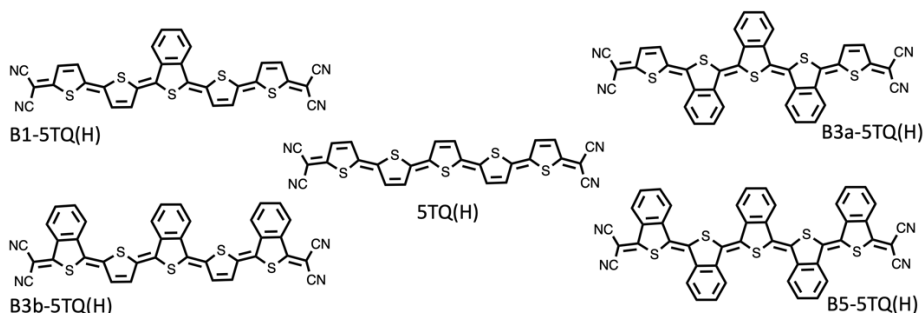
respectivamente. Por último, el máximo de absorción de **B5-5TQ**, sufre un notable desplazamiento hacia mayores energías respecto de **B1-5TQ**, con una  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de 757 nm.

Los cálculos TD-DFT en general predicen bien el comportamiento de la  $\lambda_{m\acute{a}x}$ : **B5-5TQ** 726 → **B3a-5TQ** 756 → **B3b-5TQ** 780 → **B1-5TQ** 1095 nm con una  $f = 1,688, 1,896, 2,398$  y  $0,629$ , respectivamente. En todos los casos el máximo de absorción se asigna a una transición entre los estados  $S_0 \rightarrow S_1$ .

La naturaleza de la banda más intensa es  $\pi \rightarrow \pi^*$  debida a la transición monoeléctronica HOMO→LUMO. En base a esto, se han calculado las topologías y energías relativas de los orbitales moleculares frontera, mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\* (Figura V. 2), de la serie **Bn-5TQ(H)** (Esquema V. 1), empleada para estudiar de manera aislada el efecto de la conjugación cruzada.



**Figura V. 2.** Diagrama de energía de los orbitales moleculares frontera de la serie modelo **Bn-5TQ(H)** calculados con la metodología DFT y al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\*.



Esquema V. 1. Estructuras químicas de la serie modelo **Bn-mTQ(H)**.

El número de unidades de benceno fusionadas afecta principalmente a la energía del LUMO, de forma que a mayor número de anillos bencenoides fusionados se produce una desestabilización de éste. Esto se debe al impacto que tiene la confluencia de varias secuencias de deslocalización  $\pi$ -electrónica. En la Figura V. 3 también se puede observar que para la serie **Bn-5TQ** en el LUMO surgen secuencias de deslocalización *orto*-quinoide, *benzo*-aromática y *para*-quinoide que compiten entre sí y que no se encuentran en **5TQ(H)**. De esta forma, la tendencia que sigue la  $\Delta E_{HL}$  reproduce fielmente el comportamiento del  $\lambda_{m\acute{a}x}$ : **B5-5TQ(H)** 1,85  $\rightarrow$  **B3a-5TQ(H)** 1,69  $\rightarrow$  **B3b-5TQ(H)** 1,54  $\rightarrow$  **B1-5TQ(H)** 1,31 eV.

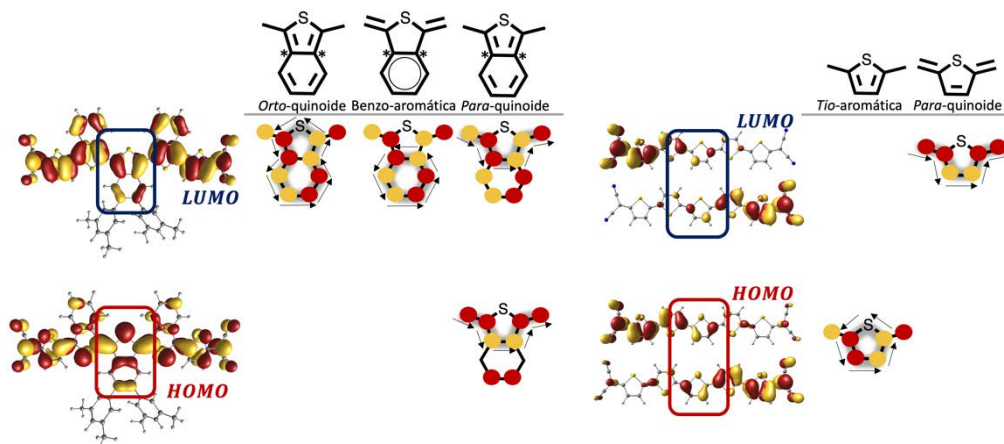
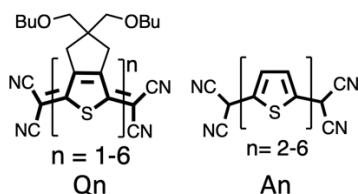
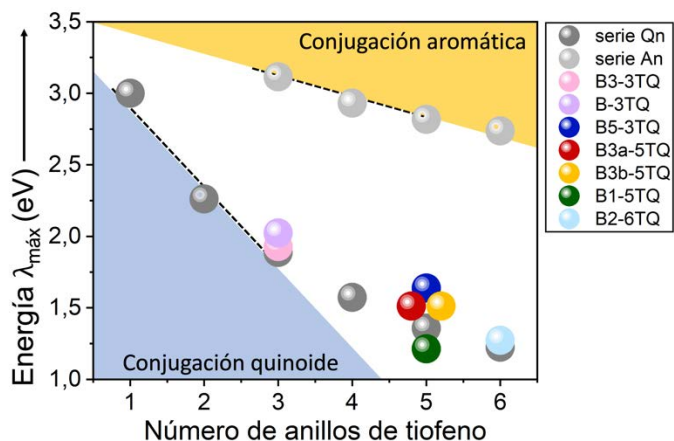


Figura V. 3. Orbitales HOMO y LUMO de **B3a-5TQ** (izquierda) y **5TQ(H)** (derecha) junto con las distintas secuencias de deslocalización de los electrones  $\pi$ , calculados con la metodología DFT y al nivel de teoría B3LYP y (U)B3LYP/6-31G\*\*, respectivamente.



Esquema V. 2 Estructuras químicas de la serie de oligotiofenos quinoides, **Qn** y de oligotiofenos aromáticos, **An**.

En la Figura V. 4 se muestra la dependencia de las energías de los máximos de absorción con la longitud de la cadena de los oligotiofenos quinoides con anillos de benceno fusionados lateralmente, presentados en el capítulo anterior y en este, **Bn-mTQ**, así como la de sus homólogos quinoides sin anillos de benceno fusionados, **Qn**,<sup>[1]</sup> y sus homólogos totalmente aromáticos, **An**.<sup>[2]</sup> En la serie **Qn**, desde el monómero al trímero, la contribución quinoides es del 100%, de la misma forma que en la serie **An** lo es aromática. Entre esos dos comportamientos extremos quinoides/aromático, los oligotiofenos quinoides con unidades de tiofeno parcialmente aromatisados se presentan en la Figura V. 4 transitando de un régimen a otro. En los oligómeros **Q4**, **Q5** y **Q6** esto ocurre de manera incipiente porque ocurre una progresiva aromatización del puente conjugado gracias a la estabilización de la estructura dirradical.<sup>[3]</sup> En este plano quinoides-aromático que se presenta en la Figura V. 4, **B1-5TQ** está situado más cerca de la línea que delimita la región quinoides que **Q5**, lo que revela un mayor carácter quinoides que en este último. De acuerdo a esta progresión, tras la fusión de tres anillos de benceno en los compuestos **B3a-5TQ** y **B3b-5TQ** se esperaría que éstos presentaran mayor carácter quinoides, ya que las unidades de tiofeno con anillos de benceno fusionados ven limitada su capacidad de aromatizarse. Sin embargo, la energía del máximo de absorción se separa de la región quinoides. En **B5-5TQ** este comportamiento es aún más marcado. La evolución de la  $\lambda_{m\acute{a}x}$  **B1-5TQ**  $\rightarrow$  **B3a-5TQ** = **B3b-5TQ**  $\rightarrow$  **B5-5TQ** no debe evaluarse como una ganancia progresiva de carácter aromático (como en **Q4**  $\rightarrow$  **Q5**  $\rightarrow$  **Q6**), si no que emerge como una consecuencia de la conjugación cruzada.<sup>[4,5]</sup> De forma general, la conjugación cruzada produce un desplazamiento hacia mayores energías del máximo de absorción respecto de sus homólogos con  $\pi$ -conjugación lineal. El análisis del comportamiento de los máximos de absorción indica que los compuestos de la familia **Bn-mTQ** no puede entenderse exclusivamente desde la competencia entre las formas aromática/quinoides, si no que tras la fusión de anillos benzenoides entra en juego un tercer factor, la conjugación cruzada.



**Figura V. 4.** Izquierda: representación de los máximos de absorción en función del número de anillos de tiofeno. Derecha:  $\Delta E_{ST}$  frente al número de anillos de tiofeno obtenidos mediante cálculos químico-cuánticos con la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*. Los puntos grises oscuro corresponden a la familia **Qn**,<sup>[1]</sup> los grises claros a la serie **An**,<sup>[2]</sup> los morados a **B3-3TQ**, los rosas a **B1-3TQ**, los azules oscuro a **B5-5TQ**, los rojos a **B3a-5TQ**, los amarillos a **B3b-5TQ**, los verdes a **B1-5TQ** y los azules claro a **B2-6TQ**.

Con el objetivo de evaluar en mayor profundidad cómo afectan los distintos grados de conjugación cruzada a la estructura electrónica de las moléculas de la familia **Bn-5TQ**, se ha estudiado teóricamente la estabilidad relativa de los estados singlete y triplete,  $\Delta E_{ST}$ . Para tener un modelo en el que sólo se considere el efecto de la conjugación cruzada, los cálculos se han realizado sobre las estructuras de la serie modelo **Bn-5TQ(H)** (Esquema V. 1). En caso de obtener un estado fundamental electrónico capa abierta, también se ha calculado el índice dirradical,  $y_0$ . Tanto  $\Delta E_{ST}$  como  $y_0$  se han obtenido mediante cálculos químico-cuánticos empleando la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\* y el método PUHF al nivel de teoría UHF/6-31G\*\*, respectivamente.

Los cálculos predicen un estado electrónico fundamental singlete capa cerrada en el caso de **B5-5TQ(H)** y **B3a-5TQ(H)** y singlete capa abierta para **B3b-5TQ(H)**, **B1-5TQ(H)** y **5TQ(H)**. En general, la fusión lateral de anillos de benceno provoca un aumento en la  $\Delta E_{ST}$ : **B5-5TQ(H)** -21,9  $\rightarrow$  **B3a-5TQ(H)** -17,1  $\rightarrow$  **B3b-5TQ(H)** -11,3  $\rightarrow$  **B1-5TQ(H)** -4,8  $\rightarrow$  **5TQ(H)** -2,7 kcal/mol. Al contrario de lo que ocurre con la energía a la que aparece el máximo de absorción, si hay una diferencia entre los isómeros de posición **B3a-5TQ(H)** y **B3b-5TQ(H)**, de forma que **B3a-5TQ(H)** presenta una mayor  $\Delta E_{ST}$ .

El índice dirradical en oligotiofenos quinoideos (**Qn**) aumenta con el número de anillos debido a que se estabiliza la forma dirradical. **Q5** presenta un índice dirradical  $y_0 = 0,73$  y su estado electrónico fundamental se caracteriza por poseer tres anillos



centrales con carácter aromático.<sup>[1]</sup> Para **B1-5TQ(H)** el valor del carácter dirradical ( $y_0 = 0,54$ ) es menor que el de **Q5**. Este comportamiento concuerda con la supresión del carácter aromático tras la fusión lateral del anillo de benceno en **B1-5TQ(H)**. En los compuestos de la serie con mayor número de anillos bencenoides fusionados, **B5-5TQ(H)** y **B3a-5TQ(H)**, el carácter dirradical se suprime totalmente, ( $y_0 = 0$ ). Por otra parte, a **B3b-5TQ(H)**, que es isómero de **B3a-5TQ(H)**, los cálculos químico-cuánticos le atribuyen un valor moderado de  $y_0 = 0,44$ . Esto, junto con los valores calculados de la  $\Delta E_{ST}$ , indica que el modo de fusionar los anillos de benceno de forma alternante conduce a un aumento del carácter dirradical.

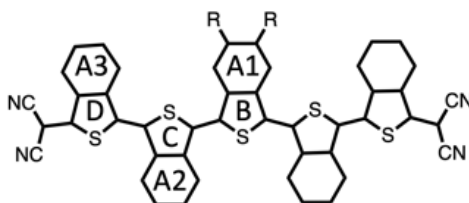


Tabla V. 1. Valores de los NICS(1,7)<sub>zz</sub> (ppm) para la serie **Bn-5TQ(H)**.

Anillo	B5-5TQ(H)	B3a-5TQ(H)	B3b-5TQ(H)	B1-5TQ(H)	5TQ(H)
A1	-17,9349	-17,0315	-15,6762	-13,7215	-
A2	-16,9591	-19,1305	-	-	-
A3	-18,5761	-	-17,1780	-	-
B	-6,5389	-5,5824	-7,1950	-12,9392	-11,4977
C	-6,4646	-7,0087	-8,2827	-10,5878	-11,0827
D	-7,8669	-7,7546	-8,3854	-8,0972	-10,5385

Datos obtenidos mediante cálculos químico-cuánticos con la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.

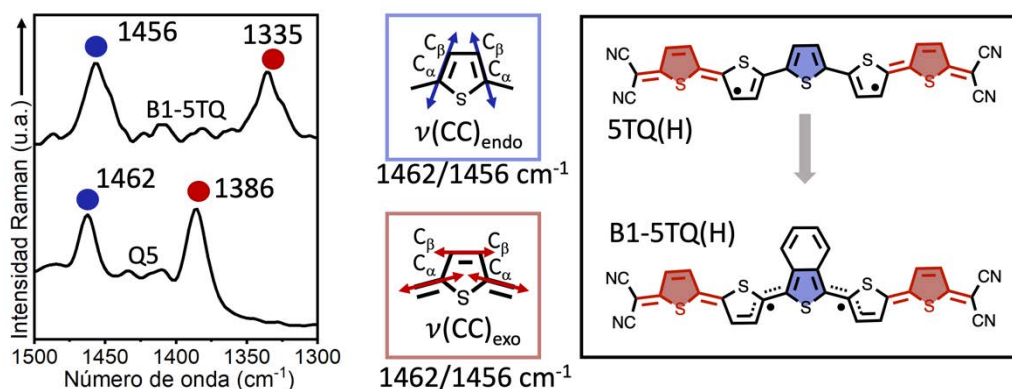
Para obtener más información acerca de la aromaticidad relativa de los anillos de tiofeno y benceno en la serie **Bn-mTQ(H)**, se han llevado a cabo cálculos químico-cuánticos de los NICS(1,7)<sub>zz</sub> con la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla V. 1. Para el anillo central de benceno, el valor de los NICS(1,7)<sub>zz</sub> muestra la siguiente tendencia hacia valores más negativos: **B1-5TQ(H)** → **B3b-5TQ(H)** → **B3a-5TQ(H)** → **B5-5TQ(H)**. Esta tendencia es consistente con un mayor carácter aromático<sup>[6]</sup> en el anillo de benceno central con el aumento de la conjugación cruzada. Esto produce un mayor confinamiento de la densidad  $\pi$ -electrónica dentro de dicho anillo aislándola de la conjugación lineal. Además, este comportamiento viene acompañado de una disminución progresiva del carácter aromático en el anillo de tiofeno central, hasta el punto de volverse no aromático en **B5-5TQ(H)**.<sup>[7]</sup>

En **B1-5TQ(H)**, el valor de los NICS(1,7)zz para el anillo de tiofeno central sugiere un mayor carácter aromático incluso con respecto a **5TQ(H)**. Sin embargo, los anillos de tiofeno contiguos presentan un valor del NICS(1,7)zz por encima de los de **5TQ(H)**. Esto sugiere que los centros radicales en **B1-5TQ(H)** se encuentran acomodados en una parte más interna de la molécula (como se discutirá en la sección dedicada a la espectroscopía Raman).

## V.I.B ESTRUCTURA MOLECULAR

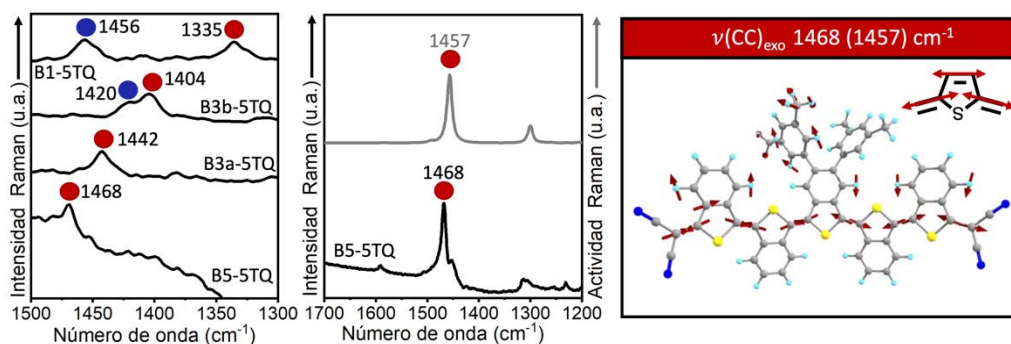
### V.I.B.I Espectroscopía vibracional Raman

La Figura V. 5 muestra la comparación de los espectros FT-Raman de **B1-5TQ** y **Q5** registrados en estado sólido y a temperatura ambiente. El espectro Raman de **Q5** presenta dos bandas principales de intensidad similar a 1462 y 1386  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales están asociadas a modos de vibración de tensión CC situados en diferentes partes del esqueleto conjugado.<sup>[1]</sup> Por un lado, la banda a 1462  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al modo de vibración de tensión de los  $\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$  de los dos enlaces intra-anillo de las unidades de tiofeno,  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$ . Por otro lado, la banda a 1386  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de tensión  $\text{C}_\alpha\text{C}_\alpha$  exocíclicos,  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$ , con la contribución principal de los enlaces CC que conectan los grupos diciano (Figura V. 4).<sup>[1]</sup> La frecuencia a la que se detecta  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  en **Q5** (1462  $\text{cm}^{-1}$ ) se relaciona con la aromatización de los tres anillos centrales, más marcada en el anillo central, debido a la formación de una estructura dirradical en **Q5** (Figura V. 5).<sup>[1]</sup> Esta descripción de la estructura molecular de **Q5** en la que los tiofenos centrales tienen carácter aromático y los anillos externos carácter quinoide es clave para entender el papel de la fusión lateral de los anillos de benceno.



**Figura V. 5.** Izquierda: espectro FT-Raman en estado sólido y a temperatura ambiente de **B1-5TQ** (arriba) y **Q5** (abajo). Centro: esquema de los modos de vibración asignados a la vibración de tensión CC del anillo de tiofeno,  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  en azul y  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$  en rojo, de la referencia 2. Derecha: estructura química de **5TQ(H)** y **B1-5TQ(H)**.

El espectro Raman de **B1-5TQ** es similar al de **Q5**, pero con un desplazamiento a menores frecuencias de ambas bandas. El desplazamiento de 1462 a 1456  $\text{cm}^{-1}$  indica que hay un debilitamiento de los enlaces entre los  $C_\alpha$  y  $C_\beta$ , consistente con una disminución del carácter aromático general de los anillos de tiofeno o, por el contrario, de un mayor carácter quinoide. Esto está en consonancia con la discusión del espectro de absorción UV-Vis-NIR.



**Figura V. 6.** Izquierda: espectros FT-Raman de la familia **Bn-5TQ** registrados en estado sólido y a temperatura ambiente. Centro: espectros FT-Raman de B5-5TQ (negro) junto con el espectro teórico (gris) obtenido con cálculos químico-cuánticos con la metodología DFT al nivel de teoría B3LYP/6-31G\*\*. Derecha: autovector de la vibración de tensión  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$  asociado a la señal Raman a 1468  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Figura V. 6 se muestran los espectros FT-Raman de la familia **Bn-5TQ**, registrados en estado sólido y a temperatura ambiente. Cuando se comparan los espectros FT-Raman de **B1-5TQ** y **B5-5TQ**, el patrón de dos bandas en la región de 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  que aparece en **B1-5TQ**, desaparece en **B5-5TQ**, de forma que solo se detecta una señal Raman a 1468  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo al cálculo químico-cuántico de frecuencias activas en Raman para **B5-5TQ**, dicha banda se asigna a la  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$  descrita anteriormente. Esto indica que la fusión lateral de anillos de benceno en todas las unidades de tiofeno cambia la dinámica vibracional del sistema  $\pi$ -conjugado y como resultado de ello, la banda debida a  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  desaparece. Esto puede entenderse considerando que la conjugación cruzada que imparten los anillos de benceno rompe la deslocalización de los electrones  $\pi$  y la transmisión de éstos a través de los enlaces CC intra-anillos, lo que da lugar a una conjugación  $\pi$  lineal menos eficiente que debilita la señal asignada a  $\nu(\text{CC})_{\text{endo}}$  hasta el punto de no detectarse en **B5-5TQ**. En **B3a-5TQ** la banda debida a  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$  se localiza a 1442  $\text{cm}^{-1}$ , lo que concuerda con un escenario intermedio entre **B1-5TQ** y **B5-5TQ**. En **B3b-5TQ** la banda principal, debida a  $\nu(\text{CC})_{\text{exo}}$ , se detecta a 1404  $\text{cm}^{-1}$ , es decir entre los valores a los que se detecta dicha señal en **B1-5TQ** y **B3a-5TQ** (1335  $\text{cm}^{-1}$  y 1442  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente). Además, esta señal aparece acompañada de otra banda Raman de intensidad media a 1420  $\text{cm}^{-1}$ , lo que se corresponde con el patrón de dos bandas encontrado en **B1-5TQ** y **Q5**. Esto indica

---

que el modo de fusión lateral alternante de los anillos de benceno en **B3b-5TQ** produce menos interferencia en la conjugación  $\pi$  lineal que en su isómero **B3a-5TQ**.

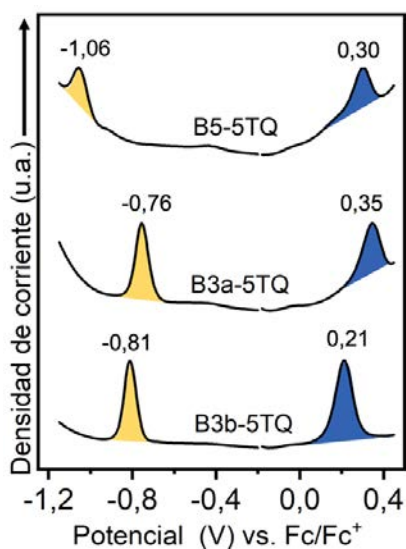
En general, en los compuestos de la familia **Bn-5TQ**, se puede decir que la fusión lateral de anillos de benceno implica la aparición de la conjugación cruzada. Sin embargo, cuando se fusiona un único anillo de benceno (**B1-5TQ**), se refuerza el carácter quinoide y no la conjugación cruzada, al contrario de lo que ocurre en sus homólogos con múltiples anillos de benceno fusionados. Si se compara la estructura de **5TQ(H)** y **B1-5TQ(H)** (Figura V. 5), se puede observar que la fusión de un único anillo bencenoide se produce sobre un anillo de tiofeno que tiene mayoritariamente carácter aromático. En el resto de compuestos de la familia la fusión de anillos de benceno tiene lugar sobre unidades de tiofeno que son mayoritariamente quinoideas, para el caso de **B3a-5TQ** y **B3b-5TQ**, y totalmente quinoideas en **B5-5TQ**. Así, el comportamiento espectroscópico de **B1-5TQ** revela que el efecto de la fusión lateral de su único anillo de benceno sobre **Q5** es el mismo que se produce cuando la fusión se lleva a cabo sobre su homólogo aromático, en ambos casos se produce una quinoización de un tiofeno aromático.

## V.II. ESPECIES CARGADAS DE BENZOTIOFENOS QUINOIDES $\alpha$ -TETRACIANO SUSTITUIDOS Bn-5TQ

### V.II.A ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

#### V.II.A.I Propiedades electroquímicas

La influencia de la posición y el número de unidades de benzotiofeno en el comportamiento redox se ha evaluado mediante voltametría de pulso diferencial, que se ha registrado empleando como electrolito de fondo TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Las voltametrías se muestran en la Figura V. 7 y los datos se encuentran resumidos en la Tabla V. 2. Según la voltametría de pulso diferencial, los tres compuestos presentan procesos de reducción y oxidación.



**Figura V. 7.** Voltametrías de pulso diferencial, realizadas por el grupo del Profesor Yutaka Ie, de la Universidad de Osaka, empleando TBAPF<sub>6</sub> 0,1M como electrolito de fondo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y a temperatura ambiente. De arriba abajo: **B5-5TQ**, **B3a-5TQ** y **B3b-5TQ**.

**B5-5TQ** es el compuesto que presenta un potencial de reducción más negativo, en línea con la mayor desestabilización en el LUMO impartida por el efecto de la conjugación cruzada, al ser el compuesto con más unidades de benzotiofeno. Si se comparan los potenciales de reducción de **B3a-5TQ** y **B3b-5TQ**, la alternancia en la fusión de anillos de benceno en **B3b-5TQ** resulta en un ligero cambio en el potencial de reducción -0,76 → -0,81 V.

Por otro lado, la interrupción de la comunicación  $\pi$ -electrónica a través de las unidades de tiofeno debida a la conjugación cruzada afecta al carácter electro-aceptor de los grupos dicianometileno y eso se ve reflejado en los potenciales de oxidación. En **Q5** ese potencial es de 0,55 V,<sup>[3]</sup> mientras que en todos los compuestos estudiados los potenciales de oxidación aparecen a valores más bajos.

**Tabla V. 2.** Datos electroquímicos obtenidos a partir de la voltametría de pulso diferencial **Bn-5TQ** y **Q5**.

Compuesto	Experimental		Experimental		DFT	
	$E^{\text{Red}}$ (V)	$E^{\text{Oxi}}$ (V)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)
<b>B5-5TQ</b>	-1,06 <sup>a</sup>	0,30 <sup>a</sup>	-3,74 <sup>b</sup>	-5,89 <sup>b</sup>	-3,45 <sup>c</sup>	-5,30 <sup>c</sup>
<b>B3a-5TQ</b>	-0,76 <sup>a</sup>	0,35 <sup>a</sup>	-4,04 <sup>b</sup>	-5,92 <sup>b</sup>	-3,75 <sup>c</sup>	-5,44 <sup>c</sup>
<b>B3b-5TQ</b>	-0,81 <sup>a</sup>	0,21 <sup>a</sup>	-3,99 <sup>b</sup>	-5,81 <sup>b</sup>	-3,73 <sup>c</sup>	-5,27 <sup>c</sup>
<b>Q5</b>	-0,16 <sup>d</sup>	0,55 <sup>d</sup>	-	-	-4,15 <sup>c</sup>	-5,63 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Las voltametrías de pulso diferencial han sido llevadas a cabo por el grupo del Profesor Yutaka Ie, de la Universidad de Osaka, empleando TBAPF<sub>6</sub> 0,1M como electrolito de fondo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y a temperatura ambiente. <sup>b</sup> Los niveles energéticos del HOMO y del LUMO se han obtenido mediante la ecuación  $E_{\text{HOMO}} = -E^{\text{ox}} - 4,8$  y  $E_{\text{LUMO}} = -E^{\text{red}} - 4,8$ . <sup>c</sup> Valores calculados con metodología DFT al nivel de Teoría B3LYP/6-31G\*\*. <sup>d</sup> procesos en los que intervienen dos electrones.<sup>[3]</sup>

Los niveles energéticos del HOMO y del LUMO se estimaron a partir de los potenciales de oxidación y reducción, respectivamente, empleando las ecuaciones  $E_{\text{HOMO}} = -E^{\text{ox}} - 4,8$  y  $E_{\text{LUMO}} = -E^{\text{red}} - 4,8$ . Los resultados se recogen en la tabla V. 2 y siguen la misma tendencia que los obtenidos de forma teórica.

## V.II.A.II Propiedades ópticas: reducción y oxidación electroquímica

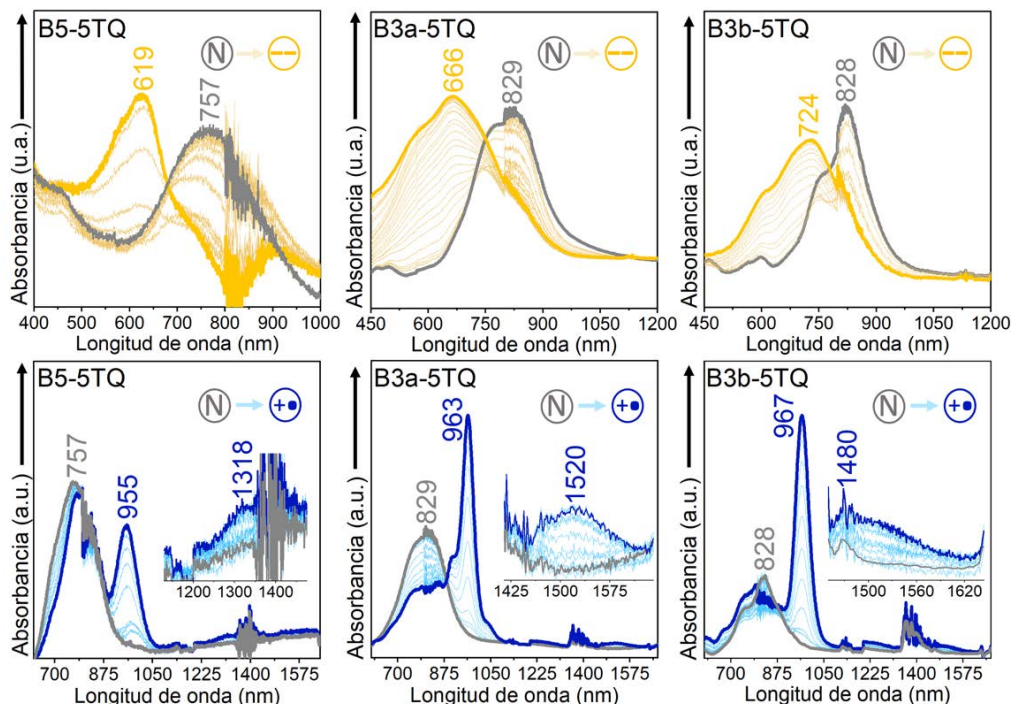
Los procesos de oxidación y reducción por vía electroquímica, monitorizados mediante espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis-NIR, se muestran en la Figura V. 7. Los espectros se han registrado en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> empleando como electrolito de fondo TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M. Los principales datos ópticos se encuentran resumidos en la Tabla V. 3. Para realizar las asignaciones de las transiciones electrónicas de las especies cargadas se han realizado cálculos químico-cuánticos empleado la metodología TD-DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.

**Tabla IV. 3.** Datos ópticos de las reducciones electroquímica UV-Vis-NIR de **Bn-5TQ** junto con las correspondientes transiciones electrónicas.

Especie	B5-5TQ	TD-DFT	B3a-5TQ <sup>a</sup>	TD-DFT	B3b-5TQ <sup>a</sup>	TD-DFT	Transición Electrónica
<b>Neutro</b>	757 <sup>a</sup>	726 <sup>b</sup>	829 <sup>a</sup>	756 <sup>b</sup>	828 <sup>a</sup>	780 <sup>b</sup>	HOMO→LUMO <sup>b</sup>
<b>Dianión</b>	618 <sup>a</sup>	1016 <sup>b</sup>	666 <sup>a</sup>	949 <sup>b</sup>	724 <sup>a</sup>	908 <sup>b</sup>	HOMO→LUMO <sup>b</sup>
<b>Radical</b>	955 <sup>a</sup>	875 <sup>b</sup>	963 <sup>a</sup>	903 <sup>b</sup>	967 <sup>a</sup>	889 <sup>b</sup>	SOMO→LUMO <sup>b</sup>
<b>Catión</b>	1318	1487	1520	1670	1480 <sup>a</sup>	1565	HOMO→SOMO <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Medidas realizadas en Bu<sub>4</sub>N-PF<sub>6</sub> 0,1M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente. <sup>b</sup> Calculadas mediante la metodología TD-DFT al nivel teoría (U)B3LYP/6-31G\*\*.

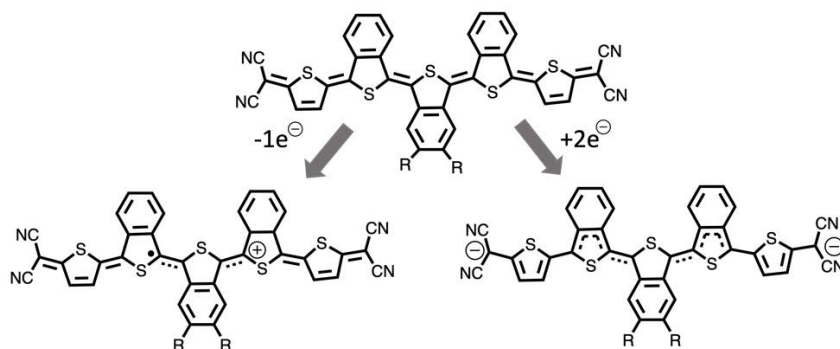
Los espectros de absorción de las especies reducidas presentan una banda ancha en el visible con una  $\lambda_{m\acute{a}x}$  desplazada a mayores energías respecto de la especie neutra en los tres compuestos. El perfil espectral de una sola banda en el visible, junto con los resultados teóricos, permite asignar los espectros de absorción de las especies reducidas a especies dianiónicas. El máximo de absorción de dichas especies se asigna a una transición HOMO→LUMO y sigue la tendencia: **B5-5TQ** 619nm → **B3a-5TQ** 665nm → **B3b-5TQ** 724nm.



**Figura V. 7.** Espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de las especies reducidas (arriba) y oxidadas (abajo) de **Bn-5TQ** obtenidos por vía electroquímica y registrados en  $\text{Bu}_4\text{N-PF}_6$  0,1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente. Las líneas grises corresponden a las moléculas neutras; las líneas amarillas gruesas corresponden con a los dianiones; las líneas azul oscuro corresponden a los radicales cationes; las líneas claras y finas corresponden a los espectros intermedios entre las especies formadas en los procesos de reducción y oxidación

En contraposición a las especies dianiónicas, los espectros de absorción de las especies oxidadas muestran un perfil espectral de dos bandas, con los máximos de absorción desplazados a menores energías respecto de las especies neutras. Estos espectros se atribuyen a la especie radical catión, con un máximo de absorción que es asignado a la transición SOMO→LUMO y una banda a menor energía que se debe a la transición HOMO→SOMO. Los espectros de la especie radical catión en **B5-5TQ**, **B3a-5TQ** y **B3b-5TQ** presentan sus máximos de absorción a longitudes de onda muy parecidas, 955, 963 y 967 nm, respectivamente. A su vez, la banda situada a menor energía es muy débil en relación al máximo de absorción y estrecha en todos los casos.

Esto indica que la extracción de un electrón ocurre en la parte central del esqueleto carbonado en los tres compuestos, con una alta localización de la carga (Esquema V. 3).



**Esquema V. 3.** Estructuras propuestas para las especies reducida y oxidada en base a los espectros de absorción electrónica UV-Vis-NIR de **B3a-5TQ**.



## V.II. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos en el estudio de las especies neutras y cargadas de la familia de pentatíofenos **Bn-5TQ** se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El estado fundamental de **B5-5TQ** y **B3a-5TQ** como singlete capa cerrada, mientras que el de **B1-5TQ** y **B3b-5TQ**.
- La conjugación cruzada en todos los compuestos de esta familia, excepto en **B1-5TQ**, provoca un desplazamiento de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  hacia mayores energías; y
- Se ha demostrado como el efecto de la conjugación cruzada implica tanto un aumento del  $\Delta E_{ST}$ , como una disminución de  $\gamma_0$ .
- Se ha detectado la presencia de distintas secuencias de deslocalización electrónica- $\pi$ , *orto*-quinoide y benzo-aromática.
- La conjugación cruzada desestabiliza el nivel energético del LUMO, aumentando la diferencia de energía HOMO-LUMO.
- La conjugación cruzada inducida por los anillos de benceno fusionados lateralmente es una herramienta útil para modular el carácter dirradical y quinoide.
- Se ha demostrado el comportamiento ambipolar o anfotérico de las moléculas de la familia **Bn-5TQ**, excepto **B1-5TQ**, mediante la obtención de los espectros de absorción UV-Vis-NIR de sus correspondientes procesos de reducción y oxidación electroquímicos. Así, se han caracterizado por espectroscopía de absorción electrónica los radicales cationes y los dianiones de la serie **Bn-5TQ**.

 Referencias

- [1] On the biradicaloid nature of long quinoidal oligothiophenes: experimental evidence guided by theoretical studies, R. Ponce-Ortiz, J. Casado, V. Hernández, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9057-9061.
- [2] Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, Ed. Jhon Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2009.
- [3] Quinoidal oligothiophenes: towards biradical ground-state species, R. Ponce-Ortiz, J. Casado, S. R. González, V. Hernández, J. T. L. Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 470-484.
- [4] Molecule isomerism modulates the diradical properties of stable singlet diradicaloids, J. E. Barker, J. J. Dressler, A.C. Valdivia, R. Kishi, E. T. Strand, L. N. Zakharov, S. N. MacMillan, C. J. Gómez-García, M. Nakano, J. Casado and M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1548-1555.
- [5] Cholesteric aggregation at the quinoidal-to-diradical border enabled stable n-doped conductor, D. Yuan, D. Huan, S. M. Rivero, A. Carreras, C. Zhang, Y. Zou, X. Jiao, C. R. McNeill, X. Zhu, C. Di, D. Zhu, D. Casanova and J. Casado, *Chem*, **2019**, 5, 964-976.
- [6] The NICS-XY-Scan: identification of local and global ring currents in multi-ring systems, R. Gershoni y A. Stanger, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 1-17.
- [7] Protonated thiophene-based oligomers as formed within zeolites: understanding their electron delocalization and aromaticity, D. Valencia, T. Whiting, R. E. Buló and B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 2080-2086.



# **V. SUMMARY AND CONCLUSIONS**

---



## V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

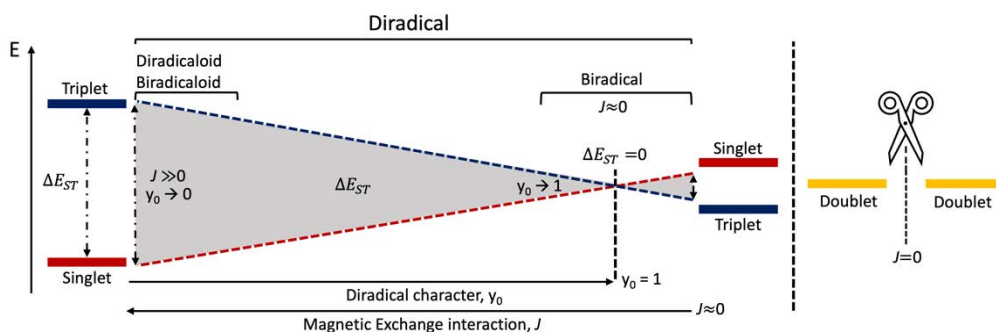
The present Ph.D. Thesis is organized in the following sections: i) introduction, ii) aim of the research, iii) main results and discussions of the families of compounds under study, and iv) general conclusions, which are briefly summarized below.

### V.I INTRODUCTION

The concept of singlet diradical was proposed almost 50 years ago and was defined as two weakly interacting electrons in two degenerate or nearly degenerate orbitals.<sup>[1]</sup> Since that moment, the development of the chemistry of open-shell molecules has increased significantly due to the very appealing features derived from the intrinsic diradical character of these systems, responsible of the unconventional electronic, optical and magnetic properties that make them potential candidates for organic electronics applications, mainly related to organic photovoltaics, organic transistors or quantum information.<sup>[2-4]</sup>

The present Ph.D. Thesis is focused on Kekulé diradicals, whose chemical structures can be described by a closed-shell mesomeric configuration, between other resonance forms. The electronic and optical properties of Kekulé diradicals depend strongly on the interaction between the two radical centers. This interaction is measured by the magnetic exchange interaction,  $J$ , and depending on the magnitude of  $J$ , different terms are established to refer to diradical entities.

According to the revised IUPAC definition in 2014, a *biradical* system is referred to molecular entities with an even number of electrons with two radical centers that act almost independently from each other ( $J \approx 0$ ), but the interaction between them is sufficiently large to generate two spin state, named singlet and triplet.<sup>[5]</sup> However, species in which the two spin centers interact significantly are called *diradicaloids* or *biradicaloids*, being these terms synonymous for describing systems with significant magnetic exchange interaction,  $J \gg 0$  (Figure V. 1). Finally, the general term *dirradical* encompasses the two cases described above. For this reason, hereinafter the term *diradical* is employed for the open-shell systems studied in the present PhD Thesis.



**Figure V.1.** Scheme of the use of the terms *Diradical*, *Biradical* and *Di-/Biradicaloid* depending on the magnitude of the magnetic exchange interaction according to the IUPAC recommendations on the 2014 revision.<sup>[5]</sup>

The magnitude of the magnetic coupling has implications in both the singlet-triplet gap,  $\Delta E_{ST}$ , and the HOMO-LUMO gap,  $\Delta E_{HL}$ , (HOMO/LUMO from “highest/lowest occupied/unoccupied molecular orbital, respectively”). Therefore, it is important to know how both energy differences behave since, together with the magnetic coupling, they are directly related to the modulation of diradical character.

Regarding the factors that tune  $\Delta E_{HL}$ , they govern the conducting properties of organic compounds in the same way that the energy difference between the valence and conduction bands does in inorganic semiconductors. The structural factors governing the  $\Delta E_{HL}$  are mainly those listed below:

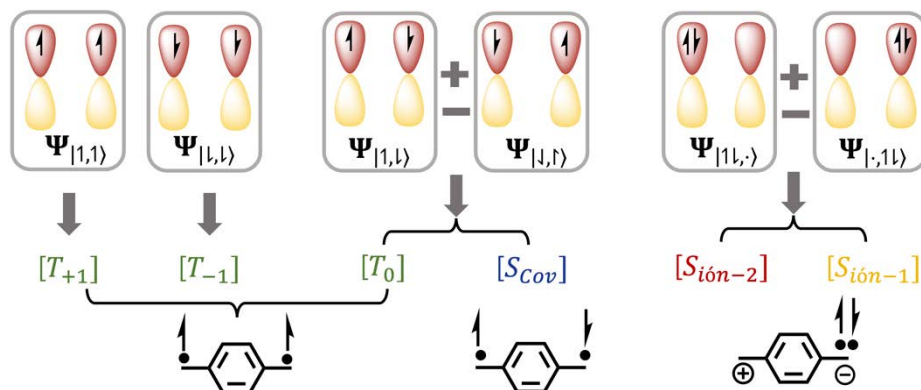
- I. Aromaticity gain or resonance energy: the energies of the molecular orbitals of  $\pi$ -conjugated systems are directly related to the energy associated with the  $\pi$ -delocalization, since a higher delocalization leads to a reduction of the  $\Delta E_{HL}$ .<sup>[6,7]</sup> In this sense, the pro-aromatic rings play an important role since they provide the resonance energy associated with the aromatization process on going from the close-shell to the open-shell electronic ground state in a series of oligomers. This is the so-called *driving force* for the formation of open-shell ground electronic states in most of the quinoidal Kekulé diradicals. As we will see below, in this transition, the  $\pi$ -delocalization increase while the  $\Delta E_{HL}$  decreases.
- II. Bond length alternation, BLA: defined as the difference between the length of the single and double bonds in a  $\pi$ -conjugated system. This parameter serves as a measurement of the  $\pi$ -electron delocalization, since this phenomenon causes the elongation of double bonds and the shortening of the single bonds,<sup>[7-9]</sup> in other words, when  $\pi$ -electrons are delocalized, the BLA value tends to 0. This simple and direct relationship between BLA values and  $\pi$ -

electron delocalization is the reason why BLA is widely used in the study of electronic and optical properties in  $\pi$ -conjugated oligomers.<sup>[10-14]</sup> In the case where only one  $\pi$ -electron delocalization sequence exists, the BLA value decreases when increasing the number of monomeric units due to the increased extent of the  $\pi$ - $\pi$  overlapping. As a consequence, BLA values close to zero are associated with low  $\Delta E_{HL}$  values.

- III. Planarity and rigidity of the system: planarization and rigidification of the carbon skeleton improve the  $\pi$ - $\pi$  overlapping between consecutive  $p_z$  orbitals of the  $\pi$ -system, thus reducing the  $\Delta E_{HL}$ .
- IV. Substituent groups: in organic compounds, electron-withdrawing or acceptor groups, such as the cyano group, remove electrons from the system and, hence, decrease the electronic repulsion between electrons. As a consequence, the energies of both HOMO and LUMO decrease. However, the influence of the acceptor groups is more pronounced in the LUMO, resulting in an overall reduction of the  $\Delta E_{HL}$ .<sup>[6,14]</sup> Electron-donating groups have the opposite effect: they rise the energy levels of the FMO. In this case, the electron-donating groups act through a non-bonding occupied orbital, which is usually close in energy to the HOMO, so their effect is much more pronounced in the HOMO than in the LUMO, which ultimately also results in a decrease of the  $\Delta E_{HL}$ .<sup>[6]</sup>

In the case of the  $\Delta E_{ST}$ , in order to understand how this gap evolves in Kekulé diradicals, it is necessary to consider the two-sites model as a starting point within the valence configuration interaction theory. In this model, a pure diradical is defined as a system in which there are two electrons located in two degenerated orbitals (A and B).<sup>[15-21]</sup> Taking into account the spin of the two electrons and the Pauli exclusion principle, it is possible to construct the six electronic configurations shown in Figure V. II. The configurations  $\Psi_{|1,1\rangle}$  and  $\Psi_{|-1,1\rangle}$  correspond to two of the three sub-states of the triplet (with quantum numbers  $m_s = \pm 1$ ),<sup>[21-24]</sup>  $\Psi_{|11,\rangle}$  and  $\Psi_{|-1,1\rangle}$  represent the singlet ionic states which combine to give the symmetry-adapted configurations  $1/\sqrt{2}(\Psi_{|11,\rangle} + \Psi_{|-1,1\rangle})$  and  $1/\sqrt{2}(\Psi_{|11,\rangle} - \Psi_{|-1,1\rangle})$ .<sup>[21]</sup> Finally, the configurations  $\Psi_{|1,1\rangle}$  and  $\Psi_{|-1,1\rangle}$  do not constitute pure spin states. However, their linear symmetric and antisymmetric combinations result in the component of the triplet state with  $m_s = 0$  and the singlet open-shell state.

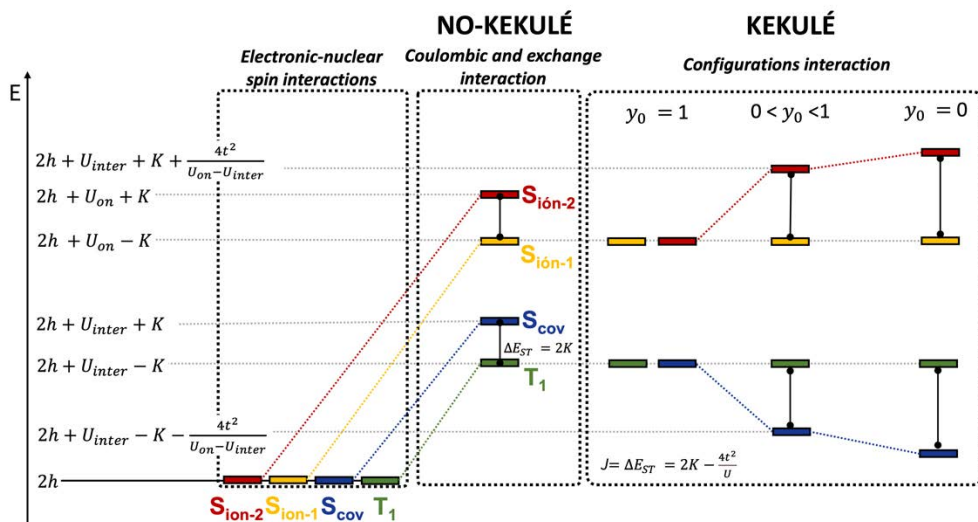




**Figure V.2.** Possible configurations of two electrons in a diradical according to the two electrons in two sites model together with their electronic states and examples of chemical structures which represents these states.

In the absence of any interaction between the two electrons, the states obtained from all electronic configurations in the two sites model are degenerated and their energies are composed by the unpaired electron-nucleus interaction, which is represented by  $h$ , hence the energy of all states will be  $2h$ .<sup>[16]</sup> In non-Kekulé diradicals, the two electrons interact with each other and the first-order Hamiltonian describes the energies of the states as a function of the Coulomb integral,  $U_{inter}$ , and the direct exchange,  $K_{AB}$ . As Hund's rule predicts in the case of non-Kekulé diradicals, the electronic repulsion favours the electronic state with maximum multiplicity (Figure V. 3).<sup>[15,16]</sup> The interactions taken into account so far do not allow to describe the electronic ground state of Kekulé diradicals, so it is necessary to add a second correction to the Hamiltonian that considers the electronic delocalization. This Hamiltonian introduces into the equations of the energies of the states the on-site Coulomb integral and the hopping integral (Figure V. 3). In this scenario, the value of  $J$  and  $\Delta E_{ST}$  is given by the expression **Eq. V. I.**<sup>[15,16,21-25]</sup>

$$J = \Delta E_{ST} = 2K_{AB} - 4t_{AB}^2/U \quad \text{Eq. V. I}$$

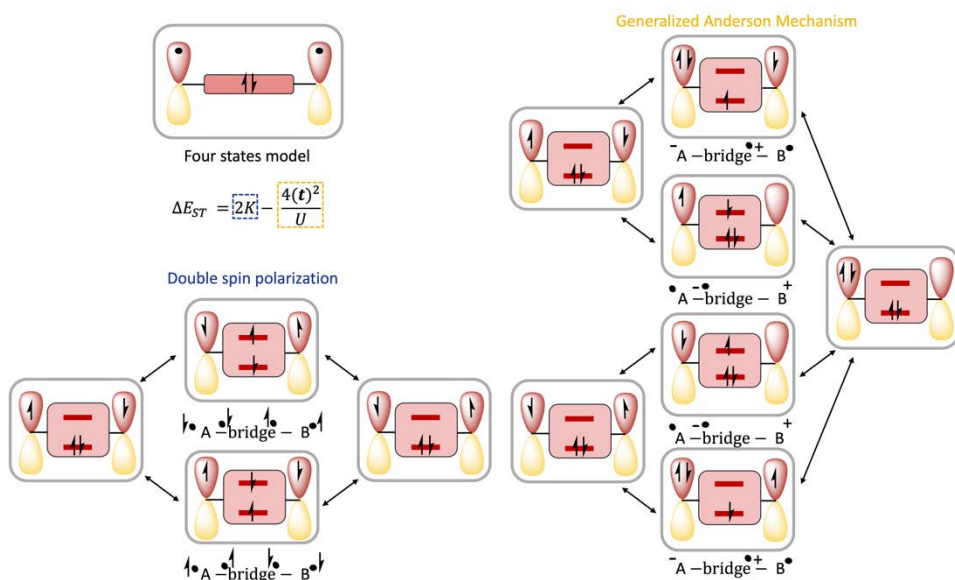


**Figure V.3.** Four-states energy diagram for the two electrons in two sites model considering: left) only the interaction between electronic and nuclear spins; middle) also including the Coulombic interaction; right) and the configurations interaction.

As the Figure V. 3 (right) shows, the mixing of the  $S_{cov}$  and  $S_{ion-2}$  states result in the stabilization of the  $S_{cov}$  and the destabilization of the  $S_{ion-2}$ . Consequently, in terms of configuration interaction, this mixture of states regulates the  $\Delta E_{ST}$ , while the  $4t_{AB}^2/U$  ratio governs  $\Delta E_{ST}$  in term of energy as the **Eq. V.1** shows.

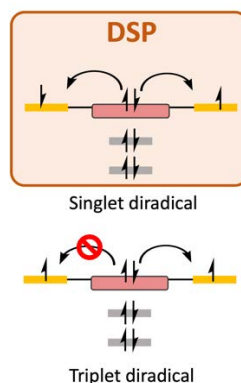
In order to describe the delocalization of electrons from one spin center to the other in  $\pi$ -conjugated molecules, it is necessary to take into account the  $\pi$ -electrons and MOs of the conjugated bridge, so a diagram of at least 4 electrons in 4 MOs has to be used.

On the one hand, when the inter-site delocalization proceeds through the tails of the magnetic MOs on the bridging of the molecule, this magnetic interaction is called super-exchange and the electronic mechanism is known as the Anderson generalized mechanism, which is represented in the Figure V. 4. The electrons jump from one radical center to the other through the bridge orbitals providing the ionic configurations, thus this mechanism always brings an antiferromagnetic contribution to the magnetic coupling.



**Figure V.4.** Scheme of the four electrons in a four sites model, in which the communication between the radical centers through the  $\pi$ -conjugated bridge is considered. The mechanisms contributing to the ferromagnetic coupling (spin polarization) and to the antiferromagnetic coupling (Anderson generalized mechanism) are indicated.

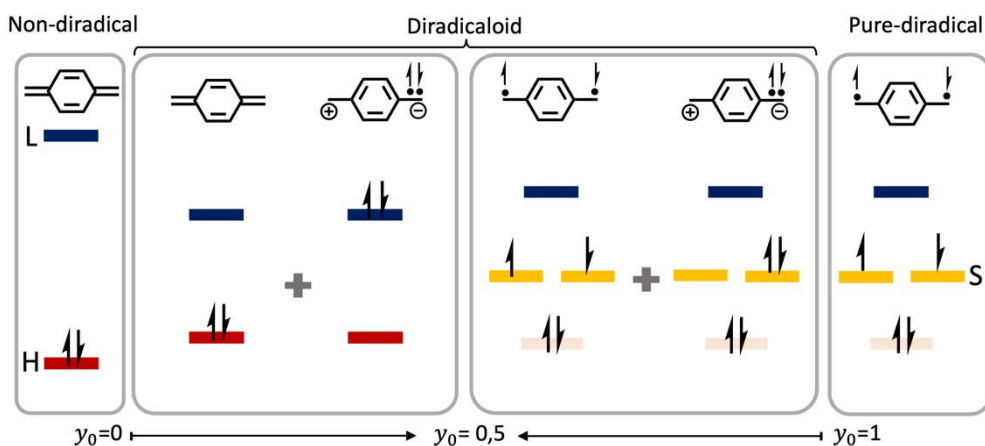
On the other hand, electrons in bonding molecular orbitals can be partially localized in the non bonding molecular orbital, NBMO, i. e., unpaired electrons can conjugate with the  $\pi$ -electrons of the molecular bridge. If the unpaired electrons present antiparallel spins (singlet diradical), then the two electrons of the bonding MO can delocalize in both NBMOs. Though, if the unpaired electrons are of parallel spins (triplet diradical), then only one of the bonding MO electrons can be located in the NBMO at the same time (Pauli exclusion principle). This phenomenon is represented in Figure V. 5, and accounts for the stabilization of the singlet electronic state respect to the triplet one (that does not change its energy), violating the Hund's rule. Since the  $\pi$ -electrons of the bridge can be delocalized twice in the singlet open-shell configuration, this stabilization is known as the Double Spin Polarization (DSP) mechanism.<sup>[26-29]</sup> The DSP in Kekulé diradicals goes through excited configurations involving a triplet state on the bridge and a triplet state on the magnetic orbitals as shown in Figure V. 5. Since this mechanism never involves any ionic configuration, its effect on the magnetic coupling results in a modification of the interaction



**Figure V.5.** Double spin polarization mechanism for singlet diradicals .

between the neutral determinants, i.e., it constitutes a ferromagnetic contribution to the magnetic coupling.<sup>[30]</sup>

As described throughout this introduction, the  $\Delta E_{ST}$  and  $\Delta E_{HL}$  are directly related to the magnetic coupling. However, these two energy differences do not provide a quantitative measurement to compare the diradical character between compounds. This is because  $\Delta E_{ST}$  and  $\Delta E_{HL}$  are unique for each family of compound, since they depend on the nature of the  $\pi$ -conjugated bridge, the chemical environment of the radical centers and the distances between centers, among other factors. The diradical index is formally defined in the context of molecular orbital theory as twice the weight of the double excitation contribution, H,H  $\rightarrow$  L,L, to the ground electronic state. Figure V. 6 shows the electronic configurations which contribute to the ground electronic state of a diradicaloid. The contribution of the H,H  $\rightarrow$  L,L configuration to the ground electronic state is given by the square of the coefficient  $C_{DE}$  such that the diradical index,  $y_0$ , is defined as  $y_0 = 2C_{DE}^2$  which is a widespread way to quantify the diradical character, going from  $y_0 = 0$  for closed-shell systems to  $y_0 = 1$  for a pure diradical.<sup>[31-33]</sup>



**Figure V. 6.** Scheme of the electronic configurations which describe the ground electronic state of a diradicaloid. Letter H represents the HOMO, L the LUMO and S the SOMO.

## V.II GOALS

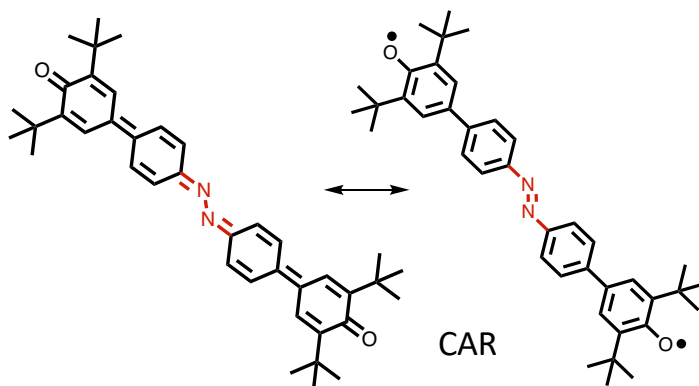
This PhD Thesis is focused on the study of the electronic and molecular structures of organic  $\pi$ -conjugated systems, specifically of Kekulé diradicals, as well as their optical and electronic properties and, where applicable, their use in organic electronic devices. The chosen molecules have quinoid or pro-aromatic backbones and could exhibit an open-shell ground electronic state with a diradical character modulated by

different structural features, named the flexibility of the  $\pi$ -conjugated bridge, the heteroatom effect, the asymmetry, the chain length and the benzannulation.

To achieve these purposes, the electronic and molecular structures of five families of compounds have been characterized by electronic and vibrational spectroscopies and, whenever possible, by electron paramagnetic resonance. In all cases, the obtained results have been supported by quantum chemistry calculations. The investigation of these systems has been carried out taking into account the different diradical character of the families under study and, where relevant, their possible applicability.

The characterization of all families of compounds was focused on three main sub-objectives: i) determining the configuration of the ground electronic state of the molecules under study in order to classify them as closed-shell or open-shell systems; ii) elucidating the spin multiplicity of the open-shell ground electronic states; and iii) studying the relationship between the structural features of the systems and their electronic configuration in the ground state.

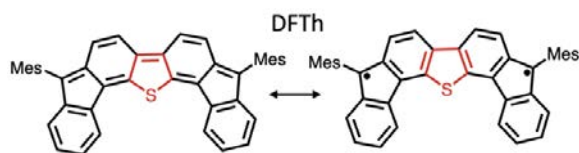
In section A, the characterization of a molecule based on an azobenzene end-capped with two phenoxy groups, **CAR**, has been carried out. The **CAR** molecule was synthesized by the group of the Professor *Y. Zheng* from the University of Electronic Science and Technology of China. The central azo group of this molecule made possible to evaluate the effect of the flexibility of the  $\pi$ -conjugated bridge as a function of the temperature in a system with high diradical character.



**Scheme V. 1.** Chemical structure of **CAR**.

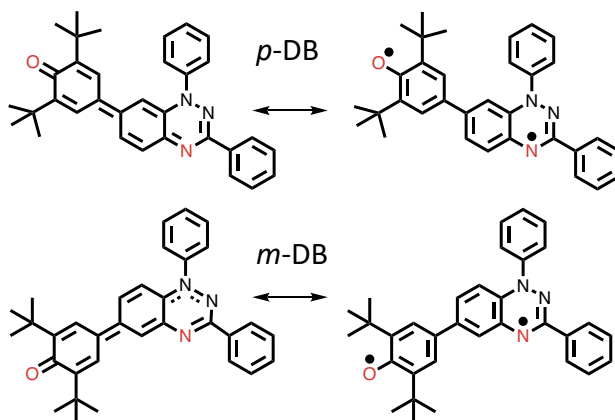
Section B is devoted to the study of the heteroatom effect in difluorenoheteroles derivatives, **DFX**, where  $X = S, O, NH, SO_2$ , synthesized by the group of the Professor *S. Kato* from the University of the Shiga Prefecture. This family of compounds allowed to

evaluate the role of the aromaticity in the diradical character, the charge species, as well as in the ambipolar transport properties.



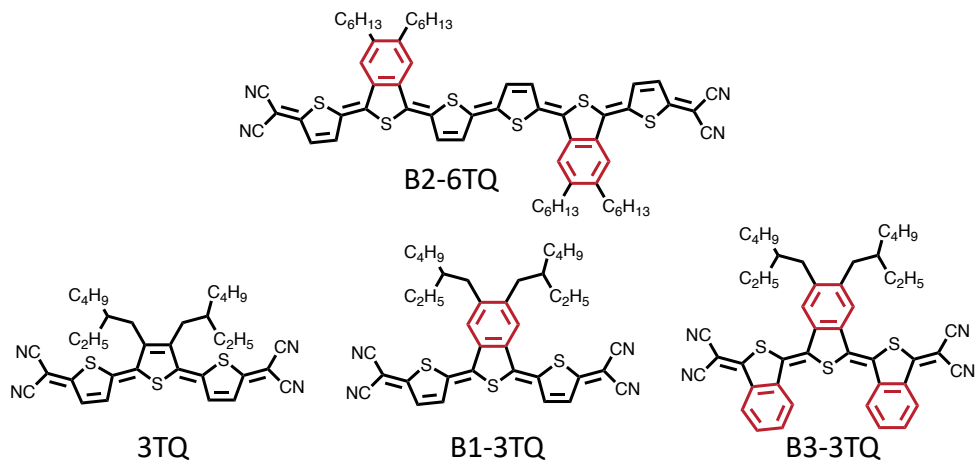
**Scheme V. 2.** Chemical structure of **DFTh**, representing the **DFX** family.

In section C asymmetric diradicals based on Blatter units and phenoxy groups with *meta*- and *para*- connection, ***m*-DB** and ***p*-DB** respectively, were investigated. The two asymmetric diradicals were synthesized by the group of the Professor *Y. Zheng* as well. The study of the optical, electronic and structural properties of both neutral and reduced species of ***m*-DB** and ***p*-DB** allowed to investigate the coexistence of the diradical and zwitterionic forms.

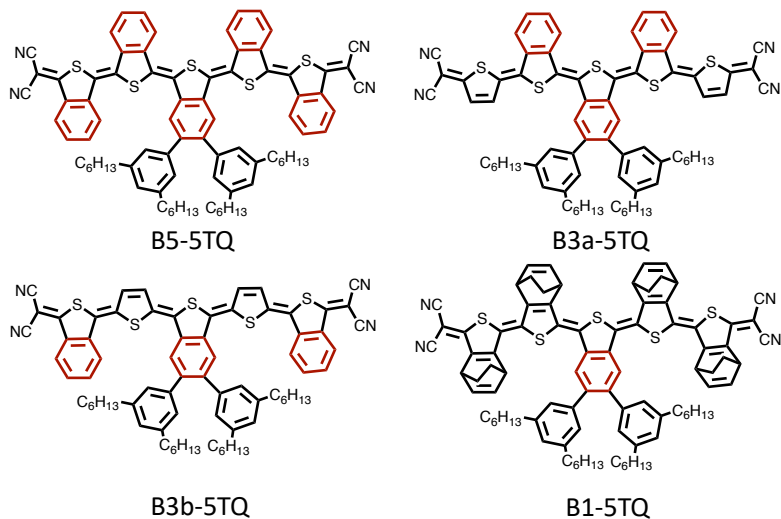


**Scheme V. 3.** Chemical structure of ***p*-DB** y ***m*-DB**.

Finally, section D is focused on the study of through-bond polyconjugated systems, particularly cross-conjugated molecules, represented by two sets of molecules based on dicyanomethylene end-capped oligothiophenes, ***Bn*-mTQ** and ***Bn*-5TQ**, synthesized by the group of the Professor *Y. Ie* from the University of Osaka. The cross-conjugation is provided by different degrees of benzannulation in different positions and its study in the neutral and charged species made possible to assess the level of the interference between the two cross-conjugated sequences and the properties derived from this interference.



**Scheme V. 4.** Chemical structure of **Bn-mTQ**, where n is the number of benzene ring benzoannulated and m the number of thiophene rings.



**Scheme V. 5.** Chemical structure of **Bn-5TQ**, where n is the number of benzene ring benzoannulated.

## V.III RESULTS AND CONCLUSIONS

### Section A. The effect of bridge flexibility. Reversed diradical character.

Chapter I. The case of **CAR** molecule. Bicycle pedal motion.

In this chapter, the effect of the flexibility of the bridge on diradicals has been addressed by the spectroscopic characterization of a phenoxy end-capped azobenzene derivative, **CAR**, in which the radical centers are localized over the phenoxy moieties while an azobenzene fragment constitutes the  $\pi$ -conjugated framework between them. The delocalization of the  $\pi$  electrons through the flexible  $\pi$ -conjugated backbone was investigated considering the changes in the electronic and molecular structures as a function of the temperature.

The ground electronic state of this system, according to UV-Vis-NIR electronic absorption, ESR, and SQUID, is singlet open-shell. The UV-Vis-NIR electronic absorption spectrum of **CAR** molecule at room temperature presents a typical open-shell shape with the H,H  $\rightarrow$  L,L transition ascribed to low-energy singlet excited states expressed in the NIR region as a broad, low intensity band.<sup>[34]</sup> The ESR spectrum shows the forbidden transition at half-field, which is characteristic of low-lying, thermally populated triplet state. In addition, the value of magnetic susceptibility indicates an antiferromagnetic coupling in the ground electronic state. This diradical character is also supported by quantum chemistry calculations giving a low value for the  $\Delta E_{ST}$  = -3.68 kcal/mol and a high value for  $y_0$  = 0.822.

X-Ray Diffraction (XRD) revealed that **CAR** solid-state crystals are composed by two conformers whose proportions change with the temperature. In these conformers, the dihedral angle between the benzenoid rings presents positive/negative values keeping the specific orientation of the azo group, disclosing the presence of the bicycle pedal motion classic of azobenzene derivatives in **CAR**. Variable temperature XRD showed two geometry changes with temperature: i) on going from 130K to 290K; and ii) from 290K to 340K. The spin densities, calculated as a function of the temperature from the X-ray structures, reveal a change in the spin distribution from the innermost part of the molecule towards the phenoxy groups on going from 130K to 290K, explained by the confinement of the spin density on the phenoxy rings in the aromatic form at 290K. Subsequent increase to 340K provokes the redistribution of the spin density towards the azobenzene core due to the *pseudo*-quinoidization of **CAR**. This evolution can explain why  $\Delta E_{ST}$  and  $y_0$  do not present a progressive evolution with the temperature. Regarding the two temperature ranges: i) 130K  $\rightarrow$  290K:  $\Delta E_{ST}$  evolves from -4.94 to 1.58 kcal/mol and  $y_0$ , from 0.81 to 0.92; and



ii) 290K  $\rightarrow$  340K: from -1.58 to -2.34 kcal/mol and from 0.92 to 0.88 for  $\Delta E_{ST}$  and  $y_0$ , respectively.

These geometry changes have been ascribed to intramolecular rotational vibrations through variable temperature Raman vibrational spectroscopy and quantum chemistry calculations, provoking the following transformations in the chemical structure of **CAR**: i) quinoidal  $\rightarrow$  aromatic (Q $\rightarrow$ A); and ii) aromatic  $\rightarrow$  *pseudo*-quinoidal (A $\rightarrow$ p-Q) in the specified temperature ranges. This discussion is supported by the change in ratio between the intensities of the stretching vibrations of the terminal phenoxyl groups, the benzenoid rings and the CN bond of the azobenzene moiety when increasing the temperature.

Regarding to these transformations, Huang-Rhys factors showed that the sequence Q $\rightarrow$ A and A $\rightarrow$ p-Q with the temperature in **CAR** does not take place through the same reaction coordinate, thus these transformations are ascribed to different processes. The Q $\rightarrow$ A transformation is only related to the activation of the low-energy torsional intramolecular vibrational modes of the azobenzene core. However, the A $\rightarrow$ p-Q transformation is due to the joint action of this torsion and the bicycle pedal motion. This coupling allows the crossing between the Potential Energy Surfaces (PESs) associated to the torsional angle and the pedal motion that promotes the transformation.

Therefore, the flexibility of the  $\pi$ -conjugated bridge, which can perform freely the torsion and bicycle pedal motions thanks to the cavity created by the dumbbell-like structure of **CAR** (where the two terminal phenoxyl groups are anchored when forming the crystal), together with the singlet open-shell ground electronic state, make **CAR** a solid-state material with tunable magnetic properties with the temperature. Therefore, it is the appropriate flexibility of this molecule, which allows the bicycle pedal motion of the azobenzene moiety, the crucial factor that accounts for its temperature-dependent properties. When changing the central azo group for a vinylenic unit in the  $\pi$ -conjugated bridge, forming the **C-CAR** system, the higher bonding character between the two C atoms precludes the bicycle pedal motion and, hence, the unprecedented thermal spin mobility expressed in **CAR**.

## Section B. The effect of heteroatom. Ambipolar diradicals.

Chapter II. The case of difluorenoheteroles derivatives, **DFX**.

In the section B the neutral and charge species of the difluorenoheteroles family, **DFX**, are described, where X = S, N, O, SO<sub>2</sub>. The architecture of a family of quinoidal

difluorenoheteroles (**DFX**) allowed the study of the influence of the heteroatom in the electronic and molecular properties of Kekulé diradicals. The ground electronic state of all the **DFX** molecules, in which the central, five-membered ring is constituted by furan, pyrrole, thiophene and thiophene dioxide, is singlet open-shell. However, the diradical character does depend on the heteroatom and evolves through the **DFX** family according to **DFPy** (0.283) → **DFFu** (0.312) → **DFTh** (0.348) → **DFThO<sub>2</sub>** (0.403). This trend can be only explained attending to the joint action of the resonance energy stabilization and the captodative effect:

- i. Resonance energy stabilization, due to the aromatization of the central core, which follows the progression **DFThO<sub>2</sub>** < **DFFu** < **DFPy** < **DFTh**. This effect drives the stabilization of the open-shell structures on the **DFX** series.
- ii. Captodative effect, which takes place between the mesityl rings as donor groups and the heteroatoms as acceptors. This effect was detected experimentally through the changes in the BLA values calculated from the XRD structures as well as through Raman spectroscopy. In this case, the electron affinity of the heteroatoms increases according to S < N < O < SO<sub>2</sub>, changing the order of the  $y_0$  values set in point *i*.

The diradical character of the **DFX** molecules has been demonstrated to be in the origin of the ambipolar behavior of these systems. This property has been demonstrated through the electrochemical generation of the monovalent charged species, the radical anions and radical cations, and their characterized through UV-Vis-NIR electronic absorption together with the fabrication of OFETs. The electrical measurements of these devices revealed an ambipolar charge transport with well-balanced hole and electron mobilities. The diradical structures of the **DFX** molecules present lower reorganization energies upon injection and extractions of electrons than the closed-shell structures, facilitating the mobility in both regimes. This difference is explained by the description of the diradical electronic structure as the coexistence of two defects, a *pseudo*-hole (partial de-occupation of the HOMO) and a *pseudo*-electron (partial occupation of the LUMO). This diradical electronic structure is closer to that of the radical anion/cation species than that of the closed shell configuration.

### Section C. The effect of asymmetry. Diradicals based on Blatter units.

Chapter III. The case of asymmetric diradicals based on Blatter radicals.

The molecules studied in this chapter present electronic absorption spectra with a broad band characteristic of the charge transfer processes, which goes from 600 nm to 1000-1200 nm approximately in ***m*-DB** and ***p*-DB**. When the temperature decrease, the vibronic structure of the broad band was resolved, which indicate the great conformational liberty that the structure possess at room temperature as a consequence of its diradical character. The magnetic properties of the ***m*-DB** and ***p*-DB** were investigated through the ESR spectra. In ***m*-DB** the thermal accessibility of the triplet is reflected in the detection of the signal associated to the forbidden transition at half-field, and although in ***p*-DB** was not detected, both compounds shown a ESR spectra with a characteristic patten associated to triplet states. The multiplicity of the ground electronic state in ***m*-DB** was unexpected, due to the Ovchinnikov rule predicts triplet ground state in diradicals connected in meta- positions since there are odd number of atoms between the unpaired electrons (*meta*- diradicals are usually non-Kekulé diradicals with  $\gamma_0 = 1$ ).

The solvatochromism were evaluated using CCl<sub>4</sub>, 2me-THF, DCM y DMF as solvents. Whereas ***p*-DB** experimented hypsochromic shift of 38 nm, in ***m*-DB** it was only 8 nm. Thus, suggest that the origin of the charge transfer band is different in both compounds. In ***p*-DB** the nature of this band is the zwitterionic contribution in the ground electronic state, while in ***m*-DB** could be due to the homolytic bond scission mechanism which provide the *pseudo-para*-diradical structure. This structure can give rise to spin polarization which could be revealed in the blue-shift. Furthermore, the *pseudo-para*-diradical structure is the previous one to bonding structure provide by the *pseudo*-hyperconjugation mechanism of the lone pair electrons of amine N which justifies the singlet ground state instead of triplet in ***m*-DB**.

The spin-spin coupling effect in ***m*-BP** through the lone electron pair of its amine N and the zwitterionic structures in ***p*-BP** play distinctive roles. The incorporation of an oxygen-acceptor and a nitrogen-donor with narrow donor-acceptor orbital energy gradient makes ***p*-BP** is a new asymmetric diradical with an amalgam of zwitterion and diradical features. In the analogue isomer, ***m*-BP**, the role of the amine N lone electron pair, instead of an electronic barrier or stopper, turned out to behave as a good conjugation transmitter. This investigation delineates the subtle aspects intervening in the electronic structure of open-shell molecules and contribute with a formulation of strategies for the design of molecules with magnetic properties in conjunction with

zwitterions potentially valid for the integration of molecule-based spintronics and electronics.

#### **Section D. The effect of the cross-conjugations. Dicyanomethylene oligothiophenes benzoannelated.**

Chapter IV. The case of quinoidal oligothiophenes benzoannelated: optical and mixed-valence properties.

In this first chapter of the last section, the influence of cross-conjugation provided by laterally fused benzene rings on a set of tetracyano thienoquinoidal compounds of different sizes and chemical compositions have been studied, and Their features have been understood in the context of the properties of the well-known oligoenes (in the case of the neutral quinoidal compounds) and of the behavior of cyanines (in the case of the charged anionic states).

According to UV-Vis-NIR electronic absorption and the quantum-chemical calculations, The ground electronic state of the shorter oligomers system is singlet close-shell whereas the hexamers compound discloses incipient diradical character. The optical properties of these compounds in the neutral state are controlled by the energy proximity and relative energy disposition of the bright (electric dipole–dipole allowed) and dark (electric dipole–dipole forbidden) singlet excited states. Interestingly, these quinoidal oligothiophenes have emission features in the near infrared spectral region which is an uncommon finding in organic molecules for NIR emitters. The hexamer diradical character permits the detection of the NIR emission at energies well below 1 eV.

The presence of cross-conjugated frameworks in the neutral species is detected due to: i) blue-shifted absorption maximum indicating less linear conjugations, ii) values of the BLA closer to 0 in the innermost part of the molecule when the number of the isothianaphthene increase and iii) The up-shifted of the stretching vibration frequencies of the cyano groups and thiophenes rings with the benzaoannulation.

In the anionic state, the UV-Vis-NIR electronic absorption and IR vibrational spectroscopy disclose behaviors in the case of the trimeric compounds compatible with being either charge localized or delocalized mixed valence systems and can be catalogued as systems in the transition region between these two regimes of charge distribution, while the hexamer is catalogued as localized mixed valence compound.

The benzoannulation of the thiophene modulates the diradical character, in parallel, it forces the confinement of the charge in the vicinity of the terminal dicyanomethylenes in the radical anions and dianions having these charge localized character. The oxidized species of the hexamer correspond with systems with charge localization in the molecular center. In the radical cation, electron extraction generates another radical in the molecular core which together with the flanking radicals (i.e., already present in the neutral species) composes a triradical state which is proven to have a doublet ground electronic state.

Chapter V. The case of quinoidal oligothiophenes benzoannelated: the position effect.

In the last chapter a series of quinoidal pentathiophenes end-capped with dicyanomethylene units and bearing isothianaphthene units was investigated. Theoretical calculations together with UV-Vis-NIR electronic absorption and vibrational FT-Raman spectroscopies showed that cross-conjugation between the annelating benzene moieties and the thiophene oligomer chain emerges upon increasing the number of benzene units. Concurrently, cross-conjugation imparts an increasing degree of the closed-shell Kekulé form, resulting in a new mode of tuning this conjugation in long quinoidal oligomers. More specifically, from **5TQ** increased/decreased the contribution of quinoidal/ aromatic conjugation compared to **B5-5TQ**, which comprised fully of isothianaphthene units, exhibited significant cross-conjugation to further suppress the diradical character. Our elucidation of the competition between quinoid/ aromatic/cross-conjugation points to new structure-property relationships, which inspired us to fabricate OFETs based on the newly synthesized quinoidal pentathiophenes. These OFETs exhibited unipolar and ambipolar electrical semiconducting behaviors, which were further ascribed to the preferential stabilization of the reduced and/or oxidized species. Furthermore, **B5-5TQ** exhibited NIR OPT characteristics that benefited from the relatively high current on/off ratio and NIR absorption behavior. The combination of an extended quinoidal structure (providing NIR absorption) with isothianaphthene units (providing energy gap modulation and stability by cross-conjugation) is a promising design strategy for fine tuning electronic structures in  $\pi$ -extended quinoidal oligothiophenes. These results will help in the design of improved organic semiconductor materials that may pioneer novel electronic applications.

 **References**

- [1] The electronic properties of diradicals, L., Salem and C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, 11, 92-111.
- [2] Cholesteric aggregation at the quinoidal-to-diradical border enabled stable n-doped conductor, D: Yuan, D. Huang, S. M. Rivero, A. Carreras, C. Zhang, Y. Zou, X. Jiao, C. R. McNeill, X. Zhu, D. Casanova and J. Casado, *Chem*, **2019**, 5, 964-976.
- [3] Singlet fission in carbene-derived diradicaloids, T. Ullrich, P. Pinter, J. Messelberger, P. Haines, Max M. Hansmann, D. Munz and D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 7906-7914.
- [4] Quantum units from the topological engineering of molecular graphenoids, F. Lombardi, A. Lodi, J. Ma, J. Liu, M. Slota, A. Narita, W. K. Myers, K. Müllen, X. Feng and L. Bogani, *Science*, **2019**, 366, 1107-1110.
- [5] IUPAC. compendium of chemical terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (**2019**) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [6] Theoretical investigations on the HOMO-LUMO gap and global reactivity descriptor studies, natural bond orbital, and nucleus-independent chemical shifts analyses of 3-phenylbenzo[d]thiazole-2(3H)-imine and its para substituted derivatives: Solvent and substituent effects, M. Miar, A. Shiroudi, K. Pourshamsian, A. R. Oliaey and F. Hatamjafari, *J. Chem. Res.*, **2021**, 147-158.
- [7] Molecular engineering of the band gap of  $\pi$ -conjugated systems: facing technological applications, J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 1761-1765.
- [8] The alternation of bond lengths in long conjugated chain molecules, H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 1959, 251, 172-185.
- [9] Synthetic principles for bandgap control in linear  $\pi$ -conjugated systems, J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173-205.
- [10] Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 3808-3811.
- [11] On the biradicaloid nature of long quinoidal oligothiophenes: experimental evidence guided by theoretical studies, R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 9057-9061.

- [12] Quinoidal Oligothiophenes: Towards Biradical Ground State Species, R. Ponce Ortiz J. Casado, S. Rodríguez González, V. Hernández, J. T. López Navarrete, P. M. Viruela, E. Ortí, K. Takimiya and T. Otsubo, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 470–484.
- [13] Quinoidal/aromatic transformation in  $\pi$ -conjugated oligomers: vibrational raman studies on the limit of rupture of  $\pi$ -Bonds, P. Mayorga Burrezo, J. L. Zafra, J. T. López Navarrete and J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2250–2259.
- [14] Reverse bond-length alternation in cumulenes: candidates for increasing electronic transmission with length, M. H. Garner, W. Bro-Jørgensen, P. D. Pedersen and G. C. Solomon, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 26777–26789.
- [15] Electronic structure of open-shell singlet molecules: diradical character viewpoint, M. Nakano, *Top. Curr. Chem. Z.*, **2017**, 47, 375.
- [16] Dirradicales: moléculas “rotas”, J. Casado. *An. Quím.*, **2019**, 115, 371-380.
- [17] On the nature of the chemical bond in valence bond theory, S. Shaik, D. Danovich and P. C. Hiberty, *J. Chem. Phys.*, **2022**, 157.
- [18] Open-shell graphene fragments, W. Zeng and J. Wu, *Chem*, **2021**, 7, 358-386.
- [19] Modern Quantum Chemistry: Introduction to advance electronic structure theory, A. Szabo and N. S. Ostlund, Dover Publications, New York, 1996.
- [20] Exchange rules for diradical  $\pi$ -conjugated hydrocarbons, R. Ortiz, R. A. Boto, N. García-Martínez, J. C. Sancho-García, M. Melle-Franco and J. Fernández-Rossier, *Nano lett.*, **2019**, 5991-5997.
- [21] Do diradicals behave like radicals?, T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. de Proft, and R. Hoffmann, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 11291-11351.
- [22] Triplet-pair states in organic semiconductors, A. J. Musser and J. Clark, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2019, 70, 323-351.
- [23] Magnetic orbitals and mechanisms of exchange I., J. Curély, *Monatshefte für Chemie*, **2005**, 136, 987-1011.
- [24] Magnetic orbitals and mechanisms of exchange II., J. Curély, *Monatshefte für Chemie*, **2005**, 136, 1013-1036.
- [25] Open-shell character based molecular design principles: applications to nonlinear optics and singlet fission, M. Nakano, *Chem. Rec.*, **2017**, 17, 27-62.

- [26] Pro-aromatic and anti-aromatic  $\pi$ -conjugated molecules: an irresistible wish to be diradicals, Z. Zeng, X. Shi, C. Chi, J. T. López Navarrete, J. Casado and J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6578–6596.
- [27] The double (or dynamic) spin polarization in  $\pi$ -diradicals, P. Karafiloglou, *J. Chem. Educ.*, **1989**, 66, 816–818.
- [28] Para-quinodimethanes: a unified review of the quinoidal-versus-aromatic competition and its implications, J. Casado, *Top. Curr. Chem. Z.*, **2017**, 375, doi:10.1007/s41061-017-0163-2.
- [29] Organic diradicals and polyradicals: from spin coupling to magnetism?, A. Rajca, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 871–893.
- [30] Physical analysis of the through-ligand long-distance magnetic coupling: spin-polarization versus Anderson mechanism, T. Terencio, R. Bastardis, N. Suaud, D. Maynaud, J. Bonvoisin, J. P. Malrieu, C. J. Calzado and N. Guihéry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 12314–12320.
- [31] Open-shell-character-based molecular design principles: Applications to nonlinear optics and singlet fission, M. Nakano, *Chem. Rec.*, **2017**, 17, 27–62.
- [32] Signature of singlet open-shell character on the optically allowed singlet excitation energy and singlet-triplet energy gap, T. Minami, S. Ito and M. Nakano, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 2000–2006.
- [33] Relationship between third-order nonlinear optical properties and magnetic interactions in open-shell systems: a new paradigm for nonlinear optics, M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, E. Botek and B. Champagne, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 033001.
- [34] Effective conjugation length and UV/Vis spectra of oligomers, H. Meier, U. Stalmach and H. Kolshorn, *Acta Polymer.*, **1997**, 48, 379–384.





# VI. ANEXOS

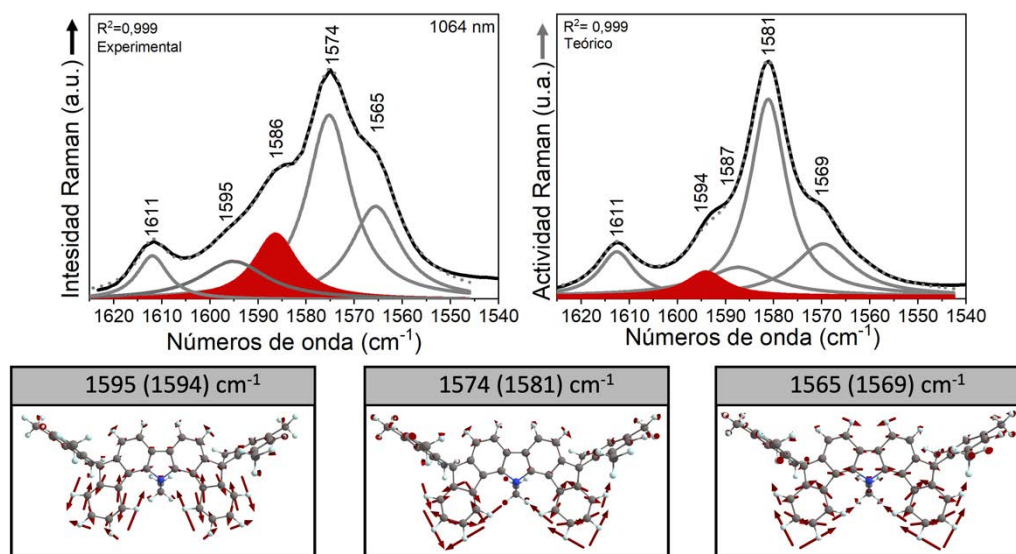
---



## ANEXO I

## Capítulo II. El caso de difluorenoheteroles, el efecto del heteroátomo: comportamiento ambipolar

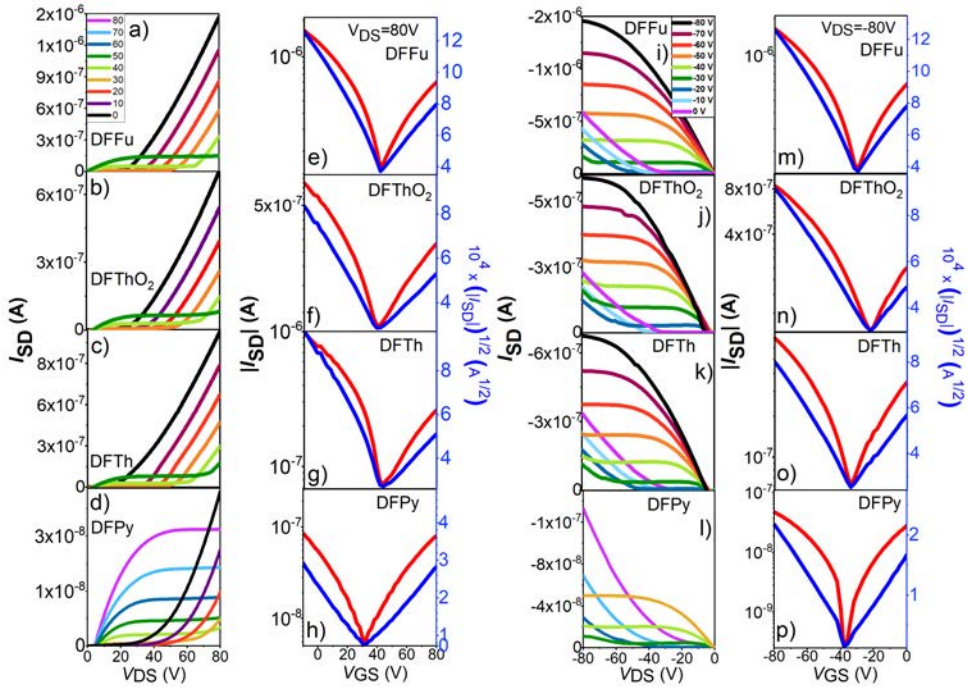
### Espectroscopía vibracional Raman



**Figura A1. 1.** Arriba: Espectro FT-Raman de **DFPy** registrado en estado sólido y a temperatura ambiente (Izquierda) y espectro Raman teórico calculado con la metodología DFT al nivel de teoría (U)B3LYP/6-31G\*\* (derecha). En ambos casos se muestran las deconvoluciones llevadas a cabo bajo una superposición lineal de funciones lorentzianas. Abajo: autovectores asociados a las señales obtenidas tras la deconvolución. Entre paréntesis se señala las frecuencias teóricas.

Dado que la señal Raman más intensa de **DFPy** en la región de interés a alta energía del espectro no se ha discutido en el capítulo, se ha realizado una asignación de la misma en el presente anexo. En la Figura A1. 1 se muestran los espectros FT-Raman registrado en estado sólido y a temperatura ambiente (izquierda) y teórico (derecha) de **DFPy**. Además, se muestran las deconvoluciones de ambos espectros realizadas empleando una superposición de funciones lorentzianas junto con los autovectores asociados a cada señal obtenida tras la deconvolución.

### Caracterización de los dispositivos OFETs.



**Figura AI. 2.** Curvas de salida tipo-n a),b),c),d) y tipo-p i),j),k),l) y curvas de transferencia tipo-n e),f),g),h) y tipo-p m),n),o),p) de los dispositivos OFETs fabricados con la familia de compuestos **DFX**. De abajo a arriba: **DFPy**, **DFTh**, **DFThO<sub>2</sub>** y **DFFu**. La capa de material orgánico se ha depositado sobre sustratos tratados con HMDS precalentados a 80°C.

**Tabla AI. 1.** Medidas eléctricas de los dispositivos OFETs fabricados con los compuestos de la familia **DFX** como semiconductores activos. Los compuestos se han depositado sobre sustratos tratados con HMDS a temperatura ambiente.

Compuesto	$\mu_e$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	V <sub>TH</sub> (V)	I <sub>ON</sub> /I <sub>OFF</sub>	$\mu_h$ [cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	V <sub>TH</sub> (V)	I <sub>ON</sub> /I <sub>OFF</sub>
DFFu	4x10 <sup>-4</sup>	31	4x10 <sup>1</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	-20	7x10 <sup>1</sup>
DFTh	4x10 <sup>-4</sup>	30	1x10 <sup>3</sup>	2x10 <sup>-3</sup>	-42	2x10 <sup>3</sup>
DFPy	6x10 <sup>-4</sup>	40	6x10 <sup>1</sup>	1x10 <sup>-3</sup>	-26	2x10 <sup>3</sup>
DFThO <sub>2</sub>	1x10 <sup>-4</sup>	21	6x10 <sup>1</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	-28	2x10 <sup>1</sup>

## ANEXO II

## Acrónimos

<b>(U)</b>	Sin restricciones
<b>2-meTHF</b>	2-metil-Tetrahidrofurano
$\psi$	Función de onda
$\Delta E_{HL}$	Diferencia de energía HOMO-LUMO
$\Delta E_{HL}$	Diferencia de energía singlete-triplete
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Longitud de onda del máximo de absorción
↑	Electrón con número de espín +1/2
↓	Electrón con número de espín -1/2
<b>BLA</b>	Alternancia de las longitudes de enlace
<b>BS</b>	Simetría rota
<b>CI</b>	Interacción de configuraciones
<b>CV</b>	Voltametría cíclica
<b>DFT</b>	Teoría del funcional de la densidad
<b>DSP</b>	Doble polarización de espín
<b>ECC</b>	Coordenada de conjugación efectiva
<b>E.F</b>	Estado Fundamental
<b>ESR</b>	Resonancia de espín electrónico
<b>FMO</b>	Orbitales moleculares frontera
<b>HBS</b>	Rotura de enlace homolítica
<b>H,H→L,L</b>	Doble excitación HOMO→LUMO
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado de mayor energía
<b>HONO</b>	Orbital natural ocupado de mayor energía
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>IUPAC</b>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<b>LUMO</b>	Orbital molecular desocupado de menor energía
<b>LUNO</b>	Orbital natural desocupado de menor energía
<b>MO</b>	Orbitales moleculares
<b>MV</b>	Valencia mixta
<b>NBMO</b>	Orbital molecular no enlazante
<b>NICS</b>	Desplazamiento químico independiente del núcleo
<b>NIR</b>	Infrarrojo cercano
<b>OFET</b>	Transistor orgánico de efecto de campo
<b>OPT</b>	Fototransistor orgánico
<b>PAH</b>	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
<b>SA</b>	Simetría adaptada
<b>SCF</b>	Campo autoconsistente
<b>SF</b>	Cambio de espín
<b>SOMO</b>	Orbital molecular semiocupado
<b>SQUID</b>	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica
<b>RAS</b>	Espacio activo restringido

<b>TCNE</b>	Tetracianoetileno
<b>TCNQ</b>	Tetracianoquinodimetano
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>VCI</b>	Interacción de configuraciones de valencia
<b>Vis</b>	Visible

## ANEXO III

### Publicaciones

En este anexo se presentan por orden cronológico las publicaciones derivadas del trabajo llevado a cabo durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral:

*Asymmetric and zwitterionic Blatter diradicals*, F. Miao, Y. Ji, B. Han, S. Moles Quintero, H. Chen, G. Xue, L. Cai, J. Casado, **Chemical Science**, **2023**, 2698-2705.

*Polycyclic Hydrocarbons From [4n] Annulenes: Correlation versus Hybridization Forces in the Formation of Diradicaloids*, S. Moles Quintero, M. M. Haley, M. Kertesz, J. Casado, **Angewandte Chemie-International Edition**, **2022**, e202209138.

*Medium Diradical Character, Small Hole and Electron Reorganization Energies and Ambipolar Transistor in Difluorenoheteroles*, S. Moles Quintero, S. Mori, N. Tabaka, R. Kishi, R. González Nuñez, A. Harzubaru, R. Ponce, J. Marín-Beloqui, C. Kitamura, C. J. Gómez-García, Y. Dai, F. Negri, M- Nakano, S. Kato, J. Casado, **Angewandte Chemie-International Edition**, **2022**, 15.

*The Smallest Oligothiophene Diradicals by Asymmetric Substitution of Quinoidal Cores*, K. Wang, Q. Zhan, B. Han, S. Moles Quintero, W. Huang, Y. Ji, F. Miao, H. Chen, J. Casado, Y. Zheng, **Journal of Material Chemistry C**, **2022**, 10, 12724-12730.

*Cross-conjugated Isothianaphthene Quinoids: a Versatile Strategy for Controlling Electronic Structures*, K. Yamamoto, S. Moles Quintero, S. Jinnai, E. Jeong, K. Matsuo, M. Suzuki, H. Yamada, J. Casado, Y. Ie, **Journal of Material Chemistry C**, **2021**, 10, 4424-4433.

*Normal and Reversed Spin Mobility in a Diradical by Electron-Vibration Coupling*, Y. Shen, G. Xue, Y. Dai, S. Moles Quintero, H. Chen, D. Wang, F. Miao, F. Negri, Y. Zheng, J. Casado, **Nature Communications**, **2021**, 12, 6262.

*A Nitrogen-Doped Asymmetric Phenalenyl with a Zwitterionic Ground State*, F. Miao, H. Anjiao, S. Moles Quintero, G. Xue, J. Casado, Y. Zheng, **Chemical Communication**, **2021**, 57, 8433-8436. Impact factor: 6.065.

*Oligoene and Cyanine Features of Tetracyano Quinoidal Oligothiophenes*, S. Moles Quintero, J.L. Zafra Paredes, K. Yamamoto, Y. Aso, Y. Ie, J. Casado, **Journal of Material Chemistry C**, **2021**, 9, 10727-10740.

*Perylene-Fused, Aggregation-Free Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Solution-Processed Distributed Feedback Lasers*, S. Moles Quintero, Y. Zou, V. Bonal, P. G. Boj, J. M. Villalvilla, J. A. Quintana, G. Li, S. Wu, Q. Jiang, Y. Ni, J. Casado, M. A. Díaz-García, **Angewandte Chemie-International Edition**, **2020**, 59, 35.