

VCH-Fc
500-62
6643
C.1

**PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS
DE MATERIALES ORGÁNICOS FOTOCONDUCTORES**

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

Facultad de Ciencias

por

Claudio Hernán González Rojas

Mayo de 1999

Profesor patrocinante : Dr. Raúl G. E. Morales Segura

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

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

CLAUDIO HERNÁN GONZÁLEZ ROJAS

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis
como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con Mención en Química
en el Examen de defensa de Tesis rendido el día 14 de Enero de 1999

Director de Tesis:

Dr. Raúl G.E. Morales Segura

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Ricardo Ávila Bahamonde

Dr. Guillermo González Moraga

Dr. Francisco Martínez Díaz

Dr. Carlos P. Sotomayor López

Handwritten signatures in blue ink. The top signature is 'Raúl G.E. Morales Segura'. Below it are four more signatures, each followed by a horizontal dotted line. To the right of the bottom two signatures is a large handwritten number '7'.

a Jéssica, mi esposa,
a Javiera y Cristóbal,
luz de mis días.....

a mis Padres, Elena y Vicente
a quienes todo debo.....

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Chile por haberme permitido desarrollar mi Programa de Doctorado, y con el que a su vez quise darme la oportunidad de contribuir tanto con un trabajo al mas alto nivel Universitario, como también a la formación de "masa crítica" que nuestro país necesita para el desarrollo de su propia investigación.

Quiero agradecer sinceramente al Dr. Raúl G.E. Morales por haberme ayudado a proponer este tema de Tesis. Y por el especial aporte de su valioso tiempo que nos sirvió a ambos para acotar un tema que a poco andar no dimos cuenta que era tan vasto, multidisciplinario y múltiplemente interesante como para acotarlo hacia una sola dirección. Ello nos obligó a establecer nexos de comunicación entre dos dominios: lo que teníamos entre las manos y lo que visualizábamos. Dos dominios a veces conceptualmente cercanos, pero formalmente inconexos, que finalmente superamos intentando armonizar coherentemente el trabajo esforzado, la heurística, la voluntad y un sentido lúdico.

Quedamos con la sensación de haber cumplido un interesante desafío. Y haber subido otro escalón.

Al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología, el cual mediante los proyectos FONDECYT 1940238 y 1970787 hicieron posible el financiamiento de esta Tesis.

Al Departamento Técnico de Investigación de la Universidad de Chile, proyecto DTI Q3282-9434 que financió parcialmente esta Tesis.

A la Vicerrectoría Académica de la Universidad de Chile y a su Departamento de Postgrado y Postítulo, que me premió con dos Becas de Financiamiento de Tesis de Doctorado, PG05295 y PG05596, destinadas a síntesis y caracterización de materiales.

A la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que me otorgó Becas de Arancel durante toda mi Residencia en el Programa de Doctorado en Ciencias.

Al Profesor Víctor Vargas por sus críticas y comentarios a esta Tesis.

Al Profesor Carlos Hernández, a Patricio Jara y a los integrantes del Laboratorio de Luminiscencia y Estructura Molecular por la ayuda brindada.

Al Profesor Todd B. Marder y su memorista Chaoyang Dai del Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, por el obsequio de *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno.

Al Profesor Franz Effemberger del Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring, Stuttgart, Alemania por el obsequio de *p*-Dimetilamino-*p'*-Nitro-bitiofeno.

Quiero agradecer especialmente también a la Comisión Chilena de Energía Nuclear, mi lugar de trabajo permanente, por el apoyo Institucional y las facilidades de investigación otorgadas para el desarrollo de esta Tesis, canalizadas a través de las Comisiones de Servicios otorgadas para alcanzar este grado académico. Y particularmente:

Al Profesor Dr. Germán Piderit A., Director Ejecutivo de la Comisión Chilena de Energía Nuclear en el periodo 1992-1997 por la estupenda acogida a este proyecto.

A la Ingeniero Sra. Carmen Silva G., Jefa del Departamento de Materiales Nucleares de la CCHEN por el permanente apoyo.

Al Dr. Elías Andalaft J., Jefe del Departamento de Investigación y Desarrollo de la CCHEN por su respaldo para permitirme iniciar y desarrollar esta Tesis.

A los proyectos CCHEN N° 423 y 431 por el financiamiento parcial de esta Tesis.

Al Dr. Carlos Contreras por su estupenda acogida en el proyecto CCHEN 431 y el usufructo de una relación que superó largamente una amistad puramente profesional.

Al Dr. Luis Padilla, colega y buen amigo, por su permanente apoyo.

Al Dr. Ricardo Avila B. y al proyecto CCHEN 539 por la facilidades académicas, personales e instrumentales otorgadas para la caracterización eléctrica de materiales.

A mis colegas y queridos amigos en la CCHEN: Hernán Contreras, Eugenio Kovarski y Silvia Lagos que supieron apoyarme en momentos auspiciosos y también en momentos difíciles. Y especialmente a Luis Peña V. del cual su sentido de oportunidad y ponderación hicieron posible materializar gran parte de este esfuerzo y me han acompañado desde que este proyecto era simplemente un sueño.

A mis padres que siempre me han acompañado en los grandes proyectos que me he propuesto.

A mi esposa y mis hijos, con las cuales he tratado de conjugar armónicamente una vida afectiva satisfactoria, un Trabajo y una Tesis absorbente.

Y a vuestra gracia Padre Creador.

ÍNDICE DE MATERIAS

RESUMEN.....	xvi
SUMMARY	xix
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
Antecedentes	1
Investigación propuesta.....	8
Objetivos específicos.....	10
Materiales propuestos para esta investigación:	11
Estudio de propiedades electrónicas	11
Estudio de propiedades eléctricas	13
CAPÍTULO II. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	15
2.1. Síntesis de <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno y sus intermediarios.....	15
Esquema general de síntesis de <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno	15
Síntesis de <i>p</i> -Metoxifeniltrimetilsililacetileno, <i>p</i> -Metoxifenilacetileno, <i>p</i> - Metoxifenilacetileno cuproso y <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno.....	15

2.2. Caracterización espectroscópica de <i>p</i> -Metoxifeniltrimetilsililacetileno, <i>p</i> -Metoxifenilacetileno, <i>p</i> -Metoxifenilacetiluro cuproso, <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno y <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Nitro-difenilacetileno: Infrarroja normal y lejana, RMN ¹ H y ¹³ C , UV-vis y de Masas.....	18
2.3. Caracterización fisicoquímica de <i>p</i> -Metoxifeniltrimetilsililacetileno, <i>p</i> -Metoxifenilacetileno, <i>p</i> -Metoxifenilacetiluro cuproso, <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno y <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Nitro-difenilacetileno: Descripción física, Rendimientos, Punto de fusión, Solubilidad y Cromatografía de capa fina	19
2.4. Caracterización eléctrica de <i>p</i> -Dimetilamino Cinamaldehído, <i>p</i> -Dimetilamino Nitroestireno, <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno, <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Nitro-difenilacetileno y <i>p</i> -Dimetilamino- <i>p</i> '-Nitro- bitiofeno	20
2.4.1. Preparación de materiales orgánicos: películas.....	21
Formación de películas y elección del sustrato metálico:.....	21
Caracterización de la resistencia eléctrica : Mediante tensión d.c y a.c	23
Caracterización de la conductividad específica en el estado fundamental	23
Ensayo de la estabilidad en el tiempo de la corriente eléctrica.....	23
2.4.2. Preparación de materiales orgánicos: pastillas.....	24
Caracterización de la resistencia eléctrica: Mediante tensión c.c. y d.c.....	24
CAPÍTULO III. MÉTODOS TEÓRICOS.....	25
3.1. Cálculos abordados en materiales bajo estudio:.....	25
Optimización de geometrías moleculares en el estado fundamental	25

Momentos dipolares en el estado fundamental	25
Energías de transición a estados electrónicos excitados.....	26
Asignación de bandas en estados electrónicos excitados	26
Densidades de carga en estados electrónicos excitados	26
Transferencias de carga en estados electrónicos excitados	27
Transferencias de carga normalizadas en estados electrónicos excitados	27
Resistencias cuánticas en estados electrónicos excitados	27
CAPÍTULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES	28
4.1. Caracterización espectroscópica y fisicoquímica de materiales sintetizados	28
4.2. Caracterización eléctrica de <i>p-Dimetilamino-Cinamaldehído</i> , <i>p-Dimetilamino Nitroestireno</i> , <i>p-Metoxi-p-Formil-difenilacetileno</i> , <i>p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno</i> y <i>p-Dimetilamino-p'-Nitro bitiofeno</i>	28
4.2.1. Películas	28
Películas y elección de sustratos metálicos	28
Por evaporación lenta del solvente de solución en frío y en caliente.....	28
Por fusión en ambiente inerte.....	29
Películas y elección de contactos eléctricos	29
de Pasta de Pt, de Pasta de Ag y de Ag evaporada.....	29
Resistencias eléctricas y conductividades en el estado fundamental.....	30
Estabilidad en el tiempo de la corriente eléctrica	30
Resumen acerca de sustratos metálicos y contactos eléctricos	31

4.2.2. Pastillas con contactos de Au por sputtering	31
Resistencias eléctricas y conductividad.....	31
CAPÍTULO V. RESULTADOS TEÓRICOS.....	33
5.1. Momentos dipolares en el estado fundamental en polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	33
Comparación de longitudes de puentes moleculares calculados en polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	33
5.2. Energías de transición electrónicas a estados excitados (π,π^*) y asignación de bandas: en materiales sintetizados: <i>p-Metoxifeniltrimetilsililacetileno</i> , <i>p-Metoxifenilacetileno</i> , <i>p-Metoxifenilacetileno cuproso</i> y <i>p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno</i> y en polienos trans derivados de <i>acetileno</i> , en poliínos derivados de <i>difenilacetileno</i> , en polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	36
5.3. Transferencias de carga en estados excitados, transferencias normalizadas y resistencias cuánticas en polienos trans derivados de <i>acetileno</i> , en poliínos derivados de <i>difenilacetileno</i> y en polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	43
CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN	49
6.1. Propiedades electrónicas en polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	49
Estado fundamental.....	49
Comportamiento no lineal de los momentos dipolares	49
Formulación de un modelo de transferencias de carga en el estado fundamental.....	50
Comparación entre resultados calculados y observados.....	52

Estado excitado.....	56
Energías de transición a estados excitados	56
Comportamiento no lineal de las transferencias de carga	57
Formulación de un modelo de transferencias de carga en estados excitados.....	58
Resistividades moleculares en estados excitados	60
Comparación entre resultados de resistividad calculados y observados.....	61
Aplicación del modelo a poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i> , y a polienos derivados de trans <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	65
Resistencias y resistividades moleculares en estados excitados.....	65
6.2. Efectos electrónicos a distancia sobre el puente	69
Estado fundamental. Correlación de líneas de RMN de ^{13}C	69
Efecto sobre el triple enlace	69
Efecto sobre el puente doble enlace y comparación respecto al triple.....	70
Estado excitado.....	71
6.3. Propiedades eléctricas de <i>p-Dimetilamino Cinamaldehído</i> , <i>p-Dimetilamino</i> <i>Nitroestireno</i> , <i>p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno</i> , <i>p-Metoxi-p'-Nitro-</i> <i>difenilacetileno</i> y <i>p-Dimetilamino-p'-Nitro- bitiofeno</i>	74
Criterios de morfología y continuidad: Pastillas y películas	74
Continuidad de la interfase metal-orgánico: Pastillas y películas.....	75
Resistencias eléctricas y conductividad en películas en el estado fundamental	76

6.4. Correlación de propiedades eléctricas en estado fundamental y propiedades electrónicas en estados excitados de <i>p</i> -Dimetilamino Cinamaldehido, <i>p</i> -Dimetilamino Nitroestireno, <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno, <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Nitro-difenilacetileno y <i>p</i> -Dimetilamino- <i>p</i> '-Nitro- bitiofeno	78
Conductividad en el estado fundamental y transferencias de carga en el estado excitado.....	80
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES	82
APÉNDICE A. Caracterización espectroscópica y fisicoquímica del producto sintetizado <i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno y sus intermediarios <i>p</i> -Metoxifeniltrimetilsililacetileno, <i>p</i> -Metoxifenilacetileno y <i>p</i> -Metoxifenilacetiluro cuproso.....	84
APÉNDICE B. Polienos trans derivados de <i>acetileno</i> y efecto de campo eléctrico ideal sobre: Optimización de la geometría molecular, energías de transición electrónicas, transferencias de carga y resistencias cuánticas	101
REFERENCIAS	111
ANEXO Trabajos enviados a Congresos y Publicaciones generadas por esta Tesis.....	114

ÍNDICE DE TABLAS

I.	Resistencias c.c., resistencias c.a. y conductividades en el estado fundamental derivadas de las resistencias c.c a temperatura ambiente de políinos derivados de <i>difenilacetileno</i> , derivados de <i>cinamaldehído</i> y de <i>nitroestireno</i> , y polienos trans derivados de <i>tiofeno</i> depositados sobre sustratos de Au/Si	31
II.	Momentos dipolares calculados en el estado fundamental en polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	34
III.	Longitudes del puente molecular (Å) estándar tomadas de la literatura y longitudes poliénicas calculadas (longitudes óptimas) en tres polienos trans derivados de <i>acetileno</i> del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$	34
IV.	Energías de transición y asignación de bandas en materiales sintetizados en esta Tesis.....	37
V.	Energías de transición a estados excitados (π, π^*) y asignación de bandas en polienos trans derivados de <i>acetileno</i> del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$	38
VI.	Energías de transición y asignación de bandas en políinos derivados de <i>difenilacetileno</i>	40
VII.	Energías de transición y asignación de bandas en polienos trans derivados de <i>estilbeno</i>	41
VIII.	Energías de transición y asignación de bandas en polienos trans derivados de <i>tiofeno</i>	41
IX.	Transferencias de carga hacia el grupo Aceptor en estados excitados, transferencias de carga normalizadas y resistencias cuánticas en polienos trans derivados de <i>acetileno</i> del tipo $D-(HC=HC)_n-CHO$	44
X.	Transferencias de carga hacia el grupo Aceptor, transferencias de carga normalizadas y resistencias cuánticas en políinos derivados de <i>difenilacetileno</i> y en polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	45
XI.	Longitudes poliénicas calculadas de los puentes moleculares empleado en políinos derivados de <i>difenilacetileno</i> , y en polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	45

XII.	Momentos dipolares experimentales de tres polienos trans derivados de <i>acetileno</i> del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$	54
XIII.	Parámetros moleculares derivados de la ecuación ajustada a momentos dipolares calculados y experimentales en dos polienos trans derivados de <i>acetileno</i> del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$	54
XIV.	Resistencias moleculares calculadas según transferencias de carga <i>ZINDO/S-CIS</i> en polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	62
XV.	Coefficientes lineales (Θ_L) y no lineales (Θ_{NL}) de la resistencia en polienos trans derivados de <i>acetileno</i> ajustado según función polinomial cuadrática de la resistencia molecular versus la longitud del puente.....	62
XVI.	Resistividades moleculares (ρ_m) en estados excitados de transferencias de carga calculados según <i>ZINDO/S-CIS</i> para polienos trans derivados de <i>acetileno</i> y otros materiales	63
XVII.	Resistencias moleculares en estados excitados de poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i> y polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	66
XVIII.	Coefficientes lineales (Θ_L) y no lineales (Θ_{NL}) de la resistencia calculada para poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i> y polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i> según ajuste polinomial cuadrático de la resistencia molecular versus la longitud del puente	67
XIX.	Resistividades (ρ_m) moleculares en estados excitados derivadas de transferencias de carga según <i>ZINDO/S-CIS</i> para poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i> y polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	67
XX.	Transferencias de carga en el estado excitado de materiales usados en la caracterización eléctrica: <i>p-Metoxi-p'-Nitro difenilacetileno</i> , <i>p-Metoxi-p'-Formil difenilacetileno</i> , <i>p-Dimetilamino Nitroestireno</i> , <i>p-Dimetilamino Cinamaldehido</i> y <i>p-Dimetilamino-p'-Nitro bitiofeno</i>	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Oligómeros propuestos para el estudio de transferencias de carga Dador- puente-Aceptor (D-p-A) y propiedades electrónicas en el estado fundamental y excitados: polienos trans derivados de <i>acetileno</i> , poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i> , polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y polienos trans derivados de <i>tiofeno</i>	11
Figura 2.	Oligómeros propuestos para el estudio de propiedades eléctricas en el estado fundamental: derivados de <i>cinamaldehido</i> , <i>estireno</i> , <i>difenilacetileno</i> y <i>tiofeno</i>	14
Figura 3.	Curvas I-V (c.c.) a temperatura ambiente de derivados de <i>cinamaldehido</i> , <i>estireno</i> , <i>difenilacetileno</i> y <i>tiofeno</i> sobre sustratos de Au/Si.....	32
Figura 4.	Diagrama de Nyquist a temperatura ambiente para <i>p-Metoxi-p'-Formil-</i> <i>difenilacetileno</i> depositado sobre sustratos de Au/Si.....	35
Figura 5.	Momentos dipolares calculados en polienos trans derivados de <i>acetileno</i> ...	35
Figura 6.	Energías de transición a estados excitados en polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	42
Figura 7.	Transferencias de carga hacia el grupo aceptor en función de la longitud del puente en polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	46
Figura 8.	Resistencias cuánticas en función de la longitud del puente en polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	47
Figura 9.	Resistencias cuánticas en función de la longitud del puente en poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i> y en polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	48
Figura 10.	Momentos dipolares experimentales tomados de la literatura para dos polienos trans derivados de <i>acetileno</i>	55
Figura 11.	Resistencias moleculares calculadas para polienos trans derivados de <i>acetileno</i> y ajustadas según un polinomio de orden 2.....	64

Figura 12. Resistencias moleculares calculadas para poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i> y polienos trans derivados de <i>estilbeno</i> y <i>tiofeno</i>	68
Figura 13. Correlación de líneas de RMN ^{13}C de <i>p</i> -Metoxi- <i>p'</i> -Formil- <i>difenilacetileno</i> v/s <i>difenilacetileno</i>	72
Figura 14. Correlación de líneas de RMN ^{13}C de <i>p</i> -Metoxi- <i>p'</i> -Nitro- <i>difenilacetileno</i> v/s <i>difenilacetileno</i>	72
Figura 15. Correlación de líneas de RMN ^{13}C de <i>p</i> -Metoxi- <i>p'</i> -Nitro- <i>difenilacetileno</i> v/s <i>p</i> -Metoxi- <i>p'</i> -Formil- <i>difenilacetileno</i>	73
Figura 16. Correlación de líneas de RMN ^{13}C de trans- <i>estilbeno</i> v/s <i>difenilacetileno</i>	73

RESUMEN

La mayor parte de los sólidos orgánicos son aisladores eléctricos, sin embargo, la posibilidad de que materiales orgánicos pudieran tener conductividad eléctrica comparables con metales fue prevista ya desde los años 40.

La habilidad de estos sistemas para el transporte electrónico reside en los orbitales π que se conjugan a lo largo de un eje preferencial, constituyendo cadenas moleculares que posibilitan este transporte. Sin embargo, el estudio de propiedades de transporte en el estado fundamental en estos materiales orgánicos, ha estado supeditado a numerosos trabajos de tipo empírico en polímeros que han sido llevados al estado de semiconductores mediante dopaje. El enfoque teórico, en cambio, ha sido menos desarrollado y los mecanismos de transporte menos abordados aún. En el estado excitado casi han sido inexistentes. Como consecuencia, la fenomenología del proceso de transporte, ya sea en el estado fundamental o excitado, aún es un problema que falta desarrollar.

Respecto a esta problemática, la presente Tesis busca establecer las propiedades de transporte y el rol fisicoquímico de cadenas moleculares conjugadas frente a la transferencia de carga electrónica a distancia. Para ello se propone un análisis de los procesos de transferencia de carga en estados fundamental y excitados que ocurren en estos materiales orgánicos oligoméricos. Estos materiales se componen de un grupo dador y un grupo aceptor de electrones, y un sistema conjugado incorporado dentro de la estructura, ó canal conductor, que conecta ambos grupos y que permite el transporte electrónico a manera de un puente intramolecular. El efecto de este puente sobre las transferencias de carga a distancia es modelado como una barrera de potencial entre el

grupo dador y el aceptor. Así, la carga transmitida es la que llega al grupo aceptor, mientras que la reflejada es la que no alcanza este grupo.

De entre los materiales propuestos en esta Tesis hemos incorporado uno cuya síntesis no aparece reportado aún en la literatura y que nos ha facilitado el estudio en ambos estados electrónicos.

En el estado fundamental hemos examinado estas transferencias de carga a través de momentos dipolares calculados por teoría de orbitales moleculares o momentos dipolares experimentales tomados de la literatura, con la dependencia de la longitud del puente molecular. Estos resultados permiten generalizar los momentos dipolares de oligómeros mediante la proposición de un modelo de transferencias de carga en el estado fundamental, de acuerdo a la ecuación:

$$\mu_n = \mu_0 + \mu_\infty \{1 - e^{-\gamma \cdot L}\}$$

donde μ_n es el momento dipolar del oligómero n y L la longitud del puente. De esta representación se deriva un parámetro γ que hemos denominado constante de conducción unidimensional π y que hemos interpretado como una propiedad intrínseca del puente doble enlace.

En el estado excitado hemos analizado las transferencias de carga a distancia, a través de las variaciones de las densidades de carga, entre el estado excitado respecto del fundamental, y las energías de transición calculados por teoría de orbitales moleculares y la dependencia de estas cantidades respecto a la longitud del puente. Los cálculos realizados consideraron los métodos semiempírico *INDO/1* e *INDO/S-CIS*. Las energías de transición calculadas mostraron buen acuerdo con las energías experimentales. Estos resultados permiten generalizar el concepto de resistencias cuánticas (ó efecto puente) en la forma de un modelo mediante la siguiente ecuación:

$$R = \left\{ \frac{h}{2e^2} \right\} \left[\frac{1}{Q_r} - 1 \right]$$

donde Q_r es la transferencia de carga hacia el grupo aceptor, normalizada respecto del oligómero unitario ($n = 0$) y las constantes universales h y e . Estos resultados nos permiten interpretar el comportamiento del canal conductor molecular (*efecto puente*) como un elemento resistor con dos tipos de contribuciones: lineal y no lineal. De la contribución lineal hemos deducido, además, las resistividades moleculares y hemos comparado sus resultados con otros materiales conductores clásicos. Se aprecia buen acuerdo en órdenes de magnitud. Por otra parte, también hemos comparado estas resistividades moleculares entre las especies constituidas por puentes del tipo doble y triple enlace. Nuestros resultados indican que, aquellas especies con puentes dobles son menos resistivas que las de puente triple. Estos estudios teóricos se corresponden bien con el comportamiento de señales de RMN de ^{13}C en el estado fundamental.

Finalmente, en el estado fundamental hemos examinado el comportamiento eléctrico macroscópico en el nivel de conductividades de algunos de estos materiales. Hemos encontrado que las corrientes medidas en estos materiales son lineales y simétricas, lo cual indica que el proceso de transporte eléctrico ocurre por migración de carga a través del seno del material. Las conductividades determinadas en ausencia de agentes dopantes indican que en el nivel macroscópico estos se encuentran en el rango de materiales aisladores.

SUMMARY

Most organic compounds are electrical insulators, however, since 40 decade, several organic materials were suggested to have electrical conductivity comparable with metals.

The electrical properties of these systems are based in the π -electronic transport through the conjugated molecular orbital along the preferential axis, constituting true conductor molecular chains.

The study of transport properties on ground states at this organic materials has been particularly supported by empirical work in polymers. These compounds have generally been carried to semiconductor state by doping agents. On the other hand, from a theoretical point of view, the mechanism of transport has been less developed and undertaken still. But, in excited state, these kind of studies are practically inexistent. Therefore, the phenomenology of the electronic intramolecular transport processes is a particularly non solved problem in the ground and excited states.

Thus, through this Dissertation we search to establish the properties of π -electronic transport, as well as, the physicochemical role of conjugated molecular chains in the long distance electronic charge transfer. An analysis of the charge transfer processes that occur on ground and excited state in oligomeric organic materials is done.

These organic materials are composed of an electron-donor group, an electron-acceptor group and a conjugated molecular chain, or conductor channel, connected to both groups, in order to permit electronic transport like as an intramolecular bridge. This bridge is modeled like a potential barrier between donor and acceptor groups, where the transmitted charge is the one which arrives to the acceptor group.

The organic materials used in this Dissertation were previously acquired and one new compound was synthesized.

Our main results have permitted us to develop a electronic transport model in the ground state by means of the calculated dipole moments by molecular orbital theory or experimental dipole moments available in the literature, and the physical properties of the molecular bridge. Our results allow us to generalize the dipole moment behavior according to the following equation :

$$\mu_n = \mu_0 + \mu_\infty \{1 - e^{-\gamma L}\}$$

where μ_n is the dipole moment of the n oligomer and L is the bridge longitude. The γ parameter represents an unidimensional conductivity constant and we have interpreted this parameter like an intrinsic property of double bond bridge.

Furthermore, we have analyzed the long distance charge transfer in the excited state by means of charge densities variations between excited states respect to the ground state, and we have extended our analysis to the transition energy, too. The charge densities and transition energies, obtained by orbital molecular theory, were calculated from two semiempirical methods: *INDO/1* and *INDO/S-CIS*.

The calculated and experimental transition energies show good agreement. Therefore, our results allow us to generalize a quantum resistance model (or bridge effects) by means of the following equation:

$$R = \left\{ \frac{h}{2e^2} \right\} \left[\frac{1}{Q_r} - 1 \right]$$

where Q_r is the charge transfer toward the acceptor group, normalized respect to the unitary oligomer ($n = 0$), and h and e are the well known universal constants. This model in an original perspective, determine the resistance of the molecular bridge, or *bridge effect*, like a resistor element of a macroscopic circuit, with two kind of contributions:

linear or ohmic dependence, i.e. molecular resistance proportional to the bridge length, and non linear dependence. From the ohmic contribution we have determined molecular resistivities, which have permitted us compare these results with others resistivities of classical conductor materials in a satisfactory way.

On the other hand, we have also compared the molecular resistivities of our different studied materials respect to their electronic structure. Thus, molecular bridge resistivities constituted by double bonds were found to be lesser than the triple bond bridges. This results agrees the experimental data obtained from ^{13}C -NMR on ground state.

Finally, we have also extended our study to the macroscopic conductivity measurements of some selected materials in the ground state. From our measurements, we have found linear and symmetrical currents, which indicates an electrical transport process determined by the migration charge through the bulk of material. The macroscopic conductivity determinate in absence of doping agents show experimental value ranges typical of insulator materials.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

La mayor parte de los sólidos orgánicos son aisladores eléctricos, sin embargo, la posibilidad de que materiales orgánicos pudieran tener conductividad eléctrica comparables con metales fue prevista desde los años 40.

Un significativo avance experimental se inició cuando el poliacetileno, un aislador tradicional, pudo hacerse altamente conductor mediante exposición a agentes oxidantes o reductores [1-6], proceso referido como dopamiento, por analogía al dopamiento de semiconductores inorgánicos. Esto hizo posible controlar la conductividad eléctrica de este polímero desde un estado aislador hasta un estado conductor, lo cual ha guiado hacia la preparación de numerosos polímeros orgánicos conductores para aplicaciones tecnológicas [7,8]. Entre estos polímeros se encuentran sistemas tales como poli-para-fenilenos, polianilinas, polipirroles, politiofenos y ultimamente, poliisotiofenos.

Los polímeros basados en poliacetileno se han constituido en un prototipo de especies conductoras, ya que dopado ha llegado a tener una conductividad de 80.000 S/cm, llegando a ser casi tan conductor como cobre metálico. No obstante, es frágil frente a la tracción y su conductividad disminuye progresivamente expuesto al aire atmosférico. La causa puede deberse a dos aspectos: baja estabilidad mecánica y termodinámica. La búsqueda de un mejoramiento en estos aspectos, sin sacrificar la conductividad, ha dirigido los estudios de

conductividad hacia polímeros heterocíclicos [9]. Estos nuevos sólidos orgánicos poliméricos obtenidos mediante síntesis química y electroquímica [10], pueden presentar sustituciones alquílicas a lo largo de la cadena polimérica, lo cual permite regular propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas [11].

Hoy en día el estudio de estos materiales orgánicos ha concertado el encuentro interdisciplinario de numerosas áreas tales como la Química Orgánica, la Cristalografía de Rayos X, la Física del Estado Sólido, la Ciencia de los Materiales, la Espectroscopía Electrónica y Vibracional y la Ingeniería Microelectrónica.

El reemplazo de semiconductores inorgánicos y metales por materiales orgánicos ha dado lugar al concepto de electrónica molecular [12-14].

La ventaja clave de estos materiales orgánicos ha sido su pequeño tamaño, diversidad estructural, relativa facilidad de fabricación y bajo costo potencial. Esto hace una gran diferencia con la electrónica de estado sólido.

Las recientes mejoras en la procesabilidad de los polímeros conductores ha multiplicado sus usos prospectivos. La aplicación más publicitada de estos polímeros ha sido en baterías, ya que ha sido demostrada la factibilidad de construir baterías recargables basadas en electrodos de poliacetileno [15].

Las propiedades ópticas de estos nuevos materiales, específicamente sus propiedades ópticas no lineales [16] y propiedades eléctricas, son atractivas a la industria [17,18]. Las propiedades ópticas no lineales son exhibidas por muchos conductores cristalinos y poliméricos. Estas propiedades resultan de la interacción de campos electromagnéticos con sistemas de electrones π deslocalizados. Esto permite anticipar muchos usos industriales tales como: comunicaciones ópticas, barridos por lasers y transmisión de datos para la nueva generación de computadores [19].

Se ha explorado el uso de politiofeno y polianilina en visores electrocrómicos. Estos visores utilizan los cambios de color inducidos reversiblemente en el polímero por aplicación de potenciales eléctricos. Así, películas delgadas de politiofeno son azul intenso en su estado

dopado y rojas en el estado no dopado. Es una alternativa viable a los visores de cristal líquido.

Se puede apreciar entonces que el estudio de propiedades de transporte electrónico en el estado fundamental en materiales orgánicos conductores ha estado supeditado a numerosos trabajos de tipo empírico en polímeros que han sido llevados al estado de semiconductor o conductor mediante dopaje. El enfoque teórico, en cambio, ha sido menos desarrollado y los mecanismos de transporte menos abordados aún. En el estado excitado es casi inexistente. Como consecuencia, la fenomenología del proceso de transporte ya sea en el estado fundamental o excitado aún es un problema que falta desarrollar.

En resumen, es relevante comprender los mecanismos de transporte electrónicos en estados fundamental y excitados. Esto posibilita definir qué variables influyen en el proceso y una vez definidas estas variables que hacer para modificarlas, ya que al precisar qué tipo de modificaciones eléctricas y estructurales se requieren para influir en el transporte electrónico en estos materiales orgánicos, podemos emprender las aplicaciones tecnológicas que se derivan de estas modificaciones.

Una forma de abordar el estudio de estos mecanismos es mediante las transferencias de carga electrónica en materiales que permitan representar de modo simplificado este proceso. Ello puede alcanzarse con estructuras moleculares oligoméricas compuestas de un dador de electrones, un aceptor de electrones y un sistema conjugado incorporado dentro de la estructura que conecte ambos grupos y que permita el transporte electrónico a manera de un puente intramolecular.

En estados electrónicos excitados los materiales del tipo Dador-puente-Aceptor presentan una transferencia de carga fotoinducida, unidireccionalmente dirigida desde el dador hacia el aceptor [20,21], e independiente de una diferencia de potencial aplicada, razón por la cual estos materiales podrían constituirse en dispositivos electrónicos moleculares.

Ahora bien, el puente a través del cual se realiza la transferencia de carga se ha postulado como un conductor orgánico o alambre molecular orgánico [22-24], según esto los alambres moleculares que permiten la conducción electrónica estarían conformados

por cadenas de átomos que de acuerdo a la naturaleza estructural, topología y extensión de los orbitales moleculares condicionarían los procesos de transferencia de carga a distancia en estados electrónicos fundamental y excitados.

Tal postulación, aunque descriptiva, ha impulsado creativamente el tratamiento del conductor orgánico como un dispositivo eléctrico, de manera que, en este contexto, se pueda tratar como un hilo conductor con propiedades tales como resistencia.

En este sentido, un estudio de transferencias de carga en estados excitados, en materiales de esta naturaleza con un puente de variadas longitudes, encontró que las transferencias de carga hacia el grupo aceptor disminuyen progresivamente a medida que la longitud del puente aumenta. Postulándose que el debilitamiento en la transferencia es debida a que el conductor orgánico genera su propia resistencia a la migración de carga, a pesar de que el momento dipolar va en aumento. Este efecto se denominó "efecto puente" [25].

Más aún, dado que la resistencia eléctrica es una medida inversa de la corriente y a su vez que la corriente es una medida de la carga que se transporta en el tiempo se definió un concepto teórico de resistencia por absorción de un cuanto de luz, llamándosele resistencia cuántica [26]. Al correlacionar esta cantidad con la longitud del puente se encontró un comportamiento lineal, es decir ohmmico. Esto permitió derivar un parámetro similar a las resistividades específicas en estados excitados. En consecuencia, este concepto ha permitido relacionar un parámetro (transferencia de carga normalizada) con un observable (longitud del puente) y abrir la posibilidad de una interpretación física del proceso en forma novedosa.

Un aspecto relevante es examinar si la naturaleza de otros tipos de puentes (triples o heterocíclicos) permiten una correlación de la misma forma. En este contexto, trabajos encontrados en oligómeros poliínicos de $NH_2-\phi-(C\equiv C)_n-\phi-NO_2$, ($n = 1, 2, 3$), se informa de la existencia de bandas de transferencia de carga intramolecular desde el dador hacia el aceptor, la que permanece relativamente constante a medida que el puente crece en longitud [27,28], sugiriendo que el puente está actuando similarmente a un alambre. Pero no se aprecia

discusión acerca de correlacionar la transferencia de carga y la longitud del canal conductor. Una situación similar respecto a esto último se observó en oligómeros de tiofeno sustituidos en posiciones terminales por grupos dadores y aceptores de carga [29].

En resumen, no está claro aún el rol del puente. Una forma de dilucidar el rol es examinando si la resistencia a la migración de carga que opone el puente puede ser interpretada como una propiedad característica de elementos ohmicos. Esto posibilitaría representar fisicoquímicamente el efecto puente como una resistencia de cadenas de átomos ó resistencia molecular, ya que la resistencia cuántica hasta este punto viene siendo una cantidad cualitativa y por lo tanto una condición necesaria, pero no suficiente para caracterizar este puente como un alambre.

Al respecto los modelos encontrados en la literatura para calcular resistencias a nivel microscópico han sido enfocados fundamentalmente hacia metales unidimensionales (1D) [30,31]. Sin embargo, aún no se ha abordado en la literatura estos aspectos en materiales orgánicos. Un esquema reportado en la literatura lo ha hecho a través de las funciones de Green, el cual incorpora variables de transporte eléctrico bajo un esquema dinámico [32]. Aquí se ha considerado un proceso de transferencia electrónica, en el estado fundamental, entre dos reservorios de estados electrónicos proporcionados por una superficie metálica conectado por una cadena molecular (alambre). El análisis es desarrollado a través del formalismo de la matriz T de transferencia electrónica de teoría de dispersión ó scattering [33-35] y de la técnica de partición de Löwdin [36]. Bajo este esquema se ha encontrado que la conductancia del sistema propuesto como alambre molecular muestra dependencia de la estructura electrónica del alambre y de los reservorios, pero no hay una separación de contribuciones. Y también muestra dependencia del número de centros involucrados en la cadena, pero no de la longitud del puente. No es el único, en otro trabajo basado también en las funciones de Green se presenta un método para calcular resistencias de cadenas de átomos en sistemas compuestos de anillos bencénicos con un grupo tiol terminal. Este grupo terminal puede ligarse a superficies metálicas, permitiendo así que la molécula funcione como un elemento conector nanoelectrónico. Se ha supuesto que la conducción ocurre por efecto túnel.

La resistencia calculada bajo este supuesto ha llegado a varios múltiplos de $M\Omega$, crece exponencialmente con el número de anillos, es sensible a la orientación relativa de los anillos y a los enlaces entre ellos [37].

Estos dos resultados constituyen otro avance importante hacia la dilucidación del rol del puente conector.

Una alternativa a este esquema es el seguimiento de estos procesos de transporte a través de las transferencias de carga evaluadas de la solución de ecuación de Schrodinger independiente del tiempo. Es decir bajo un esquema estático. No es lo mas adecuado, ni el más directo, pero proporciona una visión alternativa al método anterior frente a los procesos de transporte. Bajo este contexto, otro aspecto relevante de los procesos de transferencia de carga en estados excitados en materiales orgánicos son las energías de transición a los estados electrónicos que participan en la transferencia. En este sentido, un intento de racionalización de la dependencia funcional de las energías de transición de materiales poliénicos se ha manifestado desde los años 40. En tales sistemas se ha demostrado que el cuadrado de λ_{\max} varía linealmente con el número de unidades de la cadena poliénica, n [38,39]. No obstante, no se ha apreciado en la literatura que dependencia puede presentar la energía de transición respecto del alargamiento del puente. Esto también es válido para las transferencias de carga.

Por otra parte, un trabajo reportado en la literatura de los momentos dipolares en el estado fundamental y su correlación con el número de unidades poliénicas n , en estructuras del tipo dador-puente-aceptor mostró que el momento experimental sigue un comportamiento no lineal respecto a n [40] y en el límite alcanza un valor estacionario. La función de ajuste propuesta en este trabajo no permite una interpretación sencilla y definitiva de las diferentes contribuciones de la función.

Una correlación entre momentos dipolares y longitud del puente aún no se ha planteado en la literatura. Una discusión a este respecto es relevante debido a que los momentos dipolares contienen la información histórica de la transferencia de carga, esto es, la densidad de carga que se distribuye por diferencia de electronegatividades en el instante que se

forma el polieno. Ello permitiría alcanzar una interpretación fisicoquímica del proceso de transferencia de carga en este estado electrónico.

Por otra parte, otra aproximación a los mecanismos de transporte puede ser a través de la caracterización de la resistencia y conductividad a nivel macroscópico en materiales orgánicos en estado sólido; materiales clásicamente considerados como aisladores dado que numerosos polímeros orgánicos no dopados tales como polianilina, politiofeno y poliacetileno se comportan de esta forma evidenciando conductividades en el rango 10^{-12} - 10^{-8} S·cm⁻¹ en el estado fundamental [41].

En estos polímeros dos procesos de transferencias de carga podrían verificarse, intra e intermolecular. Y probablemente una adecuada caracterización experimental a través de tensión c.c. y c.a. permitiría discernir entre ambos procesos. Bajo esta perspectiva no se han apreciado trabajos en la literatura en los últimos tres años. Aunque si en aspectos generales de mecanismos de conducción en tereftalato de polietileno metalizado con Indio. Para ello se estudiaron las corrientes que fluyen en este material considerado como un dieléctrico y su relación con barreras de potencial en el contacto entre el metal y el material [42].

Otro problema interesante es el efecto que genera en las transiciones en estado excitado la aplicación de un campo eléctrico paralelo al eje principal de la estructura dador-puente-aceptor y en el sentido de la transferencia de carga hacia el grupo aceptor.

En este contexto se han encontrado escasos trabajos en la literatura. Uno de ellos examina el efecto de la polarización del campo eléctrico sobre la estructura dador-puente-aceptor encontrando que a medida que el campo aumenta los grupos se polarizan hasta alcanzar un límite, mientras que la distribución de enlaces se altera totalmente: el enlace simple se comprime hasta uno doble y el doble se elonga hasta uno simple [43]. Resultados similares se han encontrado en otro trabajo [44], donde también se examina este efecto sobre la estructura molecular en polienos, pero el énfasis de la discusión está orientado a unificar propiedades ópticas lineales y no lineales.

En ambos trabajos se advierte que los grupos terminales se polarizan progresivamente a medida que aumenta el campo eléctrico, aproximándose a un límite. No obstante, si la

polarización actúa como un agente cooperativo en la transferencia de carga, ó por el contrario facilita un colapso de la misma es aún un problema abierto que no se ha cubierto.

Finalmente, todos los antecedentes sugieren que en el estado excitado la transferencia de carga a distancia muestra dependencia de la longitud del puente que recorre esta transferencia y comportamiento lineal.

Por ello nuestra hipótesis de trabajo es entonces que este puente conector puede ser generalizado analíticamente como un elemento óhmico, proporcionalmente dependiente de la longitud L del puente y con propiedades eléctricas intrínsecas como la resistividad específica.

Investigación propuesta

Para contrastar nuestra hipótesis y dilucidar el rol del puente conector entre el grupo dador y aceptor, examinaremos las transferencias de carga hacia el grupo aceptor en estado excitado y fundamental, poniendo énfasis en la participación del puente. Los materiales propuestos para desarrollar este examen se detallarán posteriormente.

En el estado excitado lo haremos evaluando las densidades de carga, calculando su variación durante el proceso de fotoinducción y planteando su dependencia de la longitud del puente (L). Abordaremos también el comportamiento de las energías de transición teóricas y experimentales en función de la longitud del puente. Discutiremos el sentido físico de los valores extremos de las transferencias y de las energías a $L = 0$ y L tendiendo a infinito ($L \rightarrow \infty$). Intentaremos construir con nuestros resultados un modelo de transferencias de carga en estados excitados y generalizar las resistencias cuánticas a resistencias moleculares.

En el estado fundamental lo haremos planteando la dependencia de los momentos dipolares respecto a la longitud del puente y comparando esta dependencia con resultados experimentales. Analizaremos el sentido físico a un valor extremo del momento, ésto es, L tendiendo a infinito ($L \rightarrow \infty$).

Por otra parte, el rol del puente y efecto electrónico a distancia en el estado fundamental lo abordaremos también a través de los corrimientos químicos de las líneas de RMN ^{13}C . Para ello correlacionaremos las líneas de especies con puente doble y triple y compararemos sus corrimientos químicos relativos. Específicamente, proponemos correlacionar las líneas de RMN de ^{13}C de *difenilacetileno* disustituídos en posiciones terminales (puente triple) y comparar con *trans-estilbeno* (puente doble). Ello permitirá identificar las diferentes contribuciones de las densidades de carga sobre la estructura molecular con especial énfasis sobre el puente que separa los grupos Dadores y Aceptores. Particularmente sobre la correlación *trans-estilbeno* y *difenilacetileno* ya que la diferencia entre ambos es el tipo de puente: doble en el primero y triple en el segundo.

Complementaremos este análisis correlacionando, estas líneas en estado fundamental con las transferencias de carga, resistencias cuánticas y resistencias moleculares obtenidas en el estado excitado. Esta discusión no se ha abordado exhaustivamente en la literatura y creemos que será también un aporte novedoso.

Para alcanzar una visión global de los procesos de transporte electrónico, no sólo a nivel teórico en estados excitados y fundamental, realizaremos una caracterización eléctrica de algunos de estos materiales en ausencia de dopante con el objeto de establecer en que órdenes de magnitud se hallan sus valores de resistencias y conductividad. En este contexto, dado que propiedades como resistencia y conductividad pueden presentar tendencias distintas en estados electrónicos distintos, intentaremos ver si es posible correlacionar estas propiedades entre los estados fundamental y excitado, y establecer una correspondencia entre los resultados macroscópicos y microscópicos obtenidos.

Finalmente, analizaremos el efecto de campo eléctrico sobre las transferencias de carga aplicando un campo eléctrico en el sentido del eje principal del oligómero. Aquí se correlacionarán energías de transición, transferencias de carga y resistencias cuánticas con dos propiedades, longitud del puente y módulo del campo eléctrico. Se discutirán estos resultados a valores extremos del módulo del campo.

Objetivos específicos

De acuerdo a los antecedentes que hemos presentado en esta Tesis, la resolución del problema que estamos planteando y la contrastación de la hipótesis que nos hemos propuesto, será alcanzable con el desarrollo de los siguientes objetivos:

- i) Síntesis de un material modelo para transferencias de carga electrónica con puente triple enlace, caracterización espectroscópica y comparación con otros materiales orgánicos afines.
- ii) Estudio, tanto experimental como teórico, del efecto del alargamiento del puente sobre los momentos dipolares en el estado fundamental y sobre las energías de transición, transferencias de carga y resistencias cuánticas en el estado excitado. Con esto pretendemos alcanzar una generalización del efecto puente en ambos estados.
- iii) Discusión del efecto electrónico a distancia sobre el puente en el estado fundamental observando las bandas de interés (IR y RMN), de las bandas de absorción UV-vis en el estado excitado y su correlación con las transferencias de carga y resistencias cuánticas.
- iv) Examen de la resistencia y conductividad eléctrica a nivel macroscópico, en el estado fundamental, en los materiales seleccionados en ausencia de dopante.

Materiales propuestos para esta investigación

Estudio de propiedades electrónicas

Los materiales seleccionados para abordar esta problemática se presentan en la Figura 1 agrupadas en cuatro series oligoméricas.

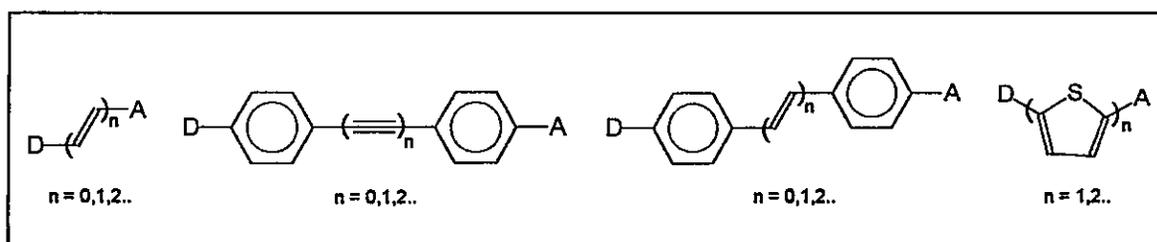
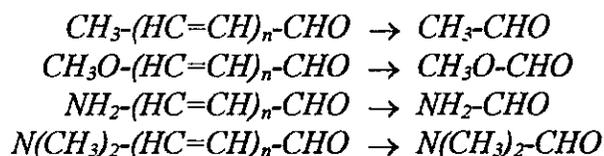


Figura 1. Oligómeros propuestos para el estudio de transferencias de carga Dador-puente-Aceptor (D-p-A) y propiedades electrónicas en el estado fundamental y excitados: polienos trans derivados de *acetileno*, poliinos derivados de *difenilacetileno*, polienos trans derivados de *estilbeno* y polienos trans derivados de *tiofeno*

Se iniciará este estudio con oligómeros poliénicos trans derivados de *acetileno*. Se han elegido como grupos Dadores a CH_3- , CH_3O- , NH_2- y $N(CH_3)_2-$, y como Aceptor a $-CHO$, con $n = 0$ a 10 . Este último grupo se ha elegido particularmente porque tenemos experiencia en estudio de moléculas con grupo carbonilo. Trataremos el puente poliénico como un elemento conductor anisotrópico y cuasiunidimensional. Este aspecto simplifica enormemente la fenomenología del transporte electrónico. En estos sistemas se examinará con detalle los momentos dipolares, las energías de transición, las transferencias de carga y resistencias cuánticas.

Todos estos sistemas poseen como mínimo un doble enlace que conecta los grupos dadores y aceptores. Con el propósito de referenciar las transferencias de carga de estos oligómeros con un sistema que posibilite la máxima transferencia de carga, hemos escogido *acetaldehído*, *formato de metilo* y *N,N-dimetilformamida*, todas especies correspondientes a $n = 0$. Con ello se establece la menor distancia posible entre ambos grupos, de acuerdo con:



Éstos serán nuestros materiales prototipo. Los resultados que logremos con ellos serán determinantes para la construcción de los modelos de transferencias de carga y para comparar con los otros sistemas que son de mayor complejidad.

Especial atención brindaremos a oligómeros poliínicos derivados de *difenilacetileno*. La incorporación de estos materiales es relevante debido a que con ello se intercala un puente con simetría cilíndrica, asimilable a un conductor 1D. Esta geometría favorece el tratamiento analítico. En estos sistemas abordaremos energías de transición y transferencias de carga, pero no momentos dipolares debido a los escasos valores encontrados en la literatura, lo que no permite un estudio sistemático, menos aún para establecer la dependencia de esta propiedad respecto del puente. Esto es una severa limitante, ya que en general, hay una menor cantidad de este tipo de materiales sintetizados e informados en la literatura que en el caso de polienos.

De esta serie se propone específicamente la síntesis con *D*: CH_3O- , *A*: $-CHO$ y $n = 1$. Se eligió este grupo dador debido a que es un dador intermedio, no sufre mayores riesgos durante el proceso de síntesis y porque tenemos experiencia en el estudio de moléculas con este grupo. Un mejor dador habría sido un grupo amino, pero se descartó debido a que este último grupo es sensible al pH, puede dimerizar y en definitiva introducir otras variables que entorpecen la comprensión del proceso de transferencia.

Complementaremos estos estudios con otro oligómero similar, *D*: CH_3O- , *A*: $-NO_2$ y $n = 1$, que fue obsequiado por el Profesor Todd Marder de la Universidad de Waterloo [45]. Este último nos será de gran utilidad para comparar las asignaciones de bandas y las transferencias de carga en el estado excitado con respecto al compuesto sintetizado en este Tesis. Repetiremos estas asignaciones en el estado fundamental mediante caracterización vibracional de RMN 1H y ^{13}C , de masas y cromatografía en placa fina y otras propiedades fisicoquímicas. Particularmente, será de utilidad la

correlación que establezcamos entre las líneas de RMN ^{13}C de ambas especies. Esto permitirá apreciar las diferentes contribuciones de las densidades de carga sobre ambas estructuras, particularmente la contribución del puente.

En el estado excitado será de gran utilidad también incluir de la literatura oligómeros poliénicos derivados de *trans-estilbeno*. Ellos tienen una estructura molecular similar a poliinos, excepto el puente poliénico. Sus energías de transición experimentales y el cálculo de sus transferencias de carga nos permitirán calcular y comparar las resistencias moleculares entre ambos sistemas para intentar establecer cual puente es menos resistivo en el estado excitado.

Para complementar el estudio en estados excitados de los materiales anteriores, hemos incluido un oligómero poliénico heterocíclico, un derivado de *trans-bitiofeno* con *D*: $N(\text{CH}_3)_2$ - y *A*: $-\text{NO}_2$ obsequiado por el Profesor Franz Effenberger de la Universidad de Stuttgart [46]. Estos sistemas, conformando polímeros y bajo dopamiento están considerados como prototipos entre los materiales orgánicos conductores. Por lo tanto es relevante racionalizar los resultados que obtengamos con respecto al conjunto de los otros materiales considerados. Con ellos abordaremos el estudio de las transferencias de carga, resistencias cuánticas y resistencias moleculares.

Estudio de propiedades eléctricas

Finalmente, para una caracterización eléctrica en el estado fundamental, se propone el uso de los siguientes materiales que se presentan en la Figura 2.

La inclusión de los derivados de *difenilacetileno* (1ª columna) es relevante debido a que las dos tienen un mismo tipo de puente y similar estructura, excepto el grupo aceptor. De esta forma podremos comparar resistencias y conductividades en el estado fundamental de ambas especies, e intentaremos correlacionarlas con las transferencias de carga hacia el grupo aceptor, calculadas en el estado excitado. Este planteamiento se hace extensivo a derivados de *cinamaldehído* y *estireno* (2ª columna) ya que tienen puente doble y difieren sólo en el grupo aceptor. La inclusión de derivados de *trans-estilbenos*

con puentes dobles habría permitido una comparación mas precisa con derivados de *difenilacetileno*, pero no disponemos de ellos.

Finalmente, incluiremos en este análisis la última especie propuesta (derivados de *trans-bitiofeno*) en el curso del cual veremos también si es posible establecer una correlación entre nuestros cálculos de transferencia de carga en el estado excitado y la conductividad en el estado fundamental en ausencia de dopamiento. Esta última propiedad aparece informada en la literatura, pero sólo para polímeros de *tiofeno* sin sustituyentes, sin embargo, este valor nos proporcionará una estimación útil para calibrar nuestras mediciones.

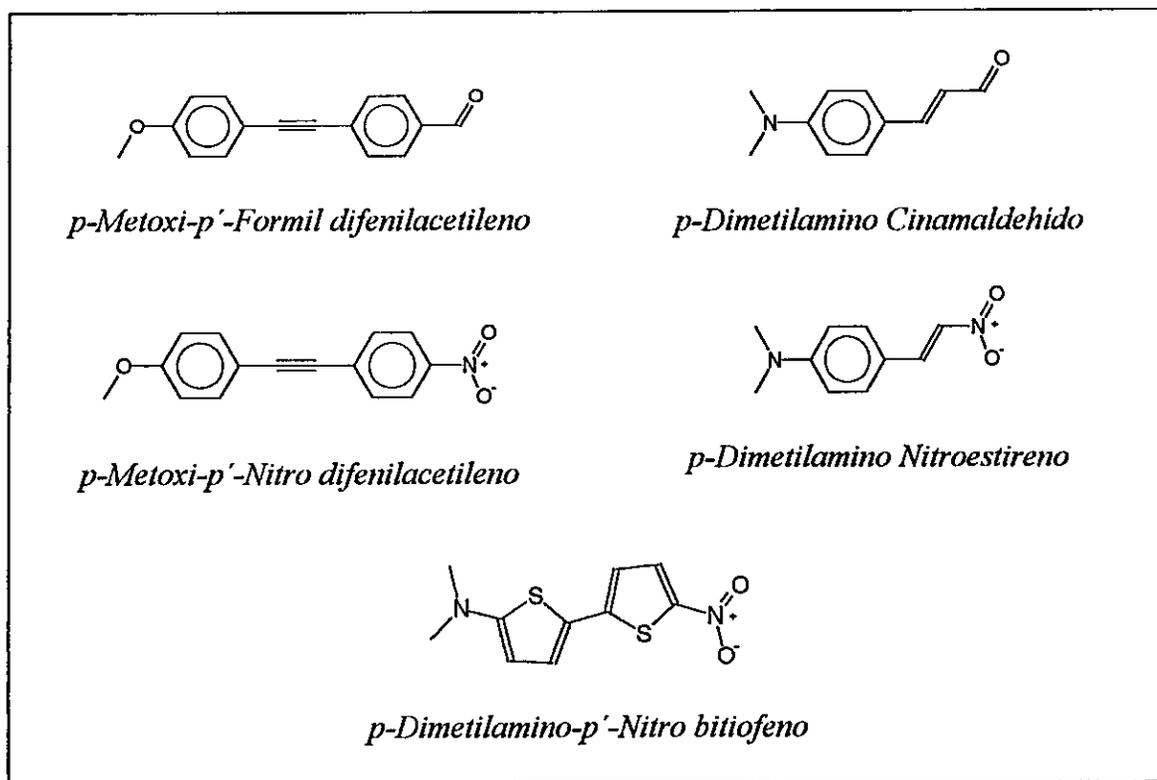


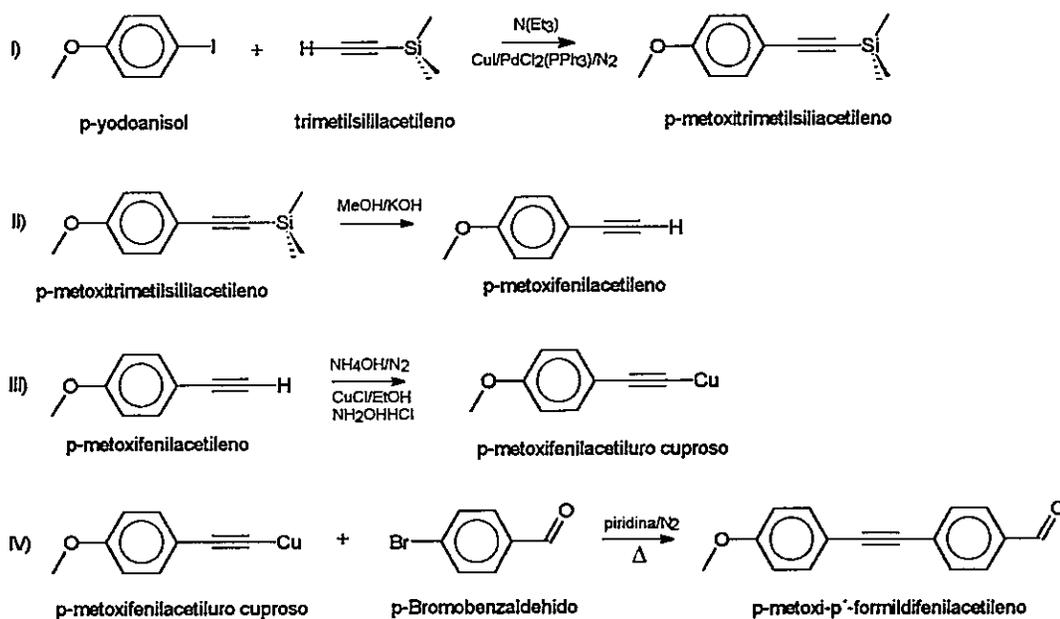
Figura 2. Oligómeros propuestos para el estudio de propiedades eléctricas en el estado fundamental: derivados de *difenilacetileno*, *cinamaldehido*, *estireno*, y *tiofeno*

CAPÍTULO II

MÉTODOS EXPERIMENTALES

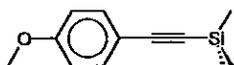
2.1. Síntesis de *p*-Metoxi-*p'*-Formil difenilacetileno y sus intermediariosEsquema general de síntesis de *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno

La síntesis de este material se obtuvo a partir de los intermediarios: *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno y *p*-Metoxifenilacetiluro cuproso y se realizó de acuerdo al siguiente esquema:



Todos los reactantes empleados para la síntesis del material propuesto, *p*-Metoxi-*p*'-Formil difenilacetileno, (*D*: CH_3O -, *A*: $-\text{CHO}$ y $n = 1$) fueron reactivos comerciales y se usaron sin purificación adicional: *p*-yodoanisol (ALDRICH), trimetilsililacetileno (ALDRICH), Diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) (ALDRICH), *CuI* (Merck), *CuCl* (Merck), NH_2OHHCl (Merck) y *p*-bromobenzaldehído (ALDRICH). *EtOH* (p.a. Merck) y NH_4OH (p.a. Baker) se usaron directamente de su envase de origen. Trietilamina (Riedel de Haën) y piridina (Riedel de Haën) fueron deshidratadas destilándolas sobre cloruro de calcio (ALDRICH) y almacenadas bajo atmósfera inerte. Todos los materiales de vidrio empleados: tubos Schlenk, burbujeadores de gas, balones de reacción de una boca y tres bocas, columnas de reflujo, columnas de destilación y reservorios de solventes anhidros fueron desecados a 90°C durante 72 hrs. previas a la reacción.

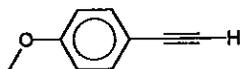
Síntesis de *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno



A una solución de *p*-yodoanisol (6.03 g, 26.92 mmol) en trietilamina seca (60 ml) fue adicionado 362 mg de *CuI* (1.89 mmol) y 434 mg de Pd (II) (0.61 mmol) [47], Ver reacción I. La solución fue agitada durante 1 hora, a continuación se agregó trimetilsililacetileno (3.51 g, 35.73 mmol). La mezcla de reacción se agitó por 12 horas a temperatura ambiente. Después de filtrar, el solvente es removido bajo presión reducida hasta sequedad dejando un producto aceitoso de color café rojizo, 5.29 g (25.88 mmol, rendimiento 72%) correspondiente a *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno, el cual fue eluido en mezcla *Hexano/Tolueno* = 2/1. La banda con $r_f = 0.60$ a 254 nm corresponde a este producto.

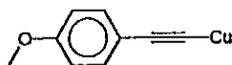
* Inicialmente se usó *p*-Metoxifeniltrietilsililacetileno como precursor de *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno y posteriormente este reactivo. Ambos fueron caracterizados espectroscópicamente y cromatográficamente. La diferencia entre ambos, dado por los grupos alquilo trimetil y trietil se manifiesta sólo a nivel cinético en el protocolo de síntesis y no es relevante para la hipótesis ni los objetivos de esta Tesis.

Síntesis de *p*-Metoxifenilacetileno



El producto aceitoso *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno (5.1 g, 25 mmol) fue hidrolizado por 12 horas en mezcla *MeOH/KOH* (100 ml de *MeOH* y 40 ml *KOH* 2N) [48,49], Ver reacción II. La solución fue filtrada y extraída cuatro veces en *diétiléter* (4x200 ml). La porción etérea fue puesta en *sulfato de sodio* anhidro por cuatro horas y luego filtrada. El solvente es removido lentamente a temperatura ambiente, dejando un producto aceitoso amarillo pálido correspondiente a *p*-Metoxifenilacetileno, obteniéndose 3.17 g (24 mmol, 96 % rendimiento). Este producto fue eluido en mezcla *Hexano/Tolueno* = 2/1, desplegando una banda con $r_f = 0.54$ a 254 nm.

Síntesis de *p*-Metoxifenilacetileno cuproso



A una solución de *p*-Metoxifenilacetileno (1.52 g, 11.50 mmol) en *EtOH* (50 ml) fue adicionada una solución de *CuCl* (1.74 g, 17.57 mmol) en *amonio* (150 ml) [47,50] en un tubo Schlenk y *Clorhidrato de Hidroxilamina* (1.35 g, 19.42 mmol) para prevenir oxidación de *Cu(I)*, Ver reacción III. En ambas soluciones se burbujea nitrógeno a través de un tubo capilar. La mezcla reaccionante se mantuvo durante 10 horas bajo atmósfera inerte. El precipitado brillante obtenido fue filtrado y lavado tres veces con agua, etanol y éter. El sólido amarillo canario obtenido fue llevado a una campana desecadora a 20°C (1 mm Hg) por 4 horas, obteniéndose 1.94 g (9.96 mmol, 86 % rendimiento) de este producto.

Síntesis de *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno



En un balón de fondo redondo de 200 ml, equipado con barra agitadora, capilar de nitrógeno y condensador de reflujo ajustado a una trampa desecadora se dispusieron 172 mg (0.93 mmol) de *p*-Bromobenzaldehído y *piridina* seca (80 ml) [51,52], Ver reacción IV. El balón fue purgado con nitrógeno, y mientras se agitaba se agregó 110 mg (0.56 mg) de *p*-Metoxifenilacetileno cuproso. Este balón y su contenido fueron calentados a 115 °C por 24 horas con agitación y burbujeo. Posteriormente a la adición de *p*-Metoxifenilacetileno cuproso se formó un sólido lechoso amarillo. Después del calentar este sólido se disolvió lentamente hasta dar una solución amarilla. A medida que la reacción progresaba el color de la solución viró de un amarillo brillante a un ambarino rojizo claro. Completada la reacción se enfrió y destiló con un azeótropo ternario (*piridina*/*benceno*/*EtOH* = 1/4/16) hasta remover totalmente la *piridina*. El líquido remanente fue entonces eluído en mezcla éter de petróleo/acetato de etilo = 7/1. La banda con $r_f = 0.42$ a 365 nm permitió obtener 22 mg (0.09 mmol, 16 % rendimiento) correspondiente a *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno.

2.2. Caracterización espectroscópica de *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Metoxifenilacetiluro cuproso, *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno y *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno

Espectroscopía Infrarrojo normal y lejano

Los espectros Infrarrojo se registraron en un espectrómetro Perkin-Elmer System 2000 FT-IR Raman, los IR lejano fueron registrados en un espectrómetro Bruker FT-IR. Los espectros IR en fase líquida fueron registrados sobre ventanas de NaCl, los sólidos en KBr y los de IR lejano en pellets de polietileno.

Espectroscopía RMN ^1H y ^{13}C

Los espectros RMN ^1H y ^{13}C fueron registrados en un espectrómetro Bruker de 300 Mhz, en *acetona* deuterada, con TMS como referencia interna y a temperatura ambiente.

Espectroscopía electrónica UV-vis

Los espectros UV fueron registrados en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 11, en celdas de cuarzo de 10 mm de paso óptico, usando *EiOH* y *cloroformo* como referencia. La balanza usada para la determinación cuantitativa de los coeficientes de absortividad molar fue una microbalanza Sartorius 2434.

Espectroscopía de Masas

Los espectros de Masas se registraron en fase sólida en un espectrómetro de masas TRIO 1000 Fisons Instruments, con detector de cuadrupolo. Se empleó la técnica de impacto electrónico con rampa de temperatura: $T_{\text{inicial}} = 50^\circ\text{C}$ ($t = 0$ a 2 min), $50^\circ/\text{min}$ ($2 < t < 10$ min) hasta $T_{\text{final}} = 450^\circ\text{C}$ ($t = 10$ a 12 min), muestreándose hasta $M^+ = 900$ g/mol.

2.3. Caracterización fisicoquímica de *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Metoxifenilacetiluro cuproso, *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno y *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno

Descripción física

Los materiales en fase líquida fueron inspeccionados visualmente bajo luz natural. Los sólidos fueron inspeccionados mediante un microscopio de reflexión CARL-ZEISS 69977.

Rendimientos

Los rendimientos de los productos obtenidos fueron calculados haciendo el cociente, en unidades de mmol, del producto obtenido respecto al reactivo limitante.

Punto de fusión

El punto de fusión de los sólidos obtenidos se midió en tubos capilares en un equipo Thomas Hoover UNIMELT, Arthur Thomas Co., en el rango 110° a 235° C.

Solubilidad

La solubilidad fue probada en solventes de diversa polaridad: apolares, polares apróticos y polares próticos.

Cromatografía de capa fina

La cromatografía de capa fina (TLC) analítica y preparativa fue desarrollada sobre sílica soportada sobre vidrio, con revelador de 254 nm, de 250 μm y 1 mm de espesor, respectivamente. Como eluyente se empleó una mezcla de *Hexano/Tolueno* = 2/1 y *Éter de petróleo/Acetato de Etilo* = 7/1. Se ocupó una cámara pequeña para la cromatografía analítica y un tanque de elución para la cromatografía preparativa.

2.4. Caracterización eléctrica de *p*-Dimetilamino Cinamaldehído, *p*-Dimetilamino Nitroestireno, *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno, *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno y *p*-Dimetilamino-*p'*-Nitro-bitiofeno

p-Dimetilamino Cinamaldehído (ALDRICH), fue ocupado directamente de su envase de origen; *p*-Dimetilamino Nitroestireno fue purificado previamente por sublimación en dedo frío; *p*-Metoxi-*p'*-Formil difenilacetileno sintetizado durante la presente Tesis, fue purificado por cromatografía en placas preparativas de sílica, *p*-Metoxi-*p'*-Nitro difenilacetileno fue usado sin purificación adicional y *p*-Dimetilamino-*p'*-Nitro bitiofeno, se empleó directamente de su envase de origen.

Las celdas de conductividad fueron preparadas mediante dos métodos: películas y pastillas. En el caso de las películas, los materiales orgánicos propuestos se depositaron sobre sustratos metálicos conductores mientras que las pastillas fueron conformadas en una prensa.

La resistencia en el estado fundamental de los materiales planteados vamos a caracterizarlas por el método de dos puntas tanto bajo tensión c.c. como c.a. Para esto dispondremos los materiales en pastillas prensadas y películas delgadas depositadas sobre sustratos metálicos conductores. Los contactos que utilizaremos serán de pastas metálicas. Supondremos que la corriente que fluye desde una punta hasta el sustrato metálico o viceversa lo hace a través del contacto barriendo un cilindro de área circular A y longitud L , donde A ó sección viene dado por el contacto y L viene dado por el espesor ó altura de la película.

2.4.1. Preparación de materiales orgánicos: películas

Formación de películas y elección del sustrato metálico

Las películas fueron preparadas por tres métodos: evaporación lenta de solvente de solución orgánica en frío, evaporación lenta de solución orgánica en caliente y fusión de material orgánico en ambiente de nitrógeno. Los sustratos metálicos ensayados en forma de celdas fueron las siguientes: Si, Si recubierto con Al (Al/Si), con Pt (Pt/Si), con Ti (Ti/Si) y con Au (Au/Si). Ellos fueron proporcionados por el Laboratorio de Caracterización Eléctrica de la CCHEN.

Por evaporación lenta de solvente de solución en frío

Se ensayó la formación de películas sobre Si y Au/Si por evaporación lenta de solución de *p*-Dimetilamino Cinamaldehído disuelto en cloroformo frío.

Por evaporación lenta de solvente de solución en caliente

Se ensayó la formación de películas sobre Si y Au/Si por evaporación lenta de solución de *p*-Dimetilamino Cinamaldehído y *p*-Metoxi-*p'*-Nitro difenilacetileno disuelto en cloroformo caliente.

Por fusión de material orgánico en ambiente inerte

Se ensayó la formación de películas mediante fusión en ambiente de nitrógeno sobre Si, Al/Si, Ti/Si, Pt/Si y Au/Si. Mediante un microscopio de reflexión CARL-ZEISS 69977 se examinó la morfología estructural de las películas formadas: homogeneidad de la superficie, presencia de grietas y poros.

Películas delgadas y elección de contactos eléctricos

Se ensayaron contactos de Pt y Ag. Los contactos de pasta de Pt y Ag, fueron de procedencia ENGELHARD y DEMETRON, respectivamente, y los de Ag evaporada provinieron de Ag metálica. Los contactos de pasta de Ag se depositaron mediante tubos capilares embebidos en la pasta. Los de Ag metálica se hicieron evaporando y depositando este metal al vacío a una presión de 10^{-5} torr, y sosteniendo en un portaobjeto, en la dirección del haz evaporado, los substratos metálicos con material orgánico depositados y cubiertos con rejillas metálicas con perforaciones circulares de 0.5 mm de diámetro.

Determinación de áreas de los contactos

Las áreas de los contactos fueron determinadas midiendo los diámetros de las secciones circulares por comparación con una regleta de 1 mm graduada en centésimas.

Determinación de espesores de las películas

El espesor ó altura de las películas en la zona de contacto fue determinada mediante un microscopio TITAN (Tool Supply Co. , Inc.) acoplado con un micrómetro digital TITÁN a través de un vástago de desplazamiento. El ajuste del enfoque se corresponde con el desplazamiento del vástago del micrómetro, obteniéndose así una lectura directa del espesor de la película.

Caracterización de la resistencia eléctrica en películas

Mediante tensión c.c.

Se usó el método de dos puntas, una punta (de W) sobre una plataforma metálica conductora y la otra en el contacto de Ag sobre la superficie de la película. Todas las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente, 18 - 22°C.

La fuente de poder para la excitación c.c. y el medidor de corriente c.c. usado fue un picoamperímetro KEITHLEY 595. El rango de voltaje aplicado fue de -20 a 20 V a una rapidez de barrido de 0.1 V/s.

Mediante tensión a.c.

El analizador de Impedancia usado fue un SI-1260 SCHLUMBERGER. Los potenciales alternos aplicados fueron de 1, 2 y 3 V en el rango de frecuencias de 100 Hz a 10 Mhz.

Caracterización de la conductividad específica en el estado fundamental

Las conductividades de estos materiales fueron evaluadas de la parte lineal u óhmica de aquellas curvas de corriente-potencial c.c. más resistivas. Para ello se utilizaron también las áreas medidas de los contactos de Pt o Ag y el espesor de la película donde está situado el contacto.

Ensayo de estabilidad en el tiempo de la corriente eléctrica

El ensayo se realizó fijando un valor de potencial c.c. determinado sobre un buen contacto en la celda de conductividad y posteriormente, dejando evolucionar la corriente en función del tiempo.

2.4.2. Preparación de materiales orgánicos: pastillas

Las pastillas fueron formadas prensando el material orgánico. Los materiales usados fueron *p-Dimetilamino Cinamaldehido* y *p-Dimetilamino Nitroestireno*. La presión empleada fue de 2 ton. met. de presión. Los contactos de Au fueron depositados mediante salpicado al vacío (sputtering).

Para el procedimiento de sputtering se utilizó un equipo CrC-150 Sputtering System, Plasma Sciences Inc. en atmósfera de Ar y Au como blanco. La presión de evacuación fue de $6.5 \cdot 10^{-5}$ torr y de deposición de $5.9 \cdot 10^{-3}$ torr, la polarización fue de 300 V y la tasa de deposición fue de 1.1 Å/s hasta lograr una monocapa de 30 Å de espesor.

Caracterización de la resistencia eléctrica

Mediante tensión c.c.

Se usó el método de dos puntas. Una de las puntas sobre un contacto excita el material mientras que la otra lee la corriente que circula por la pastilla. Ambas puntas tocan los contactos de Au sobre la superficie de la pastilla. A estas puntas se conectaron los cables del picoamperímetro KEIHTLEY 595, y se midió de acuerdo a la metodología usada en el caso de películas.

Mediante tensión a.c.

Se utiliza la misma geometría anterior, conectándose los cables conectores desde el portamuestra al analizador de Impedancia y de acuerdo a la metodología usada mediante tensión c.c.

CAPÍTULO III

MÉTODOS TEÓRICOS

3.1. Cálculos abordados en materiales bajo estudio.

Los métodos teóricos empleados en los materiales bajo estudio: *p*-Metoxitrimetilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Dimetilamino Cinamaldehído, *p*-Dimetilamino Nitroestireno, en polienos trans derivados de acetileno, poliinos derivados de difenilacetileno, polienos trans derivados de estilbeno y tiofeno comprenden los siguientes cálculos:

Optimización de geometrías moleculares en el estado fundamental

La optimización de geometrías en el estado fundamental se realizó usando el método semiempírico de cálculo ZINDO (*Zerner Intermediate Differential Overlap*) [53] bajo la opción INDO/1. Como punto de partida se tomó geometría estándar [54] para todos los oligómeros, desde $n = 1$ hasta $n = 10$. A continuación el método hizo uso de algoritmos iterativos que buscan un mínimo en la energía total de cada molécula hasta alcanzar en este mínimo relajación total del sistema, ó geometría óptima.

Momentos dipolares en el estado fundamental

El cálculo de los momentos fue realizado mediante los métodos semiempíricos: AM1, PM3, CNDO, INDO/1 e INDO/S-CIS y también ab initio con base mínima, implementados en HyperChem [55]. Previamente se optimizaron todas las geometrías con cada uno de los métodos anteriores.

Energías de transición a estados electrónicos excitados

Este cálculo se realizó a continuación de la optimización según ZINDO. Se usó el mismo método anterior (ZINDO) bajo la opción INDO/1, pero parametrizado para espectroscopía ZINDO/S-CIS (*Zerner Intermediate Differential Overlap/Spectroscopy-Configuration Interaction Singlets*). Se consideró capa cerrada e interacción de configuraciones con un total de 111 monoexcitaciones singuletes y los 10 primeros estados electrónicos generados por la interacción de configuraciones (estados CI).

Asignación de bandas en estados electrónicos excitados

Las asignaciones de banda de transferencia de carga correspondientes a estados singuletes excitados (π, π^*) se efectuaron seleccionando aquellas transiciones cuyas energías teóricas comparables con las energías experimentales de las bandas electrónicas en el rango UV-vis, al mismo tiempo que, la fuerza del oscilador y momento dipolar de transición se correspondan con la descripción de una transición de estas características. Por ejemplo, la mayor parte de las bandas seleccionadas corresponden a transiciones del estado fundamental $S_0(\pi, \pi^*)$ al primer estado singulete excitado $S_1(\pi, \pi^*)$, con momento de transición polarizado en el plano de la molécula, y con una fuerza del oscilador de magnitud correspondiente a transiciones (π, π^*).

Densidades de carga en estados electrónicos excitados

El cálculo de las densidades de carga en estados excitados se realizó mediante ZINDO/S-CIS, al mismo tiempo que el cálculo realizado en las energías de transición. Las densidades de carga se tomaron directamente de los valores calculados agrupados por centro y por estado CI. En todos los casos el estado fundamental corresponde al estado CI = 1, y el primer estado excitado (π, π^*) viene definido en cada caso entre aquellos 10 primeros estados CI calculados.

Transferencias de carga en estados electrónicos excitados

Las transferencias de carga se obtuvieron haciendo la diferencia entre las densidades de carga del estado excitado respecto del estado fundamental, según $\Delta Q_A = Q_{ex} - Q_o$.

Las especies Dador-Aceptor sin doble enlace ($n = 0$) se han tomado como moléculas de referencia para las transferencias de carga.

Transferencias de carga normalizadas en estados electrónicos excitados

Las transferencias de carga hacia el grupo aceptor, normalizadas ahora respecto a una referencia, se han representado por Q_r , y vienen dadas por el cuociente entre la variación de las densidades de carga del estado excitado respecto del estado fundamental, de acuerdo con $Q_r = \Delta Q_A^n / \Delta Q_A^{n=0}$, $1 \leq n \leq 10$.

Resistencias cuánticas en estados electrónicos excitados

Las resistencias cuánticas se han tomado de la literatura [25] y vienen dadas por el inverso de la transferencia de carga normalizada, $R = 1 / Q_r$, descritas en el párrafo anterior.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. Caracterización espectroscópica y fisicoquímica de materiales sintetizados

Estos resultados se presentan en el Apéndice A.

4.2. Caracterización eléctrica de *p*-Dimetilamino-Cinamaldehido, *p*-Dimetilamino Nitroestireno, *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno, *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno y *p*-Dimetilamino-*p*'-Nitro-bitiofeno

4.2.1. Películas

Películas y elección de sustratos metálicos

Por evaporación lenta del solvente de solución en frío

Las películas formadas sobre Si y Au/Si de *p*-Dimetilamino-Cinamaldehido mostraron bajo el microscopio cúmulos cristalinos, con abundantes islas y sustrato metálico descubierto.

Por evaporación lenta del solvente de solución en caliente

Las películas formadas sobre Si y Au/Si de *p*-Dimetilamino-Cinamaldehido mostraron bajo el microscopio la formación de sectores de apariencia vítrea y espesor homogéneo, con presencia de algunas grietas y poros.

Sólo la caracterización eléctrica de la especie *p-Dimetilamino-Cinamaldehído* sobre Au/Si y depositada por evaporación lenta de solvente fue satisfactoria, en contraposición a los ensayos realizados con *p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno*, ya que la mayor parte de los contactos sobre Si y Au/Si evidenciaron cortocircuito. Esto se debió probablemente a la presencia de grietas y/o poros demasiados pequeños para poder visualizarlos por el microscopio y que pueden estar situados bajo los contactos de Pt ó Ag. Es por ello que este método se descartó para la caracterización eléctrica.

Por fusión en ambiente inerte

Las películas formadas sobre Si, Al/Si, Ti/Si, Pt/Si y Au/Si de *p-Dimetilamino Cinamaldehído* mostraron bajo el microscopio un aspecto vítreo. Sin embargo, particularmente sobre el sustrato de Au/Si el material fundido evidenció mejor mojabilidad respecto a los otros sustratos metálicos, proporcionando adicionalmente, películas homogéneas, sin grietas ni poros. Las películas formadas mostraron bajo el microscopio la ausencia de grietas y/o poros en todos estos sustratos. Probablemente, sobre sustrato Au/Si parece verificarse buena continuidad eléctrica de la interface metal-orgánico.

Películas y elección de contactos eléctricos

de Pasta de Pt

La pasta de Pt empleada en el caso de películas formadas por evaporación en caliente de solventes permitió buenos contactos y determinación de corrientes reproducibles, sin embargo, nunca solidificó bien.

de Pasta de Ag

La pasta de Ag se empleó en cuatro de los cinco materiales depositados en películas ya sea por evaporación lenta de solvente o por fusión en ambiente de nitrógeno. En todos estos casos evidenció solidificación dentro de los 10 min. siguientes al depósito en la superficie de la película, buenos contactos eléctricos y corrientes reproducibles.

de Ag evaporada

Los contactos de Ag evaporada se emplearon en el caso de películas de *p-Metoxi-p-Formil-difenilacetileno*.

Resistencias eléctricas y conductividades en el estado fundamental

En la Tabla I se presenta la caracterización de las resistencias y conductividades eléctricas en el estado fundamental de los materiales orgánicos bajo estudio en sustratos de Au/Si. En la primera columna se presentan las resistencias derivadas de curvas I-V (c.c.), en la segunda las resistencias obtenidas por impedancia (c.a.) y en la tercera las conductividades derivadas de las curvas I-V (c.c.) de la primera columna conjuntamente con mediciones de espesor de la película y área del contacto. Según esta Tabla las magnitudes de las resistencias c.c. son del orden $\sim 10^{12} \Omega$, $\sim 10^{10} \Omega$ para las resistencias c.a. y $\sim 10^{-12} \text{ S/cm}$ para la conductividad, mostrando dispersiones en el rango 14 - 50 %, 17 - 50 % y 14 - 75 %, respectivamente. En la Figura 3 se presentan las curvas I-V (c.c.) para los materiales bajo estudio. En la Figura 4 se presenta un diagrama de Nyquist solamente para *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno* depositado sobre sustratos de Au/Si.

Corrientes mayores que 1 μA fueron rechazadas y atribuidas a ruptura de la película ó a pérdidas causadas por defectos microestructurales (poros y/o grietas).

A potenciales de excitación mayores de 10 V todas evidenciaron no linealidad en la corriente medida.

Estabilidad en el tiempo de la corriente eléctrica

Este ensayo se aplicó solamente a la especie *p-Dimetilamino Cinamaldehído*. Para ello se aplicó un potencial de 10 V y se dejó evolucionar la corriente en función del tiempo. Después de 100 s la corriente leída se estabilizó en el rango 0.70 - 0.85 pA. Se infirió que el material orgánico no evidenció alteraciones eléctricas que permitan asumir un cambio ni en las propiedades estructurales ni en las electrónicas.

Resumen acerca de sustratos metálicos y contactos eléctricos

El método óptimo de formación de películas fue deposición por fusión en ambiente de nitrógeno, sobre Au/Si como sustrato metálico y contactos de Ag ya sea depositada mediante pasta o Ag evaporada. Lo óptimo fue Ag evaporada

4.2.2. Pastillas con contactos de Au por sputtering

Resistencias eléctricas y conductividad

La caracterización de la conductividad en pastillas de *p-Dimetilamino-Cinamaldehído* no fue posible debido a que no se detectó paso de corriente a través del material bajo tensión c.c. Una situación similar ocurrió bajo tensión c.a. Todos los ensayos de contacto y medición, ya sea por corrientes c.c. o por voltaje mediante Impedancia, evidenciaron que las corrientes leídas corresponden a alambres conectores de un sistema abierto. Esto se abordará nuevamente en la Discusión.

Tabla I. Resistencias c.c., resistencias c.a. y conductividades en el estado fundamental derivadas de las resistencias c.c. a temperatura ambiente de poliinos derivados de *difenilacetileno*, derivados de *cinamaldehído* y de *nitroestireno*, y polienos trans derivados de *tiofeno* depositados sobre sustratos de Au/Si

Especie	$R_{*} \cdot 10^{12}, \Omega$	$R_{**} \cdot 10^9, \Omega$	$\sigma \cdot 10^{12}, S/cm$
<i>p-Metoxi-p'-Nitro difenilacetileno</i>	35 ± 6	7 ± 1	0.2 ± 0.03
<i>p-Metoxi-p'-Formil difenilacetileno</i>	15 ± 3	8 ± 2	0.2 ± 0.05
<i>p-Dimetilamino Nitroestireno</i>	0.4 ± 0.1	> 200	0.4 ± 0.3
<i>p-Dimetilamino Cinamaldehído</i>	7 ± 1	20 ± 10	0.7 ± 0.1
<i>p-Dimetilamino-p'-Nitro bitiofeno</i>	0.01 ± 0.002	10 ± 4	70 ± 10

*. I-V (c.c.) ; **. Impedancia (c.a.)

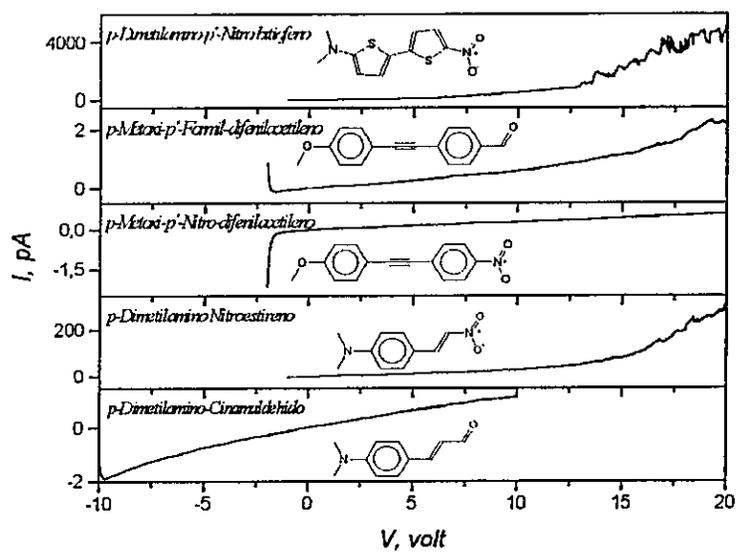


Figura 3. Curvas I-V c.c. a temperatura ambiente de *p*-Dimetilamino-Cinamaldehido, *p*-Dimetilamino Nitroestireno, *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno, *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno y *p*-Dimetilamino-*p*'-Nitro bitiofeno depositados sobre sustratos de Au/Si

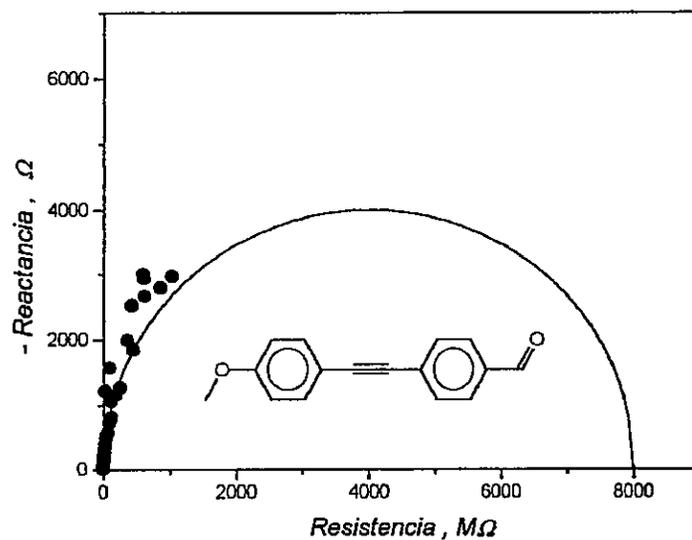


Figura 4. Diagrama de Nyquist a temperatura ambiente para *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno depositado sobre sustratos de Au/Si.

CAPÍTULO V

RESULTADOS TEÓRICOS

5.1. Momentos dipolares en el estado fundamental en polienos trans derivados de *acetileno*

En la Tabla II se presentan los momentos dipolares en el estado fundamental calculados para tres series oligoméricas. En la Figura 5 se presentan los momentos dipolares calculados para dos de las tres series oligoméricas. De acuerdo a estos resultados se aprecia un comportamiento no lineal de los momentos dipolares en función de la longitud del puente. Es interesante apreciar también que la gráfica sugiere una aproximación a un valor estacionario asintótico cuando L tiende a ser muy grande. Este aspecto lo vamos a considerar en la Discusión en términos de un modelo de transferencia de carga en el estado fundamental.

Comparación de longitudes del puente molecular calculadas en polienos trans derivados de *acetileno*

En la Tabla III se presentan las longitudes poliénicas (Å) estándar tomadas de la literatura [54] y las longitudes poliénicas calculadas en esta Tesis (longitudes óptimas), en una de las series oligoméricas del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$. De acuerdo a esta Tabla puede apreciarse que en el caso de los tres métodos empleados: *INDO*, *ZINDO* y *AMI* alcanzan valores de longitudes de puente que no difieren significativamente de las longitudes

estándares. Este es un resultado interesante que abordaremos nuevamente en la Discusión.

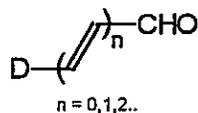


Tabla II. Momentos dipolares calculados en el estado fundamental en polienos trans derivados de acetileno

Dador	L, Å	μ , Debye							
		CNDO	INDO	AMI	PM3	ZINDO/I	ZINDO/S	STO-3G	+31G*
CH ₃ -	0	2.74	2.73	2.59	2.45	3.26	4.39	1.74	2.86
	2.81	3.68	3.63	3.44	3.16	4.13	6.05	2.31	4.14
	5.62	4.37	4.27	3.96	3.59	5.24	7.10	2.65	5.12
	8.43	4.87	4.75	4.30	3.87	5.84	7.86	2.86	5.72
	11.24	5.26	5.10	4.56	4.07	6.28	8.42	2.97	6.16
	14.05	5.54	5.30	4.73	4.21	6.61	8.83	3.05	
N(CH ₃) ₂ -	0	3.49	3.47	3.68	3.46	4.26	5.36		
	2.81	5.04	5.12	5.69	5.25	6.20	7.26		
	5.62	6.08	6.13	6.72	6.10	7.43	8.95		
	8.43	*	6.82	7.33	*	8.26	9.85		
	11.24	*	7.31	7.74	*	8.84	10.48		
	14.05	*	7.65	7.96	*	9.25	10.94		
C ₆ H ₅ -	0	2.97	3.14	2.93	2.68	3.44	5.06		
	2.81	3.79	3.98	3.64	3.26	4.31	6.32		
	5.62	4.30	4.50	3.97	3.53	4.84	7.04		
	8.43	4.65	4.85	4.18	3.70	5.20	7.53		
	11.24	4.91	5.08	4.32	3.80	5.45	7.88		
	14.05	5.02	5.24	4.38	3.88	5.59	8.10		

* el grupo dador se sale fuera del plano

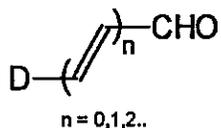


Tabla III Longitudes estándar del puente molecular (Å) tomadas de la literatura y Longitudes calculadas en tres polienos trans derivados de acetileno del tipo D-(HC=CH)_n-CHO

n	L, Å			
	estándar	INDO calc.	ZINDO/I calc.	AMI calc.
1	2.80	2.77 ± 0.02	2.78 ± 0.02	2.80 ± 0.02
2	5.60	5.55 ± 0.03	5.58 ± 0.03	5.59 ± 0.03
3	8.40	8.33 ± 0.05	8.37 ± 0.05	8.38 ± 0.05
4	11.20	11.10 ± 0.06	11.16 ± 0.06	11.18 ± 0.06
5	14.00	13.88 ± 0.07	13.95 ± 0.07	13.97 ± 0.07

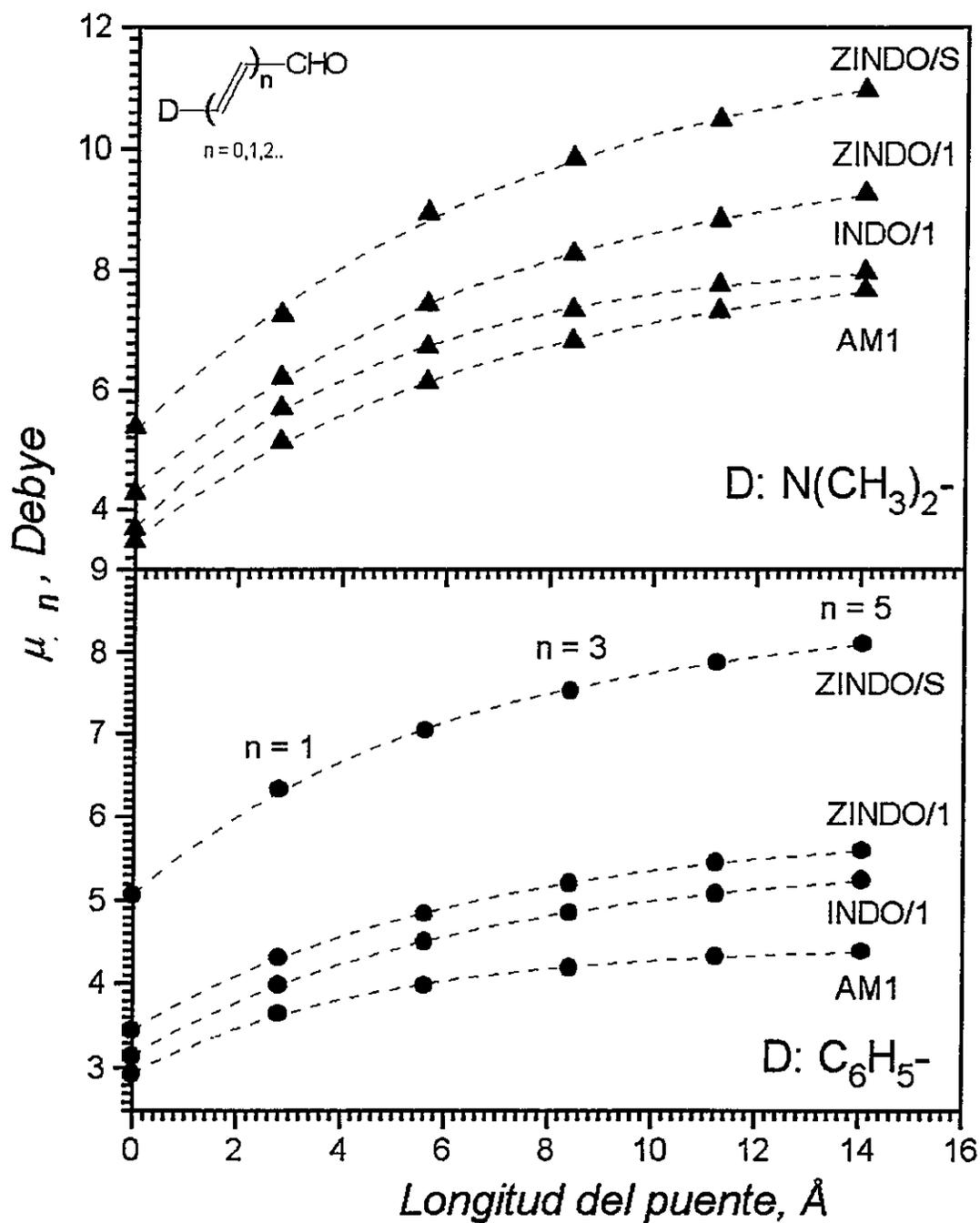


Figura 5. Momentos dipolares calculados en polienos trans derivados de acetileno

5.2. Energías de transición electrónicas a estados excitados (π,π^*) y asignación de bandas:

a) en materiales sintetizados: *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno cuproso y *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno

En la Tabla IV se presentan las energías de transición y asignaciones de bandas en materiales sintetizados. De acuerdo a estos resultados se aprecia correspondencia entre las energías calculadas en esta Tesis y los valores experimentales. Esta correspondencia nos ha permitido proponer la asignación de bandas que se usan para el cálculo de las transferencias de carga (ver Apéndice A).

b) en polienos trans derivados de *acetileno*

En la Tabla V se presentan las energías de transición a estados excitados en polienos derivados de acetileno del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$ y sus asignaciones de bandas. En la Figura 6 se presentan estas energías de transición. Según esta Tabla y Figura se aprecia correspondencia entre los valores calculados y los experimentales que disponemos por el momento. La mayor parte de las bandas asignadas están polarizadas en el plano molecular y en el sentido del eje largo. Es buen indicio para la asignación de bandas que hemos alcanzado, ver Apéndice A.

c) en poliinos derivados de *difenilacetileno*

En la Tabla VI se presentan las energías de transición y asignaciones de bandas en poliinos derivados de *difenilacetileno*. Hemos encontrado algo similar al caso de polienos trans derivados de *acetileno*.

d) en polienos derivados de trans-*estilbeno*

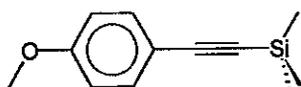
En la Tabla VII se presentan las energías de transición y asignaciones de bandas en polienos derivados de trans-*estilbeno*. Aquí también encontramos buen acuerdo, similarmente a los polienos anteriores.

e) en polienos trans derivados de *tiofeno*

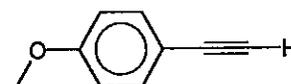
En la Tabla VIII se presentan las energías de transición y asignaciones de bandas en polienos derivados de *trans-tiofeno*. En este último caso la situación nos es distinta a las anteriores. En resumen las energías de transición calculadas con *INDO/1* (de *ZINDO*) mostró buen acuerdo con los valores experimentales en todos estos polienos. Esto otorga confiabilidad en las bandas asignadas.

Tabla IV. Energías de transición y asignación de bandas en materiales sintetizados en esta Tesis

Especie	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$		Momento dipolar de transición			Fuerza del Oscilador
	<i>exp.</i>	<i>calc.</i>	μ_x	μ_y	μ_z	f_{osc}
<i>p</i> -Metoxifeniltrimetilsililacetileno	35211	34671	-0.24	1.19	0	0.02
	38610	36579	-4.11	0.00	0	0.29
<i>p</i> -Metoxifenilacetileno	35211	34928	-0.25	1.07	0	0.02
	40000	36419	-3.41	-0.10	0	0.20
<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno	29155	29947	-8.94	-0.49	0	1.13
	-	34580	0.11	-0.98	0	0.01



p-Metoxifeniltrimetilsililacetileno



p-Metoxifenilacetileno



p-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno

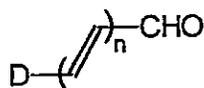

 $n = 0, 1, 2, \dots$

Tabla V. Energías de transición a estados excitados (π, π^*) y asignación de bandas en polienos trans derivados de acetileno del tipo $D-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}$

D	n	L, Å	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$		Momento dipolar de transición			Fuerza del Oscilador
			exp.	calc.	μ_x	μ_y	μ_z	f_{osc}
CH ₃ -	0	0	54945 ^a	54605*	-	-	-	-
	1	2.81	45455 ^a	43856	-4.87	-3.90	0	0.80
	2	5.62	36900 ^a	36192	6.80	4.95	0	1.20
	3	8.43	31746 ^a	31572	-8.31	-6.07	0	1.57
	4	11.24	28329 ^a	28655	9.68	7.08	0	1.94
	5	14.05	-	26713	10.91	7.97	0	2.29
	6	16.86	25445 ^a	25399	-12.01	-8.85	0	2.66
	7	19.67	-	24434	-13.04	-9.63	0	3.02
	8	22.48	-	23701	12.48	12.16	0	3.39
	9	25.29	-	23135	-14.90	-11.07	0	3.75
	10	28.10	-	22695	-15.76	-11.75	0	4.13
CH ₃ O-	0	0	-	51056*	-	-	-	-
	1	2.81	-	41837	-5.11	-3.63	0	0.77
	2	5.62	-	35089	6.97	4.84	0	1.19
	3	8.43	-	31009	8.50	5.99	0	1.58
	4	11.24	-	28367	-9.81	-7.12	0	1.96
	5	14.05	-	26544	11.02	8.02	0	2.32
	6	16.86	-	25274	-12.13	-8.89	0	2.69
	7	19.67	-	24342	-13.16	-9.67	0	3.05
	8	22.48	-	23650	14.11	10.43	0	3.43
	9	25.29	-	23105	14.99	11.15	0	3.80
	10	28.10	-	-	-	-	-	-

a.ref. [56]; ref. [57]; h : hombro; *extrapolado según exponencial

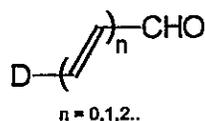
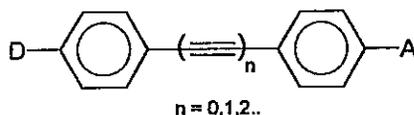


Tabla V. (continuación)

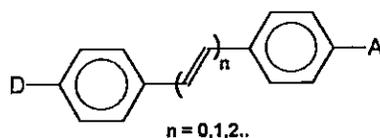
<i>D</i>	<i>n</i>	<i>L</i> , Å	ΔE , cm^{-1}		Momento dipolar de transición			Fuerza del Oscilador
			<i>exp.</i>	<i>calc.</i>	μ_x	μ_y	μ_z	f_{osc}
<i>H</i> ₂ <i>N</i> -	0	0	-	45130*	-	-	-	-
	1	2.81	-	37436	-5.62	-3.77	0	0.80
	2	5.62	-	31981	7.53	4.97	0	1.22
	3	8.43	-	28640	8.93	6.10	0	1.58
	4	11.24	-	26466	-10.23	-7.05	0	1.92
	5	14.05	-	25033	-11.36	-7.96	0	2.27
	6	16.86	-	24092	-12.41	-8.85	0	2.63
	7	19.67	-	23421	13.39	9.66	0	3.01
	8	22.48	-	22908	-14.34	-10.43	0	3.39
	9	25.29	-	22511	-15.24	-11.15	0	3.78
	10	28.10	-	22168	16.09	11.82	0	4.16
<i>(CH</i> ₃) ₂ <i>N</i> -	0	0	49261 ^b	43571*	-	-	-	-
	1	2.81	32336 ^b	35770	6.01	3.37	0	0.80
	2	5.62	27663 ^b	30747	-7.82	-4.68	0	1.20
	3	8.43	23725 ^b	27624	-9.15	-5.99	0	1.55
	4	11.24	21622 ^b	25724	-10.43	-6.94	0	1.90
	5	14.05	20346 ^b	23926	11.69	7.92	0	2.24
	6	16.86	19512 ^b	23660	12.55	8.80	0	2.62
	7	19.67	-	23061	13.55	9.60	0	2.99
	8	22.48	-	22633	-14.49	-10.41	0	3.39
	9	25.29	-	22273	-15.35	-11.15	0	3.77
	10	28.10	-	-	-	-	-	-

a. ref. [56]; ref. [57]; b. ref. [58]; h : hombro; *extrapolado según función exponencial

Tabla VI. Energías de transición y asignación de bandas en poliinos derivados de *difenilacetileno*

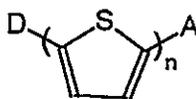
<i>n</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$		Momento dipolar de transición			Fuerza del Oscilador
			<i>exp.</i>	<i>calc.</i>	μ_x	μ_y	μ_z	f_{osc}
0	CH ₃ O-	-NO ₂	30120 ^a	29000	-7.99	-0.04	0	0.87
			-	38823	3.24	0.11	0	0.19
1	CH ₃ O-	-NO ₂	27932 [†]	27570	-8.85	-0.03	0	1.01
			38610 [†]	35116	-1.69	-0.10	0	0.04
2	CH ₃ O-	-NO ₂	-	26662	-8.72	-0.02	0	0.95
			-	32138	-1.92	0.02	0	0.05
3	CH ₃ O-	-NO ₂	-	25971	-7.93	-0.02	0	0.76
			-	30601	4.82	-0.01	0	0.33
0	H ₂ N-	-NO ₂	26881 ^a	27486	8.41	0	0	0.91
			-	36996	-3.11	0	0	0.16
1	H ₂ N-	-NO ₂	26385 ^b	26592	-9.18	0	0	1.05
			36496 ^b	34374	2.09	0	0	0.07
2	H ₂ N-	-NO ₂	26042 ^b	26037	-9.09	0	0	1.01
			-	31821	-1.35	0	0	0.02
3	H ₂ N-	-NO ₂	24038 ^{h,b}	25675	-8.35	0	0	0.84
			-	30453	-4.39	0	0	0.27
0	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	25641 ^a	26952	8.58	0	0	0.93
			-	40770	-3.33	0	0	0.21
1	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	24096 ^a	26262	-9.33	0	0	1.07
			-	33971	2.34	0	0	0.08
2	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	-	25927	-9.24	0	0	1.04
			-	32837	0	-1.54	0	0.03
3	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	-	25658	-8.52	0	0	0.87
			-	30491	4.16	0	0	0.24
0	CH ₃ O-	-CHO	-	32515	-8.73	-0.65	0	1.17
			-	46542	-1.50	3.44	0	0.30
1	CH ₃ O-	-CHO	30130 ^{*†}	29947	-8.97	-0.49	0	1.13
			-	34580	0.11	-0.98	0	0.01
2	CH ₃ O-	-CHO	-	27953	-7.74	-0.31	0	0.79
			-	36028	-5.28	-0.76	0	0.48
3	CH ₃ O-	-CHO	-	26007	-5.96	-0.19	0	0.43
			-	34101	7.15	0.45	0	0.82

a. ref. [59]; b. ref. [27]; h : hombro, * sintetizado en esta Tesis, † determinado en esta Tesis.

Tabla VII. Energías de transición y asignación de bandas en polienos trans derivados de *estilbeno*

n	D	A	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$		Momento dipolar de transición			Fuerza del Oscilador
			exp.	calc.	μ_x	μ_y	μ_z	f_{osc}
0	CH ₃ O-	-NO ₂	30120 ^a	29000	-7.99	-0.04	0	0.87
			-	38823	3.24	0.11	0	0.19
1	CH ₃ O-	-NO ₂	26595 ^a	27069	-9.54	-1.40	0	1.18
			-	-35476	-3.93	-1.35	0	0.28
2	CH ₃ O-	-NO ₂	25188 ^a	25765	-10.83	-2.84	0	1.52
			-	33214	-4.23	-2.29	0	0.36
3	CH ₃ O-	-NO ₂	24154 ^a	24806	12.03	4.21	0	1.89
			-	31502	4.39	3.23	0	0.44
0	H ₂ N-	-NO ₂	26881 ^a	27486	8.41	0	0	0.91
			-	36996	-3.11	0	0	0.16
1	H ₂ N-	-NO ₂	24875 ^a	25956	-9.91	-1.41	0	1.22
			-	34158	3.59	1.18	0	0.23
2	H ₂ N-	-NO ₂	-	24954	11.17	2.88	0	1.56
			-	32207	3.83	1.86	0	0.27
3	H ₂ N-	-NO ₂	-	24174	12.33	4.24	0	1.93
			-	30699	3.98	2.74	0	0.33
0	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	25641 ^a	26952	8.58	0	0	0.93
			-	40770	-3.33	0	0	0.21
1	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	23255 ^a	25575	-10.06	-1.42	0	1.24
			-	38014	-3.62	-0.32	0	0.23
2	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	22624 ^a	24606	-11.32	-2.86	0	1.58
			-	36174	3.89	0.95	0	0.27
3	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	21834 ^a	-	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	-

a. ref. [59]

 $n = 1, 2, ..$ Tabla VIII. Energías de transición y asignación de bandas en polienos trans derivados de *tiofeno*

n	D	A	$\Delta E, \text{cm}^{-1}$		Momento dipolar de transición			Fuerza del Oscilador
			exp.	calc.	μ_x	μ_y	μ_z	f_{osc}
1	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	-	24937	6.55	2.48	0	0.57
			-	38509	1.67	-1.68	0	0.10
2	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	18797*	21490	9.20	2.91	0	0.94
			30581*	31277	-1.71	-1.94	0	0.09
3	(CH ₃) ₂ N-	-NO ₂	-	19802	11.63	3.08	0	1.35
			-	31794	-2.92	-1.09	0	0.14

* determinado en esta Tesis

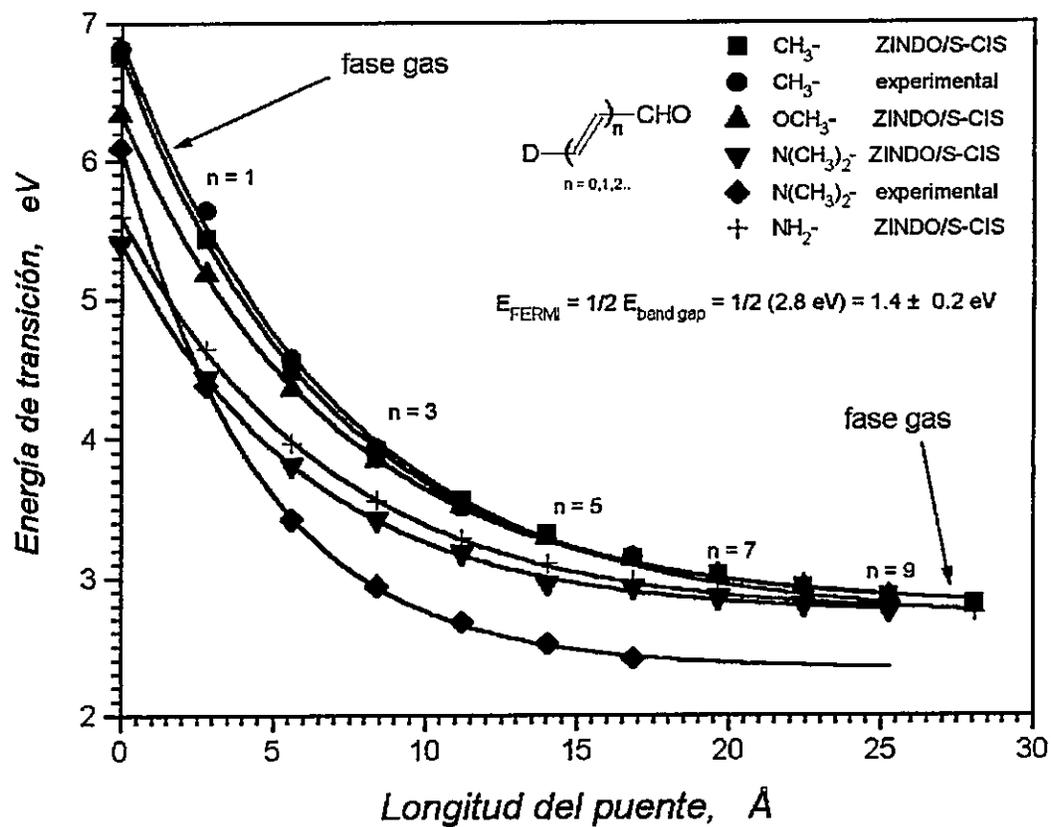


Figura 6. Energías de transición a estados excitados en polienos trans derivados de acetileno

5.3. Transferencias de carga en estados excitados, transferencias de carga normalizadas y resistencias cuánticas:

a) en polienos derivados de *acetileno*

En la Tabla IX se presentan las transferencias de carga a estados excitados en polienos trans derivados de *acetileno* del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$ y sus resistencias cuánticas calculadas. En la Figura 7 se presentan estas transferencias de carga en función de la longitud del puente olefínico. Aquí nos llamó la atención el comportamiento no lineal de las transferencias de carga, y en particular el valor asintótico de la transferencia cuando L es muy grande. Este valor residual no nulo que hemos encontrado nos ha generado buenas expectativas las cuales analizaremos en la Discusión.

En la Figura 8 se presentan las resistencias cuánticas ($1/Q_r$) calculadas en función de la longitud del puente para los materiales poliénicos Dador-Aceptor derivados de *acetileno* con diferentes Dadores. Según esta Figura la resistencia cuántica posee un comportamiento cuasilineal en la primeros tres puntos, pero conforme aumenta la longitud del puente el comportamiento se puede ajustar según una exponencial creciente. Este comportamiento lineal de la resistencia cuántica, a valores menores de 10 \AA , coincide con lo señalado en la literatura [25] para el caso de oligómeros de $C_6H_4-(HC=CH)_n-CHO$. Sin embargo, a longitudes del puente mayores de 20 \AA difiere en el comportamiento de la función. Esto se abordará nuevamente en la Discusión.

b) en poliinos derivados de *difenilacetileno* y en polienos trans derivados de *estilbeno* y *tiofeno*

En la Tabla X se presentan las transferencias de carga a estados excitados en poliinos derivados de *difenilacetileno* y en polienos trans derivados de *estilbeno* y *tiofeno* y sus resistencias cuánticas calculadas. En la Figura 8 se presentan las resistencias cuánticas calculadas en estos materiales en función de la longitud del puente olefínico. En la Tabla XI se presentan las longitudes poliénicas empleadas en la representación de estas resistencias. Con respecto a esta Figura nos pareció relevante que las resistencias calculadas evidencien un comportamiento no lineal no obstante que dispongamos de muy

pocos puntos experimentales. Aunque se cometa un error grueso en este cálculo la tendencia encontrada apunta en el sentido no lineal. Y es interesante que se corresponda además con la tendencia encontrada en el caso de polienos trans derivados *acetileno*. Es relevante también que las resistencias cuánticas de los derivados de trans-*estilbeno* (con puente doble enlace) sean menos "resistivos" que los derivados de *difenilacetileno* (puente triple enlace), pero esto se dejará para la Discusión.

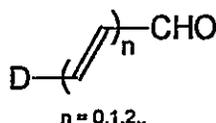


Tabla IX. Transferencias de carga hacia el grupo Aceptor en estados excitados, transferencias de carga normalizadas y resistencias cuánticas en polienos trans derivados de *acetileno* del tipo $D-(HC=HC)_n-CHO$

n	D: $-CH_3$					D: $-OCH_3$				
	ΔQ_D	ΔQ_{puente}	ΔQ_A	Q_r	$1/Q_r$	ΔQ_D	ΔQ_{puente}	ΔQ_A	Q_r	$1/Q_r$
0	-	-	-0.629*	1	1	-	-	-0.582*	1	1
1	0.050	0.407	-0.457	0.726	1.377	0.204	0.221	-0.426	0.731	1.367
2	0.030	0.304	-0.335	0.532	1.879	0.098	0.216	-0.313	0.537	1.862
3	0.019	0.226	-0.245	0.389	2.570	0.058	0.176	-0.233	0.400	2.500
4	0.013	0.167	-0.180	0.286	3.496	0.037	0.136	-0.172	0.295	3.389
5	0.009	0.129	-0.136	0.216	4.629	0.023	0.110	-0.132	0.226	4.424
6	0.006	0.100	-0.107	0.170	5.882	0.016	0.086	-0.103	0.176	5.681
7	0.003	0.082	-0.086	0.136	7.352	0.011	0.071	-0.082	0.140	7.142
8	0.003	0.065	-0.068	0.108	9.259	0.007	0.060	-0.067	0.115	8.695
9	0.003	0.054	-0.056	0.089	11.235	0.005	0.051	-0.054	0.092	10.869
10	0.003	0.046	-0.045	0.071	14.084	-	-	-	-	-

* extrapolado según exponencial

Tabla IX (continuación)

n	D: $-NH_2$					D: $-N(CH_3)_2$				
	ΔQ_D	ΔQ_{puente}	ΔQ_A	Q_r	$1/Q_r$	ΔQ_D	ΔQ_{puente}	ΔQ_A	Q_r	$1/Q_r$
0	-	-	-0.451*	1	1	-	-	-0.463*	1	1
1	0.242	0.099	-0.341	0.756	1.322	0.405	-0.062	-0.344	0.742	1.347
2	0.165	0.112	-0.277	0.614	1.628	0.273	-0.018	-0.225	0.550	1.818
3	0.117	0.092	-0.208	0.461	2.169	0.193	0.000	-0.192	0.414	2.415
4	0.081	0.075	-0.156	0.345	2.898	0.137	0.009	-0.146	0.315	3.174
5	0.059	0.063	-0.121	0.268	3.731	0.098	0.015	-0.111	0.239	4.184
6	0.044	0.050	-0.094	0.208	4.807	0.073	0.015	-0.089	0.192	5.208
7	0.031	0.041	-0.075	0.166	6.024	0.058	0.015	-0.071	0.153	6.535
8	0.024	0.038	-0.061	0.135	7.407	0.042	0.013	-0.056	0.120	8.333
9	0.018	0.030	-0.050	0.110	9.090	0.032	0.014	-0.045	0.097	10.309
10	0.015	0.024	-0.040	0.088	11.363	-	-	-	-	-

* extrapolado según exponencial

Tabla X. Transferencias de carga hacia el grupo Aceptor, transferencias de carga normalizadas y resistencias cuánticas en poliinos derivados de *difenilacetileno* y en polienos trans derivados de *estilbeno* y *tiofeno*

<i>n</i>	D-(≡) _n -A <i>n</i> = 0,1,2..			D-(=) _n -A <i>n</i> = 0,1,2..			D-(S) _n -A <i>n</i> = 1,2..				
	<i>D</i>	<i>A</i>	ΔQ_A	Q_r	$1/Q_r$	ΔQ_A	Q_r	$1/Q_r$	ΔQ_A	Q_r	$1/Q_r$
0	CH ₃ O-φ	φ-NO ₂	-0.471*	1	1	-0.380*	1	1	-	-	-
1	CH ₃ O-φ	φ-NO ₂	-0.352	0.747	1.338	-0.362	0.952	1.050	-	-	-
2	CH ₃ O-φ	φ-NO ₂	-0.286	0.607	1.647	-0.370	0.973	1.027	-	-	-
3	CH ₃ O-φ	φ-NO ₂	-0.196	0.416	2.403	-0.339	0.892	1.121	-	-	-
0	H ₂ N-φ	φ-NO ₂	-0.548*	1	1	-0.441*	1	1	-	-	-
1	H ₂ N-φ	φ-NO ₂	-0.403	0.735	1.360	-0.402	0.911	1.097	-	-	-
2	H ₂ N-φ	φ-NO ₂	-0.320	0.583	1.715	-0.385	0.873	1.145	-	-	-
3	H ₂ N-φ	φ-NO ₂	-0.220	0.401	2.493	-0.340	0.770	1.298	-	-	-
0	(CH ₃) ₂ N-φ	φ-NO ₂	-0.575*	1	1	-0.441*	1	1	-0.620*	1	1
1	(CH ₃) ₂ N-φ	φ-NO ₂	-0.422	0.733	1.364	-0.411	0.931	1.074	-0.452	0.729	1.371
2	(CH ₃) ₂ N-φ	φ-NO ₂	-0.332	0.577	1.733	-0.383	0.868	1.152	-0.335	0.540	1.851
3	(CH ₃) ₂ N-φ	φ-NO ₂	-0.226	0.393	2.544	-	-	-	-0.238	0.383	2.610
0	CH ₃ O-φ	φ-CHO	-0.495*	1	1	-	-	-	-	-	-
1	CH ₃ O-φ†	φ-CHO†	-0.258*	0.521	1.919	-	-	-	-	-	-
2	CH ₃ O-φ	φ-CHO	-0.134	0.270	3.703	-	-	-	-	-	-
3	CH ₃ O-φ	φ-CHO	-0.074	0.149	6.711	-	-	-	-	-	-

* extrapolado según exponencial, † sintetizado en esta Tesis

Tabla XI. Longitudes poliénicas calculadas de los puentes moleculares empleados en poliinos derivados de *difenilacetileno*, y en polienos trans derivados de *estilbeno* y *tiofeno*

<i>n</i>	D-(≡) _n -A <i>n</i> = 0,1,2..		D-(=) _n -A <i>n</i> = 0,1,2..		D-(S) _n -A <i>n</i> = 1,2..	
	<i>L, Å</i>		<i>L, Å</i>		<i>L, Å</i>	
0	0		0		0	
1	2.65		2.80		5.54	
2	5.23		4.60		11.13	
3	7.81		8.40		16.72	

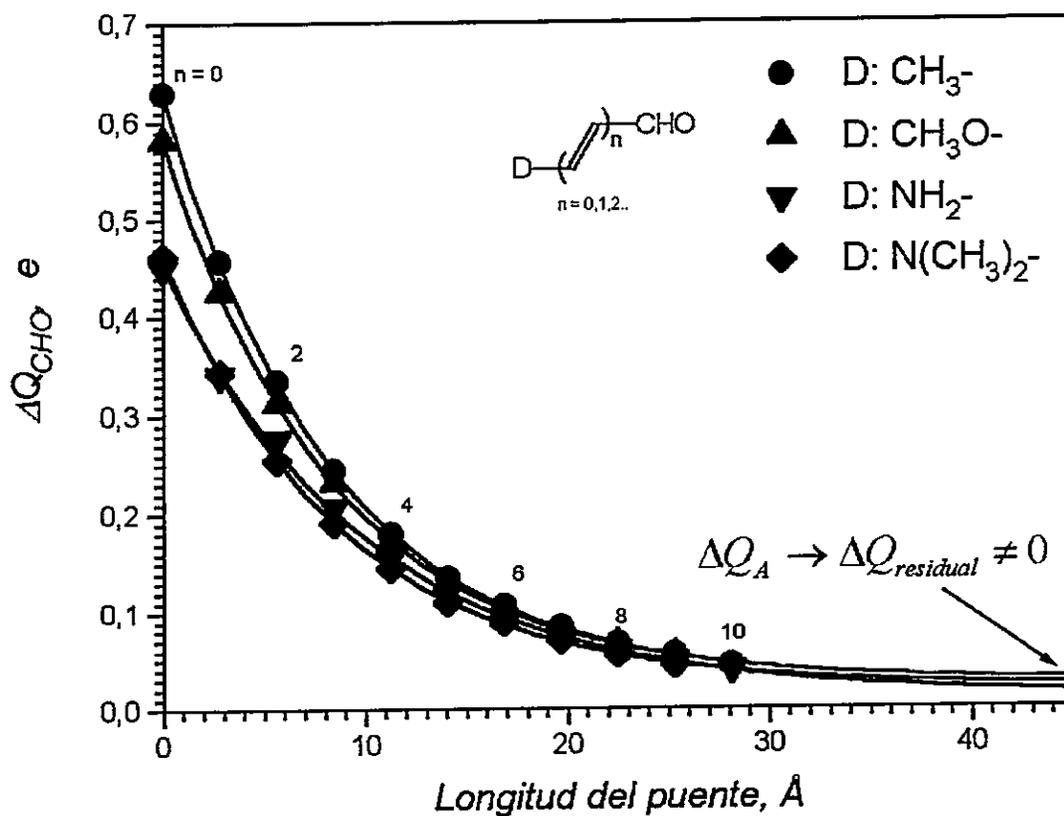


Figura 7. Transferencias de carga hacia el grupo aceptor en función de la longitud del puente en polienos trans derivados de *acetileno*

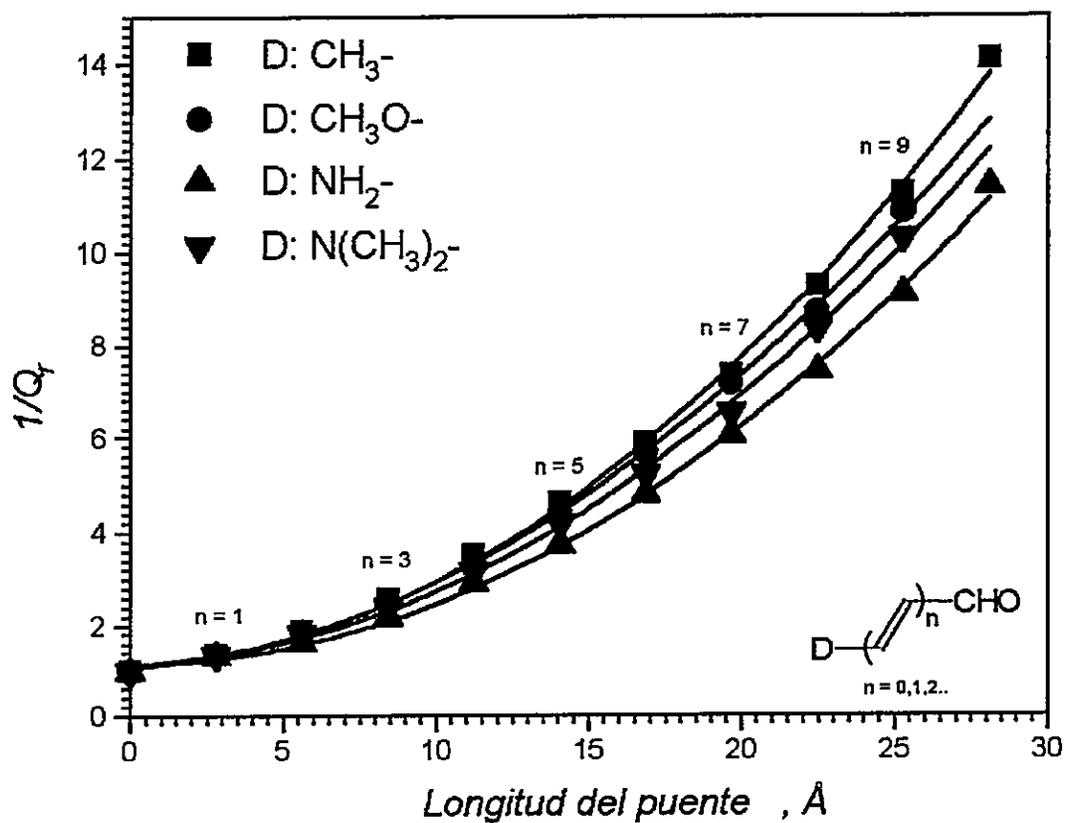


Figura 8. Resistencias cuánticas en función de la longitud del puente en polienos trans derivados de *acetileno*

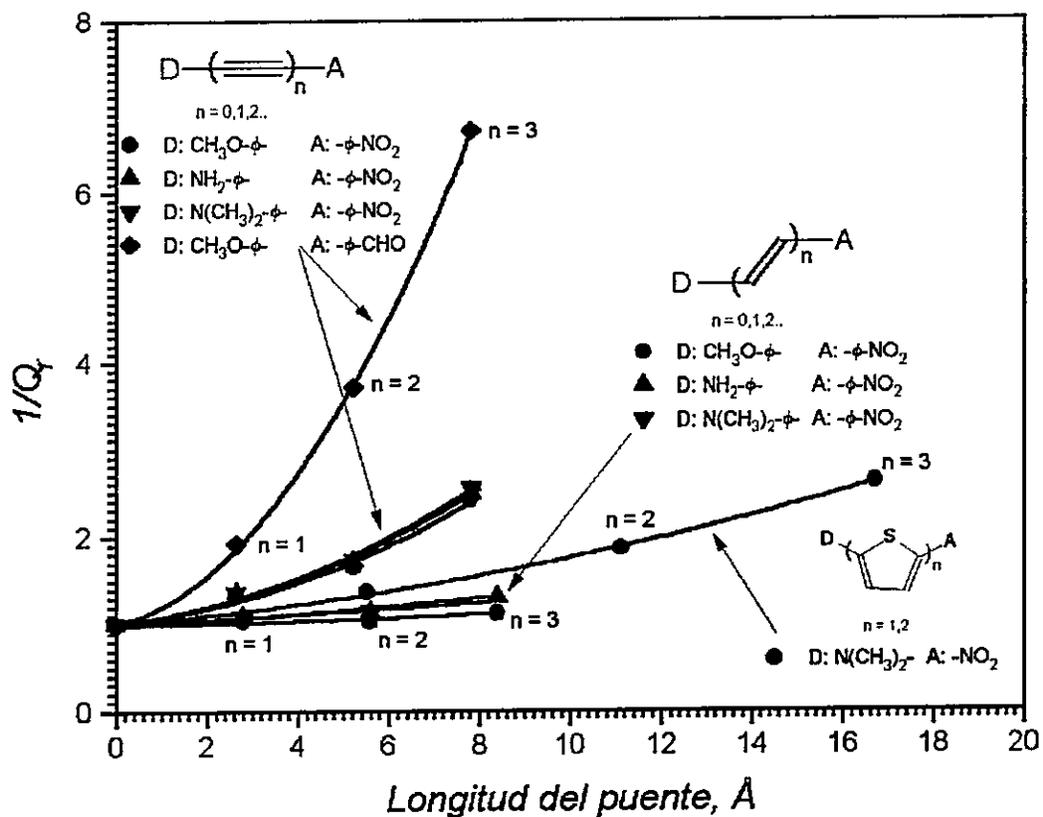


Figura 9. Resistencias cuánticas en función de la longitud del puente en poliinos derivados de *difenilacetileno* y en polienos trans derivados de *estilbeno* y *tiofeno*

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN

6.1. Propiedades electrónicas de polienos trans derivados de *acetileno*

Estado fundamental

Comportamiento no lineal de los momentos dipolares

Según apreciamos en la Figura 5 los momentos dipolares muestran un aumento en los valores calculados según aumenta la longitud del puente. Este aumento se inicia proporcionalmente, y después decrece progresivamente, aproximándose asintóticamente a un valor estacionario. Es decir, presenta claramente un comportamiento no lineal. Este comportamiento no lineal ya fue evidenciado en un trabajo experimental informado en la literatura [40], postulando una función de ajuste no lineal y extrapolando un valor estacionario en el límite, cuando $p \rightarrow \infty$, donde p corresponde al número de dobles enlaces del polieno. Sin embargo, esta función no permite, según habíamos comentado previamente, una interpretación precisa de cada uno de sus parámetros. Por otra parte, p es sólo un parámetro numérico y nosotros queremos abordar ahora esta dependencia no lineal del momento dipolar respecto de L , la longitud del puente y su relación con transferencias de carga y resistencias cuánticas. Este comportamiento puede ser nuevamente replanteado según el siguiente modelo que desarrollaremos a continuación.

Formulación de un modelo de transferencias de carga en el estado fundamental

Si el flujo de carga a través del puente poliénico de conducción, constituido por un canal [25] u orbital molecular π , sigue un proceso de scattering electrónico como hemos visto en modelos de alambres metálicos unidimensionales [30,31], estamos en condiciones de proponer una nueva representación de los momentos dipolares en estos compuestos oligoméricos. En este caso tenemos dos factores importantes que determinan el proceso de dispersión del flujo electrónico a través del puente, el coeficiente de probabilidad de transmisión (T) y coeficiente de reflexión (R), de la forma:

$$T + R = 1 \quad //$$

De aquí en adelante, a partir de la transferencia de carga en el estado fundamental involucrada en estos sistemas moleculares, definiremos el momento dipolar del oligómero n como μ_n mediante el factor de transmisión T , con n el número de unidades poliénicas, siempre que la orientación de la primera molécula de la serie (μ_0), de acuerdo a un vector D-A sea mantenida constante en toda la serie de compuestos. Asimismo la longitud L del puente molecular conductor puede ser determinado por $L = n \cdot d$, donde d es la unidad de longitud poliénica promedio [25]. Basado en este proceso de conducción unidimensional, si introducimos un puente poliénico entre el grupo D y A, el momento dipolar alcanzará dos condiciones de borde: un valor máximo (μ_{max}) cuando $n \rightarrow \infty$, y un valor mínimo (μ_0) cuando $n = 0$. El valor de μ_n será determinado por el producto del puente poliénico L y la carga transferida de D a A. En este proceso esperamos que el flujo de la carga transferida disminuya a medida que el puente aumenta, debido a que la resistencia cuántica del puente depende de la longitud. De aquí:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\mu_{max} - \mu_0) = \mu_\infty \quad //$$

Así, de acuerdo a las transferencias de carga asociadas con el momento dipolar, proponemos definir el coeficiente de probabilidad de reflexión como:

$$R = \left(\frac{\mu_n - \mu_0}{\mu_\infty} \right) \quad /3/$$

donde: μ_n , momento dipolar del oligómero $n \geq 1$
 μ_0 , momento dipolar del oligómero con $n = 0$
 μ_∞ , momento dipolar del oligómero con $n \rightarrow \infty$

donde μ_∞ determina el factor de normalización.

Es sabido que cantidades físicas tales como la resistencia o conductancia en sólidos metálicos unidimensionales varía exponencialmente con L [60]. Por lo tanto, con el propósito de determinar en nuestro canal de conducción unidimensional la dependencia funcional entre el factor de probabilidad de transmisión y la longitud del puente, proponemos un factor de transmisión de scattering electrónico del tipo:

$$T = T_0 e^{-\gamma L} \quad /4/$$

donde T_0 es el factor de probabilidad de transmisión a $L = 0$, ésto es, $T_0 = 1$ y γ es la constante de conducción unidimensional del puente poliénico. Esto es posible ya que existen en la literatura otras expresiones que describen procesos similares, por ejemplo la ley de Beer.

Si reemplazamos la ec. /3/ en la ec. /1/, se llega a:

$$T + \left(\frac{\mu_n - \mu_0}{\mu_\infty} \right) = 1 \quad /5/$$

y después de reemplazar la ec. /4/ en la ec./5/ tenemos:

$$e^{-\gamma L} + \left(\frac{\mu_n - \mu_0}{\mu_\infty} \right) = 1 \quad /6/$$

De la ec./6/ podemos encontrar finalmente una ecuación que generaliza el momento dipolar de acuerdo a:

$$\mu_n = \mu_0 + \mu_\infty \{1 - e^{-\gamma L}\} \quad /7/$$

Obtenemos así, una expresión que relaciona, en forma simple, momentos dipolares de materiales oligoméricos con parámetros de contenido físico. Es decir cumple con la formulación de un modelo. Es interesante ahora probarlo, y es lo que haremos a continuación.

Comparación entre resultados calculados y observados

Hemos ensayado esta formulación tomando de la literatura los momentos dipolares experimentales de dos polienos trans derivados *acetileno*: $D: N(CH_3)_2$ y C_6H_5 , ver Tabla XII y los hemos graficado en función de la longitud del puente siguiendo esta ecuación propuesta, ver Figura 10.

Es sorprendente observar la bondad del ajuste en ambas series, y también el paralelismo con que siguen esta tendencia, ya que hemos encontrado una constante de conducción unidimensional similar (γ), 0.24 ± 0.02 (\AA^{-1}) y 0.22 ± 0.05 (\AA^{-1}), respectivamente. Esta similaridad nos ha llevado a pensar que γ viene a ser un parámetro representativo de conducción π e independiente de la naturaleza del sustituyente. En otras palabras, una propiedad intrínseca del puente.

Previamente hemos presentado en la Figura 5 los momentos dipolares calculados versus la longitud del puente para cuatro diferentes métodos semiempíricos. Análogamente a la Figura 10, hemos encontrado que la mejor curva ajustada sigue la dependencia funcional dada por la ec. /7/, y es satisfactorio al igual que en el caso de los resultados experimentales. Los parámetros de esta ec. se presentan en la Tabla XIII. De los cuatro métodos analizados *INDO*, *ZINDO/1*, *ZINDO/S-CI* y *AMI*, se puede ver que en general, los tres primeros métodos producen un valor promedio 0.147 ± 0.005 (\AA^{-1}), mientras que sólo el último (*AMI*) es el que proporciona una constante de conducción 1D igual a 0.205 ± 0.085 (\AA^{-1}) y que resulta similar al valor promedio experimental de γ igual a 0.23 ± 0.04 (\AA^{-1}). Esto último permite asumir confiabilidad en los cálculos teóricos bajo la perspectiva de proporcionar

resultados coherentes hacia la dilucidación de mecanismos de transporte electrónico en el estado fundamental.

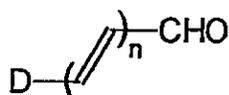
Aunque el valor de μ_n proveniente de estos cuatro métodos son diferentes, según se puede apreciar en la Tabla II, todas ellas siguen la misma dependencia exponencial de L . Esto significa que los cálculos computacionales dan una buena descripción de la variabilidad del momento dipolar molecular de la serie, a pesar del hecho que proporcionan diferentes magnitudes en valor absoluto.

Por otra parte, hemos visto en la Tabla III como las longitudes del puente calculadas por *INDO*, *ZINDO/1*, *AMI* no difieren significativamente ni de las distancias estándares ni entre ellas, de modo que lo relevante aquí es que el puente no se distorsiona al optimizar la geometría y que es válido representar conjuntos distintos de momentos dipolares con una misma abscisa (longitud del puente).

Desafortunadamente, otros trabajos de momentos dipolares en otros oligómeros no están disponibles, ya que estudios experimentales sistemáticos de momentos dipolares en estos materiales son escasos y difíciles de determinar, principalmente debido a problemas de solubilidad.

Queremos enfatizar que este modelo de transferencia de carga por transmisión a través de un cadena poliénica molecular, nos permitirá iniciar nuevos trabajos de investigación por medio de herramientas experimentales y teóricas, y asimismo caracterizar canales de conducción π en futuros dispositivos electrónicos moleculares.

Finalmente, con estos resultados hemos alcanzado parcialmente también el segundo objetivo planteado en esta Tesis y nuestra primera contribución original a la literatura. Este resultado fue publicado en *J.Phys.Org.Chem.* [61].

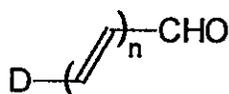


$n = 0, 1, 2, \dots$

Tabla XII. Momentos dipolares experimentales de tres polienos trans derivados de acetilenos del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$

n	$L, \text{Å} (a)$	μ_n, Debye		
		$D: CH_3-$	$D: C_6H_5-$	$D: N(CH_3)_2-$
0	0	2.60 ^b	2.96 ^c	3.86 ^d
1	2.81	3.49 ^b	3.59 ^c	6.24 ^d
2	5.62	3.98 ^b	4.08 ^b	7.67 ^d
3	8.43	4.47 ^b	4.35 ^b	8.24 ^d
4	11.24	4.95 ^b	-	8.50 ^d
5	14.05	-	4.40 ^c	-

a. $L = n \cdot (2.81 \text{ Å})$ b. ref.[62] c. ref. [63] d. ref. [40]



$n = 0, 1, 2, \dots$

Tabla XIII. Parámetros moleculares derivados de la ecuación ajustada a momentos dipolares calculados y experimentales en dos polienos trans derivados de acetileno del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$

Dador	Coefficientes	INDO	ZINDO/I	ZINDO/S	AMI	exp.
C_6H_5-	$\mu_0 (D)$	3.14 ± 0.01	3.44 ± 0.01	5.07 ± 0.03	2.94 ± 0.02	2.94 ± 0.09
	$\mu_{00} (D)$	2.37 ± 0.02	2.43 ± 0.02	3.38 ± 0.06	1.52 ± 0.03	1.60 ± 0.10
	$\gamma (\text{Å}^{-1})$	0.152 ± 0.003	0.154 ± 0.003	0.156 ± 0.007	0.21 ± 0.01	0.22 ± 0.05
$N(CH_3)_2-$	$\mu_0 (D)$	3.48 ± 0.03	4.27 ± 0.03	5.30 ± 0.11	3.70 ± 0.04	3.80 ± 0.09
	$\mu_{00} (D)$	4.76 ± 0.07	5.72 ± 0.06	6.70 ± 0.30	4.51 ± 0.07	5.00 ± 0.20
	$\gamma (\text{Å}^{-1})$	0.145 ± 0.005	0.143 ± 0.003	0.130 ± 0.01	0.20 ± 0.007	0.24 ± 0.02

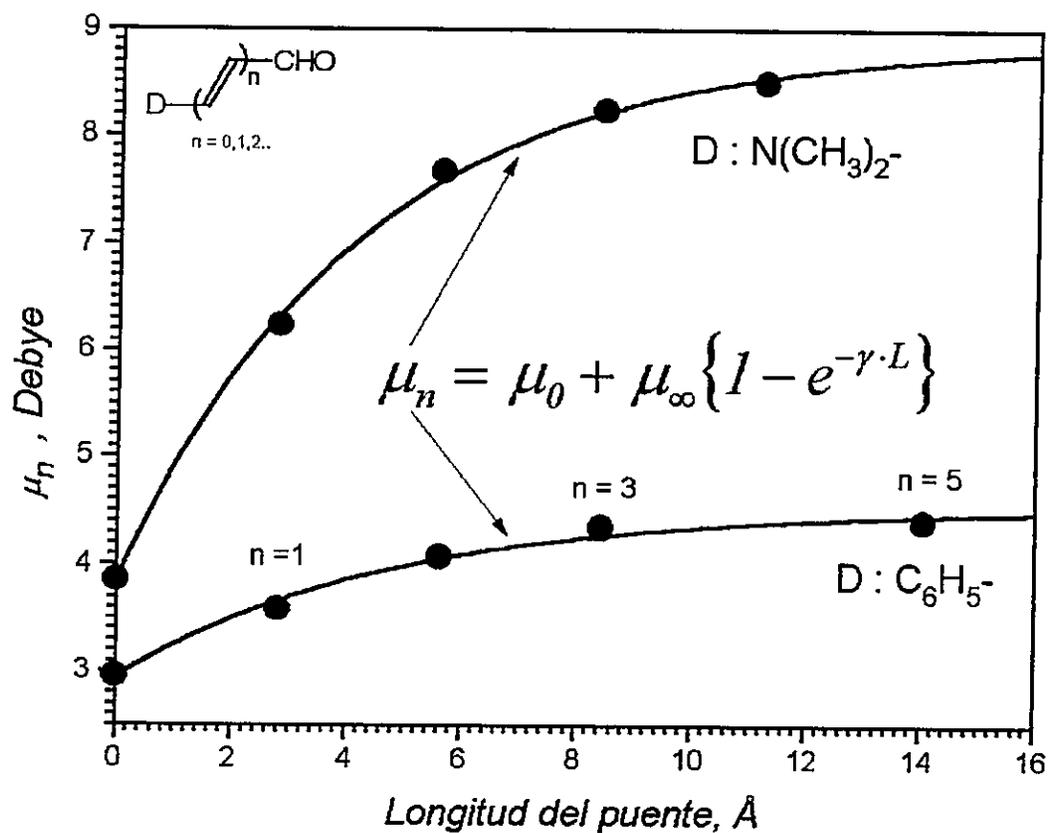


Figura 10. Momentos dipolares experimentales tomados de la literatura para dos polienos trans derivados de *acetileno*

Estado excitado

Energías de transición a estados excitados

Un análisis de poblaciones electrónicas de Mulliken (resultados *ZINDO/S-CIS*) realizados en polienos derivados de *acetileno* nos permitió apreciar, en forma previa a esta Tesis, que para $n = 0$ (ausencia de puente) a la contribución p_z propia de una transición del tipo (π, π^*) se suman también contribuciones p_x y p_y . Ello entorpece una visión precisa de la transferencia de carga a nivel π . Esta situación se aclara cuando se ubica a lo menos un doble enlace entre ambos grupos (un puente). No hay claridad entonces para las energías a $n = 0$.

Para resolver esta dificultad hemos representado el comportamiento de esta cantidad siguiendo una exponencial decreciente y se han extrapolado los valores de energía en función de la longitud del puente a $L = 0$. Se tomaron y compararon estos interceptos con valores experimentales para las cuatro series consideradas. En el caso de *acetaldehído* hay buen acuerdo. Esto valida por lo tanto nuestra aproximación.

Por otra parte, en la Figura 6 se aprecia que las energías de transición disminuyen progresivamente a medida que la longitud del alambre aumenta, aproximándose a un comportamiento asintótico. Siguiendo esta misma exponencial decreciente hemos extrapolado en el otro límite, a $L \rightarrow \infty$, encontrando un valor de 2.82 eV. Proponemos interpretar esta energía como la brecha energética ó "band gap" que separa las bandas de valencia con las de conducción de un polímero infinito unidimensional. Con ello es posible estimar valores de la energía de Fermi, en una forma aproximada, según:

$$E_{Fermi} = 1/2 E_{brecha} = 1.4 \pm 0.2 \text{ eV} \quad /8/$$

Lo relevante aquí es que este valor coincide con el ancho de banda prohibida de semiconductores tradicionales [64].

Comportamiento no lineal de las transferencias de carga

Hemos visto en la Tabla IX las transferencias de carga sobre el grupo Dador, Puente, Aceptor y normalizadas Q_r . Según esta Tabla se puede apreciar globalmente que, conforme aumenta la longitud del alambre molecular, el empobrecimiento de la población electrónica no es simétrica en el grupo Dador respecto al Aceptor. En otras palabras, el grupo Dador no cede carga en la misma proporción que aquella recibida por el grupo Aceptor. En cambio, si es posible apreciar que el puente tiene una contribución relevante en las transferencias, puesto que también cede carga hacia el grupo Aceptor. Esto permite inferir que el puente juega un rol más activo en el estado excitado que el de un simple canal de transporte electrónico. Los resultados encontrados permiten apreciar que la transferencia de carga hacia el grupo Aceptor expresada como función de la longitud del puente es claramente no lineal y se puede ajustar según una exponencial decreciente, con comportamiento asintótico en el sentido de la longitud del puente olefínico, ver Figura 7, lo cual permite inferir que la transferencia se aproxima a un valor residual no nulo, en el límite cuando $L \rightarrow \infty$. Esta misma situación se encuentra en el análisis de las transferencias de carga sobre oligómeros de $C_6H_4-(HC=CH)_n-CHO$ [25]) Este valor residual nos ha parecido relevante, por lo cual postulamos lo siguiente: Puesto que la corriente es proporcional a la densidad de carga que fluye en el tiempo y al mismo tiempo es proporcional a la conductividad proponemos correlacionar la densidad de carga que se transfiere con la conductividad. En este contexto, si la transferencias de carga no se anula en el infinito entonces probablemente la conductividad tampoco se anule. Tal valor podría corresponder entonces a una conductividad residual en forma equivalente a la resistividad residual propuesta para metales [65].

Hemos visto también un comportamiento no lineal similar en las resistencias cuánticas, ver Figura 8. Esto es esperable debido a que los valores de las resistencias cuánticas son deducibles de las transferencias de carga. Lo relevante ahora es intentar generalizar las resistencias cuánticas a resistencias óhmicas de cadenas de átomos a partir de un modelo de transferencias de carga en estados excitados y es lo que abordaremos a continuación.

Formulación de un modelo de transferencias de carga en estados excitados

Hace algunos años, Economou y Soukoulis [30] basados en una proposición heurística de Landauer [31] derivaron una expresión teórica para la conductancia (G) de sistemas metálicos 1D de la forma:

$$G \text{ (ohm}^{-1}\text{)} = \left\{ \frac{2e^2}{h} \right\} f(T, R) \quad /9/$$

donde e es la carga electrónica, h es la constante de Planck y $f(T, R)$ es una función dependiente del coeficiente de transmisión (T) y reflexión (R) de los electrones que fluyen en un canal de conducción 1D que viene expresada según:

$$f(T, R) = \frac{T}{R} \quad /10/$$

La resistencia total (R) ó el valor recíproco de la conductancia (G^{-1}) de un canal de conducción 1D viene entonces dado por:

$$R = \left\{ \frac{h}{2e^2} \right\} \left[\frac{1}{T} - 1 \right] \quad /11/$$

bajo la condición que en cualquier punto del sistema se cumpla,

$$T + R = 1 \quad /12/$$

Bajo este contexto, esta resistencia puede ser interpretada físicamente también como la dificultad que experimenta un electrón al atravesar una barrera de potencial de longitud L .

Proponemos representar el puente, que separa el Dador del Aceptor de nuestro sistema molecular, como una barrera de potencial de longitud L , en donde el coeficiente de

transmisión T representa la transferencia de carga que llega al grupo aceptor a través de esta barrera según:

$$T = \Delta Q_A \quad //13/$$

De tal forma que la resistencia molecular 1D viene dada, después de algunas transformaciones en:

$$R = \left\{ \frac{h}{2e^2} \right\} \left[\frac{1}{\Delta Q_A} - 1 \right] \quad //14/$$

Esta misma expresión expresada en términos de la transferencias de carga normalizada (Q_r), permite llegar a:

$$R = \left\{ \frac{h}{2e^2} \right\} \left[\frac{1}{Q_r} - 1 \right] \quad \text{ó} \quad R = 12.90 \cdot \left[\frac{1}{Q_r} - 1 \right] \quad \text{en } [k\Omega] \quad //15/$$

donde $0 < Q_r \leq 1$.

Obsérvese el interesante paralelismo entre esta expresión y la propuesta en la literatura [25]. El paralelismo es consistente ya que bajo el régimen $T \ll 1$ aplicado a la ec. //11/ este modelo 1D produce esencialmente resultados idénticos a los cálculos de resistencias cuánticas.

En la Tabla XIV se presentan las resistencias moleculares calculadas según este modelo para materiales poliénicos derivados de *acetileno* y que se han tomado de valores de transferencia de carga tomados de la Tabla IX. En la Figura 11 se presentan estas resistencias moleculares en función de la longitud del puente.

Comparativamente, los valores de resistencias cuánticas calculados en la literatura [25] ó los valores de resistencias moleculares aquí presentados muestran buen acuerdo en dos aspectos: ambos predicen un comportamiento no lineal para los cuatro polienos trans derivados de *acetileno*, como también ambos representan en la formulación de las resistencias, el inverso de la transferencia de carga, lo cual permite asumir confiabilidad en los resultados calculados. Sin embargo, sólo este último modelo permite una representación

cuantitativa del efecto puente en la forma de una propiedad medible. Por lo tanto, abre la posibilidad de comparar con resultados experimentales de otros materiales conductores tradicionales y probar las bondades de este modelo. Esto puede hacerse, pero no exactamente con esta propiedad, sino mas bien a través de una estimación de las resistividades moleculares y es lo que veremos a continuación.

Como una forma de estimar las resistividades moleculares desarrollaremos ahora un enfoque previo: proponemos interpretar el comportamiento no lineal de la resistencia molecular según una función de ajuste de orden 2 con dos tipos de contribuciones: una lineal (Θ_L) y la otra no lineal (Θ_{NL}) de la forma:

$$R = \Theta_L L + \Theta_{NL} L^2 \quad //16/$$

La contribución lineal la llamaremos Ohmica, mientras que la contribución no lineal la denominaremos efecto de segundo orden. En la Tabla XV se presentan estos coeficientes.

La descripción analítica de la curva desplegada en la Figura 11 no es única. También es posible ajustar una exponencial creciente. Un comportamiento de este tipo se encuentra desarrollado en la literatura [66-68] para metales en la aproximación 1D.

De acuerdo esta proposición las resistividades moleculares en estados excitados vendrán dadas por el procedimiento que detallamos a continuación.

Resistividades moleculares en estados excitados

Es bien sabido que la resistencia en alambres macroscópicos sigue un comportamiento lineal respecto a la longitud L , para un alambre de sección eficaz constante S [69], donde

$$R = \left(\frac{\rho}{S} \right) L \quad \text{en } [\Omega] \quad //17/$$

la resistividad lineal ρ es una propiedad intrínseca del alambre conductor. Por lo tanto si hacemos uso del coeficiente resistivo molecular lineal (Θ_L), de acuerdo con:

$$\Theta_L = \frac{\rho_m}{S} \quad //18/$$

podemos estimar la resistividad molecular lineal (ρ_m) después de hacer uso de una sección eficaz (S) de 4.5 \AA^2 para la unidad acetilénica [25]. Los ρ_m calculados para estos cuatro polienos trans derivados de *acetileno* se presentan en la Tabla XVI.

Comparación entre resultados de resistividad calculados y observados

En la Tabla XVI se presenta las resistividades moleculares en estados excitados de transferencias de carga calculados según *ZINDO/S-CIS* para polienos trans derivados de *acetileno*, metales y no metales. De acuerdo a esta Tabla los valores calculados para estos polienos según este modelo se ubican en el rango 22 a 42 $\mu\Omega.cm$ los cuales son comparables con otras resistividades de metales y no metales, tales como *cobre*, *arsénico* y *mercurio*. Hemos comparado estas resistividades moleculares lineales con otros sistemas mas complejos tales como *grafito*, un sólido tridimensional el cual presenta una resistividad mas alta que nuestros cuatro polienos trans derivados de *acetileno*, y *trans-poliacetileno* dopado, un particularmente buen conductor orgánico que presenta un orden de magnitud similar a nuestros materiales moleculares.

Aunque los valores de resistividad de estos últimos materiales se ha medido en el estado fundamental, mientras que los calculados se han determinado en el estado excitado, es relevante la cercanía, en órdenes de magnitud entre los valores de estos oligómeros y los materiales anteriores. Los resultados alcanzados, derivados del modelo propuestos de transferencias de carga en el estado excitado y la cuantificación del efecto puente, nos han permitido generalizar las resistencias cuánticas en la forma de resistencias moleculares con una contribución ohmmica, es decir dependiente linealmente de la longitud del puente L , y una contribución no lineal. Esto permite apreciar globalmente el puente molecular como un elemento resistor macroscópico clásico, pero con comportamiento no lineal.

Estos resultados se enviaron a publicación [70] y es nuestra segunda contribución original a la literatura. Con ella hemos alcanzado también un resultado relevante, probar nuestra hipótesis de trabajo y cubrir totalmente el segundo objetivo trazado. Esto nos proporciona buenas expectativas para seguir caracterizando propiedades de transporte

electrónico en nuevos materiales y que abordaremos en nuestra siguiente sección en polímeros derivados de *difenilacetileno*, y en polímeros derivados de *trans estilbeno* y *tiofeno*.

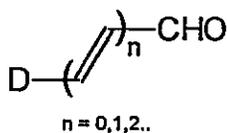


Tabla XIV. Resistencias moleculares calculadas según transferencias de carga ZINDO/S-CIS en polímeros *trans* derivados de *acetileno*

$L, \text{Å}$	Resistencia molecular, $k\Omega$			
	D: CH_3-	D: $\text{CH}_3\text{O}-$	D: NH_2-	D: $\text{N}(\text{CH}_3)_2-$
0	0	0	0	0
2,81	4,85	4,72	4,16	4,46
5,62	11,32	11,08	8,10	10,52
8,43	20,21	19,32	15,07	18,20
11,24	32,17	30,75	24,39	28,00
14,05	46,76	43,97	35,18	41,39
16,86	62,93	59,99	48,99	54,20
19,67	81,45	78,65	64,67	71,22
22,48	106,42	99,15	82,47	93,75
25,29	131,99	126,13	103,45	119,82
28,10	167,41	--	132,54	--

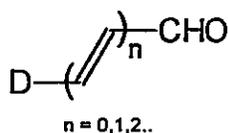
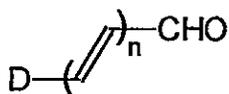


Tabla XV. Coeficientes lineales (Θ_L) y no lineales (Θ_{NL}) de la resistencia en polímeros *trans* derivados de *acetileno* ajustado según función polinomial cuadrática de la resistencia molecular versus la longitud del puente

Dador	$\Theta_L, (k\Omega/\text{Å})$	$\Theta_{NL}, (k\Omega/\text{Å}^2)$
CH_3-	0.702	0.182
OCH_3-	0.921	0.158
NH_2-	0.689	0.156
$\text{N}(\text{CH}_3)_2-$	0.506	0.146



$n = 0, 1, 2, \dots$

Tabla XVI. Resistividades moleculares (ρ_m) en estados excitados de transferencias de carga calculados según ZINDO/S-CIS para polienos trans derivados de acetileno y otros materiales

<i>Materiales</i>	ρ_m ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
$\text{CH}_3-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}$	31.6
$\text{CH}_3\text{O}-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}$	41.4
$\text{NH}_2-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}$	31.0
$\text{N}(\text{CH}_3)_2-(\text{HC}=\text{CH})_n-\text{CHO}$	22.8
<i>Mercurio</i> ^a	98.4
<i>Arsénico</i> ^a	33.3
<i>Cobre</i> ^a	1.7
<i>Grafito</i> ^a	1375
<i>Poliacetileno dopado</i> ^b	100.0

a. ref. [71] b. ref. [8]

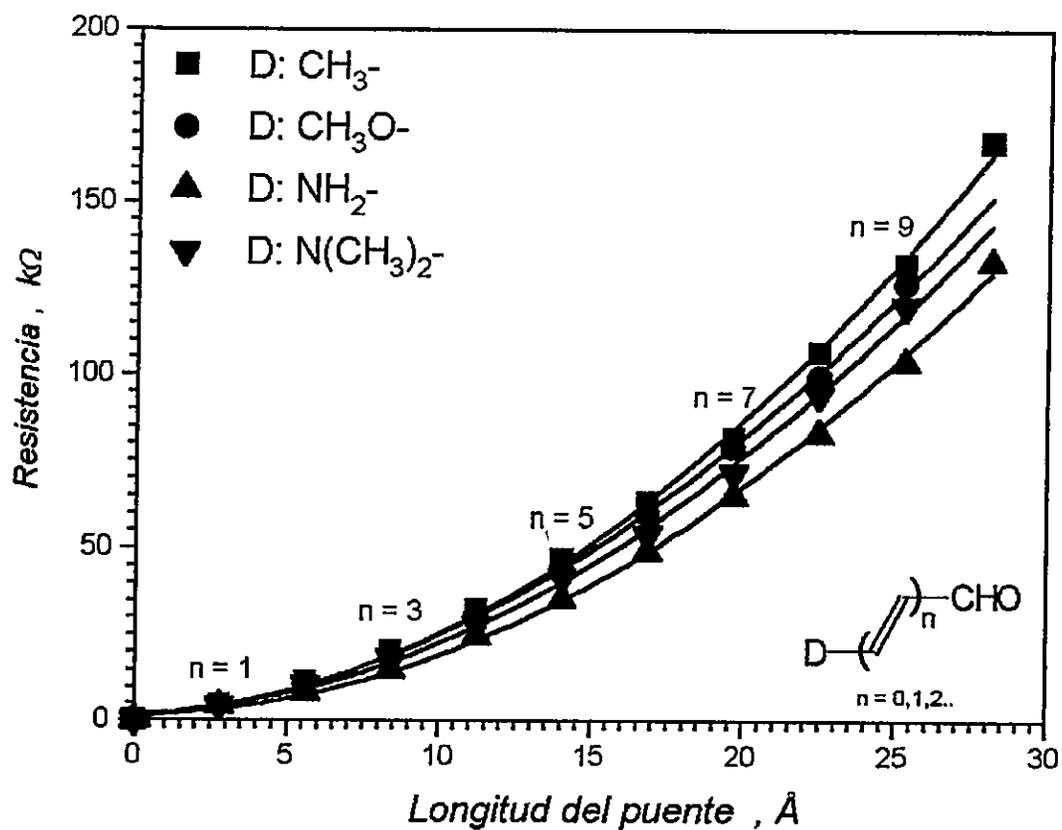


Figura 11. Resistencias moleculares calculadas para polienos trans derivados de acetileno y ajustadas según un polinomio de orden 2.

Aplicaciones del modelo a poliinos derivados de *difenilacetileno*, y a polienos derivados de *trans estilbeno* y *tiofeno*

Resistencias moleculares en estados excitados

En la Tabla XVII se presentan las resistencias moleculares en estados excitados calculadas para estos materiales. Estos se han tomado a partir de las transferencias de carga mostradas en la Tabla X. En la Figura 12 se presentan estas resistencias moleculares en función de la longitud del puente, según cada polieno, ver Tabla XI. En esta Figura se aprecia comportamiento no lineal de la resistencia. Esto no sorprende ya que la resistencia cuántica ya se evidenció como una función no lineal, ver Figura 8. Lo relevante aquí es que los derivados de *trans-estilbeno* con puente doble son menos resistivos que los derivados de *difenilacetileno* con puente triple. Este interesante resultado se abordará nuevamente cuando veamos efectos electrónicos a distancia junto a la correlación de señales de RMN ^{13}C . Con estos resultados vamos a estimar ahora las resistividades moleculares en el estado excitado.

Resistividades moleculares en el estado excitado

Para el cálculo de esta propiedad hemos ajustado, al igual que en el caso de polienos *trans* derivados de *acetileno*, una función cuadrática de estos valores expresados como función de la longitud del puente. Los coeficientes de este ajuste se presentan en la Tabla XVIII. Usando las ec. 17 y 18 hemos calculado las resistividades moleculares en estos materiales. Los resultados alcanzados se muestran en la Tabla XIX. En este punto tenemos que destacar que la sección eficaz empleada fue exactamente el doble de la usada en la literatura ($S = 4.5 A^2$ [25]). Nuestra aproximación es la siguiente: el puente doble tiene un sistema π con una sección eficaz A , el puente triple tiene dos sistemas π ortogonales y el electrón puede atravesar cualquiera de estos sistemas, por lo tanto la sección eficaz total es $A + A$.

Volviendo a la Tabla XIX los polienos *trans* derivados de *estilbeno* son efectivamente menos resistivos que los poliinos derivados de *difenilacetileno*. Se infiere que el puente doble es menos resistivo que el puente triple en el estado excitado.

Volveremos a insistir sobre este punto cuando veamos efectos electrónicos a distancia mediante correlación de líneas de RMN ^{13}C .

Si comparamos las resistividades moleculares de nuestro material sintetizado: *p*-Metoxi-*p'*-Formil difenilacetileno y de *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno podemos apreciar que esta propiedad es mayor en el primero respecto al segundo. Dado que ambas estructuras son similares excepto el grupo Aceptor y que estamos separando la contribución del puente podemos apreciar según estos resultados el siguiente efecto: la resistividad molecular no sólo parece ser función de la longitud del puente olefinico sino que también de la naturaleza del grupo Aceptor.

Tabla XVII. Resistencias moleculares en estados excitados de poliinos derivados de difenilacetileno y polienos trans derivados de estilbeno y tiofeno

n	D-(\equiv) _n -A n = 0,1,2..		D-($\text{C}=\text{C}$) _n -A n = 0,1,2..		D-($\text{C}=\text{C}$) _n -A n = 1,2..			
	D	A	1/Q _r	cte.·(1/Q _r -1) kΩ	1/Q _r	cte.·(1/Q _r -1) kΩ	1/Q _r	cte.·(1/Q _r -1) kΩ
0	CH ₃ O-φ	φ-NO ₂	1	0	1	0	-	-
1	CH ₃ O-φ	φ-NO ₂	1.338	4.36	1.050	2.90	-	-
2	CH ₃ O-φ	φ-NO ₂	1.647	8.35	1.027	6.23	-	-
3	CH ₃ O-φ	φ-NO ₂	2.403	18.11	1.121	10.35	-	-
0	H ₂ N-φ	φ-NO ₂	1	0	1	0	-	-
1	H ₂ N-φ	φ-NO ₂	1.360	4.64	1.097	1.25	-	-
2	H ₂ N-φ	φ-NO ₂	1.715	9.23	1.145	1.87	-	-
3	H ₂ N-φ	φ-NO ₂	2.493	19.27	1.298	3.84	-	-
0	(CH ₃) ₂ N-φ	φ-NO ₂	1	0	1	0	1	0
1	(CH ₃) ₂ N-φ	φ-NO ₂	1.364	4.69	1.074	0.95	1.371	4.78
2	(CH ₃) ₂ N-φ	φ-NO ₂	1.733	9.46	1.152	1.96	1.851	10.98
3	(CH ₃) ₂ N-φ	φ-NO ₂	2.544	19.93	-	-	2.610	20.78
0	CH ₃ O-φ	φ-CHO	1	0	-	-	-	-
1	CH ₃ O-φ*	φ-CHO*	1.919	11.86	-	-	-	-
2	CH ₃ O-φ	φ-CHO	3.703	34.89	-	-	-	-
3	CH ₃ O-φ	φ-CHO	6.711	73.72	-	-	-	-

cte. = 12.90 kΩ, Mujica, V. y Doyen, G [72], * sintetizado en esta Tesis

Tabla XVIII. Coeficientes lineales (Θ_L) y no lineales (Θ_{NL}) de la resistencia calculada para poliinos derivados de *difenilacetileno* y polienos trans derivados de *estilbeno* y *tiofeno* según ajuste polinomial cuadrático de la resistencia molecular versus la longitud del puente

Tipo de material	D	A	Θ_L , ($k\Omega/\text{\AA}$)	Θ_{NL} , ($k\Omega/\text{\AA}^2$)
poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i>	$CH_3O-\phi$	$\phi-NO_2$	0.775	0.192
	$NH_2-\phi$	$\phi-NO_2$	0.915	0.193
	$N(CH_3)_2-\phi$	$\phi-NO_2$	0.890	0.207
	$CH_3O-\phi$	$\phi-CHO$	1.537	1.007
polienos derivados de trans- <i>estilbeno</i>	$CH_3O-\phi$	$\phi-NO_2$	0.049	0.014
	$NH_2-\phi$	$\phi-NO_2$	0.279	0.019
	$N(CH_3)_2-\phi$	$\phi-NO_2$	0.328	0.003
polienos derivados de trans- <i>tiofeno</i>	$N(CH_3)_2-\phi$	$\phi-NO_2$	0.583	0.039

Tabla XIX. Resistividades moleculares (ρ_m) en estados excitados derivadas de transferencias de carga según ZINDO/S-CIS para poliinos derivados de *difenilacetileno* y polienos trans derivados de *estilbeno* y *tiofeno*

Tipo de material	D	A	ρ_m $\mu\Omega cm$
poliinos derivados de <i>difenilacetileno</i>	$CH_3O-\phi$	$\phi-NO_2$	69.82
	$NH_2-\phi$	$\phi-NO_2$	82.38
	$N(CH_3)_2-\phi$	$\phi-NO_2$	80.11
	$CH_3O-\phi$	$\phi-CHO$	138.38
polienos derivados de trans- <i>estilbeno</i>	$CH_3O-\phi$	$\phi-NO_2$	4.46
	$NH_2-\phi$	$\phi-NO_2$	25.18
	$N(CH_3)_2-\phi$	$\phi-NO_2$	29.57
polienos derivados de trans- <i>tiofeno</i>	$N(CH_3)_2-\phi$	$\phi-NO_2$	52.51

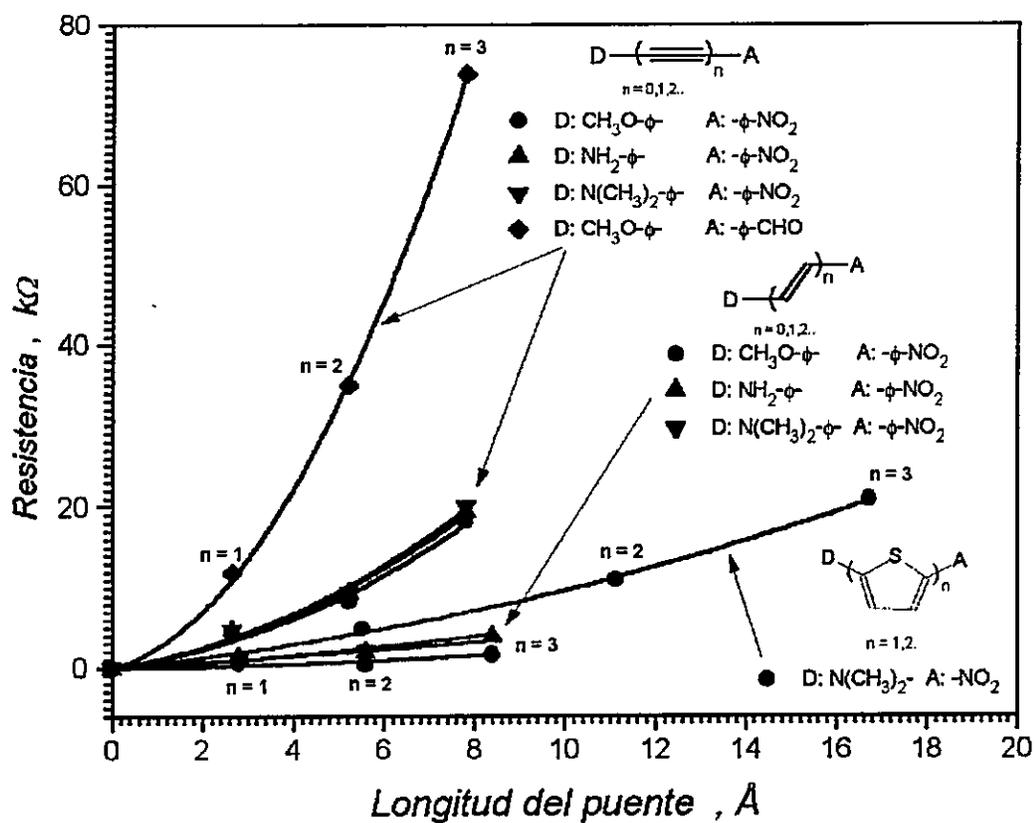


Figura 12. Resistencias moleculares calculadas para políinos derivados de *difenilacetileno* y políenos trans derivados de *estilbeno* y *tiofeno*

6.2. Efectos electrónicos a distancias sobre el puente

Estado fundamental

Correlación de líneas de RMN ^{13}C

Para examinar este efecto y la participación del puente conector en el estado fundamental se ha planteado una comparación de los corrimientos químicos entre puentes dobles y triples a través de una correlación de las líneas de RMN ^{13}C que se obtienen al graficar estas líneas de uno de estos materiales (eje de abscisas) versus la otra especie (eje de ordenadas). Por ejemplo, si comparamos correlativamente el corrimiento químico de las señales RMN ^{13}C de *difenilacetileno* versus *difenilacetileno* obtenemos una distribución de líneas que caen exactamente sobre una recta. Lo relevante ahora es cuando se sustituye la estructura en posiciones terminales (1,13), lo cual rompe la simetría molecular y se genera una nueva distribución de líneas, en la forma de separación y/o corrimiento respecto a la situación anterior. Proponemos interpretar esta distribución de acuerdo con lo siguiente: aquellos centros situados sobre la diagonal reciben mayor influencia sobre la densidad de carga de la estructura molecular situada sobre esta diagonal, mientras que aquellos centros situados bajo la diagonal representarán aquellas densidades de carga que reciben mayor influencia de la estructura molecular situada bajo esta diagonal. Finalmente, aquellos centros situados en la diagonal son invariantes a la sustitución, y por lo tanto ambas estructuras moleculares no ejercen influencia.

Efecto sobre el triple enlace

En la Figura 13 se presentan una correlación de líneas de RMN de ^{13}C de *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno v/s difenilacetileno. Se aprecia que C-7 y C-8 aumentan su apantallamiento y se corren a campo alto, predominando la estructura molecular de

difenilacetileno, lo que sugiere que el puente olefinico participa de una transferencia de carga en el estado fundamental y refuerza su densidad electrónica.

Una situación similar se puede apreciar en la correlación de líneas de *p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno* v/s *difenilacetileno*, sin embargo, sobre el puente ocurre una situación compartida ya que C-7 se ve mas influenciado por *p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno*, mientras que el otro (C-8) se ve influenciado por *difenilacetileno* sin sustituir, ver Figura 14.

En la Figura 15 se presentan una correlación de líneas de RMN de ^{13}C de *p-Metoxi-p'-Nitrodifenilacetileno* v/s *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno*. Respecto a la anterior correlación la única diferencia es el grupo aceptor, de modo que lo relevante aquí es el efecto del sustituyente aceptor en el puente olefinico. Al comparar ambas especies se puede apreciar que C-7 y C-8 del puente se desapantallan simultáneamente. Se infiere que hay mas influencia sobre el puente de *difenilacetileno* con grupo aceptor *nitro* que con grupo aceptor *formilo*.

De ambas Figuras se infiere también que el puente olefinico es sensible a la sustitución en las posiciones terminales de los anillos, y que participa de las transferencias de carga a distancia en el estado fundamental.

Efecto sobre el puente doble enlace y comparación respecto al triple

En la Figura 16 se presenta una correlación líneas de RMN ^{13}C de *trans-estilbeno* v/s *difenilacetileno*. En esta Figura se puede apreciar el desapantallamiento del puente olefinico C-7 y C-8, de donde se infiere que el cambio de simetría incide en una disminución de la densidad electrónica sobre estos centros, del predominio de la estructura del *trans-estilbeno* y finalmente, de la mayor participación del puente olefinico doble respecto del triple en las transferencias de carga a distancia.

Estado excitado

Hemos apreciado en la Tabla XVII que en *trans-estilbenos* sustituidos Dador-Aceptor hay comparativamente menor resistividad en el puente que en *difenilacetilenos* disustituidos Dador-Aceptor, cuando se comparan grupos Dadores y Aceptores equivalentes en cada caso, ver también Figura 12. Esto correlaciona con la mayor sensibilidad y desapantallamiento observado en las correlaciones de líneas de RMN de ^{13}C en el estado fundamental que presentan los materiales orgánicos con puente doble respecto a materiales con puente triple.

Se infiere que el puente doble permite una mejor migración de carga que el triple. Una afirmación similar se había encontrado en la literatura, pero sólo como una apreciación cualitativa. Sin duda nuestra contribución en este punto permite una visión mejorada y coherente de esta propiedad electrónica. No es una inferencia novedosa pero creemos que sólo la presente Tesis ha desarrollado al respecto un estudio sistemático, fundamentado y concluyente. Con ello hemos cubierto totalmente el tercer objetivo trazado

Resumiendo, hemos visto en la correlación de bandas que el puente doble es mas sensible que el triple a la distribución de carga en el estado fundamental, lo cual correlaciona bien con las transferencias en estado excitado (ó resistividades moleculares) puesto que esta mayor sensibilidad se corresponde con una mayor transferencia de carga (menor resistividad).

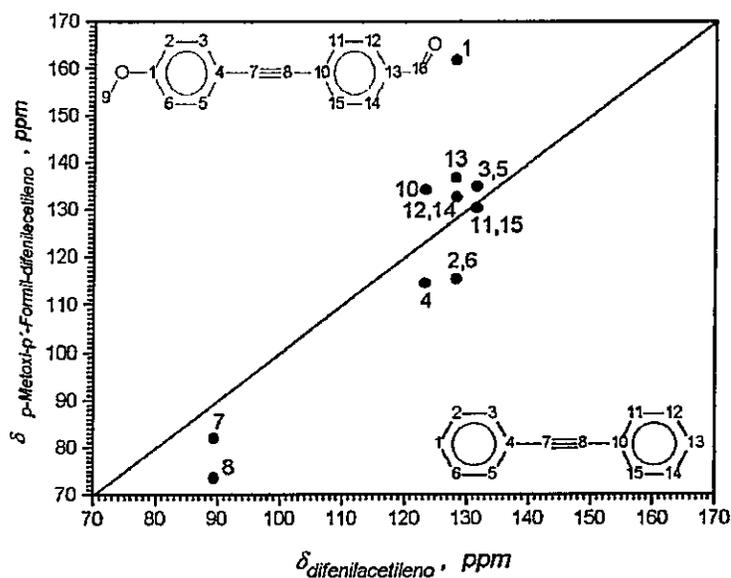


Figura 13. Correlación de líneas de RMN ^{13}C de *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno v/s difenilacetileno

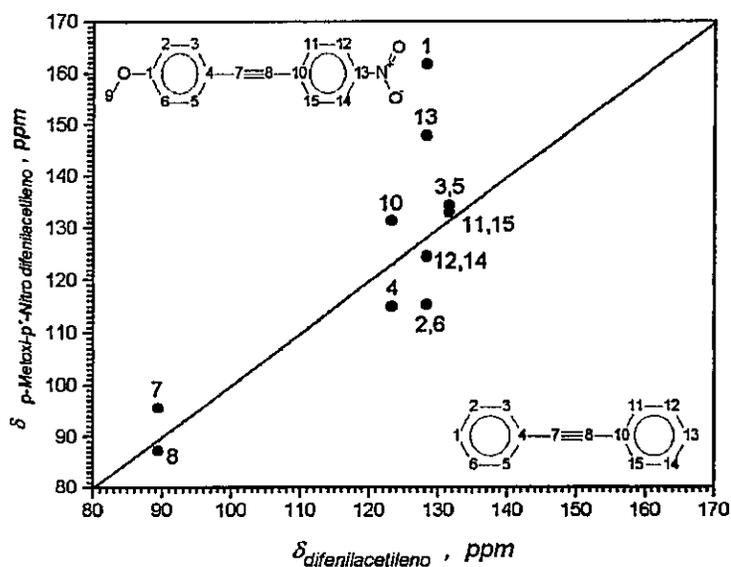


Figura 14. Correlación de líneas de RMN ^{13}C de *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno v/s difenilacetileno

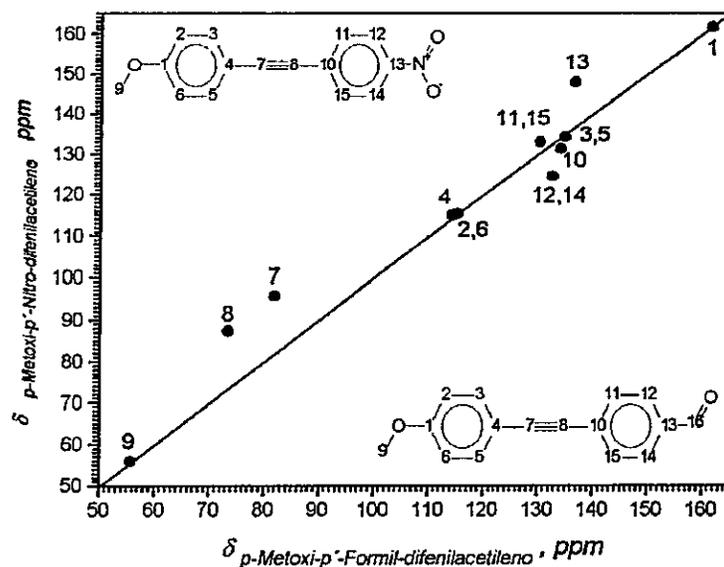


Figura 15. Correlación de líneas de RMN ^{13}C de *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno v/s *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno

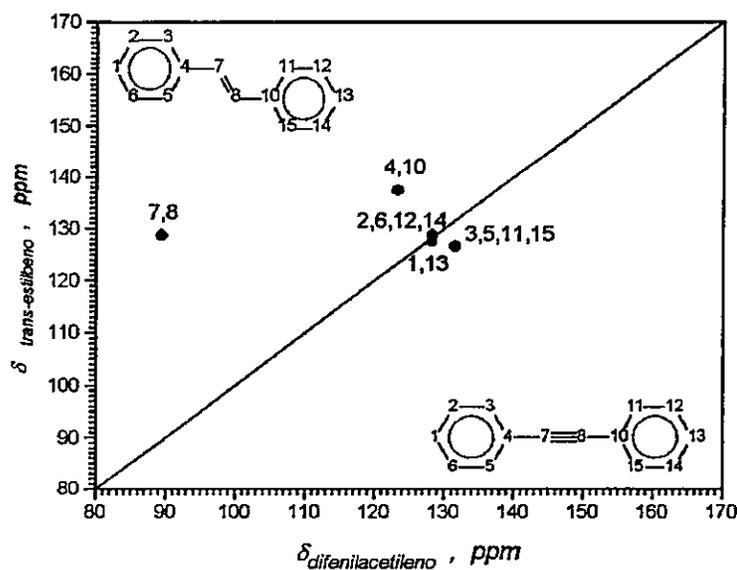


Figura 16. Correlación de líneas de RMN ^{13}C de *trans*-estilbeno v/s *difenilacetileno*

6.3. Propiedades eléctricas de *p*-Dimetilamino Cinamaldehído, *p*-Dimetilamino Nitroestireno, *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno, *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno y *p*-Dimetilamino-*p*'-Nitro-bitiofeno

Criterios de morfología y continuidad

Uno de los aspectos relevantes en este tipo de ensayos es la continuidad eléctrica de la superficie o del seno del sólido a caracterizar. Ello porque la ausencia de continuidad, ya sea por presencia de grietas y/o poros en el material, dificulta el transporte electrónico, y como consecuencia, el sistema semeja un circuito abierto. Lo que se requiere entonces es un material conformado en una celda de conductividad que posea el mayor grado posible de homogeneidad en su microestructura.

Pastillas

La caracterización de la conductividad de *p*-Dimetilamino Cinamaldehído y *p*-Dimetilamino Nitroestireno no fue posible en este tipo de celdas debido a que todos los ensayos de contacto y medición ya sea por tensión c.a. o por tensión c.c. evidenciaron que las corrientes leídas corresponden a alambres conectores de un sistema abierto. Probablemente aquí sea más determinante el grado de contacto entre los cristales que la presencia de eventuales grietas. De esta forma la falta de continuidad pudo deberse a que los cristales no alcanzan a ponerse en contacto suficiente como para facilitar el transporte electrónico desde un punto a otro. Se concluyó que la formación de celdas de conductividad mediante pastillas no constituyó una buena metodología para la caracterización de la conductividad en los materiales estudiados.

Películas

En películas formadas por evaporación rápida del solvente no fue posible medir paso de corriente. Una inspección bajo el microscopio permitió apreciar abundancia de cúmulos cristalinos sobre el sustrato Au/Si mas que una película homogénea. Estos cúmulos, probablemente sin conexión, determinan que la película formada no alcance continuidad eléctrica. Se concluyó que este tipo de películas no permiten medir

propiedades de transporte en el seno del material. Un poco diferente es el caso de películas formadas por evaporación lenta ya que muchas de ellas presentaban bajo el microscopio un manto vítreo sobre el sustrato Au/Si, que permitía asumir a priori que tanto la superficie como el seno presentan una morfología acorde con un cuerpo continuo. Finalmente, la mejor situación observada bajo microscopio fue la formación de estas películas por fusión en ambiente inerte. En efecto, bajo esta situación los cristales tienen una alta probabilidad de estar en contacto íntimo al conformar un medio continuo. Se concluyó que esta última metodología parece más apropiada en estos materiales para generar películas que permitan el transporte electrónico y medidas reproducibles que sean representativas de propiedades intrínsecas del material.

Continuidad de la interface metal-orgánico

Pastillas

En los materiales ensayados en forma de pastillas ó películas hemos detectado otro aspecto relevante en la caracterización eléctrica: la continuidad de la interface metal-orgánico. En el caso de las pastillas el paso de electrones ocurre primero a través del contacto, después a través del seno y finalmente hacia el alambre que cierra el circuito externo. El material puede transportar electrones aún en un medio altamente resistivo y continuo. Sin embargo, para efectos prácticos si no hay continuidad en la interface funciona igual como una grieta. Probablemente este no sea un problema determinante en este tipo de celdas; ello porque el metal (Au) depositado por sputtering (salpicado al vacío) mostró buena adherencia a la superficie que quedó expuesta en la pastilla.

Películas

En el caso de las películas formadas por cualquiera de los tres métodos ensayados, el material orgánico puede adherirse a la superficie soportante y sin embargo no mojar, de tal forma que no hay continuidad en la interface. Esto fue relevante en el caso de las películas formadas por fusión sobre varios sustratos metálicos ensayados, según se

describió anteriormente, donde se apreció mejor mojabilidad sobre Au/Si que sobre otros sustratos. Por ello fue elegida como la mejor interface alcanzada.

Un criterio experimental que hemos asumido para que las corrientes medidas (I-V) sean representativas de las propiedades del medio donde fluyen fue el siguiente: corrientes reproducibles en un rango aceptable ($1 \leq I \text{ (pA)} \leq 10^2$), con crecimiento monótono y con pendiente aproximadamente igual a la unidad. De esta forma las corrientes pueden ser atribuibles a propiedades de transporte que ocurren en el seno del material y que no son debidas a cables sin conexión, grietas, poros u otro defecto microestructural.

Resistencias eléctricas y conductividad en películas en el estado fundamental

Hemos apreciado en la Tabla I resultados de resistencias y conductividad de los materiales bajo estudio en sustratos de Au/Si. Es importante destacar que las resistencias c.c. se tomaron como puntos interpolados de curvas ohmicas I-V, mientras que en el caso de impedancia versus frecuencia las resistencias experimentales tomadas de las curvas reactancia-resistencia son cantidades extrapoladas debido a que las curvas alcanzadas sólo cubren un 25% del arco ideal en cada caso. La extrapolación a reactancia cero sobre estas curvas permite llegar a valores de resistencias con una dispersión en el rango 17 % - 50 %. Si bien esta dispersión es grande, es relevante que estos valores estén en el mismo orden de magnitud. Esto permite asumir que se comete aproximadamente el mismo error sistemático, lo que también es válido para las resistencias c.c.

Al comparar las resistencias c.c. con aquellas derivadas de c.a., ver Tabla I, podemos observar que entre derivados de *difenilacetileno* con triple enlace hay tres órdenes de magnitud de diferencia entre ambas, mientras que entre derivados con doble enlace hay sólo un material con dos órdenes de diferencia (*p-DimetilAmino Cinamaldehído*) y dos coincidiendo en el mismo orden (*p-DimetilAmino Nitroestireno* y *p-DimetilAmino Bitiofeno*). Aquí entonces parece posible postular que los materiales con doble enlace muestran una tendencia distinta a los que poseen triple. Una disquisición a este respecto vamos a abordar a continuación.

En un proceso global de transporte electrónico exclusivo las resistencias por c.c. deben coincidir con las de c.a. ya que se trata del mismo observable. Dado que hemos apreciado diferencias entre ambas es posible que la resistencia c.c. se presente como un observable con contribuciones de más de un término y que postulamos según la siguiente representación:

$$R(c.c.) = R^{INTRA} + R^{INTER}$$

en donde el primero representa la resistencia electrónica intramolecular debida al transporte intracadenas, mientras que el segundo representa la resistencia electrónica debida a saltos intercadenas. Probablemente, la barrera de potencial para llegar desde el grupo dador al grupo aceptor intramolecularmente, sea mucho menor que la barrera para saltar a la cadena vecina en forma intermolecular, por lo tanto las resistencias intramoleculares deben ser también mucho menores. En este contexto proponemos representar la resistencia determinada por c.a. mediante el término $R^{INTRA}(c.a.)$.

Volviendo nuevamente a la Tabla I podemos apreciar que las resistencias por c.c. medidas en los derivados de *difenilacetileno* con puente triple enlace son mayores que aquellos con puente doble enlace, $R_{\pm}(c.c.) > R_{\pm}(c.c.)$ mientras que en las resistencias por c.a. la tendencia es inversa, ésto es $R_{\pm}^{INTRA}(c.a.) < R_{\pm}^{INTRA}(c.a.)$. Nuestra hipótesis en este caso es que las contribuciones intercadenas entre los derivados con triple enlace son mucho mayores que en el caso de los derivados con doble, de tal forma de superar esta inversión. Ésto es, $R_{\pm}^{INTER} \gg R_{\pm}^{INTER}$.

En el caso de derivados de *difenilacetileno* podemos encontrar estas dos contribuciones, R_{\pm}^{INTRA} y R_{\pm}^{INTER} . El primero de ellos describiendo un arco correspondiente a la resistencia intramolecular ($R_{\pm}^{INTRA}(c.a.)$), y el segundo desplegando un nuevo arco, mas grande que el anterior en correspondencia con la resistencia intermolecular (R_{\pm}^{INTER}). La suma de ambos diámetros debería coincidir entonces con la resistencia medida por c.c. Que las contribuciones intercadenas sean relevantes en derivados de *difenilacetileno* con triple enlace respecto a derivados con doble enlace es un problema que dejaremos abierto.

Respecto a las conductividades, aunque los valores de esta propiedad y su dispersión indican mucha proximidad según se muestran en la Tabla I, la tendencia que se advierte es que los materiales con triple enlace aparecen mas abajo que aquellos con dobles enlaces. Es relevante que esta tendencia muestre acuerdo con los cálculos teóricos de esta propiedad en el estado excitado y con los corrimientos de NMR ^{13}C de materiales similares.

Por otra parte, existe acuerdo entre las conductividades determinadas para el material *p*-Dimetilamino-*p'*-Nitro bitiofeno y las informadas para el polímero trans-*politiofeno* no dopado. Este acuerdo podría significar que el error sistemático en las conductividades sea constante, y que por lo tanto los valores alcanzados para estos materiales en el presente trabajo sean representativos de esta propiedad eléctrica intrínseca en el estado fundamental.

Finalmente, todos los resultados de conductividad fueron deducidos de curvas I-V lineales y simétricas, en el rango de -10 a 10 V, lo cual permite suponer que las conductividades medidas son debidas a migración de carga a través del seno del material y no a migración de carga en la interface del tipo electrodo-material orgánico, ya que en este último caso la corriente se presentaría de forma no lineal tipo Schottky, ó limitada por carga espacial o tuneleo [73].

6.4. Correlación de propiedades eléctricas en estado fundamental y propiedades electrónicas en estados excitados de *p*-Dimetilamino Cinamaldehído, *p*-Dimetilamino Nitroestireno, *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno, *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno y *p*-Dimetilamino-*p'*-Nitro- bitiofeno

Hemos podido caracterizar propiedades electrónicas en el estado fundamental y en el excitado. En el estado fundamental hemos medido resistencias eléctricas de oligómeros sintetizados y otros materiales, y de aquí deducimos la resistividad de las especies bajo estudio. En el estado excitado en cambio, evaluamos teóricamente resistencias cuánticas, resistencias moleculares y resistividad en algunos de estos materiales bajo estudio. Teniendo presente que propiedades como resistividad pueden presentar tendencias distintas en estados distintos, veamos si es posible correlacionar

estas propiedades entre estos dos estados y alcanzar una visión global de los procesos de transporte electrónico. Interesa saber también si es posible establecer una correspondencia entre los resultados macroscópicos y microscópicos obtenidos. En este contexto hemos elegido la resistividad ya que es una propiedad específica para cada material y que representa el mismo concepto en distintos estados electrónicos. Según la Tabla X la resistividad calculada en estado excitado para *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno es mayor que *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno. En el estado fundamental la resistividad medida entre ambos materiales es aproximadamente similar, dentro del error experimental, y no parece aumentar en el mismo sentido que la resistividad calculada. De modo que no hay condiciones suficientes todavía para establecer alguna correlación.

En un proceso global de transporte eléctrico en materiales orgánicos Dador-Puente-Aceptor, la migración de carga (en el seno del sólido) que se verifica desde un electrodo a otro y a través del material, requiere dos mecanismos de conducción: a través del puente (intramolecular) y de una molécula a otra (intermolecular). La resistividad medida, que denominaremos resistividad macroscópica (ρ_{macro}) puede postularse como una contribución de resistividades microscópica intra e intermolecular, según la siguiente partición:

$$\rho_{macro} = \rho_{micro}^{INTRA} + \rho_{micro}^{INTER}$$

donde ρ_{micro}^{INTRA} representa una resistividad intrínseca promedio de sistemas 1D y ρ_{micro}^{INTER} representa una suma de las resistividades entre puntos de contacto de oligómero a oligómero. Ambas obviamente presentan barreras de potencial distintas.

No obstante, dado que no podemos hacer un discernimiento de cual contribución a la resistividad, derivada de la resistencia por c.c. medida, corresponde a resistividad intramolecular y cual a resistividad intermolecular no podemos establecer una comparación representativa entre esta propiedad y nuestros valores calculados. Una conceptualización y comparación definitiva sólo será alcanzada cuando dispongamos de

las resistividades medidas en el estado excitado, y en condiciones experimentales comparables entre ambos estados.

En el estado excitado este mismo proceso es modelado intramolecularmente por fotoconducción. Sin embargo, dado que estamos trabajando en sistemas discretos, no podemos perder de vista que las inferencias que hemos obtenido se han basado estrictamente en resultados de cálculos unimoleculares. En este contexto, el transporte electrónico intramolecularmente se presenta entonces como un proceso de migración en niveles discretos o estados electrónicos.

Por otra parte, en los materiales bajo estudio eléctrico, es muy probable que la conducción intercadenas sea dependiente de la morfología del sólido, en el sentido que cadenas paralelas facilitan el transporte a lo largo de la cadena, mientras que cadenas paralelas alternadas con perpendiculares dificulten este mismo transporte a lo largo de un eje preferencial.

Conductividad en el estado fundamental y transferencias de carga en estado excitado

En la Tabla XX se presentan las transferencias de carga hacia el grupo Aceptor calculadas para estos materiales. Nos ha llamado la atención que entre estos resultados y los de resistencia por c.a., ver Tabla I, sigan tendencias opuestas entre *p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno* y *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno*, es decir las transferencias de carga en el estado excitado disminuyen mientras las resistencias por c.a. en el estado fundamental aumentan. Aunque no tenemos una descripción analítica de este comportamiento, ni suficientes determinaciones para generalizar estos resultados, la tendencia que se advierte es una disminución de la carga transferida respecto a las resistencias por c.a. según el valor recíproco de la carga. No sabemos si podemos generalizarla como una correlación entre la resistencia por c.a. y la carga transferida de la forma $R (c.a.) \propto 1/\Delta Q_A$, análogamente a la representación ohmica $R \propto 1/\sigma$.

Una situación similar se presenta en el caso de la resistencia por c.c. y la conductividad entre *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno* respecto a *p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno*, donde la primera disminuye y la segunda aumenta, es decir siguen

tendencias opuestas. Aquí también parece posible una correlación de la forma $R \propto l \cdot \sigma$, de forma ohmica. Sin embargo, todavía no es posible generalizar esto debido a que se aprecia una tendencia distinta entre *p-Dimetilamino-Nitroestireno* y *p-Dimetilamino-Cinamaldehido*, ya que aumentan en el mismo sentido.

Finalmente, en esta misma Tabla se puede ver que la resistencia por c.c. para el caso de *p-Dimetilamino Cinamaldehido* y *p-Dimetilamino Nitroestireno* y la transferencias de carga siguen tendencias opuestas, ésto es, mientras la primera aumenta, la segunda disminuye, lo cual sugiere una correlación del tipo $R \propto l/\Delta Q_A$. Tampoco es posible generalizarla ya que en los poliinos se observa una tendencia distinta a la anterior.

Concluyendo entonces podemos afirmar que es posible establecer una correlación entre las resistencias por c.a. en el estado fundamental y las transferencias de carga en el estado excitado para los materiales estudiados. Esta correlación permite apreciar que ambas cantidades aumentan en sentido opuesto, lo cual indica una tendencia asimilable a la expresión ohmica. No obstante, ha quedado como un problema abierto.

Tabla XX. Transferencias de carga hacia el grupo aceptor en el estado excitado de materiales usados en la caracterización eléctrica: *p-Metoxi-p'-Nitro difenilacetileno*, *p-Metoxi-p'-Formildifenilacetileno*, *p-Dimetilamino Nitroestireno*, *p-Dimetilamino Cinamaldehido* y *p-Dimetilamino-p'-Nitro bitiofeno*

Material	ΔQ_A
<i>p-Metoxi-p'-Nitro difenilacetileno</i>	0.352
<i>p-Metoxi-p'-Formil difenilacetileno</i>	0.258
<i>p-DimetilaminoNitroestireno</i>	0.471
<i>p-DimetilaminoCinamaldehido</i>	0.220
<i>p-Dimetilamino-p'-Nitro bitiofeno</i>	0.335

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

1. De acuerdo al modelo propuesto de transferencias de carga en el estado fundamental hemos demostrado que el momento dipolar de polienos trans derivados de *acetileno* puede generalizarse según una representación de la forma: $\mu_n = \mu_0 + \mu_\infty \{1 - e^{-\gamma \cdot L}\}$ que relaciona dos observables μ_n el momento dipolar del oligómero n y L la longitud del puente. De esta representación se deriva un parámetro γ que hemos denominado constante de conducción unidimensional π y que hemos interpretado como una propiedad intrínseca del puente doble enlace, ya que es similar entre los polienos trans derivados de *acetileno* e independiente de la naturaleza del sustituyente.
2. De acuerdo al modelo propuesto de transferencias de carga en el estado excitado hemos demostrado que el efecto puente se puede generalizar a partir de las resistencias cuánticas. Esta nueva expresión toma la forma de resistencias moleculares según la expresión: $R = (h/2e^2)[1/Q_r - 1]$. En esta representación Q_r corresponde a la transferencia de carga hacia el grupo aceptor, normalizada respecto del oligómero unitario, en tanto que h y e son constantes universales. Según este modelo, la resistencia propia del puente molecular se presenta con dos tipos de contribuciones: lineal y no lineal. En que la primera es dependiente linealmente de la longitud (L) del puente. Es decir, esta estructura es asimilable a un elemento resistor macroscópico clásico, pero con contribución no lineal. De la contribución lineal hemos deducido además, las resistividades moleculares, y

comparado sus resultados con otros materiales conductores clásicos. Se aprecia buen acuerdo en órdenes de magnitud, aún cuando estos corresponden a estados excitados.

3. De acuerdo a la correlación de señales de RMN ^{13}C el puente de dobles enlaces es mas sensible que el de triples enlaces a la distribución de carga en el estado fundamental, debido a que los que poseen doble enlace se presentan comparativamente, con menor densidad de carga electrónica respecto a triples enlaces, todo lo cual correlaciona bien con las transferencias en estado excitado (ó resistividades moleculares). Esta mayor sensibilidad se corresponde con una mayor transferencia de carga (menor resistividad) en que el doble enlace permite una mejor migración de carga que el triple, haciéndose menos resistivo que este último.
4. La conductividad de los materiales caracterizados en la forma de películas formadas por fusión en ambiente inerte muestran buen acuerdo con polímeros de *tiofeno* no dopado, informado en la literatura, y por otra parte, las corrientes medidas en estos materiales son lineales y simétricas, indicando que el proceso de transporte eléctrico que ocurre por migración de carga a través del seno del material, no son debidas a poros, grietas, ni a los cables conectores, y son estables en el tiempo al menos para uno de los materiales estudiados. Por lo tanto, los valores medidos de este parámetro son representativos de las propiedades eléctricas en el estado fundamental de los materiales estudiados.
5. La metodología de síntesis permitió alcanzar tres compuestos nuevos: *p*-Metoxi-*p'*-Formildifenilacetileno y dos intermediarios: *p*-Metoxifeniltrietilsililacetileno y *p*-Metoxifenilacetiluro cuproso. Su caracterización se logró mediante varias técnicas espectroscópicas, de las cuales la mas relevante fue el registro del espectro de masas ya que en el caso de : *p*-Metoxi-*p'*-Formil difenilacetileno se encontró que la especie mas abundante presentó un peso molecular de 236 g/mol que concuerda con la fórmula global propuesta.

APÉNDICE A

Caracterización espectroscópica y fisicoquímica del producto sintetizado
p-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno
y sus intermediarios
p-Metoxifeniltrimetilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno y *p*-Metoxifenilacetiluro
cuproso

1.1. Caracterización espectroscópica de *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno cuproso y *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno

Caracterización IR normal y lejana

En la Tabla A1 se presentan resultados espectroscópicos IR de los materiales bajo estudio. En la Figura 1 se presenta dos especies patrones: *p*-yodoanisol y *p*-Bromo Benzaldehido. Sus principales bandas IR se asignaron previamente en forma experimental y fueron usadas para caracterizar desde el primer intermediario *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno hasta el producto *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno. En la Figura 2 se presentan los espectros IR en el rango normal de *p*-Metoxifeniltrietsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno y *p*-Metoxifenilacetileno cuproso. En la N° 3 se presenta el espectro IR en el rango lejano de *p*-Metoxifenilacetileno cuproso, y finalmente, en la N° 4 se presenta el espectro IR en el rango normal de *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno y *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno. Todas las bandas que aparecen reportadas son las mas importantes para los objetivos propuestos para esta Tesis.

Los intermediarios sintetizados *p*-Metoxifeniltrietsililacetileno *p*-Metoxifenilacetileno se presentan como especies diferentes tanto del punto de vista espectroscópico como cromatográfico. Dos bandas IR los hacen distintos $\nu C\equiv C$ y $\nu=C-H$, ver Tabla A1. En la primera la banda $\nu C=C$ aparece a una frecuencia mayor que en la segunda. Este variación en la frecuencia se corresponde en el estado fundamental con una variación también en las líneas de RMN ^{13}C perteneciente al triple enlace en ambas especies, ver Tabla A4 y Figura 6. Según esta Figura puede apreciarse que C-8 se presenta como un carbono tipo cuaternario en *p*-Metoxifeniltrietsililacetileno mientras que en *p*-Metoxifenilacetileno de tipo terciario. En tanto que la banda $\nu=C-H$ no está en la primera, pero si en la segunda, ver Tabla A1 y Figura 3. Por otra parte, en el estado excitado ocurre algo similar ya que los espectros UV-vis de ambas especies muestran que *p*-Metoxifenilacetileno tiene un máximo de banda mas al azul que el máximo de banda de *p*-Metoxifeniltrietsililacetileno, ver Figura 8. Finalmente, cromatográficamente, ambas especies presentan distinto r_f para un mismo eluyente, ver Tabla A8.

p-Metoxifenilacetiluro cuproso se presenta como sólido insoluble. Esta característica podría estar relacionada con una conformación de tipo polimérica ya que un informe en la literatura para *fenilacetileno cuproso* postula una conformación de esta naturaleza [74,75]. Este sólido muestra desaparición de la banda IR $\nu C\equiv C$ en 2106 cm^{-1} proveniente del intermediario *p*-Metoxifenilacetileno. Una hipótesis posible es que Cu se estaría uniendo como puente a dos triples enlace en la forma Cu^{+2} en lugar de hacerlo como Cu^{+1} con solamente un triple enlace, lo que le daría simetría al sistema molecular, proporcionando un centro de inversión y desactivando por lo tanto esta banda IR. Esta misma banda en *fenilacetiluro cuproso* aparece reportada en 1927 cm^{-1} [74]. Complementariamente, se registró el espectro IR en la zona lejana para caracterizar la banda $\nu\equiv C-Cu$ correspondiente al enlace carbono-cobre. Se insinúa una banda en 315 cm^{-1} , que podría corresponder a este tipo de enlace ya que otros registros reportados en la literatura informan bandas carbono-metal entre 420 y 450 cm^{-1} : en *fenilacetiluro cuproso* [74] y en enlaces del tipo heteroátomo-cobre [76]. Finalmente, los espectros de masas nos han indicado la existencia de un ion con un peso molecular de 194 g/mol que concuerda con la fórmula global propuesta.

Con este análisis concluye la caracterización de los tres primeros intermediarios.

Respecto a *p*-Metoxi-*p'*-Formil difenilacetileno se comparó el espectro IR de este material con el de *p*-Metoxi-*p'*-Nitro difenilacetileno. Se encontró que la mayor parte de las bandas son coincidentes con este derivado de *difenilacetileno*, excepto las correspondientes a las frecuencias del grupo nitro $\nu N-O$, 1512 , 1319 cm^{-1} . Estas últimas frecuencias muestran acuerdo con otros derivados de *difenilacetileno* que poseen grupos nitro aceptores de electrones [27]. En el espectro IR de *p*-Metoxi-*p'*-Formil difenilacetileno la presencia de las bandas $\nu C=O$ (carbonilo aldehídico) y $\nu C\equiv C$ buenas expectativas para postular la existencia de este producto. Esto se corresponde con la aparición de una línea de RMN ^{13}C asignada a un carbono aldehídico (C-16) y dos líneas muy próximas asignadas al triple enlace (C-7 y C-8). Estas últimas muestran un comportamiento distinto en el puente triple enlace según la asignación en *p*-Metoxi-*p'*-

Nitro difenilacetileno y la desaparición de la banda correspondiente al carbono aldehídico. El registro del espectro de masas nos permitió encontrar que el ion mas abundante tiene un peso molecular de 236 g/mol que concuerda con la fórmula global propuesta.

Resumiendo entonces, con estos análisis hemos validado ahora no sólo la síntesis de los tres primeros intermediarios, sino también el del producto propuesto. Lo relevante aquí es la síntesis y caracterización estructural alcanzada con respecto a *p*-Metoxi-*p*'-Formil difenilacetileno ya que a la fecha no aparece aún reportada en la literatura y constituye otro aporte original nuestro. Es nuestra cuarta contribución. Con ello hemos cubierto totalmente el primer objetivo.

Tabla A1. Números de onda registrados en condiciones estándar de las bandas IR principales de *p*-yodoanisol, trietilsililacetileno, *p*-Metoxifeniltrietilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno cuproso, *p*-BromoBenzaldehído, *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno y *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno

Nº	Banda	<i>p</i> -yodoanisol	trietilsililacetileno	<i>p</i> -Metoxifenil trietilsililacetileno	<i>p</i> -Metoxifenilacetileno
1	$\nu \equiv C-H$	-	-	-	3288
2	$\nu OC-H_3$	2966, 2938, 2838	-	2955, 2912, 2879	2958, 2914, 2840
3	$\nu C \equiv C$	-	2034	2154	2106
4	$\nu \phi ring$	1585, 1484	-	1606, 1508, 1463	1606, 1507, 1464
5	$\nu C=O$	-	-	-	-
6	νNO_2	-	-	-	-
7	$\nu \phi O$	1244	-	1250	1251
8	$\nu O-CH_3$	1025	-	1031	1031
9	$\nu \equiv C-Si$	-	731, 676, 624	731	-
10	$\nu \equiv C-Cu$	-	-	-	-

Tabla A1. (continuación)

Nº	Banda	<i>p</i> -Metoxifenil acetileno cuproso	<i>p</i> -Bromo Benzaldehído	<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno	<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Nitro-difenilacetileno
1	$\nu \equiv C-H$	-	-	-	-
2	$\nu OC-H_3$	2960, 2918	-	2929, 2853	2964, 2839
3	$\nu C \equiv C$	-	-	2214	2209
4	$\nu \phi ring$	1600, 1494	1585, 1484	1599, 1505, 1461	1588, 1464
5	$\nu C=O$	-	1701	1692	-
6	νNO_2	-	-	-	1512, 1339
7	$\nu \phi O$	1248	-	1252	1248
8	$\nu O-CH_3$	1029	-	1026	1027
9	$\nu \equiv C-Si$	-	-	-	-
10	$\nu \equiv C-Cu$	315	-	-	-

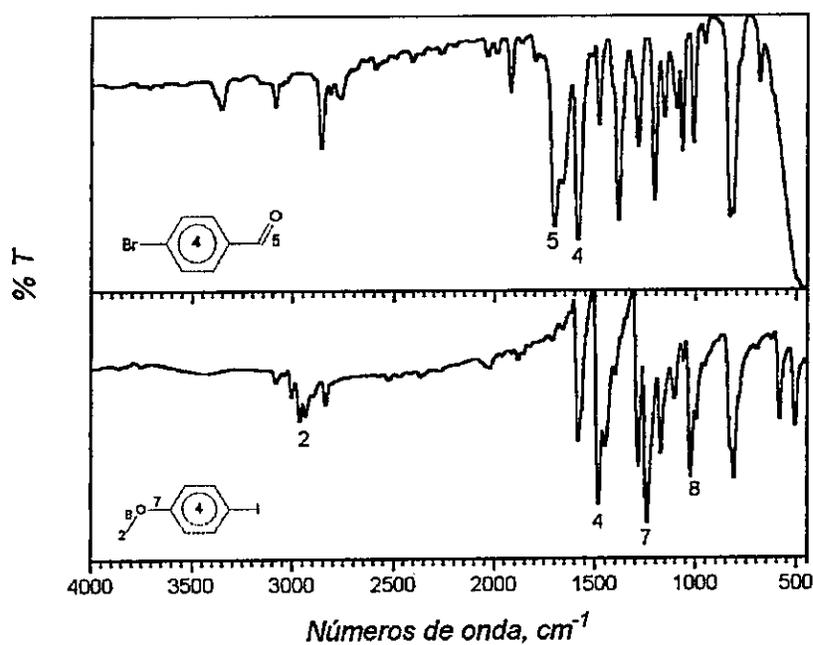


Figura 1. Espectros IR en el rango normal usados como patrón: *p*-yodoanisol y *p*-Bromo Benzaldehido

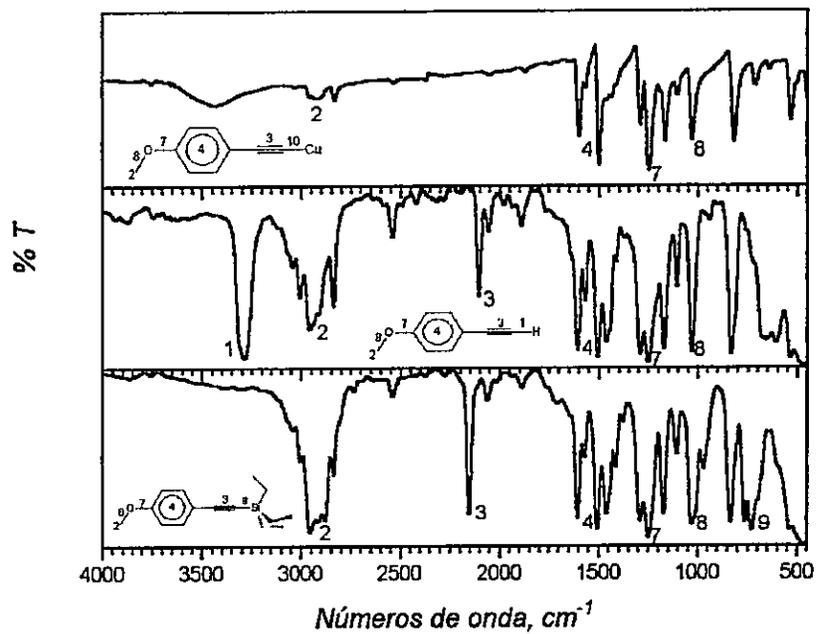


Figura 2. Espectros IR en el rango normal de *p*-Metoxifeniltriethylsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno y *p*-Metoxifenilacetileno cuproso

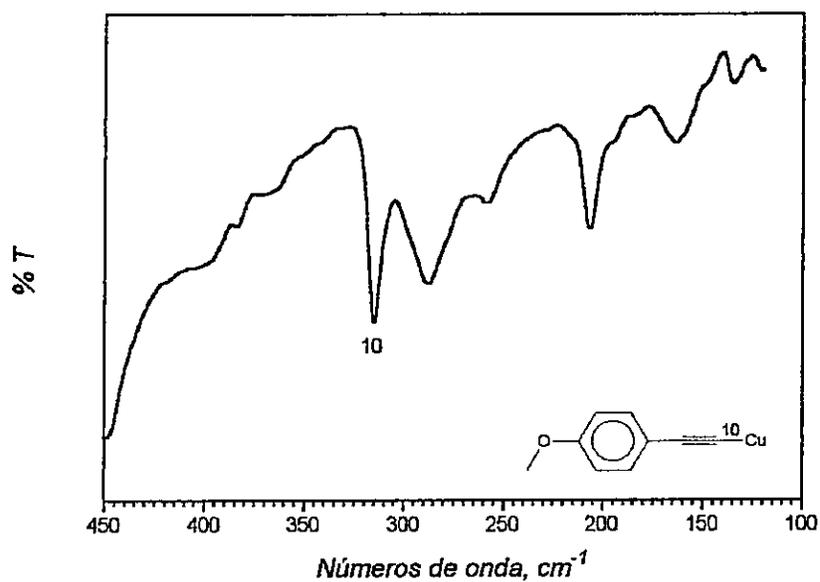


Figura 3. Espectros IR en el rango lejano de *p*-Metoxifenilacetileno cuproso

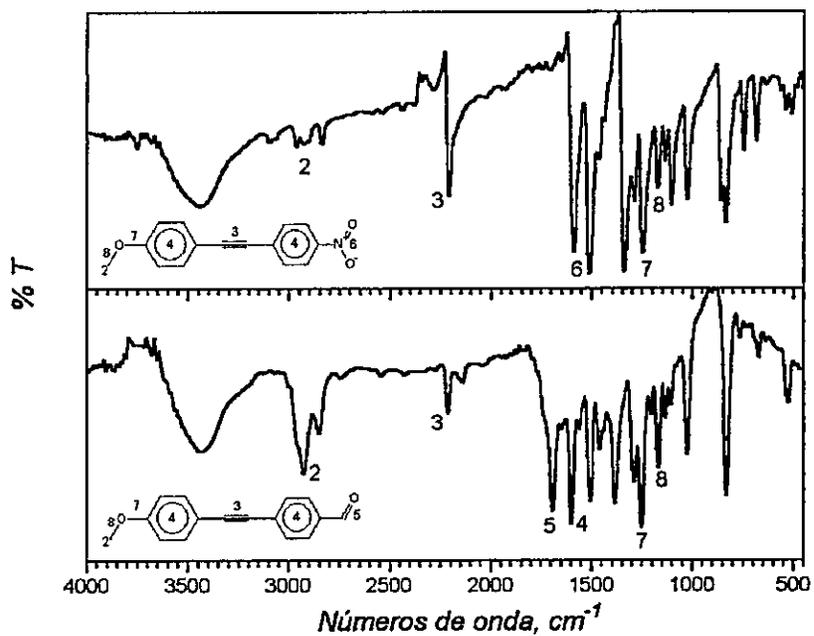


Figura 4. Espectros infrarrojo en el rango normal de *p*-Metoxi-*p*'-Formildifenilacetileno y *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno

Caracterización RMN ^1H

En las Tabla A2 se presentan las asignaciones experimentales de las líneas de RMN ^1H de las especies de referencia: *Anisol*, *fenilacetileno* y *p-Metilfenilacetileno*. En la Tabla A3 se presentan las asignaciones propuestas en esta Tesis para las líneas protónicas de las especies sintetizadas. Una comparación entre *p-Metoxifeniltrimetilsililacetileno* y *p-Metoxifenilacetileno* permite apreciar la eliminación, debido a la hidrólisis, de las líneas de ^1H en 0.86 y 0.52 ppm correspondientes a los protones del grupo sililo en la primera especie, y la aparición de una sola línea correspondiente al hidrógeno vecino al carbono triple enlace en 3.35 ppm en la segunda. Hay acuerdo con cada una de las estructuras planteadas. En relación a *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno* también hay acuerdo con la estructura planteada.

Caracterización RMN ^{13}C

En la Tabla A4 se presentan las asignaciones experimentales propuestas de líneas de ^{13}C para las especies sintetizadas: *p-Metoxifeniltrietilsililacetileno*, *p-Metoxifenilacetileno*, *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno* y *p-Metoxi-p'-Nitrodifenilacetileno*. A continuación de esta Tabla se presentan un detalle de las estructuras involucradas y la numeración respectiva de sus centros. En la Figura 5 se presentan los espectros RMN ^{13}C de especies usadas como referencia. En la Figura 6 se presentan los espectros RMN ^{13}C de *p-Metoxifeniltrietilsililacetileno* y *p-Metoxifenilacetileno*. La asignación de estas líneas se ha realizado comparando con líneas experimentales asignadas a las especies de referencia que aparecen en esta misma Tabla: *p-Metoxibenceno*, (*Anisol*), *p-Metilfenilacetileno*, *fenilacetileno*, *difenilacetileno*, *trans-estilbeno*, *p-DimetilAmino-p'-Nitro estilbeno*, *Benzaldehido* y *Nitrobenceno* [77,78]. Se aprecia acuerdo con las estructuras planteadas.

p-Metoxifenilacetiluro cuproso no fue posible caracterizarlo debido a la extrema insolubilidad de este sólido.

En la Figura 7 se presentan los espectros RMN ^{13}C de *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno* y *p-Metoxi-p'-Nitrodifenilacetileno*. En el caso de la primera las líneas

pertenecientes a los anillos aromáticos fueron asignadas comparando por separado las contribuciones de *anisol* y *benzaldehído*. Mientras que las líneas correspondientes al triple enlace fueron asignadas por comparación con *fenilacetileno*. En el caso de la segunda el procedimiento fue similar, con la diferencia que se empleó *anisol* y *nitrobenzeno*. En ambos casos se encontró acuerdo con las estructuras planteadas.

Tabla A2. Señales protónicas de compuestos de referencia: *Anisol*, *Fenilacetileno* y *p-Metilfenilacetileno*

Especie	líneas de RMN ¹ H
<i>p-Metoxibenceno o Anisol</i> ^a	7.25 (2H), 6.9 (3H), 3.75 (3H)
<i>Fenilacetileno</i> ^a	7.50 (2H), 7.3 (3H), 3.05 (1H)
<i>p-Metilfenilacetileno</i> ^a	7.35 (2H), 7.1 (2H), 3.00 (1H), 2.30 (3H)

a. ref. [78]

Tabla A3. Asignación experimental de líneas protónicas registradas en condiciones estándar en: *p-Metoxifeniltrietilsililacetileno*, *p-Metoxifenilacetileno*, *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno* y *p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno*

Especie	líneas de RMN ¹ H
<i>p-Metoxifeniltrietilsililacetileno</i>	7.3 (d, 2H) , 6.8 (d, 2H), 3.7 (s, 3H), 0.86 (t, 9H), 0.52 (c, 6H)
<i>p-Metoxifenilacetileno</i>	7.28 (d, 2H) , 6.8 (d, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.36 (s, 1H)
<i>p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno</i>	10.1 (s, 1H), 8 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.6 (d,2H), 7 (d, 2H), 3.9 (s, 4H)
<i>p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno</i>	8.3 (d,2H), 7.8 (d,2H), 7.6 (d,2H), 7.9(d,2H), 3.9 (s, 3H).

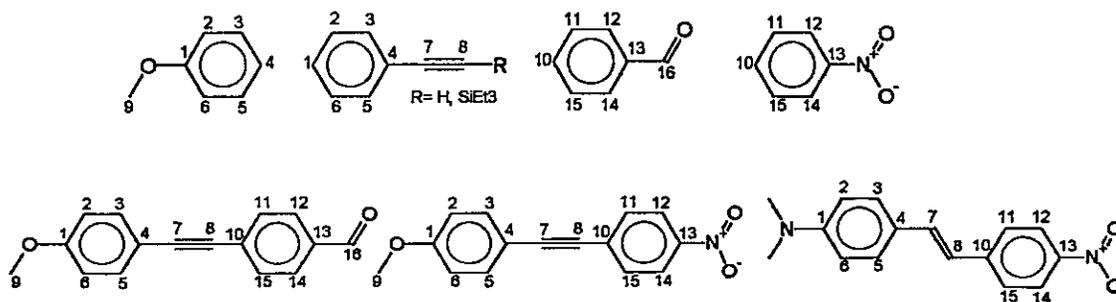
s: singulete, d: doblete, t: triplete, c: cuadruplete

Tabla A4. Asignación experimental de líneas de RMN de ^{13}C en condiciones estándar

Especie	Centro								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Anisol ^b	159.63	113.95	129.46	120.68	129.46	113.95	-	-	55.14
Fenilacetileno ^b	128.70	128.23	132.06	122.08	132.06	128.23	83.62	77.14	-
<i>p</i> -Metilfenilacetileno ^a	138.84	128.99	131.94	118.97	131.94	128.99	83.79	76.43	21.45
Difenilacetileno ^b	128.26	128.33	131.59	123.31	131.59	128.33	89.43	89.43	-
<i>trans</i> -Estilbeno ^b	127.61	128.67	126.53	137.36	126.53	128.67	128.67	128.67	-
<i>p</i> -Dimetilamino- <i>p</i> '-Nitro-estilbeno ^b	151.06	112.38	126.12	124.59	126.12	112.38	121.77	133.81	-
<i>p</i> -Metoxifenil trietilsililacetileno [*]	160.97	114.89	134.17	116.06	134.17	114.89	107.59	89.75	55.66
<i>p</i> -Metoxifenilacetileno [*]	160.96	114.88	133.39	115.19	133.39	114.88	84.25	77.34	55.66
<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno [*]	161.68	115.31	134.82	114.35	134.82	115.31	81.97	73.51	55.82
<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Nitro-difenilacetileno [*]	161.66	115.25	134.28	114.88	134.28	115.25	95.58	87.27	55.81

* en COCD_3 , esta Tesis ; a. ref. [77] b. ref. [78]Tabla A4. Asignación experimental de líneas de RMN de ^{13}C (continuación)

Especie	Centro						
	10	11	12	13	14	15	16
Benzaldehido ^b	134.43	128.98	129.68	135.47	129.68	128.98	192.28
Nitrobenceno ^b	134.71	129.43	123.46	148.30	123.46	129.43	-
Difenilacetileno ^b	123.31	131.59	128.33	128.26	128.33	131.59	-
<i>trans</i> -Estilbeno ^b	137.36	126.53	128.67	127.61	128.67	126.53	-
<i>p</i> -Dimetilamino- <i>p</i> '-Nitro-estilbeno ^b	145.10	128.44	124.13	146.19	124.13	128.44	-
<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno [*]	134.15	130.32	132.64	136.69	132.64	130.32	192.08
<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Nitro-difenilacetileno [*]	131.30	132.97	124.51	147.86	124.51	132.97	-

* en COCD_3 , esta Tesis ; b. ref. [78]

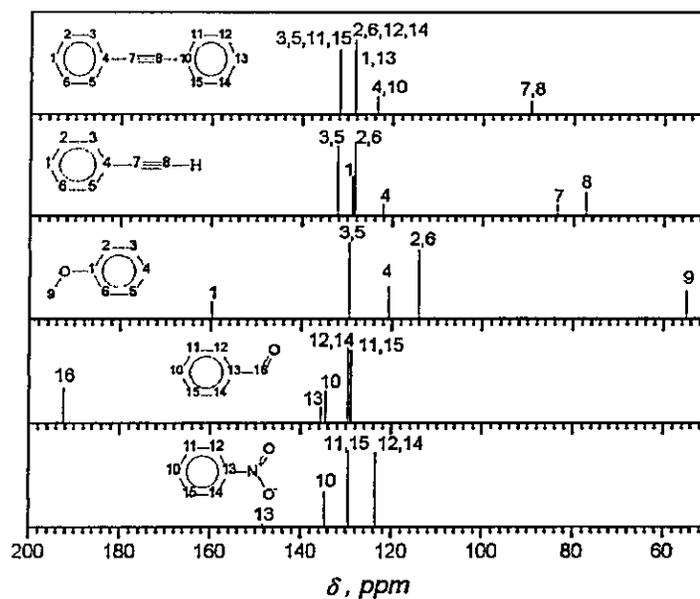


Figura 5. Espectros RMN ^{13}C de especies usadas como referencia para la asignación de líneas de *p*-Metoxifeniltriethylsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Metoxi-*p*-Formildifenilacetileno y *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno

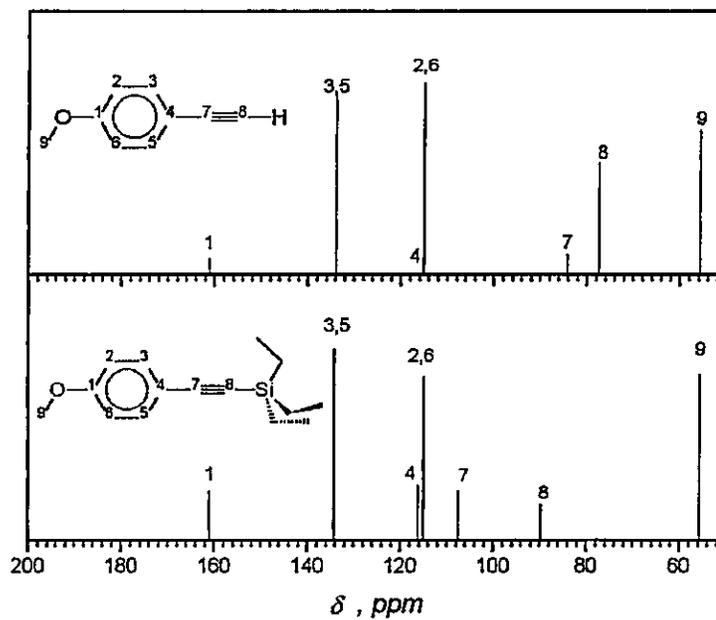


Figura 6. Espectros RMN ^{13}C de *p*-Metoxifeniltriethylsililacetileno y *p*-Metoxifenilacetileno y sus asignaciones de líneas propuestas

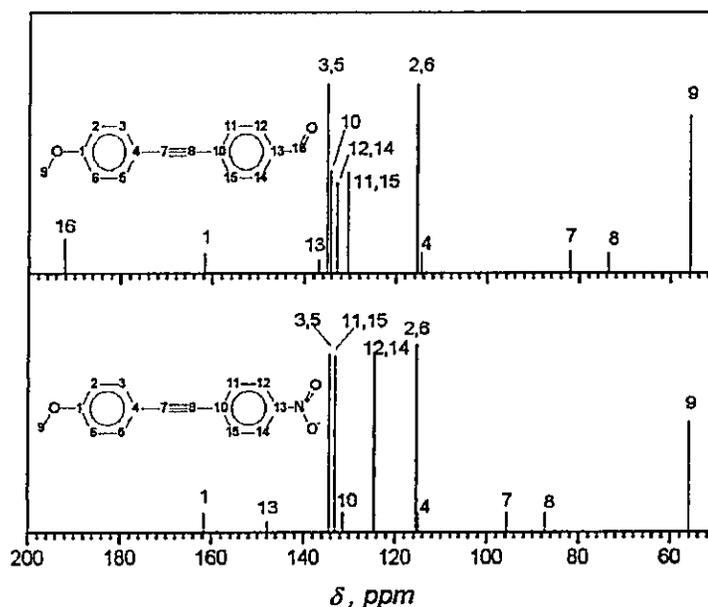


Figura 7. Espectros RMN ^{13}C de *p*-Metoxi-*p*-Formildifenilacetileno y *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno y sus asignaciones de líneas propuestas

Caracterización electrónica UV-vis

En la Tabla A5 se presentan los máximos de las bandas de absorción, energías experimentales de transición a los estados excitados y coeficientes de absorptividad molar de las especies bajo estudio. En la Figura 8 se presentan los espectros UV-vis de *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno y *p*-Metoxifenilacetileno. En la Tabla A6 se presentan los máximos de absorción electrónicos, energías experimentales de transición a los estados excitados y coeficientes de absorptividad molar en otros materiales: difenilacetileno, *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno y *p*-Dimetilamino-*p'*-Nitro-bitiofeno. En la Figura 9 se presenta los espectros UV-vis de otros materiales: difenilacetileno, *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno y *p*-Dimetilamino-*p'*-Nitro-bitiofeno. La forma estructurada de la primera banda de absorción de *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno es distinta al caso de *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno, pero ello es común en cromóforos orgánicos con este grupo aceptor. Sin embargo, esta banda parece pertenecer a esta

especie ya que en el caso de *difenilacetileno* sin sustituyentes el máximo de esta banda aparece igualmente estructurada, pero claramente mas al azul respecto a *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno*, de acuerdo a la envolvente que hemos construido sobre esta banda.

Los estados electrónicos (definido por la primera banda de absorción) que posibilitan la transferencia de carga en todos los sistemas presentados, desde los intermediarios hasta el producto propuesto (*p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno*) incluyendo el precursor *p-yodoanisol*, han evidenciado un corrimiento batocrómico lo cual permite suponer que ello es producto del aumento en la conjugación del sistema donde claramente participa el puente conector. Por lo tanto, esta tendencia permite validar la síntesis del producto.

En relación a la Figura 8, el cálculo teórico predice dos transiciones, una polarizada en el sentido del eje largo y otra perpendicular a este eje. Este resultado se presenta en ambas Figuras. La altura de la columna es proporcional a la fuerza del oscilador mientras que la posición de la misma corresponde a la energía calculada para esta transición. Se aprecia correspondencia entre la altura de las máximos experimentales y las bandas calculadas teóricamente. La banda mas intensa aparece mas al azul que la menos intensa. Una situación opuesta se muestra en la Figura 9, en *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno*, *p-Metoxi-p'-Nitro-difenilacetileno* y *p-DimetilAmino-p'-Nitro bitiofeno*, donde la banda mas intensa aparece al rojo de la menos intensa. Esta banda mas intensa parece corresponder a una transición polarizada en el sentido del eje largo y por lo tanto mas sensible a una sustitución a lo largo de este eje, ya que es la que experimenta mayor corrimiento batocrómico al comparar, experimentalmente, esta banda en las especies bajo estudio, ver Tablas A5 y A6. Y probablemente, es esta misma la que permite una transferencia de carga. Para comprobar teóricamente si esta banda intensa corresponde a una transición polarizada en este sentido se sustituyó el hidrógeno por un grupo carbonilo en el intermediario $CH_3O-\phi\equiv H$ (*p-Metoxifenilacetileno*) generando la especie $CH_3O-\phi\equiv CHO$ y se calcularon sus transiciones. Se encontró que la banda mas intensa aparece precisamente polarizada en el sentido del eje largo de la molécula. Este mismo resultado concuerda con nuestras asignaciones en todas las especies estudiadas. La otra transición, menos intensa y que aparece polarizada en

el sentido del eje corto no muestran mayor variación al sustituir en esta posición los otros grupos en estudio. Un aspecto interesante es que si bien las transiciones calculadas no predicen exactamente las posiciones de bandas experimentales, existe correlación entre la posición e intensidad predicha y la posición e intensidad de las bandas experimentales. Por ejemplo en *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno ZINDO/S-CI predice dos transiciones cuyas posiciones e intensidad se corresponden con las dos bandas observadas. En *p*-DimetilAmino-*p'*-Nitro bitiofeno ZINDO/S-CI predice tres transiciones cuyas posiciones e intensidad se corresponden con las tres bandas observadas.

Finalmente, para caracterizar esta banda como de transferencia de carga se realizó un estudio del corrimiento de esta banda en función de la polaridad del solvente aplicado a *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno, *p*-Metoxi-*p'*-Nitro-difenilacetileno, *p*-DimetilAmino-*p'*-Nitro bitiofeno. Este estudio mostró despreciable corrimiento en la primera (± 3 nm), moderado corrimiento en la segunda (± 8 nm) y notable desplazamiento en la tercera (± 45 nm). Estos resultados permiten suponer que esta banda intensa, polarizada en el sentido del eje largo, parece comportarse como una banda de transferencia de carga.

Tabla A5. Máximos de absorción registrados en condiciones estándar, energías de transición a los estados excitados y coeficientes de absorptividad molar de especies sintetizadas: *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno y *p*-Metoxi-*p'*-Formil-difenilacetileno

Especie	λ_{max} nm	ΔE cm^{-1}	ϵ^* $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\log \epsilon$
<i>p</i> -Metoxifeniltrimetilsililacetileno	295	33898	2365	3.37
	284 ^h	35211	4389	3.64
	268 ^h	37313	25750	4.41
	259	38610	30875	4.48
<i>p</i> -Metoxifenilacetileno	293	34130	1527	3.18
	284	35211	1485	3.17
	250	40000	20813	4.31
	-	-	-	-
<i>p</i> -Metoxi- <i>p'</i> -Formil-difenilacetileno	343	29155	30130	4.47
	321	31153	34007	4.53
	301	33223	26144	4.41
	283	35336	22471	4.35

* $\pm 5\%$, h: hombro

Tabla A6. Máximos de absorción, energías de transición a los estados excitados y coeficientes de absorptividad molar de otros materiales: *p*-Metoxi-*p*-Nitro-difenilacetileno, *p*-Amino-*p*'-Nitro-difenilacetileno, *p*-Amino-*p*'-Nitro- difenilbutadiino, *p*-Amino-*p*'-Nitro- difenilhexatriino y *p*-Dimetilamino-*p*'-Nitro-bitiofeno

Especie	λ_{max} nm	ΔE cm^{-1}	ϵ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\log \epsilon$
<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> -Nitro-difenilacetileno ^a	358 *	27932	25264	4.40
	259	38610	19782	4.29
<i>p</i> -Amino- <i>p</i> '-Nitro- difenilacetileno ^b	379	26385	21000	4.32
	274	36496	22000	4.34
<i>p</i> -Amino- <i>p</i> '-Nitro- difenilbutadiino ^b	384	26042	18000	4.25
	-	-	-	-
<i>p</i> -Amino- <i>p</i> '-Nitro- difenilhexatriino ^b	416 ^h	24038 ^h	21429	4.33
	-	-	-	-
<i>p</i> -Dimetilamino- <i>p</i> '-Nitro-bitiofeno ^a	532	18797	-	-
	327	30581	-	-
	264	37879	-	-

a. en CHCl₃, esta Tesis ; b. ref. [27] ; h: hombro

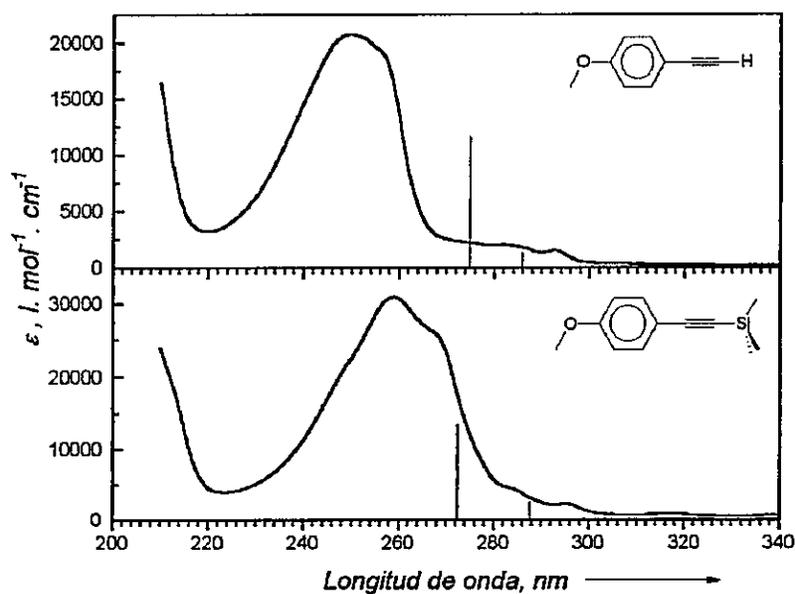


Figura 8. Espectros electrónicos de absorción UV-vis de *p*-Metoxifeniltrimetilsililacetileno y *p*-Metoxifenilacetileno

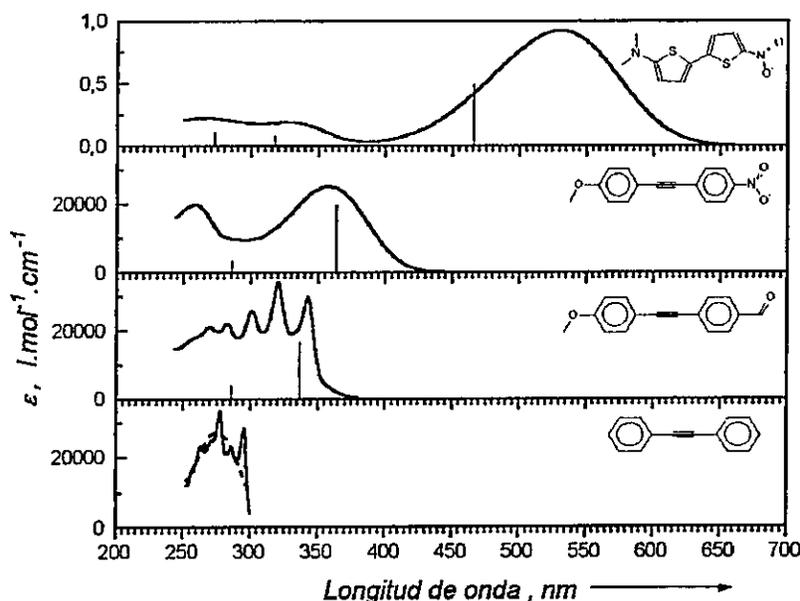


Figura 9. Espectros electrónicos de absorción UV-vis de *difenilacetileno*, *p*-*Metoxi-p*'-*Formildifenilacetileno*, *p*-*Metoxi-p*'-*Nitro-difenilacetileno* y *p*-*DimetilAmino-p*'-*Nitro bitiofeno*

Caracterización por espectroscopia de Masas

En la Tabla A7 se presentan los pesos moleculares determinados experimentalmente a los sólidos *p*-*Metoxifenilacetileno cuproso* y *p*-*Metoxi-p*'-*Formil difenilacetileno*, que fueron sintetizados en esta Tesis (compuestos nuevos), y adicionalmente *p*-*Metoxi-p*'-*Nitro-difenilacetileno*, que fue obsequiado. En la Figura 10 se presentan estos espectros de masas. Respecto a *p*-*Metoxifenilacetileno cuproso* el espectro de masas encontrado indica un ion con un peso molecular de 194 g/mol que concuerda con la fórmula global propuesta. En *p*-*Metoxi-p*'-*Formil difenilacetileno* el espectro de masas encontrado indica un ion M^+ con un peso molecular de 236 g/mol que concuerda con la fórmula global propuesta. Finalmente, en *p*-*Metoxi-p*'-*Nitro-difenilacetileno* el espectro de masas encontrado indica un ion M^+ con un peso molecular de 253 g/mol que concuerda también con la fórmula global propuesta. En resumen los tres materiales ensayados han respaldado la fórmula propuesta en cada caso y muestran acuerdo con las otras técnicas espectroscópicas empleadas.

Tabla A7. Pesos moleculares determinados por espectroscopia de masas de *p*-Metoxifenilacetileno cuproso, *p*-Metoxi-*p*'-Formil difenilacetileno y *p*-Metoxi-*p*'-Nitro- difenilacetileno

Especie	Pesos moleculares, g/mol	
	calc.	obs.
<i>p</i> -Metoxifenilacetileno cuproso	194.69	194
<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Formil-difenilacetileno	236.26	236
<i>p</i> -Metoxi- <i>p</i> '-Nitro-difenilacetileno	253.25	253

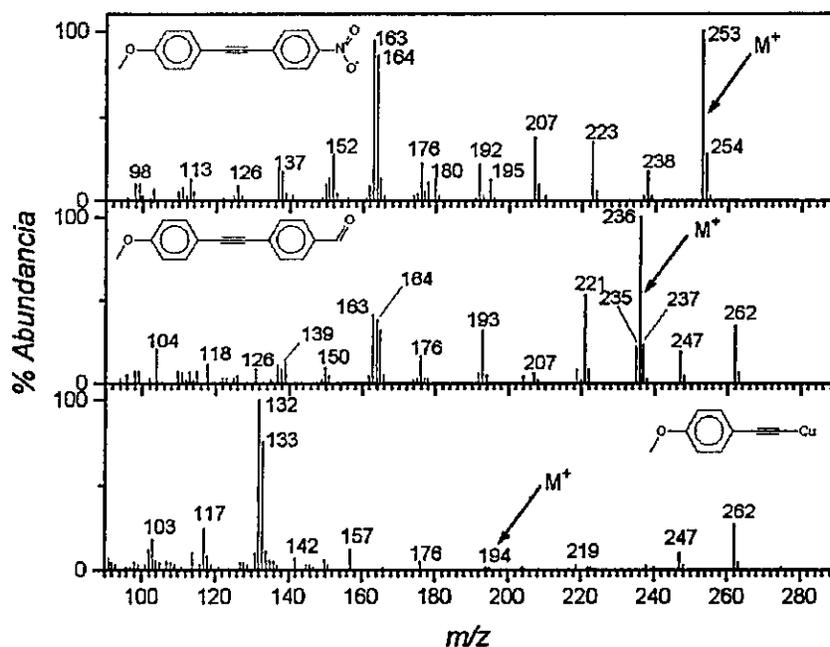


Figura 10. Espectros de masas de *p*-Metoxifenilacetiluro cuproso, *p*-Metoxi-*p*'-Formil-difenilacetileno y *p*-Metoxi-*p*'-Nitro-difenilacetileno

1.2. Caracterización fisicoquímica de *p*-Metoxitrietilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno cuproso, *p*-Metoxi-*p'*-Formil difenilacetileno y *p*-Metoxi-*p'*-Nitro- difenilacetileno

Presentación física, rendimientos, puntos de fusión, solubilidad y rf

En la Tabla A8 se presentan un cuadro resumen de aspecto, rendimiento, punto de fusión, solubilidad y rf. *p*-Metoxifenilacetileno cuproso se presenta como una especie insoluble en la mayor parte de los solventes probados, excepto en HCl y piridina, por consiguiente no tiene rf, y tampoco punto de fusión, pero si muestra un cambio en la coloración de amarillo a anaranjado, en el rango de 251 a 254°C, de carácter irreversible, lo cual hace suponer que el sólido se descompone.

Tabla A8. Aspecto, rendimiento, punto de fusión, solubilidad y rf de *p*-Metoxitrietilsililacetileno, *p*-Metoxifenilacetileno, *p*-Metoxi-*p'*-Formil difenilacetileno y *p*-Metoxi-*p'*-Nitro- difenilacetileno

Especie	Aspecto	Rendimiento	p.f. °C	Solubilidad	rf
<i>p</i> -Metoxifeniltrimetilsililacetileno	liq. visc. café rojizo	72	-	met., et., ét., acet. de et., ét. de pet., benc., tol., hex.	0.60 ^a
<i>p</i> -Metoxifenilacetileno	liq. visc. rojizo anaranj.	96	-	et., ét, tol., hex.	0.54 ^a
<i>p</i> -Metoxifenilacetileno cuproso	amorfo amarillo canario	86	251*	piridina, HCl	-
<i>p</i> -Metoxi- <i>p'</i> -Formil-difenilacetileno	agujas amarillo pálido.	16	133	clorof., tol., hex.	0.42 ^b
<i>p</i> -Metoxi- <i>p'</i> -Nitro-difenilacetileno	hojas irreg. amar. anaranj..	-	121	clorof., tol., hex.	0.56 ^b

* probable descomp. , a: Hexano/Tolueno = 2/1, b: Éter de petróleo/Acetato de Etilo = 7/1

APÉNDICE B

**Polienos trans derivados de *acetileno* y efecto de campo eléctrico ideal sobre:
Optimización de la geometría molecular, energías de transición electrónicas,
transferencias de carga y resistencias cuánticas**

MÉTODOS

El efecto de un campo eléctrico ideal, estático y homogéneo, como simulación teórica, fue introducido como una opción estándar de campo eléctrico definido en el programa *ZINDO*. El campo fue orientado a lo largo del eje longitudinal del polieno, con el sentido dispuesto según Dador (polo positivo) hacia el Aceptor (polo negativo). El rango de valores escogidos para simular este campo eléctrico (en módulo) fue de 0 a $10 \cdot 10^7$ volt/cm.

Optimización de geometría molecular en el estado fundamental

Se consideraron dos situaciones: optimización independiente del campo eléctrico y optimización en función del campo eléctrico. Se tomó como punto de partida geometría estándar según Pople [54].

Cálculo de las energías de transición a los estados excitados

El cálculo de las energías de transición electrónicas en estados excitados se realizó a continuación de la optimización, análogamente a lo desarrollado en el Capítulo III. El procedimiento comprendió dos situaciones: transiciones fotoinducidas en función del campo eléctrico y

- geometría optimizada independiente del campo.
- geometría optimizada en función del campo eléctrico.

Asignación de bandas.

La asignación de bandas se realiza análogamente a lo planteado en el Capítulo III.

Cálculo de las densidades de carga, transferencias de carga, transferencias de carga normalizadas y resistencias cuánticas en estados excitados

El cálculo de las densidades de carga en estados excitados se realizó mediante *ZINDO/S-CIS*, usando la misma metodología que la señalada en el Capítulo III.

Las transferencias de carga hacia el grupo aceptor inducidas por el campo eléctrico, de la forma $\Delta Q_A = \Delta Q_A(\mathbf{E})$, fue calculada haciendo la diferencia entre las densidades de carga del estado excitado respecto del estado fundamental, según $\Delta Q_A(\mathbf{E}) = Q(\mathbf{E})_{exc} - Q_0(\mathbf{E})$.

Las transferencias de carga normalizadas hacia el grupo aceptor fueron calculadas haciendo el cociente entre las densidades de carga del estado excitado respecto del estado fundamental según $Q_r(\mathbf{E}) = \Delta Q_A^n(\mathbf{E}) / \Delta Q_A^{n=0}(\mathbf{E})$, $1 \leq n \leq 8$

Las resistencias cuánticas fueron calculadas según el inverso de la transferencia de carga normalizada, de acuerdo a $R(\mathbf{E}) = 1 / Q_r(\mathbf{E})$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Energías de transición

Caso 1. Geometría optimizada sin eléctrico

En la Figura 1 se presentan las energías de transición en función de longitud del puente y de campo eléctrico para polienos trans derivados de *acetileno*. De acuerdo a esta Figura se aprecia que a medida que la longitud del puente aumenta, las energías de transición disminuyen progresivamente, aproximándose a un comportamiento asintótico paralelo a la longitud del puente. Sin embargo, el campo eléctrico produce una disminución de las energías de transición respecto al caso sin campo, la cual es mejor apreciada en oligómeros grandes, $n = 7$ y 8 , que en oligómeros más pequeños. Esto parece corresponder a un efecto de polarización electrostática del campo, el cual contribuye a la separación de cargas en el estado excitado, como un efecto cooperativo a la separación de cargas que genera la fotoinducción. De este modo, conforme más polarización induce el campo menos energía se requiere para deslocalizar cargas en el estado excitado.

Energías residuales y Energías de Fermi en función de campo eléctrico

Hemos visto en el Capítulo VI que en el caso de estos polienos, a grandes longitudes del puente la energía se puede aproximar a las energías de Fermi. Al introducir el campo eléctrico encontramos una situación similar según se apreció en la Figura 25. En las Tablas B1 y B2 se presentan estas energías. Según estas Tablas se puede apreciar que las energías de Fermi en función de campo eléctrico muestran un descenso en sus valores lo cual parece corresponderse con un ancho de banda prohibido de un polímero infinito 1D.

Caso 2. Geometría optimizada con campo eléctrico

Las geometrías calculadas para polienos con $n = 1,2,3,4$ no mostraron diferencias significativas con respecto a la optimización sin campo. En polienos mayores, con $n = 8$, las diferencias con respecto al caso anterior no fueron relevantes. Esto a valores de E en el rango $[1,5]10^7$. A valores mayores de campo eléctrico, en el rango $[6,10]10^7$, las geometrías calculadas para polienos con $n = 1,2,3,4$ tampoco mostraron diferencias significativas con respecto a la optimización sin campo. No obstante, en polienos mayores, con $n = 8$, las diferencias con respecto a los valores en el rango inicial, resultaron drásticas. Por ello el análisis con respecto a las energías, transferencias de carga y resistencias cuánticas quedó pendiente. Se concluyó que el efecto del campo no es relevante en oligómeros con $n \leq 4$ durante el proceso de optimización, pero si lo es en oligómeros mayores.

Transferencias de carga fotoinducida

Caso 1. Geometría optimizada sin campo eléctrico

En la Figura 2 se muestran las transferencias de carga normalizadas hacia el grupo aceptor en función de la longitud del puente para estos cuatro polienos. Los resultados encontrados permiten apreciar que la transferencia de carga sigue un comportamiento de tipo exponencial decreciente, comportándose asintóticamente en el sentido de la longitud del

puente olefinico, y en el límite cuando $L \rightarrow \infty$, la transferencia se aproxima a un valor residual, no nulo. Sin embargo, las asíntotas no son únicas, de manera que hay un conjunto de valores residuales. Esto podría deberse a un efecto de polarización electrostática sobre las transferencias como ya se presentó en el caso de las energías de transición. Una forma posible de describir esta polarización es representando las transferencias en términos de una partición de dos términos en las transferencias de carga residuales según:

$$Q_r(E) = Q_r(E)^{PCT} + Q_r(E)^{POL} \quad /B.1/$$

de esta forma la transferencia de carga puede escribirse como una contribución de dos términos uno dependiente de la fotoinducción, en el estado excitado, y el otro dependiente de la polarización ó separación de cargas que induce el campo eléctrico estático, en el estado fundamental.

La polarización del polieno $(CH_2)_2N-(HC=CH)_r-CHO$ ha sido reportada en la literatura [44] en la cual por efecto de un campo eléctrico estático y homogéneo el oligómero es llevado, en el estado fundamental, desde una estructura con polarización permanente, caracterizado por su momento dipolar permanente, a una estructura de máxima separación de cargas, de manera que es posible representar la partición según el esquema anterior.

En la Figura 3 se presentan las transferencias de carga no normalizadas en función de campo eléctrico y la longitud del puente. Podemos ver que la transferencia de carga muestra una dependencia lineal en el intervalo $[0,2] \times 10^7$ volt/cm. Sin embargo, a medida que E aumenta, ΔQ_{CHO} muestra una conducta parabólica. Esto puede significar que a grandes valores de campo eléctrico el sistema molecular responde con efectos no lineales. En este contexto un ajuste polinómico a esta curva permite llegar a una contribución de tres términos:

$$\Delta Q_{CHO} = a_0 + a_1 E + a_2 E^2 \quad /B.2/$$

en que a_0 , un término lineal correspondería a la transferencia de carga fotoinducida, a $E = 0$ volt/cm, por efecto debido al campo electromagnético de la luz; a_1 un término de primer orden que correspondería a una contribución electrónica desde el estado fundamental al estado excitado, en otras palabras, la transferencia de carga inducida por campo eléctrico estático, y el último término que representa una contribución no lineal a los estados excitados inducido por el campo.

Si suponemos que en el estado excitado la transferencia de carga fotoinducida del dador al grupo al aceptor genera una corriente eléctrica, en el tiempo: τ fotoabsorción [79] definida por:

$$i_{mol} = \Delta Q_A / \Delta t \quad /B.3/$$

donde ΔQ_A es la carga transferida hacia el grupo aceptor durante el tiempo Δt que ocurre el proceso de fotoabsorción, entonces podemos definir una densidad de corriente según:

$$J_{mol} = i_{mol} / A_{\pi} \quad /B.4/$$

siempre que A_{π} represente una sección eficaz del canal de conducción π . Entonces, la expresión polinomial asume la siguiente expresión:

$$J = b_0 + b_1 E + b_2 E^2 \quad /B.5/$$

Lo relevante aquí es que si realizamos un análisis dimensional, el coeficiente b_1 tiene unidades de $[\text{ohm.cm}]^{-1}$, de tal forma que el segundo término se asemeja a la ley de Ohm: $J = \sigma E$ establecida para dieléctricos lineales y homogéneos en el estado fundamental. Aunque sabemos que este asunto apunta hacia un contexto físico diferente al estado excitado, es auspicioso este paralelismo a nivel molecular.

Resistencias cuánticas

Caso 1. Geometría optimizada sin campo eléctrico

En la Figura 4 se han representado la resistencia cuántica en función de la longitud del alambre molecular y del campo. Los valores de campo eléctrico aplicado concuerdan con aquellos encontrados en la literatura [44].

Según esta Figura la resistencia cuántica posee un comportamiento cuasilineal en los primeros tres puntos, pero conforme aumenta la longitud del puente el comportamiento se puede ajustar según una exponencial creciente.

Este comportamiento lineal de la resistencia cuántica, a valores menores de 10 Å coincide con lo señalado con anterioridad en el caso sin campo eléctrico, Ver Capítulo VI. Sin embargo, a longitudes de puente mayores de 20 Å difiere en el comportamiento de la función.

En el estado excitado la resistencia cuántica varía desde un comportamiento parabólico, a $E = 0$, a una conducta cuasilineal. Consecuentemente, podemos inferir que alrededor de valores de $E = 2 \times 10^7$ volt/cm la resistencia se presenta aproximadamente proporcional a la longitud del puente. Es decir, como un parámetro aditivo tal como ocurre macroscópicamente, pero a nivel molecular.

Este análisis no fue realizado a valores mayores de campo eléctrico y con geometría optimizada con campo según se discutió anteriormente.

Caso 2. Geometría optimizada con campo eléctrico

Ver Energías de transición, Caso 2.

Tabla B1. Energías residuales de transición en función de campo eléctrico $\Delta E(E)$ en polienos trans derivados de acetileno del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$

E , volt/cm	$\Delta E(E)$, eV			
	Dador			
	-CH ₃	-OCH ₃	-NH ₂	-N(CH ₃) ₂
0	2.82	2.81	2.75	2.73
$1 \cdot 10^7$	2.50	2.46	2.33	2.30
$2 \cdot 10^7$	2.00	1.89	1.70	1.63
$3 \cdot 10^7$	1.39	1.18	0.94	0.84
$4 \cdot 10^7$	0.88	0.71	0.73	0.78

extrapoladas según exponencial decreciente

Tabla B2. Energías de Fermi derivadas de las energías residuales en función de campo eléctrico en polienos trans derivados de acetileno del tipo $D-(HC=CH)_n-CHO$

E , volt/cm	E_{Fermi} , eV			
	Dador			
	-CH ₃	-OCH ₃	-NH ₂	-N(CH ₃) ₂
0	1.41	1.40	1.37	1.36
$1 \cdot 10^7$	1.25	1.23	1.16	1.15
$2 \cdot 10^7$	1.00	0.94	0.85	0.81
$3 \cdot 10^7$	0.69	0.59	0.47	0.42
$4 \cdot 10^7$	0.44	0.35	0.36	0.39

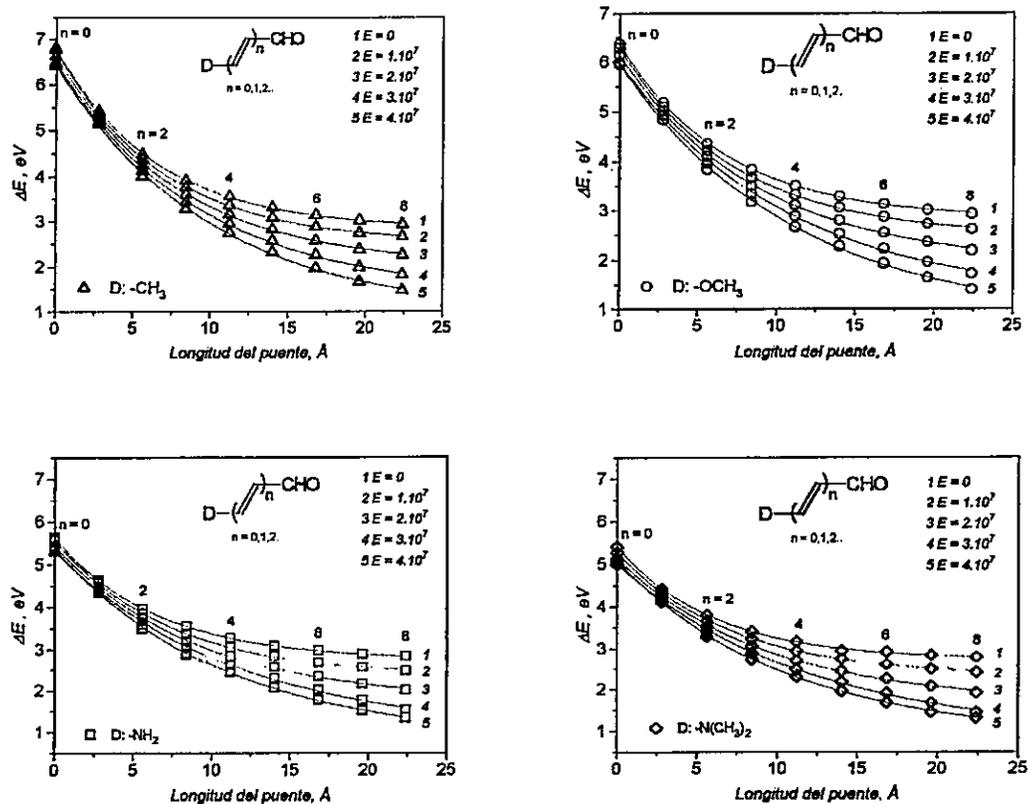


Figura 1. Energías de transición en función de de la longitud del puente y campo eléctrico para polienos trans derivados de acetileno con geometría optimizada sin campo eléctrico.

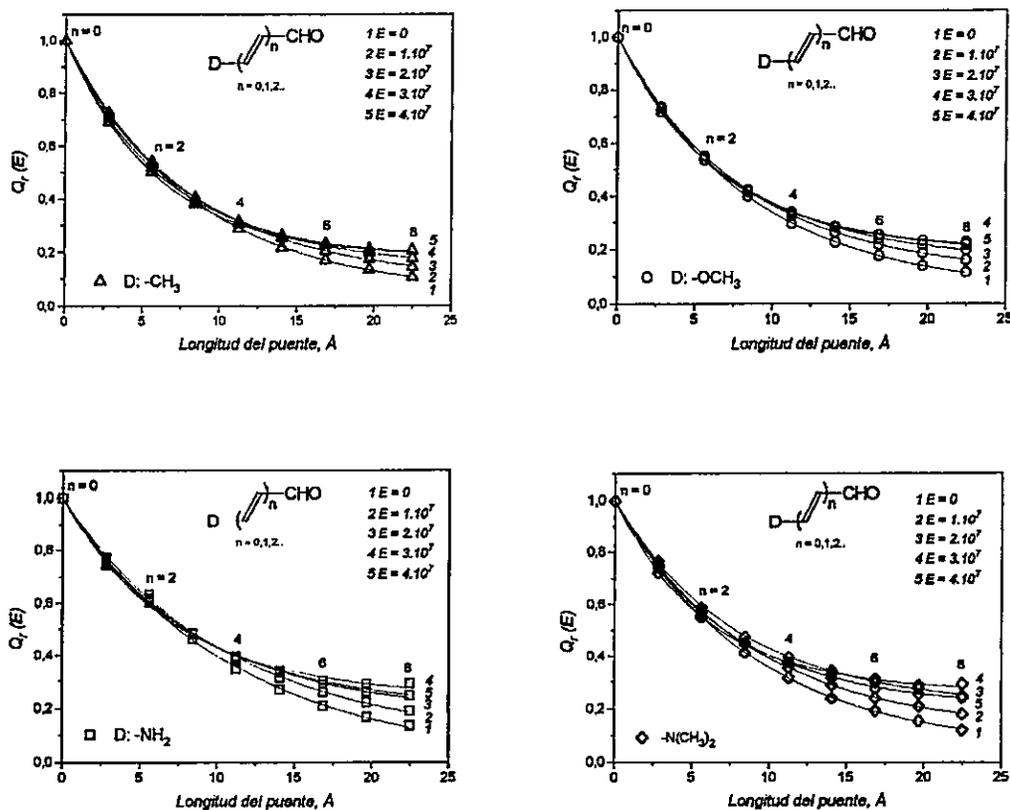


Figura 2. Transferencias de carga normalizadas hacia el grupo aceptor en función de la longitud del puente y de campo eléctrico para polienos trans derivados de acetileno con geometría optimizada sin campo eléctrico.

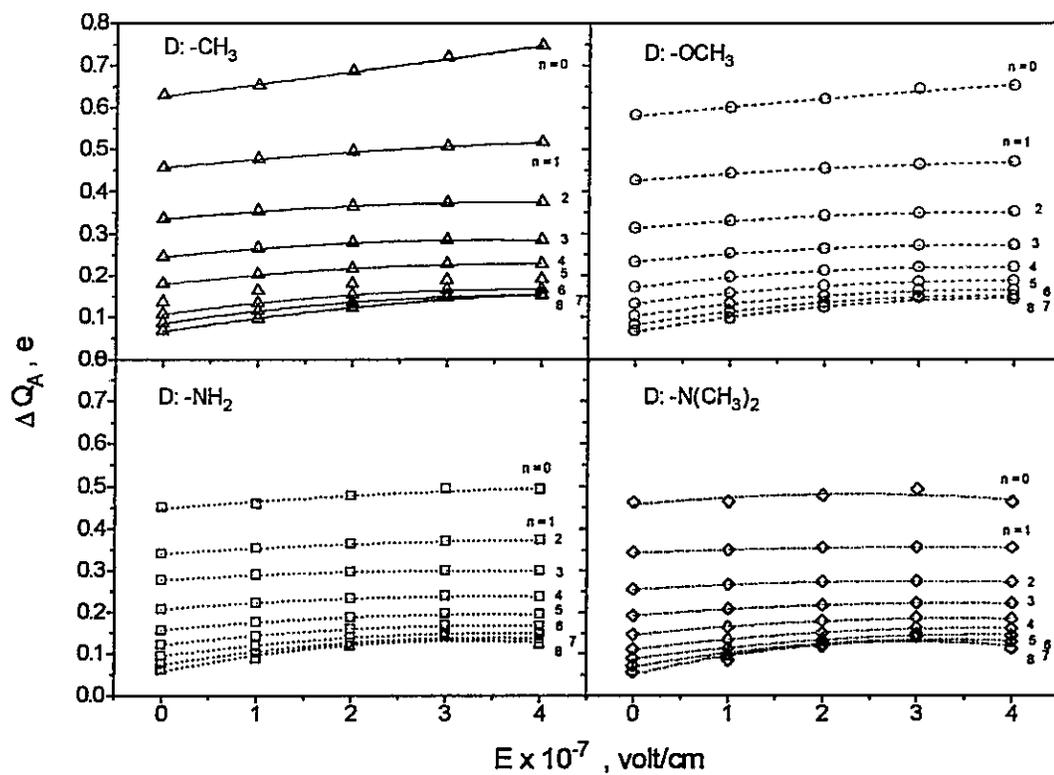


Figura 3. Transferencias de carga no normalizadas hacia el grupo aceptor en función de campo eléctrico y longitud del puente para polienos trans derivados de *acetileno* con geometría optimizada sin campo eléctrico.

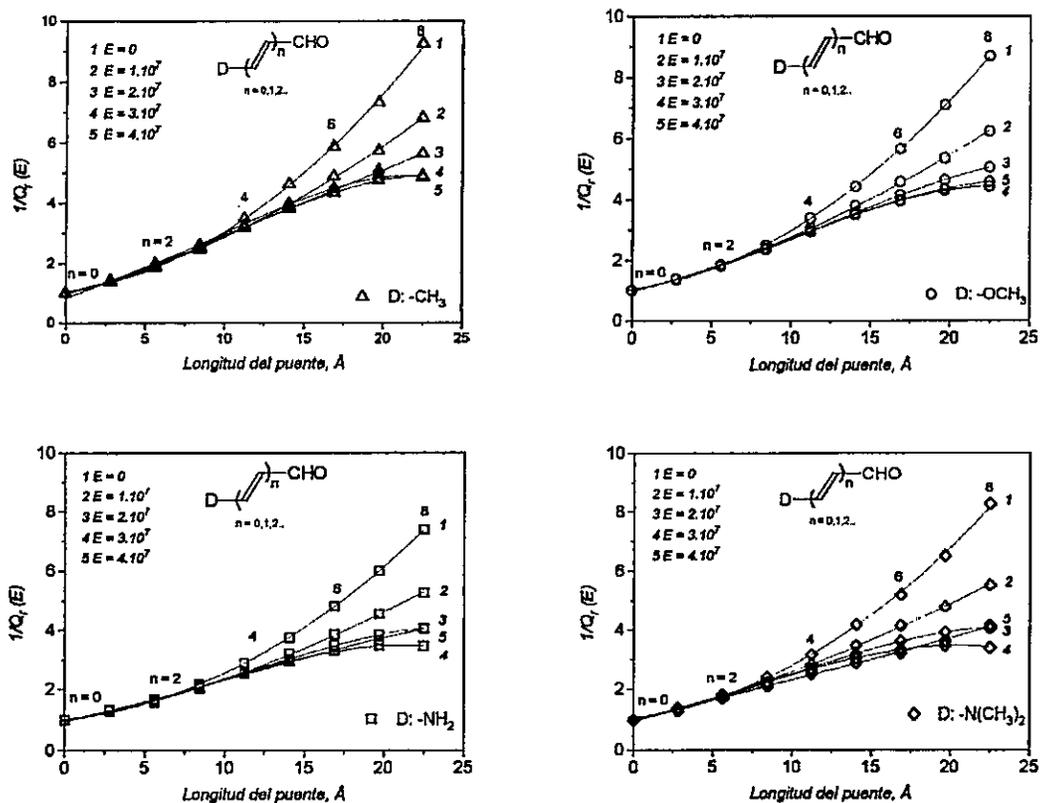


Figura 4. Resistencias cuánticas en función de campo eléctrico para polienos trans derivados de *acetileno* con geometría optimizada sin campo eléctrico.

REFERENCIAS

- [1] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Mac-Diarmid, A.G.; Chiang C.K. and Hegger, A.J.; *Chem. Commun.*, 578(1977)
- [2] Shirakawa, H. e Ikeda, S.; *Synth. Met.*, 1, 175(1979/1980)
- [3] Brédas, J.L.; Chance, R.R. y Silbey, R.; *J.Phys.Chem.*; 85, 756(1981)
- [4] Etemad, S.; Hegger, A.J. y Mac-Diarmid, A.G.; *Annu.Rev.Phys.Chem.*, 33, 443(1982)
- [5] Hegger, A.J.; Kivelson, S. y Schrieffer, J.R.; *Rev. Mod. Phys.*, 60(3), 781(1988)
- [6] Bryce, M., *Chem. Br.*, agosto, 781(1988)
- [7] Reynolds, J.R., *Chemtech*, julio, 440(1988)
- [8] Kanatzidis, M., *Chem. and Eng. News*, diciembre 3, 36(1990)
- [9] Bryce, M., *op. cit.*
- [10] Díaz, A.F. y Lacroix, J.C., *New.J.Chem.*, 12,171(1988)
- [11] Miller, J. y Epstein, A., *New Scientist*, 52, junio 23(1990)
- [12] Haddon, R.C. y Lamda, A. A., *Proc.Natl.Acad.Sci.*, USA, 82, 1873(1985)
- [13] Lehn, J.M *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 27, 89(1988)
- [14] Joachim, C. y Palacin, S. (ed.), *Le Journal du groupement de recherche N° 5609 du CNRS*, N° 1, mars, 1990.
- [15] Kaner, R.B. y MacDiarmid, A.G., *Sci.Am.*, 60, 258(1988)
- [16] Bruce, D.W. y O'Hare, D., *Inorganic Materials*, John Wiley and Sons, cap. 3, 1992
- [17] Prasad, P.N. y Williams, J.; *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers*, Wiley Interscience, N.Y., 1991
- [18] Williams, D.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 23, 690(1984)
- [19] Bryce, M.; *op. cit.*
- [20] Mes, G.F.; Van Ramesdonk H.F.; Verkoeven, J.W. *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas.*, 102, 55(1987)
- [21] Slama-Schwok, A.; Blanchard-Desce, M.; Lehn, J.L.; *J. Phys. Chem.*, 94, 3894(1990)
- [22] Lehn, J.M.; *op. cit.*
- [23] Arrhenius T.S.; Blanchard-Desce M.; Dvolaitzky M. y Lehn J.M., *Proc.Natl.Acad.Sci.*, USA, 3, 5355(1986)
- [24] Carter, F.L. *Physica 10D*, 175(1984)
- [25] Hernández, C. y Morales, R.G. E., *J.Phys.Chem.*, 97(45), 11649(1993)
- [26] Hernández, C. y Morales, R.G. E.; *op. cit.*
- [27] Stiegman A.E.; Miskowski.; V.M.; Perry J.W Coulter D.R., *J.Am.Chem.Soc.*, 109, 5884(1987); Stiegman, A. E.; Graham, E.; Perry, K. J., Khundkar, L. R.; Cheng, L.T. and Perry, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 113(20), 7658(1991)
- [28] Graham E.M., Miskowski V.M., Perry J.W., Coulter D.R., Stiegman A.E., Schafer W.P. y Marsh, R.E. *J.Am.Chem.Soc.*, 111(24), 8771(1989)
- [29] García, P., Pernaut J.M., Hapiot P., Wintgens V., Valat P., Garnier F. y Delabouglise D., *J.Phys.Chem.*, 97, 513 (1993)
- [30] Economou, E. N. y Soukoulis, C.M., *Phys. Rev. Lett.*, 46(9), 618(1981)
- [31] Landauer, R., *IBM J.Res.Dev.*, 1, 223(1957); *Phil. Mag.*, 21, 863(1970); *Phys. Lett.*, 85A(2), 91(1981); *J.Phys.: Condens. Matter*, 1, 8099(1989)
- [32] Mujica, V.; Kemp, M.y Ratner, M.A.; *J.Phys. Chem.*, 101(6), 5172(1994); *ibid.* 101(8), 6849, 6856(1994)

- [33] Economou, E.N.; *Green's functions in Quantum Physics*, Springer-Berlin, 1990
- [34] Taylor, J.R.; *Scattering Theory*, Wiley, New York, 1972
- [35] Davidov, A.S.; *Quantum Mechanics*, NEO Ann-Arbor, 1966
- [36] Löwdin, P.O.; *J.Mol. Spectroscop.*, 20, 12(1963); *J.Math. Phys.*; 3, 969(1962)
- [37] Samanta, M.P.; Tian, W.; Datta, S.; Henderson, J.I.; Kubiak, C.P.; *Phys. Rev. B: Condensed matter*, 53(12), R7626(1996)
- [38] Lewis, G.N. y Calvin, M., *Chem. Rev.*, 25, 273(1939)
- [39] Ferguson, L.N., *Chem. Rev.*, 43, 408(1948)
- [40] Hutchinson, M.H. y Sutton, L.E., *J.Chem. Soc.*, 4382(1958)
- [41] Bryce, M.; *op. cit*
- [42] Neagu, E.R.; Bulea, M.; Neagu, R.M.; *Int.Symp.Electr.Insul.Mater.*, 379(1945), en *Chem. Abs.* 126(25),337512v,1997
- [43] Dagani, R., *Chem. and Eng. News*, Agosto 15, 34(1994)
- [44] Marder, S.; Gorman, C.; Meyer, F.; Perry, J.W.; Bourhill, G.; Brédas, J. and Pierce B.M.; *Science*, 265, Julio 29, 632(1994)
- [45] Contribución del Profesor Todd B. Marder y Chaoyang Dai, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, N2L 3G1, Canada.
- [46] Contribución del Profesor Franz Effemberger, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-W-7000, Stuttgart 80(G)
- [47] Takahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K. y Hagihara, N.; *Synthesis*, 627(1980)
- [48] King, A. O.; Negishi, Villani, E.F. and Silveira, A., *J. Org. Chem.*, 43, 358(1976)
- [49] Smisman E. E.; Jhonsen R. H.; Carlson, A. W. y Aycocock, B.F., *J. Chem. Soc.*, 3395(1956)
- [50] Bond, C.C. y Hooper, M., *J. Chem. Soc.*, 2453(1969)
- [51] March, J., *Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and structure*, Fourth ed., A Wiley Interscience Pub., John Wiley and Sons, cap. 6, pag. 662, 1992
- [52] Stephens, R.D. y Castro, C.E., *J. Org. Chem.*, 2163(1963); *ibid.*, 3313(1963)
- [53] Zerner, Michel C., A Users guide to ZINDO - a Comprehensive Semi-Empirical SCF/CI Package, Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, Florida, 32611,1987.
- [54] Pople, J. y Gordon, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 89(17), 4253(1967)
- [55] HyperChem Software Package, v. 4.5, Hypercube, Waterloo, Ontario, 1996
- [56] Blout, E.R. y Fields, M.; *J.Am.Chem. Soc.*, 70, 189(1948)
- [57] Rao, C.N.; *Espectroscopia Ultravioleta y Visible*, Ed. Alhambra, 1970, pag.73.
- [58] Malhotra, S.S., Whiting, M.C.; *J.Chem.Soc.*, 3812(1968)
- [59] Cheng, Lap-Tap, Tam, W.; Stevenson, S.H., Meredith, G., A.E.; Rikken, G. y Marder, S.R.; *J.Phys.Chem.*, 95, 10631(1991); Cheng, Lap-Tap; Tam, W., Marder, S.R. W.; Stiegman, A.E.; Rikken, G. y Spangler, C.W.; *ibid.* 95, 10643(1991)
- [60] Andereck, B.S. y Abrahams, E., *J.Phys.C: Solid St. Phys.*, 13, 1383(1980)
- [61] Morales, S., R.G.E y González, R., C.H., *J. Phys. Org. Chem.*, 11,1(1998)
- [62] Yanovskaya, L.Y.; Kryhstal, G.V.; Yakolev, I.P.; Kucherov, V.F.; Simkin, B.Ya; Bren V.A.; Minkin, V.I.; Osipov, O.A. y Tumakova, I.A., *Tetrahedron*, 29, 2053(1973)
- [63] Bramley, R. y Le Fevre, R.J.W., *J.Chem. Soc.*, 56(1962)
- [64] Duffy, J., *Bonding, Energy levels and Bands in Inorganic Solids*, Logman Scientific & Technical, John Wiley & Sons, England, cap. 5, 1990

- [65] Rose, R.M.; Shepard, L.A.; Wulff, J. ; *The structure and properties of materials, vol. IV, Electron properties*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966, cap. 4. pag. 82
- [66] Anderson, P.W., Thouless, D.J., Abrahams, E. y Fisher, D.S., *Phys. Rev. B*, 22(8), 3519(1980)
- [67] Fisher, D.y Lee, P.; *Phys. Rev. B*, 23(12), 6851(1981)
- [68] Abrikosov, A.A., *Solid. Sate. Comm.*, 37, 997(1981)
- [69] Purcell, F., *Electricity and Magnetism*, McGraw-Hill Book Co., Ed. Reverté, 1973
- [70] González R., C.H. y Morales S., R.G.E, *Chem. Phys.*, a ser publicado
- [71] Weast, R.C. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Florida, 1981-1982, E-82
- [72] Mujica, V. y Doyen, G.; *Int. J. Quant. Chem.*; S27, 687(1993)
- [73] Avila, R., *comunicación privada*
- [74] Aleksanyan, V.T.; Garbuzova, I.A.; Gol'ding, I.R. y Sladkov, A.M., *Spectrochim. Acta*, 31A, 517(1975)
- [75] Abel, E. W., Stone, F.G.A. y Wilkinson, G., Eds. in chiefs, *Comprehensive Organometallic Chemistry II, A review of the Literature 1982-1994*, Pergamon, vol. 3, 1995
- [76] Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York(1963); *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley Interscience, New York (1986); Adams, D.M., *Metal-Ligand and related vibrations*, Arnold, E., London (1967); Ferraro, J.R., *Low-frequency vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Heyden, London (1974)
- [77] Pouchert, Charles J. and Behnke, Jacquelyn, *The Aldrich Library Company of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra*, vol. I, II and III, 1993
- [78] *Integrated Spectral Data Base for Organic Compounds*, NIMC National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
http://www.aist.go.jp/RIODBS/SBDS/sdbs/owa/sdbs_sea.cre_frame_sea
- [79] Vargas, V., *comunicación privada*

ANEXO

Trabajos enviados a Congresos y Publicaciones generadas por esta Tesis

Presentaciones a Congresos

1. Víctor Vargas C. , Raúl G.E. Morales y *Claudio H. González R*
"Efectos de campo eléctrico sobre la transferencia de carga y conductividad molecular de sistemas poliénicos en estado excitado".
XXII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Quito '95.
Pucón, 25-29 Septiembre de 1995.
2. *Claudio H. González R.*, Víctor Vargas C. y Raúl G.E. Morales.
"Fotoconducción en alambres moleculares. Efectos de Campos Eléctricos en sistemas oligoméricos (Olig) del tipo *Dador-(Olig)-Aceptor*".
XXII Congreso Latinoamericano de Química y XXI Jornadas Chilenas de Química.
Concepción, 7-12 Enero de 1996.
3. *Claudio H. González R.*
"Resistencias moleculares en materiales orgánicos. I Oligómeros acetilénicos".
VII Encuentro Nacional de Estudiantes de Postgrado.
Valparaíso, 27-29 de Octubre de 1996.
4. *Claudio H. González R.* y Raúl G.E. Morales
"Oligómeros fotoconductores. Transferencias de carga en polienos $D-(HC=CH)_n-CHO$ ".
III Simposio Chileno de Química y Físicoquímica de Polímeros (CHIPOL III)
Quilpué, 27-29 Noviembre de 1996.
5. *Claudio H. González R.* y Raúl G.E. Morales
"Síntesis y caracterización estructural de *p-Metoxi-p'-Formil-difenilacetileno* y sus precursores".
XXII Jornadas Chilenas de Química, Libro de Resúmenes, 12-15 Noviembre, 1997, Puyehue, Osorno, pag. 51.
6. *Claudio H. González R.* y Raúl G.E. Morales
Comportamiento no lineal del momento dipolar total en polienos del tipo $DADOR-(HC=CH)_n-ACCEPTOR$.
XXII Jornadas Chilenas de Química, Libro de Resúmenes, 12-15 Noviembre, 1997, Puyehue, Osorno, pag. 257.

Publicaciones aceptadas

1. *Claudio H. González R.* and Raúl G.E. Morales
"Molecular resistivity in organic polyenic wires. I. A photoinduced charge transfer model", *Chem.Phys.*, a ser publicado.
2. Raúl G.E. Morales and *Claudio H. González R.*
"Dipole moments of polyenic oligomeric systems. An one-dimensional molecular wire model", *J.Phys.Org.Chem.*, 11,4(1998)

Manuscritos en preparación

1. *Claudio H. González R.* and Raúl G. E. Morales
"Effect of external electric field over photoinduced charge transfer. I. $CH_3-(HC=CH)_n-CHO$ and $CH_3O-(HC=CH)_n-CHO$ "
2. *Claudio H. González R.* and Raúl G.E. Morales
"Synthesis and structural characterization of *p*-Methoxy-*p'*-Formyl-diphenylacetylene and his precursors".
3. Raúl G.E. Morales and *Claudio H. González R.*
" ^{13}C -NMR spectroscopy of substituted *tolans* I. Electronic effects on ground states over molecular bridges".

Dipole moments of polyenic oligomeric systems. Part I. A One-dimensional molecular wire model

Raul G. E. Morales* and Claudio Gonzalez-Rojas

Laboratory of Luminescence and Molecular Structure, Center for Environmental Chemistry and Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

Received 29 December 1997; revised 18 February 1998; accepted 23 February 1998

ABSTRACT: Ground-state dipolar moments of oligomeric compounds, containing electron-donor (D) and electron-acceptor (A) groups as two terminal units of the polyenic bridge (D-wire-A), can well be described by means of a one-dimensional molecular wire model, which considers a scattering process of electrons through the charge-transfer conduction channel. The dipole moment of the oligomers (μ_n) follows a non-linear dependence of the polyenic bridge length (L) according to $\mu_n = \mu_0 + \mu_\infty(1 - e^{-\gamma L})$ where μ_0 is the dipole moment of the first compound of the series, without a polyenic unit ($n=0$), μ_∞ is a limit value for $L \rightarrow \infty$ and γ is the one-dimensional conduction constant of the π -molecular orbital channel of the molecular wire. This model can be extended to all those conjugated oligomers of the D-wire-A type where the electronic charge of the donor group can induce a soliton wave as far as through the polyenic bridge towards the acceptor group. © 1998 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: polyenic oligomeric; dipole moments; one-dimensional molecular wire model

INTRODUCTION

In the molecular architecture of new supra-structural electronic devices, the intramolecular electronic charge-transfer process between electron-donor (D) and electron-acceptor (A) groups, bound through a conjugated polyenic molecular wire (D-wire-A), is determined by the electronic properties of the π -molecular orbital channel present in the oligomeric compound.^{1,2} Considerable implications concerning the nature of the conductor bridge can be deduced in the ground and excited states in order to determine optical linear properties of materials¹, and also new electrical properties, such as the resistivities or the conductances to a molecular scale.²

Recently, molecular structures involving D and A groups linked to olefinic molecular wires have been used by experimentalists and theorists as useful molecular probes in order to describe a unified view of linear and non-linear polarization.³ So far, however, there is no general agreement on a theoretical model capable of explaining the main aspect governing the electronic interaction between donor and acceptor sites linked by a conductor molecular bridge.^{1,4}

In the present work we have developed a new approach to the study of linear and non-linear electrical properties of these D-wire-A oligomeric systems, derived from a

novel comprehension of the role of the polyenic bridge.² The π -conduction channel of the molecular wires can be seen as a one-dimensional channel of charge migration between the donor and the acceptor groups.^{2,5} In addition to the above, we considered the dipole moment as a physical parameter involved in the history of the charge-transfer migrations through the molecular wire. Thus, the inner conductance or resistance of this molecular wire to the charge flow between the D and A groups determines the final charge distribution in the compound, i.e. the dipole moment. In the following we describe a simple one-dimensional conductor model based on the scattering process of electrons through the π -conduction channel for oligomeric molecular systems that preserve the orientation of the dipole moment with respect to the simplest compound of the series while increasing the length of the molecular wire in the remaining members of the oligomeric series.

In this work we applied our model to the analysis of two well known oligomeric series: olefinic and aromatic polyenic series involving an aldehyde group as an electron-acceptor group.

THE MODEL

According to the nature of the polyenic molecular wire (see Fig. 1), and from a thermodynamic point of view, it is expected to find the all-*trans*-configurations as the main stable conformer of these oligomeric systems.²

*Correspondence to: R. G. E. Morales, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Chile, Casilla 653, Santiago, Chile. E-mail: raulgem@ubello.dic.uchile.cl

Contract/grant sponsor: Departamento de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Chile.

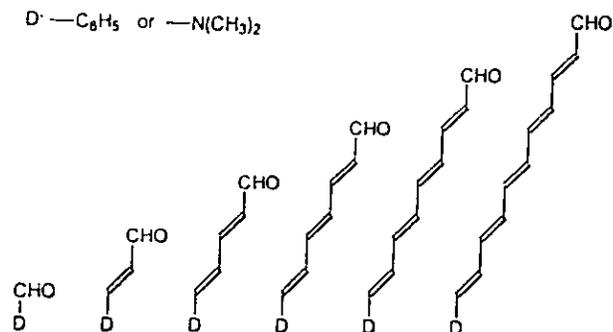


Figure 1. Polyenic oligomeric series of the D-wire-A type

Therefore, the molecular wire length between the D and A terminal units, and the ground-state charge-transfer (Δq) process from D to A involved in these oligomeric compounds must characterize the expected ground dipole moment (μ_n) of these series, where n represents the number of polyenic units. Thus, the molecular conductor wire length (L) of the oligomers under study can be determined as $L = nd$, where d is the polyenic unit mean length (2.81 Å for the series under study;² see Table 1).

On the other hand, if the charge flow behavior through the polyenic conduction bridge, constituted by a π -molecular orbital channel,² follows a typical scattering process of electrons as we see in one-dimensional metal wire models,^{6,7} we are able to propose a new description of the dipole moments in these oligomeric compounds. In this case, we have two main factors determining the scattering process of the electronic flow through the polyenic wire:⁷ the transmission probability factor (T) and the reflection probability factor (R), where

$$T + R = 1 \quad (1)$$

In the following, the ground-state charge transfer involved in these molecular systems (see Fig. 1) will define μ_n through the transmission factor T , if the orientation of the first molecule of the series (μ_0), according to the D-A vector, is maintained constant in all the compounds. Based on this one-dimensional conduction model, if we introduce a polyenic bridge between the D and A groups, the dipolar moments will be constrained to a maximum value (μ_{\max}) when $n \rightarrow \infty$ and a minimum

Table 1. Standard and optimized polyenic lengths (Å) in two oligomeric series of the D-(HC=CH)_n-CHO type

n	Standard	INDO calc.	ZINDO1 calc.	AM1 calc.
1	2.80	2.77 ± 0.02	2.78 ± 0.02	2.80 ± 0.02
2	5.60	5.55 ± 0.03	5.58 ± 0.03	5.59 ± 0.03
3	8.40	8.33 ± 0.05	8.37 ± 0.05	8.38 ± 0.05
4	11.20	11.10 ± 0.06	11.16 ± 0.06	11.18 ± 0.06
5	14.00	13.88 ± 0.07	13.95 ± 0.07	13.97 ± 0.07

value (μ_0) when $n=0$. The value of μ_n will be determined by the product of the molecular wire length (L) and the charge transferred from D to A. In this process we can expect that the flow of the charge transfer will decrease as the molecular wire length increase, because the molecular resistance of the polyenic wire depends on the molecular wire length.² Hence,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\mu_{\max} - \mu_0) = \mu_{\infty} \quad (2)$$

Thus, and according to the charge transfers associated with the dipolar moments, we have defined the reflection probability factor as

$$R = (\mu_n - \mu_0) / \mu_{\infty} \quad (3)$$

where μ_{∞} determines the normalization factor.

Now, it is well known⁸ that physical quantities such as resistance or conductance vary exponentially with L . Therefore, in order to determine in our one-dimensional conduction channel the functional dependence between the transmission probability factor and the molecular wire length, we have assumed an electronic scattering transmission of the type

$$T = T_0 e^{-\gamma L} \quad (4)$$

where T_0 is the transmission probability factor at $L=0$, i.e. $T_0=1$, and γ is the one-dimensional conduction constant of the molecular wire. Thus, if we substitute Eqn (3) in Eqn (1), we will have

$$T + (\mu_n - \mu_0) / \mu_{\infty} = 1 \quad (5)$$

and after resubstitution of Eqn (4) in Eqn (5):

$$e^{-\gamma L} + (\mu_n - \mu_0) / \mu_{\infty} = 1 \quad (6)$$

From Eqn (6), we can obtain a simple, final relation between μ_n and L

$$\mu_n = \mu_0 + \mu_{\infty}(1 - e^{-\gamma L}) \quad (7)$$

RESULTS AND DISCUSSION

In the present work, we analyzed our model with two polyenic oligomeric series of the D-[CH=CH]_n-CHO type, where D correspond to N(CH₃)₂ and C₆H₅ groups. These oligomers follow well the previous model backgrounds. Unfortunately, other molecular systems are not available, since systematic experimental studies of dipole moments in oligomeric series are scarce and the values are difficult to determine, mainly owing to solubility problems.

In Fig. 2 we present the dipole moments of these two series versus their molecular wire lengths. In Table 2 we give the published experimental dipole moments used in this work. By using the functional dependence defined by Eqn (7), we fitted the best curve to the experimental data for both the N(CH₃)₂ and C₆H₅ oligomeric series. It is amazing to observe the goodness of the fitted curve in

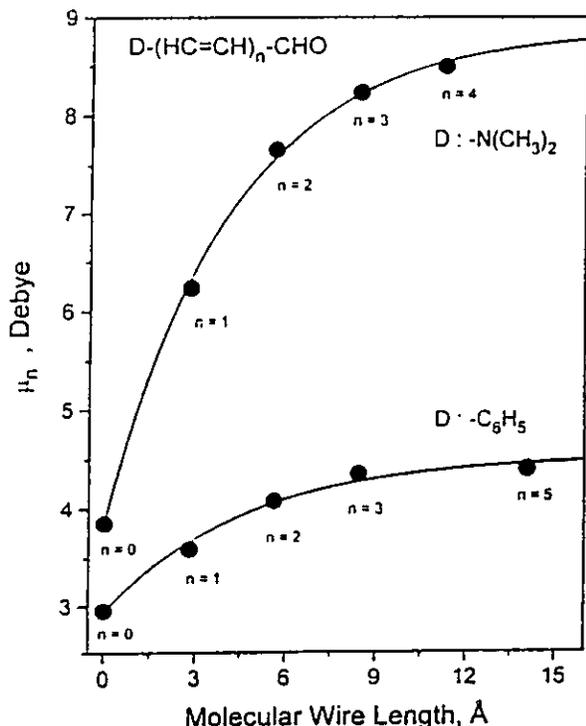


Figure 2. Experimental dipole moments versus molecular wire length of the polyenic oligomeric series depicted in Fig. 1

both cases, where we found a similar one-dimensional conduction constant (γ) of $0.24 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ and $0.22 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$, respectively. In spite of the short distance effect expected between the substituent group and the terminal unit of the polyenic molecular wire, the experimental mean value of γ comes out as a representative parameter of the π -conduction channel of the molecular wire, regardless of the nature of the substituent, in agreement with the present model.

In order to extend this study to other oligomeric series and considering the scarce experimental data in the

Table 2. Experimental dipole moments of the two polyenic oligomeric series $D-(HC=CH)_n-CHO$

n	L (\AA)	μ_n (D)	
		D=C ₆ H ₅	D=-N(CH ₃) ₂
0	0	2.96 ^b	3.86 ^d
1	2.81 ^a	3.59 ^b	6.24 ^d
2	5.62	4.08 ^c	7.67 ^d
3	8.43	4.35 ^c	8.24 ^d
4	11.24	—	8.50 ^d
5	14.05	4.40 ^b	—

^a Polyenic unit length = 2.81 \AA.

^b Ref. 99.

^c Ref. 10.

^d Ref. 11.

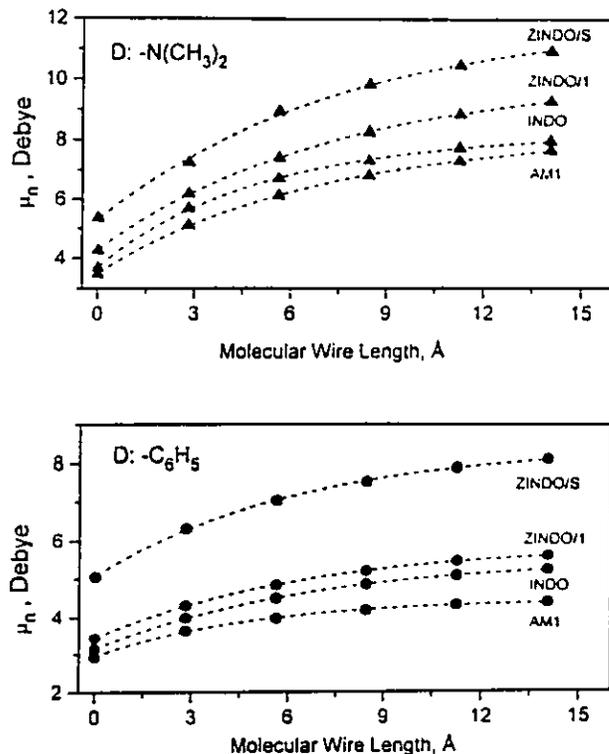


Figure 3. Theoretical dipole moments versus molecular wire length of the polyenic oligomeric series depicted in Fig. 1, calculated by means of the AM1, INDO, ZINDO1 and ZINDO/S-CI approaches

literature, we determined γ values from ground-state dipole moments calculated from molecular orbital theory. We developed a set of semi-empirical computational approaches^{12,13} for both molecular series under study. We chose the AM1, INDO, ZINDO-1 and ZINDO/S-CI semi-empirical calculations of the HyperChem Software Package,¹³ where the INDO calculation is similar to the INDO/2 method, ZINDO/1 is similar to the INDO/1 method and ZINDO/S-CI is modified INDO method parametrized to reproduce UV-visible spectroscopic transitions when used with the configuration interactions (CI) singles methods. These calculations were developed at the Departamento de Informática y Computación of the University of Chile.

In Fig. 3 we present the calculated dipole moments versus the molecular wire length for the four different molecular orbital approaches. As in Fig. 2 we found that the best fitting curve follows the exponential functional dependence given by Eqn (7); the γ values determined with this methodology are given in Table 3.

Although the μ_n values arising from these four approaches are different, all of them follow the same exponential dependence with L . This means that the different computational calculations give a good description of the variability of the molecular dipole moments of the series, in spite of the fact that they give different

Table 3. One-dimensional molecular wire parameters

Donor	Parameter	INDO	ZINDO/I	ZINDO/S	AMI	Exp.
C ₆ H ₅	μ_0 (D)	3.14 ± 0.01	3.44 ± 0.01	5.07 ± 0.03	2.94 ± 0.02	2.94 ± 0.09
	μ_{H_0} (D)	2.37 ± 0.02	2.43 ± 0.02	3.38 ± 0.06	1.52 ± 0.03	1.60 ± 0.10
	γ (Å ⁻¹)	0.152 ± 0.003	0.154 ± 0.003	0.156 ± 0.007	0.21 ± 0.01	0.22 ± 0.05
N(CH ₃) ₂	μ_0 (D)	3.48 ± 0.03	4.27 ± 0.03	5.30 ± 0.11	3.70 ± 0.04	3.80 ± 0.09
	μ_{H_0} (D)	4.76 ± 0.07	5.72 ± 0.06	6.70 ± 0.30	4.51 ± 0.07	5.00 ± 0.20
	γ (Å ⁻¹)	0.145 ± 0.005	0.143 ± 0.003	0.13 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.24 ± 0.02

absolute magnitudes. In general, the three INDO and ZINDO methods yield a mean γ value of $0.147 \pm 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ whereas the AMI method gives a mean γ value of $0.205 \pm 0.085 \text{ \AA}^{-1}$ for both oligomeric series. However, it is the last method which gives the best agreement with the experimental mean γ value of $0.23 \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}$.

Finally, we emphasize that this model of charge-transfer transmission through a polyenic molecular wire will permit one to initiate new research work by means of experimental and theoretical tools in order to characterize the π -conduction channel in future electronic molecular devices.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Departamento de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Chile, Proyecto Enlace 1997, and one of us (C.G.-R) received particular financial support as a PhD student from the Comisión Chilena de Energía Nuclear. The authors acknowledge Dr Carlos Contreras for useful comments on the final manuscript.

REFERENCES

1. P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York (1991).
2. C. Hernández and R. G. E. Morales, *J. Phys. Chem.* **97**, 11649 (1993).
3. S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J. Brédas and B. M. Pierce, *Science* **265**, 632 (1994).
4. C. Joachim, J. P. Launay and S. Woitellier, *Chem. Phys.* **147**, 131 (1990).
5. R. G. E. Morales, V. Vargas and C. Hernández, *Spectrosc. Lett.* **29**, 1025 (1996).
6. R. Landauer, *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970).
7. E. N. Economou and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 618 (1981).
8. B. S. Andereck and E. Abrahams, *J. Phys. C* **13**, L383 (1980).
9. R. Bramley and R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.* **56** (1962).
10. L. A. Yanovskaya, G. V. Kryshtal, I. P. Yakovlev, V. F. Kucherov, B. Ya. Simkin, B. A. Bren, V. I. Minkin, O. A. Osipov and I. A. Tumakova, *Tetrahedron* **29**, 2053 (1973).
11. M. H. Hutchinson and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **4382** (1958).
12. M. C. Zerner, *ZINDO/S-CI: a Comprehensive Semi-empirical SCF/CI Package*, Quantum Theory Project, University of Florida (1987).
13. *HyperChem Software Package*, Hypercube, Waterloo, ON (1996).

MOLECULAR RESISTIVITIES IN ORGANIC POLYENIC WIRES.

I. A PHOTOINDUCED CHARGE TRANSFER MODEL

Claudio González^{} and Raúl G.E. Morales^{*}*

Laboratory of Luminescence and Molecular Structure
Center of Environmental Chemistry and Department of Chemistry,
Faculty of Sciences, University of Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

Molecular resistivities and resistances in the charge transfer excited state of polyenic compounds containing electron-donor and electron-acceptor groups have been obtained in the ZINDO/S-CIS molecular orbital approach.

By means of the Landauer's one-dimensional conductor model based on scattering process of electrons in metals, we have developed a method of calculation of π -conduction channel resistivities of organic molecular wires. The method can be applied to those molecular systems where the photoinduced electronic charge transferred to the acceptor group through the polyenic bridge permit to determine the transmission coefficient of the conductor molecular wire.

The calculations determine the linear and nonlinear contributions to the total molecular resistance. Linear resistivities for a series of polyenic aldehydes substituted by an electron donor group ($D = -CH_3$, $-OCH_3$, $-NH_2$ and $-N[CH_3]_2$) range between 22 and 42 ($\mu\Omega$ cm) and these results agree the magnitude orders expected in classic conductors such as metals, nonmetals and doped polyacetylenic compounds.

(Key words: molecular resistivities; photoinduced charge transfer; polyenic molecular wires)

^{*} Permanent address: Departamento de Materiales Nucleares, Comisión Chilena de Energía Nuclear, casilla 188-D, Santiago, Chile.

^{*} Author to whom the correspondence should be addressed.

INTRODUCTION

The optical linear properties of materials, typically the refraction index, as well as more exotic nonlinear properties in the field of photonic and optoelectronic devices can be well understood by means of the molecular polarization properties¹. Recently, molecular structures involving electron-donor and electron-acceptor groups linked to olefinic molecular wires have been used as useful molecular probes for experimentalists and theorists in order to describe an unified view of linear and nonlinear polarization². In the present work we have begun to develop a new field of applications in the study of linear and nonlinear electric properties of oligomeric materials, the resistances and resistivities to molecular scale.

During the last years³⁻⁶, we have been interested in the study of the photoinduced charge transfer polarization process in order to characterize the π -conduction channel nature of the molecular wires when the charge migration between the donor and the acceptor groups is photoactivated³. We have analyzed several kinds of olefinic aromatic and polyenic oligomeric series involving electron-donor and electron-acceptor groups^{4,6}, and now, for the first time, we present ZINDO/S-CIS calculations⁷ of linear molecular resistivity (ρ_m) as an intrinsic electric property of the π -conduction channel called "bridge effect"³. Most studies of organic molecules have focused on donor-acceptor π -conjugated molecules containing aromatic groups¹, however, several optics properties of aromatic compounds are dramatically different than their simple polyene analogs. Therefore, in the present work we have studied four series of oligomeric compounds of the type donor-polyene-aldehyde (D-P-A) with acetylenic bridge $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$ of $n = 1$ to 10, for donor (D) groups such as $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$ - and $(-\text{N}[\text{CH}_3]_2)$.

The one-dimensional model

Some time ago³, based on the molecular conductance (G_a) defined as the electronic charge transferred to the acceptor group per quantum absorption (ΔQ_A), we developed a quantum molecular resistance model in order to determine the molecular resistance and the molecular resistivity of polyenic wires in the charge transfer excited state (CTES). This last molecular

parameter, an intrinsic property of the π -conductor channel, gave us a value of 1.3 (\AA per quantum) when a mean cross section (S) of 4.5 \AA^2 was assumed as typical mean cross section of these polyenic molecular wires³.

However, our quantum resistance model³ present a particular disadvantage due to the quantum units, which do not permit to compare the quantum molecular resistivities with those determined at macroscopic scale by means of direct experimental techniques. Therefore, in order to obviate this difficulty, we have extended our model by means of the heuristic formulation of Landauer⁸ which is based on scattering process of electrons in metals through one-dimensional conductor wire.

Some years ago, Economou and Soukoulis⁹ based on the Landauer's work⁸ derived a theoretical expression for the conductance of an one-dimensional conductor channel (G) as:

$$G = (2e^2/h) f(T,R) \quad /1/$$

where e is the electron charge, h is the Planck's constant and $F(T,R)$ is a function of the transmission (T) and reflection (R) probability factors of the electrons in an one-dimensional conductor channel, where $f(T,R) = T/R$ and $T + R = 1$. The total resistance (R) of the one-dimensional conductor channel is then:

$$R = (h/2e^2) [(1/T) - 1] \quad /2/$$

Under the regime of $T \ll 1$, this one-dimensional model (equation /2/) essentially produce identical results to our quantum molecular resistance calculations³, being the molecular resistance inversely proportional to the charge transferred to the acceptor group (ΔQ_A) through the molecular wire after photoexcitation. Therefore we have used the normalized charge transferred to the acceptor-electron group (Q_r), instead the transmission probability factor (T), where Q_r is determined by means of the ΔQ_A ratio between $\Delta Q_A(n > 0)$ and $\Delta Q_A(n = 0)$ for every oligomer series under study and $0 \leq Q_r \leq 1$.

Thus, this one-dimensional model can be used in order to calculate the ohmic molecular resistance (R_m) of the π -conduction channel involved in these oligomeric compounds in excited states, according to the present equation /3/.

$$R_m = (h/2e^2) [(1/Q_r) - 1]$$

or

$$R_m = 12.91 [(1/Q_r) - 1], \quad \text{in [k}\Omega\text{]} \quad /3/$$

THEORETICAL METHODS

By means of molecular orbital calculations in the ZINDO¹⁰ approach we have obtained the lowest energy molecular geometries under complete relaxation of the molecular systems.

Electronic transition energies and molecular orbital analysis of the ground and excited states were obtained by means of standardized ZINDO/S-CIS calculations⁷. These calculations take into account the first 111 monoexcited electronic configurations in the configuration interaction (CI) procedure. The electronic transitions energies and its corresponding molecular orbital analysis of the ground and excited states in the ZINDO/S-CI approach agrees very well the experimental spectral data. Photoinduced charge transfers on the acceptor group (ΔQ_A) were determined from the charge density calculations in the ground and excited states of every one polyenic series under study.

The computational work was done on a PC network station in our Laboratory and on the RISC 6000 IBM-station at the DIC Center of the University of Chile.

RESULTS AND DISCUSSION

Charge Transfer Excited States

The electronic transition energies of these D-P-A oligomers in the UV region are of ($n \rightarrow \pi^*$) and ($\pi \rightarrow \pi^*$) type. An electronic transition spectral assignment from the ZINDO/S-CI molecular orbital calculations permit to establish the third excited state (π, π^*) as the charge

transfer excited state in almost every molecular systems of the series under study. In Figure 1 we show the ZINDO/S-CI charge transfer transition energies (CTTE) of the four molecular series before mentioned as a function of the molecular wire length (l). Theoretical data agrees very well the experimental measurements¹¹, particularly the methyl-polyenic aldehyde series¹². Both CTTE data set show an exponential behavior respect to the molecular wire length and all these oligomer series present a minimum CTTE when the molecular wire increase over nine polyene units. This energy value is 2.82 (eV), for every one system, except the experimental datum of $(\text{CH}_3)_2\text{N-P-A}$, which is 0.4 (eV) lowest. Thus our data present a Fermi energy range between 1.2 and 1.5 (eV). It is streaking to observe that these data can be seen as equivalent to the Fermi level energy of traditional semiconductors which are near to 1.5 (eV).

Charge Transfer and Molecular Resistances

Based on the ZINDO/S-CIS calculations we have determined the photoinduced charge transferred to the carbonyl group (ΔQ_A) in the excited state and these results are summarized in Table 1. Every molecular series present a similar pattern of charge migration in excited state and therefore we can expect a low perturbation effect of the donor group on the π - π^* conduction channel.

In Figure 2 we present the molecular resistances calculated according to equation /3/. It is interesting to observe in all these oligomers that the molecular resistance follows a linear behavior respect to the molecular wire length in the first acetylenic units. However the nonlinear contribution became important over three acetylenic units.

On the other hand, our calculations are favorably streaking respect to the nonlinear contributions because these results follow a similar functional pattern to one-dimensional metal conductors^{13,14}.

Therefore, in order to determine the linear and nonlinear contributions to the molecular resistance plotted in Figure 2, we have fitted the functional trends of the R_m versus l by means of a simple quadratic polynomial function of the type: $R_m(l) = \{\theta_L l + \theta_{NL} l^2\}$, where θ_L

and θ_{NL} are the linear and nonlinear resistance coefficients, respectively. In Table 2 we present these molecular coefficients for the four series under study.

It is well known that the resistance in macroscopic wires follows a linear behavior respect to the length l , for a wire of constant cross section S^{15} , where $R = (\rho/S)l$ and the linear resistivity ρ is an intrinsic property of the conductor wire. Therefore, if we made use of the linear molecular resistance coefficient (θ_L), according to $\theta_L = \rho_m/S$, we can estimate the *linear molecular resistivity* (ρ_m) after use a molecular cross section (S) of 4.5 \AA^2 for the acetylenic unit³. The calculated ρ_m for these four D-polyenic wires are presented in Table 3.

The linear molecular resistivities calculated according to this model range between 22 and 42 ($\mu\Omega \text{ cm}$) which compare very well to other resistivities of metal and nonmetal wires, such as copper ($1.7 \mu\Omega \text{ cm}$) or mercury ($98.4 \mu\Omega \text{ cm}$) and arsenic ($33.3 \mu\Omega \text{ cm}$), respectively¹⁶. In addition, in Table 3 we compare these linear molecular resistivities to other complexes systems such as graphite ($1375 \mu\Omega \text{ cm}$)¹⁶, a tridimensional solid which present a higher resistivity than our one-dimensional oligomers, and polyacetylene(doped) ($100.0 \mu\Omega \text{ cm}$)¹⁷, a particular good organic conductor which present a similar magnitude order to our molecular wires.

Finally, it is amazing to find that this simple one-dimensional model can be used as an singular theoretical method of calculation of linear and nonlinear molecular resistivity contributions. Other organic molecular wires of π -conduction channel triple and double bond types await new calculations and experiments. We hope both will be forthcoming.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledgement to the FONDECYT-Chile for financial support, project 1940238, to the Comisión Chilena de Energía Nuclear for time and research facilities for one of us (CG), and to Prof. Víctor Vargas for helpful discussions about this work.

REFERENCES

1. Prasad, P.N. and Williams, D.J. "*Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers*", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1991
2. Marder, S.R., Gorman, C.B., Meyers, F., Perry, J.W., Bourhill, G., Brédas, J. and Pierce, B.M. *Science* 1994, **265**, 632
3. Hernández, C. and Morales, R.G.E. *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 11649
4. Vargas, V. and Morales, R.G.E. *Spectr. Int. J.* 1989, **7**, 295
5. Morales, R.G.E., Hernández, C., Medina, R. and Masaguer, J.R. *Anal. Quim.* 1987, **83A**, 294
6. Morales, R.G.E., Vargas, V. and Hernández, C., *Spectrosc. Lett.* 1996, **29**, 1025
7. Zerner, M.C. '*ZINDO/S-CI a comprehensive semi-empirical SCF/CI package*', Quantum Theory Project, University of Florida, Florida, 1987
8. Landauer, R. *Philos. Mag.* 1970, **21**, 863
9. Economou, E.N. and Soukoulis, C.M. *Phys. Rev. Lett.* 1981, **46**, 618
10. *HyperChem Software Package*, Hypercube, Waterloo, Ontario, 1994
11. Malhotra, S.S and Whiting, M.C., *J. Chem. Soc.* 1960, 3812
12. Blout, E.R. and Fields, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1948, **70**, 189
13. Anderson, P.W., Thoules, D.J., Abrahams, E., and Fisher, D.S., *Phys. Rev.* 1980, **B22**, 3519
14. Abrikosov, A.A., *Solid State Comm.* 1981, **37**, 997
15. Purcell, E.M. '*Electricity and Magnetism*', McGraw-Hill Book Co., Ed. Reverté, 1973
16. Weast, R.C. (Ed.) '*CRC Handbook of Chemistry and Physics*', CRC Press Inc., Florida 1981-1982
17. Kanatzidis, M.G., *Chem. & Eng. News* 1990, Dec.3, 36

Table 1

(π - π^*) ZINDO/S-CIS Photoinduced charge transfer on the carbonyl acceptor group (ΔQ_A) in each molecular series and the net charge transfer (Q_r) relative to the standard compound ($n = 0$) of the series

-(HC=CH) _n -	D: -CH ₃		D: -OCH ₃		D: -NH ₂		D: -N(CH ₃) ₂	
	ΔQ_A	Q_r	ΔQ_A	Q_r	ΔQ_A	Q_r	ΔQ_A	Q_r
0 (*)	-0.629	1	-0.582	1	-0.455	1	-0.463	1
1	-0.457	0.726	-0.426	0.731	-0.341	0.749	-0.344	0.742
2	-0.335	0.532	-0.313	0.537	-0.277	0.608	-0.255	0.550
3	-0.245	0.389	-0.233	0.400	-0.208	0.457	-0.192	0.414
4	-0.180	0.286	-0.172	0.295	-0.146	0.320	-0.146	0.315
5	-0.136	0.216	-0.132	0.226	-0.121	0.265	-0.111	0.239
6	-0.107	0.170	-0.103	0.176	-0.094	0.206	-0.089	0.192
7	-0.086	0.136	-0.082	0.140	-0.075	0.164	-0.071	0.153
8	-0.068	0.108	-0.067	0.115	-0.061	0.134	-0.056	0.120
9	-0.056	0.089	-0.054	0.092	-0.050	0.109	-0.045	0.097
10	-0.045	0.071	-	-	-0.040	0.087	-	-

(*) Extrapolated data from functional behavior between the ΔQ_A and n.

Table 2

Linear (θ_L) and nonlinear (θ_{NL}) resistance coefficients of the D-polyenic series fitted by a quadratic polynomial function of the molecular resistance versus the molecular wire length $\{R_m(l) = \theta_L l + \theta_{NL} l^2\}$

D-series	θ_L ($k\Omega/\text{\AA}$)	θ_{NL} ($k\Omega/\text{\AA}^2$)
-CH ₃	0.702	0.182
-OCH ₃	0.921	0.158
-NH ₂	0.689	0.156
-N(CH ₃) ₂	0.506	0.146

Table 3

ZINDO/S-CIS Molecular wire resistivities in the charge transfer excited state

Oligomers	Molecular wire resistivity ρ_m , ($\mu\Omega$ cm)
H ₃ C-(HC=CH) _n -CHO	31.6
H ₃ CO-(HC=CH) _n -CHO	41.4
H ₂ N-(HC=CH) _n -CHO	31.0
(CH ₃) ₂ N-(HC=CH) _n -CHO	22.8
Mercury ¹⁶	98.4
Arsenic ¹⁶	33.3
Copper ¹⁶	1.7
Graphite ¹⁶	1375
Polyacetylene (doped) ¹⁷	100.0

Figure Captions

Figure 1.

Charge transfer transition energies of the D-oligomer series versus molecular wire length (l).

Figure 2.

Molecular resistance of the D-oligomer series versus molecular wire length (l).

