

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – FÍSICA (INSTITUTO DE  
CIENCIA MOLECULAR)

ANÁLOGOS TIOFÉNICOS DEL TCNQ: ESTUDIO TEÓRICO  
DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y  
ELECTRÓNICAS

BEGOÑA MILIÁN MEDINA

UNIVERSITAT DE VALENCIA  
Servei de Publicacions  
2004

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 16 de Juliol de 2004 davant un tribunal format per:

- D. Ignacio José Nebot Gil
- D. Maurizio Cossi
- D. Juan Teodomiro López Navarrete
- D. Juan José Novoa Vide
- D. Ignacio Nilo Tuñón García De Vicuña

Va ser dirigida per:

D. Enrique Ortí Guillén

D. Rosendo Pou Amérigo

©Copyright: Servei de Publicacions  
Begoña Milián Medina

---

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-1452-2

Edita: Universitat de València  
Servei de Publicacions  
C/ Artes Gráficas, 13 bajo  
46010 València  
Spain  
Telèfon: 963864115



Departamento de Química Física  
Instituto de Ciencia Molecular

Análogos Tiofénicos del TCNQ:  
Estudio Teórico de las Propiedades  
Estructurales y Electrónicas

Memoria de Tesis Doctoral presentada por  
Begoña Milián Medina

Valencia, abril de 2004

D. Enrique Ortí Guillén y D. Rosendo Pou Amérigo, Profesores Titulares de Química Física del Departamento de Química Física de la Universitat de València

CERTIFICAN

Que la memoria presentada por la Licenciada Begoña Milián Medina bajo el título **“Análogos tiofénicos del TCNQ: estudio teórico de las propiedades estructurales y electrónicas”** corresponde a su Tesis Doctoral y ha sido realizada bajo su dirección, autorizando mediante este escrito la presentación de la misma.

En Burjassot, a 8 de Abril de 2004.

Dr. Enrique Ortí Guillén

Dr. Rosendo Pou Amérigo

*A mi familia,  
a mis amigos.*

## *Agradecimientos*

Desde bien pequeña, mis padres se han preocupado por enseñarme eso de que “es de bien nacido el ser agradecido”, y ésta es una buena ocasión para ponerlo en práctica.

Han pasado casi cinco años desde que decidí tomar el camino de la vida investigadora y, en todo este tiempo, muchas son las personas que han tenido algo que ver conmigo y, en consecuencia, con el libro que ahora tienes entre manos: mi Tesis Doctoral.

La realización de un trabajo, del tipo que sea, siempre cuenta con dos tipos de apoyos, el de tipo técnico, y el de carácter humano. En mi caso, la parte técnica se refiere al disfrute de una beca de formación de personal universitario concedida por el Ministerio de Educación y Ciencia. Por otro lado, los medios para la realización de los trabajos han provenido de la Universitat de València y de su Servei d'Informàtica, gracias a los cuales, he tenido la oportunidad de trabajar con Tiberio, Jifa, Bohr, Lewis, Slater y Hückel.

Por lo que se refiere a la parte humana, sé que por mucho que me extienda, nunca será suficiente para agradecer del todo el apoyo, cariño y comprensión que he recibido por parte de tanta gente.

Quisiera comenzar dando las gracias al grupo. En primer lugar, al “jefe”, Enrique, sin el cual, este trabajo habría sido mucho más difícil. Elegirte como director de tesis ha sido una de las decisiones más

acertadas que he tomado. Gracias a ti, a tu implicación, a tus consejos y valoraciones, sé que éste es un trabajo bien hecho, algo que me llena de satisfacción. Muchas gracias por dejarme trabajar contigo.

A Rosendo, mi segundo director, y fuente incombustible de optimismo. Desde el principio he podido contar contigo para todo lo que he necesitado. Pero sin duda, has jugado un importantísimo papel ya casi al final, al darle a la tesis el empujón que le hacía falta. Muchas gracias por tu tiempo y por tu esfuerzo.

Y si esta tesis tiene dos directores, también tiene dos padrinos, Pedro y Rafa. Vosotros me habéis enseñado a utilizar las máquinas y los programas necesarios para presentar los resultados. Vosotros habéis tenido que lidiar con los problemas más variopintos relativos a: *este cálculo no sale, esta figura no se ve*, y siempre me habéis dado soluciones. Muchas gracias por "apadrinarme".

A continuación, quisiera dar las gracias al departamento, lugar en el que, por razones históricas, nunca me he sentido una extraña. Aquí he compartido mi tiempo con personas que ya formaban parte de mi vida antes de ser mis profesores y que han seguido mi trayectoria de una forma especial. Nacho, Pepe, me habéis visto crecer, y estáis en mi memoria desde que tengo recuerdos. Gracias, porque sé que estáis ahí. Manoli, he tenido la suerte de poder trabajar contigo y de este modo comprobar que todo lo que se dice y se escribe sobre ti, es completamente cierto. Gracias por tu tiempo. Al pasillo de química teórica y al resto del departamento, gracias por contribuir al clima agradable de trabajo que se respira, porque a pesar de "los más y los

menos”, “los más” hacen que “los menos” sean mucho menos importantes. Me gustaría también dar las gracias a M<sup>a</sup> José, Ana, Teresa, María y M<sup>a</sup> Jesús, por facilitarme la existencia.

A la sala de becarios y sus alrededores; a los que están y a los que ya se han ido, porque es con ellos con los que más horas he pasado. Porque son los que me aguantan día a día, y eso incluye días muy buenos y días horribles. A Mer y Merche, que aportan la vena maternal al despacho y, con ella, la paciencia (Merche, tienes una paciencia infinita). A José Vicente, una persona entrañable, entusiasta y con quien debe resultar muy difícil no llevarse bien. A mis compañeros de agujero, primero en el 0.75 y ahora en el 1.30, con quienes he compartido prácticamente todos mis momentos desde que entré aquí. Óscar “el sueco”, Julio, Víctor, Vicente y Álex, con vosotros, además, he compartido un mes inolvidable en Castellón. JM, junto con Óscar “el informático”, os habéis convertido en mi servicio técnico particular además de en dos grandes apoyos. Montse y Bouty, es imposible daros las gracias con palabras cuando vuestros han sido los abrazos y las miradas de complicidad, justo en los momentos precisos. A los vecinos del cuarto, Ximo y Pau, con su visión “orgánica” de las cosas. Gracias por los buenos ratos. A Javi y Silvia, con su derroche de simpatía, gracias por contagiarme las sonrisas. A los compañeros temporales, Elena, Corinne, M<sup>a</sup> Carmen y Dani, ha sido un placer haceros hueco. A los nuevos becarios, Juanjo, Dani y Gloria, sois un gran relevo y ¡que sigan las meriendas!



El lado inorgánico de la química también merece mis más sinceras gracias. Álex y Alicia, ya son muchos años caminando juntos y espero que sean muchos más. Es un lujo poder contar con personas como vosotros. Alicia, juntas hemos reído y hemos llorado. Lo que significas para mi no tiene palabras. Muchas gracias por haber compartido conmigo tantas cosas.

En todo este tiempo he tenido la suerte de estar rodeada de personas cercanas y accesibles como Teo y Víctor, mis profesores de Málaga, quienes le han puesto el acento andaluz a una parte muy productiva de mi trabajo. Gracias por acogerme tan calurosamente, a pesar de la lluvia.

Ora mi piacerebbe ringraziare a tutti quelli che hanno permesso che la mia esperienza napoletana sia stata straordinaria. Napoli è diventata per me una città magica. Lá ho trovato quello di qui avevo bisogno prima di partire. In cambio, una parte di me è rimasta con loro. Grazie Luigi, per la tua ospitalità, generosità e per ospitarmi nella vostra casa. Grazie anche per la pazienza d'insegnarmi l'italiano con i films. Grazie a tutte le persone di Monte Sant'Angelo, specialmente, a "le ragazze del cluster", Cathy, Emma, Magda e Gloria. Voi siete le mie amiche italiane. Caterina, tante grazie per condividere il tuo tempo con me. Maurizio, grazie per avermi introdotto nel "mondo del solvente" e per l'opportunità di lavorare con voi. A tutti gli altri, Romina, Constanzo, Rosa Maria, Valeria, Silvia, ..., grazie per avermi coinvolto nelle vostre vite. E Roberto, sei una persona speciale per me. Grazie mille perché dall'inizio mi hai fatto sentire come a casa mia.

Y aunque hasta aquí no lo parezca, también tengo una vida fuera de la Universidad, y de ella son protagonistas personas a las que les debo mucho.

Se dice que la música amansa a las fieras. En mi caso, el coro me relaja, me ayuda a desconectar y me permite ser “yo” en mi estado más natural. Representa el ámbito en el que canto, grito, juego, salto, bailo, siento, río... sin preocuparme por nada. Aquí he encontrado grandes amigos, compañeros de viaje y de emociones. Nombrarlos a todos sería hacer una lista demasiado larga, así que espero que con estas líneas se sientan todos llamados por su nombre y reciban el mensaje: gracias.

A mis amigos del colegio, Balta, Asun, Jose, Cris, Juanan, Elena, Juan y Eva, y de la facultad, Ana, Rocío, Mabel, Pablo, Alejandro, Cristina, Ana e Irene. A mi amiga Vanessa, incondicional incluso desde Holanda. A todos ellos, muchas gracias por haber conseguido arrancarme mil sonrisas.

Y cómo no, gracias a mi familia, mis cimientos. Desde mi Abu, que siempre me ha mostrado su orgullo por todo lo que he hecho, que valora mi trabajo como la que más y que tiene una alegría y unas ganas de vivir que yo quiero para mi cuando sea como ella. A mi hermana, compañera de juegos y de vida. Y a mis padres, papá y mamá, por haberme inculcado tanta curiosidad hacia las cosas y haberme enseñado a disfrutar aprendiendo. Por haberme dejado elegir siempre, y por haber estado *ahí* en los momentos buenos, en los malos y en los regulares. MUCHAS GRACIAS.

# Prólogo

*De las Ciencias y las Artes.<sup>§</sup>*

....

*P. ¿Qué es Ciencia?*

*R. Un conocimiento cierto y evidente de alguna cosa.*

*P. ¿Cómo se puede adquirir cualquier conocimiento?*

*R. Por la demostración y experiencia.*

*P. ¿De qué modo puede la demostración dar este conocimiento?*

*R. Por un discurso y discernimiento exacto, apoyado en principios necesarios e infalibles, que producen consecuencias de igual naturaleza.*

....

La palabra "ciencia", que procede del latín *scientia*, se define como el cuerpo de doctrina metódicamente formado y ordenado, que constituye un ramo particular del saber humano (R.A.E.).

Cuando se trata de estudiar el modo en que la ciencia se difunde, se recurre a modelos. Entre ellos, el más antiguo, es el llamado modelo arborescente. Uno debe remontarse al siglo IV antes de Cristo para

---

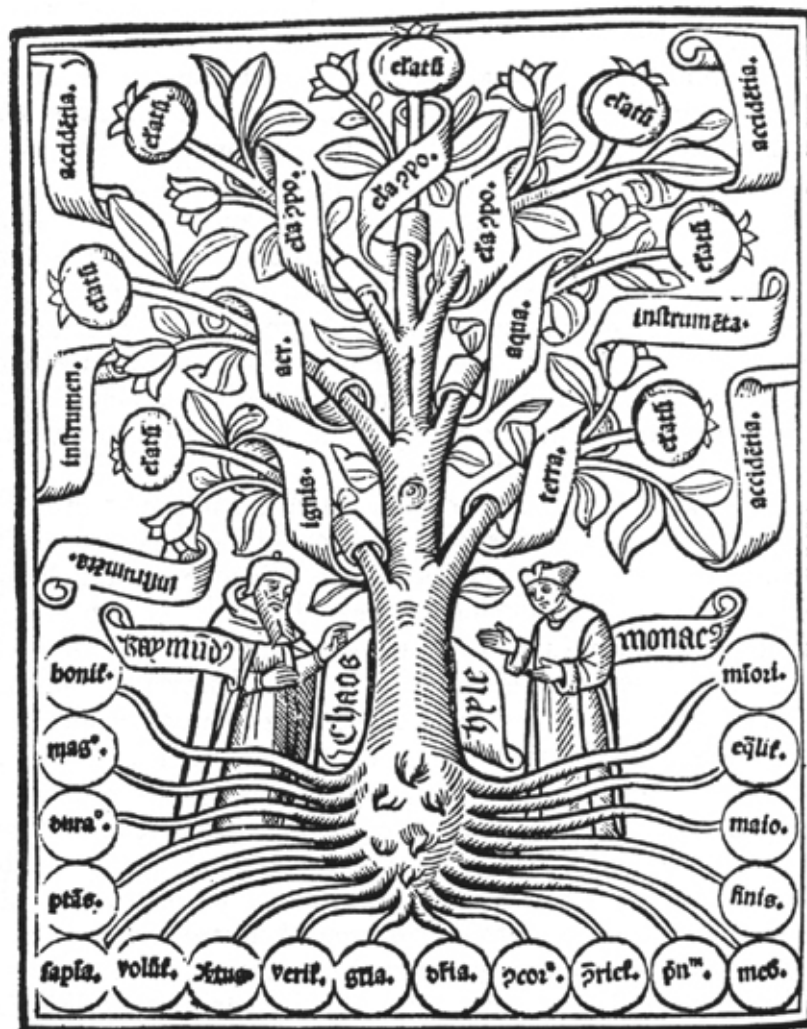
<sup>§</sup> Extracto de: Formey, "Definiciones y Elementos de todas Las Ciencias", traducido por Copin, Barcelona, 1825.

encontrar a su artífice, Porfirio, filósofo griego que postuló esta forma de organización del conocimiento. En dicho modelo, la reproducción del saber y la distribución de las disciplinas se ordenan de tal modo que su representación se asimila a la figura del árbol. A partir del tronco común del conocimiento científico, primero las áreas y luego las disciplinas se ramifican siguiendo sus procedimientos y categorías intrínsecas.

A lo largo de los siglos se ha conservado esta distribución ramificada del saber; así, el árbol de Porfirio, símbolo muy difundido en la Edad Media, se puede relacionar con el *Arbor Elementalis* de Ramón Llull (1295), cuyo tronco simboliza la *sustancia* primordial o creación y cuyas ramas y hojas representan sus *accidentes*. En el ámbito de la antigua alquimia, el árbol de la ciencia adopta el nombre de *Arbor Philosophica* y es símbolo de todo proceso evolutivo, del crecimiento de una idea, vocación o fuerza.

En la actualidad, el árbol de la ciencia se encuentra muy ramificado. Cada rama del saber se divide en un gran número de disciplinas que, a su vez, se ramifican de nuevo en un sinnúmero de subdisciplinas que dan lugar a numerosas materias. El resultado se traduce en que el trabajo de un científico se encuentra profundamente especializado.

Dentro de esta gran especialización, me enorgullece pensar que todo mi trabajo y esfuerzo dedicados durante estos años a este proyecto ha contribuido a producir un nuevo brote, una nueva hoja en el frondoso árbol de la ciencia, que ha quedado plasmada en forma de esta tesis doctoral.



Árbol de la Ciencia de Ramón Llull.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	12
LISTA DE ARTÍCULOS INCLUIDOS EN EL APÉNDICE D.....	16
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>18</b>
1.    MATERIALES ORGÁNICOS CONDUCTORES	22
1.1. Historia .....	22
1.2. Clasificación.....	27
1.3. Propiedades y aplicaciones .....	30
2.    COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA (CTC)	35
2.1. Requisitos .....	35
2.2. Dadores y aceptores $\pi$ .....	37
3.    ACEPTORES DE ELECTRONES: DISEÑO Y MODIFICACIONES ESTRUCTURALES	40
3.1. Sustitución .....	41
3.2. Extensión $\pi$ .....	42
3.3. Hetero-TCNQs .....	43
4.    ANÁLOGOS TIOFÉNICOS DEL TCNQ	44
4.1. Extensión del sistema $\pi$ .....	45
4.2. Oligotiofenos quinoides.....	47
4.3. Sistemas fusionados .....	48
4.4. Sistemas "Push-Pull" .....	50
5.    LA QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL COMO HERRAMIENTA <sup>64-68</sup>	52
6.    SISTEMAS A ESTUDIO Y APROXIMACIÓN METODOLÓGICA	56

<b>II. MÉTODOS Y MATERIALES.....</b>	<b>62</b>
7.    METODOLOGÍA	64
7.1.  Introducción.....	64
7.2.  Métodos <i>ab initio</i> .....	66
7.3.  Métodos semiempíricos.....	75
7.4.  Teoría DFT.....	77
7.5.  Funciones de onda OM SCF para estados de capa abierta ...	78
7.6.  Conjuntos de funciones de base.....	80
8.    TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)	85
8.1.  Teoría <sup>89-91</sup> .....	86
8.2.  Cálculo de frecuencias <sup>90-93</sup> .....	91
8.3.  Cálculo del espectro electrónico <sup>94,95</sup> .....	93
8.4.  Efectos del disolvente.....	95
9.    MATERIALES	99
9.1.  Estaciones de trabajo y ordenadores.....	99
9.2.  Programas utilizados.....	101
<b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>104</b>
10.    ESTUDIO DE LA MOLÉCULA DE TETRACIANOETILENO (TCNE)	
	106
10.1.  Introducción.....	106
10.2.  Estructura molecular.....	109
10.3.  Afinidad electrónica.....	111
10.4.  Propiedades ópticas.....	114

11.	ESTUDIO DE LA MOLÉCULA DE 7,7,8,8-TETRACIANO- <i>p</i> - QUINODIMETANO (TCNQ)	121
11.1.	Introducción .....	121
11.2.	Estructura molecular .....	123
11.3.	Afinidad electrónica.....	125
12.	HETERO-TCNQs	132
12.1.	Introducción .....	132
12.2.	Tiofeno-TCNQ .....	134
12.3.	Sistemas $\pi$ extendidos.....	141
12.4.	Derivados vinílicos.....	148
12.5.	Sistemas fusionados .....	152
13.	OLIGOTIOFENOS QUINOIDES	161
13.1.	Introducción .....	161
13.2.	Dímeros .....	164
13.3.	Trímero y tetramero .....	171
14.	SISTEMAS “PUSH-PULL”	200
14.1.	Introducción .....	200
14.2.	Estructura molecular y grado de transferencia de carga .....	202
14.3.	Propiedades vibracionales.....	205
14.4.	Espectro electrónico .....	209
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>212</b>
15.	CONCLUSIONES	213
16.	CONCLUSIONS	220



V. BIBLIOGRAFÍA.....	227
17. BIBLIOGRAFÍA.....	228
VI. APÉNDICES.....	249
APÉNDICE A: ÍNDICE DE TABLAS.....	250
APÉNDICE B: ÍNDICE DE FIGURAS.....	252
APÉNDICE C: ÍNDICE DE SIGLAS MÁS FRECUENTES.....	258
APÉNDICE D: ARTÍCULOS.....	262

## LISTA DE ARTÍCULOS INCLUIDOS EN EL APÉNDICE D

- I “Theoretical Study of the Molecular Structure and the Stability of Neutral and Reduced Tetracyanoethylene”.  
B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela and E. Ortí.  
*Chemical Physics Letters*, 375 (2003) 376.
- II “Theoretical Study of the Electronic Excited States of Neutral and Reduced Tetracyanoethylene”.  
B. Milián, R. Pou-Amérigo, M. Merchán and E. Ortí.  
*ChemPhysChem* (submitted).
- III “On the Electron Affinity of TCNQ”.  
B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela and E. Ortí.  
*Chemical Physics Letters*, 391 (2004) 148.
- IV “A Theoretical Study of Neutral and Reduced Tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)”.  
B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela and E. Ortí.  
*Journal of Molecular Structure, THEOCHEM*, (in press).
- V “Quinonoid Oligothiophenes as Electron-Donor and Electron-Acceptor Materials. A Spectroelectrochemical and Theoretical Study”.  
J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández and J.T. López-Navarrete.  
*Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 12380.

- VI** "UV-Vis, IR, Raman and Theoretical Characterization of a Novel Quinonoid Oligothiophene Molecular Material".  
J. Casado, T.M. Pappenfus, K.R. Mann, B. Milián, E. Ortí, P.M. Viruela, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández and J.T. López Navarrete.  
*Journal of Molecular Structure*, 651-653 (2003) 665.
- VII** "Spectroscopic and Theoretical Study of the Molecular and Electronic Structures of a Terthiophene-Based Quinodimethane".  
J. Casado, T.M. Pappenfus, K.R. Mann, E. Ortí, P.M. Viruela, B. Milián, V. Hernández and J.T. López Navarrete.  
*ChemPhysChem*, 5 (2004) 529.
- VIII** "Spectroscopic and Theoretical Study of Push-Pull Chromophores Containing Thiophene-Based Quinonoid Structures as Electron Spacers".  
B. Milián, E. Ortí, V. Hernández, J.T. López-Navarrete and T. Otsubo.  
*Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 12175.

# *I. INTRODUCCIÓN*

“Atendiendo a su comportamiento eléctrico, los materiales pueden dividirse en dos grupos: aquéllos que conducen la electricidad y los que no lo hacen. Los primeros reciben el nombre de conductores, siendo los segundos los aislantes, también llamados dieléctricos. Los conductores se caracterizan por tener gran cantidad de cargas móviles, generalmente electrones, de modo que al situarlos en un campo eléctrico, éstos se ponen en movimiento. Es el caso de los metales”. (Física y Química 3º B.U.P., Ed. Anaya).

## NOTA HISTÓRICA

“Desde tiempos inmemoriales el hombre se dio cuenta de que después de frotar con paño un tipo de resina llamada ámbar, ésta adquiría la capacidad de atraer algunos objetos ligeros, como trozos de papel. La historia registra a Tales de Mileto, filósofo y matemático griego, que vivió hace unos 2600 años, como el primero que hizo experimentos de esta naturaleza, aunque es bastante probable que desde antes se conociese este tipo de fenómeno. En griego, ámbar se dice *elektron* y de esta palabra se deriva electricidad. Durante muchos siglos este tipo de experiencias no fueron sino meras curiosidades.

Hacia principios del siglo XVIII se inició la investigación detallada de los fenómenos eléctricos. Entre 1729 y 1736 dos científicos ingleses, Stephen Gray (1696-1736) y Jean Desaguliers (1683-1744) dieron a conocer los resultados de una serie de experimentos eléctricos muy cuidadosos. Encontraron que si unían por medio de un alambre metálico un tubo de vidrio, previamente frotado, a un trozo de corcho, éste se electrificaba. Comprobaron que el corcho se electrificaba ya que al acercarle trozos de papel éstos eran atraídos por él. Este fenómeno persistía aun si el vidrio y el corcho se separaban a distancias de 300 metros. Si en lugar de efectuar la unión con un alambre metálico empleaban un hilo de seda, el corcho no se electrificaba. Además descubrieron que si la línea de transmisión hacía contacto con el suelo, o sea con la tierra, el corcho dejaba de electrificarse.

I then went on to see upon what other Bodies the Tube would have the same Effect, beginning with the Metals, suspending them on the Tube by the Method above-mentioned; first in small Pieces, as with a Guinea, a Shilling, a Half-penny, a Piece of Block-Tin, a Piece of Lead; then with larger Quantities of Metal, suspending them on the Tube by Packthread. Here I made use of a Fire-Shovel, Tongs, and Iron Poker, a Copper Tea-Kettle, which succeeded the same, whether empty, or full of either cold or hot Water; a Silver Pint Pot; all which were strongly Electrical, attracting the Leaf-Brafs to the Height of several Inches. After I had found that the Metals were thus Electrical, I went on to make Trials on other Bodies, as Flint-Stone, Sand-Stone, Load-Stone, Bricks, Tiles, Chalk; and then on several vegetable Substances, as well green as dry, and found that they had all of them an Electrick Virtue communicated to them, either by being suspended on the Tube by a Line, or fixed on the End of it by the Method above-mentioned.

Extracto de las cartas que Stephen Gray envió a Cromwell Mortimer, que documenta el descubrimiento que hizo Gray de la conductividad eléctrica\*. *Nota: Los tipos de impresión de la época empleaban un carácter parecido a una "f" en lugar de una "s".*

Con todos estos experimentos llegaron a la conclusión de que la electrificación era un efecto que se presentaba en la superficie de los cuerpos, en donde aparecía lo que llamaron una "virtud" o "fluido"

---

\* De "Two letters from Gray to Mortimer, containing a farther account of his experiments concerning electricity", recogidas en *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 37 (1731-32).

eléctrico al que en la actualidad se le llama carga eléctrica. Encontraron que la carga eléctrica podía moverse libremente de un cuerpo a otro a través de ciertos materiales que llamaron conductores (el cuerpo humano, los metales, el aire húmedo, etc.). También existen materiales que no conducen electricidad, a los que se llama aisladores o no-conductores (la madera, la seda, la cerámica, etcétera)." (Fragmento de: *Electromagnetismo: de la ciencia a la tecnología* por Eliezer Brown, La Ciencia para todos, Edición Electrónica).

En la Tabla 1 se presentan algunos materiales clasificados en función de su conductividad.

**Tabla 1.-** Conductividades eléctricas a temperatura ambiente.

Sustancia	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	Sustancia	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
<i>Metales</i>		<i>Aislantes</i>	
Cobre	$5.96 \times 10^5$	Vidrio	$10^{-12}$ a $10^{-16}$
Plata	$6.30 \times 10^5$	Lucita	$< 10^{-15}$
Aluminio	$3.77 \times 10^5$	Mica	$10^{-13}$ a $10^{-17}$
Hierro	$9.93 \times 10^4$	Cuarzo	$1.33 \times 10^{-20}$
Tungsteno	$1.89 \times 10^5$	Teflón	$< 10^{-15}$
<i>Semiconductores</i>		Parafina	$3.37 \times 10^{-19}$
Carbono	$6.1 \times 10^2$		
Germanio	$1.5 \times 10^{-2}$		
Silicio	$2.5 \times 10^{-6}$		

## 1. MATERIALES ORGÁNICOS CONDUCTORES

Cuando en 1729 Stephen Gray, junto con G. Wheeler y J. Godfrey, efectuó la clasificación de los materiales en eléctricamente conductores y aislantes, nada hacía suponer que, dos siglos más tarde, la idea de que los metales como el hierro, el cobre o la plata eran los conductores por excelencia y que los compuestos orgánicos estaban situados dentro del grupo de los aislantes iba a ser profundamente transformada.

### 1.1. Historia

Los compuestos orgánicos han sido considerados, durante mucho tiempo, como representantes de los materiales aislantes. Esta concepción comenzó a cambiar de forma significativa con la descripción, en 1954, de un complejo de bromo-perileno que presentaba una conductividad de  $1 \text{ S cm}^{-1}$ .<sup>1</sup> Este tipo de compuesto, en el que las unidades orgánicas de perileno, al ser combinadas con moléculas de halógeno, presentan una conductividad comparable a la de los semiconductores inorgánicos dopados, dio lugar a la aparición de un nuevo término: “metal orgánico”. Sin embargo, la búsqueda de conductores orgánicos no se intensificó hasta el descubrimiento, en 1973, del complejo de transferencia de carga (CTC) que forman el potente aceptor de electrones tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ), sintetizado en 1960,<sup>2</sup> y el potente dador electrónico tetratiafulvaleno (TTF), sintetizado en 1970.<sup>3</sup> El complejo TTF-TCNQ presenta una conductividad de tipo metálico con un máximo de  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$  a 59 K.<sup>4</sup>



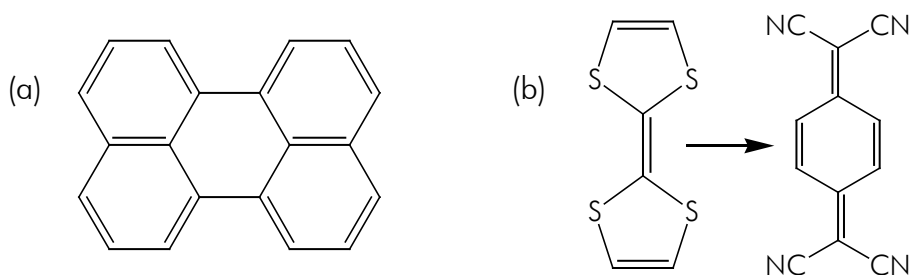
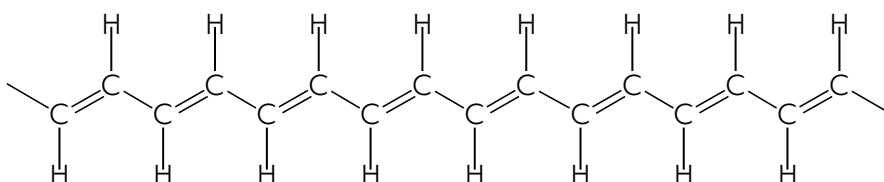


Figura 1.- Estructura del perileno (a) y del complejo TTF-TCNQ (b).

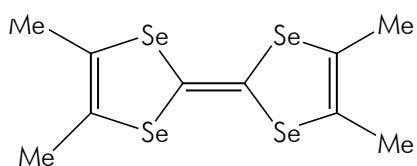
Durante este mismo periodo, William A. Little, basándose en observaciones de sistemas biológicos, propuso un modelo de superconductor que implicaba conducción eléctrica a lo largo de cadenas de hidrocarburos lineales.<sup>5</sup> El interés sobre los hidrocarburos poliméricos con una extensa deslocalización de los electrones de tipo  $\pi$  fomentó el estudio de sistemas como el poliacetileno,  $(CH)_x$ . Sintetizado a finales de los años 50 por Natta *y col.*,<sup>6</sup> se había observado que la baja conductividad que presentaba a temperatura ambiente (el poliacetileno en estado puro es un aislante) podía incrementarse por exposición a aceptores de electrones. Años más tarde, en 1967, un error fortuito en la síntesis de Natta condujo a Shirakawa *y col.* a la obtención de láminas de poliacetileno que presentaban brillo metálico.<sup>7</sup> Pero hubo que esperar hasta 1977 para observar cómo la conductividad de las láminas de poliacetileno aumentaba de  $10^{-9}$  a  $500 \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente al exponerlo a fuertes aceptores de electrones como el yodo.<sup>8</sup> H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid y A. J. Heeger habían descubierto los polímeros conductores, hecho por el cual les fue otorgado el Premio Nobel de Química en el año 2000.



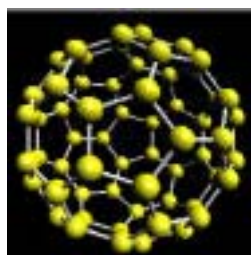
**Figura 2.-** Estructura del trans-poliacetileno.

El estudio del poliacetileno dopado contribuyó en gran medida a la comprensión del proceso de conducción, introduciendo nuevos conceptos que más tarde reaparecerían en los modelos utilizados para explicar el fenómeno de la superconductividad. Esta propiedad fue encontrada por primera vez en un compuesto orgánico en 1980. Jérôme *y col.* descubrieron que las sales de tetrametiltetraselenofulvaleno o TMTSF,  $[(TMTSF)_2PF_6]$ , son superconductoras con una temperatura de transición de 0.9 K a 12 kbar de presión.<sup>9</sup> En la actualidad se ha sintetizado un gran número de superconductores orgánicos con temperaturas de transición más elevadas a presión atmosférica. Más reciente es el descubrimiento de superconductividad en sales de fullereno  $C_{60}$ , con temperaturas de transición en el intervalo de 10 a 45 K.<sup>10</sup>

(a)



(b)



**Figura 3.-** Estructura del TMTSF (a) y del fullereno  $C_{60}$  (b).

De este modo, las tablas de conductividad de los distintos materiales tuvieron que recoger un nuevo tipo de materiales orgánicos en la zona de los semiconductores y los conductores, hasta entonces ocupada únicamente por metales (ver Figura 4).

La gran cantidad de actividad científica desarrollada en el campo de los “metales orgánicos” es indicativa del gran interés que han suscitado estos nuevos materiales, que presentan propiedades muy atractivas tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. Un reflejo de tal actividad e interés es el gran número de publicaciones y artículos de revisión y divulgación relacionados con este nuevo campo de la ciencia que han aparecido en los últimos años.<sup>11-14</sup>

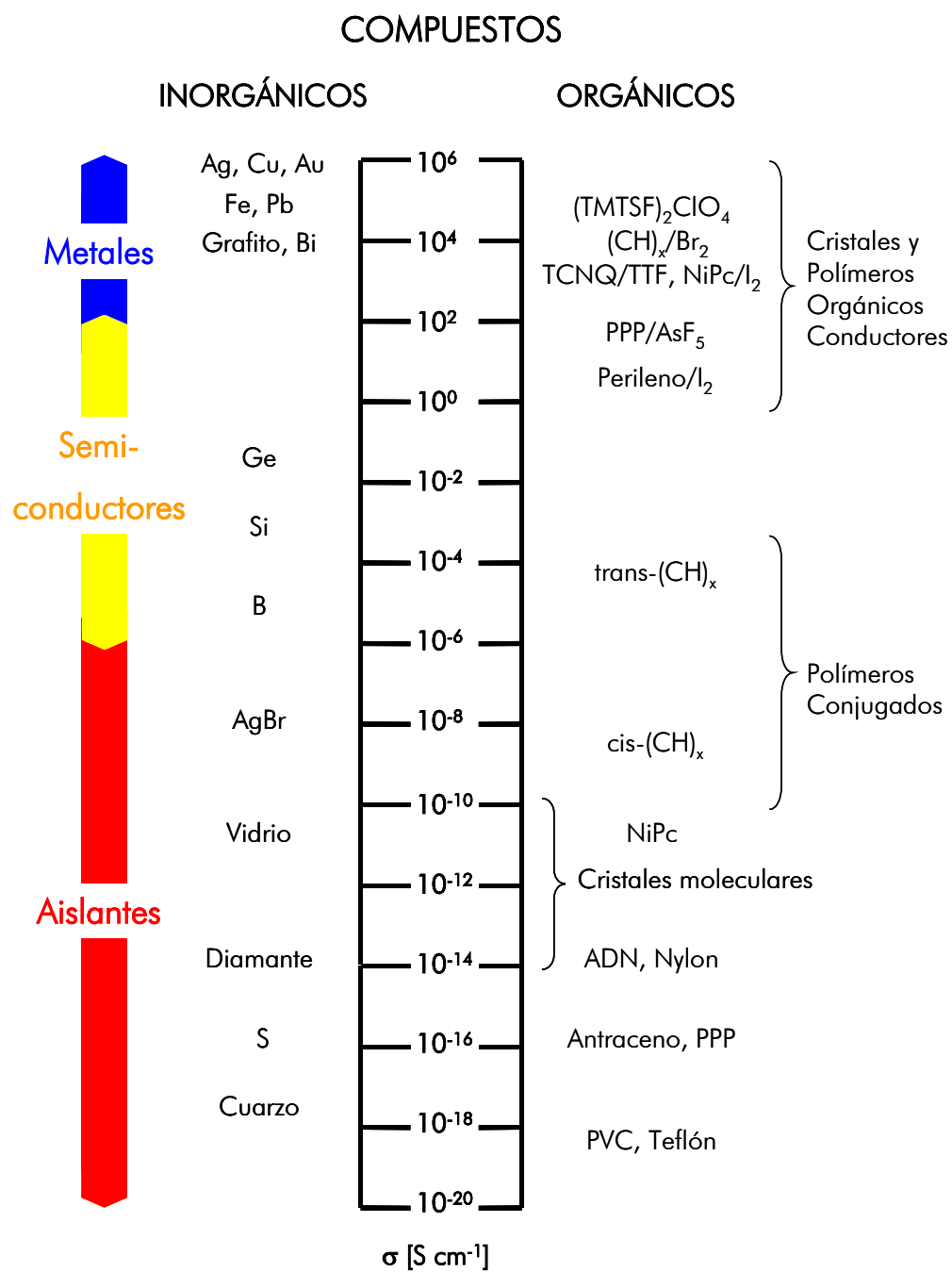


Figura 4.- Valores de conductividad de distintos materiales.

## 1.2. Clasificación

En general, los denominados “metales orgánicos” se suelen clasificar en cuatro tipos fundamentales: polímeros conjugados, complejos y sales de transferencia de carga, metalomacrociclos y fullerenos (Figura 5).

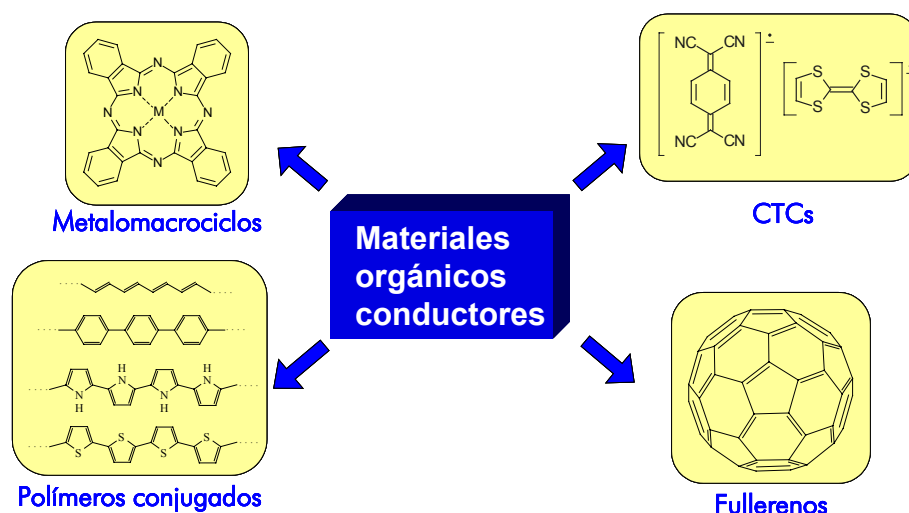


Figura 5.- Metales orgánicos.

a) Polímeros conjugados: idealmente, los polímeros conductores son sistemas lineales infinitos, perfectamente ordenados, construidos por repetición de unidades que contienen electrones de tipo  $\pi$ , de tal forma que no exista interrupción de la conjugación. Todos los polímeros conjugados son semiconductores o aislantes que, por inyección de cargas positivas (huecos) o negativas (electrones) en las cadenas (dopado), se transforman en conductores. El descubrimiento de las propiedades conductoras del poliacetileno dopado propició la síntesis de

otros polímeros conjugados de mayor estabilidad, solubilidad y procesabilidad. Disponemos, por tanto, de unos materiales que combinan las propiedades eléctricas y ópticas de los metales y los semiconductores, con las propiedades mecánicas (ligereza, flexibilidad y moldeabilidad), bajo coste y procesabilidad de los plásticos.<sup>15</sup> A estas ventajas, hay que añadir, además, la versatilidad química de estos materiales, que permite modificar sus propiedades mediante síntesis química. En la mayoría de ellos, la unidad que se repite es un ciclo, como el benceno, o un heterociclo, como el pirrol, el furano o el tiofeno, dando lugar a polifenileno, polipirrol, polifurano o politiofeno, respectivamente, cuyas conductividades en estado dopado son del orden de  $10^2$ - $10^3$  S cm<sup>-1</sup>).<sup>13a</sup>

b) Metalomacrociclos: son complejos metálicos formados por un sistema macrocíclico, como ftalocianinas o tetrabenzoporfirinas, coordinado con un metal de transición capaz de hexacoordinarse (Fe, Co, Cr o Ru). Conectando estos complejos a través de un ligando unido al metal del metalomacrociclo se obtienen polímeros que, tras el dopado con un aceptor electrónico, se transforman en polímeros conductores cuyas propiedades se pueden modular variando la naturaleza del metalomacrociclo, del átomo metálico central o del ligando puente.<sup>16</sup> Por otro lado, los macrociclos cristalizan formando columnas en las que las moléculas se disponen paralelamente a lo largo del eje de apilamiento. El solapamiento de los orbitales de tipo  $\pi$  permite una deslocalización de los electrones a lo largo del apilamiento, dando lugar a materiales conductores quasi-unidimensionales. En estos casos, no es necesaria la presencia del átomo metálico para lograr conductividades

elevadas.<sup>17</sup> A pesar de que su conductividad es menor que la del poliacetileno, su estabilidad es mucho mayor.

c) Fullerenos: constituyen la tercera forma alotrópica del carbono, siendo las otras dos el grafito y el diamante. Son moléculas discretas formadas por un número definido de átomos. Una de ellas, el  $C_{60}$ , es una molécula constituida por 60 átomos de carbono situados sobre la superficie de una esfera, en la que cada átomo está unido a tres vecinos mediante un enlace de tipo  $sp^2$ . Así, el electrón de tipo  $\pi$  que queda por cada átomo de carbono se encuentra deslocalizado sobre la superficie de la esfera en orbitales moleculares de tipo  $\pi$ . La molécula de  $C_{60}$  en estado neutro posee una estructura electrónica de capa cerrada dando lugar a un sólido molecular aislante. Sin embargo, el dopado con metales alcalinos o alcalinotérreos da lugar a una banda de conducción parcialmente llena con la estequiometría  $M_3C_{60}$  (siendo  $M_3 = K_3, Rb_3, Cs_2Rb$ , etc.).<sup>18</sup> La conductividad en los fullerenos se debe al solapamiento de los orbitales  $\pi$  de moléculas vecinas cercanas. La forma de las moléculas, junto con la estructura cristalina, hacen de los  $M_3C_{60}$  conductores tridimensionales. Esta nueva familia de conductores moleculares presenta, además, el fenómeno de la superconductividad.<sup>19</sup>

d) Complejos y sales de transferencia de carga: con esta denominación se pretende incluir a los compuestos en los que se produce una transferencia parcial de carga de una molécula dadora a una molécula aceptora, formando un cristal de tipo iónico en el que los aniones, los cationes, o ambos son grupos químicos de alguna complejidad. El arquetipo de complejo de transferencia de carga

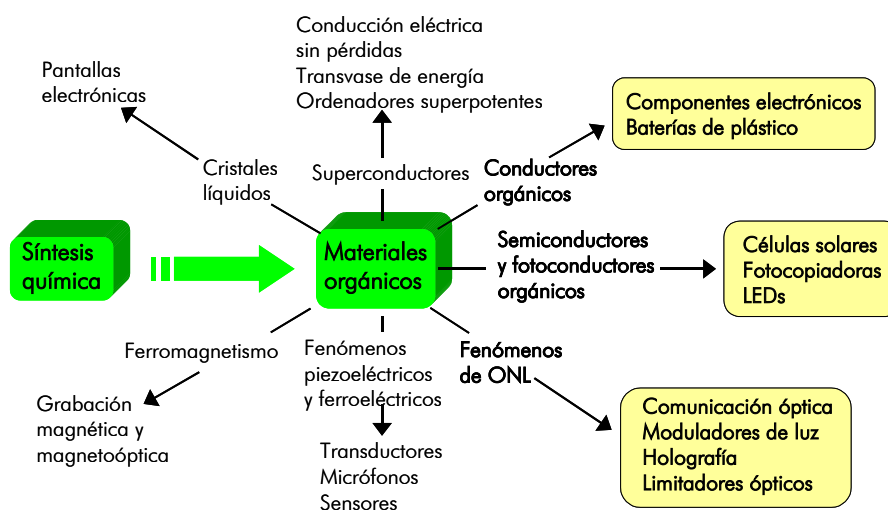
conductor es el TTF-TCNQ. Dicho complejo presenta una estructura cristalina en la que las unidades de TTF y TCNQ se disponen paralelamente formando pilas separadas de moléculas dadoras yceptoras.<sup>20</sup> Experimentalmente se comprueba que, aunque la estequiometría dador/aceptor en el cristal es 1:1, hay una transferencia de carga fraccionaria entre ambos apilamientos ( $0.59e$ , es decir, hay 59 electrones deslocalizados sobre cada 100 moléculas en cada pila de TCNQ), dando lugar a un sistema de valencia mixta en el que coexisten moléculas cargadas y moléculas neutras. El solapamiento entre las nubes electrónicas  $\pi$  de moléculas vecinas da lugar a bandas electrónicas parcialmente llenas y proporciona un camino de deslocalización que permite la movilidad de los electrones desapareados a través de los apilamientos. De este modo, los cristales de TTF-TCNQ presentan una conductividad eléctrica de tipo metálico que aumenta de  $500 \text{ S cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente, hasta un máximo de  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$  a 59 K.

### 1.3. Propiedades y aplicaciones

Los materiales orgánicos conductores constituyen una nueva generación de materiales funcionales con numerosas aplicaciones ligadas a las propiedades que presentan (ver Figura 6). Una de las grandes ventajas que ofrece este tipo de compuestos es la posibilidad de modular dichas propiedades mediante la introducción de sustituyentes y heteroátomos, así como con el nivel de dopado. Por otra parte, en el caso de los polímeros conductores, se combinan las propiedades electrónicas y ópticas de los metales y los semiconductores con las



interesantes propiedades mecánicas y las ventajas de procesado de los polímeros.



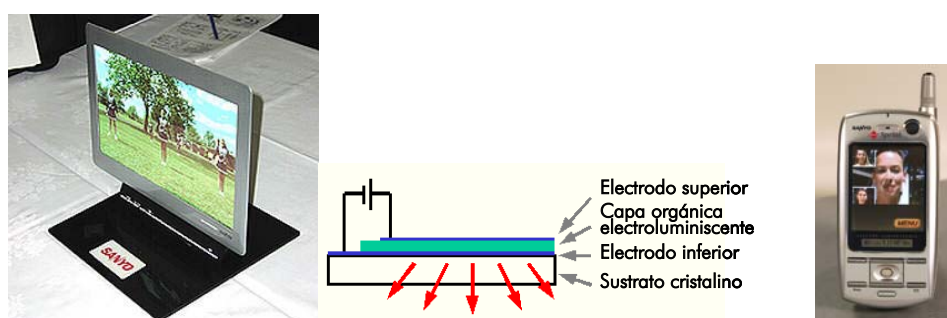
**Figura 6.-** Relación entre la síntesis química, los nuevos materiales orgánicos eléctrica, magnética y/u ópticamente activos que de ella resultan y las enormes posibilidades tecnológicas que de ellos derivan (tomada de referencia [13a]).

Propiedades como la conductividad eléctrica, con transiciones metal-aislante a bajas temperaturas, y la posibilidad de ser dopados reversiblemente hacen de estos materiales componentes electrónicos útiles para el desarrollo de baterías, sensores (narices y lenguas electrónicas), dispositivos electrónicos (diodos, transistores...) o células fotovoltaicas.<sup>21</sup> En la actualidad existe un gran número de dispositivos electrocromáticos, diodos luminiscentes y dispositivos de óptica no lineal (NLO) en los que se utilizan materiales orgánicos, aprovechando las

interesantes propiedades ópticas que éstos presentan. Algunas de las aplicaciones de los materiales orgánicos en el campo de la óptica no lineal son el almacenamiento óptico de datos con alta densidad, holografía y limitadores ópticos.<sup>22</sup> Las propiedades estructurales de este tipo de compuestos son apropiadas para su uso en películas de Langmuir-Blodgett y cristales líquidos.<sup>23</sup> El desarrollo de toda un área de investigación en el campo de los músculos artificiales tiene su origen en las propiedades electroquimiomecánicas que presentan ciertos polímeros conductores.<sup>24</sup>

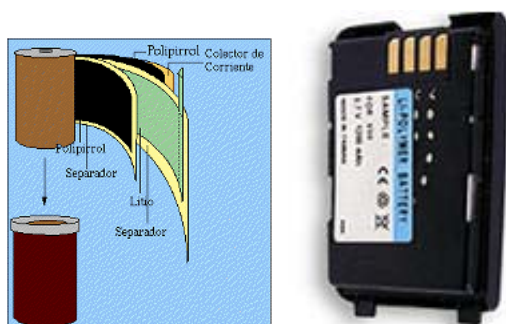
Cabe destacar que algunas de las aplicaciones anteriormente comentadas cuentan con un elevado desarrollo tecnológico y se encuentran ya en el mercado. Un ejemplo de ello son los diodos emisores de luz (LEDs, "Light Emitting Diodes") (ver Figura 7). La aplicación de los polímeros orgánicos a la fabricación de LEDs comenzó cuando, en 1989, investigadores del Cavendish Laboratory de Cambridge aplicaron un voltaje a una fina lámina de plástico conductor (poli-*p*-fenileno vinileno) y lo vieron resplandecer con una luz verdosa.<sup>25</sup> A diferencia de los LEDs inorgánicos, estos polímeros emisores de luz (OLEDs, "Organic Light Emitting Diodes") pueden crearse de cualquier forma o tamaño. Todo lo que se necesita es encajar una capa del material orgánico electroluminiscente entre dos finos electrodos. En los últimos años la tecnología de los OLEDs se ha desarrollado velozmente y su eficiencia alcanza ya a la de los LEDs más luminosos. Y lo más importante, la versatilidad química que ofrecen permite modular el color emitido mediante pequeños cambios químicos en el polímero, disponiéndose actualmente de polímeros emisores de luz en toda la

gama del visible.<sup>26</sup> El futuro de los OLEDs es su utilización en la fabricación de pantallas en todo tipo de dispositivos electrónicos. Actualmente, ya existen en el mercado teléfonos móviles, cámaras de fotos, televisores portátiles, etc... , en donde la pantalla de cristales líquidos (LCD, "Liquid Cristal Display") ha sido sustituida por una pantalla de OLEDs. Frente a la tecnología LCD, la tecnología basada en los OLEDs ofrece, entre otras ventajas, un menor consumo, ángulos de visión mayores, colores más brillantes y mejor definidos y pantallas muy delgadas. Todas las compañías de electrónica de cierta importancia (SONY, Philips, Kodak, Samsung, ...) están invirtiendo una cantidad ingente de dinero en el desarrollo de televisores planos basados en la tecnología de los OLEDs y se habla de ellos como los televisores del futuro.



**Figura 7.-** Diagrama de la estructura de un OLED y sus aplicaciones en pantallas de ordenadores y teléfonos móviles.

Otro ejemplo de aplicación muy destacable lo constituyen las baterías recargables (ver Figura 8). En los últimos años, ha aparecido un nuevo tipo de batería que almacena más energía que cualquier otra; es flexible, ligera y, como las pantallas OLED, puede fabricarse como láminas del grosor del papel y tomar cualquier forma. Se denomina batería de polímero/litio. Las baterías de polímero/litio han empezado a aparecer en los teléfonos móviles y resultan ideales para los ordenadores portátiles y otros dispositivos, ya que pueden fabricarse con cualquier forma, lo que facilita su incorporación dentro de la carcasa sin necesidad de un compartimento aparte. Un formato mayor de la batería de polímero/litio está siendo desarrollada por 3M e Hydro-Quebec para alimentar a los coches eléctricos. Podría ofrecer alimentación para más de 200 Km antes de que necesitara recargarse, pesaría menos y ocuparía menos espacio que otras baterías.



**Figura 8.-** Esquema de una pila de polímero/Li y su aplicación en baterías de teléfonos móviles.

## 2. COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA (CTC)

### 2.1. Requisitos

En general, la formación de un conductor molecular u orgánico requiere, en primer lugar, la existencia de moléculas cargadas en el sólido y, en segundo lugar, la posibilidad de deslocalización de dichas cargas entre las entidades moleculares.

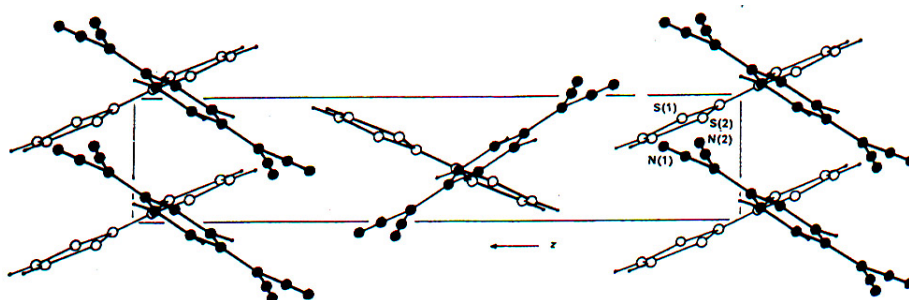
El descubrimiento de una conductividad metálica tan elevada en el complejo de TTF-TCNQ determinó la búsqueda de nuevos complejos orgánicos de transferencia de carga que pudieran igualar e incluso mejorar la conductividad eléctrica. El estudio de las propiedades de los distintos CTC conductores que se fueron obteniendo permitió establecer una serie de requisitos, tanto de tipo estructural como electrónico, a tener en cuenta en el diseño de nuevos CTCs.<sup>11,13c,27</sup> Algunos de estos requisitos dependen de la estructura cristalina. Otros dependen únicamente de la estructura molecular y electrónica de las moléculasceptoras y/o dadoras constituyentes del complejo o sal de transferencia de carga.

Entre otros requisitos, se necesita que, en el sólido, las moléculas de dadores y aceptores se ordenen en apilamientos segregados, en los que los orbitales HOMO de las moléculas dadoras interactúen por una parte, y los orbitales LUMO de las moléculasceptoras lo hagan por otra, dando lugar a la formación de bandas electrónicas que permitan la deslocalización de los electrones y, en consecuencia, a conductividades elevadas. Por otra parte, para obtener sistemas conductores estables son

## 2. Complejos de transferencia de carga

---

necesarias moléculas capaces de formar radicales estables. Además, la transferencia de carga entre las moléculas dadoras yceptoras en el sólido ha de ser parcial para conseguir compuestos de valencia mixta con conductividad de tipo metálico.



**Figura 9.-** Proyección de la estructura cristalina del complejo TTF-TCNQ a lo largo del eje  $x$ .<sup>20</sup> Los apilamientos separados de TTF y TCNQ se disponen a lo largo del eje  $y$ . Las moléculas de TCNQ (círculos negros) están en primer plano.

En la Figura 9 podemos ver cómo las moléculas de dador y aceptor se disponen en apilamientos separados en el complejo TTF-TCNQ, situándose las moléculas de TCNQ en primer plano (círculos negros) y las moléculas de TTF en un segundo plano. Entre estas pilas se produce una transferencia de carga fraccionaria ( $0.59e$  por molécula), dando lugar a sistemas de valencia mixta en los que coexisten moléculas cargadas y moléculas neutras.

## 2.2. Dadores y aceptores $\pi$

La mayoría de compuestos orgánicos que cumplen con los requisitos anteriormente mencionados y dan lugar a sales y complejos de transferencia de carga conductores y superconductores son moléculas conjugadas planas, dadoras o aceptoras de electrones  $\pi$ . La Figura 10 muestra algunos ejemplos de sistemas dadores y aceptores de este tipo. Como se puede observar, dentro del grupo de los dadores, las moléculas presentan una estructura análoga al TTF. En el grupo de los aceptores, los compuestos son análogos al TCNQ.

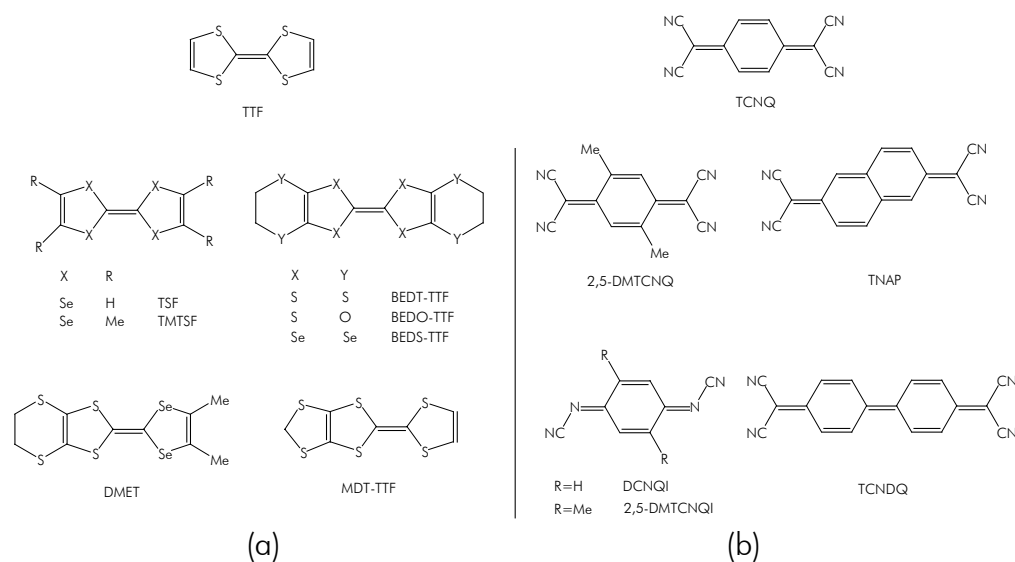


Figura 10.- Ejemplos de dadores (a) y aceptores (b)  $\pi$ -electrónicos.

Una característica común a este grupo de compuestos orgánicos planos es la presencia de electrones de valencia deslocalizados por

## 2. Complejos de transferencia de carga

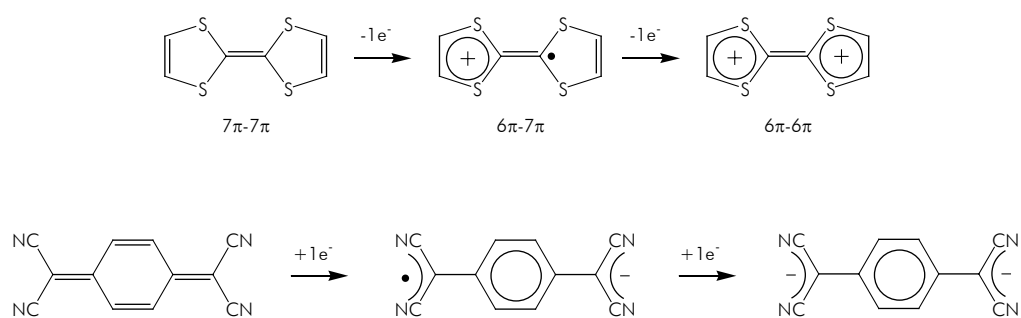
---

encima y por debajo del plano medio de la molécula. El solapamiento entre las nubes electrónicas  $\pi$  de moléculas vecinas da lugar a bandas electrónicas que proporcionan un camino de deslocalización que permite la movilidad de los electrones desapareados (electrones de conducción) a través de los apilamientos.

La búsqueda de sistemas análogos al TTF y al TCNQ se debe, entre otras razones, a los bajos potenciales de oxidación (TTF)/reducción (TCNQ) que presentan, hecho que favorece la transferencia de carga entre dadores y aceptores, y a la estabilidad de los iones-radicales que resultan de la oxidación/reducción, la cual se produce como consecuencia de la deslocalización de la carga en una forma canónica aromática. Como se puede observar en la Figura 11, el TTF neutro presenta una estructura electrónica en la que cada anillo alberga 7 electrones de tipo  $\pi$ . La pérdida de un primer electrón conduce a la formación de un catión-radical en el que uno de los anillos alberga 6 electrones  $\pi$ , dando lugar a una ganancia de aromaticidad que se ve incrementada con la pérdida del segundo electrón. El dicatión presenta una estructura típicamente aromática con 6 electrones  $\pi$  en cada anillo. En el caso del TCNQ, se produce una aromatización del anillo quinoide como consecuencia de la incorporación de los electrones extra.<sup>28</sup>



## 2. Complejos de transferencia de carga



**Figura 11.-** Estabilización de los iones radicales por aromatización de los anillos.

### 3. ACEPTORES DE ELECTRONES: DISEÑO Y MODIFICACIONES ESTRUCTURALES

En contraste con la gran variedad de sistemas dadores, el número de sistemas aceptores utilizados en la obtención de CTCs es muy reducido. Los sistemas con sustituyentes policiano han atraído una enorme atención debido a sus extraordinarias propiedades como aceptores electrónicos. La mayor parte de los aceptores de electrones estudiados presentan una estructura análoga al TCNQ (ver Figura 12) y se obtienen utilizando distintas estrategias, entre las que destacan: a) la introducción de grupos sustituyentes electronegativos que estabilizan la carga negativa,<sup>29</sup> b) la extensión del sistema  $\pi$  central por fusión de anillos bencénicos,<sup>30-36</sup> que conduce a una disminución de la repulsión de Coulomb intramolecular en las especies cargadas, y c) la incorporación de heteroátomos o anillos heterocíclicos (hetero-TCNQs) con el fin de aumentar las interacciones entre y dentro de los apilamientos, que incrementen la dimensionalidad de la conductividad en los correspondientes CTCs.<sup>37</sup>

### 3. Aceptores de electrones: diseño y modificaciones estructurales

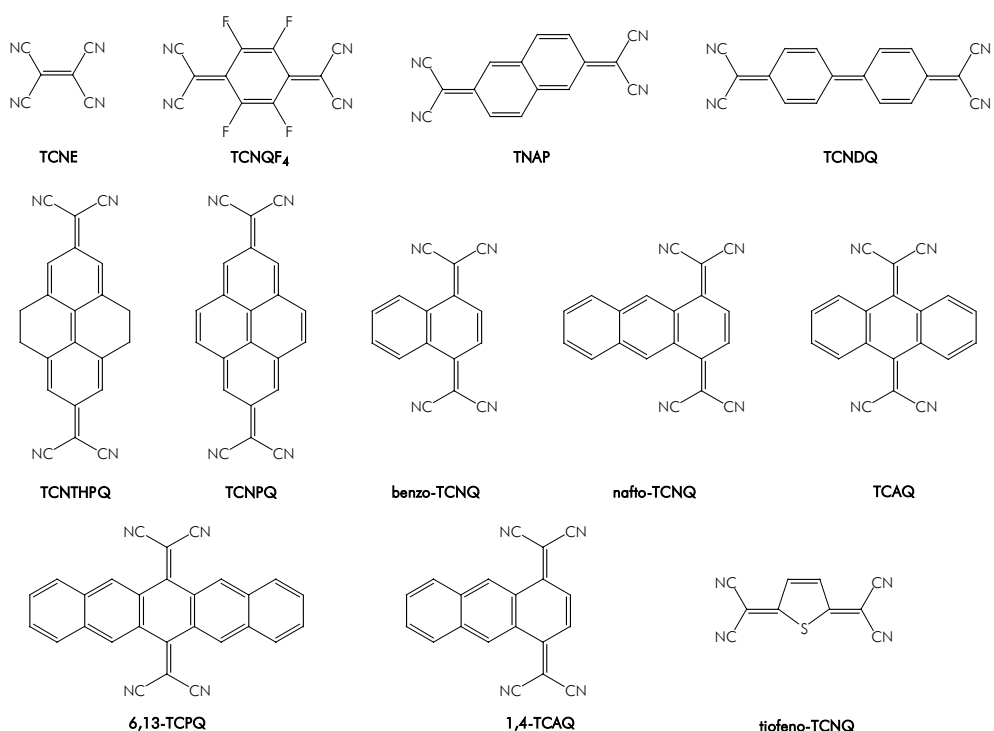


Figura 12.- Estructura de aceptores de electrones análogos al TCNQ.

#### 3.1. Sustitución

En general, la introducción de sustituyentes en el esqueleto del TCNQ con el fin de estabilizar la carga negativa da como resultado moléculas con una menor capacidad aceptora, o bien aceptores de electrones demasiado fuertes que conducen a una transferencia de carga total. En ambas situaciones, los CTCs obtenidos presentan una conductividad menor que los complejos con TCNQ.<sup>38</sup> Un ejemplo lo constituye el tetrafluoro-TCNQ (TCNQF<sub>4</sub>). Al comparar sales de TCNQ y TCNQF<sub>4</sub> se observa que, mientras las primeras muestran valores altos de

conductividad (HMTSF-TCNQ:  $\sigma_{it}=1500 \text{ S cm}^{-1}$ ),<sup>39</sup> las segundas son, en el mejor de los casos, semiconductores (HMTSF-TCNQF<sub>4</sub>:  $\sigma_{it}=10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ).<sup>40</sup> Ello es debido a la gran capacidad aceptora del TCNQF<sub>4</sub>, que determina que la transferencia de carga dador → aceptor en el complejo sea total y, por lo tanto, la conductividad eléctrica corresponda a un aislante o un semiconductor.

## 3.2. Extensión $\pi$

La molécula de tetracianoetileno (TCNE), la más simple de la familia de los aceptores policianos, es un excelente aceptor electrónico que forma complejos dador-aceptor estables y altamente coloreados.<sup>41</sup> Sin embargo, no da lugar a complejos conductores de la electricidad.<sup>42</sup> Moléculas más grandes como TCNQ y TNAP,<sup>31a,43</sup> cuyas capacidadesceptoras son del mismo orden que la del TCNE, sí son capaces de formar una gran variedad de CTCs conductores. La inserción de un sistema quinoide conjugado entre los dos grupos dicianometileno permite una mayor deslocalización de la carga negativa aceptada en el proceso de transferencia de carga, disminuyendo así la repulsión de Coulomb intramolecular.<sup>44</sup> Los aniones radicales resultantes son más estables y la conductividad de los CTCs mayor.<sup>42</sup> En este sentido, se han sintetizado nuevas estructuras tales como TCNDQ,<sup>31b,c</sup> TCNTHPQ<sup>31c,d</sup> y TCNPQ.<sup>31e</sup> Sin embargo, esta estrategia no dio los resultados que se esperaban, ya que algunos de estos aceptores no son estables.

Otra estrategia utilizada fue la de sintetizar TCNQs extendidos lateralmente con anillos aromáticos (benzo-TCNQ, nafto-TCNQ, TCAQ, 6,13-TCPQ, 1,4-TCAQ, entre otros). Una vez más, los TCNQs

benzoanulados resultaron ser peores aceptores que el TCNQ y los CTCs que formaban eran peores conductores.<sup>45</sup> Cálculos teóricos realizados sobre este tipo de sistemas han demostrado que la disminución de la capacidad aceptora con la benzoanulación es en parte debida a la pérdida de planaridad en estas moléculas.<sup>46</sup>

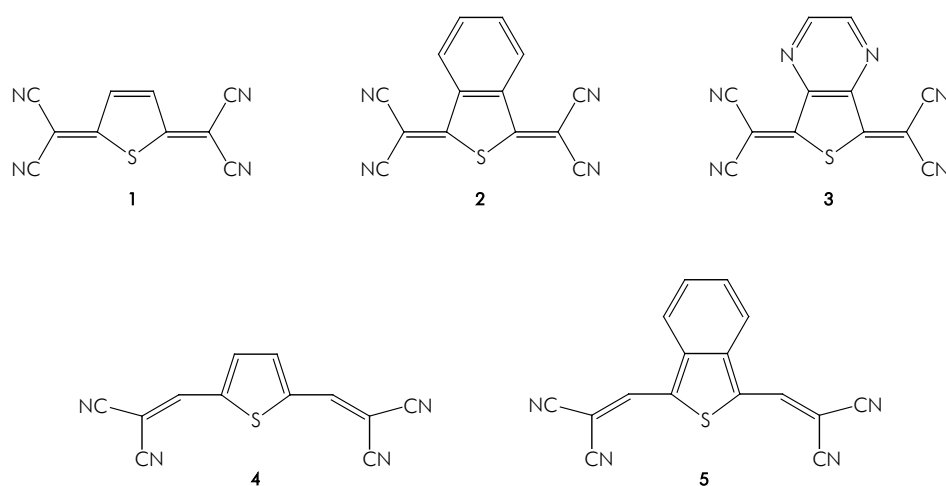
### 3.3. Hetero-TCNQs

La mayor parte de los nuevos aceptores contienen un esqueleto quinoide modificado y grupos dicianometileno terminales. Una variación que condujo a buenos CTCs conductores fue la introducción de heteroátomos en dicho esqueleto quinoide, destacando la síntesis del 2,5-bis(dicianometileno)-2,5-dihidrotiofeno<sup>47</sup> o tiofeno-TCNQ (**1**). Las propiedades aceptoras de este tipo de compuestos compiten con las del TCNQ. La obtención de aceptores electrónicos que contienen átomos de azufre tiene un interés adicional como componentes de conductores orgánicos debido a las posibles interacciones resultantes de los contactos entre heteroátomos. Estos contactos pueden conducir a interacciones intermoleculares más efectivas y, por tanto, aumentar la dimensionalidad de las propiedades conductoras del material.<sup>37</sup>

Dado que gran parte del presente trabajo tiene como objeto el estudio de derivados y análogos del tiofeno-TCNQ, su descripción se trata más ampliamente en el apartado 4.

## 4. ANÁLOGOS TIOFÉNICOS DEL TCNQ

La denominación de hetero-TCNQs se utiliza, en general, para designar a los análogos heterocíclicos del TCNQ. El primero en ser caracterizado fue el tiofeno-TCNQ (1), sintetizado por Gronowitz y Uppström en 1974,<sup>47</sup> cuya estructura se corresponde formalmente con el análogo sulfurado del TCNQ<sup>48</sup> (ver Figura 13). Aunque se esperaba que la introducción del átomo de azufre potenciara la dimensionalidad de la conductividad, la realidad es que la molécula de tiofeno-TCNQ es un aceptor ligeramente peor que el TCNQ<sup>49</sup> y da lugar a CTCs con conductividades muy bajas con el TTF y sus derivados.



**Figura 13.-** Estructura de algunos hetero-TCNQs  $\pi$ -extendidos.

La estructura del espaciador tiofénico en el tiofeno-TCNQ se ha modificado utilizando distintas estrategias con el fin de obtener nuevas

moléculasceptoras de electrones. Entre estas estrategias hay que destacar las siguientes: a) sustitución del átomo de azufre por otros heteroátomos como selenio y oxígeno para dar lugar a sus análogos seleno-TCNQ y furano-TCNQ,<sup>49,50</sup> respectivamente, b) extensión del sistema  $\pi$  del anillo de tiofeno por fusión de anillos aromáticos<sup>51,52</sup> o introducción de grupos vinílicos,<sup>51,53</sup> c) extensión lineal del esqueleto conjugado del espaciador por repetición de la unidad central de tiofeno<sup>54</sup> o por fusión de anillos conservando la estructura quinoide<sup>55,56</sup> y d) incorporación de grupos dadores y aceptores de electrones en la misma molécula, para dar lugar a los llamados sistemas “push-pull”.<sup>57,58</sup> Los sistemas obtenidos son muy variados y los podríamos agrupar bajo el nombre de análogos tiofénicos del TCNQ. A continuación, se presenta una breve discusión de los principales tipos de sistemas.

#### 4.1. Extensión del sistema $\pi$

La búsqueda de un aumento de la dimensionalidad a través de los contactos azufre-azufre entre los apilamientos condujo a la síntesis de otras moléculasceptoras que contenían la unidad de tiofeno (ver Figura 13). De este modo, se sintetizó el isotianafteno-TCNQ (**2**),<sup>51,52</sup> y su análogo incluyendo un anillo de pirazina (**3**),<sup>52</sup> así como los derivados vinílicos de las moléculas **1** y **2** (compuestos **4**<sup>53</sup> y **5**,<sup>51</sup> respectivamente). Los datos experimentales de los potenciales redox indican que estos sistemas poseen una débil capacidad aceptora en comparación con el TCNQ<sup>37a</sup> (ver Tabla 2).

**Tabla 2.-** Potenciales de reducción de semionda medidos en diclorometano frente a un electrodo de Ag/AgCl.

	TCNQ	1	2	4	5	6	7	11	12	13 <sup>o</sup>	14 <sup>o</sup>	15 <sup>o</sup>
$E_{\text{red},1}^{1/2}/V$	+0.25	+0.07	-0.31	-0.42	-0.25	-0.03	-0.03	+0.06	+0.05	+0.20	+0.26	+0.32
	+0.26 <sup>o</sup>											
$E_{\text{red},2}^{1/2}/V$	-0.47	-0.54	-0.78			-0.26		-0.36	-0.23	-0.05	-0.01	+0.09
	-0.32 <sup>o</sup>											
Ref.	54	54	51	51	51	54	54	56	56	63	63	63

<sup>o</sup> En N,N-dimetilformamida.



## 4.2. Oligotiofenos quinoides

Una mayor extensión del esqueleto conjugado en la molécula **1** podría mejorar su capacidad como aceptor electrónico debido a una mayor deslocalización de la carga. Con esa intención, han sido sintetizados diferentes oligotiofenos con estructura quinoides<sup>54</sup> (**6**, **7**, **8**) (Figura 14). Cabe señalar que la síntesis de **8** resultó fallida; sin embargo, su derivado con sustituyentes n-hexilo ha sido recientemente estudiado y reconocido como un buen aceptor electrónico, similar al TCNQ.<sup>59</sup> Otros oligómeros heteroquinoides con distintos esquemas de sustitución como, por ejemplo, el compuesto **10**<sup>60</sup> o incluyendo otros heterociclos (**9**)<sup>61</sup> han sido también sintetizados. La comparación de los espectros electrónicos de **1**, **6** y **7**, muestra un desplazamiento batocrómico muy importante de la absorción de mínima energía, que se adentra en el IR para los oligómeros más largos. Estos oligómeros quinoides son materiales muy estables, con puntos de descomposición por encima de 300 °C, y presentan conductividades intrínsecas varios órdenes de magnitud mayores que el TCNQ y el tiofeno-TCNQ. Además, aunque los primeros potenciales de reducción son ligeramente más negativos que los del tiofeno-TCNQ, la diferencia con el segundo potencial de reducción decrece al aumentar el tamaño del esqueleto quinoides, de manera que en el trímero ambos potenciales coalescen en la misma onda de reducción. Dicha coalescencia pone de manifiesto la disminución de la repulsión de Coulomb entre las cargas introducidas (ver Tabla 2). Como consecuencia de sus buenas propiedades aceptoras, forman complejos de transferencia de carga conductores<sup>37</sup> con una gran variedad de sistemas dadores de electrones.

#### 4. Análogos tiofénicos del TCNQ

---

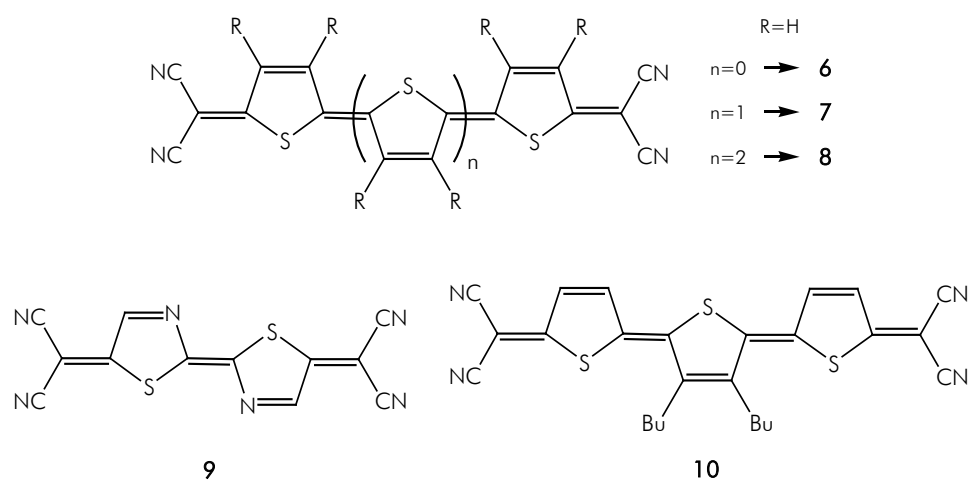


Figura 14.- Estructura de algunos oligotiofenos quinoides.

Los oligotiofenos quinoides son sistemas que se encuentran en el campo de intersección entre los conductores moleculares y los polímeros conductores. Por una parte, su estructura quinoide junto con los grupos dicianometileno terminales los convierte en excelentes aceptores de electrones y, de hecho, dan lugar a complejos de transferencia de carga conductores. Por otra, como oligómeros  $\pi$ -conjugados con una estructura química perfectamente definida, han despertado especial interés como materiales moleculares semiconductores y como compuestos modelo para elucidar las propiedades electrónicas de los polímeros. Concretamente, su estructura quinoide se corresponde con la que presenta el politiofeno en su estado dopado o conductor.

#### 4.3. Sistemas fusionados

Otra estrategia destinada a reducir la repulsión de Coulomb consiste en fusionar anillos de tiofeno conservando la estructura de tipo quinoide.

De este modo, se sintetizaron las moléculas **11**<sup>55,56</sup> y **12**<sup>56</sup> (ver Figura 15), cuyos primeros potenciales de reducción son comparables a los del tiofeno-TCNQ y los segundos son mucho menos negativos. En este sentido, se espera que se comporten como mejores aceptores que **6** y **7**. De hecho, forman numerosos complejos con dadores como TTF, TTT, HMTTeF, TMPDA y TPBP, que presentan conductividades muy elevadas. A pesar de sus buenas propiedades, no superan al TCNQ como aceptores electrónicos. La introducción de sustituyentes electronegativos para mejorar la capacidad aceptora de estos compuestos no resulta una vía adecuada debido a factores estéricos que impiden la formación de complejos conductores. Una modificación que ha permitido llegar a compuestos con mayores afinidades electrónicas ha sido la introducción de un anillo de benceno central en la estructura heteroquinoide (compuestos **13**, **14** y **15**)<sup>62,63</sup> (ver Figura 15). Experimentalmente se ha comprobado que estos compuestos poseen valores de potenciales de reducción comparables o incluso más positivos que el del TCNQ (ver Tabla 2), y que forman complejos de transferencia de carga con dadores típicos con conductividades elevadas.<sup>63</sup>

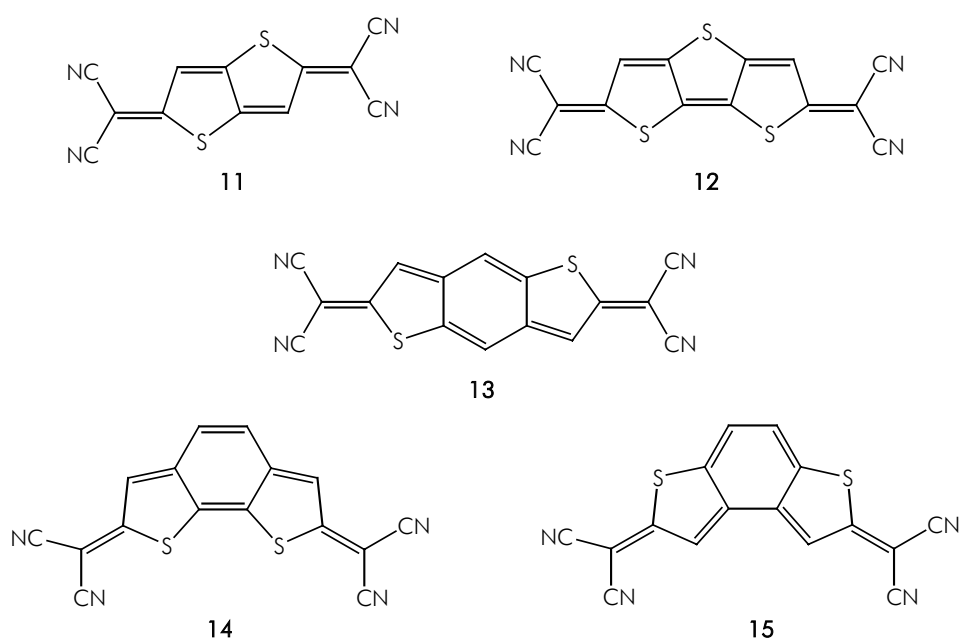


Figura 15.- Estructura de algunos sistemas fusionados.

#### 4.4. Sistemas "Push-Pull"

En los últimos años, se viene prestando una atención especial a compuestos que contienen un grupo dador de electrones y un grupo aceptor de electrones en el esqueleto molecular, separados por un espaciador, usualmente  $\pi$ -conjugado. Estos compuestos tienen una coloración intensa y son interesantes como componentes para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. El sistema conjugado que actúa como espaciador facilita la polarización de la nube electrónica  $\pi$  desde el dador al aceptor (efecto electrónico "push-pull"), la cual induce momentos dipolares grandes que conducen a respuestas ópticas no lineales importantes. Estos compuestos presentan, además, transiciones

de transferencia de carga que son las responsables de su intensa coloración.

Entre los sistemas dador-aceptor, presentan un interés adicional aquéllos cuyo espaciador es una unidad quinoide debido a que el efecto “push-pull” puede potenciarse por la aromatización del anillo quinoide.<sup>58</sup> En este sentido, se sintetizaron las moléculas **16-18**<sup>57,58</sup> (Figura 16) que, como cromóforos dador-aceptor heteroquinoides, presentan un elevado potencial para su uso en materiales optoelectrónicos. El uso de una estructura heteroquinoide potencia, además, las interacciones intermoleculares.

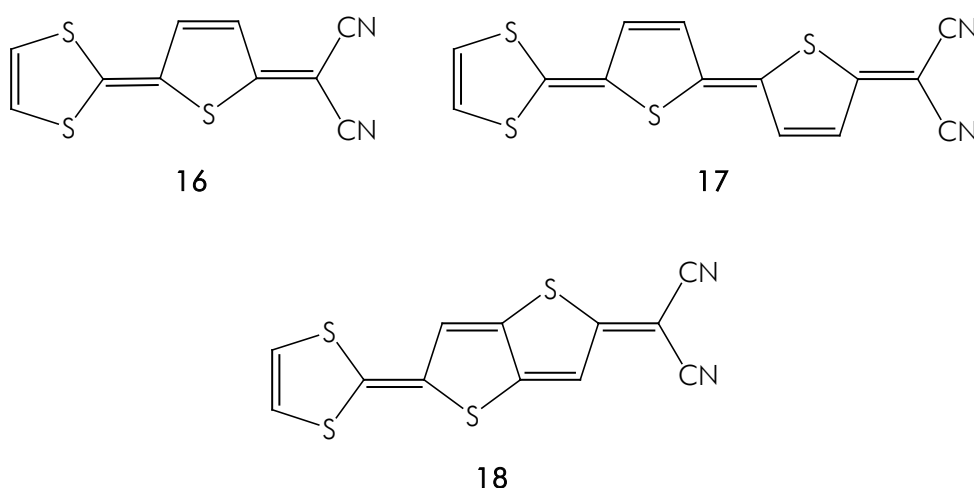


Figura 16.- Estructura de sistemas “push-pull”.

## 5. LA QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL COMO HERRAMIENTA<sup>64-68</sup>

La química es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformaciones de la materia a partir de su composición atómica (R.A.E.). Una de las ramas de la química es la química teórica, en la que los métodos matemáticos se combinan con las leyes fundamentales de la física para estudiar procesos de relevancia química. La clave de la química teórica es la mecánica cuántica, que es la ciencia que relaciona las propiedades moleculares con el movimiento y las interacciones de electrones y núcleos. Por último, la química cuántica es la ciencia que trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos. En la actualidad, la química teórica se identifica generalmente como un sinónimo de química cuántica.

El objetivo de la química cuántica (química teórica) es, a partir de las leyes de la mecánica cuántica, calcular teóricamente (sin medidas experimentales) propiedades de las moléculas: geometría, energía, cargas, etc. El primer cálculo químico-cuántico se remonta a 1927, cuando Heitler y London publicaron su trabajo sobre la molécula de hidrógeno.<sup>69</sup> Éste es comúnmente considerado como el año de nacimiento de la química cuántica o química teórica. La fase de mayor desarrollo en la teoría y los métodos dentro de esta nueva área tuvo lugar entre los años 1930 y 1950. En los años sesenta, la mayoría de teorías actuales ya estaban desarrolladas.

Los únicos sistemas que pueden ser calculados de forma exacta son aquéllos formados por una, o como máximo, dos partículas. En el resto

de casos, se puede llegar a soluciones numéricas de elevada exactitud, pero para ello es necesario realizar un gran número de operaciones matemáticas. En consecuencia, la investigación en química teórica implica la realización de cálculos intensivos y, por tanto, la herramienta básica es el ordenador. Aunque la teoría en que se basan los cálculos, la mecánica cuántica, es una teoría muy bien establecida desde hace muchos años, su utilización práctica sólo fue posible con el desarrollo de los ordenadores modernos y, sobretodo, las supercomputadoras. Antes de la llegada de los ordenadores, antes de 1950, el número de sistemas que podían tratarse con una elevada exactitud era muy limitado. A lo largo de los años sesenta y setenta, los ordenadores evolucionaron mucho, pasaron de ser máquinas muy caras y difíciles de utilizar, a resultar accesibles para todos los investigadores. Ello desembocó en la creación de un nuevo campo de la química dentro de la química teórica, la química computacional, en la que el ordenador se utiliza como una herramienta "experimental". El objetivo de la química computacional es la resolución de problemas relacionados con la química mediante cálculos, y no se ocupa directamente del desarrollo de nuevas metodologías y teorías, aunque existe una fuerte conexión entre la química teórica tradicional y la química computacional, ya que el desarrollo de nuevos modelos teóricos permite el estudio de nuevos problemas.

La química teórica y computacional puede utilizarse para determinar la estructura de las moléculas, calcular propiedades espectroscópicas, comprender el mecanismo de las reacciones químicas o caracterizar los productos. Podemos utilizarla también como herramienta predictiva. Por

ejemplo, permite “experimentar” con una sustancia, conocer muchas de sus propiedades sin necesidad de sintetizarla, de modo que se puede orientar a un investigador experimental sobre qué molécula va a tener las características que él desea, y que éste directamente sintetice y analice aquella que más le interese, ahorrándole tiempo y dinero.

Asimismo, la química teórica aborda muchas líneas de investigación pertenecientes a distintos campos de la química, como la modelización de moléculas bioactivas que pueden tener aplicaciones de tipo farmacológico, el diseño de nuevos catalizadores, el estudio de la química interestelar, la biología molecular o la electrónica molecular.

En muchos aspectos, los cálculos teóricos son ya más poderosos que los experimentos. Cualquier especie química puede ser estudiada teóricamente: los cálculos sobre cationes, aniones y otros intermedios reactivos, que presentan serias dificultades a la hora de ser estudiados experimentalmente, no plantean, en principio, mayor problema que los cálculos realizados sobre moléculas más estables. Información detallada sobre estructuras de intermedios de reacción, estados excitados, así como sobre disposiciones moleculares hipotéticas o moléculas deformadas, únicamente puede ser obtenida a través de los cálculos computacionales.

La importancia de esta nueva área de la química fue ampliamente reconocida cuando en 1998 el premio Nobel de Química fue otorgado a John Pople y Walter Kohn, quienes “han realizado contribuciones pioneras desarrollando métodos que pueden ser utilizados para estudios teóricos de las propiedades moleculares y de los procesos químicos en



los cuales están involucrados” (tomado de la página web de la Real Academia Sueca de Ciencias: <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1998/press.html>).

## 6. SISTEMAS A ESTUDIO Y APROXIMACIÓN METODOLÓGICA

El trabajo de investigación que se describe en la presente memoria pretende racionalizar las propiedades estructurales y electrónicas de varias familias de análogos tiofénicos del TCNQ mediante la utilización de cálculos químico-cuánticos. El trabajo se ha desarrollado en colaboración con el grupo de espectroscopia de la Universidad de Málaga dirigido por el Prof. J.T. López Navarrete.

Los sistemas estudiados en el presente trabajo son las moléculas de TCNE, TCNQ, tiofeno-TCNQ (1), isotianafteno-TCNQ (2) y su análogo de pirazina (3), los derivados vinílicos de 1 y 2 (4 y 5), los dímeros, trímeros y tetrámeros quinooides 6-10, los sistemas fusionados 11-15 y, por último, las moléculas "push-pull" 16-18. La estructura molecular de todos los compuestos estudiados se muestra en las Figuras 12-16.

El objetivo del trabajo consiste en analizar la estructura molecular y electrónica de este tipo de sistemas, haciendo hincapié en la influencia de las modificaciones estructurales sobre las propiedades electrónicas de los compuestos. Concretamente, para cada familia a estudio se pretende:

1. Caracterizar las propiedades estructurales en estado neutro: obtención de geometrías de equilibrio, evaluación de la transferencia de carga entre las unidades dadoras y aceptoras y racionalización de las propiedades vibracionales.

2. Calcular las propiedades electrónicas en estado neutro: afinidades electrónicas, estados electrónicos excitados, transferencia de carga fotoinducida.

3. Sistematizar la evolución de las propiedades electrónicas en función de la estructura química, con objeto de establecer una relación precisa entre ambas.

4. Estudiar la evolución de las propiedades estructurales y electrónicas con el proceso de dopado (generación de aniones y cationes): determinación de estructuras y asignación de espectros vibracionales y electrónicos.

La extracción de información a partir de datos estructurales y espectroscópicos registrados experimentalmente resulta, en ocasiones, complicada. Por otra parte, existen sistemas para los cuales la obtención de dicha información puede ser problemática debido a la enorme dificultad que representa tratar con ellos. Es el caso de los sistemas reducidos, los estados de transición o los radicales libres, entre otros. En estos casos, los cálculos teóricos constituyen una herramienta muy útil, tanto a la hora de racionalizar tendencias e incluso explicar comportamientos, como por la posibilidad que brindan de estudiar los sistemas en cualquier estado de oxidación y obtener para ellos la misma información que para el sistema neutro. De este modo, es posible evaluar la capacidad aceptora de electrones, mediante el cálculo de afinidades electrónicas, y establecer los efectos estructurales que conducen a unos sistemas a comportarse como mejores aceptores que otros. Asimismo, el cálculo teórico de los espectros, tanto vibracionales

como electrónicos, permite asignar y caracterizar las distintas bandas observadas experimentalmente, de modo que se pueden racionalizar comportamientos característicos de la familia de compuestos. Además, el cálculo permite confirmar y/o corregir las asignaciones experimentales en aquellos casos en que la información derivada del espectro experimental no es suficiente como para realizarlas inequívocamente.

Los cálculos teóricos se han realizado utilizando, principalmente, la teoría del funcional de la densidad (DFT), tanto para la determinación de las propiedades estructurales como para obtener los espectros electrónicos; en este último caso, en su versión dependiente del tiempo (TDDFT). La utilización de otros métodos que incluyen la correlación electrónica tales como MP2, CASSCF/CASPT2 y CCSD para calcular magnitudes como las afinidades electrónicas o estados electrónicos excitados se ha hecho en función del tamaño del sistema. En el apartado de Metodología, el lector encontrará una descripción de cada uno de los métodos utilizados.

Antes de comenzar con el estudio de las diferentes familias de oligotiofenos quinoides propiamente dichos, se describirá el trabajo realizado sobre las moléculas de TCNE y TCNQ. Aunque el orden en que se va a presentar el trabajo no se corresponde con el orden cronológico en que ha sido llevada a cabo esta tesis doctoral, pensamos que la secuencia utilizada para la presentación de los temas abordados facilita la exposición y comprensión de los mismos.

El trabajo se inicia con la molécula de TCNE, ya que representa el más simple de los aceptores tetraciano-sustituidos. Su estudio resulta

especialmente interesante por la abundante información experimental existente, que permite un análisis detallado de la calidad del nivel de cálculo utilizado. Su pequeño tamaño ha posibilitado la realización de cálculos rigurosos para determinar la estructura y el espectro electrónico de las especies neutra y reducidas, así como para la obtención de la afinidad electrónica. Los resultados obtenidos con el nivel de cálculo más riguroso (CASPT2 y CCSD(T)) han servido para evaluar la calidad de los resultados obtenidos con métodos menos costosos como DFT, alternativa utilizada para sistemas más grandes. Además, se realizó un estudio de la influencia del solvente sobre la estructura y el espectro electrónico. Dicho estudio se llevó a cabo durante una estancia breve en el Laboratorio di Struttura e Dinamica Molecolare de la Università Federico II di Napoli, bajo la tutela del Prof. Maurizio Cossi.

La memoria prosigue con el estudio de la molécula de TCNQ, centrado en el cálculo de la afinidad electrónica, parámetro de gran relevancia dado que se utiliza como medida de la capacidad aceptora de electrones. El interés de conseguir un valor correctamente determinado es de especial importancia para el TCNQ, ya que este sistema es el que utilizamos como referencia a lo largo de todo el trabajo. Por otra parte, su determinación llevó consigo todo un esfuerzo de calibrado metodológico, que nos ayudó a seleccionar la aproximación teórica utilizada posteriormente con el resto de familias de compuestos.

El trabajo continúa con la molécula de tiofeno-TCNQ (**1**), para la cual se estudia la evolución de la estructura con el proceso de reducción,

así como la afinidad electrónica, en comparación con el TCNQ. El efecto que las distintas modificaciones de la estructura química tiene sobre la capacidad aceptora de electrones se analiza en los sistemas **2-5**, así como en los derivados fusionados **11-15**.

La evolución que experimentan la capacidad aceptora y la estructura electrónica al incrementar el número de anillos de tiofeno que forman el espaciador heteroquinoide se analiza sobre los oligómeros más extendidos del tiofeno-TCNQ. Con este propósito se planteó el estudio de la estructura molecular, la afinidad electrónica y los espectros vibracional y electrónico de las especies en su estado neutro y reducido. El estudio comienza con los dímeros **6** y **9** y se extiende a los trímeros **7** y **10** y el tetrámero **8**.

Una vez realizado el estudio de estas tres familias de compuestos, se amplió el trabajo a sistemas análogos que incorporan en su estructura un grupo dador y un grupo aceptor de electrones. Como representante de estos sistemas dador-aceptor se escogió la familia de compuestos **16-18**. Uno de los objetivos primordiales del trabajo sobre estas moléculas ha sido el estudio de la transferencia de carga intramolecular que, experimentalmente, resulta complicado cuantificar. Otro de los objetivos ha sido estudiar la transferencia de carga fotoinducida al pasar al estado excitado. Experimentalmente, el grupo del prof. T. Otsubo de la Universidad de Hiroshima describe el efecto del disolvente en el espectro electrónico de estos compuestos y sugiere la existencia de una transferencia de carga fotoinducida.<sup>58</sup>

El interés de las moléculas a estudio ha tratado de ponerse de manifiesto a lo largo de los diferentes apartados de la introducción. Asimismo, cada uno de los capítulos donde se desarrollan los resultados obtenidos en nuestra investigación va acompañado de una introducción en la que se exponen, en mayor detalle, las razones que motivan el estudio de cada una de las familias de análogos tiofénicos del TCNQ consideradas.

## *II. MÉTODOS Y MATERIALES*

“Las cosas se pueden hacer regular,  
las cosas se pueden hacer mal .... pero  
para liarlo todo de verdad, de verdad,  
hace falta un ordenador”

Anónimo



Recuerde que una vez borrada toda la información del disco duro, ésta no podrá recuperarse.  
**Ok Ok**



¿Y no puedo apagar el ordenador?



Borrando información del disco duro....

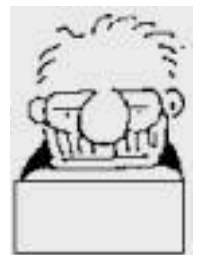


Disco duro borrado. ¿Desea destruir algo más?

**Sí También**



Mejor me voy a casa. Por hoy ya es suficiente estropicio.



## 7. METODOLOGÍA

Seleccionar el nivel de teoría adecuado para estudiar un determinado problema y ser capaz de evaluar la calidad de los resultados obtenidos son dos de las tareas más complicadas dentro del trabajo de un químico teórico y/o computacional. Antes de llevar a cabo cualquier estudio, se han de tener muy presentes tanto las posibilidades como las limitaciones de los modelos y métodos a utilizar, ya que una aplicación inapropiada de los mismos puede conducir a unos resultados carentes de sentido. Sin embargo, cuando se emplean adecuadamente, constituyen una herramienta muy valiosa en el análisis e interpretación de resultados experimentales, e incluso en la determinación de propiedades moleculares de las que no se dispone de valores empíricos.

A continuación se expone una breve revisión de algunos de los métodos cuánticos más empleados, muchos de los cuales han sido utilizados en la elaboración de esta tesis doctoral.

### 7.1. Introducción

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de las coordenadas de las partículas y del tiempo,  $\Psi$ , llamada función de onda o función de estado. La función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Dentro de una aproximación no relativista,  $\Psi$  se obtiene de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Si la función de energía potencial del sistema no depende del tiempo, entonces el sistema puede estar en uno de sus estados estacionarios de

energía constante. Dichos estados estacionarios se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . En esta ecuación diferencial de valores propios,  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano asociado a la energía del sistema de electrones y núcleos,  $\Psi$  es la función de onda que describe el estado del sistema y  $E$  es la energía total del sistema en dicho estado. El hamiltoniano molecular contiene términos de movimiento y atracción/repulsión entre las diferentes partículas. Así, se incluyen términos asociados a la energía cinética de los núcleos y de los electrones, repulsión entre los núcleos, atracción entre núcleos y electrones y repulsión entre electrones.

La ecuación de Schrödinger sólo puede resolverse exactamente para sistemas de dos partículas, por lo que es necesario el uso de aproximaciones para sistemas mayores. Las principales aproximaciones se realizan en el operador hamiltoniano.

La aproximación de Born-Oppenheimer simplifica el problema separando los movimientos nuclear y electrónico, basándose en que la masa de los núcleos es miles de veces mayor que la de los electrones y se mueven, por tanto, mucho más lentamente. Así, el movimiento electrónico puede describirse en el campo creado por los núcleos fijos. De esta forma, es posible plantear el hamiltoniano como suma de un término electrónico y otro nuclear, lo cual permite resolver la ecuación de Schrödinger electrónica y después la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear.

La ecuación de Schrödinger electrónica continúa siendo irresoluble de forma exacta para sistemas de más de un electrón debido al término

de repulsión interelectrónica. Existen diversos métodos, caracterizados por el distinto nivel de aproximación matemática, para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Una de las clasificaciones más empleadas por los químicos computacionales es la que distingue entre métodos semiempíricos, métodos *ab initio* y el método del funcional de la densidad.

### 7.2. Métodos *ab initio*

El término *ab initio* (o primeros principios) hace referencia a que los cálculos están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos, la constante de Planck, etc...). Son métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger haciendo uso de una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas. Algunos de estos métodos son capaces de reproducir resultados experimentales, así como de proporcionar predicciones cuantitativas precisas de un amplio rango de propiedades moleculares, para lo que demandan una gran cantidad de recursos computacionales.

Como ya hemos mencionado anteriormente, el término de repulsión interelectrónica es el responsable de que la ecuación de Schrödinger no pueda resolverse analíticamente en sistemas de más de un electrón. La primera aproximación importante se introdujo de la mano de la teoría de Hartree-Fock (HF),<sup>70,71</sup> en la que la función de onda que describe los electrones del sistema se aproxima a un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas, es decir, se considera el movimiento de

cada electrón independientemente. El efecto del resto de electrones sobre cada electrón se tiene en cuenta a través de un potencial promedio. La función de onda  $\Psi$  se expresa en la forma de un determinante de Slater (producto antisimétrico de funciones monoeléctricas que, en el caso de átomos son orbitales atómicos y en el caso de moléculas, orbitales moleculares), de forma que se satisface el principio de antisimetría. El conjunto de funciones monoeléctricas que proporcionan la mejor función de onda se puede obtener haciendo uso del principio variacional, según el cual, cualquier función definida correctamente para un sistema proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental. La aplicación de este procedimiento da lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock, en las que intervienen los orbitales atómicos/moleculares y sus energías y los operadores de Coulomb y de intercambio. Debido a que las soluciones de estas ecuaciones dependen de las funciones que se desea obtener, la resolución de las mismas se lleva a cabo utilizando un método iterativo denominado método del campo autoconsistente o SCF y da como resultado un conjunto de orbitales atómicos/moleculares y energías orbitales.

El método de HF implica la resolución iterativa de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales que entraña gran dificultad, de manera que sólo es factible para átomos y moléculas diatómicas. Para sistemas mayores, es necesario introducir una nueva aproximación, propuesta en 1951 por C.C.J. Roothaan y G.G. Hall, que consiste en expresar los orbitales moleculares como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base. Estas funciones acostumbran a estar centradas en los

átomos de la molécula y se suelen denominar, de forma general, orbitales atómicos, de ahí que la aproximación se simbolice con el acrónimo OM-CLOA. En este caso, la aplicación del principio variacional conduce a la obtención de un sistema de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Roothaan, en las que intervienen los coeficientes de la expansión OM-CLOA, las energías orbitales y las integrales de Coulomb, de intercambio y de solapamiento. Al igual que en el caso de las ecuaciones de Hartree-Fock, las ecuaciones de Roothaan se resuelven mediante el método SCF, dando como resultado, en este caso, un conjunto de energías orbitales y de coeficientes.

Los electrones se repelen y tienden a alejarse unos de otros. Los movimientos de los electrones están pues correlacionados entre sí, de modo que la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto del espacio ha de ser nula. Dentro de la aproximación HF, cada electrón siente la influencia del resto de electrones como una distribución promedio. Ello conlleva que, si bien la función de onda del sistema sí que tiene en cuenta la correlación entre electrones de espín paralelo para satisfacer el requisito de antisimetría del principio de exclusión de Pauli y, por tanto, la función se anula cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales, no ocurre lo mismo con los electrones con espines opuestos, para los cuales la probabilidad de ocupar un mismo punto en el espacio no es nula. Se dice por ello que el método HF no correlaciona el movimiento de dichos electrones. Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía HF:  $E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF}$ . Se han desarrollado diferentes métodos para el cálculo de dicha energía.

Tradicionalmente, se conocen con el nombre de métodos post-HF, ya que toman como punto de partida el modelo HF, y sobre él añaden correcciones. En función de la estrategia utilizada para resolver las ecuaciones, los métodos se clasifican como variacionales o perturbacionales y, dependiendo de la función de onda tomada como punto de partida, se distingue entre métodos mono- y multiconfiguracionales.

El método variacional post-HF más popular es el llamado Interacción de Configuraciones (CI).<sup>72</sup> Este tipo de método pone de manifiesto que la función de onda exacta no se puede expresar como un único determinante, tal y como se procede en la teoría HF. En consecuencia, se construyen otros determinantes reemplazando uno o más orbitales ocupados del determinante HF por orbitales virtuales. Esto es equivalente a excitar un electrón a un orbital de mayor energía. De este modo, se obtienen configuraciones monoexcitadas, doblemente excitadas, triplemente excitadas,..., según que se exciten 1, 2, 3,... electrones desde orbitales ocupados hasta orbitales vacíos. La función de onda molecular  $\Psi$  se expresa entonces como una combinación lineal de las configuraciones  $\Phi$ :  $\Psi = \sum_i b_i \Phi_i$ , donde los coeficientes  $b_i$  se hallan haciendo uso del método de variaciones lineales.

En los procedimientos *ab initio*, la función de onda se obtiene mediante una doble expansión en serie: la función polielectrónica se expresa como una combinación lineal de determinantes, los cuales se construyen a partir de funciones monoeléctricas (orbitales),

expresados, a su vez, como combinación lineal de ciertas funciones de base, que se describirán en el apartado 7.6.

Un cálculo CI que incluya todas las configuraciones posibles se denomina cálculo *full* CI o FCI (cálculo CI completo), y representaría la solución exacta si el conjunto de funciones de base fuese completo. Ya que los cálculos FCI son inviables excepto para moléculas pequeñas, se puede recurrir a un CI limitado, en el que la función de onda HF se aumenta añadiendo solamente un conjunto limitado de configuraciones, truncando la expansión CI a cierto nivel de excitaciones. Uno de los métodos CI más utilizados es el CISD, en el que se incluyen todas las mono- y di-excitaciones. Aunque se trata de un método fácil de comprender e implementar, sufre de ciertas limitaciones que hacen poco adecuada su aplicación a sistemas grandes. En concreto, los cálculos CI truncados presentan el problema de la inconsistencia con el tamaño. Así, la energía de un sistema A–B en el que A y B están infinitamente alejados no es igual a la suma de las energías de A y B obtenidas por separado.

Por otra parte, los métodos perturbativos separan el problema en una parte resoluble de forma exacta y una parte complicada para la que no existe una solución analítica general.

La teoría de perturbaciones se basa en dividir el hamiltoniano electrónico  $\hat{H}$  en dos partes:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$ , donde  $\hat{H}_0$  representa el sistema sin perturbar y  $\lambda\hat{H}'$  es una perturbación aplicada a  $\hat{H}_0$  como una corrección. El valor  $\lambda\hat{H}'$  es pequeño en comparación con  $\hat{H}_0$ .



El objetivo es relacionar las funciones propias y los valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones y valores propios del sistema sin perturbar. Así, la función de onda y la energía del sistema pueden expresarse como una serie de potencias del parámetro  $\lambda$ :

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi^0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots\end{aligned}$$

En 1934, Møller y Plesset<sup>73</sup> propusieron un tratamiento de perturbaciones en el que la función de onda sin perturbar  $\Psi^0$  es la función de HF. La perturbación  $\lambda\hat{H}'$  corresponde, por tanto, a la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico de HF (que es un potencial promedio). Las funciones  $\Psi^{(n)}$  representan las correcciones de orden  $n$  a la función de onda. Los valores  $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots, E^{(n)}$  corresponden a las energías de perturbación de orden  $n$  de la energía de HF  $E^{(0)}$ . El método se denota por MP $n$ , en función del orden  $n$  en el que se termine la serie. La energía MP1 es idéntica al valor de HF. MP2 es el método perturbativo más simple y práctico para introducir correlación electrónica e incorpora, únicamente, correcciones de energía hasta segundo orden.

Los cálculos MP truncados en cualquier orden son consistentes con el tamaño, lo que combinado con su menor coste computacional respecto a los métodos CI los convierte en muy atractivos. Sin embargo, no son variacionales, y pueden conducir a una energía por debajo de la verdadera. Por otra parte, presentan problemas con los sistemas que tienen estados fundamentales de capa abierta cuando los cálculos se

basan en una función de onda SCF sin restringir, pudiendo conducir a errores serios en las energías calculadas, como consecuencia de la contaminación de espín. Otras limitaciones del método son que no trabaja bien a geometrías lejos del equilibrio y que no es generalmente aplicable a estados electrónicos excitados. Pese a ello, debido a la eficiencia computacional y a los buenos resultados para las propiedades moleculares, el método MP2 es uno de los métodos más usados para incluir los efectos de la correlación en las propiedades de equilibrio del estado fundamental molecular.

La teoría de “coupled-clusters” (CC), desarrollada por Čížek y Paldus<sup>74-76</sup> en los años 60, sugiere que la función de onda exacta puede describirse como:  $\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0$ , donde  $\Psi$  es la función de onda electrónica molecular exacta del estado fundamental;  $\Phi_0$  es la función de onda HF del estado fundamental y  $\hat{T}$  es un operador de excitación:  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n$ , donde  $\hat{T}_1$  es el operador de excitación de una partícula,  $\hat{T}_2$  es el operador de excitación de dos partículas, etc... El efecto del operador  $e^{\hat{T}}$  es expresar  $\Psi$  como una combinación de determinantes de Slater que incluyen  $\Phi_0$  y todas las posibles excitaciones de los electrones desde los espín-orbitales<sup>†</sup> ocupados a los virtuales. La mezcla en la función de onda de determinantes de Slater con distintos

---

† Un espín-orbital es el producto de una función espacial monoeléctrica por una función de espín monoeléctrica.

grados de excitación electrónica proporciona una estimación de la correlación electrónica.

En la práctica, el operador  $\hat{T}$  se aproxima considerando únicamente algunos de los operadores que lo componen. La teoría demuestra que la contribución más importante a  $\hat{T}$  la aporta  $\hat{T}_2$ , dando lugar al método de clusters acoplados dobles (CCD). El siguiente paso para mejorar el método es incluir el operador  $\hat{T}_1$ , lo cual da lugar al método de clusters acoplados simples y dobles (CCSD). El método CCSDT, que incluye también las excitaciones de tres partículas, proporciona resultados muy precisos para las energías de correlación, pero consume mucho tiempo de cálculo y es factible únicamente para moléculas muy pequeñas. Uno de los métodos actuales más utilizados para incluir de forma precisa la correlación electrónica es el CCSD(T), en el que el efecto de las excitaciones triples conectadas se incluye de forma aproximada. Este último método combina un alto grado de precisión y una mayor aplicabilidad, permitiendo, en la actualidad, el cálculo de moléculas de tamaño medio. La gran ventaja de los métodos CC es que son consistentes con el tamaño, al contrario de lo que ocurría con los métodos CI, pero, a diferencia de estos últimos, no son variacionales.

Hasta ahora los métodos descritos pertenecen al grupo de los denominados "single reference" (SR) o de una sola referencia. Es decir, que utilizan una única configuración electrónica o determinante de Slater como función de onda de orden cero o como función de partida para generar todas las excitaciones que se utilizan para la descripción del estado de un sistema.

Sin embargo, existen sistemas y fenómenos para los cuales una función de onda HF no constituye un buen punto de partida, ya que los OMs HF no resultan adecuados para ser utilizados en cálculos posteriores (por ejemplo, los estados electrónicos excitados y los estados de transición en reacciones químicas, cuya descripción requiere de varias configuraciones electrónicas). La necesidad de poder tratar de forma correcta este tipo de sistemas ha dado lugar al desarrollo de los llamados métodos multiconfiguracionales. La aproximación "multiconfigurational self-consistent field" (MCSCF) responde a este tipo de problema. Dicha teoría aparece como una extensión del método Hartree-Fock para tratar las situaciones anteriormente descritas, y con la finalidad de proporcionar una función de orden cero cualitativamente correcta. La función de onda MCSCF se construye como una combinación lineal de determinantes o bien de configuraciones adaptadas a la simetría de espín. Los orbitales moleculares empleados en la construcción de los determinantes y los coeficientes de la expansión lineal se obtienen tras un proceso de optimización simultánea hasta que la energía alcance un valor estacionario. En el caso de una sola configuración, el proceso MCSCF sería equivalente al modelo HF.

El método MCSCF más comúnmente utilizado es el denominado "complete active space SCF" (CASSCF)<sup>77,78</sup>. En él, los orbitales se clasifican en inactivos, activos y secundarios, dependiendo del papel que juegan en la construcción de la función de onda polielectrónica. Los orbitales inactivos están doblemente ocupados por electrones inactivos. Los electrones activos se distribuyen en el conjunto de orbitales activos, mientras que los orbitales secundarios (o virtuales) constituyen el resto

del espacio orbital. La función de onda CASSCF se forma mediante una combinación lineal de todas las configuraciones posibles que se pueden construir entre los orbitales activos y electrones activos consistentes con la simetría espacial y de espín requerida. La elección del espacio orbital activo no siempre es fácil. Ésta debe estar determinada por los aspectos químicos del problema estudiado.

A nivel CASSCF se tiene en cuenta parte de la correlación electrónica: la correlación estática o de largo alcance, relacionada con la existencia de configuraciones electrónicas cuasidegeneradas. El resto de la correlación (correlación dinámica), que refleja la interacción electrón-electrón de corto alcance, se puede aproximar bien mediante métodos variacionales como "multireference CI" (MRCI)<sup>79,80</sup> o empleando teoría de perturbaciones mediante el método CASPT2<sup>81-83</sup> ("complete active space perturbation theory to second order"). La aproximación CASSCF/MRCI toma como punto de partida para un cálculo CI convencional la función de onda CASSCF. Este tipo de cálculos conlleva el uso de grandes recursos de computación y, a menudo, resultan impracticables. El método CASPT2 consiste en un tratamiento de perturbaciones a segundo orden, en el que la función de referencia es de tipo CASSCF. Éste ha dado resultados de alta calidad, similar a la obtenida con los cálculos MRCI, pero con un esfuerzo computacional significativamente menor.

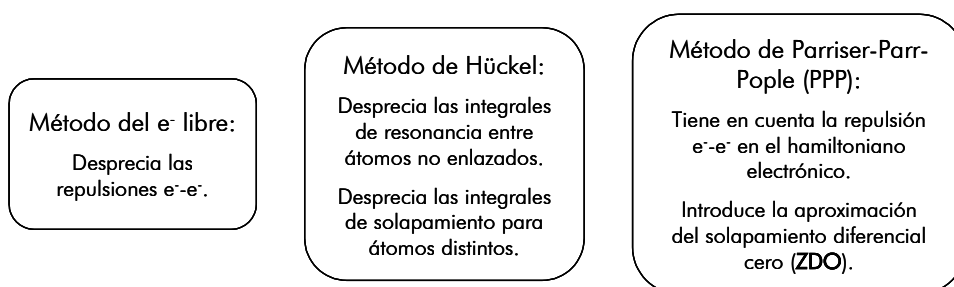
### 7.3. Métodos semiempíricos

Los métodos semiempíricos hacen uso de parámetros obtenidos a partir de datos experimentales con el fin de simplificar el cálculo. Son

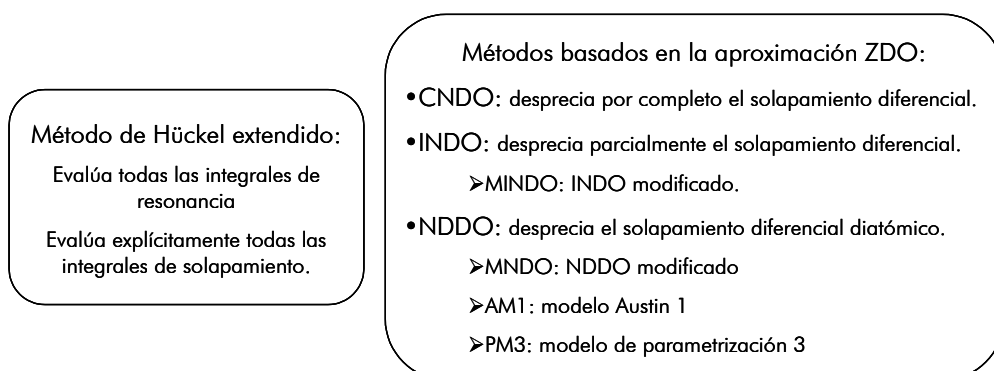
métodos relativamente baratos (en tiempo de computación) y pueden aplicarse a moléculas muy grandes. Se caracterizan por realizar estimaciones de muchas de las integrales que aparecen en las ecuaciones de Roothaan, bien recurriendo a datos espectroscópicos o propiedades físicas tales como la energía de ionización o estableciendo una serie de reglas para asignar un valor de cero a algunas de las integrales. En general, resultan apropiados para: a) estudiar sistemas muy grandes para los cuales no se pueden utilizar otros métodos mecano-cuánticos; b) obtener estructuras de partida previas a una optimización *ab initio* o DFT (density functional theory); c) caracterizar estados fundamentales de sistemas moleculares para los cuales el método semiempírico está bien parametrizado y bien calibrado; d) obtener información cualitativa sobre una molécula (orbitales moleculares, cargas atómicas o modos normales de vibración). Sin embargo, se encuentran limitados por las aproximaciones del método y por la precisión en los datos experimentales de los parámetros.

Los métodos semiempíricos más comunes se pueden agrupar teniendo en cuenta el tratamiento que hacen de las interacciones electrón-electrón, tal y como se recoge en el esquema.

### Métodos semiempíricos de moléculas conjugadas planas (sólo $e^-_\pi$ de valencia)



### Métodos semiempíricos generales (todas las moléculas; todos los $e^-$ de valencia)



## 7.4. Teoría DFT

Un procedimiento alternativo, y conceptualmente distinto, para obtener información acerca de un sistema y que permite calcular su energía incluyendo la correlación electrónica aparece con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), desarrollada por Hohenberg y Kohn en 1964.<sup>84</sup> Estos autores demostraron que la energía del estado fundamental de un sistema electrónico está únicamente definida por su densidad electrónica  $\rho_0(x,y,z)$ . El método del funcional de la densidad no intenta calcular la función de onda molecular, sino que consiste en expresar la energía electrónica del estado fundamental como un

funcional de la densidad electrónica  $E_0 = E_0[\rho_0]$ , donde  $\rho_0$  es una función de solamente tres variables. Así, la energía se expresa como una suma de funcionales dependientes de la densidad electrónica. Algunos de estos sumandos tienen en cuenta el efecto del intercambio electrónico y de la correlación electrónica. En definitiva, la teoría del funcional de la densidad intenta calcular  $E_0$  y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica de dicho estado.

En los últimos años, los métodos DFT han aumentado su popularidad porque con ellos se pueden conseguir resultados de precisión similar a la obtenida con métodos post-HF, pero con un coste computacional significativamente menor. Por esta razón, estos métodos representan, hoy en día, la gran alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones.

Debido a que los métodos basados en la teoría DFT han sido los más utilizados para la caracterización de los sistemas tratados en esta tesis doctoral, se llevará a cabo una descripción más detallada de los mismos en apartados posteriores.

### **7.5. Funciones de onda OM SCF para estados de capa abierta**

En los cálculos OM SCF de estados de capa cerrada de moléculas y átomos, en los cuales el número de electrones es siempre par, es habitual considerar que los dos electrones de cada par están descritos por la misma función orbital espacial. Una función de onda HF en la que los electrones cuyos espines están apareados ocupan el mismo orbital



espacial, recibe el nombre de función de onda Hartree-Fock restringida (RHF).

Dentro del esquema HF, para tratar los estados capa abierta de los átomos y moléculas existen dos procedimientos. En el método Hartree-Fock de capa abierta restringido (ROHF), los dos electrones de cada par de electrones apareados están descritos por la misma función orbital espacial. En el formalismo Hartree-Fock sin restringir (UHF) se permite que los orbitales espaciales de los electrones con espines diferentes sean distintos.

El principal problema con la función de onda UHF es que, a diferencia de las funciones RHF y ROHF, no es una función propia del operador de espín  $\hat{S}^2$ ; es decir, el momento angular total de espín para una función de onda UHF no es una cantidad bien definida. Cuando se trabaja con funciones de onda UHF, se calcula el valor esperado de  $\hat{S}^2$  para la función UHF y se compara con el valor verdadero para el estado fundamental  $S(S+1)\hbar^2$ . Si la discrepancia entre ambos valores no es significativa, el método UHF ha proporcionado una función de onda molecular apropiada. En caso contrario, la función de onda UHF se verá como sospechosa y se hablará de "contaminación de espín", haciendo referencia a la incorporación de cierto grado de "contaminación" debida a estados de espín superiores en la función de onda. La contaminación de espín puede llegar a ser muy significativa en los cálculos HF y Møller-Plesset no restringidos (UHF, UMP2, UMP3, etc) pero es menos común encontrarla en los cálculos DFT.<sup>85</sup>

## 7.6. Conjuntos de funciones de base.

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base. Como se indicó anteriormente, los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de dichas funciones, por lo que su elección resulta fundamental. Dada la imposibilidad de utilizar un conjunto infinito de funciones de base (como se requeriría para obtener la solución exacta dentro del procedimiento escogido), en la práctica se utilizan conjuntos finitos de funciones de base normalizadas. A la hora de elegir las funciones deben tenerse en cuenta dos aspectos: el tipo de funciones escogidas y su número. Dos son los principales tipos de funciones de base empleadas:

a) Funciones de Slater (STO, orbitales de tipo Slater). Están definidas por:  $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y$ , donde  $N$  es la constante de normalización,  $r$  es el radio del orbital,  $\alpha$  es el exponente del orbital,  $Y$  corresponde al armónico esférico y  $n = 0, 1, 2, \dots$  es un número cuántico principal efectivo. Fueron las primeras que se utilizaron para desarrollar los orbitales atómicos debido a que los orbitales hidrogenoides 1s, 2p, 3d ... son de este tipo. Estas funciones presentan un gran inconveniente: son muy poco manejables, dado que no permiten una resolución analítica y rápida de las integrales.

b) Funciones Gaussianas (GTO, orbitales de tipo gaussiana). Las funciones gaussianas pueden representarse por  $\chi = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y$ . Como puede observarse la diferencia básica entre la función de Slater y la

función gaussiana está en el término exponencial que, en la función gaussiana, se encuentra elevado al cuadrado. Esta pequeña diferencia introduce una importante ventaja a favor de las funciones gaussianas. Se introdujeron con el fin de solventar el problema de la resolución analítica de las integrales de energía. La ventaja es que la multiplicación de dos gaussianas es otra gaussiana centrada entre las dos anteriores y que sus integrales también resultan ser gaussianas. La desventaja es que representan los orbitales peor que las funciones de Slater. Ello conlleva que, para obtener una misma descripción, se requiera un número mayor de funciones en el caso de las funciones gaussianas. Una solución de compromiso la constituye la utilización de gaussianas contraídas, construidas como combinación lineal de las GTO originales (gaussianas primitivas) de forma que se aproxime, por ejemplo, a una STO. Una de las bases más utilizadas es la STO-3G, en la que se utilizan tres funciones gaussianas para representar un orbital de tipo Slater.

La segunda cuestión que es necesario decidir es el número de funciones de base que deben emplearse en el cálculo. Atendiendo a la complejidad del conjunto de funciones que describen los orbitales atómicos, se puede realizar la siguiente clasificación:

- Un conjunto de funciones de base mínimo contiene el mínimo número de funciones de base necesarias para cada átomo, es decir, una función para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Ej. STO-3G.

Los resultados que se obtienen empleando bases mínimas son muy poco satisfactorios. Una estrategia para solucionar este problema consiste en utilizar bases con un número mayor de funciones. Existen dos posibilidades fundamentales para construir bases mayores. Por un lado, se puede aumentar el número de funciones que se utilizan para representar los orbitales de las capas ocupadas (conjuntos de base DZ, TZ..., y "split-valence"). Por otro lado, el conjunto de funciones de base se puede incrementar haciendo uso de funciones con un número cuántico " $l$ " superior al de los orbitales de valencia del átomo (conjuntos de base que incluyen funciones polarizadas).

- En los conjuntos de base Doble Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ),..., Ntuple Z, se aumenta el tamaño de la base reemplazando cada función del conjunto mínimo por N funciones.
- En los conjuntos de base de valencia desdoblada (split valence), cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base (DZ, TZ, ...) y cada orbital interno por una única función de base. Ej. 6-31G: cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída que es combinación lineal de 6 gaussianas primitivas, y cada orbital atómico de valencia está formado por dos gaussianas contraídas de 3 primitivas y 1 primitiva, respectivamente.
- Los conjuntos con funciones de base polarizadas contienen funciones con un momento angular mayor del requerido para la descripción de cada átomo, permitiendo así cambiar la forma del

orbital. Ej. 6-31G<sup>\*\*</sup>: añade funciones de tipo *d* sobre los átomos pesados (Li-Cl), y de tipo *p* sobre el hidrógeno.

- Hay conjuntos de base que incluyen funciones difusas. Éstas son funciones de tipo *s* y *p* cuya extensión espacial es mucho mayor que las que participan en mayor medida en la descripción de los orbitales de valencia. Permiten a los electrones ocupar una región del espacio más grande. Son importantes en sistemas en los que los electrones se encuentran lejos del núcleo, como moléculas con pares solitarios, aniones, estados excitados... Ej. 6-31+G<sup>\*\*</sup>: añade funciones difusas sobre los átomos pesados. Un segundo + indica la adición de funciones difusas también sobre los átomos de hidrógeno.

Los conjuntos de funciones de base sobre los que hemos hablado hasta ahora fueron introducidos por Pople<sup>65,86</sup>. En estos conjuntos de funciones, los exponentes y los coeficientes de la contracción de las bases se optimizaron sin tener en cuenta los efectos de la correlación electrónica. Sin embargo, dichas funciones se utilizan, muy a menudo, en cálculos post-HF, en los que sí se consideran dichos efectos. Para superar esta contradicción, se han construido diversos conjuntos de funciones de base, entre los que cabe destacar los desarrollados por Dunning *y col.* (cc-pVDZ, cc-pVTZ,...),<sup>87</sup> diseñados para su uso en los métodos de cálculo que incluyen correlación electrónica. La adición de funciones difusas polarizadas y no polarizadas da las series aumentadas aug-cc-pVDZ,..., adecuadas para cálculos de correlación en aniones y especies con enlace de hidrógeno.<sup>87b</sup>

## 7. Metodología

---

Otro tipo de funciones de base especialmente diseñadas para su utilización en los métodos de correlación es la base de orbitales naturales atómicos o "Atomic Natural Orbitals" (ANOs), diseñadas por Almlöf y Taylor<sup>88</sup>.

## 8. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad han sido los más utilizados en este trabajo para la descripción y caracterización de los sistemas a estudio. Su elección se basa, fundamentalmente, en el tamaño de los sistemas, que impide un tratamiento utilizando métodos más precisos. La teoría DFT se puede aplicar a sistemas relativamente grandes con un coste computacional relativamente bajo, similar al de los cálculos HF, pero incluyendo la correlación electrónica.

El método DFT, aplicado al estudio de sistemas en estado fundamental, presenta una serie de ventajas con respecto a HF. En general, proporciona buenas geometrías, buenos momentos dipolares, excelentes frecuencias vibracionales y una buena estimación de la termoquímica y barreras de reacción con un coste similar al de HF. La densidad electrónica DFT presenta características típicas de las densidades obtenidas con métodos *ab initio* de alta precisión, y los métodos DFT proporcionan excelentes resultados para moléculas tradicionalmente mal descritas a nivel HF.

Entre los principales inconvenientes del método DFT cabe resaltar que trata de forma incorrecta los sistemas con un único electrón (dado que la energía de correlación-intercambio es diferente de cero), los sistemas con enlaces débiles (complejos de van der Waals y por transferencia de carga) y la disociación de enlaces en especies iónicas radicalarias en las que la carga y el espín están separados en distintos fragmentos o localizados en el mismo fragmento. Con todo, el principal

inconveniente de la DFT se encuentra en el hecho de que para sistemas en que el modelo escogido da resultados erróneos la teoría no propone una forma sistemática de mejorarlos, a diferencia de los métodos *ab initio*, en los que un truncamiento a órdenes mayores de las aproximaciones siempre conduce a resultados mejores.

### 8.1. Teoría<sup>89-91</sup>

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn<sup>84</sup> demostraron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0(x, y, z)$ , una función de solamente tres variables. De acuerdo con la teoría DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede obtenerse utilizando la densidad electrónica  $\rho_0$  en lugar de la función de onda. Se dice que la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  es un funcional de  $\rho_0$  y se escribe  $E_0 = E_0[\rho_0]$ .

La función de onda electrónica del estado fundamental de una molécula de  $n$ -electrones es una función propia del Hamiltoniano electrónico que, en unidades atómicas, viene dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$



La cantidad  $v(r_i)$ , energía potencial de interacción entre el electrón  $i$  y los núcleos, depende de las coordenadas  $x_i, y_i, z_i$  del electrón  $i$  y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables para la ecuación de Schrödinger electrónica. Así,  $v(r_i)$  es una función solo de  $x_i, y_i, z_i$ . En DFT,  $v(r_i)$  se denomina potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones.

Una vez especificados el potencial externo y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica. Sin embargo, el teorema de Hohenberg-Kohn no proporciona la fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas.

El siguiente paso en el desarrollo de la teoría DFT se dió en 1965 cuando Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener  $\rho_0$  y para obtener  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ .<sup>92</sup> Según Kohn y Sham, la energía electrónica exacta del estado fundamental de un sistema de  $n$  electrones viene dada por varias componentes:

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(r_1) \nabla_1^2 \varphi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

donde  $\varphi_i$  son los orbitales de Kohn-Sham (KS) y la densidad de carga exacta del estado fundamental  $\rho$  en la posición dada por las coordenadas  $r$  viene dada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2$$

donde la suma se extiende sobre todos los orbitales de KS ocupados y se conoce una vez estos orbitales han sido calculados. El primer término de la ecuación representa la energía cinética de los electrones; el segundo término representa la atracción electrón-núcleo; el tercero representa la interacción de Coulomb entre la distribución total de carga en  $r_1$  y  $r_2$ ; el último término es la energía de correlación-intercambio del sistema, que es también un funcional de la densidad y tiene en cuenta todas las interacciones electrón-electrón no clásicas. De los cuatro términos,  $E_{XC}$  es el único que no sabemos obtener de forma exacta. En caso de que lo conociéramos, este método proporcionaría resultados exactos. Sin embargo, dado que no es ésta la situación habitual, debemos escoger expresiones aproximadas para  $E_{XC}$ , por lo que los resultados que se obtienen son también aproximados.

Los orbitales de KS se obtienen resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham, resultado de la aplicación del principio variacional a la energía electrónica  $E[\rho]$ . Las ecuaciones de KS para los orbitales monoeléctricos  $\varphi_i(r_1)$  tienen la forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \right\} \varphi_i(r_1) = \epsilon_i \varphi_i(r_1)$$

donde  $\varepsilon_i$  son las energías de los orbitales de KS y el potencial de correlación-intercambio  $V_{xc}$  es la derivada del funcional de la energía de correlación-intercambio:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

Las ecuaciones de KS se resuelven de forma autoconsistente. Se comienza partiendo de una densidad de carga  $\rho$  obtenida, normalmente, como una superposición de densidades atómicas. A continuación, se calcula  $V_{xc}$  como una función de  $r$ , utilizando una expresión aproximada para la dependencia del funcional  $E_{xc}$  con la densidad. El conjunto de ecuaciones de KS puede entonces resolverse para obtener un conjunto inicial de orbitales de KS que se utiliza para calcular una densidad  $\rho$  mejorada con la que repetir el proceso hasta que la densidad y la energía de correlación-intercambio hayan convergido según el criterio de tolerancia impuesto.

Los orbitales de KS pueden calcularse numéricamente o expresarse en términos de un conjunto de funciones de base, en cada iteración. En este último caso, la resolución de las ecuaciones de KS equivale a encontrar los coeficientes de la expansión de la base.

Se han desarrollado diferentes esquemas para la obtención de formas aproximadas del funcional para la energía de correlación-intercambio. Los distintos funcionales se clasifican según el modo en que tratan las componentes de correlación e intercambio. De este modo, se puede hablar de aproximaciones de densidad local (LDA, "Local Density

Approach”), en las que se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto (ejemplos de funcionales LDA: VWN, PW92), y de correcciones de gradiente generalizado (GGA, “Generalized Gradient Approach”), en las que se tiene en cuenta no sólo el valor de la densidad en cada punto, sino también cómo varía esta densidad en sus alrededores (ejemplos de funcionales GGA: SVWN, PWP, BLYP). Finalmente, también se ha explorado la introducción del intercambio exacto en las expresiones de la energía de correlación-intercambio en lo que se conoce con el nombre de métodos híbridos. Éstos definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio HF, local y de corrección de gradiente. Este funcional de intercambio se combina, a continuación, con un funcional de correlación local y/o de corrección de gradiente (ejemplos de funcionales híbridos: B3LYP, B3P86, B3PW91).

En general, los métodos LDA proporcionan resultados sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta la simplicidad del modelo en que se basan. Con los métodos LDA se obtienen buenas geometrías, aunque las distancias de enlace aparecen algo subestimadas, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables. Sin embargo, no son adecuados ni para tratar sistemas con enlaces débiles ni para realizar predicciones termoquímicas fiables. Estos métodos tienen una tendencia general a exagerar la fuerza de los enlaces, sobreestimando la energía de enlace en un 30% aproximadamente.

Con las correcciones GGA se mejoran las geometrías, las frecuencias y las densidades de carga LDA. Se obtienen errores promedio de 6 Kcal/mol en tests termoquímicos y funcionan razonablemente bien para sistemas con enlaces por puente de hidrógeno, aunque continúan fallando en la descripción de complejos de van der Waals.

Pero sin duda, el desarrollo de los funcionales híbridos ha supuesto un avance muy importante para la teoría del funcional de la densidad. Desde su aparición, a principios de los años 90, los funcionales híbridos han experimentado un éxito sin precedentes. En particular, el funcional B3LYP pronto se convirtió en el funcional más popular y ampliamente utilizado. Este éxito se apoya en el comportamiento sorprendentemente bueno que B3LYP y otros funcionales relacionados demuestran en numerosas aplicaciones químicas. Estos funcionales, que surgieron para mejorar la descripción de la energía del estado fundamental de moléculas pequeñas, han mostrado un comportamiento más fiable que los mejores funcionales GGA para el cálculo de las entalpías de atomización, geometrías y frecuencias vibracionales.

## 8.2. Cálculo de frecuencias<sup>90-93</sup>

Las derivadas primeras de la energía con respecto a las coordenadas nucleares permiten la optimización eficiente de la geometría, la búsqueda de estados de transición y el "mapping" de las coordenadas de reacción. Las frecuencias vibracionales dependen de las derivadas segundas, dentro de la aproximación armónica. Derivadas mixtas

respecto a las coordenadas nucleares y a las componentes del campo eléctrico proporcionan las intensidades IR y Raman.

El análisis vibracional que se ha utilizado en el presente trabajo es válido únicamente en puntos estacionarios de la superficie de energía potencial. De ahí que los cálculos de frecuencias deban realizarse sobre estructuras optimizadas. Además, para que los resultados tengan sentido, el cálculo de frecuencias y la optimización de geometrías han de llevarse a cabo al mismo nivel de teoría y utilizando el mismo conjunto de base.

El análisis vibracional comienza con el cálculo de la matriz Hessiana, matriz de dimensiones  $3N \times 3N$ , que contiene las derivadas segundas de la energía potencial respecto al desplazamiento de los átomos. Después de realizar un cambio de coordenadas, la matriz resultante se diagonaliza, dando lugar a un conjunto de  $3N$  vectores propios y  $3N$  valores propios. Las raíces de estos últimos son las frecuencias fundamentales de la molécula. El siguiente paso consiste en determinar los momentos y productos de inercia, con el fin de identificar los vectores correspondientes a las rotaciones y traslaciones. Una vez conocidos éstos, el resto son vibraciones que, tras las transformaciones pertinentes, son convertidos en frecuencias.

Durante el proceso de cálculo de las frecuencias, se obtiene una matriz en la que los vectores columna representan los modos normales, en coordenadas cartesianas. A partir de ellos se puede calcular algunas propiedades espectroscópicas, entre las que se encuentran las intensidades IR y Raman, así como obtener información únicamente accesible a través del cálculo teórico, ya que los datos espectroscópicos

no indican el tipo de movimiento nuclear asociado a cada pico del espectro.

El desarrollo de métodos analíticos para la resolución de las derivadas primera y segunda de la energía en DFT es bastante reciente. Los primeros estudios sobre la exactitud de las frecuencias armónicas DFT sobre distintos grupos de moléculas fueron muy alentadores. Investigaciones posteriores han confirmado el éxito general de la teoría DFT en la predicción de constantes de fuerza, frecuencias vibracionales e intensidades. Actualmente se considera que, para moléculas orgánicas, DFT proporciona frecuencias vibracionales que son mejores que las HF y de exactitud comparable al método MP2.

### 8.3. Cálculo del espectro electrónico<sup>94,95</sup>

La teoría del funcional de la densidad ha resultado ser muy útil para la descripción de la estructura electrónica de moléculas de tamaño considerable, incluyendo propiedades tales como energías de enlace, superficies de potencial, geometrías, estructura vibracional y distribuciones de carga. Sin embargo, en su formulación original, la teoría DFT está limitada a las propiedades del estado fundamental y a la respuesta de éste a perturbaciones estáticas externas como campos eléctricos. Recientemente, la teoría ha sido generalizada para incluir los efectos de las perturbaciones dependientes del tiempo, conduciendo a la formulación de la que se conoce como teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)<sup>94,96-98</sup>.

La interacción de una molécula con la luz se puede modelizar como la interacción con un campo eléctrico que varía sinusoidalmente en el tiempo. De modo que el sistema, inicialmente en su estado fundamental, se somete a una perturbación dependiente del tiempo que modifica su potencial externo. Procediendo de forma análoga a la teoría DFT, se deriva la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo, en la que la densidad de carga dependiente del tiempo viene dada por la suma de las densidades de los orbitales. Entonces se introduce la aproximación adiabática, que consiste en utilizar el mismo potencial de correlación-intercambio que en la formulación independiente del tiempo, pero evaluado mediante la densidad de carga a un tiempo  $t$ .

La polarizabilidad dinámica  $\bar{\alpha}(\omega)$  describe la respuesta del momento dipolar a un campo eléctrico dependiente del tiempo. Ésta se puede calcular a partir de la respuesta de la densidad de carga, obtenida a partir de la teoría TDDFT, y permite determinar el espectro de excitación electrónico dentro de la aproximación dipolar, ya que, de acuerdo con la relación  $\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}$ , los polos de la polarizabilidad dinámica determinan las energías de excitación,  $\omega_I$ , mientras que los residuos,  $f_I$ , determinan las correspondientes fuerzas de oscilador.

Mediante este método, el espectro de excitación electrónica se obtiene todo de una vez, como solución de un problema de pseudo-valores propios. La resolución del problema permite, de igual modo, encontrar la forma de los estados excitados  $\Psi_I$ . Así, es posible calcular



las energías de excitación  $\omega_I$ , las fuerzas de oscilador  $f_I$ , y asignar los estados  $\Psi_I$ .

La precisión de la teoría TDDFT puede variar en función del funcional de correlación-intercambio utilizado. En general, se obtienen buenos resultados para los estados excitados de valencia más bajos en energía. Sin embargo, las energías de los estados excitados difusos más altos en energía y, en particular, de los estados excitados Rydberg, resultan subestimadas en gran medida. Aparentemente, TDDFT proporciona descripciones mejores de los estados excitados de los radicales. Esto se debe a que en DFT la función de onda del estado fundamental está bien representada por un único determinante KS, con poco carácter multideterminantal y poca contaminación de espín. En conclusión, TDDFT representa una alternativa a los métodos más precisos, como CASPT2, aplicable a sistemas grandes por su bajo coste computacional.

#### 8.4. Efectos del disolvente

Hasta el momento, se ha abordado el estudio molecular desde el punto de vista de la molécula aislada. Las propiedades así calculadas pueden ser comparadas con los valores obtenidos en fase gaseosa. Sin embargo, la mayor parte de la química tiene lugar en disolución y el disolvente puede desempeñar un papel importante sobre las propiedades moleculares.

El hecho de introducir una molécula de soluto polar en un disolvente polar produce una serie de efectos de orientación e inducción de momentos dipolares sobre ambos. El resultado de dichos efectos es que

el disolvente adquiere una polarización global en la región que rodea a cada molécula de soluto, generando un campo eléctrico para cada una de estas moléculas. Este campo eléctrico distorsiona la función de onda electrónica de la molécula de soluto con respecto a la función de onda de la molécula aislada, produciendo, por tanto, un momento dipolar inducido que se suma al momento dipolar permanente de la molécula aislada. En consecuencia, la función de onda electrónica molecular y todas las propiedades moleculares en disolución diferirán en mayor o menor extensión de las obtenidas en fase gaseosa.

La forma rigurosa de tratar los efectos del disolvente sobre las propiedades moleculares es llevar a cabo cálculos mecanocuánticos de la molécula de soluto rodeada de muchas moléculas de disolvente. El cálculo requiere, además, realizar un promedio sobre las posibles orientaciones de las moléculas de disolvente para obtener valores promedio de las propiedades a una temperatura y presión determinadas. Un cálculo de este tipo es, usualmente, inabordable.

En la práctica, la técnica más utilizada para calcular los efectos del disolvente es, probablemente, el empleo de un modelo de disolvente continuo. En este caso, la estructura del disolvente se ignora, y éste se modeliza como un dieléctrico continuo de extensión infinita que rodea una cavidad que contiene la molécula de soluto. El dieléctrico continuo se caracteriza por su constante dieléctrica y la molécula de soluto puede tratarse clásicamente como un conjunto de cargas que interactúan con el dieléctrico o puede tratarse mecanocuánticamente. En el tratamiento mecanocuántico, la interacción entre una molécula de soluto y el

continuo que la rodea se simula mediante un término de energía de interacción que se añade al hamiltoniano electrónico molecular.

En la implementación mecanocuántica usual del modelo de solvatación continuo, se permite que cambien la función de onda electrónica y la densidad de probabilidad electrónica de la molécula de soluto al pasar de fase gaseosa a fase disolución, de forma que se alcance la autoconsistencia entre la distribución de carga del soluto y el campo eléctrico creado por el disolvente. Cualquier tratamiento en el que se alcance la autoconsistencia se denomina modelo del campo de reacción autoconsistente (SCRF). Existen muchas versiones de los modelos SCRF. Las diferencias entre ellos radican en la elección del tamaño y la forma de la cavidad que contiene la molécula de soluto y en el cálculo de la energía de interacción soluto-disolvente.

El modelo más simple es el modelo de Onsager,<sup>99</sup> según el cual el soluto ocupa una cavidad esférica de radio determinado en el campo creado por el solvente. La interacción entre la distribución de carga molecular y el campo de reacción del solvente se calcula aproximando la primera a un dipolo eléctrico localizado en el centro de la cavidad.

Un modelo que utiliza formas moleculares más realistas es el modelo del continuo polarizado de Tomasi (PCM, "polarized Continuum Model") en el que se define la cavidad como la unión de una serie de esferas entrelazadas.<sup>100</sup> Como la cavidad PCM tiene una forma compleja, se usa un método numérico para obtener el término de energía de interacción soluto-disolvente.

El modelo PCM original ha sufrido diversas modificaciones que han dado lugar a los modelos IPCM (modelo del continuo polarizable de isodensidad),<sup>101</sup> en el que la superficie de la cavidad molecular se define como una superficie de contorno de densidad de probabilidad electrónica constante de la molécula de soluto, y CPCM (PCM conductor),<sup>102</sup> en el que se utilizan cargas superficiales en la superficie de la cavidad alrededor de la molécula de soluto.

El modelo PCM con alguna de sus modificaciones es el que se ha seleccionado en diversos puntos de este trabajo para tener en cuenta los efectos del disolvente sobre los sistemas estudiados.

## 9. MATERIALES

La química cuántica se puede interpretar como una descripción matemática de la química. Ya hemos visto que la introducción de aproximaciones es necesaria para poder resolver las ecuaciones básicas de la química cuántica. Las distintas aproximaciones han dado lugar a una serie de métodos que describen los sistemas con mayor o menor rigurosidad (métodos semiempíricos, *ab initio*, etc...). Cuando un método se encuentra suficientemente desarrollado, éste puede ser automatizado e implementado en un programa.

La resolución de problemas dentro del marco de la química teórica implica la realización de cálculos intensivos. Para llevar a cabo dichos cálculos se precisa de una herramienta básica (un ordenador), así como de una serie de programas que permitan aplicar las distintas metodologías de aproximación al problema. A continuación, se describen brevemente el tipo de ordenadores utilizados para realizar los cálculos, así como los programas empleados para la obtención y tratamiento de los datos.

### 9.1. Estaciones de trabajo y ordenadores

Tal y como se ha puesto de manifiesto anteriormente, una característica importante de la química cuántica es su dependencia de los ordenadores. La aparición de las supercomputadoras en los años 80 y de las estaciones de trabajo en los 90 facilitó enormemente la realización de los cálculos y demostró que la química cuántica es capaz

tanto de proporcionar respuestas de carácter cualitativo, como de determinar propiedades físicas y fisicoquímicas de forma precisa.

Los cálculos que se han llevado a cabo en la presente tesis doctoral han sido realizados en las siguiente máquinas:

- JIFA: es un ordenador SGI Origin-2000 que dispone de 8 procesadores MIPS R10000 a 195 MHz. La memoria RAM total del sistema es 2.0 GB y el área de disco es de aproximadamente 108 GB. Utiliza la versión 6.5.12 del sistema operativo IRIS.
- HUCKEL: es un equipo cuya estación de control es un ordenador modelo IBM RS6K 43P Model 140 con un procesador PPC604e a 332 MHz, con 128 MB de memoria RAM y 2 discos de 9 GB. Posee varios nodos de las siguientes características: nodos 1-5, de nombre Spn1, Spn2, Spn3, Spn4 y Spn5, con 4 procesadores Power3 a 375 MHz y dos discos de 9 GB cada uno; Spn1, Spn3 y Spn4 tienen instalada 1 GB de memoria RAM, y Spn2 y Spn5, 4 GB. Existe un sexto nodo, Spn6, que es un ordenador IBM P SERIES 650, con 8 procesadores Power4 a 1200 MHz, con 16 GB de RAM y 4 discos de 146'8 GB. El sistema operativo empleado es el AIX 5.1.
- TIBERIO: es un ordenador Cray-Silicon Graphics Origin 2000 con 64 procesadores (MIPS R12000 a 300 MHz), 16 GB de

memoria central y 390 GB en disco. El sistema operativo que emplea es el IRIS 6.5.5.

## 9.2. Programas utilizados

Los métodos teóricos deben ser traducidos a programas de ordenador para producir resultados. Existen muchos programas de cálculo en química cuántica, de los cuales se han utilizado los siguientes:

- *GAUSSIAN 98*<sup>03</sup>: es un conjunto de programas conectados para llevar a cabo diferentes tipos de cálculos. Incluye todos los métodos *ab initio* comunes, muchos métodos semiempíricos y los métodos DFT. Es capaz de predecir un gran número de propiedades de las moléculas y de sus reacciones, tales como energías y estructuras moleculares, estados de transición, frecuencias de vibración, espectros IR y Raman, propiedades termoquímicas, orbitales moleculares, cargas atómicas y momentos multipolares, entre otras. Los cálculos se pueden llevar a cabo sobre sistemas en fase gas y en disolución, y tanto en estado fundamental como en estado excitado.
- *MOLCAS*<sup>04</sup>: es una cadena de programas químico-cuánticos cuyo objetivo principal es el tratamiento de sistemas bajo una aproximación multiconfiguracional. Permite optimizar, con el mismo nivel de precisión, sistemas moleculares en su estado fundamental, así como

estados excitados y estados de transición. Permite también el cálculo de frecuencias y de propiedades moleculares, así como introducir el efecto del solvente. Se caracteriza por no ser una caja negra, es decir, por la gran intervención del usuario a lo largo de todo el proceso de cálculo.

- *MOLDEN*<sup>05</sup>: es un programa para visualizar densidades moleculares a partir de programas ab initio como *Gaussian*, leyendo la información necesaria de los ficheros de salida. Es capaz de visualizar orbitales moleculares, densidad electrónica y la densidad molecular menos la densidad atómica, así como de animar vías de reacción y vibraciones moleculares. Molden posee un editor de matriz Z que permite un control total sobre la geometría.
- *GAUSSVIEW 2.0*<sup>06</sup>: es una interfaz gráfica avanzada diseñada para facilitar la preparación de los cálculos de *Gaussian 98* y el análisis gráfico de los resultados del programa. Incluye además un modelizador molecular en tres dimensiones. Algunos de los resultados que se pueden analizar utilizando *GaussView* son: estructuras moleculares optimizadas, orbitales moleculares, superficies de densidad electrónica, superficies de potencial electrostático y representaciones animadas de los modos normales de vibración.



- *CONVOL 1.4*<sup>107</sup>: es un programa gráfico que permite obtener representaciones de un espectro a partir de datos de posición e intensidad de las bandas obtenidas en un cálculo teórico. El programa permite exportar los espectros obtenidos a otros programas de manipulación de gráficos, así como tratar los datos de forma que la apariencia de los espectros obtenidos se asemeje lo más posible a la de los espectros experimentales correspondientes.

### *III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

"Lo más bello que podemos experimentar es el misterio de las cosas"

(Albert Einstein)



## 10. ESTUDIO DE LA MOLÉCULA DE TETRACIANOETILENO (TCNE)

### 10.1. Introducción

Entre los sistemas aceptores de electrones, aquéllos con sustituyentes policiano destacan por las excelentes propiedadesceptoras que presentan. Un ejemplo de dichos compuestos lo constituye la molécula de tetracianoetileno (TCNE). Considerada como uno de los aceptores de electrones más potentes, es una molécula muy versátil, que forma complejos y sales de transferencia de carga que han contribuido en gran medida al desarrollo de nuevos materiales dentro del campo de los conductores e imanes moleculares.<sup>108,109</sup>

La síntesis del TCNE en 1957<sup>110</sup> supuso la apertura de un amplio abanico de posibilidades dentro de la química orgánica. El TCNE no sólo es extremadamente reactivo y experimenta reacciones de adición y de sustitución con facilidad, sino que también es el precursor de toda una serie de aceptores de electrones sustituidos con grupos ciano.<sup>110</sup> Debido a su facilidad para reducirse, forma complejos de transferencia de carga dador-aceptor estables y fuertemente coloreados, incluso en presencia de moléculas ligeramente dadoras.<sup>111</sup> Es precisamente su gran capacidad aceptora la que da lugar a que la transferencia de carga en estos complejos sea total, incumpliendo así uno de los requisitos fundamentales para la obtención de complejos conductores. Sin embargo, en la actualidad, se han sintetizado complejos de TCNE con diferentes metalomacrociclos como tetrafenilporfirinas (TPP) de manganeso y hierro  $\{Mn(TPP)[TCNE]$  y  $Fe(TPP)[TCNE]\}$ ,<sup>112,113</sup>

ftalocianinas (Pc) de manganeso  $\{\text{Mn}(\text{Pc})[\text{TCNE}]\}$ ,<sup>114</sup> o con metallocenos como  $\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2[\text{TCNE}]$ ,<sup>115</sup> que presentan propiedades conductoras muy interesantes. Algunos de estos complejos resultan también de interés por las propiedades magnéticas que muestran.<sup>115,116</sup> De hecho, dentro del campo de los materiales moleculares, la molécula de TCNE desempeña un papel muy importante en la obtención de imanes moleculares. Entre los ejemplos típicos de este tipo de compuestos se encuentran los complejos de transferencia de carga con cadenas alternadas de tipo  $\text{D}^+\text{A}^-$ , en los que ambas especies,  $\text{D}^+$  (D: dador) y  $\text{A}^-$  (A: aceptor), poseen un electrón desapareado. Tal es el caso del compuesto  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{TCNE})$ ,<sup>117</sup> el primer ferroimán molecular, e incluso de un imán polimérico preparado a partir de  $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  y TCNE.<sup>117</sup>

En la caracterización de un sistema aceptor de electrones resulta de especial relevancia el estudio de la estructura molecular, la estructura electrónica y las propiedades ópticas, estableciendo las relaciones que existen entre ellas y analizando su evolución con el estado de oxidación. Hay que tener en cuenta que la propiedad de interés (conductividad, magnetismo, actividad óptica) del sistema molecular electroactivo suele estar estrechamente vinculada a procesos de transferencia de carga; en definitiva, a oxidaciones y reducciones. Dichos cambios en el estado de oxidación provocan dos modificaciones importantes: por un lado, cambios en la estructura molecular y, por otro, cambios en las propiedades electrónicas como, por ejemplo, el espectro electrónico. De hecho, este último se utiliza en muchos casos como una verdadera huella dactilar del estado de oxidación del compuesto. De ahí la importancia de conocer en profundidad dichas propiedades y explicar su

variación con el grado de oxidación. Por otra parte, la caracterización de este tipo de especies resultaría incompleta sin una estimación de su capacidad aceptora, pues ésta es la propiedad clave que determina su interés en el campo de los materiales moleculares electroactivos. En ese sentido, resulta de vital importancia el cálculo de la afinidad electrónica.

La molécula de TCNE ha sido objeto de numerosos estudios, tanto experimentales como teóricos, que abarcan la determinación de la estructura molecular de las especies neutra y reducidas, la medida de la afinidad electrónica, los potenciales de reducción y las densidades de espín, y el registro de los espectros vibracional y electrónico.<sup>49,115,118-123</sup>

En el presente trabajo hemos abordado el estudio teórico de la estructura molecular, la afinidad electrónica y las propiedades ópticas de las especies neutra y reducidas del TCNE empleando métodos de cálculo muy precisos (CC, CASPT2). Ello ha sido posible gracias a su reducido tamaño. Ya que la utilización de estas metodologías para el estudio de sistemas aceptores tetraciano-sustituidos más grandes resulta inviable por su elevado coste computacional, se ha aprovechado la molécula de TCNE para realizar un calibrado de procedimientos alternativos (DFT, TDDFT), que conllevan un menor esfuerzo de cálculo, con el fin de establecer su idoneidad.

A continuación se describirá de forma resumida el estudio realizado sobre el TCNE. Una discusión detallada del estado del problema y de los resultados obtenidos se encuentra en las publicaciones originales, las cuales han sido incluidas en el Apéndice D como *Artículos I y II*.

## 10.2. Estructura molecular

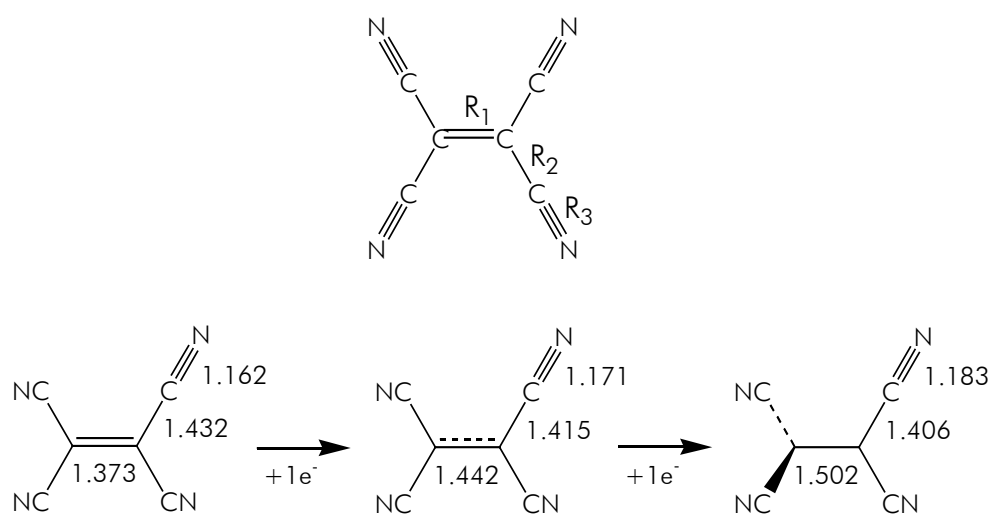
Como ya se ha comentado anteriormente, el estudio de la estructura molecular y de cómo dicha estructura evoluciona con el proceso de reducción es uno de los aspectos claves a tratar en la caracterización de un sistema aceptor de electrones. De este modo, la geometría del TCNE en estado neutro y reducido (anión y dianión) se ha optimizado empleando los métodos de cálculo DFT, MP2 y CC y los conjuntos de funciones de base cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ. El conjunto aug-cc-pVDZ es utilizado con objeto de evaluar el efecto que la inclusión de funciones difusas tiene sobre la geometría molecular.

El análisis de los resultados indica que la aproximación DFT es la metodología que proporciona las geometrías más próximas a los valores experimentales y que la adición de funciones difusas al conjunto de funciones de base no afecta de forma significativa a los valores de los parámetros geométricos.

La estructura molecular del TCNE se ilustra en la Figura 17. La molécula neutra posee una estructura plana ( $D_{2h}$ ), en la que el enlace entre los dos átomos de carbono centrales ( $R_1$ ) tiene carácter de doble enlace (1.373 Å). La adición de un electrón, que da lugar a la formación del radical anión, provoca cambios significativos en la estructura. La distancia  $R_2$  disminuye y, por el contrario,  $R_1$  y  $R_3$  aumentan. Tales cambios pueden explicarse en función de la topología del LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Dicho orbital posee carácter antienlazante sobre los enlaces C=C y C≡N y carácter enlazante sobre los enlaces C-C. En consecuencia, la introducción de un electrón en

## 10. TCNE

dicho orbital alarga los enlaces múltiples ( $R_1$  y  $R_3$ ) y acorta los simples ( $R_2$ ). La reducción a dianión conlleva modificaciones mucho más acusadas en la estructura molecular. Además de intensificar el alargamiento de los enlaces múltiples y el acortamiento de los simples, la introducción del segundo electrón produce un cambio en la simetría de la molécula. El TCNE, que en estado neutro y anión es una molécula plana  $D_{2h}$ , pasa a estar en una conformación girada  $D_{2d}$  en el dianión, debido a la posibilidad de rotación en torno al enlace  $R_1$  que, en el  $\text{TCNE}^{2-}$ , tiene carácter de enlace simple (1.502 Å).



**Figura 17.-** Distancias de enlace (en Å) del TCNE, TCNE<sup>-</sup> y TCNE<sup>2-</sup> optimizadas a nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ.



### 10.3. Afinidad electrónica

La afinidad electrónica se define como la diferencia de energía entre las especies neutra y reducida de un sistema. Hablamos de afinidad electrónica adiabática, y nos referiremos a ella como AE a lo largo de todo el trabajo, cuando se toma la diferencia entre las energías totales de las especies neutra y aniónica en sus respectivas geometrías optimizadas o de equilibrio.

Desde un punto de vista teórico, el cálculo preciso de la afinidad electrónica de un compuesto requiere grandes recursos computacionales debido a la necesidad de utilizar conjuntos de bases flexibles introducir los efectos de la correlación electrónica.<sup>124,125</sup> Existen aproximaciones, como el método “coupled-cluster” (CC), que proporcionan valores muy precisos para moléculas pequeñas. Sin embargo, su aplicabilidad sobre moléculas de mayor tamaño se ve seriamente restringida debido a limitaciones de tipo computacional. En este sentido, los métodos DFT han surgido como una alternativa realista y viable, proporcionando resultados satisfactorios en un gran número de casos con un bajo coste computacional.<sup>125</sup>

En el caso del TCNE, los cálculos DFT realizados por Brown *y col.*<sup>120</sup> sobreestiman en 0.5 eV de media el valor experimental de  $3.17 \pm 0.2$  eV.<sup>119</sup> Dada la gran diferencia existente entre el valor determinado con la teoría DFT y el valor experimental, se han realizado cálculos a nivel CC con el fin de establecer si las discrepancias son debidas a la aproximación metodológica o si el valor experimental es demasiado bajo, en cuyo caso sería conveniente una nueva determinación.

Los resultados obtenidos para la afinidad electrónica del TCNE con los diferentes métodos de cálculo y conjuntos de funciones de base se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.-** Afinidad electrónica (AE) del TCNE obtenida a diferentes niveles de cálculo.

Nivel de cálculo	AE (eV)
MP2/cc-pVDZ	1.70
MP2/aug-cc-pVDZ	2.17
PMP2/cc-pVDZ	2.18
PMP2/aug-cc-pVDZ	2.65
B3LYP/cc-pVDZ	3.10
B3LYP/aug-cc-pVDZ	3.49
CCSD/aug-cc-pVDZ	2.99
CCSD/aug-cc-pVDZ// B3LYP <sup>a</sup>	3.00
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ// B3LYP <sup>a</sup>	2.94
Exp. <sup>b</sup>	3.17 ± 0.2

<sup>a</sup> Cálculos puntuales sobre las geometrías optimizadas a nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ.

<sup>b</sup> Valor experimental determinado por equilibrios de transferencia electrónica en fase gas.<sup>119</sup>

El examen de los resultados muestra que, a diferencia de los parámetros estructurales, la afinidad electrónica es muy sensible a la inclusión de funciones difusas. Los valores calculados con el conjunto de funciones de base cc-pVDZ son 0.4-0.5 eV más pequeños que los calculados con el conjunto aumentado con funciones difusas. Estas

funciones permiten una descripción más adecuada de la estructura electrónica, especialmente para el anión, lo que conduce a una estabilización relativa de este último.

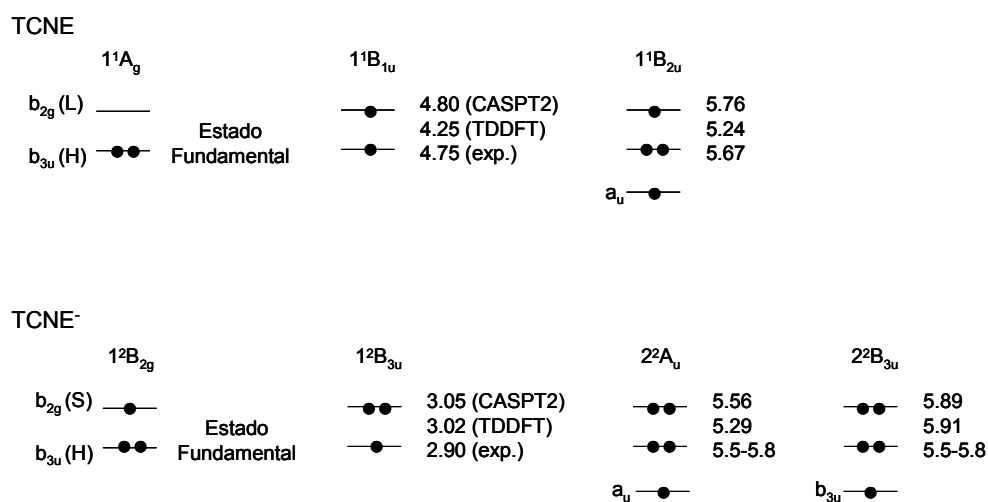
En cuanto a las diferentes aproximaciones metodológicas empleadas, el procedimiento MP2 subestima el valor de la AE experimental en 0.5 eV, incluso después de corregir la elevada contaminación de espín que presenta (2.65 eV). Por el contrario, el método B3LYP sobreestima dicha propiedad en 0.32 eV. El resultado obtenido a nivel CCSD, 2.99 eV, se encuentra dentro del intervalo experimental y es 0.5 eV menor que el valor B3LYP. Los cálculos puntuales CCSD y CCSD(T) realizados sobre geometrías optimizadas a nivel B3LYP proporcionan valores similares de la afinidad electrónica, demostrando que la utilización de geometrías DFT es una alternativa válida para el estudio de moléculas de mayor tamaño, en las que una optimización de la geometría con una elevada correlación electrónica es impracticable.

Los resultados “coupled-cluster” obtenidos sugieren que la sobreestimación del valor de la AE encontrada a nivel B3LYP es debida a defectos en la aproximación metodológica y no a una determinación poco precisa del valor experimental, como algunos autores han sugerido.<sup>121</sup> La desviación obtenida respecto al valor experimental, 0.32 eV, es, de hecho, similar al error absoluto promedio (0.30 eV) encontrado por Schaefer *y col.*<sup>125</sup> para un amplio conjunto de moléculas de pequeño tamaño.

## 10.4. Propiedades ópticas

El espectro de absorción electrónico del TCNE en acetonitrilo muestra una absorción intensa a  $38300\text{ cm}^{-1}$  (4.75 eV).<sup>115</sup> Es una banda que presenta una estructura fina, atribuida al modo de vibración del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$ , y que se asigna a una transición de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A energías más altas,  $45700\text{ cm}^{-1}$  (5.67 eV), se observa una segunda absorción cuya intensidad es cuatro veces menor que la de la banda anterior. En el caso del anión, el espectro electrónico presenta una banda estructurada en la región del visible,  $23375\text{ cm}^{-1}$  (2.90 eV).<sup>115,118h,i,122,123</sup> A energías más altas, Dixon y Miller<sup>115</sup> encuentran una absorción parcialmente estructurada que comienza a  $42000\text{ cm}^{-1}$  (5.21 eV) y cuyo máximo se sitúa entre 5.5 y 5.8 eV. La intensidad de esta banda es el doble de la que presenta la absorción a energías más bajas.

El estudio teórico del espectro electrónico del TCNE y  $\text{TCNE}^-$  se ha centrado en la región de energías inferiores a 6 eV, ya que experimentalmente no se han registrado energías superiores. Los resultados obtenidos a nivel CASSCF/CASPT2 se resumen en la Figura 18. El estudio de los estados excitados de ambas especies se ha realizado sobre la geometría optimizada a nivel CASSCF, utilizando un conjunto de funciones de base ANO-L C,N [4s3p1d]<sup>126</sup> aumentada con un conjunto de funciones difusas 1s1p1d.



**Figura 18.-** Configuraciones electrónicas más importantes para los estados excitados más bajos del TCNE y TCNE<sup>-</sup>. La letras H, L y S simbolizan los orbitales moleculares HOMO, LUMO y SOMO, respectivamente.

El análisis teórico de los estados excitados del TCNE permite una asignación precisa de las bandas de absorción observadas en el espectro electrónico. La banda más intensa, registrada a 4.75 eV en acetonitrilo, es debida a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$   $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$ , calculada a 4.80 eV a nivel CASPT2, la cual implica la promoción de un electrón desde el HOMO hasta el LUMO. La absorción débil detectada a 5.67 eV en acetonitrilo se asigna, por primera vez, a la transición al estado excitado  $1^1B_{2u}$  calculada a 5.76 eV, la cual conlleva excitaciones desde orbitales internos al LUMO. Las fuerzas de oscilador calculadas para las transiciones  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$  ( $f = 0.50$ ) y  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$  ( $f = 0.11$ ) están de acuerdo con las intensidades relativas de las bandas de absorción experimentales. Para una descripción más detallada de las

configuraciones electrónicas dominantes en la función de onda CASSCF de cada estado, consultar la Figura 2 del *Artículo II*.

Los cálculos realizados sobre el anión del TCNE proporcionan una interpretación completa de los datos experimentales y permiten racionalizar los cambios que se producen en el espectro electrónico con la reducción. En la región visible del espectro se calcula un estado excitado ligado a 3.05 eV,  $1^2B_{3u}$ , con una fuerza de oscilador significativa ( $f = 0.26$ ). Dicho estado es el responsable de la banda de absorción experimental observada a 2.90 eV. A energías más altas, los estados  $2^2A_u$  (5.56 eV) y  $2^2B_{3u}$  (5.89 eV) muestran fuerzas de oscilador significativas ( $f = 0.34$  y  $0.22$ , respectivamente) y son los responsables de la absorción observada a 5.5-5.8 eV. La naturaleza de estas absorciones es aproximadamente la misma que para el TCNE neutro (ver Figura 18). El gran desplazamiento batocrómico observado para la primera banda (exp.: 1.85 eV; CASPT2: 1.75 eV) al reducir el TCNE se debe a la menor separación energética existente entre los orbitales HOMO y LUMO en el anión. En la región de 4.21-4.96 eV, donde se detectan algunas absorciones débiles para el TCNE<sup>-</sup>, los cálculos indican la existencia de una transición a un estado excitado de simetría  $1^2B_{2u}$  (4.75 eV), formalmente prohibida, y una transición permitida al estado  $1^2A_u$  (4.59 eV) de pequeña intensidad ( $f = 0.02$ ). Una descripción más completa de las funciones de onda CASSCF de los distintos estados excitados se encuentra en la Figura 3 del *Artículo II*.

**Tabla 4.-** Energías de excitación vertical (en eV) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) calculadas utilizando las metodologías CASPT2 y TDDFT para la molécula de TCNE neutra y anión.

TCNE				
Estado	CASPT2	$f$	TDDFT	$f$
$1^1A_g$ (fundamental)				
$1^1B_{1u}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	4.80	0.4947	4.25	0.3826
$1^1B_{1g}$ ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )	5.13	prohibida	4.39	prohibida
$1^1A_u$ ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )	5.45	prohibida	4.77	prohibida
$1^1B_{2g}$ ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )	5.65	prohibida	4.89	prohibida
$1^1B_{2u}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	5.76	0.1065	5.24	0.1363
$1^1B_{3u}$ ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )	5.77	0.0001	4.98	0.0001
$1^1B_{3g}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	5.84	prohibida	5.35	prohibida
TCNE <sup>-</sup>				
Estado	CASPT2	$f$	TDDFT	$f$
$1^2B_{2g}$ (fundamental)				
$1^2B_{3u}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	3.05	0.2587	3.02	0.1833
$1^2B_{1u}$ ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	3.67	0.0000	3.33	0.0000
$1^2A_g$ ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	3.71	prohibida	3.26	prohibida
$1^2B_{1g}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	4.14	prohibida	4.13	prohibida
$1^2A_u$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	4.59	0.0178	4.53	0.0128
$1^2B_{2u}$ ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	4.75	prohibida	4.31	prohibida
$2^2A_u$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	5.56	0.3436	5.29	0.2015
$1^2B_{3g}$ ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )	5.76	prohibida	4.71	prohibida
$2^2B_{3u}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	5.89	0.2218	5.91	0.0617
$2^2A_g$ ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )	5.92	prohibida	5.01	prohibida

La Figura 18 recoge también los resultados obtenidos a nivel TDDFT, utilizando el funcional B3LYP y la base aug-cc-pVDZ. La Tabla 4 presenta la correlación entre los resultados obtenidos con las metodologías TDDFT y CASPT2. En el caso de la molécula neutra, los

cálculos predicen una transición permitida a 4.25 eV, cuya fuerza de oscilador ( $f = 0.38$ ) la identifica como la banda más intensa. La transición se corresponde con una excitación desde el estado fundamental hasta el estado  $1^1B_{1u}$ , en concordancia con los resultados CASPT2. A energías mayores (5.24 eV), se calcula otra transición de intensidad apreciable ( $f = 0.14$ ). En este caso se trata de una excitación desde el estado fundamental al estado  $1^1B_{2u}$ . Dichas transiciones se identifican con las absorciones registradas a 4.75 y 5.67 eV, respectivamente, en acetonitrilo. En ambos casos, la energía de excitación calculada subestima la posición del máximo de la correspondiente banda experimental en, aproximadamente, 0.5 eV.

En el caso del anión, la aproximación TDDFT calcula una primera transición entre el estado fundamental y un estado de simetría  $1^2B_{3u}$  a 3.02 eV, que se corresponde con la banda experimental registrada a 2.90 eV. La absorción que se observa en la región entre 5.5 y 5.8 eV se puede asignar a las transiciones calculadas a 5.29 y 5.91 eV, correspondientes a excitaciones desde el estado fundamental a los estados  $2^2A_u$  y  $2^2B_{3u}$ , respectivamente. En este caso, los valores calculados son similares a los valores CASPT2 y presentan una desviación menor respecto a los valores experimentales.

La comparación entre los resultados obtenidos a nivel TDDFT y los valores CASPT2 indica que la desviación de las energías de excitación TDDFT, y el grado en que ésta se produce, depende del estado del que se trate. En algunos casos encontramos pequeñas desviaciones, del orden de 0.01 eV (estado  $1^2B_{1g}$  del anión), y, en otros, la energía se



subestima en 1.05 eV (estado  $1^2B_{3g}$  del anión). Como consecuencia, el orden de los estados calculado a nivel TDDFT se ve alterado respecto al calculado a nivel CASPT2.

A pesar de estos inconvenientes, la aproximación TDDFT proporciona una visión realista del espectro electrónico en cuanto al número de bandas y sus intensidades relativas, permitiendo una correcta asignación de las mismas. Por tanto, la aproximación TDDFT constituye una metodología apropiada para el estudio del espectro electrónico de sistemas más grandes, siempre y cuando se tengan en cuenta sus limitaciones.

Con el fin de analizar la influencia del solvente sobre el espectro electrónico de la molécula neutra y reducida, se realizaron cálculos en  $CCl_4$ ,  $CH_2Cl_2$  y  $CH_3CN$  a nivel TDDFT, utilizando el funcional B3LYP y la base aug-cc-pVDZ. Los efectos del solvente se incluyeron a través de un modelo del continuo polarizable PCM modificado.<sup>127</sup> Previamente, la geometría se optimizó en esas mismas condiciones, es decir, empleando el mismo funcional, la misma base y la misma constante dieléctrica. Los resultados indican que la inclusión del solvente no afecta de forma significativa a la geometría. Por otro lado, se observan ciertas anomalías en el cálculo del espectro electrónico. Un análisis de los estados implicados en la transición más intensa tanto de la molécula neutra como del anión permite concluir que, puesto que el estado excitado presenta una separación de cargas mayor que el estado fundamental, la inclusión del solvente debería estabilizar en mayor medida al primero, de modo que la energía de la transición electrónica se desplazara hacia

valores tanto menores cuanto mayor fuera la polaridad del solvente. Los resultados TDDFT en presencia de  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$  apuntan en este sentido en comparación con los resultados obtenidos en vacío. Por ejemplo, la transición  $1^1\text{A}_g \rightarrow 1^1\text{B}_{1u}$  de la molécula neutra se calcula, en presencia de solvente, a una energía  $\sim 0.1$  eV menor que la obtenida en vacío. Sin embargo, el aumento de la polaridad del solvente provoca un desplazamiento hacia energías mayores ( $\text{CCl}_4$ : 4.12 eV;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 4.16 eV;  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 4.19 eV), en total desacuerdo con el comportamiento esperado a partir del análisis previo. Los cálculos realizados sobre el anión conducen a resultados equivalentes. En consecuencia, la inclusión del disolvente en los cálculos TDDFT no conduce a una mejora de los resultados. Una de las razones por las que la incorporación del disolvente en el sistema proporciona resultados deficientes podría encontrarse en las limitaciones del modelo empleado, ya que los cálculos PCM consideran únicamente factores de naturaleza electrostática, despreciando otros efectos como la posible transferencia de carga entre el disolvente y la molécula de TCNE.

## 11. ESTUDIO DE LA MOLÉCULA DE 7,7,8,8-TETRACIANO-*p*-QUINODIMETANO (TCNQ)

### 11.1. Introducción

La molécula de 7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano, comúnmente conocida como TCNQ, ha desempeñado un papel fundamental en el desarrollo y expansión del campo de los materiales orgánicos conductores. Su síntesis en 1960<sup>2</sup> condujo al descubrimiento de un gran número de compuestos conductores estables formados por el anión radical del TCNQ y numerosos dadores de electrones.<sup>128,129</sup> Las propiedades eléctricas de estos compuestos orgánicos varían desde el carácter aislante del complejo pireno-TCNQ<sup>129</sup> o el carácter semiconductor de la sal morfolinio-TCNQ,<sup>129</sup> hasta la elevada conductividad mostrada por la sal de N-metilfenazinio y TCNQ.<sup>130</sup> Dicha sal, sintetizada en 1965, presentaba una conductividad de 100 S cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente, el valor más alto registrado en un compuesto orgánico hasta ese momento.

Además de su importancia como componente de sales conductoras, cabe destacar también su utilización en materiales magnéticos dentro del campo de los imanes moleculares. Ejemplos de estos materiales son los imanes de fórmula general M(TCNQ)<sub>2</sub> en los que el metal M puede ser Mn, Fe, Co y Ni,<sup>131,132</sup> o la familia de los metallocenos, como el decametilferroceno-TCNQ,<sup>133</sup> ferroimán con una temperatura de transición ( $T_d$ ) de 2.55 K.

El mayor hito en la historia del TCNQ tuvo lugar, sin lugar a duda, en 1973 con la síntesis del complejo de transferencia de carga formado por el TCNQ y el dador de electrones tetratrafalvaleno (TTF).<sup>4</sup> El complejo TTF-TCNQ presenta una conductividad de tipo metálico cuyo máximo se sitúa en  $10^4 \text{ S cm}^{-1}$  a 59 K, donde tiene lugar una transición metal-semiconductor.<sup>4</sup> Históricamente, este complejo se ha considerado como el primer conductor metálico de tipo orgánico, y para su denominación se utilizan expresiones como “metal orgánico”, “metal molecular” o “metal sintético”. A partir del descubrimiento del TTF-TCNQ, se dedicó un gran esfuerzo a la obtención de nuevos compuestos aceptores de electrones que mejoraran las propiedades del TCNQ, tomando éste como prototipo.

La molécula de TCNQ y sus derivados están siendo utilizados como componentes electroactivos para la obtención de células fotoeléctricas,<sup>134</sup> sensores de gases<sup>135</sup> y rectificadores unimoleculares,<sup>136</sup> entre otras potenciales aplicaciones.

En el presente trabajo hemos realizado un estudio teórico de la estructura molecular del TCNQ y de cómo dicha estructura evoluciona con la reducción, con objeto de racionalizar su excelente comportamiento como aceptor electrónico. Por otra parte, dado que el TCNQ es el sistema de referencia a lo largo de todo el trabajo, dedicamos un gran esfuerzo a la correcta determinación del valor de la afinidad electrónica.

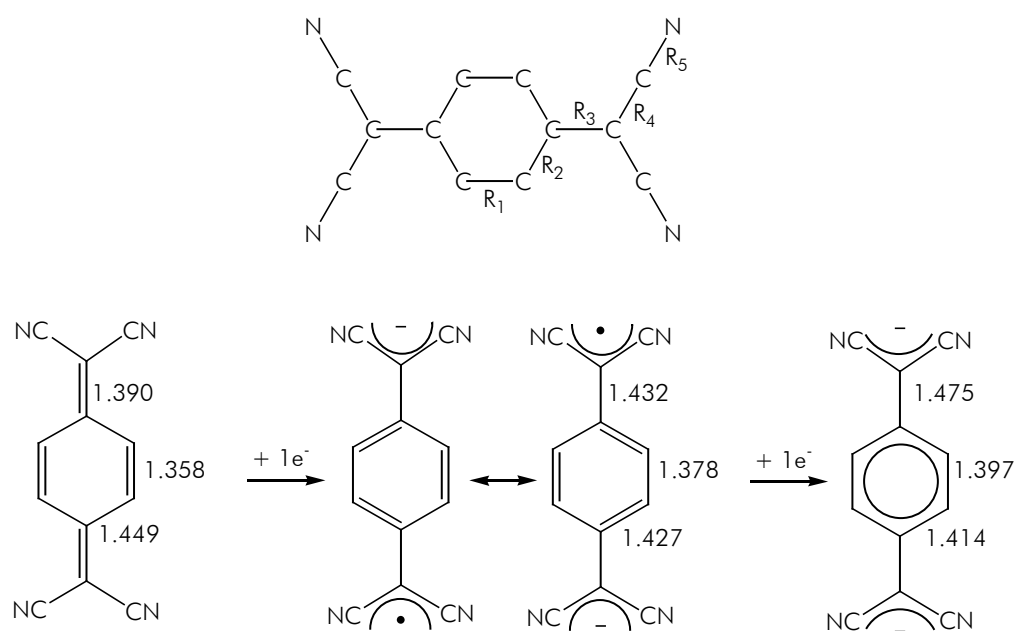
A continuación presentamos un resumen con los resultados más relevantes obtenidos en el estudio realizado sobre la molécula de

TCNQ. Para obtener una información más detallada, remitimos al lector a las publicaciones originales que se encuentran en el Apéndice D como *Artículos III y IV*.

## 11.2. Estructura molecular

El estudio de la estructura molecular del TCNQ se planteó con el fin de dilucidar si existe alguna conexión entre dicha estructura y las propiedades como aceptor electrónico. Se pretende además comprender la razón de las diferencias existentes entre las moléculas de TCNE y TCNQ. Ambos compuestos son aceptores de electrones muy buenos y, sin embargo, el primero difícilmente forma complejos de transferencia de carga conductores.

La geometría del TCNQ neutro, anión y dianión se optimizó utilizando una gran variedad de metodologías (HF, B3LYP, B3P86 y MP2) y de conjuntos de funciones de base (doble y triple zeta, con y sin funciones de polarización, con y sin funciones difusas). Los resultados indican que, en general, todas las metodologías obtienen parámetros estructurales muy próximos a los valores experimentales de rayos X, y que dichos parámetros son poco sensibles al conjunto de funciones de base utilizado.



**Figura 19.-** Geometrías optimizadas B3LYP/aug-cc-pVDZ del TCNQ,  $\text{TCNQ}^-$  y  $\text{TCNQ}^{2-}$  (simetría  $D_{2h}$ ).

Las estructuras de la molécula de TCNQ en su estado neutro y reducido (anión y dianión) se presentan en la Figura 19. La molécula neutra posee una estructura plana  $D_{2h}$  claramente quinoide, en la que las distancias  $R_1$  y  $R_3$  corresponden a dobles enlaces y las distancias  $R_2$  y  $R_4$  son típicas de enlaces simples  $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ . La introducción del primer electrón conduce a una aromatización parcial del anillo central, que pierde carácter quinoide, así como a un alargamiento de los dobles enlaces exocíclicos. La introducción del segundo electrón completa el proceso de aromatización, siendo el anillo central en el  $\text{TCNQ}^{2-}$  de tipo bencénico, con distancias de enlace  $R_1$  y  $R_2$  cercanas a  $1.40 \text{ \AA}$ , la distancia C-C en el benceno. La aromatización es acompañada por un

alargamiento todavía mayor de los enlaces exocíclicos, que tienen carácter de simple enlace en el dianión. El exceso de carga introducido se acumula, en su mayor parte, sobre los grupos electroatrayentes  $C(CN)_2$ , cada uno de los cuales soporta una carga de  $-0.42e$  en el  $TCNQ^-$  y de  $-0.88e$  en el  $TCNQ^{2-}$ .<sup>‡</sup>

La diferencia estructural fundamental entre el TCNQ y el TCNE (Figura 17) es la presencia del anillo quinoide central en el TCNQ, el cual experimenta un proceso de aromatización a medida que se introduce carga negativa en el sistema. Dicha aromatización, que conduce a un anillo de tipo benceno en el dianión, proporciona una posibilidad de deslocalizar la carga negativa y, por tanto, de estabilizar el sistema reducido, que no tiene lugar en la molécula de TCNE. Esta estabilización adicional de las especies reducidas del TCNQ podría ser la causa de las diferencias entre los CTCs formados por ambas moléculas.

### 11.3. Afinidad electrónica

La determinación experimental de la afinidad electrónica del TCNQ mediante la técnica de ionización por colisión de átomos de cesio conduce a un valor de  $2.8 \pm 0.1$  eV.<sup>137,138</sup> Este elevado valor puede explicarse por la presencia en la molécula de los dos grupos dicianometileno, que también están presentes en la molécula de TCNE. Además de estos grupos electroatrayentes y, a diferencia del TCNE, el

---

<sup>‡</sup> Valores estimados a partir de un análisis NPA ("Natural Population Analysis").

## 11. TCNQ

---

TCNQ tiene un anillo quinoide que, como hemos visto anteriormente, contribuye a la estabilización del sistema aniónico gracias a una mayor deslocalización de la carga negativa introducida. Este hecho hace esperar una mayor afinidad electrónica para el TCNQ. Sin embargo, el valor obtenido para el TCNQ es menor que el determinado para el TCNE,  $3.17 \pm 0.2$  eV.<sup>119</sup> Este comportamiento teóricamente inesperado merece ser estudiado en profundidad. Para ello, hemos llevado a cabo una serie de cálculos teóricos de la AE del TCNQ empleando las metodologías DFT, CCSD y CCSD(T) y los conjuntos de funciones de base cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ. La molécula de *p*-benzoquinona (PBQ) fue también calculada con el fin de establecer un estudio comparativo más amplio.

**Tabla 5.-** Valores de la afinidad electrónica (en eV) del tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ), tetracianoetileno (TCNE) y *p*-benzoquinona (PBQ) obtenidos a diferentes niveles de cálculo.

Nivel de cálculo	TCNQ	TCNE	PBQ
B3LYP/cc-pVDZ	3.42	3.10	1.69
B3LYP/cc-pVDZ + ZPE <sup>a</sup>	3.45	3.12	1.74
B3LYP/aug-cc-pVDZ	3.73	3.49	2.15
B3LYP/aug-cc-pVDZ + ZPE <sup>a</sup>	3.77	3.51	2.21
CCSD/aug-cc-pVDZ//B3LYP <sup>b</sup>	3.28	3.00	1.66
CCSD(T)/aug <sup>l</sup> -cc-pVDZ//B3LYP <sup>b,c</sup>	3.22	2.94	1.71
Exp.	$2.8 \pm 0.1$ <sup>d</sup>	$3.17 \pm 0.2$ <sup>e</sup>	$1.860 \pm 0.005$ <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Se incluyen las correcciones de la energía de punto cero (ZPE).

<sup>b</sup> Cálculos puntuales sobre las geometrías optimizadas a nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ.

<sup>c</sup> Aug<sup>l</sup>-cc-pVDZ denota la base aug-cc-pVDZ sin funciones difusas sobre los átomos de hidrógeno.

<sup>d</sup> Ref. [137,138].

<sup>e</sup> Ref. [119].

<sup>f</sup> Ref. [139].



En la Tabla 5 se presentan los valores de la afinidad electrónica calculados para las moléculas de TCNE, TCNQ y PBQ con diferentes métodos y conjuntos de funciones de base. Los resultados indican que la AE del TCNQ calculada a nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ sobreestima en 1 eV el valor experimental. Esta desviación es mucho mayor que la obtenida en el caso de las moléculas de TCNE y PBQ, para las cuales la desviación respecto al valor experimental es de alrededor de 0.35 eV. A nivel CCSD(T), el valor calculado (3.22 eV) sobreestima el valor experimental en 0.4 eV. Esta desviación es inesperadamente elevada para un método de clusters acoplados (CC) y contrasta con los resultados obtenidos para el TCNE y PBQ, donde la desviación es de  $\sim 0.2$  eV y, en ambos casos, el valor CCSD(T) es menor que el experimental. Cabe además señalar que la AE calculada para el TCNQ es mayor que la obtenida en el caso del TCNE, independientemente del nivel de cálculo utilizado, contrariamente al comportamiento experimental observado. A la vista de todos estos resultados teóricos, concluimos que el valor experimental de  $2.8 \pm 0.1$  eV podría estar subestimado y, por lo tanto, sería conveniente una redeterminación del mismo. El estudio comparativo de los valores obtenidos a nivel DFT y CCSD(T) para el TCNQ, el TCNE y la PBQ sugieren que el valor de la AE del TCNQ podría ser del orden de 3.4-3.5 eV. En este sentido, cabe señalar que C. Jin *y col.* sugieren, en una breve reseña en una referencia de un artículo sobre la síntesis y caracterización de clusters de carburos de molibdeno, que el valor de la afinidad electrónica del TCNQ debe encontrarse en el intervalo entre 3.1 y 3.6 eV, en base a reacciones de intercambio de carga entre el TCNQ y los iones  $I^-$  y  $Cl^-$ .<sup>140</sup>

## 11. TCNQ

---

Dado que el uso de métodos CC es prohibitivo cuando el tamaño del sistema aumenta, el estudio de la afinidad electrónica del TCNQ se completó con la búsqueda de un método teórico y un conjunto de funciones de base que permitieran calcular la AE de sistemas de mayor tamaño con un coste computacional razonable. Con este objetivo se realizó un calibrado de diferentes metodologías y conjuntos de bases, tomando como referencia el valor de la AE calculado con el método de clusters acoplados CCSD(T). El análisis se centró sobre el comportamiento de los métodos MP2 y DFT. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6.

**Tabla 6.-** Valores de la afinidad electrónica (en eV) calculados para el TCNQ utilizando diferentes métodos y conjuntos de funciones de base.

	HF	B3P86	B3LYP	BP86	BLYP	MP2	PMP2
6-31G**	2.78	4.05	3.35	3.38	3.03	2.14	2.58
6-31++G**	3.02	4.34	3.73	3.74	3.47		
6-311G**	2.90	4.24	3.58	3.61	3.29	2.50	2.92
6-311++G**	3.01	4.37	3.75	3.77	3.50		
cc-pVDZ	2.85	4.11	3.42	3.45	3.10	2.29	2.75
aug-cc-pVDZ	3.01	4.35	3.73	3.75	3.48	2.74	3.18

$$EA(\text{CCSD(T)}/\text{aug}'\text{-cc-pVDZ//B3LYP})^a = 3.22 \text{ eV}$$

---

<sup>a</sup> Aug'-cc-pVDZ denota la base aug-cc-pVDZ sin funciones difusas sobre los átomos de hidrógeno.

El análisis de los resultados indica que el valor de la AE es muy sensible a la base y metodología empleadas. La inclusión de funciones difusas en el conjunto de bases es necesaria para una correcta descripción de la estructura electrónica del anión y siempre conduce a un aumento del valor de la AE como consecuencia de la estabilización de dicho anión. Los conjuntos de bases 6-31++G\*\*, 6-311++G\*\* y aug-cc-pVDZ conducen a resultados prácticamente idénticos, siendo la primera más económica computacionalmente por el menor número de funciones de base que incluye. En relación con las diferentes metodologías es interesante señalar que la utilización de algunas de ellas, como HF, puede conducir a resultados muy próximos al valor experimental. En este caso, a pesar de la predicción aparentemente satisfactoria, la aproximación teórica no es adecuada, ya que los efectos de la correlación electrónica no están considerados.

En general, la aproximación DFT tiende a sobreestimar las afinidades electrónicas. Entre los funcionales empleados, el funcional B3P86 no es apropiado para el cálculo de esta propiedad, ya que sobreestima en más de 1 eV el valor CCSD(T). El comportamiento de los funcionales B3LYP, BP86 y BLYP es mucho mejor, especialmente en el último caso.

El método perturbacional MP2, después de eliminar la mayor componente de contaminación de espín (PMP2: MP2 proyectado), conduce a resultados satisfactorios muy próximos al valor CCSD(T). Sin embargo, la optimización de la geometría a este nivel de cálculo puede resultar computacionalmente inviable en sistemas de mayor tamaño. Para tratar de obviar este posible problema, realizamos cálculos

puntuales MP2 sobre geometrías optimizadas a nivel DFT (ver Tabla 7). Los resultados PMP2 obtenidos se encuentran 0.1-0.2 eV por encima de los calculados con las geometrías MP2. A pesar de ello, el valor obtenido con la base aug-cc-pVDZ resulta comparable al valor CCSD(T). De este modo, esta estrategia puede considerarse como una alternativa realista para el estudio de sistemas de mayor tamaño.

**Tabla 7.-** Valores de la afinidad electrónica (en eV) a partir de cálculos puntuales MP2 sobre geometrías optimizadas B3LYP/cc-pVDZ.

	AE (MP2)	AE (PMP2)
6-31G*	2.19	2.72
6-311G**	2.46	3.02
6-311++G**	2.69	3.23
cc-pVDZ	2.39	2.94
aug-cc-pVDZ	2.85	3.37

A partir de la evaluación de los resultados obtenidos con los diferentes métodos y conjuntos de funciones de base, se han seleccionado los procedimientos B3LYP/6-31G\*\* y B3LYP/6-31++G\*\*//B3LYP/6-31G\*\*<sup>§</sup> para la optimización de geometrías y el cálculo de afinidades electrónicas, respectivamente. Las razones que nos

---

<sup>§</sup> Cálculo puntual B3LYP/6-31++G\*\* sobre la geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

han conducido a seleccionar una metodología como DFT frente a otra como MP2 radican tanto en la economía de los cálculos como en la arbitrariedad de los resultados que proporciona esta última. Esta arbitrariedad se debe a la gran contaminación de espín que presenta la aproximación MP2, la cual se elimina únicamente en parte a través del método PMP2, ya que éste sólo proyecta la mayor componente de contaminación. De este modo, mientras los resultados PMP2 están en buen acuerdo con el valor de referencia CCSD(T) para el TCNQ, dichos resultados subestiman en 0.3 eV el resultado CC en el caso de la molécula de TCNE.

La razón de utilizar el funcional B3LYP frente al BLYP, que conduce a mejores afinidades electrónicas, se debe a que el primero proporciona mejores geometrías. Por otra parte, el funcional B3LYP sobreestima el valor experimental de la AE en 0.3 eV en promedio. En cuanto a la elección de la base, en el caso de la optimización de geometrías, un conjunto 6-31G\*\* es suficiente para proporcionar buenos resultados. Para el cálculo de las afinidades electrónicas, ante la necesidad de la inclusión de funciones difusas, se ha seleccionado el conjunto 6-31++G\*\* y se ha tomado la decisión de realizar cálculos puntuales sobre las geometrías 6-31G\*\* por razones de economía computacional.

## 12. HETERO-TCNQs

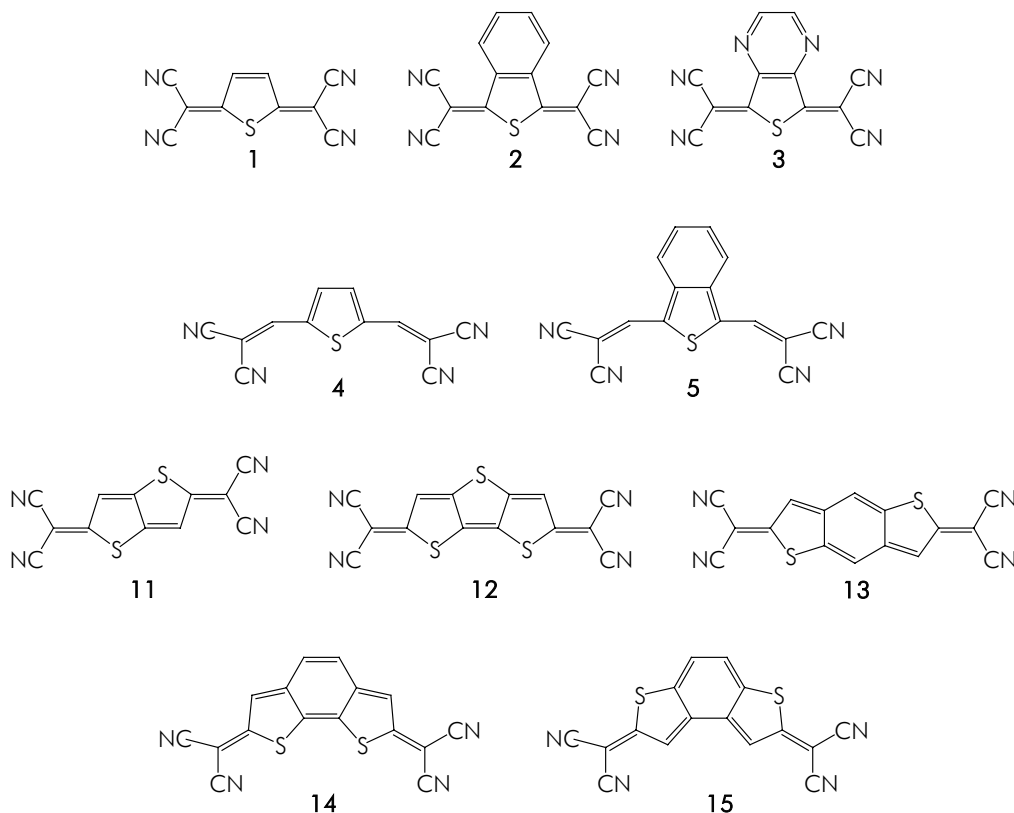
### 12.1. Introducción

Desde su síntesis en los años 60,<sup>2</sup> el TCNQ ha sido considerado como un sistema aceptor de electrones muy poderoso y versátil, que forma una gran variedad de complejos de transferencia de carga con conductividades muy elevadas, incluyendo el primer metal orgánico con TTF.<sup>4</sup> Estas conductividades tan elevadas han motivado un interés creciente en obtener nuevos sistemas conductores y superconductores. De este modo, se ha dedicado una gran cantidad de trabajo, en términos de química orgánica estructural y ciencia de materiales, para el diseño y la síntesis de nuevas moléculasceptoras de electrones que pudieran ser utilizadas como componentes de conductores eléctricos orgánicos.

En general, las estrategias estructurales destinadas a la obtención de nuevos sistemas aceptores de electrones conservan intactos los grupos  $C(CN)_2$  terminales del TCNQ y modifican su esqueleto quinoide. Una de estas modificaciones consiste en la introducción de heteroátomos en dicho esqueleto. Estos análogos heterocíclicos del TCNQ se conocen comúnmente como hetero-TCNQs.

El primero de los hetero-TCNQs en ser caracterizado fue el tiofeno-TCNQ (**1**), cuya estructura se corresponde formalmente con el análogo tiofénico del TCNQ.<sup>47</sup> La estructura del tiofeno-TCNQ ha sido modificada siguiendo distintas estrategias con el fin, una vez más, de obtener nuevos sistemas con mejores propiedades aceptoras. Por una

parte, se ha procedido a la fusión de anillos aromáticos para dar lugar a sistemas  $\pi$ -extendidos como el isotiafteno-TCNQ (**2**)<sup>51,52</sup> y su análogo incluyendo un anillo de pirazina (**3**).<sup>52</sup> Los sistemas **1** y **2** han sido además modificados para obtener los derivados vinílicos **4**<sup>53</sup> y **5**,<sup>51</sup> respectivamente. Por otra parte, se han obtenido los sistemas  $\pi$ -extendidos mediante la fusión de anillos de tiofeno conservando la estructura quinoide (sistemas **11**<sup>55,56</sup> y **12**<sup>56</sup>), así como mediante la introducción de un anillo de benceno central en la estructura heteroquinoide de estos últimos (compuestos **13-15**)<sup>62,63</sup>.



El trabajo que se presenta a continuación pretende sistematizar la relación existente entre la estructura molecular de los compuestos aceptores **1-5** y **11-15** y sus propiedades electrónicas. En particular, se pretende analizar el efecto que las distintas modificaciones de la estructura química tienen sobre la capacidad aceptora de electrones, con objeto de racionalizar los datos experimentales disponibles. El estudio de los sistemas planteados se ha llevado a cabo haciendo uso de la metodología DFT. En concreto, se ha utilizado el funcional B3LYP junto con el conjunto de bases 6-31G\*\*, cuya idoneidad para el cálculo de geometrías ha sido probada anteriormente. Para el cálculo de las afinidades electrónicas se han realizado cálculos puntuales B3LYP/6-31++G\*\* sobre las geometrías previamente optimizadas. La elección de este procedimiento se fundamenta en el estudio exhaustivo llevado a cabo para las moléculas de TCNE y TCNQ.

El estudio comienza con el análisis de la estructura electrónica de la molécula **1**, cuyas propiedades se comparan con las de la molécula de TCNQ. A continuación se discute cómo se ve afectada dicha estructura al extender el sistema  $\pi$  de la molécula mediante la fusión de anillos de benceno y pirazina (moléculas **2** y **3**), la introducción de un grupo vinílico (moléculas **4** y **5**) y la fusión de anillos de tiofeno (moléculas **11-15**).

### 12.2. Tiofeno-TCNQ

En 1974 Gronowitz y Uppström sintetizaron por primera vez la molécula de 2,5-bis(dicianometileno)-2,5-dihidrotiofeno, también denominada tiofeno-TCNQ.<sup>47</sup> Su estructura ha sido caracterizada por



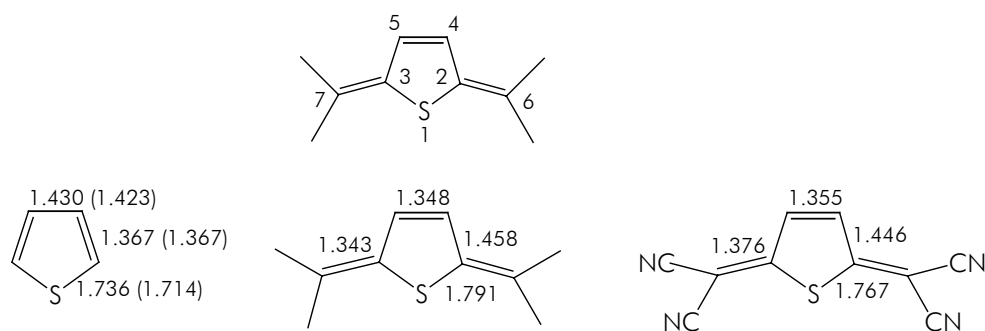
cristalografía de rayos X y se corresponde formalmente con el análogo tiofénico del TCNQ.<sup>48</sup> Dicho compuesto es isoelectrónico al TCNQ y experimenta dos reacciones de reducción reversibles aceptando un electrón en cada una de ellas de forma similar al TCNQ. Sin embargo, su capacidad aceptora se ve reducida respecto al TCNQ, ya que el primer potencial de reducción (+0.07 V) es menos positivo que el del TCNQ (+0.25 V). El tiofeno-TCNQ forma complejos moleculares con dadores de electrones como el TTF, HMTTeF y TPBP . De los tres complejos anteriores, los dos primeros presentan conductividades muy bajas debido a su carácter no iónico (no hay transferencia de carga dador/aceptor) y el tercero presenta conductividades del orden de  $1 \text{ S cm}^{-1}$ .<sup>54</sup>

Con el fin de investigar la relación existente entre la estructura molecular del tiofeno-TCNQ y sus propiedades electrónicas, se ha elegido como secuencia de estudio: tiofeno  $\rightarrow$  tiofeno quinoide (2,5-dimetileno-2,5-dihidrotiofeno)  $\rightarrow$  tiofeno-TCNQ. La secuencia planteada pretende esclarecer, por una parte, los cambios que el paso de una estructura aromática a una estructura quinoide conlleva en las propiedades electrónicas y, por otra, la influencia de los grupos dicianometileno.

#### a) Molécula neutra

La Figura 20 resume las geometrías de equilibrio obtenidas para la molécula de tiofeno, tiofeno quinoide y tiofeno-TCNQ. Tal y como se puede observar para la molécula de tiofeno, los parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* están en buen acuerdo con los obtenidos

experimentalmente mediante espectroscopia de microondas. Las desviaciones máximas entre los valores teóricos y experimentales son de  $0.2^\circ$  para los ángulos de enlace y de  $0.022 \text{ \AA}$  para las distancias de enlace C–S ( $0.007 \text{ \AA}$  para los enlaces C–C) que son sobreestimadas.

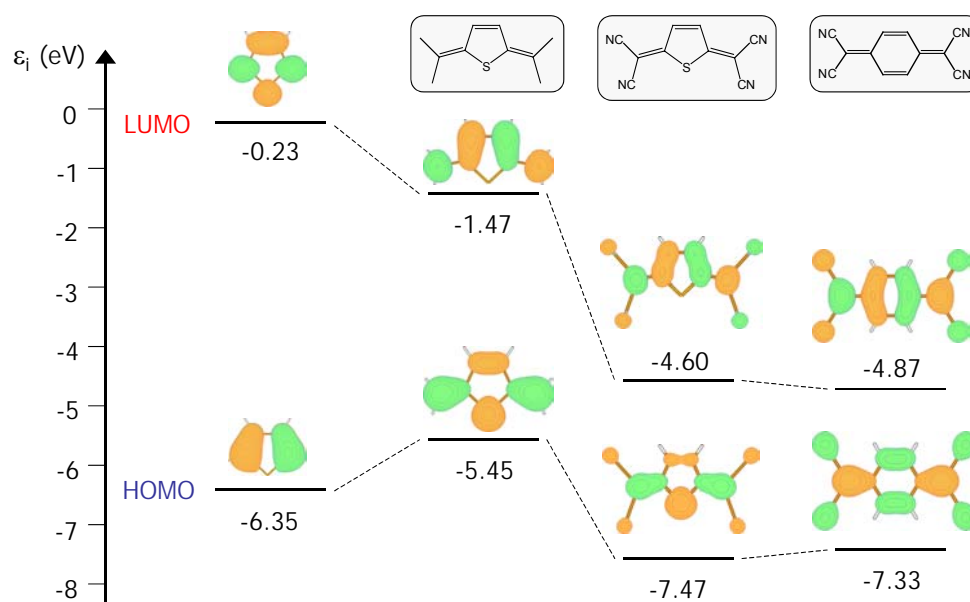


**Figura 20.-** Distancias de enlace B3LYP/6-31G\*\* (en  $\text{\AA}$ ) calculadas para el tiofeno, tiofeno quinoide y tiofeno-TCNQ. Los valores experimentales de microondas se dan entre paréntesis para el tiofeno.<sup>141</sup>

La molécula de tiofeno exhibe una estructura aromática deslocalizada tal y como se deduce de las distancias de enlace C4–C5 ( $1.430 \text{ \AA}$ ), menor que la de un enlace simple  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  ( $1.46 \text{ \AA}$ ), y C2–C4/C3–C5 ( $1.367 \text{ \AA}$ ), mayores que las de un enlace doble  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  ( $1.34 \text{ \AA}$ ).

La introducción de los grupos metilénicos provoca la pérdida de aromaticidad del anillo de tiofeno, el cual presenta ahora una estructura quinoide. Los enlaces C2–C4/C3–C5 ( $1.458 \text{ \AA}$ ) tienen ahora carácter de simple enlace y los enlaces C4–C5 ( $1.348 \text{ \AA}$ ) y C2–C6/C3–C7

(1.343 Å) son ahora dobles, apareciendo una marcada alternancia de enlaces simples y dobles. Dicha alternancia simples/dobles disminuye ligeramente con la incorporación de los sustituyentes nitrilo.



**Figura 21.-** Diagrama de orbitales moleculares mostrando la energía y composición atómica B3LYP/6-31G\*\* calculadas para el HOMO y LUMO del tiofeno, tiofeno quinoide, tiofeno-TCNQ y TCNQ.

Discutamos ahora la evolución de la estructura electrónica. La Figura 21 correlaciona el HOMO y el LUMO del tiofeno, tiofeno quinoide y tiofeno-TCNQ obtenidos a nivel B3LYP/6-31G\*\*. El principal efecto que se deriva del cambio de estructura tiofeno aromático → tiofeno quinoide es la inversión de la topología de los orbitales HOMO y LUMO. Esta inversión viene acompañada de una desestabilización del HOMO del tiofeno quinoide, debida al aumento de las interacciones antienlazantes

respecto al HOMO del tiofeno, y de una estabilización del LUMO, como consecuencia de la disminución de las interacciones antienlazantes. La introducción de los grupos nitrilo en el tiofeno-TCNQ no altera la topología de los orbitales frontera y estabiliza tanto el HOMO como el LUMO, debido al carácter electronegativo de dichos sustituyentes.

En el estudio de la capacidad aceptora, el orbital de interés es el LUMO, ya que, desde un punto de vista monoeléctrico, el proceso de reducción implica la introducción de un electrón adicional en dicho orbital. La energía de este orbital se puede utilizar de forma semicuantitativa como estimación de la capacidad aceptora de electrones de un compuesto.<sup>142</sup> En este sentido, la Figura 21 muestra cómo dicha capacidad se ve potenciada para una estructura quinoide y, en especial, por la introducción de grupos nitrilo.

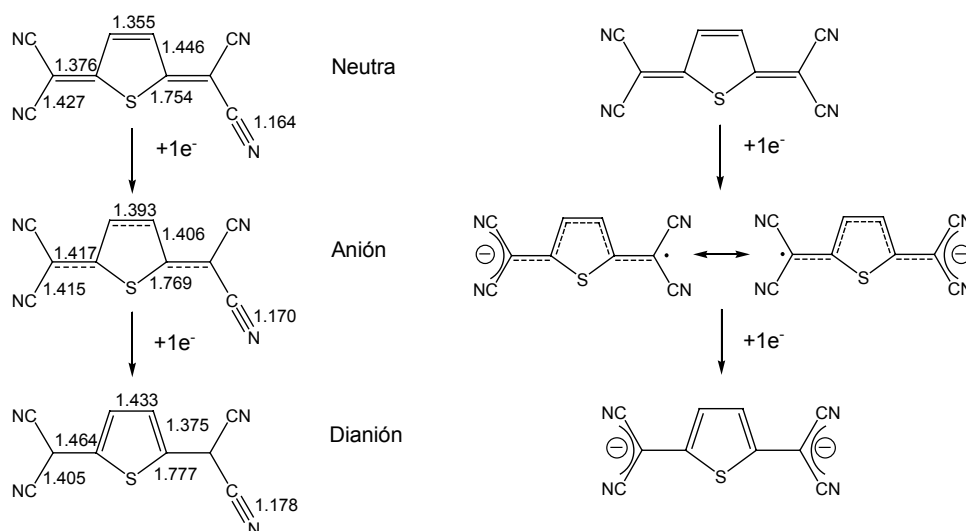
La Figura 21 incluye además los orbitales frontera de la molécula de TCNQ, aceptor electrónico que hemos tomado como referencia. Dado que el LUMO del tiofeno-TCNQ (-4.60 eV) posee mayor energía que el del TCNQ (-4.87 eV), cabe esperar una menor capacidad aceptora de electrones para el tiofeno-TCNQ, lo cual en términos electroquímicos se debe traducir en un potencial de reducción desplazado a valores más negativos. Estas predicciones están de acuerdo con los potenciales de reducción de semionda medidos para el TCNQ (+0.25 V) y tiofeno-TCNQ (+0.07 V)<sup>\*\*</sup> y explican la mayor dificultad observada en el

---

<sup>\*\*</sup> Potenciales de semionda medidos frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl en diclorometano.<sup>54</sup>

tiofeno-TCNQ para formar complejos de transferencia de carga. La menor capacidad aceptora dificulta la transferencia electrónica dador  $\rightarrow$  aceptor.

b) Molécula reducida



**Figura 22.-** Distancias de enlace B3LYP/6-31G\*\* (en Å) calculadas para el tiofeno-TCNQ en estado neutro, anión y dianión.

La Figura 22 resume la evolución B3LYP/6-31G\*\* de la estructura molecular del tiofeno-TCNQ con el proceso de reducción. Los cambios de geometría inducidos por la reducción son coherentes con la topología del LUMO (ver Figura 21), orbital que recibe los electrones adicionales. La introducción del primer electrón alarga los dobles enlaces y acorta los simples produciéndose una aromatización del anillo de tiofeno (distancias de enlace C-C de 1.39-1.41 Å). Esta aromatización, junto

con el carácter electroatrayente de los grupos dicianometileno, que albergan la mayor parte de la carga introducida (66%), justifican la mayor estabilidad del anión frente a la molécula neutra.

La introducción del segundo electrón completa el proceso de aromatización y devuelve al anillo de tiofeno una estructura aromática, siendo las distancias C4–C5 (1.433 Å) y C2–C4/C3–C5 (1.375 Å) prácticamente idénticas a las obtenidas para la molécula de tiofeno (ver Figura 20). Los dobles enlaces exocíclicos C2–C6/C3–C7 se alargan (1.464 Å), adquiriendo el carácter de un enlace simple, y se produce una deslocalización de las cargas en los sustituyentes dicianometileno, acompañada de un acortamiento de los enlaces C–C (1.405 Å) y de un alargamiento de los enlaces C≡N (1.178 Å).

El valor calculado a nivel B3LYP/6-31++G\*\* para la afinidad electrónica,  $AE = 3.51$  eV, muestra la gran capacidad que la molécula de tiofeno-TCNQ posee como aceptor electrónico. La diferencia entre los valores de AE obtenidos para el TCNQ (3.73 eV) y tiofeno-TCNQ (3.51 eV) indica que, aunque grande, la capacidad aceptora del tiofeno-TCNQ es menor que la del TCNQ. La diferencia entre ambos valores (0.22 eV) justifica cuantitativamente la diferencia encontrada entre los potenciales de reducción experimentales (0.18 V). Dado que las estructuras del TCNQ y tiofeno-TCNQ experimentan una evolución similar con el proceso de reducción, la menor capacidad aceptora del tiofeno-TCNQ se puede atribuir a la menor aromaticidad del anillo de tiofeno. Mientras que en el caso del TCNQ el proceso de reducción conlleva la formación de un anillo aromático de tipo bencénico, el anillo

central del tiofeno-TCNQ<sup>2-</sup> presenta una estructura de tipo tiofeno, cuya aromaticidad es menor que la del benceno.

### 12.3. Sistemas $\pi$ extendidos

Con el fin de disminuir la repulsión coulombiana intramolecular y, de este modo, aumentar la capacidad aceptora de electrones, se sintetizó la molécula **2** [1,3-dihidro-1,3-bis(dicianometileno)isotianafteno], la cual supone una extensión del sistema  $\pi$  del tiofeno-TCNQ. La nueva molécula resultó, sin embargo, ser un aceptor más débil que el tiofeno-TCNQ. Para tratar de superar este inconveniente se sustituyó el anillo de benceno por un anillo de pirazina electrón atrayente, dando lugar a la molécula (**3**).

El benzoderivado **2** (isotianafteno-TCNQ) se preparó de forma similar al tiofeno-TCNQ<sup>51</sup> y constituye el primer aceptor de tipo benzotiofeno caracterizado por rayos X. La preparación de sales o complejos conductores de la molécula **2** con sistemas dadores no ha sido todavía investigada. La reacción de la molécula **3** con TTF en acetonitrilo conduce a dos tipos de complejos de transferencia de carga: un complejo 1:2 y un complejo 3:2. Los datos estructurales revelan que las moléculas componentes son prácticamente neutras, de ahí que las conductividades sean bajas ( $5 \times 10^{-9}$  y  $5 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>, respectivamente).<sup>52</sup>

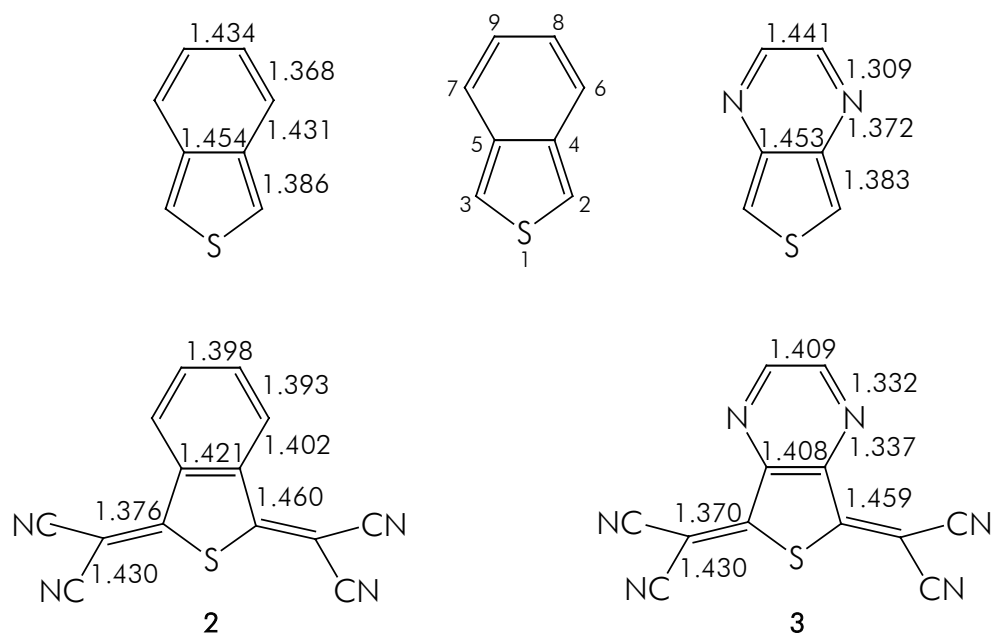
El estudio de las moléculas **2** y **3** se abordó en dos etapas. En primer lugar, se realizó un estudio comparativo de las moléculas **2** y **3** con la molécula de isotianafteno y su análogo de pirazina tieno[3,4-b]pirazina. En segundo lugar, se compararon las moléculas **1**, **2** y **3** con el fin de

evidenciar los efectos de la extensión del sistema  $\pi$  sobre la capacidad aceptora de los hetero-TCNQs.

### a) Moléculas neutras

En la Figura 23 se muestra un resumen de las distancias de enlace de las moléculas de isotianafteno, isotianafteno-TCNQ y sus análogos de pirazina en sus geometrías de mínima energía. De los valores obtenidos para las distancias C2-C4 (1.386 Å), C4-C6 (1.431 Å), C6-C8 (1.368 Å) y C8-C9 (1.434 Å), en el isotianafteno, y C2-C4 (1.383 Å), C4-N6 (1.372 Å), N6-C8 (1.309 Å) y C8-C9 (1.441 Å), en el análogo de pirazina, se infiere que ambas moléculas presentan una estructura de tipo "octatetraeno" con enlaces simples y dobles alternados bien diferenciados. (Los valores típicos de los enlaces simples  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  y  $C_{sp^2}-N_{sp^2}$  son 1.46 y 1.40 Å, respectivamente, y los de los enlaces dobles  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  y  $C_{sp^2}-N_{sp^2}$  son 1.34 Å y 1.32 Å).



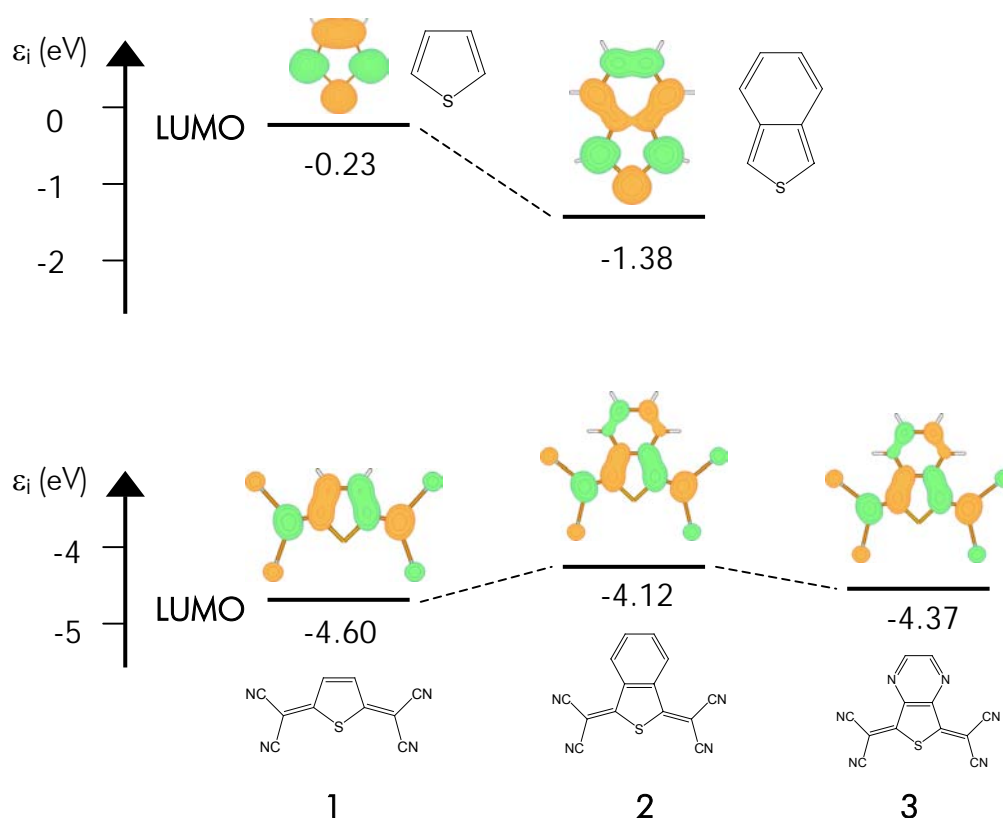


**Figura 23.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) para las moléculas de isotianafteno y tieno[3,4-b]pirazina (arriba), y para las moléculas **2** y **3**.

Los cálculos indican una situación diferente para las moléculas **2** y **3**. Las distancias de enlace C4–C6 (1.402 Å), C6–C8 (1.393 Å) y C8–C9 (1.398 Å) de la molécula **2** y C4–N6 (1.337 Å), N6–C8 (1.332 Å) y C8–C9 (1.409 Å) de la molécula **3** revelan que, en ambos casos, los anillos de benceno y pirazina conservan su identidad, es decir, su carácter aromático. La estructura de las moléculas **2** y **3** es, por tanto, completamente diferente de la que presentan el isotianafteno y la tieno[3,4-b]pirazina. Mientras que en las segundas se obtiene una estructura altamente conjugada de tipo poliénico (octatetraénica), en las primeras se obtiene un anillo aromático de seis átomos fusionado a un anillo de tiofeno con estructura quinoide. La comparación de las

geometrías de las moléculas **2** y **3** con la de la molécula **1** muestra que la extensión del sistema  $\pi$  no modifica prácticamente la estructura de la unidad de tiofeno-TCNQ, con la excepción del enlace C4–C5, que se alarga.

Veamos ahora la evolución de la estructura electrónica de las moléculas que nos interesan: **1**, **2** y **3**. La Figura 24 correlaciona el LUMO de estas moléculas, así como el de las moléculas de tiofeno e isotianafteno. Como ya hemos visto para el tiofeno-TCNQ, tanto el HOMO como el LUMO están totalmente deslocalizados y preservan, en el isotianafteno-TCNQ y su análogo de pirazina, la topología obtenida para el tiofeno-TCNQ. Al comparar los efectos que la fusión del anillo aromático provoca sobre la energía del LUMO en las moléculas de tiofeno y tiofeno-TCNQ, se observa que éstos van en sentido contrario. La extensión del sistema  $\pi$  del tiofeno supone la ampliación de un sistema poliénico y, por tanto, la estabilización del LUMO. En el caso del tiofeno-TCNQ, dicha extensión produce una desestabilización del LUMO, debido a que no se obtiene un sistema conjugado, como en el caso anterior, y se introducen interacciones antienlazantes. La presencia de los nitrógenos en la molécula **3** amortigua el efecto desestabilizador de la extensión  $\pi$ .



**Figura 24.-** Diagrama de orbitales moleculares B3LYP/6-31G\*\* mostrando las energías y composición calculadas para el LUMO de las moléculas **1**, **2** y **3**, y para las moléculas de tiofeno e isotianafeno.

La desestabilización del LUMO al pasar del tiofeno-TCNQ (-4.60 eV) al isotianafeno-TCNQ (-4.12 eV) y su estabilización relativa al pasar a la molécula **3** (-4.37 eV) explican la evolución de las propiedades aceptoras en esta serie de moléculas. Por una parte, el potencial de

reducción de semionda se desplaza a valores mucho más negativos al pasar del tiofeno-TCNQ (+0.07 V)<sup>††</sup> al isotianafteno-TCNQ (-0.31 V)<sup>††</sup>. Por otra, dicho potencial se reduce al pasar a la molécula **3** (-0.04 V),<sup>‡‡</sup> con un valor más cercano al del tiofeno-TCNQ.<sup>143</sup> Recordemos que cuanto más negativo es el potencial de reducción, menor es la capacidad aceptora.

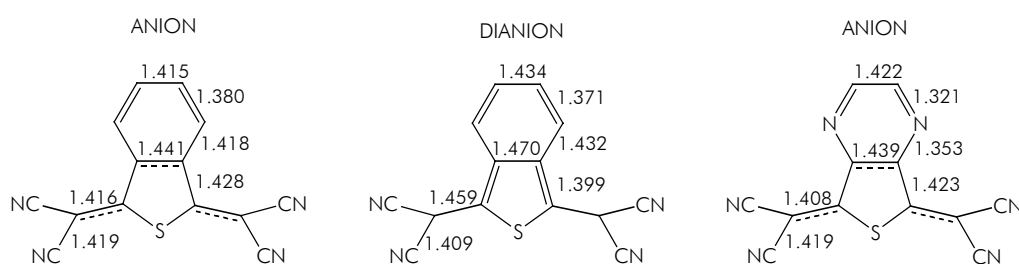
### b) Moléculas reducidas

Los datos correspondientes a las geometrías optimizadas de los aniones de las moléculas **2** y **3** se muestran en la Figura 25. En ambos casos, el proceso de reducción comporta una modificación de la geometría de la unidad de tiofeno-TCNQ, de modo que se produce un alargamiento de los enlaces dobles y un acortamiento de los simples. Al igual que en el caso del tiofeno-TCNQ, la adición de electrones produce la aromatización del anillo de tiofeno. Por el contrario, las pequeñas modificaciones de geometría que experimentan los anillos fusionados de benceno/pirazina conducen a una localización de enlaces, con la consiguiente pérdida de aromaticidad. Estas tendencias se ven incrementadas para los dianiones, que presentan una estructura conjugada tipo octatetraeno prácticamente idéntica a la del isotianafteno.

---

<sup>††</sup> Medido frente a un electrodo de Ag/AgCl en diclorometano, en presencia de perclorato de tetrabutilamonio como electrolito.<sup>54</sup>

<sup>‡‡</sup> Medido frente a un electrodo de calomelanos en diclorometano, en presencia de perclorato de tetrabutilamonio como electrolito.<sup>54</sup>



**Figura 25.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) de las especies  $2^-$ ,  $2^{2-}$  y  $3^-$ .

Por lo tanto, al igual que para la molécula de tiofeno-TCNQ, el proceso de reducción conlleva la aromatización de la unidad de tiofeno-TCNQ, y el carácter electronegativo de los sustituyentes hace que el 75% de la carga introducida se almacene en los grupos  $C(CN)_2$ . Sin embargo, dicho proceso de reducción implica ahora la destrucción de la aromaticidad del anillo de benceno/pirazina. Como resultado de estos dos efectos contrapuestos, las afinidades electrónicas calculadas para las moléculas **2** (3.12 eV) y **3** (3.36 eV) son menores que la obtenida para el tiofeno-TCNQ (3.51 eV).

La evolución de la capacidad aceptora es, por tanto, la siguiente: tiofeno-TCNQ > molécula **3** > molécula **2**. Esta tendencia justifica la evolución de la capacidad aceptora obtenida experimentalmente a partir de los potenciales de reducción:  $E_{\text{tiofeno-TCNQ}} = +0.07$  V,  $E_3 = -0.04$  V,  $E_2 = -0.31$  V. El hecho de que los anillos de benceno y pirazina fusionados conserven su identidad y que, durante el proceso de

reducción, experimenten una pérdida de aromaticidad, que sólo se ve compensada en parte por la aromatización de la unidad de tiofeno-TCNQ, conduce, por tanto, a una disminución de la capacidad aceptora de electrones.

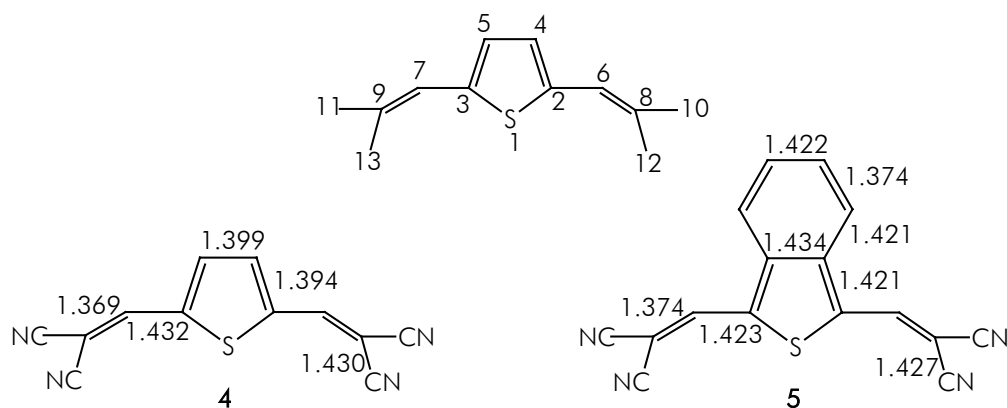
### 12.4. Derivados vinílicos

Abordaremos ahora el estudio de las moléculas **4** y **5**, derivados vinílicos del tiofeno-TCNQ y del isotianafteno-TCNQ (moléculas **1** y **2**, respectivamente). La motivación que condujo a la síntesis de estas nuevas moléculas fue, al igual que en los casos anteriores, el deseo de encontrar nuevos compuestos que mejoraran las propiedadesceptoras de los ya existentes. Sin embargo, este objetivo no se vio satisfecho, ya que la molécula **4** presenta un potencial de reducción ( $-0.42$  V) mucho peor (es decir, más negativo) que la molécula **1** ( $+0.07$  V), y el potencial de reducción de la molécula **5** ( $-0.25$  V) es sólo ligeramente mejor que el de **2** ( $-0.31$  V).<sup>51</sup> Cabe señalar que todavía no se ha intentado la síntesis de complejos conductores con estas moléculas.

#### a) Moléculas neutras

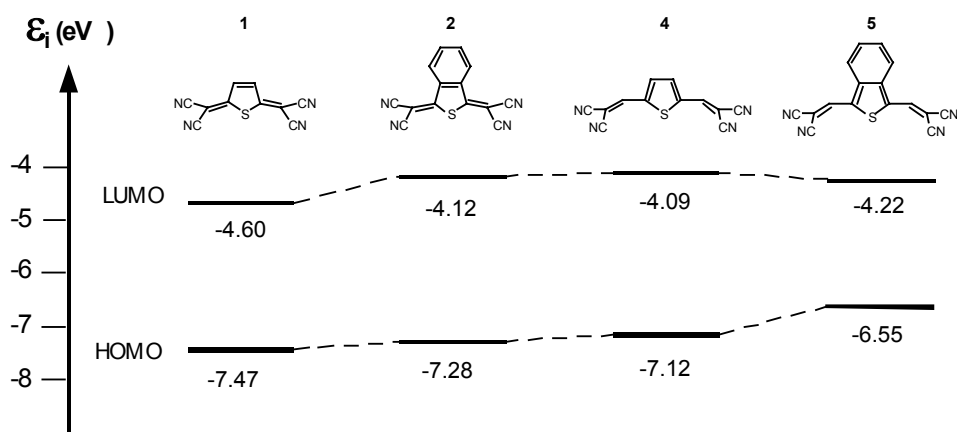
Las geometrías de mínima energía de las moléculas **4** y **5** se muestran en la Figura 26. Los valores de las distancias de enlace indican que, en ambas moléculas, se recupera el carácter aromático del anillo de tiofeno (compárense las distancias de enlace con las obtenidas para el tiofeno e isotianafteno, Figuras 20 y 23). Los grupos vinilos laterales forman con los enlaces de los anillos un sistema poliénico de enlaces simples y dobles alternados de tipo octatetraénico para la molécula **4** y

dodecahexaénico para la molécula **5**. De este modo, y a diferencia de las moléculas **2** y **3**, el anillo de benceno pierde su carácter aromático en la molécula **5** y presenta una estructura poliénica al igual que en el isotianafteno.



**Figura 26.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) para las moléculas **4** y **5**.

En la Figura 27 se representa el diagrama de energías que correlaciona los orbitales frontera de las moléculas **1**, **2**, **4** y **5**. A la vista del diagrama, se observa que la molécula **1** posee la mayor capacidad aceptora ( $E_{\text{LUMO}}$  menor).



**Figura 27.-** Diagrama de energías B3LYP/6-31G\*\* de los orbitales moleculares frontera de las moléculas 1, 2, 4 y 5.

Al contrario de lo que se obtiene al pasar de la molécula 1 a la 2 (la energía del LUMO aumenta en 0.48 eV), la extensión del sistema  $\pi$  de la molécula 4 para obtener la molécula 5 implica una ligera mejora de la capacidad aceptora (la energía del LUMO disminuye en 0.13 eV). La estabilización relativa del LUMO es debida a que, a diferencia de la molécula 2 en que el anillo de benceno tiene una estructura aromática, en la molécula 5 el anillo fusionado se integra en la estructura poliénica conjugada al igual que en la molécula de isotianafteno. La extensión del sistema poliénico conjugado determina la disminución del potencial de reducción al pasar de 4 (-0.42 V) a 5 (-0.25 V).<sup>51</sup>

Del mismo modo, las predicciones teóricas permiten racionalizar el diferente efecto que tiene sobre las propiedades aceptoras de las moléculas 1 y 2 la obtención de los derivados vinílicos 4 y 5. El cambio de estructura quinoide a aromática, al pasar del tiofeno-TCNQ a la

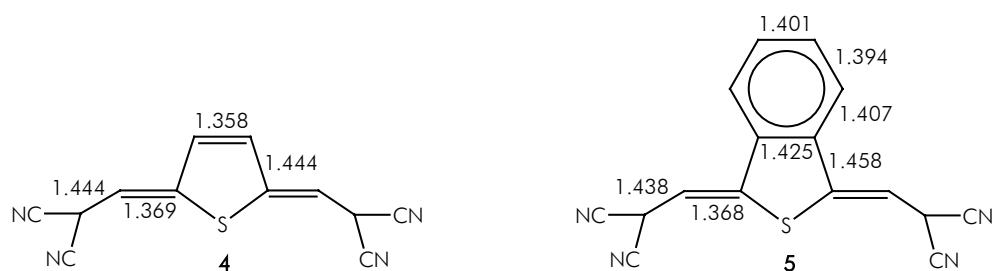


molécula **4**, supone una disminución del carácter aceptor de la molécula (la energía del LUMO aumenta en 0.51 eV). Este resultado explica el fuerte desplazamiento catódico del primer potencial de reducción de la molécula **4** ( $-0.42$  V)<sup>51</sup> con respecto al tiofeno-TCNQ ( $+0.07$  V).<sup>54</sup> En el caso de las moléculas **2** y **5**, la extensa conjugación obtenida en **5** determina una ligera estabilización del LUMO en concordancia con el pequeño desplazamiento del potencial de reducción observado al pasar de la molécula **2** ( $-0.31$  V) a la **5** ( $-0.25$  V).<sup>51</sup>

b) Especies reducidas

La geometría de mínima energía de los dianiones de las moléculas **4** y **5** se muestra en la Figura 28. La reducción de la molécula **4** modifica la estructura de la unidad de tiofeno de aromática en quinoide. El enlace C2–C4 se alarga y los enlaces C4–C5 y C2–C6 se acortan. Se produce, por tanto, el proceso contrario al que tiene lugar en la reducción del tiofeno-TCNQ, para el que la reducción implica una ganancia de aromaticidad (ver Figura 22). Éste es el motivo por el que la capacidad aceptor de la molécula **4** es mucho menor que la de la molécula **1**, como así lo confirma la disminución del valor calculado para la afinidad electrónica al pasar de **1** (3.51 eV) a **4** (3.09 eV). En el caso de la molécula **5**, el proceso de reducción da lugar a una estructura muy deslocalizada y se obtiene un valor de afinidad electrónica (3.29 eV) intermedio entre los anteriores, pero mayor que el de la molécula **2** (3.12 eV). Este resultado es consecuencia de dos efectos contrapuestos inducidos por el proceso de reducción: por un lado, el anillo de tiofeno de tipo aromático se transforma en quinoide y, por otro, el anillo de

benceno fusionado se aromatiza. La capacidad aceptora de electrones de **5** está determinada por el balance de ambos efectos.



**Figura 28.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) de los aniones de las moléculas **4** y **5**.

## 12.5. Sistemas fusionados

Otro tipo de sistemas aceptores de electrones  $\pi$ -extendidos lo constituyen los hetero-TCNQs resultado de la condensación de anillos de tiofeno, los cuales conservan la estructura de tipo quinoide del tiofeno-TCNQ. En concreto, se han sintetizado las moléculas 2,5-bis(dicianometileno)-2,5-dihidrotieno[3,2-b]tiofeno (sistema **11**)<sup>55,56</sup> y 2,6-bis(dicianometileno)-2,6-dihidrotieno-[3,2-b:2',3'-d]tiofeno (sistema **12**),<sup>56</sup> cuyas conductividades eléctricas intrínsecas ( $7 \times 10^{-9}$  y  $6 \times 10^{-7}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) son superiores a la del tiofeno-TCNQ ( $< 10^{-11}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ), probablemente debido a un aumento de los contactos intermoleculares en los sistemas fusionados.<sup>56</sup> Los compuestos **11** y **12** presentan unos valores del primer potencial de reducción (+0.06 y +0.05 V, respectivamente)<sup>56</sup> comparables al del tiofeno-TCNQ (+0.07 V).<sup>54</sup> Por otra parte, el segundo potencial de reducción es mucho menos negativo (**11**: -0.36 V; **12**: -0.23 V) que el del tiofeno-TCNQ (-0.54

V),<sup>54,56</sup> indicando que, efectivamente, se produce una disminución de la repulsión de Coulomb en el dianión.<sup>56</sup> **11** y **12** forman una gran variedad de complejos moleculares con dadores de tipo  $\pi$  como el TTF, TTT, HMTTeF, TMPDA y TPBP, que presentan conductividades elevadas incluso dentro del rango metálico (**11**·TTF:  $13 \text{ S cm}^{-1}$ , **11**·HMTTeF:  $140 \text{ S cm}^{-1}$ ).<sup>56</sup> Sin embargo, a pesar de las propiedades que presentan, los compuestos **11** y **12** no superan al TCNQ como aceptores electrónicos. Entre las distintas estrategias para mejorar su capacidad aceptora se encuentra la introducción de sustituyentes electronegativos, pero, en este caso, esta estrategia no resulta adecuada debido a factores estéricos que impiden la formación de complejos conductores.

Tal y como se ha discutido previamente, la menor capacidad aceptora del tiofeno-TCNQ se debe, principalmente, a la menor ganancia de aromaticidad conseguida durante el proceso de reducción como consecuencia del menor carácter aromático del anillo de tiofeno. En este sentido, se ha utilizado la incorporación de un anillo de benceno central en la estructura heteroquinoides de **11** y **12** como alternativa para llegar a compuestos con mayores afinidades electrónicas. En concreto, se sintetizaron los benzoditiofenos quinoides 2,6-bis(dicianometileno)-2,6-dihidrobenzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno (**13**), 2,7-bis(dicianometileno)-2,7-dihidrobenzo[2,1-b:3,4-b']ditiofeno (**14**) y 2,7-bis(dicianometileno)-2,7-dihidrobenzo[1,2-b:4,3-b']ditiofeno (**15**), en los que se espera que los esqueletos quinoides centrales contribuyan a aumentar la afinidad electrónica.<sup>62,63</sup> Las moléculas **13-15** son estables en estado sólido y fuertemente coloreadas. Sus conductividades eléctricas son tres órdenes de magnitud mayores que la del TCNQ, como resultado de un aumento

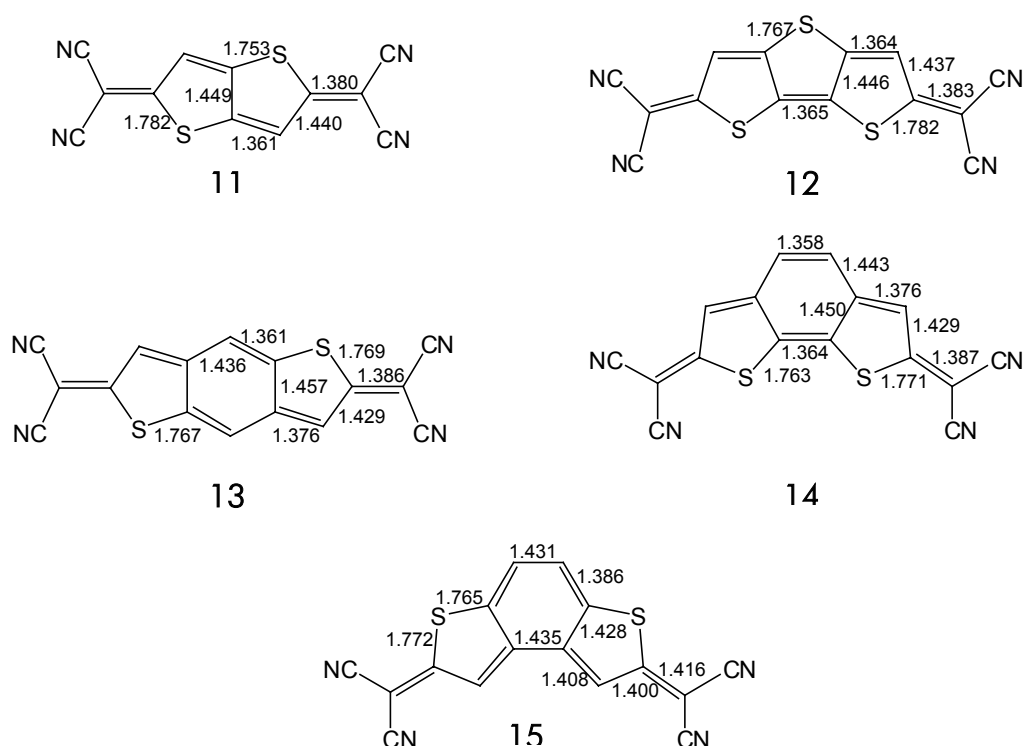
de los contactos intermoleculares debidos a la extensión del sistema heteroquinoides. Experimentalmente se observa que estos compuestos poseen valores del primer potencial de reducción comparables e incluso más positivos que el del TCNQ.<sup>63</sup> Concretamente, la molécula **15** (+0.32 V) se reduce más fácilmente que el TCNQ (+0.26 V)<sup>§§</sup>. Como era de esperar, todos ellos presentan valores de segundo potencial de reducción más positivos que el TCNQ debido a la mayor extensión del sistema  $\pi$ , que reduce la repulsión de Coulomb. En conjunto, se comportan como buenos aceptores de electrones y forman complejos de transferencia de carga con conductividades elevadas con dadores típicos.<sup>63</sup>

### a) Moléculas neutras

La Figura 29 muestra un resumen de las geometrías de equilibrio de las moléculas **11-15**. A la vista de los valores de las distancias de enlace se deduce que, tanto los anillos de tiofeno, presentes en todos los sistemas, como los anillos de benceno, presentes en **13-15**, muestran una estructura de tipo quinoide, con una fuerte alternancia de enlaces C–C simples y dobles. El esqueleto carbonado presenta una estructura

---

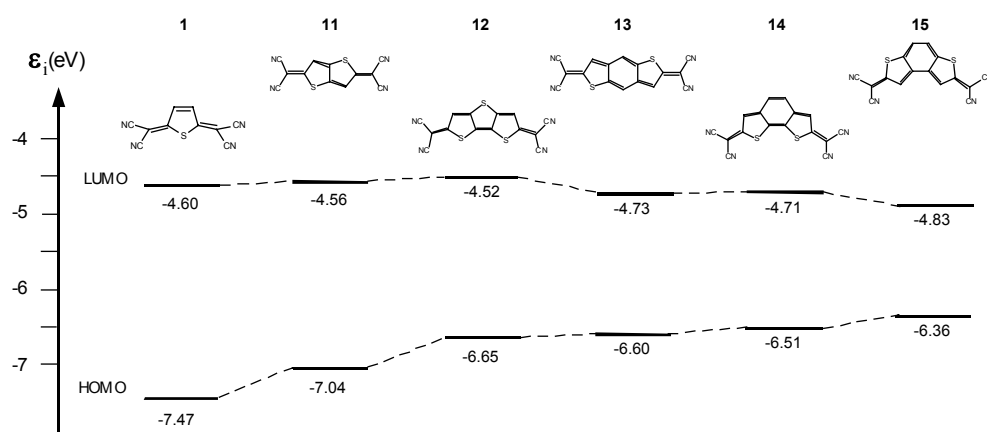
<sup>§§</sup> Potenciales de reducción de semionda medidos en N,N-dimetilformamida frente a un electrodo de Ag/AgCl.<sup>63</sup>



**Figura 29.**-Geometrías de las moléculas **11-15** optimizadas a nivel B3LYP/6-31G\*\*. Distancias en Å.

poliénica conjugada de tipo octatetraeno en **11**, decapentaeno en **12-14** y dodecahexaeno en **15**. La comparación de los decapentaenos **12-14** permite observar ciertas diferencias entre ellos, ya que las moléculas **13** y **14** presentan dos vías alternativas de conjugación y, por el contrario, en el compuesto **12** encontramos únicamente una. Basándonos en estas observaciones podemos aventurar que **13** y **14** mostrarán comportamientos similares, algo diferentes de **12**.

## 12. Hetero-TCNQs



**Figura 30.-** Diagrama de energías B3LYP/6-31G\*\* de los orbitales moleculares frontera de las moléculas 1 y 11-15.

En la Figura 30 se correlacionan las energías de los orbitales moleculares frontera de las moléculas 1 y 11-15. La fusión de anillos afecta en mayor grado al HOMO, desestabilizándolo con respecto al HOMO de la molécula 1 como resultado de un aumento de las interacciones antienlazantes. El LUMO, sin embargo, apenas ve modificada su energía en 11 y 12, indicando que la capacidad aceptora de electrones debe ser muy similar en los tres sistemas, tal y como queda reflejado en los valores del primer potencial de reducción (+0.07, +0.06 y +0.05 V para 1, 11 y 12, respectivamente).<sup>\*\*\*54,56</sup> La inclusión de un anillo de benceno estabiliza el LUMO de las moléculas 13-15, de modo que cabe esperar una mejora de la capacidad aceptora de electrones, hecho que constatan los valores del primer potencial de

\*\*\* Potenciales de reducción de semionda medidos en diclorometano frente a un electrodo de Ag/AgCl.

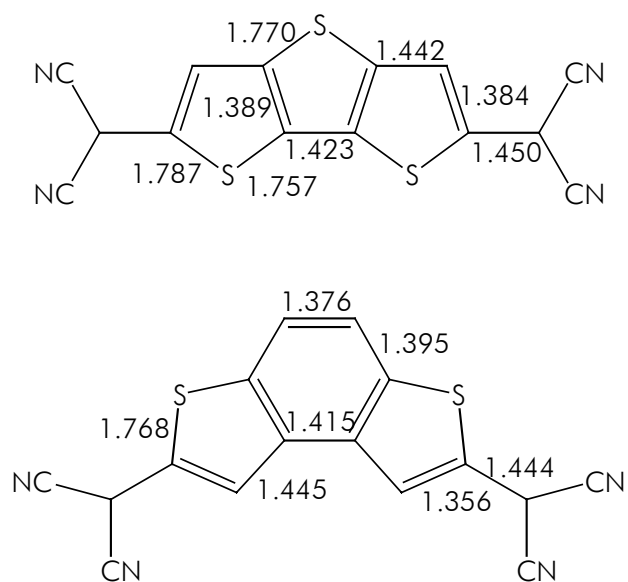
reducción (+0.20, +0.26 y +0.32 V para **13**, **14** y **15**, respectivamente).<sup>†††63</sup> En el caso de la molécula **15**, la estabilización del LUMO es mayor debido al aumento de la extensión del sistema conjugado y da lugar a un potencial de reducción más positivo que el del TCNQ. En el caso de los sistemas **13** y **14**, en los que el sistema poliénico consta del mismo número de enlaces conjugados que en **12**, es la existencia de las dos posibles vías de conjugación alternativas la responsable de la estabilización del LUMO.

b) Especies reducidas

Las distancias de enlace correspondientes a las geometrías de mínima energía de los dianiones de los sistemas fusionados **12** y **15** se muestran en la Figura 31. La discusión se centra en las moléculas **12** y **15** como representantes de los sistemas fusionados compuestos únicamente de anillos de tiofeno y de aquéllos que incluyen un anillo de benceno, respectivamente. En la Tabla 8 se recogen los valores de las afinidades electrónicas B3LYP/6-31++G\*\* calculadas para los sistemas **1**, **11-15** y TCNQ.

---

<sup>†††</sup> Potenciales de reducción de semionda medidos en N,N-dimetilformamida frente a un electrodo de Ag/AgCl.



**Figura 31.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) de los dianiones de las moléculas **12** y **15**.

**Tabla 8.-** Afinidad electrónica<sup>a</sup> (en eV) de los sistemas **1**, **11-15** y TCNQ calculada a nivel B3LYP/6-31++G\*\*.

	<b>1</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	TCNQ
AE <sub>1</sub>	3.51	3.59	3.66	3.86	3.84	3.93	3.73
AE <sub>2</sub>	2.83	3.39	3.82	4.25	4.19	4.31	3.31

<sup>a</sup> AE<sub>1</sub>=E(neutra)-E(anión); AE<sub>2</sub>=E(neutra)-E(dianión).



Al igual que en casos anteriores, en los que el compuesto en estado neutro presentaba una estructura de tipo quinoide, la reducción de los sistemas fusionados da lugar a la aromatización de dicha estructura. La mayor extensión del sistema  $\pi$ -conjugado se traduce en unos valores de afinidad electrónica que, en todos los casos, superan al calculado para el tiofeno-TCNQ (**1**) y, en algunos casos, incluso al del TCNQ. Dicha extensión conlleva, además, una disminución de la repulsión de Coulomb intramolecular que tiene como consecuencia que el dianión sea más estable que el anión, a excepción de **11**, tal y como se deduce de los valores de  $AE_2$  (ver Tabla 7).

En el caso de las moléculas **11** y **12**, el proceso de reducción conlleva la aromatización de dos y tres anillos de tiofeno quinoide, respectivamente. Esta ganancia de aromaticidad confiere estabilidad a la molécula cargada negativamente, tanto más cuanto mayor número de anillos se transforman. En consecuencia, **12** es mejor aceptor que **11**, y éste que **1**, en concordancia con los valores de afinidad electrónica calculados (3.66, 3.59 y 3.51 eV, respectivamente). Sin embargo, este comportamiento no reproduce la tendencia observada experimentalmente, en la que el potencial de reducción prácticamente no varía al pasar de **1** a **11** y **12**. La razón de tal discrepancia podría encontrarse en un posible efecto solvente que estabilice en mayor grado el anión de la molécula más pequeña, **1**, al haber mayor concentración de carga.

La inserción de un anillo de tipo benceno en los compuestos **13-15** produce una mejora sustancial de la afinidad electrónica, obteniéndose valores por encima de 3.80 eV, que superan, incluso, al del TCNQ

(3.73 eV). La razón de tal comportamiento se encuentra, una vez más, en la diferencia entre los grados de aromaticidad de benceno y tiofeno. La comparación entre los sistemas mixtos tiofeno-benceno **13-15** permite comprobar que la molécula **15** destaca sobre las demás, convirtiéndose así en el mejor sistema aceptor de electrones entre los estudiados hasta el momento, con una afinidad electrónica de  $\sim 4$  eV. Hay que recordar que en base a las conclusiones obtenidas en el cálculo de las AE del TCNE y TCNQ, es de esperar una sobreestimación de 0.3-0.4 eV en los valores B3LYP de la Tabla 7.

El estudio de las estructuras moleculares de los compuestos **11-15** y de la evolución de dichas estructuras con el proceso de reducción permite concluir que la capacidad aceptora aumenta con el número de enlaces conjugados presentes en la estructura quinoide y con la inclusión de un anillo bencénico debido a su mayor aromaticidad. La molécula **15** es la que tiene mayor capacidad aceptora porque reúne ambas condiciones, es decir, tiene el mayor número de enlaces conjugados e incluye un anillo de benceno.

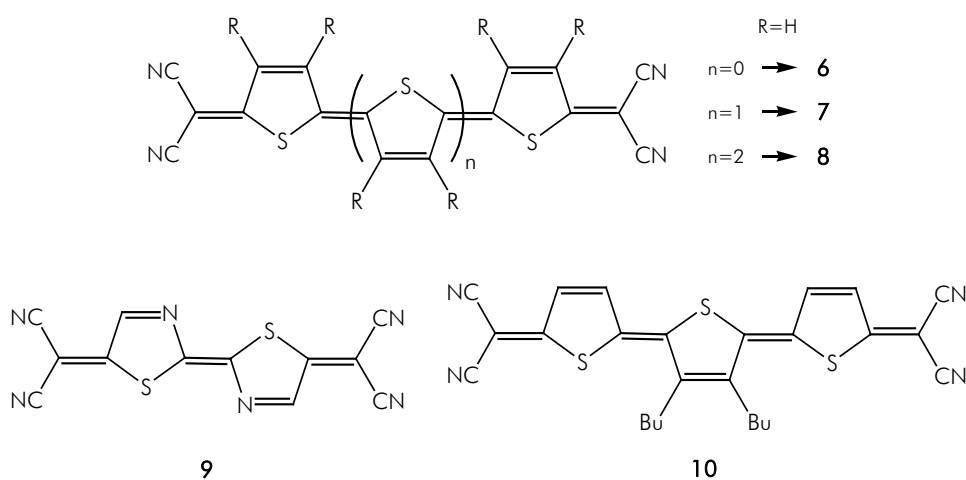
## 13. OLIGOTIOFENOS QUINOIDES

### 13.1. Introducción

El diseño de nuevos componentes de CTCs conductores que mejoren las características de los ya existentes debe satisfacer ciertos requisitos. Entre otros, se encuentra la reducción de la repulsión de Coulomb intramolecular. Una estrategia que conduce a sistemas en los que se favorece una dispersión de la carga que disminuye dicha repulsión es la extensión de la conjugación de tipo quinoide en el tiofeno-TCNQ, dando lugar a dímeros, trímeros y tetrámeros, denominados, de forma general, oligotiofenos quinoides. Estos hetero-TCNQs extendidos presentan conductividades intrínsecas cuatro órdenes de magnitud mayores que las del TCNQ y tiofeno-TCNQ y forman complejos de transferencia de carga cuyas conductividades eléctricas son notablemente superiores a las de los complejos de tiofeno-TCNQ.<sup>37a</sup> Por otra parte, estos compuestos se caracterizan por poseer un sistema conjugado muy extendido en donde, debido a la coexistencia de un esqueleto conjugado rico en electrones y grupos dicianometilenos electroatrayentes, es presumible que tenga lugar una transferencia de carga intramolecular que origine un estado excitado de separación de cargas relativamente próximo al estado electrónico fundamental (tanto más cuanto mayor sea la longitud del espaciador heteroquinoide).

### 13. Oligotiofenos quinoides

---



Además de su importancia como aceptores de electrones análogos del TCNQ, los oligotiofenos quinoides desempeñan un papel muy importante como oligotiofenos y como modelos del politiofeno dopado. En los últimos años, una creciente variedad de sistemas oligoméricos y poliméricos derivados del tiofeno ha recibido una atención considerable como componentes de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos debido a sus propiedades conductoras y ópticas.<sup>144</sup> Entre ellos, cabe destacar el politiofeno debido a su gran estabilidad química y sus interesantes propiedades electrónicas.<sup>145-147</sup> El politiofeno es un polímero  $\pi$ -conjugado que, sometido a un proceso de dopado, muestra conductividades eléctricas elevadas y, sin embargo, en su estado neutro o no dopado es aislante o semiconductor. Desde un primer momento, se utilizaron oligómeros de cadena corta con una estructura química bien definida como modelos para estudiar las propiedades del polímero. Los oligotiofenos quinoides constituyen una valiosa fuente de información sobre el politiofeno conductor, ya que su estructura en estado neutro se asemeja a la del politiofeno dopado. En este sentido, han sido realizados

diversos estudios sobre este tipo de oligómeros con el fin de caracterizar las propiedades estructurales y espectroscópicas de los defectos de carga en polímeros conductores como el politiofeno y establecer una relación precisa entre dichas propiedades.<sup>148-150</sup>

Los oligotiofenos no solamente tienen interés como modelos de sistemas poliméricos. Se ha demostrado que estos materiales poseen propiedades muy interesantes por sí mismos y pueden utilizarse para la fabricación de dispositivos dentro del campo de la electrónica y la optoelectrónica. Recientemente, se han preparado células fotovoltaicas,<sup>151</sup> dispositivos electro-luminiscentes (LEDs)<sup>26</sup> y transistores de efecto de campo (FETs),<sup>152</sup> en los que distintos tipos de oligotiofenos han sido utilizados como componentes activos. Las características que distinguen a los oligotiofenos como materiales apropiados en estos dispositivos son, su facilidad para oxidarse, actuando así como conductores de tipo  $p$ , y su disposición a apilarse, permitiendo la deslocalización de los portadores de carga. Un avance que permitiría ampliar el campo de aplicación de estos materiales sería disponer de nuevos sistemas que mostrasen un comportamiento ambipolar, es decir, conducción tanto de tipo  $p$  como de tipo  $n$ . Los oligotiofenos quinoides aparecen como una opción interesante en este sentido, debido a su facilidad para reducirse.

Nuestro estudio sobre los oligotiofenos quinoides se estructura en dos partes. En la primera de ellas se tratan los sistemas de menor tamaño, los dímeros **6** y **9**. Dichos sistemas servirán de modelo para el estudio de los oligotiofenos quinoides de cadena más larga. A continuación, se

aborda el estudio de sistemas más extendidos como son los trímeros **7** y **10** y el tetrámero **8**. En concreto, se han estudiado distintas propiedades relacionadas con la estructura molecular y electrónica de los diferentes sistemas, tales como la geometría de las especies neutras, reducidas y/u oxidadas, y los espectros vibracionales y electrónicos. El trabajo se ha desarrollado en colaboración con los grupos del Prof. J.T. López-Navarrete de la Universidad de Málaga y el Prof. L.L. Miller de la Universidad de Minnesota, los cuales han llevado a cabo la caracterización electroquímica y espectroscópica de los compuestos a estudio. En todos los casos se ha utilizado la teoría del funcional de la densidad para realizar los cálculos. En concreto, se ha utilizado el funcional de la densidad B3LYP y los conjuntos de funciones de base 6-31G\*\* y 6-31++G\*\*. Se han realizado cálculos RHF sobre las moléculas neutras, dianiones y dicaciones, y UHF en el caso de los aniones y cationes, siempre comprobando que la contaminación de espín no sobrepasase el valor de 0.8. La simulación de los espectros vibracionales se ha realizado a partir del cálculo de frecuencias, que proporciona las frecuencias de vibración y las intensidades, tanto IR como Raman, así como la información necesaria para la representación de los modos normales de vibración. El cálculo de los espectros electrónicos se ha llevado a cabo utilizando la metodología TDDFT.

#### 13.2. Dímeros

La búsqueda de nuevos aceptores de electrones con una mayor extensión de la conjugación del esqueleto quinoide condujo, en 1989, a la síntesis del 5,5'-bis(dicianometileno)-5,5'-dihidro- $\Delta^{2,2'}$ -bitiofeno (**6**), un

dímero de tipo quinoide que, tal y como se esperaba, mostraba una menor repulsión de Coulomb intramolecular en estado dianión y formaba complejos moleculares semiconductores y altamente conductores con varios dadores de electrones.<sup>54</sup> Sin embargo, su capacidad aceptora de electrones no superaba a la del TCNQ. La introducción de sustituyentes n-hexilo en diferentes posiciones del esqueleto quinoide no modificó de forma sustancial las propiedadesceptoras del dímero.<sup>153</sup> Por el contrario, la sustitución de los anillos de tiofeno por anillos de tiazol en la molécula **9** dio lugar a un potente aceptor de electrones, cuyos potenciales de reducción ( $E_{1/2}^1 = +0.34$  V y  $E_{1/2}^2 = +0.01$  V) son significativamente más positivos que los del TCNQ (+0.22 y -0.35 V, respectivamente).<sup>61</sup>

El objetivo de este trabajo es analizar la estructura molecular y electrónica de este tipo de sistemas, haciendo hincapié en cómo la extensión del esqueleto quinoide afecta a la estructura molecular y, en consecuencia, a las propiedades electrónicas. También se analizará el efecto de introducir átomos de nitrógeno en el esqueleto quinoide sobre las propiedades electrónicas. Para ambos tipos de sistemas se ha estudiado la evolución de la estructura con el proceso de reducción, con objeto de determinar la estabilidad de las especies reducidas.

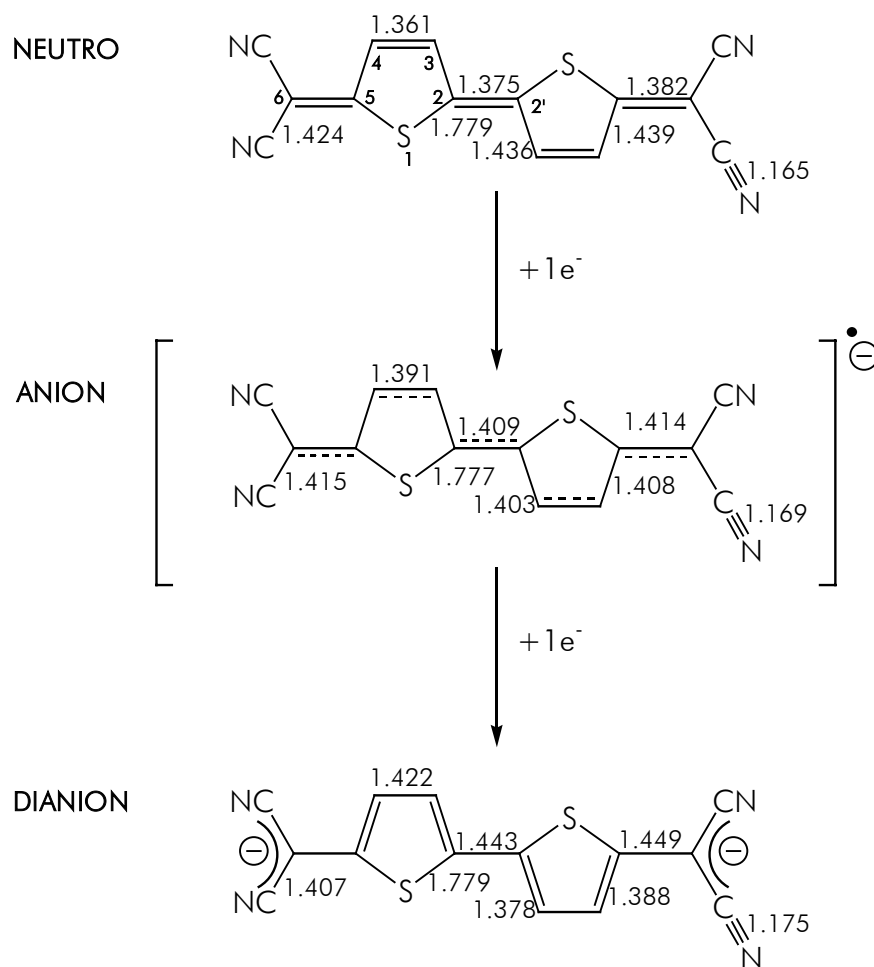
#### a) Estructura molecular y afinidad electrónica

La Figura 32 recoge los valores optimizados de las principales distancias de enlace del dímero **6**. Éstas indican que la estructura de la molécula neutra en estado fundamental es de tipo quinoide. Así, las

distancias C2–C2', C3–C4 y C5–C6 muestran valores típicos de enlaces dobles y las distancias C2–C3 y C4–C5 se corresponden con enlaces simples C–C. Los cálculos realizados sobre el dímero de tiazol **9** en estado fundamental conducen a una estructura completamente equivalente. Estudios realizados sobre las estructuras de los derivados con sustituyentes n-hexilo muestran pequeñas diferencias con respecto al dímero sin sustituir que se atribuyen a efectos estéricos de los grupos n-hexilo.<sup>149</sup> Dichas diferencias son compatibles con el carácter quinoide de la estructura. El análisis de población de Mulliken revela la existencia de cierta transferencia de carga desde los anillos de tiofeno centrales hacia los grupos electroatrayentes C(CN)<sub>2</sub>, de modo que estos últimos acumulan una carga de  $-0.25e$  cada uno.

La Figura 32 muestra cómo los anillos de tiofeno, que en estado neutro presentan una estructura de tipo quinoide, se van aromatizando a medida que se introduce la carga negativa, hasta transformarse en anillos de tiofeno aromático en el dianión. El compuesto **9** se comporta de manera totalmente análoga.





**Figura 32.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) del dímero **6** y de su anión y dianión.

La comparación de las geometrías obtenidas para los dianiones de las moléculas **1** (ver Figura 22) y **6** permite comprobar que la alternancia de enlaces simples y dobles de los anillos de tiofeno es algo menos acusada en la segunda (1.43-1.38 y 1.42-1.39 Å, respectivamente). Asimismo, el alargamiento de los enlaces C–N al pasar de la molécula

neutra al dianión es algo más suave en **6** que en **1** (0.010 vs. 0.014 Å). Ambos hechos son indicativos de una mayor deslocalización de la carga en el dímero, como lo demuestra la carga acumulada por cada grupo C(CN)<sub>2</sub>, que es mayor para la molécula **1** (1.72e) que para la **6** (1.58e).

**Tabla 9.-** Afinidad electrónica<sup>a</sup> (en eV) de las moléculas **1**, **6**, **9** y TCNQ, calculada a nivel B3LYP/6-31++G\*\*.

	<b>1</b>	<b>6</b>	<b>9</b>	TCNQ
AE <sub>1</sub>	3.51	3.61	4.02	3.73
AE <sub>2</sub>	2.83	3.71	4.45	3.31

<sup>a</sup> AE<sub>1</sub>=E(neutra)-E(anión); AE<sub>2</sub>=E(neutra)-E(dianión).

Una mayor deslocalización de la carga negativa introducida durante el proceso de reducción y, por tanto, una menor repulsión de Coulomb intramolecular, se traduce en valores más altos de la afinidad electrónica (ver Tabla 9). De este modo, el valor de la afinidad electrónica aumenta de 3.51 a 3.61 eV al pasar del monómero **1** al dímero **6**. El efecto es más acusado en el valor de AE<sub>2</sub>, donde se pone de manifiesto de forma más significativa el aumento de tamaño del esqueleto quinoide. En el caso del sistema **1**, el dianión es 2.83 eV más estable que la molécula neutra, valor que se ve incrementado en 0.9 eV cuando se trata del dímero **6**. Los valores experimentales de los potenciales de reducción no reflejan esta situación, observándose un desplazamiento del potencial de

semionda hacia valores más negativos al pasar de **1** (+0.07 V)<sup>54</sup> a **6** (-0.03 V)<sup>‡‡‡54</sup>, en contra de lo que sugieren los cálculos teóricos.

La sustitución de los anillos de tiofeno en **6** por anillos de tiazol en **9** produce un aumento de 0.4 eV en el valor de la afinidad electrónica, como consecuencia del carácter más electronegativo de los átomos de nitrógeno. El valor obtenido para la molécula **9** (4.02 eV) es incluso superior al del TCNQ (3.73 eV). Los potenciales de reducción registrados experimentalmente apuntan en el mismo sentido (**6**: -0.03 V; **9**: +0.34 V; TCNQ: +0.22 V).<sup>§§§61</sup> Este resultado refleja la utilidad de introducir átomos de nitrógeno como estrategia para mejorar la capacidad aceptora de electrones.

#### b) Propiedades ópticas

El espectro de absorción electrónica de la molécula **6** presenta una banda intensa en la región visible del espectro con un máximo de absorción situado a 2.25 eV (550 nm) y un hombro a 2.36 eV (525 nm) que se atribuye a estructura vibracional. A energías más elevadas se registra una banda algo menos intensa, cuyo máximo se encuentra en 3.61 eV (343 nm).<sup>54</sup>

Los cálculos TDDFT B3LYP/aug-cc-pVDZ predicen dos transiciones principales que se corresponden con excitaciones de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A 2.37

---

<sup>‡‡‡</sup> Medido frente a un electrodo SCE en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>§§§</sup> Medidos frente a un electrodo SCE en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

eV aparece una transición asociada a la monoexcitación HOMO  $\rightarrow$  LUMO y con una fuerza de oscilador  $f = 1.18$ . A energías mayores (3.49 eV) se calcula una segunda transición de intensidad apreciable ( $f = 0.21$ ), que se corresponde con la excitación desde orbitales el HOMO-2, orbital no enlazante centrado en el esqueleto quinoides, al LUMO, en el que parte de la densidad electrónica se concentra sobre los grupos dicianometileno terminales (ver Figura 33). Dada la topología de los orbitales implicados en esta segunda banda, se podría hablar de la existencia de cierta transferencia de carga desde los anillos de tiofeno hacia los grupos C(CN)<sub>2</sub> terminales. De este modo, podemos asignar la banda observada a 2.25 eV a la transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO calculada a 2.37 eV, mientras que la banda menos intensa a 3.61 eV puede ser atribuida a la transición HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO y tiene cierto carácter de banda de transferencia de carga. La intensidad relativa de las transiciones calculadas está de acuerdo con la mayor intensidad de la primera de las bandas.

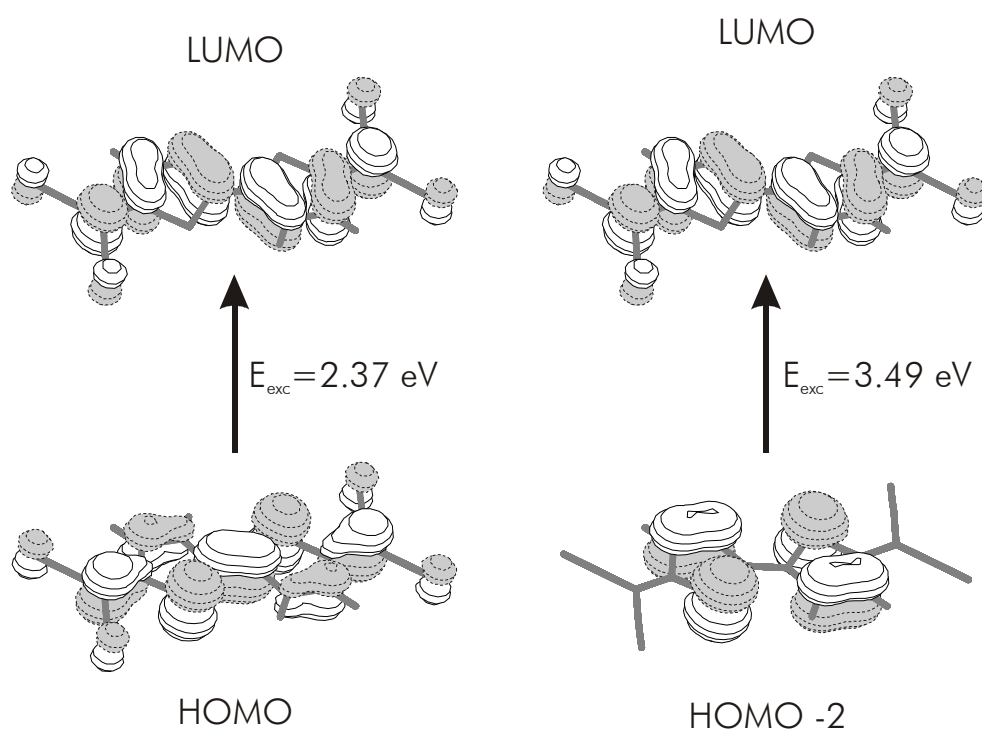
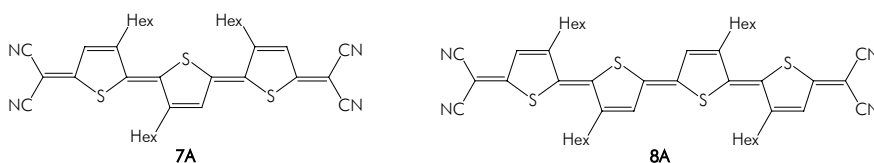


Figura 33.- Topología de los orbitales implicados en las transiciones más intensas.

### 13.3. Trímero y tetrámero

Como continuación del estudio de los derivados del tiofeno-TCNQ (1) obtenidos por extensión lineal del esqueleto quinoides conjugado, se han analizado los sistemas más extendidos **7** y **8**, tertiofeno y quatertiofeno quinoides. La molécula de 5,5''-bis(dicianometileno)-5,5''-dihidro- $\Delta^{2,2':5',2''}$ -tertiofeno (**7**) fue sintetizada y caracterizada por primera vez en 1989, en el laboratorio del Prof. F. Ogura.<sup>54</sup> Sin embargo, la síntesis del 5,5'''-bis(dicianometileno)-5,5'''-dihidro- $\Delta^{2,2':5',2'':5'',2'''}$ -quatertiofeno (**8**) en ese mismo laboratorio no tuvo éxito. Por otra parte, también hemos analizado un trímero y un tetrámero sustituidos con

grupos hexilo (**7A** y **8A**, respectivamente), sintetizados por el grupo japonés del Prof. Higuchi.<sup>59</sup> Cabe señalar que la introducción de sustituyentes n-hexilo en el esqueleto quinoide del tetrámero permitió la síntesis del mismo.



Los sistemas **7** y **8** poseen un atractivo especial tanto por su excelente capacidad aceptora, como por las propiedades ópticas que presentan, que son radicalmente distintas a las de los oligotiofenos aromáticos. Además, los oligotiofenos quinoides también resultan de interés por su posible aplicación en transistores de efecto de campo (FETs). Un transistor es un dispositivo electrónico semiconductor que se utiliza como amplificador de señales eléctricas o conmutador electrónico en ordenadores para el procesado y almacenamiento de la información. Un transistor de efecto de campo está formado por una capa de material semiconductor de tipo *n* o de tipo *p* (canal) depositada sobre un sustrato con el que forma una unión *p-n*. En los extremos del canal se conectan un electrodo fuente (s-“source”) y un electrodo sumidero (d-“drain”). Todo ello se encuentra recubierto por una capa aislante sobre la que se sitúa una conexión final o puerta (G-“gate”) (ver Figura 34). La conductividad del canal se varía mediante la presencia de un campo eléctrico impuesto en la puerta.<sup>154</sup> Los FETs en los que el material semiconductor es de tipo orgánico resultan de gran interés por su bajo coste y por sus potenciales aplicaciones dentro del campo de la

electrónica como dispositivos matriciales activos, papel electrónico, microelectrónica flexible y sensores químicos.<sup>155-162</sup>

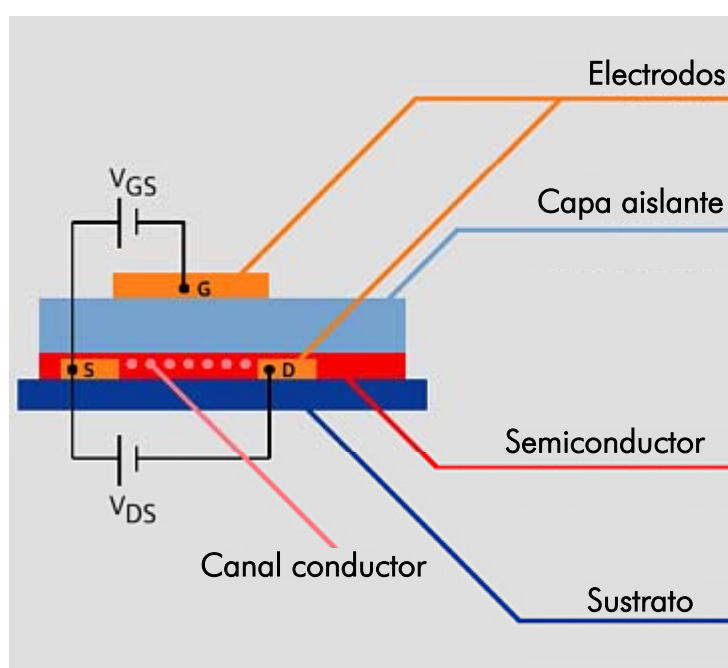


Figura 34.- Esquema de un FET.

Mientras nuestro grupo de investigación junto con el grupo del Prof. López Navarrete de la Universidad de Málaga investigaban la relación entre la estructura molecular de los oligotiofenos quinoides de distinta longitud y las propiedades electroquímicas y espectroscópicas de los mismos, el grupo dirigido por el Prof. Miller de la Universidad de Minnesota desarrollaba un FET cuyo semiconductor orgánico era un tertiofeno quinoides sustituido con grupos butilo, el 3',4'-dibutil-5,5''-bis(dicianometileno)-5,5''-dihidro-2,2':5,2''-tertiofeno (**10**), al que nos referiremos como  $\text{Bu}_2\text{Th}_3(\text{CN})_4$ . El dispositivo presentaba conducción de

tipo  $n$  y, aunque en un principio no se encontraron evidencias de conductividad de tipo  $p$ , se sugirió que ésta podría ser observada en oligotiofenos quinooides más extendidos.<sup>60,163</sup> En un trabajo posterior, publicado en agosto de 2003, el grupo del Prof. Miller demostró que los dispositivos en los que las capas de  $\text{Bu}_2\text{Th}_3(\text{CN})_4$  se hacían crecer a temperaturas más elevadas eran ambipolares, es decir, presentaban conducción de tipo  $n$  y de tipo  $p$ . Los dispositivos de  $\text{Bu}_2\text{Th}_3(\text{CN})_4$  constituyen el primer ejemplo de transporte ambipolar en un FET basado en un único material orgánico conjugado semiconductor.<sup>164</sup>

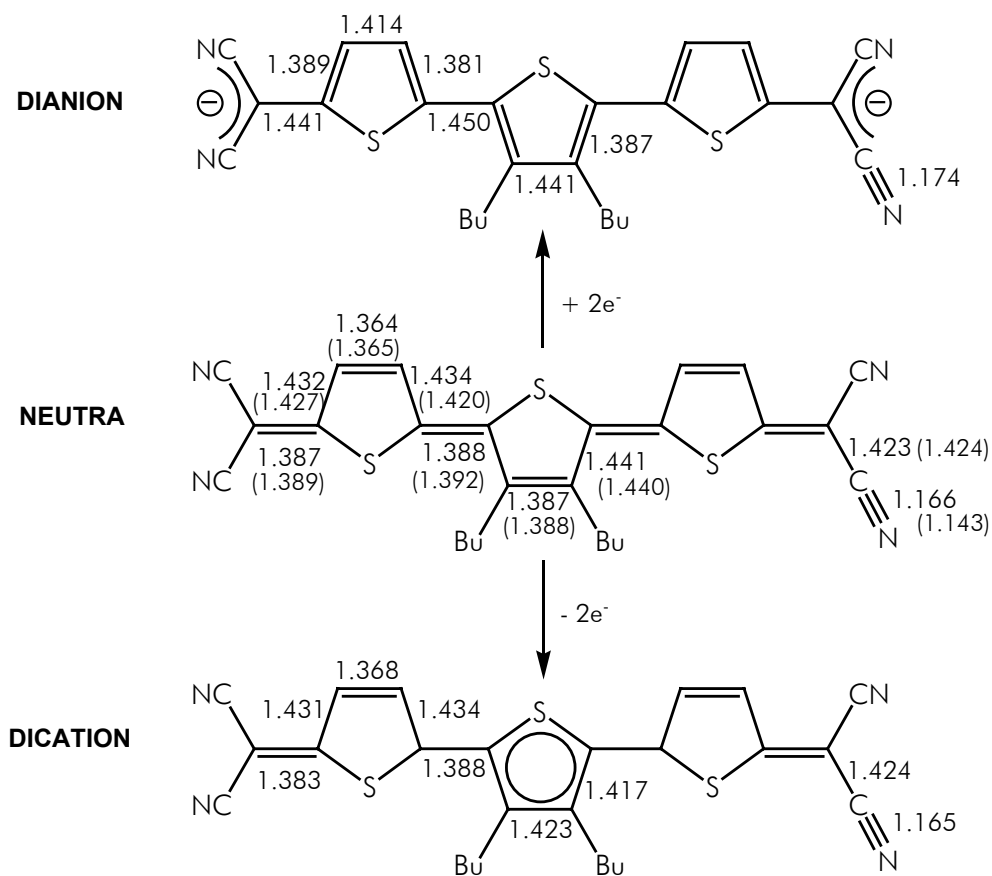
De este modo, nuestro estudio abarca los sistemas no sustituidos **7** y **8**, tomados como sistemas de referencia, los sistemas sustituidos con grupos  $n$ -hexilo **7A** y **8A**, sintetizados por el grupo del Prof. Higuchi, y el trímero sustituido con grupos  $n$ -butilo **10**, sintetizado por el grupo del Prof. Miller. En los tres últimos casos, disponíamos de la información experimental de tipo estructural y espectral, tanto de los sistemas neutros como oxidados (catión y dicatión) y reducidos (anión y dianión), proporcionada por el grupo del Prof. López Navarrete. El estudio de los sistemas **7** a **10** ha dado lugar a tres publicaciones (*Artículos V, VI y VII* en el Apéndice D) a las que remitimos para encontrar una discusión más detallada y exhaustiva de los resultados obtenidos.

#### a) Estructura molecular

A continuación se presenta el estudio de la estructura molecular de los sistemas **7** y **8** y sus derivados  $n$ -hexilo **7A** y **8A**, así como de la molécula **10**. La discusión se va a centrar sobre esta última, ya que es el



único sistema para el que se dispone de estructura de rayos X de la especie neutra.<sup>60</sup>



**Figura 35.-** Distancias de enlace B3LYP/6-31G\*\* (en Å) obtenidas para la molécula **10** en estado neutro (datos promediados de rayos X entre paréntesis), dianión y dication.

Tal y como se desprende de los datos de rayos X, así como de las distancias B3LYP/6-31G\*\* (ver Figura 35), la unidad de tertiofeno del  $\text{Bu}_2\text{Th}_3(\text{CN})_4$  en estado neutro posee una estructura de tipo quinoides. Las

distancias carbono-carbono (CC) más cortas corresponden a los enlaces  $C_{\beta}-C_{\beta}$  de los anillos de tiofeno, a los enlaces interanulares  $C_{\alpha}-C_{\alpha'}$  y a los enlaces terminales que conectan la unidad de oligotiofeno a los grupos dicianometileno. El patrón de alternancia de simples y dobles enlaces CC que se observa, tanto en **10** como en el resto de oligotiofenos quinoides estudiados, reproduce el esquema de alternancia presente en los oligotiofenos aromáticos dopados, de modo que pueden considerarse como sus análogos estructurales.

El análisis de población de Mulliken indica que cada grupo dicianometileno aloja una carga negativa de  $-0.29e$ , que es compensada por los anillos laterales ( $+0.19e$ ) y el anillo central ( $+0.20e$ ). Estos resultados ponen de manifiesto la existencia de una transferencia de carga intramolecular en el estado fundamental de la molécula de  $Bu_2Th_3(CN)_4$  desde la unidad de tertiofeno central hacia los grupos electroatrayentes  $C(CN)_2$ . Dicha transferencia de carga da lugar a un esqueleto quinoide deficiente en electrones, lo cual hace pensar que estos oligotiofenos serán difícilmente oxidables.<sup>60</sup>

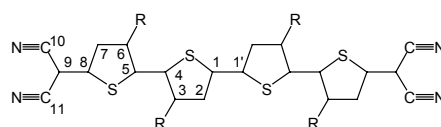
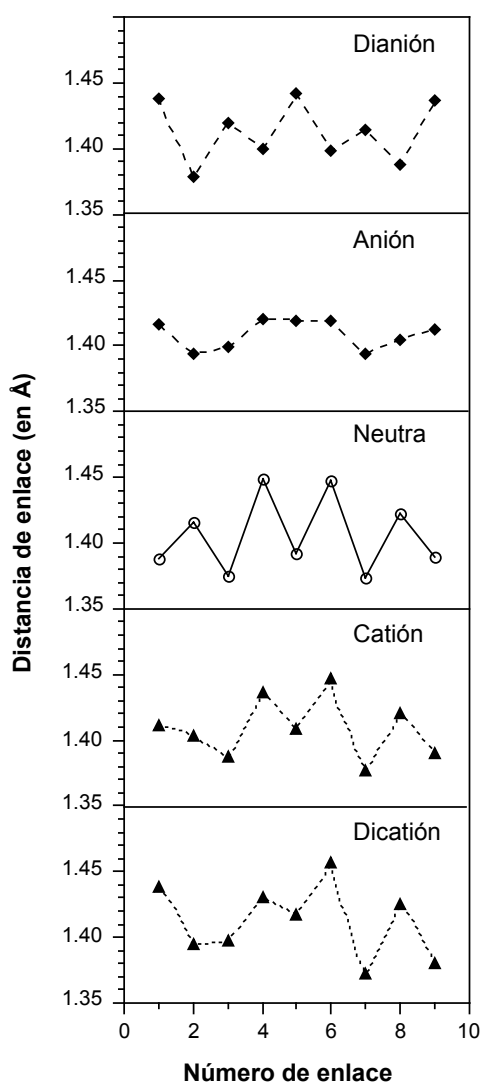
La voltametría cíclica de estos compuestos indica, sin embargo, que todos ellos presentan un comportamiento electroquímico dual. Por una parte, se reducen fácilmente hasta el dianión, a potenciales poco negativos [ $E^{\text{red}}$ :  $-0.15$  V (**7A**, **10**),  $-0.086$  V (**8A**)]\*\*\*\*. Por otra parte, se oxidan para formar las especies catiónicas e incluso dicatiónicas a

---

\*\*\*\* Potenciales de reducción de semionda medidos en diclorometano frente a un electrodo de Ag/AgCl.<sup>163</sup>

potenciales inesperadamente bajos, dado el carácter deficiente en electrones del esqueleto del oligotiofeno. El primer proceso de oxidación es reversible y tiene lugar a 1.27 V, en el caso de los tertiofenos **7A** y **10**, y a 0.83 V, en el caso del quatertiofeno **8A**. Este último presenta una segunda oxidación reversible a 1.37 V. El análisis de la evolución de la estructura molecular con la reducción y la oxidación ayuda a racionalizar ambos comportamientos.

El proceso de reducción afecta al esqueleto del oligotiofeno en su totalidad (ver Figura 35). De forma similar a lo que ocurría en el tiofeno-TCNQ (**1**) y en el bitiofeno quinoide (**6**), los enlaces CC interanulares y terminales se alargan de 1.39 a 1.44-1.45 Å al pasar al dianión, adquiriendo así carácter de enlace simple. Por otra parte, en los anillos de tiofeno tiene lugar una inversión de la alternancia de enlaces C–C simples y dobles, que convierte la estructura en aromática. La Figura 36 muestra este cambio de alternancia en los enlaces C–C que constituyen el camino de conjugación para la molécula **8A**, la cual se comporta de manera totalmente análoga, obteniéndose distancias de enlace muy similares. La Figura 36 ilustra cómo la ganancia de aromaticidad en el anión es parcial y su estructura es intermedia entre la estructura de la molécula neutra y la del dianión.



**Figura 36.-** Distancias de enlace B3LYP/6-31G\*\* calculadas para la mitad del esqueleto carbonado C–C en el quatertiofeno **8A**. La numeración de los enlaces es desde el centro hacia uno de los extremos del oligómero, siendo el enlace 1 el correspondiente al enlace C1–C1' central.

El proceso de reducción causa, por tanto, la aromatización del esqueleto del oligotiofeno. Esta aromatización, junto con el carácter electronegativo de los grupos  $C(CN)_2$ , que acumulan la mayor parte de la carga introducida, justifican la estabilidad de las especies reducidas, que se ve reflejada en los altos valores de afinidad electrónica calculados para estas especies [ $AE_1$ : 3.70 (**7**), 3.52 (**7A**), 3.57 (**10**), 3.78

(**8**), 3.62 eV (**8A**)], para las que el dianión resulta siempre más estable que el anión ( $AE_2$ : 4.34 (**7**), 4.06 (**7A**), 4.20 (**10**), 4.81 (**8**), 4.55 (**8A**) eV). Este resultado teórico explica el hecho de que se observe una única onda de reducción de dos electrones que conduce directamente al dianión en los voltamogramas cíclicos de estos oligotiofenos.

La diferencia entre los valores de la afinidad electrónica de los sistemas sustituidos y sin sustituir pone de manifiesto el efecto inductivo de cesión de electrones de los sustituyentes alquilo. La introducción de grupos n-hexilo en las moléculas **7** y **8** reduce los valores de  $AE_1$  en  $\sim 0.2$  eV. Esta ligera disminución de la capacidad aceptora se ve reflejada en los valores de los potenciales de reducción de **7** y **7A** ( $-0.03$  V y  $-0.15$  V, respectivamente). La introducción de sustituyentes en el esqueleto quinoide resulta, sin embargo, de gran interés por el aumento de solubilidad que conlleva y por el efecto estabilizador que tienen sobre las estructuras. Recordemos que la síntesis del tetrámero **8** no tuvo éxito, y, por el contrario, el aislamiento del derivado con sustituyentes n-hexilo **8A** tuvo lugar sin demasiada dificultad.

La comparación de los resultados obtenidos con los de los oligotiofenos de cadena más corta [tiofeno-TCNQ (**1**) y bitiofeno quinoide (**6**)] muestra que el efecto que la introducción de carga negativa tiene sobre la estructura molecular va perdiendo intensidad al aumentar el tamaño del oligotiofeno. En concreto, la alternancia de enlaces simples y dobles en los anillos de tiofeno del dianión es mucho menor en el quatertiofeno (**8**, **8A**) que en el tiofeno-TCNQ. Este hecho es indicativo de una mayor deslocalización de la carga a través del

esqueleto conjugado cuanto mayor es el tamaño del mismo. Como consecuencia, a medida que aumenta el tamaño del oligotiofeno, el valor de  $AE_1$  aumenta desde 3.51 eV en **1** a 3.78 eV en **8** y el dianión resulta más estable que el anión. El dianión del dímero **6** es 0.1 eV más estable que su anión, diferencia que se ve incrementada en los tertiofenos ( $\sim 0.6$  eV) y quatertiofenos ( $\sim 1$  eV).

A diferencia de la reducción, el proceso de oxidación afecta principalmente a la parte central de la molécula. La extracción de electrones produce la aromatización parcial del anillo de tiofeno central en los tertiofenos (los dos anillos internos en los quatertiofenos), pero no afecta ni a la estructura quinoide de los anillos laterales, ni a los grupos  $C(CN)_2$  (ver Figuras 35 y 36). Esta aromatización parcial del esqueleto del oligotiofeno es la responsable de la estabilización de las especies oxidadas, explicando así los potenciales de oxidación relativamente bajos que se observan experimentalmente para estos oligotiofenos.

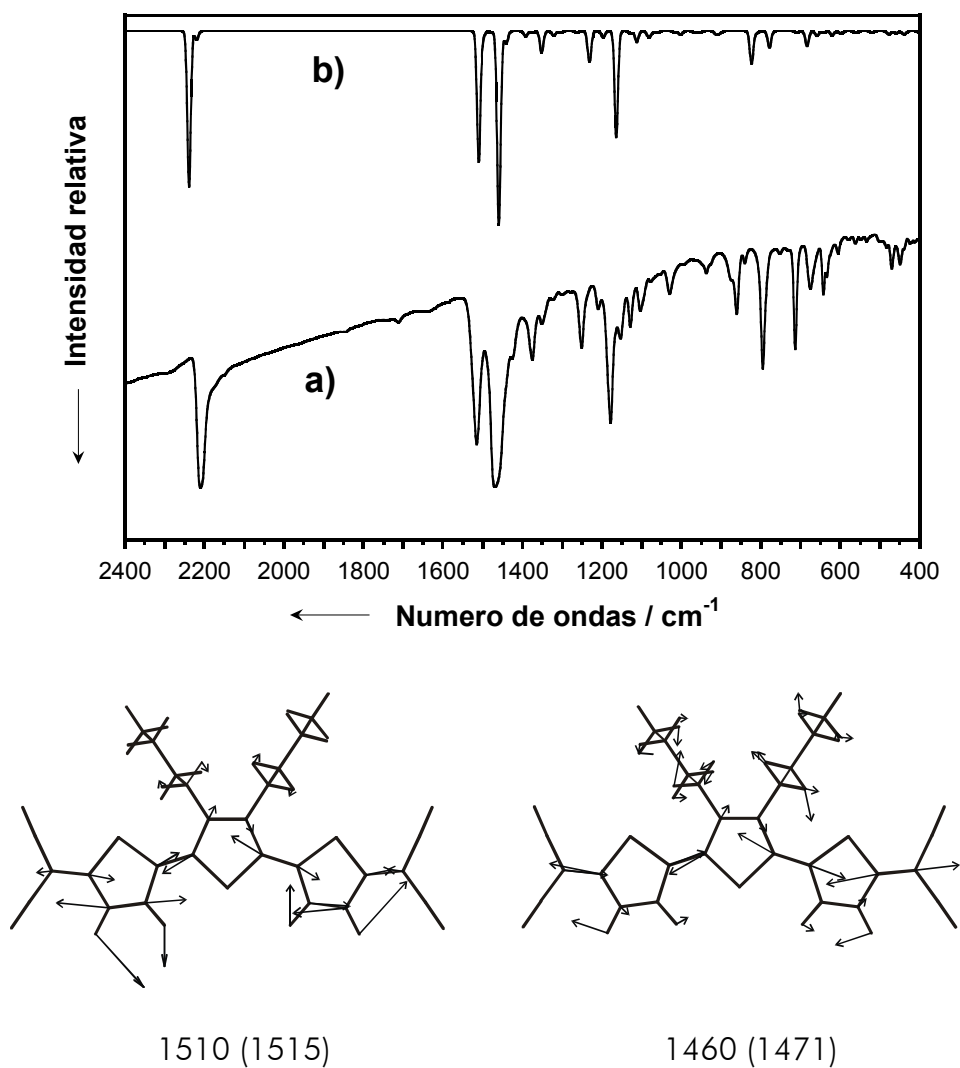
#### b) Espectros vibracionales

El comportamiento vibracional de la familia de los oligotiofenos quinoides estudiados resulta análogo en todos ellos. Las principales bandas observadas en los espectros vibracionales IR y Raman se corresponden básicamente con los mismos modos normales en todos los sistemas analizados. A modo de ejemplo, se discutirán, de forma resumida, los espectros IR y Raman del trímero **10** en estado neutro, y la evolución del espectro IR del tetrámero **8A** para las especies reducidas y oxidadas. En los casos en los que se considere oportuno se hará mención al resto de sistemas. La discusión se va a centrar en las bandas

correspondientes a modos normales relacionados con el esqueleto carbonado y los grupos nitrilo. Recordamos que en los *Artículos V-VII* incluidos en el Apéndice D se puede encontrar una información más detallada y completa de los sistemas a estudio.

La Figura 37 muestra el espectro infrarrojo registrado para la molécula **10** en el rango de energías comprendidas entre 2400 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , junto con el espectro teórico B3LYP/6-31G\*\* y los vectores propios calculados para los modos normales asociados a las bandas IR más importantes. A energías mayores (3200-2800  $\text{cm}^{-1}$ ) se registran tres estructuras de doble pico que se corresponden con modos de vibración de tensión C-H, tanto del esqueleto quinoide, como de los grupos butilo.

La absorción correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  aparece como una banda intensa a 2210  $\text{cm}^{-1}$ , con un hombro a 2178  $\text{cm}^{-1}$ . La primera está asociada al modo normal antisimétrico calculado a 2239  $\text{cm}^{-1}$ , en el cual los dos enlaces CN de cada grupo  $\text{C}(\text{CN})_2$  vibran en fase. El hombro se asigna al modo simétrico, calculado a 2220  $\text{cm}^{-1}$ , en el que los enlaces CN de cada grupo  $\text{C}(\text{CN})_2$  vibran fuera de fase.

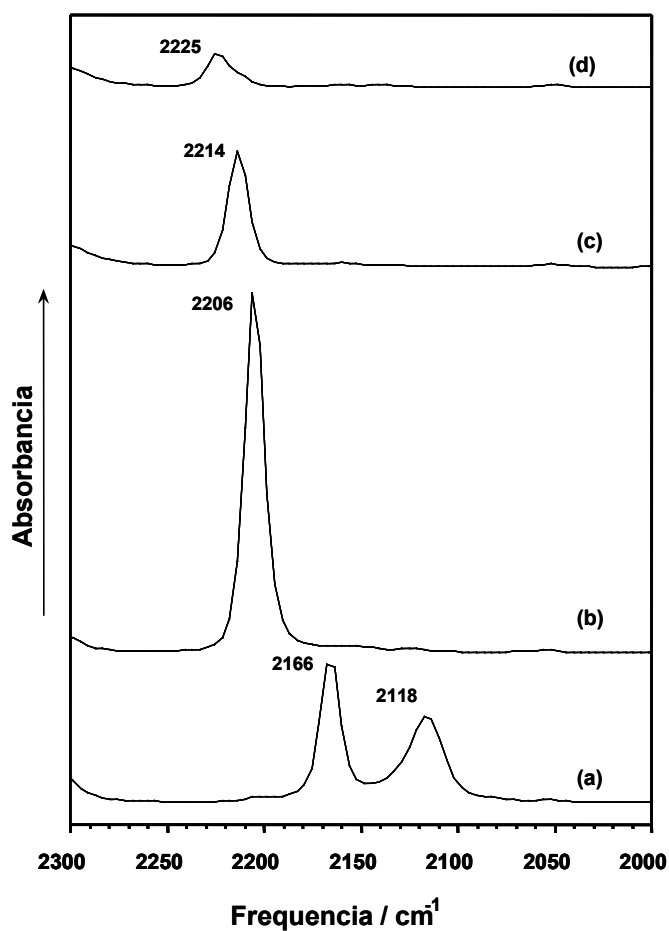


**Figura 37.-** Espectro IR de 10 en la región de 2400-400  $\text{cm}^{-1}$ . a) Registrado experimentalmente en estado sólido. b) Calculado teóricamente (B3LYP/6-31G\*\*). La intensidad de la banda teórica más intensa a 1460  $\text{cm}^{-1}$  ha sido escalada por un factor de 0.4. Vectores propios calculados para las vibraciones IR más intensas alrededor de 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Número de ondas B3LYP/6-31G\*\* y experimental (entre paréntesis) en  $\text{cm}^{-1}$ .



La frecuencia de la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  es muy sensible a la densidad electrónica situada sobre el triple enlace CN. El examen de la posición de dicha banda en los distintos oligotiofenos estudiados permite observar un desplazamiento de la misma desde  $2222\text{ cm}^{-1}$  en el caso del oligómero más sencillo (tiofeno-TCNQ), a  $2214\text{ cm}^{-1}$  cuando se trata del bitiofeno quinoide (**6**),  $2210\text{ cm}^{-1}$  en los tertiofenos **7**, **7A** y **10** y, finalmente, a  $2206\text{ cm}^{-1}$  en el caso del quatertiofeno **8A**. Los cálculos teóricos predicen un desplazamiento batocrómico similar, situando la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  más intensa a  $2251$ ,  $2243$ ,  $2239$  y  $2235\text{ cm}^{-1}$  (tiofeno-TCNQ, bitiofeno **6**, tertiofenos **7**, **7A** y **10**, y quatertiofeno **8A**, respectivamente). El desplazamiento hacia frecuencias más bajas a medida que aumenta el tamaño del oligotiofeno es consecuencia de la transferencia de carga desde el esqueleto del oligotiofeno hacia los grupos  $\text{C}(\text{CN})_2$ , así como de una mayor extensión del camino de conjugación en el que participan los grupos  $\text{C}(\text{CN})_2$ .

Tal y como se puede observar en la Figura 38 para la molécula **8A**, la banda asociada a la tensión de los grupos CN sufre importantes cambios al reducir/oxidar la molécula. Para el dianión, la banda se separa en dos picos de intensidad similar a  $2166$  y  $2118\text{ cm}^{-1}$ , calculados a  $2190$  y  $2158\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Dichas bandas se asocian a los mismos modos que en la molécula neutra, pero en este caso, el modo fuera de fase ha ganado intensidad. Los cálculos teóricos demuestran que el desdoblamiento de la banda CN no es debido a una distorsión de la simetría molecular sino que es una propiedad inherente del dianión. Por tanto, el proceso de reducción implica un desplazamien-



**Figura 38.-** Espectros IR en la región de tensión CN registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante la reducción y oxidación electroquímica de **8A**: (a) dianión, (b) molécula neutra, (c) catión, (d) dicatión.

to de la banda de tensión CN hacia frecuencias menores, de acuerdo con la mayor densidad de carga situada sobre los grupos nitrilo en el dianión. Por el contrario, el proceso de oxidación desplaza la banda de tensión CN hacia frecuencias mayores, observándose a  $2214\text{ cm}^{-1}$  para el catión y a  $2225\text{ cm}^{-1}$  para el dicatión (valores teóricos:  $2233$  y  $2247$

cm<sup>-1</sup>, respectivamente). Estos valores demuestran que aunque la oxidación se centra sobre los anillos de tiofeno, los grupos CN también se ven afectados, ya que restituyen al esqueleto oligotiofénico la carga transferida en la molécula neutra. Cada enlace CN acumula una carga de  $-0.20e$  en la molécula neutra y de tan sólo  $-0.05e$  en el dicatión.

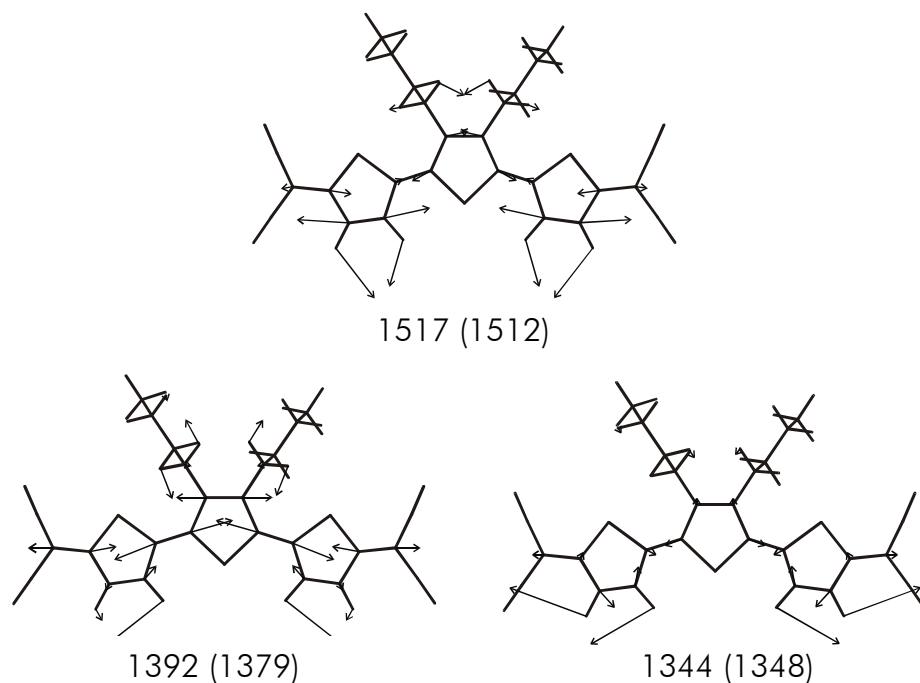
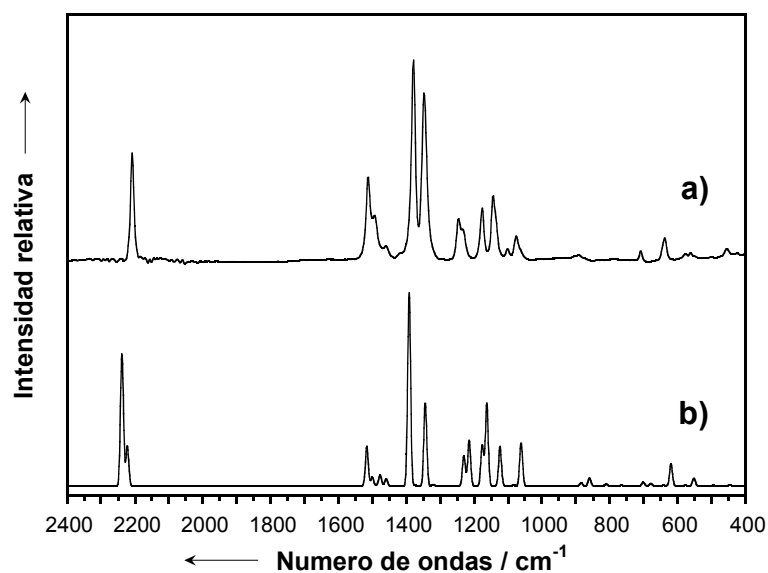
El espectro infrarrojo en la región entre 1600 y 1000 cm<sup>-1</sup> proporciona información estructural relativa al esqueleto  $\pi$ -conjugado del oligotiofeno. Las bandas más intensas se registran a 1515 y 1471 cm<sup>-1</sup> en la molécula neutra de Bu<sub>2</sub>Th<sub>3</sub>(CN)<sub>4</sub> (**10**), y se asignan a los modos normales calculados a 1510 y 1460 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Ambos modos describen vibraciones de tensión de enlaces dobles C=C, característicos de una estructura de tipo quinoide (ver Figura 37). Estas dos vibraciones se registran a 1528 y 1499 cm<sup>-1</sup> en el bitiofeno quinoide (**6**). El desplazamiento de las bandas hacia frecuencias menores a medida que aumenta el tamaño del oligotiofeno se debe a la mayor extensión del camino de conjugación definido por el esqueleto del oligotiofeno. Para la molécula **8A**, la primera banda aparece a 1519 cm<sup>-1</sup> y la segunda se desdobra en dos picos a 1485 y 1409 cm<sup>-1</sup>. Estos cambios son debidos al patrón de sustitución de esta molécula, que afecta a todos los anillos de tiofeno.

El espectro de la molécula **8A** reducida muestra, en esta región, una banda muy intensa a 1464 cm<sup>-1</sup> y una banda de intensidad media-baja a 1519 cm<sup>-1</sup>. Los cálculos teóricos indican que ambas corresponden a modos de tensión de los enlaces C <sub>$\alpha$</sub> =C <sub>$\beta$</sub>  de los anillos de tiofeno, que para el dianión tienen carácter de doble enlace. Estos modos normales

son característicos de oligotiofenos aromáticos y aparecen, de hecho, a frecuencias similares a las observadas para una molécula como el  $\alpha,\alpha'$ -dimetiltetratiofeno ( $1521$  y  $1447\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>165</sup> De este modo, los espectros IR demuestran la transición estructural quinoide  $\rightarrow$  aromática que tiene lugar en estas moléculas con el proceso de reducción.

En el caso de la molécula oxidada (dicación), la banda más intensa se observa a  $1448\text{ cm}^{-1}$  y la acompañan dos bandas intensas a  $1511$  y  $1403\text{ cm}^{-1}$ . Los cálculos teóricos indican que estas bandas son una mezcla de las bandas observadas en la molécula neutra (quinoide) y en el dianión (aromático). El pico más intenso a  $1448\text{ cm}^{-1}$  es asignado a la tensión simétrica  $C_\alpha=C_\beta$  de los anillos centrales de tiofeno, que tienen una estructura más aromática, y se puede correlacionar con el pico a  $1464\text{ cm}^{-1}$  del dianión. La evolución del espectro IR con la oxidación de la molécula resulta por tanto consistente con la evolución de la estructura del esqueleto del oligotiofeno predicha por los cálculos teóricos.

La Figura 39 muestra el espectro Raman experimental y teórico de la molécula **10** en el rango de energías comprendidas entre  $2400$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , y esquematiza los vectores propios de las vibraciones asociados a las bandas más relevantes.



**Figura 39.-** Espectro Raman de **10** en la región de 2400-400  $\text{cm}^{-1}$ . a) Registrado experimentalmente en estado sólido. b) Calculado teóricamente (B3LYP/6-31G\*\*). La intensidad de la banda teórica más intensa se ha escalado por un factor de 0.2. Vectores propios calculados para las bandas Raman más intensas. Número de ondas B3LYP/6-31G\*\* y experimental (entre paréntesis) en  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro experimental, la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  aparece como una banda intensa a  $2208\text{ cm}^{-1}$ . Los cálculos teóricos predicen que dos modos normales calculados a  $2238$  y  $2223\text{ cm}^{-1}$  contribuyen a dicha banda. Los vectores propios que los describen son del mismo tipo que los comentados previamente para el espectro IR, pero ahora corresponden a las vibraciones en fase simétrica y fuera de fase antisimétrica de los grupos CN, respectivamente.

Fijemos nuestra atención en las bandas Raman registradas entre  $1300$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están directamente relacionadas con el camino de conjugación  $\pi$ -electrónica  $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ . Las bandas observadas a  $1379$  y  $1348\text{ cm}^{-1}$  son las más intensas del espectro y son calculadas a  $1392$  y  $1344\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Tal y como se muestra en la Figura 39, el vector propio asociado al modo calculado a  $1392\text{ cm}^{-1}$  corresponde a una vibración  $\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{C}-\text{C})$  totalmente simétrica que se extiende sobre todo el esqueleto quinoide, en la que todos los enlaces dobles CC se alargan en fase mientras todos los enlaces simples CC se acortan en fase. Este modo normal describe la evolución del esqueleto  $\pi$ -conjugado desde una estructura heteroquinoide a una estructura heteroaromática y corresponde al modo de vibración asociado a la coordenada de conjugación efectiva (ECC).<sup>∇,166</sup> La banda calculada

---

<sup>∇</sup> La teoría ECC o de la coordenada de conjugación efectiva establece la existencia de un modo de vibración colectivo, modo ECC, que consiste en una combinación lineal de tensiones de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}-\text{C}$ , que describe el cambio de alternancia en la longitud de los enlaces CC simples y dobles en una estructura  $\pi$ -conjugada o, lo que es equivalente, la transición aromático  $\leftrightarrow$  quinoide en un oligotiofeno.<sup>166</sup> El modo ECC representa la forma más fácil, es decir, menos energética, de mover los átomos provocando, al mismo tiempo, los mayores cambios en la densidad electrónica. Este

a  $1344\text{ cm}^{-1}$  proviene de una vibración de tensión  $\nu(\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta)$  acoplada con movimientos  $\nu(\text{C}_\alpha=\text{C}_{\alpha'})$  y deformaciones  $\delta(\text{C-H})$  en el plano de los enlaces C-H de los tiofenos. Las bandas observadas a  $1512$ ,  $1493$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$  son debidas a vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  con diferentes fases. En la Figura 39 se ilustra la tensión simétrica de todos los enlaces C=C correspondiente a la banda más intensa, observada a  $1512\text{ cm}^{-1}$  y calculada a  $1517\text{ cm}^{-1}$ .

La frecuencia obtenida para el modo ECC del tertiofeno **10** (exp:  $1379\text{ cm}^{-1}$ , calc:  $1392\text{ cm}^{-1}$ ) es sensiblemente menor que la observada para el bitiofeno **6** (exp:  $1468\text{ cm}^{-1}$ , calc:  $1466\text{ cm}^{-1}$ ). Este desplazamiento a frecuencias menores al pasar de **6** a **10** pone en evidencia el aumento en la longitud de conjugación del oligómero, el cual conlleva un alargamiento de los dobles enlaces C=C que son los que más contribuyen al modo ECC. La presencia de los sustituyentes n-butilo en **10** provoca un desplazamiento adicional de las frecuencias del modo ECC con respecto a la molécula no sustituida **7** (exp:  $1428\text{ cm}^{-1}$ , calc:  $1420\text{ cm}^{-1}$ ), debido al alargamiento de los enlaces C-C del anillo de tiofeno central que provocan dichos sustituyentes.

Por otra parte, resulta interesante comparar las frecuencias obtenidas para el modo ECC de tertiofenos quinoides como **7** y **10** con las que presentan los oligotiofenos aromáticos. En estado neutro, el modo ECC

---

acoplamiento entre la estructura electrónica y la estructura molecular (acoplamiento electrón-fonón) da lugar al mayor cambio de la polarizabilidad molecular asociado con una vibración molecular y, como consecuencia, a la mayor intensidad Raman para el modo ECC.

de los oligotiofenos aromáticos aparece en torno a los 1480-1490  $\text{cm}^{-1}$  (ej:  $\alpha,\alpha'$ -dimetiltertiofeno, exp: 1488  $\text{cm}^{-1}$ , calc: 1476  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>167</sup> En cambio, en estado dicatión, la frecuencia disminuye a un valor en torno a 1415-1430  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>168</sup> que es muy similar al encontrado para **7** y **10**. Esta coincidencia demuestra la similitud entre la estructura molecular del esqueleto oligotiofénico quinoides que presentan las moléculas **7** y **10** y la que exhiben los oligotiofenos aromáticos en estado dicatión. Los oligotiofenos quinoides pueden ser utilizados, por tanto, como modelos estructurales y electrónicos de las especies dicatiónicas o bipolarónicas de los oligotiofenos aromáticos oxidados.

El espectro Raman de la molécula **10** se registró también en disolución, observándose un ligero desplazamiento a frecuencias mayores a medida que la polaridad del solvente aumenta. En el caso del modo ECC, este desplazamiento es de +12  $\text{cm}^{-1}$ . Para estudiar la influencia del solvente, se reoptimizó la geometría del trímero no sustituido **7** en presencia de  $\text{CH}_3\text{CN}$  utilizando el modelo PCM.<sup>100</sup> En  $\text{CH}_3\text{CN}$  tiene lugar una transferencia de carga más efectiva del tertiofeno a los grupos  $\text{C}(\text{CN})_2$  debido a la polaridad del solvente. Esta transferencia tiene como consecuencia estructural pequeñas modificaciones en las longitudes de los enlaces carbono-carbono, del orden de 0.001-0.003 Å, que explican el hecho de que prácticamente todas las vibraciones en la región de 1000-1600  $\text{cm}^{-1}$  aumenten su frecuencia con la polaridad del solvente.



c) Propiedades ópticas

El espectro UV-vis de los oligotiofenos quinoides se caracteriza por la presencia de una absorción muy intensa en la región entre 500 nm (dímero) y 850 nm (tetrámero) (2.5-1.5 eV). Dicha banda se encuentra muy desplazada hacia el rojo con respecto a las absorciones que presentan los oligotiofenos aromáticos en la región UV del espectro, entre 300 y 400 nm (4.1 y 3.1 eV).<sup>169</sup> A energías mayores, alrededor de 3.5 eV, aparece una segunda banda mucho menos intensa.

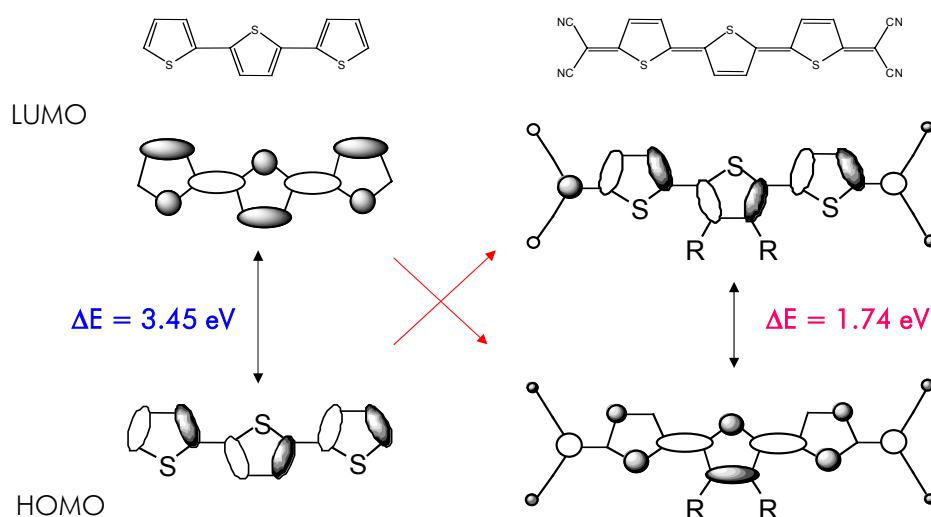
**Tabla 10.-** Energías de excitación (en eV) e intensidades (entre paréntesis) experimentales (en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y teóricas (B3LYP/6-31G\*\*) obtenidas para las moléculas **1**, **6**, **7**, **7A**, **8**, **8A** y **10**.<sup>37a,59,150,60</sup>

	E <sub>exp</sub> (log ε)	E <sub>teor</sub> (f)	E <sub>exp</sub> (log ε)	E <sub>teor</sub> (f)
tiofeno-TCNQ	2.94 (4.31)	3.03 (0.62)	3.76 (3.81)	3.70 (0.23)
dímero <b>6</b>	2.25 (4.86)	2.37 (1.18)	3.61 (3.85)	3.49 (0.21)
trímero <b>7</b>	1.93 (5.03)	1.97 (1.74)	2.99 (3.88)	3.36 (0.19)
trímero <b>7A</b>	1.85	2.00 (1,77)	*	3.40 (0.10)
trímero <b>10</b>	1.81 (5.11)	1.96 (1.67)	2.95 (4.11)	3.01 (0.10)
tetrámero <b>8</b>	–	1.64 (2.29)	–	3.16 (0.10)
				3.28 (0.11)
tetrámero <b>8A</b>	1.57 (5.24)	1.68 (2.38)	3.18 (3.88)	3.25 (0.08)
			2.48 (3.88)	3.34 (0.06)

\* Valor no disponible debido a que el espectro se registró en el intervalo de energías 0.6-3.0 eV.

Con el fin de investigar las transiciones electrónicas que dan lugar a las bandas de absorción observadas experimentalmente, se han calculado los estados electrónicos excitados más bajos en energía de todos los sistemas tratados. En la Tabla 10 se resumen los resultados teóricos TDDFT junto con los valores registrados experimentalmente para las moléculas **1, 6, 7, 7A, 8, 8A y 10**.

Los cálculos teóricos predicen una única transición electrónica intensa en la región visible (por debajo de 3 eV). Dicha transición corresponde a la excitación al primer estado electrónico singulete e implica la promoción de un electrón desde el HOMO al LUMO, siendo ambos orbitales moleculares de naturaleza  $\pi$  (ver Figura 40). De este modo, la intensa absorción observada experimentalmente entre 500 y 850 nm se asigna a la transición electrónica HOMO  $\rightarrow$  LUMO. Las energías de excitación calculadas reproducen correctamente los valores experimentales con una precisión de 0.1-0.2 eV. La topología de ambos orbitales revela que la transición electrónica implica, principalmente, al esqueleto del oligotiofeno y no se detecta una transferencia de carga intramolecular significativa hacia los grupos  $C(CN)_2$  terminales. La baja energía de estas transiciones resulta de la estructura heteroquinoides de las moléculas neutras, la cual determina una inversión de las topologías de los orbitales frontera HOMO y LUMO con respecto a los oligotiofenos aromáticos. Como consecuencia, la diferencia de energía HOMO-LUMO calculada para los oligotiofenos quinoides es mucho menor que la obtenida para los oligotiofenos aromáticos (ver Figura 40).

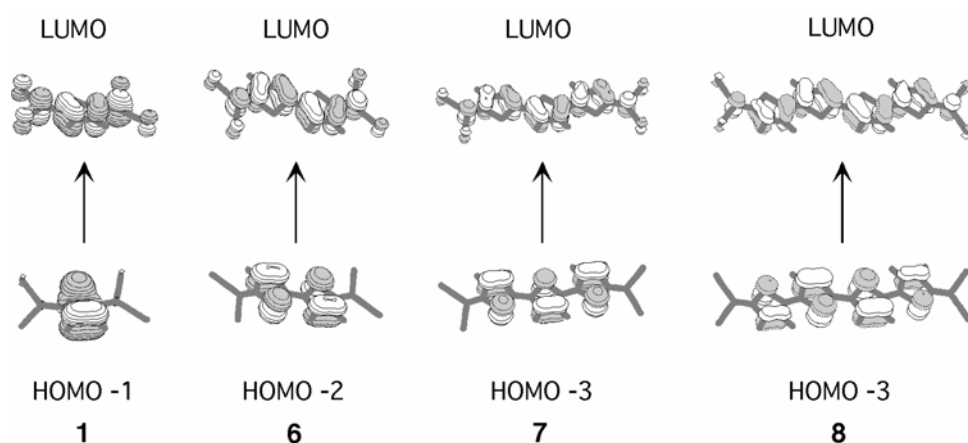


**Figura 40.-** Topología de los orbitales frontera HOMO y LUMO del tertiofeno aromático (izquierda) y del tertiofeno quinoides **7** (derecha).

El desplazamiento batocrómico que experimenta la banda HOMO  $\rightarrow$  LUMO al aumentar el tamaño del oligotiofeno corrobora la similitud entre las estructuras electrónicas de todos los sistemas y pone de manifiesto el aumento de la conjugación al pasar del tiofeno-TCNQ al quatertiofeno **8A**.

Tal y como discutimos en el apartado anterior, los oligotiofenos quinoides pueden considerarse como modelos estructurales y electrónicos de los dicationes de los oligotiofenos aromáticos. La oxidación de estos últimos conduce a la aparición de estructuras quinoides que, en el dication, se extienden sobre todo el esqueleto del oligotiofeno.<sup>168</sup> El espectro electrónico de estos dicationes se caracteriza por una absorción intensa a bajas energías (tetratiofenos  $\sim 750\text{-}800 \text{ nm}$ ,

hexatíofenos  $\approx 950-1100$  nm) que se puede correlacionar con la banda intensa observada en los oligotíofenos quinoides.<sup>168-171</sup>



**Figura 41.-** Topología de los orbitales moleculares de los compuestos **1**, **6**, **7** y **8**, implicados en la segunda banda de absorción del espectro electrónico.

Los cálculos teóricos predicen una segunda banda de intensidad apreciable alrededor de 3.5 eV ( $f \geq 0.10$ ), que apenas se desplaza al aumentar el tamaño del sistema. Dicha banda se corresponde con una transición de la misma naturaleza en todos los casos (Figura 41), que ya fue comentada para el caso del bitiofeno quinoides **6**. En la monoexcitación electrónica, la energía del orbital ocupado de partida permanece prácticamente invariable en todos los sistemas debido a su carácter no enlazante, y la energía del orbital LUMO de llegada tampoco sufre importantes variaciones. Como consecuencia, el estado excitado resultante se sitúa, en todos los casos, entre 3.2 y 3.7 eV por

encima del estado fundamental. Dada la topología de los orbitales implicados en esta transición, se podría hablar de la existencia de cierta transferencia de carga desde los anillos de tiofeno hacia los grupos CN terminales. De este modo, la segunda banda de absorción observada en el espectro de los oligotiofenos quinoides se puede caracterizar como una banda con un cierto carácter de transferencia de carga.

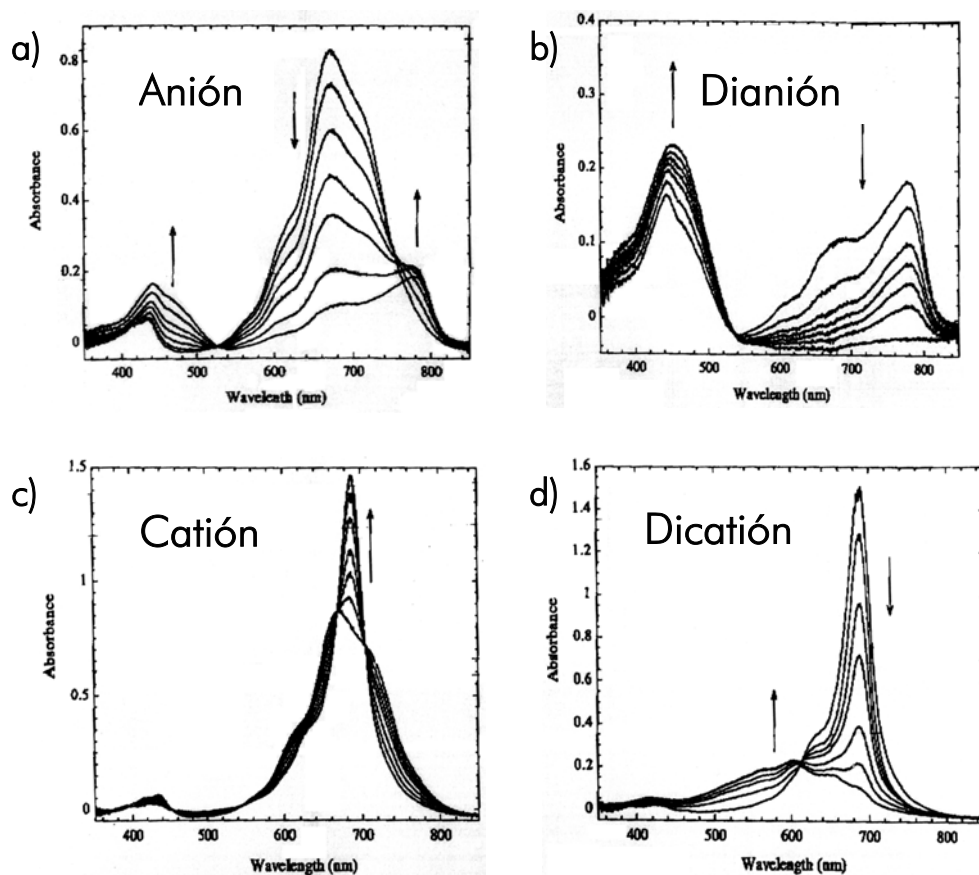


Figura 42.- Datos espectroelectroquímicos UV-vis-NIR del  $\text{Bu}_2\text{Th}_3(\text{CN})_4$  (**10**).<sup>60</sup> a) Adición del primer y b) segundo electrón; c) sustracción del primer y d) segundo electrón. Las flechas indican el sentido del cambio.

La evolución de las propiedades ópticas con el estado de oxidación resulta de gran interés porque dichas propiedades permiten caracterizar las especies oxidadas y reducidas desde un punto de vista electrónico. A modo de ejemplo, se discutirá la espectroelectroquímica de uno de los tertiofenos,  $\text{Bu}_2\text{Th}_3(\text{CN})_4$  (**10**), ya que para él se dispone de una información experimental más completa.<sup>60</sup> Como en casos anteriores, las tendencias observadas para el sistema **10** se pueden aplicar al resto de oligotiofenos estudiados.

Los estudios espectroelectroquímicos del  $\text{Bu}_2\text{Th}_3(\text{CN})_4$  conducen a la observación de cuatro procesos redox distintos en la región UV-vis (Figura 42). La reducción a  $E_{\text{app}} = -0.20$  V causa la desaparición de la absorción a 670 nm de la molécula neutra, apareciendo dos nuevas bandas de intensidad media a 779 nm (1.59 eV), acompañada de dos hombros a 681 y 608 nm, y a 442 nm (2.81 eV) (Figura 42a). Además, se registra una nueva banda a energías muy bajas (1580 nm, 0.78 eV). Un segundo proceso de reducción a  $E_{\text{app}} = -0.70$  V provoca la desaparición de la banda a 779 nm, junto con sus hombros, mientras una banda ancha con un hombro crece a 451 nm (2.75 eV) (Figura 42b). Este último valor es consistente con la existencia de un esqueleto oligotiofénico aromático después de la introducción de dos electrones, y sugiere que el espectro del dianión es parecido al de los oligotiofenos aromáticos neutros, cuyas bandas principales aparecen en torno a 400 nm. Por tanto, las especies implicadas en el proceso de reducción neutra (quinoide)  $\rightarrow$  dianión (aromática) de los oligotiofenos quinoides pueden identificarse, tanto desde el punto de vista estructural como electrónico,

con las especies que participan en el proceso dicatión (quinoide) → neutra (aromática) de los oligotiofenos aromáticos.

Los cálculos TDDFT sobre el anión confirman la aparición de dos nuevas transiciones electrónicas a 1.02 eV ( $f = 0.28$ ) y 1.98 eV ( $f = 1.20$ ) que se pueden correlacionar con las bandas de absorción observadas a 0.78 y 1.59 eV. En ambos casos, las energías calculadas sobrestiman los valores experimentales (0.2-0.4 eV). La transición calculada a energías menores corresponde a la excitación de un electrón desde el orbital doblemente ocupado más alto en energía (HDOMO) al orbital simplemente ocupado (SOMO), y se correlaciona con la transición HOMO → LUMO de la molécula neutra. Los cálculos teóricos sugieren que los hombros observados a 608 y 681 nm pueden ser atribuidos a estructura vibracional, ya que no se encuentran otras transiciones permitidas en esta región del espectro. La absorción calculada a 1.98 eV posee una gran fuerza de oscilador y está asociada a la transición SOMO → LUMO. Los cálculos teóricos predicen varias transiciones de poca intensidad en la zona de 3.0-3.5 eV que podrían ser las responsables de la banda observada a 2.81 eV.

En el caso del dianión, los cálculos teóricos predicen una única transición intensa a energías mayores (2.48 eV,  $f = 1.01$ ) que la de la molécula neutra, en buen acuerdo con el espectro experimental. Esta nueva transición se identifica con una excitación electrónica desde el LUMO de la molécula neutra, que está doblemente ocupado en el dianión, al LUMO+1. En este caso, la energía calculada subestima el valor experimental.

La oxidación a  $E_{\text{app}} = +1.40$  V para sustraer el primer electrón da lugar a la aparición de una banda intensa a 688 nm (1.80 eV) (Figura 42c), así como a un conjunto de absorciones débiles en la región del IR cercano, a 1019, 1194 y 1420 nm (1.22, 1.04 y 0.87 eV, respectivamente). La sustracción de un segundo electrón a  $E_{\text{app}} = +2.10$  V origina un rápido decaimiento de la banda a 688 nm y el crecimiento de una nueva señal a 603 nm (2.06 eV) con hombros a 562 y 647 nm (Figura 42d).

El espectro electrónico calculado para el radical catión predice una única banda en la región de bajas energías, a 1.04 eV, cuya fuerza de oscilador,  $f = 0.02$ , concuerda con la poca intensidad de las bandas registradas experimentalmente. Esta transición está descrita principalmente por una excitación monoeléctronica desde el HOMO semiocupado al LUMO. Los cálculos atribuyen la banda intensa observada a 1.80 eV a una transición intensa HDOMO  $\rightarrow$  SOMO (HOMO-1  $\rightarrow$  HOMO, en términos de los orbitales de la molécula neutra) calculada a 1.96 eV ( $f = 1.61$ ).

En el caso del dicatión, la transición más intensa se calcula a 2.04 eV con una fuerza de oscilador de 0.90, y corresponde, principalmente, a una transición HOMO-1  $\rightarrow$  HOMO (en términos de orbitales de la molécula neutra), con contribuciones no despreciables de la excitación de un electrón desde un orbital más profundo en energía al HOMO. Los hombros registrados a 647 y 562 nm (1.92 y 2.21 eV, respectivamente) se asignan a dos transiciones menos intensas calculadas a 2.01 ( $f = 0.28$ ) y 2.23 ( $f = 0.33$ ) eV. Ambas absorciones se describen como



excitaciones monoeléctricas desde orbitales doblemente ocupados al HOMO vacío en el dicatión. Cabe señalar el buen acuerdo existente entre los valores calculados y los experimentales.

En resumen, los cálculos teóricos TDDFT han proporcionado una asignación completa de los espectros experimentales de absorción, permitiendo, además, una comprensión detallada de la evolución del espectro con el estado de oxidación. El conocimiento de la naturaleza de las transiciones electrónicas que dan lugar a las distintas bandas de absorción es necesario para definir estrategias que permitan modular las propiedades ópticas del material y para controlar el fuerte electrocromismo que estos materiales presentan al modificar el estado de oxidación.

## 14. SISTEMAS "PUSH-PULL"

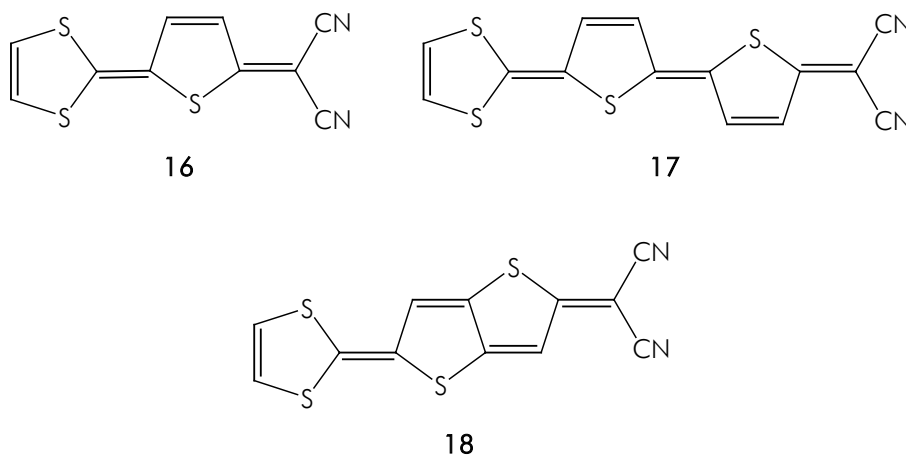
### 14.1. Introducción

Hasta el momento, los sistemas tratados pueden agruparse en dos categorías según su comportamiento. En primer lugar, se han estudiado compuestos aceptores de electrones, integrantes de los CTCs, en los que se produce una transferencia de carga intermolecular entre las moléculas dadoras y las moléculasceptoras del complejo, dando lugar a propiedades eléctricas muy interesantes. Tal es el caso del TCNE y TCNQ y de los sistemas 1-15. En segundo lugar, hemos estudiado un tipo de compuestos cuya facilidad para reducirse y oxidarse los convierte en materiales muy interesantes para la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. En este caso, los procesos redox que permiten el funcionamiento de los dispositivos están inducidos por un potencial externo. Nos referimos a los oligotiofenos quinooides 6-10.

A continuación, vamos a abordar el estudio de una tercera familia de compuestos que se caracterizan por presentar transferencia de carga intramolecular. Este tipo de sistemas, constituidos básicamente por un grupo dador de electrones y un grupo aceptor de electrones que interactúan a través de un espaciador  $\pi$ -conjugado, resultan interesantes como componentes de dispositivos optoelectrónicos. El sistema conjugado que actúa como espaciador facilita la polarización de la nube electrónica  $\pi$  desde el dador al aceptor (efecto electrónico "push-pull"), la cual induce momentos dipolares grandes que conducen a respuestas ópticas no lineales importantes. Estos compuestos presentan, además,

transiciones de transferencia de carga que son las responsables de su intensa coloración.

Nuestro trabajo se ha centrado en un conjunto de moléculas que incorporan el grupo dador 1,3-ditioil-2-ilideno y el grupo aceptor dicianometileno unidos a través de un espaciador heteroquinoides (compuestos **16-18**). El interés de la utilización de una unidad de tipo quinoides como espaciador radica en que el efecto "push-pull" puede potenciarse por la aromatización de la misma.

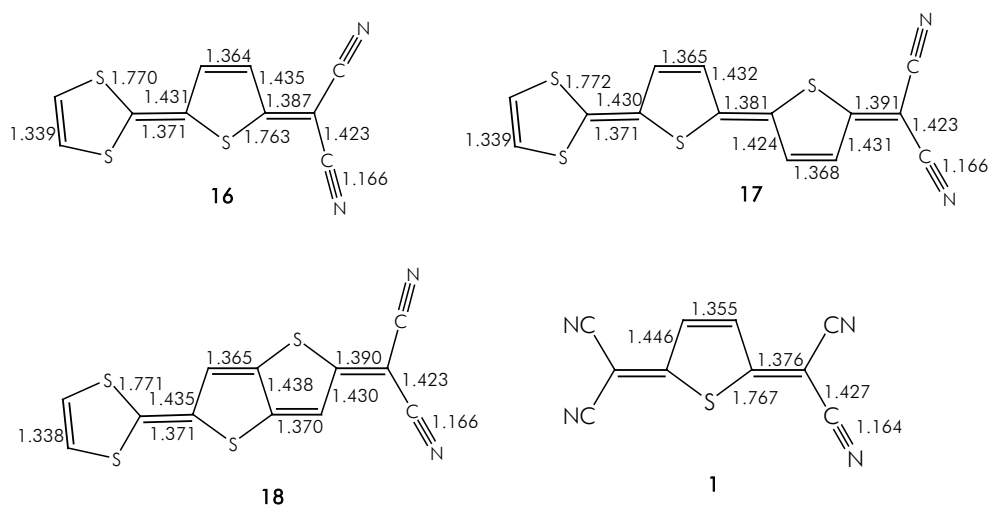


Los compuestos **16-18**, sintetizados en 1997 por el grupo del Prof. T. Otsubo, son materiales estables y muy coloreados que contienen tres unidades  $\pi$ -conjugadas diferentes basadas en tiofenos de tipo quinoides.<sup>58</sup> El objetivo que se persigue con su estudio consiste en profundizar sobre la efectividad de la transmisión de electrones entre el

dador y el aceptor. Para ello, se han investigado sus estructuras moleculares y electrónicas mediante la obtención de los espectros infrarrojos y electrónicos (vis-IR cercano) y la realización de cálculos DFT. Los espectros experimentales fueron registrados en la Universidad de Málaga por el grupo del Prof. López Navarrete. Los cálculos DFT han permitido un análisis detallado de las características espectrales y de la estructura molecular de estos sistemas, y, además, han proporcionado una estimación del grado de transferencia de carga intramolecular.

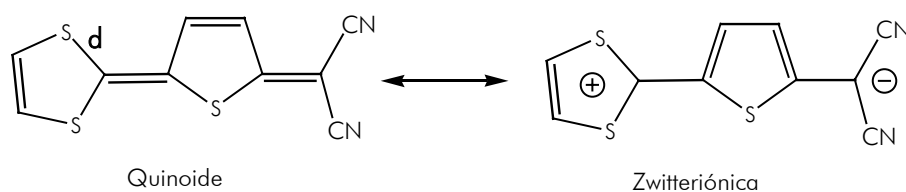
A continuación se presentan, de forma resumida, los resultados más relevantes del estudio de los sistemas "push-pull" **16-18**. El estudio completo se encuentra en la publicación original, que ha sido incluida en el Apéndice D como *Artículo VIII*.

## 14.2. Estructura molecular y grado de transferencia de carga



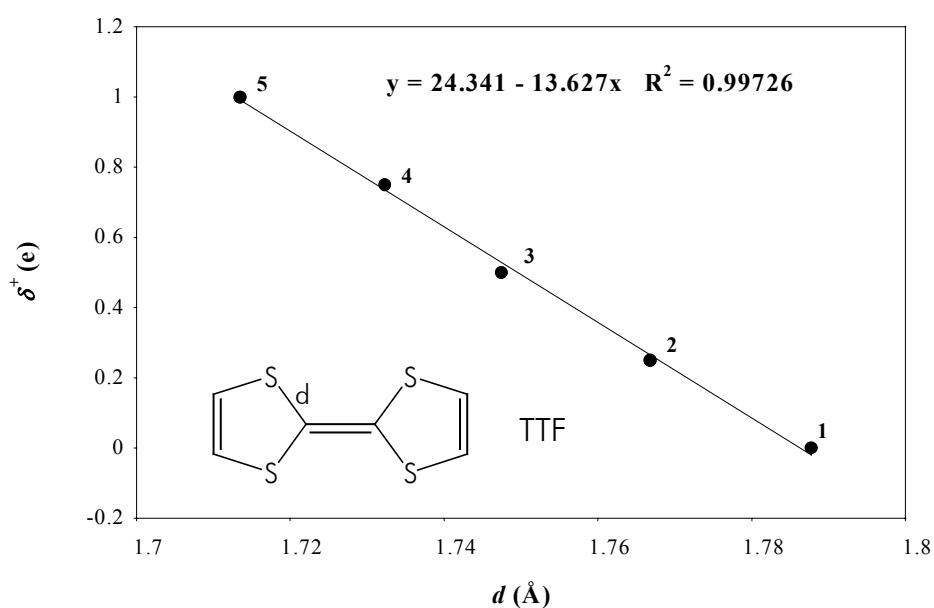
**Figura 43.**-Distancias de enlace (en Å) calculadas a nivel B3LYP/6-31G\*\* para los sistemas **1, 16-18**.

En la Figura 43 se resumen las distancias de enlace obtenidas para las geometrías de mínima energía optimizadas a nivel B3LYP/6-31G\*\*. Tal y como se ha visto en casos anteriores, las moléculas **16-18** presentan una estructura de tipo quinoide en estado fundamental caracterizada por la inversión del patrón de alternancia de enlaces simples y dobles de los oligotiofenos aromáticos. Sin embargo, la comparación con la geometría de la molécula de tiofeno-TCNQ (**1**) indica que la estructura molecular de estos compuestos posee un carácter quinoide menos pronunciado. Por ejemplo, la alternancia de las longitudes de enlace C–C/C=C calculada para el anillo de tiofeno en la molécula **16** (0.069 Å) es 0.022 Å menor que la obtenida para **1** (0.091 Å). Este resultado sugiere una cierta contribución de la estructura resonante "zwitteriónica", representada más abajo, al estado fundamental de estas moléculas. Dicha forma "zwitteriónica" implica la existencia de una transferencia de carga intramolecular desde el anillo de ditiol al grupo aceptor dicianometileno. La contribución de esta forma a la estructura de las moléculas **16-18** es apoyada por la distribución de cargas obtenida a partir del análisis de población de Mulliken. La carga acumulada por el grupo dicianometileno en **16-18** ( $\sim -0.35e$ ) es prácticamente el doble de la calculada para la molécula **1** ( $-0.18e$ ).



El grado de transferencia de carga entre las unidades dadora y aceptora se ha estimado a partir de cálculos B3LYP/6-31G\*\* realizados para la molécula de tetratrafalvaleno (TTF) en distintos estados de oxidación (Figura 44). En concreto, se ha establecido una correlación entre la longitud de los enlaces  $d$  C-S del anillo de ditiol y la carga presente en cada anillo ( $\delta^+$ ). Sustituyendo los valores de la distancia  $d$  de las moléculas **16-18** en la excelente correlación lineal de la Figura 44, se obtiene una estimación de  $\delta^+$  de  $\sim 0.25e$  para las tres moléculas. Este valor indica la existencia de un cierto grado de transferencia de carga entre las unidades dadora y aceptora, que disminuye ligeramente con el tamaño del espaciador oligotiofénico.

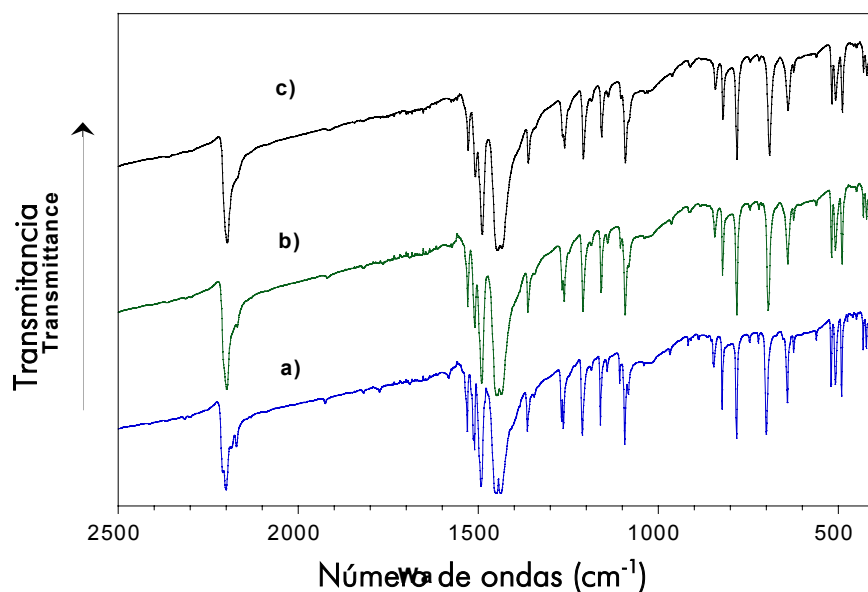
El cálculo de la transferencia de carga intramolecular se realizó también en presencia de solvente, ya que la polaridad del mismo contribuye a la estabilización de la forma "zwitteriónica". De este modo, la molécula **16** se reoptimizó en presencia de diclorometano, acetona, dimetilsulfóxido y agua haciendo uso del modelo PCM.<sup>100</sup> En presencia de solvente, el grado de transferencia de carga es mayor que el obtenido en fase gas ( $0.25e$ ) y aumenta con la polaridad del mismo (de  $0.40e$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $0.46e$  en  $\text{H}_2\text{O}$ ). La mayor transferencia de carga determina que la geometría de equilibrio pierda carácter quinoide y sea intermedia entre una estructura quinoide neutra y una estructura aromática de separación de cargas ("zwitteriónica").



**Figura 44.-** Correlación entre la longitud de los enlaces  $d$  C-S (B3LYP/6-31G\*\*) y la carga presente en cada anillo de ditiol ( $\delta^+$ ) para cinco estados de oxidación del TTF [1, (TTF)<sup>0</sup>; 2, (TTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>; 3, (TTF)<sup>+</sup>; 4, (TTF)<sub>2</sub><sup>+3</sup>; 5, (TTF)<sup>+2</sup>].

### 14.3. Propiedades vibracionales

Tal y como queda reflejado en la Figura 45, los espectros IR de las moléculas **16-18** presentan perfiles similares en los que el número de bandas que aparecen es mucho mayor que en el caso de los oligotiofenos no polares. Esto es debido a la disminución de la simetría molecular y a la fuerte polarización del esqueleto molecular, inducida por los grupos polares terminales.

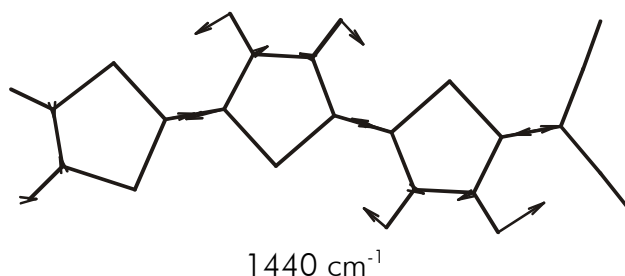


**Figura 45.-** Espectro IR de **16** (a), **17** (b) y **18** (c) en la región de energías entre 2500 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros teóricos calculados a nivel B3LYP/6-31G\*\* permiten hacer una asignación exhaustiva de los espectros IR. En concreto, atribuyen la absorción más intensa centrada alrededor de  $1450 \text{ cm}^{-1}$  a un modo de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  en el que todos los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  del esqueleto conjugado vibran en fase (ver Figura 46). Este modo normal, que no se observa en el espectro IR de los sistemas  $\pi$ -conjugados no polares debido a su simetría, actúa como canal principal entre las estructuras resonantes neutra y "zwitteriónica", facilitando la transferencia de carga entre el grupo dador y el aceptor. La frecuencia del modo disminuye al aumentar el número de enlaces conjugados (**16**:



1465  $\text{cm}^{-1}$ ; **18**: 1459  $\text{cm}^{-1}$ ; **17**: 1440  $\text{cm}^{-1}$ ), debido a una deslocalización más efectiva y en buen acuerdo con la experiencia. Resulta interesante comparar el valor calculado para **17** (1440  $\text{cm}^{-1}$ ) con el obtenido para el modo normal equivalente en la molécula **6** (1446  $\text{cm}^{-1}$ ), que está simétricamente sustituida con grupos  $\text{C}(\text{CN})_2$ . El desplazamiento a frecuencias más bajas al pasar de **6** a **17** es debido al alargamiento de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y es una prueba más de la transferencia de carga que tiene lugar en **17**.



**Figura 46.**- Vector propio asociado al modo de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  calculado para la molécula **17** a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

La transferencia de carga intramolecular queda también corroborada por las bajas frecuencias a las que aparece la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . La frecuencia de la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  es muy sensible a la densidad electrónica albergada por los grupos nitrilo y se desplaza hacia frecuencias menores cuando se forman complejos con dadores de electrones o como consecuencia de un proceso de reducción, debido al alargamiento de los enlaces  $\text{C}\equiv\text{N}$ .<sup>172,173</sup> Tomando la molécula **1** como referencia, para la

#### 14. Sistemas "push-pull"

---

cual la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  se observa como un único pico a  $2222\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>54</sup> las correspondientes absorciones  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  aparecen a frecuencias significativamente menores en los sistemas "push-pull" **16-18**, desplazándose hacia valores menores según la secuencia **16** ( $2201\text{ cm}^{-1}$ ) > **18** ( $2196\text{ cm}^{-1}$ ) > **17** ( $2192\text{ cm}^{-1}$ ). Estos valores secundan la existencia de una transferencia de carga intramolecular y sugieren que el grado en que ésta tiene lugar aumenta con el tamaño del espaciador, el cual también contribuye a la transferencia de densidad electrónica. Los resultados B3LYP/6-31G\*\* reproducen correctamente las tendencias experimentales (ver Tabla 11).

**Tabla 11.-** Frecuencias de vibración IR (en  $\text{cm}^{-1}$ ) medidas y calculadas para la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .<sup>a</sup>

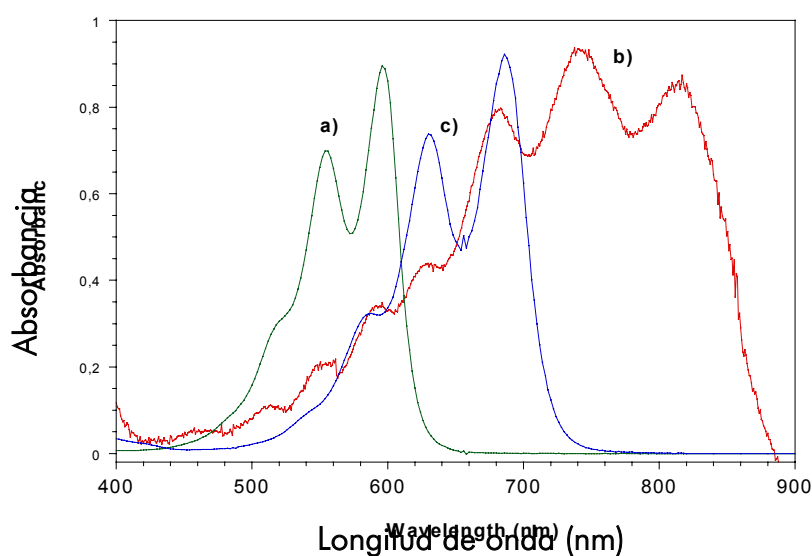
Compuestos	Exp.	B3LYP/6-31G**
<b>16</b>	2201 (2172)	2238 (2221)
<b>17</b>	2192 (2165)	2235 (2216)
<b>18</b>	2196 (2173)	2236 (2219)
<b>1</b>	2222 <sup>b</sup>	2251

<sup>a</sup> La frecuencia del hombro se da entre paréntesis.

<sup>b</sup> Ref. [54].

## 14.4. Espectro electrónico

Tal y como se observa en la Figura 47, el espectro electrónico de los sistemas a estudio muestra una absorción muy intensa y ancha en la región visible del espectro, que presenta una estructura de picos bien resuelta.



**Figura 47.-** Espectro visible-IR-cercano registrado en dimetilformamida para **16** (a) y **17** (b) y en acetonitrilo para **18** (c).

Los cálculos teóricos TDDFT predicen la existencia de una única transición electrónica intensa en la región visible (ver Tabla 12), que corresponde a la excitación al primer estado electrónico excitado ( $2^1A'$ ). El resto de transiciones calculadas por debajo de 4 eV poseen fuerzas de oscilador pequeñas ( $f < 0.1$ ). En consecuencia, los cálculos teóricos

#### 14. Sistemas "push-pull"

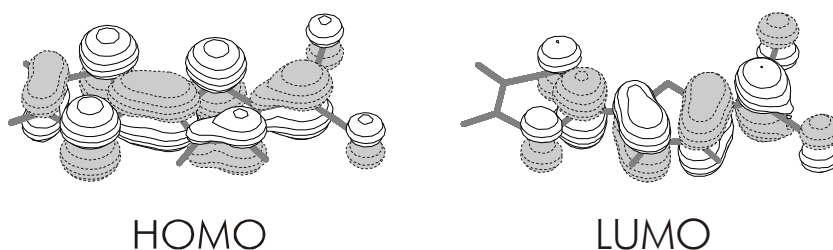
**Tabla 12.-** Energías de excitación vertical ( $E_{exc}$  en eV) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) calculadas para los estados electrónicos excitados singulete.

molecula	estado <sup>a</sup>	$E_{exc}$	$f$
16	2 <sup>1</sup> A'	2.82	0.755
	3 <sup>1</sup> A'	3.86	0.005
	4 <sup>1</sup> A'	4.04	0.013
	5 <sup>1</sup> A'	4.32	0.086
	6 <sup>1</sup> A'	4.92	0.028
17	2 <sup>1</sup> A'	2.24	1.279
	3 <sup>1</sup> A'	2.96	0.004
	4 <sup>1</sup> A'	3.61	0.005
	5 <sup>1</sup> A'	3.73	0.025
	6 <sup>1</sup> A'	3.87	0.092
18	2 <sup>1</sup> A'	2.58	1.154
	3 <sup>1</sup> A'	3.23	0.006
	4 <sup>1</sup> A'	3.58	0.034
	5 <sup>1</sup> A'	3.82	0.014
	6 <sup>1</sup> A'	4.37	0.021

<sup>a</sup>Las transiciones a los estados excitados <sup>1</sup>A' están polarizadas perpendicularmente al plano molecular y poseen fuerzas de oscilador despreciables ( $f < 0.0001$ ).

asignan la banda de absorción registrada experimentalmente a una transición electrónica  $1^1A' \rightarrow 2^1A'$  y sus estructuras de picos son atribuidas a componentes vibracionales. La transición  $1^1A' \rightarrow 2^1A'$  es debida principalmente a la monoexcitación HOMO  $\rightarrow$  LUMO, la cual no implica la típica transferencia de carga intramolecular observada en sistemas "push-pull". A diferencia de la mayoría de los sistemas de este tipo, los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas **16-18** se extienden sobre la totalidad del esqueleto conjugado y sus topologías no están dominadas por los grupos polares terminales (ver Figura 48). La topología de estos orbitales es, de hecho, similar a la de los orbitales de

la molécula **6** (ver Figura 33), que sólo contienen grupos  $C(CN)_2$ . La transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO corresponde, por tanto, a una excitación de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  del espaciador conjugado e implica, únicamente, una pequeña transferencia de densidad electrónica entre el anillo de ditiol y el grupo  $C(CN)_2$ . A modo de ejemplo, el momento dipolar de la molécula **17** aumenta de 15.6 D en estado fundamental a 17.4 D en el estado  $2^1A'$ . Este pequeño aumento del momento dipolar es una medida de la magnitud de la transferencia de carga. En conclusión, las propiedades ópticas de los sistemas **16-18** se encuentran determinadas en gran medida por la estructura quinoide del espaciador electrónico y no se corresponden con las bandas de transferencia de carga intramolecular observadas para los sistemas "push-pull" típicos.



**Figura 48.-** Topología de los orbitales frontera HOMO y LUMO de la molécula **16**.

## *IV. CONCLUSIONES*

## 15. CONCLUSIONES

En la presente Tesis Doctoral se ha abordado el estudio teórico de las propiedades estructurales y electrónicas de las moléculas de TCNE, TCNQ, tiofeno-TCNQ (**1**), isotianafteno-TCNQ (**2**) y su análogo de pirazina (**3**), los derivados vinílicos de **1** y **2** (**4** y **5**), los dímeros, trímeros y tetrameros quinoides **6-10**, los sistemas fusionados **11-15** y, por último, las moléculas “push-pull” **16-18**. Dichas moléculas han sido elegidas por el interés que suscitan dentro del campo de los materiales moleculares electroactivos. La metodología principalmente utilizada ha sido la teoría del funcional de la densidad, en sus versiones independiente y dependiente del tiempo (DFT y TDDFT, respectivamente). La calidad y validez de los resultados DFT han sido calibradas mediante la utilización de otras aproximaciones metodológicas más precisas (CCSD, CCSD(T) y CASSCF/CASPT2). En general, la aplicación de los métodos de cálculo químico-cuánticos ha permitido racionalizar las propiedades estructurales y electrónicas de las distintas familias de análogos tiofénicos del TCNQ, tanto en estado neutro como reducido, incidiendo especialmente en la influencia que las modificaciones estructurales ejercen sobre las propiedades electrónicas de dichos compuestos.

A continuación se señalan algunos de los resultados más relevantes obtenidos para los diversos sistemas. En primer lugar, el estudio llevado a cabo sobre la molécula de TCNE ha permitido la caracterización de la estructura y el espectro electrónico de la molécula en sus estados neutro

y reducido así como el cálculo de la afinidad electrónica. De los resultados de dicho estudio se desprende que:

- La reducción de la molécula induce cambios significativos en la estructura molecular, que afectan especialmente al doble enlace C=C central. El alargamiento de este enlace permite la rotación interna en torno él y determina un cambio en la conformación molecular con la reducción. Mientras la molécula neutra y el anión presentan estructuras planas  $D_{2h}$ , el dianión exhibe una estructura girada  $D_{2d}$ .
- Al contrario de lo que ocurre en el caso de la geometría, la afinidad electrónica es muy sensible a la presencia de funciones difusas en el conjunto de funciones de base, haciéndose necesaria su inclusión para la obtención de una correcta descripción del anión.
- El valor de la afinidad electrónica calculado a nivel CCSD, 2.99 eV, que se encuentra dentro del intervalo experimental, y el valor CCSD(T), 2.94 eV, cuya desviación respecto a la AE CCSD es muy pequeña, sugieren que las desviaciones encontradas a otros niveles de cálculo son debidas a defectos en la aproximación metodológica y no a una determinación poco precisa del valor experimental.
- El análisis teórico CASSCF/CASPT2 de los estados excitados del TCNE y TCNE<sup>-</sup> ha permitido la asignación exhaustiva del espectro electrónico de ambas especies. La desviación máxima con respecto a los valores experimentales es de tan sólo 0.15 eV en las energías de excitación.



La comparación de los resultados obtenidos con las metodologías más rigurosas (CC y CASPT2) y los obtenidos a niveles de menor coste computacional, como DFT y TDDFT, permite concluir que:

- La aproximación DFT y, en concreto, el funcional B3LYP proporcionan resultados satisfactorios en el cálculo de geometrías y constituyen una alternativa adecuada para el cálculo de afinidades electrónicas. En promedio, los cálculos DFT/B3LYP sobreestiman el valor experimental de la afinidad electrónica en 0.3 eV y el valor CCSD(T) en 0.5 eV.
- La aproximación TDDFT proporciona una descripción realista, desde un punto de vista cualitativo, del espectro electrónico en cuanto al número de bandas y sus intensidades relativas, permitiendo una correcta asignación de las bandas más intensas. No obstante, la asignación de las bandas más débiles, así como la predicción cuantitativa de la posición de ciertas bandas, puede resultar conflictiva debido a que la ordenación energética de los estados excitados TDDFT puede no ser correcta.

El estudio sobre la molécula de TCNQ se centró en el análisis de la estructura molecular y el cálculo de la afinidad electrónica, llevando consigo todo un trabajo de calibrado metodológico. Los resultados de dicho estudio permiten concluir que:

- El proceso de reducción de la molécula de TCNQ conlleva la transformación de la estructura molecular de tipo quinoide en

aromática. La aromatización del anillo central proporciona una estabilidad adicional al sistema reducido con respecto al TCNE.

- A la vista de los resultados teóricos, se concluye que el valor experimental de la afinidad electrónica,  $2.8 \pm 0.1$  eV, está subestimado, sugiriéndose un valor de 3.4-3.5 eV en base a los resultados CCSD(T).
- El calibrado metodológico conduce a seleccionar los procedimientos B3LYP/6-31G\*\* y B3LYP/6-31++G\*\*//B3LYP/6-31G\*\* para la optimización de geometrías y para el cálculo de afinidades electrónicas, respectivamente. En el segundo caso, se han tenido en cuenta criterios de economía de cálculo y el error de  $\sim +0.3$  eV a que conduce la aproximación.

El análisis de la evolución de la estructura molecular del tiofeno-TCNQ con el proceso de reducción, el cálculo de su afinidad electrónica y el estudio del efecto que las distintas modificaciones de su estructura química (hetero-TCNQs **2-5** y **11-15**) tienen sobre su capacidad aceptora de electrones, han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- La molécula de tiofeno-TCNQ presenta una capacidad aceptora menor que la del TCNQ debido a la menor aromaticidad del anillo de tiofeno.
- La extensión del sistema  $\pi$  de la molécula de tiofeno-TCNQ mediante anillos de benceno (**2**) o pirazina (**3**) no conduce a una mejora de la capacidad aceptora, debido a que los anillos fusionados conservan su

identidad y a que, durante el proceso de reducción, experimentan una pérdida de aromaticidad.

- La transformación de estructura quinoide en vinílica (**4** y **5**) supone una disminución de la capacidad aceptora debida a la aromatización del sistema. En el caso de la molécula **5**, la presencia de un anillo de benceno fusionado, que se integra en la estructura poliénica conjugada, provoca una mejora relativa de la capacidad aceptora.
- La extensión lineal de la estructura quinoide mediante fusión de anillos de tiofeno y benceno provoca un aumento de la capacidad aceptora como consecuencia del mayor número de enlaces conjugados. La capacidad aceptora se ve incrementada con la inclusión de un anillo bencénico, debido a la mayor ganancia de aromaticidad que conlleva su presencia al formar los aniones.

El estudio de la estructura molecular, la afinidad electrónica y los espectros vibracional y electrónico de los oligotiofenos quinoideos **6-10** permite concluir que:

- Los sistemas neutros, en estado fundamental, presentan cierto grado de transferencia de carga intramolecular desde la unidad de oligotiofeno central hacia los grupos  $C(CN)_2$ .
- El proceso de reducción implica la aromatización del esqueleto oligotiofénico, obteniéndose una mayor afinidad electrónica a medida que aumenta la longitud del oligómero. La gran estabilidad relativa de los dianiones permite explicar el hecho experimental de que la

reducción de los oligotiofenos de cadena más larga conduce directamente a la formación del dianión.

- La aromatización parcial del esqueleto quinoide del oligotiofeno durante el proceso de oxidación explica la oxidación que estos sistemas experimentan a potenciales relativamente bajos, lo cual ha permitido su utilización como semiconductores ambipolares (tipo *n* y tipo *p*) en FETs.
- El cálculo teórico de los espectros vibracionales y el análisis de los modos normales asociados a las bandas de absorción principales, han permitido caracterizar la naturaleza de las mismas y poner de manifiesto la transición estructural quinoide → aromática que tiene lugar en estas moléculas con el proceso de reducción.
- Los cálculos TDDFT proporcionan una asignación completa de los espectros electrónicos experimentales y permiten una comprensión detallada de su evolución con el estado de oxidación. El espectro electrónico está determinado por transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  principalmente asociadas a la cadena de oligotiofeno. La estructura quinoide de los sistemas neutros determina la intensa absorción que presentan estos oligotiofenos en el rojo o infrarrojo cercano. El electrocromismo que exhiben principalmente con el proceso de reducción es debido a la transición estructural quinoide → aromática.
- Los cálculos teóricos demuestran que los oligotiofenos quinoides presentan propiedades estructurales y electrónicas similares a los oligotiofenos aromáticos oxidados en estado dicatión y que, por tanto,

pueden ser utilizados como modelos para el estudio y caracterización de los defectos de carga bipolarónicos.

La ampliación del trabajo a los sistemas “push-pull” **16-18** permite concluir que:

- En estado fundamental tiene lugar una transferencia de carga intramolecular entre las unidades dadora y aceptora que se ha estimado en  $\sim 0.25e$  utilizando únicamente datos teóricos.
- La inclusión del efecto del solvente en los cálculos aumenta dicha transferencia de carga, ya que la polaridad del mismo contribuye a la estabilización de la forma “zwitteriónica” aromática.
- El cálculo de los espectros vibracionales permite hacer una asignación exhaustiva de los espectros experimentales. La absorción más intensa se atribuye a un modo normal de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  que actúa como canal principal entre las estructuras resonantes neutra (quinoide) y “zwitteriónica” (aromática) y facilita la transferencia de carga entre el grupo dador y el aceptor.
- Los cálculos TDDFT apuntan a que las propiedades ópticas de estos sistemas se encuentran determinadas por la estructura quinoide del espaciador oligotiofénico, no encontrándose las bandas de transferencia de carga intramolecular típicas de los compuestos dador-aceptor.

## 16. CONCLUSIONS

The present Doctoral Thesis deals with the theoretical study of the structural and electronic properties of TCNE, TCNQ, thiophene-TCNQ (**1**), isotianaphthene-TCNQ (**2**) and its pyrazine analogue (**3**), the vinylogue derivatives of **1** and **2** (**4** y **5**), the quinonoid dimers, trimers and tetramers **6-10**, the fused systems **11-15**, and the “push-pull” molecules **16-18**. Such molecules have been chosen because of their interest in the field of electroactive molecular materials. Density functional theory, in its time-independent and time-dependent versions (DFT and TDDFT, respectively), has been extensively used. The quality and suitability of the DFT procedures have been calibrated by using more accurate methodological approaches (CCSD, CCSD(T), and CASSCF/CASPT2). The quantum-chemical calculations have made possible to rationalize the structural and electronic properties of the different families of thiophenic analogues of TCNQ, in their neutral and reduced states, paying special attention to the influence that the structural modifications have on the electronic properties of these compounds.

Some of the more relevant results obtained for the different systems are next summarized. First, the structure and the electronic spectrum of TCNE in its neutral and reduced states, as well as the electron affinity, have been computed, and the following conclusions have been obtained:

- The reduction of the molecule gives rise to significant changes in the molecular structure, mainly affecting the central double C=C bond. The enlargement of this bond permits the internal rotation around it and causes a change in the molecular conformation upon reduction.

Whereas the neutral molecule and the anion show  $D_{2h}$  planar structures, the dianion shows a  $D_{2d}$  twisted structure.

- Contrary to what happens with the geometrical parameters, the electron affinity is very sensitive to the inclusion of diffuse functions in the basis set. Such functions are necessary in order to obtain a correct description of the anion.
- The electron affinity computed at the CCSD level, 2.99 eV, which is within the experimental interval, and the CCSD(T) value, 2.94 eV, whose deviation with respect to the CCSD estimation is very low, suggest that the deviations found with other theoretical procedures should be attributed to defects in the methodological approach rather than in the determination of the experimental value.
- The assignment of the spectral features of TCNE and TCNE<sup>-</sup> has been carried out by means of CASSCF/CASPT2 calculations. The maximum deviation with respect to the experimental excitation energies is only 0.15 eV.

From the comparison between the results obtained with the more accurate methods (CC and CASPT2) and those obtained at lower levels (DFT and TDDFT), it is concluded that:

- The DFT approach and, specifically, the B3LYP functional provides satisfactory results for the computation of geometries and constitutes a suitable alternative for the computation of electron affinities. The DFT/B3LYP results overestimate the experimental value of the electron affinity by 0.3 eV and the CCSD(T) one by about 0.5 eV.

- The TDDFT approach provides a realistic description of the electronic spectrum. The number of bands and their relative intensities are correctly described from a qualitative point of view. Thus, a correct assignment of the most intense bands can be performed. From a quantitative point of view, the excitation energy and even the assignment of certain weak bands can be misleading because the energetic order of the TDDFT excited states might be wrong.

The study about the TCNQ molecule was focused on the analysis of the molecular structure and the computation of the electron affinity, and it is concluded that:

- The reduction process of TCNQ involves the transformation of the quinonoid molecular structure into an aromatic one. The aromatization of the central ring additionally contributes to the stabilization of the reduced system comparing to TCNE.
- In the light of the theoretical results obtained, it is concluded that the available experimental value of the electron affinity,  $2.8 \pm 0.1$  eV, is underestimated, and, on the basis of the CCSD(T) results, a value of 3.4-3.5 eV is suggested.
- The methodological calibration leads to choose the B3LYP/6-31G\*\* and B3LYP/6-31++G\*\*//B3LYP/6-31G\*\* procedures for the geometry optimization and the computation of electron affinities, respectively. In the latter case, computation-time saving criteria and the error of  $\sim +0.3$  eV inherent to the approximation have been considered.



From the analysis of the evolution of the molecular structure of thiophene-TCNQ upon reduction, the computation of the electron affinity and the study of the consequences that the different modifications of its chemical structure (hetero-TCNQs **2-5** and **11-15**) have on its electron accepting capability, the following conclusions have been reached:

- The thiophene-TCNQ system shows an accepting ability lower than that of TCNQ due to the lower aromaticity of the thiophene ring.
- $\pi$ -system extension in thiophene-TCNQ through benzene (**2**) or pyrazine (**3**) rings does not result in an improved accepting capability, because the fused rings retain their identity and they undergo a loss of aromaticity upon the reduction process.
- The transformation of the quinonoid structure into vinylogue (**4** y **5**) implies a decrease of the accepting capability due to the aromatization of the system. In the case of molecule **5**, the presence of a benzene-fused ring, which joins the conjugated polyenic structure, causes a relative increase of the accepting capability.
- The linear extension of the quinonoid structure through fused thiophene and benzene rings yields an increase of the accepting capability as a consequence of the larger number of conjugated bonds. The accepting capability is increased with the inclusion of a benzenic ring, due to the larger gain of aromaticity when forming the anions.

From the study of the molecular structure, the electron affinity, and the vibrational and electronic spectra of the quinonoid oligothiophenes **6-10**, it is concluded that:

- The neutral systems, in their ground state, show a certain intramolecular charge transfer degree from the central oligothiophene unit to the  $C(CN)_2$  groups.
- The reduction process involves the aromatization of the oligothiophenic skeleton, resulting in a larger electron affinity as the oligomer length increases. The large relative stability of the dianions lets us to explain the experimental fact that reduction of the longest-chain oligothiophenes leads directly to the formation of the dianion.
- The partial aromatization of the quinonoid skeleton of the oligothiophene upon the oxidation process explains the oxidation that these systems undergo at quite low potentials, which has permitted their use as ambipolar semiconductors ( $n$  and  $p$  types) in FETs.
- The theoretical calculation of the vibrational spectra and the analysis of the normal modes associated to the main absorption bands, have allowed to characterize their nature and to reveal the structural transition quinonoid  $\rightarrow$  aromatic occurring in these molecules upon the reduction process.
- A complete assignment of the experimental electronic spectra and the understanding of their evolution with the oxidation degree have been obtained from the TDDFT results. The electronic spectrum is determined by  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions mainly associated to the oligothiophene chain. The quinonoid structure of the neutral systems determines the intense absorption in the red or near-infrared. The electrochromism shown upon

the reduction process is due to the structural quinonoid  $\rightarrow$  aromatic transition.

- The theoretical calculations prove that the quinonoid oligothiophenes show structural and electronic properties similar to the oxidized aromatic oligothiophenes in the dicationic state and, consequently, can be used as models for the study and characterization of the bipolaronic charge defects.

From the extension of the work to the “push-pull” systems **16-18** it is concluded that:

- In the ground state there is an intramolecular charge transfer between the donor and acceptor units that has been estimated in  $\sim 0.25e$  by using only theoretical data.
- The inclusion of the solvent effect in the computations increases such a charge transfer, since its polarity contributes to the stabilization of the aromatic “zwitterionic” form.
- A thorough assignment of the experimental spectra has been performed on the basis of the computed vibrational spectra. The most intense absorption is assigned to a stretching  $\nu(\text{C}=\text{C})$  normal mode that acts as the principal funnel between the neutral (quinonoid) and “zwitterionic” (aromatic) resonant structures, and facilitates the charge transfer between the donor and acceptor groups.
- According to the TDDFT results, the optical properties of these systems are determined by the quinonoid structure of the oligothiophenic spacer.

## 16. Conclusions

---

No evidence of the intramolecular charge transfer bands typical of the "push-pull" compounds is found.

## *V. BIBLIOGRAFÍA*

## 17. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, 173 (1954) 168.
- [2] a) D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6408.  
b) D.S. Acker, W.R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3370.
- [3] F.G. Wuld, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 1453.
- [4] J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 948; L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.*, 12 (1973) 1125.
- [5] W.A. Little, *Phys. Rev. A-Gen. Phys.*, 134 (1964) 1416.
- [6] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti. Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.*, 25 (1958) 3.
- [7] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12 (1974) 11.
- [8] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 578.
- [9] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.-Paris*, 41 (1980) L-95.

- [10] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature*, 350 (1991) 600; Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrishna, S. Khare, N.S. Murthy, H.J. Bornemann, D.E. Morris, *Science*, 254 (1991) 826.
- [11] a) J.P. Farges (ed.), *Organic Conductors: Fundamentals and Application*, Marcel Dekker, 1994; b) H.S. Nalwa (ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vols. 1-4, Wiley, 1997; c) T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [12] a) J.R. Ferraro, J.M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, 1987; b) G. Saito, S. Kagoshima (eds.), *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, Springer-Verlag, 1990; c) J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Prentice Hall, 1992.
- [13] a) N. Martin, C. Seoane, *Mundo Científico*, 11 (1991) 820; b) M.R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, 20 (1991) 355; c) M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, 5 (1995) 1481; d) G.C. Papavassiliou, A. Terzis, P. Delhaes, en *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 1, (H.S. Nalwa, ed.), Wiley, 1997, 151.

- [14] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2574; A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2581; A.J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2591.
- [15] A.K. Bakhshi, Y. Yamaguchi, H. Ago, T. Yamabe, *Mol. Eng.*, 6 (1996) 239.
- [16] T.J. Marks, *Science*, 227 (1985) 881; M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 819; H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bond.*, 74 (1991) 41.
- [17] E. Ortí en *New Organic Materials*, (C. Seoane, N. Martín, eds.), Univ. Complutense Madrid, 1994.
- [18] R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 25 (1992) 127.
- [19] W. Krätschmer L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, 347 (1990) 354.
- [20] T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, D.O. Cowan, *Acta Crystallogr. B*, 30 (1974) 763.
- [21] R.S. Potember, R.C. Hoffman, H.S. Hu, J.E. Cocchiaro, C.A. Viands, R.A. Murphy, T.O. Poehler, *Polymer*, 28 (1987) 574; T.C. Pearce, S.S. Schiffman, H.T. Nagle, J.W. Gardner, *Handbook of machine olfaction: Electronic nose technology*, John Wiley & Sons, 2003; A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37 (1998) 402; R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, *Nature*, 397



- (1999) 121; C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 99; G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science*, 270 (1995) 1789.
- [22] G. de la Torre, L. Sánchez, N. Martín, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, segunda época, octubre-diciembre, (2002) 5.
- [23] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.W. Spiess, V. Vill (eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, vol. 3, High Molecular Weight Liquid Crystals, Wiley-VCH, 1998.
- [24] T. Fernández-Otero, J.M. Sansiñena, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 491; T. Fernández-Otero, M.T. Cortés, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 279.
- [25] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) 539.
- [26] D. Pisignano, M. Mazzeo, G. Gigli, G. Barbarella, L. Favaretto, R. Cingolani, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36 (2003) 2483; M. Mazzeo, D. Pisignano, L. Favaretto, G. Barbarella, R. Cingolani, G. Gigli, *Synth. Met.*, 139 (2003) 671; G. Gigli, M. Anni, M. Theander, R. Cingolani, G. Barbarella, L. Favaretto, O. Inganäs, *Synth. Met.*, 119 (2001) 581; V. Fattori, M. Cocchi, P. Di Marco, G. Giro, G. Barbarella, G. Sotgiu, *Synth. Met.*, 111 (2000) 83.
- [27] D.O. Cowan, en *New Aspects of Organic Chemistry I*, (B. Yoshida, T. Shilba, Y. Oshiro, eds.), VCH, 1989, 177.

## 17. Bibliografía

---

- [28] E. Ortí, R. Viruela, P.M. Viruela, en *Los Materiales Moleculares en España en el Umbral del Siglo XXI*, (P. Vázquez, T. Torres, N. Martín, eds.), UAM Ediciones, 2001, 271.
- [29] R.C. Wheland, E.L. Martin, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3101.
- [30] S. Chatterjee, *J. Chem. Soc. B*, (1967) 1170.
- [31] a) D.J. Sandman, A.F. Garito, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 1165; b) A.W. Addison, N.S. Dalal, Y. Hoyano, S. Huizinga, L. Weiler, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 4191; c) E. Aharon-Shalom, J.Y. Becker, I. Agranat, *Nouv. J. Chim.*, 3 (1979) 643; d) M.R. Maxfield, D.O. Cowan, A.N. Bloch, T.O. Poehler, *Nouv. J. Chim.*, 3 (1979) 647; e) M.R. Maxfield, S.M. Willi, D.O. Cowan, A.N. Bloch, T.O. Poehler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 947; f) N. Acton, D. Hou, J. Schwara, T.J. Katz, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1011.
- [32] S. Yamaguchi, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Lett.*, (1983) 1229.
- [33] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, (1984) 618.
- [34] A.M. Kini, D.O. Cowan, F. Gerson, R. Möckel, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 556.
- [35] K. Maruyama, H. Imahori, K. Nakagawa, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 1626.

- [36] N. Martín, R. Behnisch, M. Hanack, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 2563.
- [37] a) F. Ogura, T. Otsubo, en *Handbook of Organic Conductive Molecules and polymers*, vol. 1, H.S. Nalwa (ed.), John Wiley & Sons Ltd, 1997, 229; b) N. Martín, J.L. Segura, C. Seoane, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1661.
- [38] M.R. Bryce, L.C. Murphy, *Nature*, 309 (1984) 119.
- [39] A.N. Bloch, D.O. Cowan, K. Bechgaard, R.E. Pyle, R.H. Banks, T.O. Poehler, *Phys. Rev. Lett.*, 34 (1975) 1561.
- [40] M.E. Hawley, T.O. Poehler, T.F. Carruthers, A.N. Bloch, D.O. Cowan, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 23 (1978) 424.
- [41] R.E. Merrifield, W.E. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2778.
- [42] A.F. Garito, A.J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 232.
- [43] J. Dieckman, W.R. Hertler, R. Benson, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2719.
- [44] T. Yanagimoto, K. Takimiya, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 519.
- [45] T. Mukai, T. Suzuki, Y. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 2433.
- [46] a) R. Viruela, P.M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Synth. Met.*, 70 (1995) 1031; b) E. Ortí, R. Viruela, P.M. Viruela, *J. Mater. Chem.*,

- 5 (1995) 1697; c) E. Ortí, R. Viruela, P.M. Viruela, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 6138.
- [47] S. Gronowitz, B. Uppström, *Acta Chem. Scand. B*, 28 (1974) 981.
- [48] B. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 3612.
- [49] M.L. Kaplan, R.C. Haddon, F.B. Bramwell, F. Wudl, J.H. Marshall, D.O. Cowan, S. Gronowitz, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 427.
- [50] K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.*, (1988) 1179; H. Ishida, K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 2828.
- [51] D. Lorcy, K.D. Robinson, Y. Okuda, J.L. Atwood, M.P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 345.
- [52] K. Suzuki, M. Tomura, Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1117.
- [53] M.V. Joshi, M.P. Cava, M.V. Lashnikantham, R.M. Metzger, H. Abdeldayem, M. Henry, P. Venkateswarlu, *Synth. Met.*, 57 (1993) 3974.
- [54] K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 1539.
- [55] K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.*, (1987) 2339.

- 
- [56] K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 1547.
- [57] R. Gompper, H.-U. Wagner, E. Kutter, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4123.
- [58] S. Inoue, S. Mikami, Y. Aso, T. Otsubo, T. Wada, H. Sasabe, *Synth. Met.*, 84 (1997) 395.
- [59] H. Higuchi, T. Nakayama, H. Koyama, J. Ojima, T. Wada, H. Sasabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68 (1995) 2363.
- [60] T.M. Pappenfus, J.D. Raff, E.J. Hukkanen, J.R. Burney, J. Casado, S.M. Drew, L.L. Miller, K.R. Mann, *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 6015.
- [61] K. Suzuki, M. Tomura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Tetrahedron. Lett.* 41 (2000) 8359.
- [62] M. Fujii, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Synth. Met.*, 56 (1993) 1910.
- [63] S. Yoshida, M. Fujii, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 3077.
- [64] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 1999.
- [65] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, 1986.

- [66] T. Veszprémi, M. Fehér, *Quantum Chemistry Fundamentals to Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishing, 1999.
- [67] C. Sándorfy, *Chem. Listy*, 97 (2003) 182.
- [68] S. Wilson (ed.), *Methods in Computational Chemistry*, vol.1, Plenum Press/New York, 1988.
- [69] W. Heitler, F. London, *Z. Physik*, 44 (1927) 455.
- [70] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24 (1928) 328.
- [71] V.A. Fock, *Z. Phys.*, 15 (1930) 126.
- [72] A. Meckler, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1750.
- [73] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [74] J. Čížek, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4256.
- [75] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.*, 14 (1969) 35.
- [76] J. Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.*, 5 (1971) 359.
- [77] a) B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 48 (1980) 157; b) B.O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 14 (1980) 175.
- [78] B.O. Roos, en *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry-II*, (K.P. Lawley, ed.), John Wiley & Sons Ltd., 1987, 399.

- 
- [79] B. Huron, P. Rancurel, J.P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 5745.
- [80] R.J. Buenker, S.D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta*, 35 (1974) 33.
- [81] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5483.
- [82] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 1218.
- [83] K. Andersson, Tesis Doctoral, Universidad de Lund, Suecia, (1992).
- [84] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864.
- [85] J. Baker, A.S. Scheiner, J. Andzelm, *Chem. Phys. Lett.*, 216 (1993) 380. G.J. Laming, N.C. Handy, R.D. Amos, *Mol. Phys.*, 80 (1993) 1121.
- [86] E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 681.
- [87] a) T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007; b) R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96 (1992) 6796; c) D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1358.
- [88] J. Almlöf, P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 4070.
- [89] R. Caballol, M. Solá, en *Química Teórica y Computacional*, (J. Andrés, J. Beltrán, eds.), Publicacions de la Universitat Jaume I, 2000, 79.

- [90] D.P. Chong (ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, 1995.
- [91] J.B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2<sup>a</sup> Ed., Gaussian Inc., 1996.
- [92] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 1133.
- [93] R.F. Nalewajski, *Density Functional Theory III: Interpretation, atoms, molecules and clusters*, Springer-Verlag, 1996.
- [94] M.E. Casida, en *Recent Advances in Density Functional Methods*, vol. 1, (D.P. Chong, ed.), World Scientific, 1995.
- [95] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 4439.
- [96] E.K.U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.*, 21 (1990) 255.
- [97] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 256 (1996) 454.
- [98] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 264 (1997) 573.
- [99] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486.
- [100] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, 55 (1981) 117.
- [101] J.B. Foresman, T.A. Keith, K.B. Wiberg, J. Snoonian, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 16098.
- [102] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 1995.



- [103] Gaussian 98, Revision A.7, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Lui, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [104] MOLCAS, version 5.4, K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R.A. Blomberg, D.L. Cooper, M.P. Fülscher, C. de Graaf, B.A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrády, J. Olsen, B.O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P.E.M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, University of Lund, Lund (Sweden), 2002.
- [105] G. Schaffenaar, J.H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14 (2000) 123.
- [106] Gaussview es un programa comercial diseñado por Semichem para Gaussian.

- [107] Convol, version 1.4, J.M. Junquera-Hernández, Universitat de València, Valencia, 2003.
- [108] N. Martín, C. Seoane, en *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 1, (H.S. Nalwa, ed.), John Wiley & Sons, 1997, 1.
- [109] J.S. Miller, A.J. Epstein, *Chem. Commun.*, (1998) 1319.
- [110] T.L. Cairns, R.A. Carboni, D.D. Coffman, V.A. Engelhardt, R.E. Heckert, E.L. Little, E.G. McGeer, B.C. McKusick, W.J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2340; T.L. Cairns, R.A. Carboni, D.D. Coffman, V.A. Engelhardt, R.E. Heckert, E.L. Little, E.G. McGeer, B.C. McKusick, W.J. Middleton, R.M. Scribner, C.W. Theobald, H.E. Winberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2775.
- [111] R.E. Merrifield, W.D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2778.
- [112] J.S. Miller, J.C. Calabrese, R. Scott Mc Lean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.*, 4 (1992) 498.
- [113] S. Mikami, K. Sugiura, T. Maruta, Y. Maeda, M. Ohba, N. Usuki, H. Okawa, T. Akutawa, S. Nisihara, T. Nakamura, K. Iwasaki, N. Miyazaki, S. Hino, E. Asato, J.S. Miller, Y. Sakata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 448.
- [114] J.S. Miller, C. Vazquez, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Miller, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 217.
- [115] D.A. Dixon, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3656.

- [116] J.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.M. Reiff, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 769.
- [117] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, J.M. Kommers, S.J. Boryschuk, A.V. Strieby Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 3272.
- [118] a) H. Hope, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1057; b) R.G. Little, D. Pautler, P. Coppens, *Acta Cryst. B*, 27 (1971) 1493; c) P. Becker, P. Coppens, F. K. Roos, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7604; d) J.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.M. Reiff, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 769; e) A. Zheludev, A. Grand, E. Ressouche, J. Schweizer, B.G. Morin, A.J. Epstein, D.A. Dixon, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 7243; f) B. Uno, N. Okumura, *Chem. Lett.*, (1999) 1167; g) K.E. Wise, R.A. Wheeler, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 8279; h) H. Bock, M. Kleine, *Helv. Chim. Acta*, 80 (1997) 516; i) J.R. Fox, B.M. Foxman, D. Guarrera, J.S. Miller, J.C. Calabrese, A.H. Reis, *J. Mater. Chem.*, 6 (1996) 1627; j) N. Okumura, M. Goto, B. Uno, *Chem. Pharm. Bull.*, 48 (2000) 537; k) U. Drük, H. Guth, *Z. Kristallogr.*, 161 (1982) 103.
- [119] S. Chowdhury, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5453.

- [120] S.T. Brown, J.C. Rienstra-Kirakofe, H.F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 4065.
- [121] N.R. Brinkmann, J.C. Rienstra-Kirakofe, H.F. Schaefer, *Mol. Phys.*, 99 (2001) 663.
- [122] O.W. Webster, W. Mahler, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3678.
- [123] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 614 (1992) 109.
- [124] J. Simons, K.D. Jordan, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 535.
- [125] J.C. Rienstra-Kirakofe, G.S. Tschumper, H.F. Schaefer, S. Nandi, G.B. Ellison, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 231.
- [126] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 77 (1990) 291.
- [127] Modificaciones realizadas en el Laboratorio di Struttura e Dinamica Molecolare de la Università Federico II di Napoli.
- [128] a) R.G. Kepler, P.E. Bierstedt, R.E. Merrifield, *Phys. Rev. Lett.*, 5 (1960) 503; b) D.B. Chesnut, H. Foster, W.D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 684.
- [129] a) L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3374; b) L.R. Melby, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 1448.

- 
- [130] A.J. Epstein, S. Etemad, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 952.
- [131] a) R.A. Heintz, J.A. Smith, P.S. Szalay, A. Weisgerber, K.R. Dunbar, *Inorg. Synth.*, 33 (2002) 103; b) R. Clérac, S. O'Kane, J. Cowen, X. Ouyang, R. Heintz, H. Zhao, M.J. Bazile, Jr., K.R. Dunbar, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1840.
- [132] B.J. Hathaway, D.G. Holah, A.E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2444.
- [133] J.S. Miller, A.H. Reis, Jr., E. Gebert, J.J. Ritsko, W.R. Salaneck, L. Kovnat, T.W. Cape, R.P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7111.
- [134] K. Saito, M. Yoneyama, M. Saito, K. Ikegami, M. Sugi, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata, *Thin Solid Films*, 160 (1988) 133.
- [135] K.-C. Ho, J.-Y. Liao, *Sens. Actuators B*, 93 (2003) 370.
- [136] R.M. Metzger, *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 950.
- [137] C.E. Klots, R.N. Compton, V.F. Raaen, *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 1177.
- [138] R.N. Compton, C.D. Cooper, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4325.
- [139] J. Schiedt, R. Weinkauff, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 304.

- [140] C. Jin, R.E. Haufler, R.L. Hettich, C.M. Barshick, R.N. Compton, A.A. Puretzky, A.V. Dem'yanenko, A.A. Tuinman, *Science*, 263 (1994) 68.
- [141] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spectrosc.*, 7 (1961) 58.
- [142] C.G. Zhan, J.A. Nichols, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 4184.
- [143] A. Kobayashi, H. Kobayashi, en *Handbook of Organic Conductive Molecules And Polymers*, vol. 1, (H.S. Nalwa,ed.), John Wiley & Sons Ltd, 1997, 249.
- [144] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 711; T-A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 233; N. J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 21.
- [145] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 135 (1982) 173.
- [146] S. Hotta, T. Hosaka, W. Shimotsuma, *Synth. Met.*, 6 (1983) 69.
- [147] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2042.
- [148] V. Hernández, J. Casado, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *Synth. Met.*, 101 (1999) 549.
- [149] V. Hernández, S. Calvo Losada, J. Casado, H. Higuchi, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. A*, 104 (2000) 661.

- [150] V. Hernández, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 2543.
- [151] C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 63 (2000) 69; T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 2565; N. Negishi, K. Yamada, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, Y. Harima, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 404.
- [152] S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 197; S.A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, B.-H. Huisman, A. Karbach, D. Drechsler, *Adv. Funct. Mater.*, 13 (2003) 591; H. Meng, J. Zheng, A.J. Lovinger, B.-C. Wang, P.G. Van Patten, Z. Bao, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1778.
- [153] H. Higuchi, S. Yoshida, Y. Uraki, J. Ojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 2229.
- [154] W.D. Callister, Jr., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, vol. II, Reverté S.A., 1996.
- [155] G.H. Gelink, T.C.T. Geuns, D.M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1487.
- [156] C.D. Sheraw, J.A. Nichols, D.J. Gundlach, J.R. Huang, C.C. Kuo, H. Klauk, T.N. Jackson, M.G. Kane, J. Campi, F.P. Cuomo, B.K. Greening, *Tech. Dig.-Int. Electrón Devices Meet.*, (2000) 619.
- [157] B.K. Crone, A. Dodabalapur, R. Sarpeshkar, R.W. Filas, Y.Y. Lin, Z. Bao, J.H. O'Neill, W. Li, H.E. Katz, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 5125.

- [158] C.D. Sheraw, L. Zhou, J.R. Huang, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, M.G. Kane, I.G. Hill, M.S. Hammond, J. Campi, B.K. Greening, J. Francl, J. West, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 1088.
- [159] H.E.A. Huitema, G.H. Gelinck, J.B.P.H. van der Putten, K.E. Kuijk, K.M. Hart, E. Cantatore, D.M. de Leeuw, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 1201.
- [160] J.A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V.R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing, P. Drzaic, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 98 (2001) 4835.
- [161] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H.E. Katz, A.J. Lovinger, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 2229.
- [162] C. Bartic, B. Palan, A. Campitelli, G. Borghs, *Sens. Actuators B*, 83 (2002) 115.
- [163] T.M. Pappenfus, J.D. Raff, E.J. Hukkanen, J.R. Burney, J. Casado, S.M. Drew, L.L. Miller, K.R. Mann, *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 6015.
- [164] R.J. Chesterfield, C.R. Newman, T.M. Pappenfus, P.C. Ewbank, M.H. Haukaas, K.R. Mann, L.L. Miller, C.D. Frisbie, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 1278.
- [165] a) V. Hernández, J. Casado, F.J. Ramírez, L.J. Alemany, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 289; b) V. Hernández, J. Casado, F.J. Ramírez, G. Zotti, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 9271.



- [166] a) C. Castiglioni, J.T. López Navarrete, M. Gussoni, G. Zerbi, *Solid State Commun.*, 65 (1988) 625; b) G. Zerbi, C. Castiglioni, J.T. López Navarrete, T. Bogang, M. Gussoni, *Synth. Met.*, 28 (1989) D359; c) G. Zerbi, M. Gussoni, C. Castiglioni, en *Conjugated Polymers*, (J.L. Brédas, R. Silbey, eds.), Kluwer Academic Publishers, 1991, 435.
- [167] J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 10419.
- [168] a) J. Casado, V. Hernández, S. Hotta, J.T. López Navarrete, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1458; b) J. Casado, H.E. Katz, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2488; c) J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, V. Hernández, J.T. López Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 3597.
- [169] M. Breza, V. Lukeš, I. Vrabel, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 572 (2001) 151.
- [170] S. Hotta, K. Waragai, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 7427.
- [171] a) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 10217; b) P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 76.
- [172] T. Takenaka, *Spectrochim. Acta A*, 29 (1973) 1859; E. Faulques, A. Leblanc, P. Molinié, M. Decoster, F. Conan, J.E. Guerschais, J. Sala-Pala, *Spectrochim. Acta A*, 51 (1995) 805.

17. Bibliografia

---

[173] M.S. Khatkale, J.P. Devlin, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 1851.

## *VI. APÉNDICES*

## APÉNDICE A: ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.-</b> Conductividades eléctricas a temperatura ambiente. ....	27
<b>Tabla 2.-</b> Potenciales de reducción de semionda medidos en diclorometano frente a un electrodo de Ag/AgCl. ....	52
<b>Tabla 3.-</b> Afinidad electrónica (AE) del TCNE obtenida a diferentes niveles de cálculo. ....	123
<b>Tabla 4.-</b> Energías de excitación vertical (en eV) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) calculadas utilizando las metodologías CASPT2 y TDDFT para la molécula de TCNE neutra y anión. ....	128
<b>Tabla 5.-</b> Valores de la afinidad electrónica (en eV) del tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano (TCNQ), tetracianoetileno (TCNE) y <i>p</i> -benzoquinona (PBQ) obtenidos a diferentes niveles de cálculo. ....	137
<b>Tabla 6.-</b> Valores de la afinidad electrónica (en eV) calculados para el TCNQ utilizando diferentes métodos y conjuntos de funciones de base. ....	139
<b>Tabla 7.-</b> Valores de la afinidad electrónica (en eV) a partir de cálculos puntuales MP2 sobre geometrías optimizadas B3LYP/cc-pVDZ. ....	141
<b>Tabla 8.-</b> Afinidad electrónica (en eV) de los sistemas <b>1</b> , <b>11-15</b> y TCNQ calculada a nivel B3LYP/6-31++G**. ....	169
<b>Tabla 9.-</b> Afinidad electrónica (en eV) de las moléculas <b>1</b> , <b>6</b> , <b>9</b> y TCNQ, calculada a nivel B3LYP/6-31++G**. ....	179

---

<b>Tabla 10.-</b> Energías de excitación (en eV) e intensidades (entre paréntesis) experimentales (en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) y teóricas (B3LYP/6-31G**) obtenidas para las moléculas <b>1, 6, 7, 7A, 8, 8A</b> y <b>10</b> . .....	202
<b>Tabla 11.-</b> Frecuencias de vibración IR (en cm <sup>-1</sup> ) medidas y calculadas para la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . .....	219
<b>Tabla 12.-</b> Energías de excitación vertical ( $E_{exc}$ en eV) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) calculadas para los estados electrónicos excitados singulete. ....	221

## APÉNDICE B: ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.-</b> Estructura del perileno (a) y del complejo TTF-TCNQ (b). .....	29
<b>Figura 2.-</b> Estructura del trans-poliacetileno. ....	30
<b>Figura 3.-</b> Estructura del TMTSF (a) y del fullereno C <sub>60</sub> (b). ....	30
<b>Figura 4.-</b> Valores de conductividad de distintos materiales. ....	32
<b>Figura 5.-</b> Metales orgánicos. ....	33
<b>Figura 6.-</b> Relación entre la síntesis química, los nuevos materiales orgánicos eléctrica, magnética y/u ópticamente activos que de ella resultan y las enormes posibilidades tecnológicas que de ellos derivan. .....	37
<b>Figura 7.-</b> Diagrama de la estructura de un OLED y sus aplicaciones en pantallas de ordenadores y teléfonos móviles. ....	39
<b>Figura 8.-</b> Esquema de una pila de polímero/Li y su aplicación en baterías de teléfonos móviles. ....	40
<b>Figura 9.-</b> Proyección de la estructura cristalina del complejo TTF-TCNQ a lo largo del eje x. Los apilamientos separados de TTF y TCNQ se disponen a lo largo del eje y. ....	42
<b>Figura 10.-</b> Ejemplos de dadores (a) y aceptores (b) $\pi$ -electrónicos. .....	43

---

<b>Figura 11.-</b> Estabilización de los iones radicales por aromatización de los anillos. ....	45
<b>Figura 12.-</b> Estructura de aceptores de electrones análogos al TCNQ. ....	47
<b>Figura 13.-</b> Estructura de algunos hetero-TCNQs $\pi$ -extendidos. ....	50
<b>Figura 14.-</b> Estructura de algunos oligotiofenos quinoides. ....	54
<b>Figura 15.-</b> Estructura de algunos sistemas fusionados. ....	56
<b>Figura 16.-</b> Estructura de sistemas "push-pull". ....	57
<b>Figura 17.-</b> Distancias de enlace (en Å) del TCNE, TCNE <sup>-</sup> y TCNE <sup>2-</sup> optimizadas a nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ. ....	121
<b>Figura 18.-</b> Configuraciones electrónicas más importantes para los estados excitados más bajos del TCNE y TCNE <sup>-</sup> . ....	126
<b>Figura 19.-</b> Geometrías optimizadas B3LYP/aug-cc-pVDZ del TCNQ, TCNQ <sup>-</sup> y TCNQ <sup>2-</sup> (simetría D <sub>2h</sub> ). ....	135
<b>Figura 20.-</b> Distancias de enlace B3LYP/6-31G** (en Å) calculadas para el tiofeno, tiofeno quinoides y tiofeno-TCNQ. Los valores experimentales de microondas se dan entre paréntesis para el tiofeno. ....	147
<b>Figura 21.-</b> Diagrama de orbitales moleculares mostrando la energía y composición atómica B3LYP/6-31G** calculadas para el HOMO y LUMO del tiofeno, tiofeno quinoides, tiofeno-TCNQ y TCNQ. ....	148

**Figura 22.-** Distancias de enlace B3LYP/6-31G\*\* (en Å) calculadas para el tiofeno-TCNQ en estado neutro, anión y dianión. .... 150

**Figura 23.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) para las moléculas de isotianafteno y tieno[3,4-b]pirazina (arriba), y para las moléculas **2** y **3**. .... 154

**Figura 24.-** Diagrama de orbitales moleculares B3LYP/6-31G\*\* mostrando las energías y composición calculadas para el LUMO de las moléculas **1**, **2** y **3**, y para las moléculas de tiofeno e isotianafteno. .... 156

**Figura 25.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) de las especies **2<sup>-</sup>**, **2<sup>2-</sup>** y **3<sup>-</sup>**. .... 158

**Figura 26.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) para las moléculas **4** y **5**. .... 160

**Figura 27.-** Diagrama de energías B3LYP/6-31G\*\* de los orbitales moleculares frontera de las moléculas **1**, **2**, **4** y **5**. .... 161

**Figura 28.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) de los aniones de las moléculas **4** y **5**. .... 163

**Figura 29.-** Geometrías de las moléculas **11-15** optimizadas a nivel B3LYP/6-31G\*\*. Distancias en Å. .... 166

**Figura 30.-** Diagrama de energías B3LYP/6-31G\*\* de los orbitales moleculares frontera de las moléculas **1** y **11-15**. .... 167



- Figura 31.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) de los dianiones de las moléculas **12** y **15**. ..... 169
- Figura 32.-** Geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* (distancias de enlace en Å) del dímero **6** y de su anión y dianión. .... 178
- Figura 33.-** Topología de los orbitales implicados en las transiciones más intensas. .... 182
- Figura 34.-** Esquema de un FET. .... 184
- Figura 35.-** Distancias de enlace B3LYP/6-31G\*\* (en Å) obtenidas para la molécula **10** en estado neutro (datos promediados de rayos X entre paréntesis), dianión y dicatión. .... 186
- Figura 36.-** Distancias de enlace B3LYP/6-31G\*\* calculadas para la mitad del esqueleto carbonado C-C en el quatertiofeno **8A**.  
..... 189
- Figura 37.-** Espectro IR de **10** en la región de 2400-400 cm<sup>-1</sup>. a) Registrado experimentalmente en estado sólido. b) Calculado teóricamente (B3LYP/6-31G\*\*). La intensidad de la banda teórica más intensa a 1460 cm<sup>-1</sup> ha sido escalada por un factor de 0.4. Vectores propios calculados para las vibraciones IR más intensas alrededor de 1500 cm<sup>-1</sup>. Número de ondas B3LYP/6-31G\*\* y experimental (entre paréntesis) en cm<sup>-1</sup>. .... 193

**Figura 38.-** Espectros IR en la región de tensión CN registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante la reducción y oxidación electroquímica de **8A**: (a) dianión, (b) molécula neutra, (c) catión, (d) dicatión. .... 195

**Figura 39.-** Espectro Raman de **10** en la región de  $2400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . a) Registrado experimentalmente en estado sólido. b) Calculado teóricamente (B3LYP/6-31G\*\*). La intensidad de la banda teórica más intensa se ha escalado por un factor de 0.2. Vectores propios calculados para las bandas Raman más intensas. Número de ondas B3LYP/6-31G\*\* y experimental (entre paréntesis) en  $\text{cm}^{-1}$ . .... 198

**Figura 40.-** Topología de los orbitales frontera HOMO y LUMO del tertiofeno aromático (izquierda) y del tertiofeno quinoide **7** (derecha). .... 204

**Figura 41.-** Topología de los orbitales moleculares de los compuestos **1**, **6**, **7** y **8**, implicados en la segunda banda de absorción del espectro electrónico. .... 205

**Figura 42.-** Datos espectroelectroquímicos UV-vis-NIR del  $\text{Bu}_2\text{Th}_3(\text{CN})_4$  (**10**). a) Adición del primer y b) segundo electrón; c) sustracción del primer y d) segundo electrón. .... 206

**Figura 43.-**Distancias de enlace (en Å) calculadas a nivel B3LYP/6-31G\*\* para los sistemas **1**, **16-18**. .... 213

**Figura 44.-** Correlación entre la longitud de los enlaces  $d\text{C-S}$  (B3LYP/6-31G\*\*) y la carga presente en cada anillo de ditiol ( $\delta^+$ ) para cinco

---

estados de oxidación del TTF [1, (TTF) <sup>0</sup> ; 2, (TTF) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ; 3, (TTF) <sup>+</sup> ; 4, (TTF) <sub>2</sub> <sup>+3</sup> ; 5, (TTF) <sup>+2</sup> ]. .....	216
<b>Figura 45.-</b> Espectro IR de <b>16</b> (a), <b>17</b> (b) y <b>18</b> (c) en la región de energías entre 2500 y 400 cm <sup>-1</sup> . .....	217
<b>Figura 46.-</b> Vector propio asociado al modo de vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ calculado para la molécula <b>17</b> a nivel B3LYP/6-31G**. .....	218
<b>Figura 47.-</b> Espectro visible-IR-cercano registrado en dimetilformamida para <b>16</b> (a) y <b>17</b> (b) y en acetonitrilo para <b>18</b> (c). .....	220
<b>Figura 48.-</b> Topología de los orbitales frontera HOMO y LUMO de la molécula <b>16</b> . .....	222

## APÉNDICE C: ÍNDICE DE SIGLAS MÁS FRECUENTES

- 2,5-DMTCNQ: dimetiltetracianoquinodimetano
- 2,5-DMTCNQI: 2,5-dimetil-*N,N*-diciano-*p*-quinonadiimina
- 6,13-TCPQ: 15,15,16,16-tetraciano-6,13-pentacenoquinodimetano
- AE: Afinidad Electrónica
- AM1: Austin Model 1
- ANOs: Atomic Natural Orbitals
- aug-cc-pVDZ: augmented-cc-pVDZ
- BEDO-TTF: bis(etilendioxi)tetratriafulvaleno
- BEDS-TTF: bis(etilendiseleno)tetratriafulvaleno
- BEDT-TTF: bis(etilenditio)tetratriafulvaleno
- Bu<sub>2</sub>Th<sub>3</sub>(CN)<sub>4</sub>: 3',4'-dibutil-5,5''-bis(dicianometileno)-5,5''-dihidro-2,2':5,2''-tertiofeno
- CASPT2: Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory
- CASSCF: Complete Active Space Self-Consistent Field
- cc: correlation consistent
- CC: Coupled Cluster
- CCD: Coupled Cluster Doubles
- cc-pVDZ: cc-polarized Valence Double Zeta
- CCSD(T): Coupled-Cluster Singles, Doubles including a perturbational estimate of the effects of connected Triple excitations.
- CCSD: Coupled-Cluster Singles and Doubles
- CI: Configuration Interaction
- CID: Configuration Interaction Doubles
- CIS: Configuration Interaction Singles
- CISD: Configuration Interaction Singles and Doubles

CLOA: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos  
CNDO: Complete Neglect of Differential Overlap  
CPCM: Conductor-PCM  
CTC: Complejo de Transferencia de Carga  
DCNQI: dicianoimino-*p*-quinodimetano  
DFT: Density Functional Theory  
DMET: dimetil(etilenditio)diselenoditiatifulvaleno  
FCI: Full Configuration Interaction  
FET: Field Effect Transistor  
GGA: Generalized Gradient Approximation  
GTO: Gaussian Type Orbitals  
HF: Hartree Fock  
HMTSF: hexametilentetraselenofulvaleno  
HMTeF: hexametilentetratelurofulvaleno  
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital  
INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap  
IPCM: Isodensity-PCM  
KS: Kohn-Sham  
LCD: Liquid Crystal Display  
LDA: Local Density Approximation  
LED: Light Emitting Diode  
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital  
MCSCF: Multiconfigurational Self-Consistent Field  
MDT-TTF: metilenditiotetratiatifulvaleno  
MINDO: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap  
MP2: Møller Plesset Second Order

MRCI: Multireference Configuration Interaction  
NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap  
NLO: Non-Linear Optics  
NPA: Natural Population Analysis  
OLED: Organic Light Emitting Diode  
OM: Orbital Molecular  
Pc: ftalocianina  
PCM: Polarized Continuum Model  
PM3: Parametrization Model 3  
PPP: poliparafenileno  
R.A.E.: Real Academia Española  
RHF: Restricted Hartree Fock  
ROHF: Restricted Open-Shell Hartree Fock  
SCF: Self Consistent Field  
SCRF: Self-Consistent Reaction Field  
SR: Single Reference  
STO: Slater Type Orbitals  
TCAQ: tetraciano-antraquino-dimetano  
TCNDQ: 13,13,14,14-tetracianodifenoquinodimetano  
TCNE: tetracianoetileno  
TCNPQ: 11,11,12,12-tetraciano-2,7-pirenoquinodimetano  
TCNQ: tetraciano-*p*-quinodimetano  
TCNQF<sub>4</sub>: tetrafluoro-TCNQ  
TCNTHPQ: tetracianotetrahidropirenoquinodimetano  
TDDFT: Time Dependent Density Functional Theory  
TMPDA: tetrametil-*p*-fenilendiamina

TMTSF: tetrametiltetraselenofulvaleno

TNAP: 11,11,12,12-tetracianonaftoquinodimetano

TPBP: tetrafenilbipiranilideno

TPP: tetrafenilporfirinas

TSF: tetraselenafulvaleno

TTF: tetratiafulvaleno

TTT: tetratotetraceno

UHF: Unrestricted Hartree Fock

UMP2: Unrestricted Møller Plesset Second Order

ZDO: Zero Differential Overlapping

## APÉNDICE D: ARTÍCULOS

En este apéndice se incluyen las publicaciones originales a que ha dado lugar el trabajo de investigación llevado a cabo para la realización de esta Tesis Doctoral.

### Lista de Artículos

- I "Theoretical Study of the Molecular Structure and the Stability of Neutral and Reduced Tetracyanoethylene".  
B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela and E. Ortí.  
*Chemical Physics Letters*, 375 (2003) 376.
- II "Theoretical Study of the Electronic Excited States of Neutral and Reduced Tetracyanoethylene".  
B. Milián, R. Pou-Amérigo, M. Merchán and E. Ortí.  
*ChemPhysChem* (submitted).
- III "On the Electron Affinity of TCNQ".  
B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela and E. Ortí.  
*Chemical Physics Letters*, 391 (2004) 148.
- IV "A Theoretical Study of Neutral and Reduced Tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)".  
B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela and E. Ortí.  
*Journal of Molecular Structure, THEOCHEM*, (in press).



- V "Quinonoid Oligothiophenes as Electron-Donor and Electron-Acceptor Materials. A Spectroelectrochemical and Theoretical Study".  
J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández and J.T. López-Navarrete.  
*Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) 12380.
- VI "UV-Vis, IR, Raman and Theoretical Characterization of a Novel Quinonoid Oligothiophene Molecular Material".  
J. Casado, T.M. Pappenfus, K.R. Mann, B. Milián, E. Ortí, P.M. Viruela, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández and J.T. López Navarrete.  
*Journal of Molecular Structure*, 651-653 (2003) 665.
- VII "Spectroscopic and Theoretical Study of the Molecular and Electronic Structures of a Terthiophene-Based Quinodimethane".  
J. Casado, T.M. Pappenfus, K.R. Mann, E. Ortí, P.M. Viruela, B. Milián, V. Hernández and J.T. López Navarrete.  
*ChemPhysChem*, 5 (2004) 529.
- VIII "Spectroscopic and Theoretical Study of Push-Pull Chromophores Containing Thiophene-Based Quinonoid Structures as Electron Spacers".  
B. Milián, E. Ortí, V. Hernández, J.T. López-Navarrete and T. Otsubo.  
*Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 12175.

## ARTÍCULO I

“Theoretical Study of the Molecular Structure and the Stability of Neutral and Reduced Tetracyanoethylene”.

B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela and E. Ortí.

*Chem. Phys. Lett.*, 375 (2003) 376.

[doi:10.1016/S0009-2614\(03\)00853-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00853-4)

## ARTÍCULO II

**“Theoretical Study of the Electronic Excited States  
of Neutral and Reduced Tetracyanoethylene”.**

B. Milián, R. Pou-Amérigo, M. Merchán, and E. Ortí.

*ChemPhysChem* (submitted).

Theoretical study of the electronic excited states of neutral and  
reduced tetracyanoethylene

Begoña Milián, Rosendo Pou-Amérigo\*, Manuela Merchán,  
and Enrique Ortí

Departament de Química Física

Institut de Ciència Molecular

Universitat de València

Dr. Moliner, 50

ES-46100 Burjassot (València)

Spain

May 31, 2004

\*Corresponding author. Fax: +34 963543156; e-mail address: rosendo.pou@uv.es

### **Abstract**

The low-lying electronic states of tetracyanoethylene (TCNE) and its radical anion have been studied using multiconfigurational second-order perturbation theory (CASPT2) and extended atomic natural orbital (ANO) basis sets. The obtained results yield a full interpretation of their electronic absorption spectra, explain the spectral changes undergone upon reduction, give support to the occurrence of a bound excited state for the anionic species, and provide valuable information for the rationalization of the experimental data obtained with electron transmission spectroscopy.

## 1. Introduction

In the active field of molecular materials chemistry, organocyanide compounds play a major role as electron acceptor species. Molecules like tetracyanoethylene (TCNE), 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ), N,N'-dicyano-*p*-benzoquinodiimine (DCNQI), or 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ) form stable charge-transfer (CT) complexes and salts which have found a plethora of applications in the development of molecule-based conductors,<sup>1</sup> and magnets.<sup>2,3</sup> A thorough characterization of these molecules is of fundamental concern in order to understand the interesting bulk properties exhibited by the materials in which they take part and to design novel materials with better and enhanced characteristics.

TCNE, in particular, has attracted considerable attention. This extremely versatile organic molecule, which has become a key compound for the preparation of CT complexes exhibiting interesting magnetic behaviours,<sup>4</sup> can be considered as the prototype of cyano-based acceptors. Due to its small size, it represents a useful model for the theoretical study of the family of acceptors containing two dicyanomethylene groups. In this sense, the theoretical characterization of this molecule as well as the analysis of the changes undergone upon reduction is of special relevance.

The molecular structure and the stability of neutral and reduced TCNE have been recently studied by means of several theoretical procedures.<sup>5</sup> In the present work, we will focus on the description of the excited states of TCNE and its radical anion with the aim of interpreting the electronic absorption spectra. An in-depth knowledge of this spectroscopic property and its evolution with the oxidation state is particularly important for the characterization of the system. Indeed, the UV-vis spectrum is employed, for instance, as a fingerprint of the oxidation state of the TCNE unit,<sup>6</sup> and as a useful tool to determine the structure and the nature of the CT complexes in which this molecule participates,<sup>7</sup> to detect the formation of dimers,<sup>8,9</sup> or to analyze photo-induced electron transfer processes in molecular complexes.<sup>10</sup>

For the theoretical study of the electronically excited states, the complete active space method<sup>11</sup> combined with a second order perturbation approach (CASSCF/CASPT2)<sup>12-14</sup> has been chosen. This procedure has shown to provide accurate predictions and interpretations of the electronic spectra of organic molecules in numerous applications.<sup>15-17</sup>

## 2. Computational Details

The ground state geometries of TCNE and [TCNE]<sup>-</sup> have been optimized at the CASSCF level, including the  $\pi$  and  $\pi^*$  valence molecular orbitals (10 MOs) and 10(TCNE)/11(TCNE<sup>-</sup>) electrons in the active space ( $\pi$ -CASSCF). Atomic Natural Orbital (ANO) type basis sets contracted with the scheme [4s3p1d] have been used for carbon and nitrogen<sup>18</sup>. Calculations were carried out within the constraints of  $D_{2h}$  symmetry, since planar structures for neutral and radical monoanion TCNE have been well established both experimentally<sup>19-22</sup> and theoretically<sup>8,9,23-27</sup>. Standard orientations have been used for molecular axes.

For the computation of the vertical excitation energies, the basis set was supplemented with a set of specifically designed 1s1p1d Rydberg-type functions contracted from a set of 8s8p8d primitives, placed at the center of the molecule, according to the procedure explained elsewhere<sup>15</sup>. The electronic states have been calculated by means of the CASPT2 approach<sup>12-14</sup>. In this method, the first-order wave function and the second-order energy are calculated using the CASSCF wave function as reference. The  $\pi$ -valence active space was chosen to compute the  $\pi\pi^*$  transitions. Moreover, low-lying states described by  $\pi\sigma^*$  and  $\sigma\pi^*$  promotions have also been considered. In



such cases, the active space has been enlarged by including the required  $\sigma$  and  $\sigma^*$  orbitals. The final active spaces, the number of configuration state functions, and the number of state-averaged CASSCF roots are compiled in Table 1. The carbon and nitrogen 1s electrons were kept frozen in the form determined by the SCF wave function, and they were not included in the second-order correlation treatment. An imaginary shift of 0.1 had to be introduced when dealing with the  ${}^2B_{3u}$  and the  ${}^2B_{1u}(\pi\sigma^*)$  excited states in order to avoid singularities. All excitation energies have been obtained using the ground-state energy computed with the same active space employed in the calculation of the corresponding excited state. The CASSCF state interaction (CASSI) method<sup>28,29</sup> has been employed to compute the transition dipole moments. Energy differences corrected by CASPT2 correlation energies have been used in the oscillator strength formula.

#### INSERT TABLE 1

Adiabatic electron affinities were calculated as the ground-state energy difference between the neutral molecule and the anion at their respective CASSCF optimized geometries. For the charged species, besides the discrete valence temporary anion states, diffuse states described by a singly excited configuration involving a diffuse orbital were also obtained in some cases.

These solutions try to simulate the neutral molecule plus a free electron by putting the extra electron into the most diffuse orbital available. Thus, the computed energy for these states strongly depends on the diffuseness of the basis set employed. Therefore, the so-computed unstable solutions have not been further considered. All calculations have been performed with the MOLCAS-5.4 program package<sup>30</sup>.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Geometry and Electron Affinity.

The geometrical parameters for the ground states of TCNE ( $^1A_g$ ) and  $[TCNE]^-$  ( $^2B_{2g}$ ) computed at the CASSCF level are collected in Table 2, and correspond to the definitions depicted in Figure 1. Available experimental data are also included for the sake of comparison.

INSERT TABLE 2

INSERT FIGURE 1

The geometry optimized for TCNE, which is almost identical to that obtained by García-Cuesta *et al.*<sup>31</sup> using the same procedure and a 5s4p1d basis set, compares well with the structure obtained via gas-phase electron diffraction analysis<sup>32</sup>. The computed carbon-carbon bond lengths are in agreement with the experimental data. However, significant deviations are found for the C≡N bond distance; the computed result, 1.140 Å, is underestimated by 0.022 Å. A similar deviation, 0.023 Å, is found for  $[TCNE]^-$  when comparing the theoretical value to the experimental data derived from neutron diffraction analysis.<sup>22</sup> In this sense, it is worth recalling that the accurate determination of such a bond distance is

particularly difficult, since this parameter turns out to be very sensitive to the theoretical approach used in the calculations,<sup>5,31</sup> and also to the experimental technique employed for its determination.<sup>20-22,32-34</sup> Regarding the bond angles, the computed values are within one degree of the experimental data. The C-C≡N segment is predicted to deviate slightly from linearity, in line with previous theoretical results<sup>5,23,24,31</sup> and with the conclusions obtained through X-ray and neutron diffraction measurements.<sup>19,20,33</sup>

Addition of an electron to TCNE yields significant changes in the geometry (*cf.* Table 2). The computed  $r_1$  bond distance lengthens by ca. 0.06 Å, whereas  $r_2$  shortens by ca. 0.02 Å. The cyanide bond length ( $r_3$ ) is much less affected by the reduction process, becoming only 0.007 Å longer, whereas the bond angles remain virtually unaltered. Similar geometrical modifications were obtained in recent theoretical treatments<sup>5</sup> and are in accordance with the changes found experimentally.<sup>22</sup>

The vertical (VEA) and adiabatic electron affinity (AEA) of TCNE calculated at different levels of theory are shown in Table 2. The CASSCF AEA, 1.66 eV, underestimates the experimental value,  $3.17 \pm 0.2$  eV,<sup>35</sup> by 1.51 eV. However, when the dynamic correlation energy is added by means of the CASPT2 procedure, such a value is corrected, leading to a computed

result of 3.19 eV, which agrees with the experimental data. This behaviour, which has been also found for other electron acceptors such as *p*-benzoquinone,<sup>36</sup> reflects the importance of a balanced incorporation of the different correlation effects for the accurate computation of the electron affinity. A recent work<sup>5</sup> has shown the severe difficulties encountered by different theoretical approaches to provide accurate AEAs for TCNE. Only when a coupled-cluster treatment was carried out, the obtained results lay within the experimental interval. In the light of the present results, the CASPT2 method can be considered as a suitable alternative to compute such a molecular property.

### **3.2. Vertical Excited States of TCNE.**

Table 3 collects the vertical excitation energies and oscillator strengths obtained at the CASSCF/CASPT2 levels for the low-lying electronic states of TCNE, together with the available experimental data<sup>24,27</sup>. The most important electronic configurations and their weights in the CASSCF wave functions describing the ground and excited states of TCNE are summarized in Figure 2.

INSERT TABLE 3

INSERT FIGURE 2

The electronic absorption spectrum of TCNE recorded in acetonitrile shows an intense band at  $38300\text{ cm}^{-1}$  (4.75 eV), attributed to a  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition, with some fine structure tentatively assigned to coupling of the stretching of the C=C bond.<sup>24</sup> When registered in 1,2-dimethoxyethane, the band appears at  $39000\text{ cm}^{-1}$  (4.84 eV).<sup>27</sup> Another absorption feature has been observed at  $45700\text{ cm}^{-1}$  (5.67 eV) in acetonitrile, exhibiting one-fourth of the molar extinction coefficient corresponding to the intense band.<sup>24</sup>

According to the CASPT2 calculations, the lowest singlet excited state belongs to the  $1^1\text{B}_{1u}$  symmetry and is located 4.80 eV above the ground state. It represents the most intense transition with a computed oscillator strength  $f = 0.49$ . The CASSCF wave function is dominated by the promotion of an electron from the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) to the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO), both of  $\pi$  nature (see Figure 2), mainly involving the central ethylenic bond. Such an electronic transition is proposed to be responsible for the intense feature detected experimentally at 4.75-4.84 eV. Identical assignment was previously suggested on the basis of CCSDR(3) calculations, which gave a vertical excitation energy of 5.16 eV.<sup>31</sup>

In order of increasing energy, the following three excited states of TCNE are predicted to be the  $1^1B_{1g}$ ,  $1^1A_u$ , and  $1^1B_{2g}$  electronic states. At the CASPT2 level, they lie 5.13, 5.45, and 5.65 eV above the ground state, respectively. The transitions  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1g}$ ,  $1^1A_g \rightarrow 1^1A_u$ , and  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2g}$  are dipole forbidden, and the CASSCF wave functions of these states are mainly described as one-electron excitations from a doubly occupied  $\sigma$  orbital, centered on the cyanide moieties, to the  $\pi^*$  LUMO (see Figure 2).

Three additional excitations have been calculated at energies lower than 6 eV using the CASPT2 method (see Table 2). However, only that placed at 5.76 eV has a noticeable intensity. It corresponds to the  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$   $\pi-\pi^*$  transition and its oscillator strength,  $f = 0.11$ , is around one-fourth of the value computed for the most intense band. The configuration with the largest weight in the CASSCF wave function represents a one-electron promotion from a  $\pi$  orbital centered in the  $C\equiv N$  groups ( $1a_u$ ) to the LUMO ( $2b_{2g}$ ). Besides this excitation, two additional transitions,  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{3u}$  and  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{3g}$ , are located in the same energy interval. The former, computed at 5.77 eV, is dipole allowed, although the oscillator strength is extremely small, and the corresponding wave function can be described as a single excitation from the  $7b_{1u}$   $\sigma$  orbital to the LUMO. The latter is, however,

dipole forbidden. It is calculated at 5.84 eV and the wave function is mainly described as the promotion of one electron from the  $1b_{1g}$   $\pi$  orbital to the LUMO. As mentioned above, the UV-vis spectrum of TCNE recorded in acetonitrile shows a weak feature in this energy region, with the maximum detected at 5.67 eV.<sup>24</sup> Such an electronic absorption has never been assigned theoretically. According to our results, this feature should be attributed to the  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$  transition, since the contribution of the other two excitations is expected to be negligible.

### 3.3. Vertical Excited States of $[TCNE]^-$ .

The results obtained at the CASSCF/CASPT2 level for the low-lying states of  $[TCNE]^-$ , together with the available experimental data, are collected in Table 4. The corresponding wave functions are schematized in Figure 3.

INSERT TABLE 4

INSERT FIGURE 3

The ground state of  $[TCNE]^-$  belongs to the  $^2B_{2g}$  symmetry. The wave function is dominated by a single configuration built by adding an extra electron to the  $2b_{2g}$   $\pi^*$  orbital of the neutral molecule. This orbital, the LUMO of TCNE, becomes now the Singly Occupied Molecular Orbital



(SOMO) of the radical anion. At the CASPT2 level, three intense absorptions are calculated at 3.05, 5.56, and 5.89 eV, exhibiting oscillator strengths of 0.26, 0.34, and 0.22, respectively. The lowest-energy excitation corresponds to a  $1^2B_{2g} \rightarrow 1^2B_{3u}$  transition which arises from the promotion of an electron from the doubly occupied  $\pi$  ( $2b_{3u}$ ) orbital to the singly occupied  $\pi^*$  ( $2b_{2g}$ ) orbital. Such a promotion is identical to that describing the lowest-energy excitation of the neutral molecule,  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$ , calculated at 4.80 eV. In terms of a simple molecular orbital picture, the large bathochromic shift observed for this absorption when passing from TCNE to  $[TCNE]^-$  can be explained by the decrease of the gap between the filled  $2b_{3u}$  and the singly occupied  $2b_{2g}$  orbitals (the HOMO and the LUMO of TCNE, respectively). The electronic absorption with the largest oscillator strength, computed at 5.56 eV, corresponds to a  $1^2B_{2g} \rightarrow 2^2A_u$  transition. Two configurations are mainly involved in this excited state:  $SOMO \rightarrow 2a_u$  and  $1a_u \rightarrow SOMO$  (see Figure 3). The band calculated at 5.89 eV corresponds to a  $1^2B_{2g} \rightarrow 2^2B_{3u}$  transition. The CASSCF wave function of this excited state also exhibits a multiconfigurational character [ $2b_{2g} \rightarrow 3b_{3u}$  (35%),  $1b_{3u} \rightarrow 2b_{2g}$  (25%)].

Two additional dipole-allowed transitions are found below 6 eV (see Table 4): that computed at 3.67 eV, and described as a  $\pi \rightarrow \sigma^*$  transition to the  $1^2B_{1u}$  state, has a negligible intensity. By contrast, that calculated at 4.59 eV,  $1^2B_{2g} \rightarrow 1^2A_u$ , which involves one-electron promotions between orbitals of  $\pi$  symmetry, is predicted to have a small but significant oscillator strength.

As can be seen in Table 4, five dipole-forbidden transitions are also computed in the energy range studied. They are transitions from the ground electronic state to the  $1^2A_g$ ,  $1^2B_{1g}$ ,  $1^2B_{2u}$ ,  $1^2B_{3g}$ , and  $2^2A_g$  excited states, and they are computed at 3.71, 4.14, 4.75, 5.76, and 5.92 eV, respectively. The first two states are characterized by a single-electron excitation from the SOMO to a higher-energy empty orbital. The  $1^2B_{2u}$  state has a strong multiconfigurational character and the main contributors to the wave function are the  $\pi \rightarrow \sigma^*$  excitations from the SOMO to the  $7b_{2u}$  and  $8b_{2u}$   $\sigma^*$  orbitals (see Figure 3). The two remaining states can be described as a one-electron promotion from a  $\sigma$  occupied orbital to the SOMO.

The experimentally observed electronic spectrum of  $[TCNE]^-$  presents significant differences with respect to that of the neutral molecule. Whereas TCNE does not absorb in the visible region, the radical anion shows a

structured band with the maximum at *ca.* 2.90 eV.<sup>24,27,37,38</sup> In the light of the CASPT2 results, such a feature is unequivocally assigned to the  $1^2B_{2g} \rightarrow 1^2B_{3u}$  transition, computed at 3.05 eV. Such an assignment agrees with that previously suggested by Okumura *et al.*<sup>38</sup> on the basis of Configuration Interaction Singles (CIS) calculations. However, the excitation energy calculated with the CIS method, 3.40 eV, showed a significant deviation with respect to the experimental value. At higher energies, Dixon and Miller<sup>24</sup> reported the occurrence of a partially structured absorption beginning near 42000  $\text{cm}^{-1}$ , with the most intense peaks at 5.5–5.8 eV. Their molar extinction coefficients approximately double those registered for the maximum of the band observed in the visible region (see Table 4). Dixon and Miller suggested that the feature could be probably attributed to a promotion from the SOMO to the unoccupied orbitals.<sup>24</sup> According to the results obtained in the present work, two electronic transition contribute to the absorption profile observed in this region. They are the  $1^2B_{2g} \rightarrow 2^2A_u$  and  $1^2B_{2g} \rightarrow 2^2B_{3u}$  excitations, computed at 5.56 and 5.89 eV. As mentioned above, the wave functions of these excited states are not mainly described by a unique configuration, but by a combination of two configurations: a one-electron promotion from the

SOMO to an empty orbital and another promotion from a doubly occupied orbital to the SOMO.

In addition to the intense bands, the CASPT2 calculations predict the occurrence of a very weak absorption at 4.59 eV. The UV-vis spectrum of the charge-transfer salt composed of the cation of decamethylcobaltocene and  $[\text{TCNE}]^-$  in acetonitrile presents a strong absorption in this region, attributable to the cation.<sup>24</sup> Consequently, the weak absorption could be probably masked by this intense band. A feature in this spectral region has been also observed by Bock and Kleine<sup>27</sup> in their redox titration measurements carried out in 1,2-dimethoxyethane. In this case, it has been suggested that a donor-acceptor complex formed by TCNE or  $[\text{TCNE}]^-$  with the solvent is responsible for such an absorption. According to our results, the  $1^2\text{B}_{2g} \rightarrow 1^2\text{A}_u$  transition of  $[\text{TCNE}]^-$  might also contribute to the signal detected.

When dealing with the electronic structure of anions, it is interesting to determine whether the excited states are bound or not. Valence bound excited states are rare for molecular anions, because their existence requires a high electron binding energy and low-lying excited states in the anion. They have been observed in molecular systems which satisfy such

conditions, like the radical anions of TCNQ, 2,5-dimethyl-N,N'-dicyanoquinodimimine, chloranil, and hexacyanobutadiene.<sup>39,40</sup> On the basis of the high AEA of TCNE, and the occurrence of a relatively low-lying absorption band in the electronic spectrum of [TCNE]<sup>-</sup>, Brinkman *et al.*<sup>39,40</sup> predicted that [TCNE]<sup>-</sup> should have a bound excited electronic state. The fact that the onset for electron detachment measured by photodetachment was much lower than the electron affinity provided further support to this possibility. Indeed, they suggested that the low-energy photodetachment detected occurs by means of a two-photon mechanism via an excited electronic state. To our knowledge, no theoretical calculation has been performed in order to confirm or discard such a hypothesis. In order to throw some light into this open question, we have calculated the ground state of neutral TCNE at the optimized geometry of the radical anion. The vertical detachment energy is computed to be 3.15 eV at the CASPT2 level. Therefore, the lowest-lying excited state of [TCNE]<sup>-</sup> ( $1^2B_{3u}$ ), located at 3.05 eV, is placed below the ground state of the neutral molecule, giving further support to the prediction and interpretations made by Brinkman *et al.* several years ago.

The remaining excited states lie above the detachment threshold, representing temporary negative ion states, which will be unstable with

respect to the ground state of the neutral molecule and a free electron. The  $1^2B_{1u}$ ,  $1^2A_g$ ,  $1^2B_{1g}$ , and  $1^2B_{2u}$  states represent shape resonances, since they are described by external excitations of the unpaired electron of the SOMO to higher-lying virtual orbitals. The  $1^2B_{3g}$  and  $2^2A_g$  states can be labeled as core-excited resonances, because they can be seen as arising from the attachment of an electron to an excited state of the neutral molecule. Furthermore, since they are located below the parent state of the neutral molecule, these core-excited resonances can be classified as Feshbach resonances. As regards the wave functions of the  $^2A_u$  and the  $2^2B_{3u}$  states, they show a significant mixing of both external and internal one-electron promotions.

#### **3.4. Excited States of [TCNE]<sup>-</sup> at the Geometry of Neutral TCNE.**

Electron transmission spectroscopy (ETS)<sup>41</sup> is a useful technique to characterize the temporary anion states of molecules in the gas phase. By employing this technique, Burrow *et al.*<sup>42</sup> have provided valuable information about the energetic position of the excited states of [TCNE]<sup>-</sup>. To obtain theoretical results directly comparable to the experimental data, the low-lying excited states of [TCNE]<sup>-</sup> were recalculated at the optimized geometry of the ground state of neutral TCNE. The attachment energies

(AE), that is, the energy differences between the anion states and the ground state of the neutral system, were further calculated. The CASPT2 results are collected in Table 5. The weights of the different configurations in the CASSCF wave functions are indicated in Figure 3 within parentheses.

#### INSERT TABLE 5

The lowest-energy state of the anion at the geometry of the neutral molecule is computed to be  $1^2B_{2g}$ , lying 2.91 eV below the ground state of TCNE. It has therefore undergone a destabilization of 0.28 eV with respect to the equilibrium geometry. As regards the excited states, their energetic ordering becomes altered upon modification of the structural parameters. This is due to the very different effect that the geometric variations have on the energy of the states. All of them become destabilized in a total energy scale except the  $1^2A_g$  state, which is computed nearly at the same position. For the remaining states, the energy increase goes from 0.05 eV, in the case of the  $1^2B_{2u}$  state, to 0.74 eV for  $1^2B_{3u}$ . The relative energy of the lowest-lying excited state at the optimized geometry of the radical anion,  $1^2B_{3u}$ , with respect to the ground state increases from 3.05 to 3.51 eV. However, it decreases for the  $1^2A_g$  state from 3.71 to 3.41 eV. Consequently, the latter becomes the lowest-lying excited state at the

optimized geometry of the neutral molecule. It is worth saying that, at this geometry, no excited state is calculated to lie below the ground state of the TCNE. In other words, at the equilibrium geometry of the ground state of the neutral species, no bound excited state of the anion is computed at the CASPT2 level.

From the comparison between Tables 4 and 5, it can be observed that the  $2^2A_u$  and  $2^2B_{3u}$  states have changed their positions. The relative energy of the former increases by 0.25 eV, while it decreases for the latter by 0.14 eV. Hence, such states, whose energy difference was 0.33 eV at the optimized geometry of  $[TCNE]^-$ , become quasi-degenerate at the geometry of the neutral system.

According to the computed attachment energies, the temporary anion states of  $[TCNE]^-$  can be classified into three groups: the states with AE below 2 eV, those with values between 2 and 3 eV, and those lying more than 3 eV above the ground state of TCNE. The first group comprises three states of  $\pi \rightarrow \sigma^*$  nature ( $1^2A_g$ ,  $1^2B_{1u}$ , and  $1^2B_{2u}$ ), and other three states of  $\pi \rightarrow \pi^*$  nature ( $1^2B_{3u}$ ,  $1^2B_{1g}$ , and  $1^2A_u$ ). The  $\pi \rightarrow \sigma^*$  states are shape resonances (*cf.* Figure 3), and among the  $\pi \rightarrow \pi^*$  states, the  $1^2B_{3u}$  state can be considered as a Feshbach resonance, and the  $1^2B_{1g}$  and  $1^2A_u$  are shape ones. The second



group is formed by two  $\pi \rightarrow \pi^*$  states, the  $2^2B_{3u}$  and the  $2^2A_u$ , both showing a multiconfigurational character. Two  $\sigma \rightarrow \pi^*$  states,  $1^2B_{3g}$  and  $2^2A_g$ , constitute the third group, being both Feshbach resonances.

The ET spectrum of TCNE in the energy region studied displays a series of weak features at 0.50, 0.96, 1.23, 1.53, 1.73, and 2.05 eV, and a broad resonance at 2.6 eV<sup>42</sup>. Burrow *et al.*<sup>42</sup>, proposed an assignment based on molecular orbital (MO) calculations at the HF/3–21G level. However, it has been previously shown that an interpretation based on a simple MO model can be misleading, since the configuration mixing in the wave functions of the excited states can be relevant.<sup>36</sup> According to the CASPT2 results, the six electronic states calculated below 2 eV are candidates for the assignment of the resonances detected in the range 0.5–2.05 eV (see Table 6). The feature observed at 2.6 eV could be related to the  $2^2B_{3u}$  and  $2^2A_u$  states, computed at 2.84 and 2.90 eV, respectively. No experimental feature, which might be attributed to the resonances computed at 3.14 and 3.43 eV, has been detected in the energy region between 3 and 4 eV. Additional experimental information concerning the nature of the resonances observed would be extremely valuable in order to provide more precise assignments.

## 4. Conclusions

Geometries of neutral and monoanion TCNE have been optimized at the CASSCF level. The results compare well with the available experimental data although significant differences are found for the C≡N bond distances. Addition of one electron to neutral TCNE results in substantial changes on the geometrical parameters, specially for the central C=C bond, which is enlarged by *ca.* 0.06 Å. The adiabatic electron affinity computed at the CASPT2 level is in agreement with the experimental value.

The low-lying excited states of TCNE and its radical anion have been computed at the CASSCF/CASPT2 level. The theoretical analysis of the vertical excited states of TCNE enables the understanding of the main features of its electronic spectrum. The most intense band, recorded at 4.75 eV in acetonitrile, is assigned to the  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u} \pi \rightarrow \pi^*$  transition, computed at 4.80 eV and mainly involving the promotion of one electron from the HOMO to the LUMO. The weak absorption detected at 5.67 eV has been assigned for the first time; it has been attributed to the  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u} \pi \rightarrow \pi^*$  transition, computed at 5.76 eV.

The calculations performed for the electronic states of [TCNE]<sup>-</sup> provide a full interpretation of the experimental data and allow to rationalize the changes in

the electronic spectrum when reducing TCNE. In the visible region, an electronically excited state with a large oscillator strength, namely  $1^2B_{3u}$ , is placed at 3.05 eV. It is responsible for the absorption band observed at 2.90 eV. At higher energies, the  $2^2A_u$  and the  $2^2B_{3u}$  excited states are predicted to account for the feature observed at 5.5–5.8 eV. All these states exhibit  $\pi \rightarrow \pi^*$  character. Another dipole-allowed transition with a very small but non-negligible oscillator strength is predicted at 4.59 eV.  $[TCNE]^-$  possesses an electronic excited state,  $1^2B_{3u}$ , located below the vertical detachment energy, giving support to the prediction by Brinkmann *et al.*<sup>39,40</sup> concerning the existence of a bound excited electronic state for this system.

The calculation of the excited states of  $[TCNE]^-$  at the geometry of TCNE made possible to throw some light into the interpretation of the experimental data obtained with electron transmission spectroscopy. The  $1^2A_g$ ,  $1^2B_{3u}$ ,  $1^2B_{1u}$ ,  $1^2B_{1g}$ ,  $1^2A_u$ , and  $1^2B_{2u}$  states are candidates for the assignment of the six features detected in the range 0.5–2.1 eV. The broad resonance observed at 2.6 eV could be related to the  $2^2B_{3u}$  and  $2^2A_u$  states, computed at 2.84 and 2.90 eV, respectively.

## **5. Acknowledgements**

This work was supported by the Ministerio de Ciencia y Tecnología of Spain through the projects BQU2002-10656-E and BQU2003-05111. B.M. acknowledges the Ministerio de Educación, Cultura y Deporte of Spain for a doctoral grant.

## References

- [1] H.S. Nalwa (ed.), *Handbook of organic conductive molecules and polymers* (Vol. 1). Wiley, Chichester, **1997**.
- [2] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [3] J.S. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4392.
- [4] J.S. Miller, A.J. Epstein, *Chem. Commun.* **1998**, 1319.
- [5] B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela, E. Ortí, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 376.
- [6] H. Hartmann, B. Sarkar, W. Kaim, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 100.
- [7] M.-S. Liao, Y. Lu, V.D. Parker, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8939.
- [8] J.J. Novoa, P. Lafuente, R.E. Del Sesto, J.S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2540.
- [9] R.E. Del Sesto, J.S. Miller, P. Lafuente, J.J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4894.
- [10] X.-Y. Li, C.-X. Hu, *J. Comp. Chem.* **2002**, *23*, 874.
- [11] B.O. Roos, The complete active space self-consistent field method and its application in electronic structure calculations in *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry – II*, (Ed.:

- K. P. Lawley), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **1987**, Chapter 69, p. 399.
- [12] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, A.J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- [13] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- [14] K. Andersson, B.O. Roos, Multiconfigurational second-order perturbation theory in *Modern Electron Structure Theory, Vol. 2, Part I* (Ed.: R. Yarkony) Advanced Series in Physical Chemistry; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, **1995**, p 55.
- [15] B.O. Roos, M.P. Fülcher, P.-Å. Malmqvist, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, Theoretical studies of electronic spectra of organic molecules, in *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, (Ed.: S. R. Langhoff), Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1995**, p. 357.
- [16] B.O. Roos, K. Andersson, M.P. Fülcher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, Multiconfigurational perturbation theory: Applications in electronic spectroscopy, in *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics*, (Ed.: I. Prigogine, S.A. Rice), John Wiley & Sons, New York, **1996**, Vol. XCIII, p. 219.
- [17] M. Merchán, L. Serrano-Andrés, M.P. Fülcher, B.O. Roos, Multiconfigurational perturbation theory applied to excited states of organic compounds, in *Recent Advances in Multireference Theory*, (Ed.:

- K. Hirao), World Scientific Publishing, Singapore, **1999**, Vol. IV, p. 161.
- [18] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 291.
- [19] R.G. Little, D. Pautler, P. Coppens, *Acta Cryst. B* **1971**, 27, 1493.
- [20] P. Becker, P. Coppens, F.K. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7604.
- [21] J.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.M. Reiff, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 769.
- [22] A. Zheludev, A. Grand, E. Ressouche, J. Schweizer, B. Morin, A.J. Epstein, D.A. Dixon, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7243.
- [23] N.R. Brinkmann, J.C. Rienstra-Kiracofe, H.F. Schaefer, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 663.
- [24] D.A. Dixon, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3656.
- [25] B. Uno, N. Okomura, *Chem. Lett.* **1999**, 1167.
- [26] K.E. Wise, R.A. Wheeler, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8279.
- [27] H. Bock, M. Kleine, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 516.
- [28] P.-Å. Malmqvist, *Int. Quantum Chem.* **1986**, 30, 479.
- [29] P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 155, 189.
- [30] K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M.R.A. Blomberg, D.L. Cooper, M.P. Fülcher, C. de Graaf, B.A. Hess, G. Karlström, R. Lindh,

- P.-Å. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrády, J. Olsen, B.O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P.E.M. Siegbahn, J. Ståhring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, MOLCAS Version 5.4, University of Lund, Lund (Sweden), **2002**.
- [31] I. GarcíaCuesta, A.M.J. Sánchez de Merás, H. Koch, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8216.
- [32] H. Hope, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1057.
- [33] U. Drück, H. Guth, *Z. Kristallogr.* **1982**, *161*, 103.
- [34] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1992**, *614*, 109.
- [35] S. Chowdhury, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5453.
- [36] R. PouAmérigo, L. SerranoAndrés, M̃ Merchán, E. Ortí, N. Forsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6067.
- [37] O.W. Webster, W. Mahler, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3678.
- [38] N. Okumura, M. Goto, B. Uno, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 537.
- [39] E.A. Brinkman, E. Günther, J.I. Brauman, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6185.
- [40] E.A. Brinkman, E. Günther, O. Schafer, J. I. Brauman, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1840.
- [41] L. Sanche, G. J. Schulz, *Phys. Rev. A* **1972**, *5*, 1672.



- [42] P.D. Burrow, A.E. Howard, A.R. Johnston, K.D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7570.

Table 1. CASSCF wave functions employed to compute the electronic states of TCNE and [TCNE]<sup>-</sup>.

active space <sup>[a]</sup>	states	config. <sup>[b]</sup>	N <sub>states</sub> <sup>[c]</sup>
TCNE			
10/03020302	<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	4936	2
	<sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	4816	1
	<sup>1</sup> B <sub>1u</sub>	4836	2
	<sup>1</sup> B <sub>3g</sub>	4816	1
14/23022302	<sup>1</sup> B <sub>3u</sub>	344880	1
	<sup>1</sup> B <sub>2g</sub>	344880	1
14/03220322	<sup>1</sup> B <sub>1g</sub>	344880	1
	<sup>1</sup> A <sub>u</sub>	344880	1
TCNE <sup>-</sup>			
11/03020302	<sup>2</sup> B <sub>2g</sub>	6940	1
	<sup>2</sup> B <sub>1g</sub>	6920	1
11/04020302	<sup>2</sup> B <sub>3u</sub>	26176	3
11/03030302	<sup>2</sup> A <sub>u</sub>	26136	3
11/43020302	<sup>2</sup> A <sub>g</sub>	322548	4
11/03020302	<sup>2</sup> B <sub>2u</sub>	41972	2
11/03022302	<sup>2</sup> B <sub>1u</sub>	41972	2
13/13020302	<sup>2</sup> A <sub>g</sub>	8690	1
13/03120302	<sup>2</sup> B <sub>2u</sub>	8690	1
13/03021302	<sup>2</sup> B <sub>1u</sub>	8690	1
13/03020312	<sup>2</sup> B <sub>3g</sub>	8690	1

[a] Number of active electrons/number of active orbitals belonging to the irreducible representations a<sub>g</sub>, b<sub>3u</sub>, b<sub>2u</sub>, b<sub>1g</sub>, b<sub>1u</sub>, b<sub>2g</sub>, b<sub>3g</sub>, and a<sub>u</sub>, respectively, of the *D*<sub>2h</sub> point group. [b] Number of Configuration State Functions (CSFs). [c] Number of stateaveraged CASSCF roots.

Table 2. Geometrical parameters for the ground states of tetracyanoethylene (TCNE),  $1^1A_g$ , and its radical anion (TCNE $^-$ ),  $1^2B_{2g}$ , optimized at the  $\pi$ -CASSCF level, and vertical and adiabatic electron affinities of TCNE (VEA and AEA, respectively).

Parameter <sup>[a]</sup>	[TCNE]		[TCNE] $^-$	
	CASSCF	GED <sup>[b]</sup>	CASSCF	ND <sup>[d]</sup>
$r_1$ (C=C)	1.356	1.357	1.420	1.429
$r_2$ (C–C)	1.436	1.435	1.417	1.406
$r_3$ (C $\equiv$ N)	1.140	1.162	1.147	1.170
$\theta_1$ (C–C=C)	121.7	121.1	121.9	120.7
$\theta_2$ (C–C $\equiv$ N)	179.2	180.0 <sup>[c]</sup>	179.3	179.0
	VEA (CASSCF) = 1.52 eV VEA (CASPT2) = 2.91 eV		AEA (CASSCF) = 1.66 eV AEA (CASPT2) = 3.19 eV AEA (exp) = 3.17 $\pm$ 0.2 eV <sup>[e]</sup>	

[a] Bond lengths in Å and angles in deg. [b] Values obtained from gas-phase electron diffraction analysis<sup>[32]</sup>. [c] Assumed value. [d] Values obtained from neutron diffraction analysis<sup>[22]</sup>. [e] Determined from gas-phase electron-transfer equilibria<sup>[35]</sup>.

Table 3. Vertical excitation energies (in eV) and oscillator strengths ( $f$ ) for the low-lying electronic states of TCNE. Experimental data are also included.

State	CASSCF	CASPT2	$f$	Exp <sup>[a]</sup> .
$1^1A_g$ (ground state)				
$1^1B_{1u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.23	4.80	0.4947	4.75 (16750) 4.84 <sup>[b]</sup> (7940)
$1^1B_{1g}(\sigma \rightarrow \pi^*)$	7.17	5.13	forbidden	
$1^1A_u(\sigma \rightarrow \pi^*)$	7.59	5.45	forbidden	
$1^1B_{2g}(\sigma \rightarrow \pi^*)$	7.96	5.65	forbidden	
$1^1B_{2u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.11	5.76	0.1065	5.67 (4540)
$1^1B_{3u}(\sigma \rightarrow \pi^*)$	7.92	5.77	0.0001	
$1^1B_{3g}(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.14	5.84	forbidden	

[a] Absorption maxima in acetonitrile taken from reference [24] unless otherwise stated. Molar extinction coefficients  $\epsilon$  (in  $M^{-1}cm^{-1}$ ) are indicated within parentheses. [b] Absorption maximum in 1,2-dimethoxyethane taken from reference [27].

Table 4. Vertical excitation energies (in eV) and oscillator strengths ( $f$ ) for the low-lying electronic states of [TCNE]. Experimental data are also included.

State	CASSCF	CASPT2	$f$	Exp <sup>[a]</sup> .
$1^2B_{2g}$ (ground state)				
$1^2B_{3u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.17	3.05	0.2587	2.90 (7943)
$1^2B_{1u}(\pi \rightarrow \sigma^*)$	4.21	3.67	$<10^{-4}$	
$1^2A_g(\pi \rightarrow \sigma^*)$	4.22	3.71	forbidden	
$1^2B_{1g}(\pi \rightarrow \pi^*)$	5.11	4.14	forbidden	
$1^2A_u(\pi \rightarrow \pi^*)$	5.71	4.59	0.0178	
$1^2B_{2u}(\pi \rightarrow \sigma^*)$	5.24	4.75	forbidden	
$2^2A_u(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.93	5.56	0.3436	5.5-5.8 (15849- 19953)
$1^2B_{3g}(\sigma \rightarrow \pi^*)$	7.27	5.76	forbidden	
$2^2B_{3u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.37	5.89	0.2218	5.5-5.8 (15849- 19953)
$2^2A_g(\sigma \rightarrow \pi^*)$	7.72	5.92	forbidden	

[a] Absorption maxima in acetonitrile taken from ref. [24]. Molar extinction coefficients ( $M^{-1}cm^{-1}$ ) are indicated within parentheses.

Table 5. CASPT2 attachment energies (AE) of TCNE<sup>[a]</sup>.

State	AE (eV)	relative energy (eV)
$1^2B_{2g}$ (ground state)	-2.91	0
$1^2A_g$ ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	0.50	3.41
$1^2B_{3u}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	0.60	3.51
$1^2B_{1u}$ ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	0.90	3.81
$1^2B_{1g}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	1.11	4.02
$1^2A_u$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	1.57	4.48
$1^2B_{2u}$ ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ )	1.61	4.52
$2^2B_{3u}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2.84	5.75
$2^2A_u$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	2.90	5.81
$1^2B_{3g}$ ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )	3.14	6.05
$2^2A_g$ ( $\sigma \rightarrow \pi^*$ )	3.43	6.34

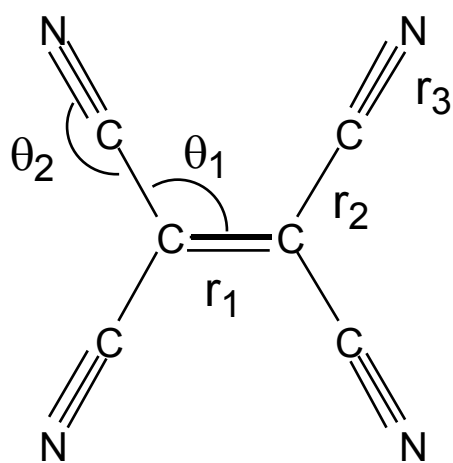
[a] The AE is the energy difference between the anion state and the ground state of the neutral molecule, both computed at the CASSCF optimized geometry of the neutral system.

## Figure Captions

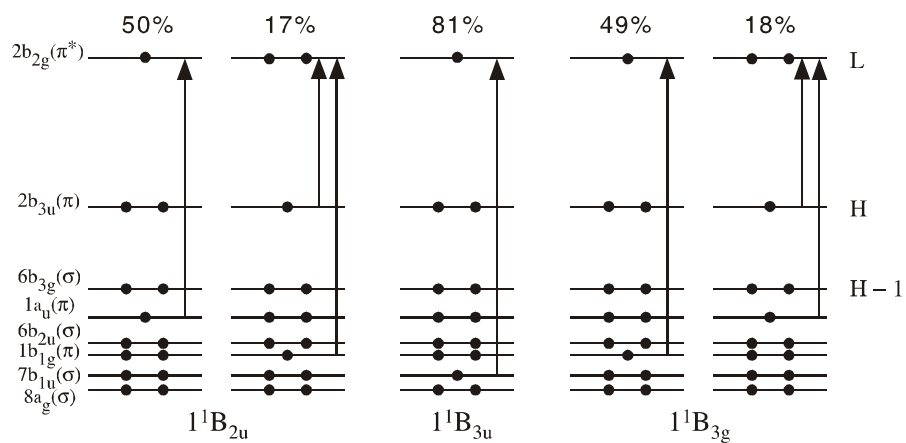
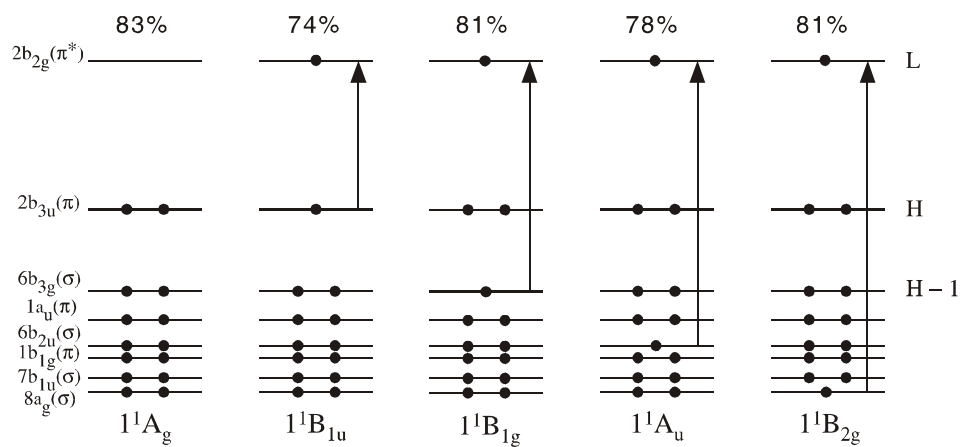
Figure 1. Structural parameters of tetracyanoethylene (TCNE).

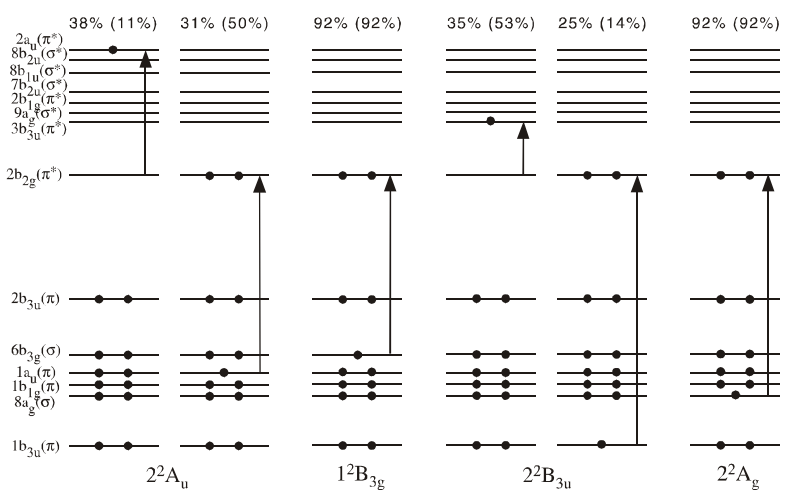
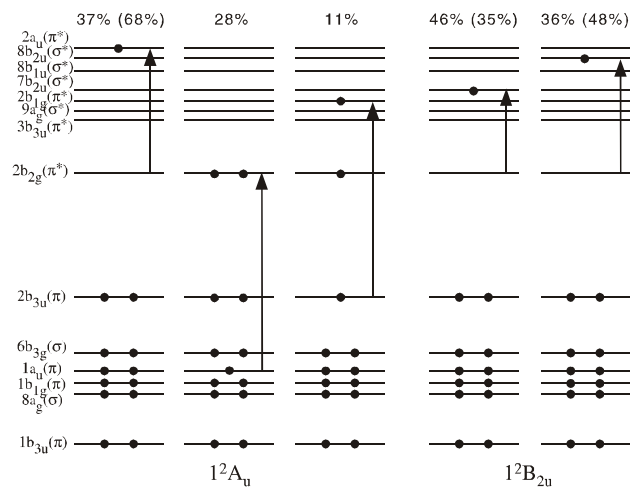
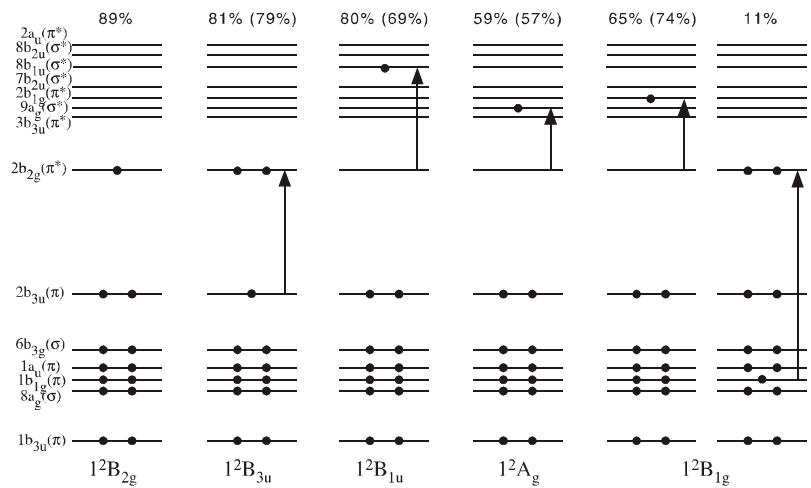
Figure 2. The most important electronic configurations in the CASSCF wave function for the low-lying states of tetracyanoethylene. The orbital occupation and the weight in the wave function are given.

Figure 3. The most important electronic configurations in the CASSCF wave function for the low-lying states of the tetracyanoethylene radical anion. The orbital occupation and the weight in the wave function are given. The weights obtained at the optimized geometry of neutral tetracyanoethylene are indicated within parentheses.









## ARTÍCULO III

“On the Electron Affinity of TCNQ”.

B. Milián, R. Pou-Américo, R. Viruela and E. Ortí.

*Chem. Phys. Lett.*, 391 (2004) 148.

[doi:10.1016/j.cplett.2004.04.102](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.04.102)

## ARTÍCULO IV

"A Theoretical Study of Neutral and Reduced  
Tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ)".

B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela and E. Ortí.

*J. Mol. Struct., THEOCHEM*, (in press).

A theoretical study of neutral and reduced tetracyano-*p*-  
quinodimethane (TCNQ).

Begoña Milián, Rosendo Pou-Amérigo\*, Rafael Viruela, and Enrique Ortí  
Departament de Química Física  
Institut de Ciència Molecular  
Universitat de València  
Dr. Moliner, 50  
ES-46100 Burjassot (València)  
Spain

September 5, 2003

\*Corresponding author. Fax: +34 963543156; e-mail address: rosendo.pou@uv.es

## Abstract

The molecular structure of neutral, anionic, and dianionic tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ), as well as the electron affinity of TCNQ, have been studied with HF, MP2, and different density functional theory (DFT) procedures. The optimized geometries compare well with the available experimental data, although the C≡N bond distance is not correctly described at the MP2 level. The calculated parameters are rather insensitive to the basis set employed, and the addition of diffuse functions does not yield significant changes. When the extra electrons are added, the central ring of TCNQ progressively becomes more aromatic. Compared with the CCSD(T) estimate, the value of the adiabatic electron affinity is overestimated at the DFT level. The B3P86 functional leads to the largest deviations, higher than 1 eV, whereas the BLYP functional affords the best results. At the MP2 level, the value obtained after projection of the major spin contaminating component (PMP2) is in good agreement with the CCSD(T) result. Single-point PMP2 calculations over DFT-optimized geometries are suggested as a low-cost alternative strategy to study more extended systems.

## 1. Introduction

7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) has attracted special attention in the field of molecular materials since the discovery, in 1973, of the first true organic metal, namely, the charge-transfer complex formed by this molecule and tetrathiafulvalene [1]. During the last decades, TCNQ has been extensively derivatized in the search for new organic conducting solids [2]. More recently, the advances in the design of novel organic molecules containing electron donor and electron acceptor moieties have aroused renewed interest in TCNQ and its derivatives. Donor-acceptor molecular systems exhibit a wide variety of potential applications, such as molecular electronic devices, materials for non-linear optics, artificial photosynthetic systems, semiconducting materials, etc... [2]. TCNQ-type species can participate in such systems as the electron-acceptor component. Thus, considerable efforts have been devoted to the synthesis of new TCNQ derivatives, which could lead to materials with enhanced characteristics. In this task, a thorough knowledge of the electron accepting ability of the considered molecules is of fundamental concern. This property plays a crucial role in the charge transfer processes which are behind the interesting features exhibited by the compounds in which these species take part.

As a measure of the electron accepting ability, the calculation of the electron affinity is an essential part of the theoretical characterization of acceptor systems. Nevertheless, the computation of such a molecular property turns out to be particularly challenging, because the choice of large one-electron basis sets and a balanced incorporation of the correlation effects are indispensable requirements for achieving accurate results [3,4]. In this regard, the use of coupled cluster (CC) methodologies together with flexible basis sets including diffuse functions has proven to be a successful strategy [5]. However, when the size of the system increases, this approach is severely hampered by computational limitations.

The objective of the present contribution is the calibration of several less demanding theoretical procedures and basis sets, for which the computation of the electron affinity of large acceptors can be feasible at present. TCNQ has been chosen for this study, since it represents a simple model of tetracyano-substituted systems which are widely used in electroactive molecular materials. The analysis will focus on the performance of MP2 and density functional theory (DFT) methods, taking as a reference the electron affinity calculated with CC procedures, such as CCSD and CCSD(T). These approaches have provided values within *ca.* 0.2 eV of experiment for another tetracyano-substituted compound like tetracyanoethylene (TCNE)



[6].

## 2. Computational details

Geometrical parameters and electron affinities have been computed at the HF, DFT, and MP2 levels of theory. For the DFT calculations, the pure gradient-corrected BP86 and BLYP functionals and the B3P86 and B3LYP hybrid functionals are employed [7-11]. In order to analyze the effect of the basis set, the Pople's standard split-valence plus polarization 6-31G\* and 6-31G\*\* basis sets were used. These were progressed to a triple-zeta valence plus polarization basis 6-311G(d,p), and further enlarged by including additional polarization functions (6-311G(3d,p)), or diffuse functions (6-311++G(d,p)) [12,13]. In addition, the Dunning's correlation-consistent basis sets cc-pVDZ and aug-cc-pVDZ (augmented with diffuse functions) were tested [14,15]. Neutral molecules and dianions were computed within the spin-restricted formalism, while the spin-unrestricted approximation was used for singly charged anions. The projected MP2 method (PMP2), in which the major spin contaminating component is projected out, has been also employed for the anion. Additional single-point calculations at the B3LYP/cc-pVDZ optimized geometry have been carried out with the MP2 method using a variety of basis sets, in order to test whether such a methodology can be reliable enough to predict electron affinities at a low

computational cost.

Experimental X-ray data [16-18] and previous theoretical analyses [19,20] indicate that neutral and charged TCNQ possess essentially  $D_{2h}$  planar molecular structures. Therefore, geometry optimizations for such species have been performed within  $D_{2h}$  constraints.

Adiabatic electron affinities were calculated as the energy difference between the neutral molecule and the anion at their corresponding optimized geometries. All calculations have been performed using the GAUSSIAN 98 package [21].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Molecular Structure

The geometries of neutral and reduced TCNQ have been calculated using a variety of methods. Table 1 reports the structural parameters of TCNQ, TCNQ<sup>-</sup>, and TCNQ<sup>2-</sup>, optimized at the B3LYP level using seven different basis sets. Table 2 collects the bond distances calculated at the HF, B3LYP, B3P86, and MP2 levels of theory, using the aug-cc-pVDZ basis set. Experimental data are included for the sake of comparison. Geometrical parameters are denoted following the definitions pictured in Fig. 1.

INSERT TABLE 1

INSERT TABLE 2

INSERT FIGURE 1

As shown in Table 1, the structural parameters are rather insensitive to the basis set. Among Pople's basis sets, the maximum differences for the bond lengths are found for  $R_5$  (0.011 Å). When comparing the results for the angles, the maximum differences appears for  $\alpha_3$  (0.3°). Similar results are obtained when using Dunning's basis sets. Thus, it can be concluded that

double-zeta valence plus polarization basis sets are flexible enough to obtain a proper description of the geometry of neutral and reduced TCNQ. In this regard, it should be emphasized that the inclusion of diffuse functions has a negligible effect on the computed equilibrium geometries. Similar conclusions can be inferred from the results obtained with the other methodologies employed in the present work.

### 3.1.1 Neutral TCNQ

The TCNQ molecule in its neutral state exhibits a quinonoid structure, with a high single-double bond length alternancy, where  $R_1$  and  $R_3$  are much shorter than  $R_2$  (see Table 2). Taking  $\Delta R = R_2 - R_1$  as a measure of the bond length alternancy, the HF procedure yields the larger quinonoid character, with  $\Delta R = 0.132 \text{ \AA}$ . This high value is due to the fact that HF predicts too short double bonds and too long single bonds. Oppositely, MP2 affords a result for  $\Delta R$  ( $0.071 \text{ \AA}$ ) lower than the X-ray value ( $0.102 \text{ \AA}$ ), because it overestimates  $R_1$  and  $R_3$ . B3LYP and B3P86 provide intermediate values for  $\Delta R$  ( $0.091$  and  $0.088 \text{ \AA}$ , respectively).

The calculated geometrical parameters compare well with the available experimental data [16]. The average difference in absolute value between experimental and calculated bond lengths is only  $0.011 \text{ \AA}$  at the HF level,

and 0.013 and 0.014 Å at the B3LYP and B3P86 levels, respectively. The corresponding error for the MP2 procedure is somewhat larger, 0.023 Å. The largest discrepancy among the different theoretical results is found for the C≡N bond length. Assuming that the X-ray technique underestimates the C≡N distance in TCNQ (1.140 Å), as Long *et al.* stated in their work [16], and taking into account the C≡N bond lengths reported for other molecules such as HCN (1.156 Å) [22], cyanoethylene (1.164 Å) [23], tetracyanoethylene (1.162 Å) [24], and benzonitrile (1.158 Å) [25], a bond distance around 1.16 Å could be expected for TCNQ. DFT results therefore provide the best estimate for such a distance (1.164 Å); HF largely underestimates it (1.137 Å), in accordance with its trend to give too short multiple bonds, and MP2 overestimates it (1.192 Å). The failure of the MP2 method in predicting the length of C≡N bonds lengths has been recently reported and analyzed for TCNE [6].

### 3.1.2 Reduced TCNQ

The molecular structure of TCNQ is strongly modified upon addition of electrons. Figure 2 sketches the evolution of the molecular structure of TCNQ upon reduction. The introduction of the negative charge leads to the aromatization of the central ring, which loses its quinonoid character, and to

the lengthening of the exocyclic double bonds, which become essentially single bonds for TCNQ<sup>2-</sup>. These structural changes determine a reduction of the single-double bond length alternancy and, consequently, of the value of  $\Delta R$ . For the anion,  $\Delta R$  is predicted to be 0.066, 0.049, 0.048, and 0.049 Å, at the HF, B3LYP, B3P86, and MP2 levels, respectively. For the dianion, the values for  $\Delta R$  are smaller than 0.02 Å (HF: 0.012 Å; B3LYP: 0.017 Å; B3P86: 0.016 Å; MP2: 0.016 Å) and the central ring is basically aromatic. The  $R_1$  and  $R_2$  parameters are very close to 1.40 Å, the C-C bond length in benzene. The extra negative charge is mostly accommodated over the two dicyanomethylene moieties. The natural population analysis (NPA) [26] performed at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level reveals that each C(CN)<sub>2</sub> unit in TCNQ<sup>-</sup> and TCNQ<sup>2-</sup> hosts a charge of -0.42e and -0.88e, respectively.

All the methodologies tested describe the geometrical changes induced upon reduction basically in the same way. At the B3LYP level, the  $R_1$  bond of TCNQ lengthens by 0.02 Å in TCNQ<sup>-</sup>, and by other 0.02 Å in TCNQ<sup>2-</sup>, while  $R_2$  shortens almost by the same quantities, leading to very similar  $R_1$  and  $R_2$  bond lengths in the dianion. The  $R_3$  exocyclic bonds undergo the largest changes, lengthening by 0.09 Å in going from TCNQ to TCNQ<sup>2-</sup>. The  $R_4$  and  $R_5$  bonds forming the dicyanomethylene moieties are the least affected by the reduction process; the former shortens by 0.02 Å and the

latter lengthens by 0.015 Å. This behavior can be easily explained on the basis of the topology of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), the orbital where the extra electrons are introduced, which shows very small electron density contributions over the R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> bonds. In contrast to the HF and DFT results, MP2 predicts a shortening of 0.02 Å in the R<sub>5</sub> bond when going to the anion, followed by a lengthening of 0.03 Å in the dianion. Since the DFT and MP2 values for R<sub>5</sub> are similar for the anion, the shortening computed at the MP2 level should be attributed to the incorrect C≡N bond distance provided by the MP2 method for the neutral system.

#### INSERT FIGURE 2

The correlation with experimental data of the values calculated for the geometrical parameters of the reduced compounds is not as easy as for neutral TCNQ, due to the large variety of structurally and chemically different situations found in charge-transfer salts of TCNQ, and due also to the more complex interactions that take place in the crystals of these salts. In general, the theoretical trends are in agreement with the experimental findings reported for a series of charge-transfer complexes and salts containing either the anion [17,27] or the dianion [18]. Taking into account the lack of accuracy of the experimental determination of R<sub>5</sub>, the theoretical

approach that better describes the molecular structure of TCNQ<sup>-</sup> and TCNQ<sup>2-</sup> is DFT. The geometries obtained via the B3P86 and B3LYP functionals are very similar.

### 3.2 Electron Affinity

Table 3 lists the adiabatic electron affinity of TCNQ calculated by using a variety of methods and basis sets. The result obtained at the CCSD(T) level, 3.22 eV [28], has been also included. This value will be taken as a reference to compare with because recent theoretical analyses suggest that the available experimental datum, 2.8±0.1 eV [29], might be underestimated [28]. The CC value has been computed with the aug'-cc-pVDZ basis set, which does not include diffuse functions on the hydrogen atoms. Test calculations revealed that the effect of these functions on the predicted electron affinity is negligible [28].

#### INSERT TABLE 3

For all computational methods used, an enlargement of the size of the basis set results in higher electron affinities. Whereas the EAs obtained at the HF level are less affected by the basis set chosen, the DFT and MP2 results are more basis-set sensitive. Unlike the optimized geometrical parameters, which remain almost unaltered when diffuse functions are added to the basis



set, the computed electron affinity undergoes significant changes when such functions are considered. When passing from the 6-311G(d,p) to the 6-311++G(d,p) basis set, the computed EA increases by 0.1-0.3 eV, depending on the method. The corresponding variation obtained with the correlation consistent basis sets is slightly higher (0.1-0.5 eV). As it is well known, diffuse functions must be included in the basis set in order to achieve a correct description of the electronic structure of anions [3,4]. The modifications observed in the computed electron affinity reflect, thus, the importance of such a requirement. The results obtained with the 6-311++G(d,p) basis set are almost identical to those calculated with the aug-cc-pVDZ basis set.

As shown in Table 3, the DFT methods provide too large electron affinities, but the overestimations are strongly dependent on the functional used. With the aug-cc-pVDZ basis set, the AEA obtained at the B3P86 level is more than 1 eV higher than the CCSD(T) result. When the BP86 and B3LYP functionals are employed, the deviations computed, around 0.5 eV, are considerably smaller. A further improvement is obtained at the BLYP level, since the overestimation reduces up to 0.26 eV in this case. These results are in line with those previously reported by Rienstra-Kiracofe *et al.* in a statistical analysis of EAs computed with different DFT methods [4]. When

the electron affinity corresponds to the detachment of an electron from an open-shell anion to a closed-shell neutral molecule, as it happens here, the average absolute errors for the EA were found to be 0.81, 0.34, 0.30, and 0.22 eV for the B3P86, BP86, B3LYP, and BLYP functionals, respectively [4]. The performance of the approaches used in the present work to study TCNQ turns out to be qualitatively similar. The BLYP functional has shown to be the most suitable choice for the computation of electron affinities, whereas the B3P86 functional leads to unacceptable errors.

The MP2 procedure underestimates the electron affinity by about 0.5 eV (aug-cc-pVDZ basis set). The method gives an expectation value of  $S^2$  around 1 in the calculation of  $\text{TCNQ}^-$ . Upon projection of the major spin contaminating component, the underestimation virtually disappears, and the PMP2 value agrees with the CCSD(T) result. Nevertheless, it should be emphasized that, in the case of TCNE, the deviation between the values provided by both approaches was larger, 0.29 eV [6]. Surprisingly, the HF method also predicts an electron affinity lying very close to the CC value, but this must be considered as fortuitous.

Although the perturbational approaches have shown an excellent performance, the geometrical optimization at this level of calculation can represent a severe bottleneck when dealing with systems of larger size. In

order to find an accurate but computationally affordable procedure, single-point MP2 calculations have been performed by utilizing the B3LYP/cc-pVDZ optimized geometries. The results are collected in Table 4. Single-point MP2 computations yield electron affinities slightly larger than those calculated with the MP2-optimized geometries. The EAs obtained at the PMP2 level by using the DFT geometries are 0.1-0.2 eV higher than those calculated with the MP2 geometries. The result obtained with the aug-cc-pVDZ, 3.37 eV, compares well with the CCSD(T) value. This confirms that such an approach can provide accurate results at a low computational cost and, therefore, it can be a plausible alternative to more demanding procedures for the calculation of the electron affinity of acceptors of increasing size.

INSERT TABLE 4

## 4. Conclusions

The performance of several methodologies that can afford the calculation of geometrical parameters and electron affinities at a moderate computational cost has been tested for neutral, anionic and dianionic TCNQ. The optimized geometries have been found to be rather insensitive to the basis set employed, being unnecessary the use of diffuse functions to describe the molecular structure of the charged species. The bond lengths and bond angles predicted compare well with the available experimental data for all the methodologies tested, except for the C≡N bond distance, which is not properly described by the MP2 procedure. The quinonoid structure predicted for the neutral TCNQ molecule becomes fully aromatic upon reduction to the dianion.

Concerning the adiabatic electron affinity, the results are very sensitive to the basis set and the methodology chosen. In this case, the inclusion of diffuse functions is mandatory in order to achieve a correct description of the electronic structure of the anion. DFT tends to overestimate the electron affinities. Among the four functionals employed, B3P86 has been found to be inappropriate, since it overestimates the CCSD(T) value by more than 1 eV. The performance of the B3LYP, BP86, and BLYP functionals is much

better, specially that observed for the latter. The PMP2 procedure correctly predicts the AEA value. PMP2 single-point calculations on DFT optimized geometries have been revealed as a useful strategy to calculate electron affinities with a lower computational effort. This approach can be viewed as a valuable alternative for the study of larger systems, such as  $\pi$ -extended derivatives and analogues of TCNQ.

## **5. Acknowledgements**

This work was supported by the Ministerio de Ciencia y Tecnología of Spain through the projects BQU2002-10656-E and BQU2003-05111. B.M. acknowledges the Ministerio de Educación, Cultura y Deporte of Spain for a doctoral grant.

## References

- [1] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948; L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamaguchi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.* 12 (1973) 1125.
- [2] *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Vol. 1. (Ed.: H.S. Nalwa). Wiley, Chichester (1997).
- [3] J. Simons, K.D. Jordan, *Chem. Rev.* 87 (1987) 535.
- [4] J.C. Rienstra-Kiracofe, G.S. Tschumper, H.F. Schaefer, S. Nandi, G.B. Ellison, *Chem. Rev.* 102 (2002) 231.
- [5] A.K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7667.
- [6] B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela, E. Ortí, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 376.
- [7] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [8] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.

- [9] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [10] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 200.
- [11] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [12] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*; John Wiley & Sons, New York (1986).
- [13] E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* 86 (1986) 681.
- [14] T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
- [15] R.A. Kendall, T.H. Dunning Jr., R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796.
- [16] R.E. Long, R.A. Sparks, K.N. Trueblood, *Acta Cryst.* 18 (1965) 932.
- [17] A.W. Hanson, *Acta Cryst.* 19 (1965) 610; C.J. Fritchie Jr., *Acta Cryst.* 20 (1966) 892; C. J. Fritchie Jr., P. Arthur Jr., *Acta Cryst.* 21 (1966) 139.
- [18] J.S. Miller, J.H. Zhang, W.M. Reiff, D.A. Dixon, L.D. Preston, A.H. Reis, E. Gebert, M. Extine, J. Troup, A.J. Epstein, M.D. Ward, *J. Phys.*

Chem. 91 (1987) 4344.

- [19] E. Ortí, R. Viruela, P.M. Viruela, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6138.
- [20] P. Skurski, M. Gutowski, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 531 (2000) 339.
- [21] M.J. Frisch et al., *GAUSSIAN-98*, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [22] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, New York (1966).
- [23] C.C. Costain, B.P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 777.
- [24] H. Hope, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1057.
- [25] J. Casado, L. Nygaard, O. Sørensen, *J. Mol. Struct.* 8 (1971) 211.
- [26] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [27] A. Hoekstra, T. Spoelder, A. Vos, *Acta Cryst. B* 28 (1972) 14, and references cited therein.
- [28] B. Milián, R. Pou-Amérigo, R. Viruela, E. Ortí, *ChemPhysChem* (submitted).



- [29] C.E. Klots, R.N. Compton, V.F. Raaen, J. Chem. Phys. 60 (1974) 1177;  
R.N. Compton, C.D. Cooper, J. Chem. Phys. 66 (1977) 4325.

Table 1. Geometrical parameters of TCNQ, TCNQ<sup>-</sup>, and TCNQ<sup>2-</sup> optimized at the B3LYP level using a variety of basis sets (bond lengths in Å and bond angles in degrees).

		6-31G*	6-31G**	6-311G**	6-311G(3d,p)	6-311++G(d,p)	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ
R <sub>1</sub>	Neutral	1.355	1.355	1.352	1.350	1.353	1.358	1.358
	Anion	1.375	1.375	1.372	1.370	1.373	1.378	1.378
	Dianion	1.393	1.393	1.391	1.390	1.392	1.396	1.397
R <sub>2</sub>	Neutral	1.447	1.447	1.446	1.445	1.446	1.448	1.449
	Anion	1.425	1.425	1.424	1.422	1.424	1.427	1.427
	Dianion	1.412	1.412	1.410	1.408	1.410	1.414	1.414
R <sub>3</sub>	Neutral	1.389	1.389	1.386	1.384	1.386	1.391	1.390
	Anion	1.432	1.432	1.429	1.428	1.429	1.433	1.432
	Dianion	1.475	1.475	1.473	1.471	1.473	1.475	1.475
R <sub>4</sub>	Neutral	1.427	1.427	1.424	1.424	1.424	1.429	1.429
	Anion	1.416	1.416	1.412	1.412	1.412	1.419	1.418
	Dianion	1.406	1.406	1.402	1.402	1.401	1.410	1.407
R <sub>5</sub>	Neutral	1.165	1.165	1.156	1.154	1.156	1.166	1.164
	Anion	1.170	1.170	1.162	1.159	1.163	1.171	1.170
	Dianion	1.178	1.178	1.170	1.167	1.171	1.179	1.179
α <sub>1</sub>	Neutral	117.7	117.8	117.7	117.7	117.7	117.8	117.9
	Anion	116.7	116.8	116.7	116.8	116.7	116.7	116.8
	Dianion	115.5	115.6	115.5	115.5	115.7	115.4	115.7
α <sub>2</sub>	Neutral	121.8	121.8	121.8	121.8	121.9	121.8	121.8
	Anion	121.6	121.6	121.6	121.6	121.6	121.5	121.6
	Dianion	121.6	121.6	121.5	121.6	121.6	121.6	121.5
α <sub>3</sub>	Neutral	179.5	179.4	179.6	179.4	179.7	179.4	179.4
	Anion	179.3	179.2	179.3	179.2	179.4	179.2	179.1
	Dianion	179.6	179.6	179.5	179.4	179.5	179.5	179.2

Table 2. Bond lengths (in Å) of TCNQ, TCNQ<sup>-</sup>, and TCNQ<sup>2-</sup> optimized at different levels of calculation using the aug-cc-pVDZ basis set. Available experimental data are also included.

		HF	B3LYP	B3P86	MP2	X-Ray
R <sub>1</sub>	Neutral	1.333	1.358	1.355	1.376	1.346 <sup>a</sup>
	Anion	1.361	1.378	1.374	1.386	1.34-1.38 <sup>b</sup>
	Dianion	1.389	1.397	1.393	1.407	1.39 <sup>c</sup>
R <sub>2</sub>	Neutral	1.465	1.449	1.443	1.447	1.448 <sup>a</sup>
	Anion	1.427	1.427	1.422	1.435	1.41-1.44 <sup>b</sup>
	Dianion	1.401	1.414	1.409	1.423	1.42 <sup>c</sup>
R <sub>3</sub>	Neutral	1.352	1.390	1.387	1.398	1.374 <sup>a</sup>
	Anion	1.412	1.432	1.427	1.426	1.38-1.42 <sup>b</sup>
	Dianion	1.476	1.475	1.468	1.471	1.44 <sup>c</sup>
R <sub>4</sub>	Neutral	1.442	1.429	1.424	1.435	1.441 <sup>a</sup>
	Anion	1.425	1.418	1.413	1.428	1.40-1.42 <sup>b</sup>
	Dianion	1.407	1.406	1.402	1.414	1.42 <sup>c</sup>
R <sub>5</sub>	Neutral	1.137	1.164	1.164	1.192	1.140 <sup>a</sup>
	Anion	1.145	1.170	1.169	1.168	1.15-1.16 <sup>b</sup>
	Dianion	1.153	1.179	1.178	1.202	1.145 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Values obtained from X-ray diffraction analysis; Ref. [16].

<sup>b</sup>Values obtained from X-ray diffraction analyses of several charge-transfer complexes and salts of TCNQ; Ref. [27].

<sup>c</sup>Average values obtained from the X-ray diffraction analyses of a series of cobaltocene salts of TCNQ; Ref. [18].

Table 3. Adiabatic electron affinities (AEA, in eV) calculated for TCNQ by using a variety of computational methods and basis sets.

	HF	B3P86	B3LYP	BP86	BLYP	MP2	PMP2
	2.78	4.05	3.35	3.38	3.03	2.14	2.58
6-311G(d,p)	2.90	4.24	3.58	3.61	3.29	2.50	2.92
6-311++G(d,p)	3.01	4.37	3.75	3.77	3.50		
cc-pVDZ	2.85	4.11	3.42	3.45	3.10	2.29	2.75
aug-cc-pVDZ	3.01	4.35	3.74	3.75	3.48	2.74	3.18

$$\text{AEA}(\text{CCSD(T)}/\text{aug}'\text{-cc-pVDZ})^{\text{a}} = 3.22 \text{ eV}$$

<sup>a</sup>Value obtained at the B3LYP/aug-cc-pVDZ optimized geometries; Ref. [28]. Aug'-cc-pVDZ denotes the aug-cc-pVDZ basis set without diffuse functions on the hydrogen atoms.

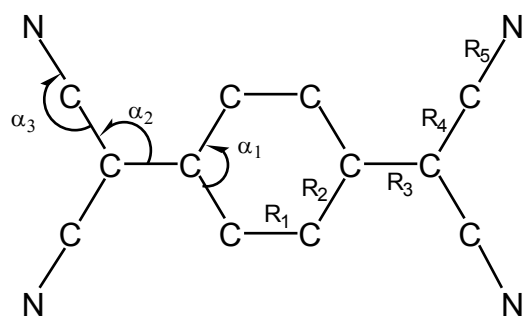
Table 4. Adiabatic electron affinities (AEAs, in eV) from single-point MP2 calculations at the B3LYP/cc-pVDZ optimized geometries.

	MP2	PMP2
6-31G*	2.19	2.72
6-311G(d,p)	2.46	3.02
6-311++G(d,p)	2.69	3.23
cc-pVDZ	2.39	2.94
aug-cc-pVDZ	2.85	3.37

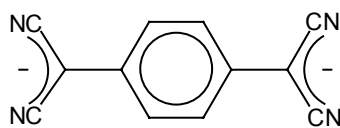
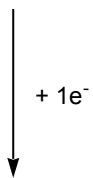
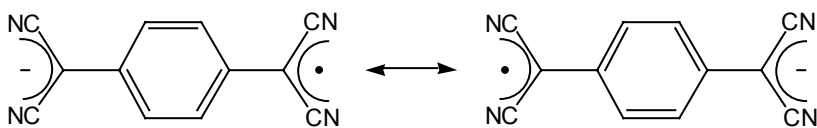
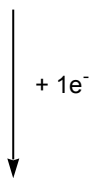
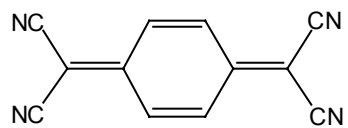
## Figure Captions

Figure 1. Structural parameters of tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ).

Figure 2. Evolution of the molecular structure upon reduction.



QUINONOID/NON-AROMATIC



BENZENOID/AROMATIC



## ARTÍCULO V

### “Quinonoid Oligothiophenes as Electron-Donor and Electron-Acceptor Materials. A Spectroelectrochemical and Theoretical Study”.

J. Casado, L.L. Miller, K.R. Mann, T.M. Pappenfus, H. Higuchi, E. Ortí, B. Milián, R. Pou-Amérigo, V. Hernández and J.T. López-Navarrete.

*J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12380.

[doi:10.1021/ja027161i](https://doi.org/10.1021/ja027161i)

## ARTÍCULO VI

“UV-Vis, IR, Raman and Theoretical Characterization of a Novel Quinonoid Oligothiophene Molecular Material”.

J. Casado, T.M. Pappenfus, K.R. Mann, B. Milián, E. Ortí, P.M. Viruela, M.C. Ruiz Delgado, V. Hernández and J.T. López Navarrete.

*J. Mol. Struct.*, 651-653 (2003) 665.

[doi:10.1016/S0022-2860\(02\)00691-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00691-9)

## ARTÍCULO VII

“Spectroscopic and Theoretical Study of the Molecular and Electronic Structures of a Terthiophene-Based Quinodimethane”.

J. Casado, T.M. Pappenfus, K.R. Mann, E. Ortí, P.M. Viruela, B. Milián, V. Hernández and J.T. López Navarrete.

*ChemPhysChem*, 5 (2004) 529.

[doi:10.1002/cphc.200300963](https://doi.org/10.1002/cphc.200300963)

## ARTÍCULO VIII

### “Spectroscopic and Theoretical Study of Push-Pull Cromophores Containing Thiophene-Based Quinonoid Structures as Electron Spacers”.

B. Milián, E. Ortí, V. Hernández, J.T. López-Navarrete and T. Otsubo.

*J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 12175.

[doi:10.1021/jp0354651](https://doi.org/10.1021/jp0354651)