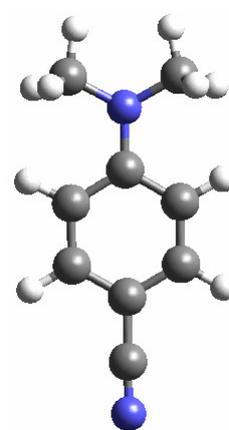


Capítulo 5

Reacciones de transferencia intramolecular de carga



5.1 Introducción y antecedentes

Las reacciones de transferencia electrónica son entre otros, uno de los procesos fotoquímicos elementales más importantes en química y biología.ⁱ Hace más de 5 décadas que Mullikenⁱⁱ introdujo el concepto de transición de transferencia de carga (CT, *Charge Transfer*) para referirse a una excitación directa a un estado en el que un electrón se transfiere desde un grupo donador (D) a uno aceptor (A). Un caso particular son las denominadas reacciones de transferencia intramolecular de carga que se producen en moléculas con grupos donador-aceptor π unidos mediante un enlace simple (D-A). Cuando estas moléculas se excitan de forma radiativa, se puede llegar a un estado localmente excitado (LE) de tipo (π - π^*), y/o a un estado de transferencia intramolecular de carga (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*), donde el grupo π -donor cede un electrón al grupo π -aceptor produciéndose un desacoplamiento de las dos subunidades y una separación de cargas (Esquema 1).

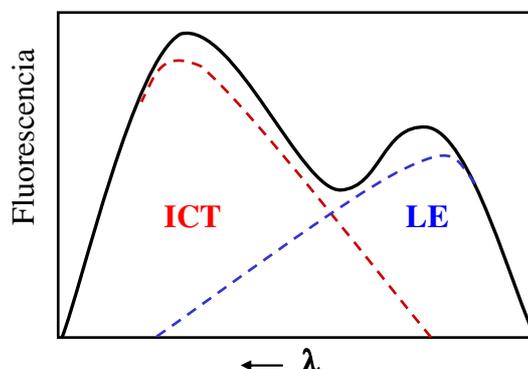
Esquema 1:



Posteriormente el sistema puede emitir radiativamente desde cualquiera de estos dos estados, traduciéndose en el espectro en la posible existencia de dos bandas de fluorescencia por lo que se habla de fluorescencia dual (Esquema 2).

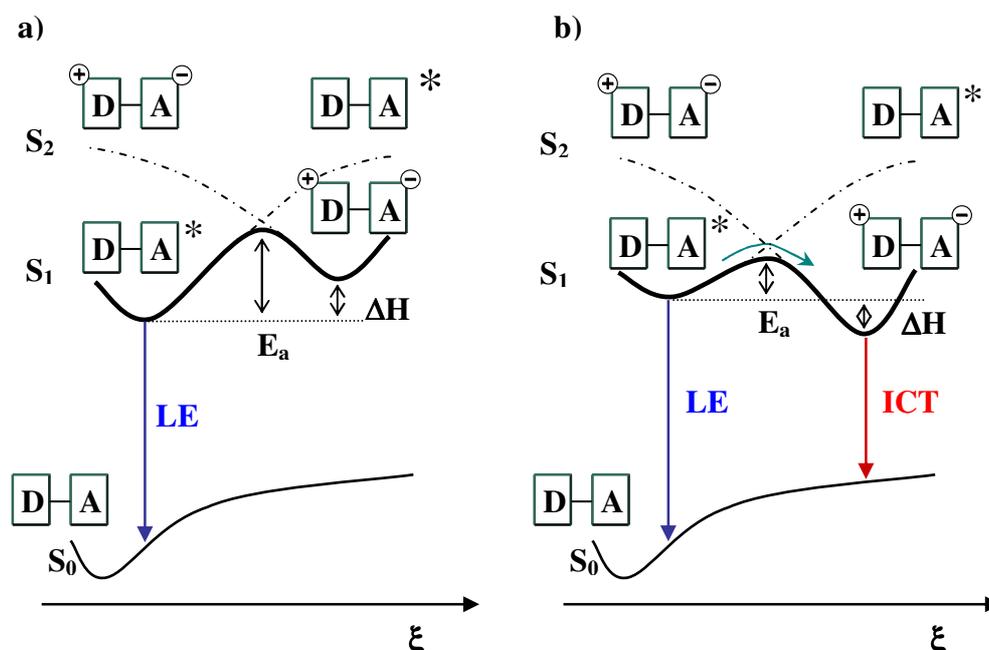
Desde su descubrimiento por Lippertⁱⁱⁱ en la molécula de 4-(N,N-dimetilamino) benzonitrilo (DMABN), el fenómeno de la fluorescencia dual ha sido objeto de una enorme atención durante las últimas cuatro décadas. Este interés se ha visto incrementado en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en indicadores fluorescentes^{iv} o en ciencias de materiales.^v Aunque son muchas las familias de compuestos que presentan esta peculiar reactividad, la molécula de

Esquema 2:



DMABN ha sido considerada como sistema prototipo en el estudio de dicho fenómeno debido a su simple arquitectura molecular. Tras la excitación en la zona del ultravioleta cercano usando un disolvente de polaridad adecuada, el espectro de emisión revela dos bandas de fluorescencia; una con el usual pequeño desplazamiento de Stokes (asignada a un estado excitado $\pi-\pi^*$ bencenoide, es decir el estado LE o estado de tipo 1L_b según la nomenclatura de Platt^{vi}), conocida generalmente como banda de fluorescencia “normal”, y una segunda banda, que aparece a una longitud de onda mayor que la anterior (atribuida a un estado excitado altamente polar ICT, o estado de tipo 1L_a), denominada banda de fluorescencia “anómala” (Esquema 2). Este fenómeno depende fundamentalmente de la energía relativa de estos dos estados y de la energía de activación del proceso, que puede ser modificada con la polaridad del disolvente, y se encuentra que la intensidad de la banda de fluorescencia anómala aumenta en detrimento de la emisión normal a medida que se incrementa la polaridad del medio. En fase gaseosa no se observa la banda de fluorescencia procedente del estado ICT, se cree que debido a que éste se localiza a una energía ligeramente mayor que el estado LE.^{vii} Este proceso se suele representar como un perfil de reacción en el que en la región de Franck-Condon el estado excitado de menor energía es el LE mientras

Esquema 3:



que el estado ICT se localiza a una energía superior. En una cierta región de las superficies de energía potencial, estos dos estados excitados se invierten y el estado de transferencia de carga se estabiliza frente al estado localmente excitado. De esta manera, si el estado ICT es menos estable que el estado LE o la barrera energética para el paso de LE \rightarrow ICT es demasiado elevada, únicamente se obtendrá en el espectro una banda de fluorescencia, la banda “normal” (caso a) en Esquema 3). Para poder observar fluorescencia dual es necesario que los cambios electrónicos que se produzcan en este proceso, así como los factores de entorno que intervengan, favorezcan tanto termodinámicamente como cinéticamente el estado ICT (caso b) en Esquema 3).

El mecanismo por el cual se rige este fenómeno es un asunto extremadamente controvertido y ha sido objeto de numerosos estudios experimentales^{viii} y teóricos.^{ix}

Las cuestiones centrales que mantienen viva la polémica en estas reacciones se refieren principalmente a:

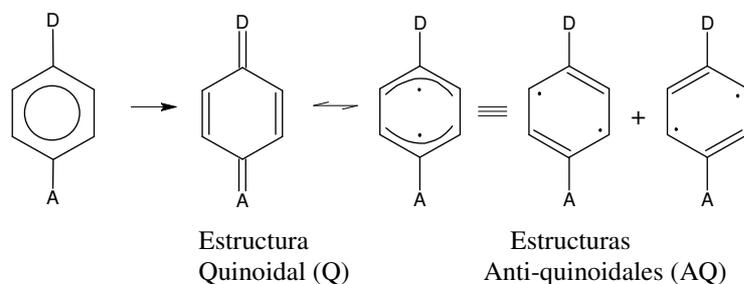
- a) Las estructuras moleculares y electrónicas de los estados ICT que emiten.
- b) La naturaleza del camino de reacción adiabático que conecta las especies LE con los estados ICT emisores.
- c) La naturaleza del camino de reacción no-adiabático vía una Intersección Cónica (CI) que conecta la estructura en la zona de Franck-Condon (FC) del estado S_2 con las especies LE e ICT, que emiten desde un estado S_1 .

La discusión acerca de la problemática de estas reacciones ICT requiere algunas definiciones y clarificaciones en términos mecanísticos como preludeo. En general, la información mecanística se expresa como una secuencia de estructuras que conectan geometrías iniciales y finales a lo largo de un camino de reacción. Sin embargo, los caminos de reacción en estados excitados pueden abarcar diversas superficies de energía potencial por lo que es necesario añadir una etiqueta al estado (S_0 , S_1 , etc.) a tales geometrías. El paso del camino de reacción en un estado al camino de reacción en otro estado tiene lugar en las intersecciones cónicas^x y la geometría asociada con dichos cruces de superficies constituye el elemento mecanístico central en la dinámica de los estados excitados. De este modo, para una determinada geometría, la estructura vendrá etiquetada con:

- a) El nivel del estado excitado (S_0 , S_1 , S_2).
- b) La geometría (planar P, rehibridizado R, twisted T, wagged W).
- c) La descripción de la distribución electrónica (LE, ICT).

Por ejemplo, denotaremos una estructura plana ICT en la superficie de energía potencial S_2 como S_2 -(P)ICT. Esta clarificación en la nomenclatura es necesaria ya que la nomenclatura utilizada por los experimentalistas no distingue entre una estructura plana ICT en el estado S_2 (la cual se denomina S_2 -(P)ICT en este estudio) y una estructura plana ICT en el estado S_1 (la cual se denomina S_1 -(P)ICT en este trabajo). La emisión de la banda de fluorescencia “anómala” podría ocurrir

Esquema 4:

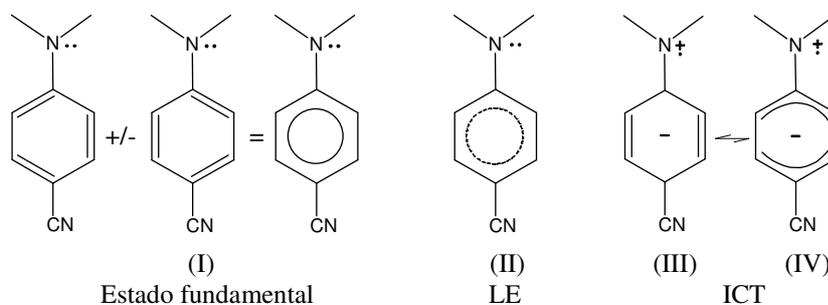


desde la estructura de menor energía S_1 -(P)ICT pero obviamente no desde S_2 -(P)ICT, por lo que la notación (P)ICT es en sí misma ambigua.

En sistemas donador-aceptor derivados del benceno, se acostumbra a hablar de dos tipos de estructuras electrónicas relativas al estado ICT que se basa principalmente en una comparativa geométrica del anillo bencénico: una estructura quinoidal (Q) en la que las distancias entre los átomos de carbono centrales del anillo son menores que en el estado fundamental, y una estructura anti-quinoidal (AQ) en la cual las distancias entre los carbonos adyacentes a los átomos de carbono centrales del anillo son menores que las del estado fundamental. Esta estructura AQ se acostumbra a representar como un híbrido resonante de las dos posibles estructuras anti-quinoidales (Esquema 4).

Estas estructuras electrónicas pueden ser determinadas mediante el análisis de la función de onda del estado excitado en cuestión. El lenguaje de la teoría del enlace de valencia (VB, *Valence Bond*) es particularmente apropiado para describir la estructura electrónica en estos sistemas debido a que el estado ICT presenta una estructura electrónica muy diferente a la del estado LE (Esquema 5 para aminobenzonitrilos). Denominaremos estructuras de transferencia de carga a las estructuras VB zwitteriónicas, como las estructuras (III) y (IV) del Esquema 5. Por lo contrario, se utilizará el nombre de estructuras covalentes para aquellas como las estructuras (I) y (II) del mismo esquema.

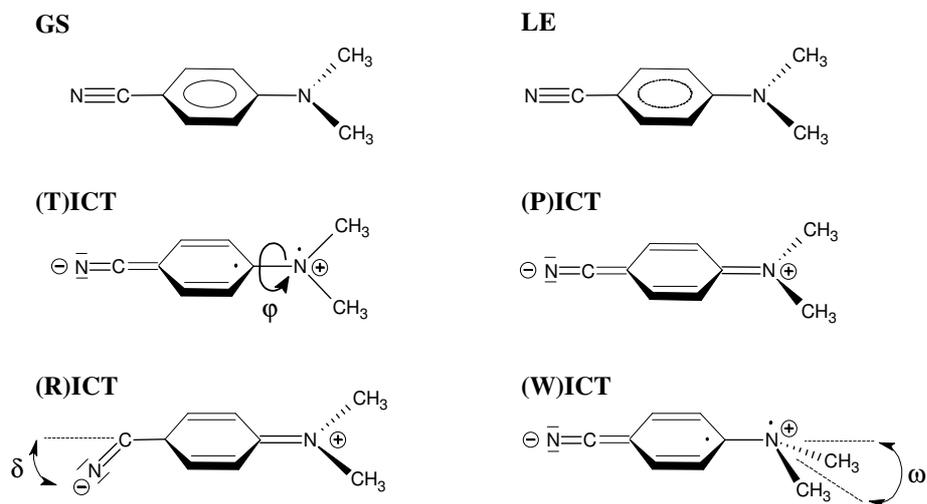
Esquema 5:



Respecto a la estructura electrónica y molecular de las especies ICT emisoras, son varios los modelos propuestos a lo largo de los años para explicar cómo se produce el desacoplamiento entre las dos subunidades $D^+ - A^-$. En sistemas similares al de DMABN (Esquema 6), el primero y más postulado es el modelo rotado, “twisted”, estructura (T)ICT,^{8c,d} que proviene de una rotación de 90° a través del enlace que une el sistema donador y el aceptor con lo que el grupo amino se dispone en posición perpendicular respecto al anillo benzénico. Zachariasse^{8j,k,l,r,s} sugirió una estructura plana para la especie emisora ICT, (P)ICT, en la cual el grupo amino se encuentra en el mismo plano benzénico. El modelo doblado, “wagged”, propuesto también por Zachariasse,^{8j,k} estructura (W)ICT, supone una rehibridación en el átomo de nitrógeno del grupo amino, pasando de una estructura plana sp^2 a una piramidal sp^3 . Por último, el modelo rehibridizado,^{9c,d,e} estructura (R)ICT, conlleva también una rehibridación, pero esta vez en el átomo de carbono del grupo ciano, de sp a sp^2 implicando una torsión en el enlace C-N del grupo ciano.

La naturaleza y la magnitud del acoplamiento electrónico entre la parte del grupo donador y la del grupo aceptor requieren también algunas aclaraciones previas. Se había asumido de forma general que el sistema se hallaba electrónicamente desacoplado en la conformación rotada (T)ICT debido a que el solapamiento entre los orbitales implicados de las dos mitades es cero, lo que conllevaría un

Esquema 6:



incremento en la separación de cargas en la estructura (T)ICT. Por el contrario, en la conformación plana (P)ICT las mitades amino y benzonitrilo se suponían fuertemente acopladas. Por consiguiente, la hipótesis habitual era que el enlace N-fenil presenta carácter de enlace simple en la estructura (T)ICT mientras que en la estructura (P)ICT presenta carácter de doble enlace.^{81.v} Además, la distribución electrónica quinoidal en el anillo bencénico favorece la formación del doble enlace N-fenil, mientras que sucede lo contrario con la distribución anti-quinoidal, por lo que se acostumbraba a asociar la estructura (P)ICT al carácter quinoidal del anillo bencénico y la estructura (T)ICT al carácter anti-quinoidal. Mediante medidas experimentales de infrarrojo de picosegundos^{8p} y de resonancia Raman^{8q} se determinó que el enlace N-fenil presentaba un carácter de enlace simple en el estado ICT, hecho que apoyaría el modelo (T)ICT. Por otro lado, los cálculos teóricos realizados por Zilberg y Haas^{9j} sugieren que el estado ICT presenta un fuerte carácter quinoidal en el fragmento fenil, hecho que favorecería la estructura (P)ICT, mientras que los cálculos de frecuencias IR realizados por Dreyer⁹ⁱ

coinciden con la hipótesis experimental de que el enlace N-fenil es un enlace sencillo, y un tercer grupo de estudios teóricos,^{9c,k,l} entre los que se incluyen los cálculos correlacionados CC2 más recientes realizados por Köhn,^{9l} ha encontrado un estado quinoidal (T)ICT en la superficie S_1 . De este modo, la conformación rotada del grupo amino y el carácter quinoidal del anillo fenil pueden no ser tan contradictorios como en un principio se pensó. No obstante, tal y como se mostrará posteriormente, el acoplamiento electrónico intrínseco (como el manifestado en la estructura VB) entre el grupo amino y el anillo de benceno en la familia de aminobenzonitrilos es grande en ambas estructuras, (P)ICT y (T)ICT, aunque en la estructura (T)ICT el solapamiento es nulo por lo que este acoplamiento no puede estabilizar la estructura electrónica.

La naturaleza del camino de reacción adiabático, que conecta la especie S_1 -LE con la especie emisora S_1 -ICT, ha sido también uno de los puntos más discutidos en la literatura tanto experimental como teórica. Zachariasse^{8j,k,l,m,r,s,t} ha sido uno de los autores que ha enfocado sus experimentos en el estudio de este camino de reacción adiabático. Se ha propuesto frecuentemente que la coordenada de reacción en la superficie S_1 involucra la rotación del grupo amino con respecto al anillo bencénico, dando lugar al llamado “mecanismo TICT”. Lamentablemente, en la literatura se ha utilizado el término TICT de forma general para denotar dos conceptos, el camino de reacción seguido después de la absorción inicial hasta las especies emisoras, y la estructura molecular asociada con las especies emisoras ICT. Uno de los motivos principales por el que este mecanismo ha sido el más postulado a lo largo de los años es la observación experimental de una única banda de emisión en el espectro de fluorescencia en dos tipos de sistemas moleculares: en compuestos en los que el grupo amino presenta una considerable rotación en su estado fundamental, como es el caso de la molécula de 3,5-dimetil-4-(dimetilamino)benzocitrilo, donde únicamente se observa la emisión correspondiente al estado ICT, y en compuestos con estructuras planas rígidas, en

los que la rotación del grupo amino no está permitida (como en las moléculas de 1-metil-5-cianoindoline (NMC5) y 1-metil-6-ciano-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (NMC6)) donde la única banda de emisión observable corresponde al estado LE, incluso en disolvente altamente polares⁷. Aunque experimentos de ionización multifotónica no-resonante respaldan esta coordenada de reacción de rotación,^{8u,xi} recientemente se ha propuesto como coordenada alternativa^{8r,s,t,9l} la planarización del grupo amino acoplada a una coordenada de quinoidalización. Köhn^{9l} sugiere que además a lo largo de esta coordenada se podría encontrar un posible camino de decaimiento después de la excitación vertical inicial al estado S_2 . Para este modelo, se utilizó el término “transferencia intramolecular de carga planar”. Un trabajo reciente, en el que se observa fluorescencia dual en la molécula de 4-(diisopropilamino) benzonitrilo en fase cristalina^{8r} (similar a la molécula de DMABN), apoya este modelo. También el hecho de que en un experimento realizado recientemente sobre la molécula de fluoraceno (FPP), un derivado plano y sumamente rígido de la molécula de N-fenilpirrol (PP), se observe fluorescencia dual, pone en duda el mecanismo TICT.^{8s}

Otra cuestión bien diferente se refiere a la naturaleza del camino de reacción no-adiabático que conecta la región de Franck-Condon de la superficie de S_2 con las especies emisoras LE y ICT en la superficie S_1 . Los cálculos de la fuerza del oscilador realizados por Serrano-Andrés^{9b} sobre aminobenzonitrilos demuestran que el estado S_2 , de tipo 1L_a , debe ser considerado como el estado que absorbe la mayor parte de la excitación inicial, pese a que no sea el estado excitado de menor energía en la región de Franck-Condon (el estado 1L_b es el de menor energía). Este hecho se confirma también por las medidas de polarización realizadas en experimentos previos.^{3,8b} En un reciente trabajo,^{8u} Fuß observa que el camino de reacción evoluciona directamente desde el estado S_2 , de tipo 1L_a , a través de una conversión interna ultrarrápida (decaimiento no-radiativo) al estado S_1 . Fuß postula que esta transición se realiza a través de una intersección cónica (proceso no

adiabático) y que la posterior evolución se realiza a través de la superficie S_1 , hacia las estructuras LE y ICT de mínima energía en un proceso adiabático de bifurcación.

Por consiguiente, son dos los caminos de reacción ICT que son necesarios caracterizar de manera teórica:

- a) El camino de reacción no-adiabático $S_2 \rightarrow S_1$ que conduce a través del “embudo” o *funnel* que supone la intersección cónica.
- b) El camino de reacción adiabático que concurre a través de la superficie S_1 en donde tiene lugar la equilibración entre las especies LE y ICT.

Esto también formula la cuestión de cómo es la geometría de la intersección cónica desde donde el canal de reacción adiabático entra en la superficie S_1 desde la superficie S_2 . Tal y como se discutirá posteriormente, en algunas ocasiones la presencia de un prolongado *seam* de la intersección cónica comporta que la superficie S_1 pueda ser poblada a lo largo de todo un rango de geometrías moleculares.

Las contribuciones teóricas han ofrecido cierta comprensión acerca de la naturaleza de la coordenada de reacción ICT. Como regla general, la mayoría de estudios teóricos apuntan hacia la rotación del grupo amino como coordenada de reacción, a lo largo de la cual se produce el cambio de estado (a través de una intersección cónica o un cruce evitado) que conduce desde el estado LE hacia hasta la estructura TICT.^{9b,e,g,i,l,v,w,x} No obstante, un estudio realizado recientemente a alto nivel de cálculo sugiere que estos estados se pueden cruzar a través de una coordenada de piramidalización, que involucra la piramidalización del átomo de carbono del anillo bencénico al cual se encuentra unido el grupo amino, sin tener en cuenta el movimiento de rotación.^{9l}

Desgraciadamente, en la mayoría de estudios teóricos, los cálculos se han basado en simples exploraciones rígidas o relajadas (con optimizaciones de geometría en cada punto) de las superficies de los estados excitados a lo largo de la

coordenada de torsión. Debido a que no se ha esclarecido la separación entre los procesos adiabáticos y no-adiabáticos, no se puede llegar a una conclusión respecto a la coordenada a lo largo de la cual tiene lugar el decaimiento no-adiabático. Para ello se requiere una información más detallada de la geometría de la intersección cónica entre los estados excitados implicados así como de las dos coordenadas del espacio de bifurcación.

Así pues, este trabajo pretende llevar a cabo un estudio, mediante cálculos *ab initio*, que permita comprender el mecanismo a través del cual se conduce a la fluorescencia dual, así como las especies involucradas en estos procesos y los factores principales que gobiernan estas reacciones de transferencia intramolecular de carga.

Para ello, el trabajo se ha centrado en tres grupos diferentes de sistemas. En primer lugar se ha estudiado la molécula de DMABN, ya que constituye uno de los ejemplos más estudiados tanto teórica como experimentalmente. Con propósitos comparativos, se ha realizado también el estudio de la molécula p-aminobenzonitrilo (ABN) la cual, a diferencia de la molécula de DMABN, exhibe únicamente una banda de fluorescencia, la banda de fluorescencia “normal”, incluso en disolventes polares.^{8v,x,9f} En segundo lugar se han estudiado dos sistemas planos y rígidos donde la rotación a través del enlace N-fenil está impedida: la molécula de fluoraceno (FPP, 9H-pirrol-[1,2-a]-indolo) que exhibe fluorescencia dual, así como la molécula de 2,3-dihidro-1H-indol (indolina), un modelo simplificado del 1-metil-5-cianoindoline (NMC5) que no exhibe fluorescencia dual. En tercer lugar, se ha considerado interesante realizar también dicho estudio en una serie de moléculas pertenecientes a la familia de 4-(dialquilamino)pirimidinas, pues la inclusión de dos átomos de nitrógeno en el anillo aromático puede hacer variar el tipo de estados excitados involucrados en la reacción de transferencia intramolecular de carga. Para ello, se ha escogido la molécula de 4-aminopirimidina (APD), que no exhibe la banda de fluorescencia

“anómala” ni siquiera en disolventes muy polares, y la molécula de 4-dimetilamino-5-metilpirimidina (DMA5MPD), que en disolventes polares únicamente exhibe la banda de fluorescencia “anómala”. Adicionalmente, se discutirá la disminución del rendimiento fluorescente observado desde el estado LE al aumentar la temperatura.^{xiii} La comparación de los mecanismos responsables de la fluorescencia dual en los tres grupos de sistemas nos llevará a una visión más global del fenómeno de la transferencia intramolecular de carga.

5.2 Detalles computacionales.

Se han estudiado los diferentes estados electrónicos de las moléculas de ABN, DMABN, FPP, indolina, APD y DMA5MPD con el método CASSCF utilizando el conjunto de funciones de base 6-31G(d). Los 12 electrones y 11 orbitales que constituyen el espacio activo en las moléculas de ABN, DMABN y FPP, incluyen los 6 orbitales π del benceno, el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino y o bien los 4 orbitales π del grupo ciano en el caso de los 4-aminobenzonitrilos, o bien los 4 orbitales π del dieno en el caso de la molécula de FPP. En los derivados de pirimidina, así como en la molécula de indolina, el espacio activo está constituido por 8 electrones y 7 orbitales, que incluyen los 6 orbitales π del anillo aromático y el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino.

Todas las geometrías han sido totalmente optimizadas sin utilizar ninguna restricción de simetría. Se han realizado cálculos de frecuencias con el fin de determinar la naturaleza de todos los puntos estacionarios localizados. En la molécula de ABN las frecuencias se han calculado numéricamente, mientras que en los derivados de pirimidina y en la molécula de NMC5 se han calculado de forma analítica. En la molécula de DMABN no se ha podido realizar el cálculo de

frecuencias, ni siquiera numéricamente, debido al alto coste computacional que requieren en este sistema, sin embargo, debido a que cada uno de estos puntos estacionarios se han optimizado tomando como punto de partida los parámetros geométricos de las estructuras optimizadas de ABN, y estos cálculos han requerido de apenas pocos ciclos de optimización, no se espera que cambien su naturaleza. De la misma forma, los cálculos de frecuencias en la molécula de FPP requieren de un coste computacional demasiado elevado como para ser realizados analítica o numéricamente. La estrategia que se ha utilizado en este sistema ha sido reducir el espacio activo a un CASSCF(8,7), donde se han extraído dos orbitales moleculares con ocupación cercana a dos del espacio activo CASSCF(12,11) inicial, y calcular las frecuencias de forma analítica con el fin de comprobar la naturaleza (mínimos o estados de transición) de cada uno de los puntos estacionarios localizados.

También se han llevado a cabo cálculos de la coordenada de reacción intrínseca (IRC) para confirmar los caminos de reacción que enlazan estos puntos críticos (puntos estacionarios e intersecciones cónicas).

Las intersecciones cónicas han sido optimizadas empleando el algoritmo descrito en la referencia [xiii]. Se han utilizado orbitales de estado promedio y en los sistemas con espacios activos (12,11) no se ha calculado la corrección derivativa de la rotación orbital al gradiente, que suele ser muy pequeña, debido a que los requisitos de memoria hacen imposible la realización del cálculo. En algunos sistemas se han calculado secciones de los *seams* de la intersección cónica mediante minimizaciones de la diferencia de energía a lo largo del vector de diferencia de gradiente al variar la geometría en el espacio de intersección.

En el estudio de la molécula de ABN se ha incluido una parte importante de la correlación dinámica, crucial en la descripción de estados electrónicos polares, mediante el método RASSCF. Se han distribuido dieciocho electrones en dieciocho orbitales, con los espacios RAS1, RAS2 y RAS3 que contienen siete, cuatro y siete orbitales respectivamente. Se han permitido únicamente excitaciones simples y

dobles desde RAS1 y no más de dos electrones en RAS3 en todas las funciones de interacción de configuraciones. Estos orbitales han sido seleccionados utilizando un esquema iterativo simplificado de orbitales naturales. Todas las geometrías obtenidas en la molécula de ABN han sido reoptimizadas a este nivel de cálculo a partir de las geometrías optimizadas a nivel CASSCF. Las energías también se han calculado a nivel CASPT2 para comparar las obtenidas en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF y RASSCF.

Los cálculos CASPT2 para las moléculas de ABN y DMABN se han realizado con la función de onda de referencia CASSCF utilizando promedio de estados para los tres estados singletes de menor energía $S_0/S_1/S_2$. Debido a que en algunas zonas de las superficies de energía potencial los estados S_1 y S_2 se localizan a energías muy superiores con respecto al estado fundamental, se han utilizado también estados promedios 0.5/0.5 para los estados S_1/S_2 . Todos los cálculos CASPT2 se han realizado utilizando la matriz de Fock completa en la definición del hamiltoniano de orden cero, junto con un desplazamiento imaginario de 0.2 con el fin de evitar la inclusión de estados intrusos.

Se ha utilizado el método de interacción de estados CASSCF, CASSI, para calcular los momentos dipolares de transición de los diferentes estados excitados en la región de Franck-Condon. Éstos, junto a las energías de excitación, permiten la obtención de las fuerzas del oscilador.

Se han determinado las estructuras electrónicas VB a partir de los resultados de los cálculos de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden P_{ij} y los elementos diagonales de la matriz de densidad electrónica.^{xiv}

Finalmente, aunque los cálculos realizados en fase gas pueden ser suficientes para obtener una idea cualitativa del mecanismo mediante el cual transcurre la reacción, se debe tener en cuenta que el disolvente juega un papel crucial en el fenómeno de la fluorescencia dual, por lo que cabría esperar que éste pudiera modificar la topología de las superficies de energía potencial, así como las

estructuras de las especies implicadas. Por ello, se han reoptimizado todas las geometrías obtenidas en fase gas, en todos los sistemas estudiados, utilizando el modelo PCM implementado en Gaussian'03. El disolvente escogido para ello ha sido el acetonitrilo en el caso de los aminobenzonitrilos, que presenta una constante dieléctrica de 36.64, mientras que en los sistemas rígidos y en las aminopirimidinas se ha utilizado agua como disolvente, de constante dieléctrica 78.39. En todos los casos se ha definido un área promedio del *tesseracto* generado en cada esfera en la superficie de la cavidad de 0.2 \AA^2 .

5.3 Transferencia intramolecular de carga en aminobenzonitrilos flexibles.

a) Análisis del estado fundamental en las moléculas de ABN y DMABN.

Se ha iniciado este estudio teórico optimizando la geometría de las moléculas de ABN y DMABN en su estado fundamental a nivel CASSCF en fase gas. La estructura electrónica del estado fundamental para ambas moléculas corresponde a una combinación en fase de las dos estructuras tipo Kekulé (ver esquema 5), de naturaleza claramente covalente. Las distancias de enlace obtenidas a este nivel de cálculo son ligeramente superiores a las de estructuras cristalinas de rayos-X^{xv,xvi} tal y como se muestra en la Figura 5.1. Estas distancias de enlace calculadas presentan una desviación media de 0.014 \AA respecto a los datos experimentales en ambas moléculas, con una diferencia máxima de 0.025 \AA . Sin embargo, se ha observado que las medidas de rayos-X realizadas en fase sólida algunas veces subestiman las distancias de este tipo de enlaces en aproximadamente 0.02 \AA ,^{xvii} por lo que podemos considerar que nuestras distancias se encuentran en razonable concordancia con los valores experimentales.

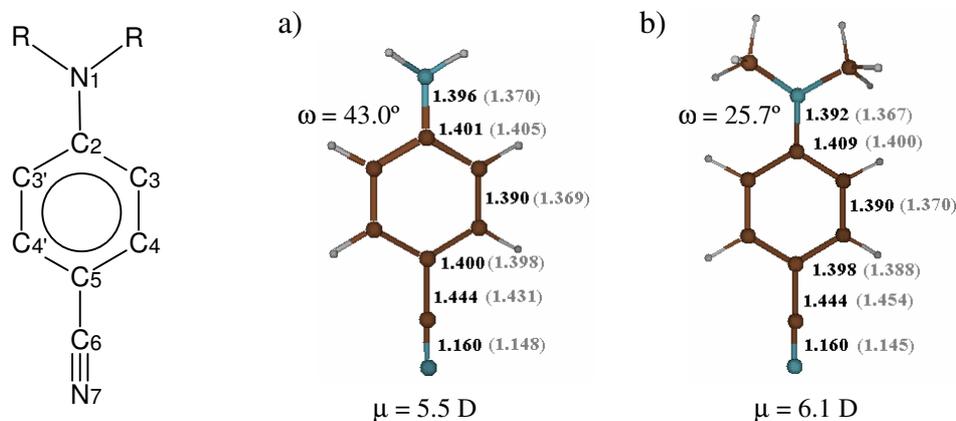


Figura 5.1 Numeración de cada uno de los átomos y geometrías optimizadas para el estado fundamental y momentos dipolares en las moléculas de (a) ABN y (b) DMABN. Los datos correspondientes a las estructuras cristalinas de rayos-X se muestran entre paréntesis (ver referencia [18]). Todas las distancias están en Å.

Asimismo, nuestros resultados se ajustan a los hallazgos experimentales en aminobenzonitrilos en los que la distancia C_2-C_3 es la más larga en el anillo bencénico, como cabe de esperar debido al efecto de los sustituyentes, mientras que la distancia C_3-C_4 es la más corta.^{xviii} Heine y colaboradores¹⁵ proponen la participación de estructuras iónicas en la función de onda del estado fundamental de estas moléculas para explicar el carácter de doble enlace observado en el enlace C-C central. No obstante, este argumento conduciría inevitablemente a un alargamiento de los enlaces C_2-C_3 y C_4-C_5 que no ha sido observado, por lo que podemos concluir que la medida de la longitud del enlace C_3-C_4 obtenida experimentalmente es demasiado corta.

En las estructuras calculadas para ambas moléculas, en las que no se ha utilizado ninguna simetría espacial, el grupo amino se encuentra piramidalizado, en conformidad también con los datos experimentales^{15,16} así como con los resultados obtenidos en cálculos previos.^{9f,i} La piramidalización o inversión del grupo amino puede ser cuantificada mediante la medida del ángulo de piramidalización ω (ver

Esquema 6) tal y como se define en la referencia [9i]. La estructura optimizada en la molécula de ABN presenta un ángulo de piramidalización de 43.0° mientras que para la molécula de DMABN este ángulo es de 25.7° . Estos valores son ligeramente superiores a los valores experimentales de $\omega = 34.0^{15}$ para la molécula de ABN y $\omega = 11.9^{15}/15.0^{16}$ para la de DMABN. La geometría plana de simetría C_{2v} , en la que $\omega = 0^\circ$, corresponde en realidad al estado de transición entre los dos mínimos piramidalizados equivalentes por simetría (ver Anexo 5.1). Esta barrera se ha calculado en 1.5 kcal/mol para la molécula de ABN y únicamente 0.3 kcal/mol para la de DMABN a nivel CASSCF. Esta insignificante barrera energética corresponde al movimiento conocido experimentalmente de inversión libre en aminobenzonitrilos.

En lo que respecta a los momentos dipolares de estas moléculas, las estructuras optimizadas a nivel CASSCF en fase gas presentan un momento dipolar de 5.5D para la molécula de ABN y 6.1D para la molécula de DMABN. Estos valores se hallan en gran concordancia con los datos experimentales de $5-7D^{xix}$ obtenidos, para ambas moléculas, en disolventes de baja polaridad como el n-heptano ($\epsilon \cong 2$).

b) Naturaleza de los estados LE y CT en la región de Franck-Condon.

La naturaleza de los estados excitados involucrados en las reacciones de transferencia intramolecular de carga continua siendo hoy en día un tema de considerable polémica.^{8a} La nomenclatura 1L_b y 1L_a fue introducida inicialmente por Platt⁶ para definir los estados excitados en hidrocarburos aromáticos no sustituidos como el benceno y el naftaleno. Para estas moléculas, el estado “prohibido” 1L_b es el estado excitado singlete de menor energía S_1 , mientras que el estado “permitido” 1L_a es el estado excitado S_2 .^{xx} Este concepto está basado en la reorganización simétrica de los orbitales moleculares ocupados y no ocupados.

Aunque esta nomenclatura se ha seguido utilizando frecuentemente en la literatura para describir los estados excitados en sistemas donador-aceptor, como es el caso de la familia de aminobenzonitrilos, cuando se destruye la simetría por sustitución, como es el caso que nos ocupa, este concepto deja de ser totalmente válido, ya que el estado 1L_b se mezcla con el 1L_a para dar lugar a los estados excitados S_1 y S_2 . A parte de esta mezcla ${}^1L_b/{}^1L_a$, la presencia de los sustituyentes donador y aceptor conduce a la aparición de un carácter de transferencia de carga sustancial,^{xxi} especialmente en el estado 1L_a . Por este motivo no se adoptará dicha nomenclatura en este trabajo sino que se utilizará la denotación LE y CT para describir los estados excitados implicados en esta familia de moléculas.

En oposición a los espectros de fluorescencia, los espectros de absorción para las moléculas de ABN y DMABN son muy similares. El espectro de absorción de la molécula de ABN en n-heptano ($\epsilon \cong 1.92$) presenta dos bandas claramente diferenciadas, una relativamente débil que se inicia alrededor de 92 kcal/mol (S_1) y otra más ancha e intensa con un máximo a unas 109 kcal/mol (S_2).^{8x} Para la molécula de DMABN las dos bandas se encuentran casi superpuestas, y los dos máximos de absorción se localizan en torno a las 92 y 102 kcal/mol respectivamente.^{8x,xxii} En disolventes ligeramente más polares como el dietil éter ($\epsilon = 4.3$) la banda de mayor intensidad se desplaza hacia el rojo en 2.3 kcal/mol.^{8x}

En la Tabla 5.1 se muestran las energías de absorción, los momentos dipolares y las fuerzas del oscilador calculados, junto con la información experimental disponible, para los dos estados excitados de menor energía en la región de Franck-Condon. Las energías de absorción calculadas desde el mínimo del estado fundamental son transiciones verticales, por consiguiente pueden ser comparadas con las energías correspondientes a los máximos de las bandas en el espectro de absorción, ya que se encuentra generalmente aceptado el hecho de que los máximos de dichas bandas se encuentren muy próximos a las energías de excitación verticales calculadas. Ya que no se dispone de valores experimentales

obtenidos en fase gas, se han comparado los resultados calculados con los obtenidos experimentalmente en disolventes de muy baja polaridad como el n-heptano ($\epsilon \cong 2$).

Tabla 5.1. Energías de absorción (kcal/mol), momentos dipolares (μ , D) y fuerzas del oscilador (f) en las moléculas de ABN y DMABN.

Molécula	Estado	ΔE	ΔE	ΔE	μ^d	f ^e
		CASSCF ^a	CASPT2 ^b	Exp ^c		
ABN	S ₁	111.0	101.9/100.3	> 92	5.3	0.068
	S ₂	152.0	118.1/117.1	> 109	11.8	0.478
DMABN	S ₁	111.0	99.1/95.7	92-102	6.0	0.006
	S ₂	140.7	106.3/104.7	99-106	13.8	0.608

^aResultados obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) sin utilizar estados promedio.

^bCálculos CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF. Todos los cálculos CASPT2 se han realizando utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (los resultados promediando sobre los estados S₀/S₁/S₂ se muestran en gris).

^cValores obtenidos en disolventes de baja polaridad ($\epsilon \cong 2$). Ver referencias [8x] y [22].

^dMomentos dipolares obtenidos a nivel CASSCF.

^eValores de la fuerza del oscilador calculados con los momentos dipolares de transición y las energías de excitación CASSCF.

Los estados excitados S₁ y S₂ presentan las mismas características en ambas moléculas. Los momentos dipolares calculados para cada uno de los estados excitados ilustran la diferente naturaleza de estos. Tal y como los experimentos predicen, el estado excitado singlete de menor energía en la región de Franck-Condon en ambas moléculas es el estado LE, con momentos dipolares de 5.3 D para la molécula de ABN y 6.0 D para la de DMABN, ligeramente inferiores a los

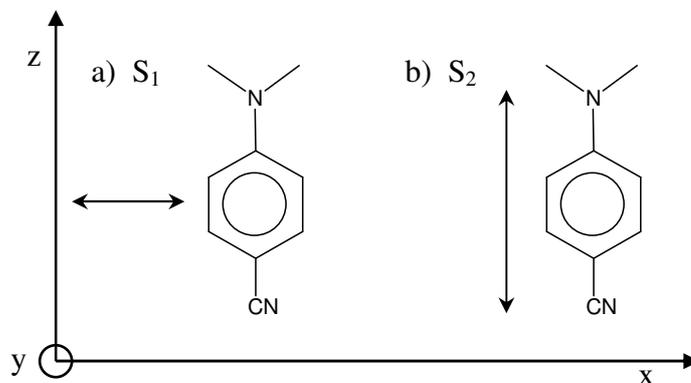


Figura 5.2 Representación esquemática de la orientación de los momentos dipolares de transición en los estados S_1 y S_2 en la región de Franck-Condon tanto para la molécula de ABN como para la de DMABN.

valores experimentales estimados entre 8–11 D.¹⁹ El estado CT aparece a energías más elevadas, exhibiendo momentos dipolares superiores de 11.8 D y 13.8 D para las moléculas de ABN y DMABN respectivamente, en mejor acuerdo con los valores experimentales estimados entre 11–16 D.¹⁹

Tal y como se muestra en la Tabla 5.1, las energías de excitación verticales calculadas a nivel CASSCF, si bien se ajustan cualitativamente a las experimentales, se encuentran sobreestimadas en gran medida, en especial en el estado S_2 . Las energías calculadas a nivel CASPT2 sin embargo, se ajustan mejor a las obtenidas experimentalmente. Este hecho pone de manifiesto la importancia de la inclusión de la correlación dinámica en los cálculos para la obtención de resultados cuantitativos.

Las fuerzas del oscilador correspondientes a la excitación al estado S_1 son muy pequeñas, en contraposición con las calculadas para el estado S_2 , que reflejan claramente que éste es el estado que absorbe la excitación inicial en ambas moléculas. Por ello, el estado S_2 lleva la mayor parte de la energía procedente de la absorción debido a que ésta es una transición permitida en la región de Franck-

Condon, con lo que debe ser considerado como el estado inicial tal y como se había determinado previamente en el estudio realizado por Serrano-Andrés.^{9b}

En la Figura 5.2 se muestra la orientación de los momentos dipolares de transición en los estados S_1 y S_2 en la región de Franck-Condon obtenidos mediante el método CASSI. Tal y como se observa en el espectro de polarización,^{8b} el estado S_1 retiene algunas características del estado 1L_b de la molécula de benceno ya que se encuentra polarizado en la dirección del eje corto de la molécula, característico de un estado localmente excitado de tipo $\pi-\pi^*$ bencenoide. Por el contrario, la polarización correspondiente al estado S_2 se extiende a lo largo del eje longitudinal de la molécula, como cabe esperar de un estado con un carácter substancial de CT.

c) Estudio mecanístico de la fluorescencia dual.

Comenzaremos la exposición de los resultados referentes al mecanismo que conduce a la fluorescencia dual en las moléculas de ABN y DMABN, con una discusión general de la topología de las superficies de los estados implicados en el fenómeno que se estudia, ofreciendo a continuación una documentación más detallada sobre los distintos aspectos del mecanismo.

La naturaleza genérica de la topología de las superficies de energía potencial calculadas se encuentra resumida en las ilustraciones que se muestran en las Figuras 5.3 y 5.4. En la Figura 5.3 se muestran dos porciones de las superficies de energía potencial S_1 y S_2 representadas en función de las coordenadas del espacio de bifurcación, la torsión del grupo amino y de la energía. El extremo izquierdo corresponde a la zona de Franck-Condon. En esta zona se encuentra el mínimo de energía del estado LE, mientras que el mínimo absoluto localizado para el estado ICT se encuentra en el extremo derecho de la figura. El punto A corresponde a un mínimo en la superficie de la intersección cónica localizada entre los estados LE y

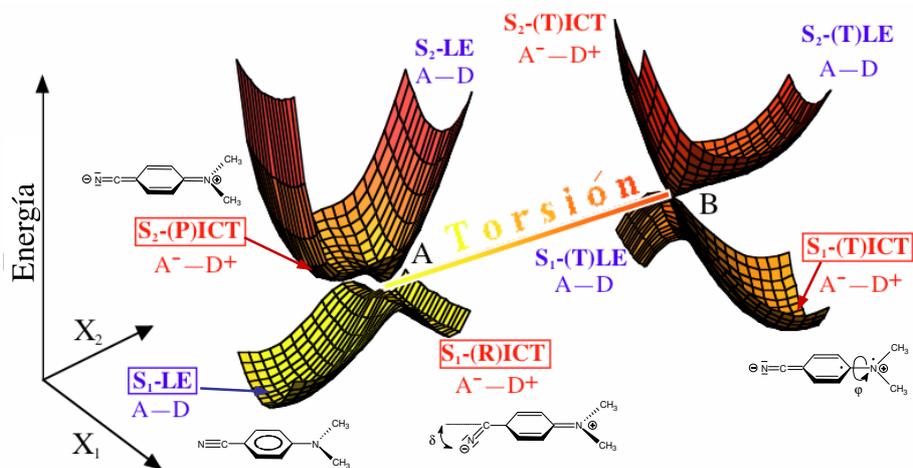


Figura 5.3 Representación esquemática de la intersección cónica S_1/S_2 prolongada en un espacio en 4 dimensiones que incluye tanto el espacio de bifurcación (X_1 , X_2), la torsión del grupo amino (espacio de intersección) y la energía. La coordenada de torsión viene representada por el eje coloreado que conecta las geometrías A (torsión cero) y B (torsión de 90°). Los mínimos optimizados son aquellos que se encuentran señalados en un recuadro.

ICT, mientras que el punto B representa un punto de la misma superficie de intersección cónica donde la geometría del sistema es diferente.

Las ideas más importantes relativas al mecanismo están asociadas a la prolongada superficie de intersección cónica S_1/S_2 que se representa en una dimensión como la coordenada coloreada en la Figura 5.3. Las dos coordenadas que abandonan la degeneración X_1 y X_2 implican principalmente deformaciones del esqueleto, que no incluyen la coordenada de torsión ni la del plegamiento del anillo bencénico, ya que éstas configuran el espacio de intersección. De esta forma, la degeneración S_1/S_2 , representada por la línea gruesa que une los puntos A y B, se preserva a lo largo de la torsión y piramidalización del grupo amino. El gradiente de color en el eje de torsión representa el aumento de energía desde el punto A, el

mínimo de la CI donde la torsión del grupo amino es de 0° , hasta el punto B, donde la torsión del grupo amino es de 90° .

El punto clave del mecanismo está asociado con el hecho de que la topología local de las superficies de energía potencial asociadas con la intersección cónica S_1/S_2 (se muestra en la Figura 5.3 como dos superficies cónicas opuestas) cambia de la geometría A a la B. En el punto A, el estado ICT presenta un mínimo de energía en la superficie S_2 (S_2 -(P)ICT) y el estado LE en la superficie S_1 (S_1 -LE). La estructura S_2 -LE que se muestra en la Figura 5.3 debe existir en la posición indicada, pero no necesariamente como un punto crítico o un mínimo que pueda ser optimizado. Se ha localizado una estructura S_1 -(P)LE que corresponde a un estado de transición que conecta dos mínimos S_1 -LE equivalentes por simetría (ver Anexo 5.2), ya que el grupo amino está ligeramente piramidalizado. No se ha encontrado ninguna estructura correspondiente a S_1 -(P)ICT, en cambio, sí se ha encontrado un mínimo correspondiente a S_1 -(R)ICT que, tal y como discutiremos posteriormente, presenta una estructura electrónica muy similar a la estructura S_2 -(P)ICT excepto por el cambio de hibridación en el grupo ciano, donde el ángulo C-C-N pasa a ser de 122° . Esta estructura, sin embargo, se localiza a una energía demasiado elevada como para ser interesante desde el punto de vista mecanístico.

A diferencia del punto A, en el punto B en el que el grupo amino se encuentra rotado 90° , el estado ICT ahora presenta un mínimo en la superficie S_1 (S_1 -(T)ICT). Se han localizado otros puntos críticos a 90° de rotación aunque no son importantes desde el punto de vista mecanístico: en la superficie S_0 , se ha encontrado un estado de transición, S_0 -(T)GS, que conecta dos mínimos S_0 -GS equivalentes por simetría. También en la superficie S_1 se ha localizado una estructura S_1 -(T)LE correspondiente a un estado de transición que conecta dos mínimos S_1 -LE equivalentes por simetría (ver Anexos 5.3 y 5.4). No se ha

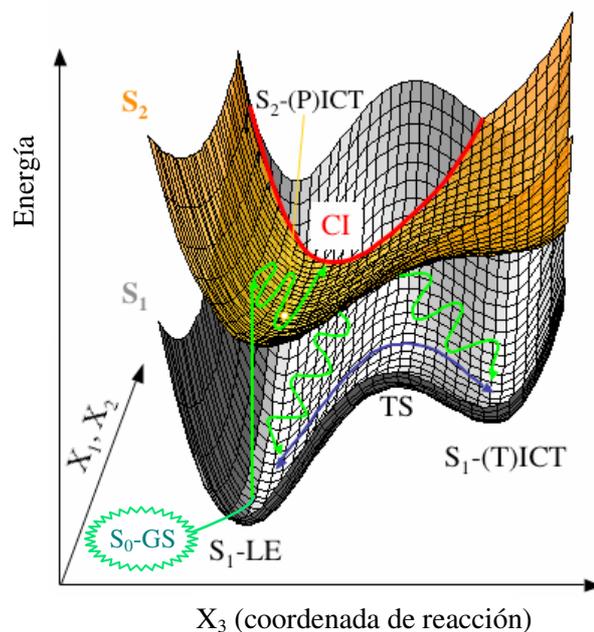


Figura 5.4 Representación esquemática de la intersección cónica S_1/S_2 en el espacio que incluye una de las dos coordenadas del espacio de bifurcación (X_1 , X_2) y la coordenada de reacción (principalmente la rotación del grupo amino) así como la energía. En rojo se ha representado la hiperlínea de intersección cónica. La curva de color verde muestra el camino de reacción no adiabático mientras que la curva de color azul muestra el camino de reacción adiabático.

encontrado ningún punto crítico en la superficie S_2 correspondiente al estado LE aunque este estado se encuentra en la posición indicada como $S_2-(T)LE$.

Así pues, el estado ICT posee mínimos de energía tanto a ángulos de torsión de 0° , en la superficie S_2 ($S_2-(P)ICT$) y en la superficie S_1 ($S_1-(R)ICT$), como a ángulos de torsión de 90° , en la superficie S_1 ($S_1-(T)ICT$).

En la Figura 5.4 se muestra un dibujo simplificado en donde se han representado las superficies de energía potencial S_1 y S_2 en el espacio definido por una de las dos coordenadas de bifurcación (X_1 o X_2) y la coordenada de reacción X_3 que representa principalmente la coordenada de torsión. La superficie de

intersección cónica aparece como un *seam* en tres dimensiones (línea de color rojo etiquetada como CI). Los mismos mínimos que se muestran en la Figura 5.3 también aparecen en esta Figura, a excepción del mínimo S_1 -(R)ICT, sin embargo en esta representación, la relación entre el camino de reacción y el *seam* de la intersección cónica se muestra de forma más clara. Cabe destacar que esta representación es correcta únicamente cuando la coordenada de reacción excluye las coordenadas del espacio de bifurcación. De este modo, en la Figura 5.4 se pueden visualizar de forma cualitativa los dos caminos de reacción claramente diferenciados, que tanto en la molécula de ABN como en la de DMABN, pueden llegar a poblar los mínimo LE y ICT después de la fotoexcitación inicial:

- i) un camino de reacción no adiabático que evoluciona en la superficie S_2 conduciendo al intermedio S_2 -(P)ICT y que decae después por el punto de mínima energía de la intersección cónica (curva de color verde).
- ii) un camino de reacción adiabático en la superficie S_1 entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT (curva de color azul).

Así pues, después de la fotoexcitación inicial, el sistema se relaja rápidamente en la superficie S_2 desde la zona de Franck-Condon hasta alcanzar la región del mínimo S_2 -(P)ICT. Esta relajación ha sido comprobada mediante el cálculo del gradiente en esta superficie y el cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (IRC) (ver Anexo 5.5). Este mínimo se caracteriza por ser poco profundo, por lo que se puede acceder fácilmente a la superficie de la intersección cónica. Dependiendo de la extensión del movimiento vibracional de torsión y piramidalización, la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ puede suceder desde cualquier del *seam* del cruce, es decir, a cualquier ángulo de torsión del grupo amino, y por consiguiente puede conducir a la formación simultánea de las especies emisoras

S_1 -LE y S_1 -(T)ICT (las dos curvas verdes que evolucionan en la superficie S_1 en la Figura 5.4). De hecho, es de esperar que la conversión interna favorezca a la estructura S_1 -LE, ya que la geometría del mínimo de energía en la superficie de la intersección cónica no se encuentra rotada. Igualmente, el decaimiento de $S_2 \rightarrow S_1$ a ángulos de torsión pequeños está probablemente más favorecido en disolución debido a la fricción con el disolvente. Así pues, la relajación a la especie S_1 -LE se encuentra favorecida tanto energéticamente como dinámicamente. Este hecho podría explicar por qué todas las evidencias experimentales en disolución apuntan a que la especie S_1 -LE sea la única precursora del estado emisor ICT.

Finalmente, la conversión interna debería de ser seguida por una equilibración adiabática entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT a lo largo de la curva en azul. Así pues, la población final de los dos estados dependerá en mayor medida de la estabilidad relativa y de la barrera energética entre ellos, siendo éstos los factores que controlarán, en último término, la aparición de la fluorescencia dual.

d) Caracterización del proceso ICT no adiabático asociado con la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$.

En la Figura 5.5 se muestran las estructuras moleculares correspondientes a los puntos de menor energía en los *seams* de las intersecciones cónicas S_1/S_2 en las moléculas ABN y DMABN así como las dos coordenadas que abandonan la degeneración y que definen el espacio de bifurcación, es decir, el vector de acoplamiento entre estados y el vector de diferencia de gradiente. Estas dos coordenadas corresponden a X_1 y X_2 en la Figura 5.3. El aspecto más importante que cabe destacar es que el espacio de bifurcación está compuesto principalmente por deformaciones de esqueleto en el anillo bencénico, junto con el alargamiento

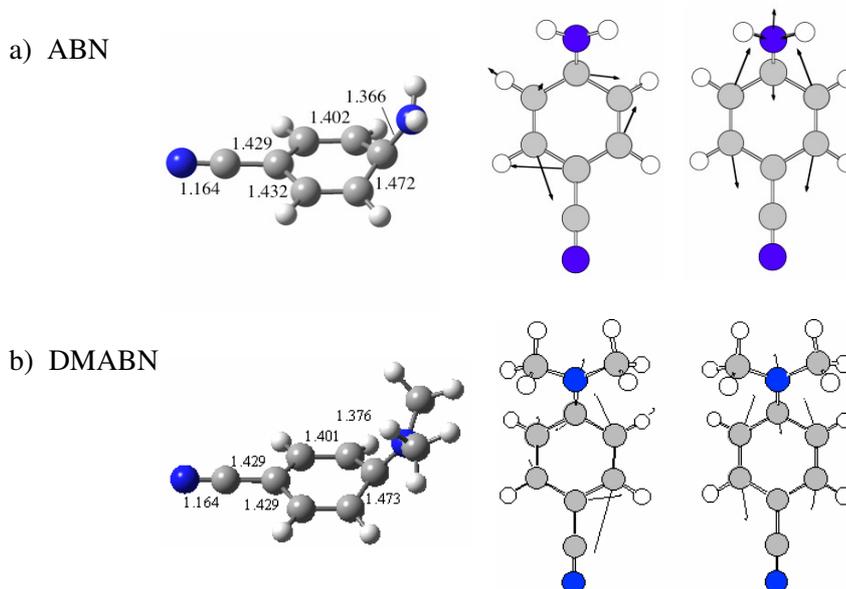


Figura 5.5 Intersección cónica S_1/S_2 en las moléculas de a) ABN y b) DMABN. Coordenadas del espacio de bifurcación: vector de acoplamiento entre estados (a la derecha) y vector de diferencia de gradiente (a la izquierda). Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

de la distancia C–N es decir, como ya se ha dicho anteriormente, no incluye la coordenada de torsión del grupo amino ni la de plegamiento del anillo bencénico.

En la Figura 5.6 se muestra un fragmento del *seam* de la intersección cónica a lo largo de la coordenada de torsión a través del enlace N–fenil y la de plegamiento del anillo bencénico en las moléculas de ABN y DMABN. El átomo de carbono al cual se encuentra unido el grupo amino y el átomo de nitrógeno del grupo amino se encuentran ligeramente piramidalizados, por lo que también se ha tenido en cuenta en la coordenada de plegamiento del anillo. El mínimo de la intersección cónica está representado en el punto cero de la abscisa, de forma que el mínimo de geometría plana corresponde a -30° de piramidalización. Se puede observar que en esta geometría la energía de la intersección cónica es bastante elevada, mientras

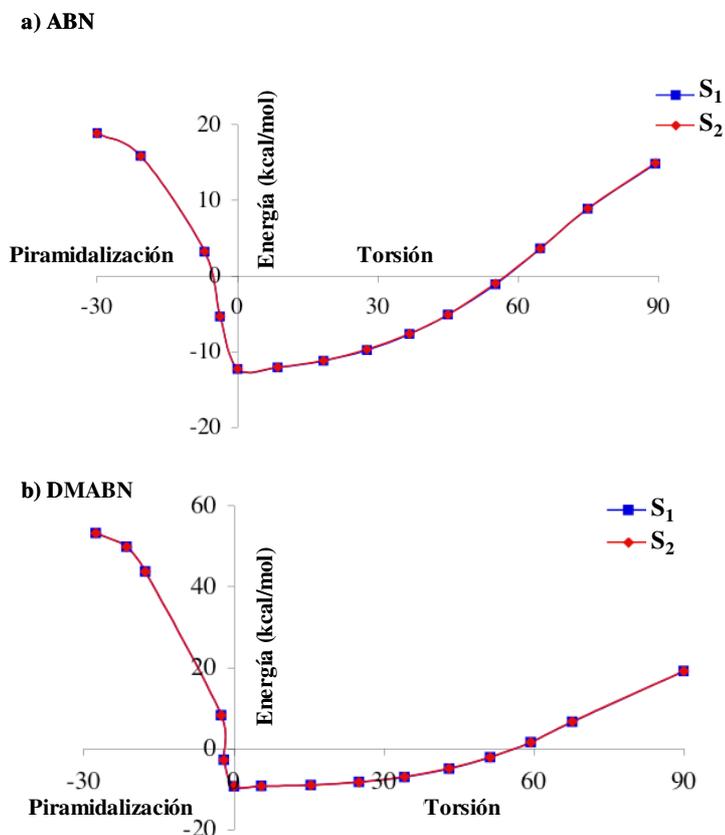


Figura 5.6 Seam de la CI S_1/S_2 en las moléculas de a) ABN y b) DMABN. Los ángulos son relativos a la estructura piramidalizada optimizada que se muestra en la Figura 5.5, y el punto de energía cero corresponde al mínimo S_2 -(P)ICT optimizado. La estructura a -30° de piramidalización corresponde a la estructura de intersección cónica planar. La energía en Franck-Condon en S_2 es $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de S_2 -(P)ICT.

que la región de cruce a baja energía tiene lugar a lo largo de la coordenada de torsión. El camino de mínima energía desde el mínimo S_2 -(P)ICT involucra la coordenada de plegamiento del anillo bencénico. Este hecho ha sido confirmado mediante el cálculo del perfil de energía entre el mínimo S_2 -(P)ICT y la intersección cónica S_1/S_2 por interpolación de geometrías como se muestra en la

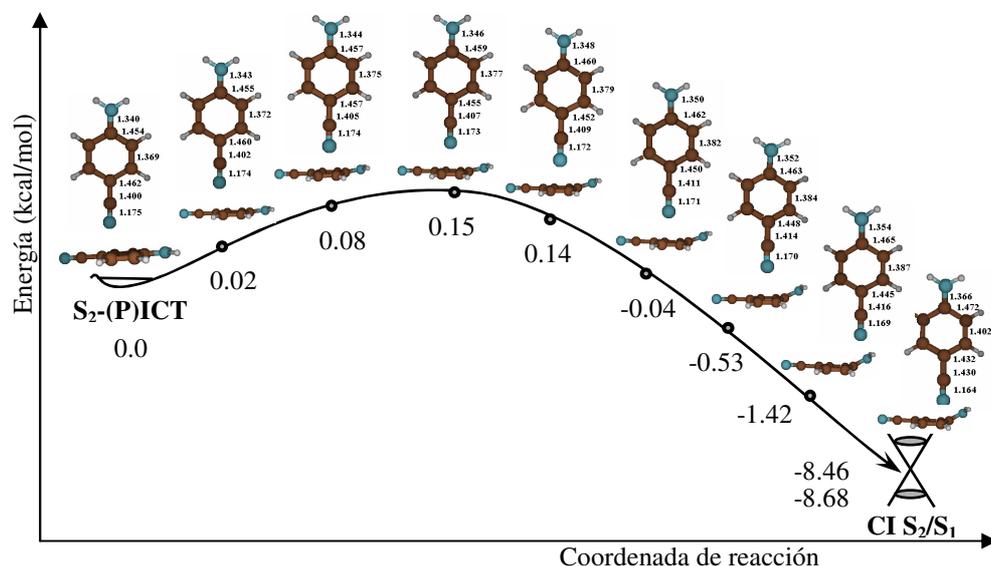


Figura 5.7 Perfil de energía entre el mínimo $S_2-(P)ICT$ y la intersección cónica S_1/S_2 obtenido a nivel CASSCF por interpolación de geometrías. Se ha de destacar que las energías relativas entre estas dos estructuras difieren de las de la Figura 5.4 ya que éstas se han obtenido sin utilizar orbitales promedio de estados. Todas las energías están expresadas en kcal mol⁻¹. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

Figura 5.7. Se ha encontrado una barrera energética realmente pequeña, de 0.15 kcal/mol, aunque no ha sido posible optimizar un estado de transición entre ambas estructuras.

La información mecanística más importante que se puede extraer de la Figura 5.6 es que la superficie de la intersección cónica se hace energéticamente accesible desde un amplio rango de ángulos de torsión. Por consiguiente, la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ puede tener lugar en todo un intervalo de ángulos de torsión, dependiendo de la energía vibracional en las coordenadas de torsión que el sistema conserve después de la fotoexcitación. Es decir, ambos mínimos, S_1-LE y $S_1-(T)ICT$, pueden ser poblados simultáneamente después de la conversión interna a través de dicha *seam*. Esta hipótesis coincide con la interpretación que Fuß

realizó de sus observaciones experimentales, concretamente, la formación simultánea de ambos fotoproductos, LE y TICT, en la superficie S_1 de la molécula de DMABN.^{8u} De hecho, Fuß es el único investigador que ha observado este fenómeno hasta el momento. Sin embargo, la interpretación de sus experimentos está basada en la hipótesis de un espacio de bifurcación formado por las coordenadas de torsión y de plegamiento del anillo bencénico, por lo que dicha interpretación necesitaría ser revisada a la vista de nuestros resultados. Por otra parte, Zilberg y Haas^{9j} sugirieron que la intersección cónica se localiza a lo largo de dos coordenadas: el modo Kekulé/anti-Kekulé y el modo quinoidalización/anti-quinoidalización, pero no lograron optimizar dicha intersección cónica. Sus hallazgos coinciden con nuestros resultados sobre el espacio de bifurcación.

Un punto crucial en el mecanismo que proponemos es que, si el mínimo (P)ICT se localizara en la superficie S_1 , en las moléculas de ABN y DMABN, podría ser poblado sin ninguna dificultad ya que la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ no necesita de la rotación del grupo amino. Por la misma razón, también es posible poblar el mínimo S_1 -(R)ICT ya que estas estructuras están estrechamente relacionadas tal y como se ha explicado previamente. Sin embargo, esto no descarta que en otros sistemas del tipo donador-aceptor, semejantes a las moléculas de ABN y DMABN, pueda existir una estructura S_1 -(P)ICT, o que el mínimo S_1 -(R)ICT se localizara a una energía inferior. Debido a que la única diferencia estructural entre estas dos especies reside en el ángulo C-C-N del grupo ciano, 180° en la estructura S_1 -(P)ICT y 122° en la estructura S_1 -(R)ICT, tampoco sería muy descabellado pensar, en otro tipo de sistemas donador-aceptor, la estructura S_1 -(P)ICT pudiera corresponder en realidad a un estado de transición que conectara dos mínimos S_1 -(R)ICT equivalentes por simetría. Dicho mínimo S_1 -(R)ICT puede incluso localizarse a una energía inferior al mínimo S_1 -(T)ICT, o

al menos ser accesible energéticamente. No obstante, este no es el caso de las moléculas aquí estudiadas.

Está claro que desde el punto de vista mecanístico, el aspecto más importante es la descripción de la topología de las superficies de energía potencial, por lo que no es esencial la obtención de energías exactas para tener una representación cualitativa del mecanismo que conduce al fenómeno de la fluorescencia dual, que es el objetivo principal de este trabajo. Sin embargo, en este caso, las estructuras electrónicas de los estados emisores LE y ICT son tan diferentes que cabría esperar que la correlación dinámica electrónica pueda cambiar incluso la topología de las superficies de energía potencial. Por esto, se ha tratado de aumentar los niveles de confianza de nuestros resultados mediante la evaluación de la correlación dinámica. Tanto la intersección cónica como el resto de estructuras localizadas en la molécula de ABN, han sido reoptimizadas con el método RASSCF el cual incluye una parte importante de la correlación electrónica dinámica. También se han recalculado las energías a nivel CASPT2 tanto en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF como las reoptimizadas a nivel RASSCF. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.2. Los resultados que requieren una mayor atención se son los de las geometrías de las intersecciones cónicas. La diferencia de energía entre los estados S_1 y S_2 en la CI S_1/S_2 calculada a nivel CASPT2, utilizando la geometría de la intersección cónica optimizada a nivel CASSCF, es de aproximadamente 13 kcal/mol, por lo que estos estados dejan de encontrarse degenerados a nivel CASPT2. Sin embargo, esta diferencia de energía se ve reducida a únicamente [0.8–3.7] kcal/mol a nivel CASPT2 cuando se utiliza la geometría de la intersección cónica optimizada a nivel RASSCF. Así mismo, se puede observar que para el resto de estructuras calculadas, las energías obtenidas a nivel RASSCF se aproximan en gran medida a las obtenidas a nivel CASPT2, siempre y cuando se utilicen las geometrías optimizadas a nivel RASSCF para los cálculos de las energías CASPT2. Este hecho pone de manifiesto la importancia de

optimizar este tipo de estructuras incluyendo una parte de la correlación dinámica. No obstante, los resultados obtenidos a nivel RASSCF y CASPT2 muestran que los resultados CASSCF son cualitativamente correctos y proporcionan las principales características, tanto geométricas como topológicas, de los puntos de cruce.

Tabla 5.2. Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en la molécula de ABN a nivel de cálculo CASSCF, RASSCF y CASPT2.

Geometría	ΔE CASSCF	ΔE RASSCF ^a	ΔE CASPT2 ^{b,c}	ΔE CASPT2 ^{c,d}
S ₁ -LE	0	0	0	0
S ₁ -(T)ICT	25.2	16.0	21.8/15.7	23.7/16.6
S ₂ -(P)ICT	35.0	28.5	13.4/14.5	18.6/19.7
S ₁ -TS LE-TICT	33.5	19.8	12.8/16.3	14.8/19.0
CI S ₁ /S ₂	26.9	22.7	[7.8,21.1]/ [8.1,21.2]	[18.2,19.0]/ [15.5,19.2]
CI S ₀ /S ₁	4.4	-6.9	[-19.8,5.5]	[-7.6,-0.6]
S ₁ -TS LE-CI	20.7	6.1	11.6/14.3	14.5/14.6

^aResultados obtenidos en las estructuras totalmente reoptimizadas a nivel RASSCF(18,7+4+7)[2,2]/6-31G(d).

^bCálculos CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF.

^cResultados utilizado promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris). Se han incluido las correcciones *Multi-state* únicamente en las intersecciones cónicas.

^dCálculos CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel RASSCF.

e) Caracterización del camino de reacción adiabático en la superficie S₁.

Las energías para el camino adiabático de mínima energía que conecta los mínimos S₁-LE con los (T)ICT para las moléculas de ABN y DMABN se

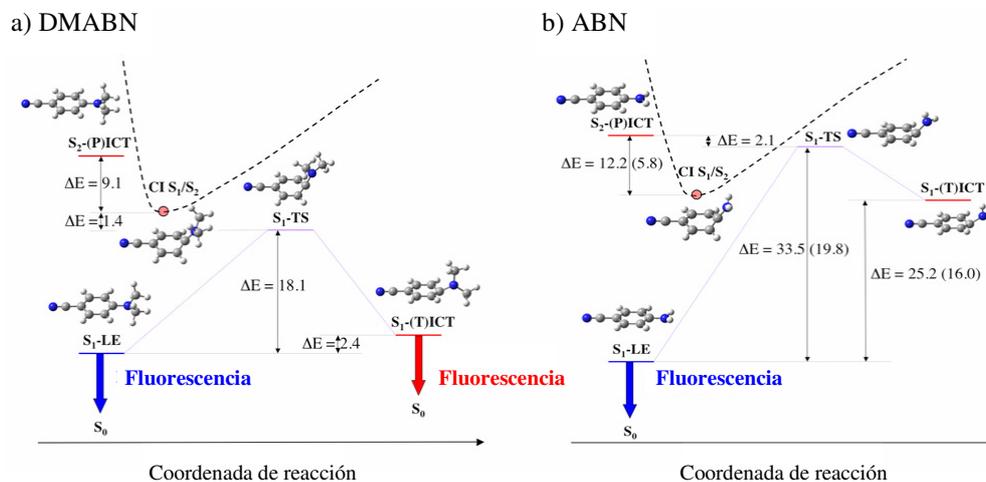


Figura 5.8 Perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF en las moléculas de a) DMABN y b) ABN. Las energías para los mínimos S_2 -PICT se han obtenido utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S_1/S_2 . Las energías RASSCF se encuentran entre paréntesis. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

encuentran resumidos en la Figura 5.8 junto con el perfil cualitativo del *seam* de la intersección cónica. La coordenada de reacción, que será documentada en la siguiente sección, viene determinada principalmente por la torsión del grupo amino, aunque involucra a su vez las deformaciones esqueléticas de quinoidealización/anti-quinoidealización del anillo bencénico, junto con el alargamiento de la distancia de enlace C-N(R)₂ y el plegamiento del anillo bencénico. La diferencia de energía entre el mínimo S_1 -LE y el (T)ICT determina si la formación de este estado (T)ICT es un proceso endotérmico o exotérmico. A nivel experimental se ha estimado que en la molécula de DMABN la equilibración de LE \rightarrow ICT en fase gas es un proceso ligeramente endotérmico de entre unas 0 y 3 kcal/mol.^{9h} A nivel CASSCF, la diferencia de energía calculada entre los mínimos S_1 -LE y S_1 -(T)ICT es de 2.4 kcal/mol (en buena concordancia con las 3.9 kcal/mol obtenidas en el mejor cálculo coupled-cluster^{9l}), y la barrera

Tabla 5.3. Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en las moléculas de ABN y DMABN a nivel de cálculo CASSCF, RASSCF y CASPT2.

Geometría	ABN			DMABN	
	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE
	CASSCF	RASSCF ^a	CASPT2 ^b	CASSCF	CASPT2 ^b
S ₁ -LE	0	0	0	0	0
S ₁ -(T)ICT	25.2	16.0	15.7	2.4	-2.1
S ₁ -(R)ICT	37.8	28.7	20.8	33.5	22.2
S ₂ -(P)ICT	35.0	28.5	14.5	28.5	7.1
S ₁ -TS LE-TICT	33.5	19.8	16.3	18.1	3.3

^aResultados obtenidos para las estructuras totalmente reoptimizadas a nivel RASSCF(18,7+4+7)[2,2]/6-31G(d).

^bResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂.

correspondiente al proceso inverso, ICT \rightarrow LE, es de 15.7 kcal/mol. Por tanto, el estado ICT puede ser poblado después de la equilibración, y este efecto se verá aumentado en disolventes polares ya que éstos estabilizarán aún más este estado respecto al estado LE. La molécula de ABN presenta un comportamiento muy diferente ya que la equilibración de LE \rightarrow ICT en fase gas es un proceso altamente endotérmico. La diferencia de energía a nivel CASSCF entre los mínimos S₁-LE y S₁-(T)ICT se ha calculado en 25.2 kcal/mol. El hecho de que la barrera de LE \rightarrow ICT sea de 19.8 kcal/mol, mientras que la barrera correspondiente al proceso inverso, ICT \rightarrow LE, se reduce a 8.3 kcal/mol, hace que en esta molécula el equilibrio se encuentre fuertemente desplazado hacia el estado LE por lo que la población del estado S₁-(T)ICT no será detectable.

Debido a que la reoptimización de geometrías en la molécula de DMABN mediante el método de cálculo RASSCF implica un coste computacional

tremendamente elevado, se han evaluado los efectos de la inclusión de la correlación electrónica dinámica en esta molécula mediante cálculos CASPT2 en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.3 junto con los resultados obtenidos en la molécula de ABN con fines comparativos. Las energías vibracionales del punto cero en la molécula de ABN se muestran en el Anexo 5.6 y las energías de excitación vertical a los diferentes estados implicados en las moléculas de ABN y DMABN se recogen en los Anexos 5.7 y 5.8. Los perfiles esquemáticos para el proceso $LE \leftrightarrow ICT$ a nivel CASPT2 se muestran en la Figura 5.9.

El primer punto que cabe destacar se refiere a la equilibración $LE \rightarrow ICT$ en la molécula de DMABN. Mientras que a nivel CASSCF es un proceso ligeramente endotérmico (2.4 kcal/mol), a nivel CASPT2 este proceso es ligeramente exotérmico (-2.1 kcal/mol). Este hecho podría encontrarse en contradicción con la conocida ausencia de fluorescencia dual en fase gas en esta molécula.^{8f,x} Sin embargo, $Fu\beta^{8u}$ sugiere que esta ausencia se encuentra probablemente relacionada con el hecho de que la excitación en la mayoría de experimentos se realiza cerca de la transición 0-0 de la banda L_b en donde el estado CT es energéticamente inaccesible.^{xxiii} De esta manera, $Fu\beta$ interpreta los experimentos de Salgado,^{23c} en los que un exceso de energía hace que aparezca un continuo amplio en el espectro de fluorescencia, como una emisión desde el estado ICT. También, medidas de emisión electro-ópticas obtenidas en diferentes moléculas en fase gas,^{xxiv} fueron capaces de detectar la emisión procedente del estado ICT mediante el análisis de la emisión bajo un campo eléctrico.

Además, el mecanismo ICT en fase condensada, en la molécula de DMABN, se ha medido como un proceso de exotermicidad dependiente de la polaridad del disolvente. En disolventes de baja polaridad se han medido entalpías estándar de -3.5, -2.7, -2.1 y -0.9 kcal/mol en la serie desde dietil éter ($\epsilon = 4.33$) hasta dipentil éter ($\epsilon = 2.82$),^{9b} y -1.4 kcal/mol en tolueno ($\epsilon = 2.38$),^{8h} que muestran un

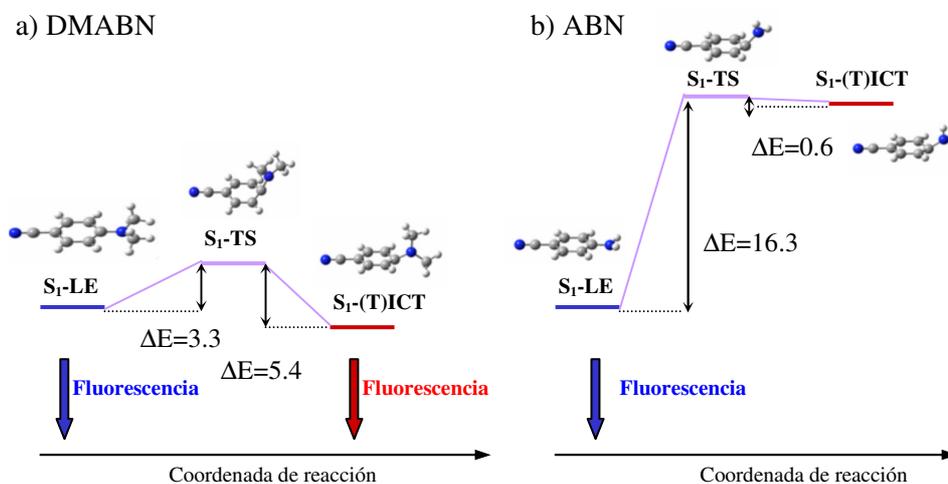


Figura 5.9 Perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASPT2 para el proceso LE ↔ ICT en las moléculas de a) DMABN y b) ABN. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

aumento considerable en la entalpía (en valor absoluto) al aumentar la polaridad del disolvente debido a la estabilización del estado ICT. Así pues, se puede considerar que el resultado obtenido a nivel CASPT2 para esta molécula se encuentra dentro de los límites de error esperados en estos cálculos en un sistema tan grande como éste.

En lo que concierne a las barreras energéticas, se puede observar que éstas se encuentran significativamente sobreestimadas a nivel CASSCF. En la molécula de DMABN, la barrera correspondiente al proceso LE → ICT se reduce drásticamente, de 18.1 kcal/mol a nivel CASSCF a 3.3 kcal/mol a nivel CASPT2, y de la misma manera, la barrera correspondiente al proceso inverso, ICT → LE, disminuye de 15.7 kcal/mol a nivel CASSCF a 5.4 kcal/mol a nivel CASPT2. Igualmente, en la molécula de ABN, aunque la barrera energética correspondiente al proceso LE → ICT disminuye ligeramente a nivel CASPT2, la barrera del proceso inverso, ICT → LE, se reduce de 8.3 kcal/mol a nivel CASSCF a únicamente 0.6 kcal/mol a nivel CASPT2, por lo que el equilibrio se encuentra casi

totalmente desplazado hacia el estado LE. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que en la molécula de ABN, el estado S_1 -(T)ICT no se puede llegar a poblar, lo que explicaría el hecho de que no se observe fluorescencia dual ni siquiera en disolventes altamente polares.

Por último, es importante subrayar que aunque las energías correspondientes a las estructuras calculadas se ven afectadas por la correlación electrónica dinámica, la topología global de la superficie de energía potencial no se modifica: el método CASSCF proporciona una perspectiva cualitativa del mecanismo, mientras que la obtención de energías más precisas requiere necesariamente la inclusión de los efectos de la correlación dinámica.

f) Geometrías y estructuras electrónicas de los mínimos LE e ICT.

Nos centraremos ahora en la descripción estructural y electrónica de varios de los mínimos que se hallan en el corazón de la controversia ICT. En la Figura 5.10 se muestran las geometrías de varios de los mínimos optimizados en las superficies S_0 , S_1 y S_2 , junto con las estructuras electrónicas VB derivadas del análisis de la función de onda. Los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden y de la matriz de densidad monoeléctrica se muestran en la Figura 5.11.

Desde el punto de vista de la estructura electrónica VB, el estado fundamental corresponde a una combinación en fase de las dos estructuras Kekulé (ver Esquema 5). Está claro que esta estructura covalente se mantiene en el estado S_1 -LE, tal y como muestran los momentos dipolares obtenidos para ambos estados. Del examen de los datos que se muestran en la Figura 5.11, se puede ver que las ocupaciones de los orbitales en las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE son muy parecidas, y la única diferencia apreciable entre ellas reside en las distancias de enlace, ya que el anillo bencénico en el estado S_1 -LE corresponde a una estructura de tipo anti-Kekulé.

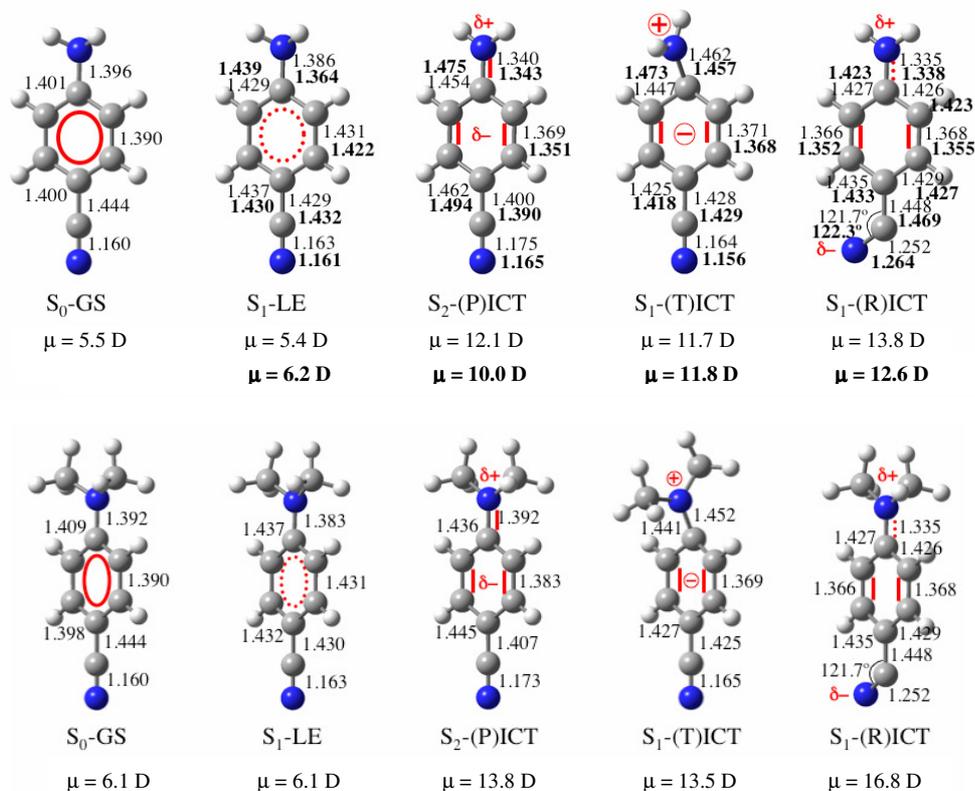
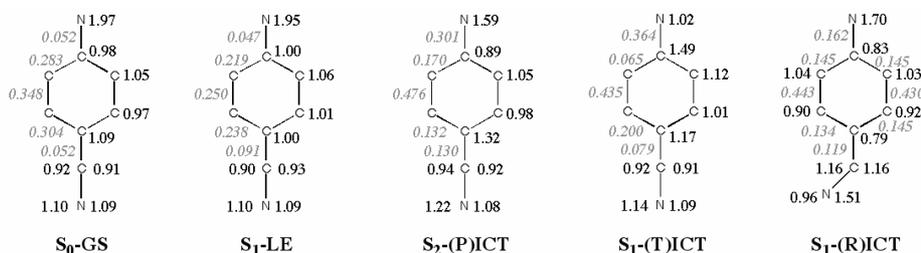


Figura 5.10 Geometrías y estructuras electrónicas (en rojo) del estado fundamental y los mínimos LE, PICT, TICT y RICT en las moléculas de ABN (arriba) y DMABN (abajo) a nivel CASSCF. Los valores RASSCF se encuentran en negrita. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

En las geometrías optimizadas para los mínimos S_0 -GS y S_1 -LE en la molécula de DMABN, el grupo amino se encuentra piramidalizado, con el átomo de nitrógeno de este grupo situado unos 2° fuera del plano del anillo bencénico, en posición anti respecto a sus sustituyentes. Esta ligera piramidalización no parece ser debida a una imprecisión numérica ya que este fenómeno se observa también en la molécula de ABN y persiste cuando se incluye parte de la correlación dinámica mediante el método RASSCF. Estos efectos geométricos se han observado

a) ABN



b) DMABN

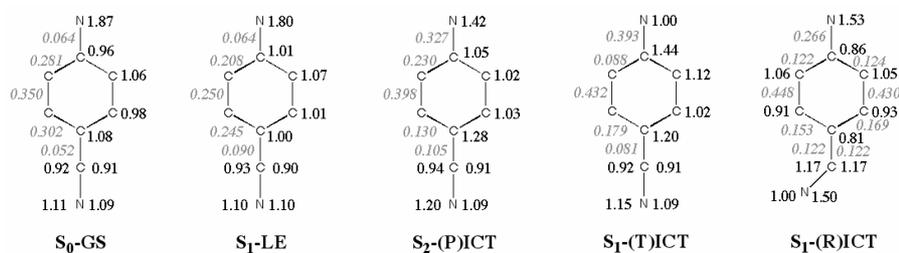


Figura 5.11 Valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva gris) y de la matriz de densidad monoeléctrica en las estructuras de a) ABN y b) DMABN. Los valores en paréntesis hacen referencia a la suma de las componentes de dentro y fuera del plano.

experimentalmente mediante espectroscopía electrónica de resolución rotacional en la molécula de ABN.²⁴

La geometría S_1 -LE optimizada para la molécula de ABN presenta un ángulo de piramidalización de $\omega=40^\circ$ a nivel CASSCF y este se reduce significativamente hasta $\omega=28^\circ$ a nivel RASSCF. En la molécula de DMABN, el ángulo de piramidalización es de $\omega=21.0^\circ$, en buena concordancia con el ángulo de $\omega=25.0^\circ$ obtenido a un nivel CASSCF mínimo.⁹ⁱ Las distancias de enlace C-C del anillo bencénico aumentan, en comparación a la estructura optimizada S_0 -GS, como cabe esperar en una combinación fuera de fase de dos estructuras Kekulé. Zachariasse^{xxv}

observó que, en la molécula de ABN, se producía una expansión de las distancias del anillo bencénico, en la que las distancias de los enlaces C–C centrales aumentaban en menor medida que los otros cuatro enlaces C–C, y una contracción de la distancia de enlace C–N del grupo amino tras la excitación al estado S_1 . Estas observaciones se encuentran en buena concordancia con los resultados obtenidos a nivel RASSCF (ver Figura 5.10).

En la literatura, existe una cierta discrepancia acerca de la estructura correspondiente al mínimo S_1 -LE. Experimentos de espectroscopía electrónica de resolución rotacional predicen un mínimo LE piramidalizado en la molécula de ABN²⁴ mientras que medidas de intensidad de banda de infrarrojo,^{xxvi} resonancia Raman de resolución en el tiempo de picosegundo y espectroscopía de absorción transitoria^{8q} predicen una conformación planar, en concordancia con otros cálculos previos a nivel CASSCF^{9b,xxvii} y a nivel semi-empírico.^{9m,s} Sin embargo, recientemente se han obtenido datos experimentales^{xxviii} extraídos de la estructura vibracional de la banda $S_0 \rightarrow S_1$ que apoyan una estructura parcialmente rotada, tal y como sugieren otros estudios teóricos.^{9l,x,xxix} Por último, Dreyer y Kummrow⁹ⁱ localizaron dos estados LE a nivel CASSCF, uno de ellos presentaba una estructura plana en tanto que el otro era piramidal.

Es evidente que los mínimos S_2 -(P)ICT, S_1 -(R)ICT y S_1 -(T)ICT muestran un carácter zwitteriónico muy similar con estructuras resonantes aniónicas de tipo quinoidal en el anillo bencénico (ver Esquema 4), por lo que todas ellas exhiben un elevado momento dipolar. Zilberg y Haas^{9j} sugieren que una estructura quinoidal de este tipo es incompatible con una estructura rotada. Sin embargo, este efecto se ha observado recientemente en un gran número de estudios teóricos realizados a un alto nivel de cálculo.^{9c,i,k,l} Además, los cálculos realizados por Zilberg y Haas,^{9j} en los que se propone una estructura plana para el estado ICT, fueron efectuados mediante la utilización de un espacio activo bastante restrictivo. En nuestro estudio

se ha localizado también un mínimo de energía (T)ICT con una estructura anti-quinoidal en el anillo bencénico. Este punto crítico, sin embargo, se localiza en la superficie S_2 a una energía muy elevada por lo que no es interesante desde el punto de vista mecanístico (ver Anexo 5.9).

Cabe señalar que los momentos dipolares calculados para estas estructuras son menores que los obtenidos experimentalmente, ya que éstos se han medido en disolventes polares. La mayor diferencia, en cuanto a la estructura electrónica, entre los mínimos S_2 -(P)ICT y S_1 -(R)ICT con respecto al mínimo S_1 -(T)ICT reside en la magnitud de la transferencia de carga, siendo ésta apreciablemente mayor en la estructura S_1 -(T)ICT, que es la única estructura que presenta una carga neta de +1 sobre el átomo de nitrógeno del grupo amino. Realmente, es de esperar que las especies S_2 -(P)ICT, S_1 -(R)ICT y S_1 -(T)ICT presenten estructuras electrónicas VB muy similares ya que estos estados están diabáticamente unidos mediante el seam de la intersección cónica, como se muestra en las Figuras 5.3 y 5.4. En el mínimo S_1 -(R)ICT, la carga negativa se localiza en el átomo de nitrógeno del grupo ciano por lo que es la especie que exhibe el momento dipolar más elevado debido a la gran separación de cargas en esta estructura, aunque la carga sobre el átomo de nitrógeno del grupo amino es sólo parcial. Esta especie, sin embargo, no es interesante desde el punto de vista mecanístico ya que se localiza muy por encima del mínimo S_1 -LE (ver Tabla 5.3).

En la estructura optimizada S_1 -(T)ICT la longitud del enlace N-fenil aumenta en 0.06 Å respecto a la estructura del estado fundamental, tanto en la molécula de ABN como en la de DMABN. Este incremento está en concordancia con otros cálculos CASSCF⁹ⁱ así como con cálculos CC2^{9l} realizados previamente. Por el contrario, la longitud del enlace N-fenil en las estructuras de los mínimos S_2 -(P)ICT y S_1 -(R)ICT es mucho más corta que la del mínimo S_1 -(T)ICT, incluso menor que la correspondiente en el estado fundamental.

Esto nos lleva a la cuestión que concierne al acoplamiento entre el grupo amino y el anillo bencénico. En la Figura 5.11 se puede ver que el acoplamiento entre el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino y el anillo bencénico, definido por los valores obtenidos de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden, es mucho mayor en las estructuras zwitteriónicas, con valores de 0.327 en (P)ICT, 0.266 en (R)ICT y 0.393 en (T)ICT en la molécula de DMABN, en comparación con las estructuras covalentes S_0 -GS y S_1 -LE que presentan valores cercanos a cero. Así pues, estos valores de acoplamiento entre las dos subunidades se pueden considerar como una característica de los estados ICT. No obstante, debido al solapamiento nulo de los orbitales involucrados en la estructura S_1 -(T)ICT, la estabilización electrónica procedente de este efecto es necesariamente cero. De igual forma, debido al fuerte solapamiento entre los orbitales implicados en las estructuras S_2 -(P)ICT y S_1 -(R)ICT, la interacción de intercambio de espín atractiva es efectiva y se manifiesta mediante el acortamiento de la distancia de enlace N-fenil. Este hecho está de acuerdo con la reivindicación de Zachariasse de que el grupo amino se encuentra fuertemente acoplado al fragmento de benzonitrilo.^{81,v}

Los resultados obtenidos para la estructura S_1 -(T)ICT muestran que el grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$ se halla piramidalizado a la vez que rotado 90° con respecto al anillo bencénico, por lo que el grupo puntual de simetría de esta estructura es un C_s . En la molécula de ABN el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 19° mientras que el átomo de carbono se localiza en unos 9° fuera del plano bencénico, aunque en posición anti, tanto a nivel CASSCF como a nivel RASSCF. En la molécula de DMABN, el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 14° mientras que el átomo de carbono se localiza, también en posición anti, en unos 8° fuera del plano bencénico. Estos resultados están de acuerdo con los cálculos realizados recientemente por Köhn y Hättig.⁹¹ Los datos obtenidos mediante espectroscopía de

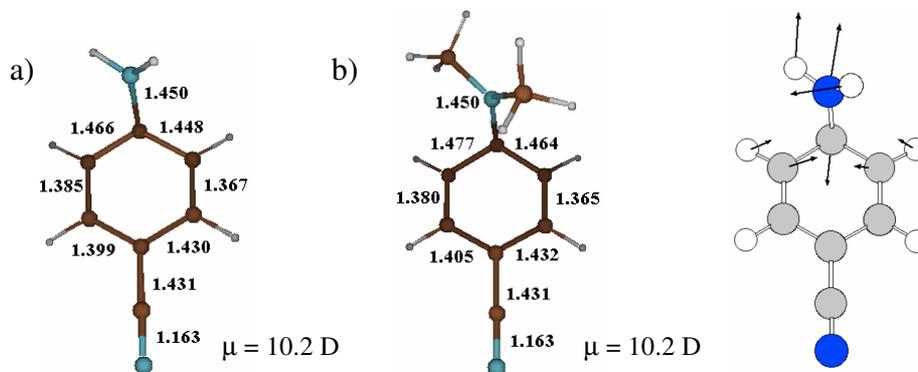


Figura 5.12 Estado de transición entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT en las moléculas de a) ABN y b) DMABN obtenidas a nivel CASSCF. Las flechas muestran el vector de transición. Todas las distancias están expresadas en Å.

resonancia Raman de resolución en el tiempo de picosegundos^{8q} también sugieren que el grupo $-\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ presenta un cierto carácter piramidal en la molécula de DMABN. Otros estudios teóricos^{9c,i,k} realizados previamente proponen que el mínimo S_1 -(T)ICT presenta una estructura no piramidalizada de simetría C_{2v} . En este trabajo se ha localizado una geometría rotada 90° de simetría C_{2v} que corresponde en realidad a un estado de transición que une los dos mínimos piramidalizados S_1 -(T)ICT equivalentes por simetría (ver Anexo 5.10).

Es posible caracterizar el camino de reacción ICT adiabático mediante el estado de transición que conecta los mínimos LE y (T)ICT en la superficie S_1 . Su geometría en las moléculas de ABN y DMABN se muestra en la Figura 5.12, así como el vector de transición correspondiente.

En esta estructura el grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$ se halla piramidalizado a la vez que parcialmente rotado. Tanto el átomo de nitrógeno del grupo amino, como el átomo de carbono del anillo bencénico que se encuentra enlazado a este nitrógeno, se sitúan fuera del plano con respecto al anillo bencénico, pero a diferencia de lo que sucedía en la estructura S_1 -(T)ICT, estos dos átomos se disponen en posición sin

respectivamente. En la molécula de ABN el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 40° mientras el átomo de carbono se localiza en unos 9° fuera del plano bencénico, tanto a nivel CASSCF como a nivel RASSCF. Igualmente, en la molécula de DMABN el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 52° mientras el átomo de carbono se localiza, también en posición sin, en unos 21° fuera del plano bencénico. A su vez, el grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$ se encuentra parcialmente rotado, con valores de $\alpha=48.2^\circ$ en la molécula de ABN y $\alpha=61.9^\circ$ en la molécula de DMABN, como cabe esperar de una geometría intermedia entre el mínimo $\text{S}_1\text{-LE}$ ($\alpha=0^\circ$) y el mínimo $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$ ($\alpha=90^\circ$).

El enlace N-fenil en este estado de transición, aunque corresponde a una longitud intermedia a la obtenida en los mínimos $\text{S}_1\text{-LE}$ y $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$, se aproxima mucho más a la distancia de enlace de la estructura $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$. Asimismo, las distancias de enlace C-C del anillo bencénico se acercan más una geometría quinoidal como las correspondientes al mínimo $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$ que a las obtenidas en el mínimo $\text{S}_1\text{-LE}$ para ambas moléculas. Por consiguiente, la proximidad de este estado de transición al mínimo $\text{S}_1\text{-(T)ICT}$, hace que esta estructura exhiba un momento dipolar bastante elevado, más característico de una estructura zwitteriónica que covalente.

Claramente, la coordenada de reacción adiabática en la superficie S_1 está dominada principalmente por la rotación del grupo amino, aunque involucra a su vez las deformaciones esqueléticas de quinoidalización en el anillo bencénico, junto con el plegamiento del anillo bencénico y la piramidalización del grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$, en posición anti.

g) Desactivación no radiativa desde el estado localmente excitado S_1 -LE.

Zachariasse y colaboradores¹² han observado que el tiempo de decaimiento de fluorescencia así como el rendimiento cuántico disminuye enormemente al aumentar la temperatura en las moléculas de ABN y DMABN en disolventes de tipo alcano. Ellos determinaron que estas moléculas, después de la fotoexcitación inicial, podían sufrir una eficiente conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ activada térmicamente. Al aumentar la temperatura de 18°C a 287°C, en la molécula de DMABN en n-hexadecano, el rendimiento de la conversión interna aumenta de 0.04 a 0.95. Esto sucede a expensas de cruce entre sistemas y del rendimiento cuántico de fluorescencia. Por consiguiente, la conversión interna reemplaza el cruce entre sistemas como el camino de desactivación predominante del primer estado excitado singlete S_1 a energías superiores a 125°C.

Las energías de activación para la conversión interna que calculan estos autores presentan valores similares para ambas moléculas, 8.3 kcal/mol en la molécula de ABN y 7.5 kcal/mol en la molécula de DMABN. Zachariasse concluye que, debido a que el estado ICT no es accesible en disolventes de tipo alcano en esta clase de sistemas, el proceso de conversión interna, mediante activación térmica, no se encuentra relacionado con el mecanismo ICT.

En nuestro estudio sobre los 4-aminobenzonitrilos nos hemos interesado también en este canal de desactivación ya que la excitación al estado S_2 debe proporcionar al sistema suficiente energía como para acceder a dicho canal. En la Figura 5.13 se muestran los perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF para la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$, mientras que en la Figura 5.14 se presentan las geometrías optimizadas de la intersección cónica S_0/S_1 , correspondiente al “embudo” que conduce a la conversión interna térmicamente activada, así como del estado de transición en la superficie S_1 que une dicha intersección cónica con el mínimo S_1 -LE en las moléculas de ABN y DMABN. La

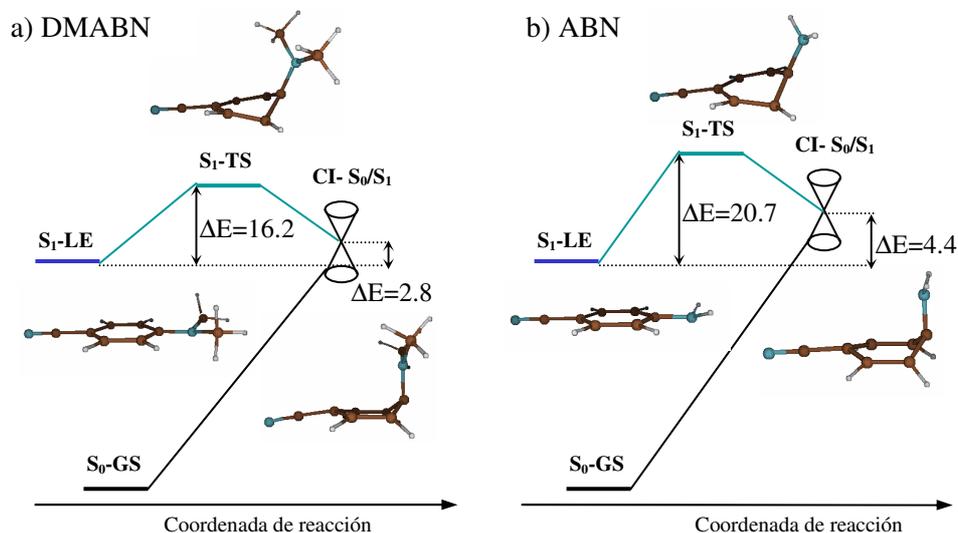


Figura 5.13 Perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF para la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ en las moléculas de a) DMABN y b) ABN. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

distorsión necesaria para llevar al sistema desde el mínimo S_1 -LE hasta la intersección cónica consiste principalmente en el plegamiento del anillo bencénico junto con la piramidalización del átomo de carbono del anillo unido al grupo amino. Debido a que esta distorsión está fuertemente desfavorecida desde el punto de vista energético en el estado fundamental, la diferencia de energía entre los estados S_1 y S_0 se reduce rápidamente a lo largo de esta coordenada de reacción, conduciendo a la apertura del canal de desactivación de la conversión interna.

A nivel CASSCF, esta intersección cónica se localiza a 4.4 kcal/mol por encima del mínimo S_1 -LE en la molécula de ABN y a menos de 3 kcal/mol en la molécula de DMABN. Sin embargo, la diferencia de energía entre los estados S_0 y S_1 en la CI S_0/S_1 calculada a nivel CASPT2, utilizando la geometría de la intersección cónica optimizada a nivel CASSCF, es de aproximadamente 25 kcal/mol, tal y como se muestra en la Tabla 5.2. Cuando la geometría de la intersección cónica se reoptimiza a nivel RASSCF en la molécula de ABN, la

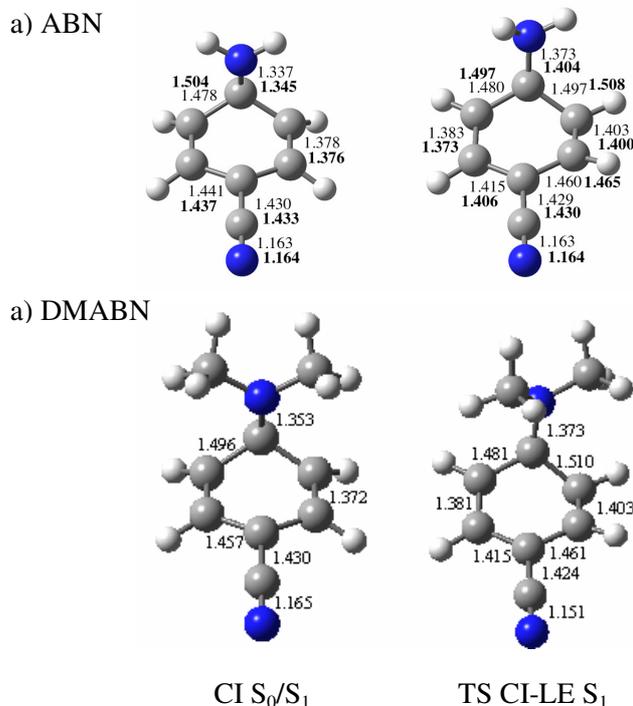


Figura 5.14 Geometrías de la intersección cónica S_0/S_1 y del estado de transición en la superficie S_1 que une dicha CI con la estructura S_1 -LE en las moléculas de a) ABN y b) DMABN. Todas las distancias están en Å.

diferencia de energía entre los estados S_0 y S_1 se reduce considerablemente, a unas 8 kcal/mol, a nivel CASPT2. Hay que subrayar que, tanto a nivel RASSCF como a nivel CASPT2, esta intersección cónica se localiza por debajo del mínimo S_1 -LE, hecho que muestra otra vez la importancia de incluir los efectos de la correlación dinámica en esta estructura.

Los resultados de la energía de activación del proceso de desactivación que corresponde a la barrera que tiene que superar el sistema para llegar a la intersección cónica S_0/S_1 se recogen en la Tabla 5.4. Comparando con los resultados experimentales, de 8.3 kcal/mol y 7.5 kcal/mol para las moléculas de

ABN y DMABN respectivamente, la barrera calculada a nivel CASSCF se encuentra considerablemente sobreestimada, con valores de 20.7 kcal/mol y 16.2 kcal/mol. Sin embargo, a nivel CASPT2 esta barrera se reduce significativamente hasta 11.6 kcal/mol y 8.2 kcal/mol, en mayor conformidad con los resultados experimentales. Por el contrario, la reoptimización del estado de transición en la molécula de ABN a nivel RASSCF, proporciona un valor de 6.1 kcal/mol que subestima ligeramente el valor experimental.

Tabla 5.4. Barrera de energía (kcal/mol) entre la estructura S_1 -LE y el mínimo de energía de la $CI-S_0/S_1$.

Molécula	ΔE CASSCF	ΔE RASSCF ^a	ΔE CASPT2 ^b	ΔE Exp. ^c
ABN	20.7	6.1	11.6	8.3
DMABN	16.2	-	8.2	7.5

^aResultados obtenidos en las estructuras totalmente reoptimizadas a nivel RASSCF(18,7+4+7)[2,2]/6-31G(d).

^bResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.33/0.33/0.33 para los estados $S_0/S_1/S_2$.

^cDatos obtenidos de la referencia [13].

h) Influencia del disolvente en el mecanismo ICT.

El disolvente juega un papel crucial en el fenómeno de la fluorescencia dual, por lo que cabría esperar que éste modificara la topología de las superficies de energía potencial, las estructuras de las especies implicadas y las energías relativas entre ellas. Por este motivo, se ha incluido el efecto del disolvente en los cálculos de las superficies de energía potencial de los estados implicados en el mecanismo ICT para estudiar su posible influencia en el mecanismo de reacción. Para ello, se

han reoptimizado todas las geometrías obtenidas en fase gas para las moléculas de ABN y DMABN utilizando acetonitrilo como disolvente en el modelo PCM.

Las geometrías del estado fundamental, en las moléculas de ABN y DMABN optimizadas en acetonitrilo, apenas varían de las obtenidas en fase gas, como cabe esperar por el carácter covalente de estas estructuras. La única diferencia apreciable consiste en una disminución de la distancia de enlace C-N(H)₂ de 0.003 Å en la molécula de ABN. Sin embargo, sí que se observa un ligero aumento de los momentos dipolares de estas estructuras. A nivel CASSCF, la estructura S₀-GS muestra un momento dipolar de 7.0D en la molécula de ABN y 7.3D en la molécula de DMABN, en buen acuerdo con los valores experimentales de 5–7D¹⁹ obtenidos en ambas moléculas.

Las características de los estados excitados en la región de Franck-Condon se mantienen al incluir el efecto del disolvente. En la Tabla 5.5 se muestran las energías de absorción y los momentos dipolares obtenidos para los estados excitados de menor energía, S₁ y S₂, en esta región. En primer lugar, se puede observar que los momentos dipolares obtenidos para el estado S₁, si bien aumentan ligeramente respecto a los obtenidos en fase gas, se mantienen apreciablemente inferiores a los valores experimentales, estimados entre 8–11D¹⁹ para ambas moléculas. Por el contrario, el estado S₂ experimenta un aumento considerable en su momento dipolar, sobre todo en la molécula de ABN, dando valores muy concordantes con los valores experimentales, estimados entre 11–16D¹⁹ para ambas moléculas. Asimismo, las energías de excitación verticales calculadas a nivel CASSCF en acetonitrilo, si bien se ajustan cualitativamente a las experimentales, se encuentran sobreestimadas, aunque en menor medida que las obtenidas en fase gas. El estado S₁, debido a su carácter más covalente, no se ve prácticamente afectado por el efecto del disolvente, al contrario que el estado S₂ que, debido a su alto carácter de transferencia de carga, sufre una notoria estabilización a nivel CASSCF, de casi 13 kcal/mol en la molécula de ABN y de

casi 5 kcal/mol en la molécula de DMABN. Si embargo, estos valores quedan aún lejos de los obtenidos experimentalmente, lo que indica que es fundamental la inclusión de los efectos de la correlación dinámica si se desea obtener resultados cuantitativos más rigurosos. Sería de esperar que los cálculos CASPT2, que en fase gas proporcionan unos resultados satisfactorios, aporten una descripción más precisa del espectro de absorción de estas moléculas también en disolución.

Tabla 5.5. Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) en las moléculas de ABN y DMABN en fase gas y en acetonitrilo ($\epsilon = 36.64$).

Molécula	Estado	Fase Gas			Disolución		
		ΔE	ΔE	μ^b	ΔE	ΔE	μ^b
		CASSCF	CASPT2 ^a		CASSCF	Exp ^c	
ABN	S ₁	111.0	101.9/100.3	5.3	111.5	> 92	6.6
	S ₂	152.0	118.1/117.1	11.8	139.2	> 109	16.0
DMABN	S ₁	111.0	99.1/95.7	6.0	111.4	92-102	7.1
	S ₂	140.7	106.3/104.7	13.8	136.2	99-106	16.0

^aResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizado promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris).

^bMomentos dipolares obtenidos a nivel CASSCF.

^cRango de valores experimentales dependiendo del disolvente (ver referencia [19]).

Desafortunadamente, el algoritmo que permite la optimización de intersecciones cónicas a nivel CASSCF no se encuentra implementado en el modelo PCM que se incluye dentro del paquete de programas Gaussian'03 por lo que no ha sido posible llevar a cabo la caracterización de la superficie de intersección cónica entre los estados S₁ y S₂ en disolución. Sin embargo, la relajación inicial que tiene lugar a través de la intersección cónica S₁/S₂ es un

proceso ultrarápido. FuB^{8u} advirtió que en fase gas esta relajación tiene lugar en 68 fs. Este proceso es demasiado rápido como para permitir una reorganización significativa del disolvente, por lo que ya que probablemente en disolución esta relajación tiene lugar en la misma escala de tiempo, y proceso de reorganización del disolvente se producirá más tarde. De acuerdo con esto, Kwok y colaboradores^{xxx} observaron el mismo espectro de absorción transitorio inicial en la molécula de DMABN tanto en disolventes polares como apolares, así como la misma población temporal de los estados LE y ICT en ambos tipos de disolventes. Es de esperar por tanto que la solvatación influya únicamente en las energías relativas de las especies LE e ICT.

La subsiguiente equilibración $LE \leftrightarrow ICT$ que tiene lugar en la superficie S_1 , se efectúa, sin embargo, en 1 ps en fase gas y en pocos picosegundos en solución.^{8m,27} Este proceso es suficientemente lento como para permitir una respuesta del disolvente. Esta equilibración implica un cambio continuo de las propiedades del sistema incluyendo, claro está, su momento dipolar. Un disolvente polar puede reducir la energía del sistema en una fase temprana y de esta manera modificar la energía de activación para este proceso. De hecho, la influencia del disolvente en la barrera de activación ya ha sido demostrada.^{xxxi} En la Figura 5.15 se presentan los perfiles esquemáticos de energía potencial para el proceso de equilibración $LE \leftrightarrow ICT$ obtenidos a nivel CASSCF con el modelo PCM utilizando CH_3CN como disolvente, y en la Tabla 5.6 se muestran las energías relativas de las diferentes estructuras reoptimizadas para las moléculas de ABN y DMABN. De la comparación de estos resultados con los valores CASSCF obtenidos en fase gas, se observa que todos los estados ICT sufren una enorme estabilización, como era de esperar por su alto carácter zwitteriónico. De esta manera, el proceso $LE \rightarrow ICT$, en la molécula de DMABN, se convierte en un proceso claramente exotérmico, en donde el mínimo $S_1-(T)ICT$ se localiza a 9.2 kcal/mol por debajo del mínimo

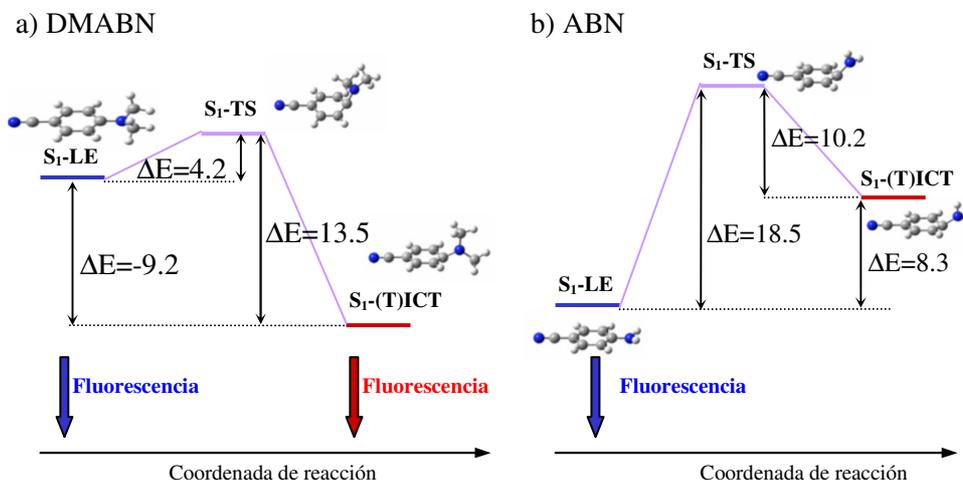


Figura 5.15 Perfiles esquemáticos de energía potencial para el proceso LE ↔ ICT obtenidos a nivel CASSCF con el modelo PCM utilizando CH₃CN como disolvente ($\epsilon=36.64$) en las moléculas de a) DMABN y b) ABN. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

S₁-LE. Además, la barrera de activación correspondiente se reduce drásticamente, de 18.1 kcal/mol en fase gas a únicamente 4.2 kcal/mol en acetonitrilo. Esta reducción concuerda con los datos experimentales que indican una reducción de la barrera de activación al aumentar la polaridad del disolvente. Además cabe esperar que ésta disminuya aún más si se incluyen los efectos de la correlación dinámica tal y como sucede en fase gas. No obstante, el hecho de que estas barreras de activación no se puedan medir directamente, ya que sus valores dependen de los modelos cinéticos que se hayan utilizado para determinarlas, hace que continúen siendo un tema de controversia. Por ejemplo, la barrera de activación en la molécula de DMABN utilizando acetonitrilo como disolvente es de 8.1 kcal/mol según Hicks,³¹ mientras que Heisel^{xxxii} propone de 2.1 kcal/mol en las mismas condiciones. La misma barrera se ha estimado en 1.2, 2.3, 3.2 y 4.7 kcal/mol en una serie de disolventes que van desde el dietil éter hasta el dipentil éter.^{xxxiii}

Así mismo, la barrera correspondiente al proceso inverso, ICT \rightarrow LE, en la molécula de DMABN, aumenta considerablemente respecto a la obtenida en fase gas, siendo de 13.5 kcal/mol cuando se calcula a nivel CASSCF en acetonitrilo. Este hecho confirma la hipótesis de que el equilibrio se encuentra desplazado a favor del mínimo S_1 -(T)ICT en esta molécula.

Tabla 5.6. Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en las moléculas de ABN y DMABN a nivel de cálculo CASSCF, RASSCF y CASPT2, en fase gas y en acetonitrilo ($\epsilon = 36.64$).

Molécula	Geometría	Fase Gas			Disolución
		ΔE CASSCF	ΔE RASSCF	ΔE CASPT2 ^a	ΔE CASSCF
ABN	S_1 -LE	0	0	0	0
	S_1 -(T)ICT	25.2	16.0	15.7	8.3
	S_1 -(R)ICT	37.8	28.7	20.8	14.3
	S_2 -(P)ICT	35.0	28.5	14.5	27.3
	S_1 -TS	33.5	19.8	16.3	18.5
DMABN	S_1 -LE	0		0	0
	S_1 -(T)ICT	2.4		-2.1	-9.2
	S_1 -(R)ICT	33.5		22.2	12.0
	S_2 -(P)ICT	28.5		7.1	22.6
	S_1 -TS	18.1		3.3	4.2

^aResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) en las geometrías optimizadas a nivel CASSCF utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S_1/S_2 .

En la molécula de ABN, también la estructura ICT de menor energía corresponde a la especie S_1 -(T)ICT. Sin embargo, aunque gracias a la solvatación se estabiliza casi 17 kcal/mol a nivel CASSCF respecto a la estructura S_1 -LE, esta

modificación es insuficiente para convertir el proceso $LE \rightarrow ICT$ en un proceso exotérmico, y la especie $S_1-(T)ICT$ se encuentra todavía termodinámicamente desfavorecida respecto a la especie S_1-LE en 8.3 kcal/mol. De la misma manera, pese a que la barrera energética correspondiente a este proceso se reduce casi a la mitad respecto a la calculada en fase gas, ésta continua siendo demasiado elevada como para ser superada con facilidad. Por el contrario, la barrera energética correspondiente al proceso inverso, $ICT \rightarrow LE$, aumenta ligeramente de 8.3 kcal/mol en fase gas a 10.2 kcal/mol en acetonitrilo, aunque continúa siendo menor que la barrera energética correspondiente al proceso $LE \rightarrow ICT$. Así pues, estos resultados refuerzan la hipótesis de que no se puede poblar el estado $S_1-(T)ICT$ en la molécula de ABN ya que el equilibrio se encuentra totalmente desplazado hacia la formación del mínimo S_1-LE , con lo que se justifica la ausencia de la banda de fluorescencia anómala incluso en disolvente altamente polares.

Examinaremos ahora el espectro de emisión de la molécula de DMABN en disolución. En disolventes muy poco polares como el ciclohexano^{19a} ($\epsilon = 2.02$), la banda de fluorescencia “normal”, procedente del estado LE, se observa a unas 84 kcal/mol, mientras que la banda de fluorescencia “anómala”, procedente del estado ICT, se descubre como un pequeño hombro en el espectro de fluorescencia a unas 74 kcal/mol. Sin embargo, al aumentar la polaridad del disolvente la intensidad de la banda de fluorescencia anómala aumenta considerablemente a la vez que disminuye su energía, mientras que la banda LE permanece prácticamente insensible a este efecto. En la Tabla 5.7 se muestran las energías correspondientes a las bandas de emisión LE y CT en la molécula de DMABN calculadas como diferencias verticales de energía entre el mínimo responsable de la emisión y el estado fundamental. Con los valores de esta tabla se comprueba que los cálculos CASSCF sobreestiman en gran medida las energías de emisión en fase gas, en especial en lo que refiere a la banda LE, si bien estos resultados se ajustan

cualitativamente a los valores experimentales. Los resultados obtenidos a nivel CASPT2, sin embargo, mantienen una buena correlación con los valores experimentales, sobretodo en el caso de la banda de emisión CT. De la misma manera, las energías de emisión CASSCF calculadas en acetonitrilo, aunque coinciden cualitativamente con la tendencia experimental (disminuyen al aumentar la polaridad del disolvente), se encuentran sobreestimadas en la misma magnitud que las calculadas en fase gas. Otra vez sería necesario incluir la correlación dinámica para obtener resultados cuantitativos de la energía.

Tabla 5.7. Energías (kcal/mol) correspondientes a las bandas de emisión del espectro de fluorescencia en la molécula de DMABN obtenidas en fase gas y en acetonitrilo ($\epsilon = 36.64$).

Emisión	Fase Gas			Disolución	
	ΔE CASSCF	ΔE CASPT2 ^a	ΔE Exp ^b	ΔE CASSCF	ΔE Exp ^c
LE	102.0	91.4	84	94.9	81
CT	83.7	75.5	74	72.8	60

^aResultados CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de todos los estados.

^cValores experimentales obtenidos en ciclohexano ($\epsilon = 2.02$) (ver referencia [19a]).

^dValores experimentales obtenidos en acetonitrilo (ver referencia [23j]).

Del examen de las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE optimizadas en acetonitrilo que se muestran en la Figura 5.16, se puede ver que no se produce ninguna variación geométrica significativa con respecto a las estructuras obtenidas en fase gas (ver Figura 5.10), tal y como era de esperar debido al carácter covalente de estas especies. De la misma manera, los momentos dipolares correspondientes a estas estructuras aumentan ligeramente tanto en la molécula de ABN como en la de DMABN. Por el contrario, debido al fuerte carácter zwitteriónico de las especies

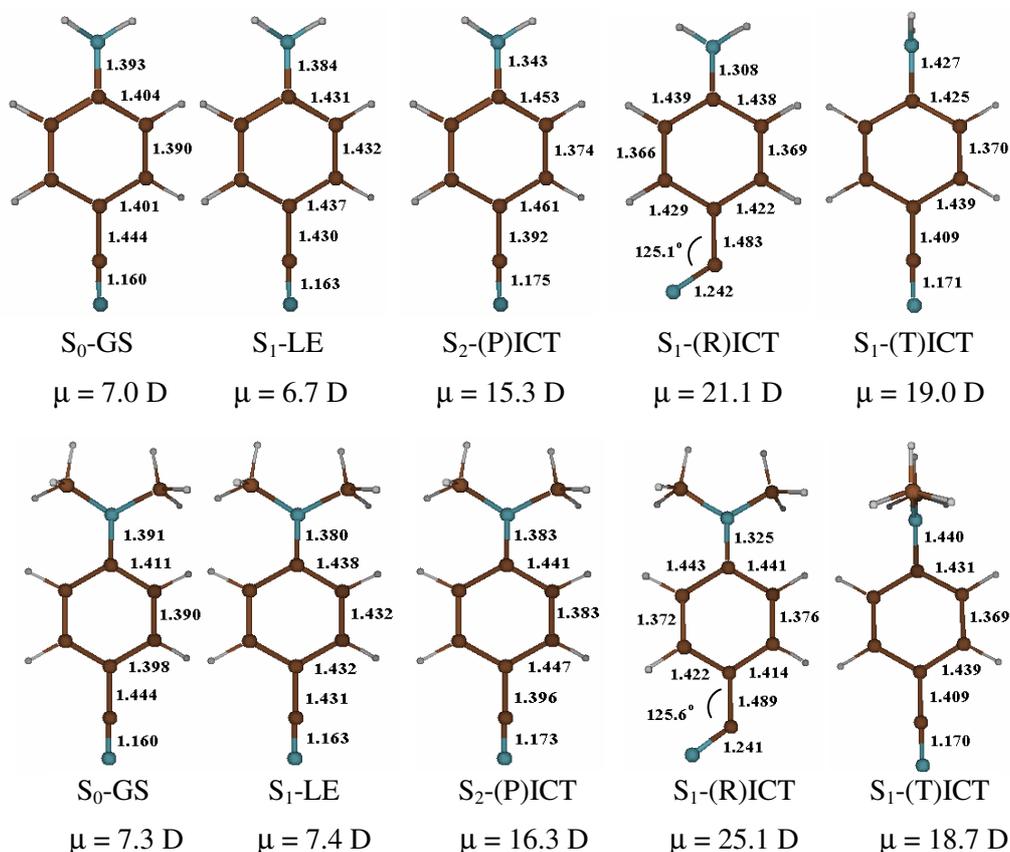


Figura 5.16 Geometrías y momentos dipolares del estado fundamental y los mínimos LE, PICT, TICT y RICT en las moléculas de ABN (arriba) y DMABN (abajo) optimizadas a nivel CASSCF con el modelo PCM utilizando CH_3CN como disolvente ($\epsilon=36.64$). Todas las distancias están expresadas en Å.

ICT, todas ellas experimentan un considerable aumento de su momento dipolar. Este aumento se manifiesta de forma más importante en las estructuras correspondientes a los mínimos S_1 -(R)ICT y S_1 -(T)ICT. Estos valores concuerdan bien con los datos experimentales que estiman el momento dipolar de estas especies entre 14–20 D dependiendo de la polaridad del disolvente.¹⁹

En lo que se refiere a la descripción geométrica las especies ICT, todas ellas se muestran como estructuras resonantes aniónicas de tipo quinoidal en el anillo bencénico tal y como sucede en fase gas. La estructura S_2 -(P)ICT sufre una ligera reducción en la distancia de enlace N-fenil y en la distancia C-C del carbono del grupo ciano unido al anillo bencénico, de forma que se incrementa ligeramente su carácter quinoidal. Esta variación se acentúa considerablemente en la estructura S_1 -(R)ICT, en la que la distancia de enlace N-fenil se reduce en 0.01 Å en la molécula de DMABN y en 0.03 Å en la molécula de ABN a la vez que disminuyen las distancias de enlace entre los átomos de carbono centrales del anillo bencénico, y aumentan las distancias de los enlaces C-C de los extremos. En esta estructura se observa también un alargamiento de la distancia de enlace de C-C del carbono del grupo ciano con el carbono del anillo bencénico de 0.04 Å, y el ángulo C-C-N aumenta de 122° en fase gas a 125° en acetonitrilo. Esta variación geométrica justifica el elevado aumento del momento dipolar en esta especie, de unos 7 D con respecto a la fase gas, ya que aumenta la separación de cargas en esta estructura.

En la estructura S_1 -(T)ICT la distancia de enlace N-fenil se reduce considerablemente, en 0.035 Å en la molécula de DMABN y en 0.012 Å en la molécula de ABN. También se observa una reducción de 0.02 Å en el enlace ciano-fenil en ambas moléculas. No obstante, la variación más importante se produce en la piramidalización del grupo $-\text{CN}(\text{R})_2$: mientras que en fase gas, el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 19° y el átomo de carbono se localiza en unos 9° fuera del plano bencénico posición anti en la molécula de ABN, en acetonitrilo se sitúan en 4.4° y 3.4° respectivamente. De la misma manera, en la molécula de DMABN en fase gas, el átomo de nitrógeno del grupo amino se sitúa fuera del plano del anillo bencénico en unos 14° y el átomo de carbono se localiza, también en posición anti, en unos 8°

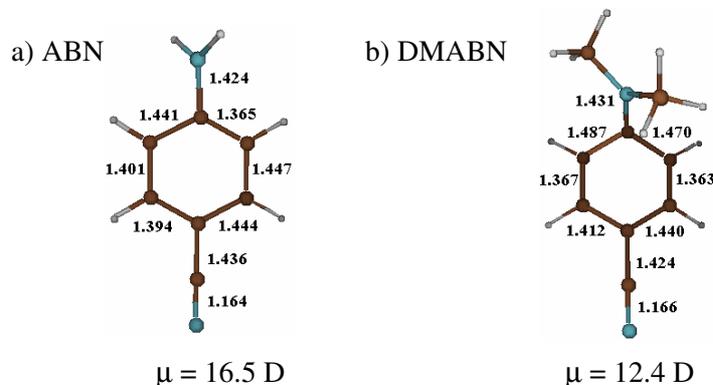


Figura 5.17 Geometrías y momentos dipolares del estado de transición entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT optimizadas a nivel CASSCF con el modelo PCM utilizando CH_3CN como disolvente ($\epsilon=36.64$). Todas las distancias están expresadas en Å.

fuera del plano bencénico, sin embargo en acetonitrilo, estos átomos se aproximan al plano del anillo bencénico situándose a 8.2° y 5.7° respectivamente.

Finalmente, en la Figura 5.17 se muestran las geometrías optimizadas en disolución correspondientes al estado de transición que conecta adiabáticamente las especies S_1 -LE y S_1 -(T)ICT. Estas estructuras presentan una disminución del enlace N-fenil de unos de 0.02 Å respecto a las obtenidas en fase gas, así como una ligera modificación de todas las distancias de enlace del anillo bencénico. En la molécula de ABN se observa un aumento considerable en el ángulo de rotación del grupo amino respecto al anillo bencénico, de $\alpha=48.2^\circ$ en fase gas a $\alpha=53.9^\circ$ en acetonitrilo. Esta variación es mucho más discreta en la molécula de DMABN, ya que el ángulo de rotación es únicamente 2° mayor que el calculado en fase gas. Este incremento del ángulo de rotación en la molécula de ABN justifica el aumento producido en el momento dipolar de esta estructura, ya que al aumentar la proximidad entre este estado de transición y la estructura S_1 -(T)ICT, aumenta también su carácter zwitteriónico.

5.4 Transferencia intramolecular de carga en sistemas con rotación impedida.

En los derivados heterocíclicos de 1-metil-5-cianoindolina (NMC5)^{xxxiv} y 1-metil-6-ciano-1,2,3,4-tetrahydroquinolina (NMC6),^{xxxv} el nitrógeno amino está unido al anillo bencénico mediante una cadena de 2 y 3 átomos de carbono respectivamente que impide la rotación del grupo amino. En oposición a la molécula de DMABN, en estos compuestos la única banda de emisión observable corresponde al estado LE, incluso en disolvente altamente polares.⁷ Este hecho constituye uno de los principales argumentos en los que se sustentaba el modelo TICT, hasta que Zachariasse publicó sus experiencias sobre una molécula con rotación impedida, el fluoraceno (FPP), un derivado “planarizado” del N-fenilpirrol, que presenta fluorescencia dual.^{8s} Este sistema resulta por esto especialmente interesante en el análisis del fenómeno de la transferencia de carga y en este siguiente apartado se aborda su estudio.

Consideramos también que podría resultar esclarecedor comparar los resultados obtenidos en esta molécula con los de algún otro sistema planar que exhibiera únicamente la banda de fluorescencia normal, pero que guarde la máxima similitud posible con la molécula de fluoraceno para poner en evidencia los rasgos diferenciadores entre los dos sistemas. Para ello se ha utilizado un modelo de la molécula NMC5, en el que, para reducir el coste computacional y aumentar la similitud con el FPP se ha sustituido el sustituyente metil en el grupo amino por un hidrógeno y no se ha incluido el grupo ciano. Es decir, el sistema estudiado ha sido el 2,3-dihidro-1H-indol o indolina. De este sistema sólo se han estudiado los puntos que en el estudio de la molécula de fluoraceno se han revelado claves para entender el fenómeno de la transferencia intramolecular de carga.

a) **Estudio del mecanismo ICT en la molécula de fluoraceno.**

Igual que la molécula de DMABN, la molécula de fluoraceno (FPP), un derivado plano y sumamente rígido de la molécula de N-fenilpirrol (Figura 5.18), exhibe fluorescencia dual en disolventes polares.^{8s} Sin embargo, en este sistema rígido las estructuras de transferencia de carga que se localizaban en la superficie del estado S_1 en la molécula de DMABN, RICT y TICT, no están permitidas debido a que la mitad aceptora no dispone de ningún grupo que pueda sufrir una rehibridación en su estructura, y a que la rotación a través del enlace N-fenil está impedida debido a la alta rigidez de la estructura. De este modo, la única estructura posible para el estado emisor ICT en este sistema es la estructura PICT, que en las moléculas de ABN y DMABN se localizaba en la superficie de energía potencial del estado S_2 . Es de esperar que los cambios estructurales por la modificación de los sustituyentes en el sistema aceptor-donor, o/y los cambios de entorno por la inclusión de los efectos del disolvente, no modifiquen las características topológicas de las superficies de energía potencial de los estados LE y ICT, pero puedan producir variaciones cualitativas que den lugar a un comportamiento

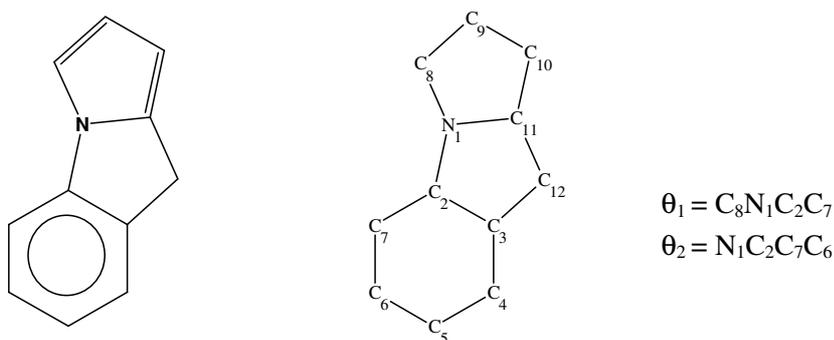


Figura 5.18 Estructura molecular, numeración atómica de la molécula de fluoraceno y definición de los ángulos diedros que cuantifican el plegamiento de la estructura.

fotoquímico diferente. En particular en este caso, la estructura PICT se debe estabilizar tanto como para localizarse en la superficie del estado S_1 .

En este trabajo se desea comprobar si esta hipótesis es correcta, caracterizando la naturaleza y estructura de las especies emisoras y elucidar el papel del disolvente en la aparición de la fluorescencia dual en este sistema.

En la Figura 5.19 se muestran de manera esquemática los perfiles de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF en fase gas para los estados excitados singletes de menor energía en la molécula de FPP. En ellos se ha representado la energía respecto a dos coordenadas de reacción diferentes en una gráfica en dos dimensiones por simplicidad. La primera coordenada de reacción está asociada exclusivamente a deformaciones del esqueleto, involucrando variaciones en las distancias de enlace y manteniendo la molécula plana. La segunda coordenada de reacción, además de deformaciones en el esqueleto, lleva asociado un abandono de la planaridad debido a un plegamiento de la molécula, producido principalmente por la piramidalización del átomo C_2 . La magnitud de este plegamiento se ha evaluado con los ángulos diedros θ_1 y θ_2 que se encuentran definidos en la Figura 5.18.

Las geometrías de los diferentes mínimos localizados en las superficies de energía potencial de los estados S_0 , S_1 y S_2 se recogen en la Figura 5.20 junto con sus momentos dipolares y las estructuras electrónicas VB que se derivan del cálculo de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden y de la matriz de densidad monoeléctrica.

Tal y como se muestra en la Figura 5.19, el estado LE presenta un mínimo de energía localizado en la superficie S_1 . Esta especie S_1 -LE muestra una estructura totalmente plana al igual que la geometría optimizada para el estado fundamental. La diferencia principal entre las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE reside en las distancias de enlace en el anillo bencénico ya que, igual que en la familia de 4-aminobenzonitrilos, aumentan en el estado S_1 -LE, que corresponde a una

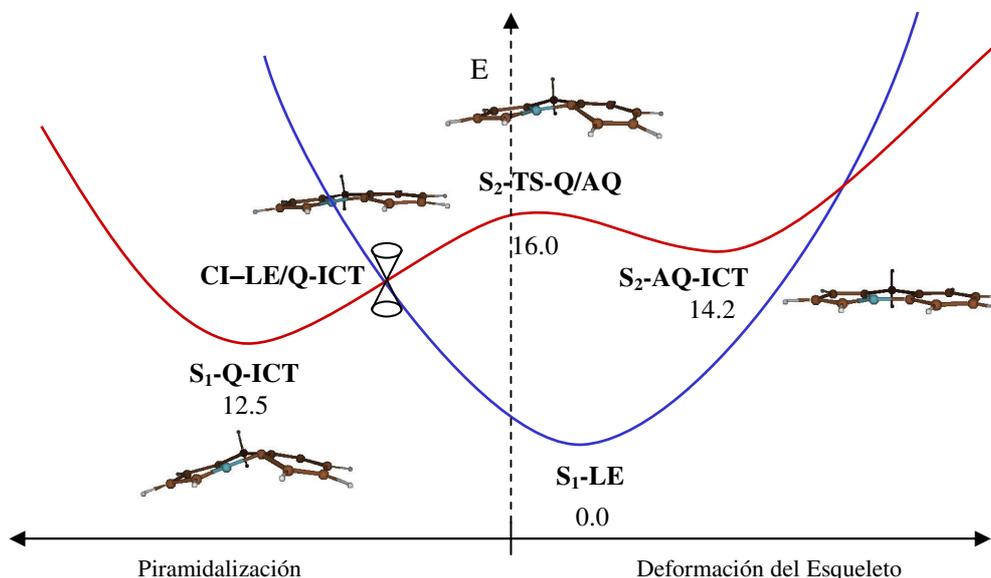


Figura 5.19 Perfiles esquemáticos de energía potencial para el proceso $LE \leftrightarrow ICT$ obtenidos a nivel CASPT2(12,11)/6-31G(d) en fase gas para la molécula de FPP. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

estructura de tipo anti-Kekulé, en comparación con la estructura S_0 -GS, que corresponde a una combinación en fase de las dos estructuras Kekulé (ver Esquema 5). Además, en ambas estructuras el anillo pirrólico presenta dos dobles enlaces bien localizados entre C_8-C_9 y $C_{10}-C_{11}$ tal y como se deduce por las cortas distancias de enlace así como el elevado valor P_{ij} entre estos átomos de carbono. Ambas especies exhiben un momento dipolar bajo, de 1.2 D y 0.7 D para S_0 -GS y S_1 -LE respectivamente, confirmando el carácter covalente de estas estructuras. Se ha localizado otro mínimo energético de tipo LE en la superficie S_3 que muestra una geometría quinoidal en el anillo bencénico, sin embargo esta estructura se localiza a una energía demasiado elevada como para ser relevante en el fenómeno aquí estudiado (en los Anexos 5.11 y 5.12 se recogen los resultados obtenidos para este estado excitado).

En lo que concierne al estado ICT, se han localizado dos estructuras estables de esta naturaleza electrónica. Una de ellas se encuentra en la superficie S_2 y presenta carácter anti-quinoidal en el anillo bencénico, S_2 -AQ-ICT, ya que en él se localizan dos dobles enlaces entre los átomos C_2 - C_7 y C_4 - C_5 tal y como se deduce por las distancias de enlace de 1.363 Å y 1.363 Å, así como el elevado valor de los elementos $P_{C_2C_7} = 0.314$ y $P_{C_4C_5} = 0.532$. Por el contrario, la otra estructura ICT se localiza en la superficie S_1 y presenta carácter quinoidal en el anillo bencénico, S_1 -Q-ICT, pues los dos dobles enlaces se localizan entre los átomos C_3 - C_4 y C_6 - C_7 tal y como se deduce por las distancias de enlace de 1.363 Å y 1.363 Å, y por el elevado valor de los elementos $P_{C_3C_4} = 0.441$ y $P_{C_6C_7} = 0.446$. La quinoidalización va acompañada de la piramidalización el átomo de carbono del anillo bencénico que se encuentra unido al átomo de nitrógeno, provocando un plegamiento de esta estructura. De esta forma, mientras que la especie S_2 -AQ-ICT presenta una estructura totalmente plana ($\theta_1 = 0.9^\circ$ y $\theta_2 = 179.5^\circ$), la especie S_1 -Q-ICT se encuentra caracterizada por unos ángulos diedros de $\theta_1 = 46.6^\circ$ y $\theta_2 = 141.4^\circ$, en donde los átomos de carbono y nitrógeno del enlace fenil-amino se localizan en posición anti respectivamente.

La característica común entre estas dos estructuras ICT se extrae del análisis de los valores obtenidos de la matriz de densidad monoeléctrica: la transferencia electrónica al anillo bencénico no se produce exclusivamente desde el par no enlazante del átomo de nitrógeno, sino de todo el grupo donador, por lo que se produce una redistribución de enlaces en el anillo pirrólico y desaparecen los dos dobles enlaces que en las especies covalentes se localizaban entre los átomos C_8 - C_9 y C_{10} - C_{11} para dar lugar a un único doble enlace localizado entre los átomos C_9 - C_{10} . Este hecho se deduce por la corta distancia del enlace C_9 - C_{10} , de 1.363 Å y 1.363 Å, y se confirma con el elevado valor del elemento $P_{C_9C_{10}}$, de 0.449 y 0.532, para las especies S_2 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT respectivamente. El elevado momento

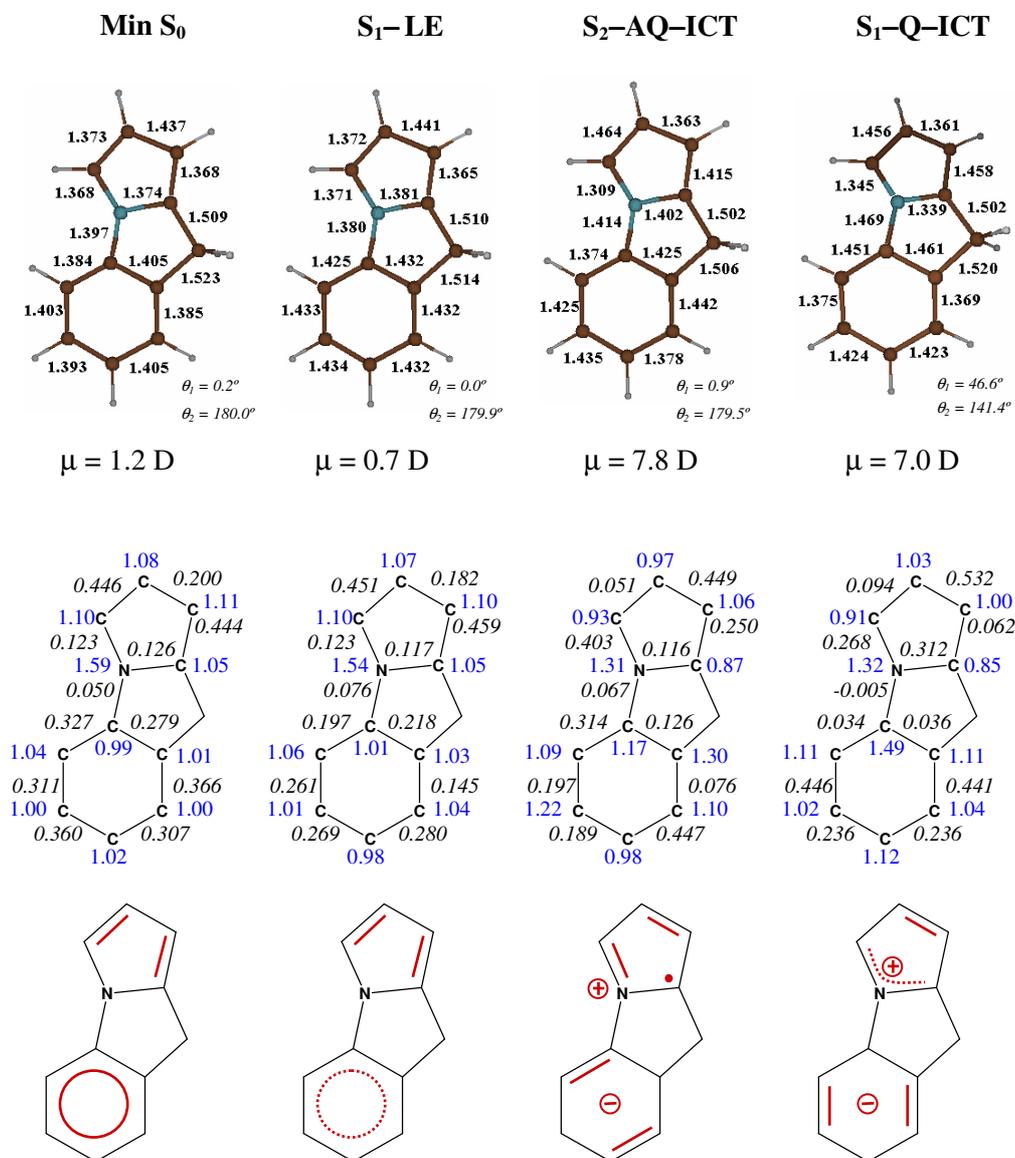


Figura 5.20 Geometrías y momentos dipolares (arriba), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva) y de la matriz de densidad monoeléctrica (azul) (en el centro), y estructuras electrónicas (abajo) del estado fundamental y los mínimos LE y PICT en la molécula de FPP en fase gas. Todas las distancias están en Å y los momentos dipolares en Debyes.

dipolar que exhiben estas especies, de 7.8 D y 7.0 D en S_2 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT respectivamente, ratifica la naturaleza zwitteriónica de estas estructuras.

Otro punto interesante a destacar respecto a las estructuras VB de los mínimos localizados en las diferentes superficies de energía potencial se refiere al acoplamiento entre el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino y el anillo bencénico, definido por los valores obtenidos de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden. En las moléculas de ABN y DMABN este acoplamiento es prácticamente nulo en las estructuras covalentes mientras que aumenta de forma considerable en todas las estructuras zwitteriónicas. Por el contrario, en la molécula de FPP este acoplamiento es prácticamente inexistente en todas las especies localizadas, tanto covalentes como zwitteriónicas. Este hecho indica que la interacción de intercambio de espín no es efectiva, lo que se manifiesta en el alargamiento de la distancia de enlace N-fenil, en oposición a lo que sucede en las especies zwitteriónicas planas pertenecientes a la familia de aminobenzonitrilos.

Las energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras localizadas en la molécula de FPP en fase gas se recogen en la Tabla 5.8. Aunque la diferencia de energía entre estas dos estructuras ICT es muy pequeña (únicamente 1.7 kcal/mol a nivel CASPT2(12,11)/6-31G(d)) la estructura quinoidal se localiza en la superficie S_1 por lo que podría dar lugar a la emisión de la banda de fluorescencia anómala, mientras que la estructura anti-quinoidal se localiza en la superficie S_2 debido a la alta estabilidad del estado LE en esta geometría, por lo que no sería posible la emisión desde esta especie.

Es de esperar que en toda la región de los mínimos ICT exista una fuerte interacción entre los estados AQ-ICT, Q-ICT y LE, ya que las diferencias de energías entre ellos son pequeñas (ver Anexo 5.13) y además tienen lugar diversos cruces entre superficies. Por ejemplo, el estado LE se encuentra únicamente 3.4 kcal/mol, a nivel CASSCF, por debajo del estado ICT en el mínimo

correspondiente a la estructura S_2 -AQ-ICT, por lo que es probable que se produzca un cruce entre estas superficies cerca de esta estructura, aunque no ha sido posible localizarlo. Desafortunadamente, el gran tamaño de los cálculos en este sistema con 21 centros nucleares, 198 orbitales (con el conjunto de funciones de base 6-31G(d)) y un espacio activo (12,11), no permite la prospección que sería de desear de las superficies S_1 y S_2 en esta región. Sin embargo, se han localizado dos puntos críticos que proporcionan suficiente información para elucidar el mecanismo de la fluorescencia de la molécula de FPP en fase gas. Sus geometrías y estructuras electrónicas VB se muestran en la Figura 5.21.

Tabla 5.8 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en la molécula de FPP en fase gas.

Estructura	ΔE		Estructura	ΔE	
	CASSCF	CASPT2		CASSCF	CASPT2
S_1 -LE	0.0	0.0	S_2 -TS-AQ/Q	17.5	16.0
S_2 -AQ-ICT	17.0	14.2	CI-LE/Q-ICT	[23.8,24.1] ^{a/}	
S_1 -Q-ICT	12.7	12.5		[17.2,18.8] ^b	

^aEnergía calculada utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S_1/S_2 implicados.

^bEnergía calculada sin utilizar promedio de estados.

El primer punto crítico localizado está relacionado con el camino de reacción adiabático que conecta los mínimos S_2 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT. Se trata de un estado de transición de naturaleza ICT, seguramente procedente de un cruce evitado entre las especies ICT quinoidal y anti-quinoidal (superficies S_2 y S_3 en esta región) aunque no ha sido posible localizar la correspondiente intersección cónica entre estos dos estados ICT por problemas de convergencia. Este estado de transición, S_2 -TS-Q/AQ, se localiza en la superficie S_2 a tan sólo 0.5 kcal/mol a

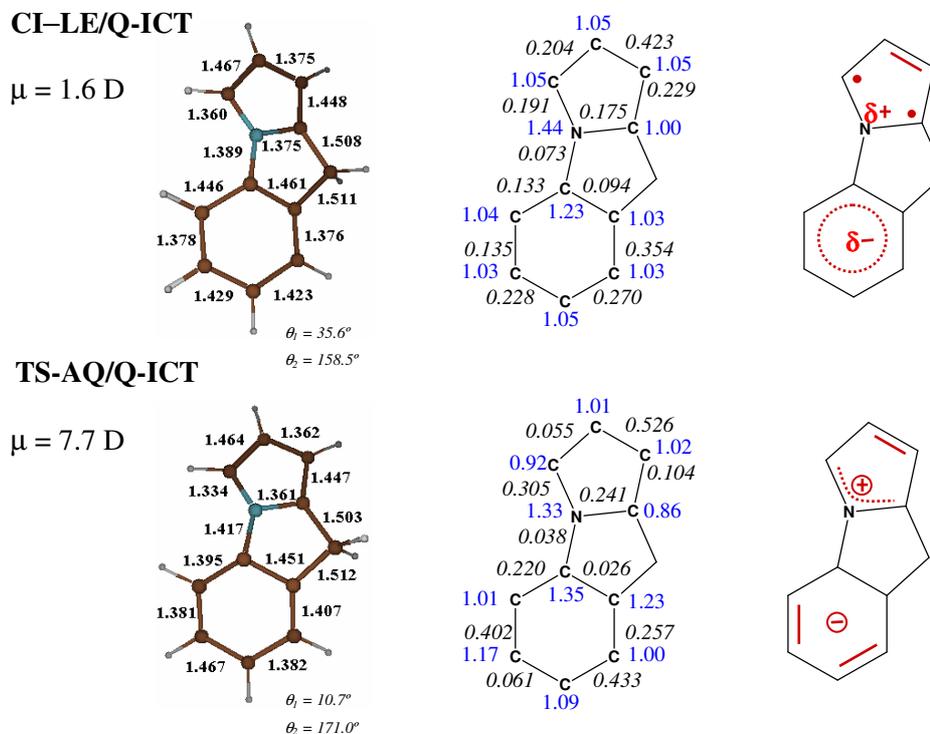


Figura 5.21 Geometrías y momentos dipolares, valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva) y de la matriz de densidad monoeléctronica (azul), y estructuras electrónicas VB de la intersección cónica entre los estados LE y Q-ICT (arriba) y del estado de transición que conecta los mínimos AQ-ICT y Q-ICT (abajo) en la molécula de FPP en fase gas. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) por encima del mínimo S_2 -AQ-ICT (ver Tabla 5.8). Esta estructura muestra una pequeña deformación fuera del plano, caracterizada por unos ángulos diedros de $\theta_1 = 10.7^\circ$ y $\theta_2 = 171.0^\circ$. También, la disposición de los dobles enlaces C=C en el anillo bencénico en esta estructura revelan una situación intermedia entre una estructura quinoidal y una anti-quinoidal. Asimismo, al ser una estructura de tipo ICT, mantiene las mismas características geométricas en el anillo pirrólico que las estructuras S_2 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT.

El otro punto crítico localizado está relacionado con el camino de reacción no-adiabático entre los estados Q-ICT y LE. Este punto corresponde a un mínimo en la superficie de la intersección cónica entre las superficies S_1 y S_2 de carácter ICT y LE, que se encuentra localizado aproximadamente a 5.3 kcal/mol a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) por encima del mínimo S_1 -Q-ICT. En esta estructura, la deformación fuera del plano es algo mayor que en el estado de transición descrito anteriormente, siendo los ángulos diedros de $\theta_1 = 35.6^\circ$ y $\theta_2 = 158.5^\circ$. Estos valores y la disposición quinoidal de los dobles enlaces C=C en el anillo bencénico, indican que esta intersección cónica se localiza próxima a la estructura S_1 -Q-ICT. Las coordenadas que constituyen el espacio de bifurcación se muestran en el Anexo 5.14. En el vector de acoplamiento entre estados, la componente que lleva al anillo pirrólico fuera del plano del anillo bencénico es prácticamente nula, por lo que el camino a lo largo de esta coordenada conduce hasta el mínimo S_1 -LE. Por el contrario, en el vector diferencia de gradiente, la componente que lleva al anillo pirrólico fuera del plano del anillo bencénico es bastante importante, por lo que a través de esta coordenada el sistema evoluciona hasta el mínimo S_1 -Q-ICT.

En la Tabla 5.9 se muestran las energías de absorción y los momentos dipolares calculados, junto con la información experimental disponible, para los estados excitados de menor energía en la región de Franck-Condon. Ya que no se dispone de valores experimentales obtenidos en fase gas, se han comparado los resultados calculados con los obtenidos experimentalmente en disolventes de muy baja polaridad como el n-heptano ($\epsilon \cong 2$). En la zona de Franck-Condon, el estado excitado de menor energía es el LE, que se localiza a 111.6 kcal/mol a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) por encima de la geometría optimizada del estado fundamental. Los estados de transferencia de carga, anti-quinoidal y quinoidal, se localizan a 139.6 kcal/mol y 140.0 kcal/mol respectivamente al mismo nivel de cálculo. Para confirmar la naturaleza electrónica de estos estados CT tan cercanos

en energía, se han determinado las estructuras VB mediante el análisis de la función de onda CASSCF, obteniendo los resultados de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden y de la matriz de densidad monoeléctrica que se muestran en la Figura 5.22. De los datos obtenidos se comprueba que el estado de transferencia de carga de menor energía, el estado S_2 , presenta una naturaleza anti-quinoidal en el anillo bencénico, tal y como se deduce del fuerte acoplamiento entre los átomos de carbono adyacentes al enlace N-fenil. El estado de transferencia de carga localizado en la superficie S_3 muestra una naturaleza quinoidal en el anillo bencénico, debido al fuerte acoplamiento entre los átomos de carbono centrales. Esta asignación de estados se ha corroborado mediante el cálculo del gradiente de cada una de estas superficies, que se muestra también en la Figura 5.22: las modificaciones geométricas que disminuyen la energía en la superficie S_2 llevan hacia una geometría anti-quinoidal, mientras que en la superficie S_3 conducen el sistema hacia una geometría quinoidal.

Tabla 5.9 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) para la molécula de FPP en fase gas y en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estado	Fase Gas			Disolución		
	ΔE	ΔE	μ	ΔE	ΔE	μ
	CASSCF	Exp ^a		CASSCF	Exp ^b	
S_1	111.6	109–114	0.9	112.0	109–111	1.3
S_2 (AQ-ICT)	139.6	114–119	9.6	126.1	111–114	12.7
S_3 (Q-ICT)	140.0		7.5			

^aValores estimados del espectro de absorción en n-heptano ($\epsilon = 1.92$) (ver referencia [8s]).

^bValores estimados del espectro de absorción en acetonitrilo a -45°C ($\epsilon = 50.2$) (ver referencia [8s]).

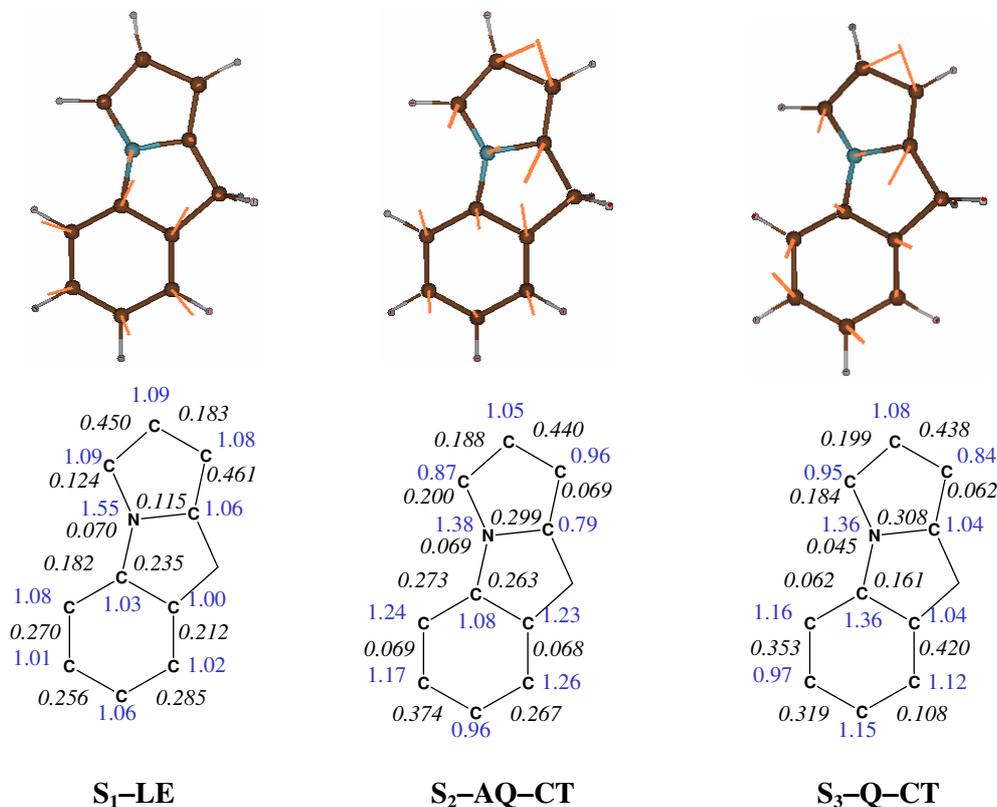


Figura 5.22 Fuerzas (arriba), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva) y de la matriz de densidad monoeléctrica (azul) (abajo), de los tres estados excitados singletes de menor energía en la región de Franck-Condon en la molécula de FPP.

La limitación debida al conjunto de funciones de base utilizado así como la falta de inclusión de la correlación dinámica en estos cálculos, hace que la pequeña diferencia de energía entre estos estados de carácter CT no sea significativa. Por este motivo, no se puede establecer con seguridad el orden energético de los estados Q y AQ, y por tanto la naturaleza electrónica, quinoidal o anti-quinoidal, del estado de transferencia de carga de menor energía en la región de Franck-Condon. Por esto, no es posible concluir cual de estos dos estados absorbe la excitación inicial, y no se puede establecer la secuencia cronológica de eventos en

la molécula de FPP en fase gas tras la irradiación a partir de estos resultados teóricos. Sin embargo, si se asume que, como en otros tipos de sistemas que exhiben fluorescencia dual, la absorción inicial del fotón excita el sistema al estado S_2 de tipo L_a ,^{9b} lo que suceda posteriormente será lo mismo independientemente de que este estado sea de naturaleza quinoidal o anti-quinoidal. La única información experimental que se ha encontrado relativa a esta cuestión es un estudio reciente realizado por Haas^{xxxvi} en la molécula de N-fenilpirrol, el derivado flexible de la molécula de FPP, en el que sólo se especifica que la excitación inicial lleva al sistema directamente al estado CT. Además, puede ser posible que esta diferencia de energía sea en realidad lo suficientemente pequeña como para provocar un acoplamiento vibracional entre estos dos estados dando lugar a una única superficie de transferencia de carga de tipo Jahn-Teller,^{xxxvii} tal y como propone Zachariasse^{8x} para otros sistemas rígidos.

Supongamos que la reacción fotoquímica se inicia desde la superficie del estado AQ-ICT, o que el gradiente de la superficie Jahn-Teller dirija hacia el mínimo S_2 -AQ-ICT. Desde esta estructura, para que se produzca el decaimiento no radiativo hacia la superficie S_1 es necesario que la molécula se pliegue ligeramente para evolucionar a través de un proceso adiabático hacia el otro mínimo ICT (ver Figura 5.19). En este proceso, que comienza en la superficie S_2 , el sistema debe superar la pequeña barrera del estado de transición, de sólo 0.5 kcal/mol a nivel CASPT2, con una deformación pequeña fuera del plano de $\theta_1 \cong 11^\circ$ y $\theta_2 \cong 171^\circ$. A partir de este punto el sistema tendrá carácter Q-ICT, y como tal seguirá evolucionando hasta su mínimo, en la superficie S_1 . Esto supone que deberá seguir un camino no adiabático a través del embudo de la intersección cónica S_1/S_2 (LE/Q-ICT), que precisa de una deformación fuera del plano mucho mayor. Sin embargo, la energía adicional necesaria es muy pequeña ya que el mínimo de la superficie de la intersección cónica S_1/S_2 entre los estados Q-ICT y

LE se encuentra prácticamente degenerado con el estado de transición que se ha tenido que superar (ver Tabla 5.8). Desde esta intersección cónica es posible poblar los mínimos S_1 -Q-ICT y S_1 -LE. No obstante la estructura S_1 -LE es 12.7 kcal/mol más estable que la estructura S_1 -Q-ICT, por lo que se encuentra más favorecida termodinámicamente. No ha sido posible localizar el estado de transición que conecta adiabáticamente las estructuras S_1 -Q-ICT y S_1 -LE, sin embargo la barrera de energía que se debe superar desde la estructura zwitterónica para conducir a la especie S_1 -LE no será superior a 5.3 kcal/mol, que es la energía a la que se localiza la CI desde este mínimo ICT, por lo que la estructura S_1 -LE se encuentra a su vez favorecida cinéticamente. De este modo el mínimo S_1 -Q-ICT no permanecerá poblado el tiempo suficiente como para que esta especie pueda emitir radiativamente.

Por el contrario, si la excitación inicial es absorbida por el estado excitado Q-ICT en la región de Franck-Condon o el gradiente de la superficie Jahn-Teller dirige hacia el mínimo S_1 -Q-ICT, el sistema se relajará en esta dirección, pero antes de poder llegar al mínimo S_1 -Q-ICT, se alcanzará la intersección cónica S_1/S_2 entre los estados Q-ICT y LE por lo que las consecuencias serán exactamente las mismas que las expuestas anteriormente. En el Anexo 5.15 se muestran los perfiles de energía de los estados LE y Q-ICT a lo largo del camino interpolado entre la región de Franck-Condon y la CI- S_1/S_2 .

Así pues, cualquiera que sea el estado que absorba la excitación inicial, el camino de reacción desde la zona de Franck-Condon conducirá en todos los casos a la especie S_1 -LE, por lo que se explica el hecho de que el espectro de fluorescencia en fase gas exhiba únicamente la emisión procedente de este estado. En la Tabla 5.10 se muestra la energía correspondiente a la banda de emisión normal (calculada como diferencia vertical de energía entre el mínimo S_1 -LE y el estado fundamental) a distintos niveles de cálculo junto con la información extraída del

espectro de emisión obtenido en n-hexano. Estos resultados muestran que, si bien la energía de emisión a nivel CASSCF se encuentra ligeramente sobreestimada, a nivel CASPT2 este valor se ajusta sorprendentemente bien al valor del espectro de emisión.

Tabla 5.10 Energías (kcal/mol) correspondientes a la banda de emisión normal del espectro de fluorescencia en la molécula de FPP en fase gas.

Emisión	ΔE CASSCF	ΔE CASPT2	ΔE Exp ^a
LE	102.0	93.3	93

^aMáximo de la banda de emisión estimado del espectro de fluorescencia en n-hexano ($\epsilon = 1.92$) (ver referencia [8s]).

Para poder elucidar el mecanismo que conduce a la emisión de fluorescencia dual en este sistema, es necesario incluir los efectos del disolvente en los cálculos teóricos de forma que se puedan reproducir las condiciones experimentales. La mayor complejidad de estos cálculos nos exigió tomar decisiones sobre el disolvente a utilizar, el nivel de cálculo, y el tamaño de *tesserae* que define la superficie de la cavidad donde se localiza el soluto. Para no romper el hilo argumental, las pruebas realizadas para decidir cuáles son las condiciones de cálculo más adecuadas (teniendo también en cuenta la relación coste/calidad), se presentan al final de este apartado.

Para reproducir mejor el efecto producido sobre el sistema por un disolvente altamente polar, se decidió utilizar como disolvente agua por su elevada constante dieléctrica ($\epsilon = 78.39$). Todos los puntos críticos localizados en fase gas se han reoptimizado en disolución acuosa a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d), a excepción de la intersección cónica. Las energías de los diferentes mínimos se recalcularon

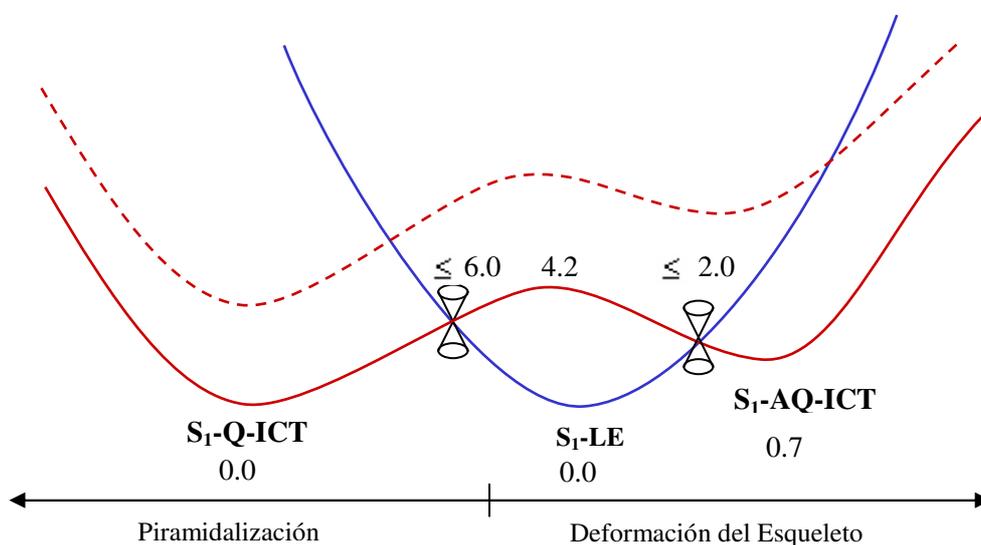


Figura 5.23 Perfiles esquemáticos de energía para el proceso $LE \leftrightarrow ICT$ obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/Aug-cc-pVDZ en disolución acuosa para la molécula de FPP (las energías de las intersecciones cónicas son estimadas). En línea discontinua se muestran las superficies de energía potencial en fase gas. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

utilizando el conjunto de funciones de base de Dunning Aug-cc-pVDZ. Los perfiles de energía obtenidos para los estados LE e ICT se muestran de manera cualitativa en la Figura 5.23, manteniendo en línea discontinúa los perfiles de energía calculados en fase gas.

El estado ICT de carácter anti-quinoidal, igual que en fase gas, es el que presenta un momento dipolar más elevado, por lo que se estabiliza en mayor medida que el estado ICT de carácter quinoidal gracias al efecto del disolvente polar. Por el contrario, tanto el estado fundamental como el estado LE no se muestran apenas afectados por el medio de reacción debido a su naturaleza covalente, por lo que las superficies de energía potencial de estos estados apenas se modifican con la inclusión de un disolvente polar. Este hecho produce una diferencia crucial tanto cuantitativa como cualitativa con respecto a los resultados

obtenidos en fase gas para las especies ICT, en especial en lo que concierne a la especie AQ-ICT: el mínimo de naturaleza AQ-ICT que en fase gas se localiza en la superficie S_2 , se encuentra en disolución a una energía inferior al estado LE en esta geometría por lo que se localiza en la superficie S_1 . De esta forma, los tres mínimos de energía AQ-ICT, Q-ICT y LE se localizan en la superficie S_1 prácticamente degenerados en energía, por lo que las tres especies son susceptibles de emitir en disolventes polares.

El desplazamiento de las superficies de energía potencial de los estados ICT a energías inferiores conlleva ciertos cambios topológicos. Por un lado, la inversión entre los estados LE y ICT en la geometría AQ-ICT implica la aparición de una intersección cónica S_1/S_2 entre los estados AQ-ICT y LE, entre la zona de Franck-Condon y el mínimo S_1 -AQ-ICT. Por otro lado, la intersección cónica S_1/S_2 entre los estados Q-ICT y LE, ya localizada en fase gas, debe encontrarse en disolución a energías inferiores.

Con el fin de tener una estimación de la localización energética de estas dos intersecciones cónicas se han calculado los perfiles de energía para los dos estados ICT y el estado LE entre la zona de Franck-Condon y las geometrías de cada uno de los mínimos ICT con un conjunto de funciones de base 6-31G(d). Estos perfiles energéticos se muestran en la Figura 5.24. Las geometrías y las energías de cada punto se recogen en los Anexos 5.16 y 5.17. A este nivel de cálculo, los puntos de cruce entre el estado LE y cada uno de los estados ICT, se encuentran a menos de 2 kcal/mol por encima del mínimo AQ-ICT y a menos de 6 kcal/mol por encima del mínimo Q-ICT. Estos dos puntos de cruce, aunque pertenecen a las hipersuperficies de las intersecciones cónicas, no están optimizados, por lo que se si fuera posible llevar a cabo una optimización de intersección cónica en disolución, los valores que se obtendrían serían inferiores a los estimados por interpolación. Las barreras energéticas correspondientes a la equilibración

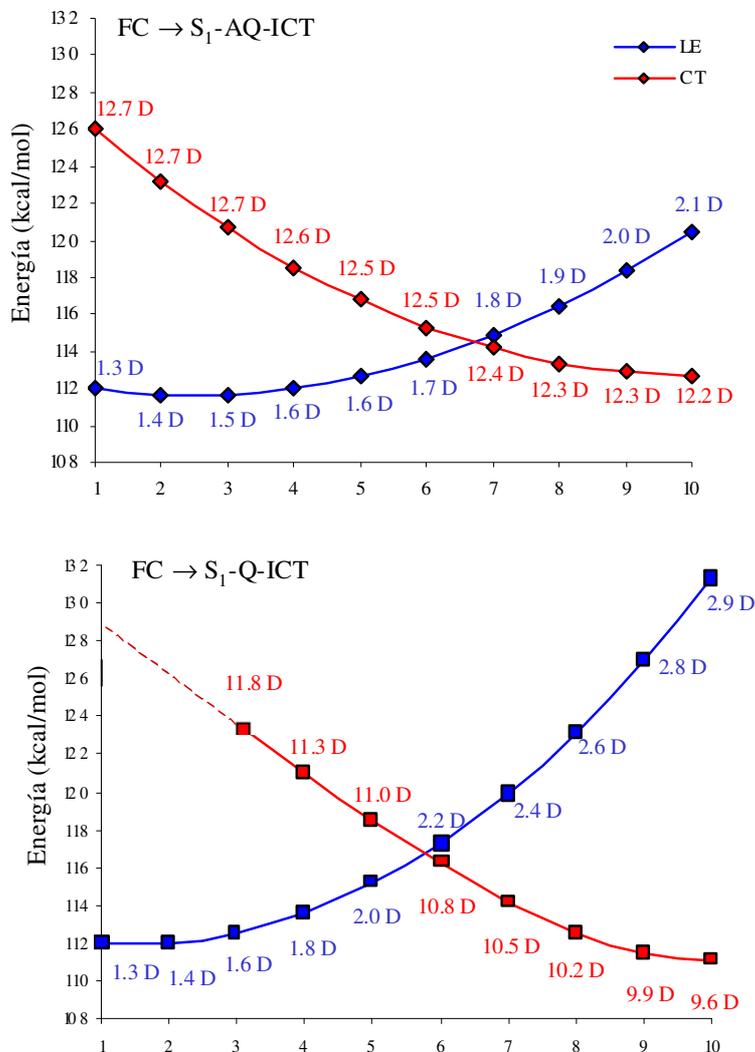


Figura 5.24 Perfiles de energía para los estados LE (en azul) y CT (en rojo) entre la región de Franck-Condon (punto 1) y los mínimos ICT (punto 10, arriba S₁-AQ-ICT, abajo S₁-Q-ICT) obtenidos por interpolación de geometrías a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente ($\epsilon=78.39$). Los momentos dipolares (Debyes) se muestran al lado de cada punto para cada uno de los estados.

adiabática LE ↔ AQ-ICT y LE ↔ Q-ICT deben ser también menores que 2

kcal/mol y 6 kcal/mol respectivamente. El estado de transición que conecta adiabáticamente los mínimos de energía de las especies AQ-ICT y Q-ICT a través de la superficie S_1 , S_1 -TS-Q/AQ, se ha localizado a unas 4 kcal/mol por encima de los mínimos ICT. Las superficies de energía potencial proyectadas en dos dimensiones, que se muestran en la Figura 5.23, no deben llevar a confusión: el camino de reacción Q-ICT \leftrightarrow AQ-ICT no se encuentra en la misma región del espacio que el mínimo S_1 -LE, y como se ha indicado, se realiza siempre a lo largo de la superficie S_1 , aunque debido a la simplicidad de las superficies que se muestran en esta figura parezca que se encuentre en la superficie S_2 .

En conclusión, las pequeñas barreras energéticas asociadas a las diferentes interconexiones entre las tres estructuras estables localizadas en la superficie S_1 aseguran la posible población de todas ellas, por lo que la emisión de fluorescencia se podría producir desde cualquiera de estos tres mínimos.

En la Figura 5.25 se recogen las geometrías de todos los mínimos localizados a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando agua como disolvente, junto con los momentos dipolares. De la comparación de estas geometrías con las optimizadas en fase gas que se muestran en la Figura 5.26 se puede ver que las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE no sufren ninguna variación geométrica apreciable, debido a su naturaleza covalente. Ambas estructuras son planas, tal y como indican los valores de los ángulos diedros $\theta_1 = 0^\circ$ y $\theta_2 = 180^\circ$, y la máxima variación que se produce en las distancias de enlace es de 0.003 Å. Tampoco se observa ningún cambio significativo en los valores de los momentos dipolares de cada una de ellas. La especie S_0 -GS sufre un ligero aumento del momento dipolar de 1.2 D en fase gas a 1.7 D en disolución acuosa, mientras que en la especie S_1 -LE apenas varía, con un valor de 1.0 D que curiosamente coincide con el estimado por Zachariasse^{8s} para dicha especie.

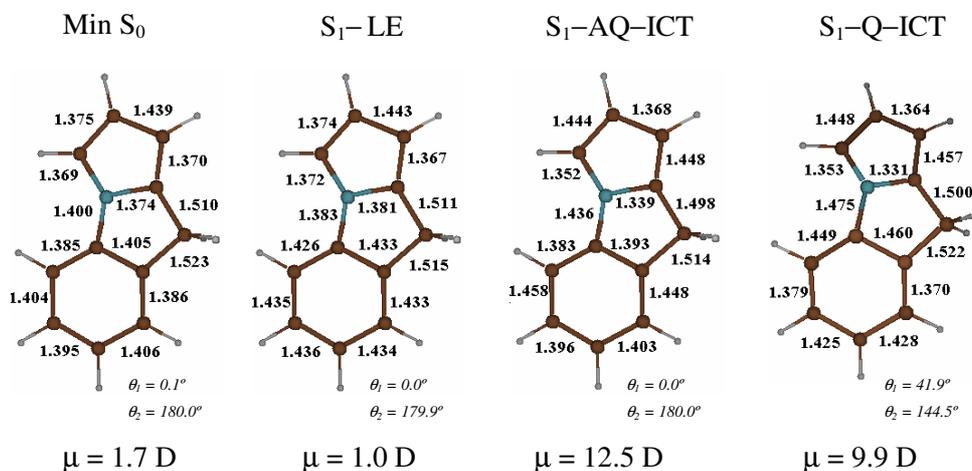


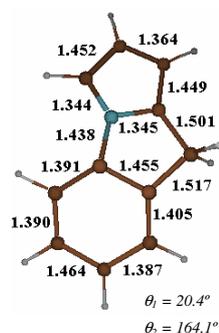
Figura 5.25 Geometrías y momentos dipolares del estado fundamental y los mínimos LE e ICT en la molécula de FPP optimizadas a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM utilizando agua como disolvente ($\epsilon=78.39$). Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

Por el contrario, las especies S_1 -AQ-ICT y S_1 -Q-ICT sí se ven afectadas por el medio de reacción debido a su elevado carácter zwitteriónico, en especial la estructura S_1 -AQ-ICT, que aunque continúa siendo totalmente plana sufre modificaciones en prácticamente todas las distancias de enlace. Las variaciones más importantes que se observan en el anillo bencénico tienen que ver con una redistribución de los dobles enlaces: mientras que en fase gas esta estructura muestra dos dobles enlaces bien localizados entre los átomos C_2 - C_7 y C_4 - C_5 , en disolución estos dos dobles enlaces se deslocalizan entre C_7 - C_2 - C_3 y C_4 - C_5 - C_6 , característico de una estructura anti-quinoidal híbrida (ver Esquema 4). La mayor variación que se observa en el anillo pirrólico se refiere también al enlace que en fase gas se localiza entre los átomos C_8 - N_1 y que en disolución se deslocaliza entre los átomos C_8 - N_1 - C_{11} . Además, la distancia correspondiente al enlace N-fenil aumenta 0.022 Å con respecto a la calculada en fase gas. Debido a la polarización

de esta estructura zwitteriónica por efecto del disolvente, su momento dipolar se ve incrementado de 7.8 D en fase gas a 12.5 D en agua, en sorprendente concordancia con el valor de 13 ± 1 D estimado por Zachariasse para la especie ICT emisora.

Las variaciones en las distancias de enlace de la estructura S_1 -Q-ICT no son tan significativas como en la estructura S_1 -AQ-ICT, siendo la máxima de tan sólo 0.005 Å. Esta estructura ya presenta en fase gas una deslocalización de un doble enlace en el anillo pirrólico entre los átomos C_8 - N_1 - C_{11} , por lo que esta distribución tampoco se ve modificada en disolución. El plegamiento en esta estructura molecular, que lleva al anillo pirrólico fuera del plano del anillo bencénico, disminuye en disolución del orden de 4°. Además, el aumento del momento dipolar en esta especie tampoco es tan notorio como el que se produce en la estructura S_1 -AQ-ICT. El valor en disolución, de 9.9 D, es inferior al propuesto por Zachariasse para la especie ICT emisora, pero hay que recordar que estos valores experimentales no dejan de ser una estimación, por lo que no debemos descartar esta estructura como especie emisora.

En la Figura 5.26 se muestra la geometría y el momento dipolar del estado de transición que conecta los dos mínimos ICT a través de la superficie S_1 optimizado a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando agua como disolvente. Las modificaciones en la geometría de este estado de transición son prácticamente las mismas que las que se producen en la especie AQ-ICT aunque menos pronunciadas. No obstante, la variación más significativa que se observa concierne a los ángulos diedros θ_1 y θ_2 que aumentan del orden de 10°, en oposición a la disminución de 4° que se observa en la estructura S_1 -Q-ICT en disolución. Sin embargo, los nuevos valores, de $\theta_1 = 20.4^\circ$ y $\theta_2 = 164.1^\circ$, hacen esta estructura más equidistante entre los dos mínimos ICT que conecta. Ya que este estado de transición también es de naturaleza zwitteriónica, su momento dipolar también se ve aumentado por efecto del disolvente polar con respecto al que exhibe en fase gas,

S₁-TS-AQ/Q-ICT

$$\mu = 11.1 \text{ D}$$

Figura 5.26 Geometría y momento dipolar del estado de transición que conecta los mínimos AQ-ICT y Q-ICT en la molécula de FPP, optimizada a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente ($\epsilon=78.39$). Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

en un orden de magnitud intermedio al aumento producido en las especies AQ-ICT y Q-ICT.

En la región de Franck-Condon los dos estados excitados de menor energía son los mismos que en fase gas. En la Tabla 5.11 se recogen las energías de excitación verticales calculadas a nivel CASSCF/Aug-cc-pVDZ desde el mínimo de energía del estado fundamental junto con los momentos dipolares de estos estados excitados y la información experimental de la que se dispone.

A este nivel de cálculo, las energías de excitación se sobreestiman ligeramente respecto a las experimentales. No ha sido posible calcular la energía de excitación vertical correspondiente al estado Q-ICT debido a problemas de convergencia a este nivel de cálculo, pero esta energía puede ser estimada por extrapolación del perfil que se muestra en la Figura 5.24. Según estos resultados, el estado Q-ICT se localizaría a unas 2 kcal/mol por encima del estado AQ-ICT en la región de

Franck-Condon. De cualquier modo, también en este caso es de esperar un acoplamiento vibracional que de lugar a una superficie de Jahn-Teller.

Tabla 5.11 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) en la molécula de FPP en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estado	CASSCF/Aug-cc-pVDZ		ΔE^a
	ΔE	μ	Exp.
S ₁	111.3	1.2	109-111
S ₂ (AQ-ICT)	118.6	12.8	111-114

^aValores estimados del espectro de absorción en acetonitrilo a -45°C ($\epsilon = 50.2$) (ver referencia [8s]).

Para poder elucidar la cronología de eventos que se suceden después de la excitación inicial en un medio de reacción fuertemente polar, se debería realizar un estudio teórico más detallado. En concreto, sería necesario calcular los valores de la fuerza del oscilador para cada uno de los estados excitados involucrados en el mecanismo ICT de forma que se pudiera determinar el estado que absorbe la excitación inicial en este sistema, así como los puntos de cruce entre los estados AQ-ICT y Q-ICT, que seguramente se localizarán cerca de la región de Franck-Condon, junto con los caminos de relajación desde esta zona. No obstante no se requiere de esta información para poder entender el mecanismo que conduce a la fluorescencia dual en este sistema. Independientemente del estado que absorba la excitación inicial, el sistema se relajará hasta uno de los dos mínimos ICT y desde cualquiera de ellos, debido a la barrera energética tan pequeña que conecta ambas estructuras, cualquiera de los dos puede ser poblado. Lo mismo sucederá con el mínimo S₁-LE, que se poblará a través de un camino no adiabático, a través de las intersección cónicas LE/Q-ICT o LE/AQ-ICT, o gracias a los caminos adiabáticos

que se abrirán en los alrededores de las intersecciones cónicas a través de los estados de transición producidos por cruces evitados. El espectro de emisión mostrará la banda de fluorescencia normal procedente de la especie S_1 -LE y la banda de fluorescencia anómala que puede estar compuesta, en realidad, por dos bandas de emisión debido a la desactivación radiativa desde ambos mínimos ICT. Esta hipótesis está de acuerdo con la interpretación realizada por Haas^{xxxviii} del espectro de emisión en la molécula de N-fenilpirrol, el derivado flexible de la molécula de FPP. De este modo, se podría entender fácilmente el por qué la controversia entre la naturaleza quinoidal o anti-quinoidal en la especie emisora ICT no ha sido resuelta todavía.

Tabla 5.12 Energías (kcal/mol) correspondientes a las bandas de emisión del espectro de fluorescencia en la molécula de FPP en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Emisión	ΔE CASSCF/Aug-cc-pVDZ	ΔE Exp. ^a
LE	102.0	92
AQ-ICT	95.3	77
Q-ICT	74.6	

^aValores correspondientes al máximo de banda extraídos del espectro de emisión en acetonitrilo a -45°C ($\epsilon = 50.2$) (ver referencia [8s]).

En la Tabla 5.12 se muestran las energías, calculadas a nivel CASSCF/Aug-cc-pVDZ en disolución acuosa, correspondientes a las bandas de emisión junto con la información extraída del espectro de fluorescencia obtenido en acetonitrilo a una temperatura de -45°C ($\epsilon = 50.2$). Nuestros resultados se ajustan de forma cualitativa a los datos experimentales, aunque sería deseable obtener una precisión mayor. Vista la importancia de la inclusión de la correlación dinámica en el cálculo de la banda de emisión procedente del estado LE en fase gas, así como la influencia

del conjunto de funciones de base utilizado para describir los estados ICT, lo más acertado sería calcular las energías de emisión procedentes de cada uno de los estados implicados a nivel CASPT2/Aug-cc-pVDZ para poder obtener una mejor descripción del espectro de fluorescencia en disolución. No obstante estas diferencias no son tan grandes como para que puedan indicar un posible cambio cualitativo en el mecanismo descrito anteriormente.

Volvemos ahora a la cuestión de la elección de las condiciones de cálculo de los sistemas en disolución. El único estudio experimental sobre la molécula de FPP es el realizado recientemente por Zachariasse.^{8s} Este autor trabajó a una temperatura de -45°C utilizando acetonitrilo como disolvente. En estas condiciones, la constante dieléctrica asociada al medio de reacción es de 50.2, mientras que en los programas utilizados para realizar los cálculos teóricos, la constante dieléctrica asignada a este disolvente es de 36.64. Para estudiar la influencia de este parámetro representativo del medio de reacción en los resultados teóricos, se optimizaron los mínimos de los estados LE, Q-ICT y AQ-ICT en acetonitrilo ($\epsilon = 36.64$), dimetilsulfóxido ($\epsilon = 46.70$) y agua (78.39), considerando temperatura ambiente. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.13. Tal y como era de esperar, el cambio en la constante dieléctrica del disolvente, cuando ésta es lo suficientemente elevada, no implica un cambio significativo en los resultados. Debido a que no se observa ninguna diferencia cuantitativa respecto a las energías relativas entre las diferentes estructuras involucradas en el fenómeno de la fluorescencia dual, todos los cálculos posteriores se realizaron utilizando agua como disolvente.

Además, para comprobar si se recobran los resultados obtenidos en fase gas cuando se lleva a cabo la reacción en un disolvente apolar, se ha calculado la posición relativa de las especies LE y AQ-ICT en n-heptano, que posee una constante dieléctrica muy pequeña ($\epsilon \cong 2$), en la estructura de equilibrio S_1 -AQ-ICT optimizada utilizando agua como disolvente, ya que es el punto crítico

que se encuentra más afectado por la polaridad del disolvente. A nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) en este disolvente apolar, se ha calculado que la especie AQ-ICT se localiza en la superficie S_2 a 0.2 kcal/mol por encima del estado LE. Este resultado se aproxima suficientemente a las 3.3 kcal/mol obtenidas en fase gas como para confirmar que el efecto del disolvente polar no es un artefacto del cálculo.

Tabla 5.13 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , D) en la molécula de FPP utilizando diferentes disolventes.

Estructura	Acetonitrilo ^a		Dimetilsulfóxido ^a		Agua ^a	
	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ
S_1 -LE	0.0	1.1	0.0	1.1	0.0	1.1
S_1 -AQ-ICT	6.0	12.1	5.9	12.1	5.5	12.2
S_1 -Q-ICT	4.2	9.5	4.1	9.6	3.9	9.6

^aValores obtenidos con el modelo PCM a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d).

Las pequeñas diferencias de energía entre los distintos mínimos hace aconsejable mejorar el nivel de cálculo, pero el coste computacional obliga a llegar a una solución de compromiso. Para ver qué factor influye más en las energías relativas de los estados estudiados, se realizaron algunos cálculos puntuales incluyendo la correlación dinámica, y otros aumentando el tamaño de la base. Estos resultados se recogen en las Tablas 5.14 y 5.15 (en el Anexo 5.18 se recogen las energías relativas entre las diferentes estructuras localizadas a diferente nivel de teoría). Los resultados obtenidos a nivel CASPT2/6-31G(d) no fueron muy

diferentes de los obtenidos a nivel CASSCF/6-31G(d), sin embargo, los resultados obtenidos cuando se aumentó el tamaño de la base sí fueron muy diferentes.

Tabla 5.14 Energías relativas (kcal/mol) entre las especies LE y AQ-ICT calculadas en disolución acuosa a nivel CASPT2(12,11)/6-31G(d), utilizando diferentes operadores de Fock en la construcción del Hamiltoniano de orden cero, en la molécula de FPP.

Estructura	$\Delta E_{\text{CASPT2-0}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G1}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G2}}$	$\Delta E_{\text{CASPT2-G3}}$
S ₁ -LE	0.0	0.0	0.0	0.0
S ₁ -AQ-ICT	7.6	6.3	6.1	6.9

Tabla 5.15 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , D) en la molécula de FPP en disolución acuosa con el modelo PCM definiendo un área de *tesserae* de 0.2 Å².

Estructura	CASSCF ^a 6-31G(d)		CASSCF ^a cc-pVDZ		CASSCF ^a Aug-cc-pVDZ	
	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ
S ₁ -LE	0.0	1.1	0.0	1.0	0.0/0.0	1.0/1.0
S ₁ -AQ-ICT	5.5	12.2	3.3	12.3	0.7/0.7	12.5/12.5
S ₁ -Q-ICT	3.9	9.6	2.5	9.7	0.1/0.0	9.9/10.0
S ₁ -TS-Q/AQ	7.6	11.1	6.1	11.3	4.2	11.8

^aEn gris y cursiva se muestran los valores obtenidos utilizando un área de *tesserae* de 0.05 Å².

El drástico cambio observado en las energías relativas cuando se utiliza el conjunto de funciones de base de Dunning Aug-cc-pVDZ hace aconsejable su uso, al menos en las estructuras que son cruciales para entender el mecanismo de

reacción. No obstante, su elevado coste computacional sólo nos ha permitido realizar cálculos puntuales, para mejorar las energías, sobre las geometrías optimizadas con el conjunto de funciones de base 6-31G(d).

La influencia del conjunto de funciones de base utilizado en el cálculo de las energías de cada uno de los estados también se pone de manifiesto en la región de Franck-Condon. En la Tabla 5.16 se recogen las energías de absorción correspondientes a los estados LE y AQ-ICT obtenidas a distinto nivel de cálculo. Aunque el estado LE no se ve muy afectado con el conjunto de funciones de base utilizado para describirlo, el estado ICT requiere de un conjunto de funciones de base suficientemente grande como para permitir una deslocalización de la carga negativa sobre el anillo bencénico así como de la carga positiva en el fragmento de pirrol y que de esta manera proporcione una descripción precisa de esta estructura zwitteriónica, tal y como se observa por los resultados que se recogen en esta tabla.

Tabla 5.16 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) en la molécula de FPP en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estado	CASSCF		CASSCF		CASSCF		ΔE^a Exp.
	6-31G(d)		cc-pVDZ		Aug-cc-pVDZ		
	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ	
S ₁	112.0	1.3	111.8	1.2	111.3	1.2	109-111
S _{2 AQ-ICT}	126.1	12.7	123.5	12.8	118.6	12.8	111-114

^aValores estimados del espectro de absorción en acetonitrilo a -45°C ($\epsilon = 50.2$) (ver referencia [8s]).

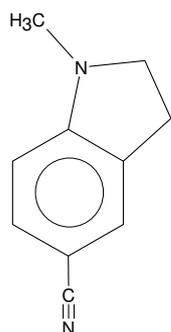
Para comprobar si el área de *tesserae* utilizada para definir la cavidad puede influir significativamente en los resultados obtenidos, se han recalculado las energías de las tres especies que pueden emitir radiativamente de forma más precisa, utilizando un área de *tesserae* de 0.05 \AA^2 . Los resultados obtenidos,

incluidos en la Tabla 5.15 en cursiva, no muestran ninguna variación apreciable con respecto a los cálculos realizados con un área de *tesserae* de 0.2 \AA^2 , por lo que se ha utilizado este tamaño de *tesserae* para el resto de los cálculos realizados en disolución debido a su menor coste computacional.

b) Análisis parcial del mecanismo ICT en la molécula de 2,3-dihidro-1H-indol.

En este apartado se desarrolla un estudio parcial sobre el mecanismo ICT en la molécula de 2,3-dihidro-1H-indol (Indolina), un derivado planarizado de la molécula de anilina, que puede considerarse un modelo del sistema rígido 1-metil-5-cianoindoline (NMC5) estudiado por Rotkiewicz³⁴ (ver Figura 5.27). En este último compuesto, los resultados experimentales muestran que, incluso en disolventes altamente polares, el espectro de emisión está compuesto únicamente por la banda de fluorescencia normal. Ya que la finalidad de este estudio es la comparación con los resultados obtenidos para la molécula de FPP, para determinar

a) NMC5



b) Indolina

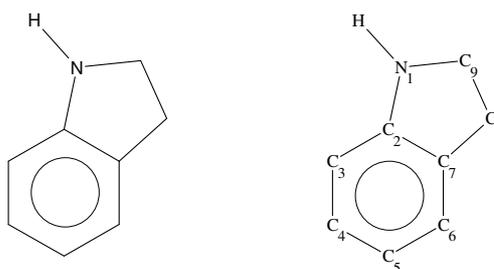


Figura 5.27 Estructura de las moléculas de a) NMC5 y b) Indolina y numeración de cada uno de los átomos en la molécula de indolina.

el por qué de la ausencia de la banda de fluorescencia anómala en el espectro de emisión en la molécula de NMC5, nos centraremos principalmente en el cálculo de las zonas de las superficies de energía potencial de los mínimos LE e ICT, en fase gas y en disolución.

Empezamos la discusión con el análisis de los estados excitados en la zona de Franck-Condon. En la Tabla 5.17 se muestran las energías de absorción junto con los momentos dipolares calculados, tanto en fase gas como en disolución, para la molécula de indolina. Tal y como sucede en los sistemas estudiados anteriormente, el estado LE, caracterizado por su bajo momento dipolar, es el de menor energía. Además, debido a su carácter más covalente, este estado no se ve prácticamente influido por la inclusión de un disolvente polar, de forma que la energía de excitación prácticamente no cambia y su momento dipolar se incrementa sólo muy ligeramente. El estado CT aparece a energías superiores, caracterizado por un momento dipolar mucho más elevado. Este momento dipolar sí se ve afectado por el efecto del disolvente, aumentando de 6.2 D en fase gas a 8.7 D en disolución tal y como es de esperar debido a su alto carácter de transferencia de carga.

Tabla 5.17 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) para la molécula de Indolina en fase gas y en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estado	Fase Gas		Disolución	
	ΔE CASSCF	μ	ΔE CASSCF	μ
S ₁	112.3	1.3	112.5	1.7
S ₂	164.5	6.2	157.2	8.7

Es interesante comparar estos resultados con los obtenidos en los 4-aminobenzonitrilos y en el fluoraceno. En los 4-aminobenzonitrilos el grupo ciano aumenta el carácter aceptor del sistema, mientras que en el FPP el grupo pirrol

aumenta el carácter donador. En ambos casos el estado de transferencia de carga se estabiliza, y su momento dipolar aumenta, debido tanto a la mayor transferencia de carga como a la separación entre ellas. Los disolventes polares aumentan todavía más la diferencia de estabilidad relativa entre los estados S_1 y S_2 de los tres sistemas, de forma que esta diferencia es de 27.7 kcal/mol y 24.8 kcal/mol para las moléculas de ABN y DMABN respectivamente (ver Tabla 5.5) y de 14.1 kcal/mol en la molécula de FPP (ver Tabla 5.16), mientras que esta diferencia es de 44.7 kcal/mol en la molécula de indolina (todos los cálculos a nivel CASSCF/6-31G(d)). Estos resultados apoyan la hipótesis de Zachariasse que sugiere que esta gran diferencia de energía entre los estados LE y CT en la región de Franck-Condon puede ser uno de los factores que impiden la aparición de la banda de fluorescencia anómala en este tipo de sistemas.^{8s,x}

Continuamos ahora con el estudio mecanístico de este sistema rígido. En la Figura 5.28 se muestran, de forma esquemática, los perfiles de energía potencial del estado fundamental y los estados LE y ICT, donde se representan los procesos de conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ y $S_1 \rightarrow S_0$ en fase gas. Las estructuras de estas intersecciones cónicas junto con las coordenadas del espacio de bifurcación se muestran en las Figuras 5.29 y 5.30 respectivamente.

Igual que sucede en las moléculas de ABN y DMABN, después de la excitación inicial, el sistema evoluciona en la superficie S_2 conduciendo a una estructura plana de transferencia de carga, S_2 -(P)ICT. Si bien las estructuras S_0 -GS y S_1 -LE muestran las mismas características en el anillo bencénico que sus homólogas en los sistemas estudiados anteriormente, la especie S_2 -(P)ICT parece ser una estructura de tipo anti-quinoidal, pero de diferentes características que la localizada en la molécula de FPP. Lo que es interesante en este sistema es la aparición de una intersección cónica S_1/S_2 que se sitúa a 13.6 kcal/mol por debajo del mínimo S_2 -(P)ICT, igual que sucede en las moléculas de ABN y DMABN, y que muestra también el mismo tipo de plegamiento del anillo bencénico que en

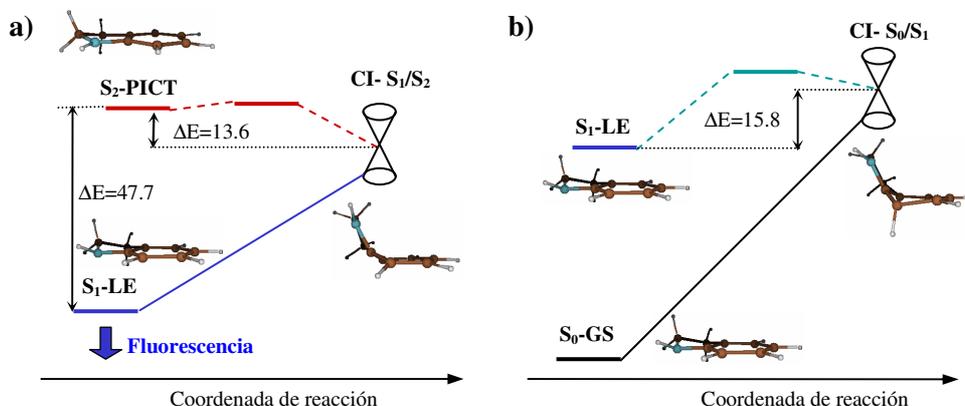


Figura 5.28 Perfiles esquemáticos de energía potencial obtenidos a nivel CASSCF en fase gas para la conversión interna: a) $S_2 \rightarrow S_1$ y b) $S_1 \rightarrow S_0$ en la molécula de indolina. Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

estos sistemas. Esta deformación no es posible en la molécula de FPP por la gran rigidez del anillo pirrólico, y puede ser que por eso no se haya encontrado en este sistema. Ya que no se ha podido localizar el estado de transición entre estas dos estructuras, es de esperar que el camino de reacción que conduce desde este mínimo de transferencia de carga hasta la CI- S_1/S_2 involucre una barrera energética muy pequeña o prácticamente nula igual que sucede en la molécula de ABN, debido a la gran similitud que muestran estos dos sistemas. Asimismo, no se ha localizado ninguna estructura de transferencia de carga en la superficie S_1 por lo que es de prever que después del decaimiento a la superficie S_1 el sistema evolucione hasta el mínimo S_1 -LE. A diferencia de los aminobenzonitrilos flexibles, en este sistema rígido la rotación del grupo amino a través del enlace C-N entre el anillo bencénico y el grupo amino no está permitida por lo que no existe el mínimo S_1 -(T)ICT, responsable de la banda de fluorescencia anómala en la familia de aminobenzonitrilos y la intersección cónica S_1/S_2 no se extiende a lo largo de la coordenada de torsión. Esta suposición está apoyada por la observación experimental de la existencia de la banda de fluorescencia procedente del estado

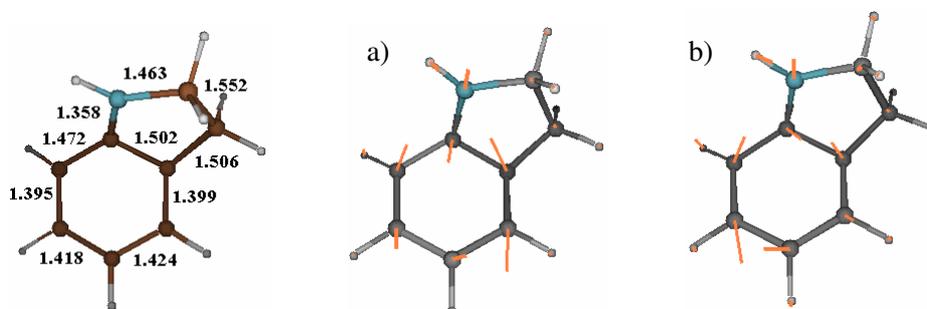


Figura 5.29 Intersección cónica S_1/S_2 en la molécula de indolina y coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente. Todas las distancias están expresadas en Å.

ICT en la molécula de 1-metil-7-ciano-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzacepino (NMC7),^{8k,x} donde el anillo heterocíclico está formado por siete miembros. Este fenómeno se atribuye al incremento de la flexibilidad del átomo de nitrógeno del grupo amino en el anillo de 7 miembros, en oposición a las moléculas más rígidas de 5 y 6 miembros, que permite que se pueda llevar a cabo una rotación a través del enlace N-fenil conduciendo a un mínimo de transferencia de carga, total o parcialmente rotado, en la superficie S_1 .

Tabla 5.18 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , Debyes) para la molécula de indolina en fase gas y en disolución acuosa ($\epsilon = 78.39$).

Estructura	Fase Gas		Disolución	
	ΔE CASSCF	μ^a	ΔE CASSCF ^b	μ^a
S_1 -LE	0.0	1.4	0.0	1.9
S_2 -(P)ICT	47.7	6.0	40.2	8.8
CI- S_1/S_2	[34.0,34.1]	2.5		
CI- S_0/S_1	15.7	3.1		

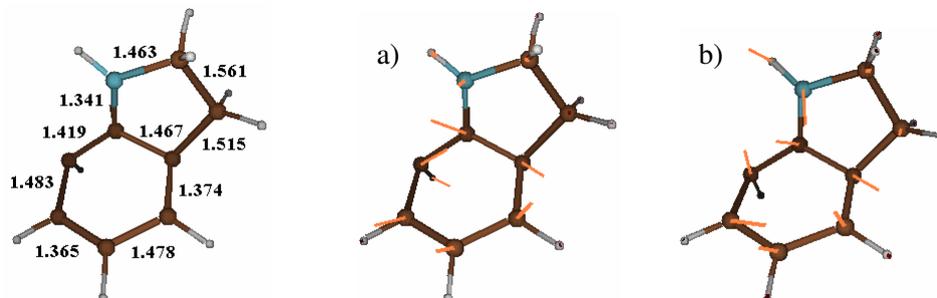


Figura 5.30 Intersección cónica S_0/S_1 en la molécula de indolina y coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente. Todas las distancias están expresadas en Å.

El proceso competitivo a la emisión de fluorescencia desde el estado LE en la molécula de indolina consiste en la desactivación no radiativa hacia el estado fundamental mediante la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$, tal y como se muestra en la Figura 5.28b). Igual que ocurre en la familia de aminobenzonitrilos flexibles, la intersección cónica S_0/S_1 , correspondiente al “embudo” que conduce a esta conversión interna, consiste principalmente en el plegamiento del anillo bencénico junto con la piramidalización del átomo de carbono del anillo unido al grupo amino. Esta distorsión está fuertemente desfavorecida en el estado fundamental, desde el punto de vista energético, por lo que la diferencia de energía entre los estados S_1 y S_0 se reduce rápidamente a lo largo de esta coordenada de reacción, conduciendo a la apertura del canal de desactivación de la conversión interna. A nivel CASSCF, esta intersección cónica se localiza a 15.8 kcal/mol por encima del mínimo S_1 -LE, muy superior a los valores de 4.4 kcal/mol y 2.8 kcal/mol que se han calculado para las moléculas de ABN y DMABN respectivamente. No se ha localizado el estado de transición que conecta el mínimo S_1 -LE con esta intersección cónica en la superficie S_1 , sin embargo es de esperar que el sistema conserve suficiente energía, de su excitación al estado S_2 , como para poder acceder a dicho canal de desactivación.

Para estudiar el sistema en disolución, se han reoptimizado las geometrías de los mínimos localizados en fase gas con el modelo PCM utilizando agua como disolvente, con el fin de comprobar cómo influye éste en la topología de las superficies de energía potencial de este sistema. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.18. Las energías verticales desde cada una de las estructuras localizadas a las diferentes superficies de energía potencial se muestran en el Anexo 5.19.

En la región de Franck-Condon, el mínimo S_1 -LE no se ve prácticamente afectado por la polaridad del disolvente debido a su carácter covalente. Por el contrario, la estructura de transferencia de carga, S_2 -(P)ICT, se estabiliza en más de 7 kcal/mol gracias al proceso de solvatación. Sin embargo, esta estabilización no es suficiente para invertir la posición relativa de los estados LE y ICT, ya que el mínimo correspondiente a la especie ICT continúa localizándose en la superficie S_2 y por tanto no se producirá un decaimiento fluorescente desde ella. Ya que tampoco en disolución se han localizado más mínimos de carácter ICT, la indolina tampoco exhibirá fluorescencia dual en disolvente altamente polares.

Seguimos ahora con la descripción de las geometrías correspondientes a los puntos críticos localizados. En la Figura 5.31 se presentan las geometrías de los mínimos optimizados en las superficies S_0 , S_1 y S_2 en fase gas, junto con el análisis de la función de onda correspondiente y las estructuras electrónicas VB que se derivan, mientras que en la Figura 5.32 se muestran las geometrías de estos mínimos optimizados en disolución. Igual que en las moléculas de ABN y DMABN, las especies S_0 -GS y S_1 -LE presentan estructuras covalentes muy similares, tal y como se observa por sus bajos momentos dipolares, así como por la ocupación electrónica de los orbitales implicados. También, al igual que en las moléculas de ABN y DMABN, y al contrario que en la molécula de FPP, el grupo amino se encuentra piramidalizado, con el sustituyente hidrógeno y el átomo de carbono del heterociclo al que se encuentra unido situados ligeramente fuera del plano. En la estructura S_0 -GS el ángulo de piramidalización para la molécula de

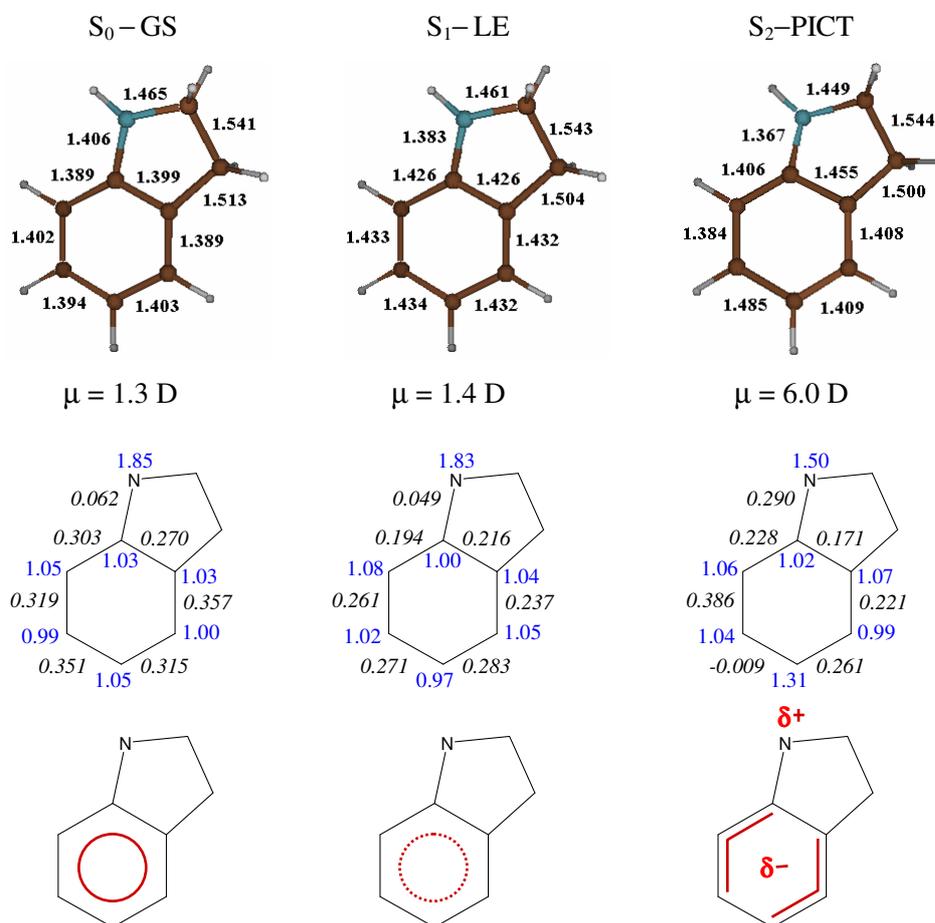


Figura 5.31 Geometrías y momentos dipolares (arriba), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva), y de la matriz de densidad mono-electrónica (azul) (en el centro), y estructuras electrónicas (abajo) del estado fundamental y los mínimos LE y PICT en la molécula de indolina en fase gas. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

indolina es de 10.3° , notablemente inferior a los valores de 43.0° y 25.7° obtenidos en las moléculas de ABN y DMABN respectivamente al mismo nivel de cálculo, tal y como es de esperar debido a la elevada rigidez de este sistema. La estructura S₁-LE presenta un ángulo de piramidalización de 9.4° , también visiblemente

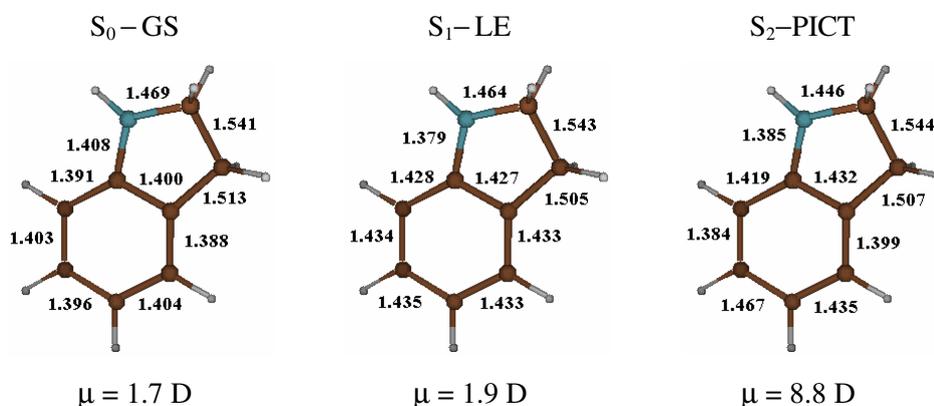


Figura 5.32 Geometrías y momentos dipolares del estado fundamental y los mínimos LE y PICT en la molécula de indolina optimizadas a nivel CASSCF con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente ($\epsilon=78.39$). Todas las distancias están expresadas en Å.

menor que los correspondientes a las estructuras homólogas en las moléculas de ABN y DMABN, de 40.0° y 21.0° respectivamente.

Por el contrario, la estructura S₂-(P)ICT muestra una geometría plana, con una distancia de enlace N-fenil mucho más corta que en las estructuras S₀-GS y S₁-LE. En esta estructura el anillo bencénico presenta un ligero carácter anti-quinoidal, y una transferencia de carga sólo parcial (de 0.5 electrones), más parecida a la que presentan las estructuras S₂-(P)ICT en las moléculas de ABN y DMABN, que a la molécula de FPP. También, el acoplamiento entre el par no enlazante del átomo de nitrógeno del grupo amino y el anillo bencénico es mucho mayor en la estructura S₂-(P)ICT ($P_{\text{NIC}2}=0.290$) que en las estructuras más covalentes, S₀-GS y S₁-LE ($P_{\text{NIC}2}=0.062$ y $P_{\text{NIC}2}=0.049$ respectivamente).

Igual que en los aminobenzonitrilos flexibles, las estructuras optimizadas en disolución en la molécula de indolina, no difieren significativamente de las estructuras obtenidas en fase gas. La única diferencia apreciable se observa en la estructura S₂-(P)ICT, en la que se produce un ligero alargamiento de la distancia

N-fenil y de las distancias C₂-C₃ y C₅-C₆, junto con una ligera reducción de las distancias C₂-C₇ y C₄-C₅, disminuyendo así el carácter anti-quinoidal del anillo bencénico.

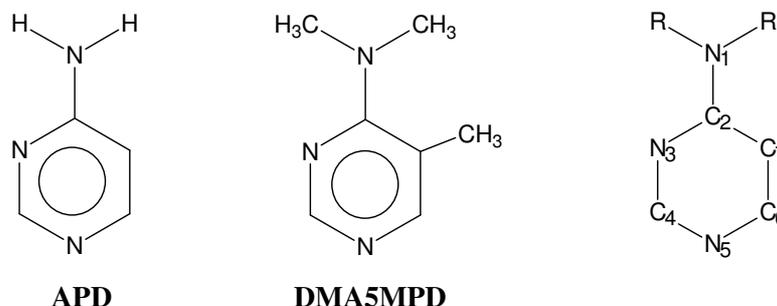
En definitiva, el mecanismo de fluorescencia en la molécula de indolina se asemeja más al de las moléculas de ABN y DMABN que a la de FPP.

5.5 Transferencia intramolecular de carga en aminopirimidinas.

La familia de aminopirimidinas constituye otro ejemplo de sistemas π que pueden dar lugar a transferencia intramolecular de carga. Estas moléculas se asemejan en gran medida a los aminobenzonitrilos, con la única diferencia de que incorporan átomos de nitrógeno en la mitad aceptora y no disponen del grupo ciano, por lo que en esta familia el estado ICT no puede adoptar la estructura tipo RICT. En este trabajo se han estudiado las moléculas de 4-aminopirimidina (APD) y 4-dimetilamino-5-metilpirimidina (DMA5MPD) (Esquema 7), ya que presentan un comportamiento bien diferente en disolventes polares. Mientras que la molécula de APD no exhibe fluorescencia dual ni siquiera en disolventes altamente polares, la molécula de DMA5MPD exhibe exclusivamente la banda de fluorescencia normal en fase gas y sólo la banda de fluorescencia anómala en disolución.^{xxxix} Sobre estos sistemas, aunque son similares a los aminobenzonitrilos y poseen una estructura molecular más simple, hay mucha menos bibliografía, posiblemente porque la inmensa mayoría de estudios experimentales y teóricos realizados desde el descubrimiento de la fluorescencia dual se han centrado en el estudio de la molécula de DMABN.

Iniciamos la exposición de nuestros resultados con el análisis de los estados excitados en la zona de Franck-Condon. En la Tabla 5.19 se muestran las energías de absorción y los momentos dipolares calculados a nivel CASSCF en fase gas y

Esquema 7:



en disolución acuosa, en las moléculas de APD y DMA5MPD, junto con la información experimental de la que se dispone. Hay que puntualizar que únicamente se ha encontrado información experimental respecto a la molécula de DMA5MPD, ya que no se observa fluorescencia dual en la molécula de APD, y los trabajos experimentales se han dirigido principalmente al estudio de los derivados que sí la exhiben.

Tabla 5.19 Energías de absorción (kcal/mol) y momentos dipolares (μ , D) en las moléculas de APD y DMA5MPD, obtenidas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en fase gas y en disolución acuosa.

Estado	APD				DMA5MP					
	Fase gas		Disolución		Fase gas			Disolución		
	ΔE CASSCF	μ	ΔE CASSCF	μ	ΔE CASSCF	ΔE^a Exp	μ	ΔE CASSCF	ΔE^b Exp	μ
LE	123.7	3.2	124.0	4.4	122.9	100.0	2.3	123.4	102.7	2.8
CT	169.5	7.2	159.6	9.7	147.3	116.4	8.8	139.3	111.3	10.5

^aValores estimados de los máximos de banda del espectro de absorción de la referencia [39a] en fase gas a 75°C.

^bValores estimados de los máximos de banda del espectro de absorción de la referencia [39a] en acetonitrilo a 25°C.

Tal y como sucede con la familia de aminobenzonitrilos, en ambas moléculas el estado excitado de menor energía es el estado LE, caracterizado por su bajo momento dipolar. El estado CT aparece a energías superiores, con un momento dipolar mucho más elevado. Si se comparan los resultados obtenidos en la molécula de DMA5MPD con los resultados experimentales extraídos del espectro de absorción en fase gas, se puede ver que las energías de absorción calculadas a nivel CASSCF para ambos estados se encuentran sobreestimadas en gran medida. Sería necesario incluir los efectos de la correlación dinámica mediante cálculos CASPT2 y utilizar un conjunto de funciones de base lo suficientemente grande para describir correctamente el estado CT, a fin de obtener unos valores de absorción más próximos a los valores experimentales.

Debido a su carácter más covalente, el estado LE no se ve prácticamente influido por la inclusión de un disolvente polar, de forma que la variación de la energía de excitación es muy pequeña y su momento dipolar aumenta también de forma muy ligera. Cabe destacar que nuestros resultados predicen que las energías de absorción del estado LE en disolución aumentan ligeramente respecto a las obtenidas en fase gas, en concordancia con los resultados experimentales para la molécula de DMA5MPD. Por el contrario, el estado CT disminuye en energía tal y como es de esperar por su carácter más zwitteriónico, aunque esta disminución no sea muy pronunciada. Igual que sucede en fase gas, las energías obtenidas a nivel CASSCF en disolución están sobreestimadas.

Aunque no se han calculado las fuerzas del oscilador para cada uno de los estados implicados en la reacción podemos considerar que, igual que en los sistemas análogos de los benzonitrilos, el estado que absorbe la excitación inicial será el CT, ya que cálculos realizados por Herbich^{39b} de la fuerza del oscilador en una familia de 4-dialquilaminopirimidinas con el método INDO/S así lo indican.

Desde la zona de Franck-Condon del estado CT, y a diferencia ahora de lo que sucede en los sistemas con transferencia intramolecular de carga hasta ahora

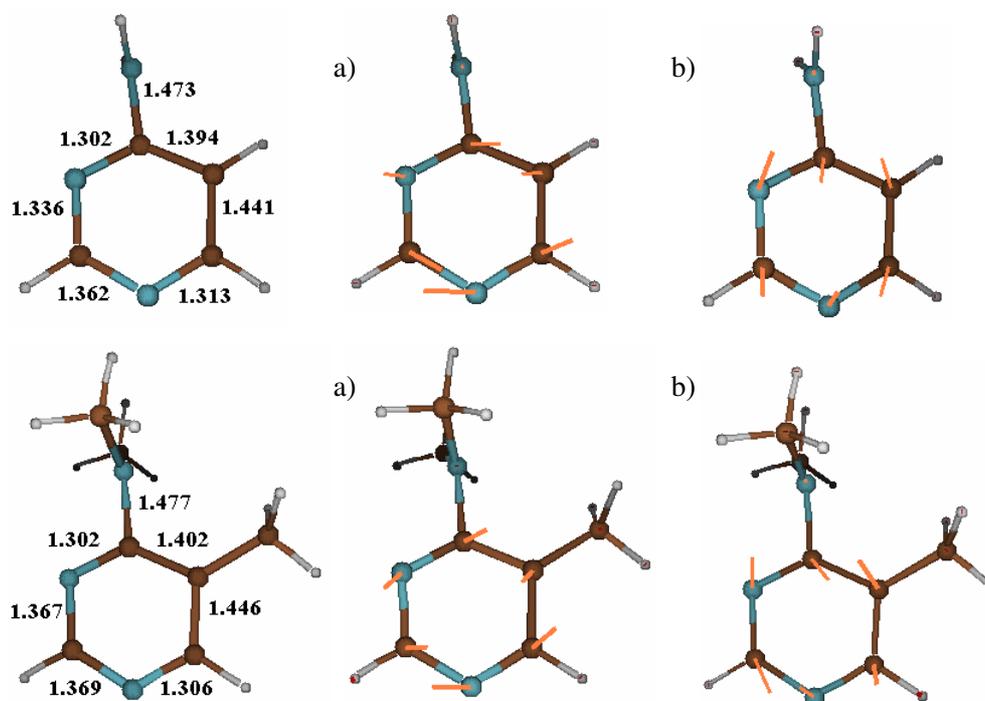


Figura 5.33 Intersección cónica S_1/S_2 entre los estados LE e ICT, junto con las coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente, en las moléculas de APD (arriba) y DMA5MPD (abajo), optimizadas en fase gas. Todas las distancias están en Å.

estudiados, los dos sistemas, APD y DMA5MPD, no evolucionan hasta una estructura ICT plana, sino se relajan rápidamente en un proceso sin barrera a través de la coordenada de rotación del enlace del grupo amino hasta una intersección cónica en pico entre los estados LE y CT, donde el grupo amino y el anillo aromático se disponen en posición perpendicular (Figura 5.33). Este hecho se ha comprobado mediante el cálculo del gradiente de la superficie S_2 en la zona de Franck-Condon y un cálculo IRC hasta la CI- S_1/S_2 en la molécula de APD (ver Anexo 5.20). Los perfiles energéticos de las zonas de interés de las superficies de energía potencial de los estados S_1 y S_2 a partir de este punto se recogen en la

Figura 5.34, para las moléculas de APD y DMA5MPD. Las energías, geometrías y los valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden junto con los de la matriz de densidad monoeléctrica, de los puntos críticos localizados se recogen en la Tabla 5.20 y las Figuras 5.35 y 5.36. En los Anexos 5.21–5.23 se muestran otros puntos críticos y perfiles energéticos de procesos secundarios de menor importancia.

Tabla 5.20 Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , D) de las moléculas de APD y DMA5MPD obtenidas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en fase gas y en disolución acuosa.

Estructura	APD				DMA5MPD			
	Fase gas		Disolución		Fase gas		Disolución	
	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ
S ₁ -LE	0.0	3.5	0.0	6.8	0.0	2.8	0.0	5.3
S ₁ -TICT	16.8	8.3	5.3	11.6	-7.2	9.2	-15.7	12.1
S ₁ -TS1	22.1	7.8	6.0	11.2				
S ₁ -TS2	29.9	9.2						
CI-S ₁ /S ₂	34.7	9.0			9.7	9.8	1.3 ^a	12.1

^aCálculo puntual en la geometría optimizada en fase gas

Desde la CI-S₁/S₂ el sistema se puede relajar hasta el mínimo de energía de la especie LE o bien hasta el de la especie ICT. El hecho de que la topología de este mínimo en la superficie de la intersección cónica se corresponda a una CI en forma de pico, da lugar a la aparición de dos estados de transición asociados a cruces evitados que conectan las especies LE y ICT adiabáticamente a través de la superficie S₁. Ambos estados de transición han sido localizados en la molécula de APD, sus geometrías y sus vectores de transición se muestran en la Figura 5.37,

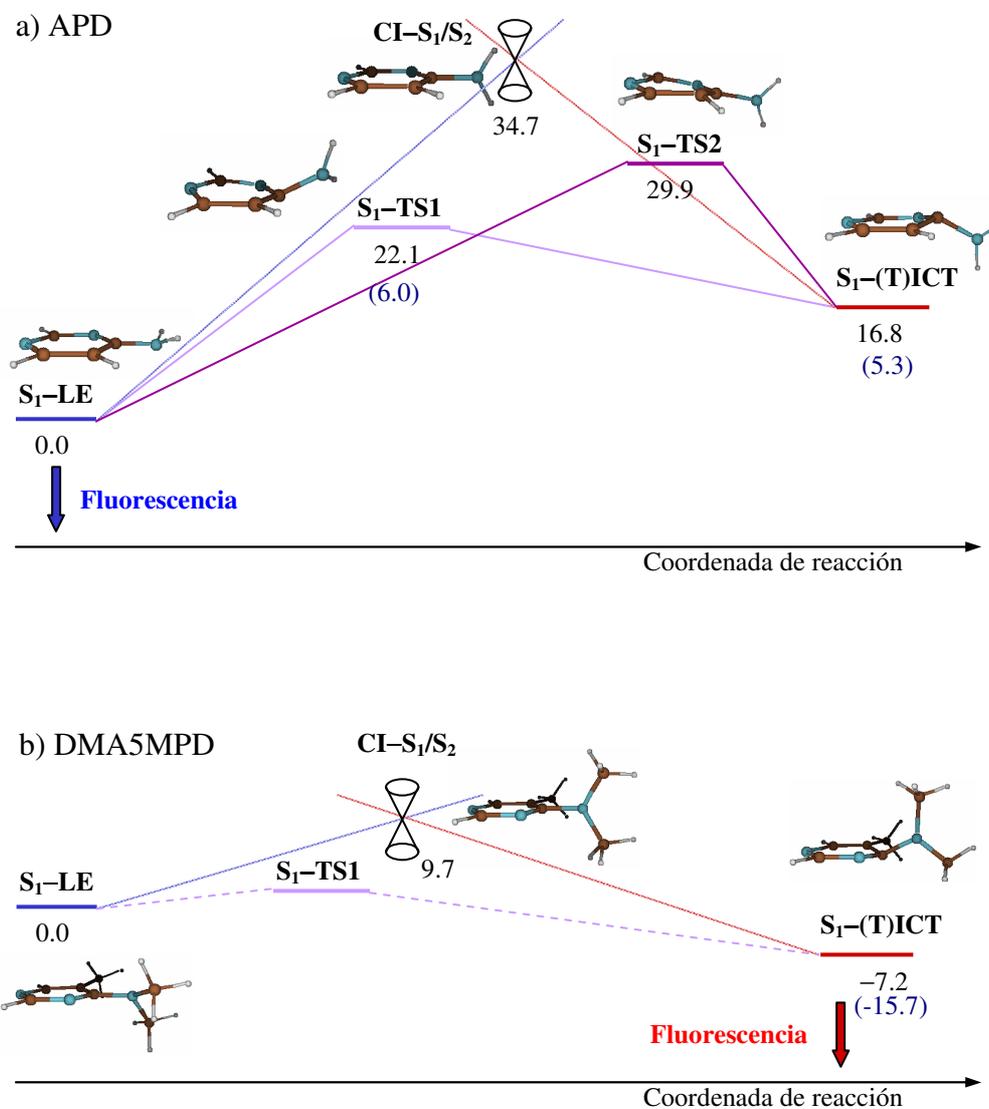


Figura 5.34 Perfil esquemático de energía potencial para el proceso LE \leftrightarrow ICT obtenido a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en las moléculas de APD y DMA5MPD en fase gas (energías rotuladas) y en disolución acuosa (energías entre paréntesis). Todas las energías están expresadas en kcal/mol.

pero no ha sido posible localizar ninguno de ellos en la molécula de DMA5MPD,

ya que esta zona de la superficie potencial es considerablemente plana, por lo que una ligera modificación del ángulo de rotación del enlace amino en la especie S_1 -LE conduce directamente a la especie S_1 -(T)ICT. Aunque la equilibración adiabática $LE \leftrightarrow ICT$ se puede dar a través de cualquiera de estos dos estados de transición, el proceso más favorable en la molécula de ADP se produce a través de la estructura S_1 -TS1 ya que es la que implica una barrera energética menor tanto para el proceso directo como para el inverso. No obstante, la barrera de 22.1 kcal/mol que se debe superar para el proceso $LE \rightarrow ICT$ es muy superior a la barrera de 5.3 kcal/mol asociada al proceso inverso, y el hecho de que la especie S_1 -(T)ICT no esté favorecida termodinámicamente, hace que el equilibrio esté fuertemente desplazado a favor de la especie S_1 -LE en la molécula de ADP en fase gas. Esta situación no se ve modificada por el efecto de un disolvente polar ya que, tal y como se muestra en la Tabla 5.20, aunque el estado de transición se sitúa a energías relativas más bajas dando lugar a una barrera de 6.0 kcal/mol para el proceso $LE \rightarrow ICT$ y de 0.7 kcal/mol para el proceso inverso $ICT \rightarrow LE$ a nivel CASSCF, el equilibrio cinético continúa desplazado hacia la especie S_1 -LE. Además, aunque la especie S_1 -(T)ICT sufre también una fuerte estabilización cuando se incluye el medio polar, continúa estando desfavorecida termodinámicamente frente a la especie S_1 -LE, por lo que se explicaría el hecho de que este sistema no exhiba la banda de fluorescencia anómala ni siquiera en disolventes altamente polares.

En la molécula de DMA5MPD en cambio, la situación es diferente. En primer lugar, la especie S_1 -(T)ICT se encuentra favorecida termodinámicamente ya en fase gas. En segundo lugar, aunque no se haya podido localizar ninguno de los dos estados de transición que conectan adiabáticamente las especies LE y ICT a través de la superficie S_1 , sí se sabe que se localizarán a una energía inferior a la intersección cónica S_1/S_2 que los genera, de 9.7 kcal/mol a nivel CASSCF, y que el

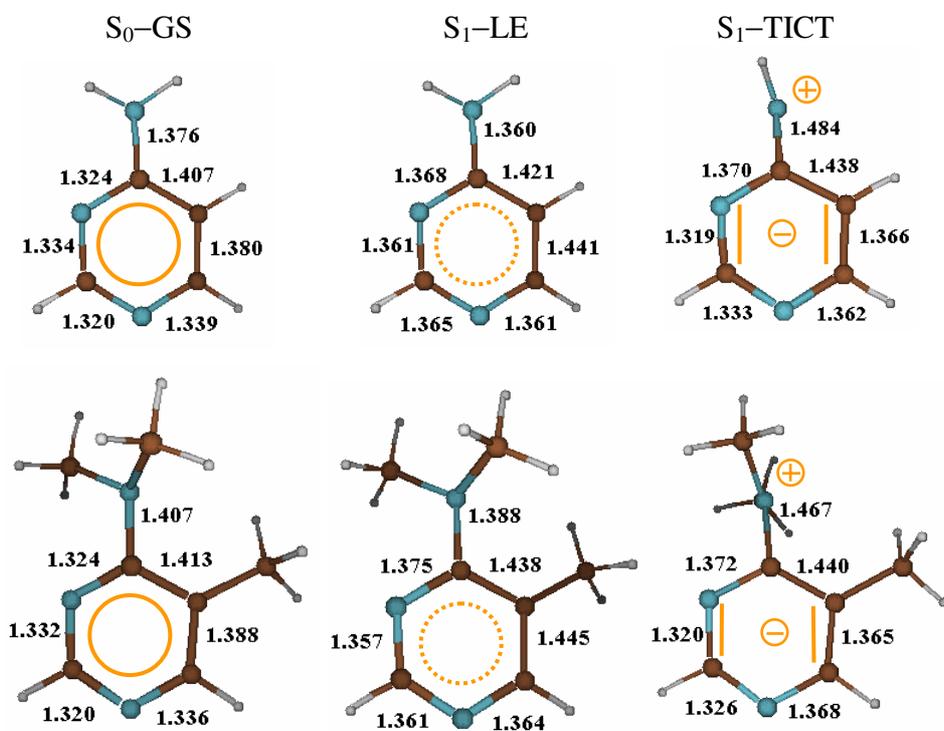


Figura 5.35 Geometrías y estructuras electrónicas VB (en naranja) del estado fundamental y los mínimos LE y TICT en las moléculas de APD (arriba) y DMA5MPD (abajo) obtenidas en fase gas. Todas las distancias están en Å.

proceso $LE \rightarrow ICT$ estará más favorecido cinéticamente que el proceso inverso, por lo que se explica el hecho de que no se observe la banda de fluorescencia normal en disolventes de baja polaridad. Estos resultados sugieren que en fase gas el mínimo favorecido es el S_1 -(T)ICT, por lo que se debería observar la banda de fluorescencia anómala, pero los resultados experimentales contradicen esta hipótesis.³⁹ Probablemente este fallo de los resultados teóricos sea debido a errores cuantitativos en el cálculo de las energías relativas de los mínimos S_1 -LE y S_1 -(T)ICT, por lo que habría que obtener sus energías incluyendo la correlación

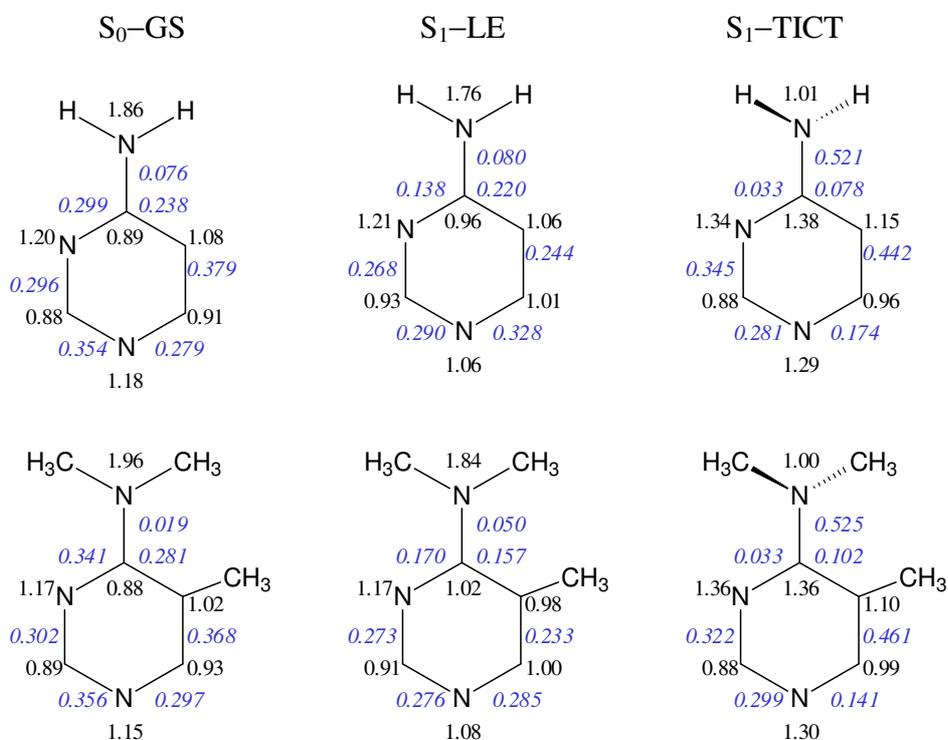


Figura 5.36 Valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en negro) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en azul y cursiva) del estado fundamental y los mínimos LE y TICT en la molécula de APD (arriba) y DMA5MPD (abajo).

dinámica en los cálculos para poder juzgar el papel de este factor en la discordancia de nuestros resultados teóricos.

La situación encontrada en fase gas se acentúa en un medio altamente polar, ya que la especie S_1 -(T)ICT se estabiliza hasta -15.7 kcal/mol con respecto a la especie S_1 -LE. Este dato concuerda con el valor experimental de $\Delta G = -14$ kcal/mol estimado por Herbich para este proceso en acetonitrilo.^{39b} Además, el hecho de que cualquiera de los dos posibles estados de transición que conectan las especies LE y ICT deben localizarse a una energía inferior a la CI - S_1/S_2 que los genera, implica que la barrera asociada al proceso $LE \rightarrow ICT$ debe ser inferior a 1.3

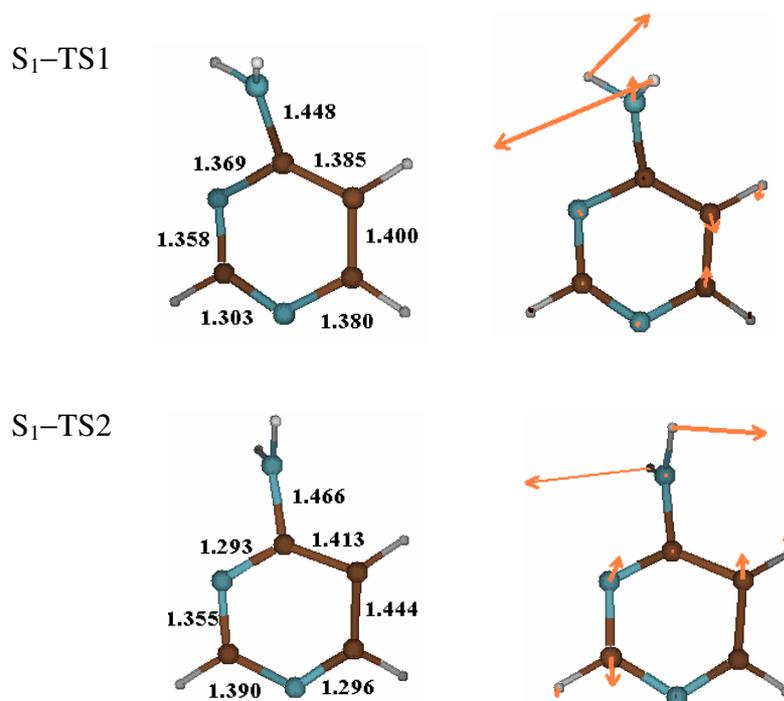


Figura 5.37 Estados de transición localizados entre las estructuras S_1 -LE y S_1 -(T)ICT en la molécula de APD en fase gas. Las flechas muestran el vector de transición. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

kcal/mol, por lo que se puede considerarse que el proceso $LE \rightarrow ICT$ transcurre sin barrera. Cabe destacar que en la molécula de DMABN, que exhibe fluorescencia dual, la barrera asociada al proceso $LE \rightarrow ICT$ obtenida al mismo nivel de cálculo es de 4.2 kcal/mol y la especie S_1 -(T)ICT se localiza a -9.2 kcal/mol respecto al mínimo LE. Comparando los resultados para ambos sistemas es fácil justificar por qué en la molécula de DMA5MPD en disolución no se observa la banda de fluorescencia procedente del estado LE sino únicamente la procedente del estado ICT, ya que después de la conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$, el equilibrio adiabático se desplazará completamente hacia la especie S_1 -(T)ICT sin llegar a poblar el mínimo S_1 -LE.

En la Tabla 5.21 se muestran las energías correspondientes a las bandas de emisión calculadas a nivel CASSCF en fase gas y utilizando agua como disolvente junto con la información experimental de la que se dispone, extraída del espectro de fluorescencia. Aunque nuestros resultados se ajustan cualitativamente a los datos experimentales, las energías de emisión calculadas a nivel CASSCF tanto en fase gas como en disolución se encuentran sobreestimadas en gran medida con respecto a los valores experimentales. Vista la importancia de la inclusión de la correlación dinámica en los sistemas de transferencia de carga estudiados anteriormente, así como la influencia del conjunto de funciones de base en la descripción de estados ICT, entendemos que para obtener buenos resultados cuantitativos sería necesario calcular las energías de emisión procedentes de cada uno de los estados implicados a nivel superior de teoría, mediante la realización de cálculos CASPT2, utilizando como mínimo un conjunto de funciones de base de Dunning doble- ζ polarizadas de valencia.

Tabla 5.21 Energías (kcal/mol) correspondientes a las bandas de emisión del espectro de fluorescencia, en las moléculas de ADP y DMA5MPD, calculadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en fase gas y en disolución acuosa.

Emisión	APD		DMA5MPD			
	ΔE	ΔE	ΔE	ΔE_{Exp}^a	ΔE	ΔE_{Exp}^b
	fase gas	disolución	fase gas	fase gas	disolución	disolución
LE	110.7	107.9	109.8	84.9	(109.1) ^c	–
CT	(92.8) ^c	(87.5) ^c	(78.4) ^c	–	73.9	54.5

^aValores estimados de los máximos de banda del espectro de emisión en fase gas a 75°C (ver referencia [39a]).

^bValores estimados de los máximos de banda del espectro de emisión en acetonitrilo a 25°C (ver referencia [39b]).

^cEsta banda no se observará en el espectro de emisión ya que el mínimo responsable de esta emisión no se poblará.

La eficiencia del proceso $LE \rightarrow ICT$ en la molécula de DMA5MPD está relacionada con la geometría del estado fundamental. La repulsión estérica producida por la inclusión del grupo metil en posición *orto* al grupo amino produce una pre-rotación a través del enlace amino, tal y como se puede observar en las geometrías que se presentan en la Figura 5.35. El ángulo de rotación de 23.6° calculado en la geometría del estado fundamental en esta molécula concuerda con el ángulo de 20° obtenido de la estructura de rayos-X.^{x1} Este comportamiento se da a su vez en la geometría de equilibrio de la especie LE, por lo que disminuye la barrera de rotación en comparación con otros sistemas coplanares como es el caso de la molécula de APD, de forma que un medio altamente polar se puede producir la supresión de dicha barrera.

Las estructuras electrónicas VB de las geometrías de equilibrio (Figura 5.35), obtenidas a partir de los valores P_{ij} y de la matriz de densidad monoeléctrica (Figura 5.36), muestran las mismas características que las de las moléculas de ABN y DMABN. Mientras que el estado fundamental presenta una estructura de tipo Kekulé en el anillo aromático, el estado LE está caracterizado por una estructura de tipo anti-Kekulé. La estructura (T)ICT presenta una carga neta positiva sobre el átomo de nitrógeno del grupo amino y una carga negativa neta deslocalizada en el anillo aromático, de naturaleza quinoidal. El valor del elemento P_{NIC2} de 0.521 y 0.525 de esta estructura para las moléculas de APD y DMA5MPD respectivamente confirma el fuerte acoplamiento entre las subunidades donora y aceptora, tal y como sucede en la familia de aminobenzonitrilos. Los momentos dipolares de 3.2 D y 12.1 D para el estado fundamental y el estado ICT respectivamente, calculados en disolución en la molécula de DMA5MPD, se encuentran en buena concordancia con los valores estimados por Herbich^{39b} de 4 D y 13 D para ambos estados a partir del método del ajuste solvatocrómico de fluorescencia.

Un proceso competitivo a la emisión de fluorescencia consiste en la desactivación no radiativa al estado fundamental. En la Figura 5.38 se muestra el

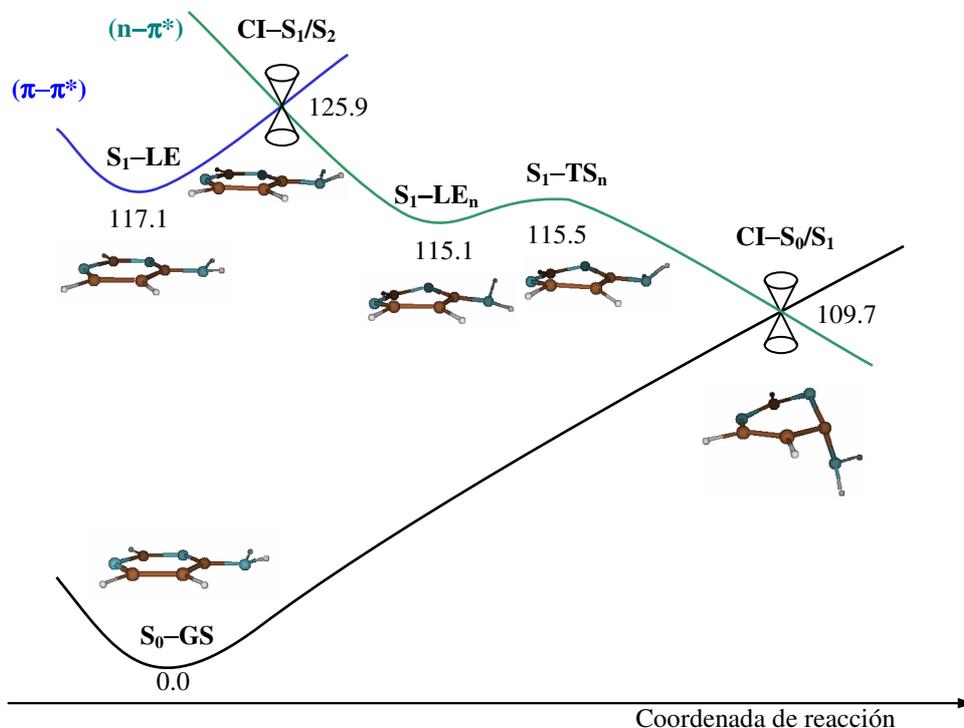


Figura 5.38 Perfil esquemático de energía potencial para la conversión interna $S_1-LE \rightarrow S_0-GS$ obtenido a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) para la molécula de APD en fase gas. Todas las energías están expresadas en kcal mol^{-1} .

perfil esquemático de energía potencial obtenido a nivel CASSCF en fase gas correspondiente a la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ en la molécula de APD. La presencia de heteroátomos en el anillo aromático hace que este proceso se diferencie del descrito en la familia de aminobenzonitrilos en que, en este caso, el decaimiento desde el estado LE al estado fundamental no es directo, ya que interviene un estado excitado de tipo $(n-\pi^*)$ que representaremos por LE_n . Este estado excitado $(n-\pi^*)$ está caracterizado por una configuración electrónica en la que el átomo de nitrógeno N_3 del anillo aromático posee un único electrón en su orbital no enlazante mientras que su orbital π se encuentra doblemente ocupado. Se

ha localizado una intersección cónica S_1/S_2 entre el estado LE de tipo $(\pi-\pi^*)$ y el estado LE_n que se localiza cerca de la geometría de equilibrio del estado LE. Desde esta intersección cónica es posible poblar tanto el mínimo de energía LE como el mínimo de energía LE_n que se localiza cerca del anterior. No ha sido posible localizar el estado de transición que conecta adiabáticamente estas dos especies en la superficie S_1 , no obstante es de esperar que la barrera asociada al proceso $LE \rightarrow LE_n$ sea inferior a 8.8 kcal/mol, que es la diferencia de energía entre el mínimo S_1-LE y la CI- S_1/S_2 . El hecho de que la especie S_1-LE_n se localice a 2.0 kcal/mol por debajo de la especie S_1-LE hace que este proceso se encuentre favorecido termodinámicamente, por lo que una vez que se accede a este canal de conversión interna resulta fácil poblar ambos estados. Desde esta estructura de naturaleza $(n-\pi^*)$, el proceso de desactivación hacia la superficie del estado fundamental pasa por un estado de transición que se localiza a únicamente 0.4 kcal/mol por encima del mínimo S_1-LE_n y que conduce rápidamente a la intersección cónica S_0/S_1 . De este modo, la barrera global para la desactivación no radiativa será inferior a 8.8 kcal/mol por lo que se puede pensar que este proceso no está desfavorecido cinéticamente. Estos resultados están de acuerdo con el bajo rendimiento cuántico de la emisión de fluorescencia procedente del estado LE, así como de la interpretación realizada por Herbich^{39b} del espectro de fluorescencia en una serie de aminopirimidinas, en que propone que el estado LE responsable de la banda de fluorescencia normal presenta una fuerte mezcla de carácter $(\pi-\pi^*)$ y $(n-\pi^*)$. Este proceso está también en gran concordancia con el mecanismo de desactivación no radiativa propuesto por Merchán^{xii} y por Robb^{xiii} en la molécula de citosina.

En la Figura 5.39 se presentan las geometrías optimizadas de las intersecciones cónicas S_1/S_2 y S_0/S_1 , asociadas a las dos conversiones internas aquí descritas, así como las coordenadas del espacio de bifurcación. El mínimo localizado en la superficie de intersección cónica S_1/S_2 muestra una geometría muy similar a la

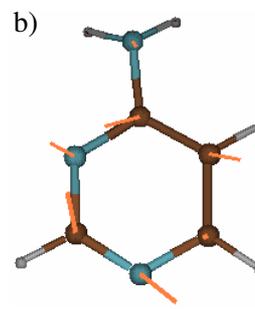
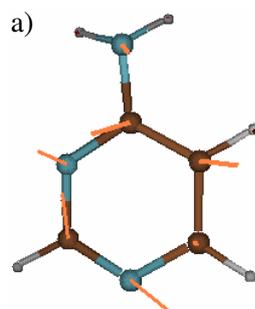
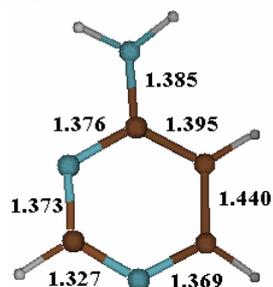
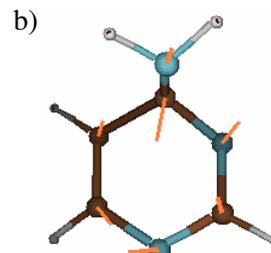
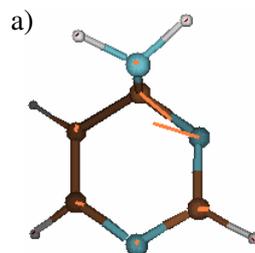
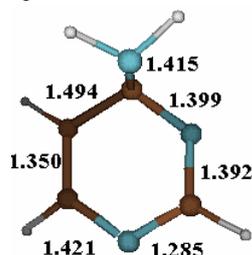
CI-S₁/S₂CI-S₀/S₁

Figura 5.39 Intersección cónica S₁/S₂ entre los estados LE y LEn (arriba), e intersección cónica S₀/S₁ entre los estados LEn y S₀ (abajo), junto con las coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector de acoplamiento entre estados y b) vector de diferencia de gradiente, en la molécula de APD. Todas las distancias están expresadas en Å.

geometría de equilibrio LE ya que ambas estructuras se localizan próximas en la superficie de energía potencial. Por el contrario, el mínimo localizado en la superficie de intersección cónica S₀/S₁ muestra una geometría que recuerda en gran medida a la optimizada en las moléculas de ABN y DMABN ya que se encuentra fuertemente piramidalizada, con el grupo amino y el átomo de carbono del anillo aromático al cual está unido fuera del plano del anillo en posición sin. Debido a que el estado LE_n toma parte en esta CI, el átomo de nitrógeno del anillo aromático sobre el que se produce la excitación (n-π*) se encuentra también fuera del plano del anillo.

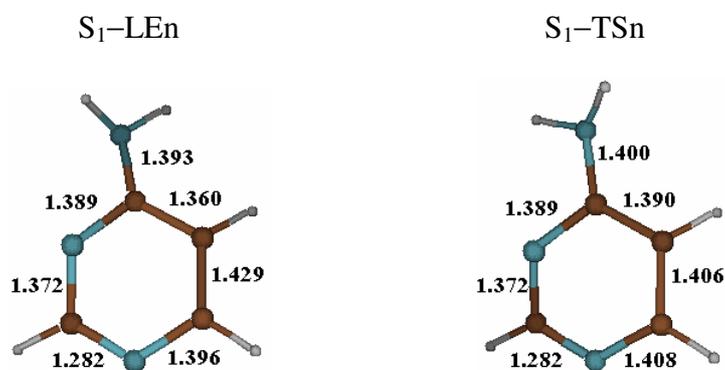


Figura 5.40 Geometrías de los dos puntos críticos localizados en la superficie S_1 del estado $(n-\pi^*)$ involucrados en la desactivación no radiativa al estado fundamental, en la molécula de APD. Todas las distancias están expresadas en Å.

Por último, en la Figura 5.40 se recogen las geometrías correspondientes al mínimo LE_n y al estado de transición que forman parte de este proceso. Debido a la poca diferencia de energía entre estas dos estructuras, sus geometrías son muy parecidas, ambas caracterizadas por la piramidalización del átomo de nitrógeno N_3 y del grupo $-C(NH_2)$ que salen fuera del plano de la molécula.

Para tener una idea global del mecanismo de transferencia intramolecular de carga, es interesante comparar los resultados obtenidos en las moléculas estudiadas hasta el momento. Para un sistema D-A flexible como la molécula de DMABN, donde todas las estructuras propuestas para el estado ICT pueden existir, TICT, RICT y PICT, es posible localizar un mínimo de equilibrio para cada una de ellas en la superficie de energía potencial del estado ICT. También es posible que se puedan localizar diferentes mínimos de naturaleza quinoidal y anti-quinoidal, aunque esto no era el objetivo principal del estudio realizado en estos sistemas. No obstante, el factor principal que determina qué mínimos pueden ser poblados y qué especies pueden emitir, es la energía relativa de cada uno de estos mínimos respecto al estado LE. Las características particulares de estos sistemas, como el

tipo de sustituyentes o la estructura nuclear que impida cierto tipo de movimientos, (como por ejemplo la ausencia del grupo ciano que imposibilita la existencia del modelo RICT o la presencia de sustituyentes que impidan la rotación a través del enlace N-fenil) junto con las condiciones de entorno, como la presencia de un disolvente polar, pueden variar sutilmente las relaciones entre las superficies de energía potencial y los diferentes mínimos, provocando que la especie favorecida cambie.

Buenos ejemplos de ello son los sistemas aquí estudiados, ABN, DMABN, FPP, indolina, ADP y DMA5MPD. Los dos sustituyentes metilos en la molécula de DMABN modifican las energías relativas de los diferentes mínimos pero no la forma de la superficie del estado Q-ICT. Este factor es suficiente para cambiar las características del espectro de emisión, provocando la aparición de dos bandas de fluorescencia en la molécula de DMABN y una única banda en la molécula de ABN. En las moléculas de FPP e indolina, la elevada rigidez del sistema y la ausencia del grupo ciano reduce las conformaciones accesibles, dejando el modelo plano como la única posibilidad para la especie ICT. No obstante, el tipo de sustituyentes en la molécula de FPP favorecen la especie PICT en mayor medida que en la molécula de indolina. Las áreas comunes a estos dos sistemas deben ser comparables topológicamente, sin embargo, la presencia de un disolvente fuertemente polar es el factor causante de una mayor estabilización de la estructura PICT que da lugar a la aparición de la banda de fluorescencia anómala.

Con estos resultados se puede concluir que no es posible establecer una regla general en lo que concierne a las especies ICT responsables de la emisión de la banda de fluorescencia anómala, o los principales factores que pueden dar lugar a la presencia o ausencia de fluorescencia dual en sistemas del tipo D-A, ya que cada caso debe ser estudiado en detalle, aunque *a priori* los fundamentos del proceso de transferencia intramolecular de carga sean los mismos en todos los sistemas.

Referencias

-
- ⁱ (a) Newton, M. D.; Sutin, N. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 437.
(b) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- ⁱⁱ (a) Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 600-608.
(b) Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811-824.
(c) Mulliken, R. S. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 801-822.
- ⁱⁱⁱ Lippert, E.; Lüder, W.; Boos, H. In *Advances in Molecular Spectroscopy*; Mangini, A., Ed.; Pergamon: Oxford, 1962; pp 443-457.
- ^{iv} (a) Rettig, W.; Lapouyade, R. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy*; Lakowitz, J. R., Ed.; Plenum Press: New York, 1994; Vol. 4.
(b) Rettig, W.; Baumann, W. *Photochem. Photophys.* **1992**, *6*, 79.
(c) Malval, J.-P.; Lapouyade, R. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2439.
(d) Malval, J.-P.; Gosse, I.; Morand, J.-P.; Lapouyade, R. In *Springer Series on Fluorescence*; Kraayenhof, R., Ed.; Springer: Berlin, 2002; Vol. 2, pp 87-100.
(e) Kundu, S.; Maity, S.; Bera, S. C.; Chattopadhyay, N. *J. Mol. Struct.* **1997**, *405*, 231.
(f) Al-Hassan, K. A.; Khanfer, M.F. *J. Fluoresc.* **1998**, *8*, 139.
- ^v (a) LaClair, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 325.
(b) LaClair, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3045.
- ^{vi} Platt, J. R. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484.

-
- vii Grabowski, Z.R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4031.
- viii (a) Rettig, W.; Bliss, B.; Dirnberger, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 8–14.
(b) Lippert, E.; Lüder, W.; Moll, F.; Nägele, W.; Boos, H.; Prigge, H.; Seibold Blankenstein, I. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695–706.
(c) Rotkiewicz, K.; Grellmann, K. H.; Grabowski, Z. R. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315–318.
(d) Rotkiewicz, K.; Grellmann, K. H.; Grabowski, Z. R. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *21*, 212.
(e) Rettig, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971–988.
(f) Lippert, E.; Rettig, W.; Bonacic-Koutecky, V.; Heisel, F.; Miehé, J. A. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *68*, 1–173 y referencias en él.
(g) Rettig, W. *In Topics in Current Chemistry, Electron Transfer I*; Mattay, J., Ed.; Springer: Berlin, 1994; Vol. 169, pp 253–299.
(h) Leinhos, U.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2013–2021.
(i) Schuddeboom, W.; Jonker, S. A.; Warman, J. H.; Leinhos, U.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10809–10819.
(j) von der Haar, T.; Hebecker, A.; Il'ichev, Y. V.; Jiang, Y.-B.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1995**, *114*, 430.
(k) Zachariasse, K. A.; Grobys, M.; von der Haar, T.; Hebecker, A.; Il'ichev, Y.V.; Jiang, Y.-B.; Morawski, O.; Kühnle, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *102*, 59–70.
(l) Il'ichev, Y. V.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5670–5680.
(m) Demeter, A.; Druzhinin, S., George, M.; Haselbach, E., Roulin, J.-L.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 351–360.

-
- (n) Changuenet, P.; Plaza, P.; Martin, M. M.; Meyer, Y. H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8186–8194.
- (o) Su, S.-G.; Simon, J. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 908–919.
- (p) Okamoto, H.; Inishi, H.; Nakamura, Y.; Kohtani, S.; Nakagaki, R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4182–4188.
- (q) Kwok, W. M.; Ma, C.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Towrie, M.; Umaphathy, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 984–990.
- (r) Techert, S.; Zachariasse, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5593–5600.
- (s) Zachariasse, K. A.; Druzhinin, S. I.; Bosch, W.; Machinek, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1705–1715.
- (t) Yoshihara, T.; Druzhinin, S. I.; Zachariasse, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8535–8539.
- (u) Fuß, W.; Pushpa, K. K.; Rettig, W.; Schmid, W. E.; Trushin, S. A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 255–262.
- (v) Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 8–13.
- (w) Ma, C.; Kwok, W. M.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Phillips, D.; Toner, W. T.; Towrie, M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3294–3305.
- (x) Zachariasse, K. A.; von der Haar, T.; Hebecker, A.; Leinhos, U.; Kühnle, W. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1745–1750.
- ^{ix} (a) Sudholt, W.; Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys.* **1999**, *250*, 9–18 y referencias en él.
- (b) Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Roos, B. O.; Lindh, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3189–3204.
- (c) Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 119–127.
- (d) Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 428–436.

-
- (e) Sobolewski, A. L.; Sudholt, W.; Domcke, W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2716–2722.
- (f) Lommatzsch, U.; Brutschy, B. *Chem. Phys.* **1998**, *234*, 35–57.
- (g) Parusel, A. B. J.; Köhler, G.; Nooijen, M. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4056–4064.
- (h) Parusel, A. B. J.; Rettig, W.; Sudholt, W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 804–815.
- (i) Dreyer, J.; Kummrow A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2577–2585.
- (j) Zilberg, S.; Haas, Y. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1–11.
- (k) Rappoport, D.; Furche, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1277–1284.
- (l) Köhn, A.; Hättig, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7399–7410.
- (m) Gedeck, P.; Schneider, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **1997**, *105*, 165–181 y referencias en él.
- (n) Moro, G. J.; Nordio, P. L.; Polimeno, A. *Mol. Phys.* **1989**, *68*, 1131–1141.
- (o) Kato, S.; Amatatsu, Y. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7241–7257.
- (p) Fonseca, T.; Kim, H. J.; Hynes, J. T. *J. Mol. Liq.* **1994**, *60*, 161–200.
- (q) Fonseca, T.; Kim, H. J.; Hynes, J. T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **1994**, *82*, 67–79.
- (r) Broo, A.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 383–395.
- (s) Gorse, A.-D.; Pesquer, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4039–4049.
- (t) Soujanya, T.; Saroja, G.; Samanta, A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 503–509.
- (u) Hayashi, S.; Ando, K.; Kato, S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 955–964.
- (v) Kim, H. J.; Hynes, J. T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **1997**, *105*, 337–343.
- (w) Mennucci, B.; Toniolo, A.; Tomasi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10621–10630.

-
- (x) Parusel, A. B. J.; Köhler, G.; Grimme, S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6297–6306.
- ^x (a) Michl, J.; Klessinger, M. In *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, 1995.
(b) Michl, J.; Bonacic-Koutecky, V. In *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*; Wiley: New York, 1990.
(c) Klessinger, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 549–551.
- ^{xi} Fuß, W.; Rettig, W.; Schmid, W. E.; Trushin, S. A.; Yatsuhashi, T. *Faraday Discuss.* **2004**, *127*, 23–33.
- ^{xii} Druzhinin, S. I.; Demeter, A.; Galievsky, V. A.; Yoshihara, T.; Zachariasse, K. *A. J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8075–8085.
- ^{xiii} (a) Celani, P.; Robb, M. A.; Garavelli, M.; Bernardi, F.; Olivucci, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 1–8.
(b) Garavelli, M.; Celani, P.; Fato, M.; Bearpark, M. J.; Smith, B. R.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2023–2032.
- ^{xiv} Blancafort, L.; Celani, P.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 92–99.
- ^{xv} Heine, A.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Kühnle, W.; Zachariasse, K. A. *Acta Crystallogr.* **1994**, *B50*, 363–373.

-
- ^{xvi} Kajimoto, O.; Yokoyama, H.; Ooshima, Y.; Endo, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 455–459.
- ^{xvii} (a) Serrano-Andrés, L.; Lindh, R.; Roos, B. O.; Merchán, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9360.
 (b) Baughman, R. H.; Kohler, B. E.; Levy, I. J.; Spangler, C. *Synth. Met.* **1985**, *11*, 37.
 (c) Hamilton, T. P.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2341.
- ^{xviii} Merlino, S.; Sartori, F. *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 1476.
- ^{xix} (a) Shuddeboom, W.; Jonker, S. A.; Warman, J. M.; Leinhos, V.; Kuhnle, W.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10809.
 (b) Rotkiewicz, K.; Grellmann, K. H.; Grabowski, Z. R. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315.
 (c) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Siemiarczuk, A.; Cowley, D. J.; Baumann, W. *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 443.
 (d) Gibson, E. M.; Jones, A. C.; Philips, D. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *136*, 454.
 (e) Baumann, W. *Z. Naturforsch.* **1981**, *36a*, 868.
 (f) Visser, R. J.; Weisenborn, P. C. M.; Varma, C. A. G. O.; DeHaas, M. P.; Warmann, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 38.
 (g) Weisenborn, P.; Varma, C. A. G. O.; DeHaas, M. P.; Warmann, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 562.
 (h) Brittinger, C.; Maiti, A.; Baumann, W.; Detzer, N. *Z. Naturforsch.* **1990**, *45a*, 883.
 (i) Baumann, W.; Bischof, H.; Frohling, J.; Brittinger, C.; Rettig, W.; Rotkiewicz, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *64*, 49.

-
- (j) Cazean-Dubroca, C.; Ait Lyazidi, S.; Cambou, P.; Peirigua, A.; Cazean, Ph.; Pesquer, M. J.. *Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2347.
- ^{xx} Murrell, J. N. *The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen, London, 1963.
- ^{xxi} (a) Salem, L. *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, New York, 1966.
- (b) Suzuki, S.; Fujii, T.; Imal, A.; Akahori, H. *J. Chem. Phys.* **1977**, *81*, 1592.
- ^{xxii} (a) Herbish, J.; Pérez-Salgado, F.; Rettschnick, R. P. H.; Grabowski, Z. R.; Wójtovicz, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3491.
- (b) Bulliard, C.; Allan, M.; Wirt, G.; Haselbach, E.; Zachariasse, K. A.; Detzer, N.; Grimme, S. J.. *Phys. Chem.* **1999**, *103*, 7766.
- ^{xxiii} (a) Peng, L. W.; Dantus, M.; Zewail, A. H.; Kemnitz, K.; Hicks, J. M.; Eisenthal, K. B. *J. Phys. Chem. A* **1987**, *81*, 6162–6167.
- (b) Howell, R.; Phillips, D. L.; Petek, H.; Yoshihara, K. *Chem. Phys.* **1994**, *188*, 303–316.
- (c) Salgado, F. P.; Herbich, J.; Kunst A. G. M.; Rettschnick, R. P. H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3184–3192.
- (d) Dedonder-Lardeux, C.; Jouvet, C.; Martrenchard, S.; Solgadi, D.; McCombie, J.; Howells, B. D.; Palmer, T. F.; Subarić-Leitis, A.; Monte, C.; Rettig, W.; Zimmermann, P. *Chem. Phys.* **1995**, *191*, 271–287.
- (e) Lommatzsch, U.; Gerlach, A.; Lahmann, C.; Brutschy, B. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6421–6435.

-
- (f) Grassian, V. H.; Warren, J. A.; Bernstein, E. R. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 3994–3999.
- ^{xxiv} (a) Bischof, H.; Baumann, W.; Detzer, N.; Rotkiewicz, K. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *116*, 180.
 (b) Rotkiewicz, K.; Rubaszawska, W. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 444.
- ^{xxv} Berden, G.; van Rooy, J.; Meerts, W. L.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 373–379.
- ^{xxvi} Kummrow, A.; Dreyer, J.; Chudoba, C.; Stenger, J.; Theodorus, E.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T. J. *Chin. Chem. Soc.* **2000**, *47*, 721–728.
- ^{xxvii} Chudoba, C.; Kummrow, A.; Dreyer, J.; Stenger, J.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T.; Zachariasse, K. A. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 357–363.
- ^{xxviii} Saigusa, H.; Miyakoshi, N.; Mukai, C.; Fukagawa, T.; Kohtani, S.; Nakagaki, R.; Gordon, R. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5414–5422.
- ^{xxix} Scholes, G. D.; Phillips, D.; Gould, I. R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 521–526.
- ^{xxx} Kwok, W. M.; Ma, C.; Phillips, D.; Matousek, P.; Parker, A. W.; Towrie, M. J. *Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4188–4197.
- ^{xxxi} Hicks, J. M.; Vandersall, M. T.; Sitzmann, E. V.; Eisenthal, K. B. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 413.

-
- ^{xxxii} Heisel, F.; Miehe, J. A.; Martinho, J. M. G. *Chem. Phys.* **1985**, *98*, 243.
- ^{xxxiii} Zachariasse, K. A. (comunicación privada que se incluye dentro de la referencia [9(b)]).
- ^{xxxiv} Rotkiewicz, K.; Grabowski, Z. R.; Krówczyński, A.; Kühnle, W. *J. Lumin.* **1976**, *12/13*, 877.
- ^{xxxv} Visser, R. J.; Varma, C. A. G. O. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 453.
- ^{xxxvi} Schweke, D.; Baumgarten, H.; Dick, B.; Rettig, W.; Haas, Y. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 576-585.
- ^{xxxvii} (a) Hochstrasser, R.; Marzacco, C. A. In: *Molecular Luminiscence* Lim, E. C. (Ed.), Benjamin, (New York), 1969, pp. 631-655.
 (b) Duben, A. J.; Goodman, L.; Koyanagi, M. In: *Excited States* Lim, E. C. (Ed.), Academic Press, (New York), 1974, pp. 295-329.
- ^{xxxviii} Belau, L.; Rettig, W.; Haas, Y. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3916-3925.
- ^{xxxix} (a) Herbich, J.; Pérez-Salgado, F.; Rettschnick, R. P. H.; Grabowski, Z. R.; Wójtowicz, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3491-3497.
 (b) Herbich, J.; Waluk, J. *Chem. Phys.* **1994**, *188*, 247-265.
 (c) Herbich, J.; Zbigniew, R.; Grabowski, Z. R.; Wójtowicz, H.; Golankiewicz, K. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3439-3444.

(d) Mishina, S.; Takayanagi, M.; Nakata, M.; Otsuke, J.; Araki, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **2001**, *141*, 153–158.

(e) Herbich, J.; Karpiuk, J.; Zbigniew, R.; Grabowski, Z. R.; Tamai, N.; Yoshihara, K. *J. Lumin.* **1992**, *54*, 165-175.

(f) Kim, B. A.; So, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 1149-1152.

(g) Fung, B. M.; Sigh, R. V.; Alcock, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7301-7304.

^{xi} Ohms, U.; Guth, H. *Z. Krist.* **1984**, *166*, 213.

^{xii} Merchan, M.; Serrano-Andres, L. *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 8108-8109.

^{xiii} Blancafort, L.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *108*, 10609-10614.