

OCH-FC

DOC-Q

L537

C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSTGRADO

RESISTIVIDADES MOLECULARES Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS EN
ALAMBRES MOLECULARES ORGANICOS DEL TIPO
DADOR-CANAL DE CONDUCCION-ACEPTOR

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial
de los requisitos para optar
al grado de
Doctor en Ciencias
con mención en Química



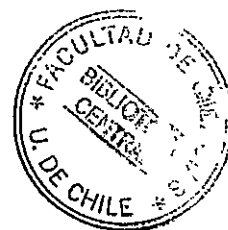
MANUEL ANDRÉS LEIVA GUZMÁN

Director de Tesis: Dr. Raúl G. E. Morales S.

Santiago, Chile

2002

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSTGRADO



INFORME DE APROBACIÓN TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la escuela de postgrado de la facultad de ciencias que la tesis de Doctorado presentada por el candidato

MANUEL ANDRÉS LEIVA GUZMÁN

Ha sido aprobada por la comisión de evaluación de tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química en el examen de defensa rendido el día 2002

Director de tesis:

Dr. Raúl G. E. Morales Segura

Handwritten signature of Raúl G. E. Morales Segura in black ink, written over a horizontal line.

Comisión evaluadora de Tesis

Dr. Fernando R. Díaz Alzadora

Handwritten signature of Fernando R. Díaz Alzadora in black ink, written over a horizontal line.

Dr. Carlos Díaz Valenzuela

Handwritten signature of Carlos Díaz Valenzuela in black ink, written over a horizontal line.

Dr. Jorge R. Letelier Domínguez

Handwritten signature of Jorge R. Letelier Domínguez in black ink, written over a horizontal line.

Dr. Carlos P. Sotomayor López

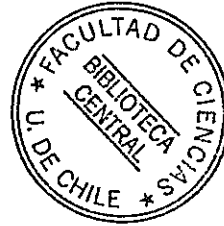
Handwritten signature of Carlos P. Sotomayor López in black ink, written over a horizontal line.

Dr. Antonio L. Zanocco Loyola

Handwritten signature of Antonio L. Zanocco Loyola in black ink, written over a horizontal line.

(Presidente)

Handwritten signature of Antonio L. Zanocco Loyola in black ink, written over a horizontal line.



*"Cuando rompas todas tus amarras,
podrás atarte con los mas hermosos nudos"*

Alejandro Jodorowsky (1930-)

*A mis padres,
Tili y Tito.*

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. Raúl G.E. Morales y al MCs. Víctor Vargas C. por su guía y estímulo durante esta etapa de formación científica, labor que realizaron como grandes maestros, conjugando rigurosidad, paciencia y amistad.

Al Dr. Víctor Cifuentes, por quien llegue a la Facultad de Ciencias, por su apoyo e incondicional confianza.

A mis colegas y amigos del Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular, Carmen Gloria, Carlos, Claudio y Patricio, por su compañía y desinteresada ayuda.

A mis amigos, Marcia, Pablo, Junia, Alejandra, Domingo, Patricia, Juan Luis, Patricio, Rodrigo, Alexia, Vicente, Fabiola, Paula, Marcelo,... y a quienes llevo en mi corazón, por su compañía y amistad.

A Luzmira, por su constante colaboración e interés en mis avances durante mis estudios e investigación.

A los profesores que participaron de la comisión revisora de tesis por su aporte, para llevar a buen término esta tesis. Y a todos quienes de alguna manera participaron de mi formación científica.

Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico, el cual mediante los proyectos FONDECYT Regula N° 1990709 y para estudiantes de doctorado N° 2990015, financiaron la realización de esta tesis.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, la cual financio mis estudios mediante la Beca de Doctorado y la Beca de termino de tesis.

Al Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile que mediante las becas PG/006/98 y PG/049/99 mediante las cuales se financió parcialmente esta tesis.

Al Laboratorio de Fluorescencia Dinámica (LFD), de la Universidad de Illinois Urbana-Champaign (UIUC), por las facilidades otorgadas para realizar mediciones de tiempos de vida. El LFD se financia gracias a la División de Recursos de la Investigación de los Institutos Nacionales de Salud (PH 5 P41-RRO3155) y a la UIUC

A la Universidad de Chile, mi *alma mater*

A mis Padres, Otilia y Manuel, hermanos y su familia, Bárbara, Varinia, Constanza, Francisca, Ariel y Juan Cristóbal, por su amor.

A Dios, por la vida.

Abstract

The determination and characterization of the physical chemical properties of the structures denominated "molecular wires", belongs to a new and emergent research area known as "molecular electronics". In this sense, we have studied molecular organic species that have showed intramolecular electronic charge transfer processes at long distances. This fact might be interpreted as a macroscopic conduction process.

The aim of this thesis is the characterization of the electronic properties of intramolecular conduction and its molecular resistance. Both properties are related to one-dimensional molecular wires. These are composed of an electron-donor and an electron-acceptor group and a π orbital conjugated system, called "conduction channel", which works as physical connector between both groups. And this conjugated system acts as an monodirectional unit during the charge transfer process. Respecting to the charge transfer process the latter is set up as an unidirectional conduction unity and is further composed of oligomers such as olefinic, imine and aza unities.

This study was realized from an experimental and theoretical point of view, using spectroscopic techniques (IR, NMR, UV-Vis) and computational *ab-initio* and semiempirical calculation methods (AM1, ZINDO1, ZINDO/S-CIS).

The results obtained allow us to characterize the role of the molecular wires regards to the charge transfer process, in both ground and excited electronic states, in accordance to its molecular architecture and electronic structure.

Índice de Materias

Cita	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Abstract	vi

Capítulo 1

Introducción a las propiedades electrónicas de conducción intramolecular y resistencias de alambres moleculares unidimensionales

Resumen	1
1.1. Antecedentes e Investigación propuesta	2
1.2. Hipótesis	6
1.3. Sistemas moleculares modelos	7
1.4. Guía y Estructura de esta tesis	8
1.5. Referencias bibliográficas	11

Capítulo 2

Efecto puente y transferencia de carga a distancia en el estado electrónico fundamental en compuestos estilbenoides para-sustituidos

Resumen	15
2.1 Introducción	16
2.2 Parte Experimental	18
2.2.1. Solutos y solventes	18
2.2.2. Resonancia magnética Nuclear de ^{13}C	18
2.2.3. Cálculos de la teoría de orbitales moleculares	19
2.3 Resultados y Discusión	20
2.3.1 Asignación Espectral de RMN- ^{13}C	20
2.3.2 Transferencia de carga a distancia	24
2.3.3 Caracterización del efecto de la unidad puente	25
2.3.4 Polarización electrónica y acumulación de carga en la unidad puente	30
2.4 Conclusiones	31
2.5 Referencias bibliográficas	32

Capítulo 3

Efecto del sustituyente en el proceso de transferencia de carga en compuestos orgánicos del tipo N-bencilidenanilinas

Resumen	34
3.1. Introducción	35
3.2. Parte teórica	37
3.3. Resultados y Discusión	37
3.3.1 Asignación Espectral de RMN- ¹³ C	37
3.3.2 Efecto del sustituyente en el proceso de transferencia de carga	40
3.3.3 Efecto del átomo de nitrógeno imínico en el proceso de transferencia de carga	44
3.4 Conclusiones	46
3.5 Referencias bibliográficas	47

Capítulo 4

Superficies de potencial torsional en sistemas moleculares de tipo estilbenoide

Resumen	48
4.1 Introducción	49
4.2 Parte teórica	51
4.3 Resultados y Discusión	52
4.3.1 Estructura molecular de los sistemas en estudio	52
4.3.2 Cálculos teóricos de la geometría molecular de mínima energía.	57
4.3.2.1 Resultados con métodos semiempíricos AM1 y PM3	57
4.3.2.2 Resultados con métodos <i>ab-initio</i>	58
4.3.2 Superficies de torsión molecular	59
4.3.3.1 Efecto puente y torsión molecular	62
4.4 Conclusiones	65
4.5 Referencias bibliográficas	66

Capítulo 5

Resistividades en alambres moleculares orgánicos en estado electrónico fundamental

Resumen	68
5.1 Introducción	69
5.2 Parte Experimental y teórico	70

5.2.1 Modelo de Conducción unidimensional en el estado electrónico fundamental	70
5.2.2 Cálculos de la teoría de orbitales moleculares	73
5.3 Resultados y Discusión	74
5.3.1. Momentos bipolares	74
5.3.1.1. Contribuciones pares e impares en los momentos dipolares	79
5.3.2. Resistividades moleculares	89
5.4 Conclusiones	94
5.5 Referencias bibliográficas	95

Capítulo 6

Transferencia de carga fotoinducida en compuestos tipo estilbenoide

Resumen	96
6.1 Introducción	97
6.2 Parte Experimental y teórica	98
6.2.1. Solutos y solventes	98
6.2.2. Espectros de absorción y emisión	99
6.2.3. Métodos solvatocrómicos	99
6.2.4. Cálculos de densidades de carga y transferencia de carga	100
6.2.5. Calculo de momentos dipolares en los estados electrónicos excitados	101
6.2.6. Cálculos de la teoría de orbitales moleculares	102
6.3 Resultados y Discusión	103
6.3.1. Asignación espectral de la banda de transferencia de carga	103
6.3.2. Momento dipolar en el estado electrónico excitado	109
6.3.3. Transferencia de carga fotoinducida	113
6.4 Conclusiones	117
6.5 Referencias bibliográficas	119

Capítulo 7

Propiedades fluorescentes de compuestos de tipo estilbenoide

Resumen	121
7.1 Introducción	122
7.2 Parte Experimental y teórica	123

7.2.1 Síntesis y Purificación	123
7.2.2. Espectros de Fluorescencia y Absorción	123
7.2.3. Rendimientos Cuánticos	124
7.2.4. Tiempos de vida de Fluorescencia	124
7.2.5. Cálculos de la teoría de orbitales moleculares	125
7.3 Resultados y Discusión	125
7.3.1. Espectros de Absorción UV-Visible y Fluorescencia	125
7.3.2. Efecto solvente en los máximos de absorción y emisión.	130
7.3.3. Fluorescencia en matriz de poli-metilmacrilato de metilo	133
7.3.4. Rendimientos Cuánticos	135
7.3.5. Tiempos de vida de fluorescencia	136
7.3.6. Constantes de desactivación radiativas y no radiativas	137
7.3.7. Efecto de la temperatura en la emisión fluorescente	138
7.3.8. Aplicación de un modelo de dos estados para DCCA	142
7.4 Conclusiones	148
7.5 Referencias bibliográficas	149

Capítulo 8

Resistividades moleculares en el estado electrónico excitado de alambres moleculares del tipo olefínico y azo

Resumen	151
8.1 Introducción	152
8.2 Parte Experimental y Teórica	153
8.2.1 Modelo de Conducción monodimensional en el estado electrónico excitado	153
8.2.2 Cálculos de la teoría de orbitales moleculares	155
8.3 Resultados y Discusión	156
8.3.1 Resistividades moleculares en el estado electrónico excitado	156
8.3.2 Parámetros de conducción monodimensional en el estado electrónico excitado	160
8.4 Conclusiones	161
8.5 Referencias bibliográficas	162

Capítulo 9

Conclusiones

9. Conclusiones	163
Publicaciones y presentaciones a congresos	167

Índice de Tablas

Capítulo 2

Tabla 2.1.	Desplazamientos químicos experimentales (δ_{Exp}) para los sistemas moleculares en estudio	20
Tabla 2.2.	Desplazamientos químicos calculados (δ_{Cal}) para los sistemas moleculares en estudio	22
Tabla 2.3.	Carga neta por centros (u.e.) para los sistemas moleculares en estudio	26
Tabla 2.4.	Densidad electrónica en el doble enlace C=N y momento dipolar para los sistemas moleculares en estudio	31

Capítulo 3

Tabla 3.1.	Desplazamiento químico experimental de ^{13}C -RMN por centros en ppm de N-Bencilidenanilinas	38
Tabla 3.2.	Desplazamientos químicos teóricos de ^{13}C -RMN por centro en ppm de N-Benzylidenanilinas	38
Tabla 3.3.	Densidades de carga neta por centros (u.e.) para la serie ambas familias de N-Bencilidenanilinas, DNCA y DCNA	41
Tabla 3.4.	Parametrización experimental de desplazamientos químicos versus carga neta teórica ($\delta = a q + \delta^p$)	41
Tabla 3.5.	Densidad electrónica en el puente C=N y el momento dipolar calculado (μ) de N-Bencilidenanilinas (HF/6-31G*)	46

Capítulo 4

Tabla 4.1.	Parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares de 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA)	53
Tabla 4.2.	Parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares de 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroazobenceno (DNNA)	54
Tabla 4.3.	Parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares de 4-Nitrobenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (DNCA)	55
Tabla 4.4.	Parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares de 4-(N,N-dimetilamino)benciliden-4'-Nitroanilina (DCNA)	56

Tabla 4.5. Momentos dipolares y experimentales de 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA), N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA), N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA)	66
---	----

Capítulo 5

Tabla 5.1. Momentos dipolares (μ) en unidades Debye calculados mediante el método AM1	74
Tabla 5.2. Constantes de conducción unidimensionales según AM1	79
Tabla 5.3. Resistencias moleculares (R) en $k\Omega$ calculadas mediante AM1	89
Tabla 5.5. Sección eficaz (S) y resistividades (ρ) según AM1 de alambres moleculares estudiado	93

Capítulo 6

Tabla 6.1. Caracterización de la banda de transferencia de carga de compuestos del tipo 4-(N,N-Dimetilamino)-4'-Nitroestilbenos y bifenilo	103
Tabla 6.2. Corrimientos solvatocrómicos, máximos de absorción (ν_a) y de emisión (ν_f) y corrimientos de stokes (ν_{st}) en compuestos del tipo 4-(N,N-Dimetilamino)-4'-Nitroestilbenos y bifenilo	110
Tabla 6.3. Resultados de aplicar modelo solvatocrómico	111
Tabla 6.4. Distribución de cargas en los principales fragmentos moleculares, calculadas empleando el método INDO/S-CIS//HF/6-31G, en el estado electrónico fundamental (Q) y excitado (Q_e) y la transferencia de carga fotoinducida (ΔQ_{ef}) para compuestos del tipo 4-(N,N-Dimetilamino)-4'-Nitro estilbenos y bifenilo	115

Capítulo 7

Tabla 7.1. Máximos de absorción (ν_a), de emisión (ν_f) y corrimientos de stokes (ν_{st}) en solución de ciclohexano, tetrahidrofurano, etanol y octanol de compuestos del tipo 4-(N,N-Dimetilamino)-4'-Nitro estilbenoide	127
Tabla 7.2. Efecto de la polaridad del solvente en los máximos de absorción y emisión en compuestos de tipo estilbenoides	132
Tabla 7.3. Cambio de momento dipolar entre el estado fundamental y el estado de transferencia de carga ($\Delta\mu_{ef}$), momento dipolar en el estado electrónico excitado (μ_e) y fundamental (μ_f) en Debyes [†] de compuestos de tipo estilbenoide	132

Tabla 7.4.	Rendimientos cuánticos en solución de ciclohexano (CHx), tetrahidrofurano (THF), etanol (EtOH) y octanol (OcOH).	135
Tabla 7.5.	Tiempos de vida de los sistemas en estudio en ciclohexano (CHx) y en matriz polimérica de metilmetacrilato de metilo (pMMA)	137
Tabla 7.6.	Rendimientos cuánticos radiativos, no radiativo y constantes de desactivación radiativa y no radiativa en compuestos de tipo estilbeno en solución de ciclohexano (CHx) y en matriz polimérica (pMMA)	138
Tabla 7.7.	Constantes de velocidad empleando un modelo bi-exponencial para 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA) y tiempos de vida calculados	147

Capítulo 8

Tabla 8.1.	Transferencia de carga fotoinducida $\pi\text{-}\pi^*$ calculada ZINDO/S-CIS en el grupo aceptor (ΔQ_A) y transferencia de carga neta (Q_r) referida al estándar ($n=0$) para sistemas del tipo $\text{Me}_2\text{N}-(\text{X}=\text{Y})_n\text{-Aceptor}$	156
Tabla 8.2.	Transferencia de carga fotoinducida $\pi\text{-}\pi^*$ calculada ZINDO/S-CIS en el grupo aceptor (ΔQ_A) y transferencia de carga neta (Q_r) referida al estándar ($n=0$) para sistemas del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph}-(\text{X}=\text{Y})\text{-Ph-NO}_2$	157
Tabla 8.3.	Parámetros monodimensionales de conducción molecular en estado electrónico fundamental y excitado	160
Tabla 8.4.	Sección eficaz (S) y resistividades moleculares (ρ) según AM1 de alambres estudiados	161

Índice de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1.1. Oligómeros propuestos para el estudio de transferencia de carga intramolecular del tipo Dador-alambre molecular-Aceptor (a) Compuestos tipo estilbenoide (d) N-bencilidenanilinas (e) y (d) Sistema oligoméricos del tipo olefínicos, amínicos y azo 8
- Figura 1.2. Esquema de la tesis 10

Capítulo 2

- Figura 2.1. Sistemas moleculares en estudio del tipo 4-N,N-Dimetilamino-4'-nitroestilbenides, designados $DX_{\alpha}X_{\beta}A$, donde X_{α} y X_{β} corresponden posición α y β respectivamente, 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA), 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminobifenil (DA), N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA), N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) 17
- Figura 2.2. Asignación espectral de los carbonos usando ^{13}C -RMN para los sistemas moleculares en estudio. 21
- Figura 2.3. Parametrización de desplazamientos químicos experimentales versus desplazamientos químicos calculados 23
- Figura 2.4. Desplazamiento químico de carbono C_4 versus carga neta 25
- Figura 2.5. Correlaciones de desplazamientos químicos entre:
a) 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminobifenil (DA),
b) N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA) versus 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA) 27
- Figura 2.6. Correlaciones de desplazamientos químicos entre: a) N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA), b) 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) versus 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA) 28
- Figura 2.7. Correlación lineal de los desplazamientos químicos C_1, C_2 y C_3 versus el momento dipolar de N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA), N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA), 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA) 29

Capítulo 3

Figura 3.1.	Sistemas moleculares del tipo N-benzylideneanilinas (a) N-(4-Nitrobenciliden)-4-D-anilinas (b) N-(4-D-benciliden)-4-nitroanilinas	36
Figura 3.2.	Desplazamientos químicos de ^{13}C -RMN para los sistemas moleculares en estudio	39
Figura 3.3.	Desplazamiento químico de ^{13}C -RMN para el centro atómico C_4 en función de la carga neta calculada, HF/6-31G(d)	43
Figura 3.4.	Distribución de carga calculada, HF/6-31G*, para los sistemas moleculares en estudio	44

Capítulo 4

Figura 4.1.	Sistemas moleculares D-Fenil-X=Y-Fenil-Aceptor: 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA), N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA), N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA)	49
Figura 4.2.	Superficies de torsión molecular en los sistemas 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) calculadas con la base HF/6-31G	60
Figura 4.3.	Superficies de torsión molecular en los sistemas moleculares N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA) y N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) calculadas con la base HF/6-31G	61
Figura 4.4.	Variación de carga de la unidad puente con la torsión molecular en los sistemas 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) calculadas con la base HF/6-31G	63
Figura 4.5.	Variación de carga de la unidad puente con la torsión en los sistemas moleculares N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA) y N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) calculadas con la base HF/6-31G	64

Capítulo 5

Figura 5.1. Sistemas oligoméricos en estudio	70
Figura 5.2. Momentos dipolares de oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-A$, A: CHO y NO_2 , y con D: $(CH_3)_2N-$ en el estado fundamental	75
Figura 5.3. Momentos dipolares de oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-CHO$ y $-NO_2$ con D: $(CH_3)_2N-$ en el estado fundamental	76
Figura 5.4. Momentos dipolares de oligómeros del tipo $D-(N=N)_n-A$, A con CHO y NO_2 , con D: $(CH_3)_2N-$ en el estado fundamental	77
Figura 5.5. Momentos dipolares de oligómeros del tipo $Me_2N-Ph-(N=N)_n-Ph-NO_2$ y $Me_2N-Ph-(HC=CH)_n-Ph-NO_2$	78
Figura 5.6. Oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$ y una proyección en el plano XY	80
Figura 5.7. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$	80
Figura 5.8. Oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-NO_2$ y una proyección en el plano XY	81
Figura 5.9. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-NO_2$	81
Figura 5.10. Oligómeros del tipo $Me_2N-Ph-(HC=CH)_n-Ph-NO_2$ y una proyección en el plano XY	82
Figura 5.11. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $Me_2N-Ph-(HC=CH)_n-Ph-NO_2$	82
Figura 5.12. Oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-CHO$ y una proyección en el plano XY	83
Figura 5.13. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-CHO$	83
Figura 5.14. Oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-NO_2$ y una proyección en el plano XY	84
Figura 5.15. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-NO_2$	84
Figura 5.16. Oligómeros del tipo $D-(N=N)_n-CHO$ y una proyección en el plano XY	85
Figura 5.17. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $Me_2N-(N=N)_n-CHO$	85
Figura 5.18. Oligómeros del tipo $D-(N=N)_n-NO_2$ y una proyección en el plano XY	86

Figura 5.19. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{NO}_2$	86
Figura 5.20. Oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$ y una proyección en el plano XY	87
Figura 5.21. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$	87
Figura 5.22. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $\text{D}-(\text{HC}=\text{N})_n-\text{NO}_2$ con $\text{D}: (\text{CH}_3)_2\text{N}-$ en el estado electrónico fundamental	90
Figura 5.23. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $\text{D}-(\text{HC}=\text{N})_n-\text{CHO}$ con $\text{D}: (\text{CH}_3)_2\text{N}-$ en el estado electrónico fundamental	90
Figura 5.24. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$ y $\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$ en el estado electrónico fundamental	91
Figura 5.25. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $\text{D}-(\text{HC}=\text{N})_n-\text{A}$ con $\text{A}: \text{CHO}$ y NO_2 y $\text{D}: (\text{CH}_3)_2\text{N}-$ en el estado electrónico fundamental	91
Figura 5.26 Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $\text{D}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{A}$ con $\text{A}: \text{CHO}$ y NO_2 y $\text{D}: (\text{CH}_3)_2\text{N}-$ en el estado fundamental	92

Capítulo 6

Figura 6.1. Sistemas moleculares de tipo estilbenoide 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroazobenceno (DNNA), 4-(N,N-Dimetil-amino)enciliden-4'-Nitroanilina (DCNA) y 4-Nitroenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (DNCA) y 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitrobifenilo (DA)	98
Figura 6.2. Espectros de absorción experimentales en solución de ciclohexano y Fuerzas de Oscilador calculadas en la aproximación INDO/S-CIS//HF/6-31G	104
Figura 6.3. Efecto del solvente sobre los corrimientos espectral del máximo de absorción de la banda de transferencia de carga	106
Figura 6.4. Orbitales Moleculares HOMO y LUMO (INDO/S-CIS//HF/6-31G), de compuestos del tipo estilbenoide. (gris oscuro indica valores positivos y gris claro indica valores negativos) 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroazobenceno (DNNA), 4-(N,N-Dimetil-amino)enciliden-4'-Nitroanilina (DCNA) y 4-Nitroenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (DNCA) y 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitrobifenilo (DA)	107

- Figura 6.5.** Energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO calculados (INDO/S-CIS//HF/6-31G) de compuestos del tipo estilbenoide. 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroazobenceno (DNNA), 4-(N,N-Dimetil-amino)benciliden-4'-Nitroanilina (DCNA), 4-Nitrobenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (DNCA) y 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitrobifenilo (DA) 109
- Figura 6.6.** Efecto solvatocrómico aplicando el modelo de Lippert, corrimiento de stokes (ν_{st}) vs función del solvente (Δf) de compuestos del tipo estilbenoide. 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), 4-(N,N-Dimetil-amino)benciliden-4'-Nitroanilina (DCNA), 4-Nitrobenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (DNCA) y del bifenilo 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitrobifenilo (DA) 111
- Figura 6.7.** Proyecciones XY del momento dipolar en el estado electrónico (a) fundamental y (b) excitado en compuestos del tipo estilbenoide. 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), 4-(N,N-Dimetil-amino)benciliden-4'-Nitroanilina (DCNA), 4-Nitrobenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (DNCA) y del bifenilo 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitrobifenilo (DA) 112
- Figura 6.8.** Diferencia de densidad de carga entre el estado electrónico excitado respecto de fundamental, (gris oscuro indica valores positivos y gris claro indica valores negativos) calculadas a partir de INDO/S-CIS//HF/6-31G, de compuestos tipo estilbenoide, 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroazobenceno (DNNA), 4-(N,N-Dimetil-amino)benciliden-4'-Nitroanilina (DCNA), 4-Nitrobenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (DNCA) y 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitrobifenilo (DA) 113
- Figura 6.9.** Propiedades electrónicas de la unidad puente (a) acumulación de carga y (b) polarización tanto en el estado electrónico fundamental como excitado. 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (-C=C-), 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroazobenceno (-N=N-), 4-(N,N-Dimetil-amino)benciliden-4'-Nitroanilina (-C=N-) y 4-Nitrobenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (-N=C-) 116

Capítulo 7

- Figura 7.1.** Sistemas moleculares de tipo estilbenoide 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA), N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA), N-(4'-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) 123
- Figura 7.2.** Espectros de emisión fluorescente y absorción de compuestos tipo estilbenoide en solución de ciclohexano y tetrahidrofurano. 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA), N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA), N-(4'-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) 126

Figura 7.3.	Diagrama de correlación de estado electrónicos en sistemas moleculares de compuestos del tipo 4-(N,N-Dimetilamino)-4'-Nitro estilbenoide. Valores calculados con INDO/S-CIS//HF/6-31G y full CI	128
Figura 7.4.	Espectros de emisión fluorescente, excitación (corregidos) y absorción de compuestos tipo estilbenoide en solución de ciclohexano y tetrahidrofurano. 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilamino- estilbeno (DCCA), N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA), N-(4-nitroben- ciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-Nitro-4-N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA)	129
Figura 7.5.	Efecto del solvente, en los máximos de absorción y emisión fluorescente vs. la escala de polaridad del solvente (SPP) de compuestos del tipo estilbenoide. 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), 4-(N,N-Dimetil-amino)benciliden-4'-Nitroanilina (DCNA) y 4-Nitrobenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (DNCA) en solución de ciclohexano (CHx), n-butileter (Bu ₂ O), n-etileter (Et ₂ O), acetato de etilo (EtOAc), etanol (EtOH) y octanol (OcoH)	131
Figura 7.6.	Espectros de emisión en matriz de poli-Metilmetacrilato de metilo (pMMA) y en solución de ciclohexano (CHx) y tetrahidrofurano (THF)	134
Figura 7.7.	Espectros de emisión de compuestos tipo estilbenoide en octanol en función de la temperatura. 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), 4-(N,N-Dimetil-amino)benciliden-4'-Nitroanilina (DCNA) y 4-Nitrobenciliden-4'-(N,N-Dimetil-amino)anilina (DNCA)	140
Figura 7.8.	Gráfico de Arrhenius, $1/\phi - 1$ vs. $1/T$. Energías de activación estimadas de la pendiente: E_a (DCCA) = $35,1 \pm 1,9$ kJ·mol ⁻¹ , E_a (DCNA) = $30,0 \pm 1,4$ kJ·mol ⁻¹ , E_a (DNCA) = $18,4 \pm 0,5$ kJ·mol ⁻¹ , E_a (DNNA) = $16,3 \pm 2,5$ kJ·mol ⁻¹	141
Figura 7.9.	Esquema de decaimiento propuesto para la emisión fluorescente en DCCA	142
Figura 7.10.	Tiempos de vida calculados empleando el modelo bi-exponencial para el compuesto 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA) con $k_{21} = 6,58 \cdot 10^8 s^{-1}$	146

Capítulo 8

Figura 8.1.	Sistemas moleculares modelos para el estudio de la resistividad molecular En el estado electrónico excitado	152
Figura 8.2.	Resistividades moleculares en función de la longitud del alambre molecular de sistemas del tipo Me ₂ N-(X=X) _n -A	157

- Figura 8.3.** Resistividades moleculares en función de la longitud del alambre molecular de sistemas del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(X=X)}_n\text{-Ph-NO}_2$ 158
- Figura 8.4.** Carga transferida por el grupo: electrón-dador, electrón-aceptor y por cada unidad oligomérica en función de n en alambres moleculares del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(X=X)}_n\text{-Ph-NO}_2$ 159

Capítulo 1

Introducción a las propiedades electrónicas de conducción intramolecular y resistencias de alambres moleculares unidimensionales

*Mientras los hombres sean libres para preguntar lo que deben;
libres para decir lo que piensan; libres para pensar lo que quieren;
la libertad nunca se perderá y la ciencia nunca retrocederá*
Robert Oppenheimer (1904-1967)

Resumen

La caracterización y determinación de propiedades fisicoquímicas de estructuras denominadas "Alambres Moleculares", forman parte de una nueva y emergente área de investigación, conocida como "Electrónica Molecular". En este contexto, se enmarca el estudio de especies moleculares orgánicas que evidencian procesos de transferencia de carga electrónica intramolecular a distancia, ya que ésta última puede ser interpretada como un proceso de conducción macroscópico.

Así, en la presente tesis, se presentan resultados obtenidos referentes a la caracterización de las propiedades electrónicas de conducción intramolecular y de resistencias moleculares, asociadas a alambres moleculares unidimensionales del tipo Dador-Canal de Conducción - Aceptor, que se componen de un grupo electrón-dador y un grupo electrón-aceptor de carga electrónica, y de un "canal conductor", el cual se establece como una unidad de conducción unidireccional frente al proceso de transferencia de carga y esta compuesto por unidades del tipo olefínico, imínico y azo.

El estudio fue desarrollado tanto desde un punto de vista experimental, empleando técnicas espectroscópicas (IR, RMN, UV-Vis), como teórico, empleando métodos de cálculos computacionales de la teoría de orbitales moleculares (AM1, ZINDO1, ZINDO/S-CIS y *ab-initio*).

1.1. Antecedentes e Investigación propuesta

El desarrollo de componentes electrónicos eficientes y cada vez de menor tamaño, ha llevado a proponer métodos para emular funciones básicas de dispositivos electrónicos macroscópicos como sensores, diodos, alambres, etc.,¹⁻¹⁷ mediante moléculas o conglomerados de átomos, lo que ha dado lugar a una nueva área de investigación, llamada "Electrónica Molecular"¹⁸⁻²⁸. Es por ello que, el desarrollo y el estudio de materiales orgánicos moleculares²⁹⁻³⁴ o poliméricos³⁵⁻⁴⁴ con sistemas de electrones deslocalizados de tipo π , que presenten propiedades ópticas y eléctricas,⁴⁴⁻⁵⁶ han implicado significativos avances en esta área del conocimiento.

En el área de la electrónica molecular, sistemas moleculares orgánicos que presentan procesos de transferencia de carga intramolecular (TCI) a distancia, tanto en estado electrónico fundamental como excitado, son considerados como prototipos para el diseño de dispositivos electrónicos a escala nanométrica,⁵⁷⁻⁶⁰ debido a que estos procesos, de TCI, involucran un transporte de carga electrónica, que ocurre sin ruptura o formación de enlaces químicos, y que permite establecer una analogía entre el proceso molecular y los procesos de conducción macroscópica.

Los primeros avances en el desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares se iniciaron en 1974, cuando Aviram y Ratner² proponen el desarrollo de un "diodo molecular", basado en sistemas moleculares modelo de tipo orgánico, que presentan grupos electrón-dadores y electrón-aceptores, y que pueden interactuar mediante un sistema π conjugado que une a ambos grupos. Un sistema molecular de esta naturaleza posee las características esenciales de un diodo, vale decir, una alta polaridad y posibilidad de transferir carga a distancia en forma unidireccional, transferencia que puede ser inducida mediante una perturbación externa^{3,4,10,11,21,61,62}, ya sea química o física.

Un avance significativo en la generación de dispositivos electrónicos con propiedades "conductoras", fue realizado por Lehn y col,⁶³⁻⁶⁵ quienes

determinaron propiedades conductoras en moléculas lineales llamadas genéricamente carviológenos. Es debido a estos estudios y a las propiedades conductoras que presentan estos sistemas moleculares por lo que han sido denominados "alambres moleculares".⁶⁶⁻⁷⁰ Es así que, por alambre molecular se entiende a la unidad estructural que presenta un sistema orbital conjugado y que se establece como eje preferencial de conducción en un proceso de transferencia de carga (TC), y actúa como unión "puente" entre unidades moleculares extremas y orientadoras del proceso, tales como grupos electrón-dadores y electrón-aceptores.

Éstos y otros estudios, son los que han permitido establecer los requerimientos estructurales básicos de los sistemas moleculares que pueden actuar como alambres moleculares. Estos requisitos son: (i) Moléculas que cuentan con sistemas π conjugados. (ii) Moléculas con grupos electrón-dadores y electrón-aceptores que aumenten la conjugación. (iii) Moléculas que presenten estados electrónicos que involucren cambios significativos en sus propiedades electrónicas.

Además de estos requerimientos, es necesario precisar que el proceso de transporte de carga a través del alambre molecular depende de la naturaleza de los átomos constituyentes, estereoquímica molecular y naturaleza de los orbitales moleculares involucrados en el proceso de transferencia de carga a distancia (TCD), tanto en el estado electrónico fundamental como excitados.⁷¹⁻⁷⁵

Así mismo, se debe tener en cuenta que la generación del Estado de Transferencia de Carga (ETC) en materiales orgánicos moleculares requiere de una perturbación externa, como fotones, iones, electrones, campos magnéticos, calor, pH, fuerza iónica, etc.; necesaria para inducir el reordenamiento electrónico entre estados que presentan localización y deslocalización electrónica. Entonces, en el caso específico de que la perturbación sea producida por fotones (radiación electromagnética), se estará en presencia de un proceso de Transferencia Carga Fotoinducido (TCF).

Estudios pioneros de procesos de transferencia de carga intramolecular (TCI) fueron realizados por McGlynn y col.,⁷⁶ quienes mediante un enfoque teórico

replantearon la naturaleza de la estructura electrónica en sistemas del tipo Dador-Fenil-Aceptor. Así mismo, recientemente y con el fin de racionalizar el proceso de TCF, se han realizado estudios experimentales y teóricos de propiedades fotofísicas asociadas al estado de transferencia de carga en sistemas modelos como los empleados por McGlynn,⁷⁶⁻⁸¹ sin lograr establecerse aún un marco teórico consistente para la descripción general de los procesos de TCF.

Estudios subsecuentes en sistemas del tipo Dador-alambre molecular-Aceptor^{30,44,46,47,57,79,82-84} y de los mecanismos de transporte electrónico que operan en el canal de conducción del alambre, nos resulta de interés destacar, los realizados por Daganí⁸⁵ y Graham⁸⁶ para sistemas moleculares del tipo *p*-H₂N-Fenil-(CH=CH)_{*n*}-Fenil-NO₂, con *n* = 1, 2, 3. Se informan resultados espectroscópicos que indican la presencia de estados de TCI, sugiriendo que el sistema oligomérico olefínico actúa como un alambre molecular, tal como han evidenciado para sistemas similares Morales⁷⁴, Shin y Whittar.⁸⁷ Sin embargo, no se han realizado estudios sistemáticos que permitan racionalizar los mecanismos del transporte de carga de estos sistemas en función tanto de la naturaleza y morfología del canal de conducción como de la naturaleza de los orbitales involucrados.

Por otra parte, en estudios realizados en nuestro laboratorio en sistemas moleculares del tipo *p*-D-(C₆H₆)-CH=CH-COCH₃, -D: -Cl, -H, -CH₃, -OH, -OCH₃, -N(CH₃),⁷³ se constata mediante la técnica de espectroscopía UV-VIS y cálculos de la teoría de orbitales moleculares, que estos sistemas presentan estados electrónicos excitados de TC. Es así que, al cuantificar la carga sobre el grupo aceptor se evidencia que ésta, carga, es retenida parcialmente por el enlace olefínico. Por esto se postula que, el canal conductor olefínico presenta resistividad al paso de la carga electrónica, entendida esta última como la resistencia del alambre molecular al paso de la carga electrónica. Es en esta área donde Hernández y Morales⁵⁷ han desarrollado un modelo teórico respecto de resistividades moleculares, el cual depende de la unidad estructural que compone el canal de conducción, y que han denominado "efecto puente".

Posteriormente, González y Morales^{30,31} implementaron un modelo que considera que el transporte de carga se realiza mediante un proceso de dispersión (*scattering*) de electrones, al igual que en un alambre metálico. De este modo, la conducción de carga, tanto en el estado electrónico fundamental como excitado de transferencia de carga, involucra un factor de probabilidad de reflexión (R) y otro de transmisión (T), con $R+T=1$, los cuales definen la resistencia electrónica molecular del puente olefínico $R=(h/2e^2)(R/T)$ para un alambre molecular unidimensional. Esta aproximación a la determinación de propiedades de conducción, fue desarrollada tanto para el estado electrónico fundamental como excitado y fue aplicado satisfactoriamente a oligómeros del tipo D-(CH=CH)_n-A con $n = \{ 1, 2, 3, \dots, 10 \}$, $D = \{ -C_6H_5, -CH_3, -OCH_3, -NH_2, -N(CH_3)_2 \}$ y $A = \{ -NO_2, -CHO \}$. Los resultados muestran que la conductancia de estas especies se encuentra en el rango de conductores metálicos.

Por otra parte, el proceso de transferencia de carga intramolecular, en el estado electrónico fundamental, ha sido abordado empleando técnicas espectroscópicas de ¹³C-RMN y cálculos de la teoría de orbitales moleculares. De esta forma se ha logrado establecer mediante correlaciones teórico experimentales, de desplazamientos químicos de carbono ¹³ y densidades de carga electrónicas calculadas por el método semiempírico AM1, en sistemas moleculares del tipo benzalacetonas y β-Nitroestirenos,^{31,75,84} de estructura molecular general p-D-Fenil-CH=CH-A, con $D = \{ -Cl, -H, -CH_3, -OH, -OCH_3, -N(CH_3) \}$ y $A = \{ -COCH_3 \text{ y } -NO_2 \}$, una parametrización cuantitativa del efecto electrónico a distancia del sustituyente.

Hoy en día, se está avanzando en el estudio e interpretación de los procesos de transporte de carga y de las resistividades moleculares para generar los modelos teóricos de "conducción orgánica" en "alambres moleculares" e "interruptores moleculares".⁸⁸⁻⁹⁰ Sin embargo, la dependencia de la TCF con la naturaleza del alambre molecular, es uno de los aspectos que aún no ha sido dilucidado, y que

por ende requiere de una mayor comprensión del rol que desempeñan estas estructuras en el transporte de cargas y en las energías de transición electrónica. Por otra parte, una discusión respecto del efecto de los centros atómicos constituyentes del canal conductor sobre la resistividad molecular y su relación con los procesos de desactivación del estado electrónico excitado de TC, aparecen como problemáticas no abordadas a la fecha, según nuestro conocimiento, y es allí donde apuntan hipótesis del presente trabajo de tesis.

1.2. Hipótesis

Teniendo en consideración los antecedentes previos nos se ha propuesto probar las siguientes hipótesis de trabajo:

El proceso de TCF se verá afectado en función de la naturaleza del alambre molecular de acuerdo a su "resistividad molecular", la cual esta determinada por el tipo de átomos que lo conforman, como de la naturaleza de los orbitales moleculares involucrados en el proceso de conducción, así como de su estructura conformacional. En este sentido postulamos que alambres moleculares de tipo semi azo y azo presentaran una mayor resistividad que el alambre molecular de tipo olefinico.

La hipótesis anterior además permite analizar el comportamiento de cada unidad estructural en el sistema molecular frente a la TCF, de modo que;

Del estudio sobre el alambre molecular, se podrá evidenciar la presencia de unidades estructurales que presenten diferentes capacidades de acumular carga lo que les permitirá configurarse como "capacitores moleculares".

Por otra parte, debido a la naturaleza π del canal de conducción, podemos plantear que:

A mayor resistividad del alambre conductor deberíamos esperar que la desactivación fotofísica del estado electrónico excitado de TC se viese favorecida por la vía radiativa por sobre la no radiativa.

De este modo se configura un tercer elemento relevante en la proposición de nuestras hipótesis, nos han permitido modelar la estructura molecular de acuerdo a conceptos propios de la Electrónica Molecular.

1.3. Sistemas moleculares modelos

Para caracterizar el efecto de la naturaleza fisicoquímica del alambre molecular, frente al proceso de transferencia de carga a distancia, tanto en el estado electrónico fundamental como excitado, es que se ha seleccionado una serie de sistemas moleculares orgánicos los cuales se presentan en la Figura 1.1.

En los sistemas moleculares de tipo estilbeno (Figura 1.1a), D-Fenil-X=Y-Fenil-NO₂, donde -X=Y- = { -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH- y -N=N- }, se analiza el efecto de la "unidad puente", -X=Y-, en la transferencia de carga a distancia en el estado electrónico fundamental y excitado. Los estudios se realizan empleando las técnicas espectroscópicas de ¹³C-RMN y UV-VIS y mediante cálculos de la teoría de orbitales moleculares tanto *ab-initio* como semiempíricos (AM1, PM3, INDO/S-CIS).

Por otra parte, en orden a caracterizar el efecto del sustituyente y de la isomería de la unidad puente imínica, -C=N-, frente al proceso de transferencia de carga en estado electrónico fundamental, se estudian dos familias de compuestos que presentan una estructura del tipo D-Fenil-X=Y-Fenil-NO₂ con D = { -NO₂, -Cl, -H, -CH₃, -OCH₃, -N(CH₃)₂ } y -X=Y- = { -CH=N- y -N=CH- } (Figura 1.1b). Experimentalmente, esta parte de la tesis se aborda empleando estudios de ¹³C-RMN y, desde un punto de vista teórico, mediante cálculos *ab-initio*.

Así mismo, en sistemas moleculares oligoméricos del tipo D-(X=Y)_n-A, donde D={N(CH₃)₂ y -Ph-N(CH₃)₂}, A={-NO₂, -Ph-NO₂, -CHO} y -X=Y-={-HC=CH-, -HC=N- y -N=N-}, han sido seleccionados para el estudio de las resistividades moleculares, tanto en el estado electrónico fundamental como excitado, de modo

de caracterizar el efecto de la naturaleza del alambre molecular en las propiedades electrónicas de conducción.

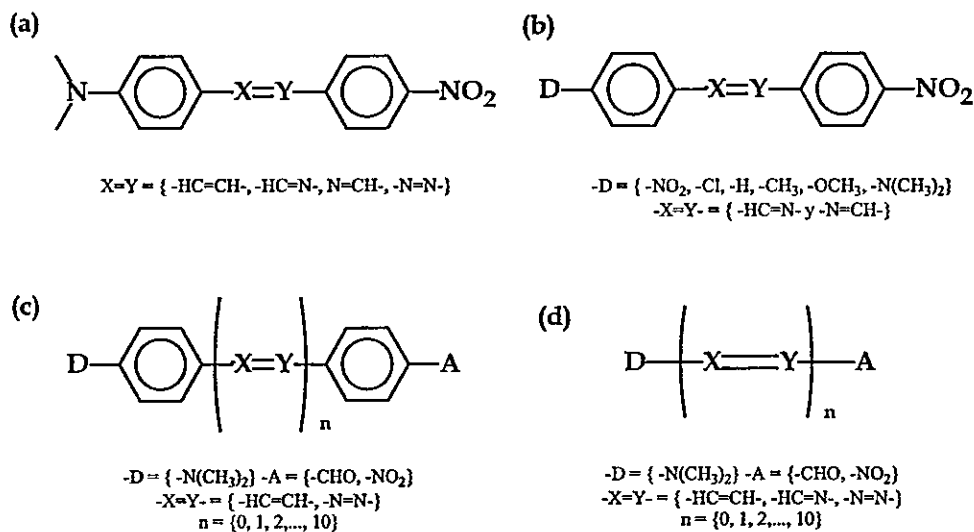


Figura 1.1. Oligómeros propuestos para el estudio de transferencia de carga intramolecular del tipo Dador-alambre molecular-Aceptor (a) Compuestos tipo estilbenoide (b) N-benciliden-anilinas (c y d) Sistema oligoméricos del tipo olefínicos, amínicos y azo

1.4. Guía y estructura de la tesis

Esta tesis se estructura mediante capítulos unitarios, los que constan de una breve introducción a la problemática específica, de la cual versa dicho capítulo, parte experimental, en la que se describen los principales métodos y/o técnicas empleadas, para continuar con la exposición de los resultados y conclusiones. A continuación se presenta una breve descripción de cada capítulo de esta tesis.

En el Capítulo 1 se presentan los antecedentes bibliográficos junto con la descripción de la problemática abordada, las hipótesis y los sistemas moleculares empleados para probar dichas hipótesis.

En los Capítulos 2 al 5 se presentan los estudios realizados en el estado electrónico fundamental. De este modo, en el Capítulo 2 se analiza el efecto que ejerce la unidad puente en el proceso de transferencia de carga a distancia, en

sistemas moleculares del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-X=Y-Ph-NO}_2$, donde $-\text{X}=\text{Y}-$ es $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$ y $-\text{N}=\text{N}-$; el estudio se aborda tanto experimentalmente mediante espectroscopía $^{13}\text{C-RMN}$ y como teóricamente mediante cálculos *ab-initio*. En el Capítulo 3, se realiza un análisis comparativo de los corrimientos espectrales de $^{13}\text{C-RMN}$ en función de la fuerza dadora del sustituyente, con el fin de caracterizar el rol del puente conjugado imínico frente al proceso de transferencia de carga, en dos familias de N-Bencilidenanilinas. En el Capítulo 4, se analizar el efecto de la torsión molecular en procesos de transferencia de carga, en los compuestos de tipo estilbenoide del tipo $\text{Me}_2\text{N-Fenil-X=Y-Fenil-NO}_2$, el estudio fue realizado mediante cálculos *ab-initio*. Y en el Capítulo 5 se determinan las resistividades moleculares en sistemas oligoméricos del tipo $\text{Me}_2\text{N-Fenil-(X=Y)}_n\text{-Fenil-NO}_2$, y $\text{Me}_2\text{N-(X=Y)}_n\text{-A}$ en los cuales la unidad oligomérica (X=Y) es del tipo: olefínica ($-\text{CH}=\text{CH}-$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$) o imínica ($-\text{HC}=\text{N}-$) con n : 0, 1, 2, ..., 10.

Por otra parte, del Capítulo 6 al 8 se presentan los resultados para el estado electrónico excitado. En el Capítulo 6, se presenta la caracterización del rol de la unidad puente, frente al proceso de transferencia de carga fotoinducida en sistemas moleculares del tipo $\text{Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-X=Y-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, mientras que en el Capítulo 7 se caracterizan sus propiedades fluorescentes. Estos estudios, fueron desarrollados desde un punto de vista experimental, empleando técnicas espectroscópicas (UV-Vis), y teórico, empleando métodos de la teoría de orbitales moleculares de tipo *ab-initio* y semiempíricos (INDO/S-CIS). En el Capítulo 8 se presentan las resistividades moleculares en el estado electrónico excitado en sistemas oligoméricos del tipo $\text{Me}_2\text{N-(X=X)}_n\text{-NO}_2$ y $\text{Me}_2\text{N-Fenil-(X=X)}_n\text{-Fenil-NO}_2$ constituidos por unidades oligoméricas ($-\text{X}=\text{X}-$) de tipo olefínica ($-\text{CH}=\text{CH}-$) y azo ($-\text{N}=\text{N}-$), con n 0, 1, 2, ..., 10; y se comparan con las obtenidas en el estado electrónico fundamental.

Finalmente en el Capítulo 9 se presentan las principales conclusiones generadas en esta tesis.

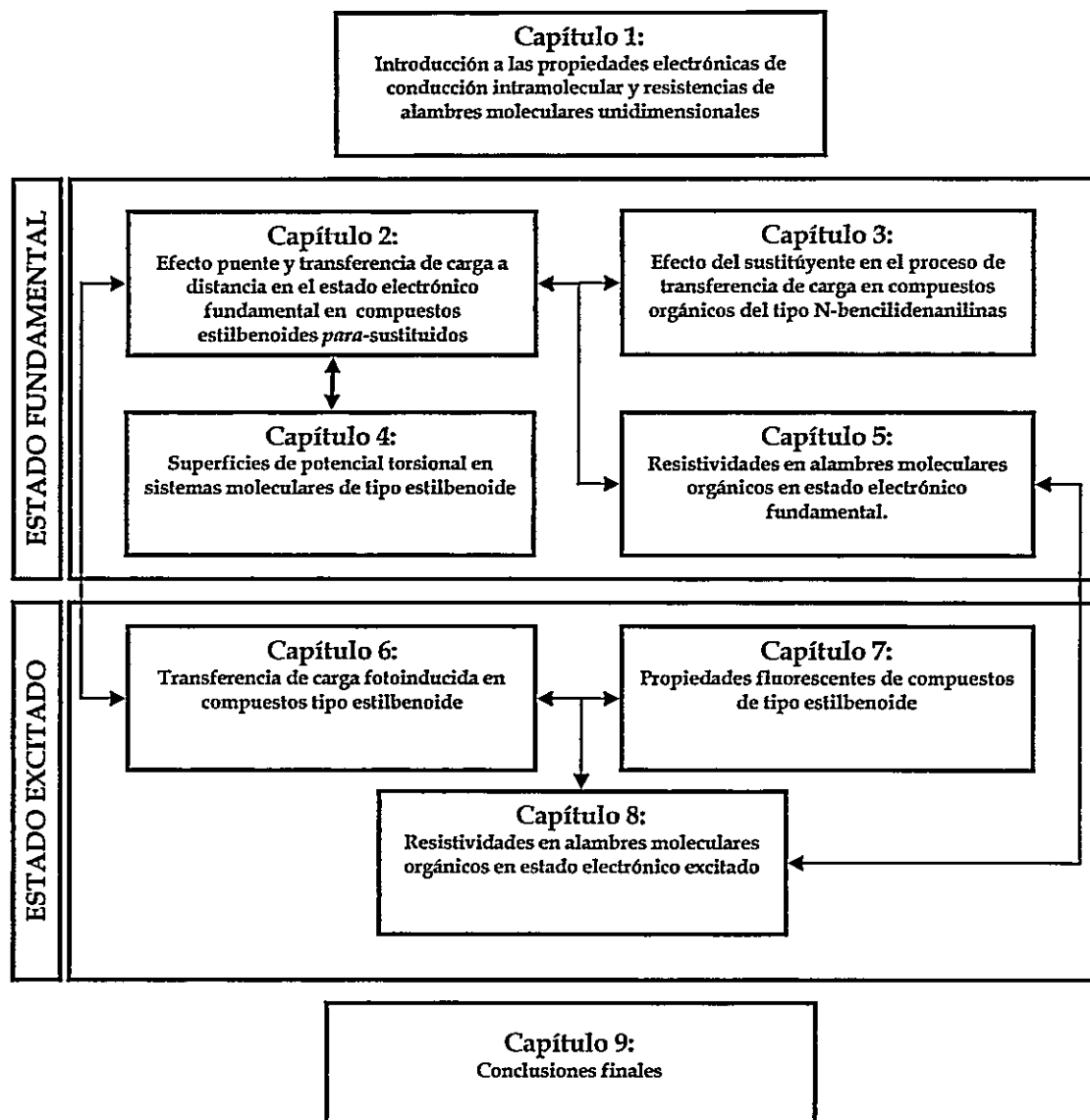


Figura 1.2. Esquema de la tesis

1.5. Referencias bibliográficas

1. Foresight Institute: "Preparing for nanotechnology"; Foresight materials on the Web © 1986-2001 <<http://www.foresight.org>>
2. Aviram, A. y Ratner, M.A.; "Molecular Rectifiers". *Chemical Physics Letters* 277-283 (1974)
3. Aviram, A.; "Molecules for Memories, Logic and Amplification". *Journal of the American Chemical Society* 110, 5687-5692 (1988)
4. Aviram, A.; "A strategic plan for molecular electronics". *International Journal for Quantum Chemistry*, 42, 1615-1624 (1992)
5. Donhauser, Z.J.; *et al.*; "Conductance switching in single molecules through conformational changes". *Science* 292, 2303-2307 (2001)
6. Tachibana, H.; *et al.*; "Photochemical switching in conductive Langmuir-Blodgett films". *Journal of the American Chemical Society* 111, 3080-3081 (1989).
7. Huang, Y.; *et al.* "Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks". *Science* 294, 1313-1317 (2001)
8. Joachim, C.; Gimzewski, J.K. y Aviram, A.; "Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices". *Nature* 408, 541-548 (2000)
9. Lu, J.Q.; Chen, H.; Wu, J.; Mizuseki, H. y Kawazoe, Y.; "Ab initio modeling of real molecular logic devices". *Materials Transactions* 42, 2270-2275 (2001)
10. Majumder, C.; Mizuseki, H. y Kawazoe, Y.; "Molecular scale rectifier: Theoretical study". *Journal of Physical Chemistry A* 105, 9454-9459 (2001)
11. Martín, A. S.; Sables, J. R. y Ashwell, G. J.; "Molecular Rectifier". *Physical Review Letters* 70, 218-221 (1993)
12. Matsuda, K.; Matsuo, M. y Irie, M.; "Photoswitching of intramolecular magnetic interaction using diarylethene with oligothiophene π -conjugated chain". *Journal of Organic Chemistry* 66, 8799-8803 (2001)
13. Mikrajuddin, M.; Okuyama, K. y Shi, F. G.; "Mechanical effect on the electronic properties of molecular wires". *Physical Review B* 61, 8224-8232 (2000)
14. Pease, A. R.; *et al.*; "Switching devices based on interlocked molecules". *Accounts of Chemical Research* 34, 433-444 (2001)
15. Tans, S.; Verschueren, R. M.; y Dekker, C.; "Room temperature transistor based on a single carbon nanotube". *Nature* 393, 49-52 (1998)
16. Wada, Y.; "Prospects for single molecule information processing devices". *Proceedings of the IEEE* 89, 1147-1171 (2001)
17. Ward, M.D.; "Chemistry and molecular electronic. New molecules as wires, switches, and logic gates". *Journal of Chemical Education* 78, 1021 (2001)
18. Xu, H.Q.; *et al.*; "A novel device principle for nanoelectronics". *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 19, 417-420 (2002)
19. Taylor, J.; Guo, H. y Wang, J.; "Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices". *Physical Review B* 63(24), 245407 (2001).
20. Emberly, E.G. y Kirczenow, G.; "Comment on "First-principles calculation of transport properties of a molecular device". *Physical Review Letters* 87(26), 269701 (2001).
21. Di Ventra, M.; Pantelides, S.T. y Lang, N.D.; "First principles calculation of transport properties of a molecular device". *Physical Review Letters* 84, 979-982 (2000)
22. Mirkin, C.A. y Ratner, M.A.; "Molecular Electronics". *Annual Review of Physical Chemistry* 43, 719-754 (1992)
23. Wei, Y.; "Molecular electronics - the future of bioelectronics". *Supramolecular Science* 5, 723-731 (1998)
24. Chen, Y. y Pepin, A.; "Nanofabrication: Conventional and nonconventional methods". *Electrophoresis* 22, 187-207 (2001)
25. Toma, H.E.; "Supramolecular chemistry and technology". *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* 72, 5-25 (2000)
26. Aso, Y.; Takimiya, K. y Otsubo, T.; "Synthesis and properties of nano-scale oligothiophenes: From conducting-polymer models to materials for molecular electronics". *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan* 60, 52-61 (2002)
27. Pati, R. y Karna, S.P.; "Theoretical modeling of molecular electronic device elements". *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 222, 157-PHYS (2001)
28. Di Ventra, M. y Lang, N.D.; "Transport in nanoscale conductors from first principles". *Physical Review B* 65(4), 045402 (2002)
29. Seminario, J.M.; Zacarias, A.G. y Derosa, P.A.; "Analysis of a dinitro-based molecular device". *Journal of Chemical Physics* 116, 1671-1683 (2002)
30. Morales, R.G.E. y Gonzalez-Rojas, C.; "Dipole moments of polyenic oligomeric systems. Part I. A One-dimensional molecular wire model". *Journal of Physical Organic Chemistry* 11, 853-856 (1998)
31. Gonzalez, C. y Morales, R.G.E.; "Molecular resistivities in organic polyenic wires I. A one-

- dimensional photoconduction charge transfer model". *Chemical Physics* 250, 279-284 (1999)
32. Kosynkin, D.V. y Tour, J.M.; "Phenylene ethynylene diazonium salts as potential self assembling molecular devices". *Organic Letters* 3, 993-995 (2001)
 33. O'Neil, M.P.; *et al.*; "Picosecond Optical Switching Based on Biphotonic Excitation of an Electron Donor-Acceptor-Donor Molecule". *Science* 257, 63-65 (1992).
 34. Li, Z.T.; "Rotaxane: From supramolecular self organization to molecular devices". *Chinese Journal of Organic Chemistry* 20, 655-662 (2000)
 35. Tour, J.M.; Wu, R. y Schumm, J.S.; "Approaches to orthogonally fused conducting polymers for molecular electronics". *Journal of the American Chemical Society* 112, 5662-5663 (1990)
 36. Kim, H.; *et al.*; "Conjugated polymer/fullerene composites as a new class of optoelectronic material: Application to organic photovoltaic cells". *Journal of the Korean Physical Society* 36, 342-345 (2000)
 37. Kondo, T.; Ishii, A.; Manabe, H. y Munekata, H.; "Influence of intermolecular distance on optical property in polydiacetylene crystalline films". *Applied Physics Letters* 78, 1352-1354 (2001)
 38. Martín, R.E. y Diederich, F.; "Linear monodisperse π -conjugated oligomers: Model compounds for polymers and more". *Angewandte Chemie-International Edition* 38, 1350-1377 (1999)
 39. Pourtois, G.; *et al.*; "Photoinduced electron-transfer processes along molecular wires based on phenylenevinylene oligomers: A quantum-chemical insight". *Journal of the American Chemical Society* 124, 4436-4447 (2002)
 40. Kakimoto, M.; Kashihara, H.; Yamaguchi, Y. y Takiguchi, T.; "Synthesis of poly[disilanylene ethynyleneoligo (thienylene)ethynylene]s and their photoconductivity". *Macromolecules* 33, 760-765 (2000)
 41. Otsubo, T.; Aso, Y. y Takimiya, K.; "Synthesis, optical, and conductive properties of long oligothiophenes and their utilization as molecular wires". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 74, 1789-1801 (2001)
 42. Wu, M.W.; "Theory of photoinduced charge transfer in two weakly coupled donor-acceptor conjugated polymers". *Physics Letters A* 230, 237-243 (1997)
 43. Wu, M.W. y Conwell, E.M.; "Theory of photoinduced charge transfer in weakly coupled donor- acceptor conjugated polymers: application to an MEH-PPV : CN- PPV pair". *Chemical Physics* 227, 11-17 (1998)
 44. Leiva, M.A. y Morales, R.G.E.; "Bridge effect of the C = C, C = N and N = N bonds on the long distance electronic charge transfer of para-substituted stilbenoid compounds". *Spectroscopy-An International Journal* 14, 259-267 (2000)
 45. Slamaschwok, A., Blancharddesce, M. y Lehn, J.M. "Intramolecular charge-transfer in donor-acceptor molecules". *Journal of Physical Chemistry* 94, 3894-3902 (1990)
 46. Lee, J.Y.; Kim, K.S. y Mhin, B.J.; "Intramolecular charge transfer of π -conjugated push-pull systems in terms of polarizability and electronegativity". *Journal of Chemical Physics* 115, 9484-9489 (2001)
 47. Blancharddesce, M. *et al.* "Large quadratic hyperpolarizabilities with donor-acceptor polyenes functionalized with strong donors - comparison with donor-acceptor diphenylpolyenes". *Chemical Physics* 199, 253-261 (1995)
 48. Belfield, K.D.; Chinna, C. y Schafer, K.J.; "New NLO stilbene derivatives bearing phosphonate ester electron-withdrawing groups". *Tetrahedron Letters* 38, 6131-6134 (1997)
 49. Daniel, C. y Dupuis, M.; "Nonlinear optical-properties of organic solids. ab-initio polarizability and hyperpolarizabilities of nitroaniline derivatives". *Chemical Physics Letters* 171, 209-216 (1990)
 50. Kim, O.K.; Fort, A.; Barzoukas, M.; Blanchard-Desce, M. y Lehn, J.M.; "Nonlinear optical chromophores containing dithienothiophene as a new type of electron relay". *Journal of Materials Chemistry* 9, 2227-2232 (1999)
 51. Paci, B.; *et al.*; "Nonlinear optical properties of push-pull stilbenes based on a strong carbocation acceptor moiety". *Journal of Chemical Physics* 111, 7486-7492 (1999)
 52. Gontia, I.I.; Frolov, S.; Liess, M.; Yoshino, K. y Vardeny, Z. V.; "Optical properties of disubstituted polyacetylene". *Synthetic Metals* 101, 273-276 (1999)
 53. Tada, K.; Onoda, M.; Nakayama, H. y Yoshino, K.; "Photocell with heterojunction of donor acceptor polymers". *Synthetic Metals* 102, 982-983 (1999)
 54. Meier, H.; *et al.*; "Photochemistry of stilbenoid compounds - Ways from photochemistry to materials science". *Journal of Information Recording* 24, 47-60 (1998)
 55. Painelli, A.; Del Freato, L. y Terenziani, F.; "Understanding non-linearity: a simple model for push-pull chromophores". *Synthetic Metals* 121, 1465-1466 (2001)
 56. Barzoukas, M.; Blancharddesce, M.; Josse, D.; Lehn, J.M. y Zyss, J.; "Very large quadratic nonlinearities in solution of 2 push-pull polyene

- series - effect of the conjugation length and of the end groups". *Chemical Physics* 133, 323-329 (1989)
57. Hernandez, C. y Morales, R.G.E.; "Bridge effect in charge-transfer photoconduction channels .1. Aromatic carbonyl-compounds". *Journal of Physical Chemistry* 97, 11649-11651 (1993)
 58. Lui, Y.H. y McGlynn, S.P. "Electronic spectroscopy of highly-polar aromatics .12. Luminescence of aminoacetophenones". *Spectroscopy Letters* 11, 47-58 (1978)
 59. Khalil, O.S.; Seliskar, C.J. y McGlynn, S.P.; "Electronic states of nitroanilines". *Journal of Molecular Spectroscopy* 70, 74-83 (1978)
 60. Morales, R.G.E.; Hernandez, C.; Medina, R.M. y Masaguer, J.R.; "Intramolecular charge-transfer in π,π -star excited electronic states of para-substituted acetophenones". *Anales de Química Serie A-Química Física y Química Técnica* 83, 294-298 (1987)
 61. Emberly, E.G. y Kirczenow, G.; "Landauer theory, inelastic scattering, and electron transport in molecular wires". *Physical Review B* 61, 5740-5750 (2000)
 62. Lehn, J.M.; "Supramolecular polymer chemistry". *Macromolecular Symposia* 174, 5-6 (2001)
 63. Lehn, J.M.; "Supramolecular chemistry - scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices". *Angewandte Chemie-International Edition in English* 27, 89-112 (2002)
 64. Lehn, J.M.; "Supramolecular chemistry scope and perspectives - molecules supermolecules molecular devices". *Journal of Inclusion Phenomena* 6, 351-396 (1988)
 65. Lehn, J.M.; "Perspectives in supramolecular chemistry - from molecular recognition towards molecular information-processing and self-organization". *Angewandte Chemie-International Edition in English* 29, 1304-1319 (1990)
 66. Damle, P.S.; Ghosh, A.W. y Datta, S.; "Unified description of molecular conduction: From molecules to metallic wires". *Physical Review B* 64(20), 201403 (2001)
 67. Di Ventra, M.; Pantelides, S.T. y Lang, N.D.; "Current-induced forces in molecular wires". *Physical Review Letters* 88(4), 046801 (2002)
 68. Emberly, E. y Kirczenow, G.; "Electrical conductance of molecular wires". *Nanotechnology* 10, 285-289 (1999)
 69. Ness, H. y Fisher, A.J.; "Quantum inelastic conductance through molecular wires". *Physical Review Letters* 83, 452-455 (1999)
 70. Petrov, E.G.; Tolokh, I.S. y Gorbach, V.V.; "Electron-transfer properties of quantum molecular wires". *Chemical Physics* 193, 237-253 (1995)
 71. LeBreton, H.; *et al.*; "Nonradiative twisted intramolecular charge transfer state in polar stilbenes: Photophysical study of 4-perfluorooctylsulfonyl-4'-N,N-dimethylamino stilbene and two bridged derivatives". *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 95, 7-20 (1996)
 72. McBranch, D.W.; Maniloff, E.S.; Vacar, D. y Heeger, A.J.; "Ultrafast nonlinear optical properties of charge-transfer polymers: Transient holography and transient absorption studies". *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* 7, 313-330 (1998)
 73. Morales, R.G.E.; Vargas, V. y Hernandez, C. "Bridge effect in charge transfer absorption bands. Para-substituted benzylideneacetones". *Spectroscopy Letters* 29, 1025-1033 (1996)
 74. Morales, R.G.E.; Vargas, V. y Hernandez, C. "Bridge effect in charge transfer absorption bands of para-substituted beta-nitrostyrenes". *Spectroscopy-An International Journal* 13, 201-206 (1997)
 75. Morales, R.G.E. y Leiva, M.A. "C-13-NMR spectroscopy of para-substituted benzylidene acetones 1. Long distance electronic effects". *Spectroscopy Letters* 30, 557-565 (1997)
 76. Carsey, P.; Findley, G.L. y McGlynn, S.P.; "Systematics in the electronic spectra of polar molecules. 1. Para-disubstituted benzenes". *Journal of the American Chemical Society* 101, 4502-4510 (1979)
 77. Farazdel, A., Dupuis, M., Clementi, E. y Aviram, A. "Electric-field induced intramolecular electron-transfer in spiro pi-electron systems and their suitability as molecular electronic devices. A theoretical study". *Journal of the American Chemical Society* 112, 4206-4214 (1990)
 78. Jonsson, D. *et al.*; "Excited state polarizabilities in solution obtained by cubic response theory: Calculations on para-, ortho-, and meta-nitroaniline". *Journal of Chemical Physics* 109, 6351-6357 (1998)
 79. Lewis, F.D. y Weigel, W.; "Excited state properties of donor-acceptor substituted trans-stilbenes: The meta-amino effect". *Journal of Physical Chemistry A* 104, 8146-8153 (2000)
 80. Yang, J.S.; Chiou, S.Y. y Liao, K.L.; "Fluorescence enhancement of trans-4-aminostilbene by N-phenyl substitutions: The amino conjugation effect". *Journal of the American Chemical Society* 124, 2518-2527 (2002)
 81. Martin, E.; Wells, J.E. y Yalkowsky, S.H.; "Fusion of disubstituted benzenes". *Journal of Pharmaceutical Sciences* 68, 565-568 (1979)



82. Wasielewski, M.R.; *et al.*; "Effects of bridge dynamics on electron transfer in donor-bridge-acceptor molecules: From photosynthesis to molecular wires". *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 220, 289 (2000)
83. Morales, R.G.E. y Leiva, M.A.; "Long distance electronic effects on the rotational potential barriers around the C-aromatic-C-ethylenic bond". *Spectroscopy Letters* 31, 659-665 (1998)
84. Morales, R.G.E. y Leiva, M.A.; "Long distance electronic effects of para-substituted beta-nitrostyrenes by ^{13}C -NMR spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55, 1439-1443 (1999)
85. Dagani, R.; "Chemists propose unified description of linear, nonlinear polarization". *Chemical & Engineering News* 72, 34-36 (1994)
86. Graham E.M.; *et al.*; "Unusual structural distortions induced by charge-transfer interactions through conjugated molecules: crystal structures of $\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}\equiv\text{C})_n(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2$ ($n = 0-3$)". *Journal of the American Chemical Society* 111, 8771-8779 (1989)
87. Shin, D.M. y Kwon, O.; "Solvatochromic effects and hydrogen-bonding interactions of 4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol derivatives". *Bulletin of the Korean Chemical Society* 16, 574-577 (1995)
88. Cho, K.S.; *et al.*; "Investigation of charge transport in the molecular photodiode consisting of ferrocene/flavin/ viologen/TCNQ molecular heterojunction". *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 202, 93-99 (2002)
89. Reed, M.A. y Tour, J.M.; "Computing with Molecules". *Scientific American* 282, 86 (2000)
90. Tour, J.M.; Kozaki, M. y Seminario, J.M.; "Molecular scale electronics: A synthetic computational approach to digital computing". *Journal of the American Chemical Society* 120, 8486-8493 (1998)

Capítulo 2

Efecto puente y transferencia de carga a distancia en el estado electrónico fundamental en compuestos estilbenoides *para*-sustituídos

*Lo importante en ciencia no es tanto obtener nuevos hechos si no el descubrir nuevas formas de pensar sobre ellos.
William Lawrence Bragg (1890-1971)*

Resumen

Por medio de espectroscopía de ^{13}C -RMN y cálculos de teoría de orbitales moleculares, se analizó el efecto que ejerce el puente conjugado en la transferencia de carga a distancia, en sistemas moleculares del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-X=Y-Ph-NO}_2$, donde $-\text{X}=\text{Y}-$ es $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$ y $-\text{N}=\text{N}-$. De la asignación espectral de ^{13}C -RMN y de los cálculos de la teoría de orbitales moleculares de tipo *ab-initio* se ha caracterizado el efecto del nitrógeno presente en el puente conjugado por medio de los desplazamientos químicos de los centros de carbono, densidades de carga teóricas y momentos dipolares.

Desde un punto de vista de la estructura electrónica, los resultados indican que el puente presenta dos comportamientos. El primero, relacionado con la capacidad de acumular carga, y el segundo, con el control que el puente ejerce sobre la distribución de carga, producto de la polarización de esta unidad.

2.1 Introducción

El estudio y caracterización de propiedades electrónicas asociadas a procesos de transferencia de carga intramolecular (TCI), tanto en el estado electrónico fundamental como excitado, en compuestos moleculares orgánicos del tipo Dador de electrones-sistema π conjugado - Aceptor de electrones (D- π -A), han concitado especial interés en las últimas décadas, debido a las potenciales aplicaciones que estos compuestos presentan en el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos a escala molecular.¹⁻⁸

La caracterización, experimental y teórica, de las propiedades conductoras en sistemas D- π -A, han estado centradas en caracterizar el efecto que ejercen sustituyentes, de distinta naturaleza, en las propiedades electrónicas y en el proceso de transferencia de carga (TC),⁹⁻²⁶ sin embargo, modificaciones estructurales específicas, tal como incorporación de átomos de nitrógeno en la estructura molecular, y su relación con el proceso de TC, aparecen como problemáticas poco estudiadas.

En este capítulo analizaremos, desde un punto de vista experimental y teórico, el efecto de la presencia de átomos de nitrógeno en el sistema π conjugado en la distribución de cargas de sistemas moleculares orgánicos del tipo 4-N,N-Dimetilamino-4'-nitro-estilbenoides. Estos sistemas isoelectrónicos, presentan una estructura central del tipo estilbeno, es decir, dos anillos aromáticos unidos por un doble enlace, olefínico (C=C), imínico (C=N) o azo (N=N), al cual se ha denominado puente conjugado, y que se encuentran sustituidos en posiciones 4 y 4' por un grupo electrón-dador y otro electrón-aceptor, N,N-dimetilamino y nitro respectivamente. Por otra parte, en el estudio se incorpora al sistema 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminobifenilo, como sistema patrón debido a que carece de la unidad puente conjugado.

Mediante espectroscopía de ^{13}C -RMN se realizó la asignación espectral de las señales de los carbonos, para luego analizar los desplazamientos químicos en términos de los mecanismos de transmisión de carga, tales como interacciones electrónicas resonantes y fenómenos inductivos.²⁷⁻³² Por otra parte, empleando cálculos de la teoría de orbitales moleculares, dentro del formalismo Hartree-Fock, se definieron dos nuevas propiedades electrónicas de la unidad puente. La primera, relacionada con la acumulación local de carga en el puente conjugado, y la segunda, relacionada con la modulación de la distribución de carga a través del sistema molecular mediante la polarización eléctrica del puente conjugado.

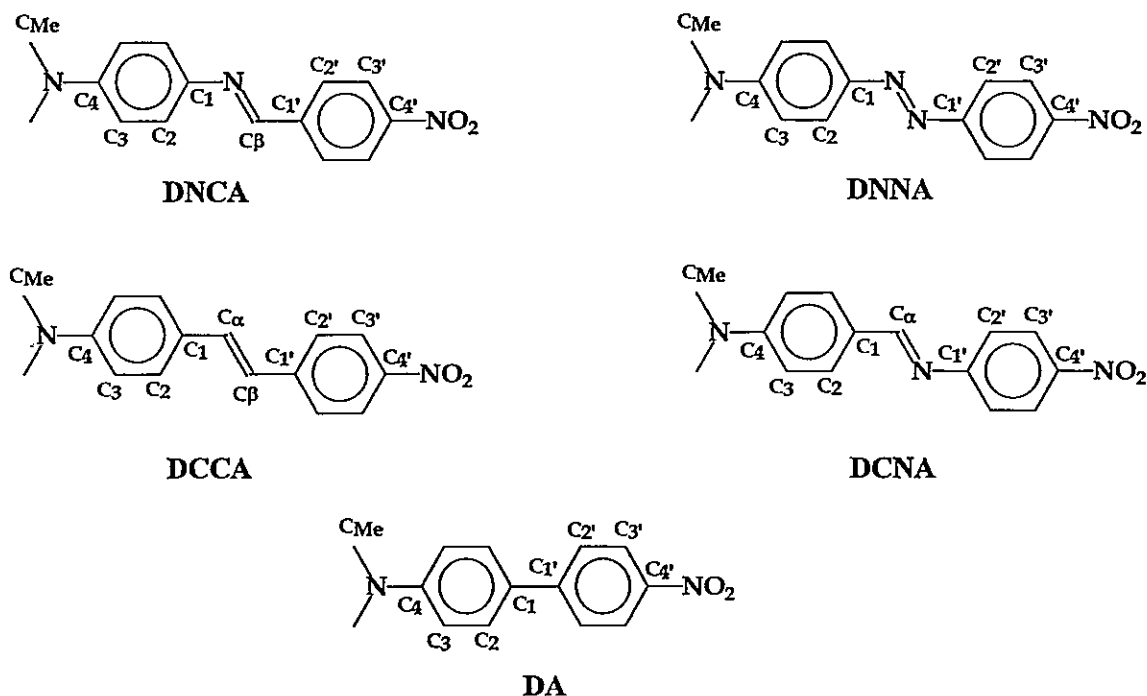


Figura 2.1. Sistemas moleculares en estudio del tipo 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbenoides, designados $\text{DX}_\alpha\text{X}_\beta\text{A}$, donde X_α y X_β corresponden posición α y β respectivamente, 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoestilbeno(DCCA), 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminobifenil(DA), N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA), N-(4-nitrobenciliden)-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA).

2.2. Parte Experimental y Teórica

2.2.1. Solutos y solventes

Los sistemas moleculares empleados en este estudio, 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminobifenil (DA), 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoestilbeno (DCCA), N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA) y 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA) son de origen comercial (*TCI America Inc.*). La excepción la constituye el N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA), el cual fue sintetizado mediante una condensación directa de 4-N,N-dimetilaminoanilina y 4-nitrobenzaldehído.^{33,34} Todos los compuestos fueron purificados mediante recristalización y por sublimación a presión reducida. Los solventes utilizados son de origen comercial (*Aldrich Chemical Co.*) y de grado espectrofotométrico. En cada medición espectroscópica se emplearon soluciones recién preparadas.

2.2.2. Resonancia magnética Nuclear de ¹³C

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en un equipo *Bruker AMX-300* con un *probe QNP*. Las condiciones instrumentales fueron: ancho del pulso y el tiempo de retardo, 7,0 μ s y 3,0 s respectivamente. El ancho espectral fue de 25 KHz, con una acumulación de 16000 transientes en un archivo de 32 kB, lo cual da una resolución de 0.69 Hz/punto. La *apodización* FID empleada fue de multiplicación exponencial usando un ancho de línea de 3.0 Hz. Los registros fueron realizados a temperatura ambiente, en soluciones saturadas de cloroformo deuterado empleando TMS como referencia interna. De los espectros de ¹³C-RMN se realizó un exhaustivo estudio de los desplazamiento químicos de los carbonos comprendidos entre el grupo dador y aceptor para cada uno de los compuestos en estudio.

2.2.3. Cálculos de la teoría de orbitales moleculares

Se realiza una optimización total de la geometría molecular empleando cálculos de la teoría de orbitales moleculares de tipo *ab-initio* con una base HF/6-31G, empleando el programa Gaussian 98W³⁵. Existe una adecuada concordancia entre los parámetros estructurales experimentales y los calculados para la geometría molecular del estado electrónico fundamental.^{36,37} La distribución de cargas se obtuvo con una base HF/6-31G(d) a partir de la geometría molecular calculada con una base HF/6-31G.

El cálculo de los desplazamientos fue realizado empleando el método GIAO (*Gauge Independent Atomic Orbital*),^{38,39} con una base HF/6-31G(d) y una geometría molecular obtenida con una base HF/6-31G. El método considera el cálculo del tensor de acoplamiento magnético nuclear, del cual se obtiene la anisotropía (σ) para cada centro atómico de la estructura molecular. Finalmente el desplazamiento químico (δ) se calcula de la anisotropía mediante la siguiente ecuación:

$$\delta_{C_i} = \sigma_{ref} - \sigma_{C_i} \quad \text{Ec./2.1/}$$

donde σ_{ref} corresponde a la anisotropía de un compuesto de referencia, es decir, la anisotropía de los carbonos del tetrametilsilano (TMS) para los desplazamientos químicos de ^{13}C , y σ_{C_i} es la anisotropía del centro de carbono C en la posición i para el compuesto en estudio.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Asignación Espectral de RMN-13C

En la en la Tabla 2.1 y en la Figura 2.2 se presentan los espectros de ^{13}C -RMN y la asignación espectral de las bandas correspondiente a cada uno de los centros atómicos carbonados de las especies en estudio.¹⁶ Esta asignación se llevó a cabo a partir de un análisis comparativo entre sistemas moleculares estructuralmente semejantes, de los cuales se dispuso datos espectrales recopilados de artículos de la literatura^{10,15,40-44} y de bases de datos.⁴⁵

Tabla 2.1. Desplazamientos químicos experimentales (δ_{Exp}) para los sistemas moleculares en estudio^{†‡}

	DA	DCCA	DCNA	DNCA	DNNA
C _{Me}	40,27	40,26	40,11	40,53	40,30
C ₄	150,97	150,94	153,23	150,38	153,40
C ₃	112,56	112,28	111,60	112,58	111,50
C ₂	126,11	128,44	131,22	122,93	126,06
C ₁	124,19	124,42	123,65	139,32	143,81
C _α	—	133,81	162,05	—	—
C _β	—	121,77	—	151,55	—
C _{1'}	145,17	146,01	159,02	142,66	156,86
C _{2'}	128,14	126,12	121,38	128,67	122,62
C _{3'}	125,95	124,20	125,02	123,97	124,70
C _{4'}	147,62	145,09	144,86	148,62	147,43

[†] Nomenclatura en Figura 2.1. &Ref. 16

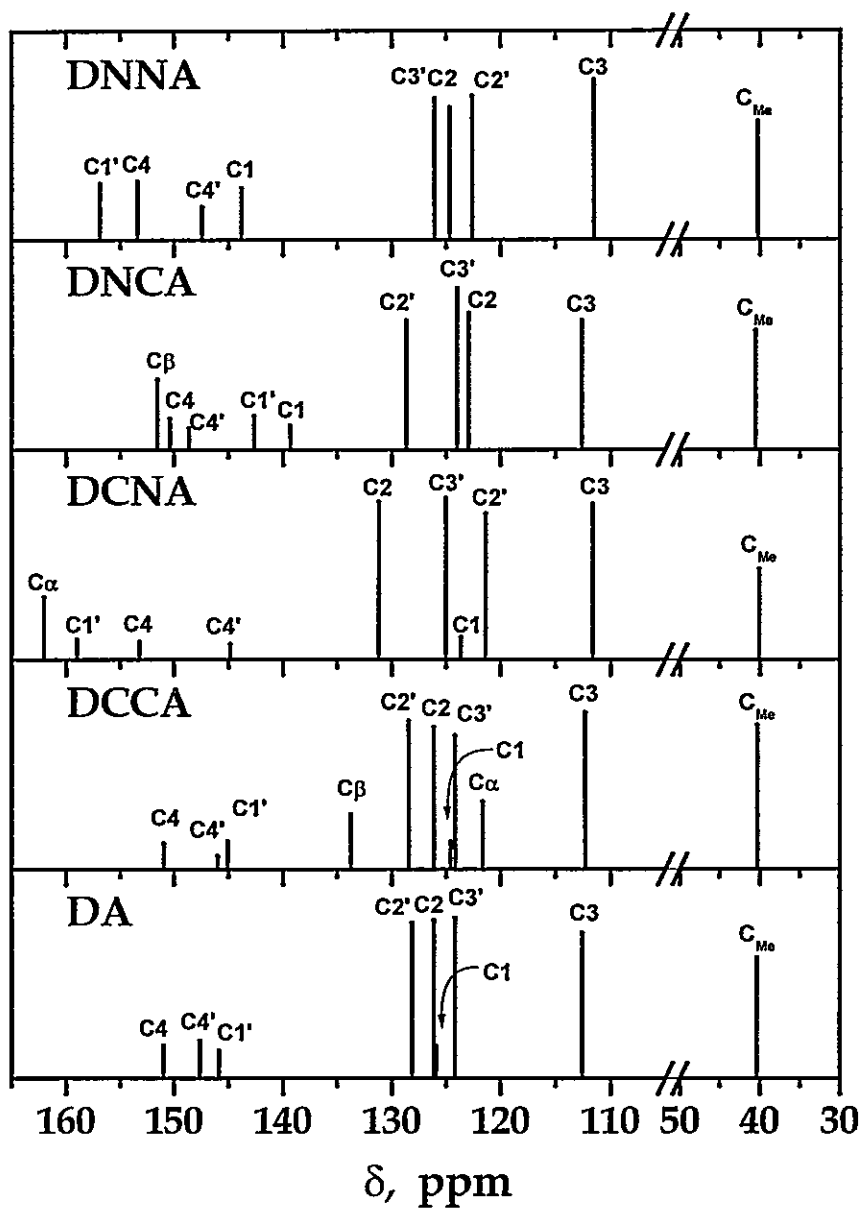


Figura 2.2. Asignación espectral de los carbonos usando ^{13}C -RMN para los sistemas moleculares en estudio.¹⁶ (ver Figura 2.1. por nomenclatura)

Debido a las discrepancias presentes en la literatura^{16,46} respecto a la asignación espectral de los centros C_α y C_β , para DCCA se realizó el cálculo de los desplazamientos químicos, empleando el método GIAO.³⁸ Los resultados de los desplazamientos químicos calculados se muestran en la Tabla 2.2.

En la Figura 2.3 se presentan correlaciones entre los desplazamientos químicos experimentales y calculados para las especies en estudio. Los valores de la pendiente se encuentran en torno a 0.96 ± 0.08 presentando una desviación estándar de 4,19 en promedio. Esta buena concordancia entre los valores calculados y experimentales nos permite confirmar nuestra asignación espectral de las bandas C_α y C_β , en 133,81 ppm y 121,77 ppm respectivamente para DCCA. Esta metodología provee una herramienta para la asignación espectral en RMN aplicable no solo a ^{13}C sino que en principio a cualquier núcleo activo en RMN. Por otra parte, dada las condiciones instrumentales empleadas en la obtención de los espectros de ^{13}C -RMN, tales como una acumulación de 16000 transientes, nos permitieron realizar la asignación espectral de las señales de los centros de carbono cuaternarios, C_4 , C_4' , C_1 y C_1' , que se caracterizan por presentar una baja intensidad.

Tabla 2.2. Desplazamientos químicos calculados δ (δ_{Cal}) para los sistemas moleculares en estudio[†]&

	DA	DCCA	DCNA	DNCA	DNNA
C_{Me}	37,92	37,69	37,72	37,84	37,92
C_4	149,99	150,31	148,71	152,80	152,75
C_3	108,04	107,42	109,85	105,68	105,49
C_2	131,91	131,85	124,51	135,51	129,58
C_1	122,60	118,45	134,65	117,08	135,18
C_α	—	135,26	—	161,06	—
C_β	—	115,78	148,48	—	—
$C_{1'}$	152,69	148,43	142,27	159,68	153,61
$C_{2'}$	123,00	120,99	125,70	116,92	119,66
$C_{3'}$	127,96	128,02	125,67	128,66	126,72
$C_{4'}$	139,05	138,78	142,36	136,93	141,08

& Calculado empleando la base GIAO/HF/6-31G*//HF/6-31G ‡ Nomenclatura en Figura 2.1 & Ref.16

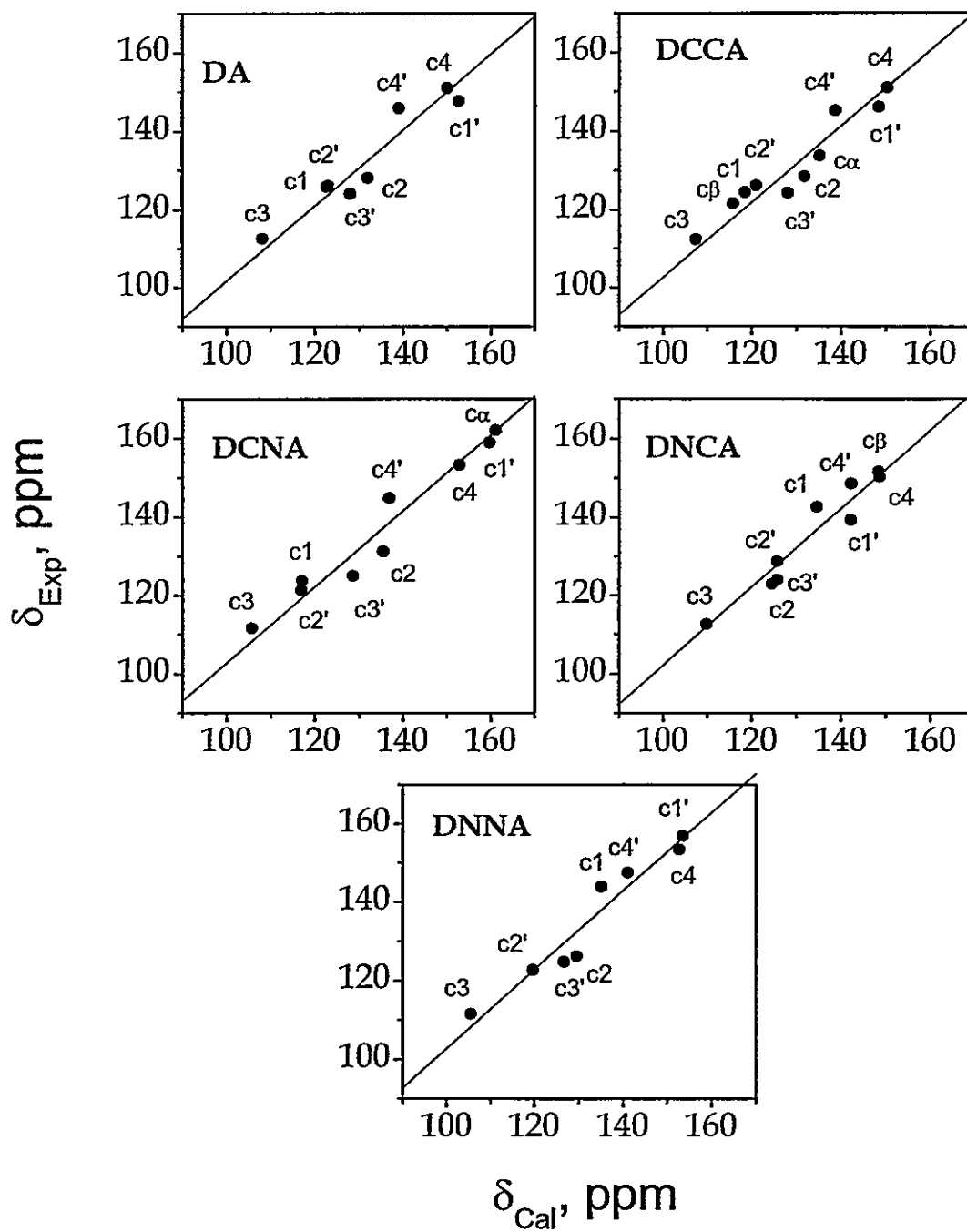


Figura 2.3. Parametrización de desplazamientos químicos experimentales versus desplazamientos químicos calculados.¹⁶

2.3.2. Transferencia de carga a distancia

En orden a caracterizar el proceso de transferencia de carga a distancia (TCD), es decir, el transporte de carga desde el grupo electrón-dador al grupo electrón-aceptor, se correlaciono la densidad de carga neta con el desplazamiento químico del centro C4' para cada uno de los compuestos en estudio, correlación que se presenta en la Figura 2.4. El centro C4' es elegido como centro de prueba, para el análisis del proceso de TCD, dado que presenta un entorno químico similar en cada uno de los compuestos y se encuentra alejado de la posible interacción de la unidad puente. Al analizar los resultados, se aprecia que existe una dependencia lineal entre ambos parámetros, la se puede expresar mediante la ecuación:

$$\delta = aq + \delta^{\circ} \quad \text{Ec. /2.2/}$$

donde δ es el desplazamiento químico, q es la carga neta del centro, los parámetros a y δ° toman un valor de $218,04 \pm 31,55$ ppm u.e⁻¹ y $112,15 \pm 4,95$ ppm respectivamente. Por su parte, el coeficiente de correlación r es 0,97 y la desviación estándar de 0,45.

Este tipo de correlación describe una interacción electrónica de tipo resonante a través de la estructura molecular. Este resultado nos permite ordenar los sistemas moleculares según el grado de transferencia de carga de mayor a menor de la siguiente manera DCNA > DCCA > DA > DNNA > DNCA.

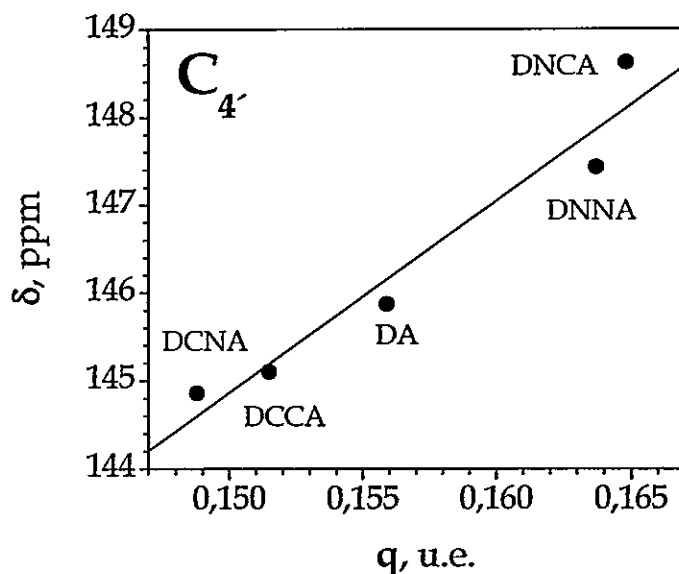


Figura 2.4. Desplazamiento químico de carbono $C_{4'}$ versus densidad de carga neta.¹⁶

2.3.3. Caracterización del efecto de la unidad puente

En la Figura 2.5 y 2.6 se comparan los desplazamientos químicos de ^{13}C -RMN experimentales de las especies moleculares en estudio, en orden a determinar el efecto de la unidad puente en la distribución de cargas a través del sistema π conjugado.

Al comparar los desplazamientos químicos de los carbonos aromáticos del bifenilo (DA), Figura 2.5a, al que consideramos compuesto de referencia debido a que carece de unidad puente, con los correspondiente del estilbeno (DCCA), de modo de conocer el efecto del puente olefínico $\text{C}=\text{C}$ en dichos desplazamientos químicos, vemos en la Figura 2.5a, que los centros constituidos por los carbonos aromáticos, tanto para DA como DCCA, presentan corrimientos químicos similares. Así, y de acuerdo a la relación de proporcionalidad que surge entre el desplazamiento químico de ^{13}C y la carga neta de los centros atómicos, podemos establecer que ambos sistemas moleculares presentan la misma distribución de cargas, lo que queda en evidencia al

observar las cargas netas por centro de Müllikan en la Tabla 2.3. Sin embargo, de los antecedentes recabados, se detectan las mayores desviaciones en los desplazamientos químicos y en las densidades de carga corresponden a los centros C_1 y C_1' para estos sistemas.

Tabla 2.3. Carga neta por centros (u.e.)[&] para los sistemas moleculares en estudio^{*†}

	DA	DCCA	DCNA	DNCA	DNNA
D ^(a)	-0,218	-0,217	-0,205	-0,221	-0,204
C ₄	+0,424	+0,423	+0,435	+0,422	+0,437
C ₃	-0,285	-0,283	-0,290	-0,287	-0,294
C ₂	-0,188	-0,195	-0,171	-0,182	-0,156
C ₁	-0,034	-0,008	-0,081	+0,220	+0,188
X _α	—	-0,161 ^(b)	+0,138 ^(b)	-0,568 ^(c)	-0,304 ^(c)
X _β	—	-0,231 ^(b)	-0,596 ^(c)	+0,100 ^(b)	-0,361 ^(c)
C _{1'}	+0,055	+0,077	+0,294	+0,003	+0,276
C _{2'}	-0,238	-0,247	-0,239	-0,222	-0,212
C _{3'}	-0,163	-0,160	-0,161	-0,168	-0,171
C _{4'}	+0,156	+0,152	+0,149	+0,165	+0,164
A ^(a)	-0,464	-0,466	-0,468	-0,454	-0,456

& calculadas (HF/6-31G^{*}//HF/6-31G) † nomenclatura en Figura 2.1. * Ref. 16 (a) D = [-N(CH₃)₂] y A = [-NO₂] (b) Corresponde a un átomo de carbono (c) Corresponde a un átomo de Nitrógeno

Por otra parte, los carbonos adyacentes a los nitrógenos de la unidad puente, en el caso del enlace imínico (C=N), Figura 2.6, y azo (N=N), Figura 2.5b, experimentan un notorio corrimiento en sus desplazamientos químicos, hacia campo bajo, en comparación a los mismos centros atómicos de DCCA, lo cual resulta evidente al observar las correlaciones de los desplazamientos químicos para los centros de carbonos de DNNA, DCNA y DNCA versus los desplazamientos químicos de DCCA.

Por otra parte, se encontró un singular efecto sobre los desplazamientos químicos de los centros de carbono del anillo aromático del grupo fenil-nitro. Es bien conocida la capacidad del grupo nitro de aceptar carga, y por ende inducir la migración de densidad electrónica desde el grupo electrón-dador a través de la unidad puente. Así, luego de comparar los desplazamientos químicos de los centros carbono presentes en las unidades fenil-nitro y fenil-dimetilamino respecto de los momentos dipolares de

cada una de las especies en estudio, se observó que los desplazamientos químicos de los centros C_1 , C_2 y C_3 presentan una correlación lineal con el momento dipolar permanente⁴⁵ (ver Figura 2.7).

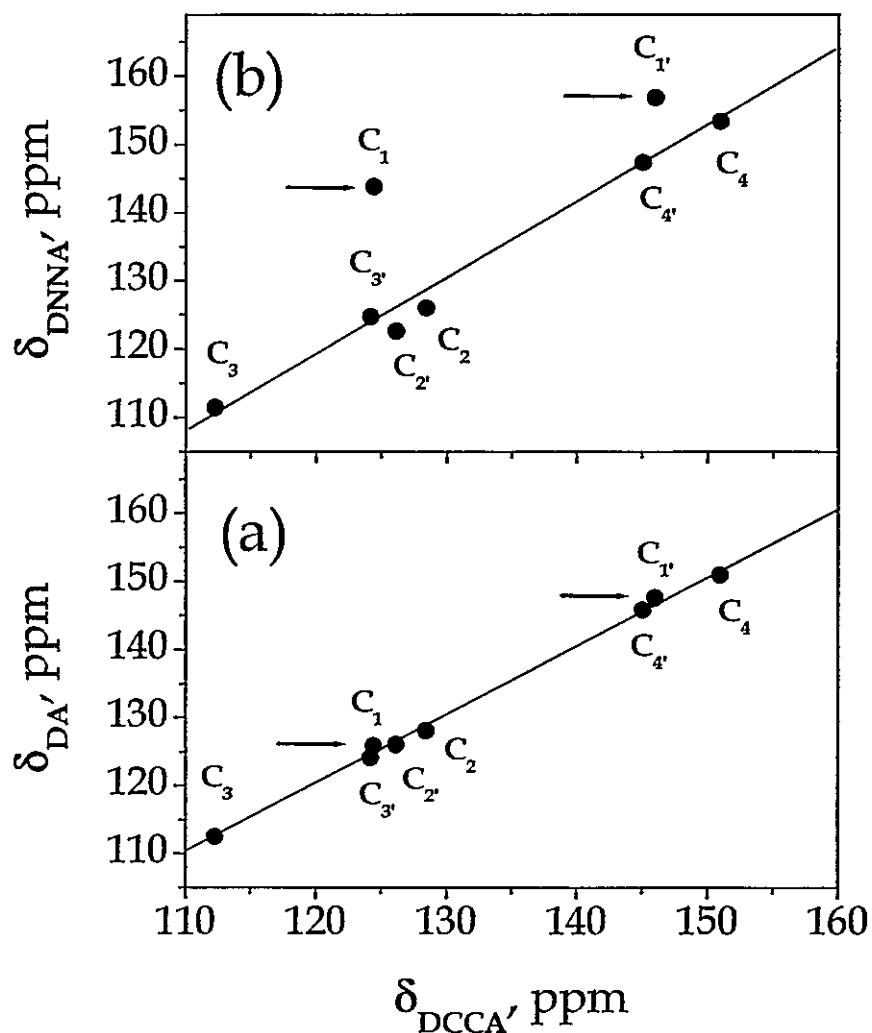


Figura 2.5. Correlaciones de desplazamientos químicos entre: a) 4'-nitro-4-N,N-Dimetilaminobifenil (DA), b) N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA) versus 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA).¹⁶

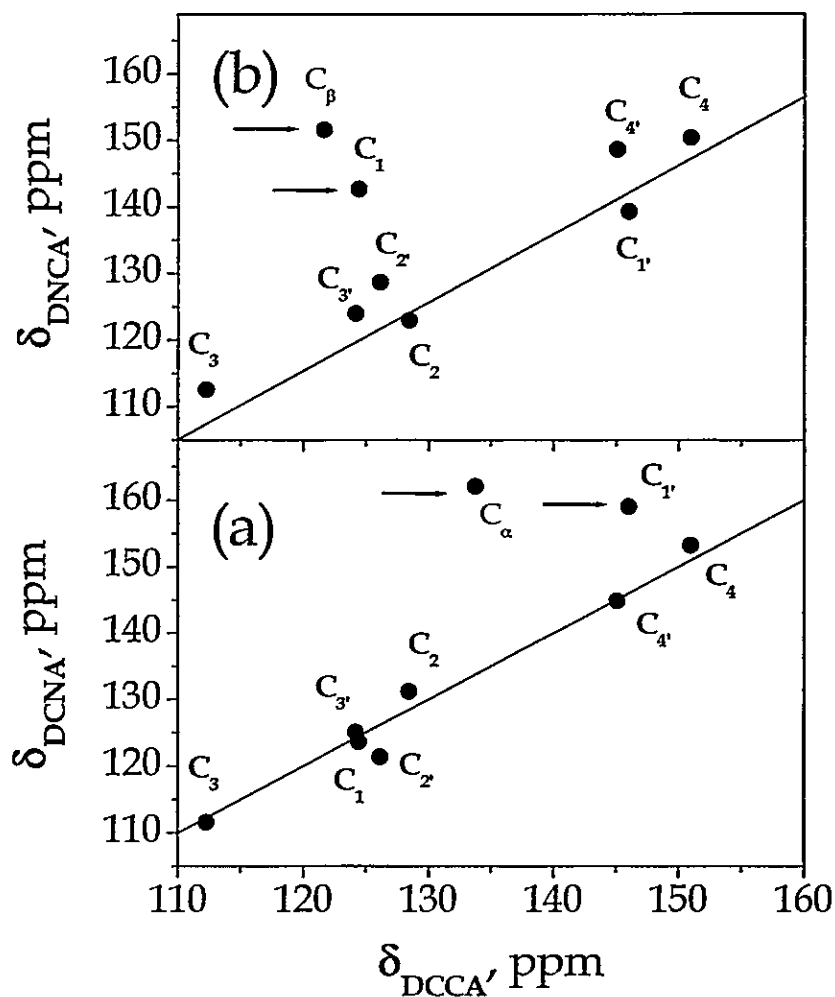


Figura 2.6. Correlaciones de desplazamientos químicos entre: a) N-(4-nitrobenziliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA), b) 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) versus 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA).¹⁶

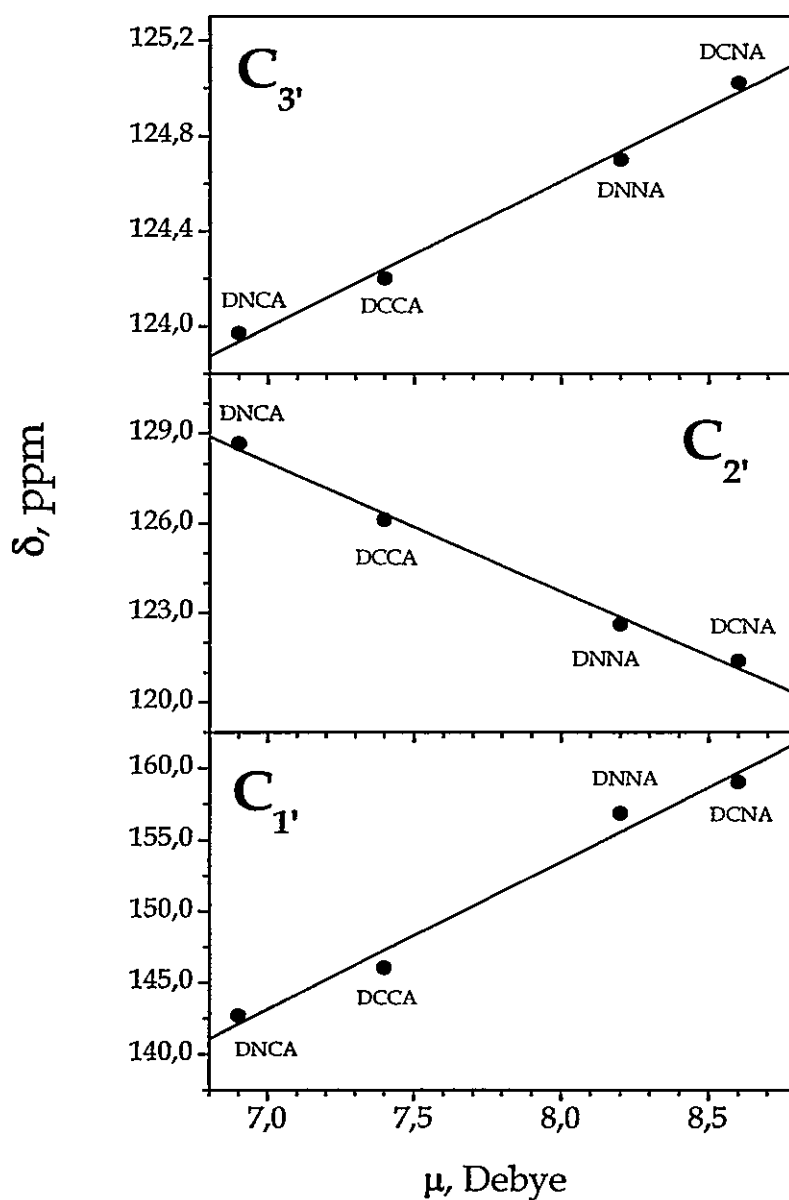


Figura 2.7. Correlación lineal de los desplazamientos químicos $C_{1'}$, $C_{2'}$ y $C_{3'}$ versus el momento dipolar de N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA), N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA), 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA).¹⁶

2.3.4. Polarización electrónica y acumulación de carga en la unidad puente

De los resultados surge la caracterización de dos nuevas propiedades electrónicas para la unidad puente, la primera relacionada a la acumulación de carga, y la segunda, a la polarización.

En relación a la capacidad de acumulación de carga, ésta queda definida como la suma de las cargas netas de los átomos de la unidad puente, carbono o nitrógeno según corresponda, la que designamos por $X_{\alpha}+X_{\beta}$. Los resultados que se presentan en la Tabla 2.4, muestran que es el enlace azo (N=N) el que experimenta una mayor acumulación de densidad de carga electrónica, acumulando -0,665 u.e., mientras que en el enlace olefínico (C=C) la acumulación es menor, con -0,392 u.e.. Por otra parte, para el enlace imínico (C=N) la acumulación de carga resulta similar en DNCA y DCNA, con -0,468 y -0,458 u.e. respectivamente. Éste valor, se encuentra en un rango intermedio entre las correspondientes a las unidades puente olefínico y azo. Por lo tanto, esta propiedad aparece como independiente de la isomería de la unidad puente.

Por otra parte, la polarización del puente se puede determinar a partir de la diferencia de las cargas netas de los centros atómicos X_{β} y X_{α} . Para esta propiedad electrónica (ver Tabla 2.4), se encuentra que para los puentes homogéneos, es decir, olefínico y azo, presentan una polarización cercana a cero, de -0,070 y -0,057 u.e., respectivamente, mientras que los puente heterogéneos, es decir, imínicos, presentan valores máximos y mínimos, 0,668 u.e para DNCA y -0,734 u.e para DCNA. En cuanto a la orientación de la polarización, se encuentra que las unidades C=C, N=N y C=N presentan una polarización en el mismo sentido, mientras que la unidad N=C presenta una polarización en el sentido opuesto. Este resultado indica que esta propiedad es dependiente de la isomería (topología) del enlace imínico.

Tabla 2.4. Densidad electrónica en el doble enlace C=N y momento bipolar para los sistemas moleculares en estudio^{†‡}

	DCCA	DCNA	DNCA	DNNA
$X\alpha+X\beta$ (u.e.)	-0,392	-0,458	-0,468	-0,665
$X\beta-X\alpha$ (u.e.)	-0,070	-0,734	0,668	-0,057
μ (D) ⁴⁵	7,4	8,6	6,9	8,2

† nomenclatura en Figura 2.1.& Ref. 16

2.4. Conclusiones

El proceso de transferencia de carga de los sistemas moleculares estudiados esta determinado principalmente por cuatro fenómenos:

- Efecto de resonancia electrónica de los sustituyentes en posición *para*
- Polarización de los anillos aromáticos
- Polarización de la unidad puente
- Acumulación de carga en la unidad puente

Los efectos de b) y c) resultan en un corrimiento en los desplazamientos químicos de los carbonos adyacentes a la unidad puente. Por otra parte, el efecto d) genera la atenuación del proceso de transferencia de carga a distancia, dado que la carga es retenida por la unidad puente, efecto que se ve favorecido por la incorporación de átomos de nitrógeno en la unidad puente.

Además, mismo del análisis antes expuesto podemos, establecer que la acumulación de carga aparece como una propiedad característica para cada doble enlace conjugado e independiente de su topología, a diferencia de la polarización. Con el propósito de esclarecer este punto, en el capítulo 3 se analiza este efecto en dos series de de N-Bencilidenanilinas.

2.5. Referencias Bibliográficas

1. Andraud, C.; *et al.* "Theoretical and experimental investigations of the nonlinear optical properties of vanillin, polyvanillin, and bisvanillin derivatives". *Journal of the American Chemical Society* 116, 2094-2102 (1994)
2. Chen, J.; *et al.* "Molecular wires, switches, and memories". *Molecular Electronics* 11, 69-99 (2002)
3. Gonzalez, C. y Morales, R.G.E.; "Molecular resistivities in organic polyenic wires I. A one-dimensional photoconduction charge transfer model". *Chemical Physics* 250, 279-284 (1999)
4. Lee, J.Y.; Kim, K.S. y Mhin, B.J.; "Intramolecular charge transfer of pi-conjugated push-pull systems in terms of polarizability and electronegativity". *Journal of Chemical Physics* 115, 9484-9489 (2001)
5. Pati, R. y Karna, S.P.; "Ab initio Hartree-Fock study of electron transfer in organic molecules". *Journal of Chemical Physics* 115, 1703-1715 (2001)
6. Reinerth, W.A.; *et al.* "Molecular scale electronics: syntheses and testing". *Nanotechnology* 9, 246-250 (1998)
7. Reed, M.A. y Tour, J.M.; "Computing with molecules". *Scientific American* 282, 86-93 (2000)
8. Tour, J.M.; *et al.* "Synthesis and preliminary testing of molecular wires and devices". *Chemistry. A European Journal* 7, 5118-5134 (2001)
9. Akaba, R.; Sakuragi, H. y Tokumaru, K.; "A new aspect on the origin of an anomalous substituent effect on the azomethine proton chemical-shifts in 4-substituted N-benzylideneanilines". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 301-303 (1985)
10. Akaba, R.; Sakuragi, H. y Tokumaru, K.; "Multiple substituent effects on ^{13}C chemical shifts of N-benzylideneanilines. Evidence for substituent-substituent interactions and their implications of conformational changes with substituents". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 1186-1195 (1985)
11. Akaba, R.; Sakuragi, H. y Tokumaru, K.; "Substituent effects on azomethine proton chemical-shifts and ^{13}C -H coupling constants in N-benzylideneanilines. Generality of inverse substituent effects on the azomethine proton chemical-shifts". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 1711-1716 (1985)
12. Butt, G.; Topsom, R.D.; Gowenlock, B.G. y Hunter, J.A.; "Chemical shifts and charge densities in substituted nitrosobenzenes". *Theochem-Journal of Molecular Structure* 41, 399-402 (1988)
13. Davis, W.B.; Ratner, M.A. y Wasielewski, M.R.; "Conformational gating of long distance electron transfer through wire-like bridges in donor-bridge-acceptor molecules". *Journal of the American Chemical Society* 123, 7877-7886 (2001)
14. Hehre, W.J.; Pau, C.F.; Headley, A.D.; Taft, R.W. y Topsom, R.D.; "A scale of directional substituent polarizability parameters from ab-initio calculations of polarizability potentials". *Journal of the American Chemical Society* 108, 1711-1712 (1986).
15. Koleva, V.; *et al.*; " ^1H and ^{13}C NMR study and AM1 calculations of some azobenzenes and N-benzylideneanilines: effect of substituents on the molecular planarity". *Journal of Molecular Structure* 412, 153-159 (1997)
16. Leiva, M.A. y Morales, R.G.E. "Bridge effect of the C=C, C=N and N=N bonds on the long distance electronic charge transfer of para-substituted stilbenoid compounds". *Spectroscopy An International Journal* 14, 259-267 (2000)
17. Marriott, S. y Topsom, R.D.; "Theoretical-studies of the structure of some mono-substituted and di-substituted ethylenes". *Theochem-Journal of Molecular Structure* 18, 305-310 (1984)
18. Marriott, S.; Silvestro, T.; Topsom, R.D. y Bock, C.W.; "Calculated dipole-moments for mono substituted benzenes". *Theochem-Journal of Molecular Structure* 36, 15-18 (1987)
19. Morales, R.G.E. y Leiva, M.A.; " ^{13}C -NMR spectroscopy of para-substituted benzylideneacetones 1. Long distance electronic effects". *Spectroscopy Letters* 30, 557-565 (1997)
20. Morales, R.G.E. y Leiva, M.A.; "Long distance electronic effects of para-substituted beta-nitrostyrenes by ^{13}C -NMR spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55, 1439-1443 (1999)
21. Morales, R.G.E.; Araneda, C.; Jara, G.P. y Leiva, M.A. " ^{13}C -NMR spectroscopy of beta-nitrostyrenes. II. Mono-, bi- and tri-methoxy phenyl-substitutions and long distance electronic effects". *Spectroscopy Letters* 33, 337-345 (2000)
22. Reynolds, W.F.; *et al.* "Nature of π -electron-transfer effects in organic-systems with varying pi-electron demand". *Journal of the American Chemical Society* 105, 378-384 (1983)
23. Topsom, R.D.; "Contribution of theoretical chemistry to an understanding of electronic substituent effects". *Accounts of Chemical Research* 16, 292-298 (1983)
24. Tsunekawa, T. y Yamaguchi, K.; "Abinitio cphf calculations of 1st hyperpolarizabilities of nitrogen-containing polyenes with donor-acceptor substituents". *Chemical Physics Letters* 190, 533-538 (1992)

25. vanWalree, C.A.; et al.; "Second-order nonlinear optical properties of stilbene, benzylideneaniline and azobenzene derivatives. The effect of π -bridge nitrogen insertion on the first hyperpolarizability". *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, (4), 799-807 (1997)
26. Yang, W. S.; Jiang, Y. S.; Zhuang, J. Q. y Li, T. J; " π - π interactions of donor and acceptor substituted benzylidene derivatives". *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese* 23, 727-729 (2002)
27. Butt, G. y Topsom, R.D. "Transmission of substituent effects through extended systems 2. Substituted cis-cinnamitriles and trans-cinnamitriles". *Spectrochimica Acta A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 38, 301-306 (1982)
28. Butt, G. y Topsom, R.D.; "Transmission of substituent effects through extended systems 3. para-substituted ethyl trans-cinnamates and phenylpropiolates". *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 38, 649-654 (1982)
29. Marriott, S. y Topsom, R.D.; "Electron densities in simple organic molecules". *Theochem-Journal of Molecular Structure* 6, 83-91 (1982)
30. Marriott, S.; Reynolds, W.F.; Taft, R.W. y Topsom, R. D.; "Substituent electronegativity parameters". *Journal of Organic Chemistry* 49, 959-965 (1984)
31. Marriott, S. y Topsom, R.D.; "Polarization of pi-electron systems by substituent dipoles and poles". *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* 113-118 (1984)
32. Marriott, S.; Reynolds, W.F. Y Topsom, R.D.; "Theoretical-studies of the inductive effect 5. charged substituents in correlations of electronic substituent effects". *Journal of Organic Chemistry* 50, 741-743 (1985)
33. Organikum. VEB. Berlin (1981)
34. Vogel, A. Practical Organic Chemistry. Green and Co., London (1967)
35. Gaussian 98, Revision A.7, Frisch, M. J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery Jr., J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D. J.; Keih, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M.W.; Johnson, B.; Chen, W. ; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon M.; Replogle, E.S.; y Pople, J.A.; *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA* (1998)
36. Ver Capitulo 4 y referencias bibliográficas contenidas en el
37. Leiva, M.A.; Morales, R.G.E. y Vargas C., V.; "Superficies de potencial torsional en sistemas moleculares dador-aceptor de tipo stilbenoide". *XXVI Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, QUITEL2000; Caxambu, Minas Gerais, Brasil*, (2000)
38. Wolinski, K.; Hilton, J.F. Y Pulay, P.; "Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations". *Journal American Chemical Society* 112, 8251 (1990)
39. Foresman, J.B.; Frisch, A.E.; "Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods", 2nd Edition, Copyright©, Gaussian Inc. (1995-1996), 104 (1996)
40. Akaba, R.; Tokumaru, K. y Kobayashi, T.; "Electronic-structures and conformations of N-benzylideneanilines 1. Electronic absorption spectral study combined with CNDO/S-CI calculations". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 53, 1993-2001 (1980)
41. Curtis, R.D.; Penner, G.H.; Power, W.P. y Wasylishen, R.E. "Dipolar-chemical shift NMR spectra of the carbon nitrogen linkage in benzylideneaniline. Carbon and nitrogen chemical shielding anisotropies". *Journal of Physical Chemistry* 91, 4000-4006 (1990)
42. Kawasaki, A.; "Effect of substituents on the c-13 chemical-shifts of the azomethine carbon-atom of N-Benzylideneanilines and 2-N-arylimino-2-para-nitrophenylethanenitriles". *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* 223-228 (1990)
43. Norinder, U.; "Theoretical investigation of benzylideneaniline and salicylideneaniline. An AM1 study". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 149, 195-201 (1987)
44. Vikić, D.; Novak, P.; Smrečki, V. y Meić, Z.; "Deuterium isotope effects in ^{13}C -NMR spectra of trans-azobenzene". *Journal of Molecular Structure* 410, 5-7 (1997)
45. McLellan; "Tables of Experimental Dipole Moments", *Freeman, San Francisco*. (1963)
46. Integrated Spectral Data Base Systems for Organic Compounds, NIMC National Institute of Material and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan <<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>>

Capítulo 3

Efecto del sustituyente en el proceso de transferencia de carga en compuestos orgánicos del tipo N-Bencilidenanilinas

*La verdadera ciencia enseña, sobre todo,
a dudar y a ser ignorante
Miguel de Unamuno (1864-1936)*

Resumen

Mediante el uso de asignaciones espectrales de ^{13}C -RMN, y cálculos *ab-initio*, se realiza un análisis comparativo de los corrimientos espectrales en función de la fuerza dadora del sustituyente, con el fin de caracterizar el efecto de la topología de la unidad puente imínica, $-\text{CH}=\text{N}-$, frente al proceso de transferencia de carga en el estado electrónico fundamental en dos familias de N-bencilidenanilinas, una del tipo $\text{D-Ph-CH}=\text{N-Ph-NO}_2$ y la otra $\text{D-Ph-N}=\text{CH-Ph-NO}_2$, donde $\text{D} = \{ -\text{N}(\text{CH}_3)_2, -\text{OCH}_3, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Cl} \text{ y } -\text{NO}_2 \}$.

Los resultados nos permiten establecer que el nitrógeno imínico actúa como un centro acumulador de carga electrónica y por ende, como una unidad que impide la transferencia de carga intramolecular a distancia, siendo este efecto independiente de su isomería.

3.1. Introducción

En el capítulo anterior se ha descrito el efecto puente sobre el proceso de transferencia de carga a distancia en sistemas moleculares orgánicos del tipo estilbena *para*-sustituídos,¹ con grupos electrón-dadores y electrón-aceptores, (Me₂N-Ph-Puente-Ph-NO₂, donde el puente molecular es un enlace olefínico (HC=CH), imínico (CH=N) o azo (N=N)). Del estudio de estos sistemas, moleculares isoelectrónicos, se ha logrado establecer que el fenómeno de transferencia de carga responde a dos propiedades de la unidad puente; la primera, relacionada con la capacidad de acumular carga, la cual aparece como una propiedad característica para cada puente; y la segunda, relacionada con el control que el puente ejerce sobre la distribución de carga producto de la polarización de esta unidad, propiedad que aparece en primer término dependiente de la topología de la unidad puente.² Teniendo en cuenta lo anterior, es que se busca esclarecer el efecto de la topología del enlace imínico frente al proceso de transferencia de carga a distancia en el estado electrónico fundamental.

En el presente trabajo, se presenta la caracterización electrónica en el estado fundamental para dos series de compuestos aromáticos polares que presentan una unidad central de tipo N-Bencilidenanilinas, y que se encuentran sustituidos con grupos electrón-dador, de diferente naturaleza, y un grupo electrón-aceptor Nitro (Figura 3.1) y con ello determinar el rol del enlace imínico en el proceso de transferencia de carga a distancia.³

Por medio de resultados experimentales de resonancia magnética nuclear²⁻⁶ de cálculos de la teoría de orbitales moleculares, de tipo *ab-initio*,^{2,3,7-9} se analiza el efecto de los sustituyentes (- NO₂, - Cl, - H, - CH₃, - OCH₃, y - N(CH₃)₂) sobre los desplazamientos químicos y las densidades de carga electrónicas teóricas del átomo de nitrógeno imínico, y de los demás centros de carbono que se distribuyen a través de la estructura molecular entre el sustituyente, D, y el grupo electrón-

aceptor, NO_2 , para las serie de N-(4-D-benciliden)-4-nitroanilinas (DCNA) y N-(4-nitrobenciliden)-4-D-anilina (DNCA).

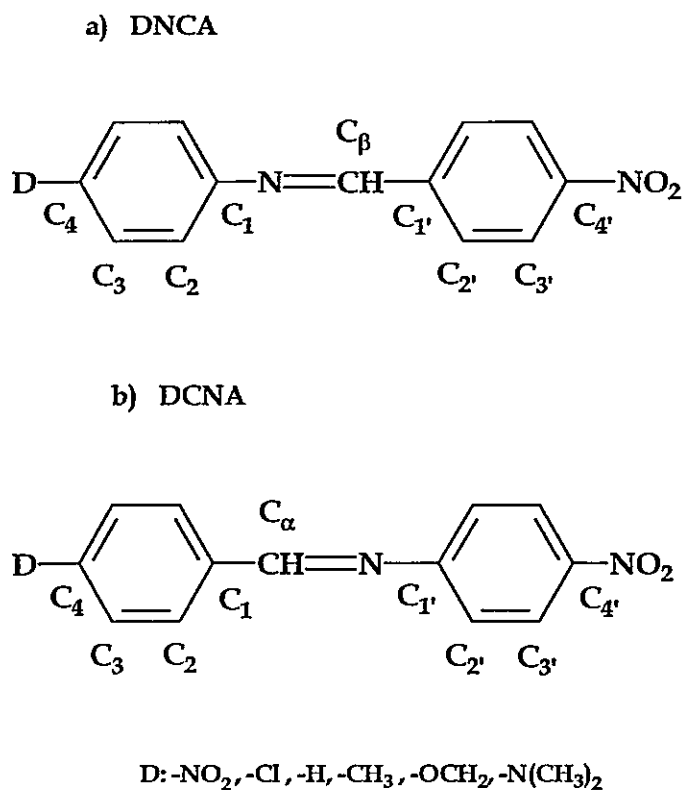


Figura 3.1. Sistemas moleculares del tipo N-benzilideneanilinas
 (a) N-(4-nitrobenciliden)-4-D-anilinas
 (b) N-(4-D-benciliden)-4-nitroanilinas

Resultados experimentales y teóricos nos permiten establecer una parametrización cuantitativa del efecto electrónico a distancia, basada en los corrimientos químicos y las densidades de carga por centro atómico. Esta parametrización tiene estrecha relación con el sustituyente electrón-dador, en lo que se refiere a (i) la capacidad de acumulación de carga local en el enlace $\text{C}=\text{N}$ y (ii) la modulación de la distribución de carga electrónica determinada por la polarización eléctrica del mismo puente molecular.

3.2. Parte Teórica

Las geometrías moleculares de las especies en estudio se obtienen empleando cálculos de la teoría de orbitales moleculares de tipo *ab-initio* con una base HF/6-31G(d), mediante el programa computacional Gaussian 98W®,¹⁰ al igual que otros parámetros moleculares que nos dan cuenta de las propiedades electrónicas de los sistemas en estudio, tales como el análisis de poblaciones de Mullikan y momentos dipolares. Existe una adecuada concordancia entre las geometrías moleculares experimentales y las calculadas para el estado electrónico fundamental.¹¹

Para la determinación de los corrimientos químicos a partir de resultados teóricos, se calcula el tensor de acoplamiento magnético mediante el método GIAO (*Gauge Independent Atomic Orbital*),⁹ implementado en Gaussian 98W®, con una base HF/6-31G(d). El cálculo de los desplazamientos químicos (δ) se realiza a partir de la anisotropía¹² y como resultado de aplicar la Ec.2.1. La referencia molecular en cada uno de los cálculos de los desplazamientos químicos fue el tetrametilsilano (TMS).

3.3. Resultados y Discusiones

3.3.1. Asignación Espectral de ¹³C-RMN

Los desplazamientos químicos experimentales de ¹³C-RMN, para los sistemas moleculares en estudio, se obtuvieron de la literatura^{2-6,13-16} y desde bases de datos;¹⁷ por su parte los calculados se obtienen a partir del método GIAO.⁹ Las asignaciones espectrales se corroboran mediante un análisis comparativo con los desplazamientos químicos de los centros de carbono de sistemas moleculares estructuralmente semejantes.^{2,15,18-25} Para ambas series de N-Bencilidenanilinas estos datos y sus resultados se presentan en las Tablas 3.1 y 3.2, respectivamente.

Tabla 3.1. Desplazamiento químico experimental de ^{13}C -RMN por centros en ppm de N-Bencilidenanilinas

DNCA ^{&}									
	C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	C _β	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}
-NO ₂ ^(a)	146,35	125,06	121,20	156,21	159,89	140,58	129,90	124,09	150,09
-Cl ^(a)	132,64	129,36	122,30	149,33	157,43	141,32	129,36	123,86	149,46
-H ^(a)	127,26	(d)	(d)	151,06	157,38	141,78	(d)	(d)	149,40
-CH ₃ ^(a)	137,11	129,88	120,98	148,46	155,94	141,95	129,17	123,79	149,38
-OCH ₃ ^(a)	159,33	114,62	122,57	143,69	154,52	142,03	128,99	123,84	149,10
-N(CH ₃) ₂ ^(b)	150,30	112,58	122,93	139,32	151,55	142,66	128,67	123,97	148,62
DCNA ^{&}									
	C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	C _α	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}
-NO ₂ ^(a)	150,09	124,09	129,90	140,58	159,89	156,21	121,20	125,06	146,35
-Cl ^(a)	138,51	129,27	130,36	133,88	161,07	157,45	121,18	124,97	145,64
-H ^(a)	132,25	128,88	129,27	135,53	162,46	157,82	121,15	124,87	145,50
-CH ₃ ^(a)	143,05	129,60	129,27	132,88	162,37	158,02	121,15	124,87	145,30
-OCH ₃ ^(a)	163,10	114,40	131,90	128,49	161,73	158,21	121,25	124,91	145,20
-N(CH ₃) ₂ ^(b)	153,23	111,60	131,22	123,65	162,05	159,02	121,38	125,02	144,86

& Ver Figura 3.1 por nomenclatura (a) Ref. 2 (b) Ref. 3

 Tabla 3.2. Desplazamientos químicos teóricos[‡] de ^{13}C -RMN por centro en ppm de N-Benzylidenanilinas[&]

DNCA									
	C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	C _β	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}
-NO ₂	139,65	128,70	117,22	149,18	155,19	139,35	127,36	125,58	144,17
-Cl	133,30	128,92	120,41	146,66	154,39	140,33	126,74	125,59	143,47
-H	124,24	128,13	119,59	147,52	153,34	141,07	126,50	125,59	143,11
-CH ₃	133,79	128,10	120,34	144,68	152,46	141,31	126,34	125,60	142,95
-OCH ₃	153,75	111,72	124,14	137,28	150,15	141,72	125,99	125,66	142,69
-N(CH ₃) ₂	148,86	109,90	124,61	134,30	148,26	142,29	125,69	125,68	142,35
DCNA									
	C ₄	C ₃	C ₂	C ₁	C _α	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}
-NO ₂	144,17	125,58	127,36	139,35	155,19	156,28	117,22	128,70	139,65
-Cl	141,38	126,58	130,45	129,95	158,81	157,55	117,08	128,67	138,16
-H	131,77	125,56	129,89	130,84	160,42	158,30	117,07	128,65	137,82
-CH ₃	142,36	125,71	130,76	127,94	160,42	158,58	117,04	128,64	137,64
-OCH ₃	159,37	109,65	134,37	121,96	160,14	158,87	116,99	128,66	137,44
-N(CH ₃) ₂	153,62	106,55	135,25	117,69	160,97	159,59	116,94	128,66	137,00

[‡]Calculados empleando el método GIAO con una base HF/6-31G(d) y geometría en el estado fundamental obtenida a partir de cálculos a un nivel HF/6-31G(d) & Ref. 3

Por otra parte, la modelación teórica, realizada en el presente trabajo resulta ser satisfactoria, en cuanto a que existe una correlación lineal entre los desplazamientos químicos experimentales y teóricos (ver Figura 3.2), con

interceptos de $-19,8 \pm 13,1$ y $-6,3 \pm 13,1$ ppm, y pendientes de $1,16 \pm 0,10$ y $1,06 \pm 0,10$, para la serie DCNA y DNCA, respectivamente. Estos parámetros tienen una desviación estándar promedio de 3,48 ppm, lo que indica que los cálculos teóricos realizados, describen adecuadamente tanto la estructura molecular como electrónica, para los sistemas en estudio en el estado electrónico fundamental.

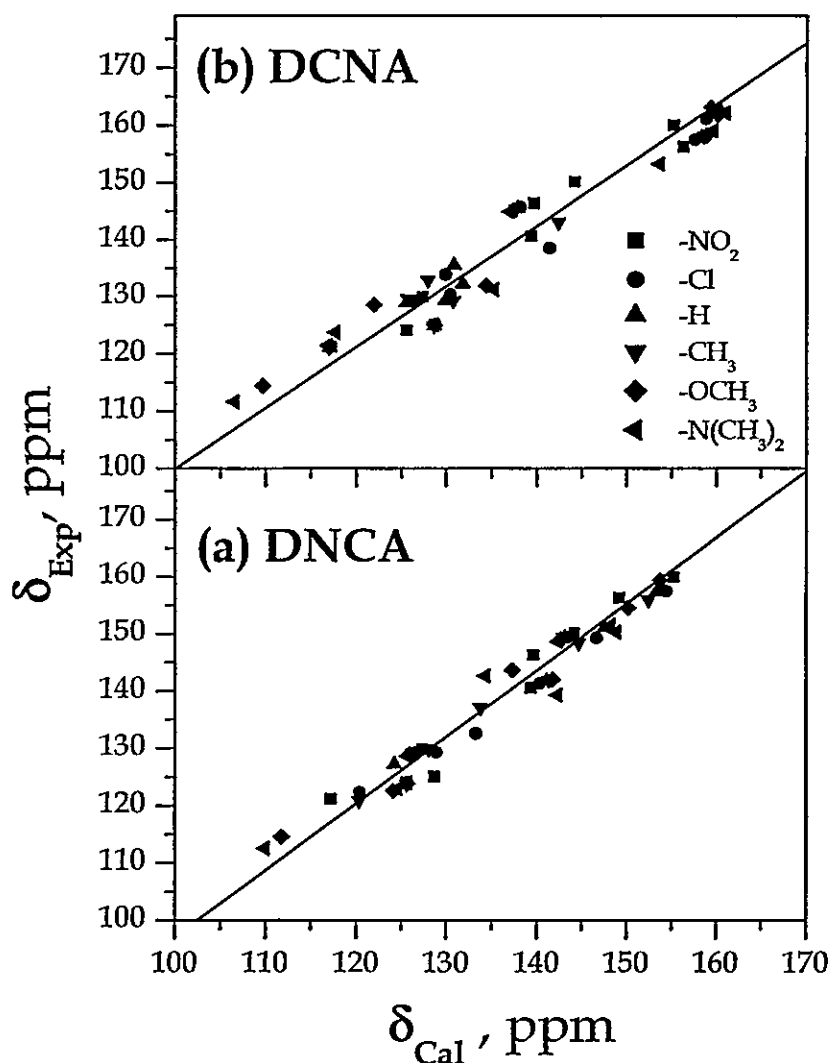


Figura 3.2. Desplazamientos químicos de ¹³C-RMN para los sistemas moleculares en estudio

3.3.2. Efecto del sustituyente en el proceso de transferencia de carga a distancia

Con el fin de analizar el efecto del sustituyente en el proceso de transferencia de carga a distancia, en estas dos series de Nitro-N-Bencilidenanilinas, se correlacionan los desplazamientos químicos experimentales, mostrados en la Tabla 3.1, con la densidad de carga neta, presentadas en Tabla 3.3.

Por otra parte, en la Tabla 3.4 se presentan los coeficientes de regresión lineal que describen la parametrización entre los desplazamientos químicos ^{13}C -RMN y las densidades de cargas, que corresponden a una dependencia lineal descrita por la ecuación:

$$\delta_i = aq_i + \delta_i^o \quad \text{Ec./3.1/}$$

donde δ_i es el desplazamiento químico de carbono i , a es la pendiente de la curva, q_i es la carga neta del centro de carbono i . De estos resultados se desprende que los centros C_1 , $C_{1'}$, C_4 y $C_{4'}$, tanto para la serie DCNA como DNCA, correlacionan ambos parámetros de acuerdo a la Ec.3.1. Este tipo de correlación resulta de interacciones resonante a lo largo de la estructura electrónica π .^{23,26,27}

Contrariamente, los desplazamientos químicos de los centros C_2 , $C_{2'}$, C_3 y $C_{3'}$ son prácticamente independientes del parámetro de carga neta, mientras el C_α y C_β no siguen una correlación lineal.

Tabla 3.3. Densidades de carga neta por centros (u.e.) † para la serie de ambas familias de N-Bencilidenanilinas, DNCA y DCNA[&]

DNCA						
Centro	-NO ₂	-Cl	-H	-CH ₃	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂
D	-0,422	+0,000	+0,205	+0,022	-0,319	-0,221
C ₄	+0,143	-0,142	-0,205	+0,039	+0,435	+0,392
C ₃	-0,165	-0,179	-0,198	-0,225	-0,269	-0,277
C ₂	-0,232	-0,209	-0,217	-0,209	-0,200	-0,194
C ₁	+0,266	+0,239	+0,240	+0,232	+0,220	+0,216
N	-0,540	-0,539	-0,537	-0,539	-0,544	-0,545
C _β	+0,122	+0,114	+0,111	+0,110	+0,107	+0,103
C _{1'}	-0,018	-0,013	-0,010	-0,009	-0,007	-0,004
C _{2'}	-0,215	-0,218	-0,219	-0,219	-0,220	-0,221
C _{3'}	-0,174	-0,173	-0,173	-0,173	-0,173	-0,173
C _{4'}	+0,160	+0,157	+0,156	+0,156	+0,155	+0,154
A	-0,407	-0,412	-0,417	-0,417	-0,419	-0,421
DCNA						
Centro	-NO ₂	-Cl	-H	-CH ₃	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂
D	-0,407	+0,013	+0,212	+0,037	-0,304	-0,203
C ₄	+0,160	-0,126	-0,186	+0,054	+0,453	+0,423
C ₃	-0,174	-0,187	-0,207	-0,232	-0,276	-0,287
C ₂	-0,215	-0,191	-0,197	-0,190	-0,180	-0,175
C ₁	-0,018	-0,044	-0,041	-0,052	-0,066	-0,078
C _α	+0,122	+0,125	+0,124	+0,126	+0,130	+0,132
N	-0,540	-0,550	-0,552	-0,555	-0,563	-0,572
C _{1'}	+0,266	+0,270	+0,272	+0,273	0,275	0,279
C _{2'}	-0,232	-0,235	-0,235	-0,236	-0,237	-0,239
C _{3'}	-0,165	-0,165	-0,165	-0,164	-0,164	-0,164
C _{4'}	+0,143	+0,141	+0,140	+0,139	0,138	0,137
A	-0,422	-0,428	-0,430	-0,433	-0,433	-0,437

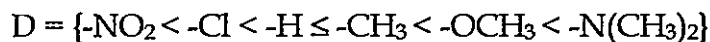
† Calculadas con una base HF/6-31G(d) & Ref. 3

 Tabla 3.4. Parametrización experimental de desplazamientos químicos versus carga neta teórica ($\delta = a q + \delta^0$)

DNCA						
	Pendiente, <i>a</i> (ppm e ⁻¹)		Intercepto, δ^0 (ppm)		R	SD
C ₄	43,7	± 5,4	137,3	± 1,4	0,97	3,2
C ₁	315,4	± 46,7	73,7	± 11,0	0,95	1,9
C _{1'}	144,0	± 7,9	143,2	± 0,1	0,99	0,1
C _{4'}	224,8	± 30,5	114,2	± 4,8	0,96	0,1
DCNA						
	Pendiente, <i>a</i> (ppm e ⁻¹)		Intercepto, δ^0 (ppm)		R	SD
C ₄	39,3	± 6,0	141,6	± 1,7	0,95	3,6
C ₁	277,1	± 19,2	146,3	± 1,0	0,99	0,9
C _{1'}	207,8	± 19,2	101,2	± 5,2	0,98	0,2
C _{4'}	229,7	± 22,4	113,4	± 3,1	0,98	0,1

Es posible parametrizar el efecto electrónico a distancia del sustituyente electrón-dador correlacionado el desplazamiento químico de ^{13}C y la carga neta del centro de carbono C_4' . Este centro ha sido seleccionado como centro de prueba, debido a que presenta un mismo entorno químico en cada uno de los sistemas moleculares estudiados y a que se encuentra alejado de perturbaciones de corto alcance del grupo electrón-dador (Ver sección 2.3.2).

En la Figura 3.3, se puede observar la correlación lineal que se establece para el centro C_4' entre el desplazamiento químico ^{13}C y la carga neta, para ambas serie de compuestos estudiados. De la dependencia de estos parámetros con el sustituyente, podemos inferir: (i) ambos parámetros se encuentran modulados por la fuerza electrón-dadora del sustituyente, y (ii) en función del corrimiento hacia campo bajo del desplazamiento químico del carbono C_4' podemos establecer una descripción cuantitativa de la fuerza dadora del sustituyente, de modo que podemos ordenar los sustituyentes de menor a mayor grado de fuerza dadora mediante la siguiente serie:



Al examinar las pendientes de las correlaciones lineales, que se establecen entre los desplazamientos químicos y las cargas netas de los centros C_4' (ver Figura 3.3), se observa que en ambas series resultan ser semejantes, $224,8 \pm 30,5$ y $229,7 \pm 22,4$ ppm u.e.⁻¹ para DNCA y DCNA respectivamente. De modo que es posible establecer, que el efecto electrónico a distancia del grupo sustituyente electrón-dador es similar en ambas series; sin embargo, es interesante destacar que los desplazamientos químicos y cargas netas resultan ser menores para el carbono C_4' de la serie DCNA, en comparación a la serie DNCA, lo que es atribuido al efecto electrónico del enlace imínico, o mas bien de su isomería (topología), lo que es analizado en la siguiente sección.

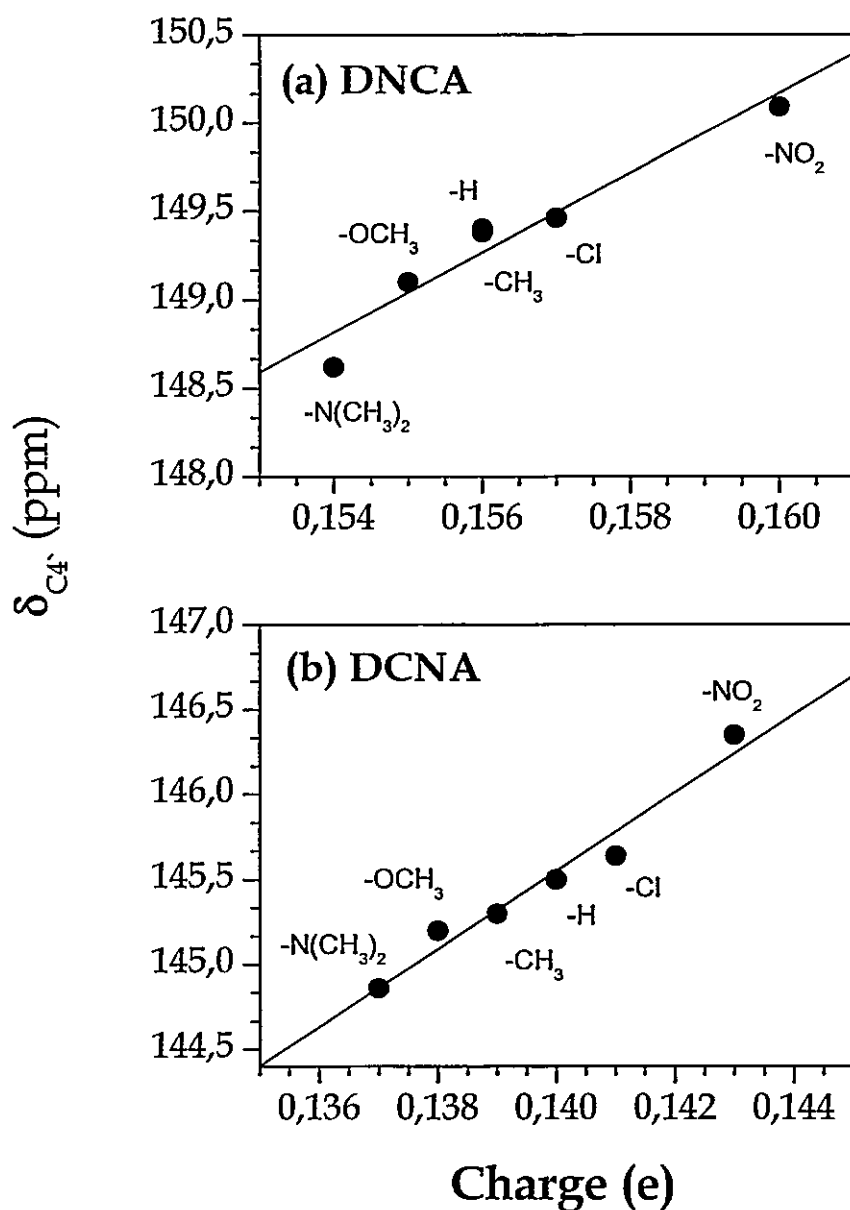


Figura 3.3. Desplazamiento químico de ¹³C-RMN para el centro atómico C₄ en función de la carga neta calculada, HF/6-31G(d)

3.3.3. Efecto del átomo de nitrógeno imínico en el proceso de transferencia de carga a distancia

Del análisis de la distribución de cargas podemos observar que en ambas familias de N-Bencilidenanilinas, el centro de nitrógeno imínico se establece como un centro de acumulación de carga. Lo que se puede apreciar en la Figura 3.4, en donde podemos ver la carga neta en cada centro.

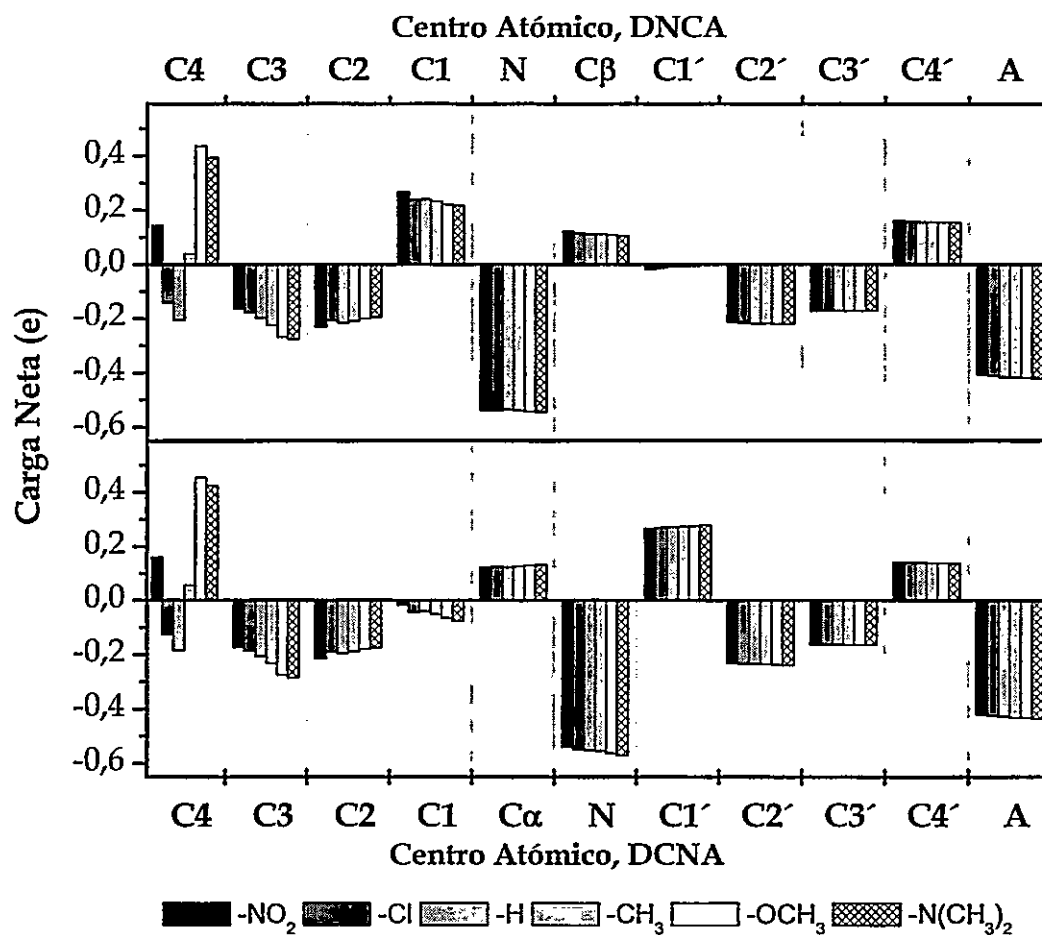


Figura 3.4. Distribución de carga calculada, HF/6-31G(d), para los sistemas moleculares en estudio

A fin de cuantificar el efecto de la acumulación de carga en el átomo de nitrógeno imínico y la polarización del enlace imínico se han definido dos propiedades electrónicas:²³

- (i) La primera, correspondiente a la acumulación de densidad de carga en el puente $C=N$, dada por la suma de las cargas netas del carbono y del nitrógeno presentes en el enlace imínico, $q(N+C)$ en DNCA y $q(C+N)$ en DCNA, y
- (ii) la segunda, relacionada con la polarización del puente, dada por la diferencia de las cargas netas en el puente, $q(C-N)$ en DNCA y $q(N-C)$ en DCNA.

De los resultados, que son presentados en la Tabla 3.5, podemos apreciar que existe una correlación directa entre la acumulación de carga en el enlace $C=N$ y la fuerza dadora del sustituyente, los que se evidencia en ambas series de familias de N-bencilidenanilinas estudiadas, por lo que esta propiedad resulta ser independiente de la isomería del enlace imínico.

La polarización del enlace imínico presenta una correlación inversa a la fuerza dadora del sustituyente y se presenta con signos opuestos en ambas series, lo que indica la dependencia de esta propiedad con la posición del centro de nitrógeno en el enlace imínico. Así, para la familia DNCA, la polarización del puente se presenta en sentido opuesto al sentido de la transferencia de carga y, al contrario, para la familia DCNA la polarización del enlace imínico resulta en el mismo sentido en la que se encuentra orientada la transferencia de carga. Es entonces debido a la polarización del enlace imínico que existe un menor grado de transferencia de carga al centro C_4 para la serie DNCA en comparación a la DCNA; y por consiguiente, el parámetro de la polarización surge como un nuevo paradigma para modular la transferencia de carga y por ende la magnitud del momento dipolar.

Tabla 3.5. Densidad electrónica en el puente C=N y el momento dipolar calculado (μ) de N-Bencilidenanilinas (HF/6-31G(d))

q	DNCA					
	-NO ₂	-Cl	-H	-CH ₃	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂
N+C (e)	-0,418	-0,425	-0,426	-0,429	-0,437	-0,442
C-N (e)	+0,662	+0,653	+0,648	+0,649	+0,651	+0,648
μ (D)	1,69	3,21	5,48	5,91	6,17	7,75
q	DCNA					
	-NO ₂	-Cl	-H	-CH ₃	-OCH ₃	-N(CH ₃) ₂
C+N (e)	-0,418	-0,425	-0,428	-0,429	-0,433	-0,440
N-C (e)	-0,662	-0,675	-0,676	-0,681	-0,693	-0,704
μ (D)	1,69	4,81	7,04	7,62	8,42	9,98

3.4. Conclusiones

Al analizar la distribución de carga en los sistemas moleculares antes descritos queda en evidencia que el átomo de nitrógeno imínico, tanto en la serie DCNA como DNCA, se comporta como un centro de acumulación de carga, de manera similar que el nitrógeno del grupo electrón-aceptor nitro.

La unidad puente en estos sistemas modula el proceso de transferencia a distancia desde el grupo electrón-dador a electrón-aceptor.

De la definición de las propiedades de acumulación de carga y polarización se puede establecer que, para el enlace imínico, la propiedad de acumulación de carga es independiente de la topología del enlace imínico y, al contrario de la polarización electrónica del enlace que sí lo es.

3.5. Referencias bibliográficas

1. Ver Capítulo 2
2. Leiva, M.A. y Morales, R.G.E. "Bridge effect of the C=C, C=N and N=N bonds on the long distance electronic charge transfer of para-substituted stilbenoid compounds". *Spectroscopy-An International Journal* 14, 259-267 (2000)
3. Leiva, M.A.; Morales, R.G.E. y Vargas, V.; "Bridge effect of the C=N bond and long distance electronic effects of electron-donor (D) substituents on N-(4-D-benzylidene)-4-nitroanilines and N-(4-nitrobenzylidene)-4-D-aniline". *Spectroscopy Letters* 35, 611-624 (2002)
4. Akaba, R.; Sakuragi, H. y Tokumaru, K.; "Multiple substituent effects on ¹³C chemical-shifts of N-Benzylideneanilines evidence for substituent-substituent interactions and their implications of conformational changes with substituents". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 1186-1195 (1985)
5. Akaba, R., Sakuragi, H. y Tokumaru, K.; "A new aspect on the origin of an anomalous substituent effect on the azomethine proton chemical-shifts in 4-substituted N-Benzylideneanilines". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 301-303 (1985)

6. Akaba, R., Sakuragi, H. y Tokumaru, K.; "Substituent effects on azomethine proton chemical-shifts and ^{13}C -H coupling-constants in N-Benzylideneanilines. Generality of inverse substituent effects on the azomethine proton chemical shifts". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 1711-1716 (1985)
7. Bohmann, J. y Farrar, T.C.; "Natural bond orbital analysis of ^{13}C chemical shieldings in acetylenes". *Journal of Physical Chemistry* 100, 2646-2651 (2002)
8. deDios A.C.; "Abinitio calculations of the NMR chemical shift". *Ann Progress in Nuclear Magnetic Resonance*, (3-4) 229 (2002)
9. Wolinski, K.; Hilton, J.F. y Pulay, P.; "Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations". *Journal American Chemical Society* 112, 8251 (1990)
10. Gaussian 98, Revision A.7, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon M.; Replogle, E.S.; y Pople, J.A.; *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.* (1998)
11. Ver Capítulo 4 y referencias contenidas en el
12. Foresman, J.B.; Frisch, A.E.; "Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods". 2nd Edition, Copyright (r), Gaussian Inc (1995-1996), 104 (1996)
13. Gawinecki, R.; "Use of the NMR data to establish the conformation of benzylideneaniline derivatives". *Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Leipzig* 271, 863-866 (1990)
14. Kawasaki, A.; "Effect of substituents on the ^{13}C chemical shifts of the azomethine carbon-atom of N-benzylideneanilines and 2-N-arylimino-2-para-nitrophenyl ethanenitriles". *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* 223-228 (1990)
15. Koleva, V.; Dudev, T. y Wawer, I.; " ^1H and ^{13}C NMR study and AM1 calculations of some azobenzenes and N-benzylideneanilines: effect of substituents on the molecular planarity". *Journal of Molecular Structure* 412, 153-159 (1997)
16. Novak, P.; et al.; "Structural dependence of isotope effects in ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of the trans-N- benzylideneaniline imino group". *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54, 327-333 (1998).
17. Integrated Spectral Data Base Systems for Organic Compounds, NIMC National Institute of Material and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan <<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>>
18. Bar, I. y Berstein, J.; "Molecular conformation and electronic structure .5. Crystal and molecular-structure of N-(p-methylbenzylidene)-p-methylaniline (Form II)". *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 33, 1738-1744 (1977)
19. Curtis, R.D.; Penner, G. H.; Power, W. P. y Wasylishen, R.E.; "Dipolar chemical shift NMR spectra of the carbon nitrogen linkage in benzylideneaniline carbon and nitrogen chemical shielding anisotropies". *Journal of Physical Chemistry* 91, 4000-4006 (1990)
20. Jovanovic, B.Z.; et al.; "Effect of substituents on the ^{13}C chemical shifts of the azomethine carbon atom of N-(phenyl substituted) pyridine-4-aldimines". *Journal of Molecular Structure* 483, 375-378 (1999)
21. Kvaran, A.; Konraosson, A.E.; Evans, C. y Geirsson, J.K.F. " ^1H -NMR and UV-Vis spectroscopy of chlorine substituted stilbenes: Conformational studies". *Journal of Molecular Structure* 553, 79-90 (2000)
22. Maciejewska, D.; Koleva, V. y Wawer, I.; " ^{13}C CP MAS NMR study of some 4,4'-disubstituted-trans-azobenzenes". *Polish Journal of Chemistry* 72, 2531-2536 (1998)
23. Morales, R.G.E. y Leiva, M.A.; "Long distance electronic effects of para-substituted beta-nitrostyrenes by ^{13}C -NMR spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55, 1439-1443 (1999)
24. Smrecki, V.; VikićTopic, D.; Meic, Z. y Novak, P.; "Deuterium isotope effects and their nonadditivity in ^{13}C -NMR spectra of polydeuteriated trans-N-benzylideneaniline isotopomers". *Croatica Chemica Acta* 69, 1501-1509 (1996)
25. VikićTopic, D.; Novak, P.; Smrecki, V. y Meic, Z.; "Deuterium isotope effects in C-13 NMR spectra of trans- azobenzene". *Journal of Molecular Structure* 410, 5-7 (1997)
26. Morales, R.G.E. y Leiva, M.A.; " ^{13}C -NMR spectroscopy of para-substituted benzylideneacetones .1. Long distance electronic effects". *Spectroscopy Letters* 30, 557-565 (1997)
27. Norinder, U.; "Theoretical investigation of benzylideneaniline and salicylideneaniline. An AM1 study". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 149, 195-201 (1987)

Capítulo 4

Superficies de potencial torsional en sistemas moleculares de tipo estilbenoide

*La imaginación es más importante que el saber.
Albert Einstein (1879-1955)*

Resumen

Sistemas moleculares π conjugados con sustituyentes dadores y aceptores de electrones, Dador-Fenil-X=Y-Fenil-Aceptor, conforman estructuras en las cuales es posible analizar el efecto de los centros atómicos constituyentes de la unidad puente, X=Y, frente al proceso de transferencia de carga intramolecular tanto en estado electrónico fundamental como excitado; de ahí nuestro interés en modelar los potenciales de torsión molecular y como éstos afectan el procesos de transferencia de carga.

En el presente trabajo, se realiza un estudio teórico de la torsión molecular en torno a la unidad central X=Y con respecto a los anillos aromáticos sustituidos, empleando métodos de la T.O.M. tanto *ab-initio* (con bases 3-21G y 6-31G) como semiempíricos (AM1 y PM3). Las estructuras moleculares son optimizadas mediante relajación total de la geometría, siendo estos resultados contrastados con datos experimentales de rayos X. Además, para cada una de las especies moleculares bajo estudio se obtienen las superficies de energía potencial torsional. Los resultados muestran que la metodología *ab-initio*, empleando una base HF/6-31G, es la que mejor describe los parámetros estructurales de las conformaciones de mínima energía, mientras que los métodos semiempíricos no resultan apropiados para realizar este tipo de estudios en este tipo de sistemas moleculares.

4.1 Introducción

Sistemas moleculares orgánicos con orbitales conjugados de tipo π y sustituidos con grupos electrón-dadores (D) y electrón-aceptores (A), del tipo D-Fenil-X=Y-Fenil-Aceptor, como los mostrados en la Figura 4.1, resultan ser sistemas prototipo para el estudio del efecto de la topología de la unidad puente (-X=Y-), es decir, de los centros atómicos que constituyen esta unidad, sobre el proceso de transferencia de carga intramolecular a distancia que experimentan, tanto en el estado electrónico fundamental¹⁻⁴ como excitado⁵⁻⁷.

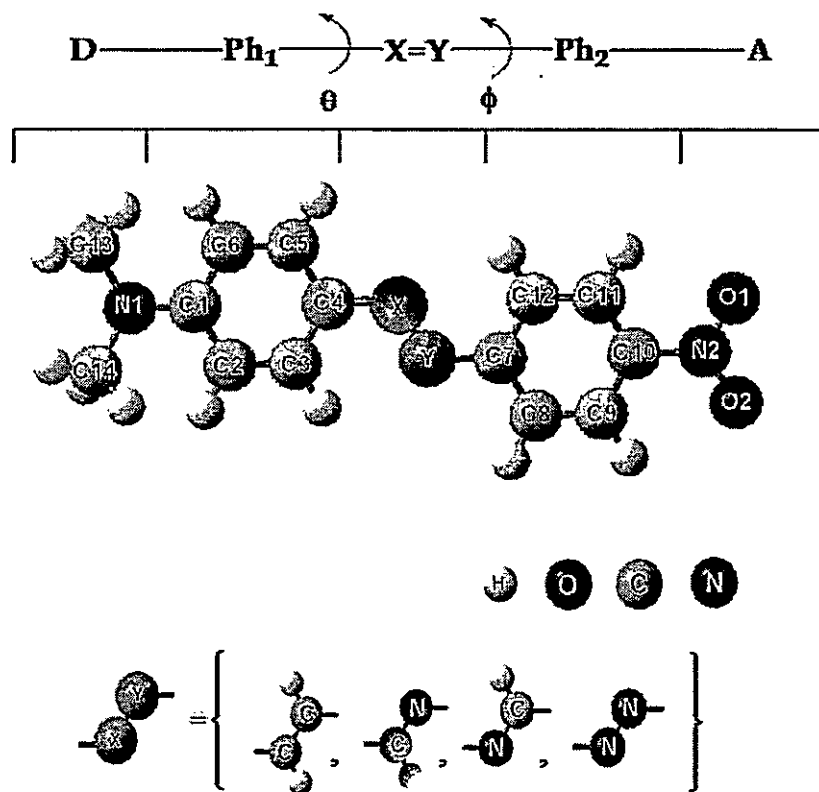


Figura 4.1. Sistemas moleculares D-Fenil-X=Y-Fenil-Aceptor: 4'-Nitro-4-N,N-dimetilaminoestilbeno (DCCA), N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-Nitroanilina (DCNA), N-(4-nitro-benciliden)-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-Nitro-4-N,N-dimetilamino-azobenceno (DNNA)

Uno de los factores que condiciona el grado de la transferencia de carga a distancia, en estos sistemas moleculares, y en general, es la conformación molecular⁸. Específicamente para los compuestos en estudio, se espera que la transferencia de carga sea máxima cuando el sistema molecular adopte una conformación plana, es decir, todos los átomos de la molécula están contenidos en un mismo plano, debido a que aumenta la superposición orbital en el sistema π y se incrementan las interacciones electrónicas entre el grupo electrón-aceptor y electrón-dador. Así, nuestro interés se centra en modelar apropiadamente la estructura molecular de mínima energía y caracterizar los potenciales de torsión molecular de estos sistemas moleculares.

Para sistemas moleculares similares tales como: estilbenos, N-bencilidenanilinas y azobencenos, tanto mono como disustituídos, se han realizado variados estudios teóricos de su estructura molecular, empleando métodos de teoría de orbitales moleculares semiempíricos,^{1-3,9-21} tales como MNDO²², PCILO²³, AM1²⁴ y PM3²⁵; y *ab-initio*,²⁶ con bases HF/3-21G y HF/4-31G. De los estudios reportados podemos mencionar que: los métodos MNDO no describen apropiadamente la geometría molecular para estos sistemas dado que sobreestiman las interacciones electrones enlazantes-no enlazantes.^{19,27,28} El método PCILO, proyectado para realizar estudios conformacionales,^{1,1,18,28} no describe apropiadamente la conformación de mínima energía en todos los sistemas bajo estudio, y resultados similares se han obtenido con los métodos AM1 y PM3.^{29,20,21,29} Por otra parte, métodos *ab-initio*, de acuerdo a los antecedentes recopilados, describen en forma adecuada las conformaciones moleculares de mínima energía, para este tipo de sistemas moleculares.^{1,4,21,29-31}

Es por ello que, en el presente trabajo, se realiza un estudio teórico sistemático de la estructura molecular de mínima energía y de la torsión en torno a la unidad puente (-X=Y-) con respecto a los anillos aromáticos sustituidos, empleando

métodos de la teoría de orbitales moleculares tanto *ab-initio* (con bases HF/3-21G y HF/6-31G y HF/6-31(d)) como semiempíricos (AM1 y PM3), en orden a caracterizar como la torsión molecular puede afectar el grado de transferencia de carga intramolecular a distancia.

3.2 Parte Teórica

Para cada sistema en estudio, se calcula la geometría molecular de mínima energía empleando métodos de cálculo de la teoría de orbitales moleculares semiempíricos en la aproximación MNDO,²² tales como AM1²⁴ y PM3²⁵, y métodos *ab-initio* en la aproximación de Hartree-Fock,²⁶ empleando bases 3-21G, 6-31G y 6-31G(d). En cada caso se empleó el algoritmo de Berny, y la optimización se llevo a cabo sin ningún tipo de restricción en los parámetros estructurales, tales como distancia de enlace, ángulos y ángulos diedros, es decir, se realizan con relajación total de la geometría. Se caracterizó la conformación de mínima energía mediante un análisis de frecuencias, a modo de establecer si la estructura molecular encontrada, corresponde o no a una geometría en estado estacionario.

Las superficies de torsión molecular en torno a los ángulos diedros C3C4XY y XYC7C12, designado como θ y ϕ respectivamente (ver Figura 4.1), se obtienen mediante cálculos *ab-initio*, empleando una base HF/6-31G y la opción SCAN. Estos ángulos se varían entre 180° y -180° en intervalos de 30°, de modo que se obtiene un grilla de 26x26, en cada punto se mantuvo la geometría rígida. Para graficar las superficies se empleo el programa Microcal Origin® v6.0.

Todos los cálculos computacionales, tanto con métodos semiempíricos como *ab-initio*, se realizaron con el programa computacional Gaussian® 98W.^{26,32}

4.3 Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4, en las cuales quedan consignados los parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares.

4.3.1 Estructura molecular de los sistemas en estudio.

Para los sistemas moleculares N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA)^{33,34} y N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA)³³ se dispone de datos cristalográficos los cuales se presentan en la tabla 4.3 y 4.4.

En estado sólido, los datos cristalográficos muestran que DCNA presenta polimorfismo y en general tiene una estructura molecular torcida, es decir, los ángulos diedros definidos en la Figura 5.1 como θ (C3C4XY) y ϕ (XYC7C12), toman valores que oscilan entre 5°-10° y 10-50° respectivamente. Por otra parte, DNCA también presenta una estructura torcida, siendo los ángulos de torsión de θ y ϕ de 8,9° y 4,2° respectivamente.

De la estructura molecular cristalográfica para los sistemas moleculares 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoestilbeno (DCCA) y 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA) no se tiene conocimiento a la fecha; sin embargo las estructuras de sistemas moleculares homólogos tales como *trans*-estilbeno y azobencenos mono o disustituídos con grupos electrón-dadores y electrón-aceptores, los datos cristalográficos indican que presentan estructuras esencialmente planas.³⁵

En cuanto a la estructura del grupo dimetilamino, en sistemas de este tipo presenta una conformación de tipo trigonal plana, al igual que el grupo aceptor nitro; en ambos casos se encuentran coplanares al respectivo anillo aromático al cual se encuentran enlazados.

Tabla 4.1. Parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares de 4-N,N-dimetilamino-4'-nitrostilbeno (DCCA)

Parámetro Geométrico		AM1	PM3	3-21G	6-31G	6-31G(d)
Distancia de Enlace (Å)						
D	N1C1	1,403	1,442	1,375	1,380	1,385
	N1C13	1,440	1,481	1,460	1,450	1,447
Ph1	C1C2	1,418	1,405	1,404	1,400	1,404
	C2C3	1,387	1,385	1,375	1,370	1,377
	C3C4	1,401	1,399	1,392	1,400	1,394
	C4C5	1,404	1,399	1,390	1,394	1,391
	C5C6	1,386	1,385	1,377	1,381	1,381
	C6C1	1,419	1,405	1,401	1,403	1,400
	-X=Y-	C4X	1,449	1,454	1,468	1,466
	XY	1,345	1,344	1,328	1,335	1,333
	YC7	1,452	1,455	1,472	1,469	1,474
Ph2	C7C8	1,407	1,400	1,396	1,400	1,396
	C8C9	1,389	1,387	1,376	1,381	1,380
	C9C10	1,405	1,401	1,379	1,385	1,382
	C10C11	1,404	1,401	1,379	1,387	1,385
	C11C12	1,391	1,386	1,376	1,379	1,378
	C12C7	1,404	1,400	1,396	1,401	1,399
A	N2C10	1,484	1,494	1,442	1,441	1,453
	N2O1	1,203	1,216	1,246	1,228	1,195
Ángulo de Enlace (°)						
D	C1N1C15	117,8	116,7	120,2	120,2	118,8
	N1C1C2	121,3	120,5	121,5	121,3	121,5
-X=Y-	C4XY	125,0	123,1	126,8	127,3	127,1
	XYC7	124,4	123,0	125,1	125,9	125,6
A	C12N2O1	119,0	119,6	117,6	118,4	117,8
	N2C12C11	119,7	120,2	119,4	119,4	119,3
Ángulo Diedro (°)						
D	C15N1C1C6	17,5	24,9	0,1	11,0	12,9
-X=Y-	C3C4XY (θ)	16,5	0,1	15,5	11,3	14,6
	XYC7C12(θ)	-22,3	-0,0	-23,1	-17,3	-21,5
A	C9C10N2O2	-0,1	0,1	0,1	0,0	0,1

Tabla 4.2. Parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares de 4-N,N-dimetilamino-4'-nitrozobenceno (DNNA)

Parámetro Geométrico	AMI	PM3	3-21G	6-31G	6-31G(d)	
Distancia de Enlace (Å)						
D	N1C1	1,396	1,439	1,369	1,375	1,371
	N1C13	1,438	1,481	1,462	1,455	1,446
Ph1	C1C2	1,419	1,406	1,409	1,412	1,406
	C2C3	1,385	1,385	1,370	1,375	1,372
	C3C4	1,410	1,402	1,389	1,394	1,381
	C4C5	1,413	1,400	1,384	1,388	1,391
	C5C6	1,384	1,386	1,374	1,379	1,370
	C6C1	1,420	1,405	1,404	1,407	1,410
-X=Y-	C4X	1,428	1,442	1,408	1,403	1,400
	XY	1,232	1,229	1,245	1,237	1,220
	YC7	1,438	1,448	1,424	1,419	1,410
Ph2	C7C8	1,412	1,399	1,385	1,389	1,388
	C8C9	1,389	1,388	1,378	1,382	1,383
	C9C10	1,404	1,401	1,378	1,384	1,383
	C10C11	1,403	1,400	1,381	1,388	1,380
	C11C12	1,391	1,388	1,375	1,380	1,372
	C12C7	1,409	1,398	1,389	1,394	1,392
A	N2C10	1,485	1,495	1,446	1,446	1,456
	N2O1	1,202	1,216	1,245	1,227	1,194
Ángulo de Enlace (°)						
D	C1N1C15	118,2	116,9	120,3	120,2	120,1
	N1C1C2	121,3	120,5	121,3	121,1	121,2
-X=Y-	C4XY	120,2	120,5	117,2	118,6	116,6
	XYC7	119,2	119,3	115,4	116,8	114,9
A	C12N2O1	119,0	119,5	117,6	118,3	117,4
	N2C12C11	119,7	120,1	119,2	119,0	118,9
Ángulo Diedro (°)						
D	C15N1C1C6	-14,6	-24,5	0,0	0,0	0,0
-X=Y-	C3C4XY (θ)	5,3	1,6	0,0	0,0	0,0
	XYC7C12(θ)	37,5	75,2	0,0	0,0	0,0
A	C9C10N2O2	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0

Tabla 4.3. Parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares de 4-nitrobenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (DNCA)

Parámetro Geométrico	AM1	PM3	3-21G	6-31G	6-31G(d)	Exp ^{&}	
Distancia de Enlace (Å)							
D	N1C1	1,402	1,441	1,374	1,381	1,390	1,386(4)
	N1C13	1,440	1,481	1,460	1,453	1,447	1,458(5)
Ph1	C1C2	1,417	1,405	1,404	1,406	1,401	1,399(5)
	C2C3	1,386	1,386	1,374	1,380	1,379	1,380(4)
	C3C4	1,411	1,401	1,389	1,393	1,388	1,386(5)
	C4C5	1,414	1,401	1,386	1,390	1,389	1,391(5)
	C5C6	1,385	1,384	1,375	1,380	1,382	1,382(4)
	C6C1	1,418	1,406	1,402	1,405	1,400	1,400(5)
-X=Y-	C4X	1,408	1,428	1,411	1,408	1,408	1,416(4)
	XY	1,292	1,296	1,259	1,265	1,254	1,258(4)
	YC7	1,471	1,467	1,475	1,472	1,480	1,460(4)
Ph2	C7C8	1,404	1,400	1,388	1,393	1,394	1,380(5)
	C8C9	1,390	1,387	1,380	1,383	1,378	1,367(5)
	C9C10	1,405	1,401	1,377	1,383	1,386	1,366(6)
	C10C11	1,403	1,399	1,382	1,388	1,380	1,364(5)
	C11C12	1,393	1,389	1,375	1,380	1,384	1,368(5)
	C12C7	1,401	1,397	1,391	1,396	1,389	1,381(5)
A	N2C10	1,486	1,496	1,446	1,446	1,458	1,476(4)
	N2O1	1,202	1,216	1,246	1,228	1,194	1,228(5)
Ángulo de Enlace (°)							
D	C1N1C15	117,8	116,8	120,2	120,2	118,5	118,4(3)
	N1C1C2	121,3	120,4	121,4	121,3	121,5	120,6(3)
-X=Y-	C4XY	122,1	122,2	126,3	124,6	121,3	121,3(3)
	XYC7	122,4	120,9	121,2	121,6	121,9	122,9(3)
A	C12N2O1	119,0	119,5	117,6	118,3	117,7	118,2(3)
	N2C12C11	119,5	120,1	119,1	119,0	119,0	118,8(3)
Ángulo Diedro (°)							
D	C15N1C1C6	17,6	24,7	0,1	0,4	6,2	5,4
-X=Y-	C3C4XY (θ)	22,7	0,8	5,1	16,0	33,5	8,9
	XYC7C12(θ)	8,1	-0,2	-1,2	-0,9	-1,5	-4,2
A	C9C10N2O2	-0,1	0,0	0,0	-0,0	-0,1	1,2

& entre paréntesis se indica el error experimental

Tabla 4.4. Parámetros estructurales de la geometría de mínima energía y momentos dipolares de 4-(N,N-dimetilamino)benciliden-4'-nitroanilina (DCNA)

Parámetro Geométrico		AM1	PM3	3-21G	6-31G	6-31G(d)	Exp*
Distancia de Enlace (Å)							
D	N1C1	1,388	1,440	1,371	1,376	1,371	1,373(3)
	N1C13	1,433	1,481	1,461	1,454	1,446	1,450(6)
Ph1	C1C2	1,421	1,404	1,408	1,410	1,410	1,419(4)
	C2C3	1,387	1,387	1,371	1,376	1,373	1,371(3)
	C3C4	1,401	1,398	1,391	1,396	1,385	1,402(5)
	C4C5	1,404	1,401	1,387	1,392	1,389	1,390(4)
	C5C6	1,385	1,384	1,376	1,380	1,379	1,383(3)
	C6C1	1,422	1,406	1,404	1,406	1,404	1,408(5)
-X=Y-	C4X	1,461	1,460	1,456	1,455	1,462	1,452(3)
	XY	1,295	1,299	1,266	1,272	1,260	1,279(3)
	YC7	1,408	1,430	1,403	1,400	1,396	1,400(4)
Ph2	C7C8	1,416	1,401	1,393	1,397	1,396	1,398(4)
	C8C9	1,388	1,388	1,374	1,378	1,376	1,379(3)
	C9C10	1,405	1,401	1,381	1,389	1,386	1,382(5)
	C10C11	1,403	1,401	1,378	1,385	1,382	1,377(4)
	C11C12	1,389	1,386	1,378	1,382	1,381	1,384(3)
	C12C7	1,414	1,402	1,393	1,397	1,395	1,397(5)
A	N2C10	1,483	1,495	1,442	1,441	1,452	1,474(3)
	N2O1	1,203	1,215	1,246	1,228	1,195	1,215(5)
Ángulo de Enlace (°)							
D	C1N1C15	120,2	116,8	120,3	120,3	120,3	121,2(7)
	N1C1C2	121,2	120,7	121,3	121,2	121,2	120,9(2)
-X=Y-	C4XY	123,4	121,4	122,9	123,4	123,5	122,8(4)
	XYC7	121,2	121,7	123,3	123,0	119,9	120,0(6)
A	C12N2O1	119,1	119,6	117,6	118,4	117,9	118,3(8)
	N2C12C11	119,7	120,1	119,4	119,3	119,2	118,7(8)
Ángulo Diedro (°)							
D	C15N1C1C6	0,2	25,0	0,1	0,1	1,9	4,0
-X=Y-	C3C4XY (θ)	-3,7	1,2	-1,7	-1,6	-1,5	-5,2
	XYC7C12(θ)	-39,9	-0,1	-36,5	-40,6	-46,7	-45,3
A	C9C10N2O2	-0,1	-0,2	-0,4	-0,4	-0,4	2,5

* & entre paréntesis se indica el error experimental

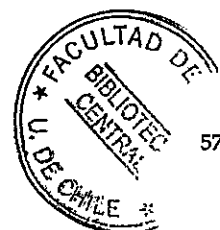
4.3.2 Cálculos teóricos de la geometría molecular de mínima energía.

4.3.2.1 Resultados con métodos semiempíricos AM1 y PM3

En cuanto a nuestros resultados, podemos indicar que el método AM1 presenta para DCCA una estructura torcida en torno a la unidad puente olefínica, respecto a los anillos aromáticos con ángulos de torsión de $5,1^\circ$ y $37,3^\circ$ para θ y ϕ respectivamente, mientras que con el método PM3 estos ángulos toman los valores de $-0,1^\circ(\theta)$ y $0,0^\circ(\phi)$ (Figura 4.1 y Tabla 4.1). Resultados previos,²¹ en los que se han empleado estas metodologías, sugieren que la estructura del DCCA es plana, lo cual resulta contrario a lo obtenido en el presente estudio. Para DNNA, los resultados indican que su estructura sería torcida, con ángulos de torsión de $5,3^\circ(\theta)$ y $37,5^\circ(\phi)$ empleando el método AM1 y de $1,6^\circ(\theta)$ y $75,2^\circ(\phi)$ con el método PM3, lo cual se puede apreciar en la Tabla 4.2. En este caso, creemos que ambos métodos sobreestiman estos ángulos de torsión.

Por otra parte para DNCA con ambos métodos, AM1 y PM3, se obtienen estructuras esencialmente planas lo cual se encuentra en la misma tendencia que muestran los datos experimentales (Tabla 4.3). En el caso del DCNA, el método AM1 describe apropiadamente estos ángulos de torsión, siendo de $-3,7^\circ$ y $-31,1^\circ$ para θ y ϕ respectivamente, lo que se encuentra en concordancia con la evidencia experimental; sin embargo, el método PM3 describe una conformación de mínima energía con una estructura plana.

La estructura del grupo Dimetilamino, en los cuatro sistemas moleculares estudiados, es descrita con una conformación tetraédrica tanto por el método AM1 como PM3, aún cuando la evidencia experimental indica que presenta una estructura trigonal plana. Lo anterior obedecería a la sobre estimación que ambos métodos hacen de la distancia de enlace $N_{\text{dimetilamino}}-C_{\text{aromático}}$.



4.3.2.2 Resultados con métodos *ab-initio*

Al analizar los resultados obtenidos mediante métodos *ab-initio* se encuentra que, en general, esta metodología es la que resulta más apropiada al momento de describir la estructura molecular de la conformación de mínima energía de los sistemas en estudio. Los resultados obtenidos con las bases HF/3-21G, HF/6-31G y HF/6-31G(d) para DCCA, describen a este sistema con ángulos de torsión que oscilan entre los $-11,3^\circ$ y $15,5^\circ$ para θ y entre $-23,1^\circ$ y $-17,3^\circ$ para ϕ , estos resultados difieren a otros estudios realizados, en los cuales empleando una base HF/3-21G se reporta que la conformación de mínima energía es plana.²¹ En el caso del DNNA los resultados obtenidos, con las bases antes mencionadas, indican que presenta una estructura esencialmente plana.

Para los sistemas moleculares DNCA y DCNA, los resultados concuerdan significativamente con los datos experimentales, lo cual se puede apreciar en las Tablas 4.3 y 4.4. Los resultados obtenidos con la base HF/6-31G son los más próximos a los resultados experimentales. Las distancias de enlace calculadas con esta base son estimadas, en general, con una desviación no mayor al 2%. Los ángulos de torsión calculados son de 16° (θ) y $-0,1^\circ$ (ϕ) para DNCA y de $-1,6(\theta)$ y $40,6(\phi)$ para DCNA, siendo los encontrados experimentalmente de $8,9^\circ(\theta)$ y $-4,2^\circ(\phi)$ para DNCA y de $-5,0^\circ(\theta)$ y $45,3^\circ(\phi)$ para DCNA (ver Tabla 4.4).

Por otra parte en todos los sistemas moleculares los métodos *ab-initio* describen al grupo dimetilamino con una estructura trigonal plana, resultado de estimar adecuadamente la distancia del enlace $N_{\text{dimetilamino}}-C_{\text{aromatico}}$.

De los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta los costos computacionales que implica cada uno de estos cálculos, se ha seleccionado la base HF/6-31G para la caracterización de las superficies de potencial torsional.

4.3.3. Superficies de torsión molecular

Las superficies de torsión son calculadas empleando la base HF/6-31G y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.2 y 4.3. De la inspección de las superficies de torsión para los sistemas en estudio podemos mencionar:

(i) Para el sistema DCCA, los pozos de potencial presentan constantes de fuerza bajas (Figura 4.2) y la conformación de mínima energía se encuentra en el rango de valores comprendidos entre $\pm 60^\circ$, tanto para θ como para ϕ . Esta torsión se debe a la interacción estérica entre los átomos de hidrógeno del puente olefínico y los átomos de hidrógenos de los anillos aromáticos en posición *orto*.

(ii) En el caso del DNNA, la superficie de energía potencial indica que la conformación de mínima energía se encuentra en torno a valores de $\pm 30^\circ$ tanto para θ y como para ϕ , en este sistema no hay impedimento estérico entre la unidad puente, enlace azo, y los hidrógenos en posición *orto* de los anillos aromáticos, que impida que el sistema molecular adopte una conformación plana.

(iii) En el caso de las N-bencilidenanilinas vemos que las superficies de torsión molecular presentan patrones diferentes (ver la Figura 4.3). La torsión en torno al enlace $N_{\text{imínico}}-C_{\text{aromático}}$, es decir, en torno al ángulo θ para DCNA y al ángulo ϕ para DNCA, presenta una constante de fuerza menor en comparación a la que contiene el enlace $C_{\text{imínico}}-C_{\text{aromático}}$, esto como resultado de la disminución de las interacciones estéricas de los hidrógenos en posición *orto* de los anillos aromáticos y el enlace imínico. Así, para DCNA, la estructura de mínima energía presentaría ángulos de torsión que varían entre $\pm 30^\circ$ para θ , y entre $\pm 30^\circ$ y $\pm 150^\circ$ para ϕ , en cambio para DNCA son de $\pm 60^\circ$ para θ y $\pm 30^\circ$ para ϕ .

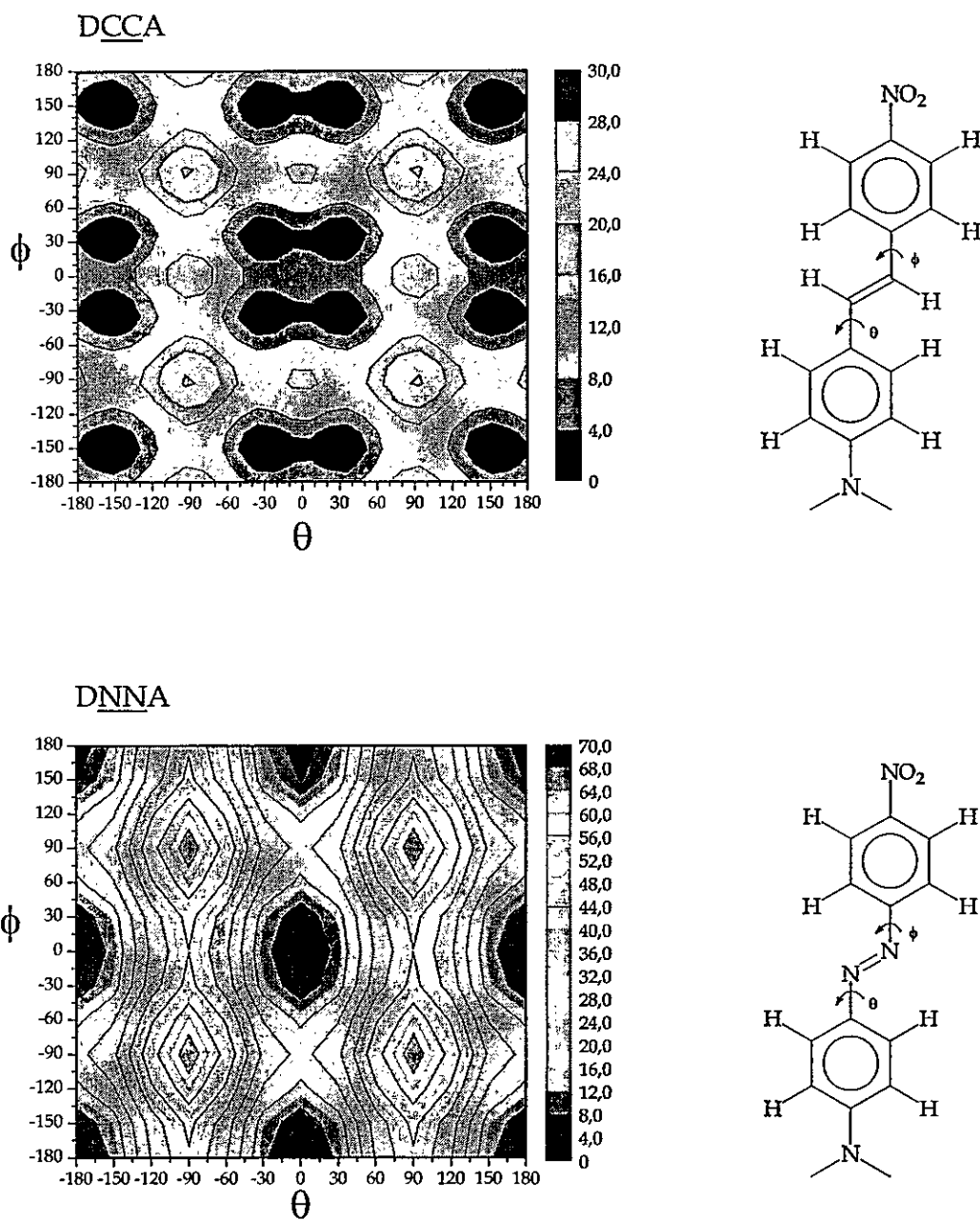


Figura 4.2. Superficies de torsión molecular en los sistemas 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminostilbeno (DCCA) y 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA) calculadas con la base HF/6-31G

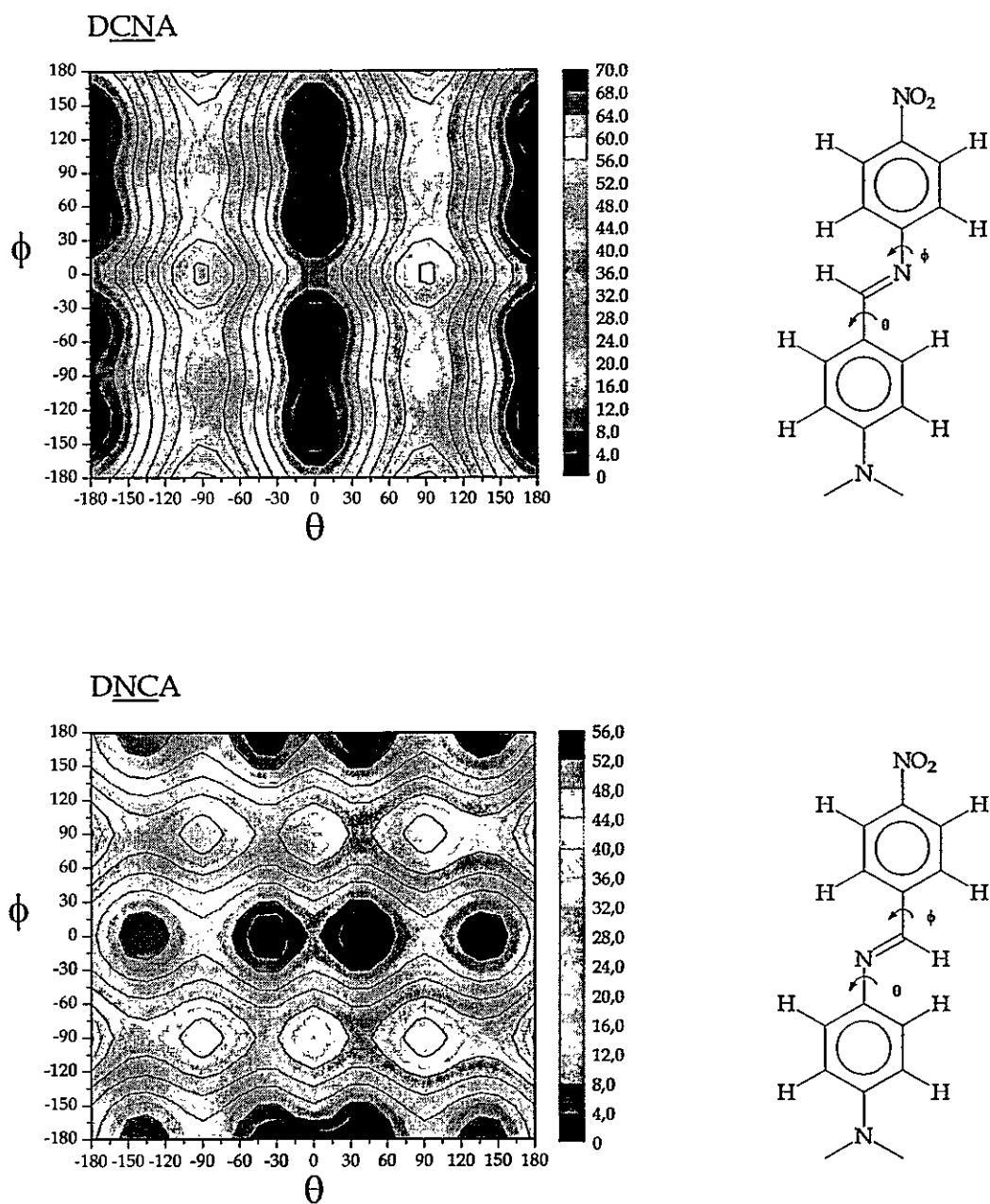


Figura 4.3. Superficies de torsión molecular en los sistemas moleculares N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA) y N-(4-nitrobenziliden)-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) calculadas con la base HF/6-31G

4.3.3.1 Efecto puente y torsión molecular

Para evaluar el efecto en la transferencia de carga de la torsión en trono al puente conjugado, se analizó la variación de la carga neta sobre el puente en función de la torsión molecular. Para ello se graficó el incremento de carga referenciado a cuando esta unidad presenta la menor carga negativa; estos gráficos se presentan en las Figuras 4.4 y 4.5.

Para DCCA, la unidad puente presenta mayor densidad de carga electrónica cuando el sistema se encuentra coplanar, y corresponde a un incremento en la carga del orden de -0.025 u.e. o una variación porcentual del 36%. Un comportamiento similar presenta el sistema molecular DNNA; en este caso la mayor diferencia es de -0.160 u.e., la que corresponde a una variación porcentual del orden de un 21%.

Por su parte el DNCA y DCNA presentan patrones diferentes. Así para la carga de la unidad puente, DCNA aparece con una fuerte dependencia con el ángulo de torsión ϕ e independiente con la variación del ángulo de torsión θ , y en DNCA ocurre lo inverso, es decir, la carga en la unidad puente aparece dependiente del ángulo torsión θ y fuertemente independiente del ángulo ϕ , lo cual se ve reflejado en que este sistema presenta el menor momento dipolar (ver Tabla 4.5) Para ambos sistemas moleculares, la mayor diferencia de carga en la unidad puente es similar, encontrándose en torno a -0.065 u.e., y equivale a una variación porcentual de la carga en la unidad puente del orden del 23%.

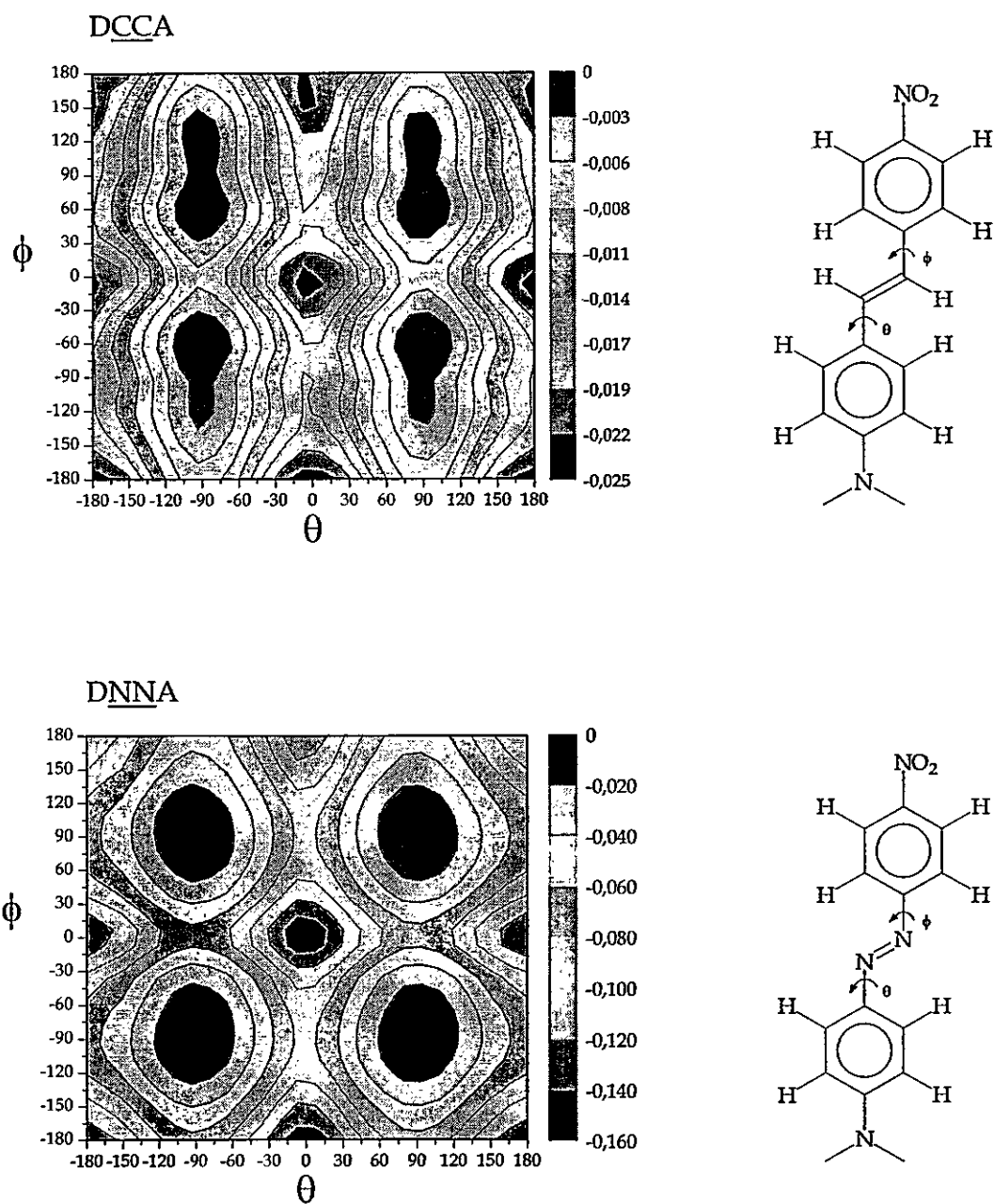


Figura 4.4. Variación de carga de la unidad puente con la torsión molecular en los sistemas 4'-nitro-4,N,N-dimetilaminostilbeno (DCCA) y 4'-nitro-4,N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA) calculadas con la base HF/6-31G

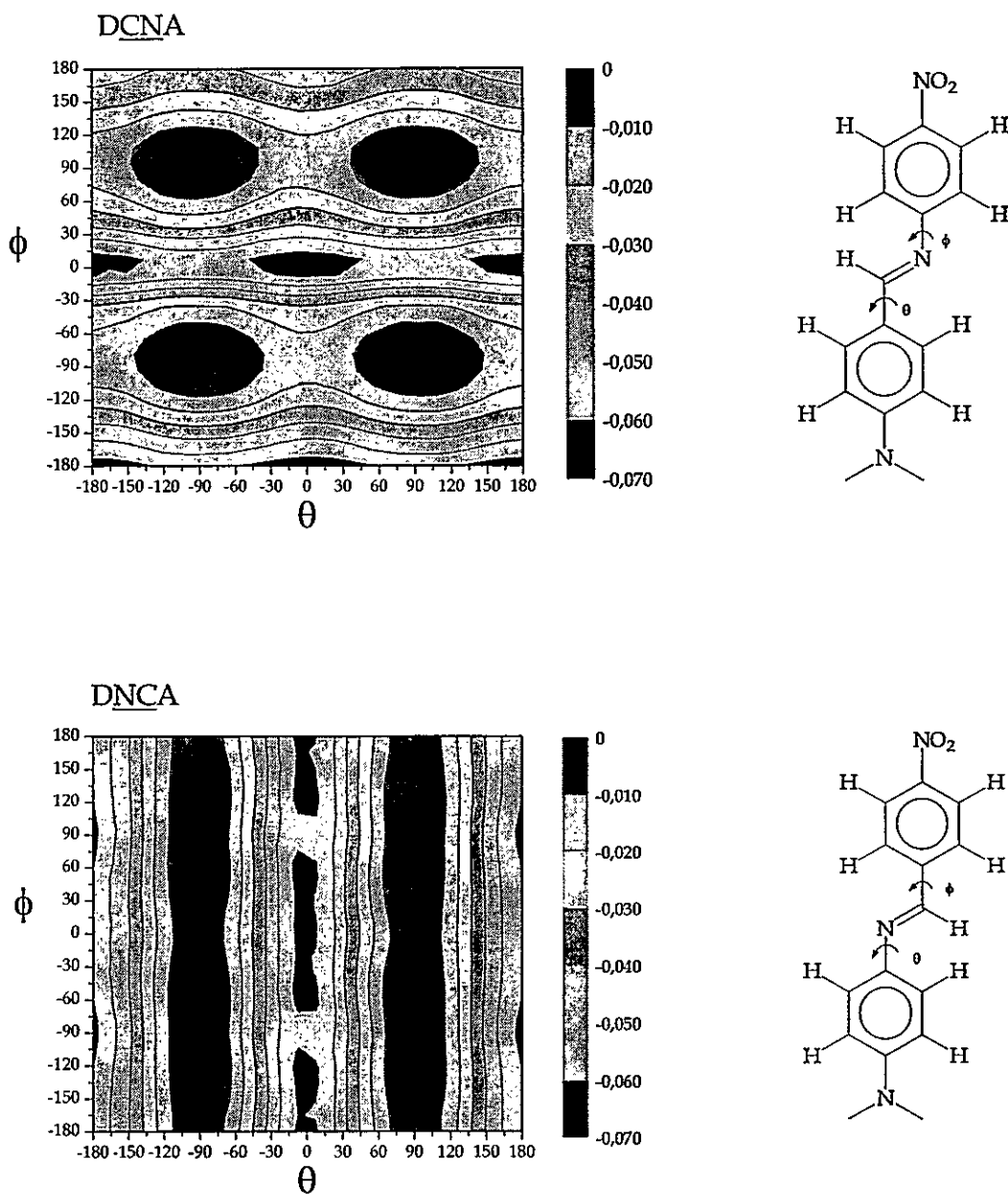


Figura 4.5. Variación de carga de la unidad puente con la torsión en los sistemas moleculares N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA) y N-(4-nitrobenciliden)-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) calculadas con la base HF/6-31G

Tabla 4.5. Momentos dipolares y experimentales de 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminostilbeno (DCCA), N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA), N-(4-nitrobenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA)

Compuesto	$\mu_{\text{HF/6-31G}}$	μ_{Exp}
DCCA	10,3	7.4
DNNA	10,6	8.2
DCNA	10,9	8.6
DNCA	9,96	6.9

4.4 Conclusiones

Los métodos semiempíricos AM1 y PM3, en general, no describen apropiadamente los parámetros estructurales de la geometría molecular de mínima energía en el estado electrónico fundamental para los sistemas moleculares en estudio. Mientras el método AM1 describe apropiadamente sólo a los sistemas DCCA y DCNA, el método PM3 lo hace sólo para DCNA y DNCA.

Los métodos *ab-initio*, en general, describen apropiadamente la geometría molecular de la conformación de mínima energía para todos los sistemas moleculares en estudio. De las bases ocupadas en este estudio, HF/3-21G, HF/6-31G y HF/6-31G(d), la segunda es la que resulta más apropiada en la descripción de la geometría molecular en el estado electrónico fundamental, de estos sistemas.

En cuanto a las superficies de torsión molecular estos sistemas presentan pozos de energía con constantes de fuerza bajas, lo cual indica que cambios en la conformación molecular, respecto a la geometría molecular de mínima energía, no afectan significativamente el proceso de transferencia de carga.

4.5. Referencias bibliográficas

- Berges, J. y Perrin, H.; "Theoretical conformational analysis of benzylideneaniline, stilbene and azobenzene molecules 2. Results of the PCilo Method and Adjustment of An Empirical Potential". *Theochem-Journal of Molecular Structure* 1, 375-387 (1981)
- Koleva, V.; et al.; ^1H and ^{13}C -NMR study and AM1 calculations of some azobenzenes and N-benzylideneanilines: effect of substituents on the molecular planarity". *Journal of Molecular Structure* 412, 153-159 (1997)
- Leiva, M.A. y Morales, R.G.E.; "Propiedades electrónicas de alambres moleculares orgánicos del tipo estilbenoides con grupos dador y aceptor de carga". V Conferencia Latinoamericana de Físicoquímica Orgánica. 1 al 5 de Noviembre de 1999, Viña del Mar, Chile.
- Leiva, M. A. y Morales, R.G.E.; "Bridge effect of the C=C, C=N and N=N bonds on the long distance electronic charge transfer of para-substituted stilbenoid compounds". *Spectroscopy-An International Journal* 14, 259-267 (2000)
- Leiva, M.A.; Morales, R.G.E. Y Vargas C., V.; "Transferencia de carga fotoinducida en compuestos tipo estilbenoide". XXVII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, 3 al 7 de Septiembre del 2001, Francia.
- Ver Capítulo 6
- Gawinecki, R.; "Steric Effects in the UV-Visible spectra of benzylideneanilines 1. Alkyl derivatives of N-(p-Nitrobenzylidenes)-p-R-anilines". *Canadian Journal of Spectroscopy* 31, 59-63 (1986)
- Morales, R.G.E. y Leiva, M.A.; "Long distance electronic effects on the rotational potential barriers around the C-aromatic-C-ethylenic bond". *Spectroscopy Letters* 31, 659-665 (1998)
- Galvao, D.S.; Soos, Z.G.; Ramasesha, S. y Etemad, S.; "A parametric method-3 (PM3) study of trans-stilbene". *Journal of Chemical Physics* 98, 3016-3021 (1993)
- Bluhm, T.; Knop, J.V. y Behjati, B.; "CNDO calculations on benzylideneaniline". *Croatica Chemica Acta* 52, 29-34 (1979)
- Patnaik, L.N. y Das, S. "Conformation of para-Dimethylaminobenzylidene - para - Nitroaniline, para - Nitrobenzylidene - para -D imethylamino-aniline, their stilbene and azobenzene derivatives". *International Journal of Quantum Chemistry* 27, 135-144 (1985)
- Morley, J.O.; "Effect molecular conformation on the electronic properties of Donor-Acceptor azobenzenes". *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 91, 2067-2069 (1995)
- Akaba, R.; Tokumaru, K. y Kobayashi, T.; "Electronic-Structures and Conformations of N-Benzylideneanilines 1. electronic absorption spectral study combined with CNDO/S-CI calculations". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 53, 1993-2001 (1980)
- Ahmet, M.T.; Silver, J. y Houlton, A.; "Influence of crystal environment on molecular conformation p-Bromo-N-(p-Dimethylaminobenzylidene)Aniline". *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* 50, 1814-1818 (1994).
- Guner, V. y Bayari, S.; "Infrared spectra and AM1 calculations of N-benzylideneanilines". *Spectroscopy Letters* 35, 83-98 (2002)
- Wolf, A.; "Non-empirical calculations on the conformational structure of azobenzene and benzylideneaniline". *Journal of Molecular Structure* 67, 89-99 (1980)
- Jacques, P.; "The conformation of trans-benzylideneaniline from the PCILO and CNDO/S methods. Role of the Relevant Bond Lengths - N=CH-". *Zeitschrift fur Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences* 36, 1009-1011 (1981)
- Jacques, P. y Faure, J.; "Theoretical approach of conformations of benzylidene aniline using PCILO method". *Theoretica Chimica Acta* 46, 307-311 (1977)
- Perrin, H. Y Berges, J.; "Theoretical conformational analysis of benzylidene aniline stilbene and azobenzene molecules 1. Results obtained using the INDO and MNDO methods critical study of their application to Conjugated Molecules. *Theochem-Journal of Molecular Structure* 1, 299-311 (1981)
- Norinder, U.; "Theoretical investigation of benzylideneaniline and salicylideneaniline. An AM1 study". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 149, 195-201 (1987)
- Morley, J.O.; "Theoretical investigation of the electronic properties of Donor-Acceptor N-Benzylideneanilines and related Molecules". *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions* 2 731-734 (1995)
- Dewar, M.J.S. y Thiel, W.; "Ground states of molecules 39. MNDO Results for molecules containing Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen". *Journal of the American Chemical Society* 99, 4899-4909 (1977)
- Pople, J.A.; Beveridge, D.L. y Dobosh, P.A.; "Approximate self consistent molecular orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap". *Journal of Chemical Physics* 40, 2026-2032 (1967)

24. Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F. y Stewart, J.J.P.; "AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model". *Journal of the American Chemical Society* **107**, 3902-3909 (1985)
25. Stewart, J.J.P.; "Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method". *Journal of Computational Chemistry* **10**, 209 (1989)
26. Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.v. R. y Pople, J.A.; "Ab initio molecular orbital theory". Wiley, John & Sons, Incorporated, New York (1986).
27. Leiva, M.A.; Morales, R.G.E. y Vargas, V.; "Internal rotational barriers by quantum chemical methods. Aromatic carbonil compounds. *Journal of Physical Organic Chemistry* **9**, 455-458 (1996)
28. Gerhards, J., Ha, T.K. y Perlia, X.; "A PCIO study of conformation and internal rotation in monosubstituted benzenes". *Helvetica Chimica Acta* **65**, 105-121 (1982)
29. Morley, J.O.; "Theoretical calculations of the structure of a Donor-Acceptor stilbene, azobenzene and related Molecules". *Theochem-Journal of Molecular Structure* **340**, 45-50 (1995)
30. Leiva, M.A.; Morales, R.G.E. y Vargas, V.; "Bridge effect of the C=N bond and long distance electronic effects of electron-donor (D) substituents on N-(4-D-benzylidene)-4-nitroanilines and N-(4-nitrobenzylidene)-4-D-aniline". *Spectroscopy Letters* **35**, 611-624 (2002)
31. Russo, N.; "Conformational analysis of trans-benzylideneaniline. A nonempirical study". *Theochem-Journal of Molecular Structure* **41**, 403-406 (1988)
32. Gaussian 98, Revision A.7. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A., Stratmann, Jr., R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson G.A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Baboul, A.G., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Y. Peng, C., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S. y Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998)
33. Nakai, H.; Shiro, M.; Emuzi, K.; Sakata S. y Kubota, T.; "The crystal and molecular structures of p-nitrobenzylidene-p-dimethylaminoaniline and p-dimethylaminobenzylidene-p-nitroaniline". *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **B32**, 1827-1833 (1976)
34. Nakai, H.; Ezumi, K. y Shiro, M.; "The structures of polymorphs of N-(p-dimethylaminobenzylidene)-p-nitroaniline". *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **B37**, 193-197 (1981)
35. Cambridge Structural Database. Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 2EW, UK. 2000.

Capítulo 5

Resistividades en alambres moleculares orgánicos en estado electrónico fundamental

Yo, un átomo en el universo, un universo de átomos
Richard P. Feynman (1918-1998)

Resumen

Mediante un modelo de conducción electrónica desarrollado en nuestro laboratorio, se han determinado en el presente trabajo las resistividades moleculares en sistemas oligoméricos del tipo $Me_2N-Fenil-(X=Y)_n-Fenil-NO_2$, y $Me_2N-(X=Y)_n-A$ en el cual las unidades oligoméricas son de tipo olefínico ($HC=CH$), semi azo o imínico ($HC=N$) y azo ($N=N$), n varía entre 0 y 10, y con grupos electrón-aceptores (A) de tipo $-NO_2$ y $-CHO$.

El estudio considera la modelación molecular empleando métodos de la teoría de orbitales moleculares a nivel semiempírico (AM1) y la determinación de las resistividades moleculares.

Los resultados muestran que los alambres moleculares del tipo olefínicos $(HC=CH)_n$, imínicos o semi azo $(HC=N)_n$ y azo $(N=N)_n$ siguen un comportamiento acorde al modelo de transferencias de carga en el estado fundamental. Y las resistividades resultan ser características para cada tipo de alambre molecular.

5.1. Introducción

El estudio de propiedades electrónicas como “conductancia” y “resistividad molecular”,¹⁻¹⁰ en sistemas oligoméricos sustituidos con grupos dadores y aceptores de electrones, ha sido desarrollado en nuestro laboratorio, considerando la naturaleza orbital del canal de conducción.¹¹⁻¹³ El modelo considera que el transporte de carga se realiza mediante un proceso de dispersión (*scattering*) de electrones, al igual que en un alambre metálico, en el cual el parámetro molecular empleado para hacer la descripción en el estado electrónico fundamental es el momento dipolar.

Los sistemas caracterizados a la fecha son moléculas orgánicas oligoméricas constituidas por unidades del tipo polienos $(HC=CH)_n$. Los resultados nos han permitido establecer que estos sistemas moleculares presentan resistividades comparables en orden de magnitud a conductores clásicos. Estos estudios, nos llevaron a establecer una metodología para el estudio de sistemas moleculares que presenten propiedades conductoras diferentes a las estructuras de carbono caracterizadas a la fecha, y de este modo obtener relaciones de estructura-propiedades conductoras. Así, en nuestro estudio se han incorporado sistemas moleculares de tipo azo e imínico o semi azo para con ello caracterizar el efecto de la incorporación de un heteroátomo en el sistema conductor, en este caso un átomo de nitrógeno, modifica las propiedades electrónicas y conductoras del alambre molecular.¹¹ Para ello evaluaremos las resistividades de los sistemas moleculares de los sistemas oligoméricos mostrados en la Figura 5.1.

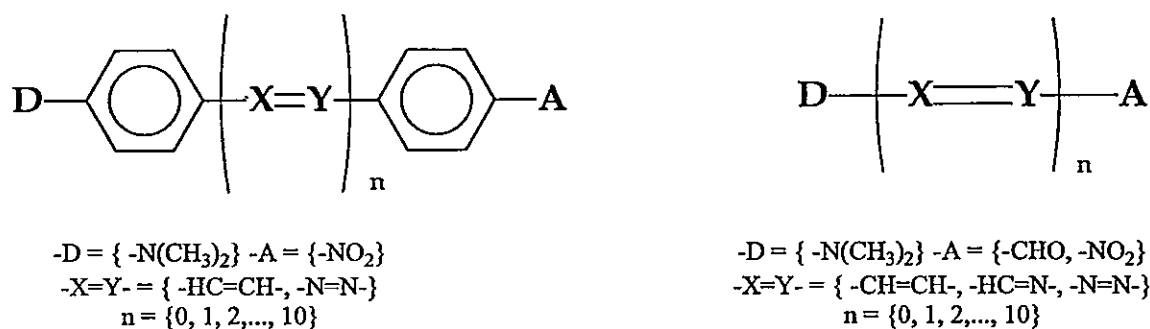


Figura 5.1. Sistemas oligoméricos en estudio

5.2. Parte Experimental y Teórica

5.2.1. Modelo de Conducción monodimensional en el estado electrónico fundamental¹³

Si consideramos a un sistema del tipo $D-(X=Y)_n-A$, donde la carga es transferida desde el grupo D al grupo A, el modelo considera que la transferencia de carga se ciñe a un comportamiento de tipo *scattering*, al igual que en conductores metálicos monodimensionales, y por lo tanto podemos describirla en términos de factores de probabilidad de transmitancia (T) y reflectancia (R), donde se cumple que:

$$R + T = 1 \quad \text{Ec./5.1/}$$

Si consideramos las siguientes condiciones de borde, que tendremos una transmisión máxima cuando no tenemos alambre molecular presente, es decir, con $n=0$, y la resistencia a la transferencia de carga entre el grupo electrón dador y el electrón aceptor es cero. Por otra parte, la probabilidad de transmisión será mínima cuando el alambre molecular tenga una gran longitud, es decir, n tienda a infinito. Esto debido a que al aumentar el número de oligómeros, la carga transferida será cada vez menor producto de la resistencia intrínseca del alambre.

Teniendo en consideración lo anterior, y asumiendo que el momento dipolar describe la variación de la carga en el sistema molecular podemos expresar la reflectancia como:

$$R = \frac{\mu_n - \mu_0}{\mu_\infty} \quad \text{Ec./5.2/}$$

donde μ_n y μ_0 es el momento dipolar del sistema con n y con cero unidades poliénicas, y μ_∞ es la máxima variación del momento dipolar y está definido como la diferencia entre el momento dipolar cuando n tiende a infinito y cuando n es cero, es decir, $\mu_\infty = \mu_{n \rightarrow \infty} - \mu_0$. De modo que, en estas condiciones de borde, se cumple que si n es cero la reflectancia es cero y si n tiende a infinito se alcanza el valor máximo de 1.

Es bien conocido¹² que la resistencia o conductancia varía en forma exponencial con la longitud. Entonces, asumimos que el factor de probabilidad de transmisión toma la forma de

$$T = T_0 e^{-\gamma l} \quad \text{Ec./5.3/}$$

donde γ es la constante de conducción monodimensional y l es la longitud del alambre molecular. T_0 el coeficiente de probabilidad de transmisión a $l=0$, lo que se corresponde a $n=0$, es decir, a $l=0$ la probabilidad de transmisión es máxima y por lo cual $T_0 = 1$.

Sustituyendo en la ecuación 5.2 y 5.3 en 5.1 obtenemos:

$$\frac{\mu_n - \mu_0}{\mu_\infty} + e^{-\gamma l} = 1 \quad \text{Ec./5.4/}$$

Reordenando, obtenemos:

$$\mu_n(l) = \mu_0 + \mu_\infty(1 - e^{-\gamma l}) \quad \text{Ec./5.5/}$$

Mediante el modelo propuesto podemos determinar el valor de la constante de conducción unidireccional a partir de los momentos dipolares y de la longitud del alambre molecular.¹²

Con el fin de obtener la resistencia al proceso de transferencia de carga (R_m), se considera la expresión de Landauer:¹⁴⁻¹⁷

$$R_m = \left(\frac{h}{2e^2} \right) \left(\frac{R}{T} \right) \quad \text{Ec./5.6/}$$

donde R_m es la resistividad, h es la constante de Planck, e es la carga del electrón, R y T son los factores de probabilidad de transmisión y reflexión. Teniendo en cuenta que la probabilidad de transmisión¹⁸ (T) está definida por el coeficiente de conducción monodimensional (γ), en función de su longitud (l) y toma la forma de $T = e^{-\gamma l}$.¹² y teniendo en cuenta que $R+T=1$, podemos reordenar la expresión de resistividad como:

$$R_m = \left(\frac{h}{2e^2} \right) (e^{\gamma l} - 1) \quad \text{Ec./5.7/}$$

De la expresión anterior, es posible obtener las resistividades lineales calculadas, en $\mu\Omega\text{-cm}$, expandiendo la exponencial mediante una expansión de Maclaurin:

$$e^x = 1 + \frac{1}{1!}x + \frac{1}{2!}x^2 + \dots + \frac{1}{n!}x^n + \dots \quad \text{Ec./5.8/}$$

Es así, que el término lineal de la Ec/5.7/ expandida resulta comparable con la expresión clásica para la resistencia de alambres macroscópicos.^{19,20} De modo que la resistividad queda expresada por:

$$\rho = \left(\frac{h}{2e^2} \right) \cdot \gamma \cdot S \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad \text{Ec./5.9/}$$

donde la resistividad (ρ) resulta una función que depende linealmente de la constante de conducción electrónica (γ), la sección eficaz de conducción (S)^[13,14] y un factor constante ($h/2e^2$). Las secciones eficaces fueron estimadas mediante un modelo geométrico propuesto en nuestro grupo.²¹

Esta formulación nos permite entonces evaluar la resistividad intrínseca para alambres moleculares en el estado electrónico fundamental, a partir de los momentos dipolares.

5.2.2. Cálculos de la teoría de orbitales moleculares

Los sistemas moleculares considerados para este estudio se presentan en la Tabla 5.1. Para alcanzar estos resultados se ha considerado la optimización completa de las distancias de enlace y ángulos de enlace. La geometría adoptada para estos polienos semi azo o imínico, y azo dispone la mayor separación posible de los pares electrónicos no enlazantes de Nitrógeno. Estos pares quedan dispuestos en el plano molecular del polieno y son ortogonales a los orbitales p_z que contribuyen a la conducción electrónica. Se consideraron sistemas moleculares con un número de oligómeros variable entre cero y diez.

Las determinaciones de geometría molecular, densidades de carga y momentos dipolares se han obtenido mediante de cálculos de teoría de orbitales moleculares de tipo semiempírico AM1,²² incluido en el programa WinMopac v3.0.²³

5.3. Resultados y Discusiones

5.3.1. Momentos dipolares

Los momentos dipolares calculados teóricamente se presentan en la Tabla 5.1, para cada uno de los sistemas moleculares estudiados.

Tabla 5.1. Momentos dipolares (μ) en unidades Debye calculados mediante el método AM1

Sistema	μ_0	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	μ_6	μ_7	μ_8	μ_9	μ_{10}
L, Å	0	2,81	5,62	8,43	11,2	14,0	16,8	19,7	22,5	25,3	28,1
Me ₂ N-(HC=CH) _n -CHO ^a	3,86	6,24	7,67	8,24	8,50						
Me ₂ N-(HC=CH) _n -CHO ^a	3,58	5,70	6,73	7,36	7,78	8,06	8,25	8,39	8,49	8,56	8,62
Me ₂ N-(HC=CH) _n -NO ₂	4,65	7,77	9,32	10,2	10,7	11,1	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8
L, Å	0	2,69	5,39	8,10	10,8	13,5	16,2	18,9	21,6	24,4	27,1
Me ₂ N-(HC=N) _n -CHO	3,58	4,26	6,19	6,85	8,47	9,21	10,7	11,5	12,9	13,8	15,1
Me ₂ N-(HC=N) _n -NO ₂	4,65	7,89	9,25	11,4	12,5	14,2	15,2	16,7	17,6	19,0	19,9
L, Å	0	2,62	5,23	7,82	10,5	13,1	15,7	18,2	20,9	23,5	26,0
Me ₂ N-(N=N) _n -CHO	3,58	4,22	6,00	6,19	7,36	7,24	8,07	7,82	8,48	8,20	8,80
Me ₂ N-(N=N) _n -NO ₂	4,65	7,50	9,57	11,1	11,9	12,4	12,7	12,9	13,0	13,1	13,2
L, Å	0	2,79	5,59	8,38	11,2	13,9	16,7	19,9	22,7	25,6	28,1
Me ₂ N-Ph-(HC=CH) _n -Ph-NO ₂	8,60	9,00	9,53	9,70	9,83	9,93	10,0	10,07	10,10	10,15	10,16
L, Å	0,00	2,66	5,26	7,9	10,4	13,0	15,7	18,2	20,9	23,6	26,1
Me ₂ N-Ph-(N=N) _n -Ph-NO ₂	8,60	9,12	9,64	9,98	10,4	10,6	10,9	11,1	11,24	11,38	11,46

(a) resultados calculados ver ref. 13

A partir de estos resultados y de la Ec./5.5/, se determina la constante de conducción monodimensional para cada alambre molecular, resultados que se muestran en las Figuras 5.2 a 5.5.

En la Figura 5.2 se presentan los momentos dipolares en polienos de tipo olefínicos, $\text{HC}=\text{CH}$, con grupos aceptores del tipo $-\text{NO}_2$ y $-\text{CHO}$. Se puede apreciar que respecto a los valores experimentales informados, y calculados siguen la misma tendencia al ajuste no lineal representado por la Ec./5.5/. Por lo tanto, este polieno obedece satisfactoriamente al modelo. Es necesario indicar que la configuración de mínima energía en estos polienos corresponde a la completamente trans.

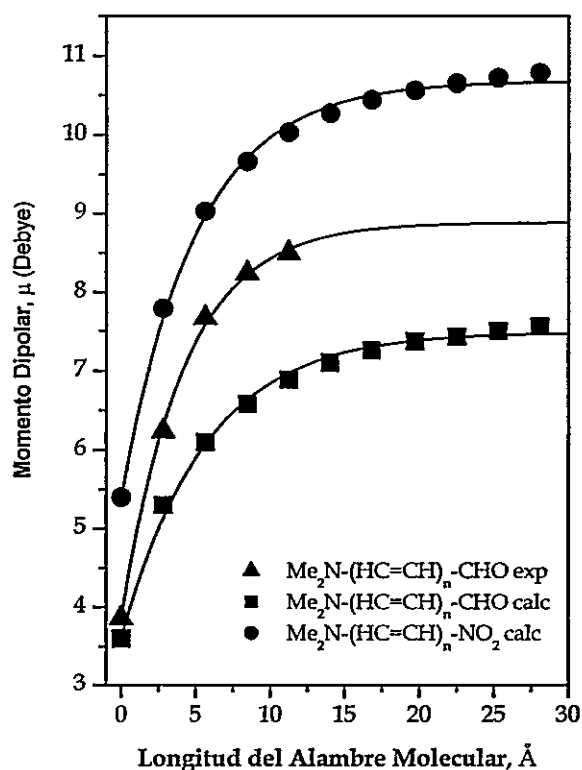


Figura 5.2. Momentos dipolares de oligómeros del tipo $\text{D}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{A}$, con A: CHO y NO_2 y D: $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ en el estado fundamental

En la Figura 5.3 se presentan los momentos dipolares de polienos de tipo semi azo o imínicos, $\text{HC}=\text{N}$, con grupos aceptores del tipo $-\text{NO}_2$ y $-\text{CHO}$. Este tipo de polienos obedece al modelo planteado, sin embargo, resulta interesante hacer notar que existe una dependencia con la simetría molecular. Teniendo en cuenta lo anterior, podemos distinguir entre polienos pares e impares, según veremos mas adelante. Haciendo esta distinción, es posible mejorar las correlaciones con respecto a la longitud del alambre. Esto mismo ocurre para el caso de los momentos dipolares de polienos del tipo azo $(\text{N}=\text{N})_n$ (Figura 5.4) cualquiera que sea la simetría del grupo aceptor, aún cuando el efecto es menor a los sistemas poli imínicos.

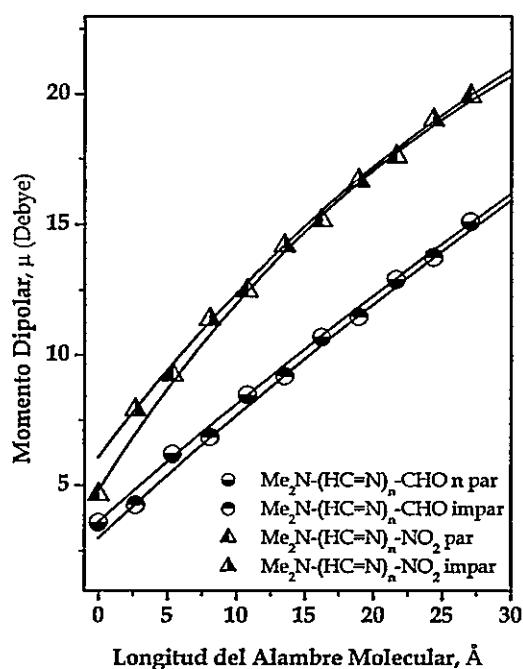


Figura 5.3. Momentos dipolares de oligómeros del tipo $\text{D}-(\text{HC}=\text{N})_n-\text{CHO}$ y $-\text{NO}_2$ con $\text{D}: (\text{CH}_3)_2\text{N}-$ en el estado fundamental

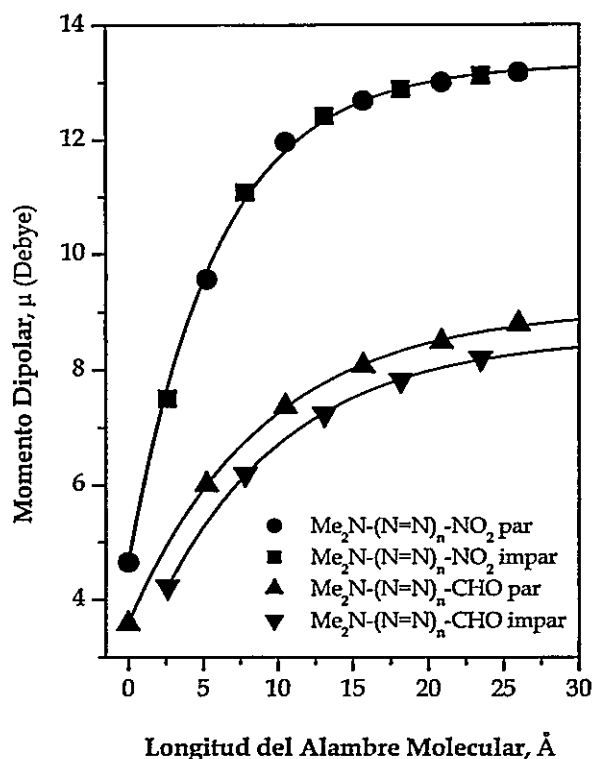


Figura 5.4. Momentos dipolares de oligómeros del tipo $D-(N=N)_n-A$, con A: CHO y NO_2 con D: $(CH_3)_2N-$ en el estado fundamental.

En el caso de los sistemas moleculares del tipo $Me_2N-Ph-(N=N)_n-Ph-NO_2$ y $Me_2N-Ph-(HC=CH)_n-Ph-NO_2$, los resultados se presentan en la Figura 5.5. Podemos apreciar que ambos tipo de sistemas se ajustan al modelo satisfactoriamente; sin embargo, en el sistema azo se evidencia separación entre los oligómeros con n par o impar.

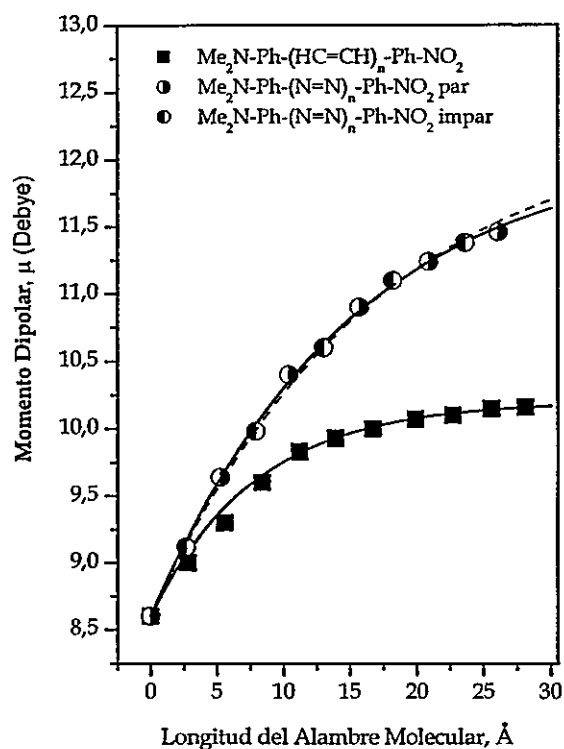


Figura 5.5. Momentos dipolares de oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(N=N)}_n\text{-Ph-NO}_2$ y $\text{Me}_2\text{N-Ph-(HC=CH)}_n\text{-Ph-NO}_2$

Los resultados para las constantes de conducción monodimensional, para cada uno de los alambres moleculares en estudio se presentan en la Tabla 5.2. A partir de estos resultados, podemos establecer que en general el alambre molecular compuesto por unidades olefínicas resulta ser más conductor, mientras que en aquellos constituidos por unidades imínicas, resulta ser de menor conductividad.

Tabla 5.2. Constantes de conducción monodimensionales según AM1

Sistema	μ_0 (D)	μ_∞ (D)	γ (\AA^{-1})
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}^{(a)(b)}$	3,86	$5,0 \pm 0,10$	$0,24 \pm 0,02$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}^{(b)}$	3,60	$5,0 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,02$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{NO}_2$	4,70	$7,1 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,01$
$\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$	8,60	$1,6 \pm 0,20$	$0,13 \pm 0,01$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{C}=\text{N})_n-\text{CHO}$ par	3,60	62 ± 12	$0,008 \pm 0,002$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{C}=\text{N})_n-\text{CHO}$ impar	2,70	37 ± 6	$0,015 \pm 0,003$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{C}=\text{N})_n-\text{NO}_2$ par	4,70	24 ± 2	$0,035 \pm 0,004$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{C}=\text{N})_n-\text{NO}_2$ impar	6,10	27 ± 2	$0,026 \pm 0,003$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{CHO}$ par	3,60	$5,5 \pm 0,1$	$0,110 \pm 0,002$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{CHO}$ impar	2,70	$5,9 \pm 0,1$	$0,110 \pm 0,003$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{NO}_2$ par	4,70	$8,7 \pm 0,1$	$0,170 \pm 0,004$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{NO}_2$ impar	3,80	$9,4 \pm 0,1$	$0,190 \pm 0,003$
$\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$ par	8,60	$3,6 \pm 0,1$	$0,072 \pm 0,001$
$\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$ impar	8,50	$3,7 \pm 0,1$	$0,059 \pm 0,002$

(a). experimental (b) ref. 13

5.3.1.1. Contribuciones pares e impares en los momentos dipolares

Para esclarecer el origen de las contribuciones pares e impares a la conductividad, se analizaron las componentes del momento dipolar y cómo ellas aportan a la conducción unidimensional; en alambres moleculares imínicos y azo se han proyectado las componentes del momento dipolar en el plano (X,Y), para cada uno de los sistemas de estas series de sistemas moleculares, los cuales se muestran en las Figuras 5.6 a 5.21.

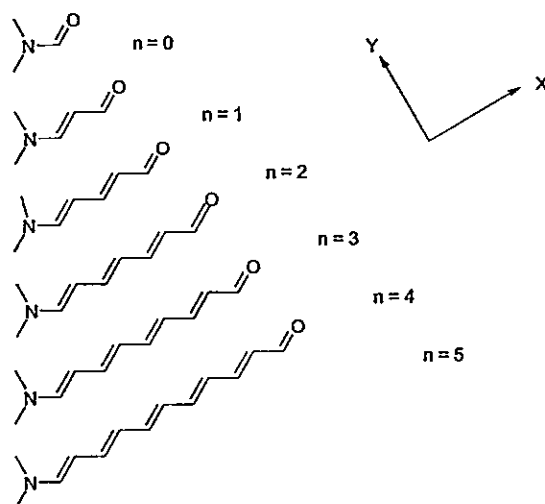


Figura 5.6. Oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$ y una proyección en el plano XY

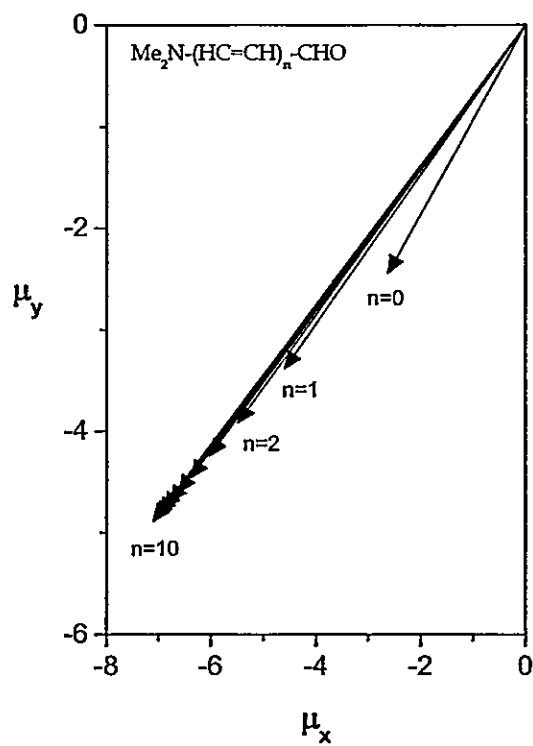


Figura 5.7. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$

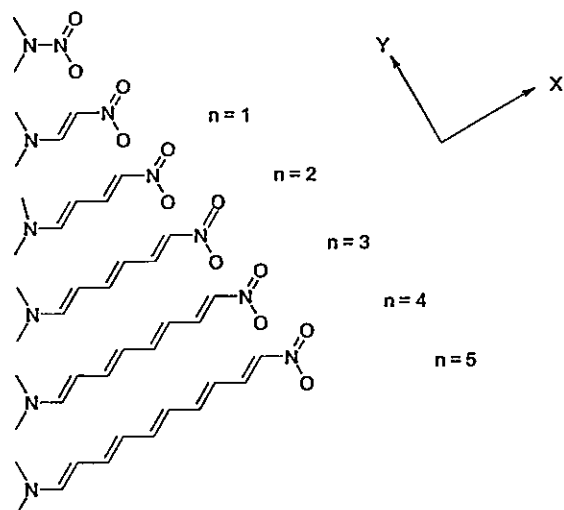


Figura 5.8. Oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-NO_2$ y una proyección en el plano XY

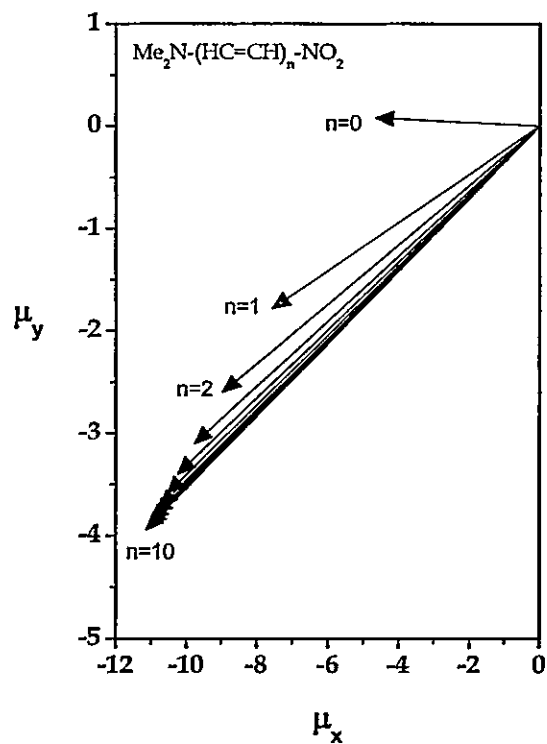


Figura 5.9. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $D-(HC=CH)_n-NO_2$

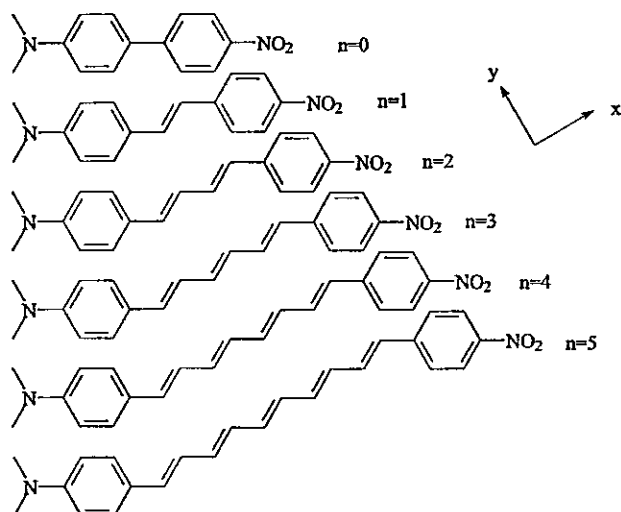


Figura 5.10. Oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(HC=CH)}_n\text{-Ph-NO}_2$ y una proyección en el plano XY

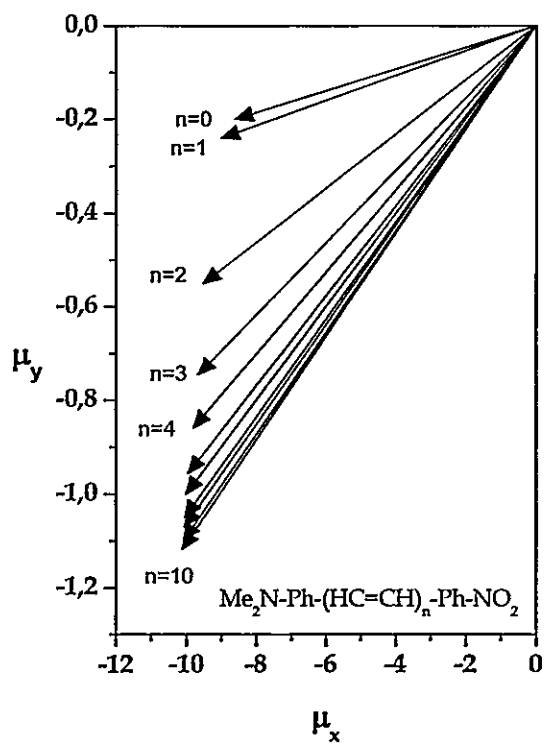


Figura 5.11. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(HC=CH)}_n\text{-Ph-NO}_2$

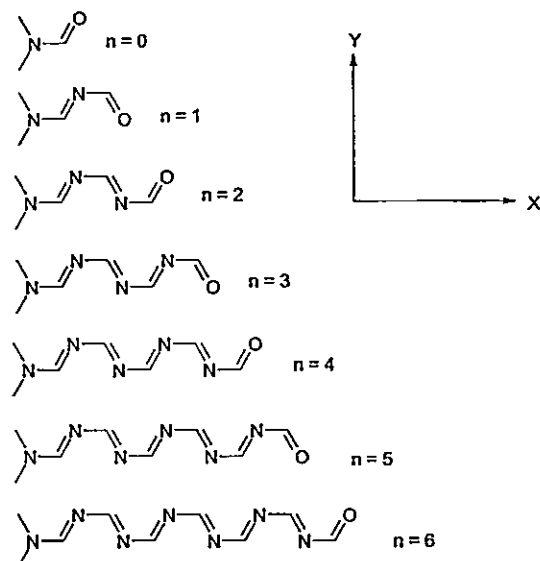


Figura 5.12. Oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-CHO$ y una proyección en el plano XY

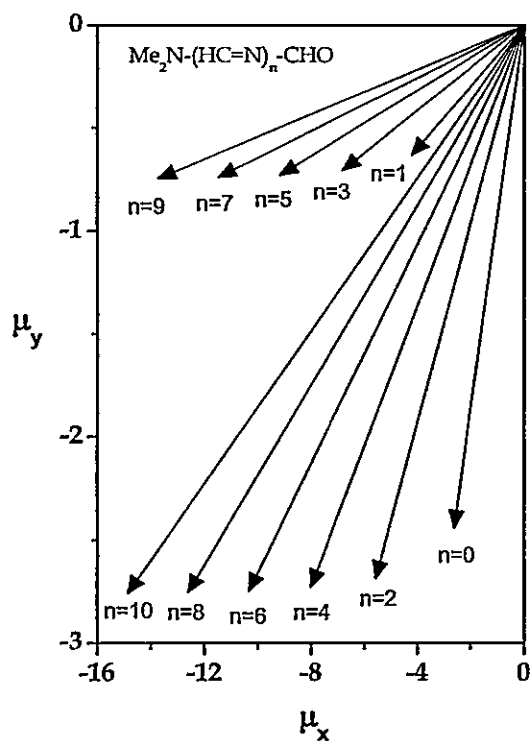


Figura 5.13. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-CHO$

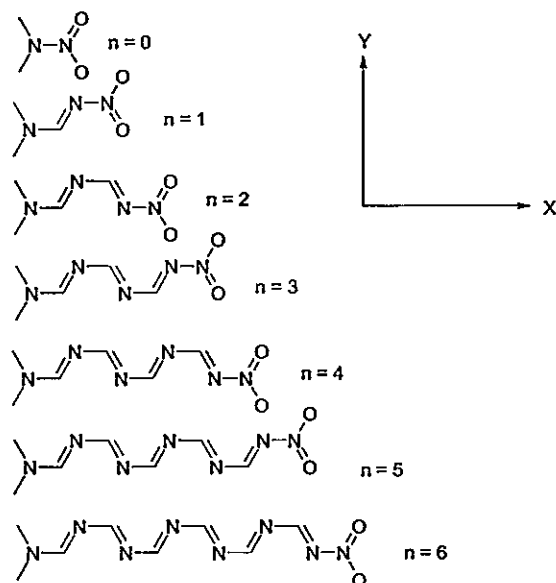


Figura 5.14. Oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-NO_2$ y una proyección en el plano XY

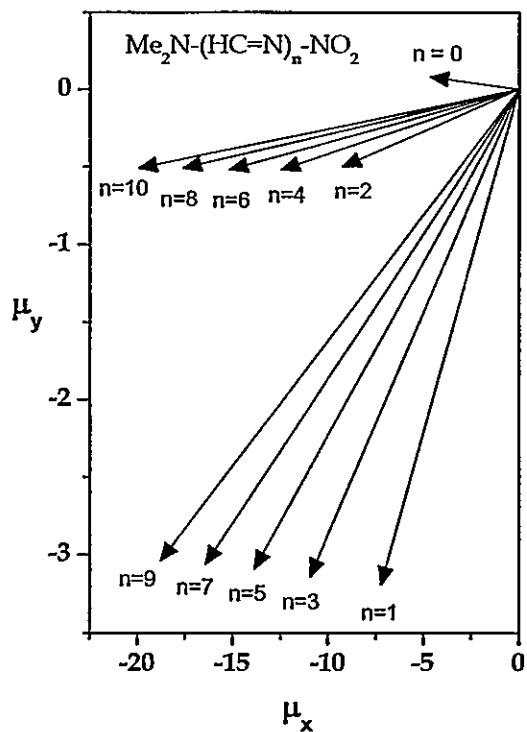


Figura 5.15. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-NO_2$

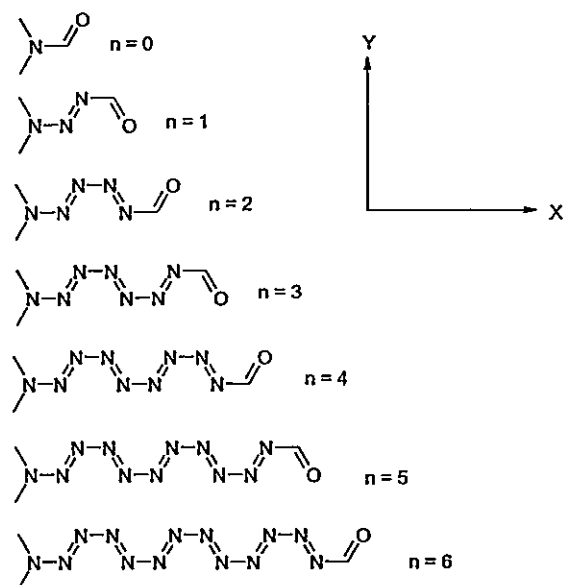


Figura 5.16. Oligómeros del tipo $\text{D}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{CHO}$ y una proyección en el plano XY

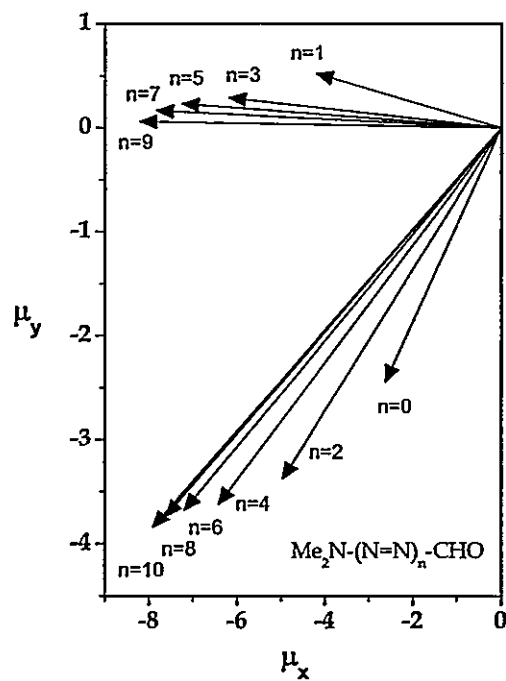


Figura 5.17. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{CHO}$

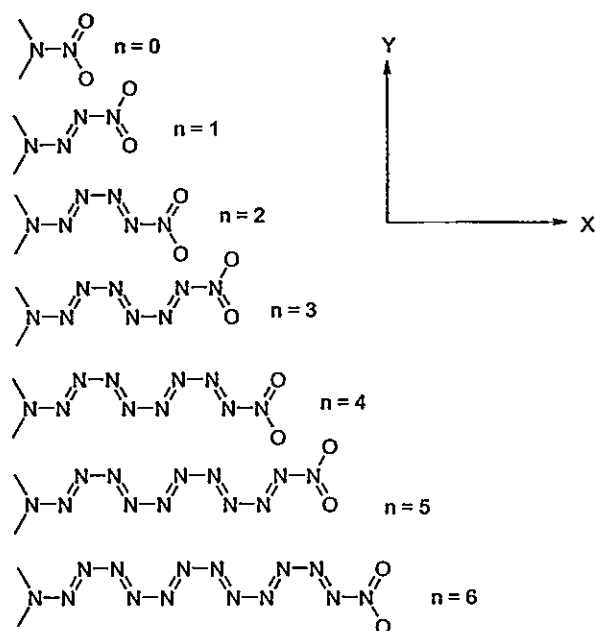


Figura 5.18. Oligómeros del tipo $D-(N=N)_n-NO_2$ y una proyección en el plano XY

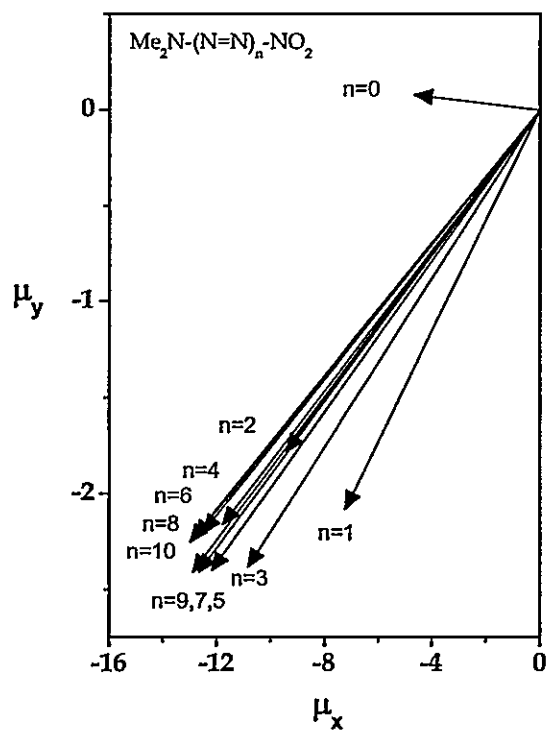


Figura 5.19. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $Me_2N-(N=N)_n-NO_2$

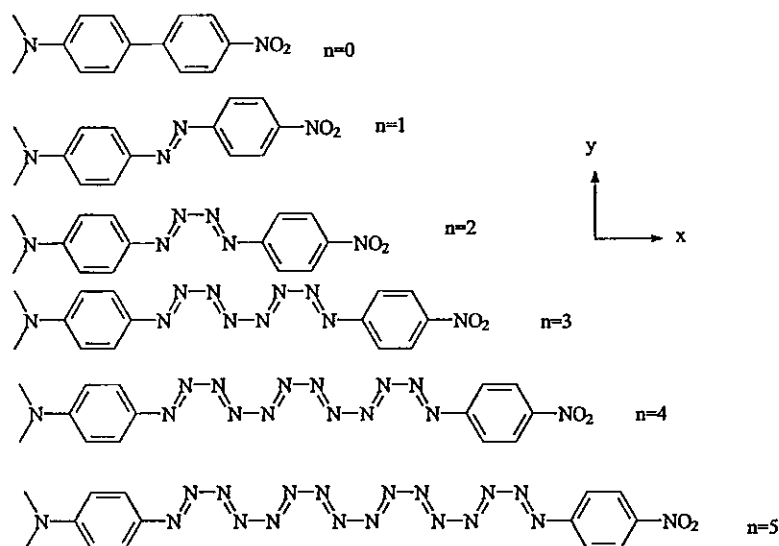


Figura 5.20. Oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(N=N)}_n\text{-Ph-NO}_2$ y una proyección en el plano XY

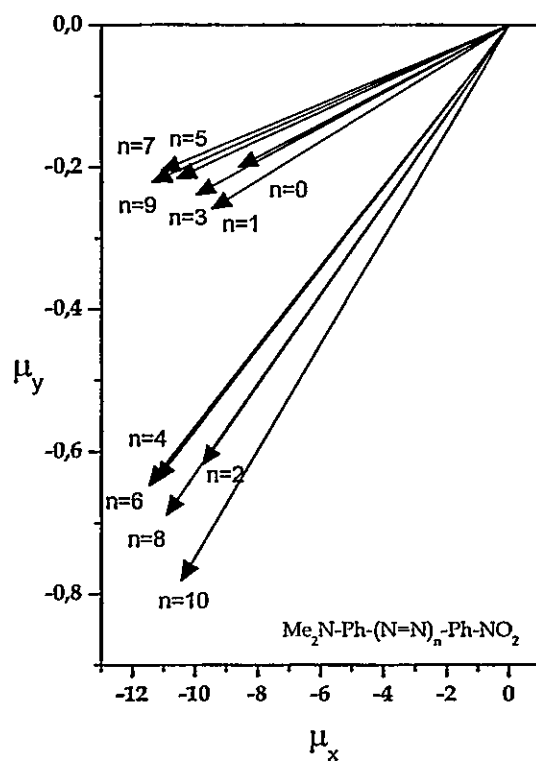


Figura 5.21. Proyección del momento dipolar en el plano XY en oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(N=N)}_n\text{-Ph-NO}_2$

Comenzaremos con los polienos $(\text{HC}=\text{CH})_n$ (Figuras 5.6 al 5.11). El vector momento dipolar aparece proyectado desde el grupo Aceptor (con carga negativa) hacia el grupo Dador (con carga positiva), siendo la de mayor contribución la que se proyecta en el eje largo del sistema molecular, y que correspondiente al eje X, mientras que la menor contribución aparece proyectada sobre el eje Y, esto ocurre en las tres familias de oligómeros.

Al incluir un heteroátomo en el alambre (N), obtenemos un alambre molecular de tipo imínico (Figura 5.12). Con grupo aceptor del tipo $-\text{CHO}$, los vectores del momento dipolar aparecen polarizados mayoritariamente a lo largo del eje largo, pero claramente diferenciados en la proyección sobre el eje Y, ya que en oligómeros pares aparece comparables con la proyección sobre el eje X, mientras que en oligómeros impares esta componente prácticamente se anula (Figuras 5.13). En oligómeros con grupos aceptores $-\text{NO}_2$ ocurre una situación equivalente (Figuras 4.14 y 5.15).

En el caso de agregar otro heteroátomo N en el alambre imínico, obtenemos un alambre totalmente sustituido, de tipo azo (Figuras 5.16 a 5.21). Para este alambre molecular, la configuración de mínima energía resulta ser de tipo syn. Al considerar el tipo de sustituyente electrón-aceptor, es posible encontrar que se repiten las tendencias encontradas en el caso del alambre imínico, excepto que en el caso de sustitución con el aceptor $-\text{NO}_2$, en los polienos pares no se anula la proyección sobre el eje Y, sino que mantiene una componente similar al caso de los polienos impares (Figuras 5.19 y 5.21.), sin embargo, la forma como se agrupan las proyecciones sobre el eje Y es distinta. Ello hace que, aunque sean levemente diferentes las proyecciones del momento dipolar, presenten resistividades algo diferentes.

5.3.2. Resistividades moleculares

En la Tabla 5.3 se presentan las resistividades moleculares calculadas a partir de la Ec./5.7/. Estos resultados los podemos ver en las Figuras 5.21 a la 5.26. En toda ellas se aprecia que las resistencias se presentan en el rango de k Ohm. [15,16,17].

Tabla 5.3 Resistencias moleculares (R) en kΩ calculadas mediante AM1

Sistema	n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	γ
L, Å		0	2.81	5.62	8.43	11.2	14.0	16.8	19.7	22.5	25.3	28.1	
Me ₂ N-(HC=CH) _n -CHO ^(a)	0	9	23	46	84	148	253	435	728	1214	2018	0.18	
Me ₂ N-(HC=CH) _n -NO ₂	0	9	25	51	96	172	301	532	915	1567	2676	0.19	
L, Å		0	2.69	5.39	8.10	10.8	13.5	16.2	18.9	21.6	24.3	27.1	
Me ₂ N-(HC=N) _n -CHO pares	0		0.6		1.2		1.8		2.4		3.1	0.008	
Me ₂ N-(HC=N) _n -CHO impares	0	0.5		1.7		2.9		4.2		5.7		0.015	
Me ₂ N-(HC=N) _n -NO ₂ pares	0		2.7		5.9		9.9		14.6		20.4	0.035	
Me ₂ N-(HC=N) _n -NO ₂ impares	0	0.9		3.0		5.4		8.2		11.4		0.026	
L, Å		0	2.62	5.23	7.82	10.5	13.1	15.7	18.2	20.9	23.5	26.0	
Me ₂ N-(N=N) _n -CHO pares	0		10		28		60		116		213	0.11	
Me ₂ N-(N=N) _n -CHO impares	0	4		18		42		83		158		0.11	
Me ₂ N-(N=N) _n -NO ₂ pares	0		19		64		173		438		1060	0.17	
Me ₂ N-(N=N) _n -NO ₂ impares	0	8		44		143		397		1109		0.19	
L, Å		0	2.79	5.59	8.38	11.2	13.9	16.7	19.9	22.7	25.6	28.1	
Me ₂ N-Ph-(HC=CH) _n -Ph-NO ₂	0	7	18	34	60	97	156	264	413	652	965	0.127	
L, Å		0	2.66	5.26	7.9	10.4	13.0	15.7	18.2	20.9	23.6	26.1	
Me ₂ N-Ph-(N=N) _n -Ph-NO ₂	0		6		14		27		45		72	0.072	
Me ₂ N-Ph-(N=N) _n -Ph-NO ₂	0	2		8		15		25		39		0.059	

a. Calculado, Ref. 9

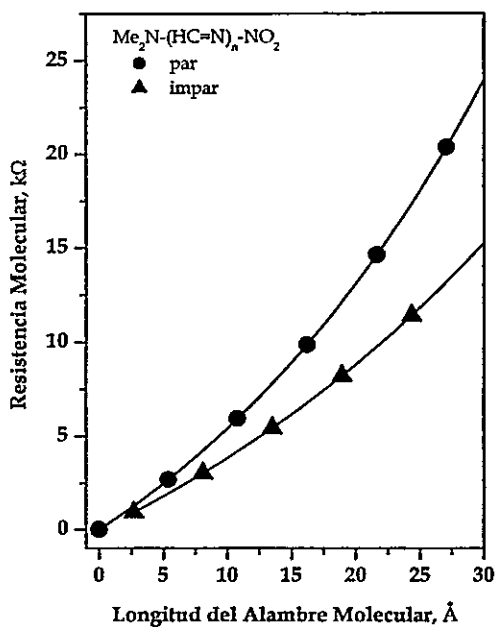


Figure 5.22. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-NO_2$ con $D: (CH_3)_2N-$ en el estado electrónico fundamental

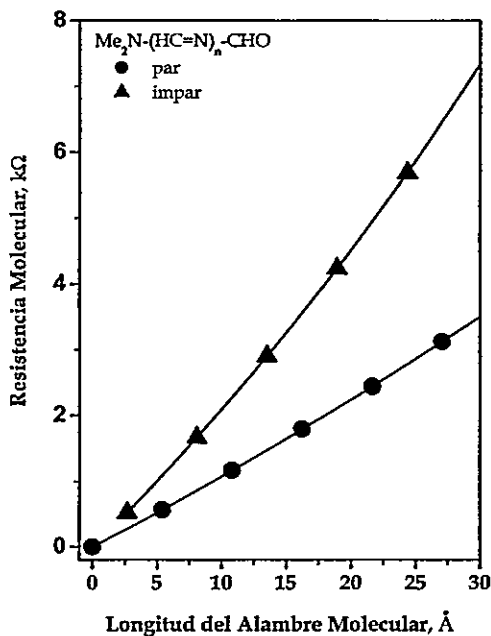


Figure 5.23. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $D-(HC=N)_n-CHO$ con $D: (CH_3)_2N-$ en el estado electrónico fundamental

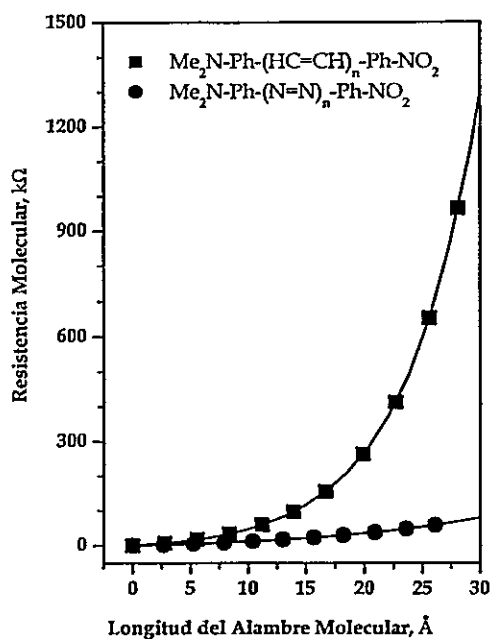


Figure 5.24. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(HC=CH)}_n\text{-Ph-NO}_2$ y $\text{Me}_2\text{N-Ph-(N=N)}_n\text{-Ph-NO}_2$ en el estado electrónico fundamental

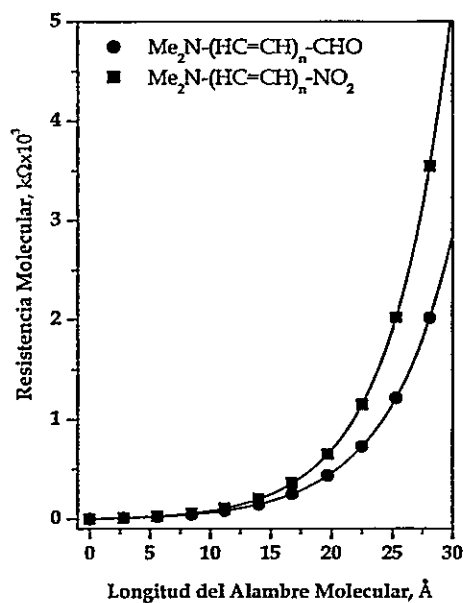


Figura 5.25. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo $\text{D-(HC=N)}_n\text{-A}$ con A: CHO y NO_2 , y D: $(\text{CH}_3)_2\text{N-}$ en el estado electrónico fundamental

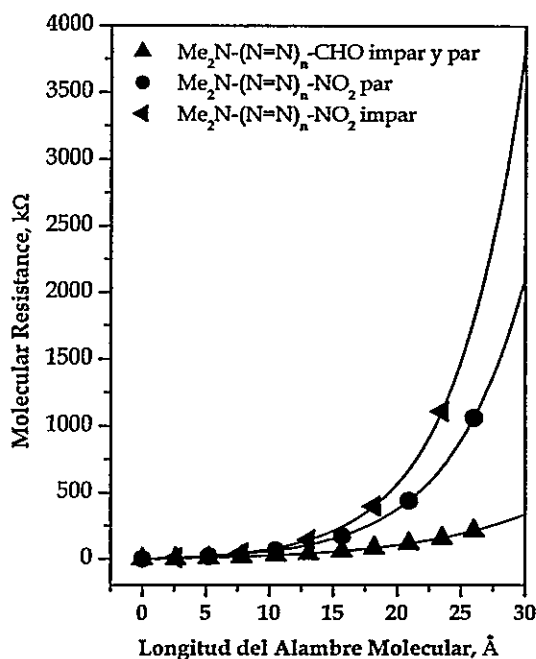


Figure 5.26. Resistencias moleculares de oligómeros del tipo D-(N=N)_n-A con A: CHO y NO₂ y D: (CH₃)₂N- en el estado fundamental

En políenos de tipo semi azo o imínicos, aparecen claramente dos comportamientos distintos entre oligómeros pares e impares (Figuras 5.22 y 5.23). Ello es consecuencia de las constantes de conducción diferentes entre oligómeros pares e impares. De esta forma aparecen dos tipos de resistividades moleculares según la paridad de las unidades que conforman el oligómero (Tabla 5.3). Al igual, en el caso de los alambres moleculares de tipo azo, se observan contribuciones pares e impares en los sistema del tipo Me₂N-(N=N)_n-NO₂ y Me₂N-(N=N)_n-CHO (Figuras 5.24 y 5.26); no obstante, a pesar de esta separación, las resistividades no difieren apreciablemente para un mismo polieno con un mismo grupo aceptor. Por ultimo, en el caso de los alambres moleculares de tipo olefinicos (Figura 5.24 y 5.25) no se presenta una separación entre contribuciones pares e impares.

Finalmente las resistividades moleculares, obtenidas según la Ec./5.9/, se presentan Tabla 5.4. Éstas se encuentran en el mismo rango de magnitud que la de materiales clásicos reportados en la literatura.^{19,20}

Tabla 5.4. Sección eficaz (S) y resistividades moleculares AM1 de los alambres estudiados

Tipo de Alambre	S(Å ²)	ρ (μΩcm)
Me ₂ N-(HC=CH) _n -CHO	4,5	105 ± 12
Me ₂ N-(HC=CH) _n -NO ₂	4,5	110 ± 12
Me ₂ N-Ph-(HC=CH) _n -Ph-NO ₂	4,5	74 ± 3
Me ₂ N-(HC=N) _n -CHO par	4,6	5 ± 1
Me ₂ N-(HC=N) _n -CHO impar	4,6	9 ± 2
Me ₂ N-(HC=N) _n -NO ₂ par	4,6	21 ± 2
Me ₂ N-(HC=N) _n -NO ₂ impar	4,6	15 ± 2
Me ₂ N-(N=N) _n -CHO par	4,7	67 ± 1
Me ₂ N-(N=N) _n -CHO impar	4,7	67 ± 2
Me ₂ N-(N=N) _n -NO ₂ par	4,7	103 ± 2
Me ₂ N-(N=N) _n -NO ₂ impar	4,7	115 ± 2
Me ₂ N-Ph-(N=N) _n -Ph-NO ₂ par	4,7	44 ± 1
Me ₂ N-Ph-(N=N) _n -Ph-NO ₂ impar	4,7	36 ± 1
Cobre ^(a)		1,7
Mercurio ^(a)		98,4
Grafito ^(a)		1375
Poliacetileno dopado ^(b)		100

(a) Ref. 19 (b) Ref. 20

5.4. Conclusiones

Unidades poliénicas de tipo semi azo $(\text{HC}=\text{N})_n$ y azo $(\text{N}=\text{N})_n$ en alambres moleculares, generan un interesante efecto en la topología del alambre respecto a unidades poliénicas constituidas por $(\text{HC}=\text{CH})_n$ en configuración trans. Ello debido a que los alambres azo e imínico adoptan una estructura del tipo polieno en configuración syn, efecto propio a este tipo de alambres moleculares.

Esta configuración syn del alambre agrega un nuevo aspecto en la transferencia de carga en el estado fundamental, ya que modifica los momentos dipolares del mismo, llevando a mostrar dos tipos de contribuciones, agrupados en polienos pares e impares. Esta modificación se presenta ya sea que el grupo aceptor sea asimétrico ($-\text{CHO}$) ó simétrico ($-\text{NO}_2$). No obstante, cualquiera que sea la paridad del alambre y la simetría del grupo aceptor, se encuentra que la constante de conducción es más bien propia del alambre. La sustitución de un heteroátomo en el alambre molecular, determina una separación del momento dipolar en contribuciones pares e impares. La simetría del grupo Aceptor no parece ser relevante en esta separación. Las contribuciones pares e impares, no cambian decisivamente las resistividades moleculares en una misma familia de alambres semi azo y azo, respecto a los que no tienen heteroátomos.

En suma, de acuerdo a los resultados encontrados, los alambres moleculares del tipo polienos regulares $(\text{HC}=\text{CH})_n$, $(\text{HC}=\text{N})_n$ y $(\text{N}=\text{N})_n$ siguen un comportamiento acorde al modelo de transferencias de carga en el estado fundamental.

5.5. Referencias bibliográficas

1. Erdos, P. y Haley, S.B.; "Electrical resistance of one dimensional disordered systems". *Physical Review B* 27, 3871-3873 (1983)
2. Petrov, E.G. y Hanggi, P.; "Nonlinear electron current through a short molecular wire". *Physical Review Letters* 86, 2862-2865 (2001)
3. Ratner, M.A.; *et al.*; "Molecular wires: Charge transport, mechanisms, and control". *Molecular Electronics: Science and Technology* 852, 22-37 (1998)
4. Safi, I.; "Transport through a quantum wire connected to measuring leads". *Annales de Physique* 22, 463-679 (1997).
5. Stone, A.D. y Szafer, A. "What is measured when you measure a resistance. The Landauer formula revisited". *IBM Journal of Research and Development* 32, 384-413 (1988)
6. Turro, N.J. y Barton, J.K.; "Paradigms, supermolecules, electron transfer and chemistry at a distance. What's the problem? The science or the paradigm?". *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 3, 201-209 (1998)
7. Weber, H.B.; *et al.*; "Electronic transport through single conjugated molecules". *Chemical Physics* 281, 113-125 (2002)
8. Damle, P.; Ghosh, A.W. y Datta, S.; First-principles analysis of molecular conduction using quantum chemistry software. *Chemical Physics* 281, 171-187 (2002)
9. Di Ventra, M. y Lang, N.D.; "Transport in nanoscale conductors from first principles". *Physical Review B* 65(4), 045402 (2002)
10. Damle, P.S.; Ghosh, A.W. y Datta, S. "Unified description of molecular conduction: From molecules to metallic wires". *Physical Review B* 6420, art-201403 (2001).
11. Gonzalez-Rojas, C.; Morales, R.G.E. y Leiva M. A.; "Resistividades en alambres moleculares orgánicos III. Polienos azo y semi azo como sistemas conductores". *XXIV Jornadas Chilenas de Química, Noviembre de 2001, Temuco, Chile.*
12. Gonzalez, C. y Morales, R.G.E. "Molecular resistivities in organic polyenic wires I. A one-dimensional photoconduction charge transfer model". *Chemical Physics* 250, 279-284 (1999)
13. Morales, R.G.E. y Gonzalez-Rojas, C.; "Dipole moments of polyenic oligomeric systems. Part I. A one dimensional molecular wire model". *Journal of Physical Organic Chemistry* 11, 853-856 (1998)
14. Landauer, R.; "Conductance Determined by Transmission - Probes and Quantized Constriction Resistance". *Journal of Physics-Condensed Matter* 1, 8099-8110 (1989)
15. Landauer, R.; "Conductance from transmission common sense points". *Physica Scripta* T42, 110-114 (1992).
16. Landauer, R.; "Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction (and comment)". *Journal of Mathematical Physics* 37, 5259 (1996)
17. Sherborne, B.S. "The Landauer model for electrical resistance. Its Extension from quantum to classical transport". *Journal of Physics-Condensed Matter* 1, 4825-4837 (1989)
18. Gonzalez - Rojas, C.; "Propiedades opticas y electronicas demateriales organicos fotoconductores". *Tesis de Doctorado, Universidad de Chile* (1999)
19. Kanatzidis M.G.; "Polymeric Electrical Conductors". *Chemical and Engineering News* 36 (1990)
20. Weast R.C.(Ed). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRS Press Inc, Florida (1981)
21. Hernandez, C. y Morales, R.G.E. "Bridge effect in charge-transfer photoconduction channels 1. aromatic carbonyl-compounds". *Journal of Physical Chemistry* 97, 11649-11651 (1993)
22. Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E. F. y Stewart, J.J.P.; "AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model". *Journal of the American Chemical Society* 107, 3902-3909 (1985)
23. WinMopac® Version 2.0.3 for Windows. *A Software Package, Fujitsu Ltd.* (1997-2000)

Capítulo 6

Efecto puente y transferencia de carga fotoinducida en compuestos tipo estilbenoide

*La frase más excitante que se puede oír en ciencia,
la que anuncia nuevos descubrimientos,
no es "¡Eureka!" sino "Es extraño ...".
Isaac Asimov (1920-1996)*

Resumen

En sistemas moleculares $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}=\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ (DXYA), a los cuales llamaremos estilbenoides, donde el puente conjugado ($-\text{X}=\text{Y}-$) es un enlace olefínico ($\text{HC}=\text{CH}$), imínico ($\text{HC}=\text{N}$) o azo ($\text{N}=\text{N}$), se caracterizó el rol del puente conjugado frente al proceso de transferencia de carga fotoinducida.

El estudio se ha desarrollado desde un punto de vista experimental, empleando técnicas espectroscópicas (UV-Vis), y teórico, a partir de cálculos computacionales de la teoría de orbitales moleculares de tipo *ab-initio* y semiempíricos (ZINDO/S-CIS).

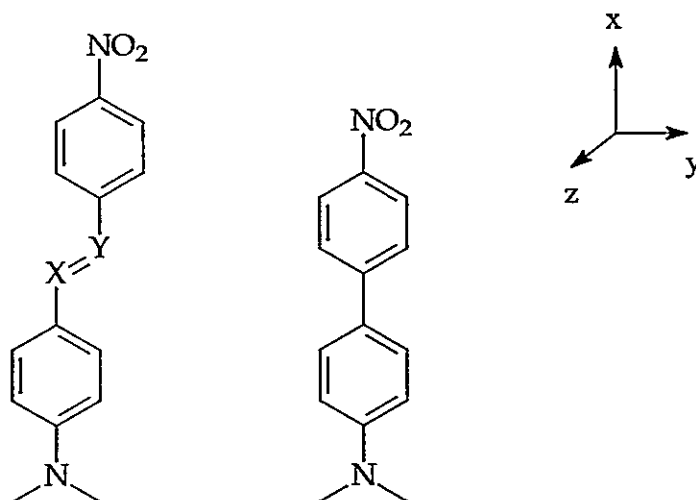
Los resultados indican que los sistemas moléculas orgánicas estudiados no sólo incrementan significativamente sus momentos dipolares en estado excitado, mediante el proceso de transferencia de carga fotoinducida, sino que también definen una orientación de la dirección del flujo de carga fotoinducida, la que se encuentra dirigida entre los grupos electrón-dador y electrón-aceptor. Así, la carga transferida al grupo aceptor es dependiente de la naturaleza del puente conjugado, y podemos ordenar empíricamente los compuestos, en estudio, en función de la disminución de la carga transferida mediante la siguiente serie $\text{DCCA} > \text{DCNA} > \text{DNCA} > \text{DNNA}$.

6.1 Introducción

La transferencia de carga fotoinducida,¹⁻⁵ proceso que involucra la transformación de fotones en energía potencial, asociada a una nueva distribución de cargas, ha sido ampliamente estudiada en la última década debido a las potenciales aplicaciones que este proceso presenta en el ámbito de la electrónica molecular.⁶⁻⁸ De ahí que el estudio y caracterización, del papel que desempeña la estructura molecular en la transferencia de carga en sistemas moleculares orgánicos, es decir, la relación estructura-actividad,⁹⁻¹⁷ adquiere especial relevancia en el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos a escala molecular.¹⁸⁻²³

Es en este contexto que compuestos moleculares del tipo $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}=\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, a los que llamaremos compuestos tipo estilbenoides, donde el puente conjugado ($-\text{X}=\text{Y}-$) es un enlace olefínico ($\text{HC}=\text{CH}$), imínico ($\text{HC}=\text{N}$) o azo ($\text{N}=\text{N}$) (ver Figura 6.1) surgen como sistemas prototipos en la caracterización del rol que desempeña el puente conjugado en el proceso de transferencia de carga fotoinducida.^{14,16}

Con el fin, de caracterizar el proceso de transferencia de carga intramolecular fotoinducida en estos sistemas de tipo estilbenoide, y el efecto en la estructura electrónica del puente conjugado mediante la caracterización espectroscópica UV-Vis de la banda de transferencia de carga, junto con la determinación de el momento dipolar del estado electrónico de transferencia de carga, mediante métodos solvatocrómicos.²⁴⁻²⁶ Por otra parte, mediante estudios teóricos, empleando métodos de cálculo semiempíricos INDOS/S-CIS,²⁷ se ha analizado la migración de carga fotoinducida a distancia.



-X=Y-: -HC=CH- (DCCA), -HC=N- (DCNA), -N=C- (DNCA) y -N=N- (DNNA)

Figura 6.1. Sistemas moleculares de tipo estilbenoide. 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DCCA), 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroazobenceno (DNNA), 4-(N,N-dimetil-amino)benciliden-4'-nitroanilina (DCNA) y 4-nitrobenciliden-4'-(N,N-dimetil-amino)anilina (DNCA) y 4-N,N-dimetil-amino-4'-nitrobifenilo (DA)

6.2 Parte Experimental y Teórica

6.2.1. Solutos y solventes

Los sistemas moleculares en estudio son de origen comercial, TCI América Inc. (DA, DCCA, DNNA y DCNA), los que fueron purificados mediante recristalización y sublimación a presión reducida. La excepción la constituye DNCA, el que fue sintetizado a partir de 4-Nitrobenzaldehido y 4-N,N-Dimetilaminoanilina, siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.²⁸

Los solventes empleados son de origen comercial (Merck) y de grado espectrofotométrico (Uvasol).

6.2.2. Espectros de absorción y emisión

Los espectros de absorción fueron registrados en un equipo *PERKIN ELMER LAMBDA 11*, operando a temperatura ambiente.

Los espectros de emisión se registraron en un espectrofotómetro *ISS-PC1*, con un ancho de banda de emisión y de excitación de 10 nm.

Los máximos de absorción y emisión se obtienen empleando el software *Microcal Origin v6.0®*.

6.2.3. Métodos solvatocrómicos

Los momentos dipolares de los sistemas moleculares bajo estudio en el estado electrónico excitado, fueron determinados empleando el método solvatocrómico de Lippert.²⁴⁻²⁶ Mediante los corrimientos de Stokes, definidos como la diferencia entre el máximo de absorción y emisión en función del solvente, es posible obtener el cambio del momento dipolar entre el estado electrónico excitado y fundamental. La ecuación que relaciona estas variables en el esquema solvatocrómico de Lippert²⁵ es:

$$\nu_a - \nu_f = \frac{2\Delta\mu_{ef}^2}{hca^3} \Delta f + \nu_{st}(0) \quad \text{Ec./6.1/}$$

en donde: ν_a y ν_f corresponde a la energía del máximo de absorción y de emisión respectivamente, expresadas en número de onda; $\nu_{st}(0)$ es el corrimiento de Stokes en fase gas, es decir, la diferencia entre ν_a y ν_f determinadas en fase gas, h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, a es el radio de cavidad del soluto y $\Delta\mu_{ef}$ es el cambio del momento dipolar entre el estado electrónico excitado (μ_e) y el fundamental (μ_f). El parámetro de polaridad, Δf , para cada solvente, se obtiene

a partir de la constante dieléctrica (ϵ) y el índice de refracción (n) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad \text{Ec./6.2/}$$

De este modo, si $\nu_a - \nu_f$ vs. Δf correlacionan linealmente es posible obtener de la pendiente el valor de $\Delta\mu_{ef}$. El radio de cavidad (a) resulta ser un parámetro crítico debido a la dependencia cúbica inversa, de modo que los métodos resultan ser muy sensibles según sea evaluado este parámetro. Aún cuando no hay una metodología única para determinarlo, algunos autores prefieren estimarlo a partir del volumen molecular^{29,30} y otros utilizan el método original de Lippert.²⁵ En el presente trabajo el radio de cavidad ha sido determinado mediante un cálculo *ab-initio*, empleando una base HF/6-31G y la opción VOLUME,³¹ incluida en el programa Gaussian W98 ©.³²

6.2.4. Cálculos de densidades de carga y transferencia de carga

El reordenamiento de los electrones producto de la transición electrónica entre los estados fundamental y excitado, modifica la distribución de carga en la molécula; en la aproximación de carga puntual se consideran reordenamientos parcializados entre los diferentes centros, para los cuales la carga electrónica en el centro n y el estado excitado j es:

$$q_{jn} = q_{on} + \sum_k^{SCF} C_{kj}^2 [C_f^2(n) - C_n^2(n)] \quad \text{Ec./6.3/}$$

donde q_{on} representa la carga del centro n en el estado fundamental, C_{kj}^2 corresponde a la ponderación de la k -ésima configuración SCF en el estado

excitado, y $C_f^2(n)$, $C_n^2(n)$ son los coeficientes de la matriz densidad para el orbital molecular final e inicial en el centro n . La carga eléctrica en el centro n , para el mismo estado j , es:

$$Q_{jn} = Z_n - q_{jn} \quad \text{Ec./6.4/}$$

Por ende, la carga transferida entre el estado j -ésimo y el estado fundamental, f , será entonces: ¹⁴

$$\Delta Q_{jf} = Q_j - Q_f \quad \text{Ec./6.5/}$$

Esta última es calculada a partir de los resultados de las carga INDO/S-CIS,²⁷ obtenidas con en el programa WinMopac 3.0.³³

6.2.5. Cálculo de momentos dipolares en los estados electrónicos excitados

El reordenamiento de carga a consecuencia de la transición electrónica, determina un momento dipolar del estado excitado que corresponde a

$$\mu = 4.80325 \cdot \sum_n^N Q_{jn} \cdot r_n \quad \text{Ec./6.6/}$$

donde $r_n = (x_n, y_n, z_n)$, representa las coordenadas cartesianas del centro n en Å, 4,8035 es un factor de conversión del momento dipolar a unidades de Debye. Así, si $Q_{jn} = Q_{0n}$, es decir, consideramos la carga del estado fundamental, el momento dipolar será el momento dipolar del estado fundamental. La variación absoluta del momento dipolar del estado excitado, j , respecto del fundamental, f , estará dada por:

$$\Delta\mu = \left| \mu_j \right| - \left| \mu_f \right| \quad \text{Ec./6.7/}$$

6.2.6. Cálculos de la teoría de orbitales moleculares

De la teoría de orbitales moleculares se obtuvo la geometría de mínima energía a partir de cálculos *ab-initio*, empleando una base HF/6-31G, relajando completamente la geometría y utilizando el algoritmo de Berna. Este tipo de cálculos fueron realizados con el programa Gaussian W98®.³² Para el análisis de los desplazamientos de carga electrónica y cambios del momento dipolar del estado electrónico excitado respecto del fundamental y la determinación de las energías de transiciones electrónicas se empleó el método INDO/S-CIS,²⁷ método incluido en el programa MOS-F versión 4.1,³⁴ el cual corre dentro de WinMOPAC V.3.0.^{33,34} En cada caso se consideró una interacción de configuración completa (full CI) y se reparametrizó el átomo de oxígeno, cambiando los valores por defecto de INDO/S del potencial de ionización, y del coeficiente de la integral de repulsión para un centro electrónico a 20,80 eV. y 16,50 eV.,³⁵ respectivamente. Esto se realizó, teniendo en consideración que con los valores estándar, para estos parámetros, se subestiman las energías de las transiciones $n-\pi^*$.

6.3 Resultados y Discusiones

6.3.1. Asignación espectral de la banda de transferencia de carga

A partir de los espectros de absorción, se realiza una asignación del estado electrónico excitado de transferencia de carga intramolecular. Los espectros de absorción de las especies en estudio en solución de ciclohexano y los respectivos resultados de energía de transición, fuerza del oscilador y polarización de la transición, obtenidos a partir de cálculos semiempíricos para las correspondientes transiciones electrónicas, se presentan en la Tabla 6.1 y en las Figura 6.2 y 6.3.

Tabla 6.1. Caracterización de la banda de transferencia de carga de compuestos del tipo 4-(N,N-dimetilamino)-4'-nitroestilbenos y bifenilo[†] &.

Compuesto	ν_{\max}^{cal} (a)	ν_{\max}^{exp} (b)	OM (c)	%CI (c)	f_{osc} (d)	P_x (e)	P_y (e)	P_z (e)
DA	25,4 (24,4)	26,0	H → L	76% (79%)	0.702	0.999	-0.001	0.001
			H ₂ → L	16% (12%)	(0.076)	(1.000)	(0.000)	(0.000)
DCCA	23,9 (23,8)	24,1	H → L	69% (70%)	1.079	0.996	0.079	0.034
			H ₁ → L	18% (17%)	(1.126)	(0.996)	(0.088)	(0.000)
DCNA	26,0 (25,2)	26,3	H → L	44% (59%)	1.116	0.995	0.097	0.014
			H ₁ → L	38% (25%)	(1,226)	(0.998)	(0.153)	(0.000)
DNCA	23,8 (24,0)	23,0	H → L	68% (73%)	0.804	0.999	0.013	0.050
			H → L ₊₁	13% (12%)	(0.916)	(1.000)	(0.005)	(0.000)
DNNA	23,9	22,5	H → L	63%	1.195	0.997	0.083	0.000
			H → L ₊₁	21%				

† Los cálculos INDO/S-CIS se realizan considerando la geometría obtenida con un cálculo HF/6-31G & valores entre paréntesis corresponden a la estructura coplanar (para más información ver capítulo 4) (a) Energías de transición calculadas en cm⁻¹ (b) Energías de transición en solución de ciclohexano en cm⁻¹ (c) principal composición orbital de la transición (d) fuerza del oscilador (e) Proyecciones de las componentes del momento dipolar de transición en los eje x, y, z

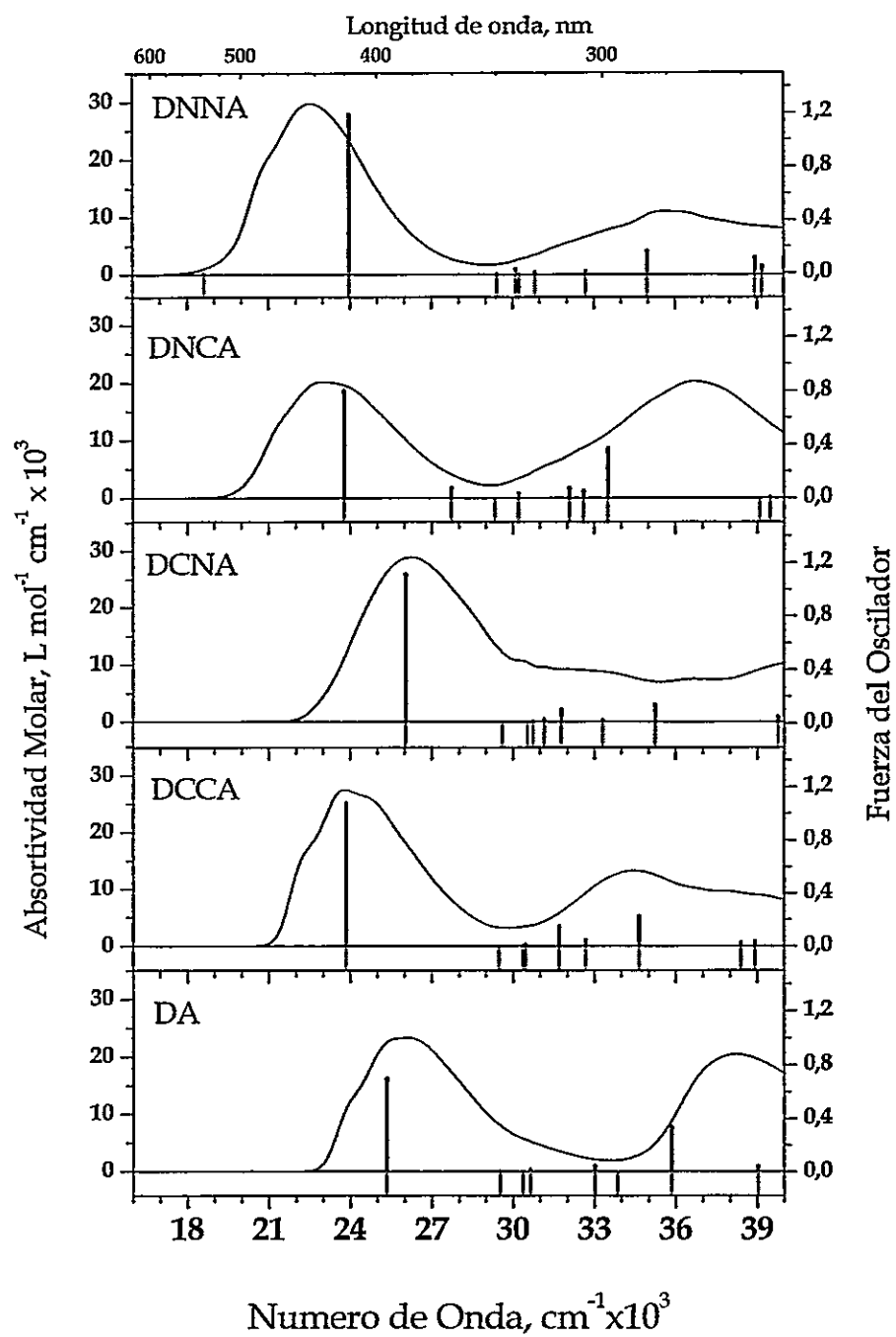


Figura 6.2. Espectros de absorción experimentales en solución de ciclohexano y Fuerzas de oscilador calculadas en la aproximación INDO/S-CIS//HF/6-31G (barras verticales)

Estos compuestos presentan dos transiciones características de tipo $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ en la región UV-Vis del espectro electromagnético. Las transiciones $n-\pi^*$ son de baja intensidad, al ser prohibidas por simetría, y aparecen recubiertas por las transiciones $\pi-\pi^*$, además de experimentar corrimientos hipsocrómicos por efecto del solvente, es decir, la transición se desplaza hacia mayores energías al aumentar la polaridad del solvente. Por su parte, las transiciones $\pi-\pi^*$ exhiben una alta intensidad y experimentan corrimientos batocrómicos por efecto del solvente, es decir, la energía de transición disminuye al aumentar la polaridad del solvente, lo cual se puede ver en la Figura 6.3.

De la caracterización de las transiciones electrónicas (Figuras 6.2, 6.3 y Tabla 6.1.) podemos indicar que existe una adecuada coincidencia entre las energías de transición calculadas en fase gas y las experimentales determinadas en solución de ciclohexano. Del análisis de la transición electrónica de mayor fuerza de oscilador (Tabla 6.1), podemos establecer que ésta transición corresponde esencialmente a la promoción de un electrón desde el orbital HOMO, orbital centrado en el grupo electrón-dador, al LUMO, orbital centrado en el grupo electrón aceptor (Figura 6.4). Esta transición electrónica se encuentra polarizada en el eje largo de la molécula, el cual corresponde al eje x (Figura 6.1). Además, los resultados teóricos muestran que el sistema molecular incrementa significativamente su momento dipolar en el estado electrónico excitado, lo que analizaremos más adelante. Todos los antecedentes anteriores permiten establecer que la primera transición electrónica $\pi-\pi^*$ tiene características de banda de transferencia de carga.

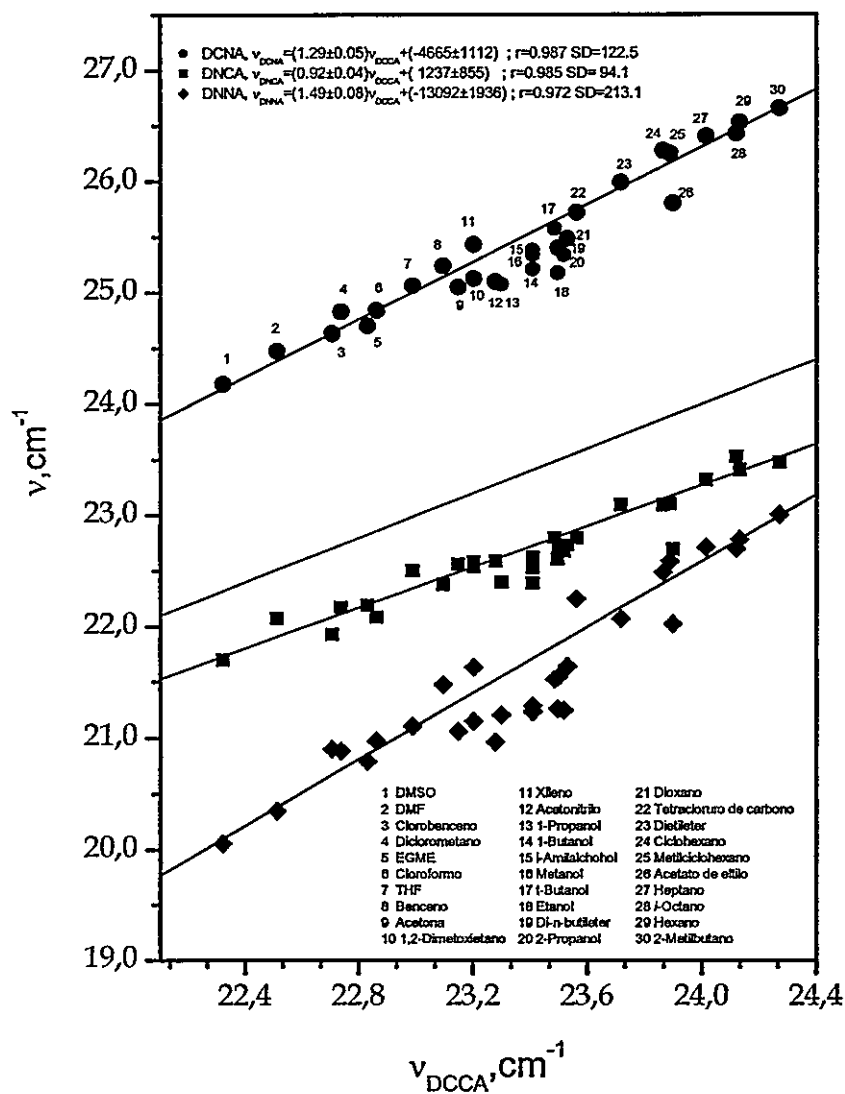


Figura 6.3. Efecto del solvente sobre el corrimiento espectral del máximo de absorción de la banda de transferencia de carga.

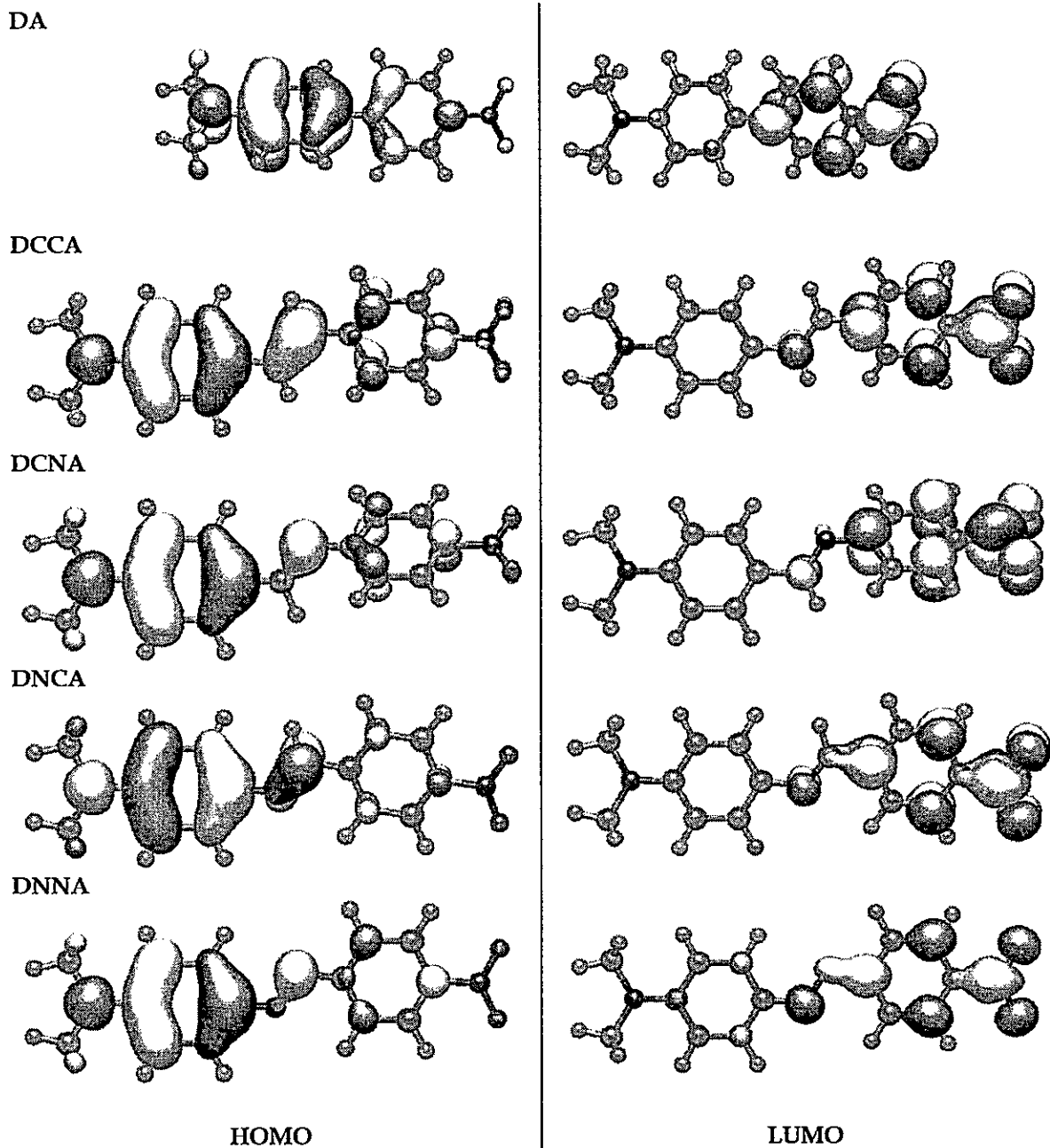


Figura 6.4. Orbitales Moleculares HOMO y LUMO (INDO/S-CIS//HF/6-31G), de compuestos del tipo estilbenoide. (gris oscuro indica valores positivos y gris claro indica valores negativos) 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DCCA), 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroazobenceno (DNNA), 4-(N,N-dimetilamino)benciliden-4'-nitroanilina (DCNA) y 4-nitrobenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (DNCA) y 4-N,N-dimetilamino-4'-nitrobifenilo (DA)

Por otra parte, la transición electrónica $\pi-\pi^*$ experimenta, en general, un corrimiento batocrómico al incorporar uno o dos átomos de nitrógeno en el puente conjugado, que se encuentra enlazado a los anillos aromáticos (Figura 6.1), éste corrimiento que puede ser racionalizado en términos de la estabilización o desestabilización que experimenten los orbitales moleculares implicados en la transición electrónica, y que en los sistemas en estudio corresponden principalmente a los orbitales HOMO y LUMO (Figura 6.5). Del análisis de la Figura 6.5, podemos indicar que al reemplazar la unidad CH en posición α por un átomo de nitrógeno, sistema molecular DNCA, ocurre una estabilización significativa del orbital LUMO respecto de DCCA. Por otra parte si reemplazamos ambas unidades CH en el DCCA por átomos de nitrógenos, sistema DNNA, se estabilizan tanto el orbital HOMO como el LUMO. La excepción a este efecto la constituye el sistema DCNA, en el que se ha reemplazado la unidad CH en posición β por un nitrógeno, y que por el contrario, experimenta un corrimiento hipsocrómico en función del compuesto DCCA debido a que tanto el orbital HOMO como LUMO se desestabilizan respecto de DCCA. En principio, estudios espectroscópicos en N-Bencilidenanilinas han atribuido este efecto a la pérdida de la planaridad de este sistema (Capítulo 4) y, por ende, a la pérdida de la conjugación electrónica. Sin embargo, al analizar los resultados obtenidos a partir de cálculos INDO/S-CIS de la conformación coplanar para estos sistemas (valores entre paréntesis en Tabla 6.1), vemos que este efecto persiste, ante lo cual este corrimiento hipsocrómico en el caso del DCNA no se debería a la pérdida de planaridad sino a un efecto electrónico intrínseco de la "unidad puente" imínica en DCNA.

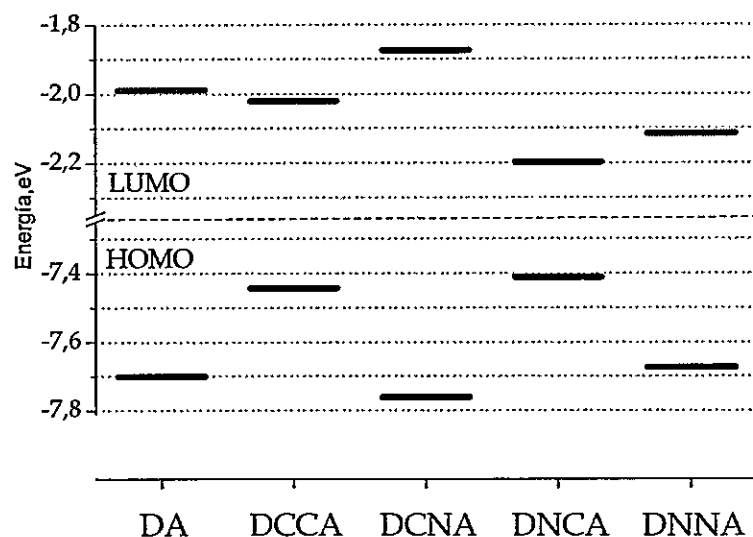


Figura 6.5. Energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO calculados (INDO/S-CIS//HF/6-31G) de compuestos del tipo estilbenoide. 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DCCA), 4-N,N-dimetilamino-4'-nitrozobenceno (DNNA), 4-(N,N-dimetilamino)benciliden-4'-nitroanilina (DCNA) 4-nitrobenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)-anilina (DNCA) y 4-N,N-dimetilamino-4'-nitrobifenilo (DA)

6.3.2. Momento dipolar en el estado electrónico excitado

El cambio de momento dipolar entre el estado electrónico excitado y el fundamental es determinado experimentalmente mediante el modelo solvatocrómico de Lippert. Así, al aplicar las Ec. /6.1/ y /6.3/ y los datos de la Tabla 6.2, es posible obtener el momento dipolar en el estado electrónico excitado. Los resultados obtenidos se presentan en la Figuras 6.6 y en la Tabla 6.3. Es necesario mencionar que para el compuesto DNNA no es posible aplicar estos métodos, dado que es un compuesto no fluorescente, por ello se emplean resultados obtenidos mediante electrocromismo,³⁶ con lo cual se obtiene un cambio de momento dipolar de 17 Debye para este compuesto.

Los resultados indican que en todas estas especies el estado excitado es altamente polar, lo que se puede apreciar en el incremento del momento dipolar estado electrónico respecto del fundamental que resulta ser igual o mayor a un 300%. Los cálculos INDO/S-CIS presentan la misma tendencia que los valores experimentales. En el caso del DA, los cálculos sobrestiman significativamente el cambio de momento dipolar.

En cuanto a la proyección del momento dipolar en el estado electrónico excitado y fundamental resultan ser similares (Figura 6.7), para todas las especies moleculares en estudio.

Tabla 6.2. Corrimientos solvatocrómicos, máximos de absorción (ν_a)[†] y de emisión (ν_f)[†] y corrimientos de Stokes (ν_{st})[†] en compuestos del tipo 4-(N,N-dimetilamino)-4'-nitroestilbenos y bifenilo

Compuesto		CH ₂ (^a)	Bu ₂ O(^b)	Et ₂ O(^c)	EtOAc(^d)	THF(^e)	MeCN(^f)
DA	ν_a	24,1	25,6	25,5	24,9	24,4	24,3
	ν_f	21,5	19,2	18,3	16,1	16,4	14,0
	ν_{st}	4,5	6,4	7,2	8,8	8,0	10,3
DCCA	ν_a	23,8	23,9	23,7	23,5	23,1	23,3
	ν_f	20,5	18,1	16,7	15,0	14,9	no obs ^g
	ν_{st}	5,8	5,8	7,0	8,5	8,2	
DCNA	ν_a	26,3	25,8	25,9	25,4	24,9	25,2
	ν_f	21,6	19,9	18,0	17,1	16,5	no obs
	ν_{st}	4,7	5,9	7,9	8,3	8,4	
DNCA	ν_a	23,0	22,7	22,8	22,7	22,4	22,6
	ν_f	19,9	18,4	16,9	15,1	15,2	no obs
	ν_{st}	3,1	4,3	5,9	7,6	7,2	
DNNA	ν_a	22,5	22,0	22,0	21,6	21,0	20,8
	ν_f	18,9	no obs	no obs	No obs	no obs	no obs
	ν_{st}	3,6	---	---	---	---	---
	ϵ (^g)	2,02	3,08	4,34	6,02	7,58	37,5
	η (^h)	1,4262	1,397	1,3524	1,3724	1,4072	1,3441

† en $\text{cm}^{-1} \times 10^3$ (a) Ciclohexano (b) Dibutileter (c) Dietileter (d) Acetato de etilo (e) Tetrahidrofurano (f) Acetonitrilo (g) Ref ³⁷ (h) Aplicando Eq/6.2/ (i) No observado (j) Ref ³⁸

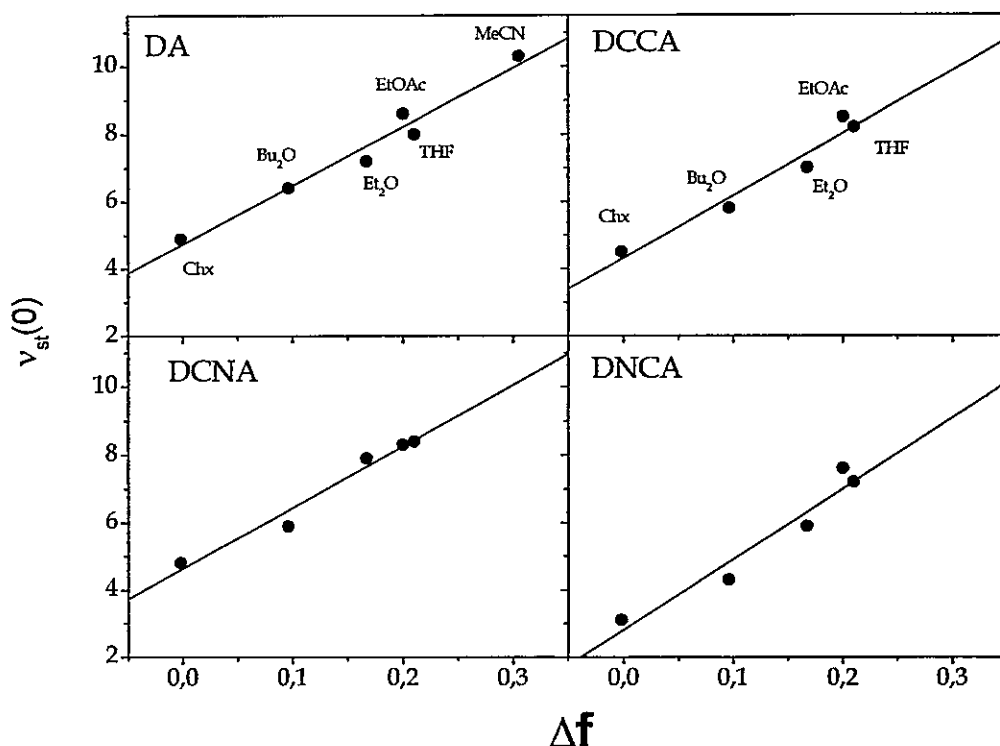


Figura 6.6. Efecto solvatocrómico aplicando el modelo de Lippert, corrimiento de stokes (v_{st}) vs función del solvente (Δf) de compuestos del tipo estilbenoide. 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DCCA), 4-(N,N-dimetilamino)enciliden-4'-nitroanilina (DCNA), 4-nitroenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (DNCA) y del bifenilo 4-N,N-dimetilamino-4'-nitrobifenilo (DA)

Tabla 6.3. Resultados de aplicar modelo solvatocrómico.

Compuesto	Parámetros Solvatocrómicos			$a^{(c)}$	$\Delta\mu_{ef}^{(d)}$	$\mu_e^{(e)}$	$\Delta\mu_{ef}^{cal}$	$\mu_f^{(g)}$
	Intercepto ^(a)	Pendiente ^(a)	$r^{(b)}$					
DA	4,74	17,40	0,983	5,11	15,2	22,0	18,94	6,8
DCCA	4,32	18,49	0,976	5,26	16,3	23,7	18,23	7,4
DCNA	4,64	18,06	0,984	5,35	16,6	25,2	12,30	8,6
DNCA	2,81	20,95	0,968	5,30	17,6	24,5	21,49	6,9
DNNA	no fluo	no fluo	no fluo	4,89	17 ^(h)	25,2	15,25	8,2

(a) en cm^{-1} (b) coeficiente de correlación (c) radio de cavidad calculado HF/6-31G en Å (d) diferencia de momento dipolar entre el estado electrónico excitado y fundamental en Debyes (e) momento dipolar en el estado electrónico excitado en Debyes (g) momento dipolar en el estado electrónico fundamental en Debyes Ref. 39 (h) obtenido de mediciones de electrocromismo Ref. 36

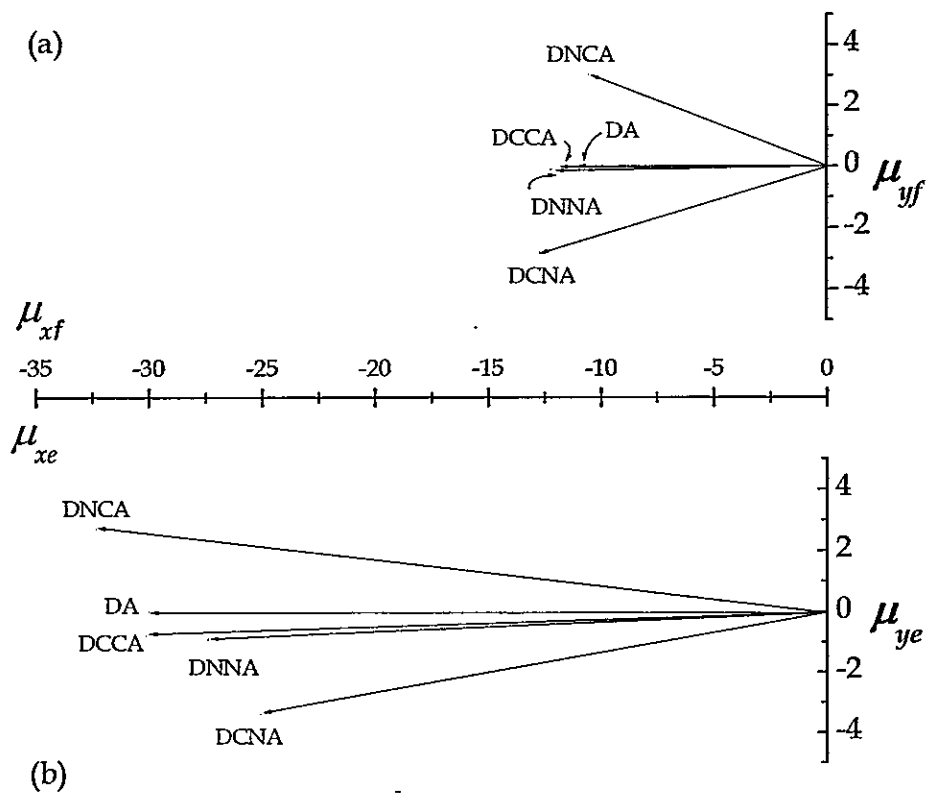


Figura 6.7. Proyecciones XY del momento dipolar en el estado electrónico (a) fundamental y (b) excitado en compuestos del tipo estilbenoide. 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DCCA), 4-(N,N-dimetilamino)benciliden-4'-nitroanilina (DCNA), 4-nitrobenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (DNCA) y del bifenilo 4-N,N-dimetilamino-4'-nitrobifenilo (DA)

6.3.3. Transferencia de carga fotoinducida

En la Figura 6.8 se presenta la diferencia de densidad de carga entre el estado electrónico excitado respecto de fundamental (gris oscuro indica valores positivos y gris claro indica valores negativos), calculada con INDO/S-CIS//HF/6-31G. Se puede apreciar que el reordenamiento de carga ocurre principalmente desde el grupo electrón-dador al grupo electrón-aceptor de carga.

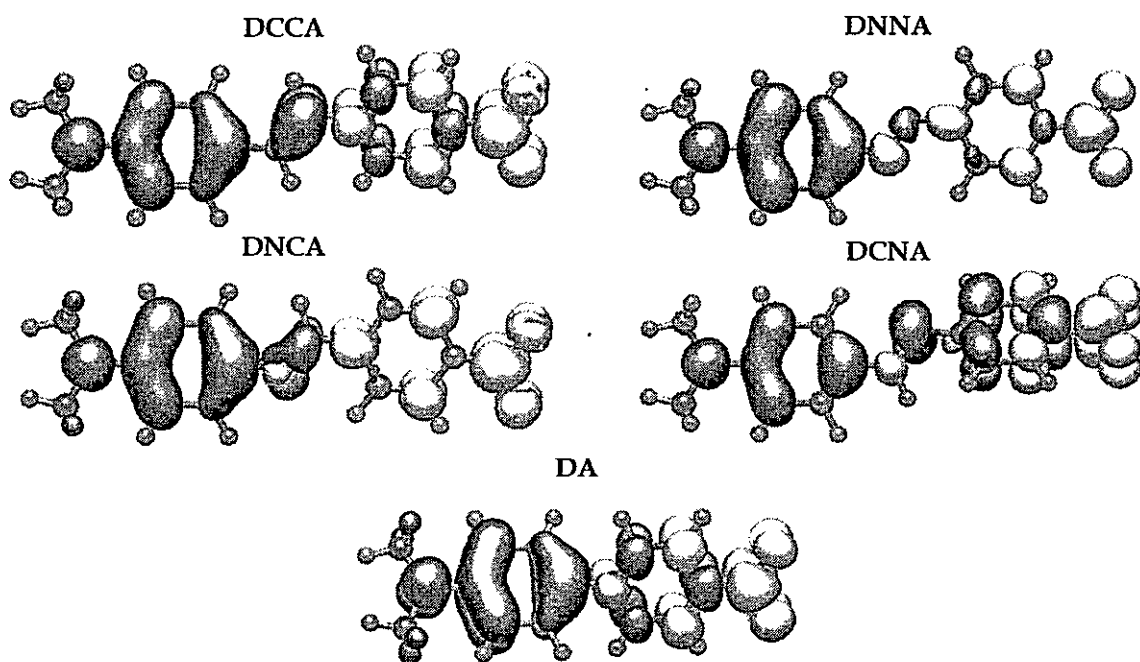


Figura 6.8. Diferencia de densidad de carga entre el estado electrónico excitado respecto de fundamental, (gris oscuro indica valores positivos y gris claro indica valores negativos) calculadas a partir de INDO/S-CIS//HF/6-31G, de compuestos tipo estilbenoide. 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DCCA), 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroazobenceno (DNNA), 4-(N,N-dimetil-amino)benciliden-4'-nitroanilina (DCNA), 4-nitrobenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (DNCA) y 4-N,N-dimetilamino-4'-nitrobifenilo (DA)

En la Tabla 6.4 se presenta la distribución de cargas en los principales fragmentos moleculares, calculadas empleando el método INDO/S-CIS//HF/6-31G, en el estado electrónico fundamental (Q_f) y excitado (Q_e) y carga transferida (ΔQ_{ef}) (Figura 6.9).

En estos sistemas moleculares la carga transferida al grupo electrón-aceptor (Figura 6.1) se ve afectada por la naturaleza de la unidad puente, $-X=Y-$, observándose una disminución en la serie



En ésta serie, el DA aparece con la mayor transferencia de carga, especie molecular sin puente conjugado, seguido por el compuesto con unidad puente olefínica, posteriormente las imínicas, y con la menor transferencia el compuesto con unidad puente azo.

Por otra parte, es posible evidenciar tanto en el estado fundamental como excitado centros de acumulación de carga. Así, por ejemplo, es interesante notar lo que ocurre en el centro de carbono en posición β , designado como Y en la Tabla 6.4. Este centro cambia de comportamiento en el estado excitado respecto del fundamental, dado que se comporta como un centro dador de carga, mientras que en el estado fundamental es una unidad que acumula carga.

Tabla 6.4. Distribución de cargas en los principales fragmentos moleculares, calculadas empleando el método INDO/S-CIS//HF/6-31G, en el estado electrónico fundamental (Q_f) y excitado (Q_e) y la transferencia de carga fotoinducida (ΔQ_{ef}) para compuestos del tipo 4-(N,N-dimetilamino)-4'-nitro estilbenos y bifenilo[†]

Compuesto		D	Ph ₁	X	Y	Ph ₂	A	X+Y	Y-X	μ_i
DA	Q_f	0,019	0,042	-	-	0,324	-0,385	-	-	11,10
	Q_e	0,325	0,465	-	-	0,248	-1,038	-	-	30,04
	ΔQ_{ef}	0,306	0,423	-	-	-0,076	-0,653	-	-	18,94
DCCA	Q_f	0,020	0,040	0,031	-0,024	0,322	-0,388	0,007	-0,055	11,93
	Q_e	0,262	0,408	0,040	0,072	0,208	-0,990	0,112	0,032	30,16
	ΔQ_{ef}	0,242	0,368	0,009	0,096	-0,114	-0,602	0,105		18,23
DCNA	Q_f	0,031	0,081	0,196	-0,308	0,395	-0,396	-0,112	-0,504	12,99
	Q_e	0,242	0,331	0,171	-0,227	0,442	-0,959	-0,056	-0,398	25,29
	ΔQ_{ef}	0,211	0,250	-0,025	0,080	0,047	-0,563	0,056		12,30
DNCA	Q_f	0,014	0,106	-0,271	0,157	0,364	-0,370	-0,114	0,428	10,97
	Q_e	0,287	0,540	-0,256	0,185	0,186	-0,942	-0,071	0,441	32,46
	ΔQ_{ef}	0,273	0,434	0,015	0,028	-0,178	-0,572	0,043		21,49
DNNA	Q_f	0,033	0,166	-0,097	-0,154	0,431	-0,378	-0,251	-0,058	12,17
	Q_e	0,297	0,608	-0,182	-0,143	0,307	-0,887	-0,325	0,039	27,42
	ΔQ_{ef}	0,264	0,442	-0,085	0,011	-0,124	-0,509	-0,074		15,25

[†]Los compuestos son del tipo D-Ph₁-X=Y-Ph₂-A, ver figura 6.1

De los resultados de la distribución de cargas en los principales fragmentos moleculares, se han definido dos nuevas propiedades electrónicas, para la unidad puente; la primera relacionada a la acumulación de carga, y la segunda a la polarización, en el estado electrónico fundamental y el excitado (Capítulo 2 y 3).

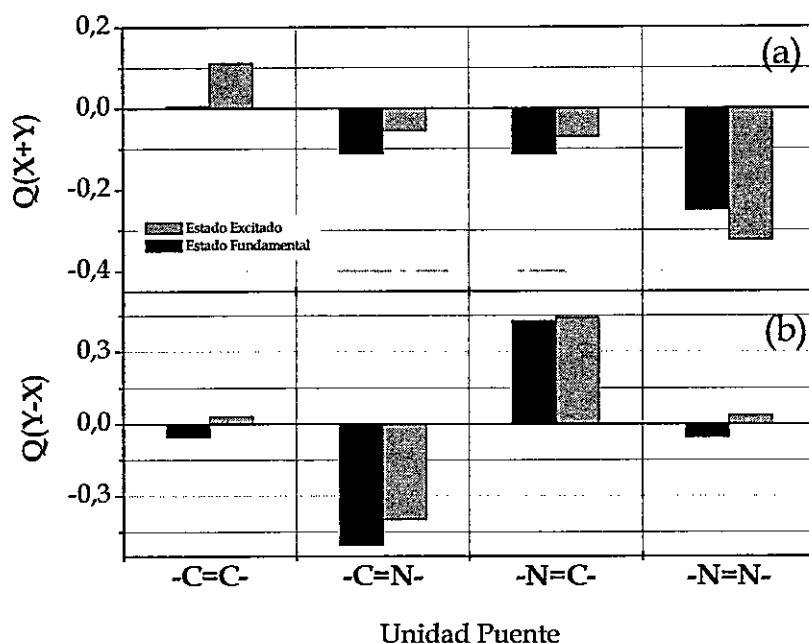


Figura 6.9. Propiedades electrónicas de la unidad puente (a) acumulación de carga y (b) polarización tanto en el estado electrónico fundamental como excitado. 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (-C=C-), 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroazobenceno (-N=N-), 4-(N,N-dimetilamino)enciliden-4'-nitroanilina (-C=N-) y 4-nitroenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (-N=C-)

En relación a la capacidad de acumulación de carga, definida como la suma de la carga de los átomos de la unidad puente, carbono o nitrógeno según corresponda, la designamos por $X+Y$, esto tanto para el estado electrónico fundamental como excitado, los resultados se presentan en la Tabla 6.4 y en la Figura 6.7a. Así, para el sistema DCCA, la unidad olefínica se presenta como una unidad que permite el paso de carga en el estado electrónico fundamental, y aumenta en el estado electrónico excitado, de modo que en este último esta unidad ha de ser menos resistiva. En el caso de la unidad puente azo en el DNNA, esta unidad actúa bloqueando el paso de carga en el estado electrónico fundamental, y lo hace en forma más eficiente en el estado electrónico excitado. De este modo, esta

unidad puente se presenta más resistivo en el estado electrónico excitado que en el fundamental. Esto queda en evidencia al analizar la variación en la carga de los átomos del puente y en el grupo electrón-aceptor, donde vemos que, a mayor acumulación de carga en la unidad puente menos carga es transferida al aceptor. Por su parte, la unidad puente imínica en los sistemas moleculares DCNA y DNCA, presenta comportamientos similares en el estado electrónico fundamental (Capítulos 2 y 3) y en el excitado. De este modo, esta unidad puente presenta menos oposición al paso de densidad de carga en el estado electrónico excitado que en el fundamental y por ende en este último estado ha de ser más resistiva.

Por otra parte, la polarización de la unidad puente definida como la diferencia de la población de las cargas netas de los centros atómicos X e Y. Para esta propiedad electrónica (Tabla 6.4 y Figura 6.9b), se encuentra que las unidades puente homogéneas, es decir, las unidades puente olefínica y azo, en DCCA y DNNA respectivamente, cambian el sentido de la polarización. Siendo diferente en el estado electrónico fundamental, pues toma valores negativos, no así en el estado electrónico excitado, que toma valores positivos. Por su parte, para la unidad puente imínica, en DCNA y DNCA, la dirección de la polarización aparece invariante en el estado electrónico excitado respecto del fundamental, sin embargo, en valor absoluto en DCNA disminuye en el estado excitado y en DNCA aumenta.

6.4. Conclusiones

Los sistemas moleculares orgánicos estudiados no sólo incrementan significativamente sus momentos dipolares en estado excitado, mediante un proceso de transferencia de carga fotoinducida, sino que también definen una orientación de la dirección del flujo de carga fotoinducida, la que se encuentra dirigida entre el grupo electrón-dador y electrón-aceptor. Así, en cuanto a la carga que es transferida al grupo aceptor podemos, indicar que existe una disminución e la serie

DA> DCCA> DCNA> DNCA> DNNA.

La unidad puente, olefínica y azo, cambia su comportamiento en el estado electrónico excitado respecto del fundamental. Es así que, teniendo en cuenta la acumulación de carga en la unidad puente, vemos que el enlace olefínico en el estado excitado es más eficiente al momento de transferir carga que en el estado fundamental y ,al contrario, la unidad puente azo es menos eficiente. Esto nos indica que en el sistema DCCA la unidad puente es menos resistiva en el estado electrónico excitado, mientras que en DNNA es más resistiva, esto se debe ver reflejado en la constante de conducción unidimensional γ (Capítulo 8). Por otra parte, la unidad imínica, en DCNA y DNCA, en el estado electrónico excitado presenta una menor oposición al paso de densidad de carga que en el estado electrónico fundamental y por ende en este último estado presentara una mayor resistividad.

Finalmente, en relación a la polarización de la unidad puente podemos indicar que en el puente olefínico, DCCA, y azo, DNNA, existe una inversión, en el signo de esta propiedad al pasar del estado electrónico fundamental al excitado, lo que indica el cambio en la polarización de la unidad puente. Este efecto puede ser interpretado en términos propios de la electrónica molecular como un "interruptor molecular". Y en el caso de los sistemas imínicos, DCNA y DNCA, dado que los centros atómicos de la unidad puente, ubicados en posición α y β , presentan cargas de signo opuesto, podríamos interpretar el comportamiento de esta unidad como el de un "capacitor molecular", el cual se carga o descarga en el proceso de fotoconducción.

6.5. Referencias Bibliográficas

1. Zerza, G.; *et al.*; "Photophysical properties and optoelectronic device applications of a novel naphthalene-vinylene type conjugated polymer". *Journal of Physical Chemistry B* 105, 4099-4104 (2001)
2. Gonzalez, C. y Morales, R.G.E.; "Molecular resistivities in organic polyenic wires - I. A one-dimensional photoconduction charge transfer model". *Chemical Physics* 250, 279-284 (1999)
3. Morales, R.G.E.; Vargas, V. y Hernandez, C. "Bridge effect in charge transfer absorption bands of para- substituted β -nitrostyrenes". *Spectroscopy-An International Journal* 13, 201-206 (1997)
4. Warman, J.M., *et al.*; "Photoinduced electron transfer within donor-spacer-acceptor molecular assemblies studied by time-resolved microwave conductivity". *Electron Transfer from Isolated Molecules to Biomolecules, Pt 1* 106, 571-601 (1999)
5. Hernandez, C. y Morales, R.G.E.; "Bridge effect in charge-transfer photoconduction channels .1. aromatic carbonyl-compounds". *Journal of Physical Chemistry* 97, 11649-11651 (1993)
6. Pati, R. y Karna, S.P.; "Theoretical modeling of molecular electronic device elements". *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 222, 157-PHYS (2001)
7. Ratner, M.A.; *et al.*; "Molecular wires: Charge transport, mechanisms, and control". *Molecular Electronics: Science and Technology* 852, 22-37 (1998)
8. Reed, M.A.; "Design and measurement of molecular electronic switches". *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 220, 82-IEC (2000)
9. Dekhtyar, M. y Rettig, W.; "Polyenic/polymethinic relationships for donor-acceptor substituted stilbenoids: Structural, electronic and spectroscopic aspects". *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 1602-1610 (2001)
10. Leiva, M.A. y Morales, R.G.E.; "Bridge effect of the C=C, C=N and N=N bonds on the long distance electronic charge transfer of para-substituted stilbenoid compounds". *Spectroscopy-An International Journal* 14, 259-267 (2000)
11. Leiva, M.A.; Morales, R.G.E. y Vargas, V.; "Bridge effect of the C=N bond and long distance electronic effects of electron-donor (D) substituents on N-(4-D-benzylidene)-4-nitroanilines and N-(4-nitrobenzylidene)-4-D-aniline". *Spectroscopy Letters* 35, 611-624 (2002)
12. Gontia, I.I., *et al.*; "Optical properties of disubstituted polyacetylene". *Synthetic Metals* 101, 273-276 (1999)
13. Barzoukas, M., *et al.*; "Very large quadratic nonlinearities in solution of 2 push-pull polyene series - effect of the conjugation length and of the end groups". *Chemical Physics* 133, 323-329 (1989)
14. Carsey, T.P., Findley, G.L. y McGlynn, S.P.; "Systematics in the electronic-spectra of polar-molecules .1. para-disubstituted benzenes". *Journal of the American Chemical Society* 101, 4502-4510 (1979)
15. Morales, R.G.E.; Vargas, V. y Hernández, C.; "Bridge effect in charge transfer absorption bands. Para- substituted benzylideneacetones". *Spectroscopy Letters* 29, 1025-1033 (1996)
16. Slamaschwok, A.; Blancharddesce, M. y Lehn, J.M.; "Intramolecular charge-transfer in donor-acceptor molecules". *Journal of Physical Chemistry* 94, 3894-3902 (1990)
17. Rettig, W.; *et al.*; "Photophysics of stilbenoid dye systems. A comparison of experiment and theory". *Pure and Applied Chemistry* 65, 1699-1704 (1993)
18. Drain, C.M.; "Self-organization of self-assembled photonic materials into functional devices: photo-switched conductors". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 99, 5178-5182 (2002)
19. Emberly, E.G. y Kirzenow, G. "Comment on "first-principles calculation of transport properties of a molecular device". *Physical Review Letters* 8726, art-269701 (2001)
20. Taylor, J.; Guo, H. y Wang, J.; "Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices". *Physical Review B* 6324, art-245407 (2001)
21. Wada, Y.; *et al.*; "Prospects and problems of single molecule information devices". *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 39, 3835-3849 (2000)
22. Ward, M.D.; "Chemistry and molecular electronic - New molecules as wires, switches, and logic gates". *Journal of Chemical Education* 78, 1021 (2001)
23. Meier, H.; *et al.*; "Photochemistry of stilbenoid compounds - Ways from photochemistry to materials science". *Journal of Information Recording* 24, 47 (1998)
24. Vargas, V. Comunicacion Personal (1995)
25. Lippert, E. Z. *Naturforsch. A* 10, 541. (1955)
26. Mataga, N., Kaiifu, Y., Koizumi, M. *Bulletin Chemical Society of Japan*, 29, 465 (1956)
27. Zerner, M.C.; "Reviews in Computational Chemistry", Vol. 2, Chapter 8, 313-365, K. B.

- Lipkowitz, D. B. Boyd Eds., VCH Publishers, Inc. (1991)
28. Vogel, A. "Practical Organic Chemistry". Green and Co., London (1967).
 29. Karelson, M.M. y Zerner, M.C.; "Theoretical treatment of solvent effects on electronic spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry* 96, 6949-6957 (1992)
 30. Letard, J.F.; Lapouyade, R. y Rettig, W.; "Multidimensional Photochemistry in 4-(N,N-Dimethylamino)stilbene". *Chemical Physics* 186, 119-131 (1994)
 31. Foresman, J. B.; Frisch, A.E.; "Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods", 2nd Edition, Copyright (r), Gaussian Inc, pág. 239. (1995-1996)
 32. Gaussian 98, Revision A.7, Frisch, M. J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery Jr., J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon M.; Replogle, E.S.; y Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998)
 33. WinMopac Version 2.0.3 for Windows. a Software Package, Fujitsu Ltd. (1997-2000)
 34. MOS-F Version 4.1 for Windows, A semiempirical MO package for spectroscopy, Fujitsu Ltd., (1994-2000)
 35. Molecular Orbital Package MOS-F V4 User's Manual, Copyright Fujitsu Ltd., pag. 19. (1998)
 36. Liptay, W. "Excited States". vol. 1 pág. 129 New York, Academic Press (1974)
 37. Solvent Database (SOLV-DB), National Center for Manufacturing Sciences, Massachusetts, Washington, DC <<http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/solvent.htm>>
 38. Catalan, J; *et al.*; "A generalized solvent basicity scale: The solvatochromism of 5- nitroindoline and its homomorph 1-methyl-5-nitroindoline". *Liebigs Annalen* 1785-1794 (1996).
 39. McLellan, "Tables of Experimental Dipole Moments", Freeman, San Francisco. (1963)

Capítulo 7

Propiedades fluorescentes de compuestos de tipo estilbenoide

Ni el más sabio conoce el final de todos los caminos

John Ronald Reuel Tolkien (1892-1973)

Resumen

En el presente trabajo se realiza una caracterización espectroscópica UV-Vis de los sistemas moleculares del tipo $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}=\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, donde $-\text{X}=\text{Y}-$ es un enlace imínico, olefínico o azo, con el fin de establecer el efecto de la unidad puente en las propiedades luminiscentes.

El estudio se efectúa empleando técnicas de espectroscopía UV-Vis, en estado estacionario, a través del registro de los espectros de absorción y de fluorescencia y la determinación del rendimiento cuántico, en diferentes solventes. Por otra parte, se realizan estudios de fluorescencia resuelta en el tiempo, determinando los tiempos de vida de estos compuestos en solución de ciclohexano y en una matriz sólida de poli-metilmacrilato de metilo.

Los resultados indican que estos compuestos incrementan significativamente el momento dipolar en el estado electrónico excitado, en más de tres veces respecto del fundamental. Por otra parte, los análisis de tiempos de vida representan decaimientos bi-exponenciales, lo que eventualmente nos permitirá asociarlos a más de una especie emisora.

7.1 Introducción

Moléculas orgánicas polares del tipo *para*-Me₂N-Fenil-X=Y-Fenil-NO₂ donde la unidad central -X=Y- es un "puente" olefínico (-HC=CH-), imínico (-C=N-) o azo (-N=N-) (ver Figura 7.1) forman una clase particular de estructuras polares tanto en estado electrónico fundamental como excitado.¹⁻⁹ Así, mediante un proceso de transferencia de carga fotoinducida, estos sistemas no sólo incrementan significativamente sus momentos dipolares en estado excitado, sino que también se define una orientación en la dirección del flujo de carga fotoinducida, presentando propiedades propias de dispositivos electrónicos, como una resistencia a la transferencia de carga, las que dependen exclusivamente de la naturaleza de sus estructuras.¹⁰

El comportamiento fotofísico de sistemas moleculares del tipo estilbeno ha sido un campo fértil de investigación.⁷⁻²¹ En estos sistemas, en el estado excitado se presentan estados electrónicos de transferencia de carga torcidos, o estados TICT²²⁻²⁶ (por su sigla en inglés), para luego decaer al estado fundamental. Otro proceso de importancia en la desactivación por vías no radiativas en este tipo de compuestos es el cruce intersistemas, el que ha sido observado en algunos estilbenos, vía que se ve favorecida cuando existen procesos de isomerización *cis-trans*.^{6,12,14,27}

En el presente trabajo, se presenta una caracterización espectroscópica de los sistemas moleculares de tipo estilbenoide (ver Figura 7.1), donde se caracteriza la emisión fluorescente en estado estacionario, a partir de los espectros de fluorescencia. Además, se efectuó un análisis del decaimiento de la intensidad de la fluorescencia, los que fueron medidos empleando la técnica multifrecuencial de corrimientos de fase y modulación.^{28,29} Por otra parte, se desarrollaron estudios teóricos a partir de cálculos de la teoría de orbitales moleculares espectroscópicos

(INDO/S-CI)^{30,31} con el interés de analizar el efecto de la estructura molecular, sobre las propiedades fluorescentes de estos compuestos.

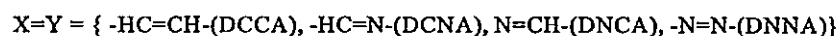
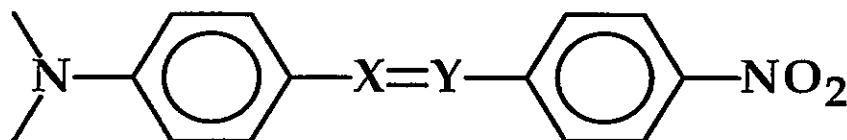


Figura 7.1. Sistemas moleculares de tipo estilbenoide. 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoestilbeno (DCCA), N-(4-N,N-Dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA), N-(4'-nitrobenciliden)-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminoazobenceno (DNNA)

7.2 Parte Experimental y Teórica

7.2.1 Síntesis y Purificación

Los sistemas moleculares en estudio son de origen comercial, TCI América Inc. (DCCA, DNNA y DCNA), y fueron purificadas mediante recristalización y sublimación a presión reducida. El DNCA fue sintetizado a partir de 4-Nitrobenzaldehído y 4-N,N-Dimetilaminoanilina,^{32,33} y se purificó mediante cromatografía en columna y sublimación a presión reducida. Los compuestos bajo estudio fueron caracterizados mediante estudios espectroscópicos de resonancia magnética nuclear (ver Capítulo 2).

7.2.2. Espectros de Fluorescencia y Absorción

Los espectros de fluorescencia fueron registrados en un espectrofotómetro ISS-PC1, acoplado a un baño termo regulado, con un ancho de banda de emisión y de excitación de 16 nm., respectivamente.

Por su parte, los espectros de absorción fueron registrados en un equipo *PERKIN ELMER LAMBDA 11*. Los solventes empleados fueron de grado espectroscópico y las mediciones se realizaron con soluciones frescas.

7.2.3. Rendimientos Cuánticos, ϕ_x

Los rendimientos cuánticos se obtuvieron mediante la ecuación propuesta por Morris:³⁴

$$\phi_x = \phi_p \times \frac{\int I_x d\nu \times A_p \times n_x^2}{\int I_p d\nu \times A_x \times n_p^2} \quad \text{Ec./7.1/}$$

donde los subíndices x y p denotan a la muestra y al patrón respectivamente. Las integrales sobre I representan las áreas de los espectros de emisión calculadas mediante el programa Microcal Origin® v6.0. A es la absorbancia a la longitud de onda de excitación y n es el índice de refracción del medio. La referencia utilizada fue Sulfato de Quinina, cuyo rendimiento cuántico de fluorescencia es 0,55 en solución de ácido sulfúrico 0.1 M, con la que se determina el rendimiento cuántico del 4-N,N-Dimetilamino-4'-Nitroestilbeno (DCCA), el que es utilizado posteriormente como referencia.

7.2.4. Tiempos de vida de Fluorescencia

Los Tiempos de vida de fluorescencia se midieron en un fluorímetro multifrecuencial de fase y modulación *ISS-K2*, con un láser de Zafiro como fuente de excitación a 454 nm. Se utiliza un filtro de corte *HOYA YA-480*. El rango de frecuencias utilizado fue de 5 a 400 MHz. Como referencia se empleo Rodamina 6G, en solución de etanol. El análisis de los resultados se realiza empleando el programa *GLOBAL UNLIMITED®*.³⁵

7.2.5. Cálculos de la teoría de orbitales moleculares

En orden a completar al asignación espectral de las especies moleculares en estudio se realizan cálculos semiempíricos espectroscópicos en el formulismo INDO/S-CIS,^{30,31} empleando el software MOS-F V.4.1³⁶ el cual corre bajo WinMopac versión 3.0.³⁷ Para realizar estos cálculos se consideró una interacción de configuración completa (full CI), y se cambiaron los parámetros estándar del átomo de oxígeno, del potencial de ionización, y del coeficiente de la integral de repulsión para un centro electrónico a 20,80 eV. y 16,50 eV.,³⁸ respectivamente. La geometría molecular empleada se obtuvo a partir de cálculos ab-initio, empleando en programa Gaussian 98W³⁹ y una base HF/6-31G, a partir de la relajación total de la geometría.⁴⁰

7.3 Resultados y Discusiones

7.3.1. Espectros de Absorción UV-Visible y Fluorescencia

Los espectros de absorción y fluorescencia, a temperatura ambiente, en ciclohexano (CHx) y tetrahidrofurano (THF) se presentan en la Figura 7.2. El detalle de la asignación espectral ha sido presentado en el Capítulo 6; sin embargo, mencionaremos algunos aspectos generales, podemos indicar que, para los compuestos en estudio, los espectros de absorción se caracterizan por presentar dos bandas. Una de las bandas presenta una gran intensidad, y se encuentra en el rango de 21000 a 27000 cm^{-1} , además de experimentar corrimientos batocrómicos al aumentar la polaridad del solvente, lo que se puede apreciar en la Tabla 7.1. Esta transición electrónica es asignada como la correspondiente al estado electrónico de transferencia de carga de naturaleza π, π^* . La otra banda, se presenta con una menor intensidad y se encuentra a mayores energías que 30000 cm^{-1} . y también presenta características de una transición π, π^* .

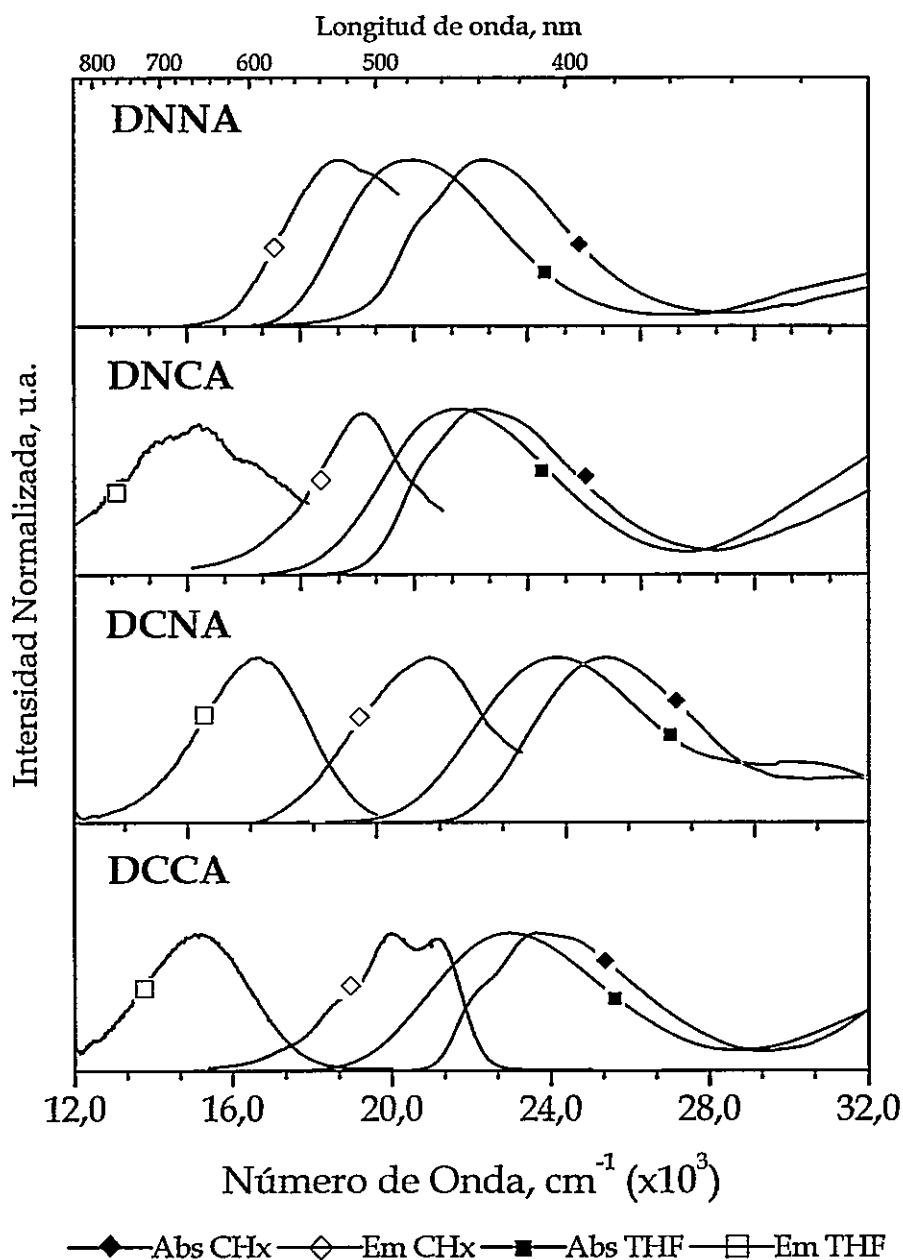


Figura 7.2. Espectros de emisión fluorescente y absorción de compuestos tipo estilbenoide en solución de ciclohexano y tetrahidrofurano. 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminostilbeno (DCCA), N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA), N-(4'-nitro-benciliden)-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA) y 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA)

Tabla 7.1. Máximos de absorción (ν_a),[‡] de emisión (ν_f)[‡] y corrimientos de Stokes (ν_{st})^{&‡} en solución de ciclohexano, tetrahidrofurano, etanol y octanol de compuestos del tipo 4-(N,N-Dimetilamino)-4'-Nitro estilbenoide

Compuesto		CH ₂ (^a)	THF(^b)	EtOH(^c)	OcOH(^d)
DCCA	ν_a	24,1	23,1	23,5	23,1
	ν_f	20,5	14,9	15,8	17,7
	ν_{st}	5,8	8,2	7,7	5,4
DCNA	ν_a	26,3	24,9	25,2	25,0
	ν_f	21,6	16,5	18,2	18,9
	ν_{st}	4,7	8,4	7,0	6,1
DNCA	ν_a	23,0	22,4	22,6	22,5
	ν_f	19,9	15,2	15,7	18,1
	ν_{st}	3,1	7,2	6,9	4,4
DNNA	ν_a	22,5	21,0	21,6	21,4
	ν_f	18,9	no obs(^h)	no obs	18,6
	ν_{st}	3,6	----	----	2,4

[‡] en $\text{cm}^{-1} \times 10^3$ & corrimiento de Stokes (ν_{st}) corresponde a la diferencia entre ν_a y ν_f
 a) Ciclohexano (b) Tetrahidrofurano (c) Etanol (g) Octanol (h) No observado

En cuanto a la emisión fluorescente, podemos indicar que los compuestos estudiados presentan emisión con la excepción del DNNA, el que presenta una débil emisión en ciclohexano y en solventes polares no se observa, debido a la presencia de un estado n, π^* de menor energía que el π, π^* , que se puede apreciar en el diagrama de correlación de estados electrónicos mostrado en la Figura 7.3. Así mismo, los espectros presentan una sola banda, de gran ancho de banda, y sin estructura vibrónica, a excepción del DCCA en ciclohexano.

En la Figura 7.4 se presentan los espectros corregidos de fluorescencia y de excitación, a temperatura ambiente, en solución de ciclohexano para los sistemas moleculares en estudio. Se observa que los espectros de excitación muestran buen acuerdo, tanto en reproducibilidad de los máximos de absorción de la primera banda como del contorno de las mismas. Los espectros corregidos de DNNA en solución de ciclohexano no se presentan, debido a la baja intensidad de emisión de este compuesto en ciclohexano.

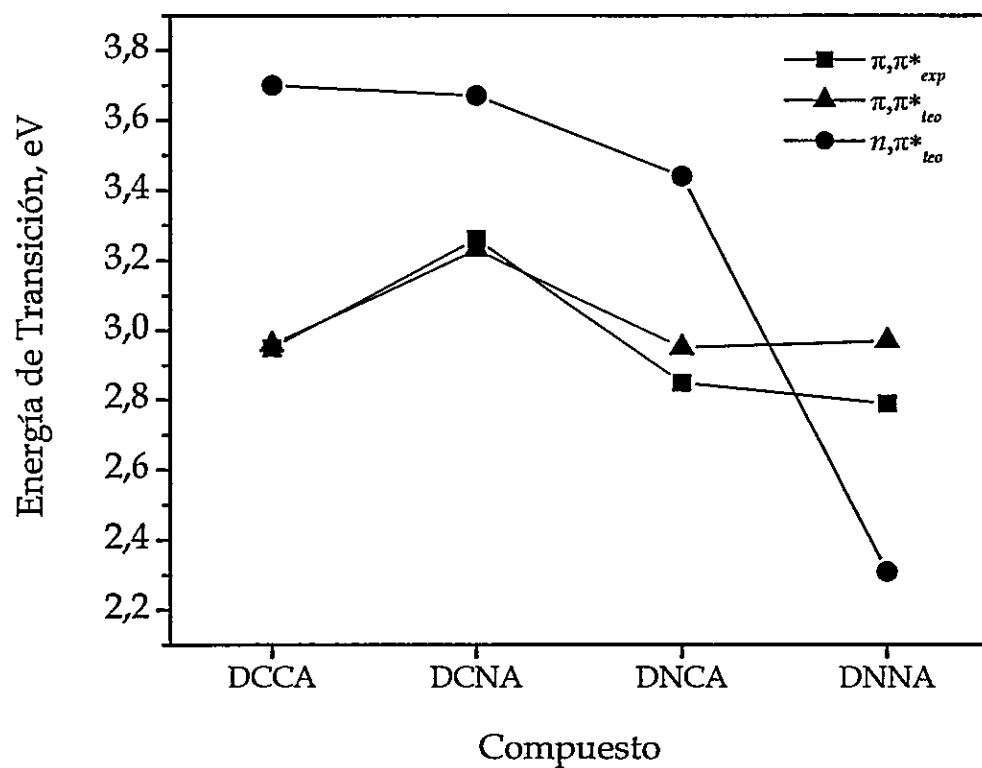


Figura 7.3. Diagrama de correlación de estado electrónicos en sistemas moleculares de compuestos del tipo 4-(N,N-dimetilamino)-4'-nitroestilbenoides. Valores calculados con INDO/S-CIS//HF/6-31G y full CI

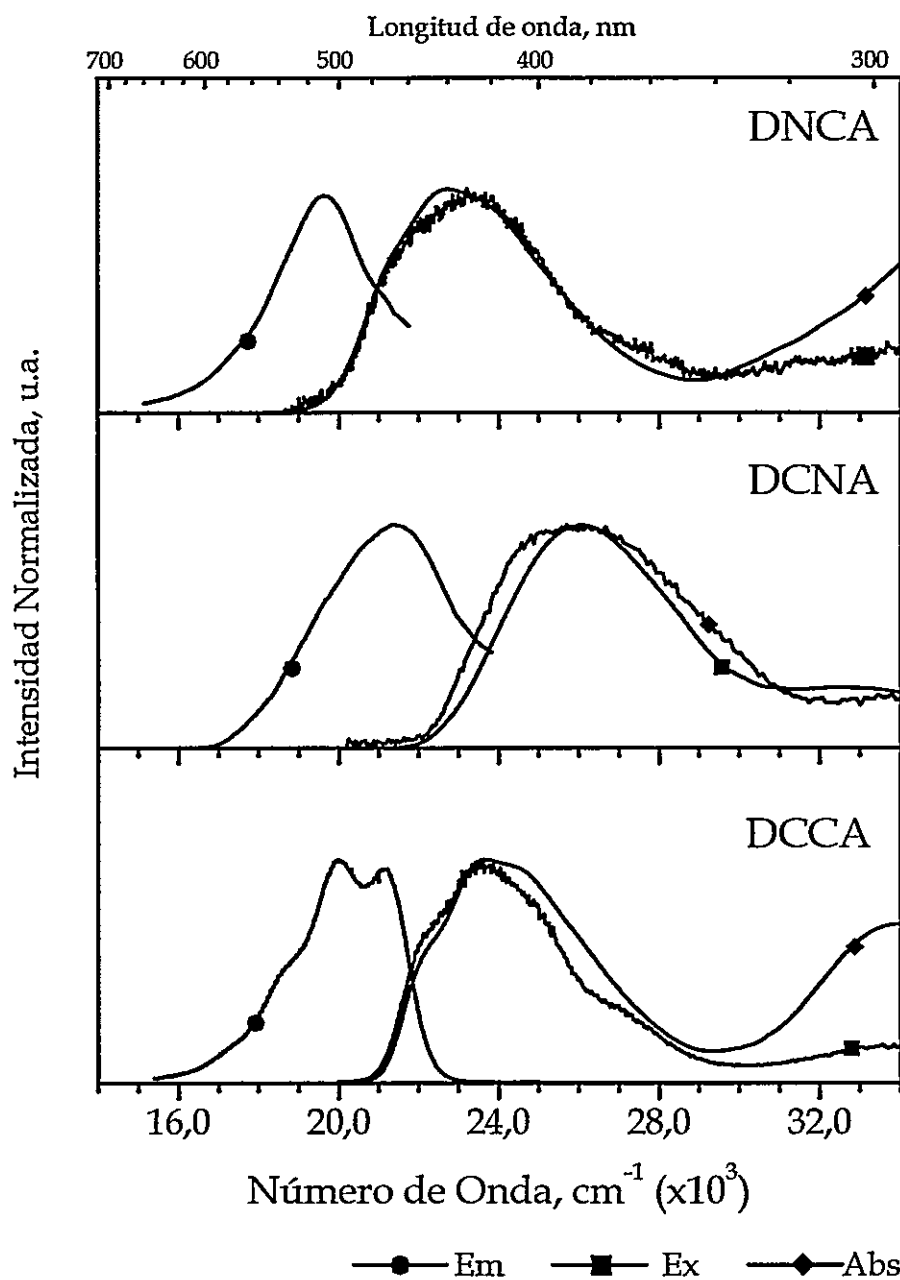


Figura 7.4. Espectros de emisión fluorescente, excitación (corregidos) y absorción de compuestos tipo estilbenoide en solución de ciclohexano y tetrahidrofurano. 4'-nitro-4-N,N-dimetilamino-estilbeno (DCCA), N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-4'-nitroanilina (DCNA), N-(4-nitroenciliden-4-N,N-dimetilaminoanilina (DNCA), y 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminoazobenceno (DNNA)

Todos los sistemas presentan emisión en pMMA. Los espectros muestran una sola banda sin estructura vibrónica y con un ancho de banda en torno a los 3700 cm^{-1} . La intensidad de esta emisión para todos los compuestos estudiados, resulta ser mayor en pMMA que en solución, lo que queda en evidencia al comparar los rendimientos cuánticos; esto será discutido más adelante.

7.3.2. Efecto solvente en los máximos de absorción y emisión.

En la Figura 7.5 se presenta el efecto la polaridad de los solventes en los máximos de absorción y emisión fluorescente. El descriptor empleado para el solvente fue el parámetro de polaridad/polarizabilidad (SPP).^{41,42}

Los máximos de absorción aparecen poco sensitivos a la variación de la polaridad del solvente. Aun así, para los máximos de absorción la polaridad del solvente produce un corrimiento sistemático hacia el rojo, el que aparece dependiente de la naturaleza del puente conjugado (-X=Y-). De acuerdo al grado de desplazamiento hacia menores energías (ver Figura 7.5 y Tabla 7.2 columna B_{Abs}), observando en la banda de absorción por efecto de la polaridad del solvente, podemos ordenar empíricamente los sistemas moleculares de acuerdo al grado de estabilización en la banda de mayor intensidad, según la serie:



En cuanto al efecto de la polaridad del solvente en los máximos de emisión podemos indicar que resulta ser significativamente mayor respecto al de los máximos de absorción, pero prácticamente constante para los sistemas que emiten (ver Tabla 7.3 columna B_{Em}). Esto indica que la estabilización del estado electrónico excitado, por efecto de la polaridad del solvente es similar en todos los casos, lo que resulta razonable de pensar, ya que el cambio de momento dipolar entre el estado electrónico excitado respecto del fundamental en los sistemas estudiados, es similar

(ver Tabla 7.2). Por otra parte, el aumento de la polaridad del solvente provoca un corrimiento significativo al rojo del máximo de emisión respecto del de absorción (ver Tabla 7.1), lo que indica que existe un reordenamiento significativo del solvente en medios polares luego de la excitación, producto de que el estado electrónico excitado tiene una alta polaridad, respecto del estado electrónico fundamental. El momento dipolar en el estado electrónico excitado de transferencia de carga se incrementa en más de un 300% respecto del estado fundamental (Tabla 7.3).

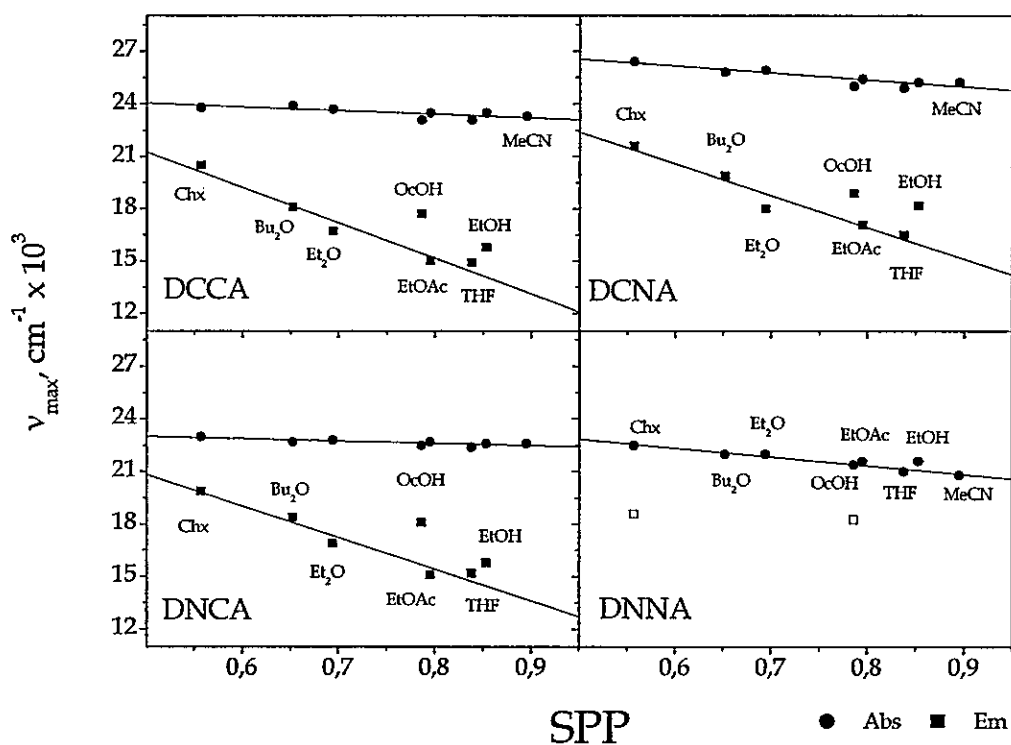


Figura 7.5. Efecto del solvente, en los máximos de absorción y emisión fluorescente vs. la escala de polaridad del solvente (SPP) de compuestos del tipo estilbenoide. 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DCCA), 4-(N,N-dimetilamino)enciliden-4'-nitroanilina (DCNA) y 4-nitroenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (DNCA) en solución de ciclohexano (CHx), n-butileter (Bu₂O), n-etileter (Et₂O), acetato de etilo (EtOAc), etanol (EtOH) y octanol (OcOH)

Tabla 7.2. Efecto de la polaridad del solvente en los máximos de absorción y emisión en compuestos de tipo estilbenoides ($\nu = A + B \cdot SPP$)

Absorción	$A_{Abs}^{(a)}$	$B_{Abs}^{(a)}$	r_{Abs}
DCCA	25,1 ± 0,5	-2,11 ± 0,06	0.867
DCNA	28,5 ± 0,6	-3,99 ± 0,76	0.935
DNCA	23,7 ± 0,3	-1,31 ± 0,45	0.925
DNNA	25,3 ± 0,4	-5,01 ± 0,58	0.974
Emisión	$A_{Em}^{(a)}$	$B_{Em}^{(a)}$	r_{Em}
DCCA	31,5 ± 1,7	-20,4 ± 2,4	0.980
DCNA	31,5 ± 1,8	-18,2 ± 2,5	0.973
DNCA	29,9 ± 1,5	-18,1 ± 2,1	0.980

 (a) en $\text{cm}^{-1} \times 10^3$
Tabla 7.3. Cambio de momento dipolar entre el estado electrónico fundamental y el estado de transferencia de carga ($\Delta\mu_{ef}$), momento dipolar en el estado electrónico excitado (μ_e) y fundamental (μ_f) en Debyes[‡] de compuestos de tipo estilbenoide*

Compuesto (a)	$\Delta\mu_{ef}$	μ_e	μ_f
DCCA	16,3	23,7	7,4
DCNA	16,6	25,2	8,6
DNCA	17,6	24,5	6,9
DNNA	17 ^(b)	25,2	8,2

‡ Determinados a partir de método solvatocrómico de Lippert, ver Capítulo 6 & ver Figura 1 por nomenclatura (b) Ref. 43 (c) Ref. 44

Al analizar el efecto de solventes próticos, como el octanol (OcOH) y etanol (EtOH), sobre los máximos de absorción y emisión podemos indicar que, en todos los sistemas moleculares en estudio, no se evidencia un efecto específico en los máximos de absorción, y por ende, el máximo de absorción en estos solventes presenta un comportamiento similar al resto de los solventes (ver Figura 7.3). Sin embargo, en la emisión fluorescente existe una desviación evidente en relación al comportamiento de los otros solventes; Esta desviación en promedio, para los sistemas moleculares, corresponde a 2100 cm^{-1} o $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7.3.3. Fluorescencia en matriz de poli-metilmetacrilato de metilo (pMMA)

Los sistemas moleculares en estudio fueron incorporados en matrices poliméricas de poli-Metilmetacrilato de metilo (pMMA), mediante un procedimiento desarrollado en nuestro laboratorio.⁴⁵ La incorporación, de los sistemas en estudio, en pMMA tiene por objeto evitar los reordenamientos moleculares propios de procesos no radiativos,^{46,47} y que implican importantes cambios de la geometría molecular.

Los espectros de emisión a temperatura ambiente, de los sistemas incorporados en matrices poliméricas de pMMA, se presentan en la Figura 7.6, junto a los espectros de emisión en solución de ciclohexano (CHx) y tetrahidrofurano (THF).

Todos los sistemas presentan emisión en pMMA. Los espectros muestran una sola banda sin estructura vibrónica y con un ancho de banda en torno a los 3700 cm^{-1} . La intensidad de esta emisión para todos los compuestos estudiados, resulta ser mayor en pMMA que en solución, lo que queda en evidencia al comparar los rendimientos cuánticos; esto será discutido más adelante.

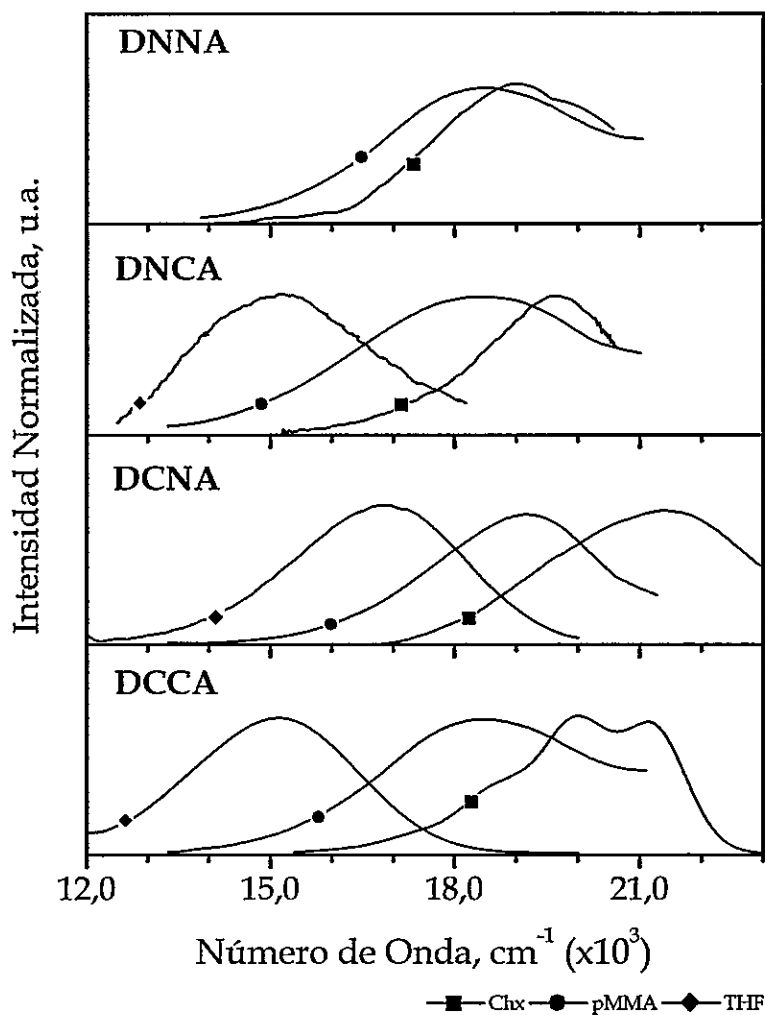


Figura 7.6. Espectros de emisión en matriz de poli-Metilmetacrilato de metilo (pMMA) y en solución de ciclohexano (CHx) y tetrahidrofurano (THF)

7.3.4. Rendimientos Cuánticos (ϕ_f).

En la Tabla 7.4 se presentan los rendimientos cuánticos de emisión fluorescente, para los sistemas moleculares en estudio, en solución de ciclohexano (CHx), tetrahydrofurano (THF), etanol (EtOH), octanol (OcOH) y en matriz polimérica de poli-Metilmetacrilato de metilo (pMMA). El compuesto DNNA exhibe los menores valores de ϕ_f , y no se observa emisión en THF y EtOH, esto se debe a la presencia de un estado electrónico n,π^* , no emisor, de menor energía que el estado electrónico π,π^* (ver diagrama de estados, Figura 7.3). Por otra parte, en los sistemas moleculares DCCA y DNCA se observa que el ϕ_f disminuye al aumentar la polaridad del solvente. Y por el contrario, en el DCNA aumenta al aumentar la polaridad del solvente.

El ϕ_f en etanol, disminuye respecto de la solución en ciclohexano para los sistemas DCCA y DNCA y en DCNA es similar. En octanol el ϕ_f presenta una mayor valor que para el etanol, presumiblemente, debido a su mayor hidrofiliidad y viscosidad,^{46,48} la que es un orden de magnitud mayor al etanol.

En el caso del pMMA los ϕ_f son mayores a los otros solventes dado que en la matriz polimérica, cambios en la geometría molecular producidos por rotaciones intramoleculares están inhibidos. Esto es una indicación de que procesos no radiativos, que involucren la dinámica intramolecular, han sido impedidos.

Tabla 7.4. Rendimientos cuánticos en solución de ciclohexano (CHx), tetrahydrofurano (THF), etanol (EtOH) y octanol (OcOH).

Solvente	Rendimiento Cuánticos (ϕ_f)			
	DCCA	DCNA	DNCA	DNNA
CHx	0,33	0,02	0,002	0,001<
THF	0,11	0,15	0,001	No obs
EtOH	0,01	0,02	0,01<	No obs
OcOH	0,15	0,03	0,003	0,001
pMMA	0,84	0,09	0,05	0,002

7.3.5. Tiempos de vida de fluorescencia (τ_f).

Los tiempos de vida determinados para los sistemas moleculares en estudio se presentan en la Tabla 7.5. Los resultados experimentales indican que el sistema molecular DCCA en solución de ciclohexano (CHx), se ajusta a un modelo monoexponencial, con un tiempo de vida de 0,94 ns.; sin embargo, en la matriz polimérica (pMMA) el mejor ajuste se obtiene con un modelo bi-exponencial, con tiempos de vida resultantes de 2,96 ns y 0,95 ns. En el caso del DCNA, DNCA y DNNA, los datos experimentales en CHx se ajustan a un modelo de dos componentes, con dos tiempos de vida, un tiempo de vida corto de mayor fracción, y el otro tiempo de vida es largo con menor fracción. Por su parte en pMMA, al igual que en CHx, los resultados se ajustan a un modelo bi-exponencial, pero a diferencia de que en CHx, la mayor fracción se corresponde al tiempo de vida largo y la menor al tiempo de vida corto.

Por otra parte es necesario tener en cuenta que algunos procesos intramoleculares de transferencia de carga ocurren en el rango de 10 ps,⁴⁹ lo no es posible determinar con el instrumental empleado para realizar estas mediciones.

Tabla 7.5. Tiempos de vida de los sistemas en estudio en ciclohexano (CHx) y en matriz polimérica de metilmetacrilato de metilo (pMMA)

Compuesto	Solvente	Tiempo de vida (ns)		Fracción (%)		χ^2
		τ_1^{obs}	τ_2^{obs}	f_1	f_2	
DCCA	PMMA	2,96	0,95	95,7	4,3	0,6
	CHx		0,94		100,0	1,3
DCNA	pMMA	2,44	0,73	82,4	17,6	0,7
	CHx	1,84	0,13	12,5	87,5	2,2
DNCA	pMMA	4,77	1,56	84,5	15,5	2,1
	CHx	2,34	0,52	19,1	80,9	1,9
DNNA	pMMA	3,83	0,42	98,9	1,1	4,8
	CHx	2,90	0,13	29,3	78,7	8,2

7.3.6. Constantes de desactivación radiativas (k_{rad}) y no radiativas (k_{nr}).

En la tabla 7.6 se presentan los valores obtenidos del rendimiento cuántico no radiativo (ϕ_{nr}), constantes de velocidad de desactivación radiativa (k_{rad}) y no radiativa (k_{nr}) en matriz polimérica (pMMA) y en solución de ciclohexano (CHx), calculadas a partir del ϕ_{nr} y el tiempo de vida ponderado (τ_{obs}^{-1}), mediante la ecuación:

$$k_{nr} = \phi_{nr} \cdot \tau_{obs}^{-1} \quad \text{Ec./7.2/}$$

el ϕ_{nr} se estima a partir de la regla de Ermolaev,⁵⁰ de modo que:

$$\phi_{nr} = 1 - \phi_f \quad \text{Ec./7.3/}$$

En relación a los valores de las constantes de desactivación radiativas y no radiativas podemos indicar que, en matriz polimérica y en ciclohexano, los compuestos DNCA, DCNA y DNNA, se desactivan preferentemente por mecanismos no radiativos, mientras que en el caso DCCA la desactivación procede preferentemente por vía radiativa. Respecto al orden decreciente de las constantes de desactivación no radiativa, determinadas tanto en pMMA como en CHx, podemos ordenar los compuestos de acuerdo a la siguiente serie empírica:



Tabla 7.6. Rendimientos cuánticos radiativos (ϕ_f), no radiativo (ϕ_{nr}) y constantes de desactivación radiativa ($k_{rad} \cdot 10^7 s^{-1}$) y no radiativa ($k_{nr} \cdot 10^7 s^{-1}$) en compuestos de tipo estilbeno en solución de ciclohexano (CHx) y en matriz polimérica (pMMA)

Compuesto	Solvente	ϕ_f	ϕ_{nr}	$\tau_{obs}^{(a)}$	$k_{rad}^{(a)}$	$k_{nr}^{(b)}$
DCCA	pMMA	0,84	0,16	2,87	29,2	5,5
	CHx	0,33	0,67	0,94	35,1	71,3
DCNA	pMMA	0,09	0,91	2,14	4,2	42,7
	CHx	0,02	0,98	0,34	5,8	283,7
DNCA	pMMA	0,05	0,95	4,27	0,18	23,2
	CHx	0,002	0,998	0,87	0,2	114,7
DNNA	pMMA	0,002	0,998	3,79	0,05	26,3
	CHx	0,001	0,999	0,95	0,1	144,4

(a) Tiempo de vida ponderado en ns. $\tau_{obs} = f_1/100 \cdot \tau_1 + f_2/100 \cdot \tau_2$ calculado a partir de los datos en

Tabla 7.5, (b) $k_f = \phi_f \cdot \tau_{obs}^{-1} \cdot 10^7 s^{-1}$ (c) $k_{nr} = (1 - \phi_f) \cdot \tau_{obs}^{-1} \cdot 10^7 s^{-1}$

7.3.7. Efecto de la temperatura en la emisión fluorescente

En la Figura 7.7 se presentan los espectros de emisión en solución de octanol en función de la temperatura, en un rango entre -25 a 25 °C, para los compuestos estudiados. De los resultados podemos indicar que, una disminución de la temperatura produce un incremento de la emisión fluorescente en más de un orden de magnitud. Este incremento en el rendimiento cuántico de fluorescencia se corresponde a una disminución de la constante de velocidad no radiativa.

Si, tenemos en cuenta que el ϕ_f esta relacionado con las constantes de desactivación radiativa (k_{rad}) y no radiativa (k_{nr}) mediante la ecuación:⁵¹

$$\phi_f = k_f^o / (k_{rad} - k_{nr}) \quad \text{Ec./7.4a/}$$

Reordenando la ecuación anterior obtenemos que :

$$k_{nr} \propto \frac{1}{\phi_f} - 1 \quad \text{Ec./7.4b/}$$

Por otra parte, si la desactivación no radiativa tiene asociada una barrera de activación (E_a), entonces k_{nr} y E_a se relaciona de la siguiente manera:

$$k_{nr} = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad \text{Ec./7.5/}$$

Así, a partir de las ecuaciones /7.4/ y /7.5/ es posible relacionar el rendimiento cuántico de fluorescencia con la energía de activación del proceso de la siguiente forma:

$$\phi^{-1} - 1 = A_{\phi} e^{(-E_a/RT)} \quad \text{Ec./7.6/}$$

A partir de un gráfico de $\ln[1/\phi_f - 1]$ vs. $1/T$ es posible obtener la energía de activación del proceso a partir de la pendiente. Este grafico se presenta a continuación (Figura 7.8).

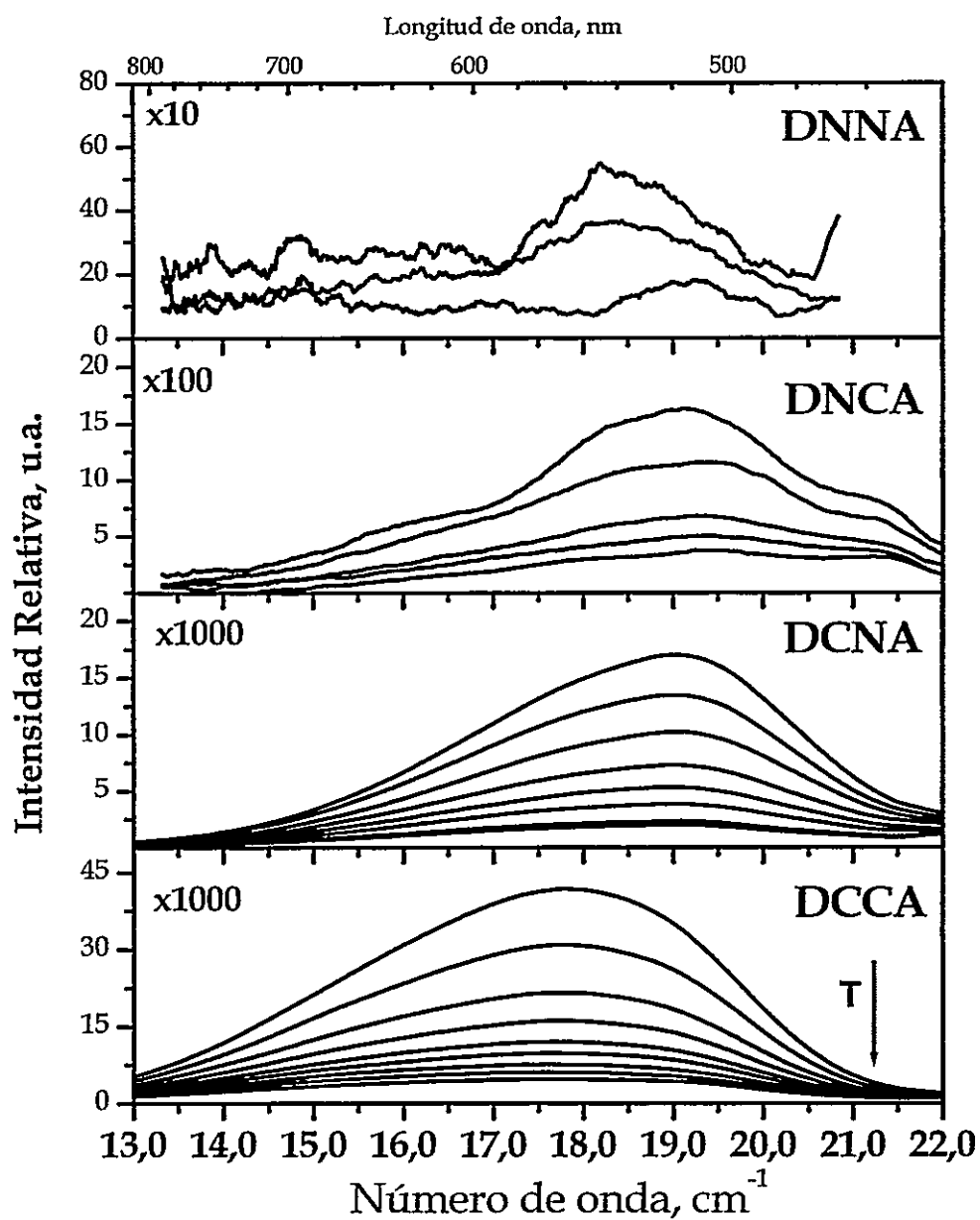


Figura 7.7. Espectros de emisión de compuestos tipo estilbenoide en octanol en función de la temperatura. 4-N,N-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DCCA), 4-(N,N-dimetilamino)benciliden-4'-nitroanilina (DCNA) y 4-nitrobenciliden-4'-(N,N-dimetilamino)anilina (DNCA)

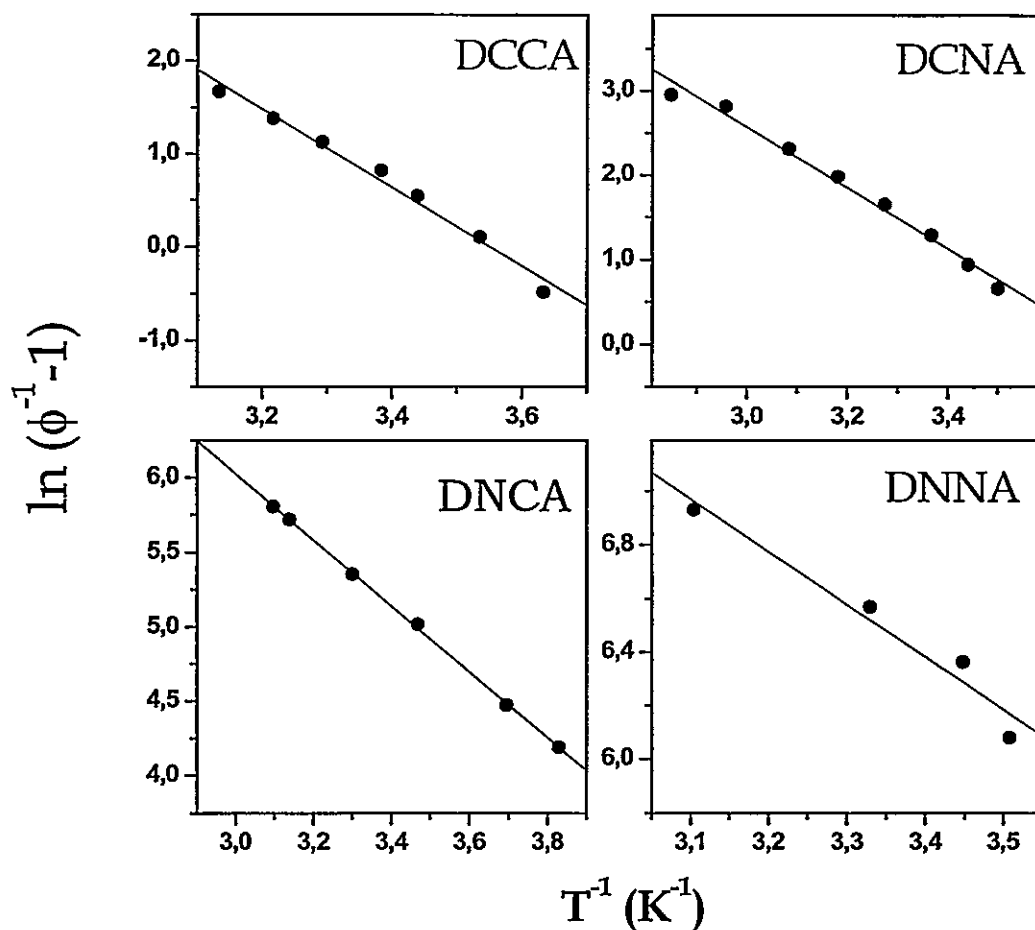


Figura 7.8. Gráfico de Arrhenius, $1/\phi - 1$ vs. $1/T$.

Energías de activación estimadas de la pendiente: E_a (DCCA) = $35,1 \pm 1,9$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, E_a (DCNA) = $30,0 \pm 1,4$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, E_a (DNCA) = $18,4 \pm 0,5$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, E_a (DNNA) = $16,3 \pm 2,5$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Respecto a, la disminución en las energías de activación estimadas a partir del grafico de Arrhenius (Figura 7.8), podemos ordenar empíricamente los compuestos, según la siguiente serie:

$$\text{DCCA} > \text{DCNA} > \text{DNCA} \approx \text{DNNA}$$

7.3.8. Aplicación de un modelo de dos estados para DCCA

Los resultados nos hacen pensar que la emisión fluorescente para el DCCA, puede ser descrita mediante un esquema de dos especies emisoras,^{52,53} como la de la Figura 7.9, donde E_1 y E_2 representan los estados electrónico excitados, k_{0j} es la constante de desactivación del estado i y las k_{ij} son las constantes de transferencia de la especie j a la i .

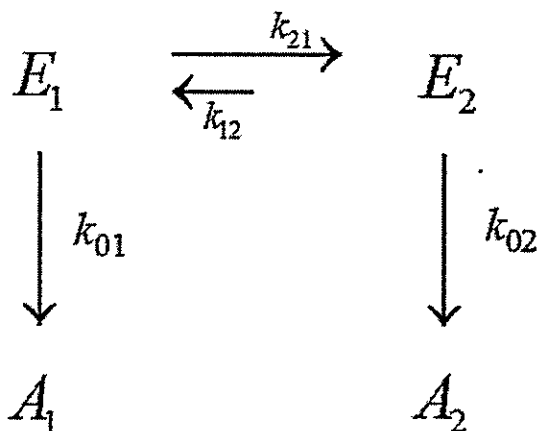


Figura 7.9. Esquema de decaimiento propuesto para la emisión fluorescente en DCCA

Teniendo en cuenta este esquema, podemos describir la emisión de acuerdo a las constantes de velocidad de los distintos procesos. Así, la velocidad que describe el decaimiento de la concentración de las especies en el estado excitado, E_1 y E_2 , en función del tiempo queda expresada por las ecuaciones diferenciales acopladas, siguientes:

$$\frac{d[E_1]}{dt} = -(k_{01} + k_{21})[E_1] + k_{12}[E_2] \quad \text{Ec./7.7/}$$

$$\frac{d[E_2]}{dt} = k_{21}[E_1] - (k_{02} + k_{12})[E_2] \quad \text{Ec./7.8/}$$

y la intensidad de emisión asociada a cada una de la especies en función del tiempo, viene dada por:

$$I_{E_1}(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-t/\tau_1} + A_2(\lambda)e^{-t/\tau_2} \quad \text{Ec./7.9/}$$

$$I_{E_2}(\lambda, t) = B_1(\lambda)e^{-t/\tau_1} + B_2(\lambda)e^{-t/\tau_2} \quad \text{Ec./7.10/}$$

En estas expresiones, τ_1 y τ_2 son los tiempos de decaimiento independientes de la longitud de onda de emisión, y están relacionados con las constantes de velocidad k_j mediante las siguientes ecuaciones de modo que:

$$\tau_1^{-1} = \frac{1}{2} \left[(\Gamma_1 + \Gamma_2) + \sqrt{(\Gamma_1 - \Gamma_2)^2 + 4k_{21}k_{12}} \right] \quad \text{Ec./7.11/}$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{1}{2} \left[(\Gamma_1 + \Gamma_2) - \sqrt{(\Gamma_1 - \Gamma_2)^2 + 4k_{21}k_{12}} \right] \quad \text{Ec./7.12/}$$

$$\Gamma_1 = k_{01} + k_{21} \quad \text{Ec./7.13/} \quad \Gamma_2 = k_{02} + k_{12} \quad \text{Ec./7.14/}$$

y por lo tanto, la intensidad total de emisión en función del tiempo, estará dada por la suma de las Ec./7.9/ y /7.10/.

Teniendo en cuenta el esquema anterior, si consideramos que en un medio rígido, como lo es la matriz polimérica, las constantes de velocidad k_{ij} son cercanas a cero o extremadamente bajas y serán despreciables frente a k_{01} y k_{02} , debido a la alta viscosidad del medio polimérico, entonces bajo estas los tiempos de vida observados para las especies en estado excitado, calculados a partir de las Ec./7.11/ y /7.12/, son:

$$\tau_1^{pMMA} = k_{01}^{-1} \quad \text{Ec./7.15/} \quad \tau_2^{pMMA} = k_{02}^{-1} \quad \text{Ec./7.16/}$$

Es así que, a partir de los tiempos de vida determinados en matriz polimérica se pueden obtener los valores de las constantes k_{01} y k_{02} .

Por otra parte, en solución una de las especies apaga a la otra, es decir, la emisión de la especie E_1 es apagada por la especie E_2 , de modo que $k_{02} > k_{12}$ y $k_{21} \gg k_{12}$, entonces los tiempos de vida se relacionan con las constantes de la siguiente manera:

$$\tau_1 \approx [k_{01} + k_{21}]^{-1} \quad \text{Ec./7.17/} \quad \tau_2 = [k_{02} + k_{12}]^{-1} \approx k_{02}^{-1} \quad \text{Ec./7.18/}$$

Entonces podemos ver que de acuerdo a las aproximaciones realizadas los tiempos de vida en solución deben ser menores respecto de los valores obtenidos en matriz polimérica.

Aplicaremos este modelo para los resultados obtenidos para DCCA. Los tiempos de vida obtenidos en la matriz polimérica están asociados a las especies E_1 y E_2 , de acuerdo a las Ec./7.15/ y /7.16/, es decir, $\tau_1^{pMMA} = k_{01}^{-1}$ y $\tau_2^{pMMA} = k_{02}^{-1}$. En ciclohexano, el tiempo de vida corresponde al proceso de apagamiento total de la

emisión de E_1 por E_2 (ver Figura 7.5), de allí que lo podemos considerar como un caso límite, y por lo que efectivamente $k_{02} \gg k_{12}$ y la constante de velocidad $k_{21} \gg k_{12}$, y los que los tiempos deben corresponder a los dados por las Ec./7.17/ y /7.18/.

Los resultados en solución nos indican la presencia de un único tiempo de vida, lo que no está en concordancia con lo que debiéramos obtener de acuerdo al modelo propuesto, esto nos permite suponer que experimentalmente no es posible resolver los dos tiempos de vida en ciclohexano, debido a que éstos son muy parecidos, de allí el resultado obtenido. De este modo, k_{21} puede ser estimada realizando la siguiente suposición: la diferencia entre la constante no radiativa en ciclohexano y en la matriz polimérica, debe corresponder a la constantes de transferencia k_{21} , por lo tanto:

$$k_{21}^{DCCA} = k_{nr}^{CHx} - k_{nr}^{pMMA} \quad \text{Ec./7.19/}$$

Como conocemos k_{21} , k_{01} y k_{02} , que se obtiene a partir de los tiempo de vida determinados en pMMA de acuerdo a las Ec. /7.15/ y /7.16/. Solo resta estimar el valor de k_{12} , y para ello emplearemos los tiempos de vida calculados a partir de las ecuaciones /7.11/ y /7.12/, en función de k_{12} . Mediante lo cual, cuando los tiempos de vida calculados se ajusten a los tiempos de vida experimentales en ciclohexano, podremos conocer el valor de la constante de velocidad k_{12} .

Los valores de los tiempos de vida calculados ($\tau_{1,2}$) en función de la constante k_{12} se presentan en la Figura 7.6. En esta Figura podemos ver que los tiempos de vida calculados ($\tau_{1,2}$) son diferentes; sin embargo, dicha diferencia no puede ser resuelta experimentalmente, y por ello en ciclohexano el tiempo de vida es único y

menor al correspondiente en la matriz polimérica. De modo de obtener k_{12} se realiza una interpolación en la curva de τ_2 vs. k_{12} , a un tiempo de vida de $\tau_1=0,94$ ns que se corresponde a un $\tau_2=1.12$ ns, de lo que se obtiene que $2,54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

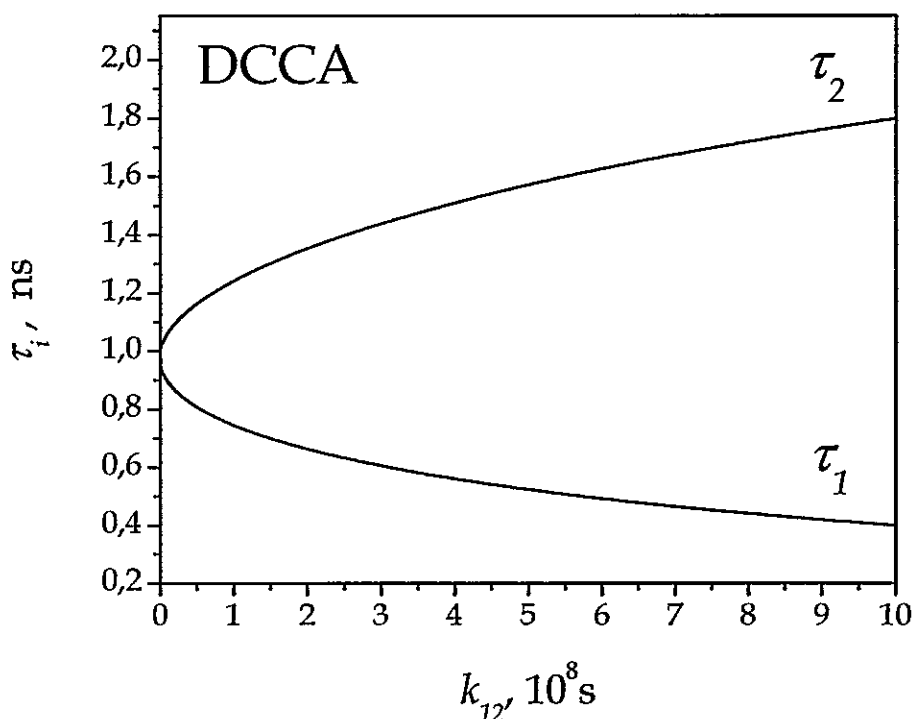


Figura 7.10. Tiempos de vida calculados empleando el modelo bi-exponencial para el compuesto 4'-Nitro-4-N,N-Dimetilaminostilbeno (DCCA) con $k_{21}=6,58 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$

Con el propósito de analizar la consistencia de los resultados obtenidos con este modelo, comparamos los valores obtenidos anteriormente de las k_{oj} con el resultado obtenido mediante las constantes no radiativas con la expresión:

$$\left[(\tau_1^{CHx})^{-1} + (\tau_2^{CHx})^{-1} \right] - \left[(\tau_1^{pMMA})^{-1} + (\tau_2^{pMMA})^{-1} \right] = k_{21} + k_{12} \quad \text{Ec./7.20/}$$

relación que resulta de la suma de τ_1 y τ_2 , es decir, de la suma de las Ec./7.11/ y /7.12/, lo que da como resultado para $k_{21} + k_{12}$ $7.39 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, valor obtenido de considerar que en ciclohexano $\tau_1^{CHx} = \tau_2^{CHx}$. Este resultado difiere en un 12% del obtenido de aplicar el modelo de dos estados, y de estimar la constante k_{21} de la diferencia de las constantes no radiativas en ciclohexano y en matriz polimérica. El resumen de los resultados obtenidos se presenta en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. Constantes de velocidad (10^8 s^{-1}) empleando un modelo bi-exponencial para 4'-nitro-4-N,N-dimetilaminostilbeno (DCCA) y tiempos de vida calculados

$k_{01} = 3,4$	$k_{02} = 10,5$
$k_{21} = 6,58$	$k_{12} = 0,03$
$\tau_1^{(a)} = 1,02$	$\tau_2^{(a)} = 0,94$
$\tau_{Obs}^{CHx} = 0,94$	
$k_{21} + k_{12}^{(b)} = 6,61$	$(k_{21} + k_{12})^{(c)} = 7,39$

(a) tiempos en ns calculados Ec./7.11/ y /7.12/ (b) Suma de constantes determinadas aplicando el modelos (c) suma de constantes obtenidas a partir de la Ec/7.20/

En el caso de los otros sistemas no resulta del todo claro la asignación de los estados (E_i) con un tiempo de vida, y las constantes de desactivación indican que en solución y en matriz polimérica, predominan los canales de desactivación no radiativos por sobre los radiativos. Estos antecedentes nos hacen pensar que en solución las constantes k_{21} y k_{12} pueden llegar a ser competitivas e incluso resulta posible que existan otras vías de desactivación no radiativas, como por ejemplo

otro estado, como se ha propuesto en sistemas moleculares de este tipo ante lo cual el modelo propuesto pierde validez.

7.4. Conclusiones

Las propiedades luminiscentes de los compuestos tipo estilbeno estudiados son consistentes con un efecto de transferencia de carga intramolecular a distancia, y resultan dependientes de la naturaleza de la unidad puente e independiente de los canales de desactivación del estado electrónico excitado.

Después de la excitación de estos compuestos ocurren importantes cambios estructurales, lo que se refleja en los corrimientos de Stokes. Estos cambios en la estructura pueden ser interpretados como la generación de nuevos estados transferencia de carga intramolecular torcidos, los que obedecen a una relajación simultánea entre diferentes conformeros a una estructura planar. De allí que nos inclinamos, en el caso del DCCA, a esta última interpretación, dado que los resultados se ajustan al modelo de dos estados. En el caso de los otros sistemas, que no los datos experimentales no pueden por el modelo de dos estados, y consideramos que los estados torcidos de transferencia de carga intramolecular pueden proveer mecanismos de desactivación no radiativos importantes. Ante lo cual podemos establecer que la incorporación de uno o dos átomos de nitrógeno en la unidad puente, en estos sistemas moleculares isoelectrónicos, produce significativos cambios en las propiedades fotofísicas.

Teniendo en cuenta la complejidad de los procesos de desactivación, y a la presencia de estados n, π^* , no nos es posible con estos antecedentes establecer una correlación entre las propiedades fotofísicas y la resistividad molecular en estos sistemas.

7.5. Referencias bibliográficas

1. Leiva, M.A.; Morales, R.G.E.; y Vargas C., V.; "Transferencia de carga fotoinducida en compuestos tipo estilbenoide". *QUITEL2001*, 3 al 7 de Septiembre del 2001, Toulouse, Francia.
2. Leiva, M.A.; Morales R.G.E.; y Vargas C., V.; "Resistividades de alambres moleculares en estado electrónico fundamental y excitado" *QUITEL 2000 3 al 9 de Septiembre del 2000*, Caxambu, Minas Gerais, Brasil.
3. Leiva, M.A.; Morales, R.G.E. y Vargas C., V.; "Propiedades fluorescente de compuestos de tipo estilbenoide". *XXIV Jornadas Chilenas de Química, Noviembre de 2001*, Temuco, Chile.
4. Akaba, R.; Tokumaru, K.; y Kobayashi, T. "Electronic structures and conformations of N-benzylideneanilines 1. Electronic absorption spectral study combined with CNDO/S-CI calculations". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 53, 1993-2001 (1980)
5. Braatz, H. *et al.*; "Photochemistry and photophysics of donor acceptor polyenes. I: All-trans-4-dimethylamino-4'-cyano-1,4-diphenylbutadiene (DCB)". *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 123, 99-108 (1999)
6. Fujino, T.; Arzhantsev, S.Y. y Tahara, T.; "Femtosecond time-resolved fluorescence study of photoisomerization of trans-azobenzene". *Journal of Physical Chemistry A* 105, 8123-8129 (2001)
7. Gurzadyan, G. y Gorner, H.; "Picosecond transient absorption spectroscopy of trans-4-R-4'-nitrostilbenes with R: OMe, NH₂ and NMe₂". *Chemical Physics Letters* 319, 164-172 (2000)
8. Lapouyade, R.; Kuhn, A.; Letard, J.F. y Rettig, W.; "Multiple relaxation pathways in photoexcited Dimethylaminonitro-Stilbenes and Dimethylaminociano-Stilbenes". *Chemical Physics Letters* 208, 48-58 (1993)
9. Rechthaler, K. y Kohler, G. "Photophysical properties of a highly fluorescent push-pull stilbene". *Chemical Physics Letters* 250, 152-158 (1996)
10. Ver Capitulo 2 y Capitulo 6.
11. Dutt, G.B., Konitsky, W. y Waldeck, D.H.; "Nonradiative relaxation of 2-phenylindene in solution and its implications for isomerization of stilbenes". *Chemical Physics Letters* 245, 437-440 (1995)
12. Herrmann, W.; Wehrle, S. y Wenz, G.; "Supramolecular control of the photochemistry of stilbenes by cyclodextrins". *Chemical Communications* 1709-1710 (1997)
13. Kretsch, K.P.; *et al.*; "Amplified spontaneous emission and optical gain spectra from stilbenoid and phenylene vinylene derivative model compounds". *Journal of Applied Physics* 86, 6155-6159 (1999)
14. Lebreton, H.; *et al.*; "Nonradiative twisted intramolecular charge transfer state in polar stilbenes: Photophysical study of 4-perfluorooctylsulfonyl - 4' - N,N - dimethylamino stilbene and two bridged derivatives". *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 95, 7-20 (1996)
15. Letard, J.F.; Lapouyade, R. y Rettig, W.; "Relaxation pathways in photoexcited electron-rich Stilbenes (D- D Stilbenes) as compared to D-A stilbenes." *Chemical Physics Letters* 222, 209-216 (1994)
16. Letard, J.F.; Lapouyade, R. y Rettig, W.; "Multidimensional photochemistry in 4-(N,N-Dimethylamino)stilbene". *Chemical Physics* 186, 119-131 (1994)
17. Lewis, F.D.; Weigel, W. y Zuo, X.B.; "Relaxation pathways of photoexcited diamino stilbenes. The meta- amino effect". *Journal of Physical Chemistry A* 105, 4691-4696 (2001)
18. Meier, H.; *et al.*; "Photochemistry of stilbenoid compounds - ways from photochemistry to materials science". *Journal of Information Recording* 24, 47-+ (1998)
19. Papper, V.; *et al.*; "Photophysical characterization of trans-4,4'-disubstituted stilbenes". *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 111, 87-96 (1997)
20. Rettig, W.; *et al.*; "Photophysics of stilbenoid dye systems. A comparison of experiment and theory". *Pure and Applied Chemistry* 65, 1699-1704 (1993)
21. Singh, A.K.; Darshi, M. y Kanvah, S.; "Twisted intramolecular charge transfer fluorescence in nitro- substituted alpha,omega-diphenylpolyene compounds". *New Journal of Chemistry* 23, 1075-1078 (1999)
22. Bajorek, A. y Paczkowski, J. "Spectroscopic probes. influence of polymeric chain on photophysical properties of molecules exhibiting the presence of the TICT state. Part II. The kinetics". *Polimery* 46, 29-39 (2001)
23. Kang, S.G.; Ahn, K.D.; Cho, D.W. y Yoon, M.; "Twisted intramolecular charge-transfer behavior of a pretwisted molecule, 4-Biphenylcarboxylate bonded to poly(Methyl Methacrylate)". *Bulletin of the Korean Chemical Society* 16, 972-976 (1995)
24. Zachariasse, K.A.; *et al.*; "Intramolecular charge transfer in the excited state. Kinetics and configurational changes". *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 102, 59-70 (1996)

25. Brauman, J.I.; "Twist and fluoresce". *Science* 290, 286-287 (2000)
26. Catalan, J.; *et al.*; "On the TICT mechanism of 9,9'-biaryl compounds". *European Journal of Organic Chemistry* 1697-1704 (1998)
27. Gopal, V.R.; Rao, V.J.; Saroja, G. y Samanta, A.; "Photophysical behaviour of some pyrenylethylene derivatives and its implication on trans→cis photoisomerisation reactions". *Chemical Physics Letters* 270, 593-598 (1997)
28. Gratton, E.; Jameson, D.M. y Hall, R.D. "Multifrequency phase and modulation fluorometry". *Annual Review of Biophysics and Bioengineering* 13, 105-124 (1984)
29. Lakowicz, J.R.; *et al.*; "Analysis of fluorescence decay kinetics from variable-frequency phase-shift and modulation data". *Biophysical Journal* 45, A34 (1984)
30. Zerner, M.C.; "Reviews in Computational Chemistry". Vol. 2, Chapter 8, 313-365, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd Eds., VCH Publishers, Inc. (1991)
31. Zerner, M.C.; "A Users Guide to ZINDO a Comprehensive semi empirical SCF/CI Package, Quantum Theory Project". *University of Florida, Gainesville, Florida*, 32611 (1987)
32. Organikum. VEB. Berlin (1981).
33. Vogel, A.; "Practical Organic Chemistry". *Green and Co., London* (1967).
34. Morris, J.V.; "Fluorescence quantum yield determinations. 9,10-Diphenylanthracene as a reference standard in different solvents. *Journal of Physical Chemistry* 80, 969-974 (1976)
35. The fluorescence data were analyzed using the Globals software package developed at the Laboratory for Fluorescence Dynamics at the University of Illinois at Urbana-Champaign.
36. MOS-F Version 4.1 for Windows, *A semiempirical MO package for spectroscopy*, Fujitsu Ltd., (1994-2000)
37. WinMopac Version 2.0.3 for Windows. *A software package*, Fujitsu Ltd. (1997-2000)
38. Molecular Orbital Package MOS-F V4 *User's Manual*, Copyright Fujitsu Ltd., pag. 19. (1998)
39. Gaussian 98, Revision A.7, Frisch, M. J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery Jr., J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Baboul, A.G.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon M.; Replogle, E.S.; y Pople, J.A.; *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA* (1998)
40. Ver Capitulo 6.
41. Catalan, J.; Lopez, V. y Perez, P.; "Solvent dipolarity polarizability (SPP) of alcoholic solvents. *Liebigs Annalen* 793-795 (1995)
42. Catalan, J. *et al.* "A generalized solvent basicity scale: The solvatochromism of 5-nitroindoline and its homomorph 1-methyl-5-nitroindoline". *Liebigs Annalen* 1785-1794 (1996).
43. McLellan; "Tables of Experimental Dipole Moments", *Freeman, San Francisco* (1963)
44. Liptay, W.; "Excited States". vol. 1 pág. 129. *New York, Academic Press*. (1974)
45. Tapia, O.C.; "Pantallas moleculares de radiación ultravioleta solar". Memoria de título, *Universidad Tecnológica Metropolitana*. (1995)
46. Kowski, A.; Kuklinski, B. y Nowosielski, T.; "Absorption and fluorescence properties of p-substituted stilbenes in poly(vinylchloride) film". *Zeitschrift für Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences* 50, 1175-1178 (1995)
47. Przhonska, O.; *et al.*; "Photophysics of dimethylamino-substituted polymethine dye in polymeric media". *Journal Photochemical and Photobiology B: Biology* 19-29 (1999)
48. Solvent Database (SOLV-DB), National Center for Manufacturing Sciences, Massachusetts, Washington, DC <<http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/solvent.htm>>
49. Shizuka, H.; "Intramolecular charge transfer emission from excited phenyldisilanes without TICT". *Pure and Applied Chemistry* 65, 1635-1640 (1993)
50. Turo, N., "Molecular Photochemistry", *Ed The Benjamin Pub. Co. Inc., pág. 110*. (1978)
51. Onganer, Y.; Yin, M.; Bessire, D.R. y Quitevis, E.L.; "Dynamic solvation effects on the cis-trans isomerization reaction. Photoisomerization of Merocyanine-540 in polar solvents". *Journal of Physical Chemistry* 97, 2344-2354 (1993)
52. Laws, R.W. y Brand, L.; "Analysis of two-state excited-state reactions. The fluorescence decay of 2-naphthol". *Journal of Physical Chemistry* 83, 795-802 (1979)
53. Vargas C., V.; "Reaccion acido-base en estado excitado. Salicilamida en solucion acuosa." *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* 41, 331-340 (1996)

Capítulo 8

Resistividades moleculares en el estado electrónico excitado de alambres moleculares del tipo olefínico y azo

Lo que hoy ha empezado como novela de ciencia ficción, mañana será terminado como reportaje.
Arthur C. Clarke (1917-)

Resumen

Se determinan las resistividades moleculares en el estado electrónico excitado, de transferencia de carga, en sistemas oligoméricos del tipo $Me_2N-(X=X)_n-NO_2$ y $Me_2N-Fenil-(X=X)_n-Fenil-NO_2$ constituidos por unidades oligoméricas de tipo olefínica (-CH=CH-) y azo (-N=N-), con n 0, 1, 2, ..., 10. El modelo empleado considera que el transporte de carga fotoinducido se realiza mediante un proceso de dispersión (*scattering*) de electrones a través del alambre molecular, a semejanza de un alambre metálico. Así, el parámetro empleado para hacer la descripción en el estado electrónico excitado es la carga normalizada transferida al grupo aceptor.

Los resultados indican que las resistividades son dependientes de la naturaleza constitutiva de los alambres moleculares y diferentes de las del estado electrónico fundamental. Así para alambres constituidos por unidades olefínicas la resistividad en el estado excitado es menor que en el estado fundamental, mientras que para las de tipo azo resulta ser mayor.

8.1. Introducción

El estudio de propiedades electrónicas como "conductancia y resistividad molecular" en sistemas oligoméricos sustituidos con grupos dadores y aceptores de electrones ha sido desarrollado en nuestro laboratorio,¹⁻⁶ tanto para el estado electrónico fundamental⁵ como excitado.⁶

En el presente trabajo, se estiman las resistividades moleculares en el estado electrónico excitado de transferencia de carga en sistemas oligoméricos del tipo $Me_2N-(X=X)_n-NO_2$ y $Me_2N-Fenil-(X=X)_n-Fenil-NO_2$, constituídos por unidades oligoméricas de tipo olefínica (-CH=CH-) y azo (-N=N-), con $n = 0, 1, 2, \dots, 10$. El modelo, considera que el transporte de carga fotoinducido se realiza mediante un proceso de dispersión (*scattering*) de electrones a través del canal conductor.^{7,8} El parámetro empleado para hacer la descripción en el estado electrónico excitado es la carga transferida al grupo aceptor en función de la longitud del alambre molecular.

El presente estudio considera la modelación molecular empleando métodos de la teoría de orbitales moleculares a nivel semiempírico AM1^{9,10} para las geometrías moleculares y ZINDO/S-CIS¹¹⁻¹³ para la asignación espectral de bandas de transferencia de cargas y variaciones de carga en el estado electrónico excitado respecto del fundamental.

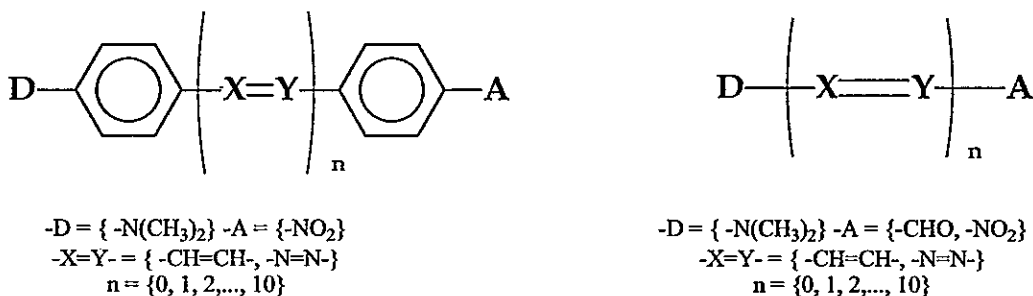


Figura 8.1. Sistemas moleculares modelo para el estudio de la resistividad molecular en el estado electrónico excitado

8.2. Parte Experimental y Teórica

8.2.1 Modelo de Conducción monodimensional en el estado electrónico excitado

La ecuación que describe la conductancia para conductores metálicos en una dimensión, de acuerdo a los trabajos realizados por Landauer,^{7,8} es:

$$G = \left(\frac{2e^2}{h} \right) F(T, R) \quad \text{Ec./8.1/}$$

donde e es la carga del electrón, h la constante de Planck y $F(R, T)$ es una función del coeficiente de probabilidad de transmisión (T) y reflectancia (R) para los electrones en un conductor monodimensional. Si la resistencia molecular (R_m^*) es el inverso de la conductancia, y si $F(T, R) = T \cdot R^{-1}$ y $T + R = 1$, entonces tendremos que para un conductor unidimensional la resistencia molecular queda definida como:

$$R_m^* = \left(\frac{h}{2e^2} \right) \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \quad \text{Ec./8.2/}$$

Por otra parte, se ha definido el coeficiente de transmisión (T) en el canal de conducción como la carga normalizada transferida al grupo electrón aceptor ($Q_r(n)$), en función del número de unidades oligoméricas, la que se puede expresar como:

$$Q_r(n) = \frac{\Delta Q_A(n)}{\Delta Q_A(n=0)} \quad \text{Ec./8.3/}$$

donde n es número de unidades oligoméricas, $\Delta Q_A(n)$ es la carga transferida con un número de oligómeros n , y $\Delta Q_A(n=0)$ es la carga transferida cuando la transmisión de carga entre el dador y el aceptor es máxima, esto es cuando n vale

cero. De este modo el coeficiente $Q_r(n)$ varía entre 0, es decir no se transfiere carga al aceptor, y 1, cuando la transmisión es máxima, por lo cual, $Q_r(n)=T$. Así, reemplazando Ec./8.3/ en Ec./8.2/, la resistencia molecular queda descrita por:

$$R_m^* = \left(\frac{h}{2e^2} \right) \left(\frac{1}{Q_r} - 1 \right) \quad \text{Ec./8.4/}$$

Así, la resistencia molecular puede ser calculada en unidades ohmicas de acuerdo a la expresión:

$$R_m^* = 12,91 \left(\frac{1}{Q_r} - 1 \right) \text{ en [k}\Omega] \quad \text{Ec./8.5/}$$

Si suponemos que el factor de transmisión en estado electrónico excitado sigue el mismo comportamiento que el estado electrónico fundamental, es decir, una variación exponencial, de modo que T en estado electrónico excitado es $T = e^{-\gamma^* l}$ donde γ^* es la constante monodimensional de conducción para el estado electrónico excitado, obtenemos con ello la resistencia en el estado electrónico excitado según:

$$R_m^* = 12,91 \left(e^{\gamma^* l} - 1 \right) \text{ [k}\Omega] \quad \text{Ec./8.6/}$$

Con el objeto de separar las componentes no lineales de la resistividad lineal, igual que en el estado electrónico fundamental, podemos expandir la expresión de la resistividad (Ec./8.6/) mediante una serie de Maclaurin ($e^x = \sum_{n=0}^{\infty} (1/n!)x^n$), obteniendo de este modo la expresión para estimar la resistividad molecular en el estado electrónico excitado según:

$$\rho^* = \left(\frac{h}{2e^2} \right) \cdot \gamma^* \cdot S \quad [\Omega \text{ cm}] \quad \text{Ec./8.7/}$$

donde la resistividad en el estado electrónico excitado de transferencia de carga (ρ^*) está en función de la constante de conducción electrónica en el estado excitado (γ^*), y la sección eficaz del canal de conducción (S), la que se ha supuesto igual a la del estado electrónico fundamental, o sea, es un factor constante. Esta formulación (Ec./8.7/) nos permite evaluar la resistividad específica en el estado electrónico excitado, siguiendo el modelo unificado de transferencias de carga.

8.2.2 Cálculos de la teoría de orbitales moleculares

Las geometrías molecular de los sistemas en estudio se obtienen de un cálculo AM1,⁹ empleando el programa WinMopac v3.0.¹⁰ La optimización de las geometrías moleculares se lleva a cabo relajando completamente las distancias y ángulos de enlace, y manteniendo una conformación coplanar para todos los centros atómicos.

En orden a obtener la carga normalizada transferida al grupo electrón-aceptor en función del número de unidades oligoméricas (Ec./8.3/), se realizó un cálculo ZINDO/S-CIS,¹² incluido en el programa ArgusLab v2.0,¹³ considerando una interacción de configuración de 111 microestados, en cada caso.

La carga transferida al grupo electrón-aceptor se obtiene a partir de la diferencia de la carga del grupo en el estado electrónico excitado respecto del fundamental de acuerdo a la expresión¹⁴:

$$Q_r(n) = \sum Q_e(n) - \sum Q_f(n) \quad \text{Ec./8.8/}$$

donde $\sum Q_e(n)$ y $\sum Q_f(n)$ es la carga en el estado electrónico excitado y fundamental respectivamente, para el grupo nitro con n unidades oligoméricas.

8.3 Resultados y Discusiones

8.3.1 Resistividades moleculares en el estado electrónico excitado

De la carga transferida al grupo aceptor (ΔQ_A), nitro y fenil-nitro, en el caso de los oligómero del tipo $\text{Me}_2\text{N}-(\text{X}=\text{X})_n-\text{NO}_2$ y $\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{X}=\text{X})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$ respectivamente, calculadas a partir de la Ec/8.8/, se obtiene la carga normalizada transferida al grupo aceptor ($Q_r(n)$), de acuerdo con la Ec/8.3/. Las resistividades moleculares (R_m^*) son obtenidas de aplicar la Ec/8.5/. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 8.1 y 8.2. y en las Figuras 8.2 y 8.3.

Tabla 8.1. Transferencia de carga fotoinducida $\pi-\pi^*$, calculada con ZINDO/S-CIS, en el grupo aceptor (ΔQ_A) y transferencia de carga neta (Q_r) referida al estándar ($n=0$) para sistemas del tipo $\text{Me}_2\text{N}-(\text{X}=\text{Y})_n-\text{Aceptor}$

n	$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}$				$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{NO}_2$			$\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{NO}_2$			
	L(Å)	ΔQ_A	$Q_r(n)$	R_m^*	ΔQ_A	$Q_r(n)$	R_m^*	L(Å)	ΔQ_A	$Q_r(n)$	R_m^*
0	0	-0,534	1,000	0	-0,816	1,000	0	0	-0,816	1,000	0
1	2.81	-0,379	0,710	5	-0,666	0,816	3	2,62	-0,432	0,529	12
2	5.62	-0,270	0,506	13	-0,577	0,707	5	5,23	-0,146	0,179	59
3	8.43	-0,192	0,360	23	-0,473	0,580	9	7,82	-0,065	0,080	149
4	11.24	-0,140	0,262	36	-0,385	0,472	15	10,5	-0,034	0,042	297
5	14.05	-0,105	0,197	53	-0,315	0,386	21	13,1	-0,018	0,022	572
6	16.86	-0,079	0,148	74	-0,261	0,320	28	15,7	-0,011	0,013	945
7	19.67	-0,061	0,114	100	-0,217	0,266	36	17,0	-0,006	0,007	1743
8	22.48	-0,048	0,090	131	-0,181	0,222	45	20,9	-0,003	0,004	3499
9	25.29	-0,038	0,071	169	-0,155	0,190	55	23,5	-0,002	0,002	5254
10	28.10	-0,030	0,056	217	-0,131	0,161	68	26,0	-0,001	0,001	10522

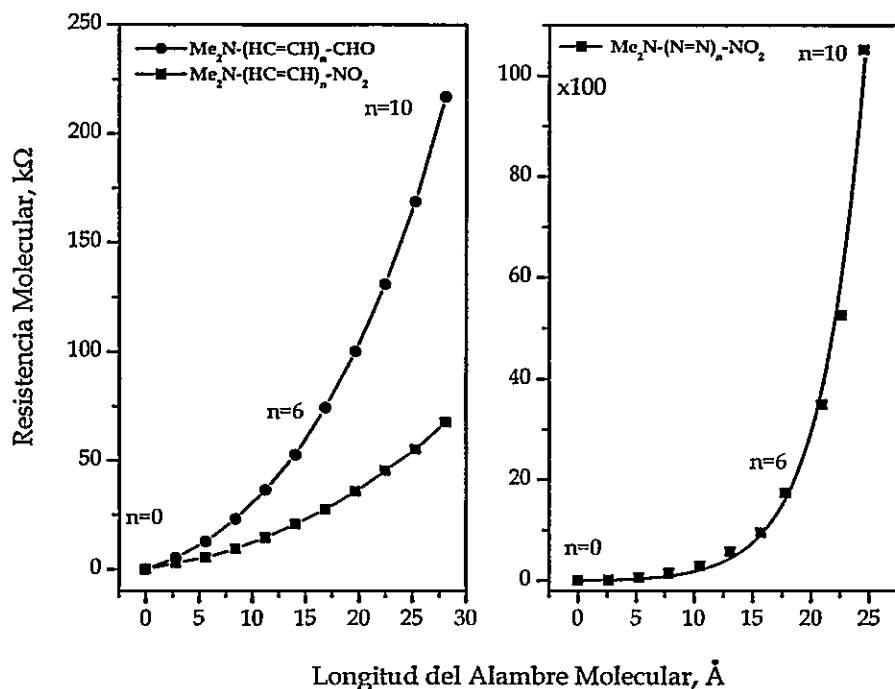


Figura 8.2. Resistividades moleculares en función de la longitud del alambre molecular de sistemas del tipo $\text{Me}_2\text{N}-(\text{X}=\text{X})_n-\text{A}$

Tabla 8.2. Transferencia de carga fotoinducida π, π^* , calculada con ZINDO/S-CIS, en el grupo aceptor (ΔQ_A) y transferencia de carga neta (Q_r) referida al estándar ($n=0$) para sistemas del tipo $\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{X}=\text{Y})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$

n	$\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$				$\text{Me}_2\text{N}-\text{Ph}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{Ph}-\text{NO}_2$			
	L(Å)	ΔQ_A	$Q_r(n)$	R_m^*	L(Å)	ΔQ_A	$Q_r(n)$	R_m^*
0	0	-0,448	1,000	0	0	-0,448	1,000	0
1	2,79	-0,370	0,826	272	2.66	-0,127	0,283	3263
2	5,59	-0,345	0,770	385	5.26	-0,210	0,469	1463
3	8,38	-0,292	0,652	690	7.90	-0,001	0,002	577077
4	11,2	-0,242	0,540	1099	10.4	0,007	(a)	(a)
5	13,9	-0,198	0,442	1630	13.0	0,007	(a)	(a)
6	16,7	-0,160	0,357	2324	15.7	0,005	(a)	(a)
7	19,9	-0,132	0,295	3091	18.2	0,003	(a)	(a)
8	22,7	-0,106	0,237	4165	20.9	0,002	(a)	(a)
9	25,6	-0,082	0,183	5762	23.6	0,001	(a)	(a)
10	28,1	-0,070	0,156	6971	26.1	0,000	(a)	(a)

(a) Modelo no aplicable

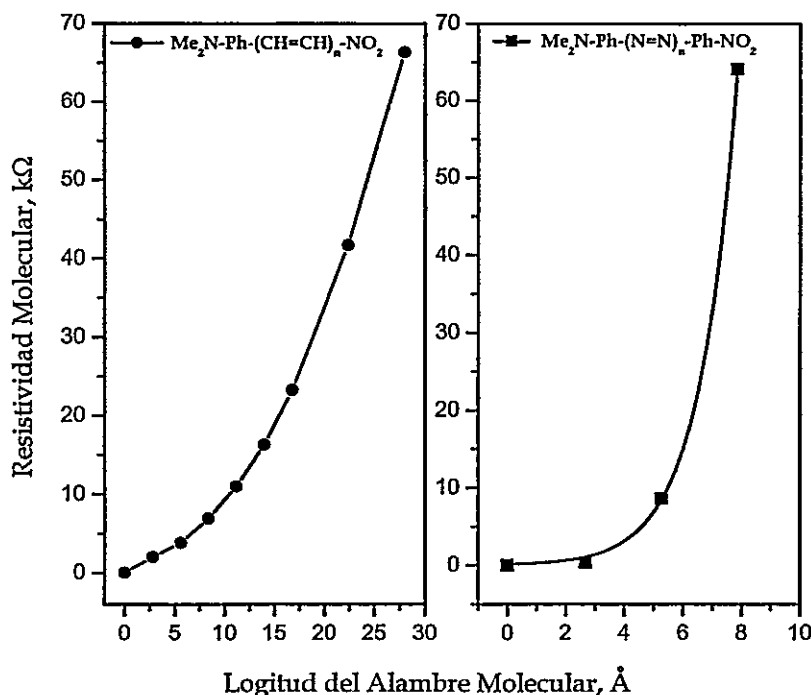


Figura 8.3. Resistividades moleculares en función de la longitud del alambre molecular de sistemas del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(X=X)}_n\text{-Ph-NO}_2$

Los resultados muestran que las resistividades moleculares en el estado electrónico excitado, para los sistemas moleculares con unidades oligoméricas de tipo azo, son significativamente mayores a los de tipo olefínico. Por otra parte, en las Figuras 8.2 y 8.3 se pueden apreciar el comportamiento no lineal de la resistencia molecular con la longitud del alambre molecular, comportamiento similar al encontrado en el estado electrónico fundamental.

En el sistema molecular del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(N=N)}_n\text{-Ph-NO}_2$, el modelo sólo resulta aplicable cuando el número de unidades oligoméricas azo varía entre cero y tres ($0 \leq n \leq 3$). Esto se debe a la naturaleza del canal de conducción azo y a los grupos electrón-aceptor y dador. En orden a interpretar este efecto, se analiza la carga transferida por el grupo electrón-dador (D), electrón-aceptor (A) y de cada

unidad oligomérica (n), lo cual podemos apreciar en la Figura 8.4. En ésta Figura se evidencia el comportamiento disímil que existe entre las unidades azo y las olefínicas. Mientras las primeras se presentan como unidades de acumulación de cargas, llegando incluso a impedir una transferencia efectiva entre el grupo electrón-dador al grupo electrón-aceptor (Figura 8.4b), las segundas se comportan como unidades que no acumulan carga, y por ende, facilitan el transporte electrónico (Figura 8.4a).

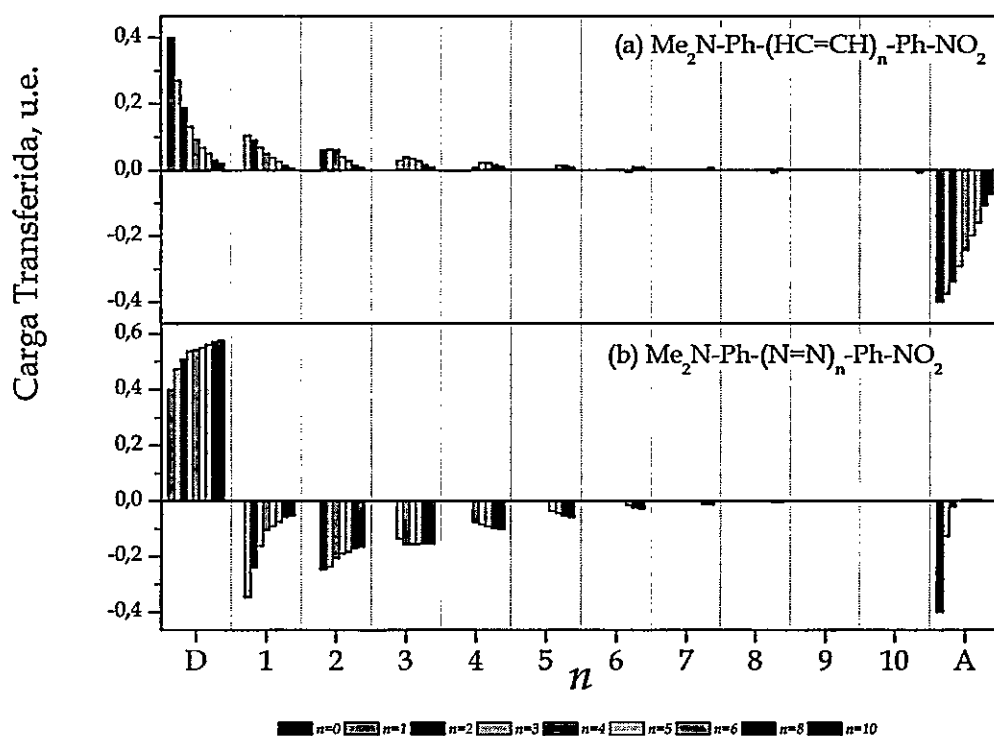
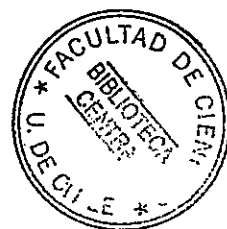


Figura 8.4. Carga transferida por el grupo: electrón-dador, electrón-aceptor y por cada unidad oligomérica, en función de n en alambres moleculares del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-(X=X)}_n\text{-Ph-NO}_2$



8.3.2. Parámetros de conducción monodimensional en el estado electrónico excitado

De los resultados de las resistividades moleculares en función de la longitud del alambre molecular, es posible obtener los parámetros de conducción monodimensional en el estado electrónico excitado al ajustar dichos datos a la $E_c/8.6/$. Los resultados se presentan en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Parámetros monodimensionales de conducción molecular en estado electrónico fundamental y excitado

Oligómero	γ (\AA^{-1})	γ^* (\AA^{-1})
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}$	$0,18 \pm 0,02^\ddagger$	$0,099 \pm 0,002$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{NO}_2$	$0,19 \pm 0,01$	$0,066 \pm 0,002$
$\text{Me}_2\text{N-Ph}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{Ph-NO}_2$	$0,13 \pm 0,01$	$0,064 \pm 0,002$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{NO}_2$	$0,18 \pm 0,01^\&$	$0,272 \pm 0,002$
$\text{Me}_2\text{N-Ph}-(\text{N}=\text{N})_n-\text{Ph-NO}_2$	$0,066 \pm 0,010^\&$	$0,791 \pm 0,002$

‡ Valor experimental $0,24 \pm 0,02$ & Valor promedio de sistemas moleculares par e impar (ver capítulo 5)

En el estado electrónico excitado, los parámetros de conducción son mayores para el alambre molecular de tipo azo que para el de tipo olefínico. En cuanto a la comparación con el parámetro en el estado electrónico fundamental podemos indicar que en el caso del alambre molecular de tipo azo se incrementa, de modo que ha de ser más resistivo en el estado electrónico excitado que en el fundamental, y por el contrario en el caso del alambre olefínico disminuye, resultados similares ya habíamos obtenido en el Capítulo 6.

Las resistividades para los alambres moleculares estudiados son calculados con la $E_c/8.7/$ a partir de los parámetros de conducción monodimensional. Los resultados se presentan en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4. Sección eficaz (S) y resistividades moleculares (ρ) según AM1 de los alambres estudiados

<i>Tipo de Alambre</i>	$S(\text{Å}^2)$	$\rho (\mu\Omega.cm)^*$	$\rho^* (\mu\Omega.cm)$
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n\text{-CHO}$	4,5	105 \pm 12	58 \pm 1
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{HC}=\text{CH})_n\text{-NO}_2$	4,5	110 \pm 12	38 \pm 1
$\text{Me}_2\text{N-Ph}-(\text{HC}=\text{CH})_n\text{-Ph-NO}_2$	4,5	74 \pm 3	37 \pm 1
$\text{Me}_2\text{N}-(\text{N}=\text{N})_n\text{-NO}_2$	4,7	109 \pm 8	165 \pm 1
$\text{Me}_2\text{N-Ph}-(\text{N}=\text{N})_n\text{-Ph-NO}_2$	4,7	40 \pm 5	480 \pm 1
<i>Cobre</i> ^(a)		1,7	
<i>Mercurio</i> ^(a)		98,4	
<i>Grafito</i> ^(a)		1375	
<i>Poliacetileno dopado</i> ^(b)		100	

& Valor promedio para sistemas par e impar (ver capítulo 5) (a) Ref. ¹⁵ (b) Ref. ¹⁶

Se puede apreciar que los sistemas moleculares de tipo olefínico en el estado electrónico excitado se presentan menos resistivos que los de tipo azo. Además, al comparar la resistividades en el estado electrónico fundamental y excitado, podemos ver que en ambos casos son diferentes, así que, para el alambre molecular olefínico la resistividad que disminuye en el estado excitado en tanto que para el alambre molecular de tipo azo se incrementan, respecto del estado electrónico fundamental.

Al comparar nuestros resultados con datos microscópicos, provenientes de resistividades de metales y no metales,^{15,16} vemos que los valores de resistividades se encuentran en el mismo orden de magnitud (ver Tabla 8.4).

8.4. Conclusiones

En suma, de acuerdo a los resultados encontrados los alambres moleculares del tipo azo (-N=N-) y olefínica (-HC=CH-) siguen un comportamiento acorde al modelo de transferencia de carga en el estado electrónico excitado.

Las resistividades de estos sistemas, se presentan dependientes del estado electrónico y de la naturaleza del alambre molecular.

De las resistividades moleculares en el estado electrónico excitado se evidencia que, el sistema olefínico disminuye su resistividad en el estado electrónico excitado respecto del fundamental mientras que por su parte el alambre molecular de tipo azo la incrementa su resistividad.

8.5. Referencias Bibliográficas

1. Leiva, M.A.; y Morales, R.G.E.; "Resistividades de alambres moleculares en estado electrónico fundamental y excitado". *QUITEL 2000, 3 al 9 de Septiembre del 2000, Caxambu, Minas Gerais, Brasil.*
2. Ver Capítulo 5, y referencias en el. 2002.
3. Gonzalez-Rojas, C.; "Propiedades ópticas y electrónicas de materiales orgánicos foto conductores". *Tesis de doctorado, Universidad de Chile.* (1999)
4. Hernández, C. y Morales, R.G.E.; "Bridge effect in charge transfer photoconduction channels 1. Aromatic carbonyl compounds. *Journal of Physical Chemistry* 97, 11649-11651 (1993).
5. Morales, R.G.E.; y Gonzalez-Rojas, C. "Dipole moments of polyenic oligomeric systems. Part I. A One-dimensional molecular wire model". *Journal of Physical Organic Chemistry* 11, 853-856 (1998).
6. Gonzalez, C. y Morales, R.G.E.; "Molecular resistivities in organic polyenic wires I. A one-dimensional photoconduction charge transfer model". *Chemical Physics* 250, 279-284 (1999).
7. Landauer, R.; "Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction (and comment)". *Journal of Mathematical Physics* 37, 5259 (1996).
8. Mujica, V.; Kemp, M.; y Ratner, M.A.; "Electron conduction in molecular wires I. A scattering Formalism". *Journal of Chemical Physics* 101, 6849-6855 (1994)
9. Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; y Stewart, J.J.P.; "AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model". *Journal of the American Chemical Society* 107, 3902-3909 (1985)
10. WinMopac Version 2.0.3 for Windows. *A software package, Fujitsu Ltd.* (1997-2000)
11. Zerner, M.C.; "Reviews in Computational Chemistry". *Vol. 2, Capítulo 8, pág. 313-365, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd Eds., VCH Publishers, Inc.* (1991)
12. Thompson, M.A.; Zerner, M.C.; Fajer, J.; "A theoretical examination of the electronic structure and excited states of the bacteriochlorophyll b dimer from rhodospseudomonas viridis". *The journal of physical chemistry*, 95, 5693-5700 (1991)
13. ArgusLab v2.0 Copyright © Planaria Software LLC, M.A. Thompson. (1996-2000)
14. Carsey, T.P.; Findley, G.L.; y McGlynn, S.P.; "Systematics in the electronic-spectra of polar-molecules .1. para-disubstituted benzenes". *Journal of the American Chemical Society* 101, 4502-4510 (1979)
15. Weast R.C. (Ed); "CRC Handbook of Chemistry and Physics". *CRS Press Inc, Florida* (1981)
16. Kanatzidis M.G. Polymeric Electrical Conductors. *Chemical and Engineering News* 36 (1990)

Capítulo 9

Conclusiones

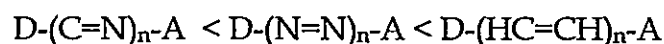
Todos los finales son mi comienzo
Alejandro Jodorowsky (1930-)

1. En el estado electrónico fundamental, el proceso de transferencia de carga de los sistemas moleculares de tipo estilbena estudiados está determinado principalmente por cuatro fenómenos: (i) efecto de resonancia electrónica de los sustituyentes en posición *para*, (ii) polarización de los anillos aromáticos (iii) polarización de la unidad puente, y (iv) acumulación de carga en la unidad puente. El efecto neto de (iv) genera la atenuación del proceso de transferencia de carga a distancia dado que la carga es retenida por la unidad puente, este efecto se ve favorecido al incorporar átomos de nitrógeno en la unidad puente.
2. Del análisis de la distribución de carga queda en evidencia que, en los sistemas moleculares de tipo D-Ph-HC=N-Ph-NO₂ (DCNA) y D-Ph-N=CH-Ph-NO₂ (DNCA), el átomo de nitrógeno imínico tanto en la serie DCNA como DNCA, se comporta como un centro de acumulación de carga, de manera similar que grupo electrón-aceptor nitro.
3. Se definieron dos nuevas propiedades para el puente (X=Y), en sistemas moleculares de tipo Me₂N-Ph-X=Y-Ph-NO₂. Una fue la propiedad de acumulación de carga, definida como la suma de la carga neta de los átomos de la unidad puente, y la otra fue, la polarización, definida como la diferencia de las cargas netas de los centros atómicos en posición β y α. A

partir de estas propiedades, fue posible establecer que el enlace imínico se comporta como una unidad de acumulación de carga, que resulta independiente de la topología (isomería) de este enlace.

4. La metodología *ab-initio* resulta apropiada para realizar la descripción de la geometría molecular de mínima energía, en el estado electrónico fundamental, empleando una base HF/6-31G, y las superficies de torsión moleculares en los sistemas moleculares del tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-X=Y-Ph-NO}_2$ (donde -X=Y- es un enlace de tipo -HC=CH- , -HC=N- , -N=CH- , -N=N-).
5. Los sistemas moleculares orgánicos estudiados de tipo estilbenoide ($\text{Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-X=Y-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, donde la unidad X=Y puente conjugado es un enlace olefínico, azo o imínico) en el estado electrónico excitado no sólo incrementan significativamente sus momentos dipolares, mediante un proceso de transferencia de carga fotoinducida, sino que también definen una orientación de la dirección del flujo de carga fotoinducida, la que se encuentra dirigida entre el grupo electrón-dador y electrón-aceptor y mediada por la naturaleza de la unidad puente conjugada.
6. En cuanto a la resistividad de la unidad puente conjugado, en los sistemas moleculares de tipo $\text{Me}_2\text{N-Ph-X=Y-Ph-NO}_2$, donde la unidad puente X=Y es un enlace olefínico, azo o imínico. La unidad puente, olefínica o azo, cambia su comportamiento en el estado electrónico excitado respecto del fundamental. Es así que, la unidad puente olefínica, en DCCA, resulta ser menos resistiva en el estado electrónico excitado respecto del fundamental, mientras que la unidad puente azo, en DNNA, resulta ser más resistiva. En el caso de la unidad imínica, en DCNA y DNCA, es más resistiva en el estado electrónico fundamental que en estado excitado. De éste modo, la unidad puente modula el proceso de transferencia de carga fotoinducida.

7. Las propiedades luminiscentes de los compuestos tipo estilbeno estudiados son consistentes, con un efecto de transferencia de carga intramolecular a distancia.
8. Después de la excitación en estos compuestos ocurren importantes cambios estructurales. Estos cambios, pueden ser interpretados como la generación de nuevos estados transferencia de carga intramolecular torcidos y/u obedece a una relajación simultánea entre diferentes conformeros a una estructura planar.
9. Las resistividades moleculares en los alambres moleculares del tipo azo (-N=N-), olefínico (-HC=CH-) e imínico o semi azo (-HC=N-), siguen un comportamiento acorde al modelo propuesto para la descripción de la transferencia de carga en el estado electrónico fundamental.
10. La sustitución de un heteroátomo en el alambre molecular, determina una separación del momento dipolar en contribuciones pares e impares. Las que no cambian decisivamente las resistividades moleculares en una misma familia de alambres semi azo y azo.
11. Las resistividades moleculares en estado fundamental, puede ordenarse empíricamente de acuerdo a la naturaleza del alambre molecular, en orden creciente de resistividad de acuerdo a la siguiente serie:



12. La incorporación de anillos aromático, en los extremos del alambre molecular, y sustituidos con grupos electrón-dador y electrón-aceptor, genera una atenuación de las resistividades respecto a los sistemas oligoméricos sin anillo aromático, y de acuerdo al aumento de la

resistividad, éstos los podemos ordenar empíricamente de acuerdo a la serie:



13. Los alambres moleculares del tipo azo (-N=N-) y olefínico (-HC=CH-) siguen un comportamiento acorde al modelo de transferencias de carga en el estado electrónico excitado. Las resistividades de estos sistemas se presentan dependientes del estado electrónico y de la naturaleza del alambre molecular. Así mientras el sistema olefínico disminuye su resistividad en el estado electrónico excitado respecto del fundamental el alambre molecular de tipo azo la incrementa.

En resumen el proceso de transferencia de carga, en sistemas moleculares del tipo Dador-alambre molecular-Aceptor, se ve afectado por la resistividad del alambre molecular, su naturaleza constitutiva y de su estructura conformacional, esto tanto para el estado electrónico fundamental como excitados.

Por otra parte, en los sistemas, se caracterizaron las unidades estructurales que presentan diferentes capacidades de acumular carga, lo que fue interpretado en términos propios de la electrónica molecular.

Publicaciones y presentaciones a congresos

Publicaciones en Revistas Internacionales

BRIDGE EFFECT OF THE C=N BOND AND LONG DISTANCE ELECTRONIC EFFECTS OF ELECTRON-DONOR (D) SUBSTITUENTS ON N-(4-D-BENZYLIDENE)-4-NITROANILINES AND N-(4-NITROBENZYLIDENE)-4-D-ANILINE

Manuel A. Leiva, Victor Vargas y Raúl G.E. Morales,
Spectroscopy Letters, 35(4), 611-624 (2002)

BRIDGE EFFECT OF THE C=C, C=N AND N=N BONDS ON THE LONG DISTANCE ELECTRONIC CHARGE TRANSFER OF PARA-SUBSTITUTED STILBENOID COMPOUNDS

Manuel A. Leiva y Raúl G.E. Morales,
Spectroscopy. International Journal, 14, 259-267 (2000)

¹³C-RMN SPECTROSCOPY OF β-NITROSTYRENES. II. MONO-, BI- AND TRI-METHOXY PHENYL-SUBSTITUTIONS AND LONG DISTANCE ELECTRONIC EFFECTS

Raúl G.E. Morales, Carmen Araneda, Gregorio P. Jara y Manuel A. Leiva,
Spectroscopy Letters, 33, 337-345 (2000)

Presentaciones a Congresos Nacionales

RESISTIVIDADES EN ALAMBRES MOLECULARES ORGÁNICOS. III. POLIENOS AZO y SEMI AZO COMO SISTEMAS CONDUCTORES

Manuel A. Leiva, Claudio H. González R. y Raúl G.E. Morales
XXIV Jornadas Chilenas de Química, Noviembre de 2001, Temuco, Chile

PROPIEDADES FLUORESCENTE DE COMPUESTOS DE TIPO ESTILBENOIDE

Manuel A. Leiva, Raúl G. E. Morales y Víctor Vargas C.
XXIV Jornadas Chilenas de Química, Noviembre de 2001, Temuco, Chile

EFECTO DEL SUSITUYENTE EN PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA A DISTANCIA. I. SISTEMAS D-Ph-(N=CH)-Ph-NO₂ Y D-Ph-(CH=N)-Ph-NO₂

Manuel A. Leiva y Raúl G. E. Morales
XXIII Jornadas Chilenas de Química, 27 al 29 de Noviembre de 1999, Valdivia, Chile

Presentaciones a Congresos Internacionales

PROPIEDADES ELECTRONICAS DE COMPUESTOS DE TIPO ESTILBENOIDE

Manuel A. Leiva, Raúl G. E. Morales y Víctor Vargas C.
VII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, VII ELAFOT,
19 al 23 de Noviembre, 2002, Viña del Mar, Chile,

TRANSFERENCIA DE CARGA FOTOINDUCIDA EN COMPUESTOS TIPO ESTILBENOIDE

Manuel A. Leiva, Raúl G. E. Morales y Víctor Vargas C.
XXVII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, QUITEL2001,
3 al 7 de Septiembre del 2001, Francia

SUPERFICIES DE POTENCIAL TORSIONAL EN SISTEMAS MOLECULARES
DADOR- π -ACEPTOR DE TIPO STILBENOIDE

Manuel A. Leiva, Raúl G. E. Morales y Víctor Vargas C.

XXVI Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, QUITEL2000,
3 al 9 de Septiembre del 2000, Caxambu, Minas Gerais, Brasil

RESISTIVIDADES DE ALAMBRES MOLECULARES EN ESTADO ELECTRÓNICO
FUNDAMENTAL Y EXCITADO

Manuel A. Leiva y Raúl G. E. Morales

XXVI Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, QUITEL2000,
3 al 9 de Septiembre del 2000, Caxambu, Minas Gerais, Brasil

PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE ALAMBRES MOLECULARES ORGÁNICOS
DEL TIPO ESTILBENOIDES CON GRUPOS DADOR Y ACEPTOR DE CARGA

Manuel A. Leiva y Raúl G. E. Morales

5ª Conferencia Latinoamericana de Físicoquímica Orgánica
1 al 5 de Noviembre de 1999, Viña del Mar, Chile