



**IQAR**



Universidad  
de Alcalá

# ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA REACTIVIDAD Y DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS DE COMBUSTIBLES SOLARES

## TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster Universitario en Química para la  
Sostenibilidad y Energía

Curso 2021-2022

Presentado por:

D<sup>a</sup> CECILIA MERINO ROBLLEDILLO

Dirigido por:

Dr. D. MARCO MARAZZI

Alcalá de Henares, a 14 de Julio de 2022

## Índice

1. Introducción .....	2
1.1. Antecedentes .....	4
1.1.1. Sistema Norbornadieno – Cuadriciclano.....	4
1.1.2. Sistema Triciclooctadieno - Cubano .....	5
1.2. Objetivos .....	6
2. Materiales y Métodos .....	7
2.1. Métodos .....	7
2.1.1. Método de Hartree – Fock.....	8
2.1.2. Método multiconfigucional: CASSCF .....	8
2.1.3. Corrección de energía con la teoría de perturbaciones: CASPT2.....	9
2.2. Funciones de base: 6-31G** .....	10
2.3. Estrategias de trabajo .....	10
2.4. Inclusión de la correlación electrónica dinámica a través de CASPT2 .....	13
3. Resultados .....	13
3.1. Sistema Tricicloocta-1,3,5,7-tetraeno (TOT) – Cubadieno (CUD) .....	14
3.1.1. Isómero del cubadieno (CUD-D) .....	15
3.1.2. Correcciones de energía del sistema TOT-CUD.....	17
3.2. Efecto sustituyente .....	18
3.2.1. Isómero del cubadieno sustituido.....	19
3.2.2. Correcciones de energía .....	20
3.3. Espectros de absorción.....	21
4. Discusión.....	24
4.1. Problemática del sistema de llegar al CUD .....	25
5. Conclusiones .....	25
6. Procedimientos experimentales.....	26
7. Bibliografía.....	27
8. ANEXOS.....	29
8.1. Anexo 1: Archivos de entrada OpenMolcas .....	29
8.2. Anexo 2: Espacio Activo (8,8) de las moléculas TOT y TOT-S .....	32

## 1. Introducción

La principal fuente de energía actual a nivel mundial son los combustibles fósiles, aunque no constituyan una fuente renovable de energía, además de liberar CO<sub>2</sub> en la atmosfera. Es por ello que se necesitan encontrar otras fuentes de energía que sean más limpias, renovables y sostenibles. Un ejemplo es la energía solar: es renovable y la podemos encontrar a nuestro alrededor, con más o menos intensidad, en todo momento.

El aprovechamiento de la energía solar ha sido algo recurrente a lo largo de la historia: tenemos como ejemplos más evidentes a la energía solar fotovoltaica o solar fotoeléctrica. Estos tipos de aprovechamiento de la energía solar tienen un problema: solo generan energía eléctrica cuando hay sol, pudiendo almacenarla solo con altos costes debidos al uso de baterías de litio de gran tamaño. Entonces, lo que se busca hoy en día es poder almacenar esa energía solar y utilizarla cuando sea necesaria. Es decir, el problema ya no es la utilización o transformación de la energía solar, sino su almacenamiento. Más en concreto, hay que encontrar maneras de almacenar esta energía y luego usarla cuando se quiera. Una de las soluciones que se han encontrado para el almacenamiento de la energía solar son los MOST, que son actualmente tema de investigación en varios laboratorios del mundo.

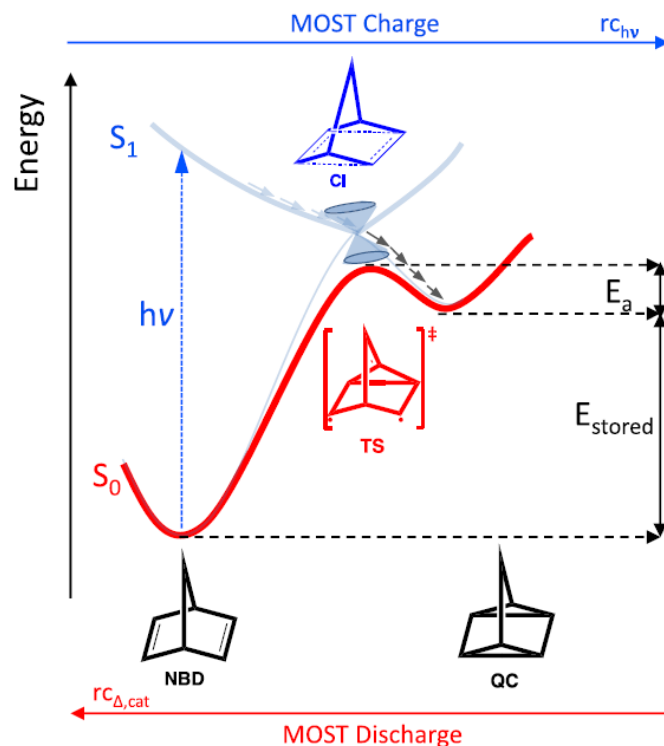
Los MOST (de inglés "*Molecular Solar Thermal Systems*") son sistemas moleculares termosolares<sup>1,2</sup> que se basan en fotoinducir una isomerización de una molécula, para formar otra de mayor energía y luego, de manera catalítica<sup>1</sup> o con una fuerza externa<sup>2</sup> se libera la energía almacenada volviendo a la molécula original,<sup>1,2</sup> por lo tanto siendo un sistema reversible.

Los MOST se pueden ver como un interruptor fotoquímico<sup>3,4</sup> (ver **Figura 1**):

- La molécula de partida está en estado relajado (estado "off" del interruptor). Al excitarla por procesos fotoquímicos, se forma la molécula de mayor energía respecto a la molécula de partida (estado "on" del interruptor).
- Esta molécula de mayor energía puede entonces ser considerada como una molécula "cargada".
- Cuando se requiera utilizar la energía almacenada en el sistema, es necesario que, mediante un catalizador o una fuerza externa, la molécula "cargada" reaccione para volver a dar la forma de partida, liberando así la energía almacenada.

Al ser un sistema reversible, puede funcionar de manera cíclica, idealmente sin degradación alguna. También, se evitan problemas de subproductos y, por tanto, de

consumición de nuestro reactivo, activado a través de energía “limpia” (al ser una reacción fotoquímica).



**Figura 1:** Esquema energético de funcionamiento de un MOST. En este caso, se muestra el sistema norbornadieno – cuadríciclano. Imagen reproducida desde la publicación la referencia <sup>2</sup>.

Las características que debe cumplir un MOST y que vamos a describir y discutir en nuestro sistema son, como ya se han descrito en la referencia <sup>2</sup>:

- Tiene que ser una molécula relativamente pequeña en tamaño para así tener un peso molecular bajo.
- La molécula debe tener una alta energía de almacenaje, es decir, la entalpía de la reacción tiene que ser grande.

Ambas características son interesantes para poder obtener el mejor rendimiento energía obtenida/peso. Esto es debido a que uno de los factores importantes en los MOST es la densidad de almacenamiento, que se define como la proporción entre la entalpía de almacenamiento y el peso molecular.

Además, la excitación necesaria (absorción de fotones) para poblar el estado electrónico excitado debería caer en el rango de energías del espectro solar (ultravioleta cercano y visible), para poder asegurar una alta eficiencia.

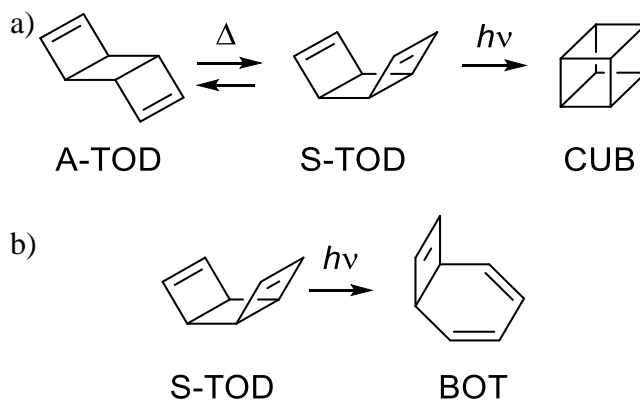


### 1.1.2. Sistema Triciclooctadieno - Cubano

En el Trabajo Fin de Grado se estudió el sistema triciclo-octa-3,7-dieno/cubano (ver **Figura 3a**). Este sistema utiliza una molécula orgánica de tamaño poco mayor que NBD pero aun relativamente pequeña (104,15 g/mol). La entalpía de almacenamiento es mayor (142 kJ/mol) obteniendo una densidad de almacenamiento de 1,36 kJ/g, resultando en una mejora respecto al sistema norbornadieno/cuadriciclano.

Sin embargo, se han encontrado ciertos inconvenientes:

- Máximo de absorción electrónica de TOD a 155,3 nm (UV-lejano).
- Presencia de dos isómeros del triciclo-octa-3,7-dieno (TOD), el *anti* A-TOD y el *syn* S-TOD, de los cuales solo este último es activo por vía fotoquímica.
- Presencia de una reacción secundaria del S-TOD que térmicamente puede formar un producto más estable: el biciclo[4.2.0]octa-2,4,7-trieno (BOT, ver **Figura 3b**).



**Figura 3:** Sistema Triciclooctadieno (TOD) – Cubano (CUB). 3a) Isómero A-TOD del S-TOD. 3b) Subproducto (BOT) más estable de la fotorreacción.

La formación de un subproducto más estable que el propio sistema de estudio de partida hace que el rendimiento cuántico del mecanismo sea menor y, por tanto, que haya una necesidad de mejorar el sistema. El subproducto se forma por la ruptura del enlace  $\sigma$  común al ciclo central y a un anillo lateral del S-TOD, por lo que durante este Trabajo Fin de Master se ha decidido seguir en esta línea de investigación, pero modificando el sistema anteriormente propuesto para intentar eliminar sus inconvenientes. Más en detalle, se ha diseñado un MOST basado en el TOD, incluyendo dos dobles enlaces en el ciclo central, que profieren al sistema, en principio, tres ventajas: 1) se deberían evitar formaciones de anillos más estables (**Figura 3b**); 2) se confiere más rigidez al fotoproducto y, por tanto, mayor energía de almacenamiento; 3) se aumenta la

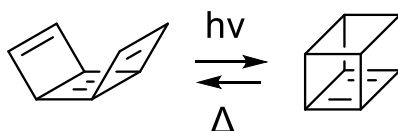
conjugación esperada, lo cual debería corresponder a un desplazamiento hacia el rojo del espectro de absorción electrónica.

## 1.2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es estudiar el sistema Tricicloocta-1,3,5,7-tetraeno (TOT) – Cubadieno (CUD) para utilizarlo como un sistema molecular termo-solar (ver **Figura 4**). Para ello, se ha estudiado la excitación electrónica de TOT y su mecanismo fotoquímico para llegar a formar CUD; posteriormente, se ha estudiado el mecanismo térmico de reacción de CUD para volver a formar TOT.

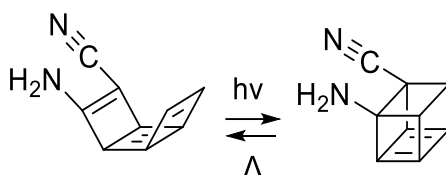
Como mencionado anteriormente, un MOST de alto rendimiento necesita:

- Alta densidad de almacenamiento, que se puede conseguir maximizando la entalpía de almacenamiento y/o minimizando el peso molecular.
- Se espera que el TOT, con diferencia respecto al TOD, pueda absorber luz dentro el rango del espectro solar.



**Figura 4:** Sistema Tricicloocta-1,3,5,7-tetraeno (TOT) – Cubadieno (CUD). Es el sistema que se ha estudiado a lo largo del Trabajo Fin de Master.

Una vez calculadas las características químico-físicas del sistema propuesto, se ha introducido el efecto sustituyente a través de un grupo dador (-NH<sub>2</sub>) y un grupo aceptor (-CN) a los dos lados de un doble enlace C=C lateral (ver **Figura 5**).



**Figura 5:** Sistema Tricicloocta-1,3,5,7-tetraeno (TOT) – Cubadieno (CUD) incluyendo sustituyentes: -NH<sub>2</sub> (grupo dador) y -CN (grupo aceptor).

En particular, se espera así inducir un efecto “*push-pull*” (es decir, desplazamiento de carga del dador al aceptor) para:

1. Desplazar hacia el rojo el espectro de absorción electrónica, para que se aproveche más el espectro solar.

2. Favorecer la reacción de almacenamiento y/o de descarga de la energía almacenada.

## 2. Materiales y Métodos

Para llevar a cabo el estudio computacional del sistema, se han utilizado herramientas pertenecientes a la química teórica y computacional, tanto para poder hallar los mecanismos reactivos (térmicos y fotoquímicos), como sus propiedades químico-físicas. Para ello, se han utilizado dos programas informáticos instalados en el centro de supercálculo del grupo de Reactividad y Estructura Molecular de la UAH: Gaussian<sup>9</sup> y Molcas<sup>10</sup>.

- Gaussian (versión 09): se ha utilizado para estudiar los mecanismos con el método CASSCF.
- Molcas (versión OpenMolcas): se ha utilizado principalmente para corregir la energía CASSCF (que incluye solo la correlación electrónica estática) con el método CASPT2 (que incluye también la correlación electrónica dinámica).

Los métodos usados se describen brevemente a continuación<sup>11,12</sup>.

### 2.1. Métodos

Para poder modelizar nuestro sistema, hemos utilizado métodos *ab initio* (métodos basados en la química cuántica) que nos permiten describir las propiedades moleculares resolviendo la ecuación de Schrödinger con una serie de aproximaciones. La aproximación principal es la aproximación de Born–Oppenheimer, que considera que los núcleos y los electrones están desacoplados, al moverse en escalas de tiempo muy distintas, llegando así a poder formular ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H} \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad \text{Ec. 1}$$

$$\hat{H}(r, R) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{Z_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $\Psi(r, R)$  es la función de onda independiente del tiempo (dependiente solo de las coordenadas electrónicas  $r$  y nucleares  $R$ ),  $H$  es el Hamiltoniano que operando sobre la función de onda nos da la energía del sistema. El Hamiltoniano está compuesto por el sumatorio de la energía cinética, la atracción con los núcleos ( $z$ : carga) y las repulsiones interelectrónicas.



### 2.1.1. Método de Hartree – Fock

Para poder resolver la Ec. 1, hay que encontrar una función de onda adecuada. Para ello, el método *ab initio* Hartree–Fock (HF) es una de las aproximaciones más simples y a la vez más fundamentales, a través del cual se describe una función de onda como un determinante de Slater:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_n(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_n(x_N) \end{vmatrix} \quad Ec. 3$$

Donde  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  son las funciones de onda del electrón 1, del electrón 2, hasta el electrón  $N$ .  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  es un parámetro de normalización, mientras que  $\chi_i(x_i)$  son funciones de onda monoeléctricas llamadas “espin-orbitales” que corresponden a los orbitales hidrogenoides monoeléctricos.

El determinante de Slater utiliza la combinación lineal de estos espín-orbitales, lo que permite que se cumpla el principio de antisimetría (la función de onda de los electrones debe de cambiar de signo si estos se intercambian) y el principio de exclusión de Pauli (dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos).

El problema de este método es que no tiene en cuenta la correlación electrónica estática o no dinámica (tiene problemas cuando los estados electrónicos están degenerados en energía) y dinámica (no incluye las interacciones entre las partículas, los electrones no están correlacionados). Y es por ello que será necesario desarrollar los métodos post HF, en los que se encuentran los dos métodos que se describen a continuación.

### 2.1.2. Método multiconfigucional: CASSCF

El método CASSCF (Campo Autoconsistente del Espacio Activo Completo) es un método post Hartree–Fock que introduce la correlación electrónica estática al utilizar una función de onda multiconfiguracional (mientras que la función de onda HF es evidentemente monoconfigucional):

$$\Phi = \sum_R c_R \psi_R \quad Ec. 4$$

donde  $\Phi$  es la función de onda multiconfiguracional formada por el sumatorio de la combinación lineal de los determinantes de Slater  $\psi_R$  y sus respectivos coeficientes de ocupación  $c_R$ .

Al incluir solo la correlación electrónica estática, el método CASSCF puede describir estados electrónicos excitados y casos de degeneración energética entre estados. Esto supone que el método CASSCF describe de manera cualitativamente adecuada la fotoquímica de un sistema molecular, así como situaciones químicas intrínsecamente multiconfiguracionales (como la formación de especies birradicalicas, durante el Trabajo Fin de Grado). Sin embargo, al no incluir la correlación electrónica dinámica, el método CASSCF no se suele describir mecanismos fotoquímicos a nivel cuantitativo (aparte en los casos donde la solo correlación electrónica estática es suficiente).

### 2.1.3. Corrección de energía con la teoría de perturbaciones: CASPT2

A través del método CASPT2 es posible incluir la correlación electrónica dinámica, teniendo como referencia el método CASSCF, que incluye solo la correlación electrónica estática.

La estrategia utilizada es la aplicación de la teoría de perturbaciones de segundo orden (PT2): tenemos un sistema descrito por un Hamiltoniano y consideramos que este sea la suma a su vez de dos Hamiltonianos: un Hamiltoniano de un sistema sencillo que podamos resolver y una modificación del Hamiltoniano (una perturbación):

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad ; \quad \hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad \text{Ec. 5}$$

Se introduce un parámetro  $\lambda$  para modular la perturbación, que puede tomar valores de “0” a “1”. Se puede encontrar una solución exacta realizando un desarrollo en serie de Taylor:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k\psi_n^{(k)} + \dots \quad \text{Ec. 6}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad \text{Ec. 7}$$

Es así posible llegar a las siguientes conclusiones:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad \text{Ec. 8}$$

$$\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} \quad \text{Ec. 9}$$

$$\hat{H}'\psi_n^{(1)} + \hat{H}^{(0)}\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} \quad \text{Ec. 10}$$

donde la Ec. 8 es la ecuación de Schrödinger sin perturbar, la Ec. 9 es la ecuación de Schrödinger perturbada de primer orden y la Ec. 10 es la ecuación de Schrödinger perturbada de segundo orden.

El método CASPT2 incluye la perturbación de segundo orden y, al tener como referencia un método multiconfiguracional (CASSCF), permite calcular las propiedades no solo del

estado electrónico fundamental, sino que también de los estados electrónicos excitados, de manera cuantitativa al comparar con resultados experimentales<sup>13</sup>.

## 2.2. Funciones de base: 6-31G\*\*

Las funciones de base son combinaciones lineales de funciones nanoelectrónicas sencillas. Sirven para poder expresar los orbitales moleculares. Y es por eso que la elección óptima del número de funciones de base y los tipos va a permitir expresar satisfactoriamente las propiedades de nuestras moléculas, dentro del límite de tiempo de cálculo.

Para cada átomo de nuestra molécula, se calcula su función de base mediante la fórmula descrita en Ec. 11. Las funciones de base se construyen como una suma de una serie de coeficientes atómicos por una serie de funciones para el átomo en cuestión. Dependiendo del tipo de funciones de base, se van a utilizar diferentes funciones para los átomos.

$$\phi = \sum_{\mu} c_{\mu} * \chi_{\mu} \quad \text{Ec. 11}$$

siendo  $\phi$  los orbitales atómicos,  $c_{\mu}$  el coeficiente para el átomo  $\mu$  y  $\chi$  su función dependiente de las funciones de base utilizadas<sup>11</sup>.

En este estudio, en todo momento, se van a utilizar las funciones de base 6-31G\*\*. Esto aporta mucha flexibilidad a nuestros orbitales atómicos ya que los orbitales de valencia se desdoblan. Además, estas funciones de onda tienen polarización para todos los átomos, garantizando aún más flexibilidad. Más en detalle, se añade a la función de base 6-31G\* (es decir, la función de base que se considera mínima para estudiar satisfactoriamente sistemas moleculares orgánicos) la polarización para todos los átomos.

## 2.3. Estrategias de trabajo

Se han localizados y caracterizados todos los puntos estacionarios más relevantes de cada superficie de energía potencial considerada, es decir, mínimos, estados de transición. También, se han calculado puntos y regiones de degeneración entre distintos estados electrónicos (intersecciones cónicas). Además, se han calculado escaneos relajados y caminos de mínima energía para poder conectar estas estructuras, pudiendo así proponer el funcionamiento del MOST desde un punto de vista mecanístico.

### 2.3.1. Superficies de energía potencial

Para conocer al principio la topología de las superficies de energía potencial se ha utilizado el escaneo relajado que permite calcular las energías de estructuras que se

mueven en una coordenada espacial predefinida<sup>14</sup>. Para el cálculo de la energía de cada estructura, se ha optimizado manteniendo fija la coordenada en la que nos movemos y relajado el resto de las coordenadas espaciales. Después de haber realizado escaneos relajados (que corresponden a una primera aproximación de los caminos de mínima energía), es posible afinar la descripción de la topología de la superficie de energía potencial en estudio, calculando separadamente todos los puntos estacionarios: mínimos de energía, estados de transición y, en caso de un estudio fotoquímico, intersecciones cónicas.

### **2.3.2. Optimización de mínimos, estados de transición e intersecciones cónicas**

El procedimiento que hemos seguido para obtener una estructura optimizada es dibujar en el software de diseño molecular Avogadro<sup>15</sup> la estructura esperada, y luego con las coordenadas Cartesianas que se obtienen, lanzar los cálculos dependiendo de si la molécula buscada fuera un mínimo, estado de transición o intersección cónica.

- Mínimo: al querer un mínimo, es necesario que todas las frecuencias de la estructura de mínima energía encontrada sean positivas. Para ello, se utilizan las palabras clave “opt freq” con el programa de cálculo mecanocuántico Gaussian.
- Estado de transición (TS): para optimizar un TS, las palabras clave para el programa Gaussian son “opt=(calcfc,TS,noeigentest)”
  - o Calcfc: calcula las constantes de fuerza en el primer punto.
  - o Noeigentest: no se realiza la evaluación de la curvatura de la superficie potencial en cada punto, para agilizar el cálculo en cuanto a memoria.
  - o TS: el algoritmo busca una solo frecuencia imaginaria (y las demás positivas).

Esta frecuencia imaginaria corresponde al vector que describe la vibración molecular que nos va a permitir encontrar el camino de reacción que une dos puntos estacionarios de más baja energía. Más en general, este vector describe la única dirección en una hipersuperficie multidimensional (donde cada dimensión corresponde a un modo normal de la molécula) a lo largo de la cual la energía potencial baja, en vez que subir.

- Intersección cónica: para poder encontrar la intersección cónica, es decir, una estructura donde la energía de dos estados electrónicos es la misma y los dos vectores no-adiabáticos forman un cierto ángulo entre ellos (no son paralelos), es

necesario optimizar la molécula en estado electrónico excitado, hasta alcanzar esta condición de degeneración energética (p.ej. entre el primer estado singlete  $S_1$  y el estado fundamental  $S_0$ ). Para ello, Gaussian utiliza un algoritmo a través de la palabra clave “opt=(Conical)”.

Para poder tener en cuenta, durante las optimizaciones, estados electrónicos más arriba del estado que se quiera optimizar (siendo necesario en caso de estados electrónicos cercanos en energía, debido a sus acoplamientos electrónicos), se ha utilizado el programa OpenMolcas, debido a que Gaussian no lo permite. Los archivos de entrada para los cálculos de optimización en Molcas se encuentran en el Anexo 1.

Las energías de Gibbs obtenidas para el estado electrónico fundamental se refieren a la temperatura ambiente (298,15 K) y a la presión atmosférica (1 atm).

### 2.3.3. Cálculos de coordenadas de reacción intrínseca (IRC)

Los estados de transición se han comprobado con cálculos de coordenadas de reacción intrínseca, a través de la palabra clave del software Gaussian IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*)<sup>16</sup>. Sin embargo, el hecho que algunas superficies de energía potencial eran muy planas no ha permitido el uso satisfactorio del algoritmo IRC. Por lo tanto, se ha procedido de manera manual: se han sumado y restado el vector correspondiente a la frecuencia imaginaria al vector que describe la geometría del TS y, posteriormente, se han optimizado esas coordenadas con un paso de integración muy pequeño (N=10, que corresponde a 0.1 Bohr), aproximándose así a un IRC.

### 2.3.4. Intersección cónica

La intersección cónica es un punto de la superficie de energía potencial donde dos estados electrónicos son degenerados en energía y los vectores no-adiabáticos forman un ángulo distinto de cero, es decir, no son paralelos. La topología alrededor de los vectores no-adiabáticos permite la formación de una típica forma de doble cono (por eso, el nombre de intersección cónica)<sup>11</sup>. Al excitar una molécula a un estado electrónico excitado es posible, entonces, según el sistema, una relajación vibracional no-radiativa (no se emiten fotones) que permite poblar el estado electrónico fundamental, en el caso de intersecciones  $S_1/S_0$ .

Por lo tanto, siendo un punto de cruce entre estados electrónicos, la aproximación de Born-Oppenheimer no se cumple, pero nos permite definir un espacio bidimensional (definido por los dos vectores no-adiabáticos) muy interesante, debido al hecho que una

intersección cónica permite en principio la formación de un número indeterminado de fotoproductos, mientras una clásica reacción térmica permite solo relacionar (a través de un estado de transición) un reactivo con un solo producto.

Los dos vectores no-adiabáticos son: vector de diferencia de los dos gradientes de energía y vector de acoplamiento entre los dos estados que se cruzan.

- Vector de diferencia de los gradientes de energía: nos lleva de vuelta al fotoreactivo.
- Vector de acoplamiento: nos lleva al fotoproducto.

### **2.3.5. Elección del espacio activo**

Al utilizar el CASSCF como método para optimizar moléculas, hay que elegir un espacio activo con el que trabajar<sup>13</sup>. En el sistema de estudio participan 4 enlaces dobles C=C, por lo que se elige un espacio activo de 8 orbitales (4  $\pi$  y 4  $\pi^*$ ) y sus respectivos 8 electrones. El espacio activo para la molécula TOT sin sustituir y sustituida se puede ver en el Anexo 2. Para poder comparar correctamente la energía, es necesario que en todo momento utilicemos este espacio activo.

### **2.4. Inclusión de la correlación electrónica dinámica a través de CASPT2**

El software Molcas se ha utilizado para hacer correcciones de energía con el método CASPT2 (no disponible en Gaussian), manteniendo como estructura de partida la molécula optimizada a nivel CASSCF. No se ha optimizado la estructura con la teoría de perturbaciones de segundo orden (CASPT2) debido al alto coste computacional que sería requerido. Se han realizado, por lo tanto, cálculos CASPT2//CASSCF, es decir, correcciones puntuales de energía CASPT2 sobre estructuras optimizadas a nivel CASSCF.

## **3. Resultados**

Como antes mencionado, las moléculas se han optimizado a nivel de teoría CASSCF(8,8)/6-31G\*\* y para seguir un criterio único, se ha obtenido la energía incluyendo la participación de los primeros dos estados singlete ( $S_0$ ,  $S_1$ ).

La coordenada de reacción utilizada para visualizar el perfil de energías (el eje X) es la combinación lineal entre las dos distancias C-C que más cambian a lo largo de la reacción

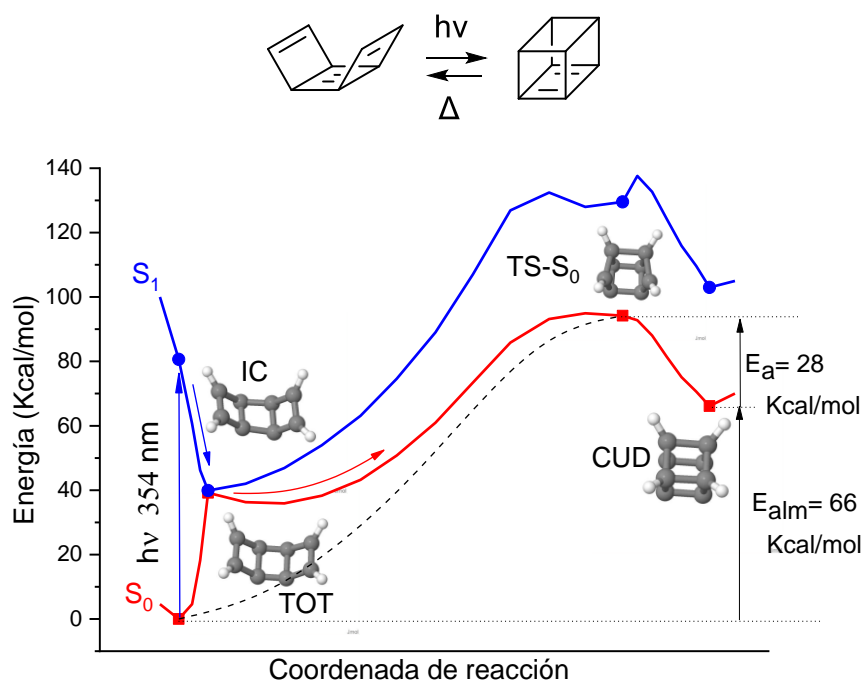
(es decir, las distancias entre átomos de carbonos que permiten a la molécula ciclar/abrirse).

Para cada sistema, después de optimizar a nivel de teoría CASSCF(8,8)/6-31G\*\*, se ha realizado una corrección de energía CASPT2//CASSCF(8,8)/6-31G\*\* utilizando los primeros cuatro estados electrónicos para conocer su involucración en el mecanismo global.

### 3.1. Sistema Tricicloocta-1,3,5,7-tetraeno (TOT) – Cubadieno (CUD)

Como anteriormente mencionado, las moléculas se han optimizado con CASSCF(8,8)/6-31G\*\* para realizar un estudio cualitativo de la fotorreacción del sistema y del camino térmico.

Como se puede ver en la **Figura 6**, se puede llegar al CUD partiendo del TOT de manera fotoquímica y se puede llegar al TOT a partir del CUD de manera térmica.



**Figura 6:** Sistema TOT-CUD. Las energías obtenidas tienen un nivel de teoría CASSCF (8,8)/6-31G\*\*. En rojo está el estado electrónico fundamental S<sub>0</sub> y en azul el estado electrónico excitado S<sub>1</sub> (es decir, una representación adiabática). Se muestra la fotorreacción TOT→CUD a través de flechas de colores dependiendo del estado electrónico donde se encuentre el sistema, a partir de la absorción de un fotón por parte de TOT. La reacción de CUD→TOT en el estado electrónico fundamental se muestra con línea negra discontinua. Cada elemento topológico importante aparece marcado con un

cuadrado si es en  $S_0$  y un círculo si es en  $S_1$ . Se muestra la energía de excitación ( $h\nu$ ), la energía de activación ( $E_a$ ) y la energía de almacenamiento ( $E_{alm}$ ).

La intersección cónica de esta fotorreacción es estructuralmente próxima al punto de Franck-Condon (mínimo correspondiente al TOT), por lo que es poco probable que el sistema evolucione hasta TS- $S_0$  debido, a que la diferencia de energía entre la IC y TS- $S_0$  es de 55 kcal/mol. También hay que considerar que la IC no tiene una forma de doble cono simple, si no que avanza con las coordenadas de reacción teniendo más bien una forma de doble cono alargada.

No obstante, la energía de excitación debida a la absorción del fotón puede en principio permitir alcanzar el estado de transición (es decir, hay suficiente exceso vibracional) para que avance la fotorreacción. De todas formas, debido a que la energía de la IC es menor que la energía de los estados de transición, una barrera energética limita el rendimiento cuántico a un valor probablemente bajo, favoreciendo la conversión interna hacia el isómero de partida (solo un estudio dinámico semiclásico con número elevado de trayectorias podría favorecer una estimación del rendimiento cuántico de fotoisomerización, quedando por lo tanto fuera del alcance temporal de un Trabajo Fin de Master).

Una vez alcanzado el TS- $S_0$ , el sistema evoluciona hasta llegar al CUD, en el mismo estado electrónico fundamental.

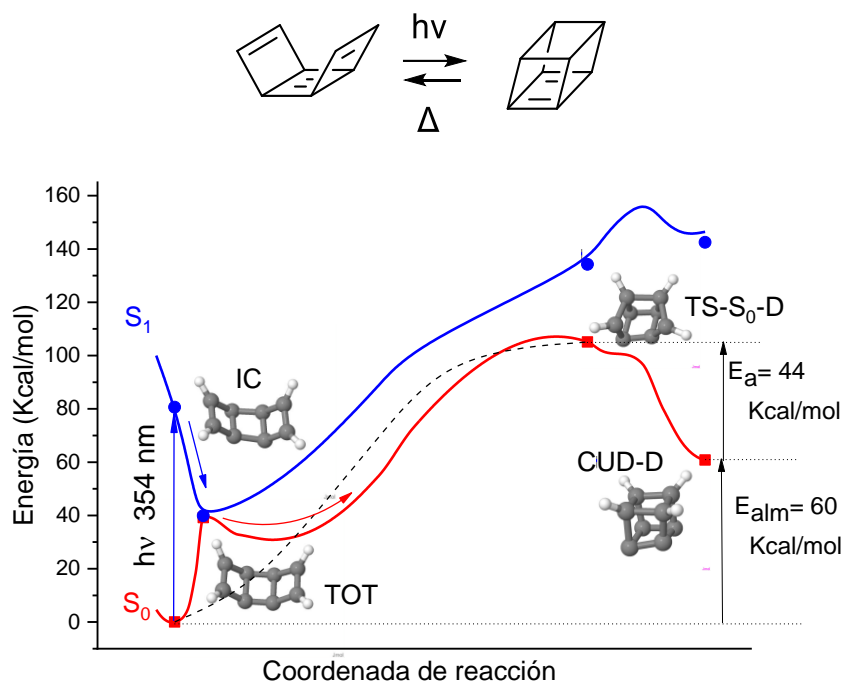
Una vez poblado el estado cargado del MOST, el CUD puede liberar la energía almacenada volviendo a producir TOT, mediante el mismo estado de transición alcanzable desde el estado excitado. A nivel energético, una barrera (energía de activación) de 28 kcal/mol separa CUD de TS- $S_0$ , finalmente liberando 66 kcal/mol (a nivel CASSCF).

### 3.1.1. Isómero del cubadieno (CUD-D)

Durante el estudio, se ha encontrado un isómero del CUD donde su base forma un rombo en vez de un cuadrado. Este isómero (CUD-D, cubadieno-distorsionado) es más estable que el CUD no distorsionado (una diferencia de 6 kcal/mol a nivel CASSCF) y tiene un mecanismo fotoquímico similar (ver **Figura 7**).

La fotorreacción para formar el CUD-D pasa por la misma intersección cónica anteriormente mencionada, pero a partir de ahí, el sistema puede alcanzar otro estado de transición TS- $S_0$ -D, que conecta la IC con el CUD-D.





**Figura 7:** Sistema TOT-CUD-D. Las energías son obtenidas con el nivel de teoría CASSCF(8,8)/6-31G\*\*. En rojo se muestra el estado electrónico fundamental  $S_0$  y en azul el estado electrónico excitado  $S_1$ . Se muestra la fotoreacción  $TOT \rightarrow CUD-D$  a través de flechas de colores dependiendo del estado electrónico donde se encuentre el sistema, tras la absorción a 354 nm. La reacción de liberación de la energía almacenada  $CUD-D \rightarrow TOT$  procede en el estado electrónico fundamental, como muestra la línea negra discontinua. Cada elemento topológico importante aparece marcado con un cuadrado si es en  $S_0$  y un círculo si es en  $S_1$ . Se muestra los valores de la energía de excitación ( $h\nu$ ), la energía de activación ( $E_a$ ) y la energía de almacenamiento ( $E_{alm}$ ).

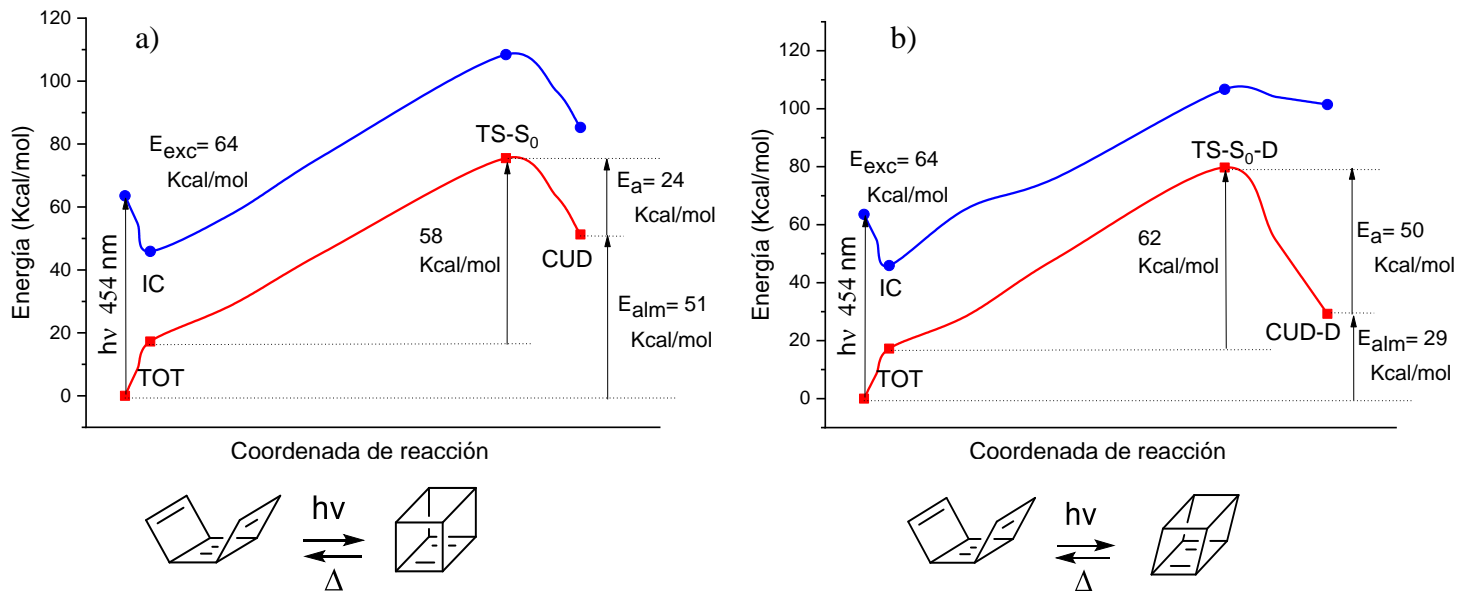
La energía que requiere el sistema para llegar a  $TS-S_0-D$  desde la intersección cónica es de 66 kcal/mol, energía mayor que la necesaria para llegar a  $TS-S_0$ , por lo que el camino hasta el CUD no distorsionado respecto al distorsionado.

Además, la energía de activación del camino en el estado fundamental desde CUD-D para volver al TOT es mayor (en torno a 44 kcal/mol) y se libera menor energía (60 kcal/mol). La existencia del isómero del CUD-D se puede interpretar como una posible respuesta del sistema ciclado a su gran rigidez. De hecho, aunque el camino hacía CUD-D es menos favorable energéticamente, en el caso que consiga formarse, correspondería a una estructura más estable en el estado fundamental.

### 3.1.2. Correcciones de energía del sistema TOT-CUD

Una vez conocida la fotoreactividad y la termoquímica a nivel cualitativo (usando CASSCF), es interesante conocer la energía de las estructuras más importantes incluyendo la perturbación de segundo orden. Para ello, se realizan los cálculos de las estructuras clave del mecanismo con la metodología CASPT2//CASSCF (8,8)/6-31G\*\*. En la fotoreacción TOT→CUD (ver **Figura 8a**), la energía de excitación/absorción es de 64 kcal/mol lo que corresponde a 454 nm (la absorción cae en la región azul del espectro visible). La energía de almacenamiento y de activación es de 51 y 24 kcal/mol respectivamente. Al realizar los cálculos CASPT2, se mantiene un exceso vibracional con respecto a los resultados CASSCF, que permite en principio ser posible la formación del isómero ciclado (es decir, la energía del estado de transición sigue siendo menor de la energía de  $S_1$  en Franck-Condon).

La fotoreacción TOT→CUD-D (ver **figura 8b**) ocurre de manera muy similar al CUD no distorsionado. Confirmando los resultados realizado con CASSCF, la energía del estado de transición es mayor (4 kcal/mol) para llegar al CUD-D, pero siendo el isómero distorsionado más estable (diferencia de 22 kcal/mol). La energía de almacenamiento y de activación es de 29 y 50 kcal/mol, respectivamente



**Figura 8:** Correcciones de energía a nivel CASPT2//CASSCF(8,8) /6-31G\*\*. En rojo está el estado electrónico fundamental  $S_0$  y en azul el estado electrónico excitado  $S_1$ . Cada elemento topológico importante aparece marcado con un cuadrado si es en  $S_0$  y un círculo si es en  $S_1$ . Se muestra la energía de excitación ( $h\nu$ ), la energía de activación ( $E_a$ ) y la

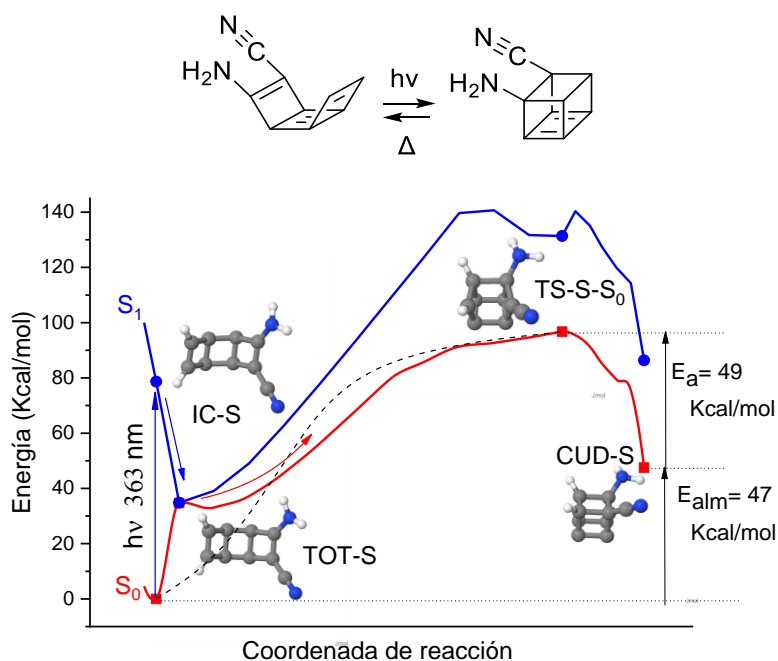
energía de almacenamiento ( $E_{alm}$ ). a) Correcciones de energía CASPT2 para el sistema TOT-CUD y b) TOT-CUD-D.

### 3.2. Efecto sustituyente

Los sustituyentes elegidos para introducir en el sistema el efecto “*push-pull*” (ver arriba para su definición) son: un grupo dador (-NH<sub>2</sub>) y un grupo aceptor (-CN). Con estos sustituyentes la conjugación de la molécula TOT sustituida (TOT-S) aumenta, pero también aumenta el peso molecular en 42 g/mol.

La fotoquímica del sistema TOT-S – CUD-S, como se puede ver en la **Figura 9**, es similar al del sistema TOT – CUD (nivel de teoría: CASSCF(8,8)/6-31G\*\*).

La molécula TOT-S en el estado electrónico fundamental  $S_0$  es excitada (a 363 nm) al estado electrónico excitado  $S_1$  donde se relaja vibracionalmente hasta alcanzar la intersección cónica (IC-S). En la intersección cónica, donde los estados electrónicos fundamental y excitado  $S_0$  y  $S_1$  están degenerados, la molécula puede decaer al estado fundamental y desde ahí evolucionar hasta llegar al estado de transición en el estado fundamental (TS-S- $S_0$ ) que permite llegar al cubadieno sustituido. Otra opción es que el sistema, desde la IC, puede evolucionar volviendo al estado fundamental más estable de la molécula, TOT-S.



**Figura 9:** Sistema TOT-CUD sustituido (TOT-S – CUD-S) a nivel CASSCF. En rojo está el estado electrónico fundamental  $S_0$  y en azul el estado electrónico excitado  $S_1$ . Se muestra la fotoreacción  $TOT-S \rightarrow CUD-S$  y cómo evoluciona con las flechas de colores

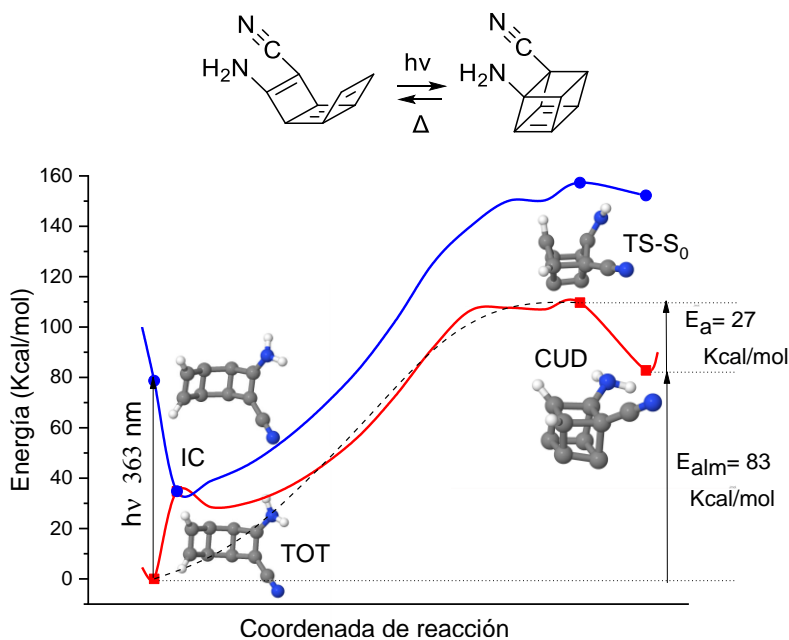
dependiendo del estado electrónico donde se encuentre el sistema. La reacción de CUD-S  $\rightarrow$  TOT-S en el estado electrónico fundamental se muestra con la línea negra discontinua. Cada elemento topológico importante aparece marcado con un cuadrado si es en  $S_0$  y un círculo si es en  $S_1$ . Se muestra la energía de excitación ( $h\nu$ ), la energía de activación ( $E_a$ ) y la energía de almacenamiento ( $E_{alm}$ ).

La fotoquímica resultante es muy similar al sistema sin sustituir, con una diferencia de energía entre la IC-S y el TS-S- $S_0$  es de 62 kcal/mol.

También en este caso, una vez alcanzado el estado de transición (TS-S- $S_0$ ), el sistema evoluciona hasta formar el CUD-S, que corresponde al isómero “cargado” de alta energía. El CUD-S puede posteriormente revertir a TOT-S mediante el mismo estado de transición de la fotorreacción, igual que el CUD sin sustituir, con una energía de activación de 49 kcal/mol y liberando 47 kcal/mol.

### 3.2.1. Isómero del cubadieno sustituido

Igual que en el sistema TOT-CUD sin sustituir, también se encuentra un isómero distorsionado del CUD sustituido. Este isómero (CUD-S-D) tiene una energía de almacenamiento mayor que el CUD-S (debido a que el CUD-S-D es menos estable) y tiene una fotoquímica similar a la descrita hasta ahora (ver **Figura 10**).



**Figura 10:** Sistema TOT-CUD-S-D. Las energías obtenidas tienen un nivel de teoría CASSCF (8,8)/6-31G\*\*. En rojo está el estado electrónico fundamental  $S_0$  y en azul el estado electrónico excitado  $S_1$ . Se muestra la fotorreacción TOT-S  $\rightarrow$  CUD-S-D y cómo

evoluciona con las flechas de colores dependiendo del estado electrónico donde se encuentre el sistema. La reacción de CUD-S-D $\rightarrow$ TOT-S en el estado electrónico fundamental se muestra con la línea negra discontinua. Cada elemento topológico importante aparece marcado con un cuadrado si es en S<sub>0</sub> y un círculo si es en S<sub>1</sub>. Se muestra la energía de excitación (hv), la energía de activación (E<sub>a</sub>) y la energía de almacenamiento (E<sub>alm</sub>).

La fotorreacción para formar el CUD-S-D pasa por la misma intersección cónica, pero a partir de ahí, el sistema puede alcanzar otro estado de transición TS-S<sub>0</sub>-S-D, a través del cual es posible formar el isómero del CUD-S, igual que en el sistema sin sustituir.

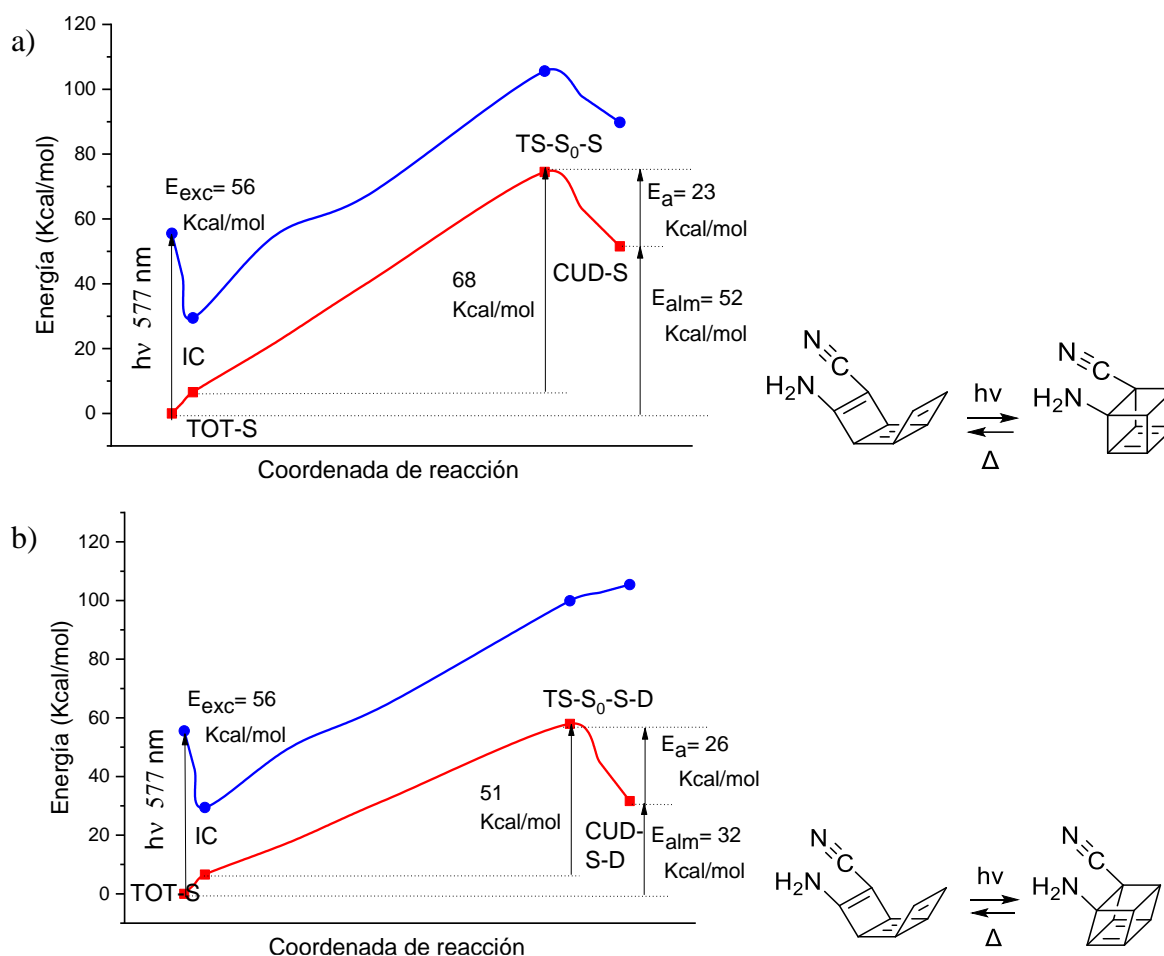
La energía que requiere el sistema para llegar a TS-S<sub>0</sub>-D desde la intersección cónica es de 75 kcal/mol, por lo que la barrera para llegar a CUD-S-D es muy alta y no va a ser un proceso que este favorecido. Además, esta energía es mayor que la necesaria para llegar a TS-S<sub>0</sub>-D, por lo que el camino de formación de CUD-S va a estar más favorecido que el de CUD-S-D.

La energía de activación del camino desde CUD-S-D para llegar al TOT-S es menor (en torno a 27 kcal/mol) y se libera mayor energía (83 kcal/mol).

### 3.2.2. Correcciones de energía

Al realizar la corrección CASPT2, se puede observar que la fotorreacción TOT-S  $\rightarrow$  CUD-S (ver **Figura 11**) tiene una fotoquímica similar al sistema sin sustituyentes. Sin embargo, la distinta corrección a lo largo de la coordenada de reacción pone en énfasis algunas diferencias: la energía de excitación/absorción de TOT-S (no deformado) es de 56 kcal/mol, lo que corresponde a 577 nm, es decir, la absorción cae finalmente en el espectro visible, con su máximo en la región asociada al color verde. La energía de almacenamiento y de activación son 52 y 23 kcal/mol, respectivamente. En este caso, la energía del estado de transición es mayor que la energía del estado excitado en el punto de Franck-Condon, por lo que no habría suficiente exceso vibracional, siendo en principio imposible para el sistema alcanzar TS-S<sub>0</sub>-S para formar el fotoproducto ciclado. Cabe notar que, si el sistema absorbe fotones más energéticos (a disposición en el espectro solar) para excitar niveles vibracionales de S<sub>1</sub> más altos que el vibracional fundamental (por ejemplo, en el rango 420-450 nm), sí que habría suficiente energía para formar el CUD-S. Resulta interesante que, en el caso del sistema sustituido, resulta más probable (por exceso vibracional y valor de la barrera en energía entre IC y el respectivo TS) que

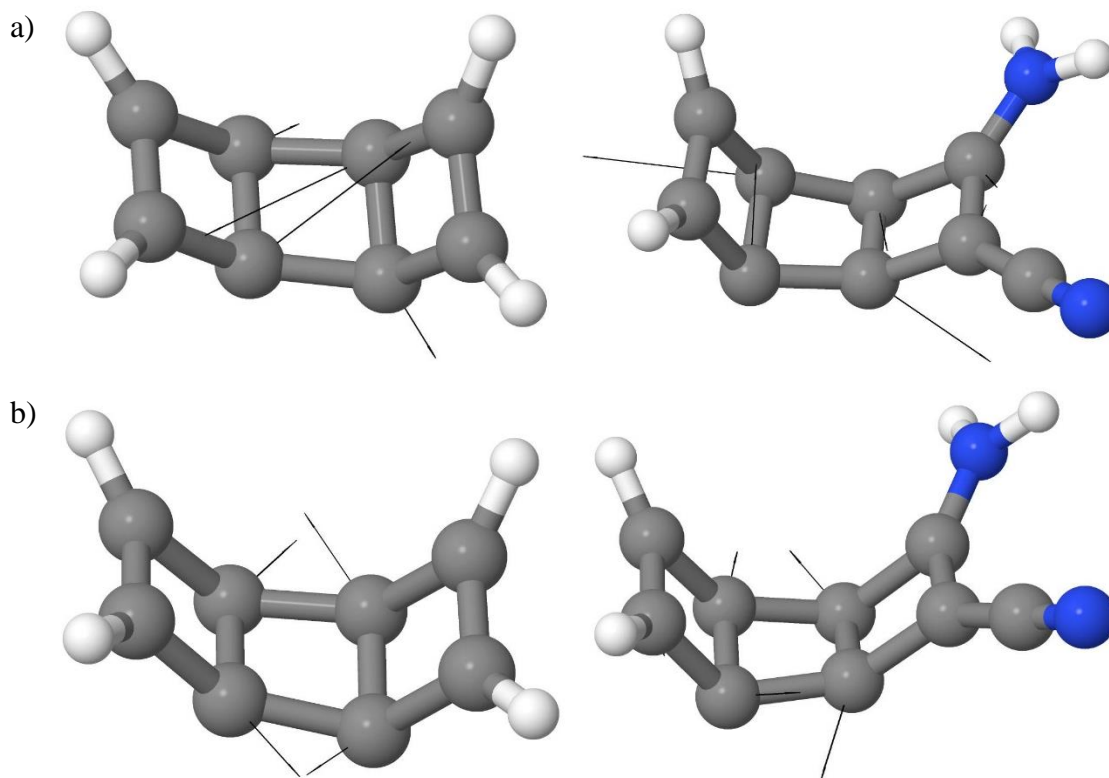
el sistema forme el isómero deformando, resultando en una pérdida considerable de energía almacenada, respecto a la menos favorecida formación del isómero no deformado (comparar **Figura 11a** y **11b**).



**Figura 11:** Correcciones de energía CASPT2//CASSCF(8,8) /6-31G\*\*. En rojo está el estado electrónico fundamental S<sub>0</sub> y en azul el estado electrónico excitado S<sub>1</sub>. Cada elemento topológico importante aparece marcado con un cuadrado si es en S<sub>0</sub> y un círculo si es en S<sub>1</sub>. Se muestra la energía de excitación (hv), la energía de activación (E<sub>a</sub>) y la energía de almacenamiento (E<sub>alm</sub>). a) Descripción CASPT2 del sistema TOT-CUD sustituido. b) Correcciones CASPT2 del sistema TOT-CUD-D sustituido.

### 3.3. Intersecciones cónicas

En los sistemas fotoquímicos las intersecciones cónicas son muy importantes porque permiten, desde un estado excitado, decaer al estado electrónico fundamental sin emitir fotones. La fotoreactividad está marcada por los dos vectores no-adiabáticos: vector de diferencia de los dos gradientes de energía (**Figura 12a**) y vector de acoplamiento entre los dos estados que se cruzan (**Figura 12b**).



**Figura 12:** Vectores no adiabáticos de la intersección cónica de la molécula TOT (izquierda) y de la molécula TOT-S (derecha). a) Vector de diferencia de gradiente. b) Vector de acoplamiento de derivadas.

### 3.4. Espectros de absorción

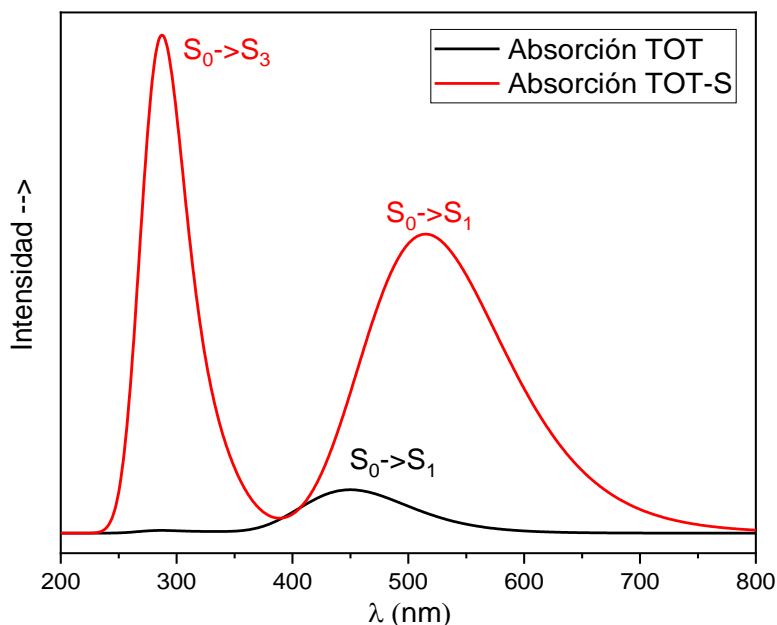
Para calcular los espectros de absorción de nuestros sistemas se han realizado correcciones de energía CASPT2//CASSCF(8,8)/6-31G\*\* a las estructuras ya optimizadas a nivel CASSCF, considerando el estado electrónico fundamental  $S_0$  y los tres primeros estados electrónicos excitados singlete  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ ,

La transición más brillante para la molécula TOT según la **Tabla 1** es la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  que corresponde a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , con una energía de 453 nm. Lo mismo ocurre con la molécula TOT-S, donde los sustituyentes le confieren a la molécula un efecto batocrómico (se desplaza la absorción de la molécula hacia el rojo), ya que absorbe a 577 nm.

**Tabla 1:** Absorciones de las moléculas TOT y TOT-S. Se muestran las transiciones de  $S_0$  a  $S_1$ , a  $S_2$  y a  $S_3$  con sus respectivas energías en eV y nm, con sus respectivas intensidades en forma de fuerza del oscilador (f). Las transiciones ocurren entre determinados orbitales moleculares (OM), todos grosso modo de la misma naturaleza química.

	Molécula	Transición	E (ev)	E (nm)	f	OM
TOT		$S_0-S_1$	2,73	453,75	1,07E-03	$\pi \rightarrow \pi^*$
		$S_0-S_2$	3,70	335,18	3,25E-05	$\pi \rightarrow \pi^*$
		$S_0-S_3$	4,32	286,95	6,44E-05	$\pi \rightarrow \pi^*$
TOT-S		$S_0-S_1$	2,15	576,79	4,12E-03	$\pi \rightarrow \pi^*$
		$S_0-S_2$	3,61	343,62	7,53E-04	$\pi \rightarrow \pi^*$
		$S_0-S_3$	3,93	315,61	2,07E-03	$\pi \rightarrow \pi^*$

En la **Figura 13** se muestra la simulación del espectro de absorción electrónica del TOT y del TOT-S con sus respectivas intensidades. Como se puede ver, la  $S_0 \rightarrow S_1$  de TOT-S es mucho más intensa que la transición semejante en TOT; esto se debe a que los sustituyentes tienen efecto “push-pull” confiriendo a la molécula mayor conjugación.



**Figura 13:** Espectro de absorción de las moléculas TOT (en negro) y TOT-S (en rojo). Está representada la longitud de onda de las transiciones en nm frente la intensidad de absorción. Se observa la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  de la molécula TOT y las transiciones  $S_0 \rightarrow S_1$  y  $S_0 \rightarrow S_3$  de la molécula TOT-S.



La excitación a estados excitados de mayor energía en las dos moléculas cae en la región UV cercano, pero en el caso de la molécula TOT con una intensidad muy baja (marcada por la fuerza del oscilador,  $f$ ). En cambio, la excitación de TOT-S a  $S_3$  tiene una intensidad relativamente alta, parecida a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  permitiendo que la molécula TOT-S tenga un rango de absorción muy amplio que va desde el UV-cercano hasta casi el espectro infrarrojo.

#### 4. Discusión

El sistema TOT tiene mejor densidad de almacenamiento (2,08 kJ/g) que su sistema antecesor (TOD, 1,36 kJ/g) y que el sistema de referencia (NBD, 1,04 kJ/g). Esto es debido a que tiene un peso molecular inferior al TOD (TOT: 102,1 g/mol; TOD: 106,1 g/mol) y, no obstante, el peso molecular sea superior al NBD (92,14 g/mol), el aumento considerable de la energía de almacenamiento (213 kJ/mol) permite maximizar la densidad de almacenamiento.

Sin embargo, la fotoquímica del sistema TOT es más compleja respecto a TOD y NBD. Se puede formar un subproducto en la fotociclación, pero es una molécula similar al cubadieno que tiene un estado de transición para llegar a él. Más en detalle, este sistema admite dos isómeros de alta energía para su almacenamiento (con y sin distorsión del cubadieno formado), a pesar de un camino fotoquímico que comporta una barrera de energía considerable. Esto es una mejora respecto al sistema TOD ya que el subproducto que se formaba era favorable, más estable y no era reversible.

El cubadieno no distorsionado tiene una mayor energía de almacenamiento (51 kcal/mol frente a 29 kcal/mol), una barrera con menor energía (58 kcal/mol frente a 62 kcal/mol) para formarse el CUD y una energía de activación de la reacción térmica también menor (24 kcal/mol frente a 50 kcal/mol)

El sistema TOT-CUD comporta entonces una mejoría respecto a los sistemas anteriores, pero se prevé un bajo rendimiento fotoquímico. Más en detalle, el sistema en sí tiene mejoría en cuanto al rango de absorción (en torno a 454 nm) si lo comparamos con TOD (155,3 nm) y con NBD (267 nm). Esta absorción de la molécula TOT es muy limitada (UV-cercano y azul) y con poca intensidad por lo que es todavía necesario mejorar el sistema desplazando la absorción electrónica hacia el rojo y aumentando su intensidad.

Al introducir sustituyentes, se desplaza la absorción de la molécula hacia el rojo (pico de absorción a 577 nm), pero la densidad de almacenamiento es menor (1,46 kJ/g), aunque

mejor respecto a NBD y a TOD. Esto es debido a que la energía es muy parecida (213,33 kJ/mol) pero al introducir los sustituyentes aumenta su peso molecular (146,45 kJ/mol). El cubadieno sustituido con -CN y -NH<sub>2</sub> también presenta dos posibles isómeros como fotoproductos, pero en este caso presenta una mejora respecto al cubadieno sustituido sin sustituir: una barrera fotoinducida más baja (51 kcal/mol frente a 68 kcal/mol) para formar el CUD-S. En cambio, en el resto de parámetros que cambian, el CUD-S-D resulta en un empeoramiento.

#### **4.1. Problemática del sistema de llegar al CUD**

La intersección cónica en todos los sistemas estudiados permite la población del estado fundamental, pero con los siguientes inconvenientes:

- Presencia de una barrera de alta energía para llegar al CUD y no se encuentra cerca de la intersección cónica: el sistema puede eventualmente evolucionar para formar el CUD en escalas de tiempos largas.
- La intersección cónica se encuentra cerca de la geometría de la molécula de partida TOT, (Franck-Condon) donde puede relajarse en tiempos pequeños debido a la conversión interna.

Por lo cual, el sistema se excita para llegar al estado electrónico excitado, se relaja vibracionalmente hasta llegar a la intersección cónica, y desde ahí, a la molécula le resulta más fácil llegar al estado fundamental de TOT que pasar por el estado de transición y poblar el estado fundamental de CUD.

## **5. Conclusiones**

El sistema propuesto durante el Trabajo Fin de Master, tricicloocta-1,3,5,7-tetraeno – cubadieno (TOT-CUD), comporta una serie de mejoras respecto a los sistemas antecedentes de MOST, debido a que absorbe fotones también dentro del espectro solar, tiene una densidad de almacenamiento más alta y no forma productos secundarios. Sin embargo, su fotoquímica se complica debido a la presencia de una barrera energética considerable.

El sistema TOT-CUD sustituido (con -NH<sub>2</sub>, -CN) introduce una esperada transferencia de carga intramolecular (efecto “*push-pull*”) que permite desplazar considerablemente su absorción electrónica en el rojo y aumentar la intensidad de absorción (proporcional a la fuerza del oscilador). Sin embargo, ha sido posible reducir solo parcialmente su barrera

energética de fotociclación. Además, su densidad de almacenamiento es importante, pero inferior en comparación con el sistema TOT-CUD no sustituido.

Como particularidad de los cubadienos respecto a los cubanos estudiados en el Trabajo Fin de Grado, ambos sistemas (TOT-CUD no sustituido y sustituido) admiten dos distintos isómeros de alta energía para el almacenamiento de la energía, según el tipo de camino fotoquímico.

En general, si se admite un bajo rendimiento cuántico de fotoisomerización y una complejidad intrínseca a nivel sintético (el TOD es en principio disponible comercialmente con número de registro CAS 71278-50-7, según SciFinder, pero no eventuales compuestos sustituidos), el sistema TOD-CUD tiene las potencialidades para poderse convertir en un MOST apreciable para aplicaciones reales, sobre todo por su rango de absorción que cae a lo largo del espectro visible – UV cercano y debido a su alta densidad de almacenamiento.

## **6. Procedimientos experimentales**

Los cálculos se han lanzado en el clúster de superordenadores del grupo de investigación. Un Clúster es un conjunto de recursos informáticos que permite usar la potencia computacional agregada de cálculo para resolver problemas complejos en ciencia e ingeniería, también se conoce como computación de alto rendimiento. Para conectarse al clúster se ha utilizado el software PUTTY debido a que este contiene el protocolo SSH (*Secure SHell*) que permite conectarse al clúster desde la red de la Universidad de Alcalá. Para transferir los archivos desde el ordenador al clúster, se ha utilizado el software WinSCP. Para el visionado de las moléculas, sus orbitales moleculares y sus vibraciones se ha utilizado el software Avogadro<sup>14</sup> (para ficheros de salida de Gaussian) y Jmol<sup>17</sup> (para ficheros de salida de Molcas). Todos los softwares utilizados, aparte Gaussian (para el cual el grupo de investigación posee una licencia de tipo Campus), son gratuitos para uso académicos y disponibles para el sistema operativo Microsoft Windows 10.

## 7. Bibliografía

1. Lennartson, A.; Roffey, A.; Moth-Poulsen, K. Designing photoswitches for molecular solar thermal energy storage. *Tetrahedron letters* **2015**, *56*, 1457-1465.
2. Nucci, M.; Marazzi, M.; Frutos, L. M. Mechanochemical Improvement of Norbornadiene-Based Molecular Solar-Thermal Systems Performance. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 19496.
3. Sampedro, D.; Migani, A.; Pepi, A.; Busi, E.; Basosi, R.; Latterini, L.; Elisei, F.; Fusi, S.; Ponticelli, F.; Zanirato, V.; Olivucci, M. Design and Photochemical Characterization of a Biomimetic Light-Driven Z/E Switcher. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9349-9359.
4. García-Iriepa, C.; Marazzi, M.; Frutos, L. M.; Sampedro, D. E/Z Photochemical switches: syntheses, properties and applications. *RSC advances* **2013**, *3*, 6241.
5. Lennartson, A.; Roffey, A.; Moth-Poulsen, K. Designing Photoswitches for Molecular Solar Thermal Energy Storage. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1457-1465.
6. Börjesson, K.; Lennartson, A.; Moth-Poulsen, K. Efficiency Limit of Molecular Solar Thermal Energy Collecting Devices. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 585-590.
7. Moth-Poulsen, K. Molecular Systems for Solar Thermal Energy Storage and Conversion. In *Organic Synthesis and Molecular Engineering*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, **2013**; pp 179-196.
8. Gray, V.; Lennartson, A.; Ratanalert, P.; Börjesson, K.; Moth-Poulsen, K. Diaryl-Substituted Norbornadienes with Red-Shifted Absorption for Molecular Solar Thermal Energy Storage. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5330-5332.
9. Gaussian 09, Revision C.01. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J.

- Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
10. Fdez. Galván, I.; Vacher, M.; Alavi, A.; Angeli, C.; Aquilante, F.; Autschbach, J.; Bao, J. J.; Bokarev, S. I.; Bogdanov, N. A.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Creutzberg, J.; Dattani, N.; Delcey, M. G.; Dong, S. S.; Dreuw, A.; Freitag, L.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Gendron, F.; Giussani, A.; González, L.; Grell, G.; Guo, M.; Hoyer, C. E.; Johansson, M.; Keller, S.; Knecht, S.; Kovačević, G.; Källman, E.; Li Manni, G.; Lundberg, M.; Ma, Y.; Mai, S.; Malhado, J. P.; Malmqvist, P. Å; Marquetand, P.; Mewes, S. A.; Norell, J.; Olivucci, M.; Oppel, M.; Phung, Q. M.; Pierloot, K.; Plasser, F.; Reiher, M.; Sand, A. M.; Schapiro, I.; Sharma, P.; Stein, C. J.; Sørensen, L. K.; Truhlar, D. G.; Ugandi, M.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Weser, O.; Wesolowski, T. A.; Widmark, P.; Wouters, S.; Zech, A.; Zobel, J. P.; Lindh, R. OpenMolcas: From Source Code to Insight. *J. Chem. Theory Comput.* , **15**, 5925.
  11. Ostlund, N. S.; Szabo, A. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory; *Dover Publications*: **2012**
  12. Shiozaki, T.; Győrffy, W.; Celani, P.; Werner, H. Communication: Extended multi-state complete active space second-order perturbation theory: Energy and nuclear gradients. *The Journal of chemical physics* **2011**, *135*, 081106-081106.
  13. Pulay, P.; A perspective on the CASPT2 method. *International Journal of Quantum Chemistry* **2011** *111*(13):3273 – 3279
  14. <https://gaussian.com/scan/>
  15. Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D.; Vandermeersch, T.; Zurek E.; Hutchison G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics* **2012**, *4*:17
  16. Fukui, K. *The path of chemical reactions - the IRC approach*. *Accounts of chemical research* **1981**, *14*, 363-368.
  17. Willighagen E. L. Processing CML Conventions in Java. *Internet Journal of Chemistry*. **2001**, *4*.

## 8. ANEXOS

### 8.1. Anexo 1: Archivos de entrada para optimizar en el estado electrónico excitado con la teoría CASSCF a través del software OpenMolcas

#### Cálculo del espectro con CASPT2

(2 estados electrónicos:  $S_0, S_1$ )

> export MOLCAS\_MOLDEN=ON

&Gateway  
coord=Cubano-S.xyz  
Group = NoSym  
Basis = 6-31G\*\*  
RICD

&SEWARD  
Doana

&RASSCF  
LUMORB  
SYMMETRY  
1  
SPIN  
1  
NACTEL  
8 0 0  
FROZEN  
0  
INACTIVE  
32  
RAS2  
8  
CIROOT  
2 2 1

&CASPT2  
multistate=2 1 2  
MaxIter=1000  
Imaginary shift  
0.2  
IPEA  
0.0

>>COPY \$Project.JobMix JOB001

&Rassi  
Nrofjobiphs  
1 2  
1 2  
EJob

#### Cálculo del espectro con CASPT2

(4 estados electrónicos:  $S_{0-3}$ )

> export MOLCAS\_MOLDEN=ON

&Gateway  
coord=tot.xyz  
Group = NoSym  
Basis = 6-31G\*\*  
RICD

&SEWARD  
Doana

&RASSCF  
LUMORB  
SYMMETRY  
1  
SPIN  
1  
NACTEL  
8 0 0  
FROZEN  
0  
INACTIVE  
22  
RAS2  
8  
CIROOT  
4 4 1

&CASPT2  
multistate=4 1 2 3 4  
MaxIter=1000  
Imaginary shift  
0.2  
IPEA  
0.0

>>COPY \$Project.JobMix JOB001

&Rassi  
Nrofjobiphs  
1 4  
1 2 3 4  
EJob

Optimización de la intersección cónica

con CASSCF

```
> export MOLCAS_MOLDEN=ON  
> export MOLCAS_REDUCE_PRT=NO  
> export MOLCAS_MEM=10000 Mb
```

```
&Gateway  
coord=IC-Molcas-8.xyz  
Group=NoSym  
Basis=6-31G**  
RICD  
Constraints  
a = Ediff  
Value  
a = 0.000  
End of Constraints
```

```
>>> EXPORT MOLCAS_MAXITER=300  
>>> DoWhile
```

```
&SEWARD  
Doana
```

```
&RASSCF  
LUMORB  
SYMMETRY  
1  
SPIN  
1  
NACTEL  
8 0 0  
FROZEN  
0  
INACTIVE  
22  
RAS2  
8  
CIROOT  
2 2 1  
RlxRoot=2
```

```
&ALASKA  
pnew
```

```
>>COPY $WorkDir/$Project.RunFile  
$WorkDir/RUNFILE2
```

```
&RASSCF  
LUMORB  
SYMMETRY  
1  
SPIN  
1  
NACTEL
```

```
8 0 0  
FROZEN  
0  
INACTIVE  
22  
RAS2  
8  
CIROOT  
2 2 1  
RlxRoot=1  
  
&ALASKA  
pnew  
  
&SLAPAF  
  
>>> EndDo <<<
```

## Optimización del estado de transición

### con CASSCF

```
> export MOLCAS_MOLDEN=ON
```

```
&Gateway
```

```
coord=TS-S1-Molcas.xyz
```

```
Group = NoSym
```

```
Basis = 6-31G**
```

```
RICD
```

```
Constraint
```

```
R1 = Bond C5 C8
```

```
R2 = Bond C6 C7
```

```
Value
```

```
R1 = 2.2 Angstrom
```

```
R2 = 1.7 Angstrom
```

```
End of Constraint
```

```
>>> Do while <<<
```

```
&SEWARD
```

```
Doana
```

```
&RASSCF
```

```
LUMORB
```

```
SYMMETRY
```

```
1
```

```
SPIN
```

```
1
```

```
NACTEL
```

```
8 0 0
```

```
FROZEN
```

```
0
```

```
INACTIVE
```

```
22
```

```
RAS2
```

```
8
```

```
CIROOT
```

```
2 2 1
```

```
Rlxroot= 2
```

```
&SLAPAF
```

```
Iterations=300
```

```
FindTS
```

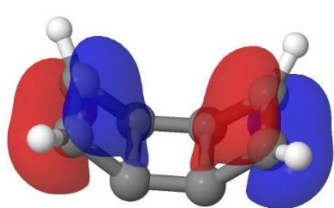
```
PRFC
```

```
>>> EndDo <<<
```

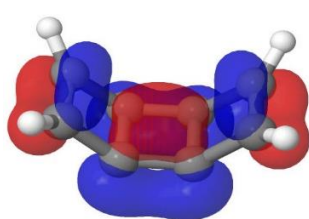


## 8.2. Anexo 2: Espacio Activo (8,8) de las moléculas TOT y TOT-S

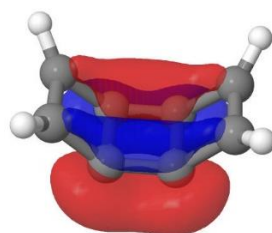
### TOT



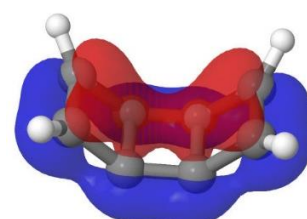
HOMO



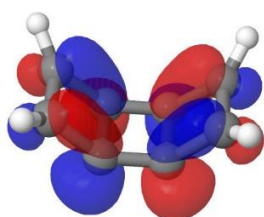
HOMO-1



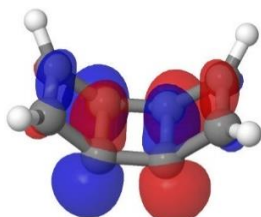
HOMO-2



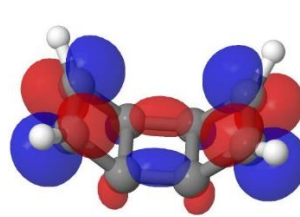
HOMO-3



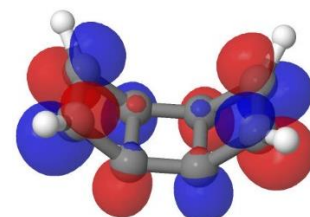
LUMO



LUMO+1

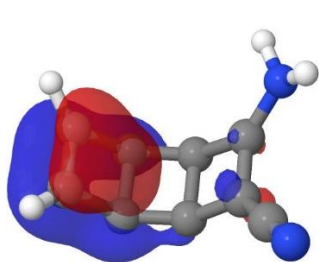


LUMO+2

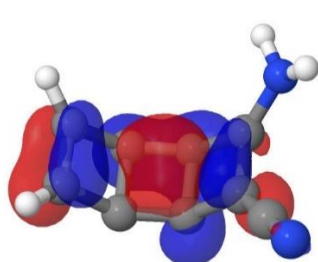


LUMO+3

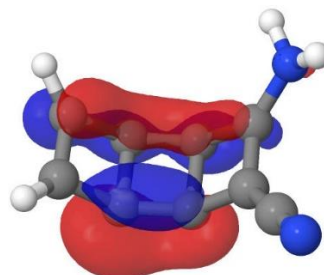
### TOT-S



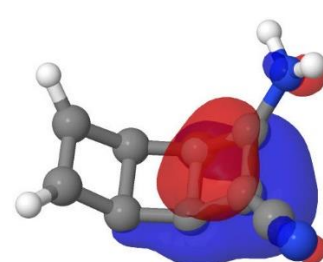
HOMO



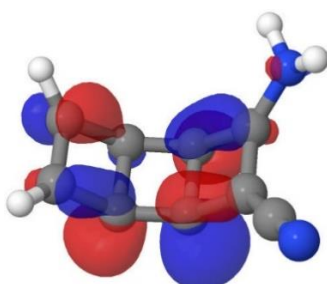
HOMO-1



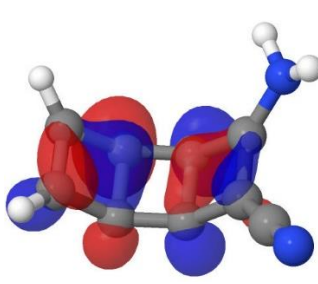
HOMO-2



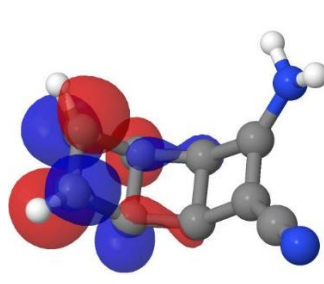
HOMO-3



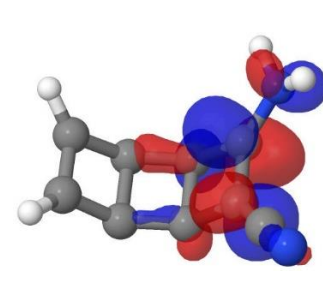
LUMO



LUMO+1



LUMO+2



LUMO+3