



**ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA
ELECTRÓNICA INTRAMOLECULAR EN
SISTEMAS MOLECULARES ORGÁNICOS A
PARTIR DE ESPECIES DE VALENCIA MIXTA**

Noviembre 2006

Vega Lloveras Monserrat

CONCEPCIÓ ROVIRA I ANGULO, Professora d'Investigació i **JOSÉ VIDAL GANCEDO**, Científic Titular, del Consell Superior d'Investigacions Científiques a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona

CERTIFIQUEN

Que na **Vega Lloveras Monserrat**, llicenciada en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol “Estudio de la Transferencia Electrónica Intramolecular en sistemas moleculares orgánicos a partir de especies de valencia mixta”, i que queda recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciència de Materials.

I perquè així consti, signen el present certificat.

Dra. Concepció Rovira i Angulo.

Dr. José Vidal
Gancedo.

Bellaterra, 3 de novembre de
2006.

Al Pepe i a l'Eloi

Agraïments.

Aquesta Tesi ha estat possible gràcies a la col.laboració de moltes persones a les que m'agradaria donar les gràcies:

En primer lloc vull agrair al Prof. Jaume Veciana i a la Prof. Concepció Rovira l'haver-me donat la gran oportunitat d'entrar dins del món de la recerca, acollint-me en el seu grup de treball, per fer primer un treball específic en el laboratori de Ressonància Paramagnètica Electrònica i després realitzant aquesta Tesi doctoral. A tot el que m'han ensenyat i l'ajuda i consells que he rebut per part seva.

A la Prof. Concepció Rovira, que ha estat co-directora d'aquesta Tesi, li vull agrair també la tasca de direcció realitzada durant aquests anys, tot el que m'ha ensenyat i els valuosos i profitosos consells que m'ha donat.

Al Pepe (Dr. José Vidal) que ha estat el meu co-director, pel seu ajut del dia a dia, la seva dedicació i paciència, tots els seus valuosos consells i els ànims que m'ha anat donant durant tot aquest temps. També li vull agrair l'haver-me introduït en el món de l'espectroscòpia de Ressonància Paramagnètica Electrònica.

Al grup del Prof. Piérick Hudhomme de la Universitat d'Angers li agraeixo l'haver-me proporcionat dos dels compostos estudiats en aquest treball, així com la positiva col.laboració que hem tingut.

Al Prof. J.-F. Nierengarten i a la Teresa Figueira Duarte del CNRS, Toulouse, per haver-me proporcionat els dialdehids per sintetitzar els birradicals estudiats en aquesta Tesi, i pel bon ambient i col.laboració que hem mantingut.

Al grup del Cat. Pedro Molina del departament de Química Orgànica de la Universitat de Murcia, no només perquè ens han proporcionat els diferrocenils estudiats en aquest treball, sinó també per l'estreta relació i pel bon ambient de treball creat conjuntament. Al Cat. Pedro Molina, al Cat. l'Alberto Tàrraga i a la Prof. Amparo Velasco pel constant suport a la nostra recerca, al Prof. Arturo Espinosa pels càlculs teòrics realitzats en el Capítol 4, al Dr. Juan Luis López per la

síntesi d'un diferrocenil estudiat en aquesta Tesi i per haver treballat conjuntament de forma molt agradable i positiva en la realització d'una petita part d'aquest treball, i a l'Antonio Caballero per la síntesi de tots els altres diferrocenils estudiats. Vull agrair molt especialment a l'Antonio l'estreta col.laboració que hem tingut, els comentaris, punts de vista i ànims que hem intercanviat en les nombroses converses telefòniques que hem tingut.

Al Prof. A. Lund per facilitar-nos una còpia del programa ESREXN desenvolupat per Heinzer.

Al Dr. Klaus Wurst de la Universitat de Innsbruck per la resolució de totes les estructures cristal.lines que es descriuen en aquesta Tesi.

Al Catedràtic Juan Novoa de la Universitat de Barcelona pels càlculs teòrics realitzats en el Capítol 3.

Durant aquest temps he tingut la sort de treballar en un grup de gent molt agradable, disposada a donar un cop de mà i a animar-te en qualsevol moment, creant un ambient de treball molt agradable i positiu. Moltes gràcies als "jefecillos" del grup: Nora, Dani i David, a l'Elena Laukina i al Vladimir Laukin, i a tots els companys de laboratori i de despatx: Imma, Marta, Daniel, Santi, Elba, Maria, Jordi, Xavi, Christian, Núria, Emi, Mari, Josep, Àngela, Patrizia, Neil. I als nous: César, Elisa, Verónica, Inhar, Alberto, Adam.

A les meves amigues, les químiques: Núria, Mònica i Mireia, a les de Valldoreix i Sant Cugat: Cristina, Marta, Laia S. i Anna, a la Raquel i a la Laia P., amiga des del parvulari, per la seva amistat i pels moments compartits. També a tots els xicots o marits de les meves amigues: Quim, Julio, Jaume, Raimon i David, així com al Jordi i al Jaume.

A la família del Pepe: als seus pares Josefa i Juan, i a la seva germana i família, Geli, Jose i Elena, per tot el seu suport i ànims que sempre m'han donat.

A la meva germana Maia, que sap ben bé com va tot això, que m'ha fet costat i m'ha animat sempre així com el Víctor i l'Aineta. Als meus dos germans Quim i Albert per fer-me costat i per tots els moments compartits, igual que la Susanna, la dona del Quim.

Finalment, un agraïment molt especial als meus pares que sempre m'han fet costat i han procurat el millor per mi. També als meus avis i a l'abuelo, així com a la resta de la meva família.

I, per descomptat, no em vull oblidar d'una coseta preciosa, el nen més maco del món, l'Eloi, que ha viscut just l'última part d'aquesta Tesi, i que segur que d'alguna manera també ha "patit" la realització de la seva escriptura.

A tots vosaltres, moltes gràcies.

Acrónimos

Cp: Ciclopentadieno

DFT: Density Functional Theory

DMF: *N,N*-Dimetilformamida

DMFc: Decametilferroceno

Fc: Ferroceno

h: hombro

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LSER: Linear Solvation Energy Relationship

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

OM: Orbital Molecular

PTM: Perclorotrifenilmetilo

Redox: Reducción-Oxidación

RPE: Resonancia Paramagnética Electrónica

SOMO: Single Occupied Molecular Orbital

TCLM: Transferencia de Carga Ligando Metal

TDDFT: Time-Dependent Density Functional Theory

TEI: Transferencia Electrónica Intramolecular

THF: Tetrahidrofurano

TTF: Tetratiafulvaleno

UV-Vis-NIR: Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano

Índice

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Electrónica molecular	1
1.2. Hilos moleculares	4
1.2.1. Tipos de cables moleculares.....	5
1.2.1.1. <i>Cadenas hidrocarbonadas conjugadas</i>	5
1.2.1.2. <i>Oligómeros de porfirina</i>	7
1.2.1.3. <i>Nanotubos de carbono</i>	8
1.2.1.4. <i>ADN</i>	8
1.2.2. Técnicas de caracterización de cables moleculares.....	8
1.3. Transferencias Electrónicas Intramoleculares	10
1.4. Especies de valencia mixta. Clasificación	12
1.5. Modelos teóricos de análisis de sistemas de valencia mixta	15
1.6. Mecanismos implicados en la TEI. Influencia de la longitud del hilo molecular	15
2. OBJETIVOS	20
3. METODOLOGÍA GENERAL	22
4. BIBLIOGRAFÍA	24

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 2:

ESTUDIO DEL TETRATIAFULVALENO COMO HILO MOLECULAR, EN UNA ESPECIE DE VALENCIA MIXTA CON P-BENZOQUINONAS COMO CENTROS ELECTROACTIVOS.

2.1. Introducción	31
2.2. Síntesis y caracterización de los compuestos 1 y 2	32
2.2.1. Síntesis de los compuestos 1 y 2.....	32

2.2.2. Caracterización de los compuestos 1 y 2	33
2.2.2.1. <i>Espectroscopía de UV-Vis</i>	33
2.2.2.2. <i>Caracterización electroquímica por Voltamperometría Cíclica</i>	34
2.2.2.3. <i>Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica</i>	35
2.3. Obtención y estudio de la especie de valencia mixta anión radical derivada de 1	38
2.3.1. Obtención de la especie de valencia mixta derivada de 1	38
2.3.1.1. <i>En solución</i>	38
2.3.1.2. <i>En sólido</i>	41
2.3.2. Estudio de la especie de valencia mixta derivada de 1	42
2.3.2.1. <i>En solución</i>	42
2.3.2.1.1. <i>Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica</i>	42
2.3.2.1.1.a. <i>Determinación de las constantes de velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular</i>	48
2.3.2.1.1.b. <i>Cálculo de los parámetros termodinámicos del proceso de transferencia electrónica</i>	49
2.3.2.1.1.c. <i>Efecto del disolvente en la modulación de la velocidad de transferencia electrónica</i>	52
2.3.2.1.2. <i>Espectroscopía de UV-Vis-NIR</i>	54
2.3.2.2. <i>En sólido</i>	56
2.3.2.2.1. <i>Espectroscopía de Infrarrojo</i>	56
2.4. Resumen y conclusiones	59
2.5. Bibliografía	60

CAPÍTULO 3:

ESTUDIO DE OLIGO(P-FENILENVINILENOS) COMO HILOS MOLECULARES, EN ESPECIES DE VALENCIA MIXTA CON RADICALES PERCLOROTRIFENILMETILO COMO UNIDADES ELECTROACTIVAS.

3.1. Introducción	63
3.2 Síntesis y caracterización de los radicales 14-23	65
3.2.1. Síntesis de la sal de fosfonio 8	67
3.2.2. Síntesis de los dialdehídos 9-13	68
3.2.3. Síntesis del birradical 14	69
3.2.4. Síntesis del birradical 15	71

3.2.5. Síntesis del birradical 16 y monorradical 17	71
3.2.6. Síntesis del birradical 18 y monorradical 19	72
3.2.7. Síntesis del birradical 20 y monorradical 21	73
3.2.8. Síntesis del birradical 22 y del monorradical 23	74
3.2.9. Espectroscopía de UV-Vis-NIR.....	75
3.2.10. Caracterización electroquímica por Voltamperometría Cíclica.....	79
3.2.11. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.....	85
3.2.12. Determinación de la distancia entre los dos carbonos radicalarios.....	90
3.3. Obtención y estudio de las especies de valencia mixta anión radical derivadas de los compuestos 14, 15, 16, 18, 20 y 22	91
3.3.1. Estudio por espectroscopía de UV-Vis-NIR.....	93
3.3.2. Estudio por espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.....	99
3.3.2.1. <i>Estudio en diclorometano</i>	99
3.3.2.1.a. <i>Dependencia de la constante de velocidad de TEI con la temperatura. Cálculo de los parámetros termodinámicos de la barrera de energía térmica</i>	105
3.3.2.2. <i>Efecto del disolvente en el proceso de TEI. Aplicación de la teoría de LSER en el estudio del proceso de TEI de la especie de valencia mixta derivada de 15</i>	108
3.3.2.3. <i>Estudio de la TEI en 1,2-diclorobenceno</i>	121
3.3.2.3.1. <i>Dependencia de la constante de velocidad de TEI con la temperatura. Cálculo de los parámetros termodinámicos de la barrera de energía térmica</i>	125
3.3.2.3.2. <i>Dependencia de la constante de velocidad de TEI con la distancia</i>	128
3.3.2.3.2.a. <i>Cálculos teóricos</i>	129
3.4. Resumen y conclusiones	132
3.5. Bibliografía	134

CAPÍTULO 4:

ESTUDIO DE DIVERSOS PUENTES AZA-DERIVADOS COMO HILOS MOLECULARES, EN ESPECIES DE VALENCIA MIXTA CON FERROCENOS COMO UNIDADES ELECTROACTIVAS. RECONOCIMIENTO DE CATIONES METÁLICOS.

4.1. Introducción	137
--------------------------------	------------

4.2. Síntesis y caracterización de derivados ferrocenilos con distintos tipos de puente.....	140
4.2.1. Síntesis.....	141
4.2.2. Caracterización.....	143
4.2.2.1. <i>Estructura cristalina de los compuestos 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36 y 37.....</i>	<i>143</i>
4.2.2.2. <i>Optimización geométrica a nivel DFT de los compuestos 24 a 28.....</i>	<i>158</i>
4.2.2.3. <i>Espectroscopía de UV-Vis.....</i>	<i>159</i>
4.2.2.3.1. <i>Familia de compuestos 24 a 28. Cálculos teóricos.....</i>	<i>161</i>
4.2.2.3.2. <i>Familia de compuestos 32 a 36.....</i>	<i>163</i>
4.2.2.4. <i>Caracterización por Voltamperometría Cíclica.....</i>	<i>163</i>
4.2.2.4.1. <i>Compuestos 24 a 27.....</i>	<i>164</i>
4.2.2.4.1.a. <i>Análisis e interpretación de las ondas irreversibles de oxidación de los compuestos 24-27.....</i>	<i>165</i>
4.2.2.4.2. <i>Compuestos 32 a 35.</i>	<i>166</i>
4.2.2.4.3. <i>Compuestos 28 y 29.....</i>	<i>167</i>
4.2.2.4.4. <i>Compuesto 36.....</i>	<i>168</i>
4.2.2.4.5. <i>Compuesto 37.....</i>	<i>168</i>
4.2.2.4.6. <i>Compuestos 30 y 31.....</i>	<i>169</i>
4.3. Obtención y estudio de los monoferrocenios y de las especies de valencia mixta.....	169
4.3.1. Obtención de los monoferrocenios y de las especies de valencia mixta.....	169
4.3.1.1. <i>Oxidación química.....</i>	<i>169</i>
4.3.1.2. <i>Oxidación electroquímica. Puesta a punto de una nueva celda electroquímica.....</i>	<i>171</i>
4.3.2. Caracterización de los compuestos monoferrocenios derivados de los compuestos 24 a 27	173
4.3.2.1. <i>En solución.....</i>	<i>173</i>
4.3.2.1.1. <i>Espectroelectroquímica.....</i>	<i>173</i>
4.3.2.1.2. <i>Asignación de las bandas centradas en el IR cercano.....</i>	<i>174</i>
4.3.2.1.2.a. <i>Cálculos teóricos.....</i>	<i>175</i>
4.3.2.1.2.b. <i>Análisis del acoplamiento electrónico V_{LM} por el modelo de Marcus y Hush.....</i>	<i>176</i>
4.3.2.2. <i>En solución congelada, por espectroscopía de RPE.....</i>	<i>180</i>
4.3.3. Caracterización de la especie de valencia mixta derivada de 28	181
4.3.3.1. <i>En solución.....</i>	<i>181</i>
4.3.3.1.1. <i>Espectroelectroquímica.....</i>	<i>181</i>

4.3.3.1.2. <i>Asignación de las bandas centradas en el IR cercano.</i>	182
4.3.3.1.2.a. <i>Cálculos teóricos.</i>	183
4.3.3.1.2.b. <i>Análisis del acoplamiento electrónico V_{MM} y V_{LM} por el modelo de Marcus y Hush.</i>	184
4.3.3.1.3. <i>Comparación entre el acoplamiento electrónico del compuesto 28 y del 1,4-bis(ferrocenil)butadieno. Cálculos teóricos.</i>	186
4.3.3.1.4. <i>Cálculo de la constante de velocidad de TEI inducida térmicamente para 28, a 300 K.</i>	187
4.3.3.2. <i>En estado sólido.</i>	188
4.3.3.2.1. <i>Espectroscopía de UV-Vis-NIR.</i>	188
4.3.3.2.2. <i>Espectroscopía Mössbauer.</i>	189
4.3.3.2.3. <i>Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.</i>	190
4.3.4. <i>Caracterización de la especie de valencia mixta derivada del compuesto 29.</i>	193
4.3.4.1. <i>En solución. Espectroelectroquímica.</i>	195
4.3.4.2. <i>En solución congelada, por espectroscopía de RPE.</i>	195
4.3.5. <i>Caracterización de las especies de valencia mixta derivadas de los compuestos 30 y 31.</i>	196
4.3.5.1. <i>En solución. Espectroelectroquímica.</i>	196
4.3.5.2. <i>En solución congelada, por espectroscopía de RPE.</i>	200
4.3.6. <i>Caracterización de los compuestos monoferrocenios 32 a 35.</i>	200
4.3.6.1. <i>En solución. Espectroelectroquímica.</i>	200
4.3.6.2. <i>En solución congelada, por espectroscopía de RPE.</i>	203
4.3.7. <i>Caracterización del compuesto de valencia mixta derivado de 36.</i>	203
4.3.7.1. <i>En solución. Espectroelectroquímica.</i>	204
4.3.7.2. <i>En solución congelada, por espectroscopía de RPE.</i>	206
4.3.7.3. <i>Cálculos teóricos sobre la naturaleza del proceso de TEI en 36.</i>	207
4.3.8. <i>Caracterización de la especie de valencia mixta derivada del compuesto 37.</i> ...210	
4.3.8.1. <i>En solución. Espectroelectroquímica.</i>	210
4.3.8.2. <i>En estado sólido.</i>	211
4.3.8.2.1. <i>Espectroscopía de UV-Vis-NIR.</i>	212
4.3.8.2.2. <i>Espectroscopía de IR.</i>	212
4.3.8.2.3. <i>Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.</i>	213
4.4. Reconocimiento de cationes metálicos.	214
4.4.1. <i>Estudio del compuesto 37 como agente complejante de cationes metálicos.</i>	215

4.4.1.1. <i>Por voltamperometría cíclica</i>	215
4.4.1.2. <i>Por UV-Vis</i>	216
4.4.1.3. <i>Interpretación de los resultados</i>	217
4.4.2. Estudio del compuesto 29 como agente complejante de cationes metálicos....	218
4.4.2.1. <i>Por voltamperometría cíclica</i>	218
4.4.2.2. <i>Por UV-Vis</i>	220
4.4.2.3. <i>Estudio por UV-Vis-NIR de la complejación/descomplejación inducida electroquímicamente</i>	221
4.4.2.4. <i>Estudio de la capacidad de transporte de cationes Mg²⁺ del compuesto 29</i>	224
4.4.3. Estudio de los compuestos 28 , 30 y 31 y 32 a 36 como complejantes de cationes metálicos.....	227
4.5. Resumen y conclusiones	229
4.6. Bibliografía	230
<u>CONCLUSIONES</u>	237

PARTE EXPERIMENTAL

1. Materiales e instrumentación	239
2. Reactivos y disolventes	240
3. Obtención y caracterización de los radicales derivados de 1 y 2	241
3.1. Obtención de los cationes y aniones radicales por oxidación y reducción electroquímica y su caracterización por RPE.....	241
3.2. Obtención de la especie de valencia mixta anión radical 1⁻ y de 2⁻ , y su estudio por RPE.....	241
3.3. Estudio de la evolución del proceso de reducción de los compuestos 1 y 2 por UV-Vis-NIR.....	242
3.4. Obtención y caracterización de la especie de valencia mixta derivada de 1 , en estado sólido.....	242
3.4.1. <i>Caracterización de la especie de valencia mixta en estado sólido 1⁻·P(C₆H₅)₄⁺ por RPE, en disolución</i>	242
4. Síntesis de los compuestos 4-8 y de los radicales 14-23	243
4.1. Síntesis de (bisfenil)(4-metilfenil)metanol (4).....	243

4.2. Síntesis de 1-[(bisfenil)metil]-4-metilbenceno (5).....	244
4.3. Síntesis de 1-[bis(2,3,4,5,6,-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(metil) benceno (6).....	245
4.4. Síntesis de 1-[bis(2,3,4,5,6,-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(bromometil)benceno (7).....	245
4.5. Síntesis del bromuro de 1-[bis(2,3,4,5,6,-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(metiltrifenilfosfonio)benceno (8).....	246
4.6. Síntesis del birradical (<i>E,E</i>)- <i>p</i> -divinilbenceno- β,β -ileno bis(4-tetradecaclorotrifenil metilo) (14).....	246
4.7. Síntesis del birradical (<i>E,E</i>)- <i>p</i> -divinil(2,5-dioctiloxi)benceno- β,β -ileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (15).....	247
4.8. Síntesis del birradical bis[2,5-dioctiloxi- <i>p</i> -fenilen(<i>E</i> -vinileno)]- β - <i>E</i> -vinileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (16) y del monorradical correspondiente (17).....	248
4.9. Síntesis del birradical tris[2,5-dioctiloxi- <i>p</i> -fenilen(<i>E</i> -vinileno)]- β - <i>E</i> -vinileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (18) y del monorradical correspondiente (19).....	249
4.10. Síntesis del birradical tetrakis[2,5-dioctiloxi- <i>p</i> -fenilen(<i>E</i> -vinileno)]- β - <i>E</i> -vinileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (20) y del monorradical correspondiente (21).....	250
4.11. Síntesis del birradical pentakis[2,5-dioctiloxi- <i>p</i> -fenilen(<i>E</i> -vinileno)]- β - <i>E</i> -vinileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (22) y del monorradical correspondiente (23).....	250
5. Caracterización de los radicales y dialdehidos 9-23.....	251
5.1. Estudio por espectroscopía de UV-Vis.....	251
5.2. Estudio electroquímico por Voltamperometría Cíclica.....	252
5.3. Estudio por espectroscopía RPE.....	252
6. Obtención y caracterización de los aniones derivados de los radicales 14 a 23.....	252
6.1. Obtención y caracterización de los aniones por UV-Vis-NIR.....	252
6.2. Obtención y caracterización de los aniones radicales por RPE.....	253
7. Caracterización de los compuestos ferrocenilos 24-37.....	253
7.1. En las especies neutras.....	253
7.1.1. <i>Determinación de las estructuras cristalinas por Rayos X.....</i>	<i>253</i>
7.1.2. <i>Cálculos Teóricos.....</i>	<i>256</i>
7.1.3. <i>Espectroscopía UV-Vis.....</i>	<i>256</i>
7.1.4. <i>Caracterización electroquímica por Voltamperometría Cíclica.....</i>	<i>256</i>
7.2. En las especies oxidadas.....	256

7.2.1. Celda electroquímica. Método general de oxidación cronoamperométrica seguida de análisis por UV-Vis-NIR; (Espectroelectroquímica).....	256
7.2.2. Espectroelectroquímica de los compuestos 24-37.....	257
7.2.2.1. Compuestos 24 a 28 y 30 a 37.....	258
7.2.2.2. Compuesto 29.....	258
7.2.3. Cálculos teóricos.....	259
7.2.3.1. En los compuestos 24 a 28.....	259
7.2.4. Caracterización por RPE de las especies oxidadas.....	259
7.2.5. Caracterización de las especies de valencia mixta en estado sólido $28^+I_3^-$ y $37^+CF_3SO_3^-$ por UV-Vis-NIR.....	260
7.3. Estudio del reconocimiento de cationes metálicos.....	260
7.3.1. Estudio por UV-Vis-NIR de la complejación y descomplejación inducida electroquímicamente, del compuesto 29.....	260
7.3.2. Estudio de la capacidad de transporte de cationes Mg^{2+} del compuesto 29....	260
8. Bibliografía.....	262

ANEXO I

MODELOS TEÓRICOS DE ANÁLISIS DE SISTEMAS DE VALENCIA MIXTA

1. Modelos teóricos.....	265
1.1. Modelo de Robin y Day.....	265
1.2. Modelo de PKS.....	265
1.3. Modelo de Marcus y Hush.....	265
1.4. Otros Modelos.....	271
2. Equilibrio de comproporción.....	272
3. Análisis de especies entre Clase II y Clase III.....	274
4. Efecto del disolvente.....	275
5. Bibliografía.....	277

ANEXO II

RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.

1. Introducción a la Resonancia Paramagnética Electrónica.....	281
2. Descripción de la RPE.....	282
3. Espectros en condiciones isótropas. Disoluciones diluidas.....	282
4. Efectos dinámicos.....	285

5. Espectros en condiciones anisótropas. Disoluciones diluidas sólidas.....	293
6. Desdoblamientos a campo cero. Estructura fina.....	295
7. Bibliografía.....	298
<u>PUBLICACIONES</u>.....	299

Capítulo 1.

Introducción, objetivos y metodología general.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. ELECTRÓNICA MOLECULAR.

El campo de la electrónica comenzó a crecer y desarrollarse en la primera mitad del siglo XX y su crecimiento fue el resultado de la proliferación durante esta época de los sistemas de comunicación como la radio y el teléfono y el desarrollo del radar en tiempos de guerra. El mayor problema que había que resolver entonces era el de amplificación de la señal. En 1897 Braun desarrolla el tubo de rayos catódicos; en 1904 Fleming desarrolla el diodo de vacío permitiendo por primera vez la detección o demodulación de las ondas de radio y Lee de Forest añadiendo un tercer electrodo al tubo de Fleming, desarrolló el primer tubo amplificador de vacío o triodo, el audión, en 1906. AT&T construyó su primera línea de teléfono transcontinental en 1915 utilizando como amplificadores estas lámparas de vacío. Después de la segunda guerra mundial, en 1945 el grupo de estado sólido de AT&T Bell desarrolla amplificadores de estado sólido y como consecuencia, en 1947, J. Bardeen y W. Brattain, que recibieron por ello el Nóbel de física de 1956, inventan el transistor (Figura 1.1).¹ Era una placa de germanio en contacto con tres hilos de oro.



Figura 1.1 *Primer transistor construido en el mundo por Bardeen y Brattain.*

En 1954 el germanio fue reemplazado al desarrollar Texas Instruments el primer transistor de silicio, lo que facilitó que en 1958 se desarrollara por J. Kilby, Nóbel de física del 2000 y también en Texas Instruments, el primer circuito integrado.² Con la aparición en 1961 del transistor de efecto de campo (FET, *field-effect transistor*), la integración de circuitos completos (hilos, resistores, capacitores y transistores) en un único bloque de silicio, el chip, fue el estímulo para disminuir el tamaño de la circuitería y a la vez aumentar la potencia de trabajo, especialmente la capacidad de procesado de los ordenadores durante la segunda mitad del siglo XX.

El trepidante ritmo de miniaturización vivido en las últimas décadas, ya fue anunciado por G. Moore en 1965, quien observó que el número de componentes integrados sobre un chip de silicio se doblaba anualmente y anunció esta tendencia para los próximos años, es la conocida Ley de Moore.³ Actualmente, el poder de procesado de los ordenadores se duplica cada año y medio. A modo de ejemplo, los hilos de cobre que en este momento forman parte de las conexiones del chip base de los ordenadores Pentium® de Intel, tienen una anchura de 90 nm y la nueva generación de transistores de esta misma casa tienen una dimensión de 50 nm (Figura 1.2).⁴



Figura 1.2 *Transistor actual Intel de 50 nm de tamaño.*

Obviamente, la reducción en tamaño de los componentes, y por lo tanto del incremento de la velocidad, sólo puede durar un tiempo finito más. De hecho, ya hay signos de que este proceso pronto alcanzará su límite físico. Intel ha declarado recientemente que la Ley Moore tendrá vigencia solamente por unos 15 o 20 años más.⁵ Es por eso que se tienen que tener en cuenta otras opciones.

En lugar de continuar haciendo los componentes electrónicos existentes más y más pequeños con la mejora de los procedimientos de manufactura de los mismos (el denominado método de “*arriba-abajo*” o “*top-down*”), la investigación en este área últimamente se está focalizando en la aproximación conocida como de “*abajo-arriba*” o “*bottom-up*”. Se trata de utilizar directamente los componentes más pequeños que puedan ser funcionales: una sola molécula o un pequeño grupo de moléculas, con propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y/o la combinación de dos o más de estas propiedades. Ya en 1959 la idea fue sugerida por Richard Feynman cuando pronunció su famosa charla titulada: “*There’s plenty of room at the bottom*”.⁶ En consecuencia, la utilización de moléculas en circuitos electrónicos de tamaño nanoscópico representa el mayor grado de miniaturización posible, con las ventajas que ello conlleva como mayor velocidad de operación o bajo coste de fabricación.

El desarrollo de esta segunda vía o aproximación ha dado lugar a un nuevo campo de investigación denominado *electrónica molecular*. Se puede definir como el estudio de procesos electrónicos medidos o controlados a escala molecular, es decir, en una sola molécula o en un pequeño grupo de moléculas.

Los primeros estudios teóricos y experimentales dentro del área de la electrónica molecular empezaron en los años setenta con el trabajo de Aviram y Ratner.⁷ Estos autores sugirieron en 1974 que una sola molécula con una estructura dador-espaciador-aceptor, precisamente proponiendo como dador tetratrafalvaleno, TTF, y como aceptor tetracianoquinodimetano, TCNQ, (Figura 1.3), podía comportarse como un rectificador al ser situada entre dos electrodos. Esta hipótesis, imposible de demostrar en su momento, promovió la preparación de moléculas parecidas e impulsó el área de la electrónica molecular.

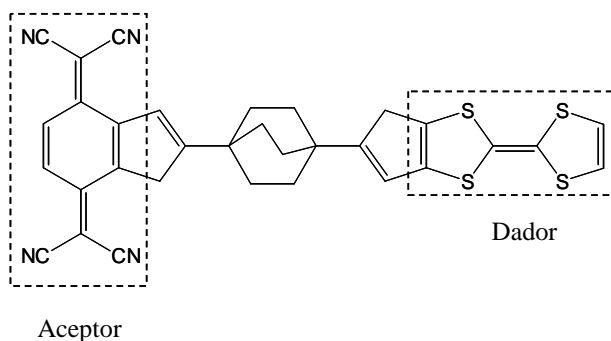


Figura 1.3 Molécula TCNQ- σ -TTF propuesta por Aviram y Ratner como rectificador molecular.

Actualmente se han realizado grandes avances en la síntesis, caracterización y ensamblaje de moléculas y existen a escala molecular: rectificadores, puertas lógicas electrónicamente configurables, dispositivos NDR (*negative differential resistance*), transistores de efecto de campo FET, interruptores, memorias, etc.

Ahora bien, uno de los requisitos para usar cualquier componente electrónico molecular es la capacidad de unirlo o integrarlo en la estructura de un dispositivo electrónico. Para conectar una molécula a otra, son necesarios los cables o hilos de escala molecular. Hay que tener en cuenta que no cualquier molécula con una función útil se puede considerar automáticamente como un dispositivo electrónico, sino que ha de existir una vía para interactuar con otros componentes; de ahí la importancia de los *hilos moleculares*.

1.2. HILOS MOLECULARES.

Actualmente los cables o hilos moleculares se están convirtiendo en uno de los principales campos de investigación dentro de la electrónica molecular.⁸

Como en el mundo macroscópico, un hilo (molecular) es una estructura (molecular) que transmite una señal entre dos extremos. El hilo puede transferir energía de excitación, o permitir el transporte de carga (electrones o huecos).^{9,10,11}

Hay muchos tipos de estructuras sobre las que se investiga como compuestos con una posible aplicación como hilos moleculares (cadenas hidrocarbonadas conjugadas, oligómeros de porfirina, nanotubos de carbono, ADN, etc.). Pero, en general, la mayor parte de la investigación se ha centrado en oligómeros lineales y conjugados.

1.2.1. Tipos de hilos moleculares.

1.2.1.1. Cadenas hidrocarbonadas conjugadas.

Una gran parte de las investigaciones se ha centrado en los últimos tiempos en las cadenas hidrocarbonadas, especialmente en oligómeros lineales y conjugados, puesto que la conjugación de enlaces múltiples da lugar a orbitales π deslocalizados a través de los cuales se facilita el transporte de electrones, lo que anticipa de estos sistemas un buen comportamiento como hilos moleculares.

En general, los sistemas basados en cadenas hidrocarbonadas se han centrado en unas pocas familias de compuestos: oligo(*p*-fenilnetinilenos), oPPEs, oligo(*p*-fenilenvinilenos), oPPVs, sistemas aromáticos policonjugados, oligo y polifenilenos y oligoacetilenos.

La familia de los oligo(*p*-fenilnetinilenos) es bastante utilizada ya que se pueden sintetizar rápidamente mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición. Se muestra como ejemplo una molécula publicada por el grupo de Tour (Figura 1.4),¹² aunque también los grupos de Colman, Nierengarten o Martín han publicado moléculas basadas en esta familia.¹³

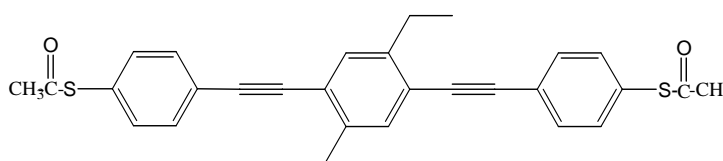


Figura 1.4

Los oligo(tiofenetnilenos) se pueden considerar como un subgrupo de esta clase en la que ha trabajado mucho el grupo de Tour.¹⁴

Otra familia es la de los oligo(*p*-fenilenvinilenos). Hay varios trabajos que demuestran que los oligo(*p*-fenilenvinilenos) presentan conductividades más altas que los oligo(*p*-fenilnetinilenos).^{13f,15}

Wasielewski sintetizó una serie de oPPVs incluyendo la molécula de la Figura 1.5 para medir velocidades de transferencia electrónica a larga distancia.¹⁶

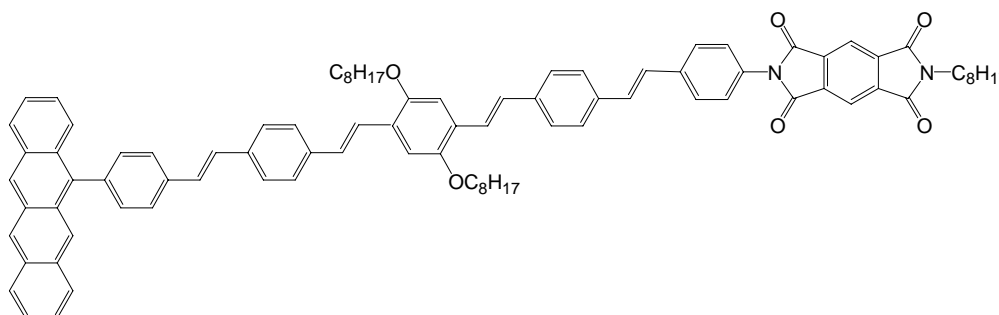


Figura 1.5

Compuestos de este tipo han sido estudiados también por los grupos de Detert (que sintetizó series de oPPVs para estudiar el efecto de diversos sustituyentes en el espectro electrónico),¹⁷ Chidsey,¹⁸ Meijer¹⁹ y Nierengarten²⁰ con oPPVs unidos a otras moléculas para estudiar propiedades ópticas y de conductividad o Martín con sistemas tipo TTF y C₆₀ conectados mediante puentes oPPV.²¹

Hay otras tres familias importantes: sistemas aromáticos policonjugados, oligofenilenos y oligoacetilenos.

En cuanto a los sistemas aromáticos policonjugados, hay descritos varios intentos como las oligoquinoxalinas (Figura 1.6) o los oligo(benzoantracenos) estudiados por el grupo de Gourdon.²²

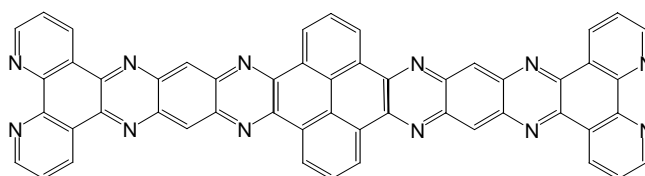


Figura 1.6

Respecto a oligofenilenos, a parte del grupo de Tour con sus sistemas derivados del terfenilo (Figura 1.7),²³ Müllen sintetizó series de polifenilenos y poli(diarilfenilenos) que podrían considerarse buenos hilos moleculares aunque no

se conozca con precisión su longitud,²⁴ o el grupo de Bryce con sus sistemas con propiedades optoelectrónicas.²⁵

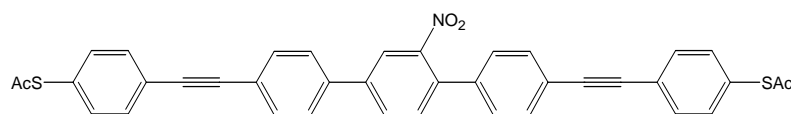


Figura 1.7

Respecto a la familia de los oligoacetilenos uno de los grupos que más ha trabajado es el de Diederich que utiliza oligómeros de acetileno como hilos moleculares en sus estudios (Figura 1.8).²⁶

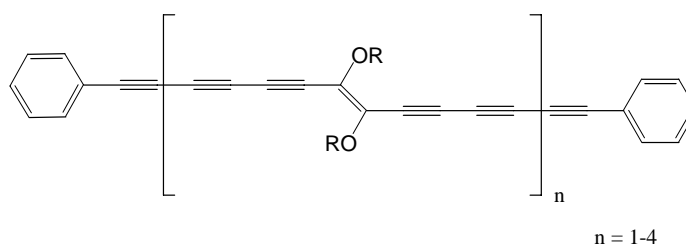


Figura 1.8

1.2.1.2. Oligómeros de porfirina.

También se han intentado obtener hilos moleculares compuestos por diversos anillos de porfirina fusionados, como Crossley y Burn, que sintetizaron sistemas porfirínicos oligoméricos lineales.²⁷

Estos sistemas son muy versátiles como hilos moleculares y su comportamiento depende de cómo está substituido el anillo porfirínico, de la naturaleza de la unidad que une los anillos o de si hay o no metal en el sistema; en la Figura 1.9 se muestra un ejemplo.²⁸ Probablemente, las propiedades eléctricas de estos sistemas son consecuencia del alto grado de deslocalización.

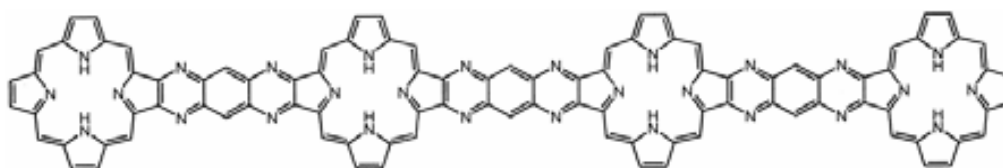


Figura 1.9

También hay sistemas parecidos, basados en la piridina como ligando para construir hilos moleculares organometálicos. En general se suele utilizar Rutenio, Níquel u Osmio como metal para formar el complejo.²⁹

1.2.1.3. Nanotubos de carbono.

Ya desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono se ha considerado su potencial como hilos moleculares. Desgraciadamente es muy difícil trabajar con estos compuestos debido a su insolubilidad en la mayoría de disolventes orgánicos y a su tendencia a formar agregados difíciles de separar. A pesar de todo, se ha trabajado con éxito con nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, *single-wall carbon nanotubes*),³⁰ observándose que sus propiedades eléctricas varían en función de su quiralidad específica y diámetro.³¹

1.2.1.4. ADN.

La utilización de moléculas de ADN como hilos moleculares en circuitos electrónicos posee *a priori* varias ventajas, si somos capaces de aprovechar su capacidad de reconocimiento molecular y de autoensamblaje en estructuras moleculares complejas. Sin embargo, la complejidad de la molécula hace que aún hoy en día exista controversia sobre si es conductora³² o no.³³

1.2.2. Técnicas de caracterización de hilos moleculares.

Una manera de saber si una molécula es un buen hilo molecular, es medir directamente su conductividad. Esto se puede hacer de diferentes maneras, ya sea utilizando una sola molécula o una monocapa de las mismas (SAM, *Self-assembled Monolayers*).³⁴ Varios tipos de uniones MIM (metal-aislante-metal) incluidas monocapas de moléculas entre contactos de aluminio y titanio/aluminio u oro y otros metales,³⁵ la formación de electrodos por rotura mecánica³⁶ o SAM entre dos electrodos de mercurio³⁷ nos pueden proporcionar medidas de conductividad directa. También se puede utilizar el microscopio de sonda local (SPM, *Scanning Probe Microscopy*), el microscopio de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*, Figura 1.10), o el microscopio de fuerzas atómicas (AFM, *Atomic*

Force Microscope) con punta conductora, para medir el comportamiento electrónico de una sola molécula o de una monocapa de moléculas.

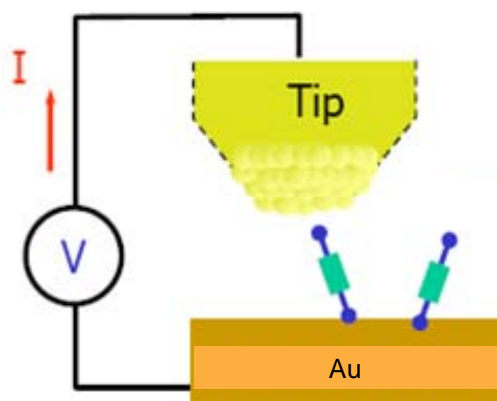


Figura 1.10 Esquema de un STM.

Uno de los primeros ejemplos del estudio de hilos moleculares por microscopio de efecto túnel STM es el caso del oPPE representado en la Figura 1.11, estudiado por Tour.³⁸ Para conocer la conductividad de estas moléculas, se insertaron en una monocapa de *n*-dodecantiol, sobre una superficie de oro, a través de un enlace S-Au y se utilizó la punta del STM como el otro electrodo del circuito. Así, se pudo determinar que las moléculas del compuesto de la Figura 1.11 eran, en varios órdenes de magnitud, mejor conductoras que las moléculas de dodecantiol.

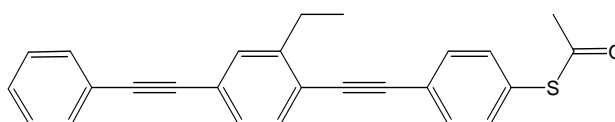


Figura 1.11

Aún hoy en día hay grandes dificultades en comparar, incluso cualitativamente, los resultados obtenidos de unos laboratorios a otros. De hecho, aún no se ha conseguido establecer un método uniforme para medir la conductividad en uniones metal-molécula-metal.³⁹

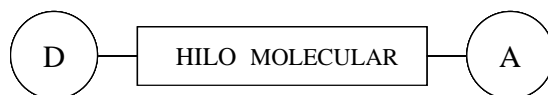
1.3. TRANSFERENCIAS ELECTRÓNICAS INTRAMOLECULARES.

Una metodología sencilla para saber *a priori* si una molécula se puede comportar como hilo es utilizarla como unión de dos centros, uno dador y otro aceptor y determinar si entre ellos se produce una Transferencia Electrónica Intramolecular (transferencia de un electrón de una parte a otra de la misma molécula).

Las Transferencias Electrónicas Intramoleculares entre moléculas dadoras yceptoras tienen una gran importancia en procesos fundamentales para la vida como son la respiración y la fotosíntesis, en los que las transferencias electrónicas son rápidas, extremadamente eficientes y el electrón es transportado a través de largas distancias.

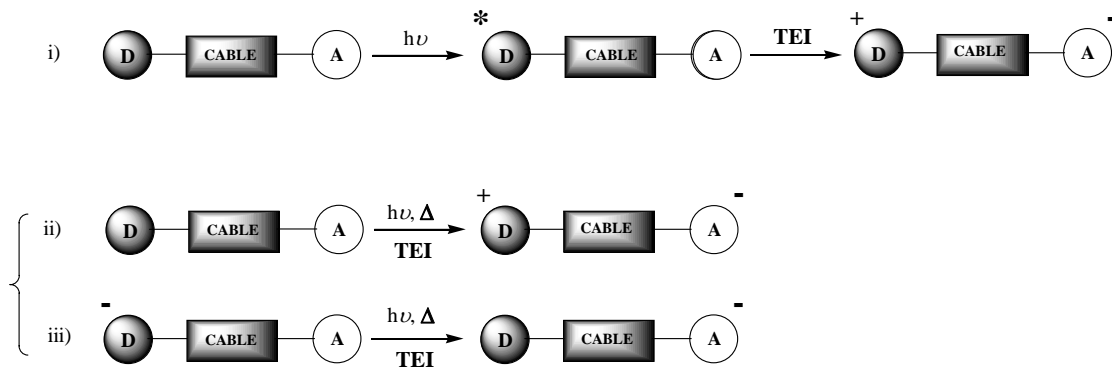
Un campo en el cual las transferencias electrónicas juegan también un papel muy importante es, precisamente, la electrónica molecular, en el estudio de hilos moleculares, que es donde se centra este trabajo.

Como se ha comentado, un método o aproximación para estudiar el transporte de electrones a través de un hilo molecular consiste en utilizar el hilo molecular como puente de unión entre un sistema dador y otro aceptor de electrones (Esquema 1.1), de manera que pueda darse la *Transferencia Electrónica Intramolecular* (TEI) entre ambos. El puente facilita un esqueleto molecular al sistema dador-aceptor con una estructura electrónica específica y marcando una orientación concreta y una separación bien definida entre ambos.



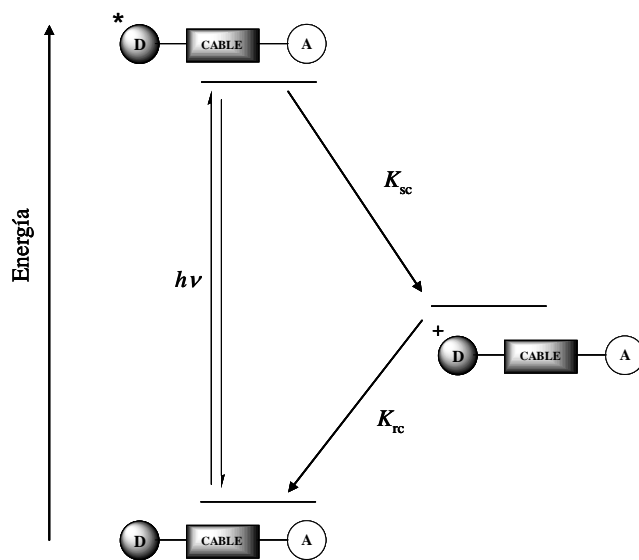
Esquema 1.1

En el Esquema 1.2 se muestra una descripción detallada de los tipos de Transferencias Electrónicas Intramoleculares. Hay dos clases básicas de TEI: una a partir del estado previamente fotoexcitado (Esquema 1.2i)), y otra a partir del estado fundamental (Esquema 1.2ii) y iii)).



Esquema 1.2

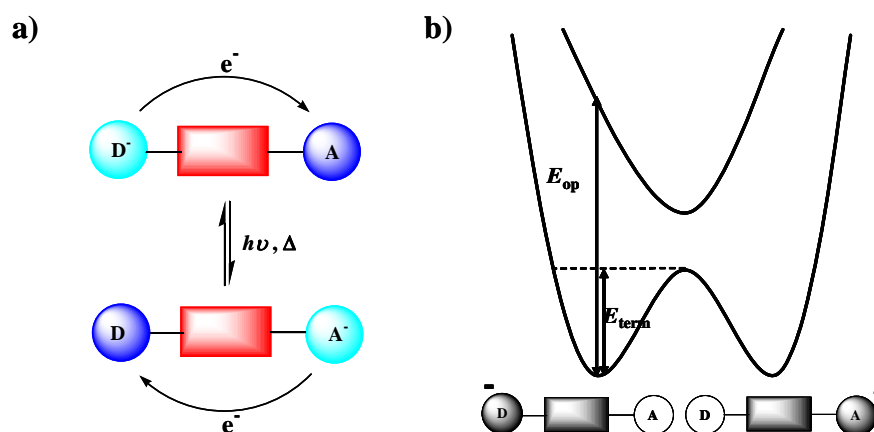
En el proceso i) del Esquema 1.2 (también representado en el Esquema 1.3), se muestra el primer tipo de TEI. La transferencia electrónica ocurre después de que uno de los dos componentes ha sido llevado a un estado electrónicamente excitado aumentando su capacidad dadora o aceptora de electrones, mediante la previa absorción de un fotón ($h\nu$). Es decir, se produce una transferencia electrónica fotoinducida, obteniéndose un estado de separación de cargas D^+ -hilo- A^- (proceso simbolizado como K_{sc} en el Esquema 1.3). En el estado de cargas separadas inevitablemente se produce una recombinación de cargas (proceso simbolizado como K_{rc} en el Esquema 1.3) para llegar al sistema no excitado original D-hilo-A.



Esquema 1.3

El otro tipo de TEI se produce directamente desde el estado fundamental, estimulando la transferencia ya sea mediante la absorción de un fotón de luz ($h\nu$) o bien por excitación térmica (Δ).

Este proceso puede ocurrir en díadas dador-aceptor, donde se alcanza directamente el estado de separación de cargas (proceso ii) del Esquema 1.2) o bien en especies de valencia mixta (sistemas con dos centros redox con valencia formal distinta), (proceso iii) del Esquema 1.2). La esencia de la reacción de transferencia electrónica es el intercambio de valencia de dos centros redox (Esquema 1.4a). El intercambio de carga requiere la reorganización del entorno interno y externo, y la energía que se requiere para esta reorganización está relacionada con la barrera de activación de la TEI, que se puede superar como se ha comentado, mediante un estímulo óptico o térmico (representado como E_{opt} y E_{term} en el Esquema 1.4b).



Esquema 1.4

Este tipo de transferencias se pueden estudiar por espectroscopía de UV-Vis-NIR ($h\nu$) o por RPE (Δ). Aunque hay muy pocos casos en los que la especie de valencia mixta se haya podido estudiar por RPE.^{40,41,42,43,44}

1.4. ESPECIES DE VALENCIA MIXTA. CLASIFICACIÓN.

Las especies de valencia mixta son sistemas con dos o más centros redox con valencia formal distinta y que se encuentran coordinados o unidos covalentemente a una estructura puente.

Uno de los primeros materiales descritos en la literatura fue el “azul de Prusia”, precisamente una especie de valencia mixta, con una estructura Fe(II)-Fe(III) unidos por un puente cianuro ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).⁴⁵ De hecho, el color de algunos minerales está basado en el carácter de valencia mixta que poseen.

Hay muchos ejemplos de estudios de especies de valencia mixta con dos iones metálicos coordinados a un ligando-puente, generalmente orgánico, el primero que se diseñó, y el más conocido, es el complejo Creutz-Taube;⁴⁶ importante desde el punto de vista histórico, especialmente en cuanto al desarrollo de modelos teóricos descriptivos de la naturaleza de la transferencia electrónica.

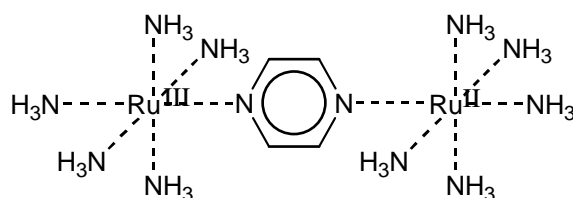


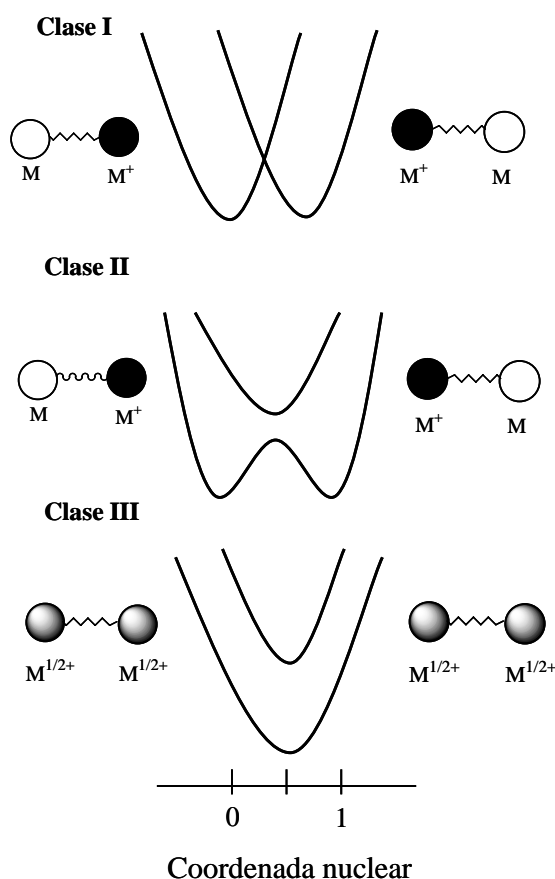
Figura 1.12 Complejo de Creutz-Taube.

En cambio, existen muy pocos compuestos de valencia mixta puramente orgánicos que muestren TEI, probablemente por su mayor inestabilidad. Algunos ejemplos son cationes radicales derivados de bis(hidrazinas),^{40,47} aniones radicales dinitroaromáticos,⁴⁸ iones radicales derivados de poliarilaminas,⁴⁹ cationes radicales derivados de bis(tetratriafulvalenos)⁵⁰ aniones radicales derivados de diquinonas conjugadas y diimidaz^{42,51} y otros.^{52,53}

Dependiendo de la fuerza de la interacción entre los centros redox, Robin y Day⁵⁴ clasificaron los sistemas de valencia mixta en tres grupos fundamentales (Esquema 1.5):

- **Clase I.** Son sistemas de valencia mixta en los que la interacción electrónica entre los dos centros redox es nula o lo suficientemente débil como para considerar que los centros electroactivos son independientes entre sí, o lo que es lo mismo, que las propiedades del compuesto son la suma de las de los centros redox mencionados.

- **Clase II.** En este tipo de sistemas, los centros redox presentan una interacción débil o moderada, de manera que las propiedades electrónicas del compuesto de valencia mixta son distintas de las que presentan los centros redox por separado. En este caso, es posible transferir carga entre distintos centros mediante una excitación térmica o una fotoexcitación.
- **Clase III.** Las interacciones son tan intensas que las propiedades del sistema de valencia mixta son completamente diferentes de las que presentan los centros redox que lo constituyen. En estos compuestos no se puede hablar de transferencia electrónica propiamente dicha porque la carga eléctrica está completamente deslocalizada entre los dos centros redox.



Esquema 1.5

- **Clase II/III.** Existen especies de valencia mixta que se encuentran entre los límites de estar localizadas (Clase II) y deslocalizadas (Clase III), es lo que se denomina Clase II-III. La transición entre regímenes o clases no es abrupta, de hecho hay estudios experimentales en donde se ha observado

una gradación en el comportamiento entre el límite totalmente localizado y el totalmente deslocalizado.⁵⁵

1.5. MODELOS TEÓRICOS DE ANÁLISIS DE SISTEMAS DE VALENCIA MIXTA.

Para entender el comportamiento de un sistema de valencia mixta se han propuesto distintos modelos que son capaces de explicar de manera más o menos simplificada y con más o menos éxito sus características principales, e incluso llegar a determinar el acoplamiento electrónico del sistema.

En el Anexo I se exponen los diferentes modelos existentes y se explican con detalle los de Marcus y Hush.^{56,57,58} El modelo de Hush es el método de análisis de especies de valencia mixta de Clase II preferido por la mayoría de investigadores porque es sencillo, se superpone con la teoría de Marcus y es de fácil aplicación.

Hay diferentes parámetros que influyen en la velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular que son básicamente el disolvente y el contraión utilizados. En el estudio de la TEI en especies de valencia mixta por activación térmica, cuanto menor es el tamaño del contraión más se estabiliza, haciendo disminuir la velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular.⁵⁹ En el Anexo I se explica detalladamente el efecto del disolvente en el proceso de transferencia electrónica.

1.6. MECANISMOS IMPLICADOS EN LA TEI. INFLUENCIA DE LA LONGITUD DEL HILO MOLECULAR.

Para estudiar los posibles mecanismos que pueden tener lugar en un proceso de Transferencia Electrónica Intramolecular, es necesario entender cómo influye la longitud del puente o hilo molecular en la velocidad de transferencia electrónica.

En primer lugar, es interesante examinar el acoplamiento electrónico entre el grupo dador y el aceptor en el caso de que el proceso de transferencia electrónica tuviese lugar en el vacío y sin ningún medio entre ellos. En este caso, el acoplamiento electrónico depende del solapamiento directo *a través del espacio*

entre los orbitales del dador y del aceptor.⁶⁰ Como el solapamiento entre orbitales decae exponencialmente con la separación interorbital, se considera que el acoplamiento electrónico *a través del espacio*, V_{ab} ,⁶¹ y la constante de velocidad de la TEI, k , decaen también exponencialmente con la separación entre los dos centros electroactivos, tal y como se muestra en las Ecuaciones 1.1 y 1.2. En este caso, la transferencia electrónica es muy lenta en distancias dador-aceptor superiores a 6 Å.

$$k = k_0 e^{(-\beta d)} \quad (1.1)$$

$$V_{ab} = V_0 e^{(-0.5\beta d)} \quad (1.2)$$

El factor β denominado también “factor de atenuación beta”, indica la mayor o menor velocidad de decaimiento de la constante de velocidad de la TEI o del acoplamiento electrónico, con la distancia entre centros electroactivos.

Cuando la distancia entre los dos centros es mayor que la que define el solapamiento electrónico directo entre sus orbitales y la TEI no tiene lugar en el vacío, es decir, que existe un medio entre el dador y el aceptor (puente, disolvente, etc.), ésta puede tener lugar básicamente por dos mecanismos. Por un mecanismo de “superexchange” por efecto túnel entre los estados electrónicos del dador y el aceptor, o por un mecanismo de “hopping” a través de los estados electrónicos localizados en el puente. Los dos mecanismos pueden coexistir y su contribución relativa depende en parte de la diferencia de energía entre el dador y los estados electrónicos localizados en el puente (Figura 3.13). De hecho, en general, los mecanismos de “superexchange” y de “hopping” operan en paralelo, y la constante de velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular puede tener, por lo tanto, contribuciones de ambos.

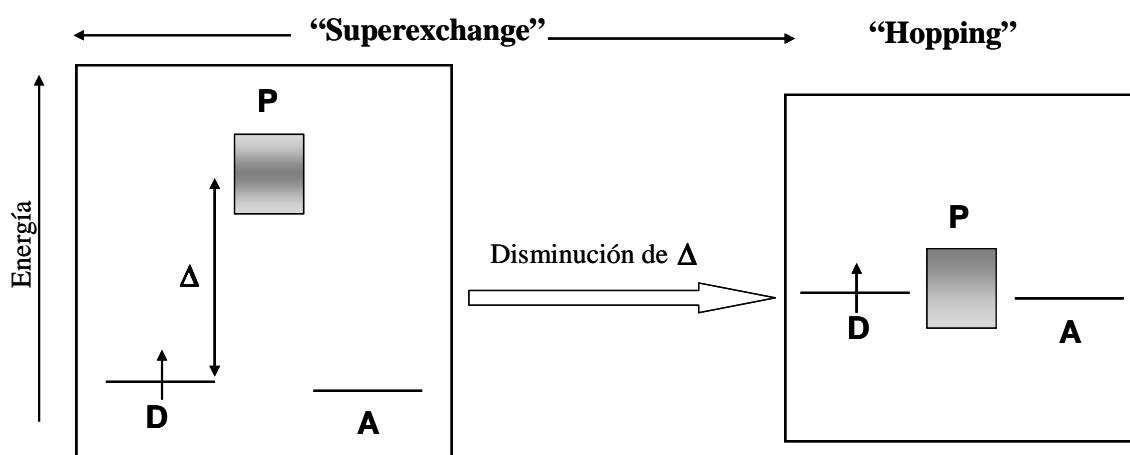


Figura 3.13 Distintos mecanismos de transferencia electrónica.

Entrando en detalle, en el mecanismo de “superexchange” por efecto túnel, la diferencia de energía entre el dador y los estados electrónicos localizados del puente es muy grande (Figura 3.13) y, por lo tanto, el electrón no se puede impulsar térmicamente a través del puente. Éste, salta del dador al aceptor directamente. La transferencia electrónica entre los dos extremos de la molécula tiene lugar por efecto túnel, pero influido de alguna manera por el puente, es lo que se denomina en inglés “*bridge-mediated superexchange*”. En otras palabras, la mediación consiste en que varios estados “virtuales” del puente participan en la configuración electrónica total del sistema D-puente-A. La contribución del mecanismo de “superexchange” al acoplamiento electrónico total entre el dador y el aceptor es inversamente proporcional a la diferencia de energía entre el estado electrónico del dador y los estados “virtuales” del puente implicados en el proceso.⁶²

En este mecanismo, la constante de velocidad de la transferencia electrónica k , así como también el acoplamiento electrónico V_{ab} , decaen exponencialmente con la distancia, tal y como se muestra en las Ecuaciones 1.1 y 1.2. Mientras que es independiente de la temperatura. Esta afirmación es matizable puesto que la conformación de la molécula sí depende de la temperatura, y si las rotaciones internas de la molécula crean una geometría con una barrera de energía menor que la del efecto túnel, la transferencia por efecto túnel sería entonces dependiente de la temperatura.^{16,63}

El acoplamiento electrónico V_{ab} también se llama “*tunneling matrix element*”, porque se determina a partir de la banda de intervalencia de una especie de valencia mixta, y estas bandas se deben a transferencias electrónicas que generalmente se explican mediante “superexchange” por efecto túnel. El factor β , “factor de atenuación beta”, depende básicamente de la naturaleza del puente de la molécula.

El otro mecanismo posible es el denominado “hopping” que actúa cuando la diferencia de energía entre el dador y la banda de conducción del puente es muy pequeña (Figura 3.13) y, por lo tanto, el electrón se impulsa térmicamente a través del puente, y puede difundirse por “hopping”. Es decir, difunde a base de pequeños saltos entre las distintas unidades del puente hasta el aceptor, ya que se asume que las distintas unidades que forman el puente están energéticamente degeneradas. Al contrario que en el “superexchange”, en este caso, la constante de velocidad de la transferencia electrónica depende poco de la distancia. De hecho, varía inversamente con la longitud del puente de unión entre los dos centros electroactivos (Tabla 3.1), pero depende de la temperatura de forma exponencial, tal y como se aprecia en la Ecuación 1.3. Este es el comportamiento óptimo que se espera de un hilo molecular, y es el que presentan algunos sistemas conjugados de gran longitud como el grafito y los poliacetilenos dopados.

$$k = k^0 e^{(-E_a/K_B T)} \quad (1.3)$$

En la Tabla 3.1 se resume la dependencia con la distancia y la temperatura de ambos mecanismos. Gracias a la diferencia de comportamiento, analizando la dependencia de la velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular con la temperatura y con la distancia, podremos determinar qué mecanismo está implicado en el proceso de TEI de un sistema en concreto.

Tabla 3.1 Dependencia con la distancia y la temperatura de los mecanismos de “superexchange” y “hopping”.

Mecanismo	Dependencia con la distancia	Dependencia con la temperatura
“Superexchange”	$k = k_0 e^{(-\beta d)}$	No
“Hopping”	$k = d^{-1}$	$k = k^0 e^{(-Ea/K_B T)}$

La dependencia exponencial de la constante de velocidad de TEI en función de la distancia, se ha determinado utilizando compuestos donde la distancia dador-aceptor se ha incrementado sistemáticamente. Por ejemplo, el valor de β varía entre 1,0 y 1,4 Å⁻¹ en proteínas,^{64,65} $\leq 0,2-1,4$ Å⁻¹ para ADN,^{66,67} 0,8-1,0 Å⁻¹ para puentes hidrocarbonados saturados,^{68,69} y 0,2-0,6 Å⁻¹ para puentes hidrocarbonados insaturados, fenílenos,^{70,71,72,73} polienos^{74,75,76} y poliinos.^{77,78}

2. OBJETIVOS.

El objetivo principal de esta Tesis es el estudio de las propiedades conductoras de diversos compuestos moleculares orgánicos para definir su comportamiento como hilos moleculares, utilizando para ello especies de valencia mixta.

Para diseñar las moléculas más adecuadas, es decir, aquellas que tengan más probabilidades de éxito como hilo molecular, nos hemos basado en los precedentes que hay en la literatura. Como ya se ha visto en la introducción, es importante que la molécula elegida sea lineal y conjugada. Se decidió utilizar moléculas con dobles enlaces ya que, en general, sistemas conjugados formados por dobles enlaces conducen mejor que aquellos sistemas conjugados en los que intervienen triples enlaces. También hemos tenido en cuenta que las moléculas propuestas no hayan sido estudiadas como hilo molecular o que puedan aportar nueva luz sobre los muchos problemas que están todavía por resolver en el campo de los hilos moleculares.

Las moléculas a estudiar como hilo molecular propuestas son:

- 1) tetratriafulvaleno
- 2) oligo(*p*-fenilenvinileno)
- 3) aza derivados

y como centros electroactivos, los que mejor se adecuaban a las características de estas moléculas:

- 1) 1,4-benzoquinona
- 2) radical perclorotrifenilmetilo (PTM)
- 3) ferroceno

Más concretamente, los objetivos de esta Tesis son:

♦ Generación, caracterización y estudio del proceso de Transferencia Electrónica Intramolecular de la especie de valencia mixta anión radical derivada de (2,3)-(6,7)-Bis(1,4-dioxo-1,4-dihidrobenczo)tetratriafulvaleno (Figura 1.14) con

tal de determinar si el TTF puede mediar Transferencias Electrónicas Intramoleculares.

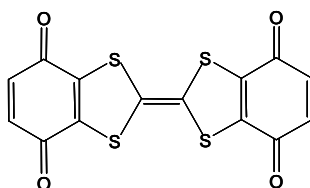


Figura 1.14

♦ Síntesis y caracterización de birradicales perclorotrifenílmetilos con puentes oligo(*p*-fenilenvinileno) de longitud creciente (Figura 1.15) para determinar el efecto de la longitud del puente en la velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular a partir de sus especies de valencia mixta anión radical.

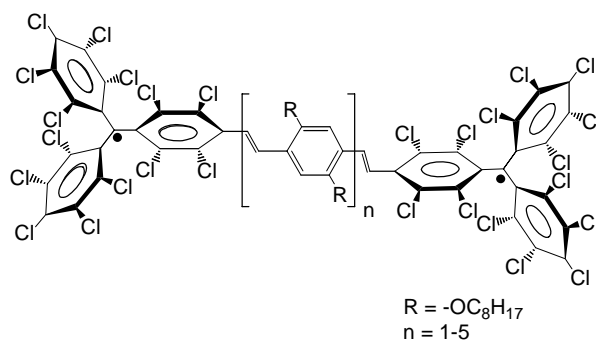


Figura 1.15

♦ Generación, caracterización y estudio del proceso de Transferencia Electrónica Intramolecular en las especies de valencia mixta catión radical derivadas de los diferrocenilos con los puentes aza-derivados de la Figura 1.16.

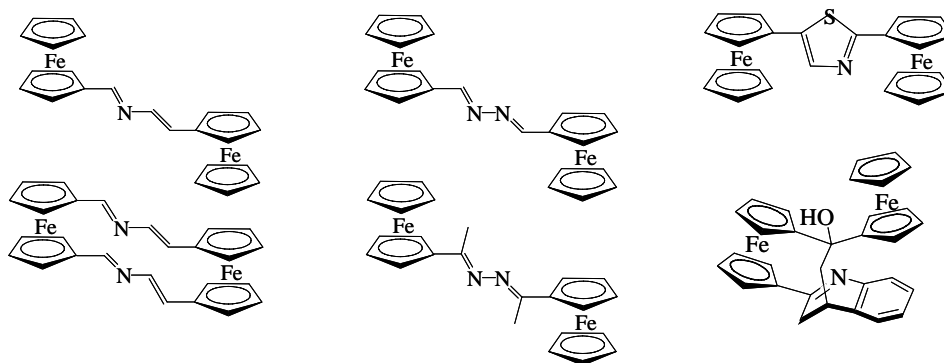


Figura 1.16

3. METODOLOGÍA GENERAL.

Prácticamente la totalidad de los estudios de hilos moleculares realizados por Transferencia Electrónica Intramolecular que se han publicado, se han hecho utilizando díadas dador-puente-aceptor en estado fotoexcitado. Esto se debe fundamentalmente a la dificultad añadida de utilizar especies de valencia mixta con radicales orgánicos como centros electroactivos, además de necesitar técnicas muy específicas como la Resonancia Paramagnética Electrónica para realizar el análisis. Sin embargo, la ventaja que supone trabajar con especies en su estado fundamental, justifica con creces el esfuerzo añadido necesario, ya que el estudio se realiza en unas condiciones similares a las que tendrá que trabajar el hilo molecular y los resultados del experimento serán mas próximos a la realidad. Precisamente por esto, se decidió estudiar el fenómeno de la Transferencia Electrónica Intramolecular en compuestos de valencia mixta. Además, nuestro grupo de investigación tiene una dilatada experiencia en el desarrollo de compuestos moleculares orgánicos con propiedades conductoras, en la síntesis y caracterización de radicales orgánicos y en la utilización de métodos de caracterización necesarios para este tipo de investigación como son las espectroscopías de UV-Vis-NIR o la RPE.

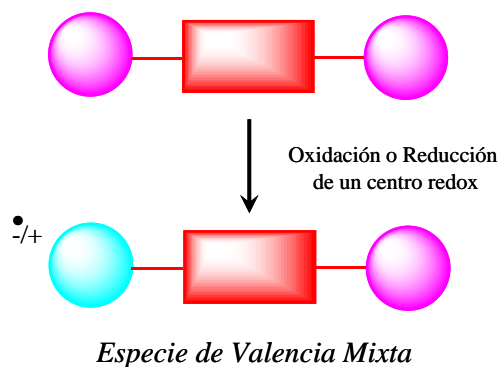
Para trabajar con especies de valencia mixta, el esquema general será el siguiente:

Primero se sintetiza la molécula a estudiar (Esquema 1.6), constituida por dos centros redox iguales unidos entre sí mediante un puente, que es lo que queremos estudiar como hilo molecular.



Esquema 1.6

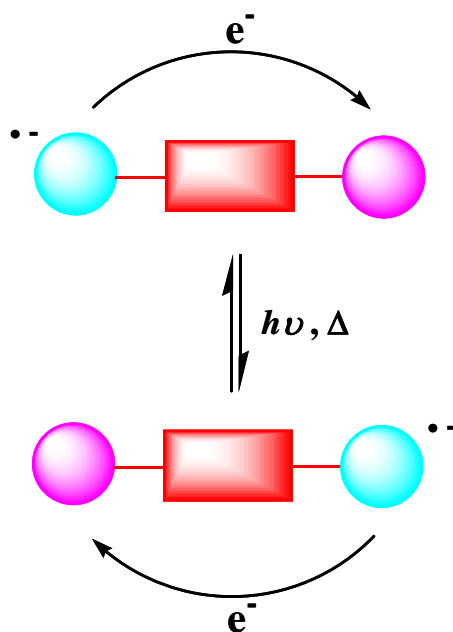
El siguiente paso es obtener la especie de valencia mixta mediante la oxidación o reducción de uno de los dos centros electroactivos (Esquema 1.7).



Esquema 1.7

Finalmente, es en esta especie de valencia mixta en la que estudiaremos la Transferencia Electrónica Intramolecular a través del puente (Esquema 1.8).

La TEI se puede inducir ya sea óptica o térmicamente, como ya hemos explicado, y si la detectamos podemos determinar experimentalmente la capacidad de conducción de la molécula. Por lo tanto, la TEI es la herramienta que utilizaremos para obtener información sobre la conductividad del hilo molecular estudiado.



Esquema 1.8

Básicamente se estudiará el comportamiento de las especies de valencia mixta por espectroscopía UV-Vis-NIR y RPE.

4. BIBLIOGRAFÍA.

1. J. Bardeen, W. Brattain, *Phys. Rev.* **1948**, 74, 230.
2. J. S. C. Kilby, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 2, 482.
3. G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 114.
4. www.intel.com/technology/silicon/si02031.htm
5. Mutschler AS. *Electronic News* 13 de julio de **2004**.
6. R. Feynman. 29 de Diciembre de **1959**. Reunión anual de la American Physical Society. Instituto de Tecnología de California.
7. A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
8. a) D. K. James, J. M. Tour. *Anal. Chim. Acta.* **2006**, 568, 2. b) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378. c) J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 31. d) Molecular Wires. From Design to Properties. *Topics In Current Chemistry*, Ed. Springer, **2005**. e) L. Fu, L. Cao, Y. Liu, D. Zhu, *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, 111, 133.
9. A. Aviram, M. Ratner, *Molecular electronics: Science and Technology*, New York Academy of Science Press, New York, **1998**.
10. a) S. N. Yaliraki, M. Kemp, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3428. b) M. Ratner, *Nature* **2000**, 404, 137.
11. W. B. Davies, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60.
12. L. Jones, J.S. Schumm, J.M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1388.
13. a) J. P. Colman, M. Zhong, S. Constanzo, C. J. Sunderland, A. Aukauloo, K. Berg, L. Zeng. *Synthesis* **2001**, 367. b) T. Gu, J-F. Nierengarten, *Tet. Lett.* **2001**, 42, 3175. c) J.-F. Nierengarten, T. Gu, G. Hadzioannou, V. Krasnikov. *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 2948. d) F. Maya, S. H. Chanteau, L. Cheng, M. P. Steward, J. M. Tour. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1331. e) C. Atienza, B. Insuasty, C. Seoane, N. Martin, J. Ramey, G.M.A.Rahman, D.M. Guldi, *J. Mater. Chem.*

- 2005**, *14*, 124. f) C. Atienza, N. Martín, M. Wielopolski, N. Haworth, T. Clark, D. M. Guldi., *Chem. Com.* **2006**, *30*, 3202.
14. a) D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376. b) J. M. Tour, *Polymer News.* **2000**, *25*, 329.
15. a) S. V. Rosokha, D.-L. Sun, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2283. b) J. G. Kushmerick, D. B. Holt, S. K. Pollack, M. A. Ratner, J. C. Yang, T. L. Schull, J. Naciri, M. H. Moore, R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10654.
16. W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski. *J. Am Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7877.
17. H. Detert, E. Sugiono, *Synth Metals* **2000**, *115*, 89.
18. H. D. Sises, J. F. Smalley, S. P. Dukek, A. R. Cook, M. D. Newton, C. E. Chidsey, S. W. Feldberg, *Science* **2001**, *291*, 1519.
19. A. Syamakumari, A. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3353.
20. a) T. Gu, P. Marconi, N. Armaroli, J.-F. Nierengarten, *J. Org. Chem* **2001**, *66*, 6432. b) M. J. Gómez-Escalonilla, F. Langa, J.-M. Rueff, L. Oswald, J.-F. Nierengarten. *Tet. Let.* **2002**, *43*, 7507. c) F. Langa, M. J. Gómez-Escalonilla, J.-M. Rueff, T. M. Figueira Duarte, J.-F. Nierengarten., V. Palermo, P. Samorì, Y. Rio, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4405.
21. a) E. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi. *J. Am Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5340. b) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, J. Ramey, D. M. Guldi. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4819.
22. A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *12*, 2797.
23. F. Maya, J. M. Tour., *Tetrahedrom.* **2004**, *60*, 81.
24. A. C. Grimsdale, K. Müllen. *The chemical Record* **2001**, *1*, 243.
25. C. S. Wang, L. O. Palsson, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *J. Am Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3789.

26. R. C. Livingston, L. R. Cox, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2334.
27. a) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 39. b) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569.
28. J. R. Reimers, L. E. Hall, M. J. Crossley, N. S. Hush, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4385.
29. a) F. Barigelletti, L. Flamigini, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 1. b) S. Fraysse, C. Coudret, J.-P. Launay, *J. Am Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5880.
30. a) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, *388*, 756. b) T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennet, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature* **2000**, *382*, 54. c) J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou, M. G. Peng, K. J. Cho, H. J. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622.
31. a) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**. b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer, Berlin, **2001**.
32. H. Fink, C. Schonenberg, *Nature* **1999**, *398*, 407.
33. A. J. Storm, J. van Noort, S. De Vries, C. Dekker, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3881.
34. B. A. Mantooth, P. S. Weiss, *Proceedings of the IEE*, **2003**, *91*, 1785.
35. E. W. Wong, C. P. Collier, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5831.
36. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252.
37. M. A. Rampi, O. J. Schueller, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1781.

-
38. L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, 271, 1705.
39. J. G. Kushmerick, A. Szuchmacher Blum, D. P. Long, *Anal. Chim. Acta* **2006**, 568, 20.
40. J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, 33, 2106.
41. S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. A. Trieber, *Science* **1997**, 278, 846.
42. S. F. Rak, L. L. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1388.
43. a) J. C. Smart, B. L. Pinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 103, 1009 b) J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3330.
44. S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, D. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 843.
45. J. Woodward, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1724**, 33, 15.
46. a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1. b) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988. c) K. D. Demandis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2655.
47. a) S. F. Nelsen, M. A. Tran, H. Q. Nagy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 298. b) S. F. Nelsen, J. J. Ramm, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6863. c) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10213.
48. a) S. F. Nelsen, A. E. Konradsson, M. N. Weaver, J. P. Telo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12493. b) S. F. Nelsen, M. N. Weaver, J. I. Zink, J. P. Telo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10611.
49. a) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer, F. C. de Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5052. b) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auweraer, F. C. de Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17079. c) C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nature Mater.* **2002**, 1, 69.
50. K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dive, D. Dehareng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9995.
51. L. L. Miller, C. A. Liberko, *Chem. Mater.* **1994**, 2, 339.

52. a) S. Utamapanya, A. Rajca *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9242. b) J. P. Telo, C. B. L. Shohoji, B. Herold, G. Grampp *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 47. c) L. Hviid, A. M. Brouwer, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven *Chem. Phys. Chem.* **2001**, *2*, 232. d) K. A. Jolliffe, T. D. M. Bell, K. P. Ghiggino, S. J. Langford, M. N. Paddon-Row *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 916. e) T. D. M. Bell, K. P. Ghiggino, K. A. Jolliffe, M. G. Ranasinghe, S. J. Langford, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row *J. Phys. Chem. A.* **2002**, *106*, 10079. f) A. S. D. Sandanayaka, H. Sasabe, Y. Araki, Y. Furusho, O. Ito, T. Takata *J. Phys. Chem. A.*, **2004**, *108*, 5145.
53. a) G. L. Closs, J. R. Miller *Science* **1988**, *240*, 440. b) G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3673. c) J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047.
54. M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radi. Chem.* **1967**, *10*, 247.
55. a) B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168. b) D. M. D'Alessandro, F. K. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 424.
56. a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966. b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 867. c) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155. (d) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265. e) R. A. Marcus, P. Siders, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 622. (f) R. A. Marcus, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 213. (g) N. Sutin, *J. Photochem.* **1979**, *10*, 19. (h) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1965**, *43*, 679. (i) R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1956**, *24*, 966.
57. a) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391. b) N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 557. c) N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005. d) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135. e) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *64*, 811. f) R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes* (Wiley, New York, **1969**).
58. a) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273. b) S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637.

-
59. P. Fürderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohya-Nishiguchi, A. H. Schoeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2275.
60. *Electron Transfer in Chemistry*, ed. V. Balzani, vol. I-V, Wiley, Weinheim, **2001**.
61. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508.
62. Y. Won, R. A. Friesner, *Biochim. Biophys. Acta* **1988**, *935*, 9.
63. a) K. Petterson, A. Kyrychenko, E. Rönnow, T. Ljungdahl, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 310. b) M. P. Eng, T. Ljungdahl, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 6483.
64. C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature (London)* **1992**, *355*, 796.
65. J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 369.
66. R. E. Holmlin, P. J. Dandliker, J. K. Barton, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *36*, 2714.
67. F. D. Lewis, T. Wu, Y. Zhang, R. L. Letsinger, S. R. Greenfield, M. R. Wasielewski, *Science (Washington, D. C.)* **1997**, *277*, 673.
68. M. D. Johnson, J. R. Miller, N. S. Green, G. L. Closs, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1173.
69. H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3258.
70. A. C. Ribou, J. P. Launay, K. Takhashi, T. Nihira, S. Tarutani, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1325.
71. A. Helms, D. Heiler, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6227.
72. L. De Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301.
73. E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5577.
74. F. Effenberger, H. C. Wolf, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 117.

75. L. M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 561.
76. M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, W. A. Svec, K. M. Kersey, D. E. Cragg, D. W. Minsek. In *Photochemical Energy ConVersion, Proceedings of the International Conference on Photochemical ConVersion and Storage of Solar Energy, 7th*; J. R. Norris, Ed.; Elsevier: New York, **1989**, 135.
77. S. B. Sachs, S. P. Dudek, R. P. Hsung, L. R. Sita, J. F. Smalley, M. D. Newton, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10563.
78. J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537.

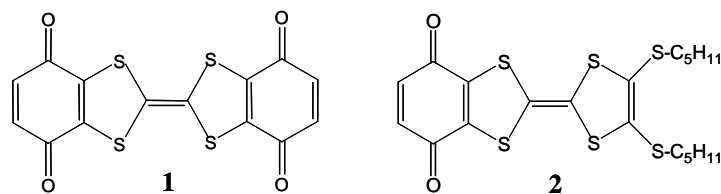
Capítulo 2.

*Estudio del Tetratiafulvaleno como hilo molecular, en una especie de valencia mixta con *p*-benzoquinonas como centros electroactivos.*

2.1. INTRODUCCIÓN.

El compuesto (2,3)-(6,7)-Bis(1,4-dioxo-1,4-dihidrobenzo)tetratiafulvaleno (Q-TTF-Q), **1**, (Esquema 2.1) es, en principio, un buen candidato para estudiar Transferencias Electrónicas Intramoleculares ya que las *p*-benzoquinonas son centros electroactivos que generan radicales orgánicos persistentes por reducción.^{1,2} La utilización de una unidad de tetratiafulvaleno (TTF), plana, rígida y con un sistema rico en electrones como puente de unión, también debe favorecer la transferencia electrónica. El TTF y sus derivados han sido utilizados con éxito como componentes principales en conductores y superconductores orgánicos de baja dimensionalidad donde el fenómeno de transferencia electrónica **intermolecular** juega un papel importante en las propiedades del transporte electrónico.³ También se han estudiado las propiedades del TTF como versátil π -dador en química de materiales;⁴ particularmente en materiales que presentan transferencia de carga en sistemas dador-aceptor⁵ o transferencias electrónicas fotoinducidas, como cuando se presenta unido a un fullereno.⁶ Sin embargo, nunca se había usado anteriormente como puente que facilite la conducción eléctrica entre dos grupos electroactivos.

Además de la molécula **1**, también se ha estudiado como modelo la monoquinona-TTF (Q-TTF), **2**, que se muestra en el Esquema 2.1.

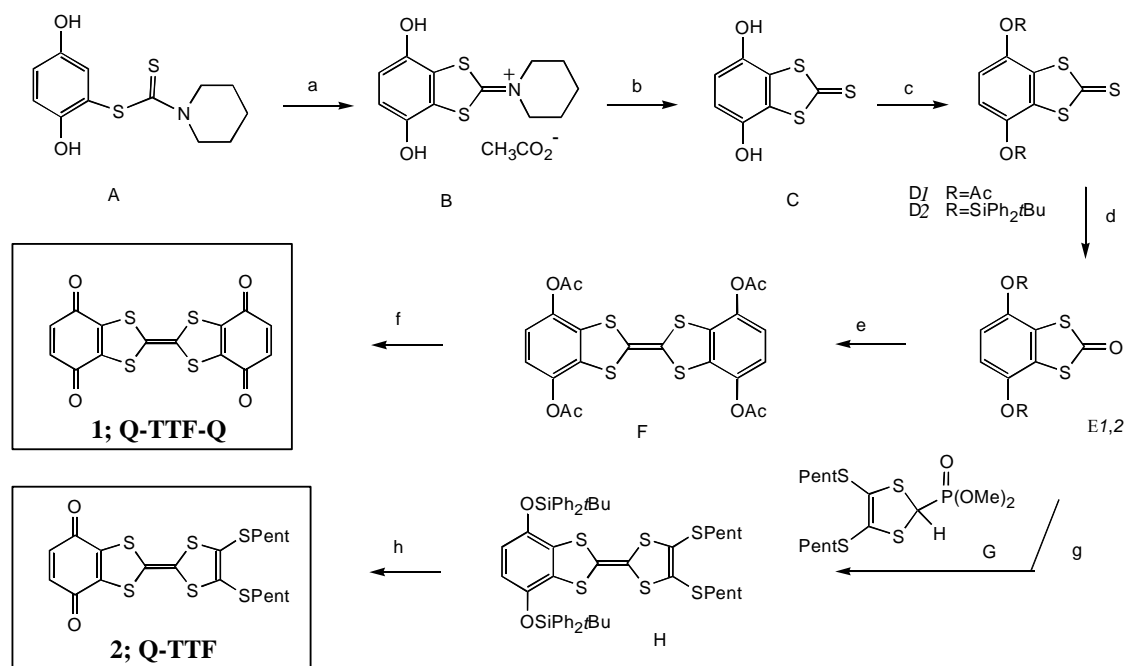


Esquema 2.1 Estructura química de los compuestos 1 y 2.

2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS 1 Y 2.

2.2.1. Síntesis de los compuestos 1 y 2.

Para poder obtener la especie de valencia mixta, es necesario sintetizar primero el precursor neutro correspondiente. La síntesis de los compuestos **1** y **2** ha sido realizada por el grupo del Prof. Piétrick Hudhomme, en la Universidad de Angers, utilizando la ruta sintética indicada en el Esquema 2.2.^{7,8}



Esquema 2.2 Ruta sintética seguida para la obtención de los compuestos 1 y 2.

Los reactivos de cada paso de reacción son los siguientes: (a) *p*-benzoquinona y después AcOH glacial, 80°C; (b) Na₂S·9H₂O, MeOH; (c) Ac₂O, Et₃N, para DI; Ph₂*t*BuSiCl, DMF, imidazol, para D2; (d) Hg(OAc)₂, CH₂Cl₂/AcOH glacial, para E1 y E2; (e) Δ P(OEt)₃; (f) i. MeONa/MeOH; ii. APTS, H₂O; iii. DDQ;

(g) fosfonato G, *n*-BuLi, THF, -78°C a 20°C; (h) i. *n*-Bu₄NF/THF; ii. *p*-benzoquinona.

2.2.2. Caracterización de los compuestos 1 y 2.

Todos los compuestos se han caracterizado mediante Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H RMN), Espectroscopía de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), Análisis elemental, Espectrometría de masas (MALDI-TOF, Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight), Voltamperometría Cíclica y Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). En este apartado se describe detalladamente la caracterización por UV-Vis-NIR y Voltamperometría Cíclica de los compuestos **1** y **2** y por Resonancia Paramagnética Electrónica de los radicales obtenidos por la oxidación y reducción de dichos compuestos.

2.2.2.1. Espectroscopía de UV-Vis.

En la Figura 2.1 se presentan los espectros de UV-Vis-NIR de los compuestos **1** y **2**.

En estos espectros se puede observar la presencia de una banda de absorción muy ancha e intensa centrada en 782 nm ($\epsilon = 860 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) en **1**, y en 847 nm en **2** ($\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Esta banda se asigna a una transferencia de carga dador-aceptor, ya que ambos compuestos tienen la particularidad de poseer un grupo dador de electrones (TTF) y uno o dos grupos aceptores de electrones (quinona). La unión entre una molécula dadora y otra aceptora genera dos nuevos orbitales moleculares y una nueva banda de absorción que involucra la transferencia de un electrón desde el dador hacia el orbital asociado al aceptor. De acuerdo con ello, al oxidar el TTF a su correspondiente catión radical pierde su carácter dador, con lo que dicha banda desaparece (Figura 2.2). El mismo fenómeno se observa con la reducción de la quinona.

También se puede apreciar una banda de menor intensidad centrada en 435 nm ($\epsilon = 414 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) en **1**, y en 432 nm ($\epsilon = 969 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) en **2**, asignadas a una transición debida al tetratriafulvaleno.^{9,10}

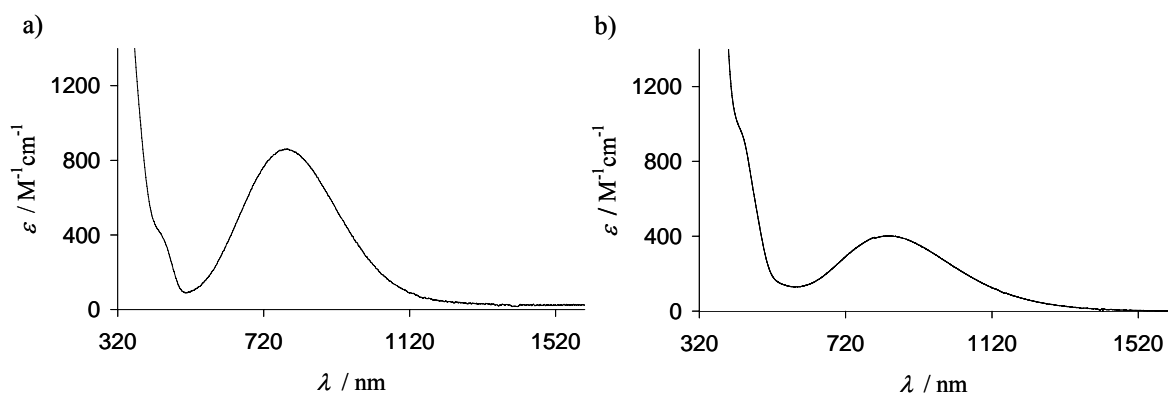


Figura 2.1 Espectros de UV-Vis de 1 (a) y 2 (b).

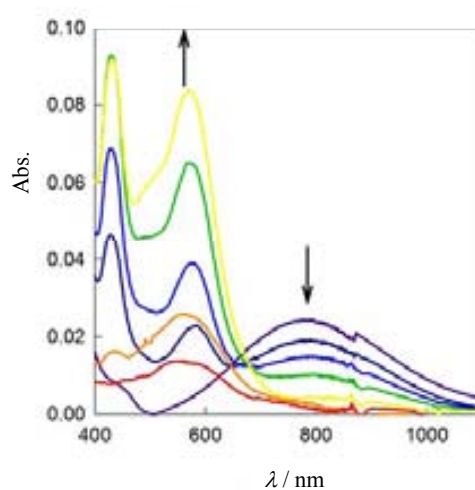


Figura 2.2 Evolución de los espectros de UV-Vis-NIR con la oxidación del compuesto 1 utilizando NOBF_4 .*

2.2.2.2. Caracterización electroquímica por Voltamperometría Cíclica.

Los valores de los potenciales medios del proceso de oxidación y de reducción de los compuestos **1** y **2** se muestran en la Tabla 2.1.* Éstos se han obtenido con un electrodo de Pt vs Ag/AgCl, en una mezcla de 1,2-diclorobenceno/acetonitrilo 95/5 y en diclorometano/acetonitrilo 9/1 para **1** y **2**, respectivamente, y con $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ 0,1 M como electrolito soporte.

* Experimentos realizados en la Universidad de Angers.

Tabla 2.1 Valores de los potenciales redox (en V, vs Ag/AgCl) de los compuestos **1** y **2**.

Compuesto	Reducción		Oxidación	
1 (Q-TTF-Q)	-0,33 / -0,40	-1,16	0,93	1,30
2 (Q-TTF)	-0,21	-1,20	0,74	1,11

La voltamperometría cíclica del compuesto **2** tiene dos ondas de oxidación monoeléctricas reversibles a $E_{ox1}^0 = + 0,74$ V y a $E_{ox2}^0 = + 1,11$ V correspondientes a la sucesiva generación del catión radical y del dicatión de la unidad de TTF. El proceso de reducción correspondiente a la unidad de *p*-bezoquinona consta de una primera onda de reducción monoeléctrica reversible a $E_{red1}^0 = -0,21$ V y de una segunda onda a $E_{red2}^0 = -1,20$ V. Por otra parte, en el compuesto **1** los potenciales de oxidación se desplazan a valores positivos ($E_{ox1}^0 = + 0,93$ y $E_{ox2}^0 = + 1,30$ V) debido al efecto atrayente de electrones de la unidad quinónica de más que tiene este compuesto. El primer proceso de reducción es reversible y se muestra como dos pasos consecutivos de reducción correspondientes a la generación de Q-TTF-Q^{•-} y Q^{•-}-TTF-Q^{•-} con potenciales redox $E_{red1}^0 = -0,33$ V y $E_{red1'}^0 = -0,40$ V, respectivamente. El segundo proceso es quasi-reversible y muestra una onda de reducción ancha correspondiente a la generación de Q^{2•-}-TTF-Q^{•-} y Q^{2•-}-TTF-Q^{2•-}, a un potencial de $-1,16$ V.

2.2.2.3. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Por RPE se pueden caracterizar solamente especies radicalarias. Afortunadamente, al poseer estos compuestos tanto un grupo dador como otro aceptor de electrones, podemos oxidarlos y reducirlos obteniendo a partir de ellos tanto cationes como aniones radicales y poder así caracterizarlos. El estudio del anión radical de la diquinona-TTF (**1**), que es la especie de valencia mixta, se presenta en detalle más adelante. Sin embargo, es importante estudiar también el catión radical de este compuesto, así como el anión y el catión radical de la monoquinona-TTF (**2**).

La presencia en la misma molécula de grupos dadores y aceptores de electrones nos permite realizar la formación sucesiva de sus correspondientes derivados cationes y aniones radicales mediante oxidación o reducción,

respectivamente. Así, el catión radical de la monoquinona-TTF (2^+), se ha obtenido *in situ* por oxidación electroquímica en una celda electroquímica plana acoplada a la cavidad del espectrómetro de RPE, aplicando un potencial de +0,9 V (*vs* Ag/AgCl), en diclorometano. Su espectro de RPE (Figura 2.3A) consiste en tres líneas como resultado del acoplamiento del electrón desapareado con los dos H quinónicos equivalentes, con un Factor de Landé g de 2,0075 y una constante de acoplamiento (a_H) de 0,46 Gauss.

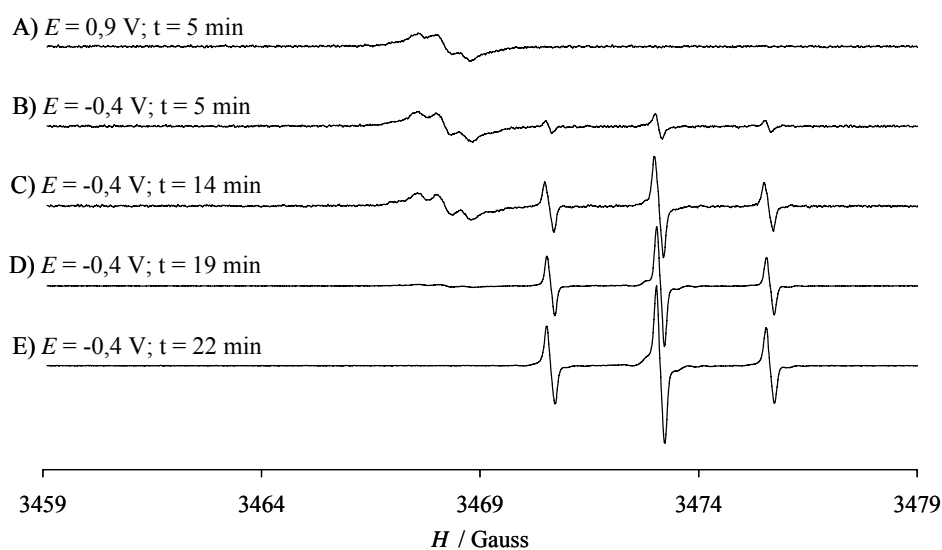


Figura 2.3 Evolución de los espectros de RPE del compuesto **2** oxidado electroquímicamente primero (A) y seguidamente reducido electroquímicamente (B-E).

Si se impone un potencial de reducción de -0,40 V (*vs* Ag/AgCl), provocamos la lenta desaparición de la señal correspondiente al catión radical, mientras que va apareciendo una señal correspondiente a la formación del anión radical ($Q^{\cdot-}$ -TTF), Figura 2.3B-E. Esta señal (Figura 2.3E) es la misma que la obtenida por reducción química, y consta de tres líneas bien resueltas ($g = 2,0047$; $a_H = 2,51$ G).

Se realizó el mismo proceso experimental con el compuesto **1**. El espectro de RPE para el catión radical 1^+ (Figura 2.4A) es un quintuplete no resuelto ($g = 2,0074$), mientras que el anión radical (Figura 2.4D) muestra un quintuplete ($g = 2,0048$; $a_H = 1,24$ G) con la segunda y la cuarta líneas considerablemente más anchas que las otras tres, lo que es indicativo de un proceso dinámico.

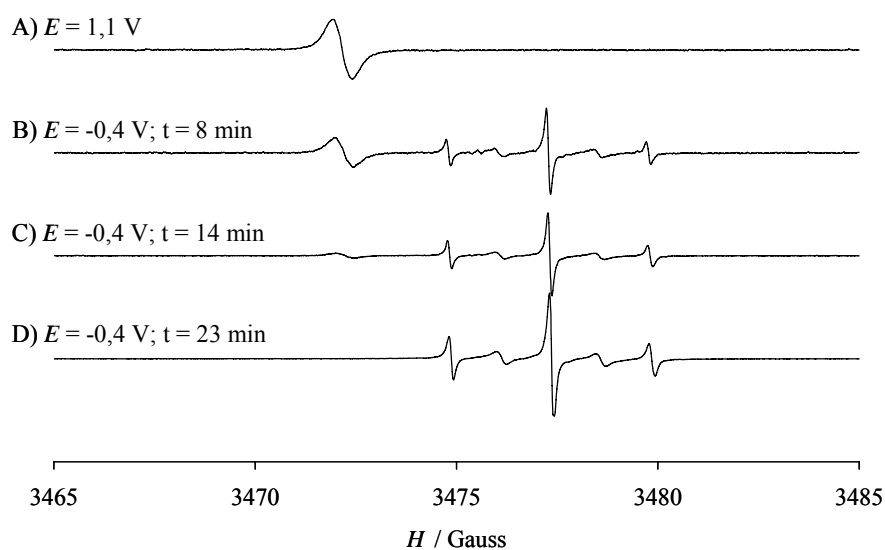


Figura 2.4 Evolución de los espectros de RPE del compuesto 1 oxidado primero electroquímicamente (A) y seguidamente reducido electroquímicamente (B-D).

Por otra parte, se ha conseguido un espectro de RPE con buena resolución a partir de una solución de la sal del catión radical $1^+\text{CF}_3\text{SO}_3^{-\dagger}$ en acetona (Figura 2.5), mostrando, ahora sí, un quintuplete bien resuelto centrado a $g = 2,0071$, con una constante de acoplamiento con los cuatro átomos de hidrógeno equivalentes del fragmento quinónico muy pequeña, de 0,36 G. Además, en condiciones mas drásticas de adquisición, se llegan a observar cuatro grupos de líneas debidas al acoplamiento hiperfino con el azufre ($a_s = 4,1$ G). En la Figura 2.5 se puede observar el espectro tanto experimental como el simulado. La intensidad de estas líneas es muy pequeña porque sólo acopla el isótopo 33 del azufre, que tiene un espín nuclear de $I = 3/2$, y está presente en la naturaleza en una proporción del 0,75 %. Tanto el factor g como la constante de acoplamiento con los azufres, son las habituales para los derivados de TTF.^{11,12}

[†] Compuesto obtenido en la Universidad de Angers.

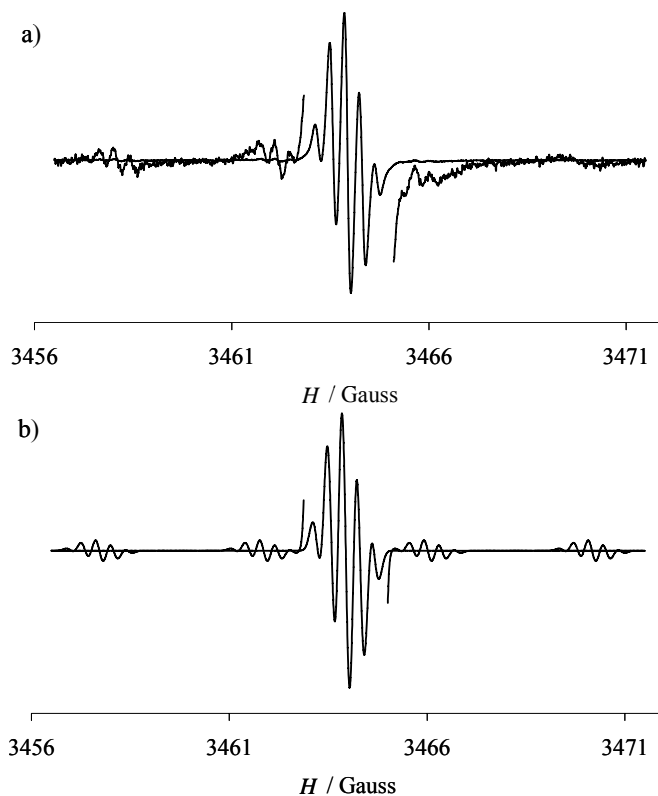


Figura 2.5 Espectro de RPE experimental (a) y simulado (b) de una solución de la sal de $I^+CF_3SO_3^-$ en acetona. En ambos casos se muestra el espectro normal y una ampliación de la intensidad en ~ 10 veces para poder observar las líneas debidas al acoplamiento con el azufre.

2.3. OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE LA ESPECIE DE VALENCIA MIXTA ANIÓN RADICAL DERIVADA DE 1.

Si se reduce la diquinona **1** al monoanión radical se obtiene una especie de valencia mixta en la que se podría inducir una Transferencia Electrónica Intramolecular a través del puente TTF. En este apartado se describe la obtención de esta especie de valencia mixta tanto en solución como en sólido, así como su estudio por RPE y UV-Vis-NIR.

2.3.1. Obtención de la especie de valencia mixta derivada de 1.

2.3.1.1. En solución.

El compuesto $1^{\cdot-}$ se obtuvo en disolución tanto por reducción química como electroquímica. La reducción electroquímica del compuesto y su caracterización por RPE se consiguió hacer simultáneamente utilizando una cubeta electroquímica

plana acoplada a la cavidad del espectrómetro de RPE, tal y como se ha explicado en el apartado anterior. Desgraciadamente, no se pudo obtener una reducción electroquímica a mayor escala en las condiciones de pureza deseadas y no se consiguió reproducir el quintuplete obtenido al principio. Además, con la cubeta especial utilizada no se podía realizar el estudio de la especie de valencia mixta a distintas temperaturas. Por todo esto se pensó en la reducción química como alternativa.

Los primeros intentos de reducción química se realizaron con potasio metálico en tetrahidrofurano, que es uno de los métodos habituales de reducción para obtener radicales orgánicos utilizado en el laboratorio de RPE. Durante la reducción se produjo la aparición de grumos verdes. Su espectro de RPE presentaba una línea de 7,3 Gauss de anchura y $g = 2,0051$, indicativo de un radical orgánico precipitado. Para evitar la precipitación, se probaron otros disolventes como el dimetiléter, y también la adición de éter corona 18 crown-6 para que el contracatión K^+ fuese más voluminoso, pero no se consiguió el objetivo propuesto en ningún caso.

Lo poco satisfactorio de los resultados anteriores nos llevó a cambiar de estrategia: la utilización como reductor de cobre metálico. Se escogió este método porque había un antecedente en el grupo donde el cobre metálico se había utilizado con éxito para reducir C_{60} ,¹³ y además, el poder reductor de éste era suficiente para reducir nuestro compuesto. La reducción del compuesto **1** con cobre metálico se realizó en diclorometano, que contenía bromuro de tetrafenilfosfonio (0,1 M), para que el contracatión voluminoso facilitara la solubilidad del anión radical formado. El resultado fue la obtención de una disolución verde cuyo espectro de RPE a temperatura ambiente es el de la Figura 2.6. Es importante puntualizar que aunque al principio la disolución era completamente transparente, con el tiempo también aparecía precipitado.

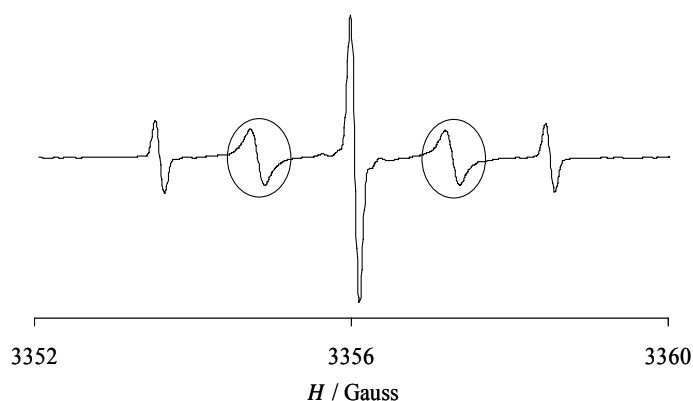


Figura 2.6 Espectro de RPE de una solución del compuesto $Q^{\bullet}-TTF-Q$ obtenido por reducción con Cu metálico en una disolución 0,1 M $P(C_6H_5)_4Br$ en CH_2Cl_2 .

El espectro obtenido, centrado a una g de 2,0048, consiste en cinco líneas de las que la segunda y cuarta son visiblemente más anchas que las otras tres. La separación entre las cinco es la misma (1,24 G) y la simetría del espectro parece indicar que se trata de una única especie. El espectro de un anión radical en el que no hubiese transferencia electrónica en la escala de tiempos de la RPE sería similar al del anión radical del compuesto modelo Q-TTF (**2**) (Figura 2.3E). Es decir, tres líneas con una intensidad 1:2:1 y una constante de acoplamiento hiperfino de unos 2,50 G correspondientes al acoplamiento del electrón con los dos hidrógenos equivalentes. El único espectro que presentaría cinco señales sería el del dianión dirradical correspondiente a la diquinona ($1^{2\bullet}$) en el caso que hubiese interacción magnética entre los dos electrones y se diese la condición de que $|J| \geq |a|$. Así, el espectro resultante sería de cinco líneas de la misma anchura, de intensidades 1:4.6:4:1 y con una constante de acoplamiento de 1,25 G (la constante mitad de la correspondiente al monoanión radical), que correspondería a la interacción del electrón con los cuatro hidrógenos del compuesto. En este caso, el espectro se mantendría sin variación significativa en un amplio intervalo de temperaturas.

El hecho de que en el espectro de la Figura 2.6 las líneas segunda y cuarta sean más anchas que las demás, es un claro indicio de la existencia de un proceso dinámico como el que daría una Transferencia Electrónica Intramolecular. La manera de comprobarlo es estudiar por RPE el comportamiento del radical en función de la temperatura. Este estudio se presenta más adelante. Una vez

conseguida de forma satisfactoria la reducción de Q-TTF-Q (**1**), con cobre metálico fue necesario optimizar la disolución para realizar su estudio por RPE.

2.3.1.2. *En sólido.*

Puesto que el método de reducción del compuesto **1** con cobre metálico era muy eficaz pero precipitaba fácilmente el anión radical formado, se decidió utilizarlo para intentar obtener cristales del compuesto **1**⁻. La obtención de cristales se planteó aprovechando un método ya utilizado en nuestro grupo para obtener cristales del anión radical del C₆₀.¹¹ Esta técnica consiste en poner unos miligramos de la muestra a reducir en una de las dos ramas de una celda en forma de H separadas por vidrio sinterizado. Después se añaden unos mililitros de una solución de electrolito en disolvente anhidro y desoxigenado en ambas ramas. Se introduce un hilo de cobre en el compartimiento opuesto de donde está la muestra para que el proceso de difusión y cristalización sea lento, y la celda se cierra.

Se montaron varias series de cristalizaciones con esta técnica, usando en todas ellas el mismo disolvente (diclorometano anhidro) y el mismo electrolito (P(C₆H₅)₄Br), variando tanto la concentración del compuesto **1** (entre 1×10⁻⁴ M y 1×10⁻³ M), como la del electrolito (entre 0,01 M y 0,15 M). En todos los experimentos aparecieron núcleos del producto reducido en la superficie del metal, que fueron creciendo como un sólido esponjoso de color verdoso-amarillento. La formación de sólido aumenta tanto con la concentración de diquinona como con la concentración de electrolito, pero en ningún caso se llegó a obtener monocristales.

La especie de valencia mixta en estado sólido se obtuvo a partir de la reducción, en las mismas condiciones que las expuestas, de una solución concentrada del compuesto **1**. Se centrifugó la solución con el sólido precipitado, se lavó varias veces con diclorometano y finalmente se secó.

2.3.2. Estudio de la especie de valencia mixta derivada de 1.

2.3.2.1. En solución.

La especie de valencia mixta derivada del compuesto **1** se ha estudiado en solución, mediante las técnicas espectroscópicas de Resonancia Paramagnética Electrónica y UV-Vis-NIR.

2.3.2.1.1. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Una vez conseguida de forma satisfactoria la reducción de Q-TTF-Q (**1**) con cobre metálico, fue necesario optimizar la disolución para realizar su estudio por RPE.

Tal vez una de las maneras más elegantes de confirmar la existencia de transferencias electrónicas en un compuesto de valencia mixta, sea seguir la evolución del espectro de RPE con la temperatura.

Sin embargo, conseguirlo no es fácil porque deben cumplirse una serie de requisitos que van a ser decisivos para el éxito del experimento. Primero, se necesita que la velocidad de transferencia sea del orden del tiempo de respuesta de la RPE, alrededor de 10^8 s^{-1} . Después, tenemos que ser capaces de variar la velocidad de transferencia de manera que podamos obtener espectros de RPE a velocidades tanto inferiores como superiores a ese tiempo de respuesta. Esto es fundamental ya que los espectros de RPE en cada uno de estos supuestos son muy diferentes y es esa diferencia precisamente la que nos permitirá caracterizar con precisión la transferencia electrónica. La modulación de la velocidad de transferencia se puede conseguir de varias maneras: variando el contracción utilizado, modificando la composición, polaridad y viscosidad del disolvente, etc., pero fundamentalmente se consigue variando la temperatura a la que se obtiene el espectro. Este hecho hace que haya que elegir el disolvente o mezcla de disolventes adecuado en función, entre otros requisitos, de que se mantenga en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas. También es muy importante que en todo este intervalo de temperaturas la disolución sea estable (evitar precipitaciones indeseadas, etc.) y que las características del disolvente (sobre todo las que puedan

influir en la adquisición del espectro) como la polaridad y la constante dieléctrica, sean las adecuadas.

Cloruro de metileno.

El primer estudio de la variación del espectro de RPE en función de la temperatura se muestra en la Figura 2.7, y se realizó con una disolución de $1^{\cdot-}$ obtenida en las mismas condiciones anteriores, es decir, en una disolución 0,1 M de $P(C_6H_5)_4Br$ en CH_2Cl_2 y utilizando cobre metálico como reductor.

En el experimento que se muestra en la Figura 2.7 se observa el comportamiento clásico de un fenómeno cinético y su efecto sobre la forma del espectro de RPE (ver Anexo II). A bajas temperaturas, a las que la velocidad de transferencia es inferior al tiempo de respuesta del espectrómetro de RPE, el sistema detecta el electrón desapareado como localizado en una u otra de las dos unidades quinónicas de la molécula, presentando un espectro similar al obtenido para $2^{\cdot-}$. Es decir, tres líneas con una intensidad relativa de 1:2:1 y una constante de acoplamiento de $a_H = 2,50$ G, correspondiente al acoplamiento del electrón con los dos hidrógenos de la unidad quinónica sobre la que está localizado. La constante de acoplamiento con los hidrógenos de la otra unidad es tan pequeña que no se aprecia. El anión radical $2^{\cdot-}$, obtenido de la misma manera, muestra siempre espectros de RPE de tres líneas 1:2:1 ($g = 2,0046$; $a_H = 2,50$ G) en todo el intervalo de temperaturas (220-310 K).

A medida que se aumenta la temperatura, la velocidad de la transferencia electrónica aumenta también, y se observa una modificación del espectro. Se ensanchan las líneas apareciendo fenómenos de ensanchamiento alternante, y, finalmente, acaban coalesciendo en un nuevo conjunto de líneas con una única constante de acoplamiento que es la mitad de la inicial. De acuerdo con esto, a temperaturas altas, como la velocidad de transferencia es superior al tiempo de respuesta del espectrómetro, sólo se detecta el electrón como deslocalizado entre los dos centros redox, es decir, va tan rápido de uno a otro que el espectro estará formado por cinco líneas, con una intensidad relativa de casi 1:4.6:4:1. Este espectro corresponde al acoplamiento del electrón con los cuatro H quinónicos de

la molécula, los cuales son ahora “dinámicamente equivalentes”, pero con una constante de acoplamiento la mitad que la anterior, $a_H = 1,25$ G.

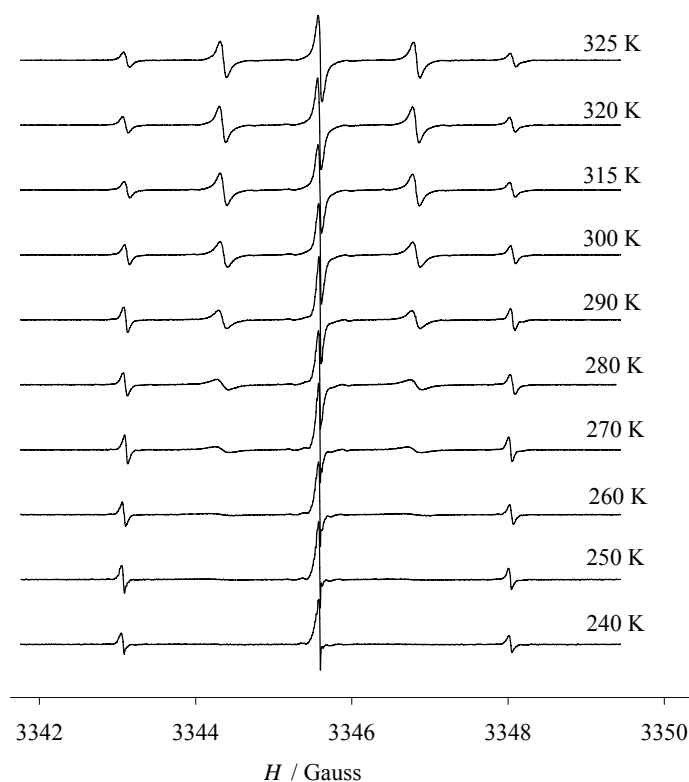


Figura 2.7 Espectros de RPE a distintas temperaturas de una solución del compuesto $Q^{\bullet-}$ -TTF-Q en una disolución 0,1 M $P(C_6H_5)_4Br$ en CH_2Cl_2 .

El estudio de la variación del espectro de RPE con la temperatura de la disolución de $1^{\bullet-}$ en CH_2Cl_2 nos ha permitido demostrar que podemos detectar la transferencia electrónica por RPE en nuestro compuesto, pero el CH_2Cl_2 no es el disolvente óptimo ya que, por un lado, no se puede llegar a alcanzar la temperatura para que se observe el espectro de cinco líneas de intensidad 1:4:6:4:1 y de igual anchura, y por otro lado, el compuesto poco a poco termina por precipitar. Si nos fijamos en la Figura 2.7, los espectros correspondientes a las temperaturas más bajas (240 K y 250 K) no son simétricos indicando la formación de precipitado durante la adquisición del espectro. Por este motivo, se decidió buscar un disolvente más adaptado a las especiales características del estudio, con las siguientes condiciones:

1. Tener un momento dipolar (μ) grande, mayor que el del diclorometano, con el fin de mejorar la solubilidad del anión radical.
2. Mantenerse en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas para poder estudiar el proceso, que va de la localización a la deslocalización del electrón, lo más completo posible.
3. Poseer una constante dieléctrica (ϵ) no excesivamente grande, para facilitar en lo posible la sintonización de la cavidad del espectrómetro.

Los disolventes elegidos se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Disolventes elegidos con sus correspondientes valores de μ , ϵ , P.F. y P. Eb.

	Diclorometano	<i>N,N</i> -Dimetilformamida	Acetato de etilo	2-Metil-2-propanol
P.F. (°C)	-95	-60,5	-84	25,5
P. Eb. (°C)	39,6	150	77	82
ϵ	8,9	38,2	6,1	10,9
μ	1,6	3,82	1,8	1,7

N,N-Dimetilformamida.

La *N,N*-dimetilformamida (DMF) tiene como ventaja presentar un intervalo de temperaturas muy amplio en el que es líquida y un momento dipolar, μ , bastante mayor que el CH_2Cl_2 , por lo que los problemas de precipitación se minimizan, pero la desventaja es que tiene una constante dieléctrica, ϵ , muy grande, haciendo muy dificultosa la sintonización de la cavidad del espectrómetro de RPE, lo que provoca la obtención de espectros de RPE de baja calidad.

El espectro obtenido es siempre de tres líneas, de lo que se deduce que con este disolvente la velocidad de transferencia electrónica es muy lenta.

Acetato de etilo.

Este disolvente, si lo comparamos con el CH_2Cl_2 , tiene un intervalo de temperaturas más amplio en el que se mantiene líquido, un momento dipolar, μ , un poco más alto y una constante dieléctrica, ϵ , menor, haciendo más fácil la sintonización de la cavidad del RPE. El bromuro de tetrafenilfosfonio no se

disuelve bien en acetato de etilo, por lo que, a saturación, se obtiene una concentración muy por debajo de 0,1 M. La disolución de la Q-TTF-Q es lenta, pero el anión radical formado no da tantos problemas de precipitación. Los espectros obtenidos con este disolvente se muestran en la Figura 2.8. Se puede observar cualitativamente que la velocidad de la transferencia en este caso es rápida, ya que a altas temperaturas se obtiene un espectro de cinco líneas perfecto, mientras que a bajas temperaturas no se llegan a alcanzar nunca condiciones de completa localización del electrón.

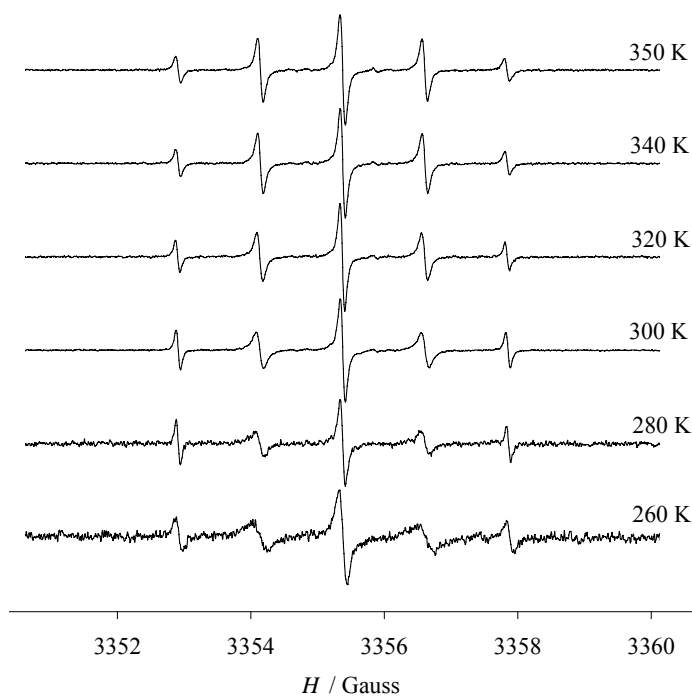


Figura 2.8 Espectros de RPE a distintas temperaturas de una solución del compuesto $Q^{\cdot-}$ -TTF-Q en acetato de etilo y $P(C_6H_5)_4Br$.

2-Metil-2-propanol (terc-Butanol).

Este disolvente tiene un momento dipolar, μ , y una constante dieléctrica, ϵ , parecidos a los del diclorometano, pero un punto de ebullición del doble. La Q-TTF-Q y el bromuro de tetrafenilfosonio también cuestan de disolver, pero se consigue disolver una parte utilizando ultrasonidos.

Los espectros obtenidos a distintas temperaturas se muestran en la Figura 2.9. A diferencia del acetato de etilo, en *terc*-butanol el comportamiento es mejor a bajas temperaturas, llegándose a observar perfectamente el espectro de tres líneas,

mientras que a temperaturas altas no se consigue obtener el espectro de cinco líneas de intensidad 1:4:6:4:1 y de igual anchura.

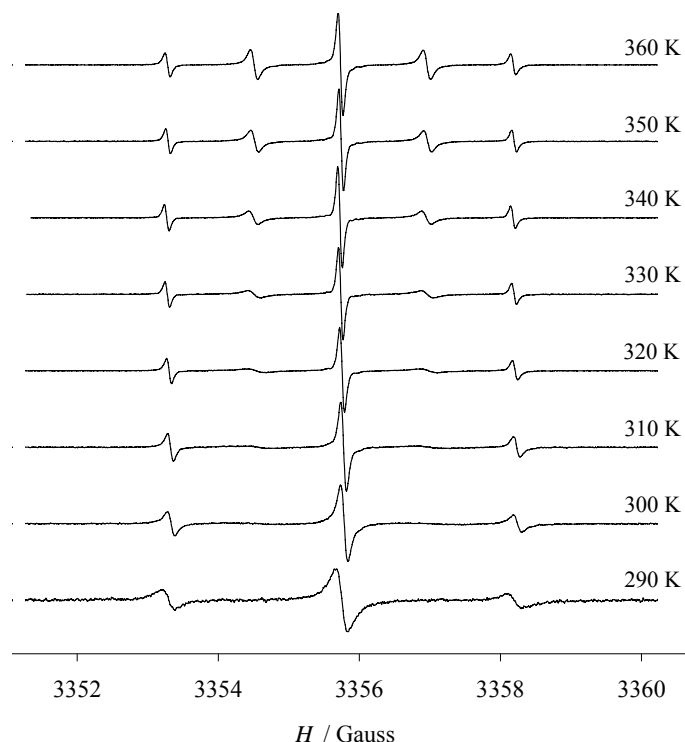


Figura 2.9 Espectros de RPE a distintas temperaturas de una solución del compuesto $Q^{\bullet-}$ -TTF-Q en *tert*-butanol y $P(C_6H_5)_4Br$.

Mezclas de Acetato de etilo y *tert*-Butanol.

Con el propósito de integrar el efecto aparentemente contrario que presentan los dos disolventes (acetato de etilo y *tert*-butanol), se preparó la reducción de la Q-TTF-Q en distintas mezclas de ambos. Los mejores resultados se obtuvieron con una proporción 10:1 de acetato de etilo/*tert*-butanol, con la que finalmente se conseguía solucionar de forma satisfactoria los problemas de precipitación del anión radical, a la vez que se lograba modular la velocidad de transferencia electrónica. En estas condiciones se pudo estudiar por RPE el proceso completo, como se muestra en la Figura 2.10.

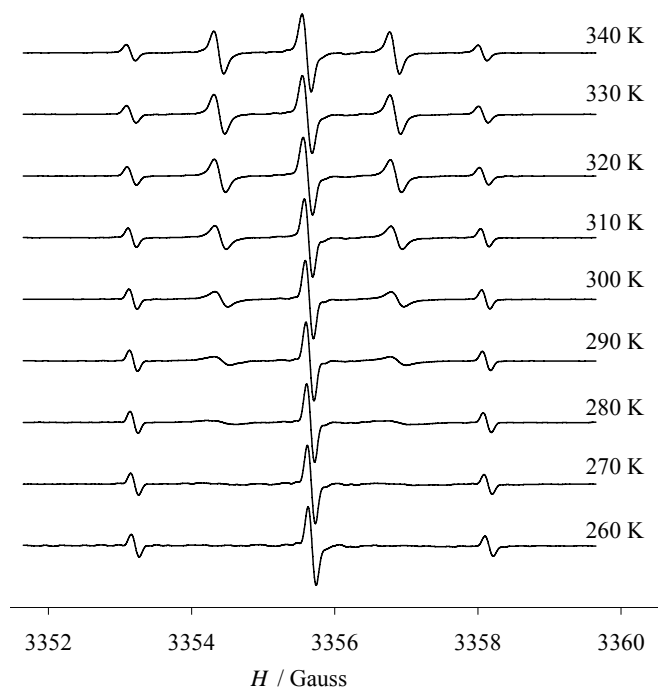


Figura 2.10 Espectros de RPE a distintas temperaturas de una solución del compuesto $Q^{\bullet-}$ -TTF-Q en acetato de etilo/terc-butanol 10:1 y $P(C_6H_5)_4Br$.

2.3.2.1.1.a. Determinación de las constantes de velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular.

Una vez optimizado el proceso de obtención de espectros se puede determinar la velocidad de Transferencia Electrónica Intramolecular a cada temperatura. Este es un dato fundamental para calcular los parámetros termodinámicos del proceso.

Para realizar el cálculo se simula cada espectro mediante la adaptación a nuestro caso particular del programa ESREXN desarrollado por Heinzer.¹⁴ En el programa se introduce el número de grupos de núcleos equivalentes con constantes de acoplamiento distintas, el número de “configuraciones” (dos, cuando el electrón está en un extremo y cuando está en el otro extremo de la molécula), el número de núcleos equivalentes de cada grupo con su espín nuclear correspondiente y la constante de acoplamiento del electrón con los núcleos de cada grupo cuando éste está localizado en uno u otro extremo de la molécula, así como la anchura de línea. Este programa tiene en cuenta la dinámica del proceso de intercambio intramolecular de radicales en solución, y nos permite determinar la velocidad de

transferencia por comparación entre los espectros calculados y los obtenidos experimentalmente. La comparación de espectros y las velocidades obtenidas se muestran en la Figura 2.11.

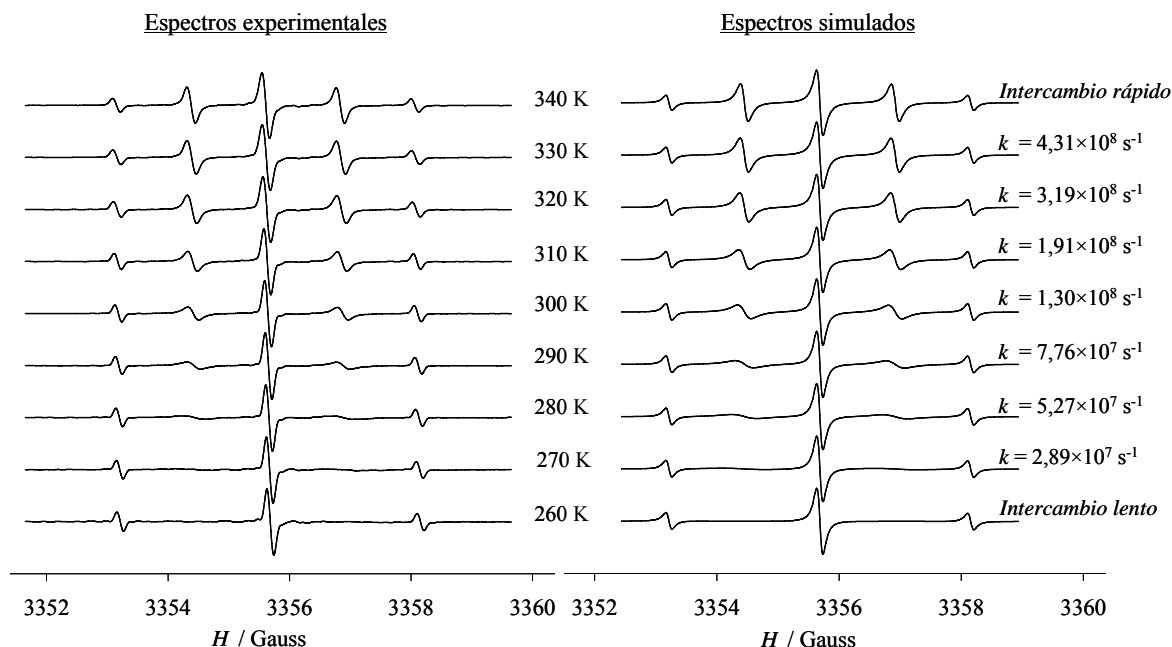


Figura 2.11 Espectros de RPE experimentales y simulados a distintas temperaturas de una solución de $Q^{\cdot-}$ -TTF- Q en acetato de etilo/terc-butanol 10:1 y $P(C_6H_5)_4Br$.

2.3.2.1.1.b. Cálculo de los parámetros termodinámicos del proceso de transferencia electrónica.

A partir de las constantes de velocidad obtenidas, se puede calcular la barrera de energía térmica de la transferencia electrónica, ΔG^* , la entropía, ΔS^* y la entalpía, ΔH^* . Consideremos la ecuación de Eyring de la teoría del estado de transición:¹⁵

$$k = k \frac{\kappa T}{h} \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} \quad (2.1)$$

donde,

k , es la constante de velocidad de primer orden, en s^{-1} .

κ , el coeficiente de transmisión (la fracción de moléculas que habiendo alcanzado el estado de transición, proceden al producto); normalmente se asume como 1 (sistema adiabático).

κ , es la constante de Boltzmann $1,380 \times 10^{-16}$ ergs·K⁻¹.

h , es la constante de Planck $6,626 \times 10^{-27}$ ergs·s.

R , es la constante universal de los gases $1,987$ cal·K⁻¹·mol⁻¹.

T , es la temperatura en grados K.

ΔG^* , es la energía libre de activación en cal·mol⁻¹.

Si a partir de la ecuación 2.1 se representa $\log(k/T)$ versus $1/T$ (Figura 2.12), por medio de la pendiente se puede calcular:

$$\Delta H^* = - 4,576 \times \text{pendiente} \quad (2.2)$$

de manera que ya podemos calcular ΔS^* como:

$$\Delta S^* = 4,576 \log(k/T) + (\Delta H^*/T) - 47,22 \quad (2.3)$$

Finalmente, se calcula ΔG^* como:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (2.4)$$

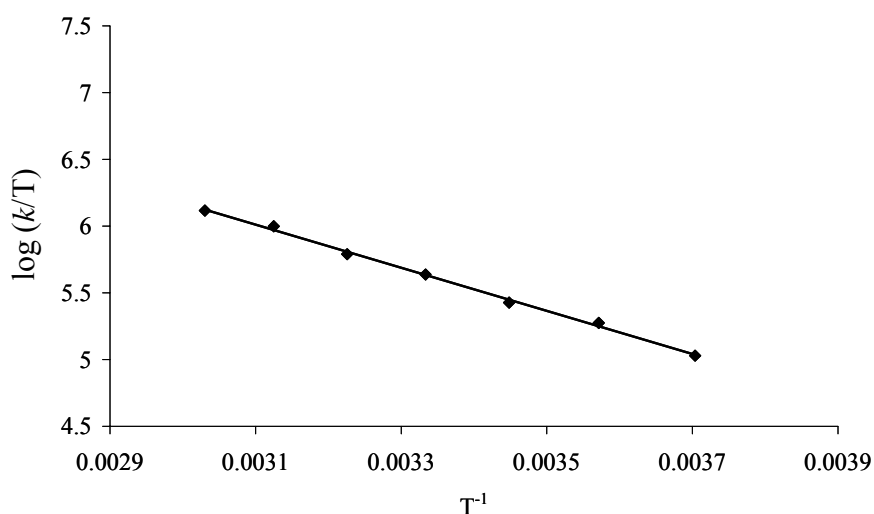


Figura 2.12 Representación del $\log(k/T)$ de los espectros simulados de RPE de una solución de $Q^{\cdot-}$ -TTF- Q en acetato de etilo/terc-butanol 10:1 y $P(C_6H_5)_4Br$, versus T^{-1} .

Los errores asociados a cada magnitud termodinámica obtenida, se han calculado teniendo en cuenta el error de la temperatura en $\pm 0,1$ K, mientras que el error asociado a la constante de velocidad k se ha calculado para cada velocidad concreta teniendo en cuenta la mayor o menor influencia de ésta en la adquisición

de cada espectro, calculando el error de la velocidad en una variación de 0,0005 en la intensidad de la altura.

Una manera de visualizar la diferencia de sensibilidad del espectro con la velocidad de transferencia, es representar frente a ésta la evolución de alguno de sus parámetros característicos, como por ejemplo la intensidad de la señal. Si representamos el $\log k$ en función de la intensidad de una de las señales del espectro, la segunda por ejemplo, vemos que se ajusta a una sigmoidea simétrica (Figura 2.13). De este gráfico se deduce que tanto a velocidades bajas como altas, la sensibilidad es menor y, por lo tanto, el error en la medida mayor que en la zona central de la gráfica, correspondiente a velocidades intermedias.

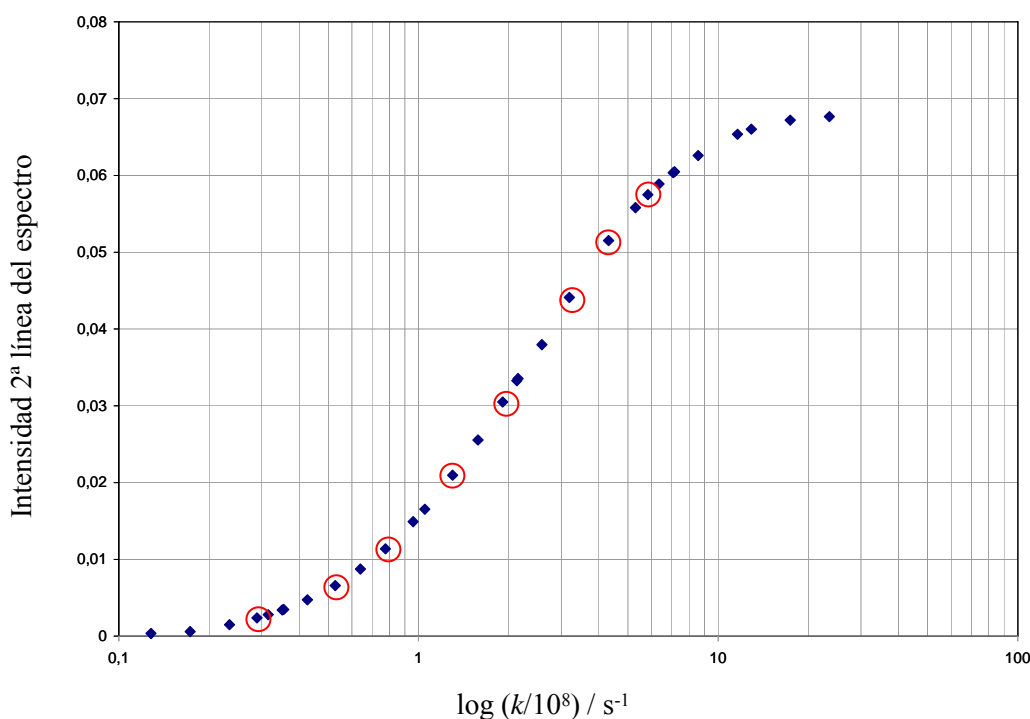


Figura 2.13 Representación del aumento de la intensidad de la segunda línea de los espectros de RPE de Q-TTF-Q reducida con Cu en acetato de etilo/terc-butanol 10:1 frente al $\log(k/10^8)$.

Los datos de la velocidad de transferencia con su error correspondiente se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Datos de la velocidad k de transferencia electrónica con su error correspondiente para los espectros de RPE de I^- en acetato de etilo/*terc*-butanol 10:1.

T (K)	k (s ⁻¹)	% error
270	0,289(± 0,031)×10 ⁸	10,70
280	0,527(± 0,027)×10 ⁸	5,12
290	0,776(± 0,026)×10 ⁸	3,35
300	1,30(± 0,03)×10 ⁸	2,31
310	1,91(± 0,036)×10 ⁸	1,88
320	3,19(± 0,06)×10 ⁸	1,88
330	4,31(± 0,095)×10 ⁸	2,20
340	5,83(± 0,17)×10 ⁸	3,00

A partir de los datos de la temperatura y de la constante de velocidad de la transferencia electrónica, y con el programa estadístico SYSTAT se obtiene una recta de regresión con un coeficiente de correlación lineal de 0,998. De la pendiente de esta recta se obtiene un valor de $\Delta H^* = 7,3 \pm 0,5 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El valor de la entropía es de $\Delta S^* = 3,3 \pm 1,7 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, y la energía libre de Gibbs de $\Delta G^* (300 \text{ K}) = 6,4 \pm 1,0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.3.2.1.1.c. Efecto del disolvente en la modulación de la velocidad de transferencia electrónica.

Observando los espectros de la Figura 2.14, se puede apreciar de forma cualitativa que, comparando la forma del espectro a la misma temperatura (300 K), la mayor velocidad de transferencia electrónica se consigue en diclorometano, le siguen a corta distancia el acetato de etilo y la mezcla de acetato de etilo con *terc*-butanol, siendo más lenta la velocidad en *terc*-butanol y más aún en dimetilformamida.

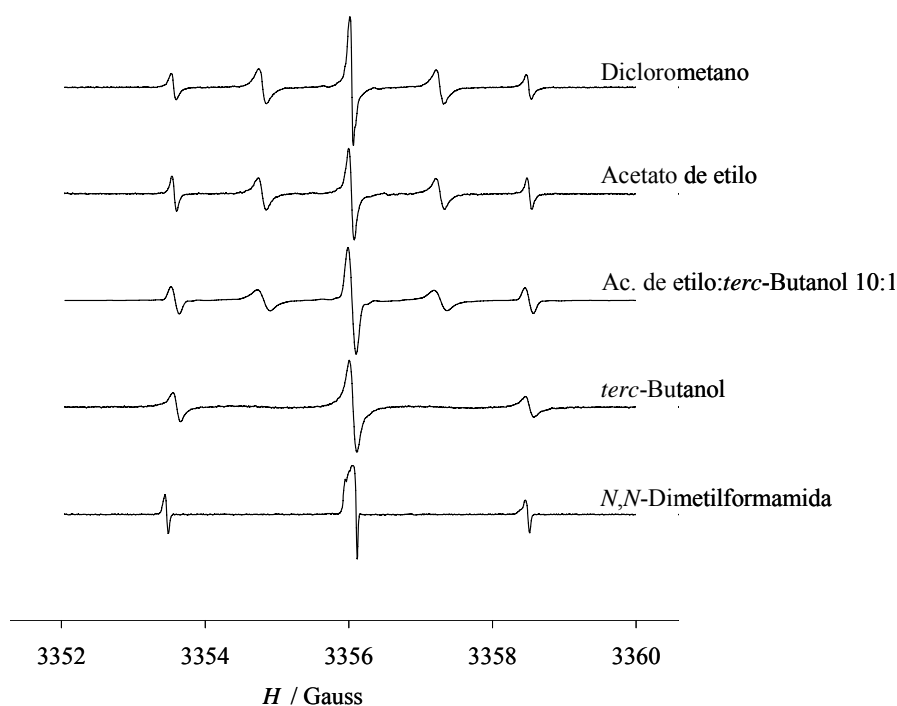


Figura 2.14 Espectros de RPE del compuesto Q^{\bullet} -TTF- Q en distintos disolventes, a 300 K.

En la Tabla 2.4 viene recogido para cada disolvente, la velocidad de transferencia electrónica así como la barrera energética calculada.

Tabla 2.4 Relación de los distintos disolventes en los que se ha realizado el estudio de I^{\bullet} por RPE en función de la temperatura, con la constante de velocidad de transferencia y la barrera de energía térmica, ΔG^* . El error de la determinación de ΔG^* oscila entre el 10 y el 25 %.

Disolvente	k (s^{-1}) a 300 K	ΔG^* (Kcal/mol)
Diclorometano	$2,83(\pm 0,06)\times 10^{+8}$	5,9
Acetato de etilo	$2,10(\pm 0,04)\times 10^{+8}$	6,1
Ac. etilo/ <i>t</i> -but. 10:1	$1,30(\pm 0,03)\times 10^{+8}$	6,4
<i>terc</i> -Butanol	$0,289(\pm 0,031)\times 10^{+8}$	7,26
<i>N,N</i> -Dimetilformamida	<i>Intercambio lento</i>	-

Efectivamente, en la Tabla 2.4 se puede observar que la velocidad más rápida se consigue en diclorometano, mientras que la más lenta en *N,N*-Dimetilformamida. A pesar del importante error en el cálculo en alguno de los disolventes, en que el proceso de transferencia es incompleto, se confirma que

cuanto mayor es la barrera energética, menor es la velocidad de la transferencia electrónica intramolecular a una determinada temperatura, tal como era de esperar.

2.3.2.1.2. Espectroscopía de UV-Vis-NIR.

Una vez demostrada por RPE la existencia de Transferencia Electrónica Intramolecular activada térmicamente en el compuesto **1**⁻, se procedió a estudiar el mismo fenómeno por fotoactivación.

Se obtuvo el anión radical de los compuestos **1** y **2** con el sistema de reducción optimizado para realizar los estudios por RPE (cobre metálico y 0,1 M de P(C₆H₅)₄Br en diclorometano), siguiéndose el proceso de reducción *in situ* por UV-Vis-NIR a lo largo del tiempo.

Reducción del compuesto 2.

Con el fin de poder comparar los resultados entre la reducción de la monoquinona **2** y la diquinona **1**, primero mostraremos el estudio realizado con el compuesto **2**, utilizando como disolvente diclorometano (Figura 2.15).

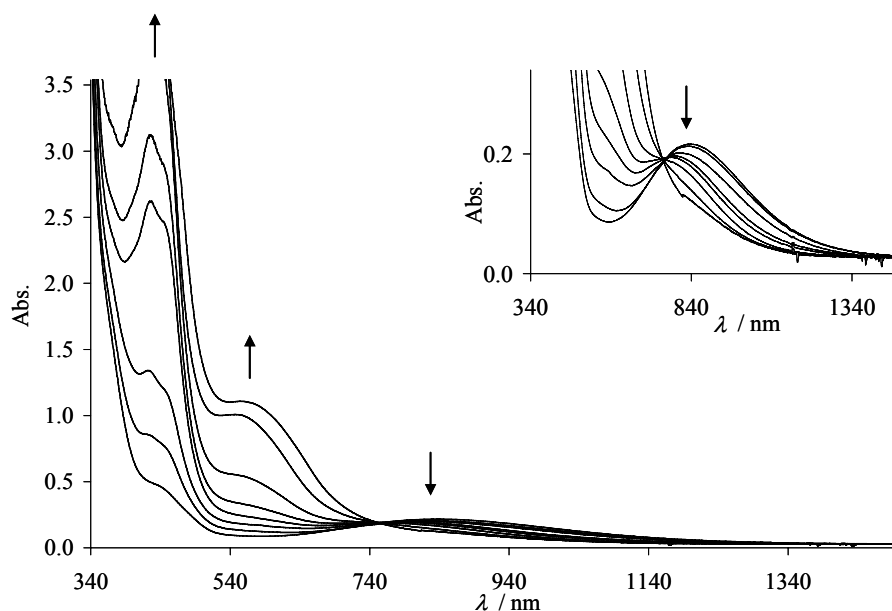


Figura 2.15 Evolución de los espectros de absorción UV-Vis-NIR del compuesto **2** con el tiempo de reducción. Está insertada una ampliación.

Si nos fijamos en el resultado obtenido, se observa que, a medida que avanza la reducción, la banda de transferencia de carga centrada en 847 nm de la

monoquinona neutra va disminuyendo, mientras que crecen unas bandas centradas en 550 nm y en 425 nm, ambas asociadas al anión radical de la monoquinona.¹⁶ Al final de la reducción, ha desaparecido totalmente la banda centrada en 847 nm, mientras que es máxima la de 550 nm y la de 425 nm.

Reducción del compuesto 1.

El estudio de la reducción de la diquinona por UV-Vis-NIR se realizó en las mismas condiciones que en la monoquinona, con diclorometano como disolvente. En la Figura 2.16 se observa que al principio de la reducción, la banda de transferencia de carga dador-aceptor centrada en 782 nm disminuye, mientras que aparece y aumenta un hombro a 530 nm y aumenta una banda a 425 nm. También se aprecia la formación de un hombro ancho alrededor de 1290 nm, que se asocia a la banda de intervalencia ya que en el espectro del anión radical de la monoquinona $2\dot{-}$ no aparece, siendo además esa zona del infrarrojo cercano la habitual para este tipo de transiciones.

A medida que avanza la reducción, desgraciadamente comienza a enturbiarse la disolución por efecto de la precipitación del anión radical. Este efecto, que ya era limitante en el estudio por RPE, aquí es crucial puesto que mínimos cambios en la transparencia de la solución tienen un importante efecto en la disminución de la transmitancia, modificando los resultados. A pesar de todo, lo más importante es que se aprecia la aparición de la banda de intervalencia (Figura 2.16). Se realizó el mismo proceso de reducción utilizando como disolvente acetato de etilo o mezclas de acetato de etilo y diclorometano, con una concentración del compuesto del mismo orden, y con el electrolito a saturación, pero no se consiguió una mejoría. Utilizando mezclas de acetato de etilo/*terc*-butanol o sólo *terc*-butanol, la solubilidad de la diquinona es demasiado pequeña como para realizar el estudio, a parte que el hecho de que el electrolito se disuelva tan poco (a saturación) hace que la reducción sea muy lenta y lo poco que se forma de la especie de valencia mixta no se detecte por UV-Vis-NIR, mostrando una sensibilidad menor que la RPE. Esto mismo pasa con el acetato de etilo o mezclas de acetato de etilo y diclorometano.

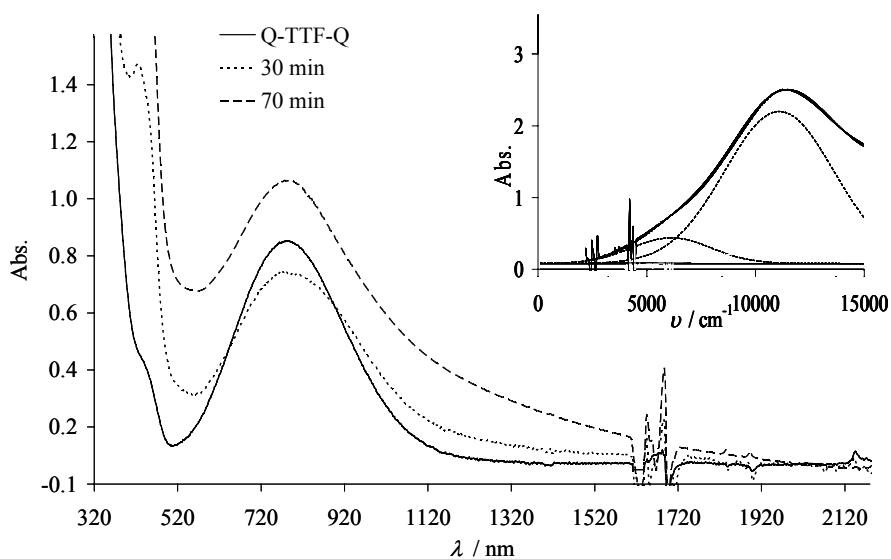


Figura 2.16 Evolución de los espectros de UV-Vis-NIR del compuesto **1** en diclorometano con el tiempo de reducción. Está insertada la deconvolución de la zona del NIR, en cm^{-1} .

Una manera de corroborar la aparición de la banda de intervalencia es deconvolucionar uno de los espectros iniciales de la reducción, cuando aún no han aparecido signos de precipitación. El espectro deconvolucionado de **1** + **1^{•-}**, representado en cm^{-1} para una mejor visualización, se muestra insertado en la Figura 2.16. Se aprecia claramente que el espectro de **1** + **1^{•-}** muestra una banda a 7750 cm^{-1} (1290 nm), que no aparece en el espectro correspondiente al compuesto neutro puro.

2.3.2.2. En sólido.

2.3.2.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo.

La banda de tensión del carbonilo de una monoquinona, que aparece típicamente alrededor de 1675 cm^{-1} , desaparece con la reducción y surgen nuevas bandas a frecuencia inferior debidas a la semiquinona, con un desplazamiento de normalmente unos 150 cm^{-1} (1525 cm^{-1}) para la nueva banda de mayor intensidad.^{16,17} También se observa este gran desplazamiento en el caso de una diquinona cuyo anión radical esté localizado respecto la escala de tiempo de la técnica. Si se reduce más el sistema hasta el dianión, otras nuevas bandas de menor energía reemplazan las de la semiquinona.

En el caso de una diquinona cuyo anión radical esté deslocalizado respecto al tiempo de respuesta del IR, es decir, que el electrón añadido esté deslocalizado por toda la molécula, entonces éste se deslocaliza entre cuatro carbonilos en lugar de sólo dos como en un anión radical localizado de una diquinona o en una monoquinona. Es por eso que el valor del desplazamiento de las frecuencias de tensión del carbonilo en el anión radical deslocalizado de una diquinona es menor que en los otros dos casos, por ejemplo del orden de unos 90 cm^{-1} respecto a la banda de mayor intensidad (de 1672 a 1581 cm^{-1}).^{1c} Si el electrón estuviese localizado en una quinona, se vería banda de tensión del carbonilo correspondiente a la quinona ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ o 1672 cm^{-1}) así como la banda correspondiente a la semiquinona ($\sim 1505\text{ cm}^{-1}$ o 1520 cm^{-1}).^{1b,1c} Si se reduce el anión deslocalizado a dianión, el desplazamiento de las nuevas bandas es ahora de unos 50 cm^{-1} .^{1c}

En el espectro de IR del compuesto neutro **1** en KBr (insertado en la Figura 2.17), se puede observar que la banda de tensión del carbonilo a 1656 cm^{-1} , es reemplazada por otras hacia 1584 , 1615 y 1633 cm^{-1} en la especie reducida $\text{Q}^{\cdot-}\text{-TTF-Q}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$, (Figura 2.17). La banda de mayor intensidad, centrada en 1584 cm^{-1} (con un desplazamiento de 72 cm^{-1}) es claramente indicativa de la existencia de la especie anión radical con el electrón deslocalizado respecto al tiempo de respuesta de la técnica, por ser un desplazamiento mucho menor que en un sistema localizado y porque si el electrón estuviese localizado en una quinona, se vería la banda de tensión del carbonilo correspondiente a la quinona, en nuestro caso 1656 cm^{-1} , así como la correspondiente a la semiquinona, entre 1526 y 1506 cm^{-1} , suponiendo un desplazamiento de entre 130 y 150 cm^{-1} , y no se observan ninguna de estas bandas.

Por otro lado, tampoco se ven bandas correspondientes al dianión, puesto que la banda de 1584 cm^{-1} se vería reemplazada por otras de menor energía centradas entre 1544 i 1534 cm^{-1} , teniendo en cuenta un desplazamiento de entre 40 y 50 cm^{-1} . Por otra parte, en la Figura 2.17 también se puede observar la aparición de bandas características del enlace P-C entre 650 y 750 cm^{-1} , debidas a la existencia del contraión $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$.

Por todo esto, se demuestra que el compuesto es anión radical, y además que está deslocalizado respecto el tiempo de respuesta del IR (10^{13} s^{-1}).

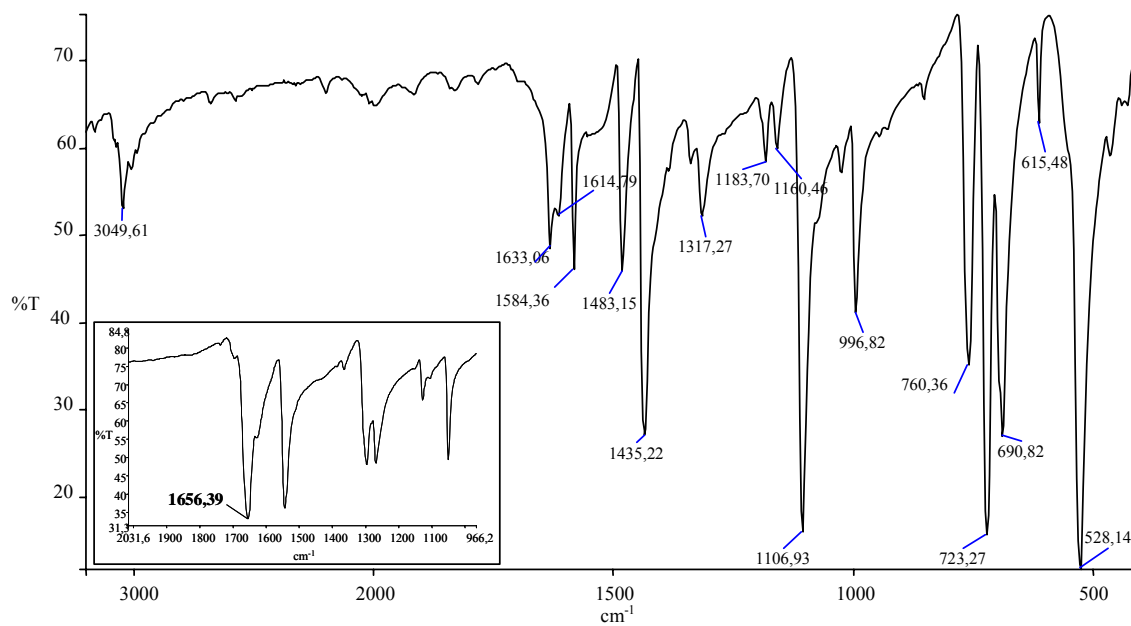


Figura 2.17 Espectro de IR del sólido de la especie $Q^{\bullet-}\text{-TTF-Q}^{\bullet}\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$, en KBr. Está insertado el espectro de IR de la diquinona 1 neutra, en KBr.

2.4. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

▪ Se ha obtenido y estudiado la especie de valencia mixta anión radical derivada de la diquinona Q-TTF-Q **1** ($1^{\cdot-}$). Se ha observado y caracterizado la Transferencia Electrónica Intramolecular entre los dos centros electroactivos por RPE en solución, obteniéndose el valor de la barrera de energía térmica (ΔG^*) del sistema. También se ha determinado que la velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular depende del disolvente.

▪ Debido a la gran insolubilidad de $1^{\cdot-}$ no se ha podido obtener cuantitativamente el valor teórico de la interacción electrónica entre los dos grupos electroactivos V_{ab} a partir de la característica banda de intervalencia que se observa en el espectro UV-Vis-NIR.

▪ Se ha observado y estudiado también la TEI en estado sólido, por IR.

▪ Se ha generado y estudiado como patrón la especie anión radical derivada de la quinona Q-TTF **2** ($2^{\cdot-}$).

▪ Estos estudios nos han permitido demostrar por primera vez que el TTF es un buen puente molecular para mediar Transferencias Electrónicas Intramoleculares.

2.5. BIBLIOGRAFÍA.

1. a) T. H. Jozefiak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6560. b) T. H. Jozefiak, J. E. Almlöf, M. W. Feyereisen, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4105. c) J. E. Almlöf, M. W. Feyereisen, T. H. Jozefiak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1206. d) L. L. Miller, C. A. Liberko, *Chem. Mater.* **1994**, *2*, 339. e) S. F. Rak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1388.
2. Landolt-Börnstein, New series **1986**, *11/17e*, 206.
3. M. Dekker, *Organic conductors. Fundamentals and applications*, Ed. J. P. Farges, New York, **1994**.
4. a) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 589. b) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1372.
5. M. R. Bryce, *Adv. Mater.* **1999**, *1*, 11.
6. N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527.
7. N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2765.
8. F. Dumur, N. Gautier, N. Gallego-Planas, Y. Sahin, E. Levillain, N. Mercier, P. Hudhomme, M. Masino, A. Girlando, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2164.
9. J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730.
10. D. R. Talham, L.-K. Chou, M. A. Quijada, M. B. Clevenger, G. F. Oliviera, K. A. Abboud, D. B. Tanner, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 530.
11. L. Cavara, F. Gerson, D. O. Cowan, K. Lerstrup, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 141.
12. C. Rovira, J. Veciana, N. Santaló, J. Tarrés, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3307.
13. A. Pérez-Benítez, C. Rovira, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1157.

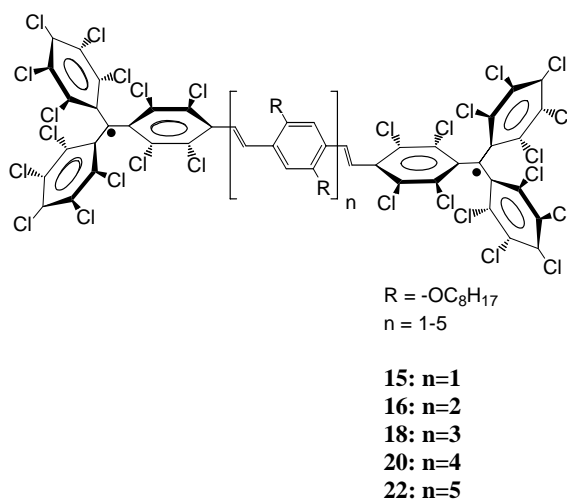
14. a) J. Heinzer, *Mol. Phys.* **1971**, 22, 167. b) J. Heinzer, *Quantum Chemistry Program Exchange* **1972**, 209. c) Agradezco al Profesor A. Lund el facilitarnos el programa ESREXN de Heinzer.
15. A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical data, Techniques, and References*, Wiley-Interscience Publication, New York, **1972**.
16. X. Zhao, H. Imahori, C.-G. Zhan, Y. Sakata, S. Iwata, T. Kitagawa, *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 622.
17. a) B. R. Clark, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 69, 181. b) D. H. Eargle, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1295.

Capítulo 3.

Estudio de oligo(p-fenilenvinilenos) como hilos moleculares, en especies de valencia mixta con radicales perclorotrifenilmetilo como unidades electroactivas.

3.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de una nueva serie de compuestos birradicalarios **15**, **16**, **18**, **20** y **22** con puentes oligo(*p*-fenilenvinileno) de longitud creciente con un radical perclorotrifenilmetílico (PTM) en cada extremo del puente, como unidad electroactiva (Esquema 3.1).



Esquema 3.1

La unidad radicalaria PTM utilizada como centro electroactivo es altamente persistente y debe su extraordinaria estabilidad a la protección estérica que le confiere la existencia de sustituyentes voluminosos como el cloro en todas las posiciones *orto*- de los tres anillos bencénicos. En disolución, éstos se mantienen

inertes a la acción de los disolventes y al oxígeno, descomponiendo únicamente por acción de la luz.¹ La protección estérica del carbono metílico no sólo es responsable de la estabilidad del radical, sino también de la estabilidad de, especialmente, la especie aniónica que se deriva de estos radicales² (Figura 3.1).

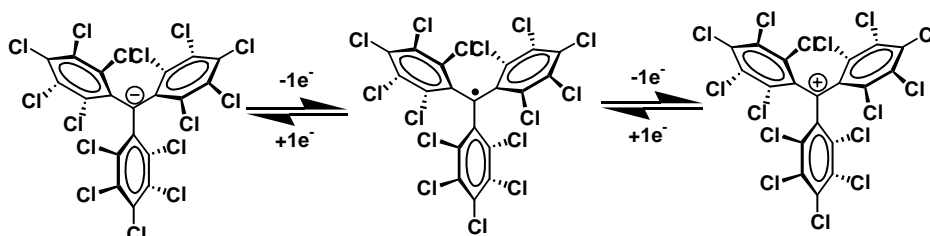


Figura 3.1 Especies iónicas formadas mediante la reducción y/o oxidación reversible del radical perclorotrifenílmetilo (PTM).

El objetivo principal del trabajo expuesto en este capítulo es obtener las especies de valencia mixta derivadas de **15**, **16**, **18**, **20** y **22**, y en ellas, primero, ver si existe o se puede detectar una Transferencia Electrónica Intramolecular (TEI) y, segundo, si ésta se detecta, estudiar el efecto del aumento de la distancia entre los dos centros electroactivos en la velocidad de Transferencia Electrónica Intramolecular, así como el comportamiento de los puentes oligo(*p*-fenilenvinileno) como cables moleculares.

Como antecedente se conocía que el birradical (*E,E*)-*p*-divinilbenceno- β,β -ileno bis[4-tetradecaclorotrifenílmetilo] (**14**) estudiado en el grupo anteriormente³ (Figura 3.2) había dado un excelente resultado en el estudio de la TEI en su especie de valencia mixta ya que se pudo estudiar el proceso tanto activado óptica como térmicamente mediante espectroscopía UV-Vis-NIR y de RPE, respectivamente.

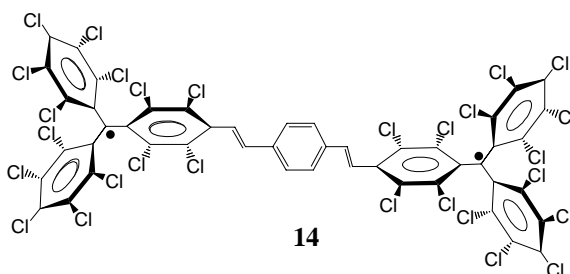


Figura 3.2 Birradical **14**.

Con tal de evitar los problemas de solubilidad de las moléculas, a medida que aumenta el peso molecular del oligo(*p*-fenilenvinileno),⁴ se planteó la síntesis de especies birradicalarias con dos substituyentes O-alquílicos en cada unidad bencénica del puente.

Para el estudio de la TEI se han obtenido todas las especies de valencia mixta anión radical derivadas de los birradicales **14**, **15**, **16**, **18**, **20** y **22**, las cuales se han estudiado tanto por UV-Vis-NIR como por RPE. Es de destacar que hay pocos trabajos realizados sobre transferencias electrónicas a través de puentes oligo(*p*-fenilenvinileno).^{5, 6, 7} Además, en estos trabajos, los estudios de la Transferencia Electrónica Intramolecular de los distintos compuestos se ha realizado midiendo la velocidad de la separación y/o recombinación de cargas de los compuestos fotoexcitados, en el estado excitado. Es decir, que la transferencia electrónica tiene lugar en el estado excitado. Y, es importante mencionar que, aunque se ha realizado algún estudio de transferencias electrónicas activadas térmicamente en el estado fundamental utilizando la RPE,^{8,9} no se había realizado nunca antes un estudio completo en una serie de moléculas como el realizado en esta Tesis.

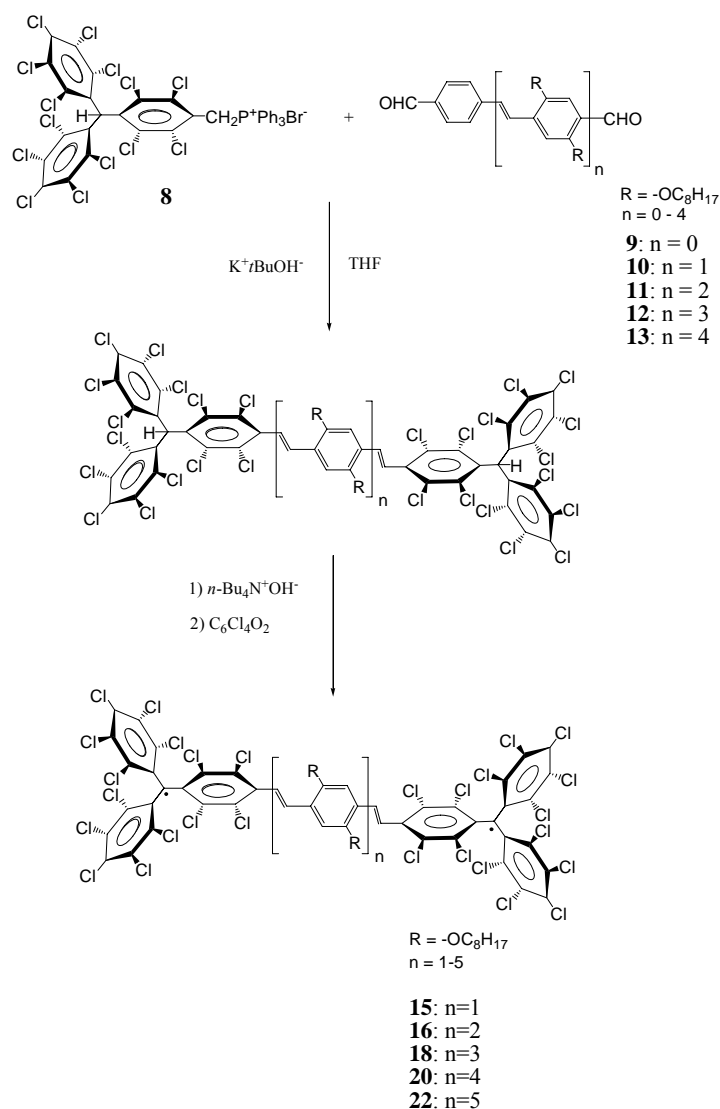
El disolvente en el que se encuentran las moléculas tiene un efecto determinante en la velocidad de la transferencia electrónica. Por ello se consideró interesante el estudio por RPE de la TEI estimulada térmicamente en el anión radical derivado del birradical **15**, en varios disolventes. El objetivo de este estudio es determinar la influencia en la velocidad de la transferencia electrónica que tienen los distintos parámetros solvatocrómicos de los disolventes, y escoger en base a ello el mejor disolvente para realizar el estudio en las cinco especies de valencia mixta **15⁻**, **16⁻**, **18⁻**, **20⁻** y **22⁻** con diferentes longitudes de puente.

3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RADICALES 14-23.

SÍNTESIS DE LOS RADICALES 14-23.

La ruta sintética que se llevó a cabo para la síntesis de los birradicales **14**, **15**, **16**, **18**, **20** y **22** consta de dos etapas. Primero se forma la sal de fosfonio del trifenilmetano **8** (Esquema 3.2), y posteriormente, se obtiene mediante reacción de

Wittig con el dialdehído correspondiente (**9-13**, Esquema 3.2) el bistrifenilmetano, que por desprotonación y oxidación del anión formado genera el correspondiente birradical *in situ* (Esquema 3.2). El crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice, aislándose el correspondiente birradical puro. Además, también se han aislado cuatro de los cinco monorradicales derivados, los correspondientes a 2, 3, 4 y 5 unidades de *p*-fenilvinileno: **17**, **19**, **21** y **23** (Esquema 3.2). Estos monorradicales han resultado muy útiles como referencia en la caracterización de sus correspondientes birradicales.



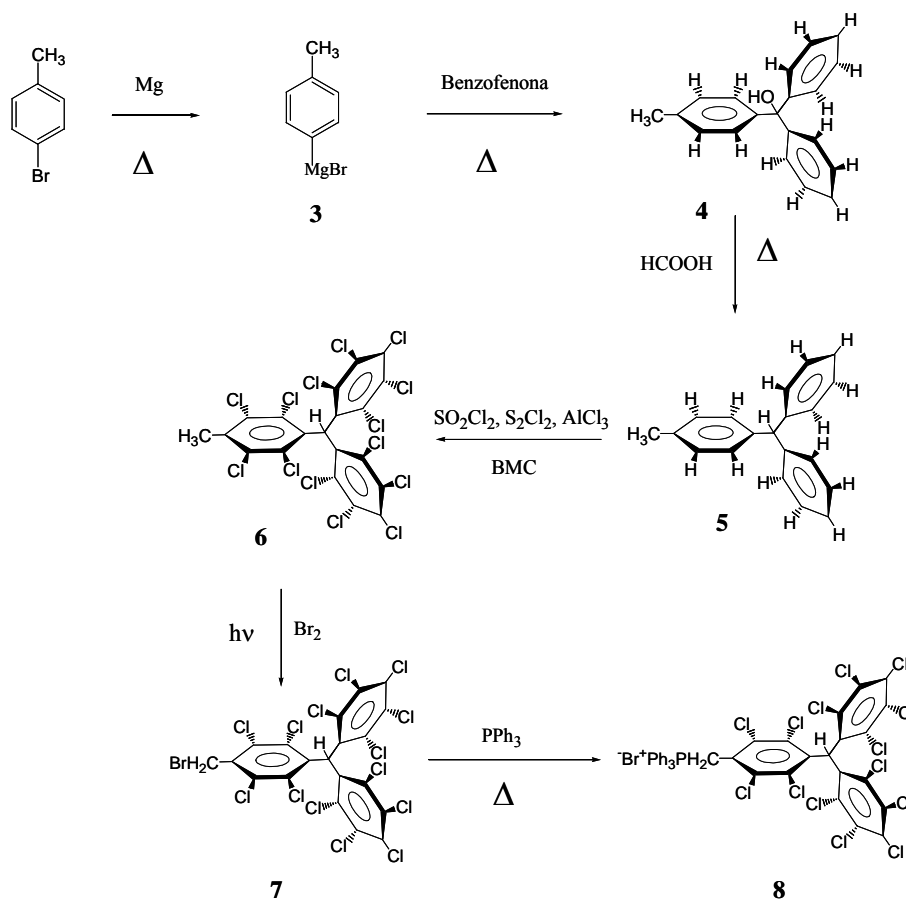
Esquema 3.2

La reacción de Wittig entre el precursor bromuro de fosfonio y el correspondiente dialdehído es altamente estereoselectiva, y, en principio da lugar

exclusivamente al isómero *trans*.¹⁰ Esta estereoselectividad se entiende si consideramos que el iluro derivado del bromuro de fosfonio está estabilizado por la presencia del anillo aromático perclorado. Se ha demostrado experimentalmente¹¹ que los iluros con grupos atrayentes de electrones que estabilizan la forma betaínica, favorecen mayoritariamente el isómero *E*. La naturaleza de la base utilizada en la preparación del iluro determina también la distribución de isómeros *Z/E* de los productos de Wittig, siendo el *tert*-butóxido potásico, la base utilizada mayoritariamente para maximizar los rendimientos de olefinas *E*.^{12,13} Esta reacción se realiza en ausencia de luz para evitar el deterioro del radical.

3.2.1. Síntesis de la sal de fosfonio 8.

La preparación del compuesto **8** se consiguió siguiendo rutas sintéticas ya descritas en la literatura,^{14,15} y consta de seis etapas.



Esquema 3.3

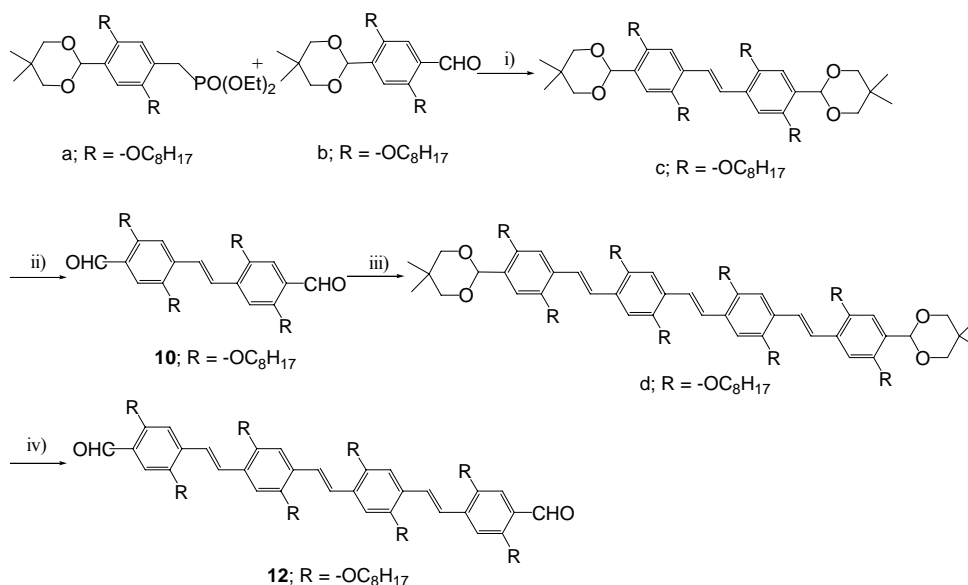
En la primera etapa se obtiene el esqueleto de trifenilmetano **5** (Esquema 3.3) en tres pasos: Primero, a partir de *p*-bromotolueno y magnesio se forma el reactivo de Grignard **3**, que actúa como nucleófilo atacando al carbono del grupo carbonilo de la benzofenona. De esta reacción se obtiene un aceite de donde se aísla **4** mediante cristalización en hexano. Después, el alcohol terciario **4** se trata con ácido fórmico en caliente para generar el trifenilmetano **5** por reducción. Del aceite obtenido se aísla el compuesto **5** puro mediante cromatografía en columna de gel de sílice.

Una vez obtenido **5**, se cloran los átomos de carbono con carácter aromático, mediante el reactivo BMC (SO_2Cl_2 , Cl_2S_2 , AlCl_3).¹⁶ De esta reacción se obtiene una mezcla de productos de donde se aísla **6** por digestión en pentano. La bromación del carbono del grupo metilo de la especie **6** se produce mediante bromación fotoquímica irradiando una solución del compuesto en tetracloruro de carbono con luz blanca (500 W). Finalmente, tratando el derivado bromometano **7** con trifenilfosfina se obtiene el bromuro de fosfonio **8**.

3.2.2. Síntesis de los dialdehídos 9-13.

La síntesis de los dialdehídos **9-13** se ha realizado en el grupo del Profesor J.-F. Nierengarten.

Los compuestos **9**, **11** y **13** se han preparado según un procedimiento ya descrito en la literatura previamente.¹⁷ La síntesis de los dialdehídos **10** y **12** se muestra en el Esquema 3.4.

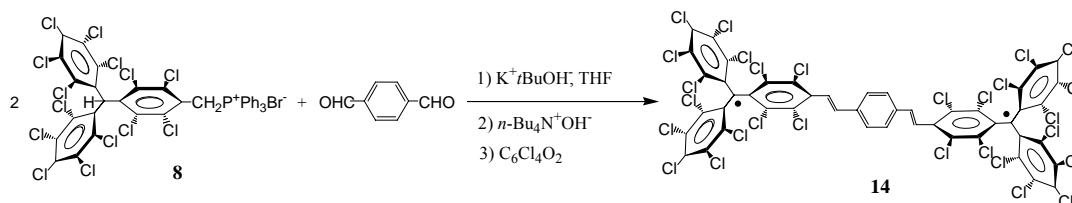


Esquema 3.4

La síntesis de los dialdehídos **10** y **12** se basa en la reacción de Wittig-Horner. De la reacción i) entre el fosfonato (a) y el aldehído (b) en THF y *terc*-butóxido potásico, se obtuvo el derivado estilbeno (c), en una mezcla isomérica *E:Z*. El compuesto (c) se consiguió obtener en disposición *E* utilizando una cantidad de yodo como catalizador, en reflujo de tolueno. Mediante desprotección (ii) con CF₃CO₂H en CH₂Cl₂/H₂O se obtuvo el dialdehído **10**. De la reacción Wittig-Horner entre **10** y el fosfonato (a) seguida del tratamiento con yodo como catalizador, en reflujo de tolueno (iii) se obtuvo el tetrámero en disposición totalmente *E* (d). Mediante el mismo tipo de desprotección utilizada anteriormente, se obtuvo el dialdehído **12**.

3.2.3. Síntesis del birradical **14**.

La síntesis del birradical **14**, a partir de la reacción de Wittig entre el bromuro de fosfonio **8** y el tereftalaldehído, con la subsiguiente desprotonación y oxidación (Esquema 3.5) explicada anteriormente se hizo siguiendo una ruta sintética descrita en la literatura.³



Esquema 3.5

El iluro correspondiente se forma añadiendo primero el *terc*-butóxido potásico al balón de reacción, luego se añade bromuro de fosfonio **8** y después el THF anhidro y sin peróxidos, adoptando la solución un color amarillento anaranjado. Una vez creado el iluro se añade el tereftalaldehído, y el color de la disolución cambia a violeta. En el mismo balón de reacción se añade el hidróxido de tetra(*n*-butil)amonio, con lo que la mezcla de reacción adquiere un color violeta oscuro intenso, y finalmente el oxidante, tetracloro-1,4-benzoquinona, para obtener el birradical deseado. Éste se aisló por cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo primero en hexano y después aumentando la polaridad del eluyente usando mezclas de diclorometano/hexano, obteniéndose con un rendimiento del 25 – 30%.

Dado que el rendimiento global de la síntesis del birradical **14** era bajo, se intentó mejorarlo. Para ello, se probaron las siguientes estrategias algunas de ellas sugeridas en la literatura^{3,18,19} y otras derivadas de la experiencia que tenemos en el grupo con este tipo de reacciones:

- Eliminar de forma eficaz la humedad y el oxígeno tanto del balón de reacción como del disolvente.
- Añadir gota a gota *terc*-butóxido potásico en disolución, lentamente.
- Formar el iluro a baja temperatura.
- Aumentar el tiempo de reacción de la formación del iluro.
- Añadir el dialdehído gota a gota, lentamente.
- Aumentar el tiempo de reacción de la formación del bistrifenilmetano precursor de **14**.
- Cambiar el disolvente de reacción.

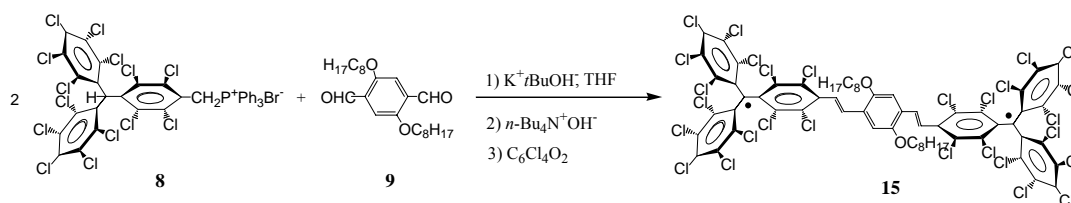
Finalmente, las condiciones de reacción en las que se consiguió un mayor rendimiento fueron:

- Eficaz secado y desgasificado del balón y del disolvente.
- Uso de THF como disolvente.
- Formación del iluro con gradiente de temperatura (de 0 °C hasta temperatura ambiente).
- Agitación durante 25 minutos en la fase de formación del iluro.
- Adición lenta, gota a gota, del dialdehído.
- Tiempo de reacción de 48 horas en la fase de formación del bistrifenilmetano precursor de **14**.
- Exceso de 4 veces de hidróxido de tetra(*n*-butil)amonio respecto la cantidad de la sal de fosonio, para formar el dianión precursor de **14**.

Con estas condiciones el rendimiento de la reacción aumentó hasta un 64 %.

3.2.4. Síntesis del birradical **15**.

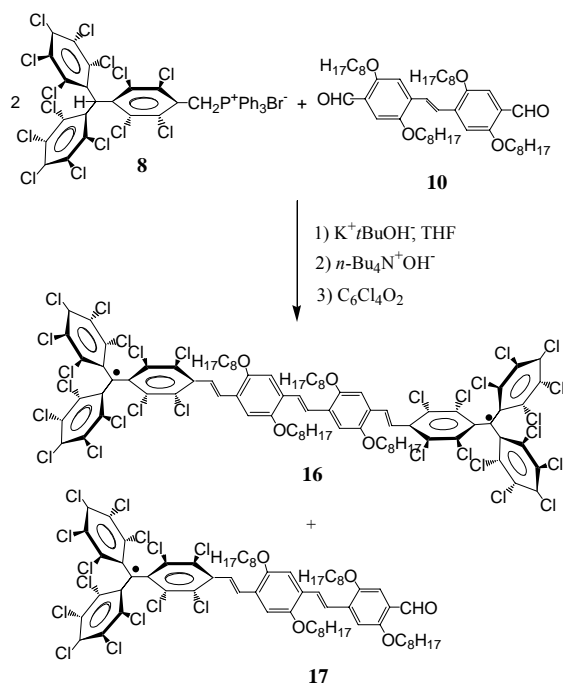
La ruta sintética (Esquema 3.6) para obtener el birradical **15** es la misma que la expuesta en el apartado anterior, siguiendo los parámetros de reacción optimizados para el birradical **14**. En este caso se obtuvo un rendimiento del 61 %.



Esquema 3.6

3.2.5. Síntesis del birradical **16** y monorradical **17**.

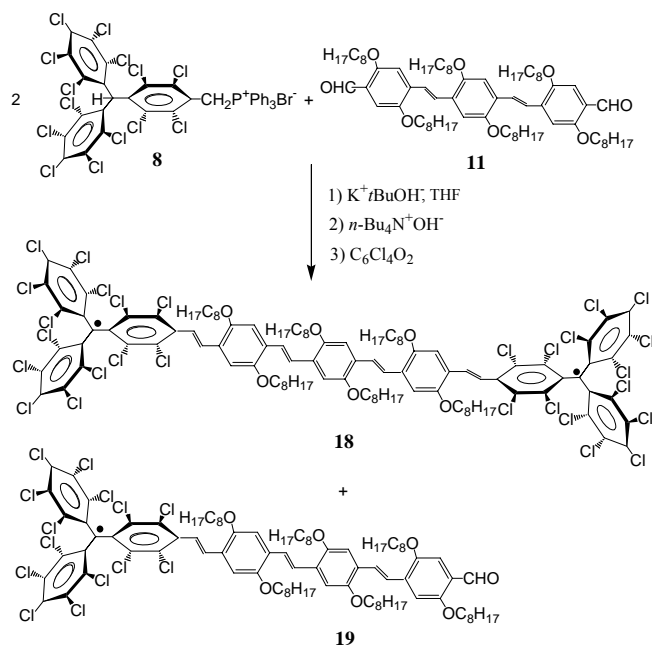
La ruta sintética (Esquema 3.7) seguida para obtener el birradical **16** también es la misma que la expuesta anteriormente, siguiendo los parámetros de reacción optimizados para el birradical **14**. En este caso se obtuvo un rendimiento del 15 % y también se aisló el correspondiente monorradical **17**, con un rendimiento del 40 %.



Esquema 3.7

3.2.6. Síntesis del birradical **18** y monorradical **19**.

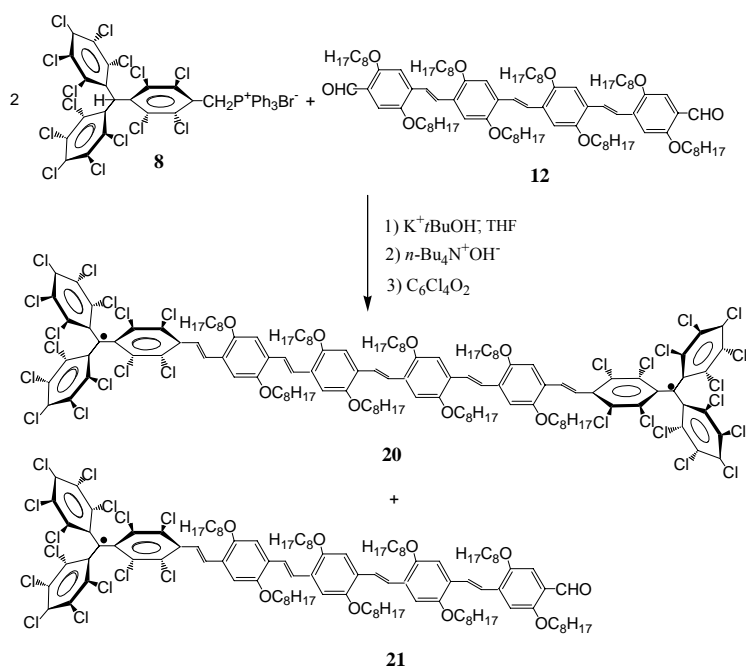
El birradical **18** se sintetizó primero siguiendo también la misma ruta sintética optimizada para el birradical **14**. En este caso, la reacción dio muchos subproductos. Después de purificar mediante dos cromatografías en columna de gel de sílice eluyendo en hexano primero y en mezclas de hexano/diclorometano se obtuvo un rendimiento del 4 %. También se aisló el monorradical derivado **19** con un rendimiento del 14 %. El rendimiento de la reacción se mejoró añadiendo un pequeño exceso del bromuro de fosfonio **8** y aumentando el tiempo de reacción del acoplamiento Wittig a 144 horas (6 días) en lugar de 48 horas (2 días). En este caso el rendimiento de la reacción fue del 15 % y del monorradical derivado del 53 % (Esquema 3.8).



Esquema 3.8

3.2.7. Síntesis del birradical **20** y monorradical **21**.

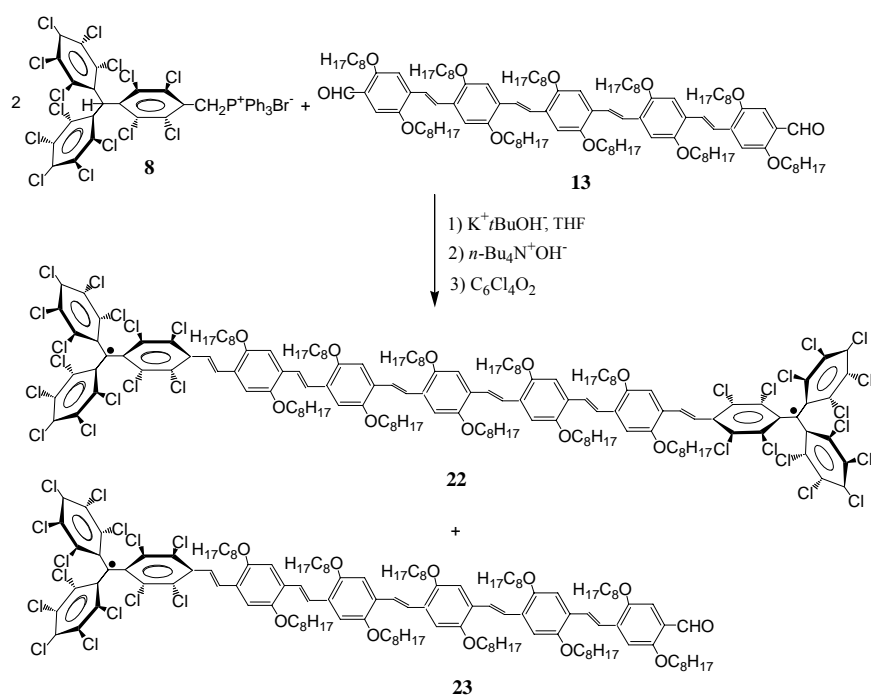
El birradical **20** se sintetizó (Esquema 3.9) en las mismas condiciones que daban el mejor rendimiento para el birradical **18**. En este caso se obtuvo un rendimiento del 11 % y también se aisló el correspondiente monorradical **21**, con un rendimiento del 42 %.



Esquema 3.9

3.2.8. Síntesis del birradical **22** y del monorradical **23**.

El birradical **22** se sintetizó (Esquema 3.10) primero siguiendo la misma ruta sintética que para el birradical **20** pero se obtuvieron muchos subproductos y el rendimiento fue sólo del 3,5 %. Por este motivo se modificó el procedimiento añadiendo el dialdehído en sólido directamente al balón de reacción. Después de realizar una columna cromatográfica y una capa fina preparativa, se obtuvo el birradical **22** con un rendimiento del 15 % y también se aisló el correspondiente monorradical **23**, con un rendimiento del 30 %.



Esquema 3.10

CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS 14-23.

Todos los compuestos radicalarios se han caracterizado mediante Espectroscopía de Infrarrojo, Espectroscopía de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), Espectrometría de masas (MALDI-TOF, Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight), Voltamperometría Cíclica y Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). En este apartado se describe con profundidad la caracterización por UV-Vis-NIR, Voltamperometría Cíclica y Resonancia Paramagnética Electrónica de todos los radicales. Por otra parte, también se han caracterizado como compuestos de referencia los dialdehídos **9-13**.

3.2.9. Espectroscopía de UV-Vis-NIR.

Los espectros de UV-Vis de los dialdehídos **9-13**, monorradales **17, 19, 21** y **23** y birradicales **14, 15, 16, 18, 20** y **22** se han obtenido en diclorometano y a temperatura ambiente. En la Tabla 3.1 se resumen los datos espectroscópicos.

Tabla 3.1 Valores de λ y ϵ de las bandas de absorción de UV-Vis de los compuestos 9-23.

Comp.	$\lambda_{\max} / \text{nm}$ ($10^{-3} \epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)			
9	274 (16,0); 282 (13,3)		403 (6,3)	
10	331 (17,3)		423 (27,1); 476 (h)	
11	275 (20,1); 282 (17,8); 341 (19,2)		446 (57,4)	
12	336 (19,7)		462 (67,5)	
13	332 (26,6)		470 (102,2)	
17	334 (20,9); 367 (h)	390 (42,6)	427 (45,3)	542 (7,2); 745 (2,1)
19	339 (22,2); 368 (h)	390 (44,2)	450 (72,1)	556 (h); 776 (2,6)
21	333 (h); 368 (h)	389 (46,1)	462 (84,4)	574 (h); 777 (2,3)
23	333 (28,1); 368 (h)	390 (47,8)	473 (116,2)	582 (h); 780 (2,9)
14	339 (33,1); 368 (h)	386 (57,0)		440 (20,7); 600 (3,2)
15	321 (15,7); 368 (h)	388 (52,3)	418 (h)	509 (11,8); 680 (3,8)
16	338 (21,1); 368 (h)	389 (58,1)	434 (55,3)	547 (12,2); 747 (4,9)
18	341 (27,4); 369 (h)	390 (61,5)	454 (78,7)	558 (h); 778 (5,7)
20	369 (h)	389 (64,3)	462 (88,0)	579 (h); 780 (6,2)
22	334 (34,3); 369 (h)	389 (69,1)	475 (121,9)	585 (h); 782 (5,9)

Los espectros de los dialdehídos **9-13** se muestran en la Figura 3.3. En esta figura se puede observar una banda de absorción intensa con un máximo centrado entre 403 y 470 nm que se atribuye a la transición π - π^* del oligo(*p*-fenilenvinileno).²⁰ Cuanto más conjugado está el puente, el máximo de su banda de absorción se sitúa a menor energía (longitudes de onda mayores) y presenta un coeficiente de extinción molar cada vez mayor (tal y como se puede ver en la Tabla

3.1), como resultado del aumento del número de anillos bencénicos y la conjugación.^{21,22}

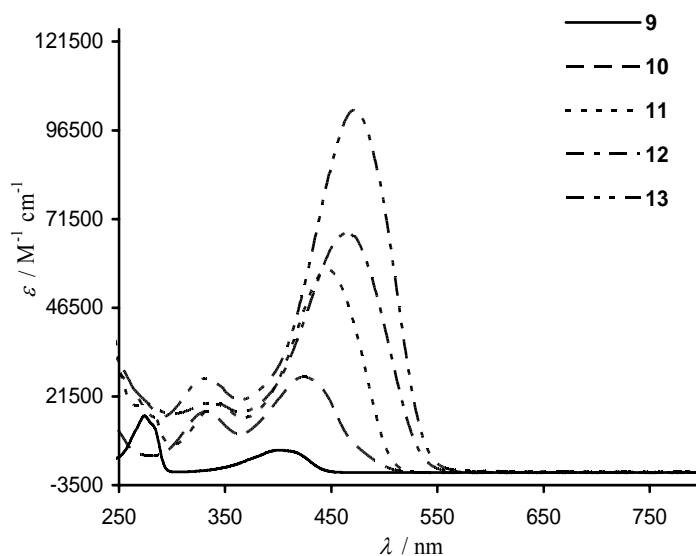


Figura 3.3 Espectros de UV-Vis de los dialdehídos 9-13, en diclorometano.

Los espectros de absorción de los birradicales **15**, **16**, **18**, **20** y **22** así como de los monorradicales **17**, **19**, **21** y **23** también muestran esta banda de absorción debida a la absorción del puente, entre 418 y 475 nm (en el birradical **15** se manifiesta en forma de hombro a 418 nm), la cual también se desplaza batocrómicamente cuando aumenta la conjugación del puente, (Tabla 3.1). Los espectros de los birradicales **15**, **16**, **18**, **20** y **22** se muestran en la Figura 3.4. Las bandas de absorción del puente también muestran un desplazamiento batocrómico en los birradicales y monorradicales **15-23** con respecto a los dialdehídos **9-13**, siendo este desplazamiento mayor en el caso de los birradicales. Este desplazamiento se explica debido a la mayor conjugación π del puente oligo(*p*-fenilenvinileno) con dos unidades radicalarias PTM que con uno o dos grupos CHO terminales (ver Figura 3.6 como ejemplo).

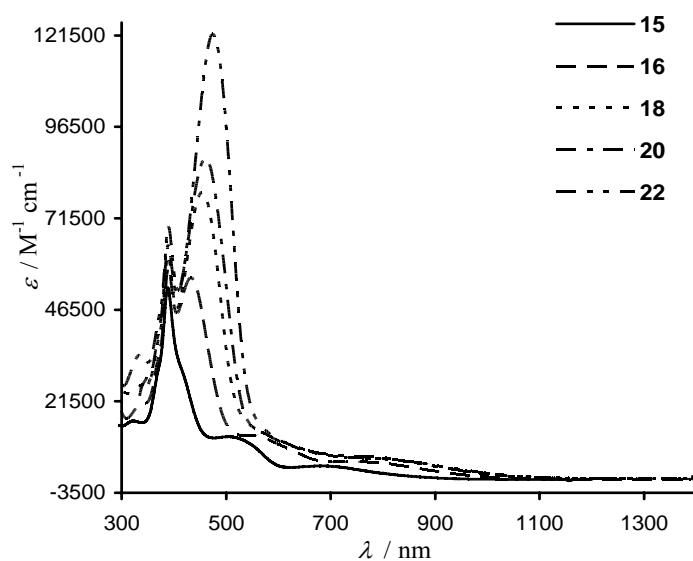


Figura 3.4 Espectros de UV-Vis de los birradicales 15, 16, 18, 20 y 22 en diclorometano.

En el birradical **14** no se observa esta banda de absorción asignada al puente, ni como un hombro. En la Figura 3.5 se muestran los espectros de los birradicales **14** y **15**.

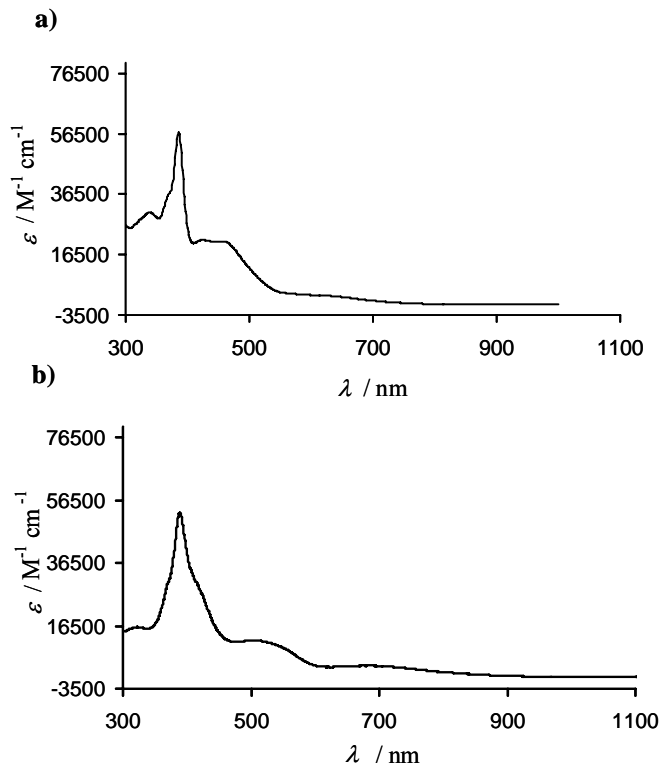


Figura 3.5 Espectros de UV-Vis de los birradicales 14 (a) y 15 (b), en diclorometano.

Por otro lado, los espectros de todos los radicales **14-23** muestran una banda de absorción intensa centrada alrededor de 389 nm que se asigna a la unidad radicalaria trifenilmética.²³ En la Figura 3.6 y en la Tabla 3.1 se puede observar que la intensidad de la banda radicalaria comparada con la de la banda correspondiente a la absorción del puente es mayor en los birradicales que en los correspondientes monorradicales, al tener los primeros dos unidades radicalarias en lugar de una.

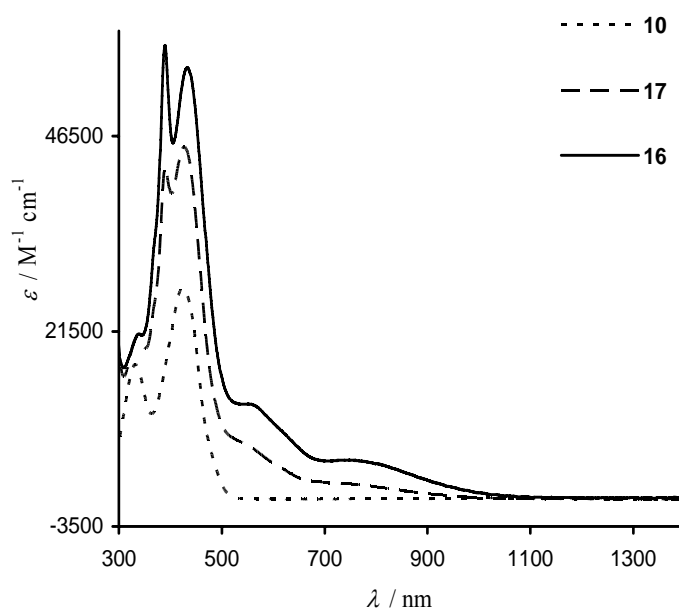


Figura 3.6 Espectros de UV-Vis del dialdehído **10**, monorradical **17** y birradical **16**, con $n = 2$, en dicloromentano.

Además, hay que destacar que en todos los radicales aparecen dos bandas de absorción más débiles y de menor energía, también asignadas a la unidad radicalaria. Comparando los birradicales **14** y **15**, se observa que éstas se desplazan batocrómicamente en **15** (Figura 3.5). En cuanto a los birradicales con los sustituyentes en las unidades bencénicas, al aumentar la longitud del puente desde el birradical con $n = 1$ al birradical con $n = 3$, estas bandas se desplazan batocrómicamente, con un valor del desplazamiento de 67 nm entre la banda de menor energía del birradical **15** y la del **16**, y de 31 nm entre la del **16** y la del **18**. Sin embargo, estas longitudes de onda en los birradicales con $n = 3, 4$ y 5 prácticamente no cambian. Del mismo modo, sus coeficientes de extinción molar aumentan desde el birradical **15** al **18** y, después, son similares entre ellos entre los

birradicales **18** y **22**. Estas dos bandas de absorción menos energéticas aparecen en los birradicales a unas longitudes de onda similares a los monorradicales, en los cuales este comportamiento también se observa (Tabla 3.1). También es importante destacar que el coeficiente de extinción molar de la banda de absorción de menor energía en los monorradicales es más o menos la mitad que en los birradicales. Estas bandas, que no aparecen en los dialdehídos, se desplazan batocrómicamente con el aumento de la longitud del puente de unión y son el doble de intensas en los birradicales que en los monorradicales, se asignan a una absorción por transferencia de carga del puente- π a la unidad o unidades radicalarias PTM.²⁴

3.2.10. Caracterización electroquímica por Voltamperometría Cíclica.

Uno de los aspectos más interesantes de los radicales **14-23** es el estudio de sus propiedades redox, ya que nos da información sobre la capacidad aceptora/dadora de las unidades radicalarias PTM. Con este objetivo se llevó a cabo su estudio mediante la técnica de voltamperometría cíclica. También se ha hecho el estudio por voltamperometría cíclica de los compuestos referencia **9-13**.

El primer compuesto que estudiamos fue el birradical **14** cuya reducción ya se había caracterizado anteriormente en el grupo, pero no su oxidación. Con los primeros experimentos se vio que el potencial de oxidación de este compuesto estaba en el límite del intervalo de potencial conseguido habitualmente con disolventes orgánicos, por lo que primero se determinaron las mejores condiciones posibles para estudiar el proceso, utilizando el radical PTM como patrón.

Después de probar diferentes disolventes y electrolitos como $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NaClO}_4$, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NaBF}_4$ o $\text{CH}_2\text{Cl}_2/[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$, y distintas condiciones de adquisición, la mejor voltamperometría del radical PTM (Figura 3.7) se consiguió en las siguientes condiciones: el disolvente, CH_2Cl_2 , totalmente anhidro, recién destilado sobre P_2O_5 , se pasa directamente, bajo atmósfera de argón, por una columna con alúmina básica activada a un matraz aforado (con atmósfera de argón) donde está la cantidad adecuada del electrolito soporte de calidad electroquímica 99,9 % $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ para obtener una disolución 0,1 M. Se desgasifica bien la disolución de fondo burbujeando 5 minutos con argón, y se realiza la voltamperometría cíclica con una ligera sobrepresión del mismo gas. Tanto el

electrodo de trabajo como el auxiliar son de platino, y se limpian por pirólisis antes de realizar el proceso. Como electrodo de referencia se utiliza uno de Ag/AgNO₃.

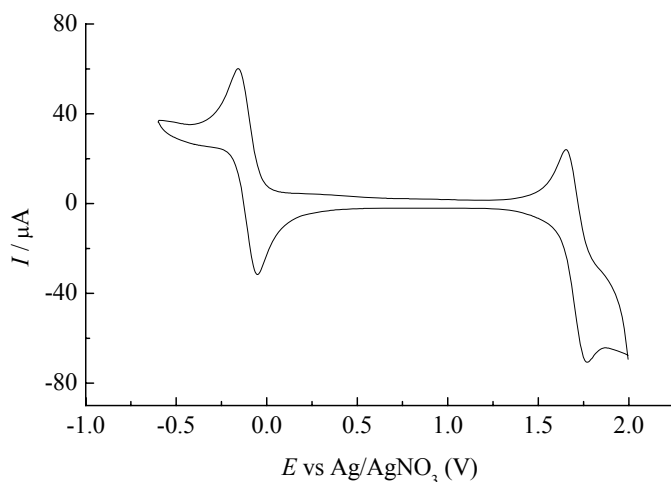


Figura 3.7 Voltamperograma del radical PTM en CH₂Cl₂, 0,1M de [(*n*-Bu)₄N]PF₆.
Velocidad de barrido 100 mVs⁻¹.

En esta figura se observa un potencial de oxidación para la unidad radicalaria PTM de 1,68 V (vs Ag/Ag⁺).

En las mismas condiciones se realizó la voltamperometría cíclica del compuesto **14** (Figura 3.8). El potencial de oxidación de la unidad de PTM en este birradical (1,7 V) tiene prácticamente el mismo valor que en el radical PTM no sustituido. También se observa una onda a 1,46 V, que se asigna a la oxidación del puente.

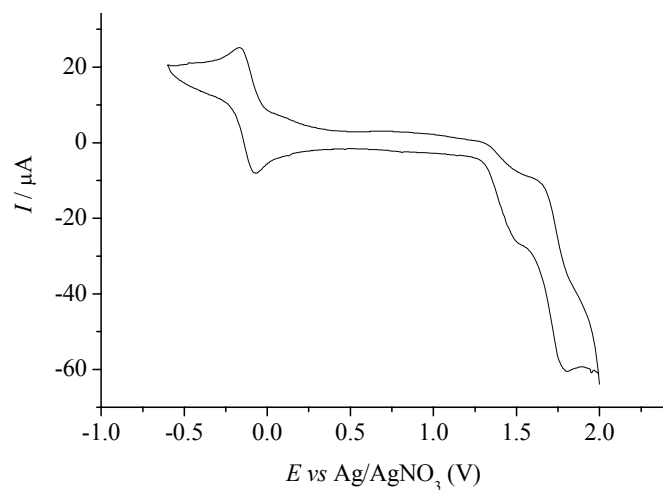


Figura 3.8 Voltamperograma del birradical 14 en CH₂Cl₂, 0,1M de [(*n*-Bu)₄N]PF₆.
Velocidad de barrido 100 mVs⁻¹

El voltamperograma obtenido para el birradical **15** se muestra en la Figura 3.9. El potencial de oxidación correspondiente a la unidad radicalaria PTM es de 1,7 V, pero sólo se detectó el pico anódico. La onda a 1,14 V se asigna a la oxidación del puente. En los demás birradicales y en los monorradicales la oxidación de la unidad PTM se observa como un pico anódico ancho.

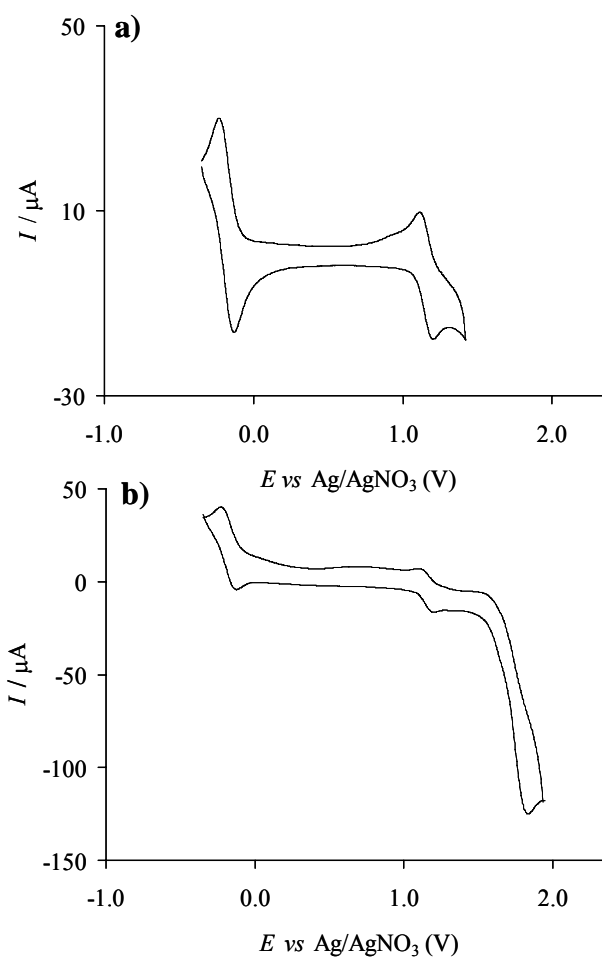


Figura 3.9 Voltamperograma del birradical **15** en CH_2Cl_2 , 0,1M de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$, hasta 1,4 V (a) y hasta 1,95 V (b). Velocidad de barrido 100 mVs^{-1} .

En la Tabla 3.2 se muestran resumidos los valores de los potenciales medios de las ondas de reducción y oxidación de los compuestos **9** a **23**, corregidos en base al patrón interno introducido, el ferroceno.

Tabla 3.2 Valores de los potenciales de onda media del PTM y de los compuestos 9-23.

Compuesto	$E^0_{\text{red;PTM}}$ (V)	$E^0_{\text{ox; puente}}$ (V)	$E^0_{\text{ox ;PTM}}$ (V)
9		1,79	
10		1,04	
11		1,03	
12		0,85	
13		0,80	
17	-0,19	1,05	1,68
19	-0,20	0,93	
21	-0,20	0,83	
23	-0,18	0,78	
PTM	-0,16		1,68
14	-0,16	1,46	1,70
15	-0,18	1,14	1,70
16	-0,20	0,96	
18	-0,22	0,86	
20	-0,22	0,82	
22	-0,18	0,80	

Los voltamperogramas cíclicos de los monoradicales **17**, **19**, **21** y **23** muestran una sola onda reversible de reducción correspondiente a la reducción de la unidad radicalaria PTM que contienen. Por otro lado, los birradicales **14**, **15**, **16**, **18**, **20** y **22** también muestran una sola onda reversible de reducción (como ejemplo, Figura 3.8 y Figura 3.9). El hecho de que no se observe más que una onda de reducción sugiere la presencia de una interacción electrónica muy débil entre las dos unidades radicalarias PTM puesto que si existiera una interacción electrónica moderada o fuerte se observarían dos ondas reversibles de reducción. Los valores de los potenciales redox del proceso reversible de reducción de todos los radicales son similares entre sí (Tabla 3.2).

Además, los voltamperogramas cíclicos de los radicales **15-23** y de los dialdehídos modelo **9-13** muestran de una a tres ondas reversibles o quasi-reversibles de oxidación. Estas ondas se asignan a la oxidación del puente oligo(*p*-fenilenvinileno), como se ha descrito en la literatura en oligo(*p*-fenilenvinilenos)^{22,25} y porque aparecen tanto en los dialdehídos como en los monorradicales y birradicales con el mismo número de unidades fenilenvinileno, a

potenciales similares (Figura 3.10). El primer potencial de oxidación del puente para estos compuestos se recoge en la Tabla 3.2

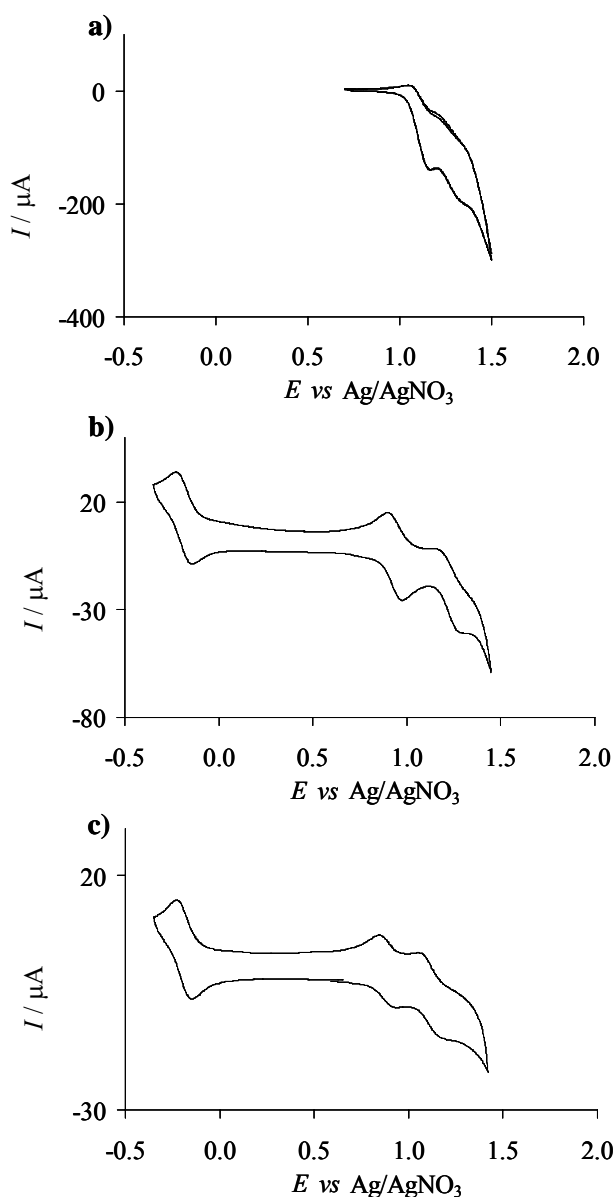


Figura 3.10 Voltamperograma del dialdehído 11 (a), del monorradical 19 (b) y del birradical 18 (c), en CH_2Cl_2 , 0,1M de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$. Velocidad de barrido 100 mVs^{-1} .

En el birradical **14** el potencial de oxidación asignado al puente aparece a potenciales altos (1,46 V) y es irreversible (Figura 3.8). En cambio, en el compuesto **15**, que tiene en la estructura del puente substituyentes $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$, esta onda de potencial disminuye mucho (hasta 1,14 V) comparado con el birradical **14**. Esto se podría explicar por la estabilización que proporcionan los substituyentes

electrón-dadores del puente al catión radical formado, y, además, también demostraría que la banda a 1,14 V del birracal **15** (y por lo tanto las de los demás birradicales), sea debida a la oxidación del puente.

Las ondas de oxidación se desplazan catódicamente en los dialdehídos, monorradicales y birradicales al aumentar la longitud del oligo(*p*-fenilenvinileno), es decir, al aumentar su conjugación. El valor de este desplazamiento es cada vez menor en los birradicales y monorradicales cuando el puente se alarga, siendo de 0,18; 0,10; 0,04 y 0,02 V con respecto a la primera onda de oxidación, entre **15** y **16**, **16** y **18**, **18** y **20** y entre **20** y **22**, respectivamente.

También existe un desplazamiento catódico de las ondas de oxidación en los monorradicales respecto a los dialdehídos y en los birradicales respecto a los monorradicales, cuando aumenta el número de unidades de *p*-fenilenvinileno. Sin embargo, los compuestos con cuatro y cinco unidades de *p*-fenilenvinileno (**12**, **21**, **20** y **13**, **23**, **22**) presentan unos valores de potencial redox similares para estas bandas. Esto es lo mismo que pasa con las bandas de absorción de menor energía de los compuestos más largos (visto en el apartado anterior), en los que se mantiene su posición e intensidad. Además, las ondas de oxidación muestran un potencial mayor en los dialdehídos con dos grupos CHO terminales que en los correspondientes monorradicales con un grupo CHO terminal y en éstos mayores que en los birradicales.

En los dialdehídos **9** a **13** se observa una onda reversible o quasi-reversible de reducción, entre -1,28 V en **9** y -1,54 V en **13**. Esta onda se asigna a la reducción del aldehído.²⁶ La banda se desplaza a potenciales cada vez más negativos al aumentar la longitud del puente. En los monorradicales (con una unidad CHO) también se ha observado la misma onda de reducción, pero a potenciales más negativos que en los dialdehídos (-1,65 V en el monorradical con $n = 2$ frente al -1,45 V del dialdehído con $n = 2$), puesto que en los monorradicales es más difícil reducir este grupo. También el potencial es cada vez más negativo al aumentar la longitud, por lo que esta banda se ha observado en los compuestos más cortos solamente.

En los dialdehídos también se ha observado la oxidación del grupo aldehído, a potenciales más altos que los del puente. En el compuesto **9** el potencial a 1,79 V puede asignarse al puente o al grupo aldehído.

3.2.11. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Todos los espectros de RPE de los radicales **15** a **23** se registraron en solución de tolueno/diclorometano (1:1) en el intervalo de temperaturas entre 140 y 300 K. En disolución, el espectro se obtiene en condiciones isótropas de manera que tanto el valor de g como el de las constantes de acoplamiento hiperfino se representan por un escalar. El hecho de que el espectro se adquiriera en condiciones isótropas implica que éste será simétrico, centrado en g y de líneas generalmente estrechas.

Los espectros de RPE de los monorradicales **17**, **19**, **21** y **23** son prácticamente iguales entre sí. Tanto el factor g como los valores de los acoplamientos obtenidos por simulación de todos los espectros, se recogen en la Tabla 3.3. De todos ellos se muestran como ejemplo los espectros de RPE obtenidos para el compuesto **19**. En la Figura 3.12 se muestra el espectro del monorradical **19** a temperatura ambiente. Se pueden observar dos líneas principales en el espectro que se asignan al acoplamiento hiperfino del electrón desapareado con el H_a de la unidad etilénica (ver Figura 3.11), mientras que en la ampliación se aprecia el acoplamiento con los carbonos de las posiciones *alfa*, *puente* y *orto* del propio radical PTM. Estas líneas tienen una intensidad de sólo el 1%, porcentaje de la abundancia isotópica de ^{13}C , por lo que es necesario ampliar el espectro para verlas.

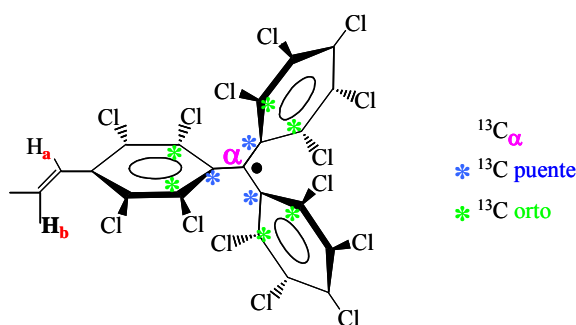


Figura 3.11

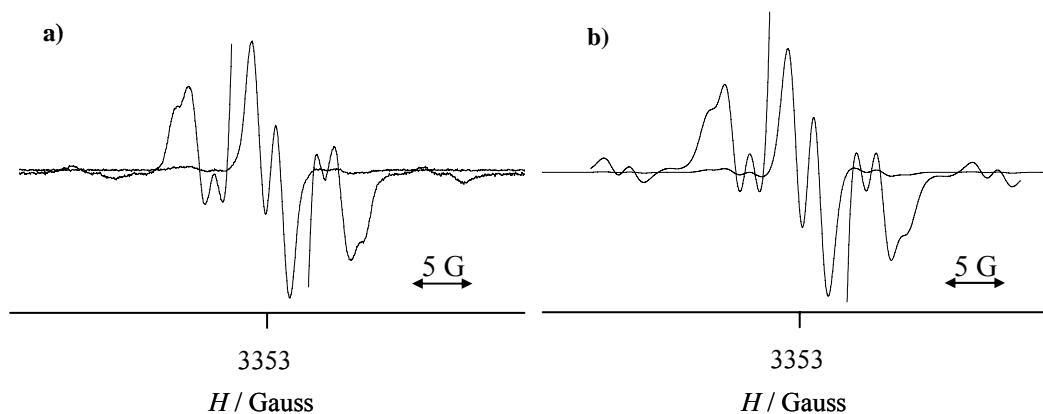


Figura 3.12 Espectros de RPE del monorradical 19 en una solución de tolueno: diclorometano (1:1) a 300 K, a) experimental y b) simulado.

A baja temperatura (220 K) las líneas se estrechan y permiten resolver también el acoplamiento hiperfino del electrón con el H_b etilénico (Figura 3.11), asimismo se resuelven mejor los acoplamientos con los ¹³C (Figura 3.13).

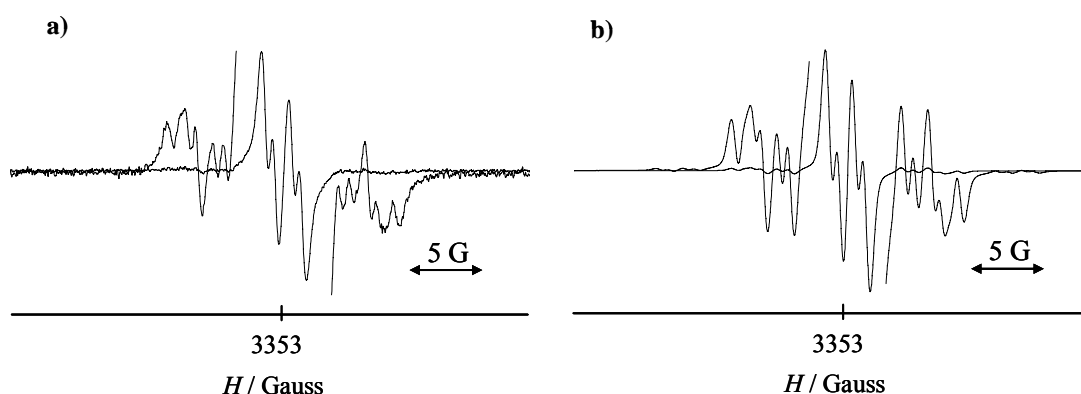


Figura 3.13 Espectros de RPE del monorradical 19 en una solución de tolueno: diclorometano (1:1) a 220 K, a) experimental y b) simulado.

Si descendemos aún más la temperatura, la disolución se congela y es entonces cuando se pone de manifiesto la naturaleza tensorial del factor *g* y de la constante de acoplamiento hiperfino. El efecto sobre el espectro es que la línea se ensancha y se puede romper la simetría. En la Figura 3.14 se muestra el espectro del radical **19** a 122 K, en disolución congelada. Muestra una única línea como suma de los espectros en todas las orientaciones posibles de la molécula. El factor *g* (2,0023) es similar al que tiene en disolución (2,0022), mientras que la anchura de

la línea (ΔH_{pp} : anchura pico a pico) aumenta considerablemente ($\Delta H_{pp} = 6,64$ G), frente a los 0,62 G a 220 K.

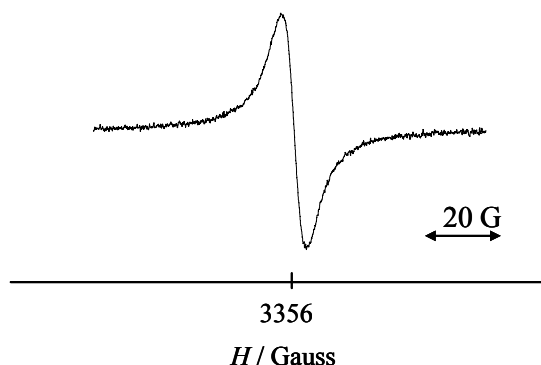


Figura 3.14 Espectro de RPE del monorradical 19 en una solución congelada de tolueno: diclorometano (1:1) a 122 K.

Tabla 3.3 Datos obtenidos de la simulación de los espectros de RPE de los radicales 14-23.

Comp	T (K)	g	a_H	a_{Ca}	a_{Carom}	ΔH_{pp}
14	220	2,0027	0,92 (2 H)	14,2	6,4; 5,9	0,90
15	220	2,0025	0,88 (2 H)	14,8	6,5; 5,4	0,88
16	220	2,0022	0,88 (2 H); 0,34 (2 H)	14,5	6,2; 5,1	0,32
18	220	2,0022	0,93 (2 H); 0,36 (2 H)	14,6	6,2; 5,1	0,36
20	220	2,0024	0,87 (2 H); 0,37 (2 H)	14,1	6,2; 5,3	0,40
22	230	2,0023	0,90 (2 H); 0,38 (2 H)	13,6	6,2; 5,4	0,40
17	220	2,0020	1,80 (1 H); 0,70 (1 H)	29,1	12,7; 10,2	0,56
19	220	2,0022	1,75 (1 H); 0,70 (1 H)	28,9	12,7; 10,2	0,62
21	220	2,0022	1,80 (1 H); 0,70 (1 H)	29,0	12,5; 10,1	0,65
23	240	2,0023	1,80 (1 H); 0,70 (1 H)	29,3	12,5; 10,2	0,69

Por otro lado, los espectros de RPE de todos los birradicales **14**, **15**, **16**, **18**, **20** y **22** son también prácticamente iguales entre sí. A temperatura ambiente, en todos ellos se observa el acoplamiento del electrón desapareado con el H_a etilénico (Figura 3.11) pero con la peculiaridad de que se trata de birradicales en los que existe interacción magnética entre los dos electrones desapareados. En ambos casos la magnitud de la interacción magnética de canje, J , es superior a la constante de acoplamiento hiperfino ($J \gg a_i$), por lo que aparece un efecto similar a un proceso

dinámico y es como si cada electrón desapareado interaccionase con los H_a etilénicos próximos a cada centro radicalario (tres líneas con una intensidad 1:2:1) pero con una constante de acoplamiento hiperfino la mitad que la que presenta su correspondiente monorradical (Tabla 3.3). Por este motivo, los espectros de todos los birradicales presentan tres líneas con una constante de acoplamiento de alrededor de 0,9 G. Debido a esta disminución de la magnitud del acoplamiento hiperfino, el espectro no está del todo resuelto. Este efecto de acoplamiento mitad, también afecta a los ¹³C (Tabla 3.3). Como ejemplo, se muestran los espectros obtenidos para el birradical **18**. En la Figura 3.15 se observa el espectro de **18** a 300 K.

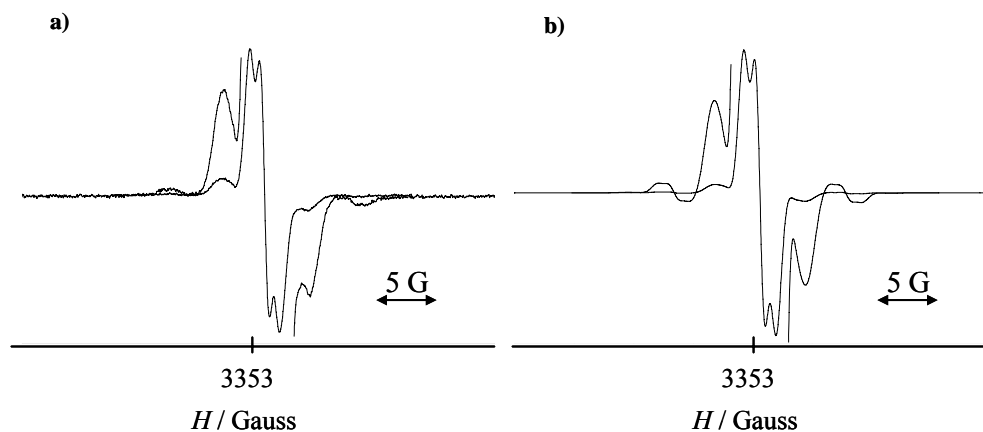


Figura 3.15 Espectros de RPE del birradical **18** en una solución de tolueno: diclorometano (1:1) a 300 K, a) experimental y b) simulado.

Si bajamos la temperatura, se consigue resolver el acoplamiento con el otro hidrógeno etilénico, H_b (Figura 3.11) tal y como se observa en la Figura 3.16.

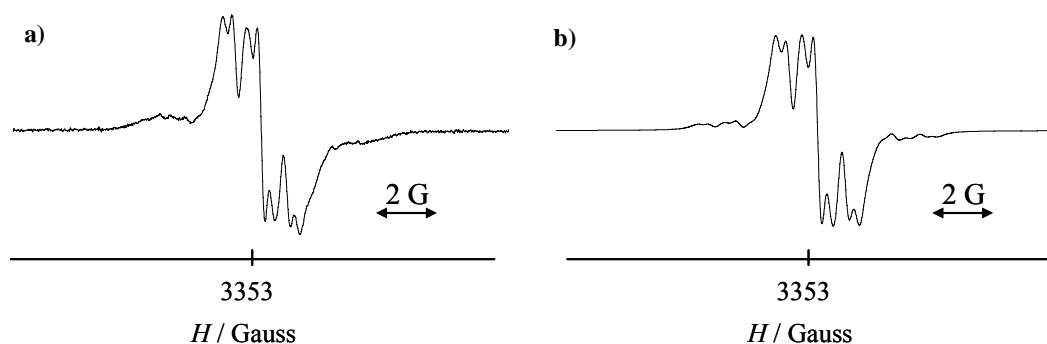


Figura 3.16 Espectros de RPE del birradical **18** en una solución de tolueno: diclorometano (1:1) a 220 K, a) experimental y b) simulado.

Al congelar la disolución sí que aparecen diferencias claras entre los birradicales, puesto que, además de manifestarse el carácter vectorial de los tensores g y a , como ocurría en el monorradical, aparece un nuevo efecto debido a la interacción entre los dos electrones desapareados del birradical denominado *efecto dipolar*, (ver Anexo II). En la Figura 3.17a se muestra el espectro en disolución congelada (140 K) del birradical **15**, en el que se observa que la señal no es simétrica y presenta las líneas más anchas que en disolución, como consecuencia de la contribución en estas condiciones del tensor dipolar al Hamiltoniano de espín que describe el proceso. Por simulación del espectro (Figura 3.17b) se obtienen, en valor absoluto, los parámetros de interacción a campo cero, D y E , característicos de la interacción dipolar ($D = 9$ G; $E = 0$).

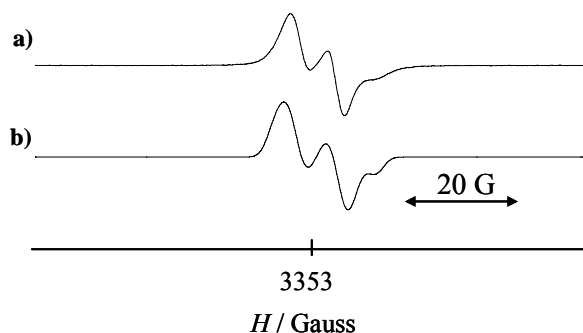


Figura 3.17 Espectros de RPE del birradical **15** en una solución congelada de tolueno: diclorometano (1:1) a 140 K, a) experimental y b) simulado.

A partir del valor de D , se puede calcular la distancia que separa los dos electrones. La ecuación obtenida utilizando el modelo de aproximación del dipolo puntual²⁷ es la siguiente:

$$D = \frac{3g_e^2\beta^2}{2R^3} \quad (3.1)$$

$$E = 0$$

En donde D y E vienen dados en ergios y R en cm, o también:

$$D' = \frac{2788,7}{R^3} \quad (3.2)$$

$$E' = 0$$

En donde D' y E' vienen dados en mT y R en Å.

Utilizando la Ecuación 3.2, se obtiene para el birradical **15** un valor de $R = 14,6$ Å, el mismo que en el birradical **14**^{3a}, como era de esperar. Esta distancia es algo menor que la separación calculada por MM⁺ y AM1, de 18,8 Å entre los dos átomos de carbono metílicos donde está localizada la mayor densidad de espín. Este resultado está de acuerdo con la existencia de un cierto grado de conjugación electrónica en el sistema π de la molécula, debido a la conectividad de la disposición *para*- del puente *p*-fenilenvinileno.

El espectro de RPE de los birradicales **16** y **18** registrados a 124 K reflejan un comportamiento similar. También es asimétrico pero más estrecho que el que presenta el birradical **15**. En este caso, la simulación del espectro teniendo en cuenta la interacción dipolar es más imprecisa puesto que el parámetro D es muy pequeño ($D \leq 1$), indicando que la distancia entre radicales es mayor que en **15**.

En el caso de los birradicales **20** y **22**, los espectros de RPE registrado a 124 K prácticamente no se aprecia la interacción bipolar, lo que está de acuerdo con la gran distancia que separa los centros radicalarios.

La señal a campo mitad correspondiente a la transición prohibida $\Delta M_s = 2$, tan característica de la interacción dipolar en birradicales, se observa, aunque débil, en el compuesto **15** ($g = 4,0090$) pero no se aprecia en los demás birradicales. Esto está de acuerdo con que la distancia entre radicales es cada vez mayor y la intensidad de esta señal es proporcional a R^{-6} .

3.2.12. Determinación de la distancia entre los dos carbonos radicalarios.

El valor de la distancia (d) entre los dos carbonos radicalarios de los compuestos birradicalarios **15**, **16**, **18**, **20** y **22** se obtuvo mediante cálculos teóricos tipo MM⁺ y AM1. La minimización se realizó con el programa de modelización molecular HyperChem 7.0, y teniendo en cuenta los sustituyentes $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ de su estructura como sustituyentes metoxi ($-\text{OCH}_3$) para facilitar los cálculos, y con los sustituyentes bencénicos de todos los dobles enlaces en disposición *trans*. Las distancias obtenidas fueron 18,8 Å para **15**; 25,4 Å para **16**; 31,9 Å para el

birradical **18**; 38,2 para **20** y 44,7 Å en el caso del birradical **22**. En el birradical **14** ya se había realizado el cálculo de su distancia anteriormente, siendo de 18,9 Å.

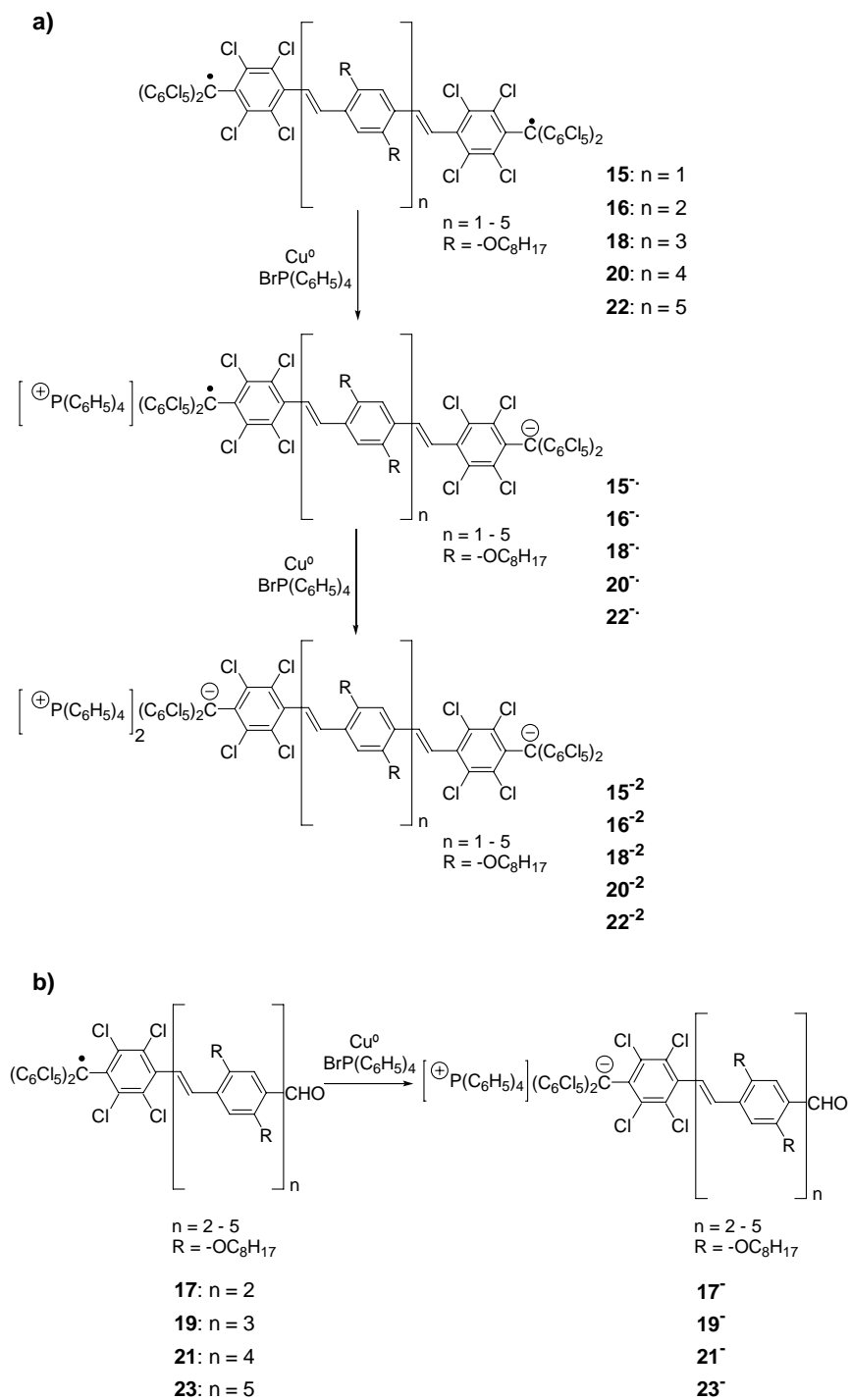
3.3. OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE LAS ESPECIES DE VALENCIA MIXTA Y DE LOS MONOANIONES DERIVADOS DE LOS RADICALES 14-23.

OBTENCIÓN.

Se han obtenido en disolución las especies de valencia mixta anión radical de todos los birradicales **14**, **15**, **16**, **18**, **20** y **22** (así como sus respectivos dianiones derivados). También se han obtenido los aniones derivados de los monorradicales **17**, **19**, **21** y **23**.

Todos los radicales se han reducido de la misma forma y en las mismas condiciones. El mejor método que se encontró para reducir de forma sencilla y eficaz todos los compuestos neutros fue el mismo que el utilizado para reducir la (2,3)-(6,7)-*Bis*(1,4-dioxo-1,4-dihidrobenczo)tetratriafulvaleno (**1**), descrito en el Capítulo 2.

El proceso de reducción se indica en el Esquema 3.11. La reducción se sigue por espectroscopía de UV-Vis-NIR. Partiendo de la especie birradicalaria se obtiene la especie de valencia mixta y finalmente el proceso finaliza cuando se han formado los dianiones derivados. Igualmente, partiendo de los monorradicales se obtienen los monoaniones correspondientes.



Esquema 3.11 Reducción de los radicales 15-23 a) birradicales y b) monorradicales. El proceso en 14 es el mismo que en los demás birradicales.

ESTUDIO.

Las especies de valencia mixta anión radical derivadas de los compuestos birradicalarios **14**, **15**, **16**, **18**, **20** y **22** se han estudiado por Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano y por Resonancia Paramagnética Electrónica. Se han obtenido todas de la misma forma, por reducción química, tal y como se ha explicado en el apartado anterior. En este apartado se explica el estudio de la influencia de tres factores en la velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular: disolvente, longitud del puente de unión y temperatura.

También se han caracterizado por UV-Vis los monoaniones obtenidos a partir de los monorradicales **17**, **19**, **21** y **23**.

3.3.1. Estudio por espectroscopía de UV-Vis-NIR.

En este apartado se estudia la evolución de la reducción de todos los radicales por UV-Vis-NIR y la caracterización de los iones formados. Para un mismo compuesto se ha analizado por separado la zona UV-Vis por un lado y la zona NIR por otro, en su proceso de reducción. En el segundo caso, la concentración es mayor que en el análisis por UV-Vis porque las bandas de intervalencia que se pretenden encontrar y analizar son siempre muy débiles.

UV-Vis.

En la Tabla 3.4 se recogen los datos de los espectros de absorción de la zona de UV-Vis de los dianiones derivados de los birradicales **14**, **15**, **16**, **18**, **20** y **22** y de todos los aniones derivados de los monorradicales **17**, **19**, **21** y **23**. En la Figura 3.18 se muestra la evolución del espectro UV-Vis con la reducción del birradical **16**, y en la Figura 3.19 la correspondiente a la reducción del monorradical **23**, a modo de ejemplo.

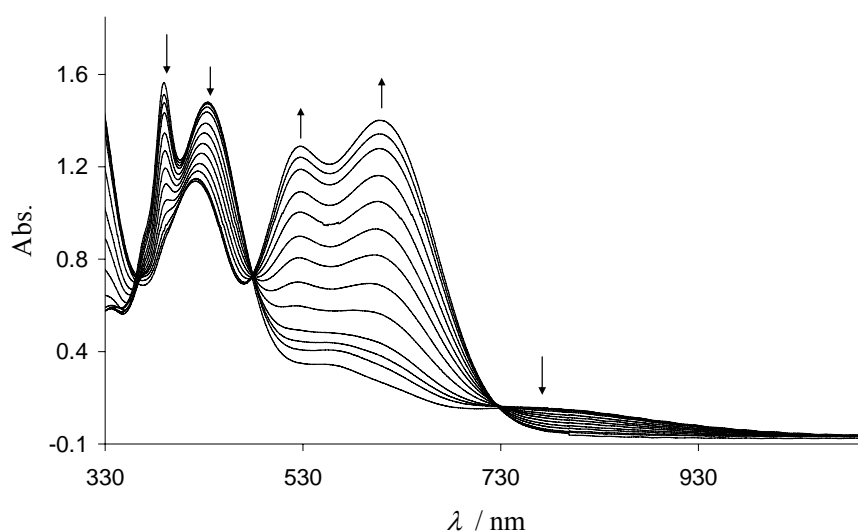


Figura 3.18 Espectros de UV-Vis de la evolución de la reducción del birradical 16.

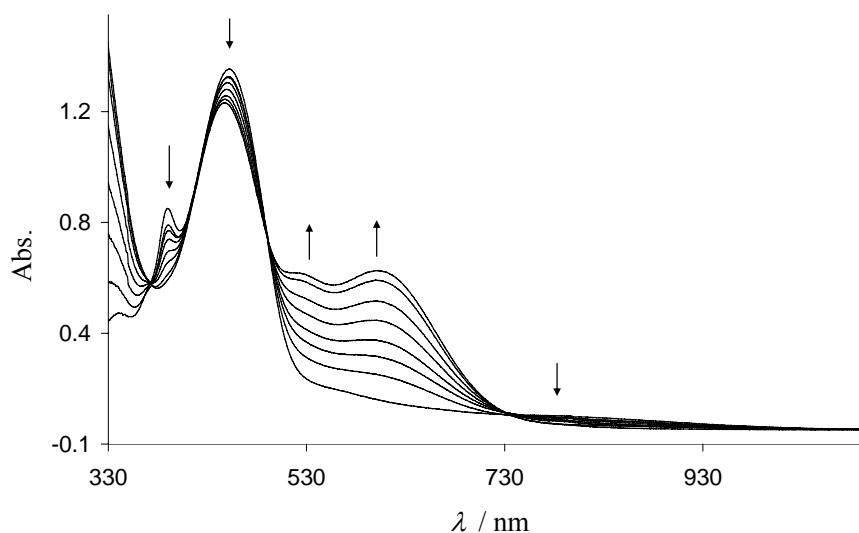


Figura 3.19 Espectros de UV-Vis de la evolución de la reducción del monoradical 19.

En la evolución con el tiempo de los espectros de UV-Vis del proceso de reducción de todos los radicales se observan puntos isobésticos, lo que indica que no se forman subproductos debido a procesos de descomposición.

Primero, hay que destacar que, en todos los radicales, la banda de absorción inicial centrada alrededor de 389 nm asignada a la unidad radicalaria PTM desaparece completamente cuando el anión o el dianión están totalmente formados.

Segundo, en todos los compuestos la banda asignada a la absorción del puente disminuye en intensidad y se desplaza hipsocrómicamente (hacia el azul) al

reducirse, siendo mayor este cambio en la reducción de los birradicales comparado con la de los monorradicales (Tablas 3.1 y 3.4 y Figuras 3.18 y 3.19). Es interesante destacar que el corrimiento de esta banda es menor a medida que el puente se va alargando, siendo el desplazamiento hipsocrómico de 13, 9, 5 y 2 nm en los dianiones **16**⁻², **18**⁻², **20**⁻² y **22**⁻² con respecto a sus respectivos birradicales (Tabla 3.1 y Tabla 3.4).

Tabla 3.4 Valores de λ y ϵ de las bandas de absorción de UV-Vis de los aniones y dianiones.

Compuesto	λ_{\max} / nm ($10^{-3} \epsilon$ / M ⁻¹ cm ⁻¹)		
17	421 (38,2)	525 (27,8)	606 (28,3)
19	447 (65,7)	525 (31,4)	603 (31,9)
21	459 (78,1)	525 (32,3)	601 (33,6)
23	472 (111,3)		599 (36,0)
14 ⁻²		522 (48,6)	606 (46,0)
15 ⁻²		525 (44,3)	612 (45,9)
16 ⁻²	421 (42,5)	526 (48,0)	609 (52,4)
18 ⁻²	445 (69,6)	526 (53,8)	606 (56,9)
20 ⁻²	457 (79,0)	526 (57,1)	604 (58,2)
22 ⁻²	473 (115,8)		602 (66,2)

Tercero, aparecen dos nuevas bandas de absorción muy intensas, que corresponden a la continua formación de los aniones y dianiones.

La banda de mayor energía está centrada alrededor de la misma longitud de onda (525 nm) en todos los aniones y dianiones y no padece ningún corrimiento. Esta banda se asigna a una absorción del cromóforo anión/es PTM.

Mientras que la otra banda, la de menor energía, se desplaza un poco hipsocrómicamente desde **17**, centrada en 606 nm, hasta **23**, centrada en 599 nm, y desde **15**⁻², centrada en 612 nm, hasta **22**⁻², centrada en 602 nm, y aparece a una energía solamente un poco mayor en los aniones que en los dianiones. El dianión **14**⁻², muestra esta banda de absorción a 606 nm, un valor un poco menor que el correspondiente a **15**⁻². En el anión **23** y el dianión **22**⁻² (ambos con cinco unidades de *p*-fenilenvinileno) sólo se observa una de estas dos bandas, la de menor energía, debido a que, probablemente la de mayor energía esté dentro de la intensa banda de

absorción del puente. Además, el coeficiente de extinción molar de esta banda en todos los monoaniones es más o menos la mitad que la correspondiente a los dianiones, por el hecho de que los últimos poseen dos aniones PTM en lugar de uno. Esta banda de menor energía se asigna a una absorción por transferencia de carga del anión/es PTM al puente.

Finalmente, la banda de menor energía presente tanto en los monorradicales como en los birradicales, centrada entre 600 y 782 nm, asignada a una absorción por transferencia de carga del puente- π al radical PTM, desaparece completamente cuando se forman los correspondientes aniones.

NIR.

Para el cálculo de la interacción electrónica entre los centros electroactivos (V_{ab}) a partir de la banda de intervalencia de los espectros electrónicos se ha utilizado el modelo de Hush (ver Anexo I).

El seguimiento de la reducción y el estudio de la especie de valencia mixta anión radical derivada del birradical **14** ya se había realizado anteriormente en el grupo,^{3a} utilizando como disolvente diclorometano, pero mediante reducción electroquímica utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito. En este caso (reducción química con cobre metálico en diclorometano y bromuro de tetrafenilfosfonio) los resultados obtenidos son iguales que en el estudio de **14**⁻ con tetrabutilamonio como contracción, ya que se obtiene prácticamente el mismo valor de V_{ab} (119 cm^{-1}), teniendo en cuenta una distancia entre los dos centros electroactivos de $18,9 \text{ \AA}$.

Durante el proceso de reducción del birradical **15** aparece una nueva banda de absorción muy ancha y de poca intensidad en la zona del Infrarrojo cercano, centrada en 1410 nm, que alcanza un máximo coincidiendo con el máximo de concentración del compuesto de valencia mixta. Después la intensidad de esta banda disminuye hasta desaparecer totalmente cuando todo el compuesto está reducido al dianión. Este es el comportamiento típico de una banda de intervalencia originada por la presencia de un fenómeno de Transferencia Electrónica Intramolecular en la especie de valencia mixta **15**⁻, por el mecanismo de

“superexchange” por efecto túnel. A partir de esta banda de intervalencia, y por deconvolución (Figura 3.20) se puede calcular la interacción electrónica entre los dos centros electroactivos PTM, V_{ab} .

En la Tabla 3.5 están recogidos todos los valores obtenidos de la deconvolución de su banda de intervalencia. La constante de comproporción, K_c , es de 7, igual que la obtenida para el mismo birradical sin los sustituyentes O-alquílicos, **14**.^{3a} Así, el valor de V_{ab} considerando una distancia entre los dos centros electroactivos de 18,8 Å y teniendo en cuenta el valor de su constante de comproporción es de 109 cm^{-1} , un valor similar al obtenido para el birradical **14**. Por lo tanto, la introducción de los dos sustituyentes $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ en el anillo bencénico del puente no influye de manera significativa en la interacción electrónica entre ambas unidades radicalarias PTM, de lo que se deduce que la torsión de los enlaces del puente es similar.

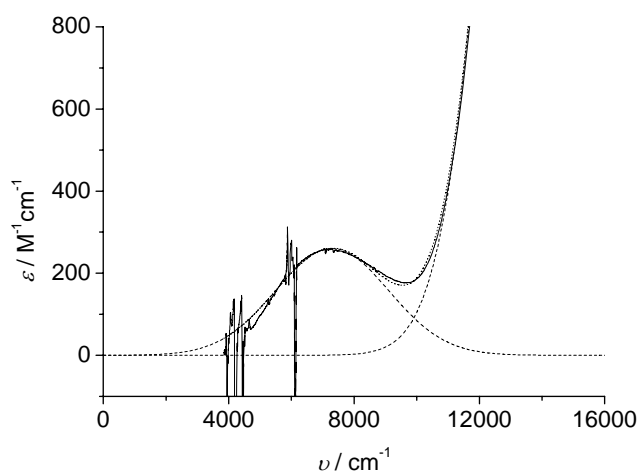


Figura 3.20 Deconvolución del máximo de la banda de intervalencia de **15**⁻. El espectro experimental se ha deconvolucionado con dos funciones Gaussianas (líneas discontinuas). La suma de éstas (línea de puntos) casi coincide totalmente con el espectro experimental (línea continua).

Por otra parte, durante la reducción del birradical **16** también se observó una banda de intervalencia, en este caso más débil y de mayor energía, centrada en 1360 nm. Los datos obtenidos a partir de su deconvolución (Figura 3.21) se muestran en la Tabla 3.5. En este caso, la constante de comproporción K_c es menor que 7, ya que **16** tiene una mayor distancia entre los centros electroactivos, estando entre 7 y 4 (el límite estadístico). Para $4 \leq K_c < 7$, $49 \text{ cm}^{-1} \leq V_{ab} < 52 \text{ cm}^{-1}$.

El valor de la interacción electrónica en **16** es más o menos la mitad que el correspondiente al compuesto **15**, mostrando una gran disminución del valor del acoplamiento electrónico o “tunneling matrix element” V_{ab} . Este resultado es coherente con el hecho de que en el mecanismo de “superexchange” por efecto túnel el acoplamiento electrónico V_{ab} disminuye exponencialmente al aumentar la distancia entre los dos centros electroactivos (Ecuación 1.2).

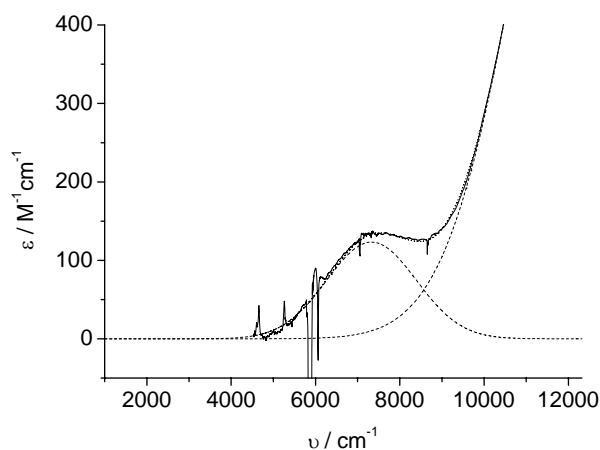


Figura 3.21 Deconvolución del máximo de la banda de intervalencia de **16**⁻. El espectro experimental se ha deconvolucionado con dos funciones Gaussianas (líneas discontinuas). La suma de éstas (línea de puntos) casi coincide totalmente con el espectro experimental (línea continua).

En las especies de valencia mixta de los tres compuestos más largos **18**⁻, **20**⁻ y **22**⁻ no se ha detectado ninguna banda de intervalencia, dado que la distancia calculada entre los dos carbonos radicalarios es muy larga (31,9 Å para **18**) como para poder detectar una transición debida a una Transferencia Electrónica Intramolecular. De hecho, estas transiciones son muy difíciles de detectar cuando la distancia entre los dos centros electroactivos es de alrededor de 25 Å,²⁸ puesto que el mecanismo de “superexchange” por efecto túnel no es efectivo a partir de distancias mayores que ésta.²⁹

Tabla 3.5 Datos obtenidos de la simulación de las bandas de intervalencia de **15**⁻ y **16**⁻ y cálculo de V_{ab} .

Compuesto	$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\max}/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$	$R_{\text{M-M}}/\text{Å}$	V_{ab}/cm^{-1}
15 ⁻	7090	451	3150	18,8	109
16 ⁻	7353	236 - 264	2110	25,4	49 - 52

3.3.2. Estudio por espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.

3.3.2.1. Estudio en diclorometano.

Se ha hecho el estudio por RPE de todas las especies de valencia mixta anión radical derivadas de los birradicales **14**, **15**, **16**, **18**, **20** y **22**, en diclorometano. Se utilizó este disolvente porque todos los birradicales son solubles en él, así como también sus correspondientes especies de valencia mixta y el electrolito (bromuro de tetrafenilfosfonio), y, además, porque es un buen disolvente para trabajar en RPE puesto que posee una constante dieléctrica pequeña que facilita la sintonización de la cavidad del espectrómetro.

Extraída una fracción alícuota de la solución después de haber alcanzado el máximo de la concentración de la especie de valencia mixta anión radical, se realiza el estudio de la variación del espectro RPE con la temperatura, de la misma manera que se ha hecho en el Capítulo 2. Todas las figuras que se muestran están en la misma escala de Gauss, para poder comparar de forma correcta entre sí unos espectros con otros.

Birradical 14.

Como ya se ha comentado, en el grupo se había realizado anteriormente el estudio de la especie de valencia mixta anión radical de este compuesto, obtenida por reducción electroquímica y con tetrabutilamonio como contracatión.^{3a} En este apartado se muestra el estudio del compuesto de valencia mixta obtenido por reducción química y con tetrafenilfosfonio como contracatión, igual que se ha hecho con los demás compuestos.

El resultado del estudio se muestra en la Figura 3.22.

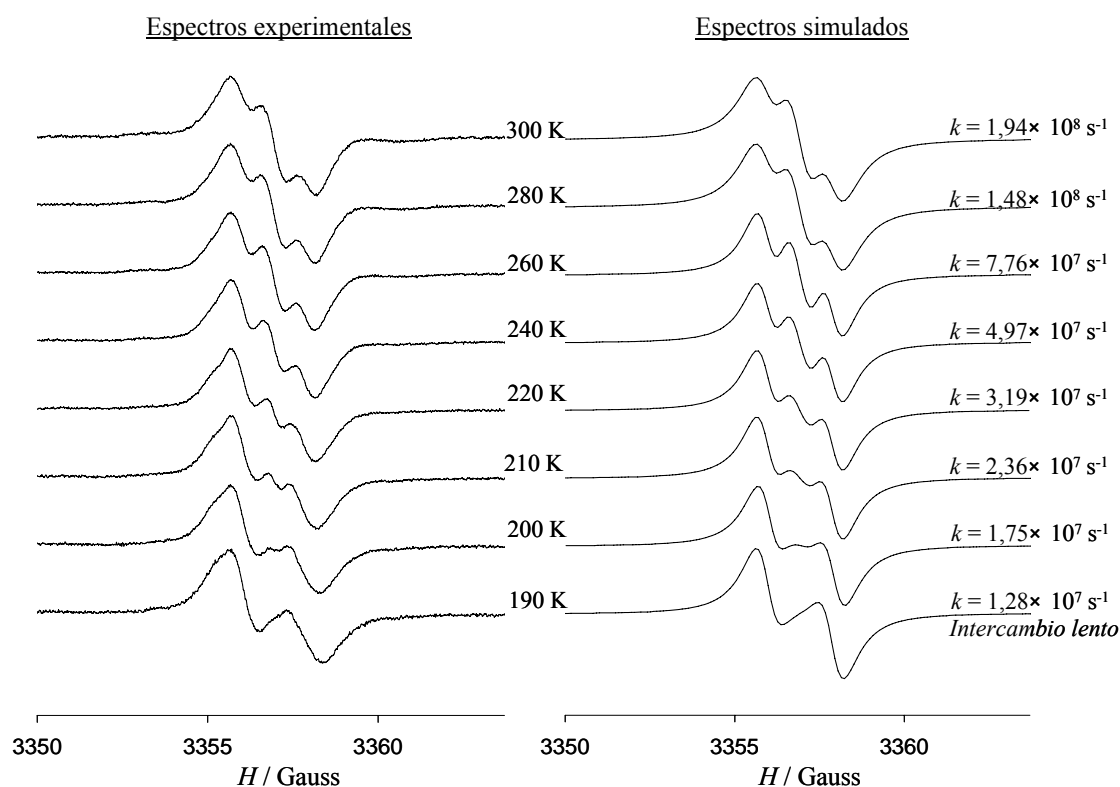


Figura 3.22 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie $14^{\cdot-}$, en diclorometano. Derecha: Simulación de los espectros y constantes k .

En la Figura 3.22 se observa un fenómeno cinético similar al que presenta la diquinona $1^{\cdot-}$ descrita en el Capítulo 2. A temperaturas altas el espectro, centrado en $g = 2,0024$ muestra tres líneas con una constante de acoplamiento hiperfino de 0,9 G. Esto se debe a que la velocidad de la transferencia electrónica es alta con respecto a la escala de tiempo de la RPE, por lo que el electrón se detecta como aparentemente deslocalizado por toda la molécula y, por tanto, acopla con los dos H_a , Figura 3.11, (un H_a etilénico de cada doble enlace próximo al centro radicalario). Cuando disminuye la temperatura, el espectro evoluciona a dos líneas con el mismo factor g pero el doble de la constante de acoplamiento hiperfino que a temperaturas altas ($a_H = 1,8$ G), puesto que la velocidad de la transferencia electrónica decrece, llegando a ser menor que la escala de tiempo de la RPE. En estas condiciones se detecta el electrón localizado en uno u otro extremo, y, por lo tanto, sólo se detecta el acoplamiento con el H_a etilénico contiguo.

Birradical 15.

En este caso, también se detecta un proceso dinámico debido a Transferencia Electrónica Intramolecular como en **14^{•-}** y, además, se puede observar (Figura 3.23) que la evolución de los espectros de RPE del anión radical **15^{•-}** con la temperatura es muy similar a la del anión radical **14^{•-}**, por lo que podemos decir que la presencia de los sustituyentes $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ en el birradical **15** parece no influir significativamente en la velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular.

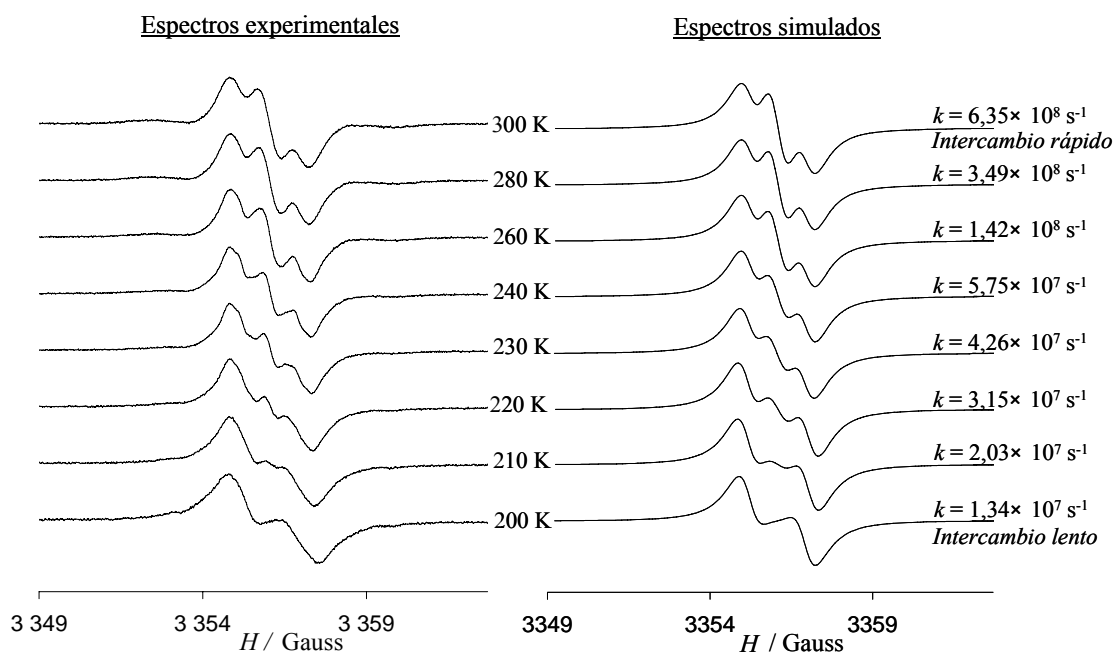


Figura 3.23 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie **15^{•-}**, en diclorometano. Derecha: Simulación de los espectros y constantes k .

Birradical 16.

En el caso de la especie de valencia mixta **16^{•-}** se detectó también una Transferencia Electrónica Intramolecular, observándose (Figura 3.24) que el anión radical **16^{•-}** presenta, en igualdad de condiciones, a una misma temperatura, una velocidad menor que **15^{•-}**. Esto es lógico si tenemos en cuenta que en este compuesto el puente de unión de las dos especies electroactivas es más largo que en el anterior. A la temperatura máxima alcanzada permitida por el diclorometano (310 K), ya que nos encontramos próximos a su punto de ebullición, el sistema está prácticamente deslocalizado.

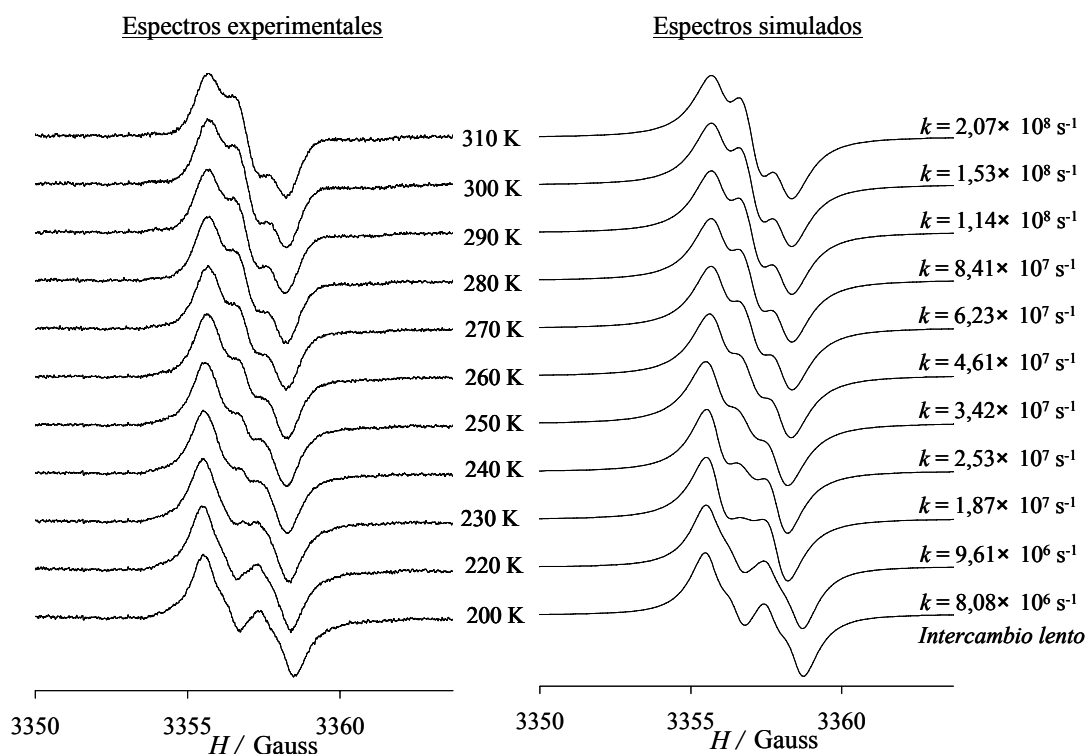


Figura 3.24 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie $16^{\bullet-}$, en diclorometano. Derecha: Simulación de los espectros y constantes k .

Birradical 18.

En el estudio de la especie de valencia mixta $18^{\bullet-}$ también se detectó una Transferencia Electrónica Intramolecular, hecho destacable ya que en otros sistemas con PTMs como centros electroactivos y de longitud similar pero con puentes de distinta naturaleza, estudiados anteriormente en el grupo, no se había observado este fenómeno.³⁰

En la Figura 3.25 se observa cómo se acentúa el comportamiento visto en la especie anterior; a una misma temperatura, el anión radical $18^{\bullet-}$ presenta una velocidad mucho menor que la de las especies $15^{\bullet-}$ y $16^{\bullet-}$. A la temperatura máxima alcanzada permitida por el diclorometano (312 K) el sistema está en este caso bastante localizado.

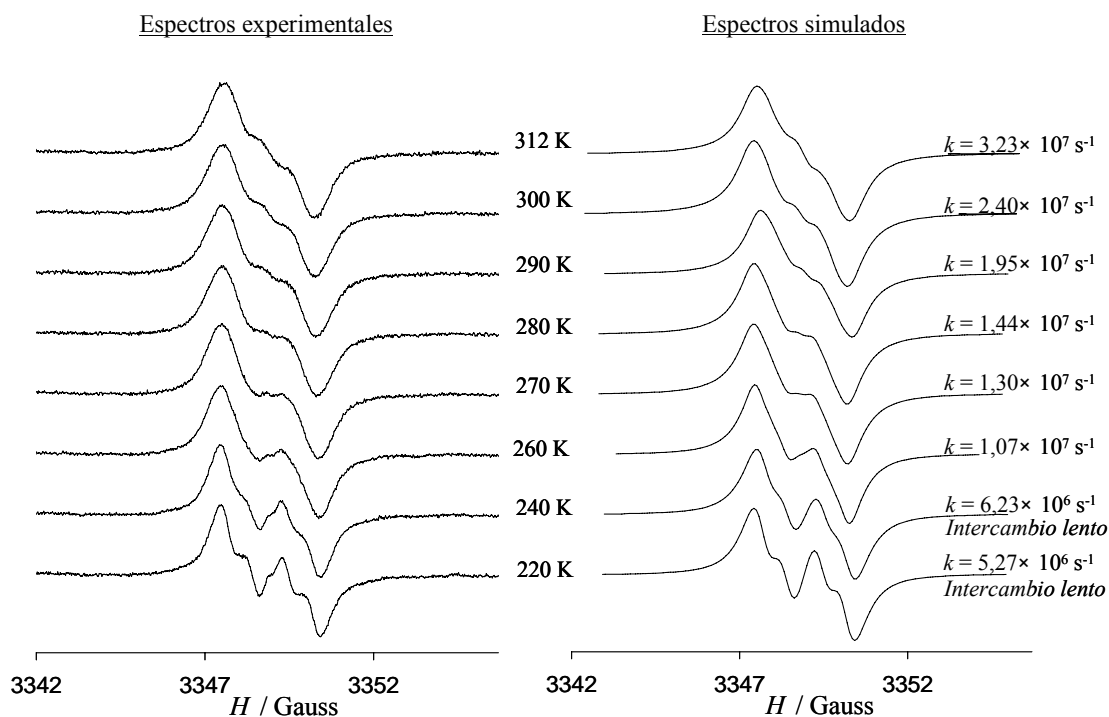


Figura 3.25 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 18^{\cdot} , en diclorometano. Derecha: Simulación de los espectros y constantes k .

Birradicales 20 y 22.

En el estudio de las especies de valencia mixta 20^{\cdot} y 22^{\cdot} se observa en todo el intervalo de temperaturas permitido por el diclorometano la misma forma de espectro, dos líneas, aunque hay un sutil cambio de forma desde el espectro a baja temperatura hasta el espectro a alta temperatura. En la Figura 3.26 se muestra el estudio realizado para las especies 20^{\cdot} y 22^{\cdot} .

El hecho de que en el caso del compuesto 18^{\cdot} el sistema estuviese bastante localizado ya hacía preveer que en las moléculas con puente más largo no podríamos realizar el estudio adecuadamente.

Así, en los dos casos, a todas las temperaturas, la velocidad de la TEI está en el límite inferior del tiempo de respuesta del equipo, por lo que el error en la simulación es grande. De todos modos, lo que sí se observa en ambos casos es que a temperaturas bajas, el sistema está más localizado que a temperaturas altas (llegándose a detectar a 220 K en 20^{\cdot} el acoplamiento con el segundo hidrógeno del

doble enlace). Y también se observa cualitativamente que la especie de valencia mixta $22^{\cdot-}$ está más localizada que la de $20^{\cdot-}$.

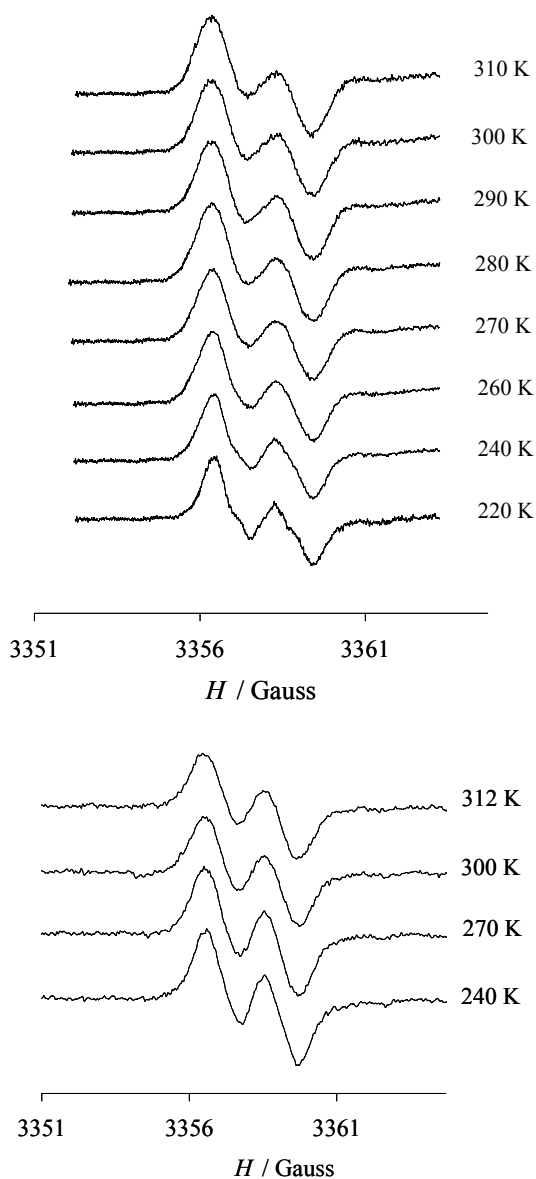


Figura 3.26 Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de las especies $20^{\cdot-}$ y $22^{\cdot-}$, en diclorometano.

Los datos obtenidos de la simulación de los espectros de RPE de los aniones radicales $14^{\cdot-}$, $15^{\cdot-}$, $16^{\cdot-}$, $18^{\cdot-}$, $20^{\cdot-}$ y $22^{\cdot-}$ en diclorometano, a baja temperatura se recogen en la Tabla 3.6. Los datos de simulación se han obtenido a partir de los espectros de $14^{\cdot-}$, $15^{\cdot-}$, $16^{\cdot-}$, $18^{\cdot-}$, $20^{\cdot-}$ y $22^{\cdot-}$ a 190, 200, 205, 220, 220 y 240 K, respectivamente.

Tabla 3.6 Datos obtenidos de la simulación de los espectros de RPE de los aniones radicales 14^- a 22^- , en diclorometano y 0,1 M de $\text{BrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Comp	T (K)	g	a_{H}	ΔH_{pp}
14^-	190	2,0027	1,75 (1 H)	0,90
15^-	200	2,0025	1,70 (1 H)	1,0
16^-	205	2,0022	1,65 (1 H); 0,72 (1 H)	0,85
18^-	220	2,0024	1,70 (1 H); 0,70 (1 H)	0,70
20^-	220	2,0024	1,68 (1 H); 0,72 (1 H)	0,80
22^-	240	2,0023	1,70 (1 H); 0,70 (1 H)	0,80

3.3.2.1.a. Dependencia de la constante de velocidad de TEI con la temperatura. Cálculo de los parámetros termodinámicos de la barrera de energía térmica.

Para obtener los valores de los parámetros termodinámicos de la barrera de energía térmica del proceso de transferencia, hemos determinado la dependencia de la constante de velocidad de la TEI de las especies de valencia mixta 15^- , 16^- y 18^- con la temperatura. A partir de la ecuación de Arrhenius ($k = A \exp(-E_a/RT)$) se representa el $\log k$ versus $1/T$ en los tres casos, obteniéndose el gráfico que se representa en la Figura 3.27.

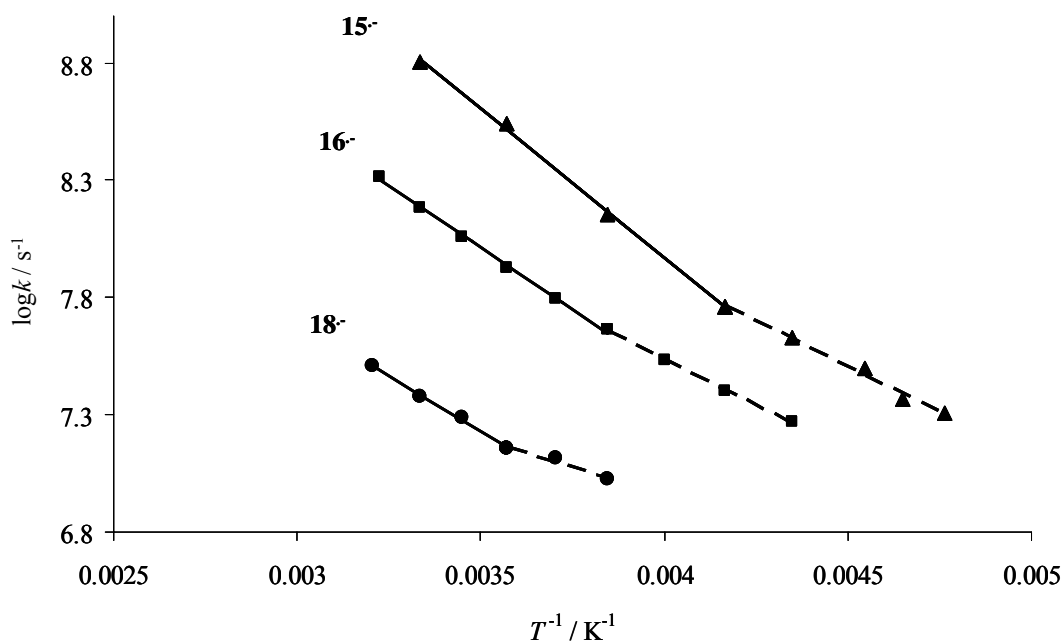


Figura 3.27 Representación de Arrhenius de la dependencia de la velocidad de transferencia electrónica con la temperatura, para 15^- , 16^- y 18^- , en diclorometano.

En esta figura podemos observar dos comportamientos distintos en los tres compuestos, a baja y a alta temperatura. En las dos zonas la constante de velocidad de TEI depende de la temperatura, pero a altas temperaturas la dependencia es mayor que a bajas temperaturas. Estos comportamientos pueden atribuirse a la presencia simultánea de dos mecanismos de Transferencia Electrónica Intramolecular, el de “hopping” y el de “superexchange”.

Los valores de los factores preexponenciales A y de la energía de activación, E_a , derivados de las pendientes de la recta de la zona de alta y baja temperatura, están recogidos en la Tabla 3.7. Los factores preexponenciales derivados de las pendientes de las rectas de la zona de alta temperatura son $1,12 \times 10^{13}$; $6,62 \times 10^{11}$ y $3,37 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ para **15**⁻, **16**⁻ y **18**⁻ respectivamente, mientras que los valores de la energía de activación, E_a , son de 5,8; 5,0 y 4,3 Kcal/mol, respectivamente.

A partir de la ecuación de Eyring ($k = k' \exp(-\Delta G^*/RT)$) se representó el $\log(k/T)$ de las constantes de velocidad *versus* $1/T$, para obtener la barrera de energía térmica del proceso de TEI, ΔG^* , así como también los correspondientes valores termodinámicos (ΔH^* y ΔS^*). En la Tabla 3.7 se recogen estos datos obtenidos para las especies de valencia mixta **15**⁻, **16**⁻ y **18**⁻, tanto de la recta de la zona de alta como de baja temperatura. Se puede observar que a medida que la longitud del puente oligo(*p*-fenilenvinileno) es mayor, el valor de la entalpía, ΔH^* , disminuye, pero el valor de la barrera de energía térmica ΔG^* aumenta, porque el valor de la entropía ΔS^* es cada vez más negativo, es decir, el proceso está controlado entrópicamente. Al mismo tiempo, el hecho que el factor preexponencial disminuya con la distancia, indica que la probabilidad de que tenga lugar la TEI es menor al aumentar la longitud del puente de unión. La explicación la podemos encontrar en que al aumentar la longitud, aumenta el número de grados de libertad, y es más difícil que la configuración de la molécula sea la adecuada para llevar a cabo el proceso de transferencia. Es de destacar que los factores de A poseen una mayor influencia que no los de E_a en la dependencia de k con la temperatura. Es decir, el proceso de TEI está controlado entrópicamente o controlado por los movimientos conformacionales de la molécula.

Tabla 3.7 Valores de las constantes termodinámicas del proceso de TEI obtenidas para las especies 15⁻, 16⁻ y 18⁻, en diclorometano. Los valores entre paréntesis corresponden a los obtenidos en la zona de baja temperatura.

	15 ⁻	16 ⁻	18 ⁻
A / s^{-1}	$1,12 \times 10^{13}$ ($9,79 \times 10^{10}$)	$6,62 \times 10^{11}$ ($6,08 \times 10^{10}$)	$3,37 \times 10^{10}$ ($7,03 \times 10^8$)
$E_a / \text{Kcal/mol}$	5,81 (3,54)	4,99 (3,71)	4,31 (2,16)
$\Delta H^* / \text{Kcal/mol}$	5,28 (3,1)	4,41 (3,21)	3,72 (1,62)
$\Delta S^* / \text{Kcal/mol}$	-0,25 (-9,34)	-6,18 (-10,61)	-12,14 (-19,63)
$\Delta G^*_{280\text{K}} (220\text{K}) / \text{Kcal/mol}$	5,36 (5,15)	6,14 (5,55)	7,12 (5,94)

En cuanto a la región de alta temperatura, una posible explicación del comportamiento sería que, tal y como se ha comentado en la Introducción de esta memoria, el mecanismo de “bridge-mediated superexchange” puede ser dependiente de la temperatura puesto que la conformación de la molécula depende de ella. Si las rotaciones internas de la molécula crean una geometría con una barrera de energía menor que la del efecto túnel, la transferencia por efecto túnel resulta entonces ser dependiente de la temperatura.^{31,7} En nuestros compuestos, con muchos grados de libertad, hay una mayor probabilidad a temperaturas altas que a bajas, que en un momento dado la conformación de la molécula sea la adecuada para llevar a cabo la TEI.

En la región de bajas temperaturas la pendiente es menor. Esto podría indicar que el mecanismo de “superexchange” disminuye al bajar la temperatura mientras que el mecanismo que más contribuye puede ser el de “hopping”. Este mecanismo también es dependiente de la temperatura, pero seguramente en menor medida, en el sentido de que no depende tanto de la conformación de la molécula, porque el electrón difunde a base de pequeños saltos entre las distintas unidades del puente hasta el aceptor, y se asume que las distintas unidades que forman el puente están energéticamente degeneradas.

3.3.2.2. Efecto del disolvente en el proceso de TEI. Aplicación de la teoría de LSER en el estudio del proceso de TEI de la especie de valencia mixta derivada de 15.

En el estudio realizado hasta ahora utilizando como disolvente diclorometano, no se ha podido detectar la Transferencia Electrónica Intramolecular en los dos componentes de puente más largo **20**[•] y **22**[•].

Puesto que necesitamos el máximo número de datos posible para relacionar los resultados obtenidos en cada especie de valencia mixta, se ha tenido que abordar el problema de buscar de forma sistemática aquellas condiciones que nos permitan optimizar el estudio, es decir, buscar el disolvente apropiado.

Para ello se pensó en realizar un estudio lo más completo posible con diferentes tipos de disolvente y estudiar la influencia de los distintos parámetros solvatocrómicos que caracterizan el disolvente sobre el proceso de Transferencia Electrónica Intramolecular. Este estudio es de especial interés para obtener información sobre qué parámetros influyen en el proceso de transferencia y cómo influyen, de tal manera que se pueda modular la velocidad de transferencia en la dirección en la que a uno le interese.

Se utilizó la especie de valencia mixta derivada del compuesto **15**, como patrón y se estudió su comportamiento con distintos disolventes mediante la aproximación multiparamétrica LSER.

La aproximación multiparamétrica LSER (acrónimo de “Linear Solvation Energy Relationship”) es una de las aproximaciones multiparamétricas más utilizadas, que fue desarrollada por M.J. Kamlet y R.W. Taft el año 1977.³² Esta teoría permite explicar el efecto que un determinado disolvente tiene en cualquier proceso en el cual esté implicado un cambio de energía libre. La ecuación multiparamétrica que estos autores propusieron para expresar matemáticamente la teoría de LSER es la siguiente:

$$XYZ = XYZ_0 + \mathbf{a}\alpha + \mathbf{b}\beta + \mathbf{s}(\pi^* + \mathbf{d}\delta) + \mathbf{c}\Omega + \dots \quad (3.3)$$

Donde XYZ representa la cantidad que describe la intensidad de la propiedad estudiada o la extensión del proceso que presenta un determinado soluto y que depende de las características intrínsecas del soluto y del medio o disolvente que lo rodea.

En la Ecuación 3.3, **a**, **b**, **s** y **c** son coeficientes de regresión independientes del disolvente y que sólo dependen de la naturaleza del proceso y del sistema o soluto estudiados. Estos coeficientes, además, son indicativos de la sensibilidad del proceso o sistema estudiados hacia cada una de las variaciones de las propiedades de los disolventes (α , β , π^* , δ y Ω). Por el contrario, los parámetros α , β , π^* , δ y Ω dependen del medio en donde tiene lugar el proceso estudiado, pero no de la naturaleza del proceso ni del sistema que está implicado.

El parámetro XYZ_0 representa la magnitud de la intensidad de la propiedad experimental estudiada en ausencia de cualquier interacción molecular, es decir, en una primera aproximación, sería la magnitud de la propiedad estudiada que se observaría en el vacío. Los parámetros solvatocrómicos α y β describen, respectivamente, la capacidad de los disolventes para ceder o aceptar puentes de hidrógeno; el parámetro π^* es una medida de la polaridad-polarizabilidad de los disolventes y describe la capacidad de éstos para estabilizar una carga o un dipolo eléctrico. El parámetro δ es un factor corrector del parámetro π^* . Por otra parte, el parámetro cavitacional Ω describe la dificultad del soluto para separar las moléculas de disolvente con tal de formar una cavidad. La manera de obtener este parámetro es mediante la densidad de energía cohesiva del disolvente, que corresponde al cuadrado del parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_H).³³ Este último parámetro es el apropiado para describir el cambio de energía libre (absorción de energía por el sistema) en el proceso de separación de las moléculas del disolvente para formar la cavidad para el soluto.

Para llevar a cabo el estudio de la TEI de **15**⁻ se ha utilizado la Ecuación 3.4.

$$\Delta G^* = \Delta G^{*0} + \mathbf{a}\alpha + \mathbf{b}\beta + \mathbf{s}(\pi^* + \mathbf{d}\delta) + \mathbf{c}\Omega \quad (3.4)$$

La especie de valencia mixta derivada del birradical **15** se formó en los distintos disolventes siempre con el mismo método de reducción (reduciendo químicamente una solución del birradical con cobre metálico y utilizando bromuro de tetrafenilfosfonio como electrolito).

La cantidad de disolventes existentes para realizar un estudio de este tipo es muy grande, e interesa abarcar en este estudio, con el mínimo número de disolventes posible, todo el abanico formado por las diferentes propiedades que

caracterizan un disolvente cualquiera y que puedan condicionar un proceso físico-químico como es el proceso de Transferencia Electrónica Intramolecular. En la literatura, está descrita una clasificación de los disolventes orgánicos más habituales en un laboratorio químico en once grupos de disolventes similares.³⁴ Para realizar este estudio, se tienen que utilizar, por lo tanto, disolventes de la mayor parte de los distintos grupos.

Hay que decir que para poder estudiar el proceso de la TEI por RPE en la especie de valencia mixta **15[•]**, se tienen que cumplir una serie de requisitos. Por un lado, tanto el birradical de partida, **15**, como su especie de valencia mixta derivada, como el electrolito, han de ser solubles en el disolvente utilizado, y la reducción con el cobre tiene que ser eficaz. Por otro lado, el disolvente tiene que poseer una constante dieléctrica pequeña para facilitar en lo posible la sintonización de la cavidad del espectrómetro y, además, se tiene que mantener líquido en un amplio intervalo de temperaturas para poder estudiar el proceso de la transferencia lo más completo posible, y así tener más puntos a la hora de calcular el valor de ΔG^* .

Se han probado muchos disolventes, intentando abarcar el más amplio espectro posible de éstos. En la Tabla 3.8 se indica para alguno de los disolventes utilizados de cada uno de los once grupos existentes, el grado de solubilidad del birradical de partida, del electrolito, la eficacia de la reducción y si se ha podido estudiar bien el proceso por RPE. El birradical y su especie de valencia mixta correspondiente, tienen una solubilidad similar en todos los disolventes utilizados, sólo siendo en algún caso como el benzonitrilo un poco más soluble la especie de valencia mixta que el birradical, por eso sólo se indica la solubilidad del birradical en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Tabla-esquema de los mejores disolventes de cada grupo utilizados para caracterizar el proceso de TEI en la especie de valencia mixta derivada del birradical 15.

Grupo del disolvente	Solubilidad del birradical	Solubilidad del electrolito	Eficacia de la reducción	RPE (ΔG^*)
A				
Hexano	<i>Muy poca</i>	<i>Muy poca</i>	X	X
Ciclohexano	<i>Muy poca</i>	<i>Muy poca</i>	X	X
B				
Diisopropiléter	<i>Poca</i>	<i>Poca</i>	X	X
<i>n</i> -Butiléter	<i>Poca</i>	<i>Poca</i>	X	X
C				
Anisol	<i>Bastante</i>	<i>Bastante</i>	√	√
Ciclohexanona	<i>Bastante</i>	<i>Poca</i>	X	X
Acetato de etilo	<i>Poca</i>	<i>Poca</i>	√	√
D				
Tolueno	<i>Muy buena</i>	<i>Poca</i>	√	√
E				
Diclorometano	<i>Muy buena</i>	<i>Muy buena</i>	√	√
1,2-diclorobenceno	<i>Muy buena</i>	<i>Poca</i>	√	√
Cloroformo	<i>Muy buena</i>	<i>Muy buena</i>	√	√
F				
Dimetilformamida	<i>Poca</i>	<i>Poca</i>	√	X ^a
G				
2-propanol	<i>Nula</i>	<i>Muy buena</i>	-	-
Etanol	<i>Nula</i>	<i>Muy buena</i>	-	-
1-Hexanol	<i>Nula</i>	<i>Muy buena</i>	-	-
1-Octanol	<i>Nula</i>	<i>Muy buena</i>	-	-
H				
Benzonitrilo	<i>Bastante</i>	<i>Muy buena</i>	√	√
I				
Piridina	<i>Bastante</i>	<i>Poca</i>	X ^b	X
J				
Trietilamina	<i>Bastante</i>	<i>Muy poca</i>	X	X
K				
Agua	<i>Nula</i>	<i>Muy buena</i>	-	-

X: Malo. √: Bueno.

^a La DMF tiene un valor de la constante dieléctrica muy grande y no se puede sintonizar bien el espectrómetro de RPE. Además reduce el birradical.

^b En el espectro de UV-Vis del birradical en piridina no se distingue bien la banda de radical; el sistema se reduce muy rápido porque seguramente la piridina también lo reduce, pero la disminución de la banda del radical y el aumento de las bandas asociadas al dianión no es clara. Los espectros de RPE salen muy débiles y mal resueltos. La piridina también puede formar complejos con el Cu²⁺.

A pesar del esfuerzo realizado, de los muchos disolventes ensayados, sólo con siete (anisol, acetato de etilo, tolueno, diclorometano, 1,2-diclorobenceno, cloroformo y benzonitrilo) se ha podido estudiar y caracterizar bien la Transferencia Electrónica Intramolecular, mediante la técnica de RPE. En la Tabla 3.9 se recoge, entre otros, el valor de ΔG^* para cada disolvente.

El resultado del estudio de la variación del espectro de RPE de la especie de valencia mixta 15^{\cdot} con la temperatura en diclorometano se ha mostrado en el apartado anterior en la Figura 3.23. Con este disolvente se observa que a 300 K la especie de valencia mixta está totalmente deslocalizada. El valor obtenido de la barrera de energía térmica es de $\Delta G^*_{(260K)} = 5,39 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El resultado del estudio de 15^{\cdot} realizado en anisol se muestra en la Figura 3.28.

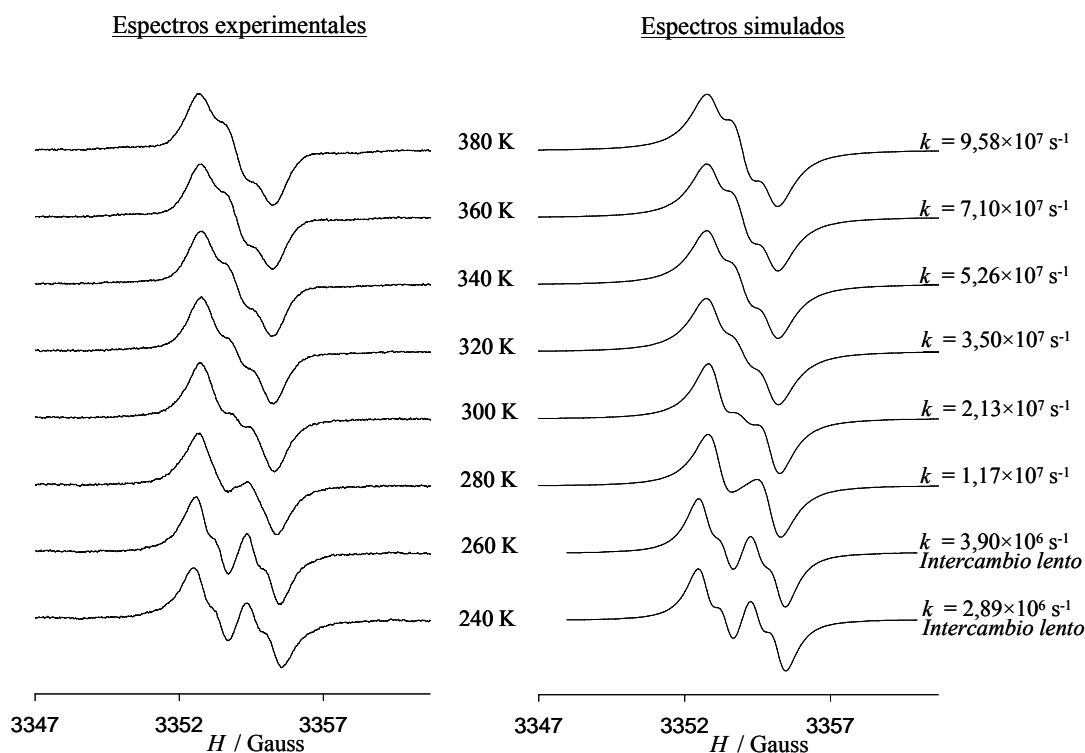


Figura 3.28 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 15^{\cdot} en anisol. Derecha: Simulación de los espectros.

Si nos fijamos en el espectro a 300 K, la velocidad de la TEI obtenida por simulación es bastante pequeña, mucho menor que en diclorometano (Figura 3.23), es decir, en este disolvente el sistema está más localizado que en diclorometano. El valor obtenido de la barrera de energía térmica es de $\Delta G^*_{(260K)} = 7,2 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo el valor de $\Delta H^* = 3,79 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = -12,3 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 3,54 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 4,43 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El resultado del estudio realizado con acetato de etilo se muestra en la Figura 3.29.

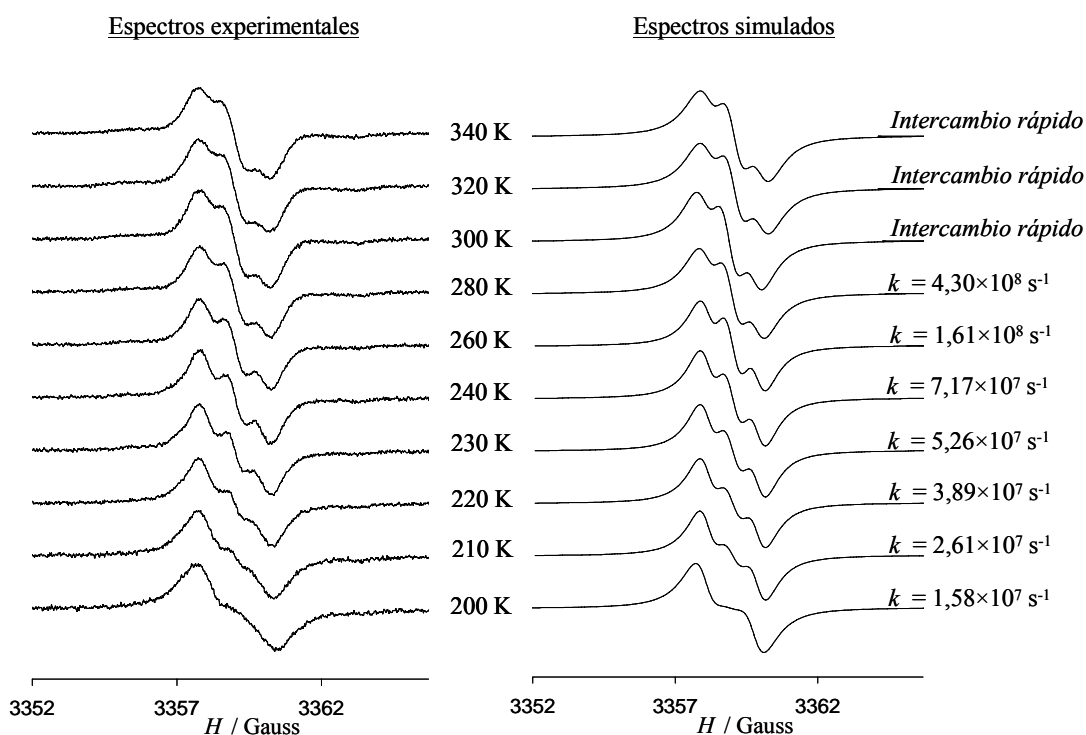


Figura 3.29 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 15^- , en acetato de etilo. Derecha: Simulación de los espectros.

Si nos fijamos también en el espectro a 300 K, en este caso se observa que la velocidad de la TEI es mucho mayor que la correspondiente al anisol, y un poco mayor que en diclorometano. De hecho, se considera que la especie de valencia mixta está totalmente deslocalizada a esta temperatura, siempre, claro, respecto el tiempo de respuesta de la técnica. El valor obtenido de la barrera de energía térmica es de $\Delta G^*_{(260K)} = 5,33 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ siendo el valor de $\Delta H^* = 5,73 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = 1,54 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 3,22 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 6,24 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En tolueno, el resultado del estudio se muestra en la Figura 3.30.

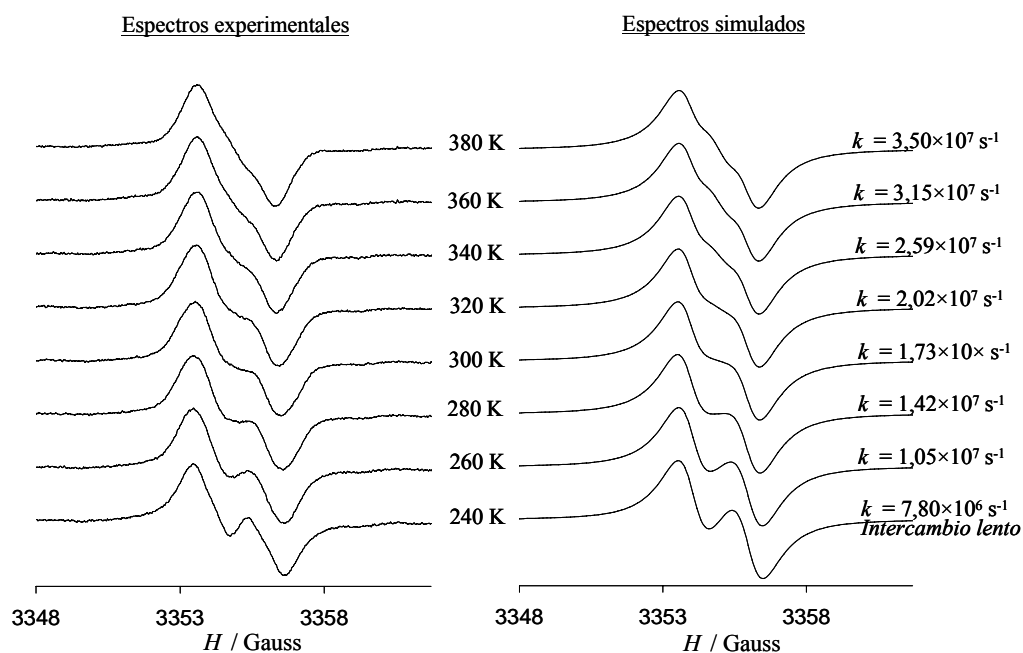


Figura 3.30 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 15^- , en tolueno. Derecha: Simulación de los espectros.

En este caso se observa que la velocidad de la TEI en el espectro a 300 K es muy pequeña, un poco menor que la correspondiente al anisol. El sistema está muy localizado en este disolvente. El valor obtenido de la barrera de energía térmica es de $\Delta G^*_{(260K)} = 6,74 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ siendo el valor de $\Delta H^* = 1,36 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = -0,7 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 4,81 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 1,98 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En la Figura 3.31 se muestra el resultado del estudio en 1,2-diclorobenceno.

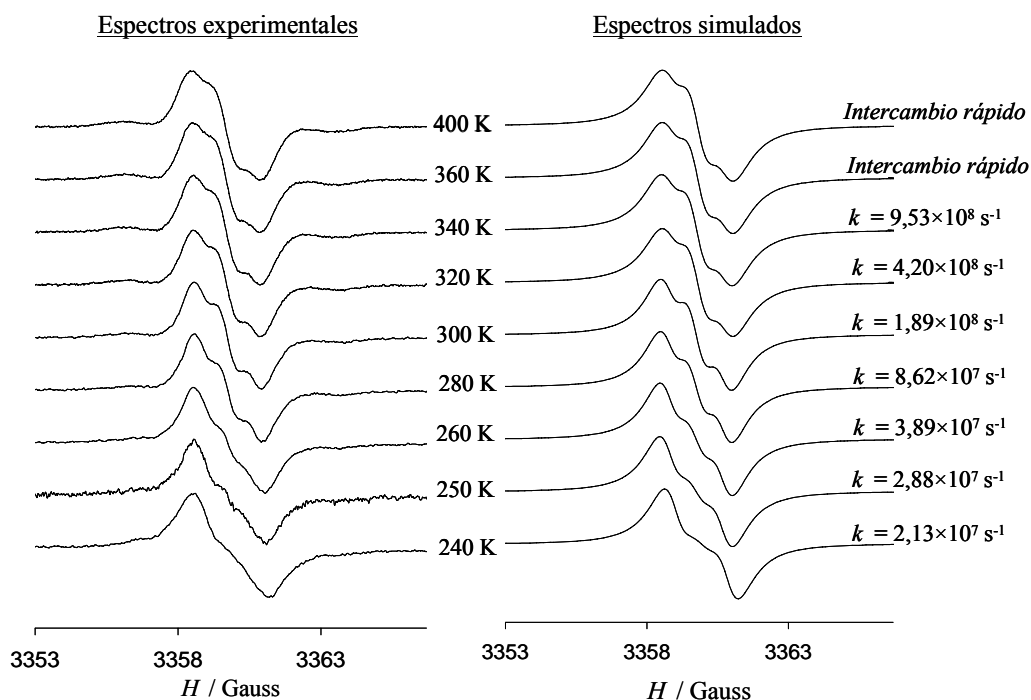


Figura 3.31 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 15^- , en 1,2-diclorobenceno. Derecha: Simulación de los espectros.

Con este disolvente se observa que la velocidad de la TEI a 300 K es bastante grande, aunque es menor que en diclorometano y acetato de etilo. A partir de 340 K el sistema se presenta totalmente deslocalizado. El valor obtenido de la barrera de energía térmica es de $\Delta G^*_{(260K)} = 6,06 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ siendo el valor de $\Delta H^* = 7,0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = 3,6 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 6,93 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 7,61 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En cloroformo, el resultado del estudio se muestra en la Figura 3.32.

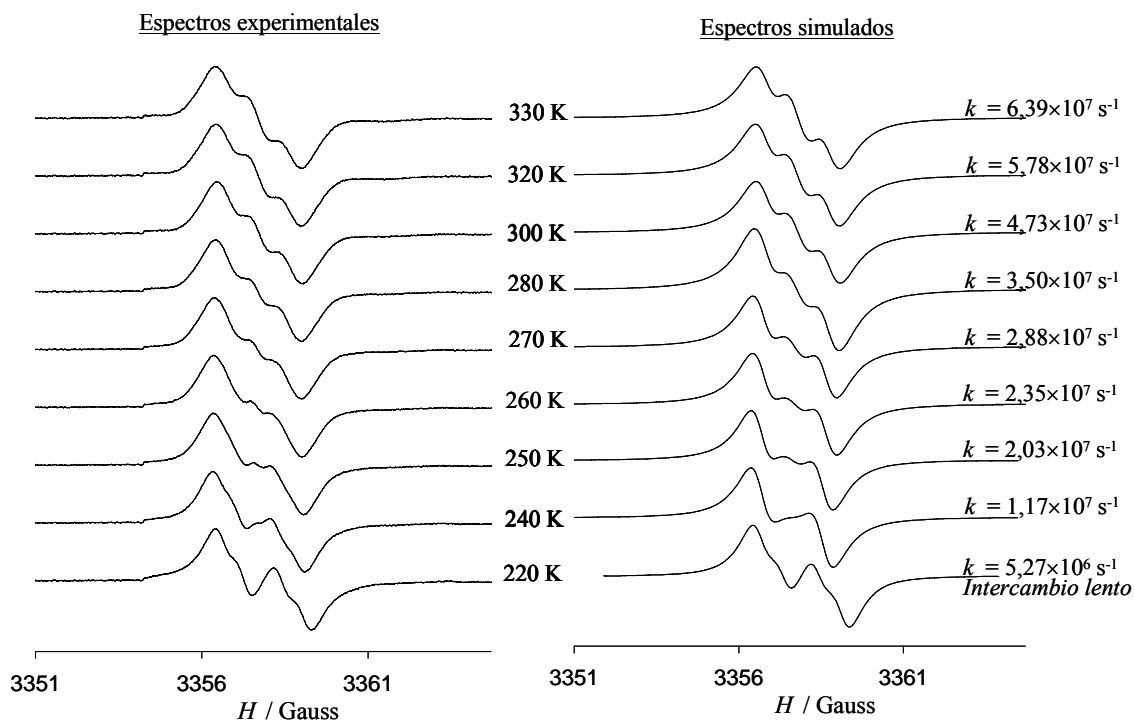


Figura 3.32 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 15^\bullet , en cloroformo. Derecha: Simulación de los espectros.

Con este disolvente se observa que la velocidad de la TEI a 300 K es intermedia, menor que en diclorometano, acetato de etilo y 1,2-diclorobenceno, pero mayor que en anisol y tolueno. El valor obtenido de la barrera de energía térmica es de $\Delta G^*_{(260K)} = 6,32 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ siendo el valor de $\Delta H^* = 1,84 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = -10,22 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 2,59 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 2,41 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En benzonitrilo, el resultado del estudio se muestra en la Figura 3.33.

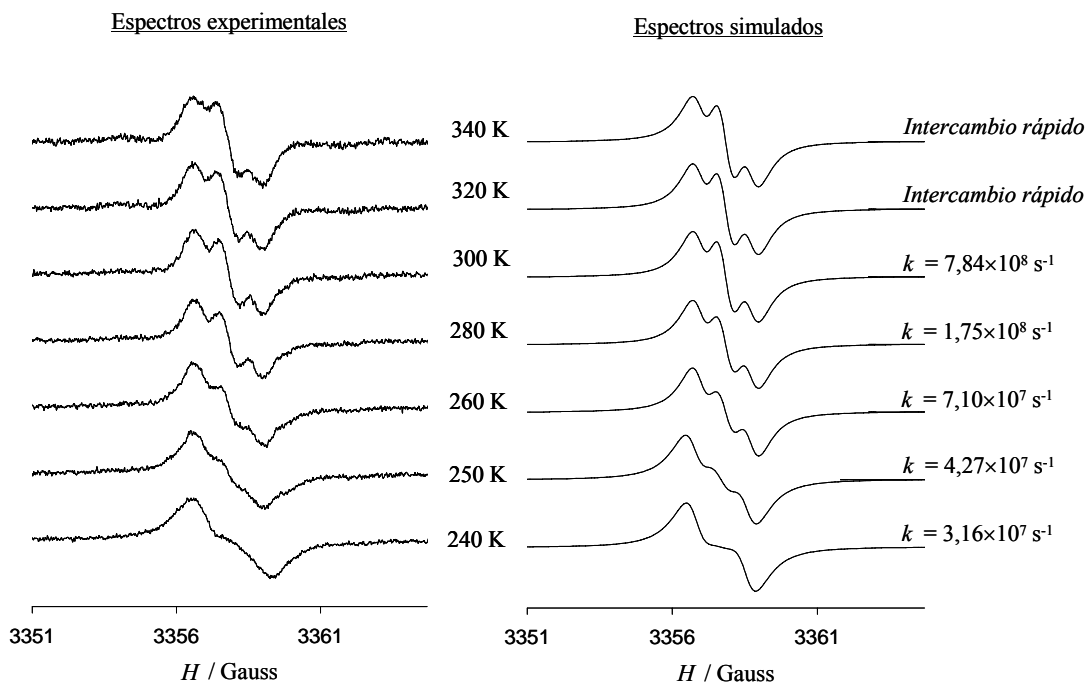


Figura 3.33 Izquierda: Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie $15^{\cdot-}$, en benzonitrilo. Derecha: Simulación de los espectros.

En este disolvente, la velocidad de la TEI a 300 K es muy alta, sólo un poco menor que en diclorometano y acetato de etilo. El valor obtenido de la barrera de energía térmica es de $\Delta G^*_{(260K)} = 5,75 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ siendo el valor de $\Delta H^* = 5,33 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^* = -1,61 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 9,7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ y $E_a = 8,57 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La Figura 3.34 muestra todos los espectros de 15^- a 260 K obtenidos en los diferentes disolventes.

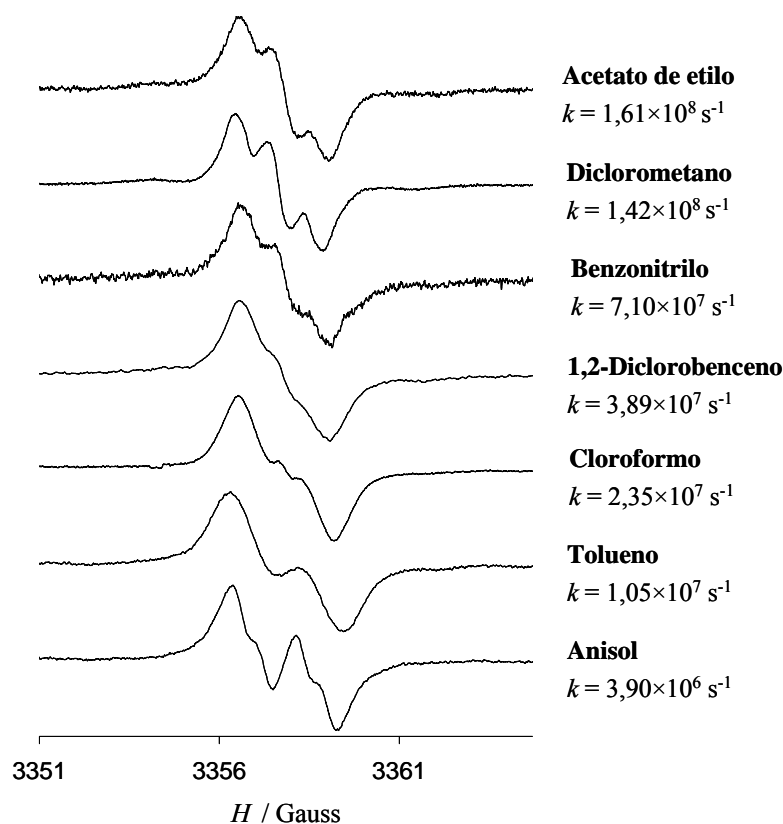


Figura 3.34 Espectros de RPE de la especie 15^- a 260 K, en distintos disolventes.

Los valores utilizados para hacer el estudio de LSER se resumen en la Tabla 3.9. Los coeficientes **a**, **b**, **s**, **d**, **c** y el término independiente ΔG^{*0} del modelo de LSER, se han calculado ajustando, mediante una regresión lineal multivariable, los valores de ΔG^* del proceso de TEI junto con los correspondientes valores de los parámetros solvocrómicos, utilizando la Ecuación 3.4.*

* Se ha utilizado el Programa Estadístico de Origin 6.0 para realizar las regresiones lineales multivariables.

Tabla 3.9 Valores de ΔG^* (260K) y de α , β , π^* , δ y Ω utilizados para el estudio de LSER, y el punto de fusión, ebullición y la constante dieléctrica de cada disolvente.

Disolvente	ΔG^* / $Kcal \cdot mol^{-1}$	α^a	β^a	π^{*a}	$\delta^{a,b}$	$\Omega/1000^c$	P. fus/P. eb. (°C) (Cte diel., ϵ)
Anisol	7,15	0	0,32	0,73	0	0,40804	-37/154 (4,3)
Acetato de etilo	5,33	0	0,45	0,55	0	0,34596	-84/77 (6)
Tolueno	6,74	0	0,11	0,54	1	0,33124	-93/111 (2,4)
1,2-Diclorobenceno	6,06	0	0,03	0,80	1	0,42025	-17/179 (7,5)
Diclorometano	5,39	0,13	0,1	0,82	0,5	0,39204	-97/40 (8,9)
Cloroformo	6,32	0,2	0,1	0,58	0,5	0,3610	-63/61 (3,7)
Benzonitrilo	5,75	0	0,37	0,90	1	0,51529	-13/191 (26)

^a Valores obtenidos de: Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 409.

^b $\delta = 0$ para disolventes alifáticos no-clorado; $\delta = 0,5$ para disolventes alifáticos policlorados y $\delta = 1$ para disolventes aromáticos.

^c Valores obtenidos de: A. F. M. Barton, “*CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*”, **1991**, 2nd Edition, Cap. 7, 8, 11.

Al tener pocos valores experimentales para cinco parámetros solvatocrómicos, se realizó el análisis de varias formas posibles. Primero se tuvo en cuenta el factor π^* y su factor corrector, δ , (factores que *a priori* parecían que podían influir en el proceso) junto con el factor α (análisis A) o el factor β (análisis B), o con α y β a la vez (análisis C); ver Tabla 3.10. Estos primeros análisis realizados indicaban que el anisol es un “outlier” o punto aislado y al quitarlo el valor del coeficiente de correlación múltiple, R , pasaba de 0,1-0,2 a 0,95-0,995; por eso, se realizaron los análisis sin tenerlo en cuenta, así que el número final de disolventes estudiados fue de seis.

En los tres casos se obtuvo el mismo resultado (la influencia de π^* y δ , y también de α , pero no de β), indicando que el sistema es robusto. Además, se obtuvieron valores de los coeficientes de correlación múltiple muy buenos.

En los siguientes análisis no se tuvo en cuenta el factor β , puesto que el modelo indicaba que no influía en el proceso, y se tuvo en cuenta el factor cavitacional Ω . Así, en el análisis D se tuvieron en cuenta π^* , δ y Ω y en el E α , π^* , δ y Ω (ver Tabla 3.10). En los dos casos se obtuvo la misma información que en los

análisis A, B y C respecto a los factores α , π^* , δ , y, además, en los dos casos se ve que el factor cavitacional Ω no influye en el proceso.

Tabla 3.10 Valores de los coeficientes y datos estadísticos obtenidos de las regresiones realizadas.

	n^a	Modelo de LSER ^b	Datos estadísticos				
			R^c	s^d	$R_a^2{}^e$	F^f	P^g
A	6	$\Delta G^{*solv} = 6,93(0,15) + 1,63(0,39)\alpha - 2,93(0,23)\pi^* + 1,44(0,093)\delta$	0,99	0,073	0,98	94,98	0,010
B	6	$\Delta G^{*solv} = 7,18(0,39) - 0,56(0,56)\beta - 2,78(0,60)\pi^* + 1,19(0,26)\delta$	0,95	0,186	0,88	13,79	0,068
C	6	$\Delta G^{*solv} = 6,90(0,24) + 1,76(0,71)\alpha + 0,11(0,40)\beta - 2,96(0,33)\pi^* + 1,47(0,18)\delta$	0,99	0,099	0,97	38,25	0,121
D	6	$\Delta G^{*solv} = 7,10(0,64) - 2,84(1,41)\pi^* + 1,33(0,28)\delta - 0,19(3,40)\Omega$	0,93	0,228	0,83	9,00	0,102
E	6	$\Delta G^{*solv} = 6,78(0,23) + 1,73(0,42)\alpha - 3,31(0,49)\pi^* + 1,43(0,098)\delta + 1,06(1,17)\Omega$	0,995	0,080	0,98	52,09	0,103

^a Número de disolventes estudiados. ^b Los números en paréntesis son los errores de los coeficientes. ^c Coeficientes de correlación múltiple. ^d Error estándar del estimado. ^e Coeficiente ajustado de determinación múltiple. ^f Valor de la prueba F . ^g Probabilidad que el valor de los coeficientes sea nulo.

La conclusión de este estudio es que, a pesar de que se tienen pocos puntos experimentales y que, por lo tanto, el estudio no es preciso, los análisis realizados dan la misma información, y ésta es coherente. Parece ser que los factores que más influyen en el proceso de la Transferencia Electrónica Intramolecular de la especie de valencia mixta 15^- , son la capacidad de los disolventes para dar puentes de hidrógeno, definida por α , y la polaridad-polarizabilidad de los disolventes, definida por π^* y su factor corrector δ . El signo positivo del factor α indica que cuanto más capacidad para ceder puentes de hidrógeno tienen los disolventes, mayor es la barrera de energía térmica ΔG^* , es decir, le cuesta más al sistema realizar el proceso de Transferencia Electrónica Intramolecular. Por otro lado, el signo negativo del factor π^* indica que cuanto más capacidad tienen los disolventes para estabilizar una carga o un dipolo eléctrico, menor es ΔG^* , es decir, más facilidad tiene el electrón de llevar a cabo la TEI.

Basándonos en este estudio, escogimos el 1,2-diclorobenceno como disolvente para estudiar la TEI en las especies de valencia mixta más largas $20^{\cdot-}$ y $22^{\cdot-}$ en las que no se había podido detectar en diclorometano. El anión radical $15^{\cdot-}$ en 1,2-diclorobenceno posee un valor de la barrera de energía térmica sólo un poco mayor que en diclorometano, siendo tanto el birradical de partida como la especie de valencia mixta correspondiente muy solubles, y, aunque posee un valor de la constante dieléctrica elevado, se puede sintonizar bien la cavidad del espectrómetro, y, sobretodo, un factor fundamental a tener en cuenta es que tiene un punto de ebullición muy alto (179 °C), ver Tabla 3.9, lo que nos permite subir la temperatura del orden de 130°C más que en diclorometano.

3.3.2.3. Estudio de la TEI en 1,2-diclorobenceno.

Se ha realizado el estudio por RPE de las especies de valencia mixta derivadas de los birradicales **15**, **16**, **18**, **20** y **22**, en 1,2-diclorobenceno. Todas las figuras que se muestran presentan los espectros en la misma escala de Gauss, para poder compararlos de forma correcta entre sí.

Birradical 15.

En la Figura 3.31 descrita en el apartado anterior, se muestra la evolución de las líneas de RPE del anión radical $15^{\cdot-}$ con la temperatura. Se observa que el sistema a 240 K está bastante localizado, aunque no totalmente, y a partir de 320 K el sistema ya está totalmete deslocalizado.

Birradical 16.

En este caso, se observa en la Figura 3.35 que a una misma temperatura, la velocidad de la TEI de $16^{\cdot-}$ es menor que en la especie de valencia mixta $15^{\cdot-}$. El sistema está deslocalizado a partir de 350 K, una temperatura mayor que los 320 K en la especie $15^{\cdot-}$.

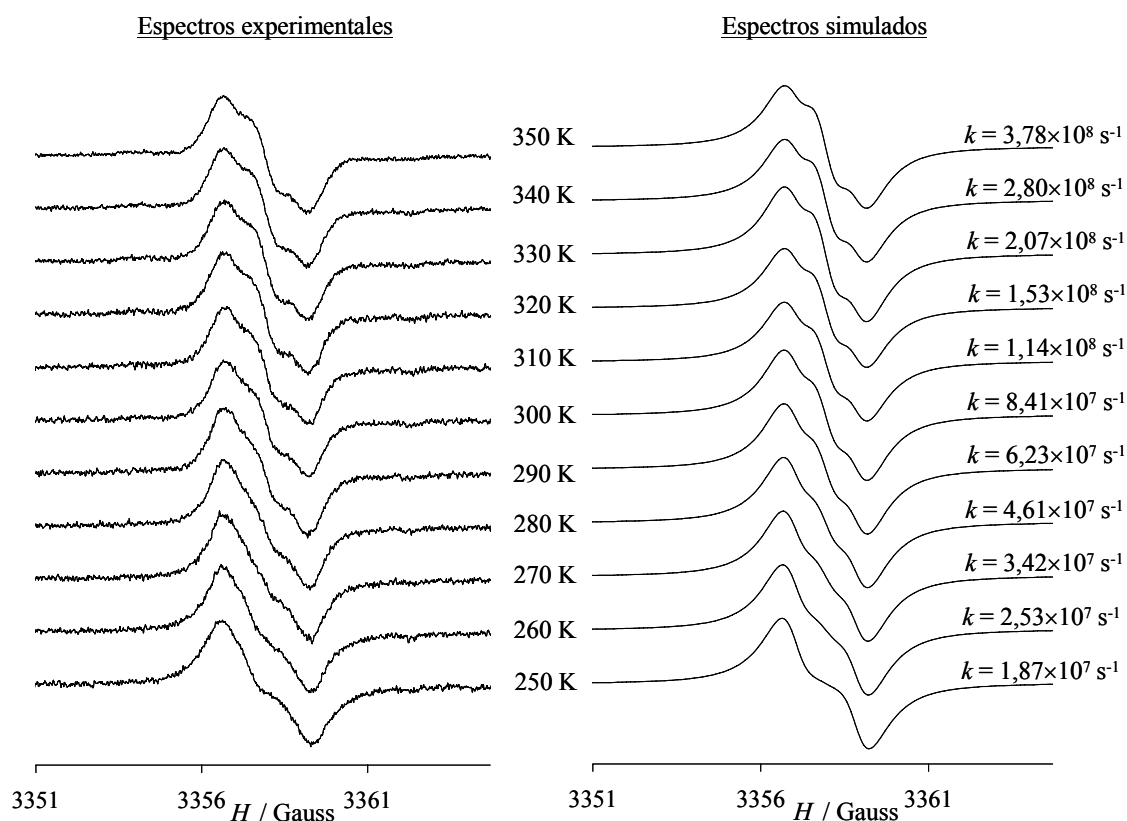


Figura 3.35 Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 16^{\bullet} , en 1,2-diclorobenceno.

Birradical 18.

En este caso, tampoco se observa, como en diclorometano, la deslocalización completa del electrón en 18^{\bullet} , pero al poder alcanzar mayor temperatura, se llega a observar el sistema mucho más deslocalizado, con una velocidad el doble ($6,71 \times 10^7 s^{-1}$ a 400 K) que la que se pudo alcanzar en diclorometano ($3,23 \times 10^7 s^{-1}$ a 312 K). Como era de esperar, a una misma temperatura, la velocidad de la TEI de 18^{\bullet} es menor que en la especie de valencia mixta 16^{\bullet} .

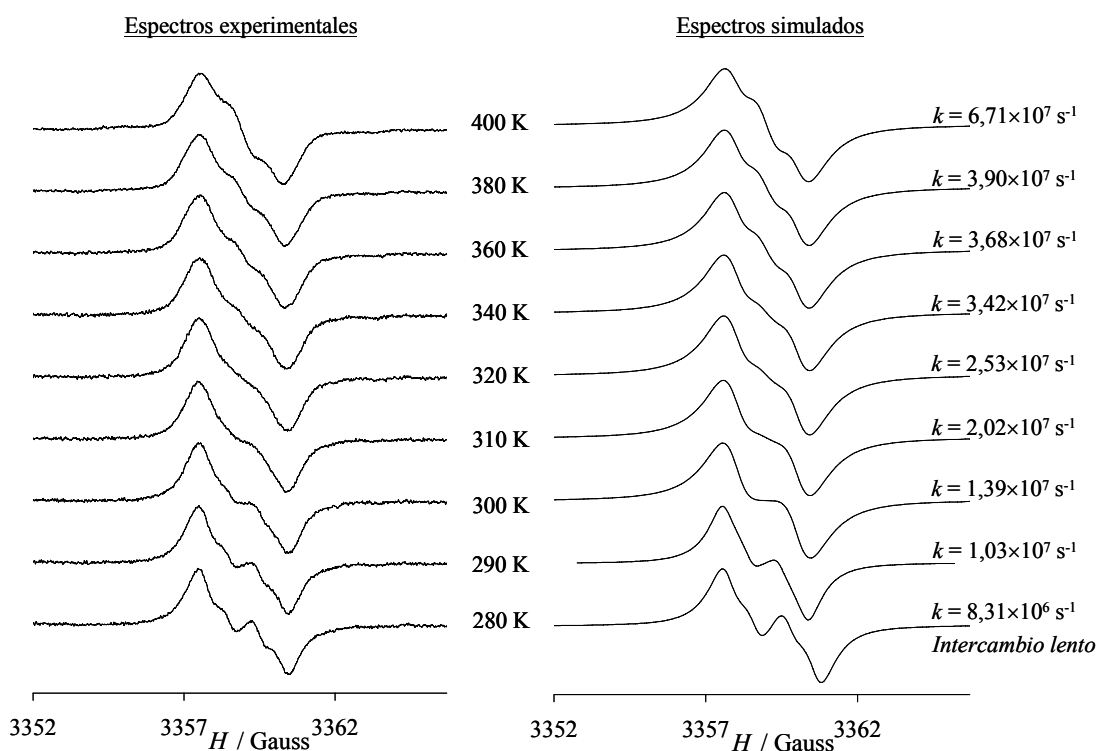


Figura 3.36 Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 18^{\bullet} , en 1,2-diclorobenceno.

Birradical 20.

Con 1,2-diclorobenceno (Figura 3.37) se ha podido detectar la Transferencia Electrónica Intramolecular en la especie de valencia mixta 20^{\bullet} , lo que no se había podido detectar en diclorometano. Aunque estamos en la zona de mayor localización, se ven cambios en la forma del espectro, por lo que se han podido simular y obtener el valor de la barrera de energía térmica para el proceso de TEI.

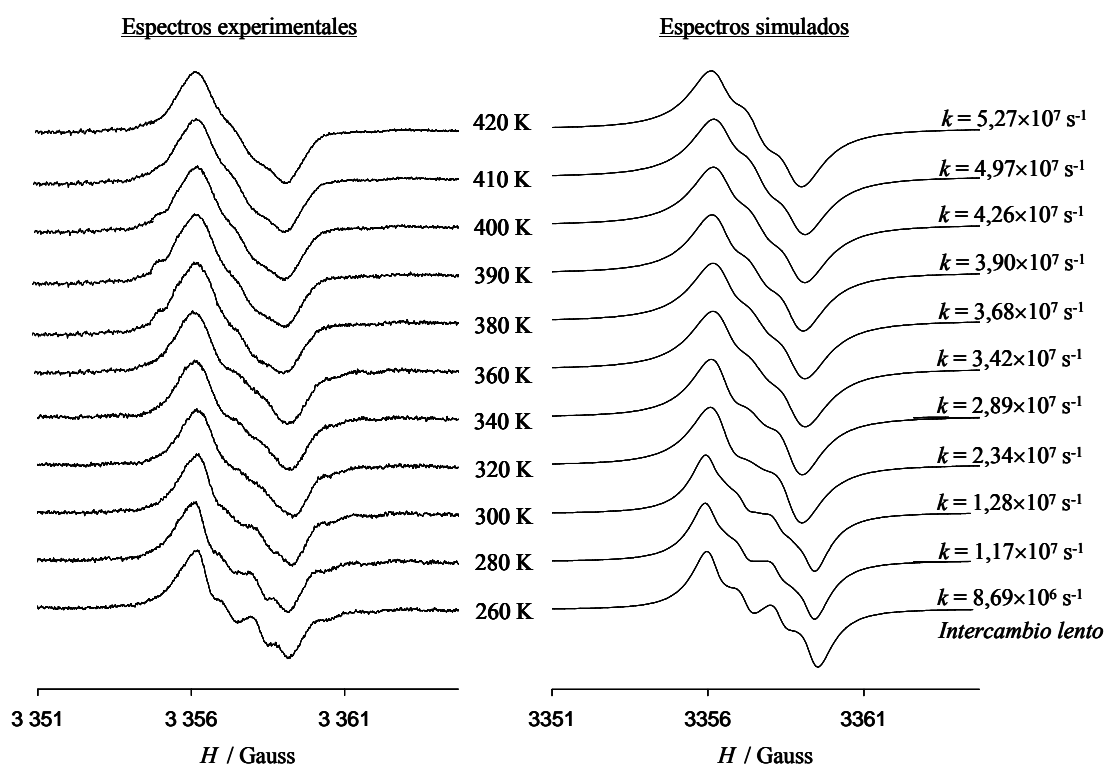


Figura 3.37 Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie 20^{\bullet} , en 1,2-diclorobenceno.

Birradical 22^{\bullet} .

En este caso, se puede observar (Figura 3.38) que los espectros de RPE cambian un poco su forma, lo cual significa que, aunque no es muy brusco el cambio, estamos detectando la TEI en la especie de valencia mixta de mayor longitud 22^{\bullet} . No se ha podido obtener el valor de la barrera de energía térmica del proceso de TEI, pero sí se han podido simular los espectros obtenidos. Naturalmente, a una misma temperatura, la velocidad de la TEI en 22^{\bullet} es menor que en la especie de valencia mixta 20^{\bullet} .

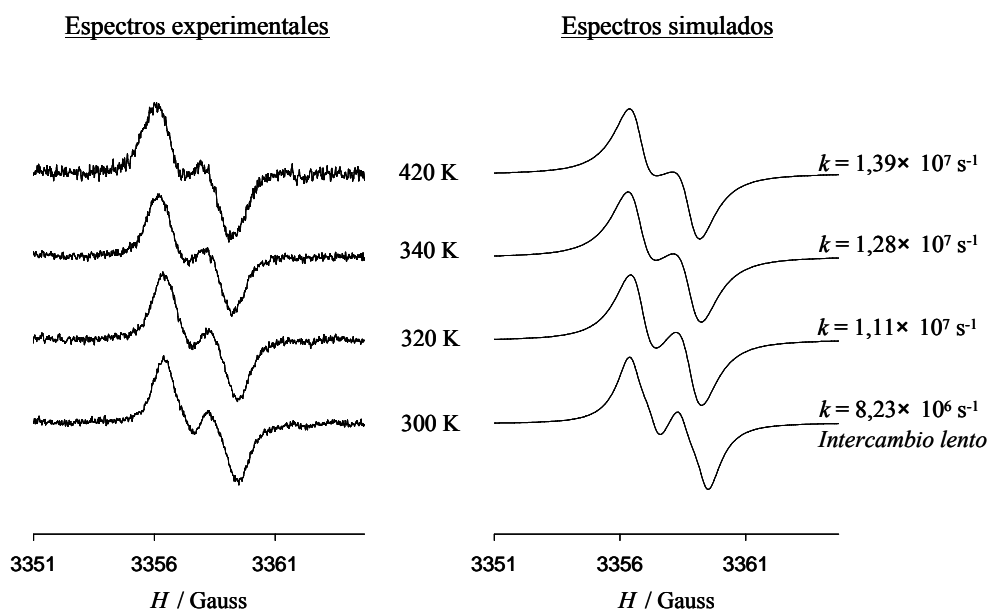


Figura 3.38 Evolución con la temperatura de los espectros de RPE de la especie $22^{\cdot-}$, en 1,2-diclorobenceno.

3.3.2.3.1. Dependencia de la constante de velocidad de TEI con la temperatura. Cálculo de los parámetros termodinámicos de la barrera de energía térmica.

Tal y como se ha hecho en el estudio llevado a cabo en diclorometano, para obtener los valores de los parámetros termodinámicos de la barrera de energía térmica del proceso de transferencia, hemos determinado la dependencia de la constante de velocidad de la TEI de las especies de valencia mixta $15^{\cdot-}$, $16^{\cdot-}$, $18^{\cdot-}$ y $20^{\cdot-}$ con la temperatura. A partir de la ecuación de Arrhenius ($k = A \exp(-E_a/RT)$) se representó el $\log k$ versus $1/T$ en los cuatro casos dando el gráfico que se representa en la Figura 3.39.

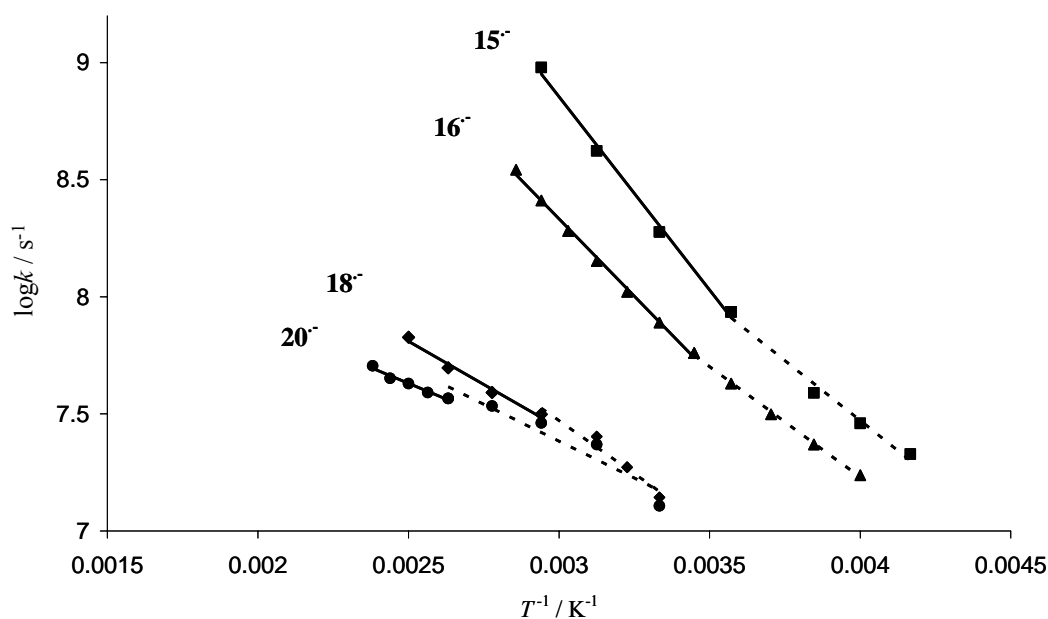


Figura 3.39 Representación de Arrhenius de la dependencia de la velocidad de transferencia electrónica con la temperatura, para 15⁻, 16⁻, 18⁻ y 20⁻, en 1,2-diclorobenceno.

En esta figura podemos observar también los dos tipos de comportamiento distintos vistos en diclorometano, uno a temperaturas bajas y otro a temperaturas altas.

Aquí se aprecia que la contribución del mecanismo de “superexchange” disminuye mucho al aumentar la longitud del puente, de manera que en los dos primeros compuestos se aprecia con claridad los dos tipos de comportamiento, mientras que en los compuestos 18⁻ y 20⁻ es prácticamente inapreciable. Indicando que a longitudes de puente mayores predomina el “hopping”.

En 15⁻ y 16⁻ los valores termodinámicos se han obtenido del ajuste de los valores experimentales a dos rectas, mientras que en 18⁻ y 20⁻ se han obtenido a partir del ajuste de una sola recta correspondiente al mecanismo de “hopping”. En la Tabla 3.11 se recogen estos datos. Los valores de los factores preexponenciales A y de las energías de activación, E_a , derivados de las pendientes de la recta de la zona de altas temperaturas en 15⁻ y 16⁻, son de $6,93 \times 10^{13}$; $1,99 \times 10^{12}$; $7,20 \times 10^9$; $9,30 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ y de 7,61; 6,05; 3,70 y 2,47 Kcal/mol para 15⁻, 16⁻, 18⁻ y 20⁻, respectivamente. Tanto los valores de A como de E_a disminuyen con el aumento de la longitud de las moléculas, como ocurría en el estudio en diclorometano. El factor

preexponencial disminuye con la distancia, indicando que la probabilidad de que tenga lugar la TEI es menor al aumentar la longitud del puente de unión, como ya se ha comentado en el estudio con diclorometano, igual que el hecho que posean una mayor influencia los factores de A que no los de E_a en la dependencia de k con la temperatura.

A partir de la ecuación de Eyring ($k = k' \exp(-\Delta G^*/RT)$) se representó el $\log(k/T)$ de las constantes de velocidad de la zona de altas temperaturas en 15^- y 16^- versus $1/T$, y a partir de una sola recta en 18^- y 20^- , para obtener la barrera de energía térmica del proceso de transferencia electrónica, ΔG^* , así como también los correspondientes valores termodinámicos (ΔH^* y ΔS^*). En la Tabla 3.11 se recogen estos datos.

Tabla 3.11 Valores de las constantes termodinámicas del proceso de TEI obtenidas para las especies 15^- , 16^- , 18^- y 20^- en 1,2-diclorobenceno. Los valores entre paréntesis corresponden a los obtenidos en la zona de baja temperatura.

	15^-	16^-	18^-	20^-
A / s^{-1}	$6,93 \times 10^{13}$ ($3,70 \times 10^{11}$)	$1,99 \times 10^{12}$ ($1,01 \times 10^{11}$)	$7,20 \times 10^9$	$9,30 \times 10^8$
$E_a / \text{Kcal/mol}$	7,61 (4,69)	6,05 (4,32)	3,70	2,47
$\Delta H^* / \text{Kcal/mol}$	7,00 (4,17)	5,62 (3,92)	2,78	1,77
$\Delta S^* / \text{Kcal/mol}$	2,73 (-7,10)	-3,34 (-9,22)	-16,38	-19,91
$\Delta G^*_{300\text{K}(220\text{K})} / \text{Kcal/mol}$	6,18 (5,73)	6,62 (5,95)	7,69	7,74

Se puede observar que a medida que la longitud del puente oligo(*p*-fenilenvinileno) es mayor, el valor de la entalpía, ΔH^* , disminuye, pero el valor de la barrera de energía térmica ΔG^* aumenta al estar el proceso controlado entrópicamente, como ocurre en diclorometano. Los valores de los parámetros termodinámicos obtenidos de la recta de menor pendiente son bastante parecidos entre la especie 15^- y 16^- .

3.3.2.3.2. Dependencia de la constante de velocidad de TEI con la distancia.

La dependencia de las constantes de velocidad con el aumento de la longitud del puente de unión se puede observar en la Figura 3.40, donde se representa la dependencia de $\ln k$ versus d , según $k = k_0 e^{(-\beta d)}$, para **15**⁻, **16**⁻, **18**⁻, **20**⁻ y **22**⁻, en 1,2-diclorobenceno. Para ello se emplean las constantes k obtenidas a 300 K.

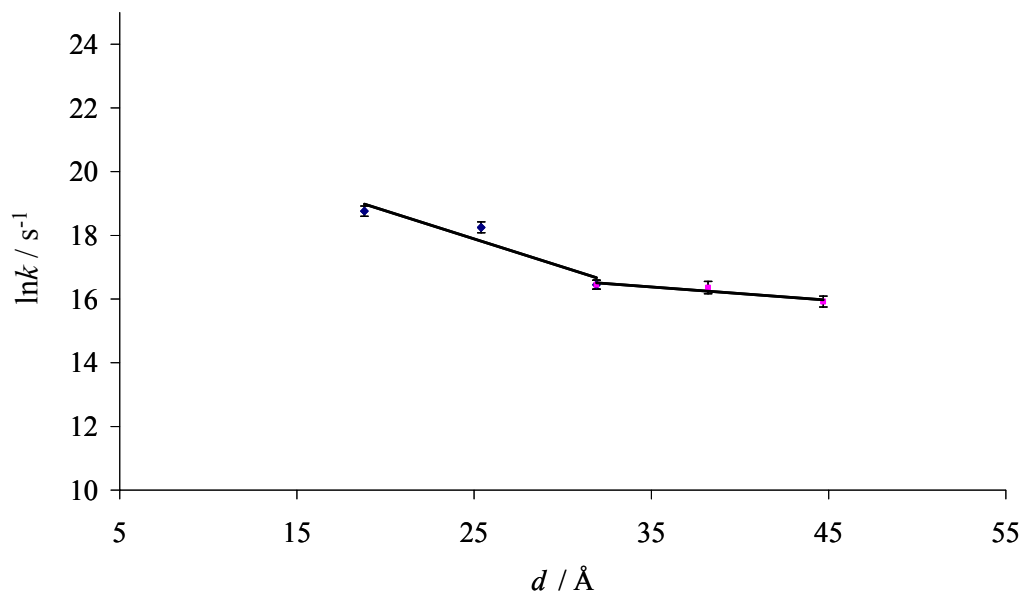


Figura 3.40 Dependencia con la distancia de las constantes de velocidad k (a 300 K) para **15**⁻, **16**⁻, **18**⁻, **20**⁻ y **22**⁻ en 1,2-diclorobenceno. Las barras de error asociadas a cada punto son prácticamente igual de altas que el círculo que identifica el punto.

En la figura pueden observarse dos comportamientos distintos. En las moléculas con puente más corto se observa una disminución grande de la constante de velocidad con la distancia. A partir de la especie **18**⁻ hay un cambio en la pendiente, mostrando una disminución más lenta con la distancia. Ajustando a una recta los valores para las moléculas más largas, se obtiene un valor de β de sólo $0,041 \pm 0,005 \text{ Å}^{-1}$, mientras que para los compuestos más cortos, el valor obtenido es bastante mayor: $0,18 \pm 0,05 \text{ Å}^{-1}$. El ajuste para los datos obtenidos de los tres compuestos más cortos en diclorometano es de $0,24 \pm 0,05 \text{ Å}^{-1}$.

Estos resultados indican otra vez más que en los compuestos de menor longitud el proceso de transferencia electrónica que predomina es el de “superexchange” por efecto túnel, mientras que la disminución lenta mostrada por

las especies de mayor longitud indica que el mecanismo que predomina es el de “hopping”.

Además, el valor tan bajo obtenido de β (más bajo que los obtenidos generalmente en hilos hidrocarbonados insaturados: $0,2-0,6 \text{ \AA}^{-1}$)³⁵ indica que los oligo(*p*-fenilenvinilenos) son buenos conductores.

Este hecho es consistente con los resultados experimentales obtenidos para otras series de compuestos, donde también se ha observado un cambio de mecanismo, de “superexchange”, en los compuestos con distancias más cortas entre centros redox, a “hopping”, en los compuestos con distancias más largas.^{6a,b,36} En estos pocos ejemplos descritos, los estudios se han realizado a partir de una Transferencia Electrónica Intramolecular que tienen lugar en díadas dador-aceptor en un estado localmente fotoexcitado, y no en el estado fundamental como en este estudio.

3.3.2.3.2.a. Cálculos teóricos.[†]

Se han realizado cálculos teóricos en las especies anión-radical sobre el efecto del aumento del número de unidades de *p*-fenilenvinileno que conectan las dos unidades PTM. La Figura 3.41 muestra el orbital SOMO calculado a nivel ROHF/3-21G para las moléculas anión-radical con una, dos, tres y cuatro unidades *p*-fenilenvinileno en la geometría (45°,45°), es decir, con los dos ángulos dihédricos, descritos por el anillo de la unidad PTM de cada extremo unido directamente al puente y el anillo bencénico del puente contiguo a éste, de 45°. Esta geometría es la que se obtuvo como la geometría con el mínimo de energía para el anión-radical con $n = 1$ que se muestra en la Figura 3.42. Cuando las unidades *p*-fenilenvinileno son cuatro, la distribución electrónica se encuentra simétricamente deslocalizada en los seis anillos bencénicos centrales. En los otros compuestos, la distribución electrónica está asimétricamente localizada. Por lo que parece que la tendencia general es que el estado deslocalizado es más estable cuando el número de unidades

[†] Los cálculos teóricos se han realizado en la Universidad de Barcelona por el Cat. Juan Nova.

p-fenilenvinileno aumenta. Este hecho demostraría que la Transferencia Electrónica Intramolecular en los aniones radicales tiene tendencia a llevarse a cabo predominantemente por el mecanismo de “hopping” al alargar el puente de unión entre los dos centros electroactivos.

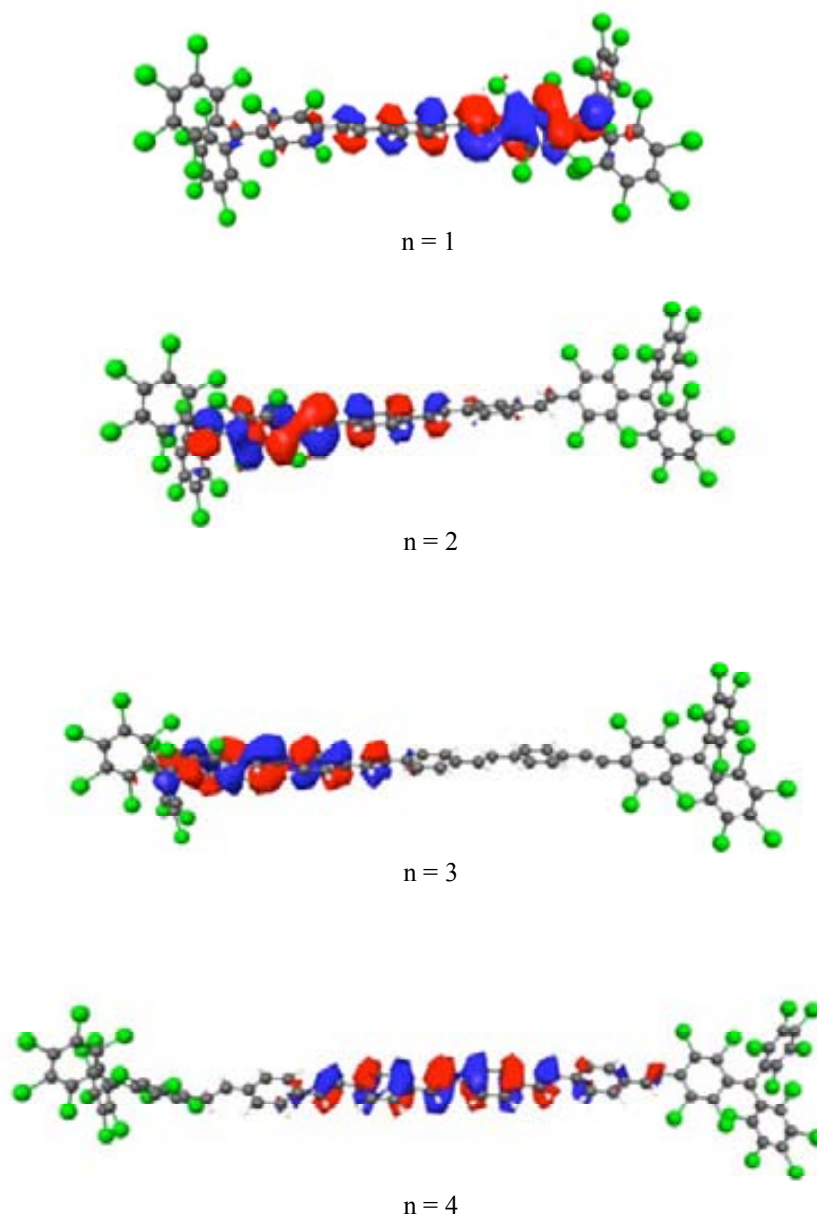


Figura 3.41 Forma del orbital SOMO calculado por ROHF de los aniones radicales con geometría (45°,45°), cuando el número de unidades de *p*-fenilenvinileno aumenta.

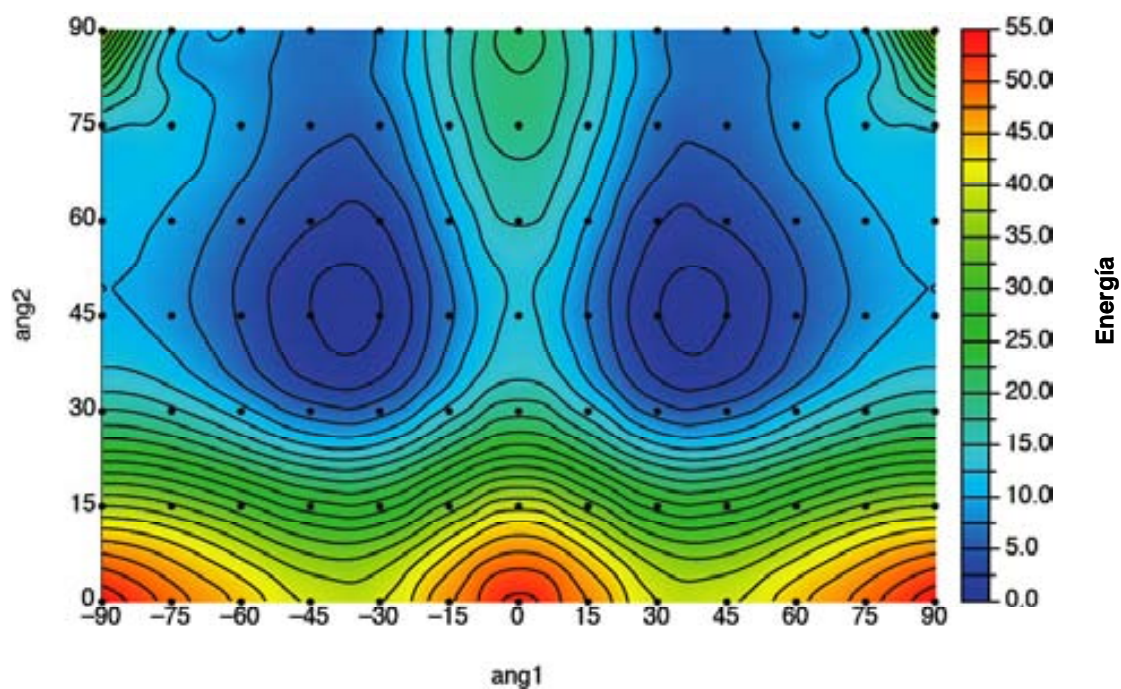


Figura 3.42 Forma de la superficie de energía potencial para 15°, calculada en función de los dos ángulos dihédricos que definen la coplanaridad de los anillos centrales. Los valores negativos de los ángulos *ang1* corresponden a movimientos conrotatorios, mientras que los valores positivos se refieren a movimientos disrotatorios. Los ángulos se dan en grados y la energía en kcal/mol respecto el punto de menor energía (situado en 38° y 45°, para los ángulos *ang1* y *ang2*, respectivamente).

3.4. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

- Se han sintetizado por vez primera y caracterizado los compuestos birradicalarios **15**, **16**, **18**, **20** y **22**, con una, dos, tres, cuatro y cinco unidades *p*-fenilenvinileno como puente de enlace entre dos radicales PTM.

- Se han obtenido y caracterizado los correspondientes monorradales **17**, **19**, **21** y **23**.

- Se han obtenido las especies de valencia mixta anión radical derivadas de los birradicales **14**^{•-}, **15**^{•-}, **16**^{•-}, **18**^{•-}, **20**^{•-} y **22**^{•-} y se han estudiado por UV-Vis-NIR y RPE.

- Del estudio de la Transferencia Electrónica Intramolecular mediante UV-Vis-NIR y RPE en **14**^{•-} y **15**^{•-} se determina que los sustituyentes de la unidad bencénica del puente prácticamente no influyen en el acoplamiento electrónico ni en la velocidad de la TEI.

- Mediante el estudio por UV-Vis-NIR se ha observado Transferencia Electrónica Intramolecular entre los dos centros electroactivos en las especies más cortas **15**^{•-} y **16**^{•-}, determinándose en ambos casos el valor de la interacción electrónica V_{ab} . También se ha observado una banda de absorción por transferencia de carga del anión PTM al puente.

- Por RPE se ha observado Transferencia Electrónica Intramolecular entre los dos centros electroactivos en todas las especies estudiadas.

- Se ha estudiado por RPE la TEI en la especie de valencia mixta **15**^{•-} en varios disolventes y se ha determinado la influencia de los distintos parámetros solvatocrómicos en la velocidad de la transferencia electrónica mediante la aproximación multiparamétrica LSER.

- Se ha estudiado y caracterizado la TEI en las especies **15**^{•-}, **16**^{•-}, **18**^{•-} y **20**^{•-}, obteniéndose el valor de ΔH^* , ΔS^* y la barrera de energía térmica ΔG^* del sistema, así como el valor del factor preexponencial A y de la energía de activación E_a .

- Del análisis de la velocidad de la TEI en función de la temperatura se ha podido determinar la contribución de dos mecanismos de transferencia electrónica: “hopping” y “superexchange”.

▪ Del análisis de la velocidad de la TEI en función de la distancia entre centros electroactivos, se ha observado que a longitudes más cortas, la contribución del mecanismo de “superexchange” es mayor, mientras que a distancias más largas la contribución del mecanismo por “hopping” es mayoritaria. Asimismo, se ha podido determinar el factor β en los dos regímenes.

▪ Este trabajo ha permitido demostrar por primera vez a partir del estado fundamental y no del fotoexcitado, que los oligo(*p*-fenilenvinilenos) son buenos conductores.

3.5. BIBLIOGRAFÍA.

1. M.A. Fox, E. Gaillard, C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7092.
2. a) M. Ballester, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *297*, 131. b) J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, N. Ferrer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 131. c) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608.
3. a) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, *33*, 2106; b) C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, *1*, 240.
4. G. Drehfahl, R. Kühmstedt, H. Oswald, H.-H. Hörhold, *Makromol. Chem.*, **1970**, *131*, 89.
5. A. Hradsky, B. Bildstein, N. Schuler, H. Schottenberger, P. Jaitner, K.-H. Ongania, K. Wurst, J.-P. Launay, *Organometallics* **1997**, *16*, 392.
6. a) W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature*, **1998**, *396*, 60. b) G. Pourtis, D. Beljonne, J. Cornil, M. A. Ratner, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4436. c) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5340.
7. W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7877.
8. a) J. C. Smart, B. L. Pinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *103*, 1009. b) J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3330.
9. a) S. F. Rak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1388. b) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. A. Trieber II, *Science* **1997**, *278*, 846. c) S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, D. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 843. d) N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2765.
10. H. Pommer, A. Nurenbach, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 423.

11. H. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., Benjamin, Menlo Park, **1972**, 608.
12. a) K. Wurst, O. Elsner, H. Schottenberger, *Syn. Lett.* **1995**, 833; b) J.-G. Rodriguez, A. Oñate, R.M. Martin-Villamil, I. Fonseca, *J. Organomet.Chem.* **1996**, 513, 71.
13. L. Fitjer, U. Quabeck, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 855.
14. M. Ballester, J. Castañer, A. Ibáñez, J. Pujadas, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 259.
15. M. Ballester, J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2473.
16. M. Ballester, C. Molinet, J. Castañer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4254.
17. F. Langa, M. J. Gomez-Escalonilla, J.-M. Rueff, T. M. Figueira Duarte, J.-F. Nierengarten, V. Palermo, P. Samori, Y. Rio, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4405.
18. W. Gunnar, O. Wennerström, I. Raston, *Tetrahedron* **1993**, 49, 483.
19. J.-J. Hwang, R.-L. Lin, R.-L. Shieh, J.-J. Jwo, *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **1999**, 142, 125.
20. H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, 31, 1399.
21. N. Armaroli, G. Accorsi, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, V. Krasnikov, D. Tsamouras, G. Hadziioannou, M. J. Gomez-Escalonilla, F. Langa, J. F. Eckert, J. F. Nierengarten, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2077.
22. E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10174.
23. a) M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2079; b) M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, J. Veciana, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4498; c) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5608.

24. a) S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3715. (b) R. C. Johnson, J. T. Hupp *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2053.
25. P. A. van Hal, E. H. A. Beckers, E. Peeters, J. J. Aperloo, R. A. J. Janssen, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *328*, 403.
26. A. P. Doherty, C. A. Brooks, *Electroch. Acta*, **2004**, *49*, 3821.
27. J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electronic Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, New York, **1994**.
28. J. P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386.
29. R. L. McCreery, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4477.
30. O. Elsner, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Veciana, *Nanoletters* **2001**, *1*, 117.
31. a) K. Petterson, A. Kyrychenko, E. Rönnow, T. Ljungdahl, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 310. b) M. P. Eng, T. Ljungdahl, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6483.
32. a) J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8325. b) M. J. Kamlet, R. W. Taft, M. H. Abraham, R. M. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 464. c) C. Reichardt, "Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry", 2nd. Ed.; VCH: New York, **1990**, Chapter 7. d) R.W. Taft, J. L. M. Abboud, M.J. Kamlet, M.H. Abraham, *J. Solut. Chem.* **1985**, *14*, 153.
33. J. L. Hildebrand, R. L. Scout, "The Solubility of Non-Electrolytes", 3ed., Dover Publications, New York, 1964, 424.
34. N. Ventosa, D. Ruiz-Molina, J. Sedo, C. Rovira, X. Tomas, J. J. Andre, A. Bieber, J. Veciana, *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 3533.
35. M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5051.
36. a) E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5577. b) R. A. Malak, Z. Gao, J. F. Wishart, S. S. Isied *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13888.

Capítulo 4.

Estudio de diversos puentes Aza-derivados como hilos moleculares, en especies de valencia mixta con ferrocenos como unidades electroactivas. Reconocimiento de cationes metálicos.

4.1. INTRODUCCIÓN.

La química de los ferrocenos está teniendo actualmente un interés creciente por su importancia en campos como la electroquímica, el reconocimiento molecular, la ciencia de materiales o la catálisis.¹ Nosotros hemos centrado nuestra atención en dos aspectos importantes de la química de estos compuestos, por una parte en el estudio de la *Transferencia Electrónica Intramolecular* en especies de valencia mixta derivadas de compuestos diferrocenilos, y, por otra parte, en el *Reconocimiento Molecular* que estos compuestos pueden llevar a cabo.

Ya se ha comentado el interés del estudio de la *Transferencia Electrónica Intramolecular* en especies de valencia mixta. De hecho, una de las áreas importantes dentro de la química de los metallocenos es el estudio de estrategias generales para unir dos o más de estas unidades metálicas electroactivas próximas entre sí, para determinar el tipo de interacción electrónica existente entre ellas.² Dentro de las diversas posibilidades de unión de dos ligandos ciclopentadienilos (Cp) se ha puesto énfasis en las propiedades electrónicas y estéricas del puente orgánico de unión, puesto que las dos propiedades influirán en la interacción entre las unidades metálicas. Las bandas de intervalencia de compuestos de valencia mixta se pueden observar tanto en puentes de unión tipo σ como tipo π . En el primer caso, se cree que la *Transferencia Electrónica Intramolecular* tiene lugar a través del espacio y, en estos casos, difícilmente se observan bandas de baja energía en el infrarrojo cercano. En

cambio, en sistemas de unión tipo π estas bandas se observan con más frecuencia, incluso cuando los metales están bastante separados entre sí por puentes rígidos, lo que sugiere que los mecanismos involucrados en estos casos pueden ir a través del puente (por un mecanismo de “superexchange” y/o “hopping”).³

Los compuestos basados en diferrocenilos unidos por puentes insaturados muestran interacciones metal-metal mucho mayores que los unidos por puentes saturados.^{4,5,6,7} Muchas de estas especies pertenecen a la Clase II, en las que existe un acoplamiento electrónico moderado entre los dos centros electroactivos.

Un área de especial importancia en el *Reconocimiento Molecular* es el diseño de receptores activos electroquímicamente que cambien su comportamiento electroquímico cuando se complejan determinadas especies.⁸ En este contexto, la complejación de moléculas o iones ha sido ampliamente estudiada en derivados de ferrocenos activos electroquímicamente, sobretodo aquéllos substituidos con ligandos macrocíclicos, por ser moléculas especialmente útiles como sensores de iones.⁹ Cuando un ión metálico se coordina al ligando adyacente a un ferroceno, induce un desplazamiento del par redox ferroceno/ferrocinio a potenciales más positivos.¹⁰ La habilidad complejante del ligando se puede controlar variando el potencial electroquímico aplicado, complejando el ión dado de forma reversible. La eficacia de estos tipos de ligandos activos electroquímicamente depende de la comunicación electrónica con el centro metálico. Se ha demostrado que esta comunicación es muy favorable cuando hay átomos dadores de electrones de un ligando quelante unidos directamente a las unidades de ferroceno.¹¹

Los compuestos diferrocenilos (**24-37**) estudiados, se muestran en la Figura 4.1. Estos compuestos, por una parte, son buenos candidatos a presentar el fenómeno de la Transferencia Electrónica Intramolecular en sus correspondientes especies de valencia mixta puesto que todos ellos tienen puentes π -conjugados, con insaturaciones. Por otro lado, también pueden dar procesos de reconocimiento molecular debido a que tienen átomos dadores de electrones (N) en sus puentes de unión o ligandos.

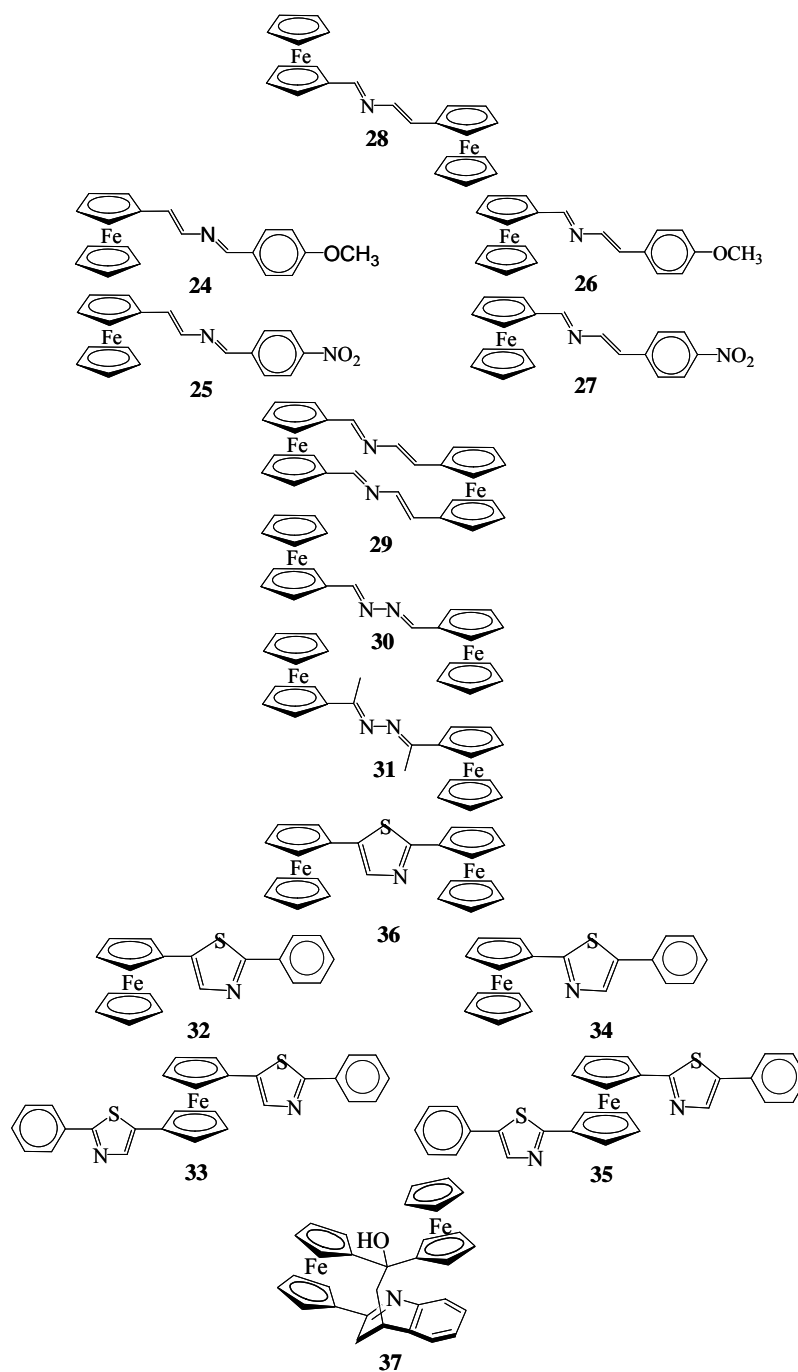


Figura 4.1 Esquema de las moléculas sintetizadas para este estudio (24-37).

Se han observado interacciones metal-metal de diversa magnitud en derivados diferrocenilos donde las dos unidades de metaloceno están unidas por un puente simétrico (butadieno; ¹² diacetileno; ¹³ 1,4-diaza-1,3-butadieno; ¹⁴ 2,3-diaza-1,4-dimetilbutadieno¹⁵). Sin embargo, no se tiene constancia de ejemplos de interacciones metal-metal entre metalocenos unidos por un espaciador asimétrico, como es el 2-aza-

1,3-butadieno en el compuesto **28**. La familia de compuestos **24** a **27** se ha utilizado como modelo para el estudio de la TEI en el diferrocenilo **28**. Estos monoferrocenilos nos permitirán, entre otras cosas, estudiar la diferencia en el comportamiento óptico y electroquímico de un ferrocenilo unido en la posición 1- ó 4- del puente, y, en cada una de estas configuraciones, la influencia de un sustituyente dador o bien aceptor de electrones.

El compuesto **29** se sintetizó para ver la influencia en el acoplamiento electrónico entre los dos ferrocenos del hecho de tener dos puentes del mismo tipo que en **28**, 2-aza-1,3-butadieno, uniendo las dos unidades de ferroceno, en lugar de una. Además, este compuesto también se sintetizó pensando en que podía presentar procesos de reconocimiento molecular.

Con los compuestos **30** y **31** se quiere determinar la influencia de un puente simétrico (con dos átomos de N, en lugar de uno), en la interacción electrónica entre los dos grupos metálicos.

El compuesto **36** es parecido al **28** pero en lugar de tener un puente lineal, éste es un ciclo, que además tiene un azufre adicional. La familia de compuestos **32** a **35** se han utilizado como modelo para el estudio de la TEI en el diferrocenilo **36**. Los compuestos isoméricos **32** y **34** nos permitirán, entre otras cosas, estudiar la diferencia en el comportamiento óptico y electroquímico de un ferrocenilo unido a la posición 5- ó 2- del anillo de tiazol, mientras que los ferrocenilos **33** y **35** nos permitirán estudiar el efecto de tener dos ligandos unidos en el mismo metaloceno en lugar de uno, en la misma posición, 5- ó 2-.

El compuesto **37** se sintetizó principalmente para realizar estudios de reconocimiento molecular, puesto que al tener un heteromacrociclo este proceso se facilita.⁹

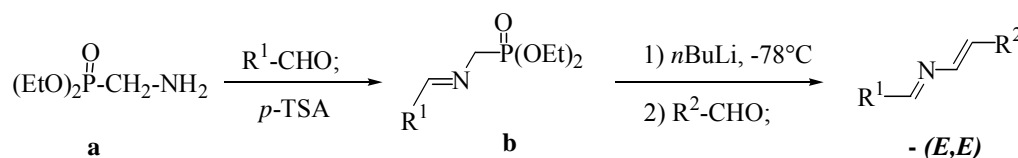
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DERIVADOS FERROCENILOS CON DISTINTOS TIPOS DE PUENTE.

La síntesis de todos los compuestos descritos en este Capítulo se ha realizado en la Universidad de Murcia por lo que se describirá aquí de forma muy sucinta.

4.2.1. Síntesis.

Síntesis de la familia de compuestos con el puente 2-aza-1,3-butadieno (**24-28**).

La síntesis de los compuestos **24**, **25**, **26**, **27** y **28** ha sido realizada siguiendo la siguiente ruta sintética general (Esquema 4.1):



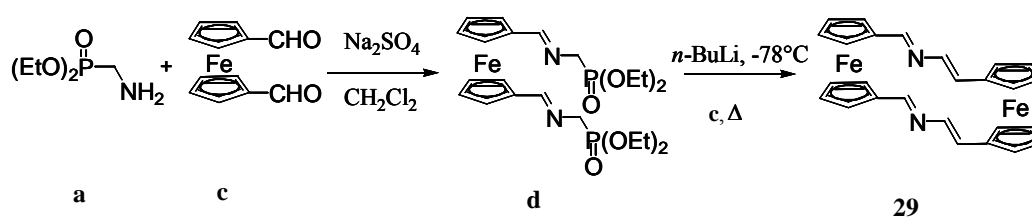
	R ¹	R ²
24	4-H ₃ CO-C ₆ H ₄	Fc
25	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	Fc
26	Fc	4-H ₃ CO-C ₆ H ₄
27	Fc	4-O ₂ N-C ₆ H ₄
28	Fc	Fc

Esquema 4.1 Síntesis de la familia de compuestos 24-28.

Todos los compuestos (**24-28**) se han preparado a partir del dietil aminometilfosfonato (**a**),¹⁶ el cual se condensa con el aldehído aromático u organometálico (R¹-CHO) para dar el correspondiente fosfonato *N*-sustituido (**b**). Mediante reacción con *n*-BuLi a -78°C , y posterior reacción con un equivalente de aldehído (R²-CHO) se obtienen los compuestos 2-azabutadienos 1,4-disustituidos.

Síntesis del 2,17-diaza[4,4]ferrocenofano **29**.

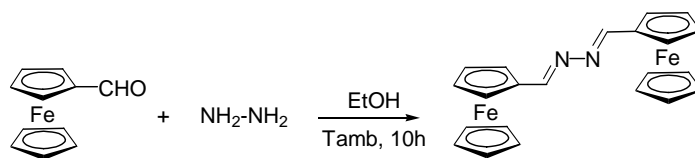
El compuesto **29** se ha preparado (Esquema 4.2) a partir del dietil aminometilfosfonato (**a**), el cual se condensa con el 1,1'-diformilferroceno¹⁷ (**c**) para dar el correspondiente dietil aminometilfosfonato *N*-sustituido (**d**). Mediante reacción con *n*-BuLi a -78°C , y posterior reacción con 1 equivalente de **c** se obtiene el 2,17-diaza[4,4]ferrocenofano **29**.



Esquema 4.2 Síntesis del 2,17-diaza[4,4]ferrocenofano.

Síntesis de la azina **30**.

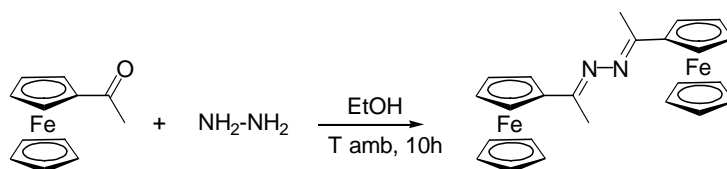
A una solución de formilferroceno en etanol se añade hidrazina hidratada y se agita a temperatura ambiente durante 10 h (Esquema 4.3).



Esquema 4.3 Síntesis de la azina 30.

Síntesis de la azina **31**.

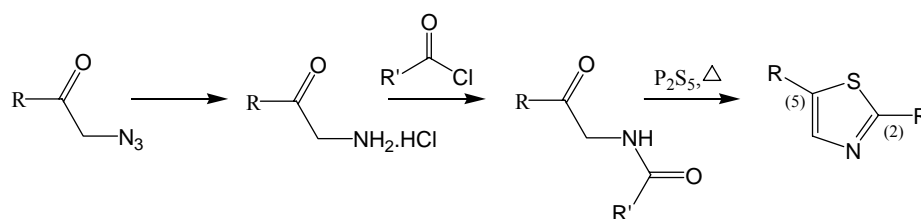
A una solución de acetilferroceno en etanol se añade hidrazina hidratada y se agita a temperatura ambiente durante 10 h (Esquema 4.4).



Esquema 4.4 Síntesis de la azina 31.

Síntesis de la familia de compuestos con el puente tiazolil (**32-36**).

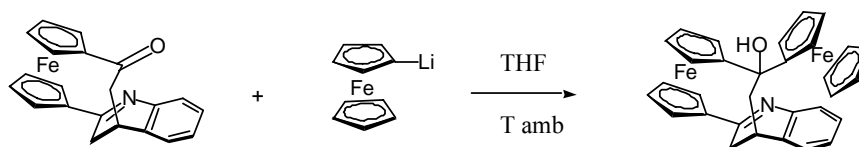
Para obtener esta familia de compuestos se ha seguido la metodología de síntesis de tiazoles desarrollada por Gabriel,¹⁸ que consiste en la ciclación de β -cetoamidas mediante calentamiento en presencia de P_2S_5 . Siguiendo el Esquema 4.5 se han podido obtener los monotiazolilferrocenos **32** ($R = Ar$, $R' = Fc$), **33** ($R = Fc$, $R' = Ar$) y el 2,5-diferroceniltiazol **36** ($R = Fc$, $R' = Fc$). Los 1,1'-bistiazolilferrocenos (**34**, **35**) se han obtenido siguiendo la misma ruta sintética que para los monotiazolilferrocenos pero utilizando como material de partida el clorhidrato de α,α' -bis(aminoacetil)ferroceno.



Esquema 4.5 Síntesis de la familia de compuestos con el puente tiazolil.

Síntesis del compuesto diferrocenilcarbinol **37**.

Este compuesto se ha preparado (Esquema 4.6) a partir de la reacción del ferrocenofano con un anillo de dihidroquinolina unido¹⁹ con el ferrocenillitio²⁰ en THF seco a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno.



Esquema 4.6 Síntesis del compuesto diferrocenilcarbinol **37**.

4.2.2. Caracterización.

Todos los compuestos se han caracterizado por los métodos habituales, y además, por espectroscopía UV-Vis-NIR y por voltamperometría cíclica, y en la mayoría de ellos se ha podido obtener su estructura cristalina. Además, en la familia de compuestos con el puente 2-aza-1,3-butadieno (**24** a **28**) se han realizado cálculos teóricos para obtener su geometría optimizada, a nivel DFT.

4.2.2.1. Estructura cristalina de los compuestos **25**, **27**, **28**, **29**, **30**, **31**, **32**, **33**, **35**, **36** y **37**.

De los compuestos **25**, **27**, **28**, **29**, **30**, **31**, **32**, **33**, **35**, **36** y **37** se han podido obtener monocristales adecuados para su determinación estructural por rayos-X. En todos los casos los monocristales se han preparado por difusión de *n*-hexano en una solución de diclorometano del compuesto, excepto en los compuestos **30** y **31**, en los que se ha utilizado la técnica de evaporación lenta de una solución de diclorometano.

El compuesto **25** cristaliza en el grupo espacial triclinico *P-1* con cuatro moléculas por celdilla unidad. La unidad asimétrica está compuesta por dos moléculas independientes. La Figura 4.2 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica. La estructura molecular muestra que el compuesto está dispuesto en la forma isomérica (*E,E*).

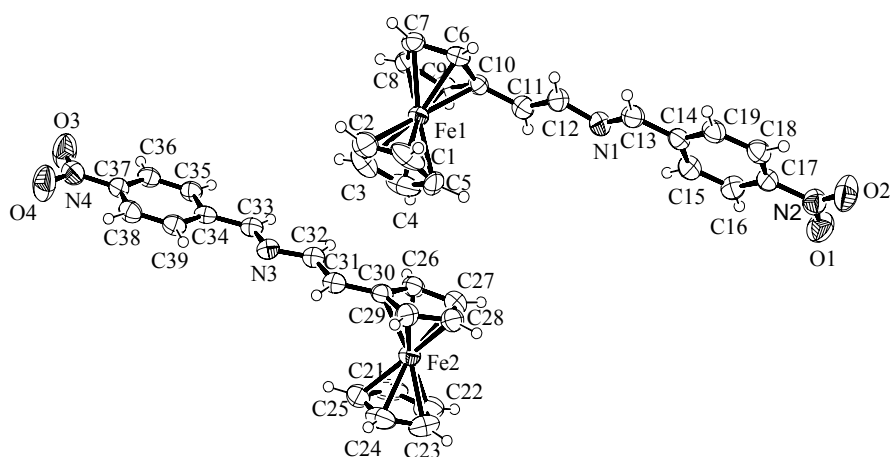


Figura 4.2 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la unidad asimétrica de 25 y su numeración atómica.

Los anillos de ciclopentadieno (Cp) de cada uno de los dos ferrocenos están prácticamente eclipsados y con un ángulo de inclinación muy pequeño entre ellos. Por otro lado, el ángulo que hay entre los planos medios formados por el anillo de Cp sustituido del Fe1 y el puente 2-aza-1,3-butadieno adyacente (C11-C12-N1-C13) es de $9,4^\circ$, prácticamente el mismo que hay entre el anillo de Cp sustituido del Fe2 y el puente 2-aza-1,3-butadieno (C31-C32-N3-C33), que es de $9,8^\circ$. Además, los ángulos existentes entre los planos formados por los puentes 2-aza-1,3-butadieno y los fenilos unidos en la posición 1- del puente de cada molécula independiente son de $5,6^\circ$ y $4,9^\circ$ respectivamente. Por este motivo, todos los átomos del puente 2-aza-1,3-butadieno y de los dos anillos unidos a él están dispuestos en una configuración plana, explicando la existencia de una gran conjugación π y la alta rigidez en el compuesto.

Las moléculas se empaquetan en el cristal formando dímeros dispuestos de manera “cabeza-cola” en los que los átomos conjugados de las dos moléculas están en el mismo plano. El empaquetamiento cristalino visto a través del eje *a* muestra (Figura 4.3) que los dímeros forman cadenas a lo largo de la dirección *c*, siendo las cadenas alternas paralelas entre sí, con una distancia entre átomos de Fe de unidades de ferroceno adyacentes de $5,89 \text{ \AA}$ y $10,71 \text{ \AA}$.

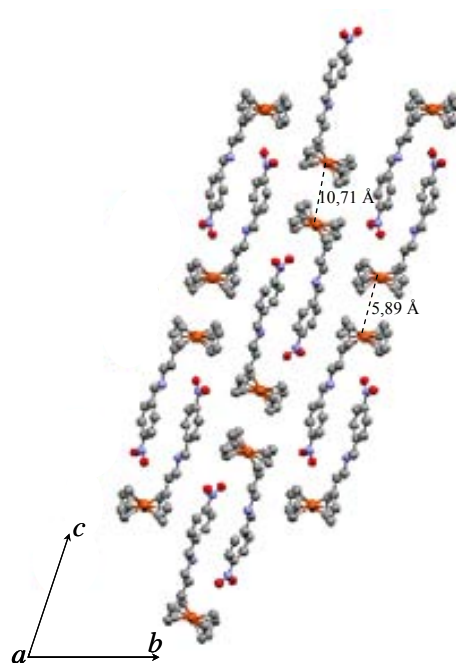


Figura 4.3 Empaquetamiento cristalino del compuesto 25 visto a través del eje *a*.

El compuesto 27 cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2(1)/n$ con cuatro moléculas por celdilla. La Figura 4.4 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica. Las moléculas de este compuesto también están dispuestas en la forma isomérica (*E,E*), como en el compuesto 25.

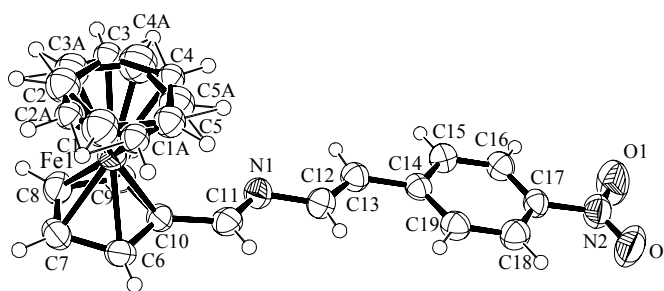


Figura 4.4 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la unidad asimétrica de 27 y su numeración atómica.

La estructura molecular muestra un desorden 3:2 en el anillo de Cp libre debido a una rotación de alrededor de 30 grados. El nivel de probabilidad de los átomos de carbono C1, C2, C3, C4 y C5 es del 60% mientras que el de los carbonos C1a, C2a, C3a, C4a y C5a es del 40%.

El ángulo que hay entre los planos medios formados por el anillo de Cp sustituido y el puente 2-aza-1,3-butadieno adyacente (C11-N1-C12-C13) es de $3,9^\circ$, un poco menor que el del isómero **25**. Además, el ángulo existente entre el plano formado por el puente 2-aza-1,3-butadieno y el fenilo unido en la posición 4- del puente es de $4,2^\circ$. A consecuencia de esta coplanaridad, todos los átomos del puente 2-aza-1,3-butadieno y de los dos anillos unidos a él están dispuestos en una configuración plana indicando la existencia de una gran conjugación π y una alta rigidez en el compuesto, igual que sucede en el compuesto **25**.

Las moléculas de este compuesto se empaquetan en el cristal formando dímeros dispuestos de manera “cabeza-cola” como en el compuesto isomérico **25**, y los átomos conjugados de las dos moléculas muestran una interacción π - π entre sus anillos aromáticos (Figura 4.5). Además, si se mira el empaquetamiento cristalino a través del eje *a*, se observa que los dímeros están formando cadenas en forma de “espina de pez” con un ángulo de $82,6^\circ$, a lo largo de la dirección *b*.

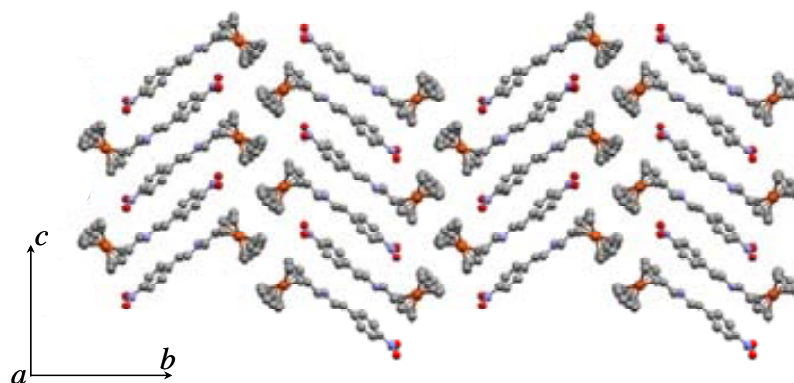


Figura 4.5 Empaquetamiento cristalino del compuesto 27 visto a través del eje *a*.

El compuesto 28 cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2(1)/c$ con dos moléculas por celdilla. La Figura 4.6 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica.

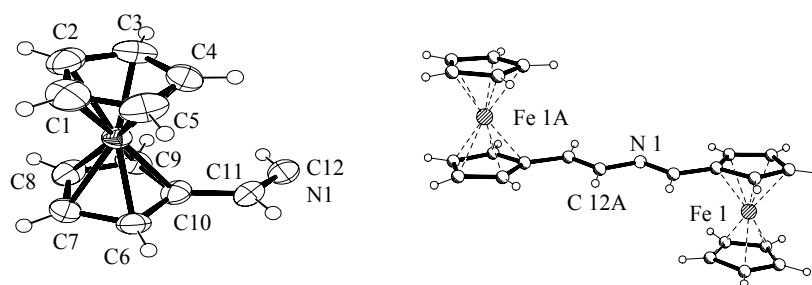


Figura 4.6 Izquierda: Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la unidad asimétrica de 28 y su numeración atómica. Derecha: Dibujo de una molécula completa de 28.

La estructura molecular muestra un desorden 1:1 de los átomos C12 y N1, puesto que pueden estar en la misma posición. La unidad asimétrica es sólo la mitad de la molécula Figura 4.6 (izquierda), ya que la otra mitad se genera por una operación de simetría por un centro de simetría, pero como la molécula no posee en realidad un centro de simetría, existe desorden. En la Figura 4.6 (derecha) se muestra una de las dos posibilidades equivalentes de la molécula.

Las moléculas de este compuesto también están dispuestas en la forma isomérica (*E,E*) como en los compuestos **25** y **27**. Los anillos de Cp están casi totalmente eclipsados. Por otro lado, el ángulo que hay entre los planos medios formados por el anillo de Cp sustituido del Fe 1 y el puente 2-aza-1,3-butadieno adyacente es de 8,1°, el mismo que hay entre el Cp sustituido del Fe 1A y el puente.

Las moléculas se empaquetan en el cristal formando cadenas a lo largo de la dirección *c* (Figura 4.7), de tal forma que las moléculas de una cadena están dispuestas en posición paralela con respecto a las de la cadena alterna a lo largo del eje *b*. Las distancias más cortas entre átomos de Fe de unidades de ferroceno de cadenas adyacentes son de 6,23 Å y 6,74 Å.

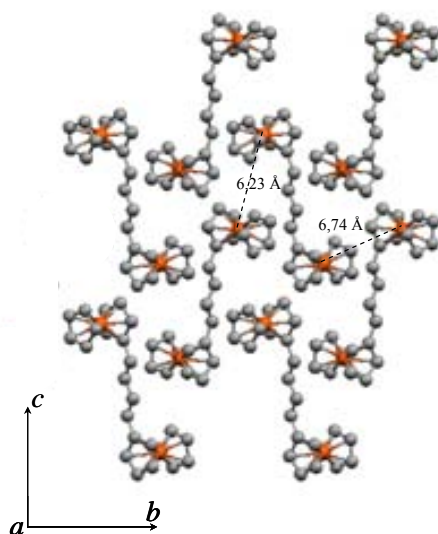


Figura 4.7 Empaquetamiento cristalino del compuesto 28 visto a través del eje *a*.

El compuesto 29 cristaliza en el grupo espacial monoclinico $C2/c$ con cuatro moléculas por celdilla unidad. Como en el compuesto **28**, la unidad asimétrica está constituida por la mitad de la molécula, y también muestra un desorden 1:1 de los átomos de N1 (=C12B) y C12 (=N1B). Este desorden hace que puedan existir dos isómeros en la unidad de celda que no se puedan distinguir. Gracias al estudio realizado de RMN[§] de este compuesto se descarta claramente uno de ellos, pudiéndose determinar de forma exacta la estructura (Figura 4.8). En esta figura se muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica. Una consecuencia de este desorden es que las distancias de enlace en las dos cadenas o puentes de unión están promediadas, observándose las mismas distancias de enlace tanto para los enlaces dobles C=C como C=N.

[§] Estudio realizado en la Universidad de Murcia.

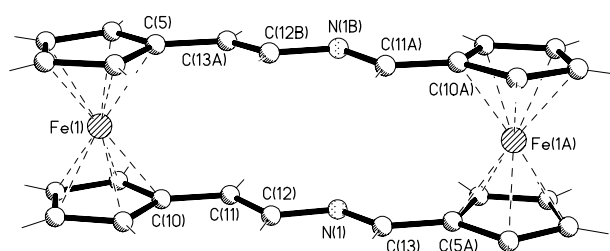


Figura 4.8 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la molécula completa de **29** y su numeración atómica.

La estructura molecular muestra que el compuesto está dispuesto en la forma isomérica (*E,E*), igual que en los compuestos descritos anteriormente.

Los anillos de Cp de cada uno de los ferrocenos están completamente eclipsados. Los ángulos que hay entre los planos medios formados por el anillo de Cp del Fe1 y el puente 2-aza-1,3-butadieno adyacente (C1-C5-C13A-C12B) y (C6-C10-C11-C12) son de $1,06^\circ$ y $2,75^\circ$ respectivamente, muy similares a los formados por el anillo de Cp del Fe1A y el puente 2-aza-1,3-butadieno adyacente (C9-C10A-C11A-N1B) y (C4-C5A-C13-N1) que son de $4,51^\circ$ y $3,48^\circ$.

Las moléculas del compuesto **29** se empaquetan formando grupos de dos moléculas dispuestas perpendicularmente entre ellas, en el plano *ab*. Estos grupos de moléculas forman cadenas paralelas a lo largo del eje *b* (Figura 4.9), repitiéndose exactamente la misma disposición de empaquetamiento de las moléculas en las cadenas alternas a lo largo de la dirección *a*.

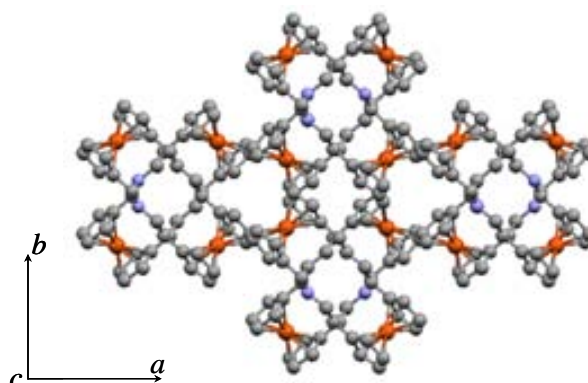


Figura 4.9 Empaquetamiento cristalino del compuesto **29** visto a través del eje *c*.

El **compuesto 30** cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2(1)/c$ con dos moléculas por celdilla unidad. La Figura 4.10 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica.

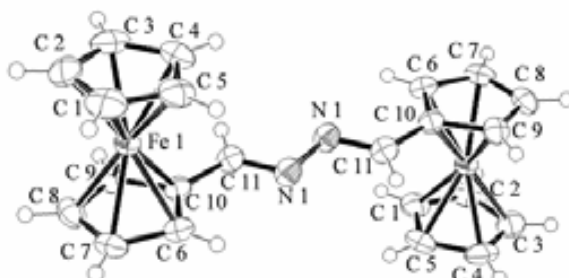


Figura 4.10 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la molécula completa de **30** y su numeración atómica.

La unidad asimétrica es sólo la mitad de la molécula, ya que la otra mitad se genera por una operación de simetría con un centro de simetría, como se puede observar en la Figura 4.10. La estructura molecular muestra que el compuesto está dispuesto en la forma isomérica (*E,E*), igual que en los compuestos anteriores. Los anillos de Cp de cada uno de los ferrocenos están prácticamente eclipsados y con un ángulo de inclinación muy pequeño entre ellos. El ángulo que hay entre los planos medios formados por cada anillo de Cp sustituido y el puente adyacente (C6-C10-C11-N1) es de $5,5^\circ$.

Las moléculas se empaquetan en el cristal de la misma forma que el compuesto **28**, formando cadenas a lo largo de la dirección *c* (Figura 4.11), de tal forma que las moléculas de una cadena están dispuestas en posición paralela con respecto a las de la cadena alterna a lo largo del eje *b*. Las distancias más cortas entre átomos de Fe de unidades de ferroceno de cadenas adyacentes son de $6,227 \text{ \AA}$ y $6,594 \text{ \AA}$.

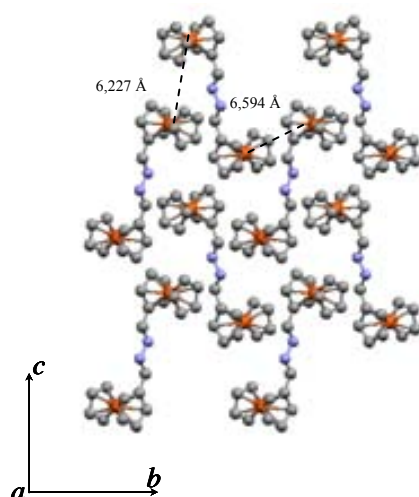


Figura 4.11 Empaquetamiento cristalino del compuesto **30** visto a través del eje *a*.

El compuesto 31 cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2(1)/n$ con dos moléculas por celda unidad. La Figura 4.12 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica.

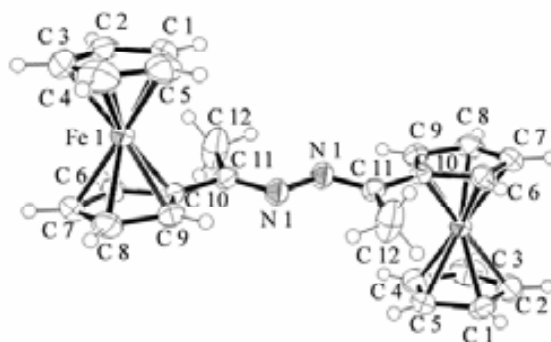


Figura 4.12 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la molécula completa de **31** y su numeración atómica.

La unidad asimétrica, igual que en el compuesto **30**, es sólo la mitad de la molécula, y la otra mitad se genera por una operación de simetría, como se puede observar en la Figura 4.12. La estructura molecular muestra que el compuesto está dispuesto en la forma isomérica (*E,E*), igual que en los compuestos anteriores. Los anillos de Cp de cada uno de los ferrocenos están totalmente eclipsados. El ángulo que hay entre los planos medios formados por cada anillo de Cp sustituido y el puente adyacente (C6-C10-C11-N1) es de $11,5^\circ$. Esta mayor torsión con respecto al

compuesto **30** viene determinada por los impedimentos estéricos del grupo metilo adicional.

Las moléculas se empaquetan en el cristal formando cadenas a lo largo de la dirección *c* (Figura 4.13), estando las moléculas de una cadena en posición paralela con respecto a las de la cadena alterna a lo largo del eje *a*.

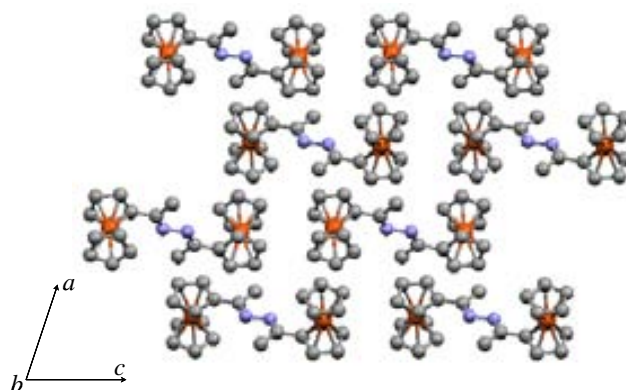


Figura 4.13 Empaquetamiento cristalino del compuesto 31 visto a través del eje *b*.

El compuesto 32 cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2(1)/n$ con cuatro moléculas por celda unidad. La Figura 4.14 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica.

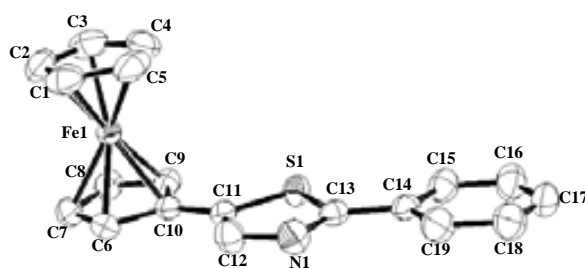


Figura 4.14 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la unidad asimétrica de 32 y su numeración atómica.

Los dos anillos de Cp muestran un ángulo de inclinación muy pequeño entre ellos, y el ángulo que hay entre los planos medios formados por el anillo de Cp sustituido y el tiazol adyacente es de sólo $1,2^\circ$. Además, el ángulo que hay entre el plano de tiazol y el anillo bencénico unido en la posición 2- del puente, es de $3,1^\circ$. Por lo tanto, todos los átomos del puente tiazol y de los dos anillos unidos a él están

dispuestos en una configuración casi plana indicando la existencia de una gran conjugación π en este compuesto.

Las moléculas se empaquetan en el cristal (Figura 4.15) en grupos de dos, con una distribución “cabeza-cola”. Estos grupos se apilan a lo largo del eje b en una disposición tipo “espina de pez”.

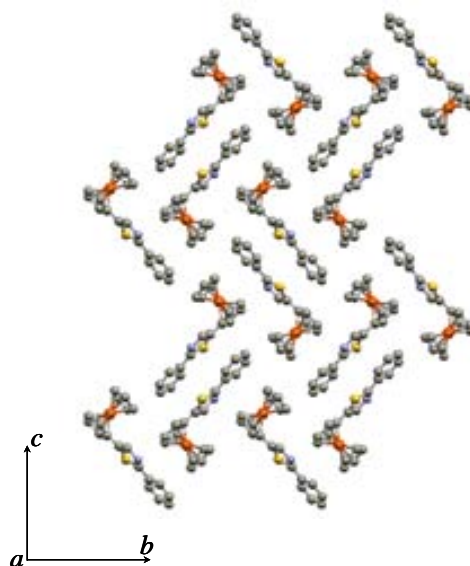


Figura 4.15 Empaquetamiento cristalino del compuesto 32 visto a través del eje a .

El compuesto 33 cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico $P2(1)2(1)2(1)$, mientras que el compuesto 35 cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2(1)$, con cuatro y dos moléculas en la celda unidad, respectivamente. La Figura 4.16 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular de los compuestos **33** y **35** con su correspondiente numeración atómica.

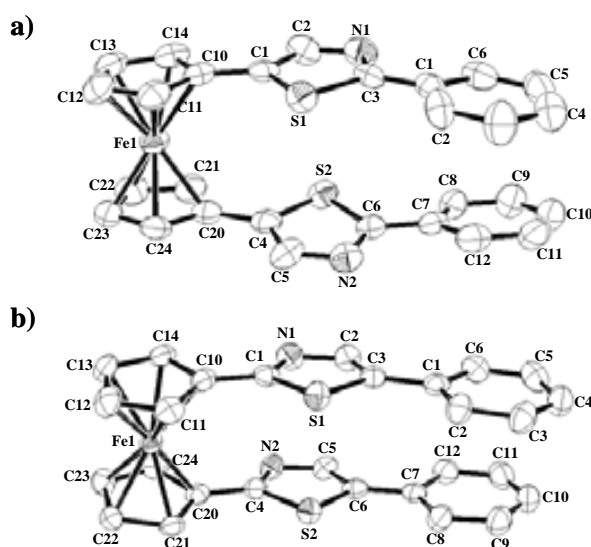


Figura 4.16 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la unidad asimétrica de 33(a) y 35 (b), y su numeración atómica.

En los dos casos los dos sustituyentes se encuentran en el mismo lado del ferroceno y los anillos aromáticos muestran interacciones π - π (3,9 y 3,8 Å en **33** y **35**, respectivamente) que son muy probablemente la causa de este hecho. Los dos anillos Cp de estos compuestos presentan un ángulo de inclinación entre ellos muy pequeño. Los ángulos entre los planos medios de los anillos Cp y los de tiazol son de 10,7° y 10,5° en **33** y de 11,4° y 11,5° en **35**. Mientras que los ángulos entre el anillo de tiazol y el anillo bencénico son de 16,2° y 7,0° en **33** y de 2,7° y 1,2°. Es decir, el compuesto **35** es más plano que el **33**.

Las moléculas de **33** se empaquetan en el cristal (Figura 4.17) formando cadenas a lo largo del eje *a*, apilándose a lo largo de la dirección *b*. Las moléculas de una fila están en la misma dirección pero en sentido contrario que en las cadenas adyacentes, siendo, por lo tanto las cadenas alternantes paralelas entre sí. La distancia entre los centros metálicos entre cadenas 8,28 Å. Las moléculas de **35** se empaquetan asimismo (Figura 4.18) formando cadenas a lo largo del eje *b*. Las moléculas de una cadena con respecto la otra están dispuestas perpendicularmente, adoptando una distribución tipo “espina de pez”.

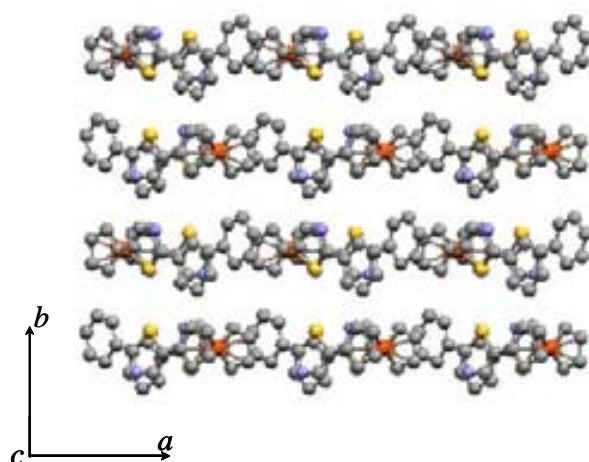


Figura 4.17 Empaquetamiento cristalino del compuesto 33 visto a través del eje *c*.

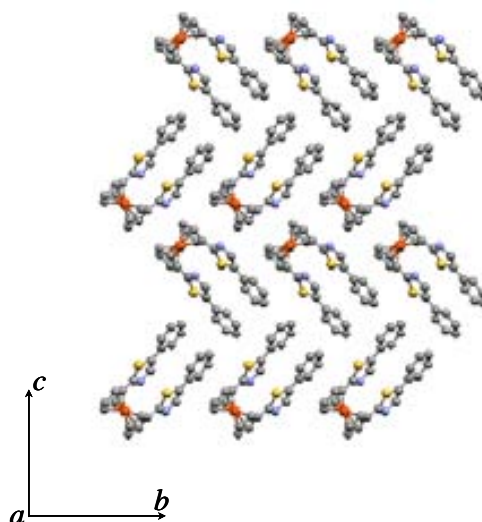


Figura 4.18 Empaquetamiento cristalino del compuesto 35 visto a través del eje *a*.

El compuesto 36 cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico *Pccn* con ocho moléculas por celdilla unidad. La Figura 4.19 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica.

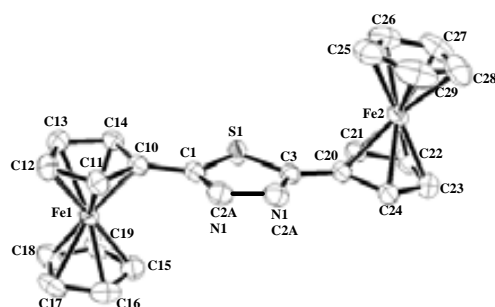


Figura 4.19 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la unidad asimétrica de **36** y su numeración atómica.

La estructura molecular revela un desorden de ocupación 1:1 en la unidad $N1(=C2A):C2(=N1A)$. Los anillos de Cp en cada ferroceno presentan un pequeño ángulo de inclinación entre ellos. Los ángulos entre los planos medios de los anillos de Cp y el tiazol al que están unidos son de $3,2^\circ$ y $2,6^\circ$, respectivamente. Esto indica una conformación prácticamente coplanar, por lo tanto, un alto grado de conjugación.

Este compuesto se ordena en el cristal (Figura 4.20) en grupos de cuatro moléculas que adoptan la forma de clusters rómbicos cuando se observa a lo largo del eje c . Estos clusters aparecen empaquetados paralelamente al plano ab .

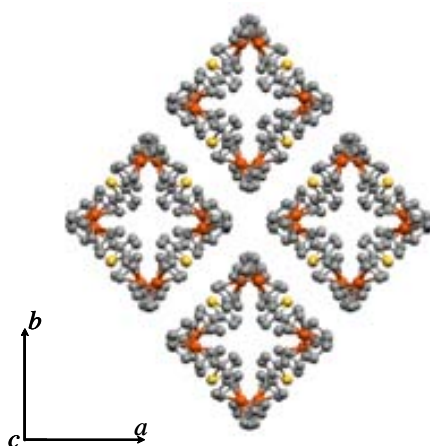


Figura 4.20 Empaquetamiento cristalino del compuesto **36** visto a través del eje c .

El compuesto 37 cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2(1)/n$ con cuatro moléculas por celdilla unidad. La Figura 4.21 muestra la representación tipo ORTEP de la estructura molecular del compuesto con su correspondiente numeración atómica.

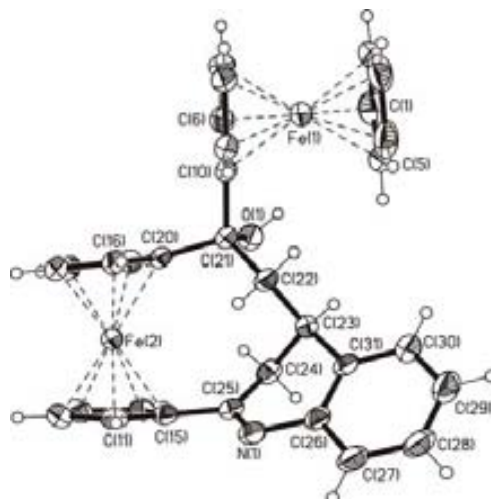


Figura 4.21 Representación tipo ORTEP al 50 % de probabilidad de la molécula completa de 37 y su numeración atómica.

Los anillos de Cp de cada uno de los ferrocenos están prácticamente eclipsados. Las distancias que hay entre los átomos de Fe y los carbonos del anillo de Cp son distintas en los dos ferrocenos, así, mientras las distancias Fe-C en el ferroceno monosustituido son de entre 2,025 y 2,051 Å, en el ferroceno disustituido son de entre 2,024 y 2,084 Å. Esto genera unos ángulos de inclinación entre los planos de los anillos de Cp de 3,5° y 5,8°, en el ferroceno mono- y disustituido, respectivamente. Una evidencia de la tensión conformacional existente es la flexión de los enlaces simples C(20)-C(21) y C(10)-C(21) en relación a los anillos de Cp. El átomo C(21) está 0,021 Å y 0,277 Å fuera del plano del Cp del ferroceno mono- y disustituido, respectivamente. Los enlaces simples C(10)-C(21) y C(20)-C(21) muestran ángulos de flexión de 0,8° y 10,5° respectivamente, en dirección opuesta a los átomos de Fe. El ángulo de flexión del enlace simple C(15)-C(25) es de 5,6° en dirección al átomo de hierro del ferroceno disustituido.

La distancia entre el Fe del ferroceno monosustituido y el H del grupo OH es relativamente pequeña ($d_{\text{Fe-HO}}$ 2,989 Å). Las dos unidades de ferroceno son casi ortogonales, formando un ángulo de 106,93° entre los anillos de Cp más cercanos.

Las moléculas se empaquetan en el cristal forman cadenas a lo largo del eje *c* en forma de “zig-zag” (Figura 4.22), estando las moléculas de las cadenas en posición paralela con respecto a las de la cadena alterna a lo largo del eje *b*.

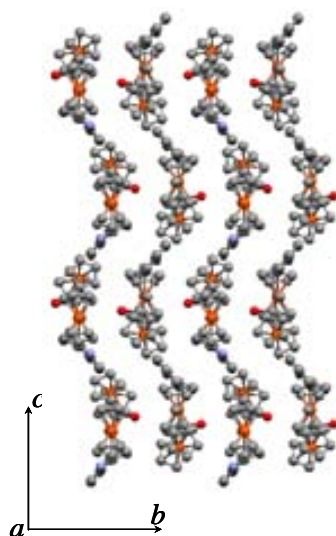


Figura 4.22 Empaquetamiento cristalino del compuesto 37 visto a través del eje *a*.

4.2.2.2. Optimización geométrica a nivel DFT de los compuestos 24 a 28.**

Los resultados de los parámetros geométricos resultantes de la optimización geométrica a nivel DFT de los compuestos neutros **24** a **28** están resumidos en la Tabla 4.1. Todas las asignaciones se han hecho en base al esquema R1-C1-N2-C3-C4-R2.

Tabla 4.1 Parámetros geométricos calculados para los compuestos neutros 24-28. Entre paréntesis, los valores experimentales. Distancias en Å, ángulos de enlace y dihédricos en grados (°). # Representa los planos medios del esqueleto azadieno (Azd), Cp o de los fenilos substituidos.

Comp.	R ¹ -C ¹	C ¹ -N ²	N ² -C ³	C ³ -C ⁴	C ⁴ -R ⁴	C ¹ N ² C ³
24	1,457	1,294	1,399	1,348	1,447	119,8
25	1,462 (1,454)	1,293 (1,280)	1,395 (1,387)	1,350 (1,335)	1,443 (1,447)	120,6 (117,7)
26	1,444	1,294	1,401	1,348	1,459	119,5
27	1,439 (1,442)	1,297 (1,282)	1,398 (1,394)	1,349 (1,320)	1,458 (1,460)	119,0 (117,1)
28	1,439 (1,442)	1,297 (1,282)	1,398 (1,394)	1,349 (1,320)	1,458 (1,460)	119,0 (117,1)

** Los cálculos teóricos se han realizado en la Universidad de Murcia.

Comp.	C ¹ N ² C ³ C ⁴	R ^{1#} Azd [#]	Azd [#] R ^{4#}	Fe ¹ ...N ²	Fe ⁴ ...N ²	Fe ¹ ...Fe ⁴
24	179,7	0,3	13,6		5,350	
25	178,3 (176,7)	3,5 (5,2)	5,6 (9,6)		5,309 (5,242)	
26	177,5	7,8	4,7	3,860		
27	178,6 (179,2)	3,5 (3,9)	1,4 (4,2)	3,868 (3,893)		
28	178,6 (179,2)	1,4 (8,1)	12,1 (8,1)	3,885 (3,967)	5,380 (5,169)	9,225 (9,107)

Es importante destacar que en los compuestos de los que se ha obtenido estructura cristalina se observa una gran coincidencia entre los valores experimentales y los calculados. También es importante mencionar que las estructuras calculadas para los compuestos **24** y **26** (de los que no se tiene estructura cristalina), muestran valores similares de la distancia Fe...N(puente) con respecto a los compuestos con la misma configuración **25** y **27**.

Todas las estructuras calculadas muestran conformaciones *trans* puras (ángulos diédricos C1-N2-C3-C4 de 179,7; 178,3; 177,5; 178,6 y 178,6° para **24** a **28**, respectivamente), con los anillos aromáticos sustituidos casi paralelos al plano formado por el 2-aza-1,3-butadieno (siendo los ángulos entre los planos medios de 0,3; 3,5; 4,7 y 1,4° para **24** a **27**, respectivamente), y con los anillos de Cp sustituidos con un pequeño ángulo de torsión respecto al plano formado por el puente adyacente (13,6; 5,6; 7,8 y 3,5° para **24** a **27** y 1,4 y 12,1° respecto el Fc₁ y el Fc₄ en **28**, respectivamente).

A partir de estos cálculos se puede concluir que los compuestos neutros presentan estructuras planas, mostrando una gran conjugación y una alta rigidez estructural, lo que coincide con las estructuras cristalinas determinadas experimentalmente.

4.2.2.3. Espectroscopía de UV-Vis.

Los espectros de UV-Vis de todos los compuestos (**24-37**) se han realizado en diclorometano y a temperatura ambiente. La longitud de onda (λ_{\max}) y el coeficiente

de extinción molar (ϵ) de los máximos de absorción observados en los espectros de UV-Vis de estos compuestos, se muestran resumidos en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Valores de λ_{max} y ϵ de de las bandas de absorción correspondientes a la zona del ultravioleta-visible de los compuestos 24-37, en diclorometano.

Comp.	λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $M^{-1}cm^{-1}$)		Comp.	λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $M^{-1}cm^{-1}$)	
24	345 (24,5); 360 (h)	470 (2,1)	31	299 (16,3); 357 (h)	457 (1,6)
25	375 (16,9)	535 (4,4)	32	327 (14,4); 382 (h)	450 (1,1)
26	342 (20,7); 356 (h)	469 (1,9)	33	321 (23,3); 394 (h)	459 (1,6)
27	371 (18,7)	504 (4,5)	34	326 (13,2); 375 (h)	459 (1,0)
28	336 (25,5); 346 (h)	478 (3,6)	35	320 (29,0); 388 (h)	469 (1,5)
29	331 (17,2); 429 (h)	500 (1,6)	36	328 (11,2); 366 (h)	459 (1,7)
30	311 (18,6); 361 (h)	469 (2,8)	37	319 (8,2)	464 (1,2)

Los espectros obtenidos muestran fundamentalmente dos bandas de transferencia de carga en la región del ultravioleta y visible, como muchos de los cromóforos ferrocenilos descritos en la literatura.²¹ Como ejemplo, se muestran los espectros de UV-Vis correspondientes a los compuestos **28**, **32**, **36** y **37** en la Figura 4.23.

Por un lado, presentan una banda muy intensa centrada entre 299 y 375 nm con un valor del coeficiente de extinción molar (ϵ) muy alto, asignada a una transición electrónica $\pi-\pi^*$ centrada en el ligando o puente ($L-\pi^*$), y por otro lado, presentan una banda de menor energía y menos intensa centrada entre 450 y 535 nm, atribuida a una transferencia de carga metal-ligando, TCML, ($d-\pi^*$). Esta asignación está de acuerdo con el último tratamiento teórico (modelo III) presentado por Barlow y colaboradores.²² Las bandas asociadas a transiciones d-d están enmascaradas por la banda de TCML.²³

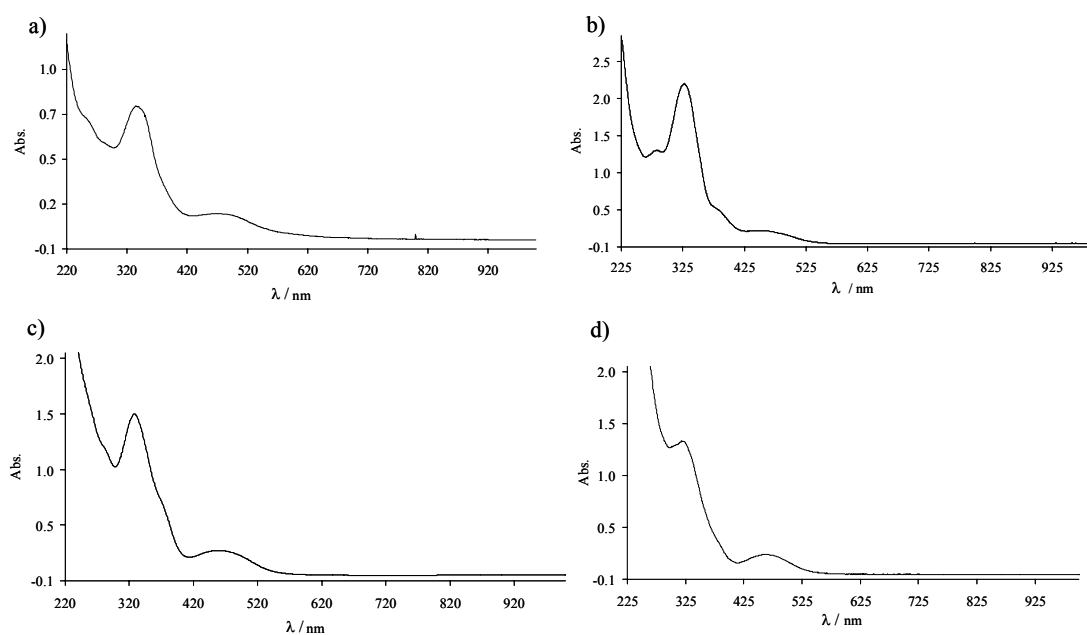


Figura 4.23 Espectros de UV-Vis de los compuestos a) 28, b) 32, c) 36 y d) 37.

Es interesante comparar los espectros obtenidos para la familia de compuestos **24** a **28**, por un lado, y por la de los compuestos **32** a **36**, por otro.

4.2.2.3.1. Familia de compuestos **24** a **28**. Cálculos teóricos.

En cuanto a la primera familia de compuestos (**24** a **28**), si comparamos los que tienen el ferrocenilo en la misma posición del puente (**24** vs **25** y **26** vs **27**), se puede observar que la presencia de un grupo metoxi dador de electrones (**24** y **26**) implica una disminución del máximo de las bandas de absorción con respecto a los mismos compuestos que tienen como sustituyente el grupo nitro, aceptor de electrones (**25** y **27**).

Por otro lado, si comparamos los compuestos que tienen el mismo sustituyente (**24** vs **26** y **25** vs **27**), se observa que los compuestos con el grupo ferrocenilo en la posición 4- del puente muestran un corrimiento del máximo de las bandas de absorción hacia longitudes de onda mayores, con respecto a los compuestos con la unidad ferrocenilo en la posición 1- del puente. Este efecto es mayor en la pareja **25** vs **27**.

De hecho, la energía calculada HOMO-LUMO en la disposición 4-, es un poco menor (3,6558 y 2,8194 eV para **24** y **25**, respectivamente) que la obtenida en la segunda disposición, 1-, (3,6889 y 2,9889 eV para **26** y **27**). Esta diferencia de energía se

incrementa por la presencia de un sustituyente dador de electrones en el anillo aromático.

Finalmente, el compuesto homobimetálico **28** muestra un espectro de absorción muy similar a los de los compuestos **24** y **26**, con grupos *p*-metoxifenilo, (con una diferencia de energía HOMO-LUMO de 3,7785 eV). Este hecho era de esperar, debido a que la capacidad dadora de electrones del grupo ferrocenilo es muy similar a la del grupo *p*-metoxifenilo, puesto que medidas de óptica no lineal han demostrado que tienen capacidades como dadores de electrones comparables entre sí.²⁴

Cálculos teóricos:[‡]

Se ha realizado un análisis de las transiciones electrónicas en esta familia de compuestos utilizando métodos de TDDFT, y se ha desarrollado un modelo de orbitales moleculares para explicar tales transiciones electrónicas. El estudio da resultados prácticamente idénticos entre las transiciones calculadas y las experimentales para cada compuesto estudiado **24** a **28**, Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Bandas de absorción electrónicas calculadas y experimentales para los compuestos 24-28.

Comp.	Experimental	Calculado
	λ_{\max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{\max} , nm (fuerza de oscilación)
24	345 (24,5); 360 (h), 470 (2,1)	343,6 (0,7961); 375,8 (0,1944); 469,7 (0,0052)
25	375 (16,9); 535 (4,4)	378,7 (0,4862); 526,9 (0,0965)
26	342 (20,7); 356 (h), 469 (1,9)	341,3 (1,2479); 369,2 (0,0132); 470,3 (0,0033)
27	371 (18,7); 504 (4,5)	366,1 (0,5466); 522,6 (0,0690)
28	336 (25,5); 346 (h); 478 (3,6)	336,2 (0,0415); 339,9 (0,1006); 476,2 (0,0033)

Esta coincidencia da crédito al nivel teórico utilizado, así como a las geometrías calculadas y al modelo de orbitales moleculares desarrollado para explicar tales transiciones ópticas. Además, también se confirman las asignaciones hechas sobre estas transiciones según las distintas configuraciones y sustituyentes.

[‡] Los cálculos teóricos se han realizado en la Universidad de Murcia.

4.2.2.3.2. Familia de compuestos 32 a 36.

En cuanto a la segunda familia de compuestos (**32** a **36**), el compuesto que tiene la unidad ferrocenilo unida a la posición 5- del anillo de tiazol (**32**) muestra un valor de λ para la banda de baja energía un poco menor que el correspondiente a la del ferrocenilo en la posición 2- (**34**); igual pasa entre **33** (5-,5-) y **35** (2-,2-).

La diferencia más destacable es el mayor valor de λ , y sobretodo de ϵ , de la banda de absorción de baja energía que presentan los compuestos que tienen dos ligandos unidos al ferroceno, frente a los que sólo tienen uno dispuestos en la misma configuración, (**33** vs **32** y **35** vs **34**).

4.2.2.4. Caracterización electroquímica por Voltamperometría Cíclica.

El estudio electroquímico de todos los compuestos **24** a **37** se ha realizado[§] en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente, con [(*n*-Bu)₄N]ClO₄ (0,1 M) como electrolito soporte, y decametilferroceno (DMFc) como patrón interno.

Los valores de los potenciales de semionda E_{1/2} de los procesos reversibles de oxidación de todos los compuestos, así como de los procesos irreversibles se muestran resumidos en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Valores de los potenciales de las ondas de oxidación de los compuestos 24-37 y del azd.^a

Comp.	E _{1/2} (Fc ⁺ /Fc)	E _{pa} (irrev)	Comp.	E _{1/2} (Fc ⁺ /Fc)
24	0,530	1,090	30	0,513; 0,613
25	0,590	1,190	31	0,486; 0,606
26	0,698	1,416	32	0,521
27	0,704	-	33	0,580
28	0,560; 0,770	1,116	34	0,569
azd ^a	-	1,084; 1,440	35	0,673
29	0,44; 0,89		36	0,488; 0,628
			37	0,51; 0,74

^a azd = 1,4-bis(*p*-metoxifenil)-2-azabutadieno.

[§] Las voltamperometrías cíclicas se han realizado en el ICMAB y en la Universidad de Murcia.

En todos los compuestos se observan ondas de oxidación reversibles, y además, en la familia de compuestos **24** a **28** también se observan ondas de oxidación irreversibles. Los valores de los potenciales de semionda $E_{1/2}$ de los procesos reversibles de todos los compuestos son parecidos a la oxidación del par redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ del ferroceno ($0,46 \text{ V vs ECS}$)²⁵, por lo tanto, se asignan a la oxidación de las unidades de ferrocenilo presentes en cada una de las moléculas.

Compuestos con una sola unidad de ferroceno:

4.2.2.4.1. Compuestos 24 a 27.

En la familia de compuestos monoferrocenilos **24** a **27** se observan dos ondas de oxidación en el intervalo de 0 a 1,5 V (vs ECS). En la Figura 4.24 se muestra como ejemplo el voltamperograma del compuesto **24**. La primera onda reversible centrada en 0 V corresponde a la oxidación del patrón interno DMFc.

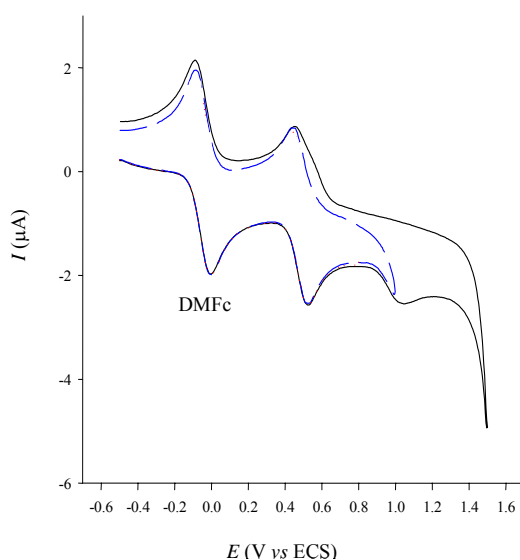


Figura 4.24 Voltamperometría del compuesto 24 hasta 1V (línea discontinua) y hasta 1,5 V (línea continua). La primera onda reversible centrada en 0 V es la correspondiente al DMFc.

La primera onda de oxidación de los compuestos estudiados es reversible y se asigna, como se ha comentado anteriormente, al grupo ferrocenilo correspondiente. El potencial de oxidación de las unidades de ferrocenilo de estos compuestos muestra una dependencia respecto a la posición en la que están unidas al puente 2-aza-1,3-butadieno (1- ó 4-) y también respecto al sustituyente unido al anillo aromático. Así, se observan

potenciales más altos cuando el grupo ferrocenilo está unido en la posición 1- del puente y cuando el sustituyente es un grupo nitro.

Es interesante destacar que la segunda onda de oxidación es irreversible para los compuestos **24** a **26**, en las condiciones experimentales utilizadas, ya que sólo aparece un pico anódico en el voltamperograma cíclico.

4.2.2.4.1.a. Análisis e interpretación de las ondas irreversibles de oxidación de los compuestos 24-27.

Para asignar la onda de oxidación irreversible se sintetizó el compuesto 1,4-bis(*p*-metoxifenil)-2-azabutadieno (simbolizado como azd en la Tabla 4.4), es decir, un compuesto con el mismo puente que los compuestos estudiados pero con dos unidades *p*-metoxifenilo en los extremos, en lugar de dos ferrocenos. Como ya se ha comentado en el apartado de caracterización por UV-Vis, la unidad *p*-metoxifenilo es el grupo con las características como dador de electrones más parecido a un ferroceno, como se ha demostrado experimentalmente por la similitud de los espectros de UV-Vis de los compuestos **24**, **26** y **28**, y por medidas de óptica no lineal.²⁴

La voltamperometría cíclica de este compuesto (azd) presenta dos ondas de oxidación irreversibles a 1,084 y 1,440 V vs ECS (Tabla 4.4), que se pueden asignar a la oxidación del átomo de N del puente por un lado y del grupo *p*-metoxifenilo, por otro lado. Esta asignación se basa en que cuando se protona el átomo de N, el primer pico de oxidación desaparece mientras que el segundo se mantiene. Basándonos en esta observación, la onda irreversible mostrada en la voltamperometría cíclica de los compuestos **24** a **26** se asigna a la oxidación del grupo 2-aza-1,3-butadieno, con potenciales que varían desde 1,090 V hasta 1,416V vs DMFc. Este potencial irreversible de oxidación también muestra la misma dependencia que el de la onda reversible de oxidación ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) de estos compuestos, con la posición relativa del grupo ferrocenilo en el puente y con el sustituyente del anillo aromático.

Finalmente, esta onda de oxidación irreversible no se observa en el compuesto **27**, probablemente porque aparezca a potenciales mayores de +1,5 V vs DMFc, debido al fuerte carácter aceptor de electrones del grupo nitro y por la disposición 1- en el puente.

Las especies originadas durante la oxidación irreversible de los compuestos **24** a **27** (y, por lo tanto, también de **28**) son, probablemente, cationes radicales centrados mayoritariamente en el átomo de N del puente 2-aza-1,3-butadieno. Aunque no se ha realizado ningún estudio electroquímico de oxidación del fragmento 2-aza-1,3-butadieno, esta afirmación se basa en el hecho de que la oxidación anódica de bases de Schiff muy similares (derivados de *N*-bencilideno-4-metoxianilina; $R-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-OCH_3$) muestra dos picos anódicos irreversibles a potenciales de entre 1,08-1,25 y 1,41-1,61 V vs ECS dependiendo del sustituyente R-. Los potenciales de la primera onda de oxidación irreversible (que muestran una linearidad buena frente a los valores de σ^+ de los distintos sustituyentes R- del anillo de bencilideno), se han asignado a la formación de un radical catión centrado en el átomo de N, mientras que el segundo pico se atribuye a la oxidación del sustituyente del anillo aromático.²⁶ En este sentido, el comportamiento electroquímico del compuesto sintetizado 1,4-bis(*p*-metoxifenil)-2-azabutadieno (azd) y la base de Schiff *N-p*-metoxibencilideno-4-metoxianilina ($OCH_3-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-OCH_3$) es casi idéntico puesto que la voltamperometría cíclica de este último compuesto muestra dos picos irreversibles de oxidación a 1,08 y 1,52 V vs ECS, valores muy parecidos a los obtenidos por el primer compuesto (1,084 y 1,44 V vs ECS).

4.2.2.4.2. Compuestos **32** a **35**.

Los voltamperogramas cíclicos de los compuestos **32** a **35** muestran una única onda reversible de oxidación, correspondiente al par redox Fe^{II}/Fe^{III} . Igual que en los compuestos **24** a **27**, el ferroceno que se oxida más fácilmente es el que está más lejos del átomo de nitrógeno. Así, el 5-ferroceniltiazol **32** ($E_{1/2} = 0,521$ V) tiene un potencial redox 50 mV menor que su correspondiente isómero 2-ferroceniltiazol **34** ($E_{1/2} = 0,569$ V).

La comparación de los voltamperogramas cíclicos de los compuestos isoméricos 1,1'-bis(tiazolil)ferrocenos **33** y **35**, muestra que el compuesto **33**, con dos anillos tiazoles 5-substituidos ($E_{1/2} = 0,580$ V) se oxida más fácilmente que **35**, con dos anillos 2-substituidos ($E_{1/2} = 0,673$ V), siendo la diferencia de 90 mV. Esto indica que, por un lado, la adición de otro anillo de tiazol en el anillo de ciclopentadienilo no substituido de los compuestos **32** y **34** hace aumentar el potencial de oxidación, es decir, disminuye el

carácter electrón dador. Por otro lado, también se evidencia el mayor carácter electrón aceptor de la posición 2- del anillo de tiazol que la posición 5-.

Compuestos diferrocenilos:

4.2.2.4.3. Compuestos 28 y 29.

En los compuestos diferrocenilos con uno (**28**) o dos (**29**) puentes asimétricos 2-aza-1,3-butadieno, el primer proceso reversible de oxidación se asigna a la oxidación de la unidad de ferroceno situada en la posición 4- del puente, mientras que el segundo se asigna a la oxidación de la unidad de ferroceno situada en la posición 1- del puente. Esta asignación se ha hecho en base al estudio electroquímico de los compuestos patrón con una sola unidad de ferroceno (**24** a **27**) donde se observan potenciales más altos cuando el grupo ferrocenilo está unido en la posición 1- del puente (**26** y **27**).

La diferencia entre los dos potenciales de semionda del compuesto **28** ($\Delta E_{1/2} = 210$ mV) es mucho mayor que la observada en muchos compuestos diferrocenilos que también tienen cuatro átomos en su puente de unión π -conjugado, pero con puente simétrico, como son por ejemplo el 1,4-bis(ferrocenil)butadieno ($\Delta E_{1/2} = 129$ mV),¹² el 1,4-bis(ferrocenil)butadieno ($\Delta E_{1/2} = 120$ mV),¹³ el 1,4-bis(ferrocenil)-1,4-diazabutadieno ($\Delta E_{1/2} = 60$ mV),¹⁴ y el 1,4-bis(ferrocenil)-2,3-diaza-1,4-dimetilbutadieno ($\Delta E_{1/2} = 90$ mV).¹⁵ El origen de este valor de $\Delta E_{1/2}$ tan grande debe asignarse básicamente a la asimetría del puente de unión entre los dos grupos ferrocenilo, a parte de factores como la comunicación electrónica entre los dos ferrocenos. Es decir, la distinta posición del átomo de N con respecto a los dos grupos ferrocenilo debe influir en distinta medida a las dos unidades de ferrocenilo. Lo mismo pasa con el compuesto con dos puentes 2-aza-1,3-butadieno entre las unidades de ferrocenilo, **29**, donde la diferencia entre los dos potenciales de semionda es aún mayor ($\Delta E_{1/2} = 450$ mV).

Las constantes de comproporción calculadas a partir de las diferencias de potencial $\Delta E_{1/2}$, son de $K_C = 3,6 \times 10^3$ y $3,7 \times 10^7$ para **28** y **29**, respectivamente.

4.2.2.4.4. Compuesto 36.

Respecto al diferrocenilo **36**, que también tiene un puente asimétrico, pero ciclado, el primer proceso reversible de oxidación se asigna a la oxidación de la unidad de ferroceno situada en la posición 5- del anillo de tiazol, mientras que el segundo se asigna a la oxidación de la unidad de ferroceno situada en la posición 2-; asignación hecha en base al estudio electroquímico de los correspondientes compuestos con una sola unidad de ferroceno (**32** a **35**). La diferencia entre los dos potenciales de semionda es en este caso de $\Delta E_{1/2} = 140$ mV, menor que en los dos primeros compuestos.

La constante de comproporción calculada a partir de las diferencia de potencial $\Delta E_{1/2}$, es de $K_c = 2,35 \times 10^2$.

4.2.2.4.5. Compuesto 37.

Respecto al compuesto **37**, el primer proceso reversible de oxidación se asigna a la oxidación de la unidad de ferroceno monosustituido, mientras que el segundo se asigna a la oxidación de la unidad de ferroceno 1,1'-disustituido.

La diferencia entre los dos potenciales de semionda es en este caso de $\Delta E_{1/2} = 230$ mV. El hecho de que sea esta diferencia bastante grande y que el segundo proceso de oxidación aparezca a potenciales más altos que los observados en ferrocenofanos muy parecidos^{19b} (0,74 V vs 0,58 V) nos podría llevar a pensar que es una evidencia directa de la presencia de comunicación electrónica entre las dos unidades de ferroceno. Sin embargo, se tienen que tener en cuenta más factores puesto que incluso en ausencia de comunicación electrónica, la diferencia entre los dos potenciales aumenta solamente por efecto electrostático.²⁷ Además, los dos grupos ferrocenilo no son equivalentes y esto también contribuye a la diferencia entre los dos potenciales, como ya se ha comentado para los compuestos **28** y **29**. Por lo tanto, con sólo los datos electroquímicos, no es posible separar los efectos combinados o determinar la contribución relativa de la no equivalencia química y de la comunicación electrónica a través de la cadena de carbonos.

De la diferencia de potencial $\Delta E_{1/2}$, se obtiene una constante de comproporción de $K_c = 7,3 \times 10^3$.

4.2.2.4.6. Compuestos 30 y 31.

En los compuestos **30** y **31** se observa una diferencia entre los dos potenciales de semionda más pequeña que en los compuestos vistos hasta ahora ($\Delta E_{1/2} = 100$ y 120 mV, respectivamente). Esto es lógico ya que en este caso tienen puentes de unión simétricos, por lo que no existe el efecto de la inequivalencia química.

Las constantes de comproporción calculadas a partir de las respectivas diferencias de potencial $\Delta E_{1/2}$, son de $K_c = 4,94 \times 10^1$ y $1,08 \times 10^2$ para **30** y **31**.

El valor de los dos potenciales de oxidación en el compuesto **31** es un poco menor que en el compuesto **30**, probablemente debido al efecto electrón dador de los dos sustituyentes metilos que posee.

4.3. OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE LOS MONOFERROCINIOS Y DE LAS ESPECIES DE VALENCIA MIXTA.

En este apartado se expone la obtención y el estudio o caracterización de los compuestos de valencia mixta derivados de los compuestos diferrocenilos descritos anteriormente. Además, en el caso de los compuestos **28** y **36** también se estudia la obtención y la caracterización de los compuestos análogos con una sola unidad de ferroceno (**24** a **27** y **32** a **35**, respectivamente). Los compuestos oxidados se han caracterizado por UV-Vis-NIR, RPE y en algunos casos por Mössbauer e IR.

4.3.1. Obtención de los monoferrocenios y de las especies de valencia mixta.

Para obtener el correspondiente sistema de valencia mixta, se necesita oxidar de forma controlada una sola unidad de ferroceno del compuesto diferrocenilo. En primer lugar, se intentó oxidar los compuestos químicamente de forma controlada y estequiométrica. Los resultados obtenidos no fueron del todo buenos, por lo que el siguiente paso fue realizar la oxidación electroquímica.

4.3.1.1. Oxidación química.

El proceso de oxidación se sigue por espectroscopía de UV-Vis-NIR, ya que, inicialmente en el espectro aparecen las bandas de absorción del compuesto ferrocenilo

neutro y a medida que se oxida el sistema evoluciona a las correspondientes bandas de absorción asociadas al ferrocenino.

La elección del oxidante se basó en que el candidato presentase un potencial de oxidación adecuado para oxidar los distintos compuestos, y que fuese compatible con el medio en el que iba a realizarse el experimento. Hecha una primera selección, se probó su eficacia con ferroceno como modelo, y, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la investigación se centró básicamente en dos clases de oxidantes: las sales de plata (I) y los halógenos.

Las sales de plata (I), se escogieron por ser ampliamente usadas como oxidantes monoelectrónicos, sobretodo en complejos de metales de transición.²⁸ Se utilizó fundamentalmente AgBF_4 .²⁹ El otro grupo de oxidantes escogido fue el de los halógenos. Se decidió utilizar I_2 porque es soluble en gran parte de los disolventes orgánicos, barato, fácil de purificar y tiene un potencial suficientemente alto como para oxidar ferrocenos pero es menos reactivo que el Cl_2 o el Br_2 , lo que facilita su manipulación.²⁸

La elección del disolvente también fue cuidadosa, especialmente cuando se utilizó AgBF_4 , puesto que de él depende la mayor o menor solubilidad del oxidante y el potencial final de oxidación del sistema. Por ejemplo, el potencial formal del par Ag^+/Ag es de 0,65 V vs Fc en diclorometano pero muy poco soluble, mientras que es de sólo 0,04 V vs Fc en acetonitrilo aunque la solubilidad aumenta considerablemente. También es muy importante que el disolvente utilizado facilite tanto la disolución del compuesto a oxidar como la del producto obtenido, que posea una ventana lo más transparente y amplia posible en el intervalo de frecuencias del UV-Vis-NIR, y que se pueda controlar su acidez, ya que los compuestos a estudiar son muy sensibles a la protonación.

Finalmente, se llegó a la conclusión de que con AgBF_4 , las mejores condiciones de oxidación del ferroceno eran: una proporción de Fc: AgBF_4 de 1: 2,5 y una mezcla de diclorometano/acetonitrilo 4:1 como disolvente.

La utilización de I_2 como oxidante, también dio unos resultados aceptables con: una relación equimolar de Fc: I_2 y diclorometano como disolvente.

A pesar del gran esfuerzo realizado en la optimización de la oxidación química con el ferroceno como modelo, su aplicación a nuestros compuestos, en general, no fue del todo satisfactoria, teniendo que ajustar las condiciones para cada caso y presentando

problemas de oxidación parcial o de un tiempo de oxidación demasiado largo en alguno de ellos.

4.3.1.2. Oxidación electroquímica. Puesta a punto de una nueva celda electroquímica.

Viendo que la oxidación química de los diferentes compuestos no era sencilla y difícilmente controlable, se pasó a realizar la oxidación electroquímica. La oxidación se llevó a cabo por cronoamperometría, aplicando un potencial eléctrico fijo a la disolución y registrando la evolución de la intensidad de corriente que la atraviesa en función del tiempo.^{30,31} La reacción estudiada tiene que ser cuantitativa, de estequiometría conocida y con una eficiencia de la corriente del 100 %. Si sabemos la carga que ha pasado, la cantidad de muestra inicial y la estequiometría de la reacción, podemos saber el número de electrones que han pasado a través de la solución, y, por lo tanto, la cantidad de muestra que ha reaccionado en una determinada fracción de tiempo. Según las leyes de Faraday: $Q = n \cdot F \cdot N$; donde N es el número de moles, F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y n es el número de electrones. La carga instantánea a un tiempo t es $Q = \int_0^t I dt$.

Diseño, construcción y puesta a punto de la nueva celda electroquímica:

Puesto que las celdas electroquímicas de que disponíamos en el laboratorio eran de gran capacidad y en este caso había muy poca muestra en general, fue necesario diseñar y construir un nuevo tipo de celda.

Se diseñó una celda electroquímica lo más pequeña posible con el objetivo de minimizar el volumen de la solución (5-10 ml). Es necesario que el electrodo de trabajo posea una gran superficie para que el contacto con la disolución sea máximo y así minimizar el sobrepotencial por transferencia de carga. Por eso, se utilizó un electrodo de trabajo en forma de red, de hilo de platino, construido a medida. El cuerpo de la celda, el electrodo de referencia (Ag/AgNO₃), y el electrodo auxiliar (de platino), son comerciales.

Para el buen funcionamiento del experimento, fue crucial el aislamiento del electrodo auxiliar de la disolución, pero manteniendo una buena conductividad eléctrica. No se consiguieron buenos resultados hasta que se separó el electrodo de la disolución mediante una placa de vidrio poroso. Para terminar de optimizar el proceso, se

incorporó una buena agitación y se diseñó un sistema que permitía mantener la celda en atmósfera de argón. Finalmente, se probaron distintos disolventes con ferroceno como patrón, obteniéndose los mejores resultados con diclorometano anhidro y pasado a través de alúmina básica.

Previamente a la cronoamperometría, es esencial conocer los potenciales estándar correspondientes a los equilibrios redox, motivo por el cual se registró primero la voltamperometría cíclica del compuesto a analizar.

Durante la cronoamperometría se efectuaron extracciones periódicas de muestra, que fueron analizadas por espectroscopía de UV-Vis-NIR y por espectroscopía de RPE.

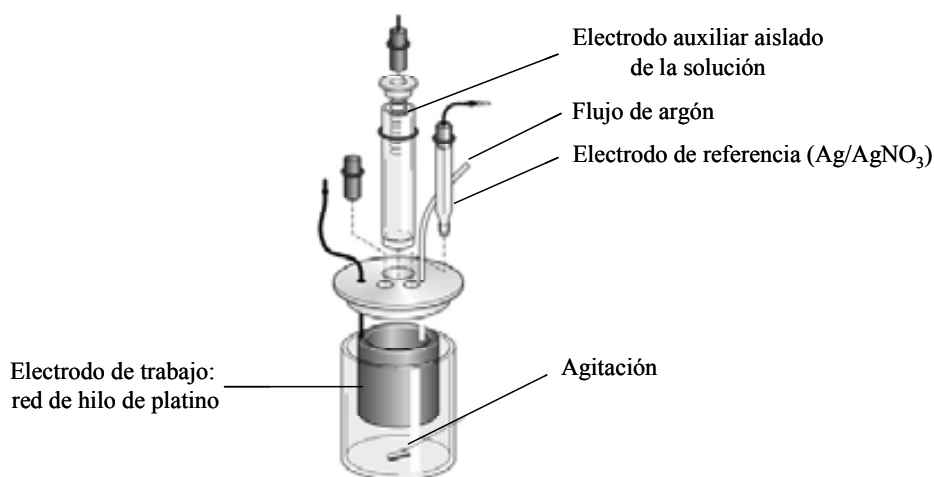


Figura 4.25 Esquema de la celda electroquímica.

Se han podido oxidar controladamente todos los compuestos **24** a **37** mediante oxidación cronoamperométrica, utilizando la nueva celda electroquímica diseñada. La espectroelectroquímica se realizó utilizando como disolvente CH₂Cl₂, con [(*n*-Bu)₄N]PF₆ (0,15 M) como electrolito soporte.

4.3.2. Caracterización de los compuestos monoferrocenios derivados de los compuestos **24** a **27**.

4.3.2.1. En solución.

4.3.2.1.1. Espectroelectroquímica.

Los espectros de absorción se registraron en función de la corriente pasada, calculando el número teórico de electrones (n) extraídos ($0 \leq n \leq 1$) por molécula. Los datos de los espectros de UV-Vis-NIR para las especies **24**⁺ a **27**⁺ están resumidos en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Valores de λ_{\max} y ϵ de las bandas de absorción correspondientes a la zona del UV-Vis-NIR de los compuestos oxidados **24**⁺-**27**⁺, en diclorometano con [(*n*-Bu)₄N]PF₆ (0,15 M).

Comp.	λ_{\max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, M ⁻¹ cm ⁻¹)	
24 ⁺	418 (8,5); 481 (3,8); 519 (2,8); 575 (1,9); 618 (0,9)	975 (1,0)
25 ⁺	259 (16,7); 330 (10,24); 390(h); 518 (2,29); 685 (0,70)	1219 (0,30)
26 ⁺	259 (9,8); 293 (7,3); 383(7,2); 536 (2,2)	973 (0,13)
27 ⁺	263 (19,7); 286 (h); 371 (25,2); 549 (4,2)	-

Los espectros de los compuestos **24**⁺ a **27**⁺ muestran principalmente tres grupos de bandas de absorción, una de gran intensidad en la región del ultravioleta cercano, otra en la región del visible entre 518 y 685 nm con una intensidad menor y una tercera banda aún más débil en la región del infrarrojo cercano entre 973 y 1219 nm. Esta última banda no se observa en el compuesto **27**⁺. Las absorciones de alta energía en la región del ultravioleta se asignan a una transición π - π^* localizada en el grupo 2-aza-1,3-butadieno, como en los compuestos neutros **24** a **27**. Las bandas de absorción que aparecen en la región del visible (Figura 4.26) son similares a las bandas mostradas por otros ferrocenilos derivados oxidados y, en consecuencia, se asignan a transiciones de transferencia de carga ligando-metal Cp \rightarrow Fe^{III} (TCLM).^{23,32}

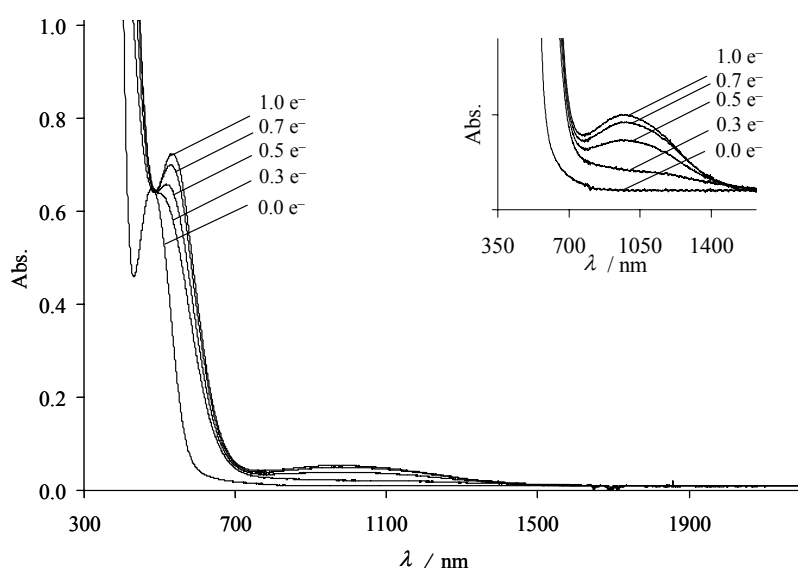


Figura 4.26 Evolución de los espectros de Vis-NIR durante el transcurso de la oxidación del compuesto **26**. Ampliación de la región del NIR.

4.3.2.1.2. Asignación de las bandas centradas en el IR cercano.

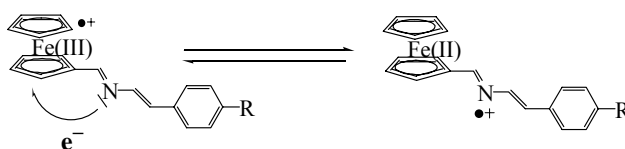
Las bandas de absorción situadas en la zona del infrarrojo cercano, que no se observan en los compuestos neutros, se asignan a la transición de TCLM de 2-aza-1,3-butadieno \rightarrow Fe^{III} . Esta asignación se basa en las siguientes consideraciones: (i) durante el transcurso de la oxidación de los compuestos **24** a **26** estas bandas de baja energía aumentan continuamente su intensidad alcanzando el máximo cuando el proceso de oxidación es completo (como ejemplo se muestra en la Figura 4.26 el proceso de oxidación del compuesto **26**); (ii) durante el curso de la oxidación se mantienen puntos isosbéticos (a 385 y 487 nm en la oxidación de **26**); (iii) se han observado transiciones de baja energía en la región del NIR en otros complejos con centros de Fe^{III} y Ru^{III} con ligandos oligotiofenos conjugados^{33,34} o con el puente $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R})-\text{CH}_2$, parecido al de nuestros compuestos.³⁵

En derivados ferroceniletinilo(oligotiofenos) que presentan una diferencia entre el potencial de oxidación del metal y el del puente orgánico pequeña (entre 0,38 y 1,12 V), es posible, mediante la oxidación del grupo ferrocenilo, inducir ópticamente una transferencia electrónica desde el oligotiofeno hasta el centro de Fe^{III} . A consecuencia de esta transferencia electrónica aparece una banda de absorción de transferencia de carga ligando-metal (TCLM) de baja energía en la región del infrarrojo

cercano, parecida a las observadas en compuestos de valencia mixta simétricos.^{33, 34} Teniendo en cuenta que en los compuestos **24** a **27** la diferencia entre los potenciales de las dos ondas de oxidación es de entre 0,3 y 0,7 V (Tabla 4.4), valores comparables a los sistemas ferrocenil-tiofenos, los derivados ferrocenilos oxidados **24**⁺ a **27**⁺ podrían presentar este tipo de Transferencia Electrónica Intramolecular inducida ópticamente desde el puente 2-aza-1,3-butadieno al centro Fe^{III}.

Además, recientemente se ha observado que en derivados ferrocenilos que contienen un puente -CH₂-N(R)-CH₂- (muy parecido al de nuestros compuestos), existe Transferencia Electrónica Intramolecular en su estado electroquímicamente oxidado, entre el átomo de nitrógeno del puente y el centro de Fe^{III}, dando un producto que contiene un centro de Fe^{II} y el átomo de nitrógeno con un carácter de catión radical.³⁵ En este contexto, hay que tener en cuenta que el estudio electroquímico de los compuestos neutros **24** a **27** muestra una onda irreversible de oxidación asignada a la oxidación del puente (concretamente al átomo de N que pasaría a radical catión).

Por todo lo expuesto, las bandas de absorción centradas en la región del infrarrojo cercano en los compuestos **24**⁺ a **27**⁺ se pueden asignar a una transferencia electrónica inducida ópticamente desde el 2-aza-1,3-butadieno (concretamente del átomo de N) al centro de Fe^{III} (Esquema 4.7).



Esquema 4.7

4.3.2.1.2.a. Cálculos teóricos.

Para confirmar la asignación hecha, se han realizado cálculos teóricos en las especies oxidadas. Se ha asumido que durante la transferencia electrónica ópticamente inducida del L al Fe^{III}, un electrón del par de electrones localizados no enlazantes del átomo de N del puente 2-aza-1,3-butadieno se transfiere al orbital d_π del Fe^{III} de la unidad de ferrocenio. La geometría de las especies catión radical **24**⁺ a **27**⁺ se optimizó partiendo de las estructuras minimizadas de sus correspondientes compuestos neutros. Las estructuras de **25**⁺ y **27**⁺ no se pudieron calcular, pero las especies oxidadas **24**⁺ y

26⁺ presentan una estructura plana, mostrando una gran conjugación y una gran rigidez estructural.

Los cálculos teóricos indican que en los compuestos oxidados, los orbitales ocupados de mayor energía están básicamente localizados en el átomo de N. En la Tabla 4.6 se muestran los valores de las transiciones electrónicas calculadas para los compuestos **24⁺** y **26⁺**, obtenidas por TDDFT. Como se puede observar en esta tabla hay una correlación aproximada entre los valores experimentales y los calculados. Pero, aunque sólo sea una correlación aproximada (este tipo de métodos dan problemas en algunos casos³⁶), los resultados confirman las asignaciones hechas para todos los compuestos.

Tabla 4.6 Absorciones electrónicas experimentales y calculadas para **24⁺** y **26⁺**.

Comp.	Experimental. λ_{\max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $M^{-1}cm^{-1}$)	
24⁺	418 (8,5); 481 (3,8); 519 (2,8); 575 (1,9); 618 (0,9)	975 (1,0)
26⁺	259 (9,8); 293 (7,3); 383(7,2); 536 (2,2)	973 (0,13)
	Calculado. λ_{\max} , nm (fuerza de la oscilación)	
24⁺	418,8 (0,1538); 421,1 (0,1415); 486,6 (0,0560); 527,7 (0,0002); 566,0 (0,0014); 618,0 (0,3043)	947,5 (0,0210)
26⁺	269,6 (0,3447); 286,9 (0,1123); 360,0 (0,3045); 414,9 (0,2880); 556,8 (0,2648)	974,5 (0,0275)

4.3.2.1.2.b. Análisis del acoplamiento electrónico V_{LM} por el modelo de Marcus y Hush.

Hemos interpretado los resultados electroquímicos y espectroscópicos obtenidos utilizando el modelo de Transferencia Electrónica Intramolecular clásico de Marcus y Hush (ver Anexo I).³⁷ Este modelo se extendió y se aplicó también a transferencias de carga ligando-metal o metal-ligando.^{38,39}

En la Figura 4.27 se esquematiza el diagrama de energía potencial de los dos estados electrónicos en los que pueden existir las especies oxidadas **24⁺** a **27⁺**: uno, definido por la curva de energía potencial de la izquierda centrada en la coordenada nuclear $X = 0$, es aquél en que la especie tiene el electrón desapareado localizado en el metal (M) y, el otro, definido por la curva de energía potencial de la derecha centrada en

$X = 1$, es aquél en que la especie tiene el electrón desapareado localizado en el átomo de nitrógeno del ligando (L). La diferencia de energía entre estos dos estados es ΔG°_{LM} . Cuando el dador (N del L) y el aceptor (Fe^{III}) interactúan, es decir, cuando existe un acoplamiento electrónico entre ellos, definido por V_{LM} , los dos estados electrónicos se mezclan o combinan y se produce un estado fundamental con una curva de energía asimétrica (E_1) con dos mínimos centrados en $X = 0$ y 1 , y un estado excitado con una superficie con un solo mínimo (E_2). La diferencia de energía entre el mínimo del estado fundamental en $X = 0$ y el estado excitado corresponde a la energía de la transición óptica de la banda de TCLM ($h\nu_{\text{max}}$). Esta energía corresponde a la suma de ΔG°_{LM} y de la energía de reorganización vertical λ_{LM} ($h\nu_{\text{max}} = \Delta G^{\circ}_{LM} + \lambda_{LM}$).

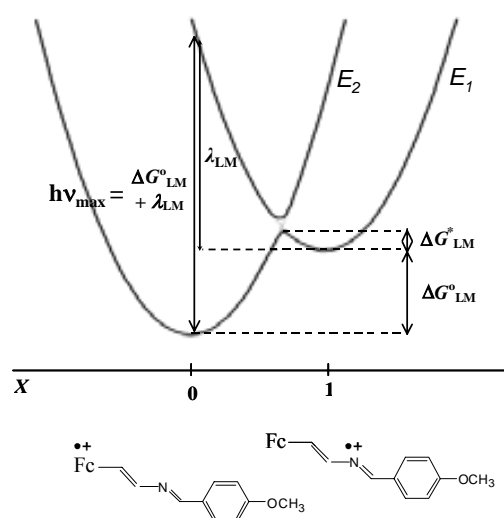


Figura 4.27 Modelo de Marcus y Hush utilizado para describir la TEI en los compuestos asimétricos oxidados 24^+ a 27^+ . En este caso el ejemplo es de la especie 24^+ .

Los dos parámetros fundamentales de la TEI, V_{LM} y λ_{LM} , se han determinado a partir de los datos espectroscópicos de la banda de TCLM, haciendo algunas estimaciones. Estos datos se han obtenido mediante la deconvolución clásica de los espectros de 24^+ a 27^+ ⁴⁰, asumiendo que las bandas tienen forma Gaussiana (Figura 4.28), y se recogen en la Tabla 4.7.

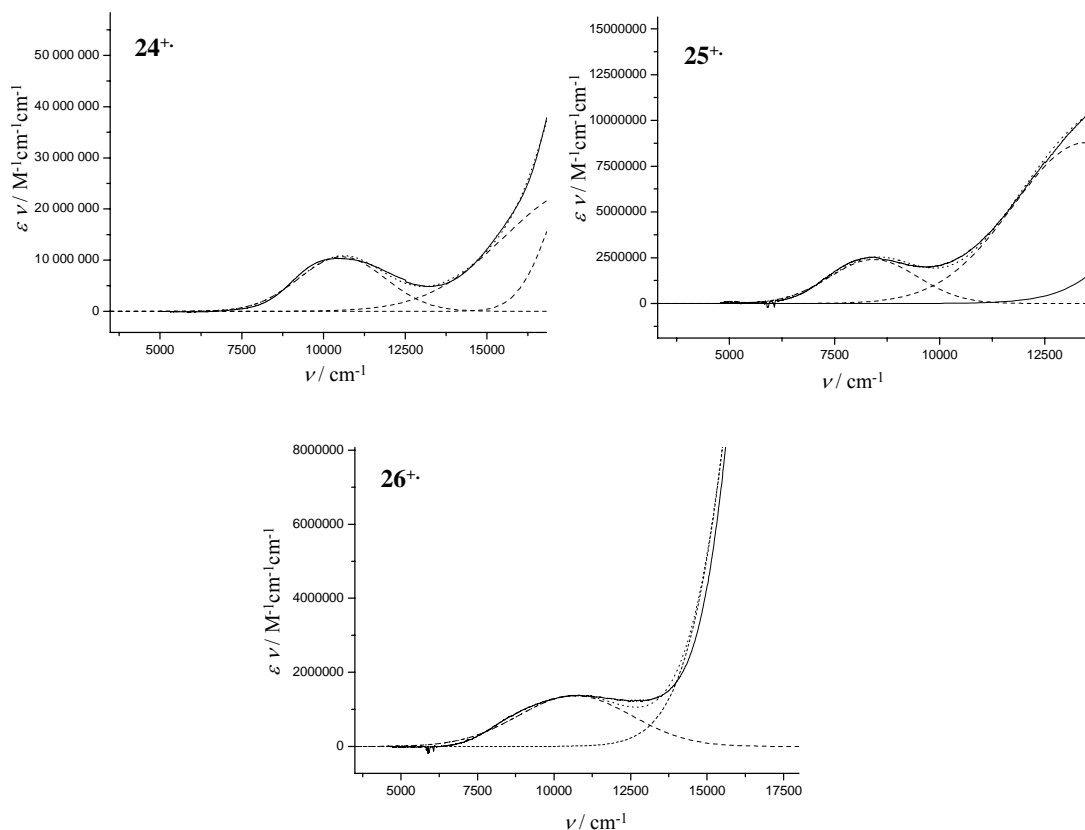


Figura 4.28 Deconvolución de las bandas de absorción de los espectros de NIR de 24⁺ a 26⁺ en dos funciones Gaussianas (líneas discontinuas). La suma de éstas (línea de puntos) casi coincide totalmente con el espectro experimental (línea continua).

El valor de V_{LM} se ha obtenido a partir de la ecuación siguiente:

$$V_{LM} = 3,03 \times 10^{+2} \frac{(h\nu_{\max} \times f)^{1/2}}{d} \quad (4.1)$$

donde d es la distancia efectiva de la transferencia electrónica, asumiendo como tal la distancia entre los átomos de Fe y de N, en Å. Estas distancias se han podido determinar a partir de la estructura cristalina de **25** y **27**, siendo de 5,2 y 3,9 Å en los compuestos con el grupo ferrocenilo unido en la posición 4- y 1-, respectivamente.

Y f es la fuerza de oscilación total de la banda de TCLM, y mide la probabilidad de la transición electrónica. Se ha calculado a partir de la ecuación:

$$f = 4,6 \times 10^{-9} \times \varepsilon_{\max} \times \Delta\nu_{1/2} \quad (4.2)$$

donde ε_{\max} es el coeficiente de extinción molar máximo, en $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, y $\Delta\nu_{1/2}$ es la anchura de la banda de absorción de TCLM a media altura.

Tabla 4.7 Parámetros de las bandas de TCLM obtenidos de la deconvolución de sus espectros, y parámetros calculados de la TEI para los radicales cationes 24^+ - 27^+ .

Comp.	ΔG_{LM}^{θ} (cm^{-1})	$h\nu_{\max}$ (cm^{-1})	λ_{LM} (cm^{-1})	ε_{\max} ($M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$f\times 10^{+3}$	d (Å)	V_{LM} (cm^{-1})
24^+	4150	10260	6110	1000	2640	12,1	5,2	650
25^+	3660	8200	4540	300	2090	2,9	5,2	280
26^+	2790	10280	7490	130	3800	2,3	3,9	380
27^+	2740	-	-	-	-	-	-	-

La diferencia de energía entre los dos estados electrónicos, ΔG_{LM}^{θ} , de las especies 24^+ a 27^+ se ha estimado a partir de la diferencia de los potenciales electroquímicos correspondientes a la oxidación del grupo 2-aza-1,3-butadieno (L) y del ferrocenilo (M) de los compuestos neutros. Debido a la imposibilidad experimental de obtener el potencial de oxidación del puente o ligando cuando está unido a un grupo ferrocenilo neutro, pues siempre se oxida antes el ferrocenilo, su potencial de oxidación se ha estimado como una aproximación a partir del compuesto modelo 1,4-bis(*p*-metoxifenil)-2-azabutadieno (azd).

El valor de la energía de reorganización, λ_{LM} , se ha determinado a partir de la absorción máxima de la banda y de ΔG_{LM}^{θ} , ($\lambda_{LM} = h\nu_{\max} - \Delta G_{LM}^{\theta}$).

A partir de los valores de V_{LM} obtenidos para los compuestos 24^+ a 26^+ (Tabla 4.7) se puede observar que los acoplamientos electrónicos entre el ferrocenilo y el ligando 2-aza-1,3-butadieno son moderados, por lo que se deriva que todos estos compuestos pertenecen a la categoría de Clase II.⁴¹ Además, el acoplamiento electrónico de dichos compuestos está influido por la posición en la cual el grupo ferrocenilo está unido al puente, así como por la capacidad dadora de electrones de los sustituyentes del grupo fenilo. Se observa un acoplamiento electrónico mayor cuando el grupo ferrocenilo está unido en la posición 4- del puente y cuando el sustituyente del grupo aromático es el grupo metoxi.

El compuesto 27^{+} aparentemente no muestra ninguna TCLM. Esto se puede explicar debido a que la presencia del grupo nitro en la posición 4- del puente arrastra parte de la densidad electrónica del puente 2-azabutadieno, haciendo que el acoplamiento electrónico entre los dos estados electrónicos de la especie sea muy débil o nulo. Este efecto ha sido predicho teóricamente para otro tipo de grupo aceptor de electrones (el grupo ciano).⁴²

4.3.2.2. En solución congelada, por espectroscopía de RPE.

En metalocenos de Fe^{III} de bajo espín ($s = 1/2$) electrónicamente localizados, las líneas del espectro de RPE son habitualmente muy anchas y generalmente no pueden observarse a temperatura ambiente debido a efectos de relajación espín-red, observándose sólo a bajas temperaturas, tanto en soluciones vítreas congeladas como en estado sólido.⁴³ Poseen un gran momento angular orbital en el estado fundamental, lo que provoca una apreciable anisotropía del tensor g , $\Delta g = g_{//} - g_{\perp}$.⁴⁴

Las especies 24^{+} a 27^{+} se han obtenido por oxidación electroquímica o por oxidación química, con I_2 , y se han caracterizado por RPE en una solución de diclorometano/tolueno 1:1, mezcla que forma un buen vidrio a bajas temperaturas.

Los espectros de RPE de los compuestos oxidados presentan el clásico patrón de Fe^{III} de bajo espín de muestras con simetría axial (Figura 4.29).⁴⁴ Los correspondientes parámetros se recogen en la Tabla 4.8.

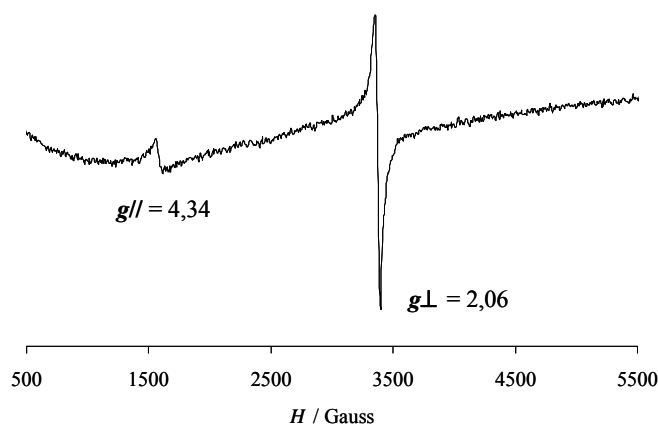


Figura 4.29 Espectro de RPE de una solución vítreo congelada de $26^{+} PF_6^{-}$, a 7 K.

Tabla 4.8 Datos de RPE de las especies 24^+ a 27^+ .

Comp.	T (K)	g_{\parallel}	g_{\perp}
24^+I_3^- ^a	4	3,81	1,73
24^+PF_6^- ^b	5	4,05	1,98
25^+I_3^- ^a	4	3,88	1,73
26^+I_3^- ^a	4	3,99	1,76
26^+PF_6^- ^b	7	4,34	2,06
27^+I_3^- ^a	4	3,96	1,74

^a Obtenido por oxidación química. ^b Obtenido por oxidación electroquímica.

En esta tabla se puede observar el efecto de una cierta dependencia entre los valores de g y la naturaleza del contraión, siendo los valores de g de las sales de triyoduro algo más pequeños que los de las sales de PF_6^- .

4.3.3. Caracterización de la especie de valencia mixta derivada de **28**.

4.3.3.1. En solución.

4.3.3.1.1. Espectroelectroquímica.

Los espectros de absorción se registraron en función de la corriente pasada, calculando el número teórico de electrones (n) extraídos ($0 \leq n \leq 2$) por molécula.

La Figura 4.30a muestra la evolución de los espectros durante la oxidación de **28** en el intervalo de $0 \leq n \leq 1$ electrones extraídos por molécula. En ella se puede observar que crece una banda centrada en 547 nm, correspondiente a una TCLM $\text{Cp} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, característica del ión ferrocenio, mientras que disminuye la banda de 478 nm, correspondiente a una excitación localizada del grupo ferroceno. Se aprecia la aparición y el mantenimiento de dos puntos isobésticos bien definidos a 425 y 501 nm. Además, durante la oxidación aparecen dos nuevas bandas centradas en 764 nm (13090 cm^{-1}) y a 1250 nm (8000 cm^{-1}) que aumentan su intensidad hasta que se ha extraído un electrón, es decir, cuando la formación de **28**⁺ es completa.

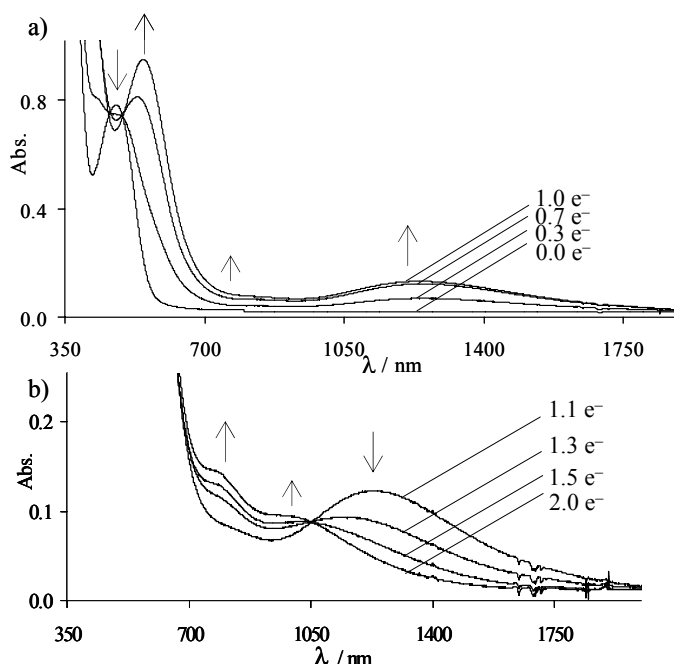


Figura 4.30 Evolución de los espectros de Vis-NIR con la oxidación del compuesto 28. a) Oxidación hasta llegar al máximo ($n = 1$) de la especie de valencia mixta 28^+ . b) Oxidación hasta llegar al máximo ($n = 2$) de la especie totalmente oxidada 28^{2+} .

Como se puede observar en la Figura 4.30b, cuando se extraen más de un electrón por molécula ($1 \leq n \leq 2$), la intensidad de la banda a 764 nm continúa creciendo hasta doblar su intensidad, mientras que la banda centrada en 1250 nm desaparece cuando el dicatión 28^{2+} está completamente formado. Al mismo tiempo, una nueva banda ancha y poco intensa centrada en 971 nm aumenta hasta que la especie totalmente oxidada se ha formado. Se aprecia un punto isobéptico a 1044 nm (Tabla 4.9).

El comportamiento de la banda de 1250 nm, que alcanza su máximo cuando se ha oxidado un solo ferroceno y disminuye hasta desaparecer cuando se oxida el segundo, es típico de una banda de intervalencia.

4.3.3.1.2. Asignación de las bandas centradas en el IR cercano.

La presencia de varias bandas de absorción en la región del infrarrojo cercano se puede explicar por la existencia de un puente con niveles de estados redox accesibles, como se ha propuesto recientemente para explicar las bandas de absorción de espectros en algunas especies de valencia mixta con puentes activos electroquímicamente.⁴⁵ Basándonos en el comportamiento de los compuestos modelo 24^+ a 27^+ , esta

explicación parece lógica para describir el origen de las bandas del NIR de 28^+ . Así, la banda centrada en 764 nm (13090 cm^{-1}) se asigna a una transición de TCLM de 2-aza-1,3-butadieno $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, que implica una transferencia de un electrón desde el átomo de N del puente 2-aza-1,3-butadieno al centro de Fe^{III} unido a la posición 4- del puente. La banda centrada en 1250 nm (8000 cm^{-1}) se atribuye a una Transferencia Electrónica Intramolecular entre los dos centros metálicos acoplados (M y M') por un mecanismo de “superexchange” mediado por el puente.

4.3.3.1.2.a. Cálculos teóricos.

También se han realizado cálculos teóricos en las especies oxidadas de **28**. La geometría de la especie catión radical 28^+ se optimizó partiendo de la estructura minimizada de su correspondiente compuesto neutro. Esta especie también presenta una estructura plana como las especies oxidadas de los monoferocenilos análogos 24^+ - 27^+ , mostrando una gran conjugación y una gran rigidez estructural. Para obtener la geometría de la especie totalmente oxidada 28^{2+} se partió de la de 28^+ , pero desafortunadamente, esta última no se pudo calcular. Tanto los datos experimentales de los espectros de UV-Vis-NIR de 28^+ y 28^{2+} como los calculados teóricamente para la especie de valencia mixta están resumidos en la Tabla 4.9. Como ya se ha visto en el cálculo teórico de las transiciones electrónicas de las especies 24^+ a 27^+ , estos cálculos teóricos se aproximan bastante a los experimentales.

Tabla 4.9 Bandas de absorción electrónica experimentales para 28^+ y 28^{2+} y calculadas para 28^+ .

Comp	Experimental. λ_{max} , nm ($10^{-3}\ \epsilon$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
28^+	327 (12,8); 369 (h); 429 (h); 547 (4,9)	764 (0,33); 1250 (0,64)
28^{2+}	297 (h); 365 (11,4); 558 (3,7)	764 (0,60); 971 (0,36)
	Calculado. λ_{max} , nm (fuerza de la oscilación)	
28^+	349,3 (0,1272); 374,2 (0,0753); 425,8 (0,0428); 549,5 (0,0101)	846,0 (0,0027); 1249,4 (0,0017)

4.3.3.1.2.b. Análisis del acoplamiento electrónico $V_{MM'}$ y V_{LM} por el modelo de Marcus y Hush.

Para estimar la eficacia de las dos vías de Transferencia Electrónica Intramolecular, se ha utilizado también el modelo de Marcus y Hush, como aproximación (ver Anexo I). En la Figura 4.31 está esquematizado el diagrama de energía potencial de los dos estados electrónicos en los que puede existir la especie de valencia mixta 28^+ . El estado centrado en $X = 0$ corresponde a aquél que tiene el electrón desapareado en el centro metálico (M) situado en la posición 4- del puente, mientras que el estado centrado en $X = 1$ lo tiene en el otro centro metálico (M'). Los dos estados están separados por la energía libre $\Delta G^{\circ}_{MM'}$.

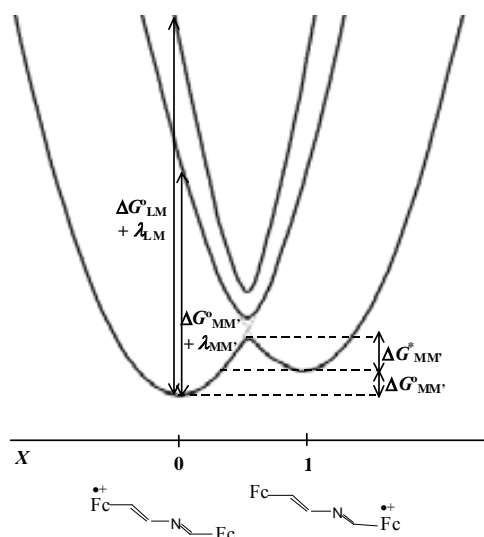


Figura 4.31 Modelo utilizado para describir la TEI en el compuesto de valencia mixta 28^+ .

Como se observa en la Figura 4.31, hay dos posibles transiciones partiendo del estado centrado en $X = 0$, la de TCMM' ($h\nu_{\max} = \Delta G^{\circ}_{MM'} + \lambda_{MM'}$) y la correspondiente a la TCLM ($h\nu_{\max} = \Delta G^{\circ}_{LM} + \lambda_{LM}$). La diferencia de energía libre entre los dos estados electrónicos de 28^+ , $\Delta G^{\circ}_{MM'}$, se ha determinado como una aproximación a partir de la diferencia de los primeros potenciales de oxidación de **26** y **28**. El valor de ΔG°_{LM} se ha determinado utilizando la misma aproximación que la utilizada para los compuestos 24^+ a 27^+ . Las energías de reorganización de las dos transiciones λ_{LM} y $\lambda_{MM'}$ (Tabla 4.10), se han determinado a partir de la absorción máxima y de ΔG° de las dos bandas (la de TCLM y la de TCMM').

La deconvolución de los espectros de 28^{+} en bandas Gaussianas (Figura 4.32) permite la determinación de la posición, anchura e intensidad de las bandas que aparecen en el NIR, datos que están recogidos en la Tabla 4.10.^{40,**}

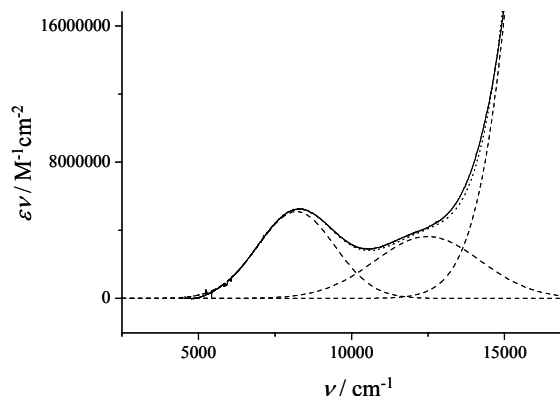


Figura 4.32 Deconvolución de las bandas de absorción del espectro de Vis-NIR de 28^{+} en tres funciones Gaussianas (líneas discontinuas). La suma de éstas (línea de puntos) casi coincide totalmente con el espectro experimental (línea continua).

Tabla 4.10 Parámetros de la banda de TCLM y de la banda de intervalencia entre las dos unidades metálicas obtenidos por deconvolución, y parámetros calculados de la TEI para 28^{+} .

Comp.	ΔG^0 (cm^{-1})	$h\nu_{\text{max}}$ (cm^{-1})	λ_{LM} (cm^{-1})	ϵ_{max} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$f \times 10^{+3}$	d (Å)	V_{ab} (cm^{-1})
28^{+}	3900 ^a	13090 ^a	9190 ^a	330 ^a	3450 ^a	5,2 ^a	5,2 ^a	480 ^a (V_{LM})
	1110 ^b	8000 ^b	6890 ^b	640 ^b	2500 ^b	7,4 ^b	9,1 ^b	260 ^b (V_{MM})

^a Banda de TCLM correspondiente a la transferencia de un electrón entre L y M. ^b Banda de intervalencia correspondiente a una transferencia electrónica entre las dos unidades metálicas M y M'.

Los parámetros obtenidos a partir de las dos bandas (Tabla 4.10) se utilizaron para determinar el acoplamiento electrónico efectivo V_{LM} y V_{MM} , tomando como distancias de transferencia electrónica efectiva las medidas entre el átomo de N y el átomo de Fe en la posición 4- del puente, y la de entre los dos átomos de Fe, obtenidos de la estructura cristalina de 28 .

** La proporción P de valencia mixta en la mitad de la oxidación ($P = K_c^{1/2}/(2+K_c^{1/2})$, siendo $K_c = 3,6 \times 10^3$ en 28 , es de alrededor del 100 % por lo que la dependencia con K_c es muy pequeña y no es necesario corregir la intensidad del espectro.

Los dos acoplamientos electrónicos son moderados, indicando que el compuesto de valencia mixta 28^+ también pertenece a la categoría de Clase II.⁴¹

4.3.3.1.3. Comparación entre el acoplamiento electrónico del compuesto 28 y del 1,4-bis(ferrocenil)butadieno. Cálculos teóricos.

Es interesante comparar el acoplamiento efectivo entre los dos átomos de hierro en 28^+ con la especie de valencia mixta derivada del compuesto 1,4-diferrocenil-1,3-butadieno, es decir $[\text{Fc}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{Fc}]^+$. Este compuesto es muy parecido al compuesto **28**, posee también cuatro átomos en el puente, pero en lugar de haber un N hay un C.¹² La especie de valencia mixta derivada de este compuesto tiene un valor de V_{MM} de 430 cm^{-1} , que es mayor que el de 28^+ . Esto indica que reemplazar un átomo de C sp^2 por otro de N en el puente de 1,3-butadieno implica una disminución de la interacción entre los dos ferrocenos, debido probablemente al menor solapamiento entre los orbitales diabáticos de los dos ferrocenos con el orbital del puente involucrado en el mecanismo de “superexchange”. De hecho, en los dos tipos de sistemas (el 1,4-diferrocenil-1,3-butadieno y el **28**), el HOMO de la molécula neutra, que se puede considerar formado por la combinación del orbital molecular tipo π de mayor energía del puente con dos OM tipo $3e_2'$ de las dos unidades de ferroceno (Figura 4.33), es el orbital implicado en el mecanismo de “superexchange”.

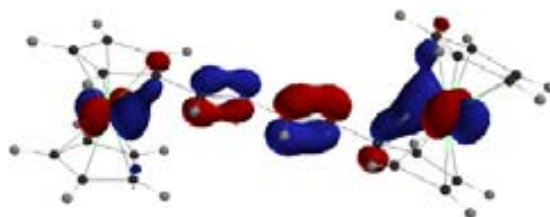


Figura 4.33 Orbital molecular responsable del mecanismo de “superexchange” en **28**.

En la Figura 4.34 se esquematiza el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares de los compuestos 1,4-diferrocenil-1,3-butadieno y **28**. En el extremo derecho está esquematizado el puente 2-aza-1,3-butadieno, en el extremo izquierdo el 1,3-butadieno, y en el centro las dos unidades de ferroceno. Analizando teóricamente el sistema, se observa que los OM de las dos unidades de ferroceno (en el centro de la Figura 4.34) tienen $0,953 \text{ eV}$ más energía que el HOMO del puente 1,3-butadieno, pero $1,587 \text{ eV}$ más que el HOMO-1 del puente 2-aza-1,3-butadieno (Figura

4.34). El orbital HOMO es el que contiene el par de electrones desapareados del átomo de N. Por lo tanto, en el compuesto **28** hay un menor solapamiento, aunque aún significativo, entre los orbitales diabáticos de los dos ferrocenos con el orbital del puente implicado en el mecanismo de “superexchange”. Esto podría explicar la diferencia del acoplamiento electrónico observada entre estas dos especies.

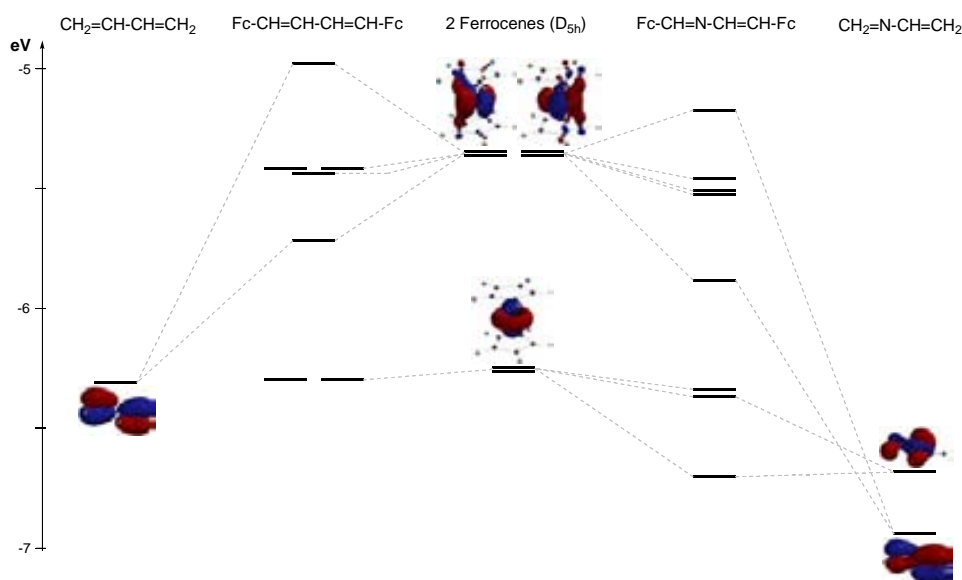


Figura 4.34 Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares (HOMO) de los compuestos 1,4-diferrocenil-1,3-butadieno y 1,4-diferrocenil-2-aza-1,3-butadieno (**28**).

4.3.3.1.4. Cálculo de la constante de velocidad de TEI inducida térmicamente para **28**, a 300 K.

La diferencia de energía entre los dos estados electrónicos del compuesto de valencia mixta **28**⁺, es de $\Delta G_{MM}^{\circ} = 3,2$ kcal/mol. Este valor relativamente grande, sugiere que a 300 K la población del estado de energía con la carga localizada en el hierro unido en la posición 4- del puente 2-aza-1,3-butadieno es mayoritaria. Además, podemos hacer una estimación cualitativa de la barrera de energía de activación térmica para la interconversión entre estos dos estados, utilizando el modelo de Marcus y Hush.⁴⁶ Según este modelo, para compuestos de valencia mixta simétricos débilmente acoplados de Clase II, la barrera de activación para la transferencia electrónica viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{MM}^{\circ*} = \lambda_{MM'}/4 - V_{MM'} + (V_{MM'}^2/\lambda_{MM'}) \quad (4.3)$$

Utilizando los parámetros de la Tabla 4.10 para $\mathbf{28}^{+}$ se obtiene un valor de $\Delta G_{MM}^{*} + \Delta G_{MM}^{\circ} = 4,2 \text{ Kcal/mol} + 3,2 \text{ Kcal/mol} = 7,4 \text{ Kcal/mol}$ para el proceso $4\text{-Fe}^{3+} + 1\text{-Fe}^{2+} \rightarrow 4\text{-Fe}^{2+} + 1\text{-Fe}^{3+}$. La correspondiente constante de velocidad de primer orden (k) se puede calcular a partir de la ecuación:

$$k = k \times v_n \times \exp(-\Delta G_{MM}^{*} / RT) \quad (4.4)$$

donde $k = 1$, ya que la reacción es adiabática, y el factor de la frecuencia nuclear v_n es $2,00 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, determinado⁴⁷ a partir de la ecuación:

$$v_n = \frac{2(V_{MM}^{\circ})^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda_{MM} RT} \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Esto da un valor para la k de $8,8 \times 10^{+7} \text{ s}^{-1}$, es decir, de aproximadamente 10^{+8} s^{-1} , a 300 K.

4.3.3.2. En estado sólido.

Además de obtener el compuesto de valencia mixta en disolución se ha obtenido también en estado sólido por oxidación con yodo y posterior precipitación.^{††} El compuesto de valencia mixta $\mathbf{28}^{+}\text{I}_3^{-}$ en estado sólido se ha caracterizado por las técnicas espectroscópicas de UV-Vis-NIR, Mössbauer y Resonancia Paramagnética Electrónica.

4.3.3.2.1. Espectroscopía de UV-Vis-NIR.

La caracterización de $\mathbf{28}^{+}\text{I}_3^{-}$ por espectroscopía de UV-Vis-NIR se ha realizado en pastilla de KBr. En la Figura 4.35 se muestra el espectro obtenido. En este espectro se ve claramente una banda de intervalencia centrada en 1226 nm, análoga a la observada en la formación *in situ* del compuesto de valencia mixta en disolución, indicando también la existencia de una Transferencia Electrónica Intramolecular entre los dos centros metálicos que se atribuye a un mecanismo de “superexchange”.

También se ha caracterizado la solución de $\mathbf{28}^{+}\text{I}_3^{-}$ en CH_2Cl_2 en atmósfera de argón. El resultado es, naturalmente, muy similar al obtenido anteriormente, en la generación en disolución de la especie de valencia mixta.

^{††} El sólido de valencia mixta se ha obtenido en la Universidad de Murcia.

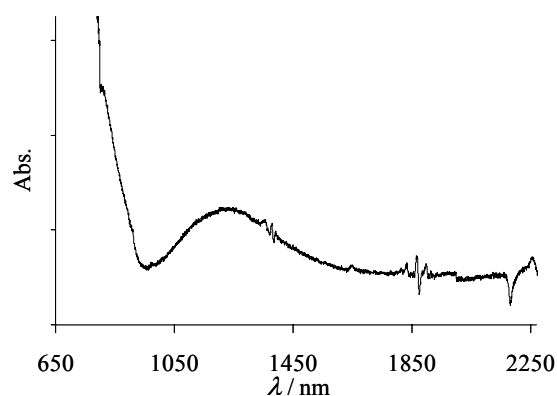


Figura 4.35 Zona del infrarrojo cercano del espectro de UV-Vis-NIR de la especie de valencia mixta $28^+I_3^-$, en pastilla de KBr.

4.3.3.2.2. Espectroscopía Mössbauer.

La espectroscopía ^{57}Fe Mössbauer es una técnica particularmente útil para determinar los estados electrónicos de los iones de hierro en especies de valencia mixta con unidades de ferroceno.⁴⁸ En general, el ferroceno (estado electrónico fundamental $^1A_{1g}$) y los grupos ferrocenilos dan espectros caracterizados por un gran desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q), de entre 2,0 y 2,5 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, mientras que los espectros del ión ferrocinio (estado electrónico fundamental $^2E_{2g}$) y derivados se caracterizan por un valor muy pequeño o casi inexistente del desdoblamiento cuadrupolar.⁴⁸ De acuerdo con esto, los compuestos neutros **24**, **26** y **28** muestran un espectro a 77 K con un solo doblete con un valor de desdoblamiento cuadrupolar de entre 2,25 y 2,29 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, que corresponde a un grupo ferrocenilo (Tabla 4.11).

Tabla 4.11 Parámetros de ^{57}Fe Mössbauer obtenidos por ajuste de mínimos cuadrados de los espectros experimentales; entre paréntesis están los errores asociados.

Comp.	T (K)	ΔE_Q (mms^{-1})	δ (mms^{-1})	Anchura de línea (mms^{-1})	Relación de area (%)
24	77	2,25	0,52	0,13	
26	77	2,29	0,52	0,12	
28	77	2,27	0,51	0,12	
$28^+ I_3^-$	77	2,13(2) 0,57(4)	0,51 (1) 0,45 (2)	0,19 0,29	56(5) 44(7)

El espectro de ^{57}Fe Mössbauer de la especie de valencia mixta 28^+I_3^- sólo se pudo obtener a la temperatura de 77 K debido a que a temperatura ambiente no se pudieron reproducir los espectros. Los parámetros resultantes del ajuste por mínimos cuadrados de los picos de absorción del espectro de 77 K se recogen en la Tabla 4.11 y el espectro correspondiente se muestra en la Figura 4.36. Se ve claramente, a través de los datos del ajuste, que hay dos dobletes de la misma área. El doblete de la parte exterior tiene un valor de desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) de $2,13(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y un desplazamiento isomérico (δ) de $0,51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, correspondientes a un grupo Fe^{II} , mientras que los correspondientes valores para el doblete de la parte interior son $0,57(4)$ y $0,45(2) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, correspondientes a un grupo Fe^{III} . Estos datos demuestran que, a 77 K, los electrones del sistema están localizados en la escala de tiempo de esta técnica ($\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$).

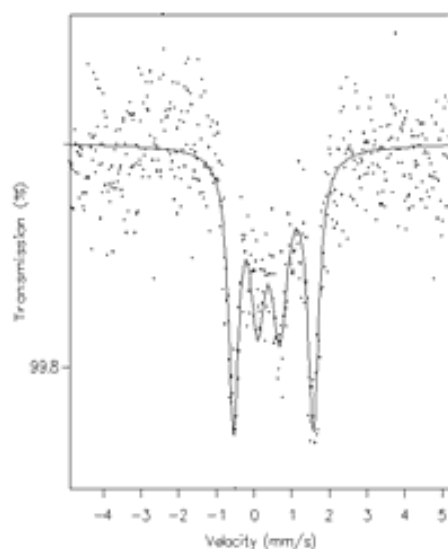


Figura 4.36 Espectro de ^{57}Fe Mössbauer a 77 K de la especie de valencia mixta 28^+I_3^- .

4.3.3.2.3. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Los metallocenos de Fe^{III} de bajo espín ($s = 1/2$) electrónicamente localizados poseen un gran momento angular orbital en el estado fundamental, lo que provoca una apreciable anisotropía del tensor g , $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$. Por ejemplo, el espectro de RPE a 20 K del triyoduro de ferrocenio presenta líneas a $g_{\parallel} = 4,35$ y $g_{\perp} = 1,26$ ($\Delta g = 3,09$).⁴⁴

Se ha encontrado en la literatura, que compuestos diferrocenilos de valencia mixta que presentan una estructura electrónica deslocalizada, y que su velocidad de

Transferencia Electrónica Intramolecular es superior a la escala de tiempo de la RPE, muestran valores de Δg del orden de 1,1 a 1,4.⁴⁹ Esto es un reflejo de la considerable reducción del momento angular orbital efectivo en el estado fundamental que resulta de tener en cuenta también el Fe^{II} ($S = 0$). De acuerdo con esto, los valores de Δg se pueden utilizar para estimar si la velocidad de TEI es mayor o menor que la escala de tiempo de la RPE y, por lo tanto, si la especie está o no localizada. Los parámetros de RPE obtenidos para los compuestos $\mathbf{28}^+$ y $\mathbf{28}^{2+}$ se recogen en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12 Parámetros de RPE para los cationes $\mathbf{28}^+$ y $\mathbf{28}^{2+}$.

Comp.	T (K)	Estado de la muestra	g_{\parallel}	g_{aT}^{c}	g_{\perp}	Δg
$\mathbf{28}^+ \text{I}_3^-$ ^a	18	congelado	3,63		1,79	1,84
$\mathbf{28}^+ \text{I}_3^-$ ^b	4	sólido	4,12		1,72	2,4
	77	sólido	3,01		1,91	1,10
	104	sólido	3,00		1,94	1,06
	160	sólido		2,01		
	250	sólido		2,01		
	300	sólido		2,00		
$\mathbf{28}^{2+} (\text{I}_3^-)_2$ ^a	17	congelado	3,65		1,77	1,88

^a Obtenido por oxidación química. Solución vítrea congelada. ^b Compuesto de valencia mixta en estado sólido. ^c Valor de g a alta temperatura.

El espectro de RPE de una solución vítrea congelada del compuesto totalmente oxidado $\mathbf{28}^{2+}$ presenta el clásico patrón de Fe^{III} de bajo espín, con una anisotropía grande $\Delta g = 1,88$, como ocurre con otros derivados ferricenilos.^{49,50}

En cuanto a la especie de valencia mixta, en la Figura 4.37 se muestran los espectros de RPE de la especie $\mathbf{28}^+ \text{I}_3^-$, en función de la temperatura.

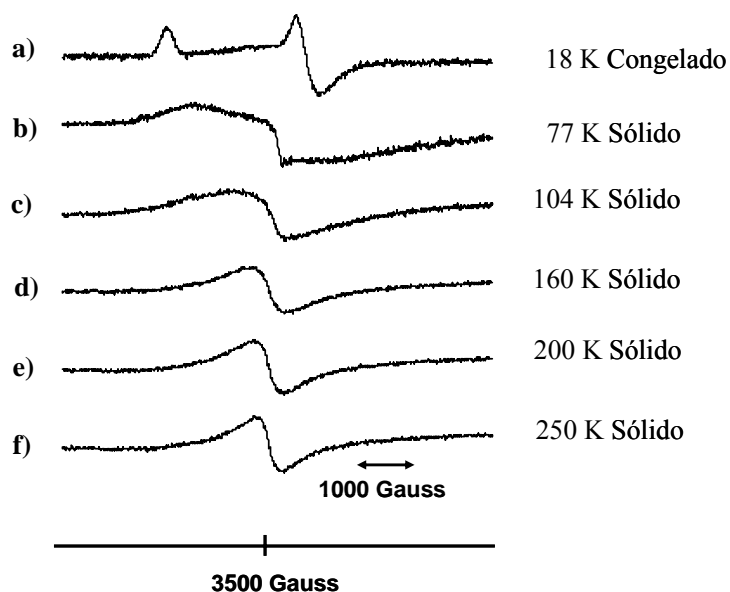


Figura 4.37 Espectros de RPE en función de la temperatura de una solución congelada de $28^+I_3^-$, en tolueno/diclorometano (1:1) (a) y de una muestra policristalina de la sal $28^+I_3^-$, (b-f).

En el espectro de la Figura 4.37a se observa el típico patrón que presenta un Fe^{III} de bajo espín de una muestra con simetría axial, con una anisotropía grande ($g_{//} = 3,63$ y $g_{\perp} = 1,79$, donde $\Delta g = 1,84$). El espectro corresponde a una solución de $28^+I_3^-$ (obtenido por oxidación química) en tolueno/diclorometano (1:1) congelada a 18 K.

En el caso del compuesto policristalino $28^+I_3^-$, el mismo que el utilizado para los experimentos de Mössbauer, las señales de $g_{//}$ y g_{\perp} se ensanchan cuando la temperatura aumenta (espectros de la Figura 4.37b-c) y desaparecen por encima de los 104 K (espectros de la Figura 4.37d-f). Cuando se aumenta la temperatura por encima de los 100 K se llega a un espectro de RPE con una única línea ancha (Figura 4.37d), con $g = 2,01$ a 160 K, y prácticamente no cambia hasta los 300 K.

Por lo tanto, se puede decir que la especie policristalina $28^+I_3^-$ presenta una estructura electrónica localizada en la escala de tiempo de la RPE por debajo de los 100 K, aunque está en el límite porque empieza a deslocalizarse (valores de $\Delta g \sim 1,1$). Por encima de los 100 K, el origen de la señal de RPE isótropa que aparece a alta temperatura (g_{aT}) podría ser debido a una Transferencia Electrónica Intramolecular entre los centros metálicos más rápida que la escala de tiempo de la técnica, es decir, que la especie esté deslocalizada, como ocurre en otras especies de valencia mixta con ferrocenos. Además, también tendría sentido en relación con la constante de velocidad

de la transferencia electrónica calculada teóricamente ($\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ a 300 K), puesto que a esta velocidad rápida, la RPE detecta el electrón como deslocalizado porque es superior o está en el límite superior del tiempo de respuesta de la técnica. De todos modos, no es posible confirmarlo puesto que pueden aparecer otros fenómenos complejos como interacciones magnéticas intermoleculares entre los centros de Fe^{III} de especies vecinas.

4.3.4. Caracterización de la especie de valencia mixta derivada del compuesto **29**.

Una vez estudiado el compuesto **28**, el compuesto **29** nos permitirá ver qué influencia puede tener el hecho de tener dos puentes del mismo tipo (2-aza-1,3-butadieno) uniendo las dos unidades de ferroceno en lugar de una, en el acoplamiento electrónico entre los dos ferrocenos.

4.3.4.1. En solución. Espectroelectroquímica.

El compuesto **29** es poco soluble en diclorometano, aún siendo éste o el cloroformo los mejores disolventes para solubilizarlo, y no se puede obtener la concentración de forma exacta. Por este motivo, la metodología de oxidación cronoamperométrica, el seguimiento de la oxidación por UV-Vis-NIR y la obtención de las absorptividades de las distintas especies, se realizó de manera un poco distinta a todas las demás, obteniéndose sólo los espectros correspondientes al compuesto neutro, mono y dioxidado. La Figura 4.38 muestra los espectros del compuesto neutro (**29**), de la especie de valencia mixta (**29⁺**) y del producto totalmente oxidado (**29²⁺**).

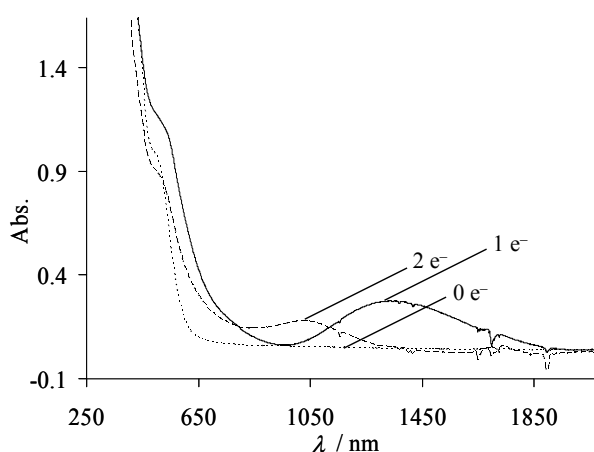


Figura 4.38 Espectros de Vis-NIR del compuesto neutro **29** ($0 e^-$, línea de puntos), de la especie de valencia mixta **29⁺** ($1 e^-$, línea continua) y del compuesto dioxidado **29²⁺** ($2 e^-$, línea discontinua).

En el espectro de la especie de valencia mixta se observa una banda a 528 nm correspondiente a una TCLM $\text{Cp} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, característica del ión ferrocenio, así como una banda centrada en 1343 nm (7450 cm^{-1}). Mediante la deconvolución de dicho espectro en bandas Gaussianas también se observa la presencia de una banda centrada en 769 nm (13000 cm^{-1}). Cuando el compuesto está totalmente oxidado la banda de mayor longitud de onda (1343 nm) ha desaparecido, indicando que su comportamiento es el típico de una banda de intervalencia, y aparece una nueva banda ancha y de poca intensidad centrada en 1027 nm (9737 cm^{-1}). De acuerdo con las asignaciones hechas para los compuestos $\mathbf{24}^+$ a $\mathbf{28}^+$ (compuestos comparables a $\mathbf{29}$ por tener el mismo puente aunque sólo uno entre los dos ferrocenos en lugar de dos), las bandas centradas en 769 (13000 cm^{-1}) y 1027 nm (9737 cm^{-1}) se asignan a una transición de TCLM de 2-aza-1,3-butadieno $\rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$.

Los datos experimentales de los espectros de UV-Vis-NIR para $\mathbf{29}^+$ y $\mathbf{29}^{2+}$ están resumidos en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 Valores de λ_{max} y ϵ de las bandas de absorción correspondientes a la zona del UV-Vis-NIR para $\mathbf{29}^+$ y $\mathbf{29}^{2+}$ en diclorometano con $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0,15 M).

Comp.	λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$\mathbf{29}^+$	355 (17,0); 528 (1,9) 769 (0,24) ^a ; 1343 (0,40)
$\mathbf{29}^{2+}$	334 (17,6); 425 (h); 512 (1,4); 650 (0,39) ^a 1027 (0,29)

^a Banda obtenida por deconvolución.

La deconvolución del espectro experimental de $\mathbf{29}^+$ en bandas Gaussianas (Figura 4.39) permite la determinación de la posición, anchura e intensidad de las bandas que aparecen en el NIR, datos que están recogidos en la Tabla 4.14.^{40, ††} A partir de estos parámetros se puede caracterizar la Transferencia Electrónica Intramolecular que da $\mathbf{29}^+$.

†† La proporción P de valencia mixta en la mitad de la oxidación ($P = K_c^{1/2}/(2+K_c^{1/2})$) siendo K_c para $\mathbf{29}$ de $3,7 \times 10^7$, es de alrededor del 100 % por lo que no es necesario corregir la intensidad del espectro.

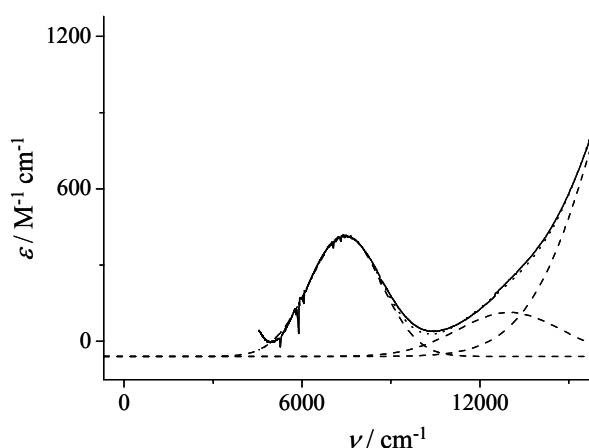


Figura 4.39 Deconvolución de las bandas de absorción del espectro de Vis-NIR de 29^{+} en tres funciones Gaussianas (líneas discontinuas). La suma de éstas (línea de puntos) coincide completamente con el espectro experimental (línea continua).

Tabla 4.14 Parámetros de la banda de TCLM y de la banda de intervalencia obtenidos por deconvolución y parámetros calculados de la TEI para 29^{+} .

Comp.	$h\nu_{\max}$ (cm^{-1})	ϵ_{\max} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$f \times 10^{+3}$	d (Å)	V_{ab} (cm^{-1})
29^{+}	13000 ^a	240 ^a	3500 ^a	3,9 ^a	5,17 ^a	415 ^a (V_{LM})
	7450 ^b	400 ^b	2440 ^b	4,5 ^b	8,41 ^b	208 ^b (V_{MM})

^a TCLM. ^b Banda de intervalencia.

Como se puede observar en la Tabla 4.14 los dos acoplamientos electrónicos V_{LM} y V_{MM} son moderados, dato que confirma que el compuesto de valencia mixta 29^{+} también pertenece a la categoría de Clase II.

Si comparamos el valor de V_{MM} obtenido para el compuesto **29** con el obtenido para el compuesto **28**, se observa que en el primero éste es un poco menor, aunque en ambos casos son similares.

4.3.4.2. En solución congelada, por espectroscopía de RPE.

Las especies de valencia mixta y dioxidada derivadas de **29** se generaron electroquímicamente. Los espectros de RPE de las dos especies a temperatura de helio líquido presentan el clásico patrón de Fe^{III} de bajo espín.⁴⁴ Los correspondientes parámetros de RPE están resumidos en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15 Datos de RPE de las especies $29^+PF_6^-$ y $29^{2+}(PF_6^-)_2$ en solución vítrea congelada.

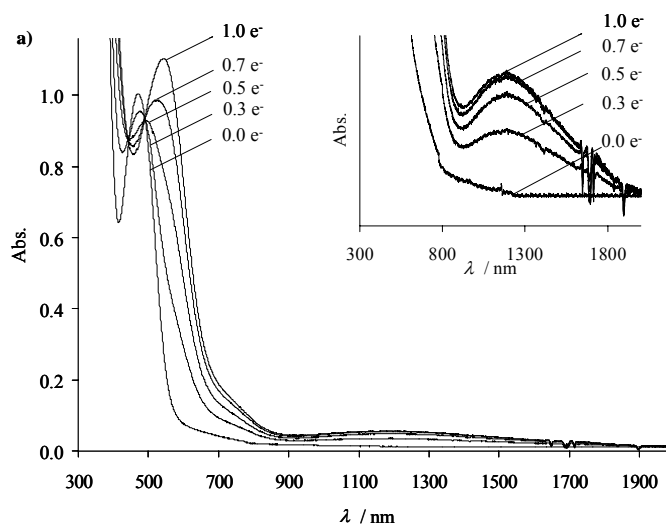
Comp.	T (K)	g_{\parallel}	g_{\perp}
$29^+PF_6^-$	4,8	4,25	2,04
$29^{2+}(PF_6^-)_2$	4,6	4,28	2,05

4.3.5. Caracterización de las especies de valencia mixta derivadas de los compuestos 30 y 31.

Los compuestos estudiados hasta ahora tienen un puente asimétrico entre las dos unidades de ferroceno. Con los compuestos **30** y **31** se pretende estudiar el comportamiento de un puente igual que los anteriores pero simétrico (con dos átomos de N en lugar de uno) en la interacción electrónica entre los dos grupos metálicos. El compuesto **31** tiene además dos grupos metilo unidos en los carbonos 1- y 4-. Los metilos son grupos dadores de electrones, y se sintetizaron para ver cómo afectaba a la transferencia si se enriquecía el puente en densidad electrónica, además de tener en cuenta la distorsión que puedan causar en el puente.

4.3.5.1. En solución. Espectroelectroquímica.

En la Figura 4.40 se muestra la evolución de los espectros durante la oxidación de **30** y **31** respectivamente, hasta llegar al máximo de la especie de valencia mixta, es decir, cuando se ha extraído entre 0 y 1 electrón por molécula ($0 \leq n \leq 1$).



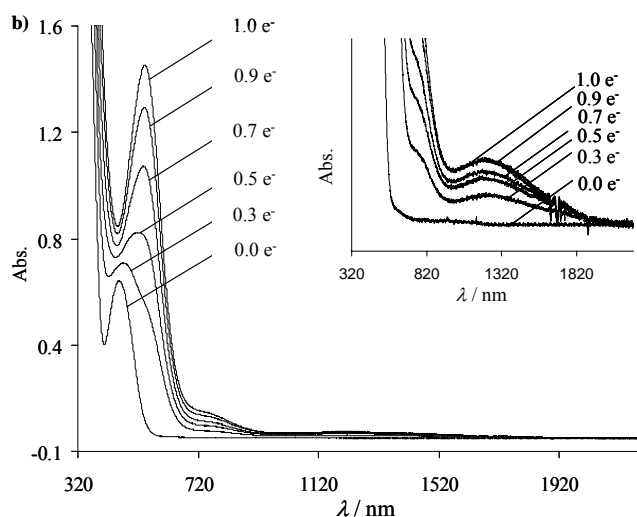


Figura 4.40 Evolución de los espectros de Vis-NIR durante el transcurso de la oxidación de los compuestos **30** (a) y **31** (b) hasta la extracción de $1 e^-$. Ampliación de la región del NIR.

En la Figura 4.40a se observa el crecimiento de una banda centrada en 541 nm correspondiente a una TCLM $\text{Cp} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$, característica del ión ferrocenio, mientras que disminuye la banda de 469 nm, correspondiente a una excitación localizada del grupo ferroceno. Se puede apreciar la aparición y el mantenimiento de dos puntos isobásticos bien definidos a 443 y 489 nm. Además, durante la oxidación aparecen dos nuevas bandas centradas en 722 nm (13850 cm^{-1}) y en 1170 nm (8547 cm^{-1}) que aumentan su intensidad hasta que se ha extraído un electrón por molécula, es decir, cuando la formación de $\mathbf{30}^+$ es completa.

En la Figura 4.40b se observa que también para el compuesto **31** hay un crecimiento brusco de la banda centrada también en 541 nm. Además también se observa la aparición de dos bandas centradas en 740 nm (13514 cm^{-1}) y en 1220 nm (8197 cm^{-1}) que aumentan su intensidad hasta que se ha formado completamente la especie $\mathbf{31}^+$.

Cuando se continúa la oxidación y se llega a extraer hasta dos electrones por molécula ($1 \leq n \leq 2$), las bandas centradas en 1170 nm (8547 cm^{-1}) y 1220 nm (8197 cm^{-1}) disminuyen hasta desaparecer cuando los dicaciones $\mathbf{30}^{2+}$ y $\mathbf{31}^{2+}$ están completamente formados, comportamiento típico de bandas de intervalencia debidas a la presencia de una Transferencia Electrónica Intramolecular. Por otro lado, aunque el puente de estos compuestos contiene dos nitrógenos en lugar de uno como en los

compuestos **24-28**, son razonablemente comparables y de acuerdo con las asignaciones hechas para estos compuestos oxidados **24⁺-28⁺**, también podríamos asignar las bandas centradas en 722 nm (13850 cm⁻¹) en **30⁺** y en 740 nm (13514 cm⁻¹) en **31⁺** a una transición de TCLM del puente o ligando al Fe^{III}.

Los datos experimentales de los espectros de UV-Vis-NIR para **30⁺**, **30²⁺** y **31⁺**, **31²⁺** están resumidos en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16 Valores de λ_{max} y ϵ de las bandas de absorción correspondientes a la zona del Vis-NIR para **30⁺**, **30²⁺** y **31⁺**, **31²⁺** en diclorometano con [(n-Bu)₄N] PF₆ (0,15 M).

Comp.	λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, M ⁻¹ cm ⁻¹)
30⁺ ^a	541 (3,7); 722 (0,51); 1170 (0,16)
30²⁺	555 (5,2); 746 (0,53)
31⁺ ^a	541 (4,5); 740 (0,32); 1220 (0,08)
31²⁺	546 (5,1); 737 (0,35)

a) Valores de ϵ corregidos en función del valor de Kc.

La deconvolución de los espectros experimentales de **30⁺** y **31⁺** (Figura 4.41) permite la determinación de la posición, anchura e intensidad de la banda de intervalencia, (Tabla 4.17),^{40, §§} a partir de los parámetros de la misma se puede caracterizar la Transferencia Electrónica Intramolecular entre los dos centros metálicos ($V_{MM'}$) en las dos especies de valencia mixta.

^{§§} La proporción *P* de valencia mixta en la mitad de la oxidación (siendo *Kc* = 49,4 y 107,9 para **30** y **31** respectivamente) es del 77,8 % y 83,9 % por lo que es necesario corregir la intensidad del espectro.

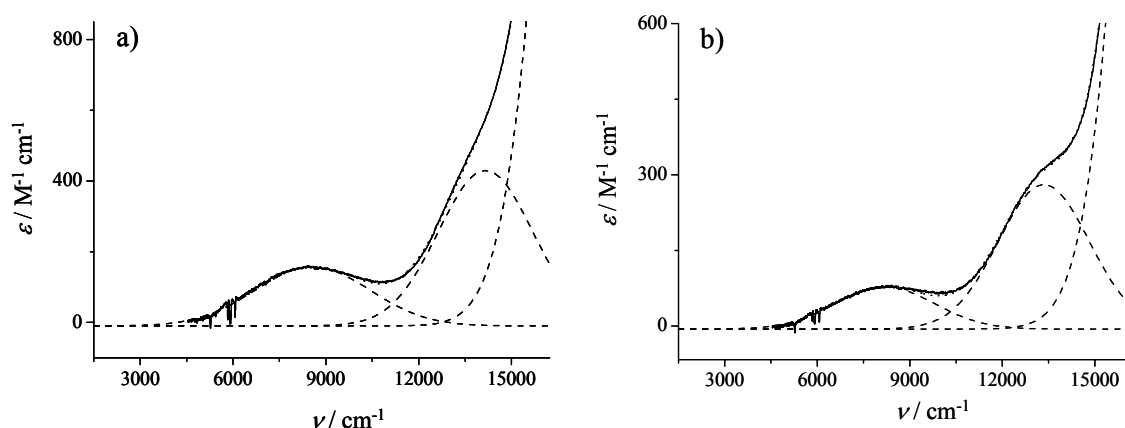


Figura 4.41 Deconvolución de las bandas de absorción de los espectros de 30^{+} (a) y 31^{+} (b) en tres funciones Gaussianas (líneas discontinuas). La suma de éstas (línea de puntos) coincide totalmente con los espectros experimentales (línea continua).

Tabla 4.17 Parámetros de la banda de intervalencia obtenidos por deconvolución y parámetros calculados de la TEI para 30^{+} y 31^{+} .

Comp.	$h\nu_{\max}$ (cm^{-1})	ϵ_{\max} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$f \times 10^{+3}$	d (Å)	$V_{MM'}$ (cm^{-1})
30^{+}	8547	164	3700	2,8	8,895	166
31^{+}	8197	80	3200	1,2	9,021	104

El valor obtenido de $V_{MM'}$ es moderado en ambos casos, indicando que estos compuestos de valencia mixta pertenecen a la categoría de Clase II.

El valor correspondiente a 30^{+} es superior al de 31^{+} y los valores de ambos son menores que el obtenido en el compuesto 28^{+} . Como se ha visto en el apartado 4.3.3.1.3., la sustitución de un $\text{C}_{\text{sp}2}$ por un N, hace disminuir el acoplamiento electrónico, por lo tanto este hecho también podría explicar la disminución del acoplamiento electrónico de 30 y 31 respecto el de 28 . Por otro lado, una posible explicación del porqué el valor de $V_{MM'}$ en 31 es menor que en 30 se podría encontrar en que el puente de 31 está más distorsionado (es menos plano) a causa de los sustituyentes metilo, que el de 30 . De hecho, del análisis de las estructuras cristalinas se observa que el diferrocenilo 31 tiene un ángulo entre los planos medios formados por el anillo de Cp sustituido y el puente adyacente mayor que todos los demás compuestos, sin tener en cuenta a 37 , con el que no se puede comparar.

4.3.5.2. En solución congelada, por espectroscopía de RPE.

Las especies de valencia mixta y dioxidadas derivadas de **30** y **31** se generaron electroquímicamente. Sus correspondientes espectros de RPE, en solución vítrea congelada a temperatura de helio líquido, presentan el clásico patrón de Fe^{III} de bajo espín.⁴⁴ Los correspondientes parámetros de RPE están resumidos en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18 Datos de RPE de los compuestos $30^+PF_6^-$, $30^{2+}(PF_6^-)_2$, $31^+PF_6^-$ y $31^{2+}(PF_6^-)_2$.

Comp.	T (K)	g_{\parallel}	g_{\perp}
$30^+PF_6^-$	4,8	4,40	2,01
$30^{2+}(PF_6^-)_2$	4,6	4,41	1,99
$31^+PF_6^-$	4,1	4,33	2,03
$31^{2+}(PF_6^-)_2$	4,5	4,36	2,01

4.3.6. Caracterización de los compuestos monoferrocenios **32** a **35**.

4.3.6.1. En solución. Espectroelectroquímica.

Como ejemplo se muestra la evolución de los espectros de Vis-NIR con la oxidación de los compuestos **32** (Figura 4.42) y **35** (Figura 4.43).

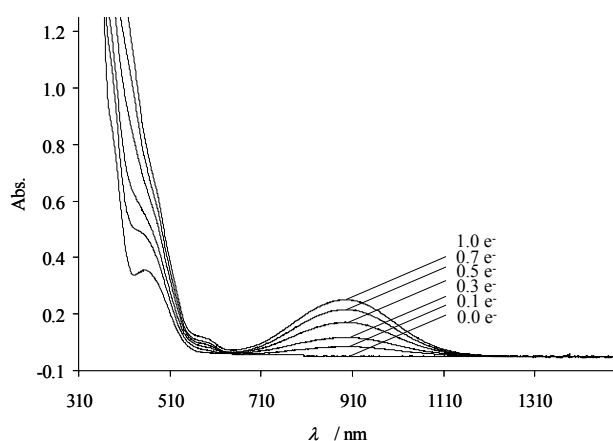


Figura 4.42 Evolución de los espectros de Vis-NIR durante el transcurso de la oxidación de **32**.

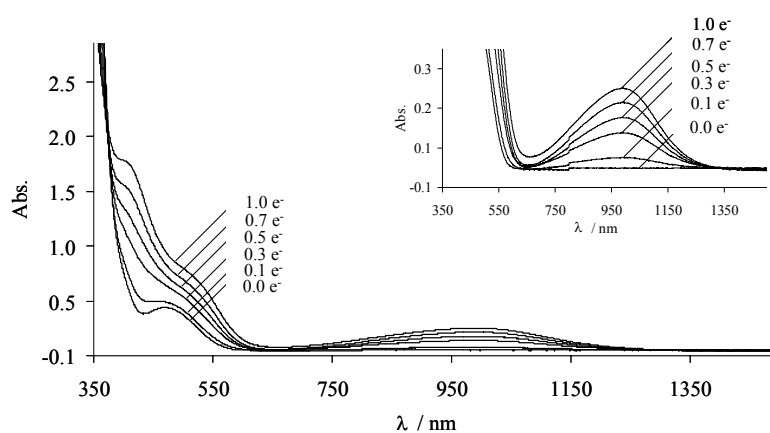


Figura 4.43 Evolución de los espectros de Vis-NIR durante el transcurso de la oxidación del compuesto 35. Está insertada la ampliación de la región del NIR.

Los datos de los espectros de UV-Vis-NIR para 32^{+} a 35^{+} están resumidos en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19 Valores de λ_{max} y ϵ de las bandas de absorción correspondientes a la zona del UV-Vis-NIR de 32^{+} a 35^{+} , en diclorometano con $[(n-Bu)_4N]PF_6$ (0,15 M).

Comp.	λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $M^{-1}cm^{-1}$) ^a
32^{+}	323 (>14,0); 356 (h); 415 (5,2); 478 (2,4); 591 (0,28) 818 (0,46); 932 (0,43)
33^{+}	319 (26,6); 387 (8,2); 487 (2,8) 867 (0,62); 1019 (0,77)
34^{+}	349 (>8,0); 481 (2,5); 570 (h) 816 (0,39), 927 (0,28)
35^{+}	334(>13,0); 405 (6,9); 495 (3,1) 855 (0,49); 1018 (0,58)

^aLa banda centrada en el IR cercano, se ha deconvolucionado en dos bandas Gaussianas.

Igual que en los espectros de los compuestos monoferrocenilos oxidados 24^{+} a 27^{+} , los espectros de 32^{+} a 35^{+} muestran también tres grupos principales de bandas de absorción, uno en la región del ultravioleta de gran intensidad, otro en la región del visible con una intensidad menor y una tercera banda aún más débil en la región del infrarrojo cercano entre 816 y 1019 nm (esta banda se ha deconvolucionado en dos bandas Gaussianas, por eso en la Tabla 4.19 aparecen dos valores). Como en los demás ferrocenios derivados, las absorciones de alta energía las asignamos a una transición $\pi-\pi^*$, localizada en este caso en el anillo de tiazol. Las bandas de absorción que aparecen en la región del visible se asignan a transiciones de transferencia de carga ligando-metal Cp

→ Fe^{III} (TCLM).^{23,32} Finalmente, las bandas de absorción de la zona del infrarrojo cercano se asignan a una transición de TCLM del anillo de tiazol → Fe^{III}, por las mismas razones que las expuestas en los compuestos **24**⁺ a **27**⁺, puesto que un anillo de tiazol puede ser visto estructuralmente como un puente 2-aza-1,3-butadieno cerrado por un átomo de azufre, teniendo, por lo tanto una estructura electrónica similar a éste.

Los espectros de los compuestos oxidados **32**⁺ y **34**⁺, aquellos que tienen el ferroceno en la posición 5- y 2- del anillo de tiazol, respectivamente, son bastante parecidos entre sí, igual que los compuestos **33**⁺ (5-,5-) y **35**⁺ (2-,2-). La diferencia más significativa se encuentra entre los compuestos que presentan dos ligandos unidos en lugar de uno, en la misma configuración, es decir **33**⁺ vs **32**⁺, y **35**⁺ vs **34**⁺, igual que se vio en la caracterización por UV-Vis de estos compuestos en estado neutro.

En los espectros de los compuestos oxidados con dos ligandos (**33**⁺ y **35**⁺) se observa una banda muy ancha y totalmente asimétrica en la región del NIR. Si se deconvoluciona esta banda (como ejemplo se muestra la deconvolución de dicha banda en la especie **33**⁺, Figura 4.44b) se observa que está compuesta por dos bandas Gaussianas, una más pequeña centrada alrededor de 850 nm y otra más grande centrada alrededor de 1020 nm. La banda centrada en la región del NIR en los compuestos **32**⁺ y **34**⁺ es prácticamente simétrica, pero el espectro deconvolucionado se ajusta mejor al experimental con también dos bandas Gaussianas, como se observa en la Figura 4.44.

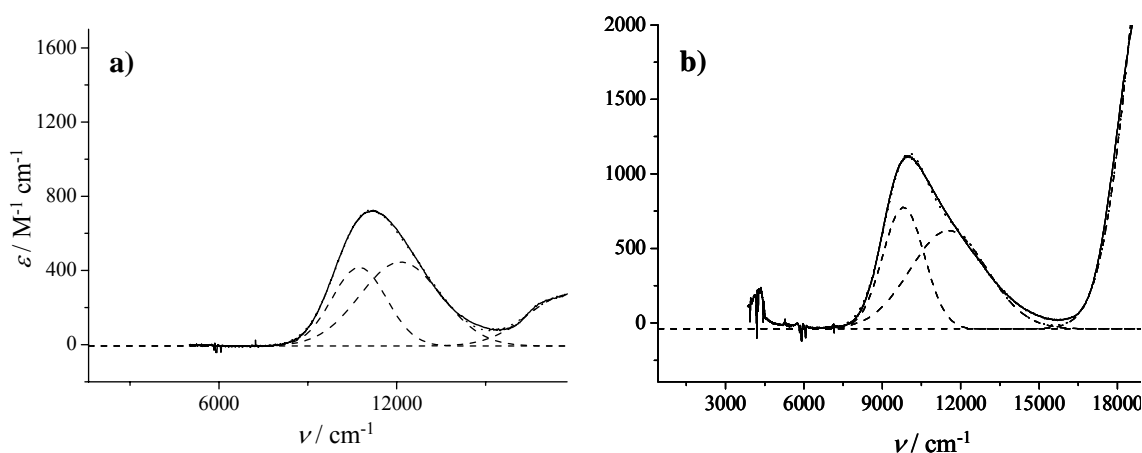


Figura 4.44 Espectro de NIR de **32**⁺ a) y de **33**⁺ b) deconvolucionado en dos curvas gaussianas (líneas discontinuas). La suma de éstas (línea de puntos) coincide totalmente con los espectros experimentales (línea continua).

4.3.6.2. En solución congelada, por espectroscopía de RPE.

Los compuestos oxidados 32^{+} a 35^{+} se generaron electroquímicamente. La caracterización se llevó a cabo a 77 K en un dedo dewar de nitrógeno líquido. Los espectros de RPE de soluciones congeladas de dichos compuestos presentan el clásico patrón de Fe^{III} de bajo espín.⁴⁴

Los correspondientes parámetros de RPE están resumidos en la Tabla 4.20. Se puede observar la influencia del medio de las especies congeladas en los valores de g de los espectros, pues en una solución con diclorometano son menores que en diclorometano/tolueno 1:1.

Tabla 4.20 Datos de RPE de las especies $32^{+}PF_6^{-}$ a $35^{+}PF_6^{-}$.

Comp.	T (K)	g_{\parallel}	g_{\perp}
$32^{+}PF_6^{-}$ ^a	77	4,34	2,01
$33^{+}PF_6^{-}$ ^b	77	3,42	1,82
$34^{+}PF_6^{-}$ ^a	77	4,32	2,01
$35^{+}PF_6^{-}$ ^b	77	3,86	2,00

^a Disolución de diclorometano, con $[(n-Bu)_4N]PF_6$ (0,15 M). ^b Disolución de diclorometano/tolueno (1:1) con $[(n-Bu)_4N]PF_6$ (0,15 M).

4.3.7. Caracterización del compuesto de valencia mixta derivado de 36.

Con el compuesto **36** se pretende estudiar la Transferencia Electrónica Intramolecular en la correspondiente especie de valencia mixta, para ver la diferencia entre el acoplamiento electrónico de un compuesto diferrocenilo con un puente lineal y de uno ciclado, similares entre sí.

Es importante destacar que existen muy pocos sistemas diferrocenilos conectados por un anillo heteroaromático como puente de unión y, en todos los casos descritos los puentes heterocíclicos no favorecen una comunicación electrónica significativa entre las dos unidades de ferroceno.⁵¹ De todas maneras, se han realizado cálculos^{***} que indican

*** Cálculos realizados en la Universidad de Murcia, por CNDO/2 o HMO.

que la molécula de tiazol está entre un anillo aromático y un sistema diénico, y, por lo tanto, es de esperar que exista una comunicación electrónica significativa en este sistema.

4.3.7.1. En disolución. Espectroelectroquímica.

En la Figura 4.45 se muestra la evolución de los espectros durante la oxidación de **36** hasta llegar al máximo de la especie de valencia mixta, es decir, cuando se ha extraído entre 0 y 1 electrón por molécula ($0 \leq n \leq 1$).

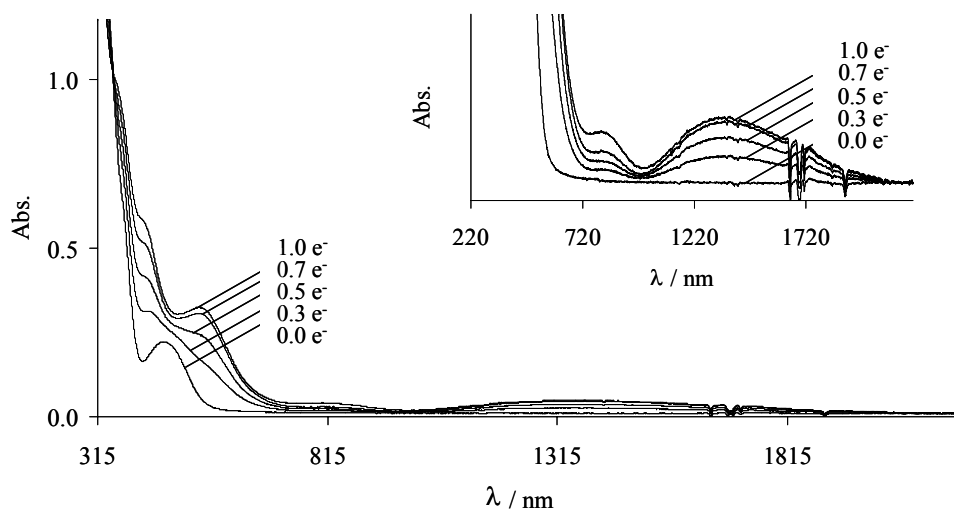


Figura 4.45 Evolución de los espectros de Vis-NIR durante el transcurso de la oxidación del compuesto **36** hasta la extracción de 1 e^- . Está insertada la ampliación de la región del NIR.

En la Figura 4.45 se observa el crecimiento de dos bandas centradas en 409 y 535 nm respectivamente, correspondientes a una TCLM $Cp \rightarrow Fe^{III}$, característica del ión ferrocenio. En esta evolución aparecen tres puntos isosbéticos, en 234, 321 y 347 nm. Además, durante la oxidación aparecen dos nuevas bandas centradas en 810 nm (12346 cm^{-1}) y en 1355 nm (7380 cm^{-1}) que aumentan su intensidad hasta que se ha extraído un electrón, es decir, cuando la formación de **36**⁺ es completa.

Cuando se continúa el proceso de oxidación y se extraen más electrones ($1 \leq n \leq 2$), la banda centrada en 1355 nm (7380 cm^{-1}) disminuye hasta desaparecer cuando el dicatión **36**²⁺ está completamente formado, comportamiento típico de una banda de intervalencia, debida a la presencia de una Transferencia Electrónica Intramolecular. Por otro lado, de acuerdo con las asignaciones hechas para las bandas centradas en la región del NIR de los compuestos modelo oxidados **32**⁺ a **35**⁺, asignadas a una TCLM, del

anillo de tiazol al Fe^{III}, (asignaciones hechas a su vez a partir del estudio de los compuestos oxidados **24**⁺ a **27**⁺), la banda centrada en 810 nm (12346 cm⁻¹) podría corresponder también a una transición de TCLM del anillo de tiazol al Fe^{III}.

Los datos experimentales de los espectros de UV-Vis-NIR para **36**⁺ y **36**²⁺ están resumidos en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21 Valores de λ_{max} y ϵ de las bandas de absorción correspondientes a la zona del UV-Vis-NIR para **36**⁺ y **36**²⁺, en diclorometano con [(n-Bu)₄N]PF₆ (0,15 M).

Comp.	λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, M ⁻¹ cm ⁻¹)
36 ⁺ ^a	253 (18,4); 316 (10,8); 352 (8,0); 409 (4,6); 535 (2,5) 810 (0,25); 1355 (0,32)
36 ²⁺	257 (22,2); 350 (8,1); 398 (h); 470 (h); 556 (0,99) 791 (0,75)

^a Valores de ϵ corregidos en función del valor de Kc.

La deconvolución del espectro experimental de **36**⁺ en bandas Gaussianas (Figura 4.46) permite la determinación de la posición, anchura e intensidad de la banda de intervalencia así como la de transferencia de carga ligando-metal (Tabla 4.22).^{40, †††} A partir de los parámetros de las mismas y de la distancia entre los dos centros metálicos por un lado y de la correspondiente entre el átomo de N y el centro metálico situado en la posición 5- del puente (obtenidos de los datos de la estructura cristalina), se pueden caracterizar los dos acoplamientos electrónicos.

^{†††} La proporción *P* de valencia mixta en la mitad de la oxidación (siendo *Kc* = 235 para **36**) es del 88,2 %, por lo que es necesario corregir la intensidad del espectro. $\epsilon_{aparente} = 278 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\epsilon_{corregida} = 315 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

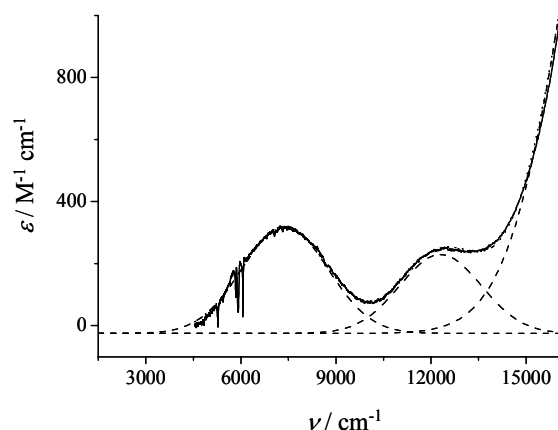


Figura 4.46 Deconvolución de las bandas de absorción del espectro de Vis-NIR de 36^{+} en tres funciones Gaussianas (líneas discontinuas). La suma de éstas (línea de puntos) coincide completamente con el espectro experimental (línea continua).

Tabla 4.22 Parámetros de la banda de intervalencia obtenidos por deconvolución y parámetros calculados de la TEI para 36^{+} .

Comp.	$h\nu_{\max}$ (cm^{-1})	ϵ_{\max} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$f \times 10^{+3}$	d (Å)	V (cm^{-1})
36^{+}	12346 ^a	250 ^a	2570 ^a	2,96 ^a	5,175 ^a	354 (V_{LM})
	7380 ^b	315 ^b	2700 ^b	3,90 ^b	8,407 ^b	193 (V_{MM})

^a TCLM. ^b Banda de intervalencia.

El valor del acoplamiento electrónico obtenido, V_{MM} , es moderado, indicando también que este compuesto de valencia mixta pertenece a la Clase II.

El valor del acoplamiento electrónico V_{MM} obtenido para la especie de valencia mixta derivada de la especie **36** es un poco menor que el de **28**, mostrando que la comunicación electrónica en una estructura cerrada (anillo) es un poco peor que en un puente de cadena abierta, como se esperaba para un puente con un anillo heteroaromático.⁵¹

4.3.7.2. En solución congelada, por espectroscopía de RPE.

Tanto la especie de valencia mixta como el compuesto totalmente oxidado derivados de **36** se generaron electroquímicamente. Los espectros de RPE de dichas especies a 77 K (Figura 4.47a y b) presentan el clásico patrón de Fe^{III} de bajo espín.⁴⁴

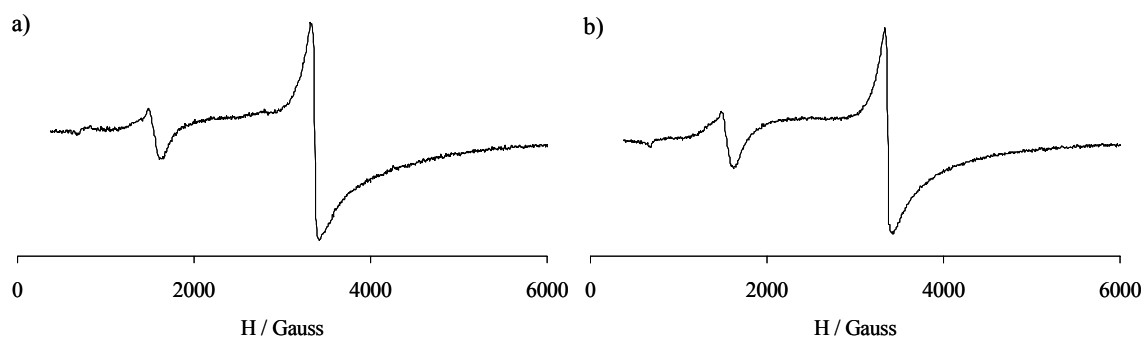


Figura 4.47 Espectros de RPE de soluciones congeladas de a) $36^+PF_6^-$ y b) $36^{2+}(PF_6^-)_2$ a 77K.

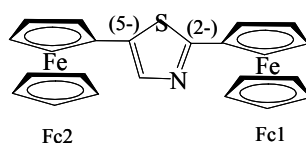
Los correspondientes parámetros de RPE están resumidos en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23 Datos de RPE de las especies $36^+PF_6^-$ y $36^{2+}(PF_6^-)_2$, en diclorometano con $[(n-Bu)_4N]PF_6$ (0,15 M).

Comp.	T (K)	$g_{ }$	G_{\perp}
$36^+PF_6^-$	77	4,34	2,01
$36^{2+}(PF_6^-)_2$	77	4,38	2,01

4.3.7.3. Cálculos teóricos sobre la naturaleza del proceso de TEI en 36.

Se han realizado cálculos teóricos a nivel DFT sobre la naturaleza del proceso de Transferencia Electrónica Intramolecular que ocurre en el diferrocenilo **36**.^{†††} Para comparar, este estudio también se ha realizado en los compuestos monoferroceniltiazoles **32** y **34**, así como en el compuesto **28**. Estas moléculas se han dividido en tres unidades, los dos ferrocenilos (el más cercano al átomo de nitrógeno se ha denominado Fc1, Esquema 4.8) y la unidad del puente. En los compuestos modelo **32** y **34** el fenilo se ha considerado parte de la unidad del puente.



Esquema 4.8

^{†††} Cálculos realizados en la Universidad de Murcia.

En los sistemas neutros, la unidad de ferroceno más rica en electrones es Fc2 tal y como indica la mayor carga negativa en la posición C(5-) del anillo de tiazol de **36** (-0,411 u.a.) comparado con la posición C(2-) (-0,101 u.a.), Esquema 4.8. Igual pasa en el compuesto **28**, con un valor de la carga negativa del ferroceno en la posición C(4-) del puente 2-aza-1,3-butadieno, Fc2, mayor (-0,341 u.a.) que el de la posición C(1-) (-0,019 u.a.). Estos resultados son los mismos que los que se habían obtenido a partir del estudio electroquímico de estos compuestos, con un potencial menor de oxidación para aquellos ferrocenos en la posición C(5-) ó C(4-) del puente. Por lo tanto, es del átomo de Fe de la unidad Fc2 de donde se deberá extraer la carga. En la misma línea, el compuesto **32** tiene más facilidad de oxidarse que **34**.

Se ha analizado el primer proceso de oxidación (la extracción del primer electrón) y se ha asumido que el proceso se puede dividir en tres pasos consecutivos, los cuales se han nombrado como [n]m. El primer índice está relacionado con la geometría optimizada utilizada para el sistema, que contiene una carga neta “n”, mientras que m se refiere a la carga real del sistema. Se parte de las estructuras neutras optimizadas [0]0. Cuando se extrae un electrón del HOMO se obtiene el estado de catión radical inestable [0]1 el cual inmediatamente redistribuye la densidad electrónica y reorganiza su geometría [1]1. La extracción del siguiente electrón lleva a la generación consecutiva de las especies dicatiónicas [1]2 y [2]2, las cuales no se han analizado.

En la Figura 4.48 está representada la distribución de carga calculada para los compuestos **28**, **36**, **34** y **32** en su forma neutra (en negro) y monooxidada antes (en naranja) y después (en rojo) de la relajación estructural. En esta figura se puede observar que el azadieno derivado **28** muestra el comportamiento esperado: la mayor parte de densidad electrónica se extrae de la unidad más rica en electrones (Fc2), y durante la consecutiva reorganización geométrica, esta unidad de ferroceno más oxidada se oxida más todavía, es decir que le transfiere densidad electrónica a la unidad Fc1. Sin embargo, el diferroceniltiazol **36** se comporta de forma inesperada después de su oxidación monoelectrónica. Inicialmente las dos unidades de ferroceno pierden aproximadamente la misma cantidad de densidad electrónica, e inmediatamente el catión radical inestable generado se reorganiza de tal manera que se origina una Transferencia Electrónica Intramolecular de la unidad Fc1 más oxidada a la unidad menos cargada positivamente

Fc2. Como la unidad Fc1 resulta ser la más oxidada, la segunda oxidación monoeléctrica tiene lugar otra vez extrayendo densidad electrónica de la unidad Fc2.

De los compuestos monoferrocenilos **32** y **34**, el compuesto **32** (con la unidad de Fc en la posición 5- del anillo de tiazol) es el único de los dos en el que Fc2^{2+} muestra esta tendencia a extraer densidad electrónica, en este caso de la unidad fenil-tiazol.

Teniendo en cuenta estas observaciones, se puede concluir que los grupos ferrocenilos unidos en la posición 2- del anillo de tiazol (Fc1) actúan como fuertes dadores de electrones hacia la posición 5- (Fc2), cuando ésta se oxida. Este comportamiento sin precedentes no es sólo debido a la existencia de un átomo “extra” conectando las posiciones terminales del puente azadieno, puesto que el compuesto análogo 2,5-diferrocenil-oxazol muestra un comportamiento normal, tipo azadieno.^{51d,e}

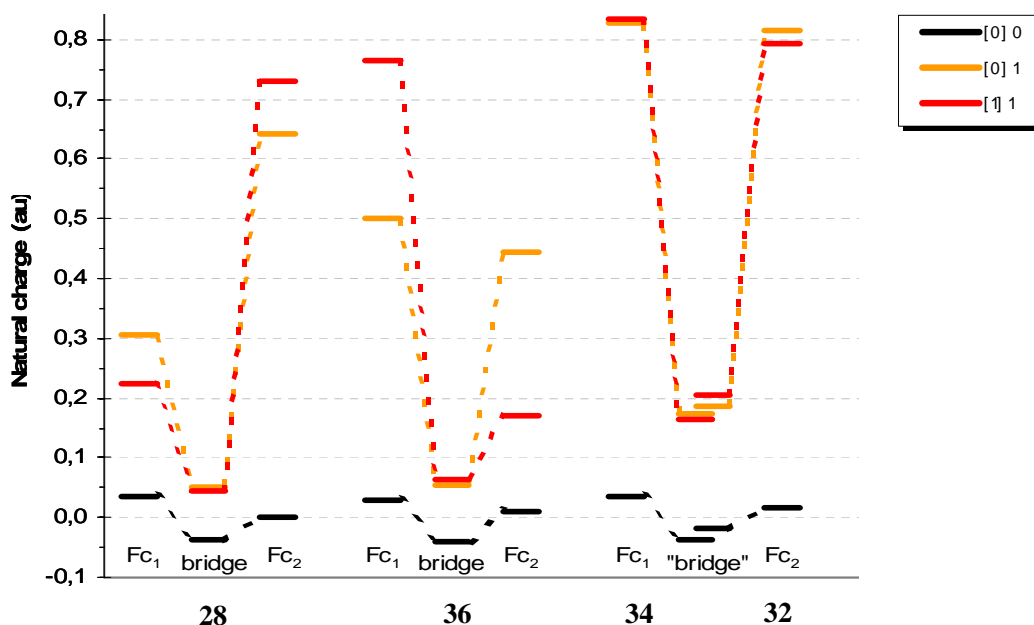


Figura 4.48 Distribución de carga calculada para los compuestos 28, 36, 34 y 32 en su forma neutra (en negro) y monooxidada antes (en naranja) y después (en rojo) de la relajación estructural.

Hay otros parámetros indicativos de que al extraer el primer electrón del compuesto **36**, la unidad más oxidada es Fc1, como es por ejemplo la distancia $\text{Fe}\cdots\text{Cp}^*$ (Cp^* se refiere al centro del anillo de ciclopentadienilo), que aumenta considerablemente en las especies catión radical ferrocenio, como es el caso de este compuesto, siendo, por el contrario, la unidad de Fc2 de **28** la que aumenta la distancia $\text{Fe}\cdots\text{Cp}^*$ cuando hay una oxidación monoeléctrica.

4.3.8. Caracterización de la especie de valencia mixta derivada del compuesto **37**.

4.3.8.1. En solución. Espectroelectroquímica.

En la Figura 4.49 se muestra la evolución de los espectros durante la oxidación de **37**, hasta llegar al máximo de la especie de valencia mixta, es decir, cuando se ha extraído entre 0 y 1 electrón por molécula ($0 \leq n \leq 1$).

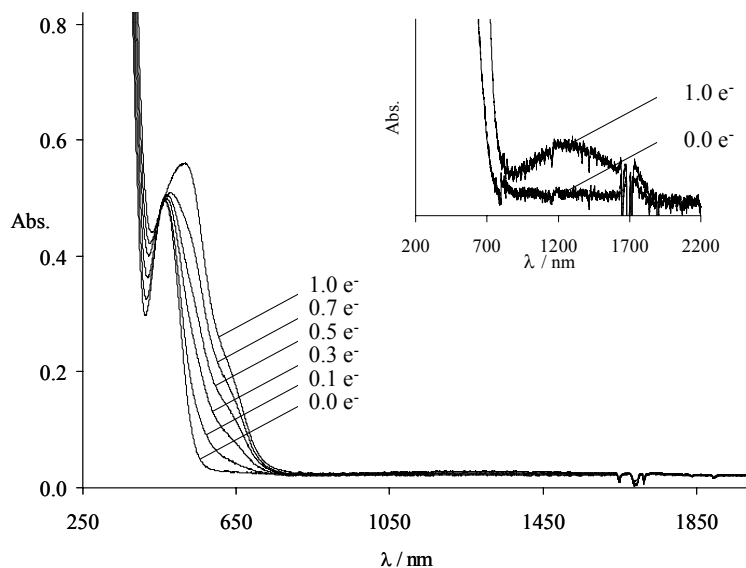


Figura 4.49 Evolución de los espectros de Vis-NIR durante el transcurso de la oxidación del compuesto **37** hasta la extracción de $1 e^-$. Está insertada la ampliación de la región del NIR.

En la Figura 4.49 se observa el crecimiento de dos bandas centradas en 520 y 630 nm respectivamente, correspondientes a una TCLM $Cp \rightarrow Fe^{III}$, característica del ión ferrocenio. Además, durante la oxidación aparece una nueva banda ancha centrada en 1240 nm (8065 cm^{-1}) que aumenta su intensidad hasta que se ha extraído un electrón, es decir, cuando la formación de **37**⁺ es completa.

Cuando se continúa oxidando el sistema y se extraen más electrones por molécula ($1 \leq n \leq 2$), esta banda disminuye hasta desaparecer cuando el dicatión **37**²⁺ está completamente formado, lo cual indica un comportamiento típico de banda de intervalencia debida a la presencia de una Transferencia Electrónica Intramolecular.

Los datos experimentales de los espectros de UV-Vis-NIR para **37**⁺ y **37**²⁺ están resumidos en la Tabla 4.24.

Tabla 4.24 Valores de λ_{max} y ε de las bandas de absorción correspondientes a la zona del UV-Vis-NIR para 37^+ y 37^{2+} en diclorometano, con $[(n-Bu)_4N]PF_6$ (0,15 M).

Comp.	λ_{max} , nm ($10^{-3} \varepsilon$, $M^{-1}cm^{-1}$)
37^+	330 (10,5); 520 (1,8); 630 (h, 0.64); 1240 (0,03)
37^{2+}	339 (12,8); 524 (2,8); 630 (h, 0.75)

La deconvolución del espectro experimental de 37^+ en bandas Gaussianas permite la determinación de la posición, anchura e intensidad de la banda de intervalencia, (Tabla 4.25),^{40, §§§} a partir de los parámetros de la cual se puede caracterizar la Transferencia Electrónica Intramolecular entre los dos centros metálicos ($V_{MM'}$) en la especie de valencia mixta.

Tabla 4.25 Parámetros de la banda de intervalencia obtenidos por deconvolución y parámetros calculados de la TEI para 37^+ .

Comp.	$h\nu_{max}$ (cm^{-1})	ε_{max} ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	$f \times 10^{+3}$	d (Å)	$V_{MM'}$ (cm^{-1})
37^+	8065	29,4	3630	0,5	6,463	90

El valor obtenido de $V_{MM'}$ es moderado, indicando que este compuesto de valencia mixta también pertenece a la categoría de Clase II. Este valor es el más bajo obtenido de todos los compuestos estudiados.

4.3.8.2. En estado sólido.

Además de obtener el compuesto de valencia mixta en disolución se ha obtenido también en estado sólido por oxidación controlada con trifluorometanosulfonato de plata en tolueno.^{****} El compuesto de valencia mixta $37^+CF_3SO_3^-$ en estado sólido se ha caracterizado por las técnicas espectroscópicas de UV-Vis-NIR, IR y Resonancia Paramagnética Electrónica.

§§§ La proporción P de valencia mixta en la mitad de la oxidación ($P = K_c^{1/2}/(2+K_c^{1/2})$, siendo $K_c = 7,3 \times 10^3$ para 37 , es de alrededor del 100 % por lo que es necesario corregir la intensidad del espectro.

**** La especie de valencia mixta en estado sólido se ha obtenido en la Universidad de Murcia.

4.3.8.2.1. Espectroscopía de UV-Vis-NIR.

La caracterización de $37^+CF_3SO_3^-$ por espectroscopía de UV-Vis-NIR se ha realizado en pastilla de KBr. En la Figura 4.50 se muestra el espectro obtenido. En este espectro se ve claramente una banda de intervalencia centrada en 1260 nm, análoga a la observada en la formación *in situ* del compuesto de valencia mixta en disolución, indicando también la existencia de una TEI entre los dos centros metálicos en el estado sólido.

También se ha caracterizado la solución de $37^+CF_3SO_3^-$ en CH_2Cl_2 en atmósfera de argón. El resultado es muy similar al obtenido anteriormente, en la generación en disolución de la especie de valencia mixta.

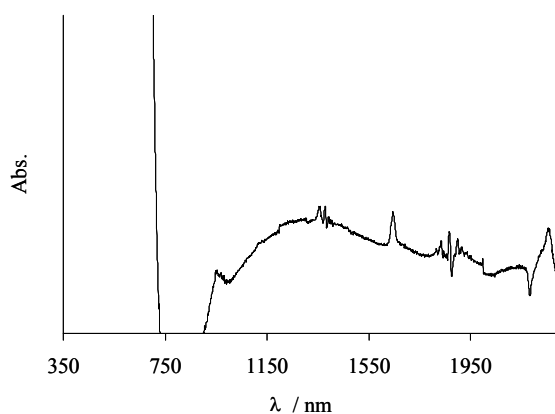


Figura 4.50 Zona del Infrarrojo cercano del espectro de UV-Vis-NIR de la especie de valencia mixta $37^+CF_3SO_3^-$, en pastilla de KBr.

4.3.8.2.2. Espectroscopía de IR.

La espectroscopía de IR se utiliza a menudo para evaluar la velocidad de transferencia electrónica en especies de valencia mixta en estado sólido cuando hay una banda adecuada para poder hacerlo. En compuestos diferrocenilos, cuando la velocidad de transferencia electrónica de la especie de valencia mixta es mayor que la escala de tiempo de la técnica ($10^{13} s^{-1}$), se observa una media de dicho modo vibracional específico relativo a las especies neutra y dioxidada. En el caso contrario, cuando la velocidad de transferencia electrónica es menor que el tiempo de respuesta de la técnica, se observa un espectro correspondiente al solapamiento de los espectros de ambas especies (neutra y dioxidada).^{37d, 41}

En trabajos previos realizados en compuestos de valencia mixta derivados de diferrocenilos, se describe la banda de flexión del C-H como la mejor para determinar el estado de oxidación del hierro. Esta banda se observa a 815 cm^{-1} en el diferrocenilo neutro y a 850 cm^{-1} en el compuesto dioxidado. Una especie de valencia mixta localizada muestra una banda de flexión del C-H para la unidad de Fe^{II} y otra para la unidad de Fe^{III} ,⁵² mientras que se observa una sola banda promedio en las especies de valencia mixta deslocalizadas. En nuestro caso, el espectro de IR del compuesto neutro **37** muestra una banda de flexión del C-H a 818 cm^{-1} , mientras que en la especie de valencia mixta ésta aparece como una única banda centrada en 835 cm^{-1} (Figura 4.51), indicando la existencia de un proceso de transferencia electrónica rápido en el estado sólido.

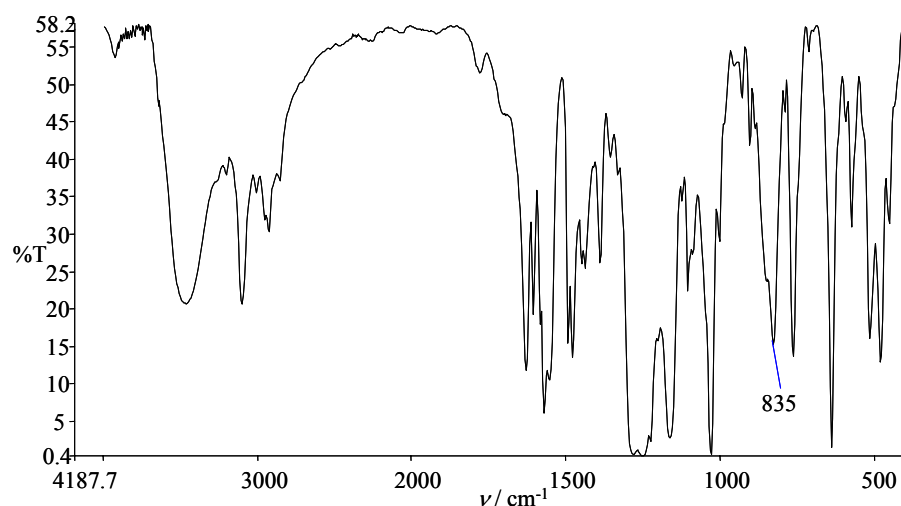


Figura 4.51 Espectro de IR de la especie de valencia mixta en estado sólido $37^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, en pastilla de KBr.

4.3.8.2.3. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.

En este caso, sólo se ha podido caracterizar por esta técnica la especie de valencia mixta en estado sólido $37^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ y a temperatura de helio líquido (6,4 K), obteniéndose el clásico patrón de Fe^{III} de bajo espín.⁴⁴ Los correspondientes valores de g_{\parallel} y g_{\perp} están resumidos en la Tabla 4.26.

Tabla 4.26 Datos de RPE de la especie de valencia mixta en estado sólido $37^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$.

Comp.	T (K)	g_{\parallel}	g_{\perp}
$37^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	6,4	4,15	1,73

4.4. RECONOCIMIENTO DE CATIONES METÁLICOS.

Uno de los problemas que existe actualmente en el reconocimiento de iones es la detección selectiva de un ión frente a otro y en concreto la de magnesio frente a otros cationes metálicos. Por eso, en el diseño de sensores para este catión, es fundamental que el dispositivo sea capaz de reconocer el magnesio, pero más importante aún es que sea capaz de discriminar otros cationes como calcio, litio, sodio o potasio. Si esto se consigue, abriría todo un abanico de aplicaciones en bioquímica y biología ya que estos cationes juegan un papel fundamental como mensajeros intracelulares en la regulación de los procesos de la célula.

En este apartado se aborda el estudio del reconocimiento de iones por parte de los compuestos estudiados. Como ya se ha mencionado en la introducción de este Capítulo, la complejación de moléculas o iones ha sido ampliamente estudiada en ligandos unidos a ferrocenos, ya que suelen dar una respuesta electroquímica diferente una vez complejados.⁹ Cuando un ión metálico se coordina al ligando, se observa un desplazamiento del par redox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ a potenciales más positivos, debido seguramente a interacciones electrostáticas que pueden tener lugar ya sea a través de los enlaces del puente o a través del espacio, a cambios conformacionales, etc.¹⁰ La eficacia de la respuesta de estos sistemas depende de la comunicación electrónica entre ligando y centro metálico. Se ha demostrado que esta comunicación está favorecida cuando los átomos dadores de electrones del ligando quelante están unidos directamente a la unidad de ferroceno.¹¹ De hecho, existe un mayor grado de reconocimiento de un metal dado cuando aparece una nueva onda redox asociada a la oxidación del ferrocenilo del complejo con el metal al mismo tiempo que desaparece la correspondiente al estado neutro (el llamado comportamiento de dos ondas o “two-wave behavior”).⁵³

Otro aspecto relacionado con el primero pero mucho menos estudiado que también se quiere abordar en este trabajo, es que estos sistemas no sólo sean capaces de complejar iones metálicos sino que, además, los puedan liberar después. Se ha descrito que algunos compuestos derivados de tetratíafulvalenos (TTF), que presentan tres estados redox distintos (neutro, catión radical y dicatión), son capaces de complejar cationes metálicos (en el estado neutro) y de liberarlos o expulsarlos mediante oxidación (cuando están totalmente oxidados a TTF^{2+}),⁵⁴ sin embargo, en ligandos con ferroceno como unidad electroactiva hay descritos en la literatura muy pocos casos.^{55,56}

4.4.1. Estudio del compuesto **37** como agente complejante de cationes metálicos.

El compuesto **37** es el primer compuesto estudiado en este aspecto puesto que contiene un ligando macrocíclico, que suelen dar buenos resultados como complejante de iones.⁹ Se estudió el comportamiento del compuesto con diversos cationes pero especialmente con Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ , y K^+ debido a su importancia, tanto por voltamperometría cíclica como por UV-Vis.

4.4.1.1. Por Voltamperometría Cíclica.

En una solución del compuesto **37** en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:2) con $[(n\text{-Bu}_4)\text{N}]\text{ClO}_4$ 0,1 M como electrolito soporte y decametilferroceno, DMFc, como patrón interno se fueron añadiendo cantidades sub-estequiométricas de una solución de la sal del catión metálico, y se estudió su comportamiento por voltamperometría cíclica.^{††††}

Cuando se añaden cationes Ca^{2+} , en forma de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, no se detecta ninguna modificación en la voltamperometría cíclica, mientras que cuando se añaden cationes Mg^{2+} sí se observan modificaciones significativas.⁵⁷ Así, cuando se va añadiendo la sal de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, la segunda onda reversible de oxidación de **37** disminuye al mismo tiempo que aumenta otra a potenciales más positivos, con un desplazamiento de $\Delta E_{1/2} = 340$ mV (de $E_{1/2} = 0,760$ V a 1,100 V). Sin embargo, casi no hay ningún efecto en la primera onda de oxidación, que se desplaza de $E_{1/2} = 0,540$ V a 0,570 V ($\Delta E_{1/2} = 30$ mV). También se observa la aparición de una nueva onda irreversible de reducción a $E_{1/2} = -0,430$ V. La perturbación máxima del voltamperograma se observa cuando se ha añadido un equivalente del catión Mg^{2+} .⁵⁷ El comportamiento de estas dos ondas (“two-wave behaviour”) indica claramente un valor grande de la constante de equilibrio para la complejación del catión Mg^{2+} por parte del receptor neutro.⁵³

Hay que destacar que la adición de sales de iones metálicos alcalinos (LiClO_4 , NaClO_4 y KClO_4) a soluciones del compuesto **37**, no tiene efecto en la voltamperometría cíclica, incluso cuando se añaden en exceso.

^{††††} Estos experimentos se han llevado a cabo en la Universidad de Murcia.

Por lo tanto, el compuesto **37** es un buen sensor de cationes Mg^{2+} frente a los de Ca^{2+} y también de Li^+ , Na^+ y K^+ . Se han descrito otros receptores basados en grupos ferrocenos (con grupos como imino-⁵⁸, oxazol-⁵⁹, imidazol-⁶⁰ y piridino-⁶¹) que en disolventes orgánicos, responden también selectivamente a los iones de magnesio, pero que no diferencian claramente entre los iones de magnesio y de calcio como sí lo hace el compuesto **37**.

4.4.1.2. Por UV-Vis.

La coordinación de **37** con el catión metálico Mg^{2+} también se estudió por UV-Vis. A una disolución del compuesto **37** en diclorometano se fue adicionando $Mg(ClO_4)_2$ anhidro hasta llegar a 1 equivalente.^{****} La adición causa la desaparición de la banda inicial de baja energía de TCML (centrada en 464 nm, ver el apartado 4.2.2.3. sobre la caracterización por UV-Vis), mientras que aparece y aumenta progresivamente una nueva banda más intensa centrada en 530 nm ($\epsilon = 4580 M^{-1} cm^{-1}$) (Figura 4.52), tal y como se había observado en otros sistemas.⁶²

En la evolución de los espectros se aprecian dos puntos isobéuticos, a 428 y 464 nm, lo que indica que hay una interconversión neta entre la especie no complejada y la complejada.

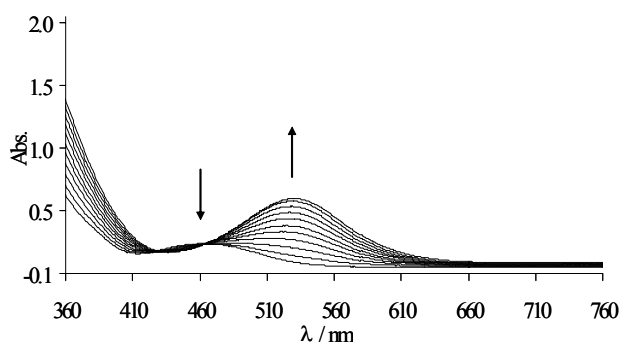


Figura 4.52 Evolución de los espectros de Vis con la adición de $Mg(ClO_4)_2$ hasta 1 equivalente.

La nueva banda que aparece y que se ha desplazado batocrómicamente 76 nm respecto a la banda inicial de baja energía, se asigna a una transición de TCML ($d_{\pi}-\pi^*$)

^{****} Este experimento se ha llevado a cabo en la Universidad de Murcia.

en el compuesto complejado, y es responsable del cambio de color: de naranja (compuesto neutro) a violeta intenso (compuesto complejado). Gracias a este cambio de color se puede detectar Mg^{2+} a simple vista, incluso en presencia de Ca^{2+} . La banda de alta energía también se desplaza batocrómicamente, aunque muy poco.

La estequiometría obtenida para el complejo formado entre **37** y el Mg^{2+} es del tipo LM_2 .⁵⁷

4.4.1.3. Interpretación de los resultados.

El desplazamiento batocrómico de la banda de baja energía de TCML (de 464 a 530 nm) y el importante aumento de su coeficiente de extinción molar (ϵ) indican que en el complejo resultante hay un incremento de la interacción electrónica. El proceso de complejación a través del grupo C=N-C implica una disminución de la diferencia de energía entre los orbitales d_π del átomo de hierro, M, (HOMO) y el orbital π^* del grupo aceptor C=N-C, L, (LUMO). Es decir, que la energía de la transición de TCML ha disminuido y, por lo tanto, la λ es mayor. La complejación del Mg^{2+} por C=N explicaría la aparición de la nueva onda irreversible de reducción en la voltamperometría cíclica de la forma complejada de **37**, que no se observa en el compuesto neutro, y que estaría asociada a la reducción del ahora altamente polarizado doble enlace C=N, muy fácilmente reducible. Por esta razón el potencial de reducción es muy pequeño.

Es decir, el proceso de complejación, donde el grupo (C=N-C) interacciona con el catión metálico, da lugar a un orbital π^* más estabilizado en el grupo C=N, el cual actúa como aceptor en el proceso de TCML. Como consecuencia, el carácter oxidante de este grupo se ve potenciado y el proceso de transferencia de carga desde el grupo ferrocenilo (que actúa como grupo dador) a la unidad aceptora se ve favorecida con la complejación del catión. La transferencia electrónica requiere menos energía (λ mayores).

Por lo tanto, tanto los datos electroquímicos como espectrofotométricos indican que el proceso de complejación se lleva a cabo sólo a través del grupo C=N-C, sin la participación complementaria del grupo OH; un resultado que es compatible con la orientación espacial relativa observada para estos dos grupos en estado sólido (estructura de rayos-X de **37**, apartado 4.2.2.1.) y en solución (experimentos de tipo NOE del

compuesto neutro **37**).^{§§§§} Estos estudios revelan que mientras existe un efecto NOE entre el grupo OH y el átomo H2 del anillo ciclopentadienilo Cp₃, no se observa este efecto entre el grupo OH y el átomo H5 del mismo anillo. Esto indica que, aunque en principio se esperaría la existencia de libre rotación alrededor del enlace C_{OH}-C_{Cp3}, dando la posibilidad de la existencia de dos posibles rotámeros, sólo se detecta el rotámero de la Figura 4.53.

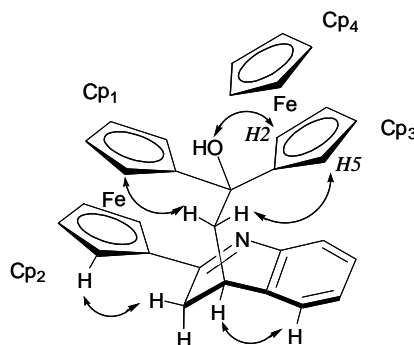


Figura 4.53 Efectos NOEs observados en el compuesto 37.

4.4.2. Estudio del compuesto 29 como agente complejante de cationes metálicos.

El compuesto **29** es un buen candidato a presentar fenómenos de complejación porque contiene dos grupos C=N que, como se ha visto en el apartado anterior, son los grupos por donde se compleja el magnesio en **37**. Por otra parte, a partir de la estructura cristalina del compuesto (apartado 4.2.2.1.) se observa que los dos puentes están dispuestos en la forma isomérica (*E,E*), y, como consecuencia, el compuesto tiene los dos átomos de N colocados de manera adecuada para poder actuar como agente quelante de cationes metálicos, puesto que los átomos de N están eclipsados, a una distancia de 3,48 Å.

4.4.2.1. Por Voltamperometría Cíclica.

Se realizó el mismo tipo de experimento que para el compuesto **37**. A una solución del compuesto **29** en diclorometano con [(*n*-Bu₄)N]PF₆ como electrolito soporte y DMFc como patrón interno, se fueron añadiendo cantidades sub-estequiométricas de

^{§§§§} Estos estudios han sido realizados por la Universidad de Murcia.

soluciones de distintas sales de cationes metálicos concretos, y se estudió su comportamiento por voltamperometría cíclica.*****

Cuando se adicionaron iones Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ , y K^+ no se detectó ninguna modificación significativa en los voltamperogramas, incluso añadiéndolos en exceso, mientras que cuando se adicionaron cationes Mg^{2+} sí se observó un cambio significativo.

Así, al añadir $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, se observó una clara evolución de la primera onda reversible de oxidación desde $E_{1/2} = +0,44 \text{ V}$ a $+0,62 \text{ V}$ ($\Delta E_{1/2} = 180 \text{ mV}$), mientras que casi no se vio ningún efecto en la segunda onda reversible de oxidación (Figura 4.54). Se observó también la aparición de una nueva onda irreversible de reducción a $-0,94 \text{ V}$, que no aparece en el compuesto neutro **29**. La perturbación máxima del voltamperograma se observa cuando se han añadido dos equivalentes de Mg^{2+} . Este comportamiento es indicativo de un valor grande de la constante de equilibrio para la complejación del catión por parte del receptor neutro.⁵³

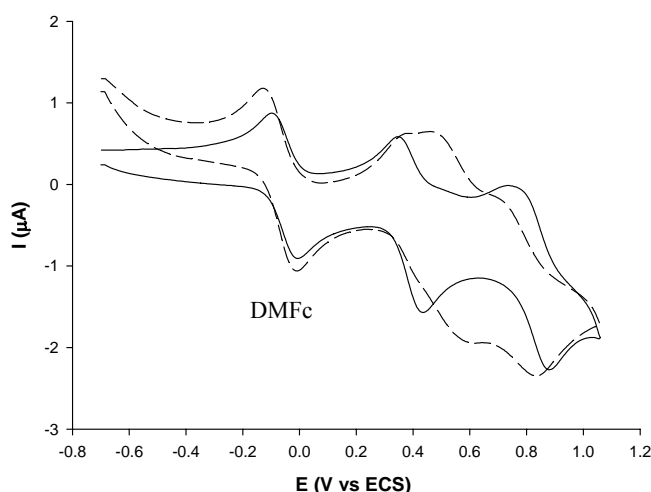


Figura 4.54 Voltamperograma cíclico del compuesto **29** (1 mM) en CH_2Cl_2 antes de añadir 2 equivalentes de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (línea continua) y después (línea discontinua). El patrón interno utilizado es DMFc (onda a 0 V). Velocidad de barrido: $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El desplazamiento hacia potenciales positivos que experimenta el primer proceso de oxidación se puede explicar porque ahora los dobles enlaces $\text{C}=\text{N}$ están polarizados, tienen más carácter aceptor todavía que antes, haciendo que sea más difícil de oxidar el

***** Estos experimentos se han llevado a cabo en la Universidad de Murcia.

ferrocenilo de la posición 4-, el primero que se oxida. La nueva onda irreversible de reducción observada se asocia a la reducción de estos enlaces $C=N^+$ polarizados, tal y como también se ha apuntado para el caso del compuesto **37**, en el apartado anterior.

Es importante destacar que el segundo proceso de oxidación del complejo $29 \cdot 2Mg^{2+}$ prácticamente ocurre al mismo potencial que el observado en el compuesto neutro **29**; es decir, el del par $[29^+/29^{2+}]$. Este comportamiento se podría explicar si consideramos que entre la primera y la segunda oxidación se destruye el complejo, liberándose el catión Mg^{2+} . Si el proceso de complejación fuese reversible, se podría controlar electroquímicamente a voluntad la complejación/descomplejación selectiva de magnesio.

4.4.2.2. Por UV-Vis.

La adición de $Mg(ClO_4)_2$ a una solución de **29** en CH_2Cl_2 provoca la aparición progresiva de una banda a 350 nm ($\epsilon=19900 M^{-1} \cdot cm^{-1}$) y de otra centrada a 520 nm ($\epsilon = 3700 M^{-1} \cdot cm^{-1}$), mientras que desaparecen las bandas iniciales de alta energía así como la banda de baja energía (centrada en 500 nm). La presencia de un punto isobéptico bien definido a 339 nm indica que hay una interconversión neta entre la especie descomplejada y la complejada, (Figura 4.55).

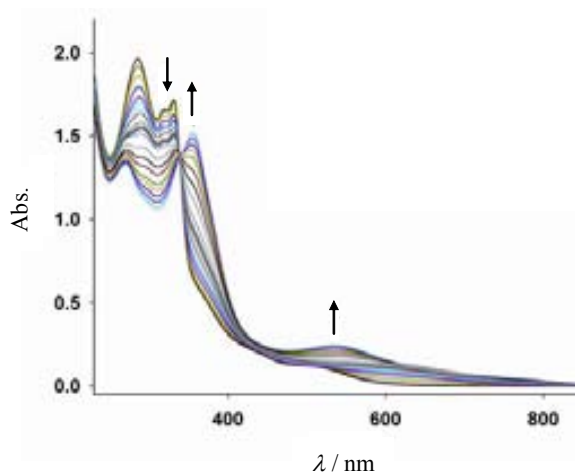


Figura 4.55 Evolución de los espectros de UV-Vis con la adición progresiva de 2 equivalentes de $Mg(ClO_4)_2$, en CH_2Cl_2 .

La nueva banda centrada en 520 nm, desplazada batocrómicamente 20 nm respecto la banda de baja energía inicial (500 nm), es responsable del cambio de color de

naranja (ferrocenofano neutro, **29**) a violeta intenso (ferrocenofano complejoado, $\mathbf{29} \cdot 2\text{Mg}^{2+}$). Gracias a este cambio de color se puede detectar la presencia de iones Mg^{2+} a simple vista, incluso en presencia de iones Ca^{2+} . La banda de alta energía de **29** también se desplaza batocrómicamente con la complejación de Mg^{2+} .

La estequiometría obtenida para el complejo formado entre **29** y el Mg^{2+} es del tipo LM_2 .⁶³

4.4.2.3. Estudio por UV-Vis-NIR de la complejación/descomplejación inducida electroquímicamente.

Por el momento todo parece indicar que el proceso de complejación/descomplejación de Mg^{2+} se puede inducir electroquímicamente. El próximo paso será demostrar que todo el proceso se puede controlar electroquímicamente y determinar la reversibilidad del proceso. El experimento se hizo de la forma siguiente: se añadieron dos equivalentes de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ a una solución del compuesto neutro **29** en CH_2Cl_2 con $[(n\text{-Bu}_4)\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito soporte, para obtener el ferrocenofano complejoado $\mathbf{29} \cdot 2\text{Mg}^{2+}$, que muestra un color violeta oscuro (Figura 4.56). Este complejo se oxidó hasta que la oxidación fue completa, volviéndose la solución de un color amarillento (Figura 4.56). El espectro de UV-Vis-NIR de esta solución es el mismo que el obtenido para $\mathbf{29}^{2+}$, indicando que la descomplejación de los dos iones de Mg^{2+} tiene lugar durante la oxidación electroquímica del complejo, tal y como también se apuntaba en el estudio por voltamperometría cíclica del complejo $\mathbf{29} \cdot 2\text{Mg}^{2+}$. Después, la solución se redujo completamente aplicando un potencial de +0,35 V vs Ag/AgNO_3 y se obtuvo el mismo espectro que el inicial (el del compuesto complejoado) así como el color violeta intenso inicial. Es decir, que el compuesto dioxidado $\mathbf{29}^{2+}$ se reduce al compuesto neutro **29** que, debido a la gran afinidad que tiene para complejar el Mg^{2+} , da lugar al complejo inicial $\mathbf{29} \cdot 2\text{Mg}^{2+}$.



Figura 4.56 Fotos de las cubetas con las soluciones correspondientes al compuesto neutro 29, al complejo 29·2Mg²⁺ y a la especie dioxidada 29²⁺.

Para estudiar la reversibilidad del proceso se realizaron una serie de ciclos de oxidación/reducción registrándose el espectro UV-Vis-NIR en cada paso (Figura 4.57). La recuperación de la forma e intensidad del espectro es prácticamente total, tal y como se muestra en las Figura 4.58 y Figura 4.59 y en la Tabla 4.27, demostrándose así que el proceso de complejación/descomplejación es totalmente reversible.

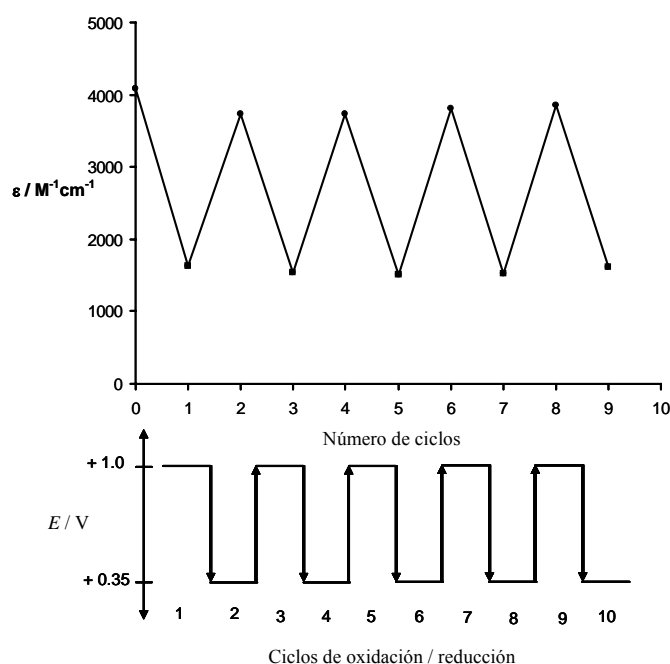


Figura 4.57 Ciclos de oxidación/reducción seguidos por UV-Vis-NIR. Figura superior: valores de ϵ de las especies reducidas, a 520 nm (círculos) y de las oxidadas, a 512 nm (cuadrados). Figura inferior: potenciales fijos utilizados en los distintos ciclos.

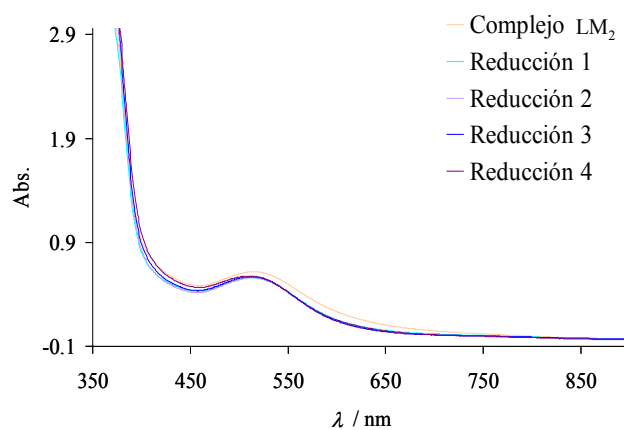


Figura 4.58 Espectros de la zona del Vis del complejo $29 \cdot 2Mg^{2+}$ inicial y de las soluciones obtenidas después de los pasos de reducción a 0,35 V.

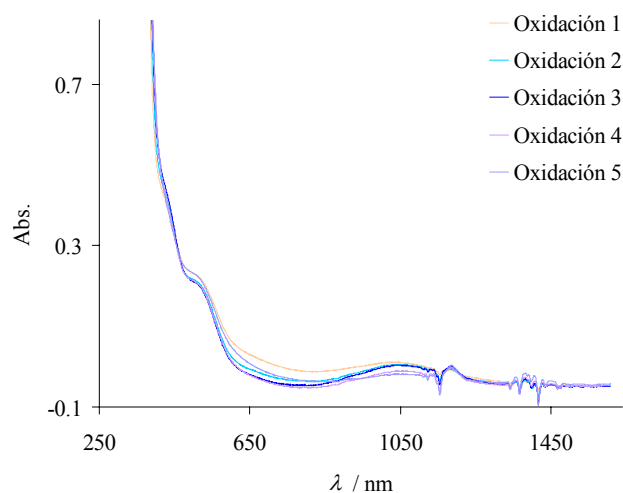


Figura 4.59 Espectros de Vis-NIR de las soluciones obtenidas después de los pasos de oxidación a 1,0 V.

Tabla 4.27 Valores de los coeficientes de extinción molar de las bandas de absorción a 520 nm (compuestos reducidos) y a 512 nm (compuestos oxidados).

Paso	$10^{-3} \epsilon, M^{-1}cm^{-1}$ a 520 nm (red.) y a 512 nm (ox.)
LM_2	4,00
Ox1	1,60
Red 1	3,74
Ox2	1,44
Red 2	3,74
Ox3	1,41
Red 3	3,81
Ox 4	1,42
Red 4	3,85
Ox5	1,51

4.4.2.4. Estudio de la capacidad de transporte de cationes Mg^{2+} del compuesto 29.

El paso final es aplicar la habilidad de complejación de **37** así como la descomplejación mediante oxidación, a la obtención de un sistema eficaz de transporte de iones Mg^{2+} . Para ello se diseñó un método basado en dos medios no miscibles: una fase acuosa, en la que resulta fácil solubilizar el catión y otra orgánica, que permita solubilizar el complejo. La idea es conseguir transportar los cationes de una fase acuosa a otra a través de la fase orgánica (Figura 4.60).

Este estudio se realizó en una celda en forma de H construida especialmente para este propósito. Para ello se optimizó la altura y la anchura de las dos ramas de la celda, teniendo en cuenta la longitud y anchura de los electrodos y el nivel de las diferentes fases líquidas, para que éstas tuviesen, por un lado, el suficiente volumen (más en la fase orgánica que en las acuosas) y, por otro lado, que los electrodos pudiesen llegar justo debajo de la “fase acuosa de llegada” (Figura 4.60). Los electrodos también se adaptaron especialmente para este montaje. El electrodo de trabajo (t), consiste en una pequeña red de platino y la parte del hilo del electrodo que atraviesa la fase acuosa está protegido por un tubo de teflón. El electrodo auxiliar (a) es un hilo de platino que está aislado mediante un compartimiento con una placa de vidrio poroso. El electrodo de referencia (r) es de $Ag/AgNO_3$.

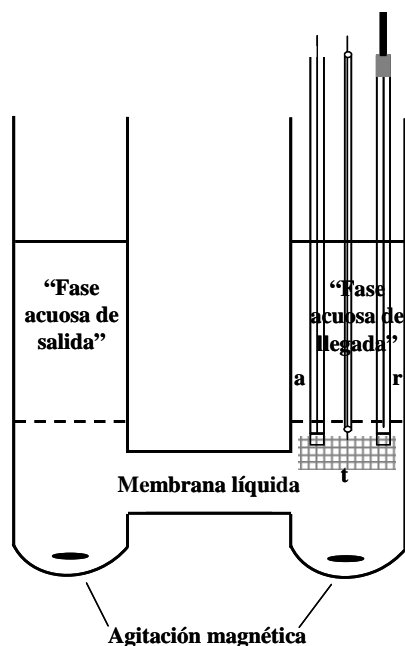


Figura 4.60 Dibujo de la celda en forma de H utilizada para realizar los experimentos del compuesto 29 como transportador de magnesio.

En la celda hay tres fases claramente diferenciadas, una “fase de salida” que consiste en una solución muy concentrada de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en agua ultrapura. Otra fase que es la fase orgánica o membrana líquida, con una solución del compuesto **29** en CH_2Cl_2 y $[(n\text{-Bu}_4)\text{N}]\text{PF}_6$, como electrolito soporte. Y, finalmente, una “fase de llegada” que es sólo agua ultrapura. En el brazo derecho de la celda está el sistema de tres electrodos que nos permite realizar la oxidación en la fase orgánica: (t), (a) y (r).

Durante el transcurso del experimento se mantuvo una agitación magnética constante en cada brazo de la celda de alrededor de unas 400 rpm. Se fueron extrayendo fracciones alícuotas regularmente de la “fase de llegada” y se midió la concentración de iones magnesio transportados utilizando la Espectroscopía de Emisión Atómica por plasma (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer).

Primero se realizaron dos experimentos de control o de blanco: uno, sin el compuesto **29** en la membrana y en ausencia de potencial aplicado y, el otro, con el compuesto **29** en la membrana y también en ausencia de potencial aplicado. El tiempo total para cada experimento fue de 24 h. Finalmente, el experimento real de transporte de magnesio se realizó con el compuesto **29** en la membrana y oxidando la parte de fase orgánica del brazo derecho de la celda aplicando un potencial controlado de + 0,95 V (vs. Ag/AgNO_3) al electrodo de trabajo t, también con un tiempo total de 24 h de duración. La Figura 4.61 muestra la dependencia con el tiempo de la cantidad de $[\text{Mg}^{2+}]$ transportado a través de la membrana líquida. Para ver mejor las diferencias del transporte de magnesio entre los tres experimentos, se han representado las tres curvas correspondientes a los tres experimentos partiendo todas del mismo punto: en el tiempo 0 el magnesio transportado es también de 0. En los experimentos de control o blanco se observa muy poco transporte de iones magnesio (curva de círculos y cuadrados de la Figura 4.61). En cambio, en el tercer experimento, inmediatamente después de empezar la oxidación, la cantidad de Mg^{2+} se ve incrementada bruscamente alcanzando un estado estacionario bastante rápidamente (curva de rombos de la Figura 4.61).

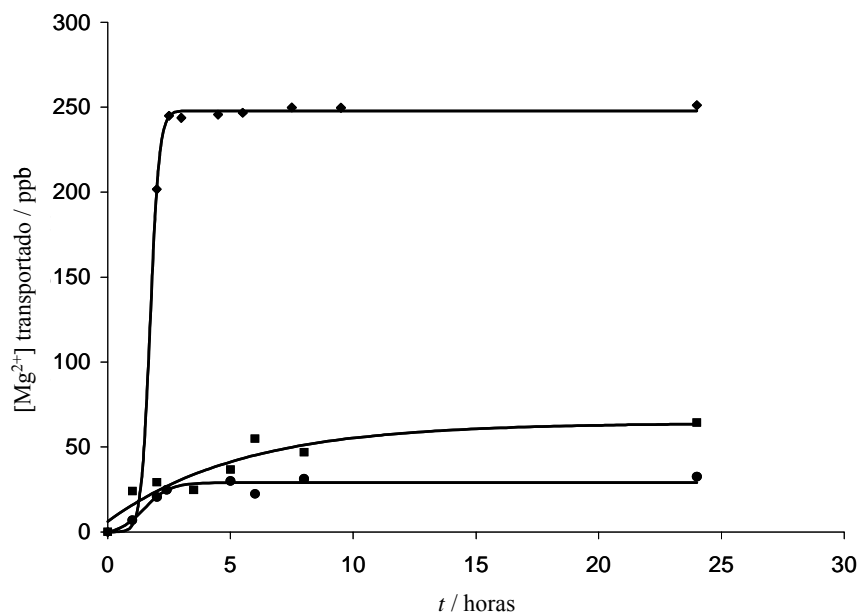


Figura 4.61 Gráfico de la concentración de magnesio transportado por el compuesto **29** en función del tiempo: cuando no hay compuesto en la membrana (círculos), cuando el compuesto está presente en la membrana (cuadrados) y cuando el compuesto es oxidado (rombos).

Si cogemos los primeros puntos de la curva podemos estimar la constante de velocidad de transporte del Mg^{2+} , siendo de $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ cuando **29** está presente en la membrana pero no se aplica ningún potencial, y de $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ cuando se aplica la oxidación controlada en la fase orgánica del brazo derecho de la celda. Es decir, que mediante la oxidación electroquímica se incrementa en casi un orden de magnitud la velocidad del transporte de magnesio.

El mecanismo del transporte de magnesio sería el siguiente: debido a la alta concentración de iones Mg^{2+} en la solución acuosa de la “fase de salida”, una pequeña cantidad de ellos difunde hacia la fase orgánica en la que son rápidamente atrapados para formar el complejo $29 \cdot 2Mg^{2+}$. Al desplazarse el equilibrio hacia la fase orgánica, se favorece la entrada de más cationes de manera que al cabo de cierto tiempo la concentración de complejo ha aumentado. Gracias a la agitación, el complejo formado se reparte de manera uniforme por la fase orgánica de ambas ramas de la celda de manera que cuando se oxida el complejo en la parte derecha de esta y se liberan los iones Mg^{2+} , éstos, debido a su baja solubilidad en CH_2Cl_2 , se ven forzados a pasar a la fase acuosa más próxima, la denominada “fase de salida”, finalizando el ciclo.

4.4.3. Estudio de los compuestos **28**, **30** y **31** y **32** a **36** como complejantes de cationes metálicos.^{††††}

Se han realizado los mismos estudios de reconocimiento de cationes metálicos para los compuestos **28**, **30** y **31** y **32** a **36**.

El compuesto **28** reconoce iones Mg^{2+} (se detecta tanto electroquímicamente como ópticamente) mientras que no da respuesta con iones Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ , y K^+ , igual que los compuestos **29** y **37**. Del estudio electroquímico se desprende que el complejo no libera los iones Mg^{2+} .

El porqué el complejo $\mathbf{28}\cdot\text{Mg}^{2+}$ no libera los iones Mg^{2+} al oxidarlo y el complejo $\mathbf{29}\cdot 2\text{Mg}^{2+}$ sí, se podría explicar a partir de la optimización de las geometrías de los dos complejos.^{‡‡‡‡} Aunque son resultados preliminares, se observa que la complejación del Mg^{2+} es más lábil en el ferrocenofano que en el diferrocenilo lineal, tal como se deduce de la observación de las distancias de enlace $\text{N}\cdots\text{Mg}$: en el caso de $\mathbf{29}\cdot 2\text{Mg}^{2+}$ son sensiblemente más largas (2,177 y 2,217 Å) que en $\mathbf{28}\cdot\text{Mg}^{2+}$ (2,129 Å).

Los compuestos **30** y **31** tienen un comportamiento similar pero es importante destacar que, dependiendo del disolvente con el que se trabaje, estos compuestos son selectivos a iones Hg^{2+} o no. Efectivamente, en diclorometano estos compuestos complejan el Hg^{2+} y además otros cationes como Cd^{2+} , Zn^{2+} o Ni^{2+} dando una respuesta tanto electroquímica como óptica a todos ellos. Sin embargo, en acetonitrilo o mezclas de acetonitrilo/agua 70:30 estos sistemas solamente reconocen iones Hg^{2+} . En la foto de la Figura 4.62 se puede observar este efecto.

^{††††} Estos estudios se han realizado en la Universidad de Murcia. Ver: a) A. Caballero, R. Martínez, V. Lloveras, I. Ratera, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, A. Tárraga, P. Molina, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 45, 15666. b) Tesis de A. Caballero, Universidad de Murcia.

^{‡‡‡‡} Cálculos realizados en la Universidad de Murcia, a nivel B3LYP/6-31G*.

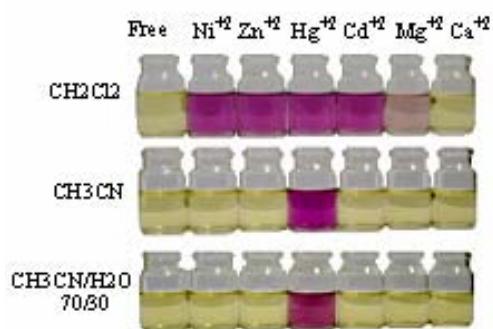


Figura 4.62 Efecto de la adición de distintas sales de iones metálicos en soluciones del compuesto 30 en diversos disolventes.

En cuanto a la familia de compuestos **32** a **36**, los ferroceniltiazoles con el grupo ferroceno unido en la posición 5- del anillo son sensores selectivos de iones Hg^{2+} , siéndolo el compuesto **32** tanto por vía electroquímica como óptica, mientras que el 1,1'-bis(tiazolil)ferroceno **33** sólo es un sensor óptico de iones Hg^{2+} . Por otro lado, el ferroceniltiazol **34** (en donde el ferroceno está unido en la posición 2- del anillo heterocíclico), es un sensor electroquímico de iones Hg^{2+} , pero ópticamente reconoce también a otros cationes como Cd^{2+} , Zn^{2+} o Ni^{2+} , de la misma forma que lo hace el compuesto **35**. Finalmente, el bis(ferrocenilo)tiazol **36** es un sensor tanto electroquímico como óptico de iones Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} o Ni^{2+} .

4.5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

- Se han cristalizado y determinado la estructura cristalina de los compuestos **25**, **27**, **28**, **29**, **30**, **31**, **32**, **33**, **35**, **36** y **37**.

- Se han obtenido y estudiado las especies de valencia mixta catión radical **28⁺**, **29⁺**, **30⁺**, **31⁺**, **36⁺** y **37⁺** derivadas de los compuestos que contienen dos unidades de ferroceno.

- Se ha observado y caracterizado por UV-Vis-NIR la Transferencia Electrónica Intramolecular entre los dos centros metálicos en todos los casos, obteniéndose el valor de la interacción electrónica ($V_{MM'}$).

- A parte de la interacción electrónica entre los dos centros metálicos se ha observado en la mayoría de ellos una transferencia electrónica del puente al ión ferrocenio, que se ha podido determinar y caracterizar, obteniéndose el valor de V_{LM} , gracias al estudio de los compuestos sintetizados como patrón **24⁺** a **27⁺** y **32⁺** a **35⁺** que también han mostrado este fenómeno.

- Se ha observado y estudiado también la TEI en estado sólido, en las especies **28⁺** y **37⁺**.

- Estos estudios nos han permitido determinar que los aza-derivados estudiados son buenos hilos moleculares.

- También se ha estudiado en este trabajo la capacidad complejante de cationes metálicos de los compuestos **29** y **37**, que complejan selectivamente iones Mg^{2+} frente a Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ y K^+ . El compuesto **29**, además, cuando se oxida totalmente libera los iones Mg^{2+} , por lo que el proceso de complejación/descomplejación se puede controlar electroquímicamente de forma reversible. También se ha demostrado la capacidad de este compuesto de transportar iones Mg^{2+} de forma eficaz.

4.6. BIBLIOGRAFÍA.

1. A. Togni, T. Hayashi, (Eds), *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*, VCH, Wienheim **1995**.
2. a) A. C. Benniston, V. Goulle, A. Harriman, J. M. Lehn, B. Marczinke, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7798. b) M. Haga, M. M. Ali, S. Koseki, K. Fujimoto, A. Yoshimura, K. Nozaki, T. Ohno, K. Nakajima, D. J. Stufkens, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3335. c) M. E. Elliot, D. L. Derr, S. Ferrere, M. D. Newton, Y. P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5221. d) C. Pataoux, C. Coudret, J. P. Launay, C. Joachim, A. Gourdon, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5037. e) J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993. f) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135. g) A. C. Ribou, J. P. Launay, K. Takhashi, T. Nihira, S. Tarutani, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1325.
3. a) C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nature Mater.* **2002**, *1*, 69. b) P. J. Low, M. A. J. Paterson, H. Puchmann, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, C. Lambert, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, S. Leeming, B. Brown, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 83.
4. E. E. Bunel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, M. González, N. Muñoz, J. M. Manríquez, *Organometallics* **1988**, *7*, 789.
5. a) T. Y. Dong, T. J. Ke, S. M. Peng, S. K. Yeh, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2103. b) B. Floris, P. Tagliatesta, *J. Chem. Res.(S)* **1993**, 42.
6. I. Motoyama, M. Watanabe, H. Sano, *Chem. Lett.* **1978**, 513.
7. J. Lukasser, H. Angleitner, H. Schottenberger, H. Kopacka, M. Schweiger, B. Bildstein, K. H. Ongania, K. Wurst, *Organometallics* **1995**, *14*, 5566.
8. a) G. W. Gokel, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 39. b) P. D. Beer, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 79. c) P. L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 216. d) P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 3. e) P. D. Beer, P. A. Gale, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1998**, *31*, 1.
9. a) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1. b) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711. c) R. D. McCullough, *Adv. Matter.* **1998**, *10*, 93. d) P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3634.

-
10. P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1897.
 11. a) H. Plenio, J. Yang, R. Diodone, J. Heinze, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4098. b) H. Plenio, C. Aberle, *Organometallics* **1997**, *16*, 5950.
 12. A. C. Ribou, J. P. Launay, M. L. Sachtleben, H. Li, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3735.
 13. C. Le Vanda, K. Bechgaard, D.O. Covan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2700.
 14. B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, M. Fontani, P. Zanello, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 16.
 15. a) A. G. Osborne, M. W. da Silva, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, G. Opromolla, P. J. Zanello, *Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 167. b) V. A. Sauro, M. S. Worketin, *Canad. J. Chem.* **2002**, *80*, 250.
 16. S. K. Davidsen, G.W. Phillips, S.F. Martin, *Org. Synth.* **1993**, *8*, 451.
 17. G. G. A. Balavoine, G. Doisneau, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 381.
 18. a) S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1910**, 134. b) S. Gabriel, *Chem. Ber.* **1910**, 1283.
 19. a) A. Tárraga, P. Molina, J. L. López, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2479. b) A. Tárraga, P. Molina, J. L. López, M. D. Velasco, D. Bautista, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 2055.
 20. S. Barlow, V. J. Murphy, J. S. O. Evans, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, *14*, 3461.
 21. T. Farrel, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, D. Haase, W. Saak, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, J. Heck, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 29 y referencias citadas en él.
 22. S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3715.
 23. Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, M. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603.

24. V. Alain, A. Fort, M. Barzoukas, T-H. Chen, S. R. Blanchard-Desce, S. R. Marder, J. W. Perry, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 242, 43.
25. N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
26. M. Masui, H.J. Ohmori, *Chem. Soc. Perkin Trans II* **1972**, 1882.
27. F.A. Cotton, J.P. Donahue; C. Lin, C.A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1234.
28. H. R. Ward, R. G. Lawler, H. Y. Loken, R. A. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4929.
29. M. Bressan, L. Forti, F. Ghelfi, *J. Mol. Cat.* **1993**, 79, 85.
30. J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2106.
31. J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M.V.d. Auweraer, F. C. D. Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5052.
32. a) G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*; Academic Press: New York, **1979**.
33. a) Y. B. Zu, M.O. Wolff, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2995; b) Y.B. Zu, D.B. Millet, M. O. Wolf, S. J. Rettig, *Organometallics* **1999**, 18, 1930.
34. Y. B. Zu, M.O. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10121.
35. a) I. Yamaguchi, T. Sakano, H. Ishii, K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 213; b) M. Horie, T. Sakano, K. Osakada, H. Nakao, *Organometallics* **2004**, 23, 18; c) M. Horie, Y. Suzaki, K. Osakada, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3684.
36. M. Turki, C. Daniel, S. Zalis, A. Vicek, J. van Slageren, D.J. Stufkens, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11431.
37. a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1. b) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 273. c) S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637. d) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391.

-
38. a) P. Desjardins, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5901; b) C. E. B. Evans, M. L. Naklicki, R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1350.
39. T. Ito, N. Imai, T. Yamagushi, T. Hamaguchi, C.H. Londergan, C.P. Kubiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1376 y referencias citadas en él.
40. I. R. Gould, D. Noukakis, L. Gómez-Jahn, R. H. Young, J. L. Goodman, S. Farid, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 439.
41. M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
42. C. Joachim, *Thesis*, Université Paul Sabatier, Toulouse, France **1990**, pp 146, 211, 214.
43. R. Prins, F. S. Reinders, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *13*, 4929.
44. R. J. Webb, S. J. Geib, D. L. Staley, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5031.
45. S. F. Nelsen, H. Q. Tran, M. A. Nagy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 298.
46. a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966; b) R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679; c) R. A. Marcus, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 213; d) C. Creutz, M.D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol.* **1994**, *A82*, 47.
47. J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993.
48. P. Gütllich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**, Vol. 3.
49. J.M. Manriquez, M.D. Ward, W.M. Reiff, J.C. Calabrese, N.L. Jones, P.J. Carroll, E.E. Bunel, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6182.
50. T. Y. Dong, D. N. Hendrickson, C. G. Perpont, M. F. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 963.
51. (a) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Wen, Y. S. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 301. (b) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Lin, K. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 5285. (c) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Wen, Y. S. *Organometallics* **2000**, *19*, 1008. (d) Tárraga, A.;

- Molina, P.; Curiel, D.; Velasco, M. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2145. (e) Tárraga, A.; Molina, P.; Curiel, D.; Velasco, M. D. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6765.
52. a) T.-Y. Dong, D.N. Hendrickson, K. Iwai, M. J. Cohn, A. L. Rheingold, H. Sano, S. Motoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7996. b) T.-Y. Dong, C.-K. Chang, S.-H. Lee, L.-L. Lai, M. Y.-N. Chiang, K.-J. Lin, *Organometallics* **1997**, *16*, 5816.
53. S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z. H. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyen, A. E. Kaifer, *Anal. Chem.* **1998**, *60*, 2021.
54. a) F. Le Derf, E. Levillain, G. Trippé, A. Gorgues, M. Sallé, R.-M Sebastian, A.-M. Caminade, J. P. Majoral, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 224; b) F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, G. Trippé, A. Riou, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, N. Gallego-Planas, A. Gorgues, M. Sallé, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 447; c) J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin, *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12194.
55. T. Saji, I. Kinoshita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 716.
56. a) A.C. Hall, C. Suarez, A. Hom-Choudhury, A.N.A. Manu, C.D. Hall, G. J. Kirkovits, I. Ghiriviga, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2973; b) J.C. Medina, T.T. Goodnow, M.T. Rpijas, J.L. Atwood, B.C. Lynn, A.E. Kaifer, G.W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10583.
57. J. L. López, A. Tárraga, A. Espinosa, M. Velasco Desamparados, P. Molina, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Veciana, D. J. Evans, K. Wurst, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1815.
58. P. D. Beer, K.Y. Wild, *Polyhedron* **1996**, *15*, 775.
59. a) A. Chesney, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.A.K. Howard, L.M. Goldenberg, *Chem. Commun.* **1998**, 677; b) O.B. Sutcliffe, A. Chesney, M.R. Bryce, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 134.
60. O. B. Sutcliffe, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 211.
61. U. Siemeling, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Salmon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2315.

62. J. D. Carr, S. J. Coles, W. W. Asan, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, J. H. R. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 57 y referencias citadas en él.
63. A. Caballero, V.Lloveras, A. Tarraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, P. Molina, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1977.

Conclusiones.

- ❑ Se han alcanzado los objetivos propuestos en el estudio de las diferentes familias de compuestos, ya que en todas las especies de valencia mixta generadas en esta Tesis se ha demostrado la existencia de Transferencia Electrónica Intramolecular, que en la mayoría de los casos se ha podido cuantificar por UV-Vis-NIR, RPE o ambas técnicas a la vez. Esto nos ha permitido evaluar la capacidad conductora de los hilos moleculares estudiados.
- ❑ Se ha demostrado por primera vez que el TTF es un buen puente molecular para mediar Transferencias Electrónicas Intramoleculares.
- ❑ Por primera vez se ha demostrado a partir del estado fundamental y no del fotoexcitado, que los oligo(*p*-fenilenvinilenos) son buenos conductores. También se ha podido determinar el factor β , la influencia de la longitud de la cadena en la barrera de energía térmica, en la velocidad de la Transferencia Electrónica Intramolecular y por tanto en la conductividad, así como los mecanismos implicados en el proceso.
- ❑ Los compuestos aza-derivados estudiados presentan interacción electrónica metal-metal en sus especies de valencia mixta y, en la mayoría de los casos también interacción ligando-metal. Así, estos aza-derivados son también buenos hilos moleculares.
- ❑ La interacción electrónica entre centros redox en todas las especies de valencia mixta generadas en esta Tesis es moderada, por lo que en todos los casos se pueden clasificar como de especies de valencia mixta de Clase II.
- ❑ Los compuestos **29** y **37** complejan selectivamente iones Mg^{2+} frente a Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ y K^+ . El compuesto **29**, además, cuando se oxida totalmente libera los iones Mg^{2+} , por lo que el proceso de complejación/descomplejación se puede controlar electroquímicamente de forma reversible. También se ha

demostrado la capacidad de este compuesto de transportar iones Mg^{2+} de forma eficaz.

Parte experimental.

1. MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN.

- **Espectroscopía de infrarrojo (IR):** Espectrofotómetro de transformada de Fourier Perkin Elmer, *Spectrum One FT-IR Spectroscopy*.
- **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H (250 MHz) (RMN):** Los espectros se han realizado en el Servicio de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona. Espectrómetro Bruker Avance 250, usando trimetilsilano como referencia interna. El cloroformo deuterado ha sido suministrado por la casa comercial SDS.
- **Espectroscopía de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR):** Espectrofotómetro Cary 5E de Varian.
- **Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE):** Espectrómetro Bruker ESP 300 E, operando a banda X (9.41 GHz) y equipado con una cavidad de resonancia TE_{102} . La relación señal/ruido se mejoró por acumulación de barridos cuando fue necesario utilizando el accesorio F/F Lock Bruker ER 033M y un gaussímetro NMR Bruker ER 035M para garantizar la reproducibilidad del espectro. Los experimentos de temperatura variable se han realizado con una unidad Bruker de temperatura variable entre 100 K y 400 K, y con un criostato Oxford Instruments EPR-900 entre 4 K y 300 K. Se ha tenido especial cuidado en que la amplitud de modulación utilizada no distorsione el espectro y que la potencia de microondas no alcance nunca valores de saturación.

Para la generación *in situ* de radicales, se ha utilizado una celda electroquímica plana acoplada a la cavidad del espectrómetro de RPE.

Las muestras disueltas se desoxigenan burbujeando argón durante 2 minutos. Los programas utilizados para el tratamiento de los espectros de RPE son básicamente dos: WIN-EPR, v. 921201, Bruker Analytische Messtechnik, GMBH, Rheinstetten (Alemania) y Simfonia, v. 1.0. Bruker Instruments,

Billerica, MA (USA). Y para la simulación de la dinámica del proceso de intercambio intramolecular de radicales en solución se ha utilizado el programa ESREXN desarrollado por Heinzer.

- **Voltamperometría cíclica y cronoamperometría:** Potenciostatogalvanostato 263 A de EG&PAR. Las voltamperometrías cíclicas se han realizado usando una solución 0,1M de $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ en diclorometano, usando un hilo de platino como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgNO₃ como electrodo de referencia, y como electrodo auxiliar un electrodo de platino.
- **Espectrometría de masas LDI-TOF:** Espectrómetro de masas Voyager-DETM RP, BioSpectrometryTM Workstation, PerSeptive Biosystems, operando con extracción pulsada de los iones en modo positivo lineal (aunque algunos se han efectuado en modo negativo, y con alguna matriz), alta potencia y con reflector.
- **Cromatografía de capa fina:** El control de las reacciones y de las columnas cromatográficas se hicieron sobre placas de aluminio cubiertas con gel de sílice 60 F₂₅₄ suministradas por Merck. Las placas se secan al aire y se revelan con luz ultravioleta. Para las columnas cromatográficas se utiliza gel de sílice (70-200 μm) suministrada por la casa comercial SDS.
- **Puntos de fusión:** Los puntos de fusión se han obtenido utilizando un aparato Melting Point SMP10, BIBBY Stuart Scientific.
- **Análisis elemental:** Los análisis elementales se efectuaron por el servicio de análisis elemental de la Universidad Autónoma de Barcelona.
- **Difracción de Rayos X:** Las medidas cristalográficas se han realizado en un difractómetro de Brücker, utilizando una radiación Mo K α (0,71073 Å). Resolución de estructuras y refinamiento: SHELXL 97.

2. REACTIVOS Y DISOLVENTES.

Los reactivos orgánicos e inorgánicos comerciales utilizados son de elevada pureza. Los disolventes usados en síntesis y cromatografía pertenecen a la gama “puro para síntesis” de las casas comerciales SDS S.A., Panreac, Fluka, Aldrich

Chemical y Merck. Diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono y acetonitrilo se destilaron sobre pentóxido de fósforo en atmósfera de nitrógeno. Tetrahidrofurano y éter etílico se destilaron sobre sodio en atmósfera de nitrógeno. Los tamices moleculares utilizados son de la casa comercial Aldrich. Vendas de 4 Å de diámetro y activados en una mufla a 450 °C. Durante todo el proceso de síntesis, tratamiento y purificación de radicales o complejos que contienen especies radicalarias descritos en este trabajo experimental, se trabajó en un laboratorio oscuro con luz roja débil.

3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RADICALES DERIVADOS DE 1 Y 2.

3.1. Obtención de los cationes y aniones radicales por oxidación y reducción electroquímica y su caracterización por RPE.

Los cationes radicales $1^{+\cdot}$ y $2^{+\cdot}$ así como los aniones radicales $1^{\cdot-}$ y $2^{\cdot-}$ se han obtenido mediante oxidación y reducción electroquímica de una disolución 1×10^{-3} M de **1** ó **2** en CH_2Cl_2 con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,2 M como electrolito soporte y desgasificada mediante un suave burbujeo de argón. El proceso electroquímico se ha realizado en una celda electroquímica plana acoplada a la cavidad del espectrómetro de RPE con atmósfera de argón, aplicando un potencial de + 0,9 V y + 1,1 V respecto el electrodo de referencia Ag/AgNO_3 , respectivamente, durante unos 10 minutos y después de -0,4 V durante unos 20 minutos. Los radicales generados *in situ* se caracterizaron por RPE.

3.2. Obtención de la especie de valencia mixta anión radical $1^{\cdot-}$ y de $2^{\cdot-}$, por reducción química y su estudio por RPE.

Se prepara bajo atmósfera de argón una disolución de 5×10^{-4} M de **1** en acetato de etilo/*terc*-butanol 10:1 destilados que contiene bromuro de tetrafenilfosfonio a saturación. En la disolución se introduce un hilo de cobre metálico durante unos 3 minutos. Un pequeño volumen de la disolución (~1 ml) se desgasifica durante 2 minutos con un suave burbujeo de argón y después se adquieren los espectros de RPE a distintas temperaturas utilizando el criostato de

nitrógeno líquido. Se ha hecho también el mismo proceso utilizando como disolvente: diclorometano, acetato de etilo, *terc*-butanol o dimetilformamida, con una concentración del compuesto del mismo orden, y con 0,1 M de electrolito en el caso del diclorometano y dimetilformamida y a saturación en los demás disolventes.

El anión radical $2^{\cdot-}$ también se obtuvo por el mismo proceso que el anterior, con una concentración del compuesto del mismo orden, pero sólo en CH_2Cl_2 y con bromuro de tetrafenilfosfonio 0,1 M como electrolito soporte. Los espectros de RPE son siempre de tres líneas en todo el intervalo de temperaturas (220-310 K).

3.3. Estudio de la evolución del proceso de reducción de los compuestos **1** y **2** por UV-Vis-NIR.

Se prepara bajo atmósfera de argón una disolución 1×10^{-4} M de **1** ó **2** en CH_2Cl_2 destilado que contiene bromuro de tetrafenilfosfonio (0,1 M) en un matraz aforado. Se transfieren 3 ml a una cubeta de cuarzo de 1 cm de camino óptico, y se adquiere el espectro del producto neutro. Después se coloca el cobre metálico en la base de la cubeta y se van adquiriendo espectros periódicamente.

3.4. Obtención en estado sólido y caracterización de la especie de valencia mixta $1^{\cdot-} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$.

5 mg del compuesto **1** se disolvieron en 2 ml de una disolución 0,2 M de bromuro de tetrafenilfosfonio en CH_2Cl_2 anhidro. Se introdujeron varios hilos de cobre y se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de quitar los hilos de cobre, la mezcla de reacción se centrifugó y el precipitado obtenido se lavó diversas veces con diclorometano, y se secó, obteniéndose 6 mg de un polvo verdoso (62 % de rendimiento). IR (KBr, ν en cm^{-1}): 1633, 1615, 1584, 760, 723, 691. UV-Vis (acetato de etilo, λ_{max} , nm): 421, 516.

3.4.1. Caracterización por RPE.

Para realizar el espectro de RPE se necesita disolver el sólido $1^{\cdot-} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ obtenido. Para ello se probaron distintos disolventes con elevado momento dipolar μ (acetato de etilo, *terc*-butanol, 1-butanol, 1-propanol, acetona, acetonitrilo,

dimetilformamida). Sólo se consiguió una disolución parcial después de calentar y someter la muestra a ultrasonidos en acetona, *terc*-butanol, 1-butanol y acetato de etilo. El espectro de RPE finalmente obtenido en acetato de etilo se muestra en la Figura 1. El espectro es similar al obtenido a partir del anión radical $1^{\cdot-}$ generado *in situ* en disolución.

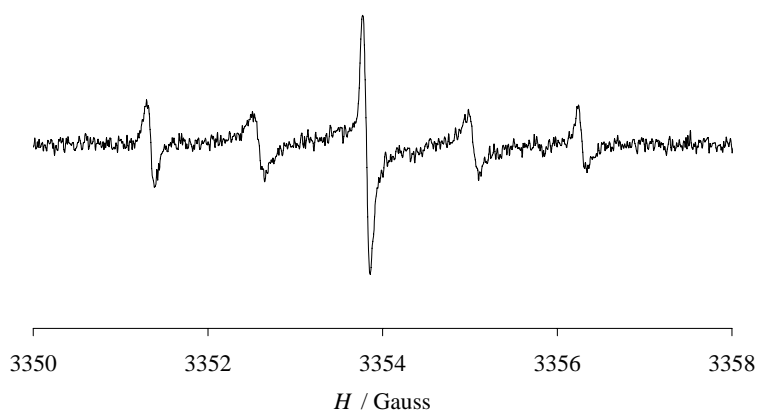
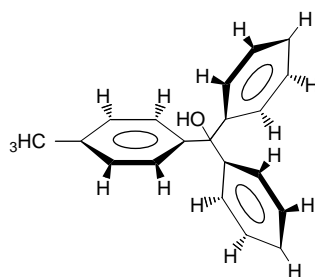


Figura 1. Espectro de RPE del anión radical $1^{\cdot-} \cdot P(C_6H_5)_4^+$ sólido, disuelto en acetato de etilo.

4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS 4-8 Y DE LOS RADICALES 14-23.

4.1. Síntesis de (bisfenil)(4-metilfenil)metanol (4).



Este compuesto se sintetizó según estaba descrito en la literatura.¹ A una mezcla de magnesio (12,6 g; 519 mmol) y éter etílico anhidro a reflujo se adiciona una disolución de *p*-bromotolueno (80 g; 467,7 mmol) en éter etílico anhidro (180 ml) bajo atmósfera de argón y con fuerte agitación magnética.

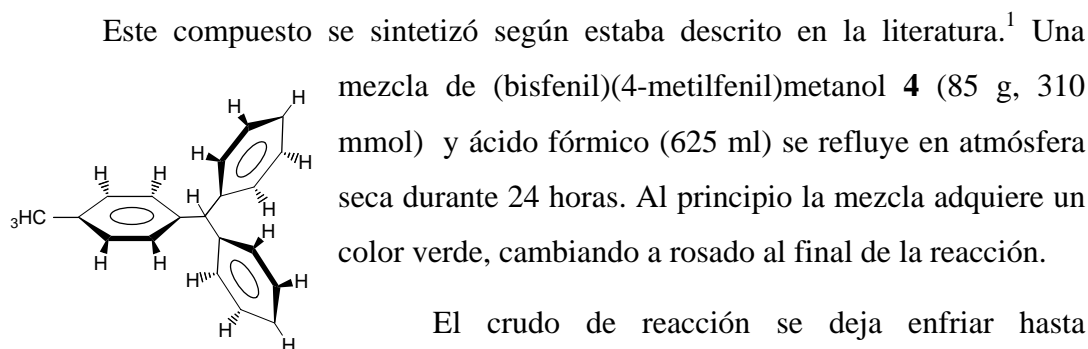
La adición se efectúa de forma constante durante 30 minutos y se mantiene el reflujo durante 20 minutos más.

Sobre esta mezcla se adiciona gota a gota una disolución de benzofenona (83,2 g; 489 mmol) en éter etílico anhidro (200 ml) durante 1,5 horas. La solución roja formada se refluje 1 hora y se mantiene durante 18 horas con agitación.

Se forma una suspensión que se aboca sobre agua/hielo, se separa la fase orgánica y la acuosa, la cual se lava con éter. Se juntan todas las partes orgánicas y la fase resultante se lava con una mezcla de agua y ácido clorhídrico 35 % en una proporción 39:1, y finalmente sólo con agua. Se seca con sulfato de magnesio anhidro y se elimina el disolvente en el rotavapor, obteniéndose un aceite amarillo.

El producto se purifica mediante una cristalización en hexano. El aceite se disuelve en hexano caliente, la solución resultante se filtra en caliente y se deja 24 horas a 5 °C. Aparecen unos cristales blanquecinos, que se caracterizaron por punto de fusión (68-70°C; lit. 70-72°C), espectro de IR y ¹H-RMN.¹ El rendimiento de la reacción fue del 64 %.

4.2. Síntesis de 1-[(bisfenil)metil]-4-metilbenceno (5).

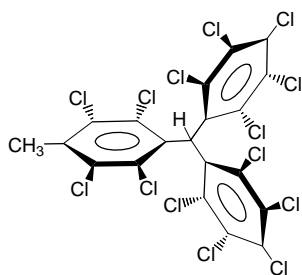


El crudo de reacción se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se adicionan 300 ml de agua, observándose la precipitación de un sólido blanco. Éste se agita durante una hora y se extrae con éter etílico. La fase orgánica se lava con una solución saturada de bicarbonato sódico, hasta llegar a obtener pH neutro. Se seca con sulfato sódico anhidro y se elimina el disolvente bajo presión reducida, obteniéndose un aceite amarillo.

El compuesto se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando *n*-pentano como eluyente. Se obtiene un sólido blanco que se caracteriza por punto de fusión (69-71°C; lit. 70-71°C), espectro de IR y ¹H-RMN.¹ El rendimiento de la reacción fue del 83 %.

4.3. Síntesis de 1-[bis(2,3,4,5,6,-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(metil)benceno (6).

Este compuesto se sintetizó según estaba descrito en la literatura.² Se adiciona a flujo constante (1,5 horas) una solución de 1-[(bisfenil)metil]-4-metilbenceno **5** (19,99g; 77,4 mmol) y cloruro de sulfurilo (400 ml; 4,98 mol) a una disolución en ebullición de tricloruro de aluminio (3,87g; 29 mmol), monocloruro de azufre (4,6 ml; 57 mmol) y cloruro de sulfurilo (900 ml; 11,2 mol), bajo atmósfera de argón y con el sistema completamente anhidro. Cuando se acaba la adición se deja la mezcla de reacción a reflujo durante 10 horas, manteniendo el volumen constante por adición eventual de pequeñas cantidades de cloruro de sulfurilo. Pasadas las 10 horas, se concentra la mezcla hasta la mitad de su volumen.

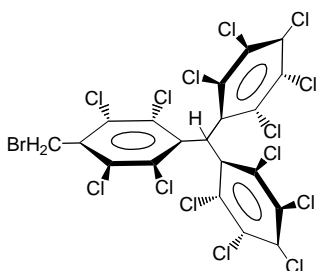


La mezcla de reacción resultante se deja enfriar a temperatura ambiente y se aboca sobre agua/hielo, observándose la precipitación de unos grumos sólidos de color blanco. Después de basificar la mezcla añadiendo un exceso de una solución saturada de bicarbonato sódico, se hace una digestión en un baño María durante 1 hora y, una vez fría, se vuelve a acidificar con ácido clorhídrico.

El sólido se separa por filtración y se disuelve en cloroformo. La disolución se lava con agua, se seca con sulfato sódico y se elimina el disolvente bajo presión reducida, obteniéndose un sólido verde claro. Éste se purifica mediante una digestión en pentano, obteniéndose un sólido blanco que se caracteriza por espectro de IR y ¹H-RMN.² El rendimiento de la reacción fue del 73 %.

4.4. Síntesis de 1-[bis(2,3,4,5,6,-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(bromometil)benceno (7).

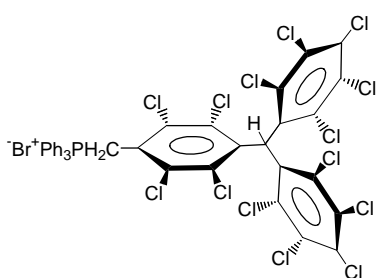
Este compuesto se sintetizó básicamente según estaba descrito en la literatura³. Se añade bromo (11 ml, 216 mmol) a una solución a reflujo de 1-[bis(2,3,4,5,6,-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(metil)benceno **6** (16 g; 21,6 mmol) en tetracloruro de



carbono (1,5 l). Se ilumina a la vez con una fuente de luz de 500 W, durante 5 horas. Pasado el tiempo de reacción, se elimina el exceso de bromo de la mezcla haciendo burbujear nitrógeno a través de la mezcla de reacción. El balón que contiene la mezcla de reacción está conectado a una trampa con bisulfito sódico para reducir el bromo seguida de otra trampa con bicarbonato sódico para neutralizar el ácido bromhídrico formado. Una vez eliminado la mayor parte del bromo en exceso, se añade cloroformo a la mezcla de reacción y se filtra, obteniéndose un sólido blanquecino. El sólido se purifica mediante una digestión en hexano. Se obtiene un sólido blanco que se caracteriza por espectro de IR y $^1\text{H-RMN}$.³ El rendimiento de la reacción fue del 80 %.

4.5. Síntesis del bromuro de 1-[bis(2,3,4,5,6,-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(metiltrifenilfosfonio)benceno (8).

Este compuesto se sintetizó según estaba descrito en la literatura.³ Una



solución de 1-[bis(2,3,4,5,6,-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(bromometil)benceno **7** (3g; 3,66 mmol) y 1,5g (5,718 mmol) de trifenilfosfina en 210 ml de benceno se reflujo durante 20h. El producto resultante, que precipitó de la mezcla de reacción, se filtró y lavó con benceno diversas

veces. El disolvente se eliminó bajo presión reducida para dar lugar al producto puro que se identificó como el clatrato **8**: C_6H_6 mediante IR, UV-Vis y $^1\text{H-NMR}$.³ El rendimiento de la reacción fue del 92 %.

4.6. Síntesis del birradical (*E,E*)-*p*-divinilbenceno- β,β' -ileno bis(4-tetradecaclorotrifetilmetilo) (14).

Este compuesto se sintetizó según estaba descrito en la literatura⁴ con varias modificaciones para conseguir un buen rendimiento.

Se pone especial atención en que tanto el montaje de reacción como el disolvente estén completamente secos y en atmósfera de argón. Se añaden en un balón de tres bocas de 50 ml, 15 ml de tetrahidrofurano anhidro, justo acabado de destilar. Se elimina el oxígeno del disolvente realizando en atmósfera de argón tres

ciclos de congelación/descongelación. Al disolvente se añade el bromuro de fosfonio **8** (0,4328 g; 400,3 μmol). La suspensión blanca formada, se enfría con un baño de agua y hielo y se añade en atmósfera de argón y con agitación, *tert*-butóxido potásico (0,0583 g; 520,3 μmol) después se deja que la temperatura suba poco a poco hasta temperatura ambiente observando como la solución empieza a cambiar a un color amarillo y después a un color naranja característico del iluro derivado de **8**. Se mantiene a temperatura ambiente 25 minutos y se añade, a flujo constante, una solución de tereftalaldehído (0,0268 g; 200,1 μmol) en 8 ml de tetrahidrofurano anhidro durante 15 minutos. La solución obtenida se deja reaccionando durante 48 horas, adoptando durante este tiempo un color violeta cada vez más oscuro. Transcurrido este tiempo se añade hidróxido de tetrabutylamonio 40 % en agua 1,5M (1,07 ml; 1601,1 μmol) y se deja la mezcla de reacción 16 horas. Después se añade tetracloro-1,4-benzoquinona (0,4382 g; 1777,2 μmol) y se continúa agitando durante 4 horas. El disolvente se elimina en el rotavapor, y el producto se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando primero hexano como eluyente y después aumentando la polaridad con mezclas de hexano/diclorometano. El rendimiento de la reacción fue del 64 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2920, 1510, 1330, 1255, 960, 810, 800. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm (10^{-3} ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 295 (h), 339(33,1); 368 (h); 386 (57,0); 440 (20,7); 600 (3,2). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): $E_{\text{red}} = -0,16$; $E_{\text{ox}} = 1,70$. RPE (solución, tolueno/diclorometano 1/1) : $g = 2,0027$; $a_{(2\text{H})} = 0,92$ G; $a^{13}\text{C}_{\alpha} = 14,2$ G; $a^{13}\text{C}_{\text{arom}} = 6,4$; 5,9 G); $\Delta H_{\text{pp}} = 0,90$ G a 220 K.

4.7. Síntesis del birradical (*E,E*)-*p*-divinil(2,5-dioctiloxi)benceno- β,β -ileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (**15**).

El procedimiento sintético llevado a cabo para la obtención de este compuesto fue el mismo que se utilizó para el birradical **14**. Se partió de (0,2199g; 203,4 μmol) de **8** y de (0,0399 g; 102,31 μmol) del dialdehído **9**. El rendimiento de la reacción fue del 61 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2918, 1613, 1508, 1336, 1258, 1202. Análisis elemental; calc. (%) para $\text{C}_{64}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Cl}_{28}$: C (41,91); H (2,19); exp. C (42,12); H

(2,18). UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 321 (15,7); 368 (h); 388 (52,3); 418 (h); 509 (11,8); 680 (3,8). MALDI-TOF/MS: 1832 (M^+), 1762, 1725, 1693, 1654, 1618, 1580, 1469, 1431, 1406. Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): $E_{\text{red}} = -0,18$; $E_{\text{ox}} = 1,14$; 1,70. RPE (solución, tolueno/diclorometano: 1/1): $g = 2,0025$; $a_{(2\text{H})} = 0,88$ G; $a^{13}_{\text{C}\alpha} = 14,8$ G; $a^{13}_{\text{Carom}} = 6,5$; 5,4 G); $\Delta H_{\text{pp}} = 0,88$ G a 220 K.

4.8. Síntesis del birradical bis[2,5-dioctiloxi-*p*-fenilen(*E*-vinileno)]- β -*E*-vinileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (16) y del monorradical correspondiente (17).

El procedimiento sintético llevado a cabo para la obtención de este compuesto fue el mismo que se utilizó para el birradical **14** y **15**. Se partió de (0,1270 g; 117,47 μmol) de **8** y de (0,044 g; 58,73 μmol) del dialdehído **10**. El crudo de reacción se purificó dos veces mediante cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando cada vez primero hexano como eluyente y después aumentando la polaridad con mezclas de hexano/diclorometano. De la segunda columna, las primeras fracciones que eluyeron fueron el birradical **16** (15 %) y la segunda el monorradical **17** (40 %).

Birradical **16**. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2924, 1602, 1503, 1336, 1202. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 338 (21,1); 368 (sh); 389 (58,1); 434 (55,3); 547 (12,2); 757 (4,9). MALDI-TOF/MS ($\text{C}_{88}\text{H}_{78}\text{O}_4\text{Cl}_{28}$, P.M.: 2192,2 g/mol): 2192,9 (M^+). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): $E_{\text{red}} = -0,20$; $E_{\text{ox}} = 0,96$. RPE (solución, tolueno/diclorometano, 1/1): $g = 2,0022$; $a_{(2\text{H})} = 0,88$ G; $a_{(2\text{H})} = 0,34$ G; $a^{13}_{\text{C}\alpha} = 14,5$ G; $a^{13}_{\text{Carom}} = 6,2$; 5,1 G); $\Delta H_{\text{pp}} = 0,32$ G a 220 K.

Monorradical **17**. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2924, 1678, 1600, 1498, 1336, 1203. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 334 (20,9); 367 (sh); 390 (42,6); 427 (45,3); 542 (7,2); 745 (2,1). MALDI-TOF/MS ($\text{C}_{68}\text{H}_{77}\text{O}_5\text{Cl}_{14}$, P.M.: 1470.61 g/mol): 1470,0 (M^+). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): $E_{\text{red}} = -0,19$; $E_{\text{ox}} = 1,05$. RPE (solución, tolueno/diclorometano, 1/1): $g = 2,0020$; $a_{(\text{H})} = 1,80$ G; $a_{(\text{H})} = 0,70$ G; $a^{13}_{\text{C}\alpha} = 29,1$ G; $a^{13}_{\text{Carom}} = 12,7$; 10,2 G); $\Delta H_{\text{pp}} = 0,56$ G a 220 K.

4.9. Síntesis del birradical tris[2,5-dioctiloxi-*p*-fenilen(*E*-vinileno)]- β -*E*-vinileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (**18**) y del monorradical correspondiente (**19**).

El iluro derivado de **8** se genera de la misma forma que en las reacciones anteriores. Se partió de (0,1085 g; 100,3 μmol) de bromuro de fosfonio **8** y (0,0133 g; 118,57 μmol) de *tert*-butóxido potásico. Se añade, a flujo constante, una solución del dialdehído **11** (0,0505 g; 45,60 μmol) en 8 ml de tetrahidrofurano anhidro durante 15 minutos. La solución resultante se deja reaccionando durante 144 horas (6 días), adoptando con el tiempo un color verde oscuro. Se añade hidróxido de tetrabutilamonio 40 % en agua 1,5M (0,27 ml; 401,5 μmol) y se deja la mezcla de reacción 16 horas. Después se añade tetracloro-1,4-benzoquinona (0,1086 g; 441,63 μmol) y se continúa agitando durante 4 horas. El disolvente se elimina con el rotavapor, y el sólido resultante se purifica dos veces mediante cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando cada vez primero hexano como eluyente y después aumentando la polaridad con mezclas de hexano/diclorometano. Las primeras fracciones que eluyen de la segunda columna es el birradical **18** (15 %) y la segunda el monorradical **19** (53 %).

Birradical 18. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2921, 1594, 1504, 1337, 1259, 1202, 968, 816, 713, 668. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 341 (27,4); 369 (sh); 390 (61,5); 454 (78,7); 558 (sh); 778 (5,7). MALDI-TOF/MS ($\text{C}_{112}\text{H}_{114}\text{O}_6\text{Cl}_{28}$, P.M.: 2548,8 g/mol): 2549,5 (M^+). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): $E_{\text{red}} = -0,22$; $E_{\text{ox}} = 0,86$. RPE (solución, tolueno/diclorometano, 1/1): $g = 2,0022$; $a_{(2\text{H})} = 0,93$ G; $a_{(2\text{H})} = 0,36$ G; $a^{13}\text{C}_\alpha = 14,6$ G; $a^{13}\text{Carom} = 6,2$; 5,1 G); $\Delta H_{\text{pp}} = 0,36$ G a 220 K.

Monorradical 19: IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2921, 1675, 1594, 1504, 1338, 1202. Análisis elemental, calc (%) para $\text{C}_{92}\text{H}_{115}\text{O}_6\text{Cl}_{14}$: C (60,40); H (6,35); exp. C (60,24); H (6,43). UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm ($10^{-3} \epsilon$, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 339 (22,2); 368 (sh); 390 (44,2); 450 (72,1); 556 (h); 776 (2,6). MALDI-TOF/MS ($\text{C}_{92}\text{H}_{115}\text{O}_6\text{Cl}_{14}$, P.M.: 1829,3 g/mol): 1829,7 (M^+). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): $E_{\text{red}} = -0,20$; $E_{\text{ox}} = 0,93$. RPE (solución, tolueno/diclorometano, 1/1): $g = 2,0022$; $a_{(\text{H})} = 1,75$ G; $a_{(\text{H})} = 0,70$ G; $a^{13}\text{C}_\alpha = 28,9$ G; $a^{13}\text{Carom} = 12,7$; 10,2 G); $\Delta H_{\text{pp}} = 0,62$ G a 220 K.

4.10. Síntesis del birradical tetrakis[2,5-dioctiloxi-*p*-fenilen(*E*-vinileno)]- β -*E*-vinileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (20) y del monorradical correspondiente (21).

El birradical **20** se sintetizó en las mismas condiciones que el birradical **18**. Se partió de (0,1329 g; 122,86 μ mol) de **8** y de (0,060 g; 40,95 μ mol) del dialdehído **12**. El crudo de reacción se purificó dos veces mediante cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando cada vez primero hexano como eluyente y después aumentando la polaridad con mezclas de hexano/diclorometano. De la segunda columna, las primeras fracciones que eluyeron fueron el birradical **20** (11 %) y la segunda el monorradical **21** (42 %).

Birradical **20**. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2923, 1593, 1502, 1339, 1202. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm (10^{-3} (, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 369 (h); 389 (64,3); 462 (88,0); 579 (h); 780 (6,2). MALDI-TOF/MS ($\text{C}_{136}\text{H}_{154}\text{O}_8\text{Cl}_{28}$, P.M.: 2909,39 g/mol): 2909,7 (M^+). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): $E_{\text{red}} = -0,22$; $E_{\text{ox}} = 0,82$. RPE (solución, tolueno/diclorometano, 1/1): $g = 2,0024$; $a(2\text{H}) = 0,87\text{ G}$; $a(2\text{H}) = 0,37\text{ G}$; $a(^{13}\text{C}) = 14,1\text{ G}$; $a(^{13}\text{C}_{\text{arom}}) = 6,2; 5,3\text{ G}$; ($H_{\text{pp}} = 0,40\text{ G}$ a 220 K.

Monorradical **21**: IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2923, 1676, 1593, 1502, 1338, 1203. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm (10^{-3} (, $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 333 (h); 368 (h); 389 (46,1); 462 (84,4); 574 (h); 777 (2,3). MALDI-TOF/MS ($\text{C}_{116}\text{H}_{153}\text{O}_9\text{Cl}_{14}$, P.M.: 2187,7 g/mol): 2187,9 (M^+). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): $E_{\text{red}} = -0,20$; $E_{\text{ox}} = 0,83$. RPE (solución, tolueno/diclorometano, 1/1): $g = 2,0022$; $a_{(\text{H})} = 1,80\text{ G}$; $a_{(\text{H})} = 0,70\text{ G}$; $a(^{13}\text{C}_{\alpha}) = 29,0\text{ G}$; $a(^{13}\text{C}_{\text{arom}}) = 12,5; 10,1\text{ G}$; $\Delta H_{\text{pp}} = 0,65\text{ G}$ a 220 K.

4.11. Síntesis del birradical pentakis[2,5-dioctiloxi-*p*-fenilen(*E*-vinileno)]- β -*E*-vinileno bis(4-tetradecaclorotrifenilmetilo) (22) y del monorradical correspondiente (23).

El iluro derivado de **8** se genera de la misma forma que en las reacciones anteriores. Se partió de (0,08898 g; 82,26 μ mol) de bromuro de fosfonio **8** y (0,0212 g; 189,11 μ mol) de *terc*-butóxido potásico. Se añade el dialdehído **13** sólido (0,05992 g; 32,84 μ mol). La solución resultante se deja reaccionando

durante 144 horas (6 días), adoptando con el tiempo un color azul oscuro verdoso. Se añade hidróxido de tetrabutilamonio 40 % en agua 1,5M (0,44 ml; 657,6 μmol) y se deja la mezcla de reacción 16 horas. Después se añade tetracloro-1,4-benzoquinona (0.2425 g, 986.40 μmol) y se continúa agitando durante 4 horas. El disolvente se elimina con el rotavapor, y el sólido resultante se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando primero hexano como eluyente y después aumentando la polaridad con mezclas de hexano/diclorometano, y, posteriormente se realiza una capa fina preparativa. Se obtuvo el birradical **22** en un 15 % y el monorradical **23** en un 30 %.

Birradical **22**. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2925, 1597, 1500, 1340, 1202; UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm (10⁻³ (, M⁻¹·cm⁻¹): 334 (34,3); 369 (h); 389 (69,1); 475 (121,9); 585 (h); 782 (5,9). MALDI-TOF/MS (C160H192O10Cl28, P.M.: 3267,95 g/mol): 3268,8 (M⁺). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): E_{red} = -0,18; E_{ox} = 0,80. RPE (solución, tolueno/diclorometano, 1/1): g = 2,0023; a (2 H) = 0,90 G; a (2 H) = 0,38 G; a ¹³C(= 13,6 G; a (¹³Carom = 6,2; 5,4 G); (H_{pp} = 0,40 G a 230 K.

Monorradical **23**. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}): 2923, 1678, 1593, 1501, 1339, 1205. UV-Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm (10⁻³ (, M⁻¹·cm⁻¹): 333 (28,1); 368 (h); 390 (47,8); 473 (116,2); 582 (h); 780 (2,9). MALDI-TOF/MS (C140H191O11Cl14, P.M.: 2546,4 g/mol): 2546,0 (M⁺). Voltamperometría cíclica (CH_2Cl_2 , V vs Ag/AgNO₃): E_{red} = -0,18; E_{ox} = 0,78. RPE (solución, tolueno/diclorometano, 1/1): g = 2,0023; a (H) = 1,80 G; a (H) = 0,70 G; a ¹³C(= 29,3 G; a (¹³Carom = 12,5; 10,2 G); (H_{pp} = 0,69 G a 240 K.

5. CARACTERIZACIÓN DE LOS RADICALES Y DIALDEHIDOS 9-23.

5.1. Estudio por espectroscopía de UV-Vis.

Se han realizado espectros de UV-Vis de una concentración de alrededor de 1×10^{-4} M de los compuestos **9-23** en diclorometano y a temperatura ambiente, en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

5.2. Estudio electroquímico por Voltamperometría Cíclica.

El estudio electroquímico de los compuestos **9** a **23** se ha realizado en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente, con [(*n*-Bu)₄N]PF₆ (0,1 M) como electrolito soporte. Como patrón interno se ha utilizado el ferroceno.

Las condiciones óptimas son las siguientes: CH₂Cl₂ de calidad HPLC recién abierta, destilado sobre P₂O₅ unas horas antes de hacer la voltamperometría. El disolvente destilado se pasa bajo atmósfera de argón por una columna con alúmina básica activada a un matraz aforado de 25 ml que contiene el electrolito. Se utiliza como electrolito [(*n*-Bu)₄N]PF₆ de calidad electroquímica 99,9 % de pureza, en una concentración 0,1 M. Se desgasifica la disolución de fondo burbujando 5 minutos con argón y se realiza la voltamperometría con una ligera sobrepresión del mismo gas. Se utiliza hilo de platino como electrodos de trabajo y electrodo auxiliar, que se limpian por pirólisis antes de realizar el proceso. Como electrodo de referencia se utiliza uno de Ag/AgNO₃. La velocidad de barrido habitual es de 100 mV s⁻¹.

5.3. Estudio por espectroscopía de RPE.

Todos los espectros de RPE de los radicales **15** a **23** se han registrado en solución de tolueno/diclorometano (1:1) en el intervalo de temperaturas de entre 140 y 300 K. Para la adquisición de los espectros a baja temperatura (en solución congelada) se ha utilizado una concentración mayor que en la caracterización a temperaturas más altas.

6. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ANIONES DERIVADOS DE LOS RADICALES 14 A 23.

6.1. Obtención y caracterización *in situ* de los aniones por UV-Vis-NIR.

Se prepara bajo atmósfera de argón una disolución de entre 1×10⁻⁴ y 2,5×10⁻⁴ M del compuesto correspondiente (**14** a **23**), en CH₂Cl₂ destilado que contiene bromuro de tetrafenilfosfonio 0,1 M. Se transfieren 3 ml a una cubeta de cuarzo de 1 cm de camino óptico y se adquiere el espectro del producto neutro.

Después se introduce el cobre metálico en la cubeta y se van adquiriendo espectros periódicamente, hasta que finaliza el proceso.

6.2. Obtención y caracterización de los aniones radicales por RPE.

Se prepara bajo atmósfera de argón una disolución de alrededor de 5×10^{-4} M del compuesto birradicalario a estudiar, en diclorometano destilado conteniendo bromuro de tetrafenilfosfonio 0,1 M. Esta disolución se reduce con un hilo de cobre metálico y se sigue el proceso de reducción por UV-Vis-NIR. Se extrae un alícuota de la solución (~1 ml) poco después de haber alcanzado el máximo de la concentración de la especie de valencia mixta para asegurarse que no queda especie birradicalaria (activa en RPE) en la muestra, sino sólo especie de valencia mixta y algo de especie dianiónica (no activa en RPE). La disolución se desgasifica durante 2 minutos con un suave burbujeo de argón y se adquieren los espectros a distintas temperaturas utilizando el criostato de nitrógeno líquido.

7. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS FERROCENILOS 24-37.

7.1. En las especies neutras.

7.1.1. Determinación de las estructuras cristalinas por Rayos X.

Las medidas cristalográficas se han realizado a 233(2) K. A continuación se muestran las tablas con los datos cristalográficos y de obtención y refinamiento de las estructuras cristalinas de los compuestos **25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36** y **37**.

Compuesto	25	27	28
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₁₆ FeN ₂ O ₂	C ₁₉ H ₁₆ FeN ₂ O ₂	C ₂₃ H ₂₁ Fe ₂ N
Peso	360,19	360,19	423,11
Sistema cristalino	triclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>	<i>P2(1)/n</i>	<i>P2(1)/c</i>
Color del cristal	Rojo	Marrón	Marrón
a (Å)	5,8885(2)	5,9337(2)	7,5796(3)
b (Å)	14,2964(6)	30,9818(4)	10,2014(5)
c (Å)	19,9944(9)	8,601(1)	12,1212(5)
α (°)	105,869(2)	90,00	90,00
β (°)	93,290(2)	96,084(3)	104,213(2)
γ (°)	99,170(2)	90,00	90,00
V (Å ³)	1589,31(11)	1572,27(19)	908,55(7)
ρ _{calcd} (g cm ⁻³)	1,505	1,522	1,547
<i>F</i> (000)	744	744	436
Z	4	4	2
<i>R</i> , <i>F</i> (%)	0,0363	0,0355	0,0472
<i>R</i> , <i>wF</i> ² (%)	0,0857	0,0807	0,1296
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1,035	1,043	1,068

Compuesto	29	30	31
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₂ Fe ₂ N ₂	C ₂₂ H ₂₀ Fe ₂ N ₂	C ₂₄ H ₂₄ Fe ₂ N ₂
Peso	474,16	424,1	452,15
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>C2/c</i>	<i>P2(1)/c</i>	<i>P2(1)/n</i>
Color del cristal	marrón	rojo-marrón	marrón
a (Å)	20,5134(3)	7,5840(2)	10,4505(4)
b (Å)	9,9522(2)	10,0367(3)	7,7579(2)
c (Å)	9,9596(4)	12,1367(4)	12,7474(5)
α (°)	90,00	90,00	90,00
β (°)	106,986(2)	105,843(2)	108,462(2)
γ (°)	90,00	90,00	90,00
V (Å ³)	1944,59(9)	888,73(5)	980,29(6)
ρ _{calcd} (g cm ⁻³)	1,620	1,585	1,532
<i>F</i> (000)	976	436	468
Z	4	2	2
<i>R</i> , <i>F</i> (%)	0,0240	0,0246	0,0267
<i>R</i> , <i>wF</i> ² (%)	0,0592	0,0626	0,0631
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1,063	1,081	1,065

Compuesto	32	33	35
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₁₅ FeNS	C ₂₈ H ₂₀ FeN ₂ S ₂	C ₂₈ H ₂₀ FeN ₂ S ₂
Peso	345,23	504,43	504,43
Sistema cristalino	monoclínico	ortorrómbico	monoclínico
Grupo espacial	<i>P2(1)/n</i>	<i>P2(1)2(1)2(1)</i>	<i>P2(1)</i>
Color del cristal	rojo-naranja	rojo	naranja
a (Å)	5,9159(2)	9,6213(5)	5,8139(2)
b (Å)	13,2354(4)	11,3598(3)	9,9003(7)
c (Å)	19,4679(6)	20,1467(7)	18,8150(9)
α (°)	90,00	90,00	90,00
β (°)	92,399(2)	90,00	90,824(4)
γ (°)	90,00	90,00	90,00
V (Å ³)	1522,99(8)	2201,96(15)	1082,87(10)
ρ _{calcd} (g cm ⁻³)	1,506	1,522	1,547
F (000)	712	1040	520
Z	4	4	2
R, F (%)	0,0337	0,0666	0,0473
R, wF ² (%)	0,0649	0,0927	0,1021
Bondad del ajuste en F ²	1,039	1,056	1,130

Compuesto	36	37
Fórmula empírica	C ₂₃ H ₁₉ Fe ₂ NS	C ₃₁ H ₂₇ Fe ₂ N O
Peso	453,15	541,24
Sistema cristalino	ortorrómbico	monoclínico
Grupo espacial	<i>Pccn</i>	<i>P2(1)/n</i>
Color del cristal	rojo	naranja
a (Å)	15,9341(3)	11,3545(4)
b (Å)	18,7785(4)	10,8175(6)
c (Å)	12,2969(3)	18,725(1)
α (°)	90,00	90,00
β (°)	90,00	92,667(3)
γ (°)	90,00	90,00
V (Å ³)	3679,46(14)	2297,45(19)
ρ _{calcd} (g cm ⁻³)	1,636	1,565
F (000)	1856	1120
Z	8	4
R, F (%)	0,0343	0,0418
R, wF ² (%)	0,0649	0,0711
Bondad del ajuste en F ²	1,086	1,042

7.1.2. Cálculos Teóricos.

La optimización geométrica a nivel DFT se realizó con el paquete Spartan'02 [Spartan'02, build 119, Wavefunction Inc., Irvine, CA]. En los compuestos neutros **24** a **28** se realizó una optimización preliminar al nivel semiempírico PM3(d) y la geometría optimizada se refinó por DFT.^{5,6} Este último ha resultado idóneo en la reproducción de geometrías experimentales del estado fundamental y de barreras rotacionales en ferrocenos.⁷ Tanto en los compuestos neutros como en las especies oxidadas se han utilizado para el estudio de estados excitados y del modelo de transiciones electrónicas de UV-Vis-NIR, métodos de "Time-dependent DFT" (TDDFT) contenidos en el programa Gaussian 98.⁸

7.1.3. Espectroscopía UV-Vis.

Todos los espectros de UV-Vis de los compuestos neutros se han realizado de soluciones de alrededor de 1×10^{-4} M de los compuestos en diclorometano, a temperatura ambiente. Se han utilizado cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

7.1.4. Caracterización electroquímica por Voltamperometría Cíclica.

El estudio electroquímico de los compuestos **24** a **37** se ha realizado* en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, con $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{ClO}_4$ (0,1 M) como electrolito soporte, utilizando un electrodo de Pt como electrodo de trabajo y como electrodo de referencia el de calomelanos (ECS). Como patrón interno se ha utilizado el decametilferroceno (DMFc).

7.2. En las especies oxidadas.

7.2.1. Celda electroquímica. Método general de oxidación cronoamperométrica seguida de análisis por UV-Vis-NIR; (Espectroelectroquímica).

Se diseñó una celda electroquímica lo más pequeña posible con el objetivo de minimizar el volumen de la solución a estudiar (5-10 ml). El electrodo de trabajo

* Las voltamperometrías se han realizado en el ICMAB y en la Universidad de Murcia.

de la celda es de hilo de platino, en forma de malla. El electrodo auxiliar es un hilo de platino, separado por una placa de vidrio poroso del resto de la disolución. El electrodo de referencia usado es Ag/AgNO₃. El disolvente utilizado en todos los experimentos es diclorometano (Aldrich, calidad HPLC, estabilizado) destilado y pasado por alúmina básica activada. El electrolito utilizado ha sido hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (FLUKA), de calidad electroquímica, > 99%. El potencióstato es el mismo que el utilizado para realizar las voltamperometrías (Potencióstato-galvanostato 263 A de EG&PAR).

En general para cada experimento, se prepara una disolución 0,15 M del electrolito, en atmósfera de argón. Esta disolución se transfiere en atmósfera de argón a un matraz Erlenmeyer que contiene una cantidad conocida del compuesto a estudiar. La mezcla se transfiere a la celda electroquímica en ausencia de aire mientras se mantiene en agitación y se desgasifica con burbujeo de argón durante 5 minutos. Durante el experimento se mantiene sobrepresión de argón muy suave y una agitación constante. El potencial aplicado es de unos 120 mV por encima del potencial de oxidación de la molécula (obtenido de la realización de una voltamperometría cíclica en el mismo sistema, previamente al experimento), para obtener la especie oxidada en proporción cuantitativa (> 99%). Se extraen alícuotas cada 0,1 ó 0,3 electrones extraídos por molécula hasta que el sistema está totalmente oxidado, las cuales se van analizando por UV-Vis-NIR. La extracción de muestra se lleva a cabo con una jeringa en atmósfera de argón. Se transfiere la muestra a una cubeta de cuarzo de 1 mm de camino óptico, con argón en su interior y se adquiere el espectro. El blanco se hace con la misma disolución con la que se ha disuelto el compuesto deseado para realizar la cronoamperometría (0.15 M de electrolito en CH₂Cl₂).

7.2.2. Espectroelectroquímica de los compuestos 24-37.

La espectroelectroquímica de todos los compuestos se ha realizado utilizando como disolvente CH₂Cl₂, y [(*n*-Bu)₄N]PF₆ (0,15 M) como electrolito soporte. El potencial aplicado es de unos 120 mV por encima del potencial de oxidación de la molécula. Los espectros de absorción se registraron en función de la corriente pasada, calculando el número teórico de electrones (*n*) extraídos ($0 \leq n$

≤ 1) por molécula, en el caso de los compuestos monoferrocenilos y de ($0 \leq n \leq 2$) electrones extraídos por molécula en los compuestos biferrocenilos. Los espectros de UV-Vis-NIR se han realizado en una cubeta de cuarzo de 1 mm de camino óptico.

7.2.2.1. Compuestos 24 a 28 y 30 a 37.

La espectroelectroquímica realizada en los compuestos **24** a **28** se hizo con soluciones de una concentración de alrededor de $2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$. La espectroelectroquímica de **30** y **31** se realizó en soluciones de una concentración de $3,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ del compuesto. La espectroelectroquímica de **32** a **35** se realizó en soluciones de una concentración de entre $3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ y $4,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$. La espectroelectroquímica de **36** se realizó en soluciones de una concentración de alrededor de $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ del compuesto. La espectroelectroquímica de **37** se realizó en soluciones de una concentración de alrededor de $3,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ del compuesto.

7.2.2.2. Compuesto 29.

La insolubilidad de **29** no permite obtener una concentración exacta. Para realizar el experimento, la metodología seguida ha sido la siguiente: se pesaron unos miligramos exactos del producto (más de los que se necesitaban para la concentración que se quería alcanzar), se disolvieron en una disolución de diclorometano con $[(n\text{-Bu})_4\text{N}] \text{PF}_6$ (0,15 M) como electrolito soporte, en un aparato de ultrasonidos y se filtró la disolución resultante. El filtrado resultante se introdujo en un matraz aforado y se enrasó a un volumen exacto conocido. De esta disolución se hizo un espectro de UV-Vis-NIR. Se empieza la oxidación del primer ferroceno fijando el potencial de oxidación a unos 120 mV por encima del primer potencial de oxidación (obtenido de la voltamperometría cíclica realizada justo antes de la oxidación), para obtener la especie de valencia mixta en proporción cuantitativa (>99 %). Se oxidó el compuesto hasta que la intensidad de corriente registrada fue de menos del 10 % de la inicial. De esta solución se registró el UV-Vis-NIR. A partir de las leyes de Faraday $Q = n F N$, sabiendo la carga Q , el número de electrones que ha pasado (n) y la constante F sabemos el número de moles que hay

en la disolución, conociendo el volumen exacto de la disolución, y así podemos estimar la concentración de dicha disolución. Podemos calcular los coeficientes de extinción molar de las bandas tanto del compuesto de valencia mixta como del neutro. Después se siguió con la oxidación del segundo ferroceno, con la misma metodología, y se obtuvo así el espectro de UV-Vis-NIR del compuesto totalmente oxidado con las correspondientes ϵ de sus bandas. Este proceso se realizó cinco veces para ver si se reproducían los resultados obtenidos y hacer una media de los valores de ϵ encontrados.

7.2.3. Cálculos teóricos.

7.2.3.1. En los compuestos 24 a 28.

Ver apartado 7.1.2.

Los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares de los compuestos 1,4-diferrocenil-1,3-butadieno y **28** se han realizado por DFT-B3LYP/3-21G*, mientras que el cálculo realizado para el compuesto 36 se hizo a nivel de B3LYP/6-311G** con el método NBO, "Natural Bond Orbital".

7.2.4. Caracterización por RPE de las especies oxidadas.

Las especies **24**⁺a **27**⁺ se han obtenido por oxidación química de los compuestos neutros, utilizando 1 equivalente de I₂, en una solución de diclorometano/tolueno 1:1, y/o por oxidación electroquímica en CH₂Cl₂, con [(*n*-Bu)₄N]PF₆ (0,15 M) como electrolito soporte, añadiendo el mismo volumen de tolueno para disponer de una solución 1:1 de diclorometano/tolueno, mezcla que forma un buen vidrio a bajas temperaturas.

Las especies **28**⁺I₃⁻ y **28**²⁺(I₃⁻)₂ se han obtenido por oxidación con 1 y 2 eq de I₂, respectivamente, en tolueno/CH₂Cl₂ (1:1).

Las especies de valencia mixta y dioxidada derivadas de **29**, **30** y **31** se generaron electroquímicamente en CH₂Cl₂, con [(*n*-Bu)₄N]PF₆ (0,15 M) como electrolito soporte. Se añadió el mismo volumen de tolueno para disponer de una solución 1:1 de diclorometano/tolueno.

Los compuestos oxidados 32^{+} a 36^{+} y 36^{2+} se generaron electroquímicamente en CH_2Cl_2 , con $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{PF}_6$ (0,15 M). La caracterización se llevó a cabo de la solución de 32^{+} , 34^{+} , 36^{+} y 36^{2+} en diclorometano o en diclorometano/tolueno (33^{+} y 35^{+}), a 77 K en un dedo dewar de nitrógeno líquido.

7.2.5. Caracterización de las especies de valencia mixta en estado sólido 28^{+}I_3^{-} y $37^{+}\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$ por UV-Vis-NIR.

La caracterización de 28^{+}I_3^{-} y $37^{+}\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$ por espectroscopía de UV-Vis-NIR se ha realizado en pastilla de KBr (100 mg de KBr seco, con 1 mg de 28^{+}I_3^{-} y $37^{+}\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$, respectivamente), utilizando como referencia una pastilla de KBr puro (100 mg).

7.3. Estudio del reconocimiento y transporte de cationes metálicos.

7.3.1. Estudio por UV-Vis-NIR de la complejación y descomplejación inducida electroquímicamente, del compuesto 29.

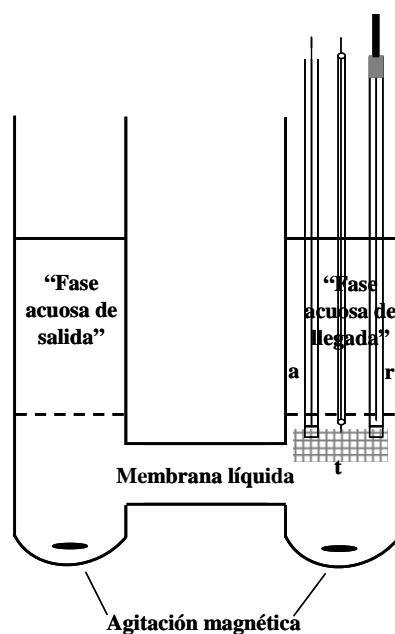
Se añadieron dos equivalentes de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ a una solución del compuesto **29** en CH_2Cl_2 , con $[(n\text{-Bu}_4)\text{N}]\text{PF}_6$ (0,15 M) como electrolito soporte, para obtener el ferrocenofano complejoado $29 \cdot 2\text{Mg}^{2+}$, que muestra un color violeta oscuro. Este complejo se oxidó con un potencial constante de +1,0 V vs Ag/AgNO_3 hasta que la oxidación fue completa, volviéndose la solución de un color amarillento. Después, la solución se redujo completamente aplicando un potencial de +0,35 V vs Ag/AgNO_3 y se obtuvo el mismo espectro que el inicial (el del compuesto complejoado) así como el color violeta intenso inicial.

Para estudiar la reversibilidad del proceso se realizaron una serie de ciclos de oxidación/reducción registrándose el espectro UV-Vis-NIR en cada paso.

7.3.2. Estudio de la capacidad de transporte de cationes Mg^{2+} del compuesto 29.

Se diseñó una celda en forma de H construida especialmente para realizar este estudio, Esquema 1. En la celda hay tres partes claramente diferenciadas, una “fase de salida” que consiste en una solución 0,6 M de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en agua ultrapura. Otra fase que es la fase orgánica o membrana líquida con una solución de 0,8-1,5

mM del compuesto **29** en CH_2Cl_2 y 0,1 M de $[(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6]$, como electrolito soporte. Y, finalmente, una “fase de llegada” que es sólo agua ultrapura. En el brazo derecho de la celda hay un sistema de tres electrodos que nos permite realizar la oxidación de la solución que constituye la membrana. El electrodo de trabajo, consiste en una pequeña red de platino y la parte del hilo del electrodo que atraviesa la fase acuosa está protegido por un tubo de teflón. El electrodo auxiliar es un hilo de platino que está aislado mediante un compartimiento con una placa de vidrio poroso. El electrodo de referencia es de Ag/AgNO_3 . En todo el transcurso del experimento se mantuvo una agitación constante en cada brazo de la celda de alrededor de unas 400 rpm. Se fueron extrayendo alícuotas regularmente de la “fase de llegada” y se midió la concentración de iones magnesio transportados utilizando Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma (ICP-OES).



Esquema 1

8. BIBLIOGRAFÍA.

1. A. Ibáñez Paniello, *Tesis doctoral* **1972**, Universitat de Barcelona, departament de Química Orgánica.
2. M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibáñez, J. Pujadas, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 259.
3. M. Ballester, J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2472.
4. C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, *1*, 240.
5. a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41. b) W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
6. a) A. Berces, T. Ziegler, L. Fan, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1584. b) A. Berces, T. Ziegler, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *182*, 41. c) U. Hohm, D. Goebel, S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 328. d) C. A. Morrison, S. F. Bone, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, F. Parsons, R. A. Coxall, S. Fraser, J. A. S. Howell, P. C. Yates, N. Fey, *Organometallics* **2001**, *20*, 2309.
7. a) A. Berces, T. Ziegler, L. Fan, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1584. b) A. Berces, T. Ziegler, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *182*, 41. c) U. Hohm, D. Goebel, S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 328. d) C. A. Morrison, S. F. Bone, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, F. Parsons, R. A. Coxall, S. Fraser, J. A. S. Howell, P. C. Yates, N. Fey, *Organometallics* **2001**, *20*, 2309.
8. Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L.

Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.