



UNIVERSIDAD DE JAÉN  
*Facultad de Ciencias Experimentales*

Trabajo Fin de Grado

**MOLÉCULAS MARIPOSA  
Y LINEALES DERIVADAS  
DE BENZOTIODIAZOL  
(BTD): ESTUDIO  
MECANOCUÁNTICO DE  
SU ESTRUCTURA  
CONJUGADA Y DE LAS  
PROPIEDADES  
OPTOELECTRÓNICAS**

Alumno: Natalia Teresa Rubio Herrera

Mayo, 2020



UNIVERSIDAD DE JAÉN  
*Facultad de Ciencias Experimentales*

Facultad de  
Ciencias Experimentales

Grado en Química

Trabajo Fin de Grado

# **MOLÉCULAS MARIPOSA Y LINEALES DERIVADAS DE BENZOTIODIAZOL (BTD): ESTUDIO MECANOCUÁNTICO DE SU ESTRUCTURA CONJUGADA Y DE LAS PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS**

ALUMNO: NATALIA TERESA RUBIO HERRERA

Jaén, Mayo, 2020

# **ÍNDICE**

1. RESUMEN / ABSTRACT.....	4
2. INTRODUCCIÓN.....	5
2.1. Interés y propiedades de derivados de benzotiodiazol como sustancias fluorescentes.....	5
2.2. Generalidades de fluorescencia y diagrama de Jablonski.....	7
2.2.1. Fluorescencia.....	7
2.2.2. Desplazamiento de Stokes .....	10
2.2.3. Rendimiento cuántico .....	11
2.3. Propiedades fotofísicas en disolución y en estado agregado. Fenómenos de ACQ, AIE y AIEE.....	11
2.4. Interés de los sistemas estudiados en dispositivos emisores de luz .....	13
2.5. Uso de la Química computacional.....	16
2.6. Objetivos .....	16
3. METODOLOGÍA.....	17
3.1. Generalidades sobre la mecánica cuántica.....	17
3.2. Método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) .....	18
3.3. Funciones de base .....	19
3.4. Operaciones computacionales .....	20
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	22
4.1. Optimización de la geometría molecular y cálculo de frecuencias vibracionales .....	22
4.2. Barreras rotacionales .....	27
4.3. Optimización de la geometría molecular de aniones y cationes.....	28
4.4. Cálculo de orbitales moleculares HOMO y LUMO.....	31
4.5. Cálculo de espectros de absorción y comparación con datos experimentales.....	37
4.6. Optimización de la geometría molecular en estado excitado .....	41
5. CONCLUSIONES.....	43
6. BIBLIOGRAFÍA.....	44

## 1. RESUMEN / ABSTRACT

A día de hoy se utilizan pequeñas moléculas fluorescentes con distintas propiedades fotofísicas para poder visualizar diferentes procesos biológicos. Entre los compuestos más utilizados para estos fines se encuentran los derivados de benzotiazol (BTD) debido a que presentan numerosas ventajas frente a otros compuestos usados como sondas fluorescentes. Además, el BTD es un núcleo deficiente en electrones que puede combinarse con unidades dadoras oceptoras de electrones resultando distintos compuestos con numerosas aplicaciones para formar parte de dispositivos fotovoltaicos, transistores orgánicos de efecto de campo o de diodos orgánicos emisores de luz. La finalidad de este Trabajo Fin de Grado es modelizar mediante química computacional una serie de moléculas conjugadas que contienen al BTD unido a dos grupos alquino con estructura D-A-D y D-A-A (D=dador, A=aceptor de electrones) con forma lineal o de mariposa, con el fin de llevar a cabo un estudio sistemático de propiedades electrónicas y fotofísicas de estos compuestos y establecer relaciones estructura-propiedades, lo que es de gran interés de cara al diseño de nuevos compuestos y su aplicación en dispositivos electrónicos.

Today, small molecules with different photophysical properties, such as fluorescence, are used to visualize different biological processes. The compounds most commonly used for these purposes are benzothiazol derivatives (BTDs) because they have many advantages over others. In addition, the BTD is a nucleus deficient in electrons that can be combined with electron giving or accepting units resulting in different compounds with numerous applications forming part of photovoltaic devices, organic field effect transistors or in organic light emitting diodes. The purpose of this Final Year Project work is to model by means of computational chemistry a series of conjugated molecules containing BTD attached to alkine groups with structure D-A-D and D-A-A (D=dador, A=electron acceptor) with linear or butterfly shape, in order to carry out a systematic study of electronic and photophysical properties of these compounds and to establish structure-property relationships, which is of great interest for the design of new compounds and their application in electronic devices.

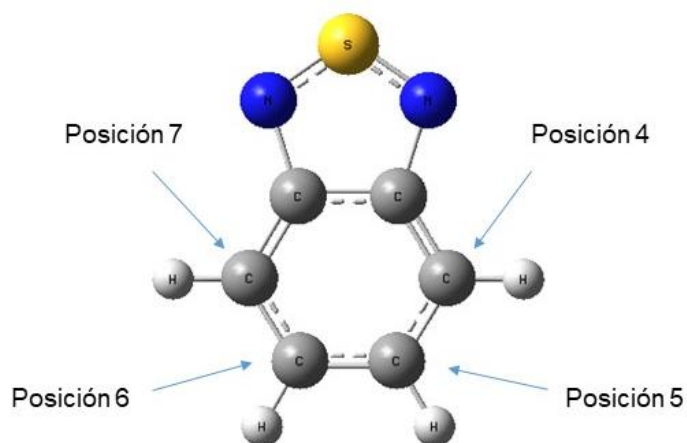
## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. Interés y propiedades de derivados de benzotiodiazol como sustancias fluorescentes

Los compuestos fluorescentes que contienen benzotiodiazol, abreviado como BTD, han sido ampliamente investigados y utilizados en diversas disciplinas. Así, estos compuestos son muy interesantes como sondas biológicas ya que son sustancias que absorben en la región de luz visible con un alto coeficiente de absorción molar, emiten de forma intensa con un gran desplazamiento de Stokes y un alto rendimiento cuántico, muestran una buena relación señal-ruido con ausencia de parpadeo y, además, en disolución o en estado sólido presentan alta estabilidad óptica y térmica. Por estas características, los derivados de BTD se han convertido en compuestos básicos para análisis biológicos superando las limitaciones que presentan otras sustancias también utilizadas como sondas biológicas (Wang et al., 2019).

Por otra parte, el núcleo de benzotiodiazol está formado por una unidad heterocíclica (ver Figura 1) que tiene una fuerte capacidad para atraer electrones, y se ha venido utilizando en la obtención de compuestos conjugados con estructura dador-aceptor de electrones para numerosas aplicaciones optoelectrónicas tales como en células fotovoltaicas, en transistores orgánicos de efecto campo y en diodos orgánicos emisores de luz. Además, se ha utilizado también como unidad intermedia para conseguir extender la conjugación entre una estructura dadora y otra aceptora, y de esta forma mejorar las propiedades de emisión de los compuestos en los que participa (Han et al., 2016).

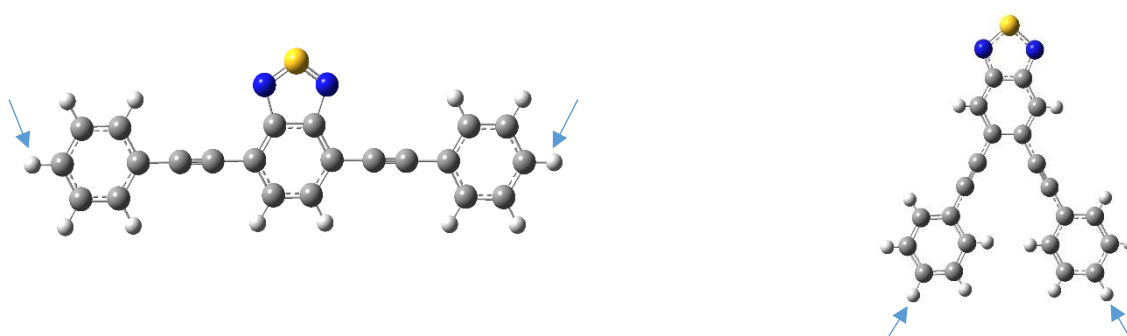
Las propiedades optoelectrónicas de las moléculas que poseen estructura dador-aceptor-dador (D-A-D) pueden ser optimizadas y controladas sistemáticamente modificando el número y tipo de unidades dadoras yceptoras en estas estructuras. Si se tiene una molécula aceptora fuertemente unida a una dadora con un enlace corto, podría darse una transferencia de carga intramolecular entre ambas unidades lo que puede dar lugar a una disminución de la energía del bandgap del compuesto resultante (Gudeika et al., 2019).



**Figura 1.** Estructura del Benzotriazol (BTD)

En este trabajo se han estudiado diez derivados del BTD agrupados en dos familias: una de moléculas lineales, con dos ramas laterales en posiciones 4 y 7 del BTD, y un segundo grupo de moléculas con ramas en posiciones 5 y 6 que dan aspecto de mariposa. La estructura de ambas familias de compuestos aparece representada en la Figura 2.

Los derivados de cada familia se diferencian en el grupo funcional unido al carbono más externo del fenilo que originan estructuras de tipo D-A-D, cuando los sustituyentes son el grupo metoxi o dimetilamina, o estructuras de tipo D-A-A cuando es el grupo ciano el sustituyente en una de las ramas.



**Figura 2.** Estructuras lineal y mariposa

Como se puede ver en la Figura 2, los átomos de hidrógeno señalados con flechas son sustituidos por grupos funcionales dadores de electrones como los grupos metoxi o dimetilamina, y aceptores de electrones como el grupo ciano, dando lugar a los derivados indicados en la Tabla 1.

Molécula	Grupo funcional rama derecha	Grupo funcional rama izquierda	Denominación
Lineal 1	Hidrógeno	Hidrógeno	lin1
Lineal 2	Metoxi	Metoxi	lin2
Lineal 3	Dimetilamina	Dimetilamina	lin3
Lineal 4	Metoxi	Ciano	lin4
Lineal 5	Dimetilamina	Ciano	lin5
Mariposa 1	Hidrógeno	Hidrógeno	m1
Mariposa 2	Metoxi	Metoxi	m2
Mariposa 3	Dimetilamina	Dimetilamina	m3
Mariposa 4	Metoxi	Ciano	m4
Mariposa 5	Dimetilamina	Ciano	m5

**Tabla 1.** Grupos funcionales de las moléculas lineales y mariposa. Denominación de los derivados estudiados.

## 2.2. Generalidades de fluorescencia y diagrama de Jablonski

En luminiscencia, la emisión que tiene vida más corta es llamada fluorescencia, mientras que la emisión que se mantiene más tiempo es conocida como fosforescencia.

### 2.2.1. *Fluorescencia*

Es conocido como fluorescencia al proceso en el que las moléculas son excitadas por absorción de la radiación electromagnética y las especies excitadas, al volver a su estado fundamental, liberan energía en forma de fotones (Skoog, 2001).

En los procesos de absorción y fluorescencia, hay dos orbitales moleculares que juegan un papel fundamental: el orbital HOMO que es el de mayor energía que está ocupado por electrones y el orbital LUMO que es el de menor energía que no está ocupado por electrones.

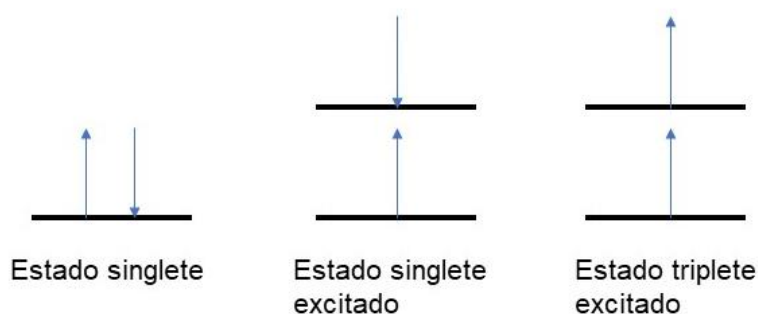
Cada orbital molecular debe seguir el principio de exclusión de Pauli, el cual establece que en un orbital molecular no puede haber más de dos electrones, y que además cada electrón debe tener un spin opuesto.

Un estado singlete es el que tiene todos los spines de los electrones apareados, por lo que en este estado, no se produce un desdoblamiento del nivel de energía al someter a la molécula a un campo electromagnético (Atkins, 2006).

Cuando un electrón que se encuentra en estado singlete de una molécula es excitado a un nivel de energía superior pueden ocurrir dos casos, representados en la Figura 3:

- Si el electrón excitado al nivel superior no cambia su spin, lo que ocurrirá es que se formará un estado singlete excitado.

- Si el electrón excitado al nivel superior si cambia su spin, ambos electrones quedarán con el spin paralelo, lo cual provocará la formación de un estado excitado que recibe el nombre de triplete.

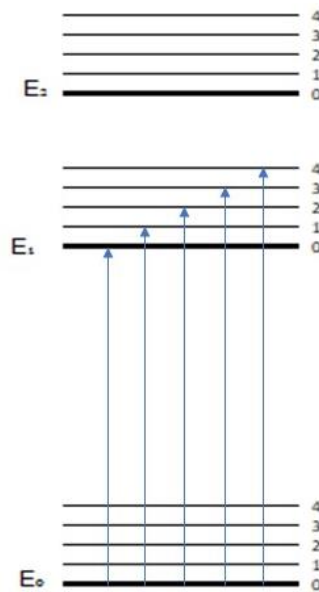


**Figura 3.** Diagrama del estado singlete, singlete excitado y triplete excitado

El estado triplete, según el principio de máxima multiplicidad de Hund, tiene menor energía que el estado singlete excitado.

En la fluorescencia, ocurre una transición electrónica desde un estado excitado singlete, a un estado fundamental singlete. La probabilidad de que se de esta transición es muy alta, por lo que es un proceso muy breve. Todo lo contrario ocurre en la fosforescencia, la cual implica una transición de un estado excitado triplete a un estado fundamental singlete y, al tener una probabilidad inferior a la fluorescencia, su vida media se prolonga más en el tiempo.

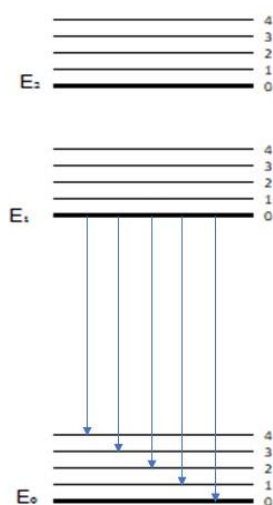




**Figura 4.** Diagrama de Jablonski para la absorción

En la Figura 4 se puede ver el diagrama del proceso de absorción de radiación incidente desde el estado fundamental E<sub>0</sub>. Cada uno de los estados 0,1,2,3,4 corresponde a niveles vibracionales del correspondiente estado electrónico.

Al irradiar la molécula se produce absorción a una longitud de onda  $\lambda$ , y se genera la transición desde el estado fundamental E<sub>0</sub> al primer estado excitado E<sub>1</sub> pudiendo alcanzar cualquiera de los cinco estados vibracionales del primer estado electrónico excitado E<sub>1</sub> (Skoog, 2001).



**Figura 5.** Diagrama de Jablonski para la relajación

En las Figuras 4 y 5 se aprecian distintos niveles de energía. El estado  $E_0$  es el correspondiente al estado fundamental, y los estados  $E_1$  y  $E_2$  corresponden a estados excitados. El proceso de fluorescencia implica la mayoría de las veces una transición del estado electrónico excitado más bajo,  $E_1$ , a cualquier nivel vibracional del estado electrónico fundamental  $E_0$ , lo que se ve reflejado en la forma de la banda de fluorescencia.

### 2.2.2. Desplazamiento de Stokes

Como se ha mencionado anteriormente, la energía del proceso de emisión generalmente es menor que la energía de absorción, es decir, la fluorescencia se produce a energías más bajas o a longitudes de onda más largas. Éste fenómeno fue observado por primera vez por G.G. Stokes en 1852 en la Universidad de Cambridge, por lo que se le denomina desplazamiento de Stokes. Las pérdidas de energía entre los procesos de excitación y los procesos de emisión se observan para todas las moléculas fluorescentes en disolución.

Una causa común en el desplazamiento de Stokes es el rápido decaimiento desde el nivel más bajo de energía  $S_1$ , además de que generalmente en los compuestos fluorescentes, las transiciones electrónicas de emisión se suelen dar desde el nivel vibracional más bajo del estado  $S_1$  a los niveles más altos del  $S_0$ . Por

otra parte, los compuestos fluorescentes presentan un mayor desplazamiento de Stokes debido a los efectos del disolvente, a la posible formación de complejos, o a procesos transferencia de energía (Lakowicz, 2006).

### 2.2.3. Rendimiento cuántico

Es conocido como rendimiento cuántico o eficacia cuántica a la relación entre el número de moléculas que emiten fluorescencia y el número de moléculas totales excitadas. Los compuestos con una fluorescencia alta tendrán un rendimiento cuántico aproximado a la unidad, mientras que los compuestos sin fluorescencia, tendrán un rendimiento cuántico prácticamente nulo. También puede definirse el rendimiento cuántico como la proporción del número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. Para poder definirlo de un modo más visual, se denomina la tasa de emisión del compuesto fluorescente como  $\Gamma$  y la tasa de no radiación al pasar al estado fundamental  $S_0$  como  $k_{nr}$ , por lo que, una vez definidos estos dos conceptos, el rendimiento cuántico viene dado por:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}}$$

Como se ha comentado anteriormente, si el compuesto es fluorescente,  $\Gamma$  será mayor que  $k_{nr}$  y el rendimiento cuántico ( $Q$ ) será muy próximo a la unidad. Si por el contrario el compuesto no es fluorescente,  $k_{nr}$  será mayor que  $\Gamma$  y, por lo tanto,  $Q$  será casi nulo. El rendimiento cuántico siempre va a quedar por debajo de la unidad, y esto será debido al desplazamiento de Stokes.

## 2.3. Propiedades fotofísicas en disolución y en estado agregado. Fenómenos de ACQ, AIE y AIEE

En general, los compuestos derivados del benzotiodiazol presentan coeficientes de absorción altos, importantes rendimientos cuánticos de fluorescencia, y un importante efecto solvatocrómico. Es conocido como efecto solvatocrómico a las modificaciones producidas en los espectros de absorción y emisión fluorescente de distintas moléculas al variar la polaridad del entorno.

Las moléculas polares comúnmente poseen efecto solvatocrómico, y el alcance de éste depende del cambio en el momento dipolar entre las moléculas en estado excitado y las moléculas en su estado fundamental. Cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar, mayor será el efecto solvatocrómico. Los compuestos estudiados son solubles en disolvente orgánicos tales como ciclohexano, tolueno, dioxano, tetrahidrofurano y diclorometano, y cuando Wang et al. registraron sus espectros de absorción y emisión observaron que para las moléculas con disposición angular en forma de mariposa el espectro de absorción no sufría grandes modificaciones mientras que los máximos del espectro de emisión aparecían desplazados a mayores longitudes de onda al pasar del ciclohexano al diclorometano (Wang et al., 2019).

En los compuestos lineales se observó que el efecto solvatocrómico era menor que en las moléculas mariposa. El mayor efecto solvatocrómico se observó en la molécula m5, que emitió a una longitud de onda de 480 nm en ciclohexano y a 626 nm en tetrahidrofurano (THF).

Para el estudio del estado agregado, se observó como estos compuestos formaron fácilmente pequeños cristales o agregados al verter agua en las disoluciones con THF. La molécula mariposa m1 presentaba una emisión desplazada hacia el rojo con una disminución del rendimiento cuántico a medida que aumentaba la fracción de agua. Cuando la fracción de agua se tornaba en un 95% se formó una nanopartícula que no tenía emisión, por lo cual, se produjo lo que se denomina efecto ACQ (Quenching Causado por Agregación).

Con la sustitución de los hidrógenos de ambas ramas de m1 por grupos metoxi (m2) se produjo un desplazamiento hacia el rojo, también con una disminución del rendimiento cuántico conforme se añadió agua. Cuando la fracción de agua llegó al 80%, la precipitación ocurrió sin emisión, es decir, volvió a ocurrir ACQ.

La molécula m4 presentó un comportamiento casi idéntico a las dos moléculas anteriores (m1 y m2), mientras que, por el contrario, la emisión de m3 en la disolución de THF con una porción de agua del 20 al 60% era nula, sin embargo, la emisión aumentó cuando la fracción de agua alcanzó el 70% aunque desplazada hacia longitudes de onda menor (al azul), y tuvo un pico muy amplio de emisión cuando la concentración de agua fue de un 95%, además de comenzar a observarse la formación de partículas o agregados. A este fenómeno se le denomina efecto AIE (Emisión Inducida por Agregación).

Con respecto a la molécula m5, ésta dejó de emitir cuando la fracción de agua era en torno a un 20-60%, lo cual coincide con los rendimientos cuánticos de esta molécula, ya que aumenta éste al aumentar la fracción de agua. Cuando esta fracción de agua alcanzó el 70%, se formaron partículas que emitieron luz intensa a 566 nm. La formación de estas partículas causó la emisión mientras que para fracciones de agua mayores del 70% se produce la agregación y el fenómeno ACQ.

Por lo tanto, se observaron fenómenos de ACQ y AIE en base a los diferentes grupos sustituidos y diferentes fracciones de agua.

El fenómeno de ACQ hace referencia a los distintos procesos que puedan producir la desactivación de las moléculas excitadas mediante procesos no radiativos que debilitan la emisión por fluorescencia. Se produce como consecuencia de la agregación de las moléculas por aumento de la concentración o, como en este caso, por efecto del disolvente.

El efecto AIE es un concepto relativamente nuevo propuesto por Tang et al. en 2001 (Luo et al., 2001). A diferencia del efecto ACQ, el efecto AIE se produce cuando las sustancias no emiten de forma aislada en disolución, pero muestran una gran emisión cuando se encuentran en estado agregado. Por lo tanto, el fenómeno de AIE es todo lo contrario al fenómeno de ACQ. Dentro de este fenómeno, se puede hablar también del AIEE, que es emisión aumentada inducida por agregación, que consiste en que en disolución apenas se aprecia emisión mientras que en estado agregado se observa un incremento en la emisión.

#### **2.4. Interés de los sistemas estudiados en dispositivos emisores de luz**

Como se ha mencionado anteriormente en este trabajo, los compuestos derivados de benzotriazol han sido muy investigados debido a su fluorescencia. Los núcleos de benzotriazol muestran deficiencia de electrones, son fácilmente modificables por sustitución del anillo de benceno y se han utilizado en el diseño de compuestos pi-conjugados dador-aceptor para diferentes aplicaciones como la que nos concierne, en este caso, los dispositivos emisores de luz OLED.

En el caso de los benzotriazoles en forma lineal, se ha demostrado que hay una transferencia de carga intramolecular en el estado excitado y que un cambio en

los grupos funcionales afectaría en gran medida a los procesos de transferencia de carga intramolecular, y con esto, también a sus propiedades luminiscentes. Los distintos experimentos llevados a cabo en el trabajo de Wang han demostrado que dichos cambios en la estructura pueden mejorar el rendimiento del dispositivo (Wang et al., 2019).

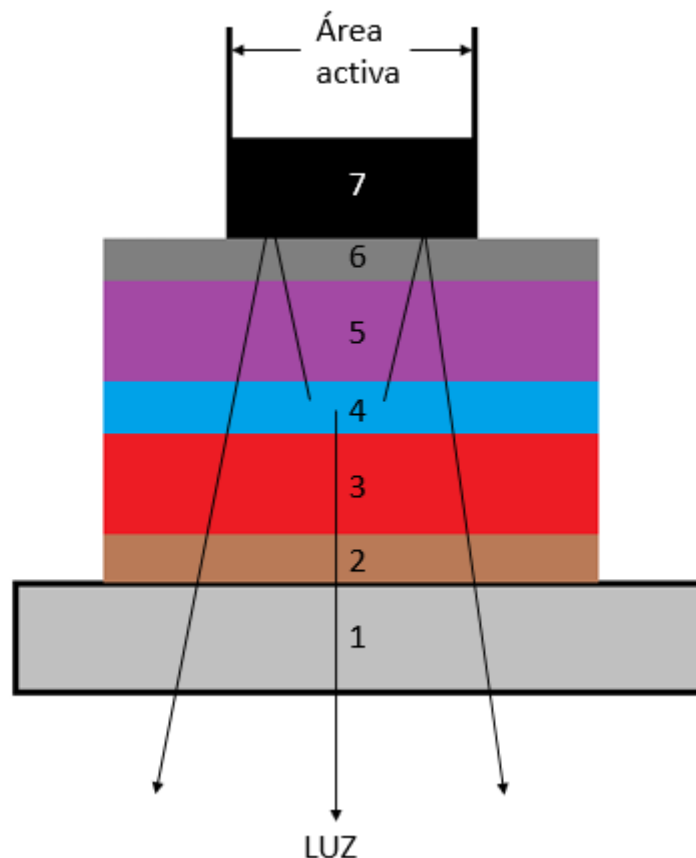
El interés de los compuestos objeto de estudio está centrado en su aplicación como materiales orgánicos emisivos en diodos orgánicos emisores de luz (OLED). Un OLED es un dispositivo formado por una capa de un compuesto orgánico electroluminiscente el cual reacciona a un estímulo eléctrico produciendo luz por sí mismos. Los OLEDs son ampliamente utilizados en dispositivos como por ejemplo televisores, pantallas de ordenador, pantallas para móviles o tabletas. Aunque la tecnología OLED aún está en investigación, se encuentra en funcionamiento en muchos sistemas de iluminación.

Un dispositivo OLED tiene las siguientes características generales:

- Son muy delgados y ligeros.
- Necesitan mucha menor energía que otras tecnologías similares.
- Tienen un rápido tiempo de reacción.
- Tienen menor susceptibilidad al calor y al frío.
- Se necesita poco material y un fácil proceso de fabricación para generarlos.
- Son económicamente menos costosos.
- Tienen una calidad visual superior.

Un dispositivo OLED se compone de las siguientes partes:

1. Ánodo sobre el sustrato.
2. Capa para la inyección de huecos.
3. Capa para el transporte de huecos.
4. Capa de emisión.
5. Capa para el transporte de electrones.
6. Capa para la inyección de electrones.
7. Cátodo.



**Figura 6.** Estructura de un OLED

En la Figura 6 se representa la estructura básica de OLED. En los dispositivos OLED la capa de material orgánico se encuentra entre los dos electrodos, un cátodo encargado de inyectar electrones y un ánodo, encargado de inyectar huecos. A continuación, por un mecanismo de hopping o salto se produce el transporte de huecos y electrones por el material orgánico hasta que se recombinan las cargas negativas y positivas originando el excitón, que finalmente se relaja hacia su estado fundamental de forma radiativa emitiendo un fotón (Kulkarni et al., 2004).

Una de las ventajas de las pantallas que utilizan esta tecnología es que son muy delgadas y son muy poco pesadas. Además, están diseñadas para tener un gran ángulo visual de unos  $170^\circ$ , por lo que, además, se están llevando a cabo proyectos de pantallas curvadas gracias a esta tecnología. Otra de sus características es que no necesitan un gran estímulo para poder funcionar, bastan con 2-10 voltios.

Las desventajas de esta tecnología es el tiempo medio de vida, que se estiman en unas 20000 horas, además de que sus píxeles se deterioran muy fácilmente.

## 2.5. Uso de la Química computacional

La química computacional es una rama de la química en la cual se hace uso de distintos métodos teóricos implementados en software científico para poder investigar desde un punto de vista teórico átomos, moléculas, reacciones químicas, etc., y poder predecir distintos comportamientos o procesos. Por ejemplo se pueden utilizar el software de modelización molecular para la optimización de las geometrías moleculares de distintas moléculas en estado fundamental y excitado, o bien para el cálculo de las longitudes de onda de las transiciones verticales de absorción y la fortaleza del oscilador, así como también las longitudes de onda de emisión, lo que permite interpretar y asignar las transiciones electrónicas en los espectros electrónicos experimentales de absorción y de emisión fluorescente. También permite el diseño de distintas moléculas para distintos fines, dependiendo del objetivo que se quiera conseguir y también se utiliza para el control de equipos de análisis químico, o bien para recopilar resultados guardados en bases de datos. Otra característica muy interesante es la predicción de cambios estructurales mediante diseño racional encaminados a una mejora de distintas propiedades (Bertrán et al., 2002). Una de las metodologías mecanocuánticas más empleadas en química computacional es la Teoría del Funcional de la Densidad, que se describirá más adelante.

## 2.6. Objetivos

Con este trabajo se pretende hacer uso de la química computacional para determinar la estructura molecular y propiedades electrónicas y fotofísicas de una serie de moléculas derivadas del benzotiodiazol que forman sistemas D-A-D y D-A-A (D=dador de electrones y A=aceptor de electrones) con forma lineal y de mariposa. Para ello se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Modelización de las estructuras moleculares en el estado fundamental mediante la optimización de la geometría molecular y cálculo de frecuencias vibracionales en la forma neutra, aniónica y catiónica.
- Análisis conformacional mediante el cálculo de barreras rotacionales.



- Determinación de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las estructuras estudiadas.
- Análisis del efecto de la estructura lineal o de mariposa y del tipo de sustituyente en la geometría molecular y propiedades optoelectrónicas de las moléculas estudiadas.
- Cálculo de las transiciones electrónicas de absorción de los compuestos en disolución de tetrahidrofurano (THF) y asignación de los espectros de absorción experimentales.
- Determinación de las estructuras moleculares en el primer estado excitado mediante cálculos de optimización del estado S<sub>1</sub> en disolución de THF.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Generalidades sobre la mecánica cuántica

La química cuántica puede definirse como la aplicación de la mecánica cuántica para la resolución de problemas de la química, pudiéndose aplicar ésta a todos los problemas que pueden darse en todas las ramas de la química. Con la ayuda de la mecánica cuántica se pueden calcular distintas características de las moléculas, como por ejemplo las propiedades termodinámicas. También es de gran ayuda para poder interpretar los espectros moleculares, lo cual permite la determinación experimental de propiedades moleculares (Levine, 2001).

En mecánica cuántica, un sistema en estado estacionario viene descrito por una función de onda  $\Psi$ , la cual posee toda la información de éste, y las propiedades de este sistema pueden obtenerse a partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que se define como:

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

En esta ecuación,  $\hat{H}$  representa el operador Hamiltoniano asociado a la energía del sistema,  $\Psi$  representa la función de onda y E es la energía total del sistema.

El operador Hamiltoniano viene expresado en función de la energía cinética y la energía potencial del sistema y es suma de diversos términos asociados con las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones, la energía de atracción entre los núcleos y los electrones y las energías de repulsión entre los electrones y entre los núcleos (Levine, 2001).

La ecuación de onda de Schrödinger tiene el gran inconveniente de que solamente tiene una solución exacta para átomos o moléculas con un solo electrón, como puede ser el átomo de hidrógeno, o los átomos hidrogenoides como He<sup>+</sup> o Be<sup>4+</sup>. Para átomos y moléculas de mayor tamaño, es necesario emplear aproximaciones que simplifican la resolución de la ecuación de ondas y permiten obtener resultados próximos a los reales (Bertrán et al., 2002).

### 3.2. Método del funcional de la densidad (DFT) y del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) se basa en considerar la densidad electrónica en lugar de la función de ondas para el cálculo de la energía del estado fundamental de un sistema molecular.

En 1964, Hohenberg y Kohn fueron quienes propusieron el método del funcional de la densidad al demostrar que la energía del estado fundamental, la función de onda y el resto de propiedades electrónicas correspondientes a moléculas con un estado fundamental no degenerado se pueden determinar a partir de la densidad de probabilidad electrónica ( $\rho(\vec{r})$ ) (Levine, 2001).

La expresión que relaciona la densidad electrónica con la energía electrónica fundamental para un sistema de N electrones es la siguiente:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

Siendo  $T_s(\rho)$  la aproximación a la energía cinética de un sistema real donde no hay interacciones:

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_{(1)}^2 | \Psi_i \rangle$$

$J(\rho)$  es la energía de repulsión de Coulomb electrón-electrón y  $E_{xc}$  corresponde a la energía de correlación e intercambio, que viene dado por la siguiente expresión:

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee}(\rho) - J(\rho)$$

El problema está en que encontrar una buena aproximación al término de correlación e intercambio ( $E_{xc}$ ) ya que es el único término que no se puede obtener de forma exacta. Para paliar este problema se puede obtener un valor aproximado de  $E_{xc}(\rho)$  siendo posibles 3 aproximaciones diferentes:

- a) La Aproximación de Densidad Local (LDA) se basa en que el término de correlación e intercambio  $E_{xc}$  depende únicamente de la densidad, y se puede descomponer en términos de energía de intercambio ( $E_x(\rho)$ ) y en el de energía de correlación ( $E_c(\rho)$ ).
- b) La Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) considera que las energías de intercambio y las energías de correlación no solamente dependen de la densidad, sino que también depende del módulo del gradiente de densidad  $|\nabla\rho|$ .
- c) Por último, otra alternativa es usar los funcionales híbridos o locales los cuales incorporan parte de la energía de intercambio de Hartree-Fock ( $E_x^{HF}$ ) en el funcional de intercambio. El funcional híbrido más utilizado es el B3, el cual propuso Becke en 1993, y se suele combinar con el funcional de correlación LYP, dando lugar al funcional B3LYP que se ha utilizado en los cálculos realizados en este trabajo.

En el caso de que este método DFT se aplique al estudio de procesos de excitación y, en general, a fenómenos dependientes del tiempo, surge la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT), que es una de las metodologías más empleadas para calcular los espectros de absorción y emisión, y determinar las transiciones electrónicas que se producen entre el estado fundamental y los estados excitados. En este método se aplica al término de correlación e intercambio una aproximación conocida como aproximación adiabática, de forma que tanto la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  como el término de correlación e intercambio  $E_{xc}(\rho)$  se deben sustituir por  $\rho(t, \vec{r})$  y  $E_{xc}(t, \vec{r})$ , siendo ambos dependientes del tiempo.

### 3.3. Funciones de base

Para poder realizar los cálculos mediante los métodos DFT y TD-DFT se deben establecer las funciones de base que se van a aplicar. Las funciones de base que suelen utilizarse para estos cálculos son funciones gaussianas que se denominan funciones primitivas, pero éstas dan poca información sobre los orbitales atómicos y no los representan con mucha fidelidad, y es por este motivo por lo que se suele utilizar una combinación lineal de funciones gaussianas.

Entre todas las funciones de base, las más utilizadas son las siguientes:

- a) Bases primitivas: utiliza una función de base para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente.
- b) Bases extendidas: se utiliza un conjunto de funciones para cada orbital ocupado, y también se añaden funciones para poder representar orbitales atómicos no ocupados.

En este trabajo se ha utilizado la base 6-31G\*\*, que es una base doble de valencia en la que el primer número indica el número de funciones gaussianas primitivas usadas para describir los orbitales internos, que en este caso sería una combinación lineal de 6 gaussianas primitivas, mientras que los demás números, 31, describen los orbitales atómicos de valencia que están formado por dos gaussianas con tres primitivas y una primitiva, respectivamente. Además, la base contiene funciones de polarización tipo *d* y *d*, representadas por asteriscos, que permiten la extensión espacial del orbital y describe mejor las funciones de onda (Levine, 2001).

### **3.4. Operaciones computacionales**

El paquete de programas utilizado para la realización de este trabajo es Gaussian 09 (Frisch et al., 2016). Los ficheros que se van a emplear para realizar los cálculos se deben preparar en el ordenador, los cuales serán ficheros de entrada. Una vez preparados estos ficheros de entrada, se transfieren al clúster de cálculo científico en el que está implementado el programa Gaussian, que se encuentra en el departamento de Química Física de la Universidad de Jaén, utilizando el programa Security Shell Client (SSH). Para poder construir los ficheros de entrada se utilizó el programa GaussView 5.0 (Dennington et al., 2009) con el cual se pudieron modelizar y visualizar las moléculas estudiadas en este trabajo y posteriormente se editaron los

ficheros de entrada. Además, el programa GaussView 5.0 nos permite visualizar los ficheros de salida de Gaussian, en los cuales se puede encontrar información sobre la energía y las propiedades moleculares (distancias de enlace, ángulos de enlace o ángulos diedros) y también contiene información sobre los orbitales moleculares, frecuencias, momentos dipolares, estructuras de los estados de transición, cargas atómicas, etc.

Para poder realizar los cálculos, en primer lugar se deben modelizar las moléculas con el programa GaussView 5.0 y construir los ficheros de entrada para Gaussian con extensión .gjf. A continuación se edita el fichero .gjf creado introduciendo unas líneas con información sobre: la ruta del cálculo y nombre del fichero .chk (Checkpoint file) en el que se va a almacenar información sobre la función de ondas molecular, el número de procesadores utilizados por el clúster para realizar el cálculo, la memoria (64GB en este caso), la línea con el método de cálculo, la función de base y el tipo de cálculo a realizar (cálculo de energía, optimización, frecuencias, TD, etc.). Además, se añade la carga molecular y la multiplicidad de espín  $2S+1$  y, finalmente, las coordenadas cartesianas de los átomos que constituyen la molécula. En la Figura 7 se puede ver el formato de un fichero de entrada para realizar un cálculo con de optimización y frecuencias con Gaussian09.

Annotations for the input file sections:

- `%chk=/scratch/g03/tfg/lin1/lin1.chk`: Ruta para realizar el cálculo en el clúster y nombre de fichero \*.chk
- `%mem=64GB`: Memoria
- `%nprocshared=6`: Número de procesadores utilizados
- `#p opt freq b3lyp/6-31g** test`: Método de cálculo y función de base. Cálculo de optimización y frecuencias
- `opt+freq`: Título o comentario
- `0 1`: Carga y Multiplicidad

Table of atomic coordinates and charges:

Átomos	Carga	x	y	z
C		-5.07060350	0.28683271	0.00000000
C		-3.62482450	0.28683271	0.00000000
C		-2.92613650	1.47727271	0.00000000
C		-3.65263150	2.67976071	0.00013000
C		-5.04259450	2.67975971	0.00024700
C		-5.76914450	1.47729471	0.00025200
H		-3.10666450	3.63500271	0.00015000
H		-5.58859950	3.63496871	0.00048500
S		-4.34798250	-1.91836629	-0.00032200
N		-3.19784750	-1.10672629	-0.00014300
N		-5.49760750	-1.10688629	-0.00023000
C		-1.38631081	1.50044183	-0.00020600
C		-7.30896658	1.50070115	0.00053509
C		-8.51002781	1.51895817	0.00075589
C		-0.18524677	1.51851376	-0.00036669

Annotation for the table: Coordenadas x, y, z de los átomos

**Figura 7.** Esquema de archivo con extensión .gjf compatible con Gaussian.

Una vez preparado este fichero .gjf en el ordenador, se transfiere con el programa Security Shell Client a una carpeta en el clúster de cálculo científico desde donde se van a ejecutar los cálculos.

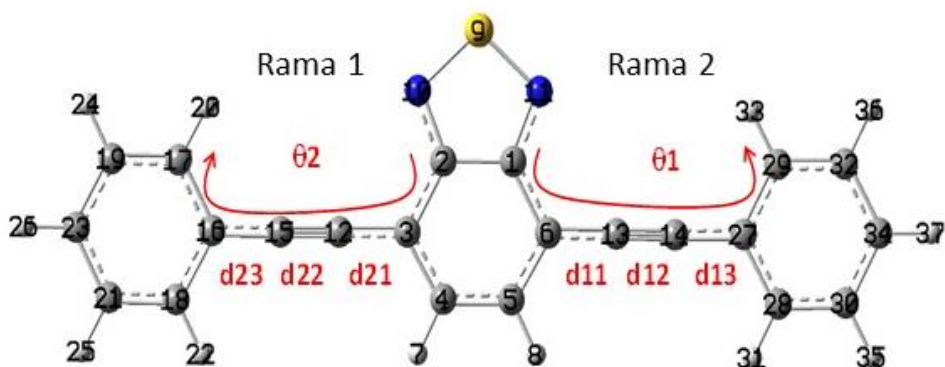
Cuando los cálculos han finalizado, se generan dos archivos de salida, uno de ellos con extensión .log y el otro con extensión .chk. El archivo .log es el que contiene los resultados de los cálculos y pueden examinarse con el programa GaussView. Para poder visualizar los orbitales moleculares se transforman en el clúster los ficheros .chk en ficheros con extensión .fchk, que son compatibles con GaussView.

## **4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **4.1. Optimización de la geometría molecular y cálculo de frecuencias vibracionales**

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la optimización de la geometría molecular de las distintas estructuras, tanto lineales como mariposa, sintetizadas en el trabajo de Wang (Wang et al., 2019). Los cálculos de optimización se han llevado a cabo con el funcional B3LYP y con la función de base 6-31G\*\*, y se ha comprobado que cada estructura optimizada correspondía con un mínimo en la superficie de energía potencial (SEP) al ser todas las frecuencias vibracionales calculadas positivas.

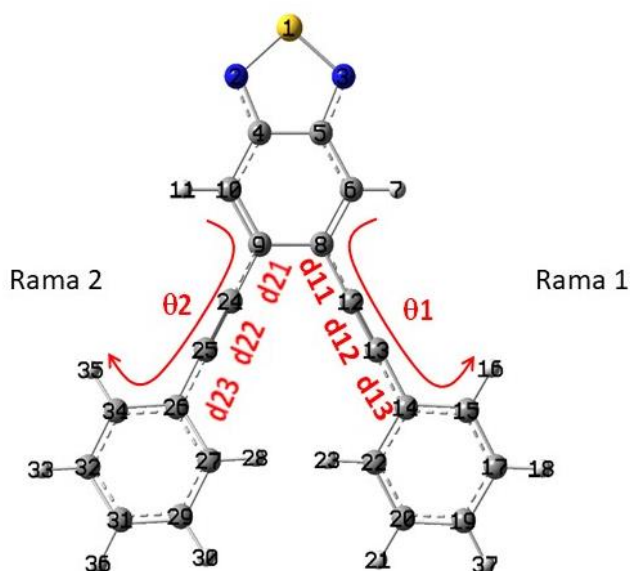
Para obtener información sobre los cambios que se producen en las distintas estructuras optimizadas en estado neutro, se han medido las distancias de enlace entre los átomos y los ángulos diedros representados en las Figuras 8 y 9, para las moléculas lineales y con forma de mariposa, respectivamente.



**Figura 8.** Molécula lin1.

Como se puede observar en la Figura 8, se han determinado las distancias de enlace  $d_{11}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{13}$ , y el ángulo diedro  $\theta_1$  para la rama 1 (a la derecha), y las distancias  $d_{21}$ ,  $d_{22}$ ,  $d_{23}$  y el ángulo diedro  $\theta_2$  para la rama 2 (a la izquierda), para todas las moléculas de la familia con forma lineal. Los valores de estos parámetros aparecen recogidos en la Tabla 2.

Para las moléculas mariposa, los parámetros geométricos calculados que se han comparado entre los compuestos de esta familia se muestran en la Figura 9.



**Figura 9.** Molécula m1

Para la familia de compuestos con forma de mariposa se han tabulado las distancias de enlace  $d_{11}$ ,  $d_{12}$  y  $d_{13}$  y el ángulo diedro  $\theta_1$ , para la rama 1, y para la rama 2 las

distancias de enlace  $d_{21}$ ,  $d_{22}$  y  $d_{33}$  y el ángulo diedro  $\theta_2$ . Los valores calculados para estos parámetros geométricos aparecen listados en la Tabla 3.

Compuesto	Distancia de enlace		Ángulo diedro	
lin1	$d_{11}$	1,414	$\theta_1$	0,00
	$d_{12}$	1,217	$\theta_2$	-0,00
	$d_{13}$	1,422		
	$d_{21}$	1,414		
	$d_{22}$	1,217		
	$d_{23}$	1,422		
lin2	$d_{11}$	1,413	$\theta_1$	0,02
	$d_{12}$	1,218	$\theta_2$	-0,01
	$d_{13}$	1,420		
	$d_{21}$	1,413		
	$d_{22}$	1,218		
	$d_{23}$	1,420		
lin3	$d_{11}$	1,412	$\theta_1$	0,00
	$d_{12}$	1,219	$\theta_2$	-0,00
	$d_{13}$	1,418		
	$d_{21}$	1,412		
	$d_{22}$	1,219		
	$d_{23}$	1,418		
lin4	$d_{11}$	1,414	$\theta_1$	0,00
	$d_{12}$	1,217	$\theta_2$	0,00
	$d_{13}$	1,419		
	$d_{21}$	1,411		
	$d_{22}$	1,218		
	$d_{23}$	1,419		
lin5	$d_{11}$	1,413	$\theta_1$	0,04
	$d_{12}$	1,218	$\theta_2$	0,06
	$d_{13}$	1,419		
	$d_{21}$	1,409		
	$d_{22}$	1,219		
	$d_{23}$	1,416		

**Tabla 2.** Distancias de enlace (en Å) y ángulos diedros (en grados) para las moléculas lineales en estado neutro calculadas con B3LYP/6-31G\* en fase gas.

En la Tabla 2 se puede observar que las distancias de enlace  $d_{12}$  y  $d_{22}$  son muy inferiores al resto de distancias ( $\sim 0.2$  Å) debido a la presencia de un triple enlace  $C\equiv C$ . La distancia  $C\equiv C$  se predice en el intervalo 1.217-1.219 Å, observándose cierta asimetría del orden de 0.001 Å en el caso de las moléculas lin4 y lin5 dado que los grupos funcionales periféricos son distintos a ambos lados de cada rama. Las



distancias de enlace de d12 y d22 son las más cortas debido a los triples enlaces y las más largas d13 y d23. En general no se observan diferencias significativas en las distancias de enlace d11 y d21. Al cambiar el grupo funcional periférico las diferencias en las distancias de enlace se encuentran en el intervalo 0.001-0.002 Å, aumentando dichas diferencias en el caso de las distancias de enlace próximas al grupo periférico, d13 y d23, estando en el intervalo 0.001-0.006 Å.

Con respecto a los ángulos diedros, en las moléculas lin1, lin3 y lin4 el valor es cero, por lo que no existe desviación de las dos ramas periféricas respecto al plano de la unidad de BTD central lo que favorece la deslocalización  $\pi$ -electrónica en toda la molécula. En el caso de las moléculas lin2 y lin5 si se predice cierta desviación respecto a la planaridad.

Compuesto	Distancia de enlace		Ángulo diedro	
m1	d11	1,421	$\theta_1$	18,25
	d12	1,216	$\theta_2$	18,18
	d13	1,424		
	d21	1,421		
	d22	1,216		
	d23	1,424		
m2	d11	1,420	$\theta_1$	17,33
	d12	1,217	$\theta_2$	17,28
	d13	1,422		
	d21	1,420		
	d22	1,217		
	d23	1,422		
m3	d11	1,419	$\theta_1$	16,26
	d12	1,218	$\theta_2$	16,24
	d13	1,420		
	d21	1,419		
	d22	1,218		
	d23	1,420		
m4	d11	1,420	$\theta_1$	23,15
	d12	1,217	$\theta_2$	14,51
	d13	1,422		
	d21	1,421		
	d22	1,216		
	d23	1,421		
m5	d11	1,421	$\theta_1$	-18,61
	d12	1,216	$\theta_2$	-17,64
	d13	1,421		
	d21	1,418		
	d22	1,218		
	d23	1,420		

**Tabla 3.** Distancias de enlace (en Å) y ángulos diedros (en grados) para las moléculas mariposa en estado neutro calculadas con B3LYP/6-31G\*.

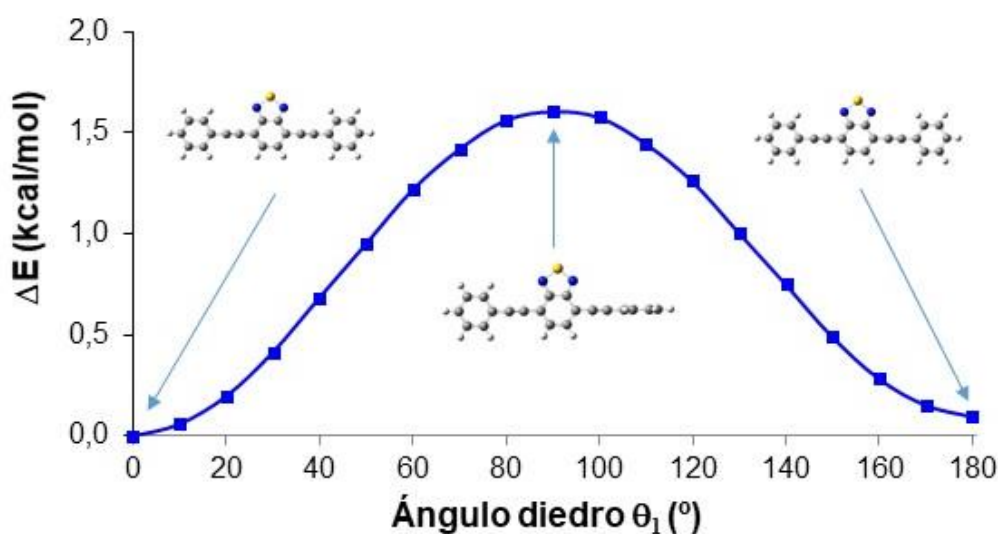
Las moléculas mariposa, como se puede observar en la Tabla 3, se comportan de manera similar a las moléculas lineales en lo que a distancias de enlace se refiere. Las distancias de enlace de d12 y d22 son las menores ( $\sim 0,2$  Å menor que el resto de distancias), debido a los triples enlaces y las más largas d13 y d23. Se puede observar que en las moléculas m1, m2 y m3 las diferencias en las distancias de enlace en ambas ramas mantienen el mismo comportamiento, del orden de  $0,001$ - $0,002$  Å, sin embargo, como ya se describió en las moléculas lineales, en m4 y m5 cambian estas distancias aproximadamente  $0,001$ - $0,003$  Å haciéndose distintas en cada una de las ramas debido a que el grupo funcional es distinto en cada una de las ramas.

En general, en ambas familias de moléculas con estructuras D-A-A, el carácter electrón atrayente del grupo ciano provoca un cierto acortamiento de las distancias de enlace en la rama en la que se encuentra.

Con respecto a los ángulos diedros, se puede observar cómo los anillos de fenilo de las ramas aparecen rotados entre  $16$  y  $23^\circ$  respecto a la unidad de BTZ como consecuencia de las mayores repulsiones estéricas existentes entre las dos ramas de las moléculas mariposa, en comparación con las moléculas lineales. Además, se puede apreciar como disminuye el valor de los ángulos de torsión de ambas ramas al pasar del compuesto m1 a m3 ya que aumenta ligeramente la planaridad de la rama al introducir los grupos  $\text{OCH}_3$  y  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  en cada una de ellas produciendo un aumento de la deslocalización electrónica en la rama sustituida. Este efecto es distinto en las moléculas m4 y m5 con diferente sustituyente en cada una de las ramas de forma que en m4 se puede observar un aumento significativo del ángulo diedro en la rama derecha de la molécula de  $\sim 5^\circ$  respecto al valor promedio del resto de moléculas de la familia y una disminución en la rama izquierda de  $\sim 3^\circ$  en la que se encuentra el grupo ciano. Sin embargo, en m5 se puede observar una disminución del ángulo diedro en la rama derecha y un ligero aumento en la rama izquierda sustituida con CN respecto a m4, tomando valores similares al resto de moléculas de la serie. Por lo tanto, cuando se sustituye uno de los grupos metoxi de m2 por un grupo ciano, se produce un mayor cambio en el ángulo diedro que cuando se sustituye en m3 un grupo dimetilamina por el grupo ciano.

## 4.2. Barreras rotacionales

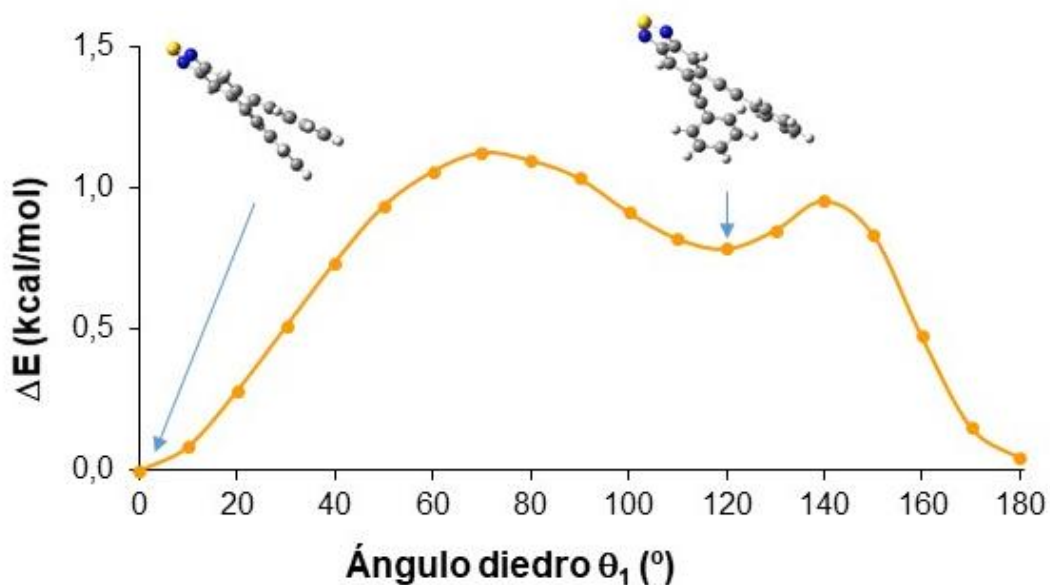
En este trabajo se ha realizado un análisis conformacional calculando las barreras rotacionales de las moléculas lineal y mariposa con el objetivo de poder estimar la mayor o menor facilidad a la rotación de los grupos periféricos respecto a la unidad central y la estabilidad relativa de las distintas conformaciones. Dicho cálculo se ha llevado a cabo sobre las moléculas lin1 y m1, sin sustituir en los extremos. Para ello se partió de las moléculas optimizadas en fase gas y se fue calculando la energía al variar el ángulo diedro desde  $0^\circ$  hasta  $180^\circ$ , a intervalos de  $10^\circ$  en una de las ramas de cada molécula. Se trata de un cálculo de barrera rotacional restringida puesto que no se lleva a cabo optimización de cada estructura rotada.



**Figura 10.** Barrera rotacional de la molécula lin1

En la Figura 10 se puede apreciar el incremento de la energía cuando el grupo fenilo periférico rota, alcanzando un máximo de energía cuando el ángulo diedro es de  $90^\circ$ . Al alcanzar  $180^\circ$  la energía vuelve a minimizarse llegando a una conformación equivalente a la primera.

Estos resultados confirman la conformación de mínima energía para la que se ha realizado el análisis de geometría en el apartado anterior.



**Figura 11.** Barrera rotacional de la molécula m1

El caso de las moléculas mariposa, como se puede ver a simple vista en la Figura 11, el perfil de la variación de energía relativa en función del ángulo de torsión no es simétrico como en la molécula lineal, dado que ambas ramas en m1 están rotadas  $18^\circ$  y la barrera es restringida de forma que una de las ramas queda congelada al variar el ángulo diedro de la otra rama de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . Como se puede apreciar en la Figura 11 el conformero más estable es el de  $0^\circ$  que corresponde con la estructura optimizada de m1 en el apartado anterior.

En cuanto a la altura de la barrera en ambos casos es muy pequeña, siendo de alrededor de 1,1 Kcal/mol para m1 y de  $\sim 1.5$  kcal/mol para lin1. Si se comparan estos resultados con los de la barrera del etano, se observa que el etano presenta una barrera de  $\sim 2.45$  kcal/mol, lo que confirma que la barrera en el caso de estas moléculas es pequeña.

### 4.3. Optimización de la geometría molecular de aniones y cationes

Otro de los objetivos de este trabajo es la optimización de la geometría molecular de los aniones y cationes en fase gas, con el fin de estimar cuanto se modifica la geometría al ionizar la molécula.

Como se hizo para las especies neutras, se han tabulado los valores de las distancias de enlace y de los ángulos diedros para las moléculas lineales y con forma de mariposa. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4, respectivamente. Además se ha tabulado la diferencia de dichos parámetros respecto a la molécula neutra, representado como  $\Delta(N-C/A)$ ,

Comp	DISTANCIAS DE ENLACE					ÁNGULO DIEDRO				
		Anión	Catión	$\Delta(N-A)$	$ \Delta(N-C) $		Anión	Catión	$\Delta(N-A)$	$ \Delta(N-C) $
lin1	d11	1,402	1,387	0,01	0,03	$\theta_1$	0,00	-0,00	0,00	0,00
	d12	1,225	1,229	-0,01	-0,01	$\theta_2$	-0,00	-0,01	0,00	0,01
	d13	1,412	1,402	0,01	0,02					
	d21	1,402	1,387	0,01	0,03					
	d22	1,225	1,229	-0,01	-0,01					
	d23	1,412	1,402	0,01	0,02					
lin2	d11	1,403	1,388	0,01	0,02	$\theta_1$	0,60	-0,00	-0,58	0,02
	d12	1,225	1,229	-0,01	-0,01	$\theta_2$	-0,62	0,00	0,61	-0,01
	d13	1,412	1,397	0,01	0,02					
	d21	1,403	1,388	0,01	0,02					
	d22	1,225	1,229	-0,01	-0,01					
	d23	1,412	1,397	0,01	0,02					
lin3	d11	1,404	1,390	0,01	0,02	$\theta_1$	-0,30	0,00	0,30	0,00
	d12	1,225	1,228	-0,01	-0,01	$\theta_2$	-0,30	0,00	0,30	0,00
	d13	1,413	1,395	0,00	0,02					
	d21	1,404	1,390	0,01	0,02					
	d22	1,225	1,228	-0,01	-0,01					
	d23	1,413	1,395	0,00	0,02					
lin4	d11	1,395	1,393	0,02	0,02	$\theta_1$	0,02	-0,00	-0,02	0,00
	d12	1,229	1,225	-0,01	-0,01	$\theta_2$	-0,00	-0,02	0,00	0,02
	d13	1,400	1,408	0,02	0,01					
	d21	1,405	1,385	0,01	0,03					
	d22	1,223	1,231	-0,00	-0,01					
	d23	1,415	1,392	0,00	0,03					
lin5	d11	1,395	1,397	0,02	0,02	$\theta_1$	0,02	0,00	0,02	0,04
	d12	1,229	1,223	-0,01	-0,00	$\theta_2$	0,40	0,00	-0,34	0,06
	d13	1,400	1,412	0,02	0,01					
	d21	1,405	1,389	0,00	0,02					
	d22	1,224	1,230	-0,00	-0,01					
	d23	1,415	1,390	0,00	0,03					

**Tabla 4.** Distancias de enlace (en Å) y ángulos diedros (en grados) para las moléculas lineales en estado catiónico (C) y aniónico (A) calculadas con B3LYP/6-31G\* en fase gas.

En la Tabla 4 se observa que cuando la molécula se ioniza, las distancias de enlace no varían significativamente, estando las diferencias en el intervalo 0.01-0.03 Å. En cuanto a los ángulos diedros, tampoco sufren desviaciones significativas, encontrándose las mayores desviaciones (del orden de 0,3° a 0,6°) al pasar de la forma neutra a la forma aniónica en el caso de lin2, lin3 y lin5.

Comp	DISTANCIAS DE ENLACE					ÁNGULO DIEDRO				
		Anión	Catión	$\Delta(N-A)$	$ \Delta(N-C) $		Anión	Catión	$\Delta(N-A)$	$ \Delta(N-C) $
m1	d11	1,416	1,401	0,00	0,02	$\theta_1$	11,14	10,24	7,11	8,01
	d12	1,222	1,227	-0,01	-0,01	$\theta_2$	11,14	10,24	7,04	7,94
	d13	1,417	1,405	0,01	0,02					
	d21	1,416	1,401	0,00	0,02					
	d22	1,222	1,227	-0,01	-0,01					
	d23	1,417	1,405	0,01	0,02					
m2	d11	1,417	1,405	0,00	0,01	$\theta_1$	12,09	10,25	5,24	7,08
	d12	1,221	1,225	-0,00	-0,01	$\theta_2$	12,10	10,25	5,18	7,03
	d13	1,417	1,402	0,00	0,02					
	d21	1,417	1,405	0,00	0,01					
	d22	1,221	1,225	-0,00	-0,01					
	d23	1,417	1,402	0,00	0,02					
m3	d11	1,416	1,409	0,00	0,01	$\theta_1$	10,83	7,44	5,43	8,82
	d12	1,222	1,224	-0,00	-0,01	$\theta_2$	14,03	7,44	2,21	8,80
	d13	1,416	1,404	0,00	0,02					
	d21	1,418	1,409	0,00	0,01					
	d22	1,221	1,224	-0,00	-0,01					
	d23	1,418	1,404	0,00	0,02					
m4	d11	1,422	1,395	-0,00	0,02	$\theta_1$	15,80	5,09	7,35	18,06
	d12	1,218	1,232	0,03	-0,01	$\theta_2$	6,36	29,20	8,15	-14,69
	d13	1,421	1,389	0,00	0,03					
	d21	1,405	1,416	0,02	0,00					
	d22	1,227	1,218	-0,01	-0,00					
	d23	1,403	1,421	0,02	0,00					
m5	d11	1,404	1,421	0,02	0,00	$\theta_1$	18.61	1.85	0.00	16.76
	d12	1,227	1,216	-0,01	0,00	$\theta_2$	6.22	47.75	11.42	-30.11
	d13	1,402	1,425	0,02	-0,00					
	d21	1,423	1,402	-0,00	0,02					
	d22	1,218	1,229	0,00	-0,01					
	d23	1,421	1,391	-0,00	0,03					

**Tabla 5.** Distancias de enlace (en Å) y ángulos diedros (en grados) para las moléculas mariposa en estado catiónico (C) y aniónico (A) calculadas con B3LYP/6-31G\* en fase gas.

En la Tabla 5 se observa que cuando las moléculas con forma mariposa se ionizan, las distancias de enlace tampoco varían significativamente, estando las

diferencias en el intervalo 0.01-0.03 Å. Sin embargo, a diferencia de las moléculas lineales, los ángulos diedros si varían significativamente al pasar de la forma neutra a las formas catiónica y aniónica observándose una mayor planarización de las ramas simétricas de los compuestos m1, m2 y m3 cuando se encuentran ionizados. Para las moléculas mariposa con estructura D-A-A, se observa la misma tendencia de planarización en la geometría del anión y para una de las ramas del catión, en cambio para este último la rama sustituida con grupo CN se encuentra rotado 15° en m4 y 30° en m5, fuera del plano molecular.

#### 4.4. Cálculo de orbitales moleculares HOMO y LUMO

En este apartado se han calculado las energías de los orbitales HOMO y LUMO de las distintas moléculas a partir de la geometría optimizada en fase gas y en disolución. En la Tabla 6 se han tabulado los valores de energía de los orbitales moleculares, junto con el bandgap HOMO-LUMO, y el momento dipolar de estas estructuras en estado fundamental ( $\mu$ , en Debye).

Compuesto	Fase gas				Disolución (THF)			
	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$E_{\text{H-L}}$	$\mu$	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$E_{\text{H-L}}$	$\mu$
<b>lin1</b>	-5.451	-2.656	2.80	1.49	-5.597	-2.801	2.80	1.98
<b>lin2</b>	-5.083	-2.463	2.62	0.91	-5.275	-2.694	2.58	1.07
<b>lin3</b>	-4.587	-2.205	2.38	1.58	-4.765	-2.548	2.22	2.27
<b>lin4</b>	-5.506	-2.860	2.65	8.82	-5.528	-2.898	2.63	10.18
<b>lin5</b>	-5.096	-2.715	2.38	11.72	-5.069	-2.820	2.25	14.12
<b>m1</b>	-5.939	-2.587	3.35	3.62	-6.019	-2.710	3.31	4.39
<b>m2</b>	-5.506	-2.403	3.10	4.92	-5.627	-2.620	3.01	5.84
<b>m3</b>	-4.956	-2.174	2.78	9.86	-5.028	-2.490	2.54	13.29
<b>m4</b>	-5.802	-2.783	3.02	4.76	-5.738	-2.799	2.94	5.77
<b>m5</b>	-5.242	-2.667	2.57	5.49	-5.139	-2.741	2.40	6.90

**Tabla 6.** Valores de los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO y *bandgap* H-L (en eV), y valores del momento dipolar (en Debye) calculados con B3LYP/6-31G\* en fase gas y en disolución de tetrahidrofurano (THF).

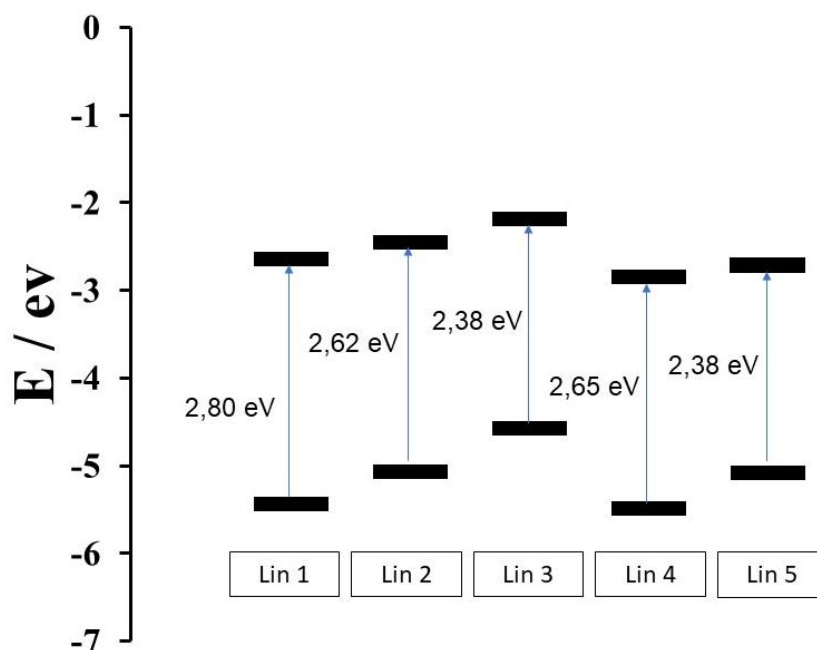
En la Tabla 6 podemos observar que el momento dipolar en fase gas no presenta diferencias notables entre los compuestos lineales y los compuestos

mariposa. Además, en este caso, los momentos dipolares de las moléculas lineales son ligeramente mayores que los calculados para las moléculas mariposa homólogas. También se desprende de la Tabla 6 que en general, salvo lin1, lin2 y lin3, el momento dipolar en disolución toma valores más altos que cuando las moléculas se encuentran en fase gas, resultando el momento dipolar más alto para las moléculas de lin4, lin5 y m3. El interés en predecir el momento dipolar en disolución radica en el hecho de que aquellas moléculas más polares serán más sensibles a la polaridad del disolvente y por tanto este hecho se vería reflejado en el correspondiente espectro de absorción, efecto que se conoce como solvatocromismo, mientras que en las moléculas menos polares se verán menos afectados el espectro de absorción al variar la polaridad del disolvente.

En el trabajo experimental de Wang et al., los resultados de estos momentos dipolares son del orden a los calculados, comprobándose que las moléculas lin4, lin 5 y m3 en estado fundamental presentan el mayor valor de momento dipolar en disolución de THF.

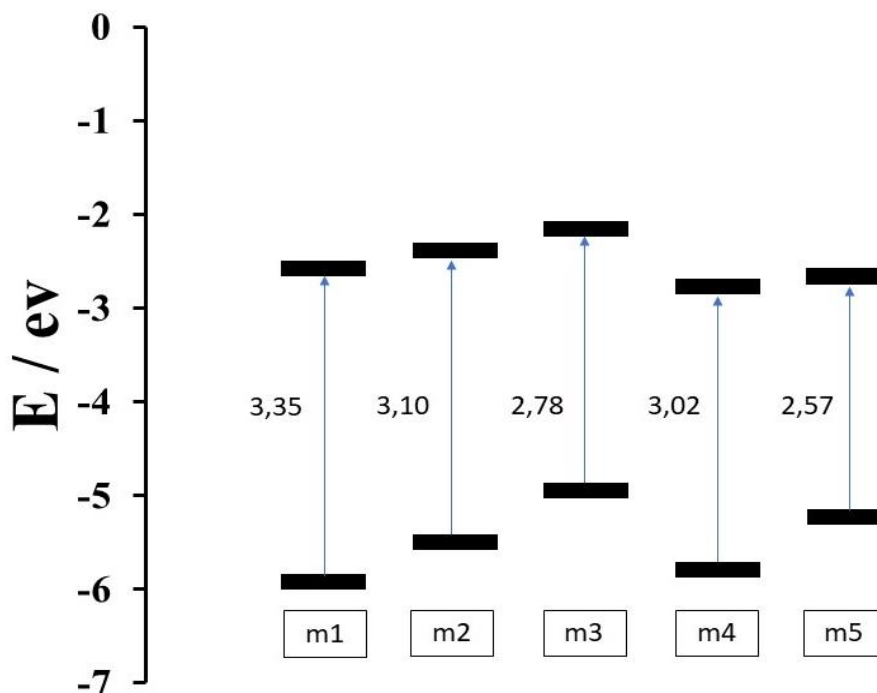
A continuación, en la Figura 12 se muestran los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO y el bandgap para las moléculas lineales y mariposa. De cara a la aplicación de estos compuestos en OLED, conviene que el bandgap sea lo menor posible para favorecer la recombinación de huecos y electrones y la formación del excitón.





**Figura 12.** Niveles de energía del HOMO, LUMO y bandgap de las moléculas lineales

En la Figura 12 se observa que para la molécula lin3, con dos sustituyentes de dimetilamina, presenta unos valores de energía HOMO y LUMO más altos que el resto de las moléculas lineales, siendo el valor del bandgap de 2.4 eV que es el más bajo de todos junto con el calculado para la molécula lin5, con sustituyentes diferentes de dimetilamina y ciano. Se puede observar que, aunque para las moléculas lin3 y lin5 se prediga el mismo bandgap, que además es el menor valor de la serie, al cambiar uno de los grupos dimetilamina por un grupo ciano ambos HOMO y LUMO se estabilizan energéticamente en relación con los orbitales de la molécula lin3. Los resultados también indican que el compuesto lin4 presenta una mayor estabilización del HOMO y LUMO en comparación con las demás moléculas lineales. Para la molécula sin sustituir lin 1, se calcula el mayor valor de bandgap y la sustitución con grupos dadores o aceptores de electrones conduce a la reducción del bandgap entre 0,2 y 0,5 eV.



**Figura 13.** Niveles de energía del HOMO, LUMO y bandgap de las moléculas mariposa

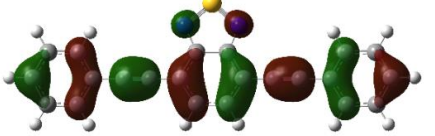
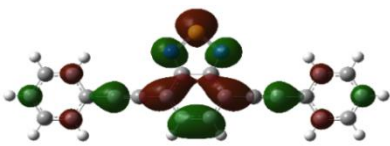
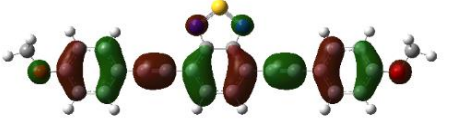
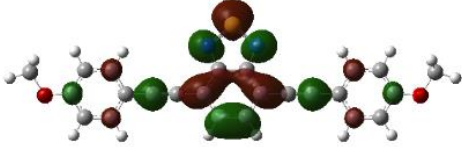
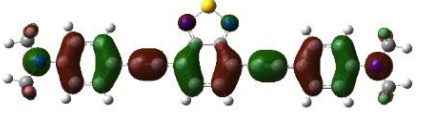
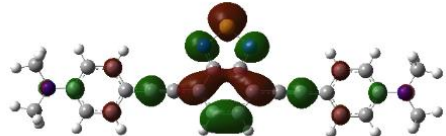
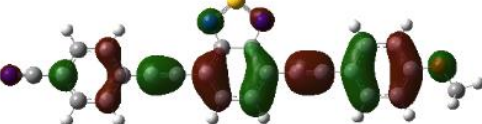
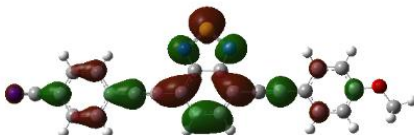
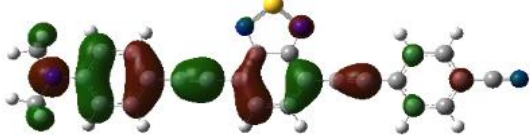
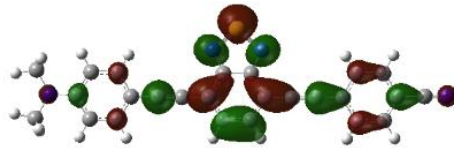
En la Figura 13 se representan los niveles de energía HOMO y LUMO junto con el bandgap de las moléculas mariposa. Como se puede observar, la tendencia es muy similar a la discutida para las moléculas lineales, aunque en general presentan valores de bandgap más grandes que los estimados para las moléculas lineales. La molécula para la que se predice el menor valor de bandgap de 2,6 eV es m5 con sustituyentes finales de dimetilamina y ciano. Como ocurre con las moléculas lineales, los menores valores de bandgap se predicen para las moléculas m3 y m5, aunque en este caso se predicen valores distintos.

El valor más grande de bandgap, como ocurre con las moléculas lineales, se predice para la molécula mariposa sin sustituir m1 y también se produce una reducción del bandgap entre 0,3 y 0,6 eV cuando se introduce en ambas ramas metoxi o dimetilamina, y más aún, cuando se cambia uno de estos sustituyentes por el grupo ciano. Destacar también de esta molécula que presenta el nivel del HOMO más bajo con respecto a las demás moléculas.

Analizando la Figura 13 se observa la tendencia de los valores de energía del HOMO y LUMO a disminuir según la secuencia  $m1 > m2 > m3$  con comportamiento similar a las moléculas lineales. Para las mariposas con estructura D-A-A, m3 y m4,

se vuelven a estabilizar las energías del HOMO y LUMO respecto a las moléculas con estructura D-A-D y el mismo tipo de sustituyente.

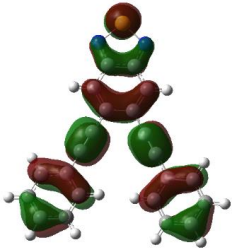
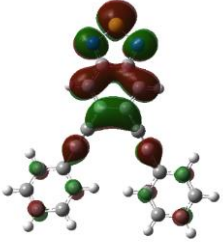
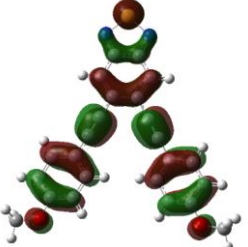
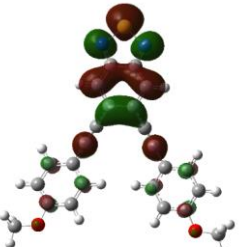
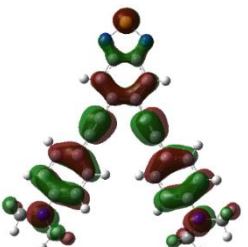
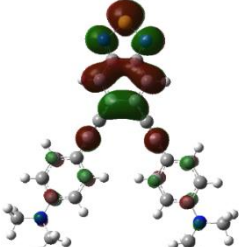
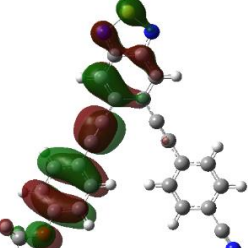
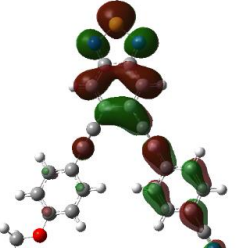
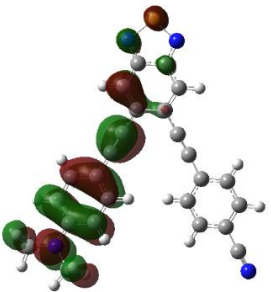
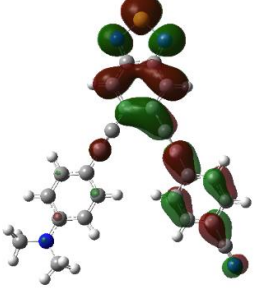
En las Figuras 14 y 15 se han representado los orbitales moleculares HOMO y LUMO en fase gas de las moléculas lineales y mariposa, respectivamente.

HOMO	LUMO	
		lin1
		lin2
		lin3
		lin4
		lin5

**Figura 14.** Representación de los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas lineales calculados con B3LYP/6-31G\* en fase gas (isocontorno de la representación: 0.02 u.a.)

En la Figura 14 se puede observar que para las moléculas lin1, lin2 y lin3 la densidad electrónica en el orbital HOMO se deslocaliza de forma similar a lo largo de toda la molécula, mientras que en el LUMO está localizada en la unidad de BTB. Se

observa que cuando se introduce el grupo ciano, el LUMO llega a extenderse hasta este sustituyente.

HOMO	LUMO	
		m1
		m2
		m3
		m4
		m5

**Figura 15.** Representación de los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas mariposa calculados con B3LYP/6-31G\* en fase gas (isocontorno de la representación: 0.02 u.a.).

En la Figura 15 se puede observar que en las moléculas mariposa se produce un comportamiento similar a las lineales, estando el LUMO localizado en la unidad de BTM para los compuestos D-A-D y se extiende hasta el grupo ciano cuando se trata de los compuestos D-A-A. El orbital HOMO aparece deslocalizado en toda la molécula con forma de mariposa incluido el núcleo de BTM, aunque no se extiende sobre las ramas que contiene el grupo ciano como sustituyente.

#### **4.5. Cálculo de espectros de absorción y comparación con datos experimentales.**

Gracias a los cálculos TD-DFT se han podido determinar los valores de las longitudes de onda de las transiciones electrónicas de los diez compuestos estudiados en tetrahidrofurano. Se ha partido de las estructuras optimizadas en disolución y se han calculado las diez primeras transiciones electrónicas, mostrándose en las Tablas 7 y 8 aquellas para las que se calculan mayores valores de fortaleza del oscilador ( $f \geq 0,1$ ). También se muestra la contribución de los orbitales moleculares a cada transición. Estas transiciones electrónicas se producen desde el estado fundamental  $S_0$  a distintos estados excitados  $S_n$ .

En la Tabla 7 se muestran los valores de energía y de longitud de onda calculada ( $\lambda^{cal}$ ) para las transiciones  $S_0 \rightarrow S_n$  y los determinados experimentalmente ( $\lambda^{exp}$ ) en el trabajo de Wang et al. junto con la contribución de los orbitales moleculares a cada transición con porcentajes superiores al 10%.

	Transición	$\lambda^{cal}/nm$ (E /eV)	$\lambda^{exp}/nm$ (E /eV)	f	Contribución ( $\geq 10\%$ )
<b>lin1</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	509,4 (2,43)	411 (3,02)	0,83	HOMO $\rightarrow$ LUMO (98,7)
	$S_0 \rightarrow S_3$	339,0 (3,66)	300 (4,13)	1,20	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (97,5)
<b>lin2</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	557,7 (2,22)	433 (2,86)	0,88	HOMO $\rightarrow$ LUMO (99,1)
	$S_0 \rightarrow S_3$	351,8 (3,52)	312 (3,97)	1,47	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (97,5)
<b>lin3</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	656,1 (1,89)	492 (2,52)	0,95	HOMO $\rightarrow$ LUMO (99,5)
	$S_0 \rightarrow S_3$	383,0 (3,24)	324 (3,83)	1,53	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (92,0)
	$S_0 \rightarrow S_4$	374,1 (3,31)		0,18	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (91,8)
<b>lin4</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	540,0 (2,30)	423 (2,93)	1,08	HOMO $\rightarrow$ LUMO (99,0)
	$S_0 \rightarrow S_3$	377,8 (3,28)	313 (3,96)	0,81	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (74,9); HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (20,9)
<b>lin5</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	629,0 (1,97)	480 (2,58)	1,02	HOMO $\rightarrow$ LUMO (99,3)
	$S_0 \rightarrow S_3$	418,6 (2,96)		0,76	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (51,8); HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (45,4)
	$S_0 \rightarrow S_4$	332,2 (3,73)	325 (3,81)	0,83	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (72,4); HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (21,6)

**Tabla 7.** Energía (en eV), longitud de onda (en nm) y fortaleza del oscilador ( $f$ ) calculados en THF para las moléculas lineales. Contribución de los orbitales moleculares  $>10\%$ .

Para la molécula lin1 se aprecian dos transiciones electrónicas intensas ( $S_0 \rightarrow S_1$  y  $S_0 \rightarrow S_3$ ) mostrando la mayor fortaleza del oscilador ( $f=1,20$ ) la transición  $S_0 \rightarrow S_3$  que se corresponde con una transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 con una contribución de un 97,5%. La transición  $S_0 \rightarrow S_1$  es mayoritariamente HOMO  $\rightarrow$  LUMO.

También para las moléculas lin2 y lin3 la mayor fortaleza del oscilador se predice para la transición  $S_0 \rightarrow S_3$  que se corresponde con una transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 con contribución del 97,5% y 92%, respectivamente.

Para las moléculas lin4 y lin5, la transición más intensa es la  $S_0 \rightarrow S_1$  que se corresponde con una transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO a 99%.

Se puede apreciar que el cambio de sustituyente desde lin1 a lin3 y desde lin4 a lin5 produce un desplazamiento en su máximo de absorción desde 509 a 629 nm,

esto quiere decir que los máximos de absorción se desplazan hacia el rojo en el espectro.

Comparando los datos de longitudes de onda calculados en la Tabla 7 y los datos experimentales del trabajo de Wang (Wang, et al., 2019) se puede observar que las longitudes de onda calculadas son ligeramente superiores a las experimentales, es decir, que están ligeramente sobreestimadas y aparecen desplazadas en el espectro hacia el rojo respecto a las experimentales. Las diferencias entre los datos calculados y experimentales para la transición menos energética son del orden de 0.6 eV, que están dentro del margen que se obtiene en este tipo de estudios.

En Tabla 8 se recogen las transiciones electrónicas para las moléculas mariposa junto con los datos experimentales. Para la molécula m1 se puede observar que la transición con mayor fuerza del oscilador ( $f=0,48$ ) es la que corresponde a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  y pertenece a una transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO con una contribución del 95,6%.

En la molécula m2 se predicen tres transiciones con una apreciable fortaleza del oscilador, tomado el valor de  $f=0,50$  la transición menos energética  $S_0 \rightarrow S_1$  que es una transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO con una contribución del 97,4%.

En la molécula m3 se calculan cuatro transiciones, siendo la transición  $S_0 \rightarrow S_4$  la que presenta el mayor valor de  $f=0,91$ , y se corresponde con una transición HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 con una contribución del 93,5%.

La molécula m4 posee cinco transiciones a tener en cuenta atendiendo al valor de  $f$ , siendo el mayor de ellos  $f=0,58$  asociado a una transición  $S_0 \rightarrow S_5$ , y se corresponde en mayor medida a la transición HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO con una contribución del 66,7%.

La molécula m5 posee también al igual que la anterior cinco transiciones electrónicas con una fuerza del oscilador apreciable, resultando el mayor de ellos  $f=1,30$  para la transición  $S_0 \rightarrow S_6$  que se corresponde con una transición mayormente HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 con una contribución del 61,5%.

	Transición	$\lambda^{cal}/nm$ (E /eV)	$\lambda^{exp}/nm$ (E /eV)	f	Contribución ( $\geq 10\%$ )
<b>m1</b>	S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub>	419,1 (2,96)	373 (3,32)	0,48	HOMO → LUMO (95,6)
	S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub>	328,8 (3,77)	281 (4,41)	0,34	HOMO → LUMO+1 (98,4)
<b>m2</b>	S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub>	460,2 (2,69)	393 (3,15)	0,50	HOMO → LUMO (97,4)
	S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub>	344,2 (3,60)		0,43	HOMO → LUMO+1 (98,3)
	S <sub>0</sub> → S <sub>5</sub>	325,2 (3,81)	283 (4,38)	0,56	HOMO-1 → LUMO+1 (71,7); HOMO-3 → LUMO (18,6)
<b>m3</b>	S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub>	543,3 (2,28)		0,07	HOMO-1 → LUMO (99,2)
	S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub>	543,2 (2,28)	439 (2,82)	0,50	HOMO → LUMO (98,1)
	S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub>	380,8 (3,26)		0,40	HOMO → LUMO+1 (98,6)
	S <sub>0</sub> → S <sub>4</sub>	355,7 (3,48)	309 (4,01)	0,91	HOMO-1 → LUMO+1 (93,5)
<b>m4</b>	S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub>	482,6 (2,57)		0,18	HOMO → LUMO (97,9)
	S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub>	398,3 (3,11)		0,27	HOMO-1 → LUMO (83,7); HOMO → LUMO+1 (14,1)
	S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub>	378,3 (3,28)	368 (3,37)	0,56	HOMO → LUMO+1 (82,4); HOMO-1 → LUMO (13,1)
	S <sub>0</sub> → S <sub>4</sub>	331,3 (3,74)		0,35	HOMO-1 → LUMO+1 (67,9); HOMO-2 → LUMO (25,5)
	S <sub>0</sub> → S <sub>5</sub>	325,7 (3,81)	300 (4,13)	0,58	HOMO-2 → LUMO (66,7); HOMO-1 → LUMO+1 (24,1)
<b>m5</b>	S <sub>0</sub> → S <sub>1</sub>	599,3 (2,07)		0,16	HOMO → LUMO (98,5)
	S <sub>0</sub> → S <sub>2</sub>	449,7 (2,76)	442 (2,80)	0,33	HOMO → LUMO+1 (97,1)
	S <sub>0</sub> → S <sub>3</sub>	391,4 (3,17)	350 (3,54)	0,51	HOMO-1 → LUMO (95,3)
	S <sub>0</sub> → S <sub>5</sub>	336,4 (3,68)		0,39	HOMO → LUMO+2 (63,6); HOMO-1 → LUMO+1 (33,0)
	S <sub>0</sub> → S <sub>6</sub>	323,4 (3,83)	298 (4,16)	1,30	HOMO-1 → LUMO+1 (61,5); HOMO → LUMO+2 (31,7)

**Tabla 8.** Energía (en eV), longitud de onda (en nm) y fortaleza del oscilador (*f*) calculados en disolución de THF para las moléculas mariposa. Contribución de los orbitales moleculares >10%.



Si se comparan los valores de la transición de menor energía calculados para las moléculas m1, m2 y m3 se puede observar que siguen una tendencia parecida a las de las moléculas lineales, y los máximos de absorción calculados aparecen desplazados hacia el rojo a medida que se avanza en la serie desde m1 a m3 y desde m4 a m5. Este efecto también se ha observado para el caso de las moléculas lineales.

Comparando las longitudes de onda que se han calculado con los datos experimentales obtenidos en el trabajo de Wang (Wang, et al., 2019) para las moléculas mariposa, se puede concluir que las moléculas m1, m2 y m3 presentan diferencias mayores ( $\sim 0.4-0.5$  eV) que en el caso de las moléculas m4 y m5 ( $< 0.1$  eV), por lo que en las tres primeras moléculas mariposa las longitudes de onda calculadas estarán desplazadas al rojo respecto a las experimentales, obteniendo una mejor concordancia para las moléculas m4 y m5.

#### **4.6. Optimización de la geometría molecular en estado excitado**

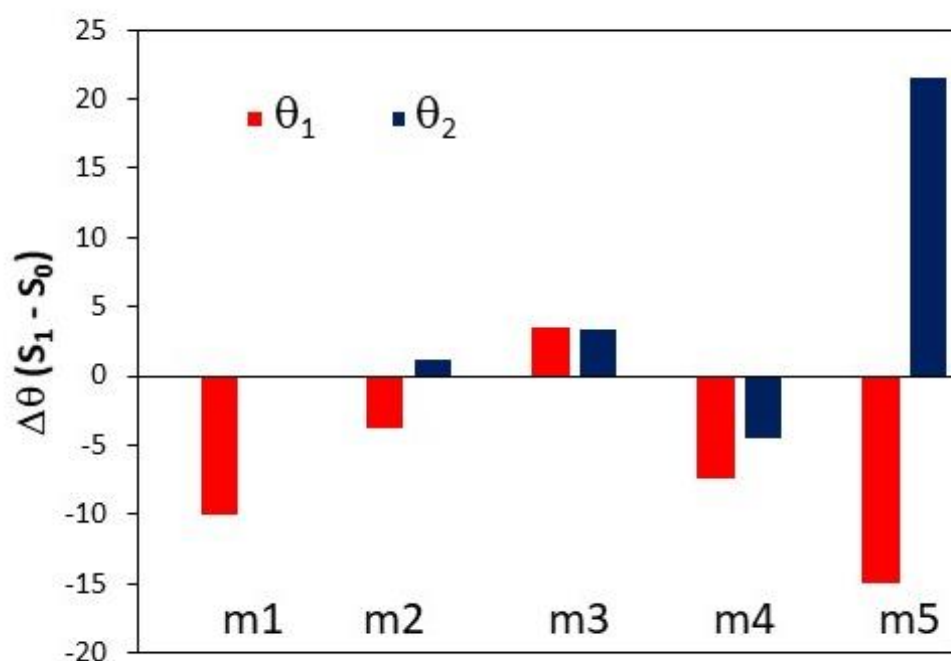
Para concluir este trabajo, se ha llevado a cabo la optimización de la geometría molecular del primer estado excitado  $S_1$ . En la Tabla 9 se han tabulado los valores calculados para los ángulos diedros en cada una de las ramas de las moléculas lineales y mariposa, de la misma manera que se llevó a cabo en el análisis de las moléculas neutras en su estado fundamental,  $S_0$ .

Al comparar la geometría molecular en  $S_0$  y  $S_1$  se observa que los ángulos diedros de las moléculas lineales en estado excitado  $S_1$  son muy similares a los de las mismas moléculas en estado fundamental, siendo su diferencia en la mayoría de los casos del orden de  $0,00001^\circ$  aproximadamente. Sin embargo, en las moléculas mariposa si se han predicho diferencias significativas, las cuales se recogen en la Tabla 9.

En la Figura 16 se han representado las diferencias en los valores de los ángulos diedros  $\theta_1$  y  $\theta_2$  estimados para las moléculas mariposa optimizadas en estado fundamental y estado excitado.

Molécula		S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	$\Delta (S_1-S_0)$	$\mu$
m1	$\theta_1$	16,52	6,44	-10,08	4.83
	$\theta_2$	16,53	16,33	-0,20	
m2	$\theta_1$	15,47	11,72	-3,75	6.72
	$\theta_2$	15,47	16,69	1,22	
m3	$\theta_1$	13,54	16,98	3,44	14.08
	$\theta_2$	13,54	16,91	3,37	
m4	$\theta_1$	15,10	7,62	-7,48	6.43
	$\theta_2$	14,47	9,94	-4,53	
m5	$\theta_1$	16,83	1,93	-14,90	7.26
	$\theta_2$	12,56	34,10	21,54	

**Tabla 9:** Ángulos diedros (en grados) de las moléculas mariposa en estado fundamental S<sub>0</sub> y en estado excitado S<sub>1</sub>. Valores de momentos dipolares (en Debye) calculados en el estado S<sub>1</sub>.



**Figura 16.** Representación mediante un diagrama de barras de las diferencias  $\Delta (S_1 - S_0)$ .

En la Figura 16 se puede apreciar que las diferencias más notables se calculan para la molécula m5, que reduce el ángulo diedro ( $\theta_1$ )  $\sim 15^\circ$  al pasar del estado S<sub>0</sub> al S<sub>1</sub>.

En la molécula m1 se puede ver que solamente una de sus ramas reduce el ángulo diedro ( $\theta_1$ ) de forma notable ( $\sim 10^\circ$ ), mientras que el ángulo diedro de la otra rama ( $\theta_2$ ) no sufre modificación después de la excitación.

La molécula m4 también presenta una modificación apreciable en los ángulos diedros  $\theta_1$  y  $\theta_2$  aunque algo menos notable que los casos anteriores.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se han estudiado una serie de moléculas de formas lineal y mariposa, las cuales son sistemas D-A-D y D-A-A que utilizan un núcleo de BTB como aceptor de electrones, para poder predecir después distintas propiedades optoelectrónicas y fotofísicas mediante el uso del programa Gaussian 09, llegando a las siguientes conclusiones:

- Gracias a la optimización de la geometría molecular de los compuestos, lineales y mariposa, tanto en estado neutro como estados aniónico y catiónico, se ha podido determinar que las moléculas lineales son planas, mientras que en las moléculas mariposa se predice un ángulo diedro en torno a  $18^\circ$ .
- El estudio realizado sobre el cálculo de barreras rotacionales ha confirmado la geometría más estable.
- El análisis de los orbitales moleculares pone de manifiesto que el orbital LUMO se encuentra localizado en el núcleo BTB, tanto en moléculas lineales como mariposa. Sin embargo, al introducir el grupo ciano este orbital se localiza en la rama que contiene a este grupo. Además, los valores de bandgap se reducen cuando la molécula contiene grupos ciano.
- En el cálculo de los espectros de absorción se concluye que las transiciones menos energéticas entre el estado  $S_0$  y el excitado  $S_1$  se corresponden con la transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO y, además, al avanzar en las series de moléculas lineal y mariposa se produce el desplazamiento de los máximos de absorción hacia el rojo, coincidiendo con lo observado experimentalmente.

- Con respecto a la optimización de la geometría en el estado excitado se pudo observar que las mayores diferencias estructurales con respecto a las moléculas en estado fundamental se producen en las moléculas mariposa, en concreto, las que poseen los grupos ciano.

De esta manera, y como se ha podido ver en la discusión de resultados, las moléculas mariposa que contienen los grupos ciano, como son m4 y m5 son unas buenas candidatas para utilizar en la tecnología OLED.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Atkins, P.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*. United States: Oxford University, 2006

Bertrán Rusca, J.; Branchadell Gallo, V.; Moreno Ferrer, M.; Sodupe Roure, M. *Química Cuántica*. Síntesis, S.A., 2002.

Chamorro Posada, P.; Martín Gil, J.; Martín Ramos, P.; Navas García, L.M. *Fundamentos de la Tecnología OLED*. Mata Digital, S.L., 2008.

Dennington, R.; Keith T.; Millam, J. *GaussView, Version 5*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.

Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B.G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H.P.; Ortiz, J.V.; Izmaylov, A.F.; Sonnenberg, J.L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V.G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J.M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Fox, D.J.; *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc.; Wallingford, CT (2016).

Gudeika, D.; Miasojedovas, A.; Bezikonnyi, O.; Volyniuk, D.; Gruodis, A.; Jursenas, S.; Grazulevicius, J.V. Differently substituted benzothiadiazoles as charge-transporting emitters for fluorescent light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*, 2019, 166, 217-225.

Han, X.; Gong, W.; Tong, Y.; Wei, D.; Wang, Y.; Ding, J.; Hou, H.; Song, Y.; Synthesis and properties of benzothiadiazole-pyridine system: The modulation of optical feature. *Dyes and Pigments*, 2016, 137, 135-142.

Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S.A. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4556-4573.

Lakowicz, J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, 2006.

Levine, I.N. Química Cuántica. Prentice Hall., 2001.

Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D. and Tang, B. Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.*, 2001, 1740-1741.

Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. Principios de Análisis Instrumental. McGraw Hill, 2001.

Tang, B.Z.; Chen, Y.; Lam, J.W.Y.; Kwok, R.T.K.; Liu, B.; Aggregation-induced emission: fundamental understanding and future developments. *Mater. Horiz.*, 2019, 6, 428-433.

Wang, Z.; Peng, Z.; Huang, K.; Lu, P.; Butterfly-shaped  $\pi$ -extended benzothiadiazoles as promising emitting materials for White OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 6706-6713.