

Dirradicales: Moléculas “rotas”

Juan Casado

Resumen: Este artículo describe la naturaleza y propiedades electrónicas de dirradicales tipo kékulé con dos perspectivas principales: i) la formación del dirradical como producto de la ruptura secuencial de un enlace químico; y ii) la relación entre el carácter dirradical y el gap singlete-triplete (la magnitud observable o medible) a través de dos parámetros cuánticos, U (relacionado con la repulsión electrónica) y tab (relacionado con la estabilización por deslocalización electrónica). La relevancia de estos dirradicales se describe en el contexto de dirradicales análogos como los no-kékulé y los generados en estructuras antiaromáticas. Se describen 7 familias de oligómeros cuyo punto estructural común es la presencia de núcleos quinoides claves para la formación de las estructuras dirradialarias por ganancia de aromaticidad. El artículo concluye con la explicación del reciente interés de estas “moléculas rotas” en el campo de la electrónica orgánica.

Palabras clave: Dirradicales, índice dirradical, gap singlete-triplete, estructuras quinoides, electrónica orgánica.

Abstract: This article describes the nature and electronic properties of kékulé dirradicals from two main perspectives: i) the dirradical as the result of the sequential rupture of a chemical bond; and ii) the connection between the dirradical character and the singlet-triplet (observable magnitude) gap by means of two mechano-quantum parameters, U (related with the electronic repulsion) and tab (due to the electronic delocalization). The relevance of these dirradicals is addressed in the context of other dirradicals, such as non-kékulé and antiaromatic dirradicals. 7 families of oligomers are presented all of them sharing quinoidal core which promotes the formation of the dirradical by recovery of aromaticity. The paper closes with the explanation of the recent interest of these broken molecules in the field of organic electronics.

Keywords: Kekulé dirradicals, dirradical index, singlet-triplet gap, quinoidal oligomers, organic electronics.

INTRODUCCIÓN

El enlace químico^[1] es el objeto central de la Química y es exclusivo de nuestra disciplina científica. Uno de los enlaces químicos más “simples” es el que se establece entre dos átomos de hidrógenos. El enlace químico en el hidrógeno molecular, H_2 ,^[2] se forma cuando existe una región entre los núcleos de contorno de potencial constante en la cual las componentes de energía potencial y cinética se minimizan por contracción atómica la primera, y por deslocalización de los electrones en la región internuclear, la segunda (i.e., teorema del virial). En relación a esta descripción del enlace químico, uno de los tópicos “joya” de la Química Cuántica es acerca de



J. Casado

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias,
Universidad de Málaga-Andalucía Tech,
Campus de Teatinos s/n 29071 Málaga, España
C-e: casado@uma.es

Recibido: 27/08/2019. Aceptado: 25/11/2019.

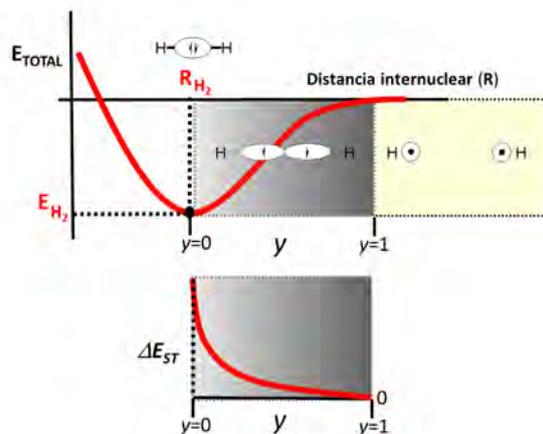


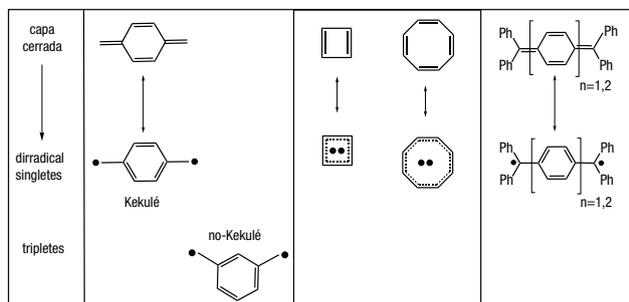
Figura 1. Curva de energía total de formación de la molécula de hidrógeno en función de la distancia inter-nuclear y correlación con el índice dirradical, y , y la diferencia de energía singlete triplete, ΔE_{ST} , definida como $\Delta E_{ST} = |E_s - E_t|$

la naturaleza del enlace químico en la molécula ión de H_2 , H_2^+ , y sobre la dicotomía entre las contribuciones de energía cinética y potencial a la estabilidad del ion molecular.^[3] Si desde la situación estable del H_2 distanciamos los dos átomos de hidrógeno, existe una región de separación desde el mínimo (R_{H_2} en la Figura 1) hasta la disociación completa, en la que el enlace se debilita progresivamente. En esta región (zona gris, Figura 1) el

sistema diatómico define un *dirradical* e incrementa su carácter dirradicalario según se elonga el enlace sigma.

De acuerdo con la IUPAC,^[4] la definición de *dirradical* es: “molecular species having two unpaired electrons, in which at least two different electronic states with different multiplicities, electron-paired (*singlet state*) or electron-unpaired (*triplet state*), can be identified” (o “especie molecular con dos electrones desapareados cuya interacción da lugar a estados electrónicos de distinta multiplicidad”). El oxígeno molecular, o dirradicales centrados en átomos como los nitrenos y carbenos (inestables debido a la desestabilización cinética del confinamiento) son de incuestionable importancia en Química. Otros dirradicales de gran relevancia son los ligados a moléculas anti-aromáticas (Esquema 1). En este sentido, la naturaleza del enlace π ha representado un crisol de teorías y experimentos de todo tipo en Química. La primera aproximación relevante al enlace π , y a las moléculas con múltiples enlaces π , la hace la Química Cuántica y la teoría de Hückel que desemboca en la comprensión de la estructura del benceno y el concepto de aromaticidad. Antes y después del benceno, en la serie de anulenos cíclicos, se sitúan el ciclo-butadieno y el ciclo-octa-tetraeno, típicos ejemplos de moléculas anti-aromáticas, en cuyas estructuras planas de mayor simetría, una forma estable de acomodar los electrones *pz* es como dirradical^[5] (Esquema 1). Todos estos dirradicales son inestables y su comprensión representa un apasionante capítulo de la Teoría de Enlace en Química, y su detección un magnífico desafío experimental.

La IUPAC también reserva el término dirradicaloide^[4] (“diradicaloid” o “diradical-like”) a lo que aquí denominamos simplemente dirradical dado que su definición es: “a species in which the two radical centers interact significantly” o “especie química con dos radicales entre los cuales existe una interacción relevante”. Ambos términos, dirradical y dirradicaloide, pueden usarse indistintamente en este artículo. Así, dirradicales que sean suficientemente “estables” y que se presten a análisis experimental van a ser intrínsecamente diferentes a los anteriores, es decir, necesitaremos disponer de dirradicales deslocalizados: en concreto, los tipos Kekulé (Esquema 1).^[6] Lógicamente, éstos fueron los primeramente descritos en la literatura. En este artículo nos centraremos en los dirradicales kekulenianos



Esquema 1. Dirradicales típicos de hidrocarburos aromáticos tipo Kekulé o deslocalizados tales como el hidrocarburo de Thiele ($n = 1$) o el de Tschitschibabin ($n = 2$), junto a un hidrocarburo no-Kekulé o localizado. También se muestran dirradicales de compuestos anti-aromáticos (ciclo-butadieno y ciclo-octatetraeno)

dada la relación directa con la naturaleza del enlace químico. En el Esquema 1 se muestran algunos de estos, tales como los dirradicales de la molécula de Tschitschibabin^[7] y de Thiele^[8] que constituyen momentos de la síntesis química de indudable brillantez. El estudio de dirradicales no-Kékulé también representa un bonito capítulo del descubrimiento del ferromagnetismo en moléculas orgánicas, pero dado que su estado fundamental electrónico es de alto espín (triplete) no representan moléculas con relación directa a la formación o ruptura de enlaces π .

En estos casos paradigmáticos de dirradicales tipo Kékulé es evidente que la fuerza promotora del dirradical es la ganancia de aromaticidad en los bencenos centrales. Consideraciones energéticas aparte, la estructura capa cerrada de la molécula de Thiele tiene 4 dobles enlaces relevantes, mientras que en la forma dirradical, solamente 3. Por ello, este tipo de moléculas representa ejemplos que abren la puerta a indagar en la naturaleza del enlace químico (formación y ruptura de enlaces π). He aquí la inspiración del título del presente artículo en el que los enlaces se rompen para dar lugar a “otras” moléculas con nuevas propiedades. Estas moléculas rompen o “descorchan” sus enlaces para mostrarnos sus mejores “aromas” moleculares, aromas a dirradical. A continuación, describiremos la estructura física de estos dirradicales y veremos las claves de su utilidad que, además de la perspectiva conceptual ya descrita, es fascinante en el área de electrónica orgánica y en el diseño de nuevos materiales funcionales.

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE UN DIRRADICAL: ÍNDICE DIRRADICAL

La Figura 1 muestra como la región dirradicalaria de disociación de H_2 es amplia y engloba desde la distancia de enlace (RH_2), donde el carácter dirradical es nulo, hasta la región de total disociación donde el carácter dirradical es máximo. En este caso el carácter dirradical, que cuantificaremos con el índice dirradical^[9] y designaremos por “ y ”, variará continuamente desde $y = 0$ para la situación de capa cerrada a $y = 1$ que es cuando los átomos de hidrógenos son independientes. Esta definición y discusión es extrapolable a las moléculas de Thiele y de Tschitschibabin, con uno y dos bencenos entre los centros dirradicalarios, respectivamente: la intuición química nos dice que dichos dirradicales son *distintos*, $y_{thiele} \neq y_{tschitschibabin}$ (distinta distancia de separación entre electrones desapareados y diferente geometría del puente que los separa), pero *comparables* pues pertenecen a moléculas constitucionalmente análogas. Por ello, cuando se estudian series de moléculas ideadas como las de Thiele y Tschichibabin (en general nos referiremos a oligómeros quinoideos como en el Esquema 1), el análisis de la variación de y en dichas series de moléculas análogas nos abre la puerta a discutir la progresiva y secuencial ruptura de enlaces π . Mientras que el índice dirradical es un objeto teórico, el observable experimental más relacionado es la diferencia de energía entre el singlete fundamental y el primer estado excitado triplete, o ΔE_{ST}

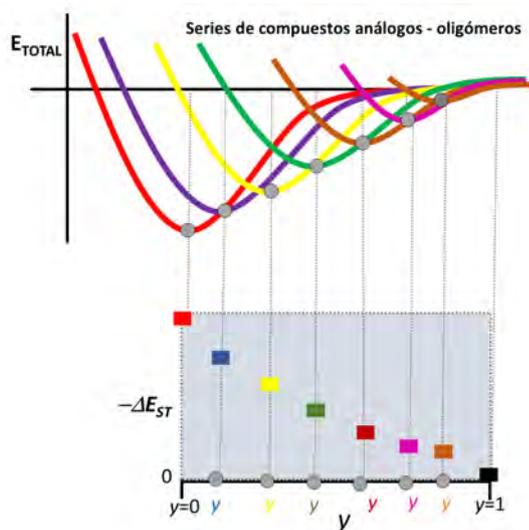


Figura 2. Curvas de energía total para oligómeros quinoides de tamaño creciente. Cada molécula se caracteriza por el mínimo en dicha curva, al que le corresponde un valor de ΔE_{ST} y de y

(muchos autores en castellano también se refieren al estado singlete como singlete). La Figura 2 muestra la evolución de ΔE_{ST} para distintas moléculas de una serie de oligómeros quinoides análogos, cada una con un diferente y y donde la evolución de $\Delta E_{ST}/y$ va a dar cuenta de la evolución del enlace π que se fractura.^[10]

El índice dirradical también da cuenta del efecto de correlación electrónica (entre los electrones desapareados), concepto muy usado en Física, y que es mayor cuanto mayor es y . En detrimento de su utilidad está el hecho de que es un parámetro totalmente teórico (su definición debida a Yamaguchi^[10]) y su traducción en parámetros experimentales no es trivial. En este artículo dicho índice lo relacionamos con otro parámetro que sí es observable y medible como es el gap singlete-triplete (ΔE_{ST} , ver Figura 1): ΔE_{ST} varía desde cero cuando $y = 1$ (los electrones actúan independientemente y no existe diferencia de energía entre estados de alto y bajo espín) a un valor finito que dependerá de cada molécula. En el caso del H_2 de la Figura 1, ΔE_{ST} será cercano a su energía de disociación (el estado triplete del H_2 es disociativo) mientras que en el caso de dirradicales como los de los de Thiele y Tschitschibabin, ΔE_{ST} estará asociado a la energía de ruptura de un enlace π .

Es interesante notar que mientras que la disociación progresiva del enlace σ en la molécula de H_2 es un experimento teórico, en el caso de las moléculas Thiele y Tschitschibabin, el experimento de separar paso a paso los electrones de un enlace π es "real" pues disponemos de una fuerza motriz progresivamente creciente (número de unidades crecientes de bencenos quinoides y su ganancia de aromaticidad) que provoca la secuencial ruptura del enlace (mayor número de unidades quinoides implica una separación mayor de los electrones y mayor y). El diseño de series oligoméricas con unidades repetitivas de anillos quinoides nos va a dar la oportunidad de fotografiar la excisión secuencial del enlace π y sus implicaciones estructurales y electrónicas. Existen

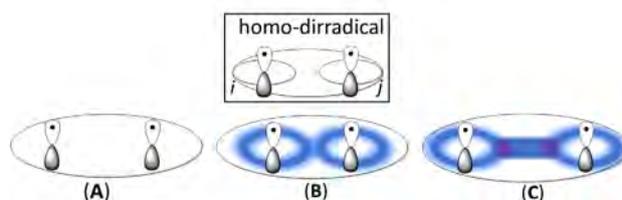


Figura 3. Homo-dirradical con los electrones desapareados, i y j , contenidos cada uno en un orbital p_z . Visualización gráfica de los casos: (A) sin repulsión electrónica entre los electrones desapareados, (B) con repulsión electrónica y (C) con repulsión y correlación electrónica entre ambos a través del puente de conexión

numerosas series oligoméricas quinoides con carácter dirradical variable. En este artículo se van a mostrar algunas de las series de moléculas estudiadas por el autor en los últimos años. Previo a esto, se introducirá su estructura física y, después, se discutirán algunas de sus aplicaciones.

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE UN DIRRADICAL: ENERGÉTICA

Un homo-dirradical, formado por dos átomos iguales con dos electrones desapareados, es el caso más simple para describir la estructura electrónica de un dirradical (ver Figura 3). Por ello, tomamos como referencia la configuración electrónica con los dos electrones desapareados.

El modo de combinar dos electrones en dos orbitales considerando su espín nos da lugar a 6 posibles funciones de onda. De estas, 4 se obtienen directamente, mientras que las otras dos requieren combinaciones lineales simétrica y antisimétrica. El resultado es la aparición de 6 estados que dan lugar a 4 términos electrónicos, 3 singletes y 1 triplete (formado por 3 estados). En estos estados, existen varias contribuciones a la energía total. En primer lugar, la interacción núcleos-electrón desapareado (en ausencia del otro electrón desapareado y que contiene las contribuciones de energía potencial y cinética), y se representa por h (energía del sistema mono-electrónico, Figura 4). Si obviamos la repulsión electrónica entre los dos electrones en cuestión (hamiltoniano de orden cero, $H = H^0$) entonces los 6 estados son degenerados, de energía $2h$ (Figura 4A).

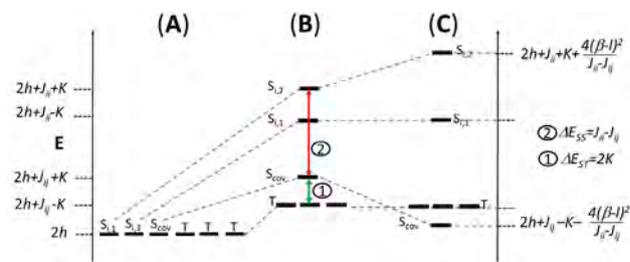


Figura 4. (A) 6 estados (3 singletes y 3 tripletes) de un dirradical sin repulsión electrónica entre los electrones desapareados; (B) con repulsión electrónica donde J es la repulsión electrónica total (J_i entre los electrones en distintos orbitales, y J_j entre los dos electrones en el mismo orbital, $J_i < J_j$) y K la repulsión electrónica en la zona de solapamiento. (C) con repulsión electrónica y correlación electrónica debida al acoplamiento con o a través de un puente. Los términos β y l son las repulsiones entre las zonas coloreadas que es la situación típica de dirradicales tipo Kekulé

Si consideramos la repulsión electrónica (hamiltoniano de primer orden, $H = H^0 + 1/r_{ij}$) sólo entre los electrones desapareados, las integrales de Coulomb J y de intercambio K son no nulas y asumiendo que $J_{ij} = J_{ji} < J_{ii} = J_{jj}$ entonces se rompe la degeneración (J_{ij} da cuenta de la repulsión coulombica entre los electrones desapareados en diferentes orbitales mientras que las J_{ii} y J_{jj} resulta de la ocupación del mismo orbital). En este escenario, K da cuenta de la fracción de la repulsión electrónica entre dichos electrones como resultado de que deben ser indistinguibles frente al intercambio, o de otro modo, al considerar sus espines. Debido a ello, ésta disminuye entre electrones del mismo espín (triplete, hueco de Fermi), y aumenta equivalentemente en el singlete. De este modo surge el diagrama de cuatro términos (habitualmente conocido como de cuatro estados, al que así nos referiremos en lo que sigue), compuesto de 1 triplete y 3 singletes todos de diferente energía (Figura 1B).^[11] Ésta es la disposición energética habitual en dirradicales moleculares tipo no-kekulé, y obedecen a la regla de Hund de máxima multiplicidad. Se deduce que ΔE_{ST} equivale a $\Delta E_{ST} = 2K$. Como se indicó en la Introducción, los dirradicales tipo no-kekulé se caracterizan por no tener interacción más allá de la coulombica por lo que la consideración de la repulsión electrónica siempre favorecerá la configuración de máxima multiplicidad (el triplete en el caso de dirradicales).

La situación es diferente en el caso de los dirradicales tipo kekulé. Para describirlos tomamos una segunda corrección del hamiltoniano que dé cuenta de la existencia de correlación electrónica (interacción de configuraciones). Esta situación es típica en dirradicales conectados adecuadamente por un puente molecular (Figura 4C). En este caso, la repulsión electrónica entre los electrones desapareados en el singlete disminuye gracias a la existencia de zonas de solapamiento (Figura 3C, zonas sombreadas) en las que la correlación electrónica reduce la repulsión. Comoquiera que el singlete es el único estado viable para dicha interacción de configuraciones (consideraciones de simetría molecular), éste se estabiliza respecto al triplete (no se afecta), produciéndose la inversión del orden de estados respecto al caso de la Figura 4B; así, el estado fundamental, ahora, es de naturaleza singlete (esto supone un caso especial de violación de la regla de Hund de máxima multiplicidad). Esta situación es análoga a la existencia de un enlace químico indirecto entre los electrones desapareados del dirradical a través del puente molecular que los conecta. Por ello, se le denomina estado singlete dirradical covalente (S_{cov} en Figura 4). Cuando este enlace "indirecto" se fortalece, el triplete se desestabiliza en paralelo y , en el caso último con solapamiento directo entre los orbitales, la configuración del estado fundamental es singlete capa cerrada (los dos electrones ahora ya se aparean para ocupar la misma región de espacio). Mientras que



Figura 5. Correlación electrónica y doble polarización de espín, DSP

el singlete covalente describe el estado fundamental, uno de los otros estados excitados singletes denominados iónicos ($S_{ion,1}$ y $S_{ion,2}$), también se reorganiza energéticamente como resultado de la correlación electrónica, dando lugar a una particular distribución energética de estados excitados singletes característica de dirradicales tipo Kekulé en la Figura 4C. Un modo cualitativo de ver la inversión del estado fundamental de triplete a singlete es a través del mecanismo de polarización de espín (doble polarización de espín)^[12] que representa la interacción de configuraciones en el estado singlete con el puente molecular entre los radicales: así vemos gráficamente (Figura 5) que el singlete se estabiliza doblemente por deslocalización respecto al triplete.

El final de esta sección se dedica a describir cuantitativamente la relación entre ΔE_{ST} e y en la Figura 6 en el contexto del modelo de dos sitios (two-sites model).^[13] En estas expresiones aparecen tres parámetros cuánticos relevantes que son K_{ab} o integral de intercambio directo que en la representación de la Figura 6 consideramos pequeña, $K_{ab} \approx 0$ (los radicales están físicamente alejados por el puente conector como es el caso de todos nuestros dirradicales), U (integral efectiva de coulomb que agrupa varias formas de las integrales de coulomb, y t_{ab} (integral de transferencia). Estos parámetros representan cantidades mecano-cuánticas, pero lo relevante es que son únicas para cada molécula y dependen sólo de su estructura química. La representación ΔE_{ST} - y se realiza en la Figura 6 para tres moléculas dirradicalarias diferentes asumiendo que $K_{ab} \approx 0$, donde observamos que difieren en ΔE_{ST} ($y = 0$) y coinciden en ΔE_{ST} ($y = 1$)=0. De esta representación se deduce que pueden existir moléculas con el mismo y pero diferente ΔE_{ST} , y viceversa; y también que a medida que y crece, ΔE_{ST} disminuye, lo que va a permitir el diseño molecular de propiedades en función de y .

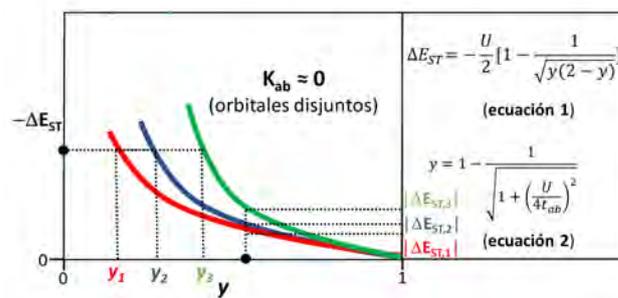


Figura 6. Relación cuantitativa entre ΔE_{ST} e y y su representación gráfica en el modelo de dos sitios (two-sites model)

A continuación, vamos a presentar una serie de familias de oligómeros donde se transita desde oligómeros con estructura capa cerrada ($\Delta E_{ST}(y=0) \gg 0$) a otros de cadena más larga donde y crece y toma valores intermedios, $1 > y > 0$ mientras que ΔE_{ST} se modula. De este modo, a lo largo de cada serie oligomérica se produce la ruptura fraccionada y

secuencial de un enlace π lo que nos revela su naturaleza y propiedades.

SERIES DE DIRRADICALES KEKULÉ Y LA APROXIMACIÓN OLIGOMÉRICA

Varios motivos hacen que el estudio “preferido” de este tipo de dirradicales kekulé sea a través del análisis de series homólogas. Esta metodología recuerda a la denominada “aproximación oligomérica”^[14] cuyo origen se sitúa en los primeros pasos de la investigación en polímeros conductores, y consiste en el estudio de las propiedades electrónicas de estos últimos por extrapolación a infinito de las propiedades de sus oligómeros de tamaño creciente. Por ejemplo, en el caso del politiofeno a través de los oligotiofenos (**A_n**, Esquema 2). En estudios de dirradicales, el objetivo no es el sistema polimérico, si no la transición de capa cerrada a dirradicalaria mediante la repetición creciente de la unidad monomérica: por ejemplo, en el caso de los oligotiofenos tetraciano sustituidos (**Q_n**, Esquema 2) u oligotiofenos quinoides.^[15,16] En analogía con la anterior, la podemos denominar como “estrategia oligomérica”. En ésta, para la serie **Q_n**, **Q2** presenta claramente una estructura tipo quinoides y capa cerrada ($y = 0$) mientras que **Q6** tiene un marcado carácter dirradical y su estructura del estado fundamental es capa abierta.^[17] Lógicamente entre **Q2** y **Q6** se ha producido la ruptura de un doble enlace y la formación progresiva del dirradical.

En el caso de la serie **Q_n**, ΔE_{ST} disminuye como se observa en la Figura 7 con el incremento del número de tiofenos quinoides. En todos los casos, el estado fundamental es singlete dada la interacción por doble polarización de espín a través del puente de tiofenos (eficientes transmisores

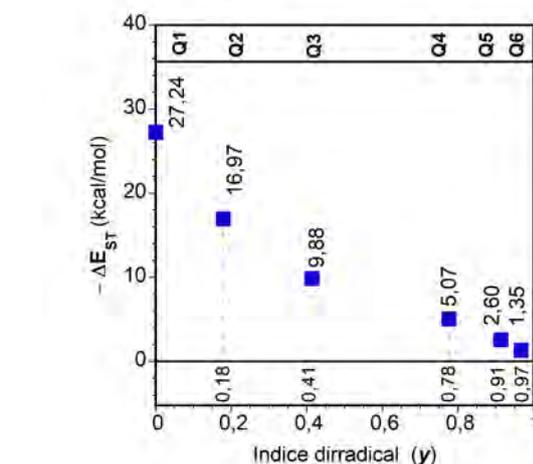
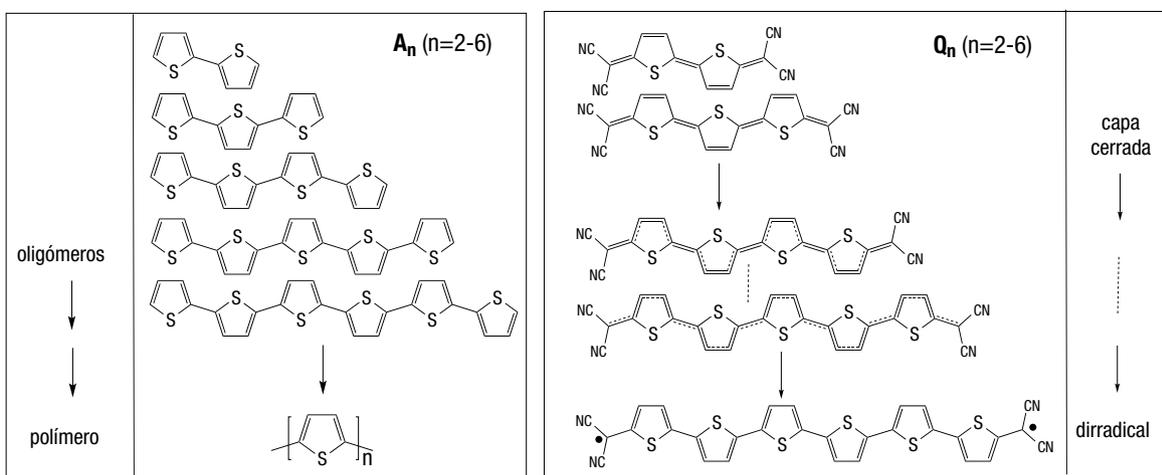


Figura 7. Representación y valores de ΔE_{ST} (DFT/UB3LYP/6-31G**)^[16] e (DFT/LC-UBLYP/6-31G**)^[17] para los compuestos de la serie **Q_n** ($n = 1-6$)

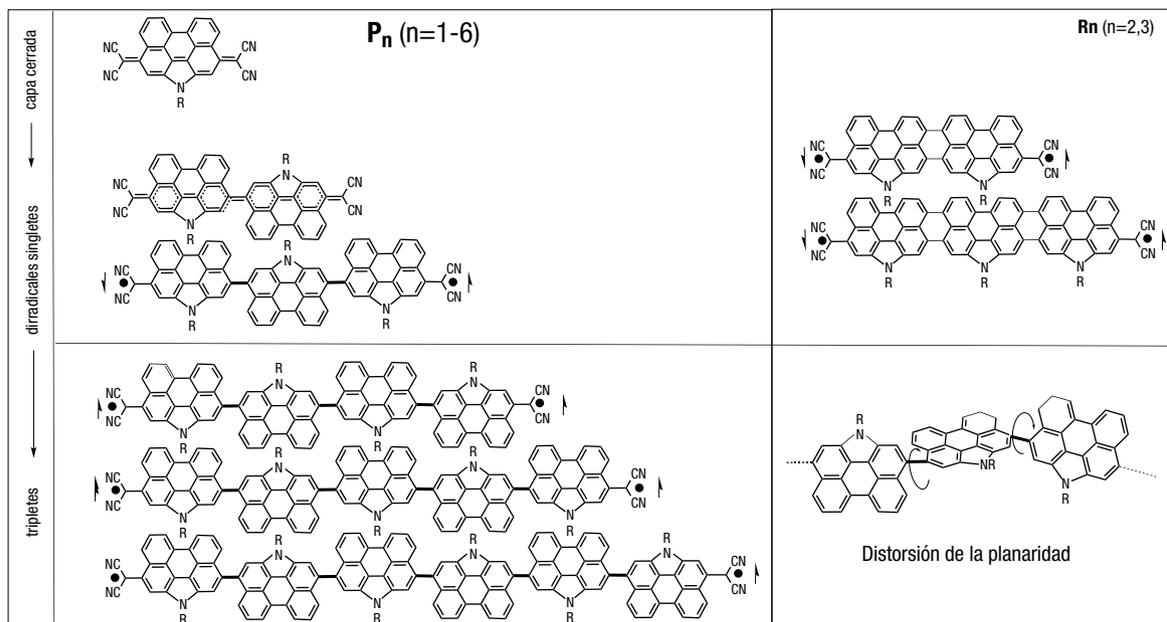
de conjugación inter-anular). La situación del triplete, entorno a 2 kcal/mol en **Q5** y **Q6**, sobre el estado fundamental singlete, permite su acceso térmico resultando en una transición térmica de bajo espín a alto espín.

Otro ejemplo del uso de series oligoméricas para entender la naturaleza de la formación de dirradicales lo constituye la serie de oligoperilenos tetraciano sustituidos, **P_n** (Esquema 3).

En el caso de **P_n** y **R_n**, la unidades quinoides son benzenoides por lo que la fuerza motriz para la formación del dirradical es mayor que en el caso de los derivados de tiofeno.^[18,19] Esto justifica que la modulación de y sea muy baja: por ello, la unidad más pequeña, **P1**, es capa cerrada (dos benzenos quinoides) mientras que **P2** y **P3** son dirradicales con y cercano a 1 (Figura 8). La adición de pares de benzenos quinoides en **P2** y **P3** aumenta muy



Esquema 2. Izquierda: oligotiofenos aromáticos (**A_n**, n : número de tiofenos) desde un dímero a un hexámero y el polímero ($n \rightarrow \infty$, aproximación oligomérica). Derecha: Evolución de la estructura en oligotiofenos quinoides (**Q_n**) desde capa cerrada a capa abierta ($n = 2 \rightarrow n = 6$), estrategia oligomérica)



Esquema 3. Izquierda: oligoperileno (P_n , $n=1-6$, número de perileno) desde un monómero a un hexámero. Derecha: oligorrileno (R_n , $n=2,3$ número de rileno). Nota: la unidad perileno tal y como se define no contiene el nitrógeno puente que sí muestran estos oligómeros

considerablemente la fuerza motriz, o ganancia por recuperación de aromaticidad, generando dirradicales de alto y . Como se ha mencionado, la menor aromaticidad del tiofeno provoca una variación menos abrupta de la fuerza motriz y con ellos conseguimos una modulación casi completa de y y del ΔE_{ST} .

La serie de P_n , además, nos permite examinar no sólo los casos extremos de y en dirradicales singlete, sino también la transformación del estado fundamental electrónico en triplete, como es el caso de P_4 , P_5 y P_6 . Esta transición

se produce por la aparición de importantes distorsiones conformacionales entre las unidades de perileno ya aromatizadas (ver Esquema 3) a partir de P_3 que provoca un bloqueo de la conjugación entre los dicianometileno externos a través de los anillos de perileno causando la desactivación de la doble polarización de espín (se reduce la efectividad de la correlación electrónica) y con ello la conversión del estado fundamental en triplete (restaurando la validez de la regla de Hund de máxima multiplicidad). Para profundizar en este aspecto conformacional de los dirradicales hemos estudiado dos derivados de rileno (de perileno fusionados, R_2 y R_3 en el Esquema 3). En estos casos, comparables a P_2 y P_3 , R_2 es capa cerrada y no es hasta en R_3 donde se expresa un carácter dirradical relativamente pequeño (en contraste con P_3 que es un dirradical bien desarrollado) tal y como se observa en la Figura 8. La planaridad forzada de oligorrileno facilita la π -conjugación, la doble polarización de espín a través del puente molecular y la eficacia de la correlación electrónica lo que aumenta ΔE_{ST} de oligoperileno a oligorrileno de mismo n .

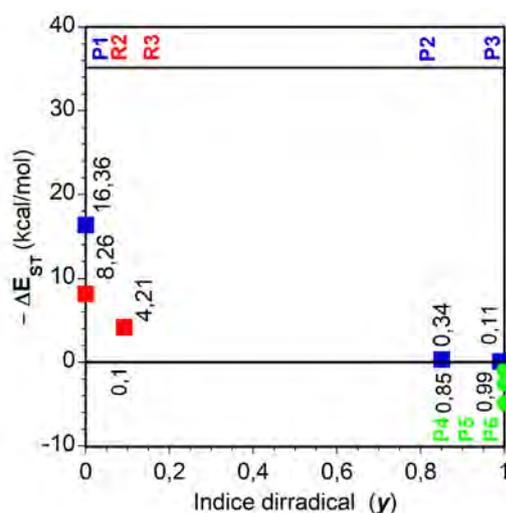
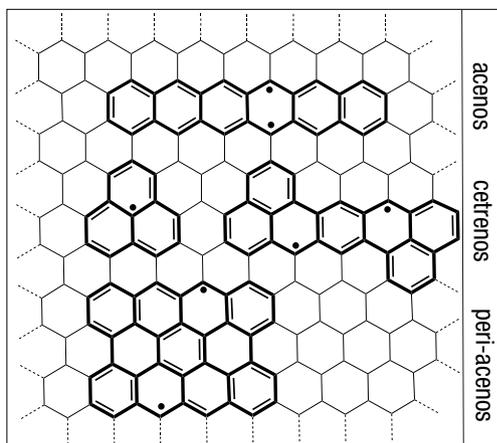


Figura 8. Representación y valores de ΔE_{ST} (DFT/UB3LYP/6-31G**) e y (UB3LYP/6-31G**) para los compuestos de la serie P_n ($n=1-6$, en azul aquellos con estado fundamental singlete y en verde los que lo tienen con carácter triplete) y R_n ($n=1-6$, ambos en rojo)

DIRRADICALES KEKULÉ BASADOS EN NANOGRAFENOS

Las subestructuras moleculares de grafeno, nanografenos o grafenos moleculares, ofrecen una atractiva posibilidad de formar dirradicales. El Esquema 4 muestra en una estructura grafénica base, las estructuras de varios compuestos moleculares dirradicalarios, tales como acenos, cetenos, o peri-acenos.^[20] La familia de los acenos, basados en bencenos fusionados, A_n , es paradigmática respecto a la



Esquema 4. Algunas estructuras dirradicalarias embebidas en la estructura reticular de grafeno denominados grafenos moleculares o nanografenos

estabilización de dirradicales. Desde benceno a pentaceno, todos son moléculas muy estables químicamente y están fundamentalmente descritas por estructuras singletes capas cerradas. A partir de hexaceno, y mayores, el cambio en la estabilidad química es súbito y nos encontramos con moléculas de difícil caracterización, sólo posible en derivados funcionalizados, y en matrices sólidas a baja temperatura.

En los acenos, la ganancia de aromaticidad de un benceno adicional es parte de la fuerza promotora de la formación de la estructura dirradical (Esquema 5). Gracias a ello, se produce una modulación de y en prácticamente todo su rango 0-1: así naftaleno **A2** (y) = 0.045 es capa cerrada mientras que decaceno **A10** (y) = 0.848 es netamente dirradicalario (Figura 9).^[21,22] Sin embargo, el ΔE_{ST} es aún grande en **A10** comparado con la serie de **Qn** o **Pn**. Esto se debe a la distinta naturaleza de los orbitales magnéticos implicados (orbitales semi-ocupados, SOMO). Mientras

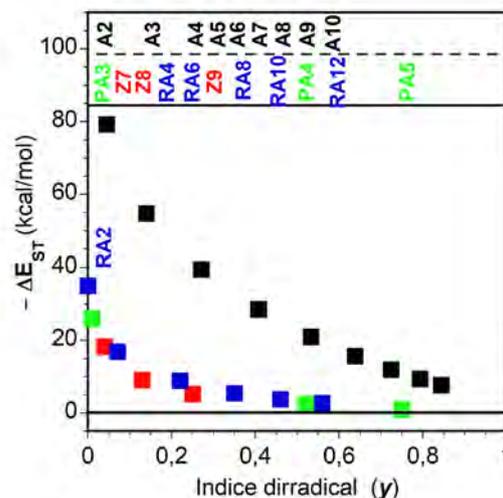
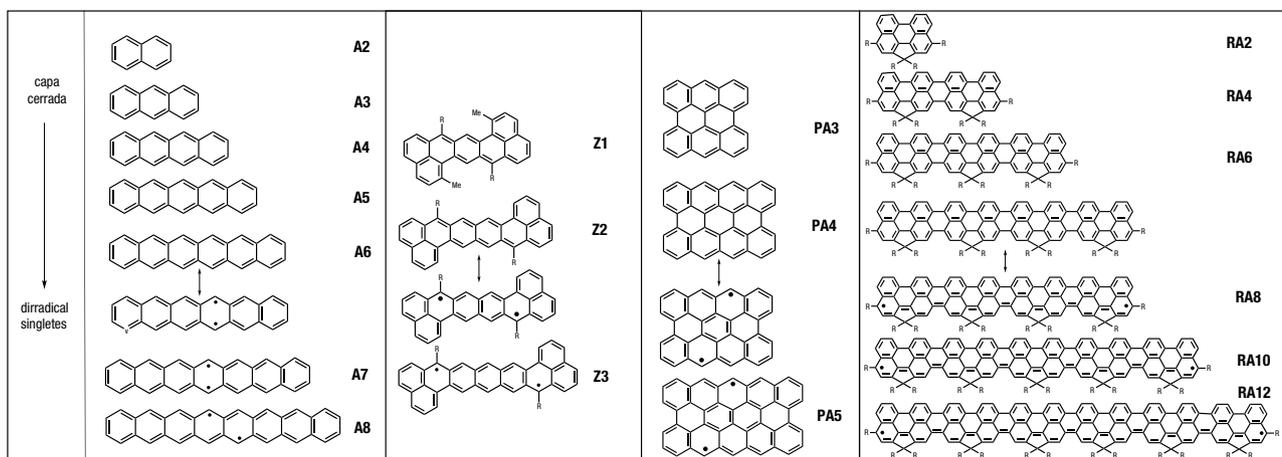


Figura 9. Representación de ΔE_{ST} e y para los compuestos de la serie **An** (ΔE_{ST} a nivel SF-NC-TDDFT PBE50/6-311G* e y a nivel PUHF/6-311G* para $n=2-10$, cuadrados negros), **Zn**^[24] (ΔE_{ST} e y a nivel RAS-SF/6-31G** para $n=1-3$, cuadrados rojos), **PAn**^[25] (ΔE_{ST} e y a nivel UCAM-B3LYP/6-31G** $n=3-5$, cuadrados verdes) y **RAn**^[26] (ΔE_{ST} a nivel UCAM-B3LYP/6-31G** e y a nivel LC-UBLYP/6-31G** $n=2-12$, solo los pares, cuadrados azules)

que en **An** éstos se acomodan en las estructuras laterales (zig-zag edges)^[23] y son de naturaleza disjunta a lo largo del eje menor molecular, los primeros son disjuntos en las partes terminales del eje molecular mayor. Este cambio en la naturaleza de los SOMOs disminuye los términos repulsivos y de resonancia J_{ij} , J_{ij} , β y l (i. e., ecuación pertinente del Esquema 4) para los dirradicales tipo **Qn** o **Pn** (sobre eje molecular mayor) originando menores valores de ΔE_{ST} .

Los cetrenos, **Zn** en el Esquema 5 tienen en común con los **An** el modo de fusión de los anillos bencénicos y en común con los oligómeros **Qn** y **Pn** la presencia de estructuras tipo quinoide. La conjunción de ambas estrategias permite una reducción mayor de ΔE_{ST} (comparar **Z7** con **A7** y sucesivos) por la adicional ganancia de aromaticidad.



Esquema 5. Derivados de nanografenos de distintos tamaños moleculares: acenos (**An**, $n = 1-10$) cetrenos (**Zn**, $n = 1-3$, o bien hepta-cetreno, octa-cetreno y nona-cetreno respectivamente donde el prefijo enumera el número total de anillos, mientras que $n = 1-3$ enumera el número de anillos quinoideos), peri-acenos (**PAn**, $n = 3-5$, donde 3-5 enumera el número de anillos en un lateral) y oligorrilenos aromáticos (**RAn**, $n = 2-12$, solo los números pares). R describe una sustitución genérica que no afecta a la estructura π -electrónica y que el lector puede consultar en las referencias adecuadas

Por su parte, y en cetrenos es menor debido a que éstos sitúan sus orbitales disjuntos a lo largo de eje molecular mayor, contrariamente a los acenos (Figura 9).^[24]

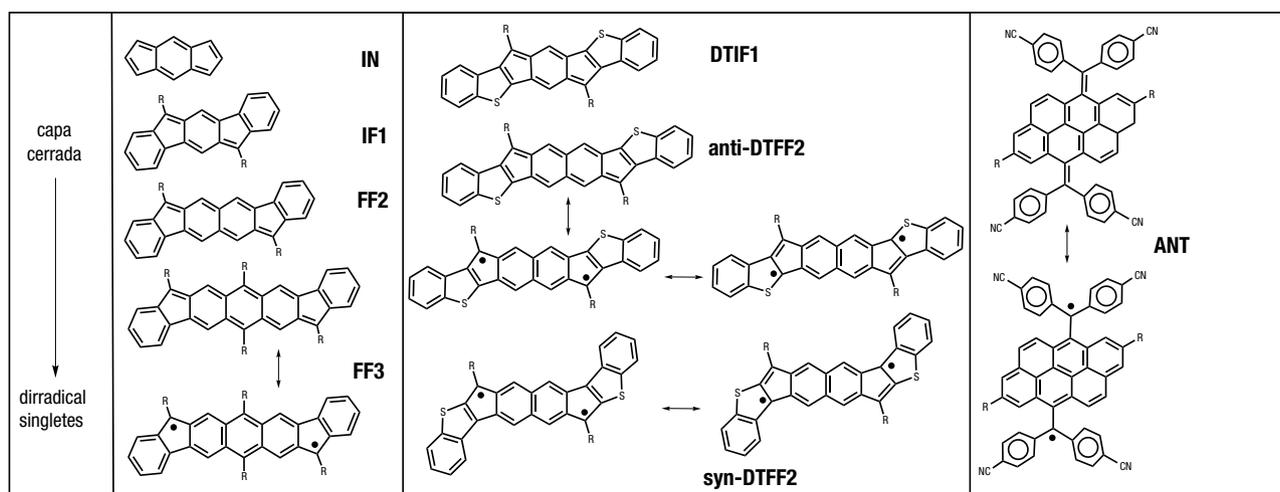
Otra variante en el diseño de dirradicales nanografénicos lo constituyen los peri-acenos (Esquema 5).^[25] El derivado de antraceno, **PA3**, es capa cerrada con $\gamma \approx 0$. El siguiente en la serie, peri-tetraceno, **PA4**, es catalogable como dirradical singlete con $\gamma \approx 0.5$ y un ΔE_{ST} bastante pequeño (Figura 9). En comparación con la familia **An**, este comportamiento en peri-acenos se debe a la mayor ganancia de aromaticidad (un anillo de benceno más en **PA4** comparado con dos **A4**) lo que aumenta γ . En cambio, el menor ΔE_{ST} respecto a los **An** está originado en la mayor separación de los orbitales disjuntos también localizados en la región de zig-zag pero separados por 2 filas de átomos de carbono frente a ninguna en **An**.

La serie de rilenos aromáticos^[26], **RAn** en el Esquema 5, constituye un caso extremo dentro de los compuestos policíclicos estudiados, dado que la formación de la estructura dirradicalaria no tiene ninguna fuerza promotora relacionada con la ganancia de aromaticidad. En cambio, la causa está relacionado con el desarrollo de estados electrónicos asociados a las estructuras tipo zig-zag laterales. Estas estructuras son típicas de grafeno y dan lugar a su actividad magnética y sus propiedades metálicas. La enorme reducción del gap HOMO-LUMO en los oligorrilenos de 8, 10 y 12 unidades está en el origen de la población de estos estados de separación de espín. En **RA12** el carácter dirradical no está muy desarrollado, $\gamma \approx 0.56$, como consecuencia de la ausencia de una fuerza motriz relevante (Figura 9). En **A8**, el $\Delta E_{ST} = 11.2$ kcal/mol, en **PA4**, también con 8 anillos, $\Delta E_{ST} = 2.5$ kcal/mol, mientras que **RA8**, con $\Delta E_{ST} = 2.8$ kcal/mol, presenta un valor intermedio.

DIRRADICALES DE BASE ANTIAROMÁTICA Y GENERADOS POR PRESIÓN

Otras variantes de dirradicales policíclicos las constituyen aquellas moléculas en las que se sustituyen anillos de seis miembros por anillos de cinco, siete, etc. Muchos de ellos son interesantes pues afloran propiedades de sistemas antiaromáticos lo que añade un grado de libertad adicional al diseño molecular. Centramos nuestro interés en los derivados de indeno en el Esquema 6, y que se define como molécula policíclica con 12 electrones π dispuestos a lo largo de su periferia y por tanto formalmente anti-aromática, $4n$, de acuerdo con las reglas de Hückel.

Al pasar de **IF1** a **FF3**, y se duplica mientras que ΔE_{ST} se reduce tres veces, con **FF3** representando un claro sistema dirradicalario (Figura 10).^[27] Intentos de preparar **FF4** (análogo de **FF3** donde el antraceno quinoide central se reemplaza por un tetraceno quinoide) han sido infructuosos debido probablemente al acentuado carácter dirradical. La inserción de anillos de tiofeno (moléculas **DTIF1** Y **DTFF2** en Esquema 6) entre los bencenos externos y el anillo de cinco unidades provoca igualmente la reducción de ΔE_{ST} . Sin embargo, es interesante comparar **FF3** con **anti-DTFF2** donde se mantiene constante el carácter dirradical γ , y varía ΔE_{ST} . La justificación de similar γ , a diferente ΔE_{ST} , se hace teniendo en cuenta que en **FF3** el diradical se deslocaliza sobre un antraceno central mientras que en **anti-DTFF2** la extensión de deslocalización es análoga pues ahora hay disponibles dos tiofenos a ambos extremos (ver Esquema 6). En cambio ΔE_{ST} aumenta en **anti-DTFF2** respecto a **FF3** debido al efecto de la repulsión electrostática de los azufres sobre los electrones desapareados del diradical (ver el papel de U/t_{AB} en la ecuación 2 en la Figura 6). Comparando ahora el efecto de la isomería, **anti-DTFF2** frente a **syn-DTFF2**, ΔE_{ST} disminuye e γ aumenta al pasar



Esquema 6. Derivados de anillos de cinco o derivados del indeno (**IN**): indenofluoreno (**IF1** donde 1 indica un anillo de benceno quinoide), fluorenofluoreno (**FF2** donde 2 indica dos anillos de benceno quinoides), diindenoantraceno (**FF3** donde 3 indica tres anillos de benceno quinoide); indenodibenzotiofeno (**DTIF1**, donde 1 indica el número de bencenos quinoides), (**DTFF2**, donde 2 indica el número de bencenos quinoides con disposición relativa de los tiofenos respecto al ciclo de cinco unidades, bien anti- o syn-). **ANT** derivado del antantreno en sus versiones capa cerrada y dirradical junto a sus geometrías optimizadas al nivel descrito en la Figura 10)

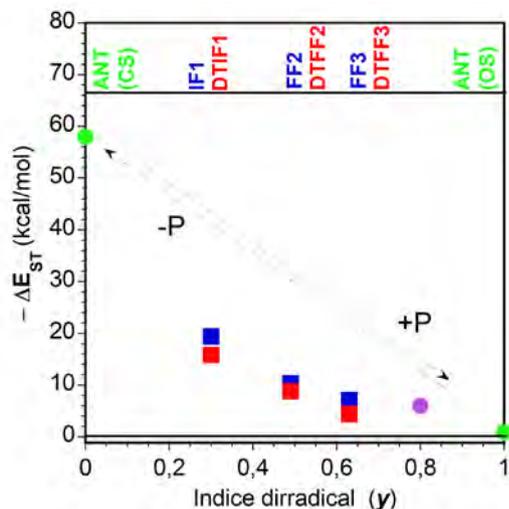


Figura 10. Representación de ΔE_{ST} e $y(\Delta E_{ST})$ a nivel SF-NC-TDDFT/PBE50/6-311G*, e y a nivel PUHF/6-311G*) para los compuestos de la serie de indeno y de antranteno

de **anti-DTFF2** a **syn-DTFF2** (Esquema 6 y Figura 10) debido a que la forma canónica relevante sitúa el electrón desapareado en **syn-DTFF2** más distante del azufre (menor repulsión y mayor y).

En muchas de estas moléculas dirradicalarias la población del triplete desde el singlete se puede llevar a cabo térmicamente lo que implica un incremento del carácter dirradical (el triplete supone la desconexión de la interacción enlazante en el singlete). No obstante, un incremento importante del carácter dirradical manteniendo el carácter singlete del estado fundamental no es fácil de diseñar. En este caso, **ANT** en el Esquema 6, derivado de la antantreno (dibenzo-criseno o dibenzo-pireno)^[28], representa un sustancial incremento de y y reducción de ΔE_{ST} con un incremento de la presión externa (ejercida sobre la celda unidad cristalina en estado sólido). Lo relevante de esta molécula es que, a presión ambiental, presenta una estructura molecular tipo mariposa o cóncava (ver geometría optimizada junto a la estructura capa cerrada en el Esquema 6) debido a la congestión estérica en la parte lateral ejercida por los grupos cianofenilenos, dando lugar a un sistema capa cerrada con un elevado ΔE_{ST} y nulo y . Al someterla a alta presión, el impedimento estérico se relaja planarizando la estructura policíclica interna (ver geometría optimizada junto a la estructura tipo dirradical en el Esquema 6) y promoviendo la estructura tipo dirradical (Figura 10).

EL DIAGRAMA DE 4 ESTADOS EN ELECTRÓNICA ORGÁNICA

Aunque históricamente las especies químicas activas magnéticamente (estados de alto espín) han estado asociadas a complejos de iones metálicos, recientemente, este campo se ha diversificado hacia moléculas puramente orgánicas. No se pretende aquí hacer una descripción minuciosa de estos nuevos materiales y sus aplicaciones, pero sí destacar

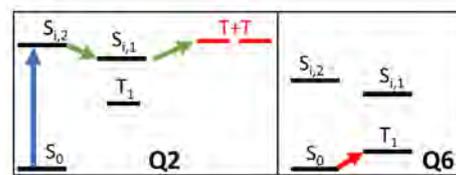


Figura 11. Diagrama de 4 estados para **Q2** y **Q6** donde las flechas indican las transiciones relevantes manipuladas para cada molécula dependiendo del interés en fotónica o en magnetismo (azul: transición óptica, verde (transición no-radiativa), rojo (transición térmica))

a modo general su implementación en electrónica orgánica. En concreto en aplicaciones en las que el estado de espín molecular modula una propiedad eléctrica u óptica determinada; por ejemplo, en fotovoltaica, como válvulas de espín, en transistores de efecto campo, circuitos lógicos, en espintrónica, etc.

Como hemos visto, el diagrama de cuatro estados en la Figura 4 se caracteriza por tener una diferencia ΔE_{ST} pequeña para dirradicales, lo que permite que el triplete sea accesible térmicamente desde el estado fundamental singlete dando lugar a una propiedad termo-magnética de interés (ver Figura 11 para **Q6**). Por otro lado, la excitación $S_{cov} \rightarrow S_{ion,1}$ del mismo diagrama es en general ópticamente activa (tránsito entre estados de diferente simetría) y con una absortividad molar elevada (los dirradicales pueden representar excelentes sensibilizadores de luz en el infrarrojo cercano gracias a estas fuertes absorciones emplazadas en la región NIR del espectro). Contrariamente, la excitación $S_{cov} \rightarrow S_{ion,2}$ está prohibida por las reglas de selección ópticas (ambos estados son de la misma simetría), pero, a cambio, es fuertemente activa para procesos de absorción multi-fotónica (absorción de dos fotones).^[29] En general, la diferencia de energía entre $S_{ion,1}$ y $S_{ion,2}$ es pequeña promoviendo su eficaz interconversión (conversión interna). Dado que $S_{ion,2}$ tiene carácter multi-excitónico, éste puede describirse como constituido por 2 tripletes correlacionados que eventualmente puede fracturarse en dos tripletes independientes (Figura 11). Esta propiedad excitónica de dirradicales^[30] ha sido explotada en fotovoltaica orgánica en la modalidad de fisión o excisión de singletes en la que un fotón es absorbido ($S_{cov} \rightarrow S_{ion,1}$) y, tras procesos de conversión interna ($S_{ion,1} \rightarrow S_{ion,2}$), $S_{ion,2}$ produce dos tripletes que, cada uno por separado, pueden dar lugar a dos cargas en la celda fotovoltaica (1 fotón \rightarrow 2 cargas). La fisión intramolecular de singletes ha sido demostrada en **Q2** (ver Figura 11) produciendo rendimientos fotovoltaicos que exceden los límites termodinámicos máximos de la fotovoltaica convencional (1 fotón \rightarrow 1 carga).^[31]

CONCLUSIONES

Se ha pretendido convencer al lector de la importancia de los dirradicales kekulianos como moléculas donde podemos controlar la formación y ruptura de enlaces químicos e indagar en su naturaleza. Igualmente podemos mani-

pular el espín mediante diseño químico y por estímulos físicos. Todos estos estudios son posibles en series oligoméricas constituidas de unidades quinoideas donde los oligómeros más pequeños muestran configuración de capa cerrada y al aumentar el tamaño molecular se transforman en dirradicales por la acción de la fuerza motriz aromática. También hemos indagado en el origen de dirradicales en moléculas con gaps electrónicos muy bajos, o grafenoides. Se han explicado la estructura electrónica básica de dichos dirradicales, los mecanismos más relevantes que determinan su particular estructura electrónica y se han justificado las claves para su uso en electrónica orgánica. A modo de ejemplo se han mostrado varias series oligoméricas donde se analizan una rica variedad de circunstancias moleculares que determinan la estructura energética de dirradicales tipo Kékulé. Aunque el talón de Aquiles de los dirradicales lo representa la escasa robustez química (implícita a su carácter dirradical), el futuro de este tipo de especies químicas es prometedor tanto desde el punto de vista fundamental como en aplicaciones.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer la ayuda del profesor Masayoshi Nakano del "Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University", y del profesor David Casanova del "Donostia International Physics Center, Ikerbasque" por su ayuda desinteresada en proporcionarme algunos de los datos teóricos presentados. Varias de estas series de compuestos han representado la base del proyecto de investigación CTQ-2015 -69391-P y lo serán del actual PGC2018-098533-B-100.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Pauling, The nature of the chemical bond, Cornell University Press, **1960**.
- [2] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 445.
- [3] K. Ruedenberg, K.; *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 326.
- [4] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications Oxford, 1997.
- [5] R. Breslow, "Antiaromatic triplet ground state molecules: building blocks for organic magnets" in Magnetic properties of organic materials, P. M. Lathi, Ed., Marcel Dekker, New York, 1999.
- [6] Una complete revision de estos dirradicales deslocalizados tipo Kékulé ver: Abe, M. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 7011. Z. Zeng, C. Chi, J.T. López Navarrete, J. Casado, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6578.
- [7] E. Tschitschibabin, *Chem. Ber.*, **1907**, *40*, 1810.
- [8] J. Thiele, H. Balhorn, *Chem. Ber.*, **1904**, *37*, 1463.
- [9] K. Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 330.
- [10] P. Mayorga Burrezo, J.L. Zafra, J.T. López Navarrete, J. Casado, *Angew. Chem Int. Ed.* **2017**, *56*, 2250.
- [11] *Diradicals* (Ed.: W. T. Borden) Wiley, New York, **1982**.
- [12] W. T. Borden, H. Iwamura, J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 109.
- [13] M. Nakano, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 47.
- [14] *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley VCH, Weinheim, **1998**.
- [15] J. Casado, R. P. Ortiz, J. T. López Navarrete, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 5672.
- [16] R. Ponce Ortiz, J. Casado, V. Hernandez, J. T. Lopez Navarrete, P. M. Viruela, E. Orti, K. Takimiya, T. Otsubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 9057.
- [17] R. Kishi, M. Dennis, K. Fukuda, Y. Murata, K. Moritama H. Uenaka, M. Nakano, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 21498.
- [18] Z. Zeng, M. Ishida, J. L. Zafra, X. Zhu, Y. M. Sung, N. Bao, R. D. Webster, B. S. Lee, R.-W. Li, W. Zeng, Y. Li, C. Chi, J. T. López Navarrete, J. Ding, J. Casado, D. Kim and J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6363.
- [19] Z. Zeng, S. Lee, J. L. Zafra, M. Ishida, X. Zhu, Z. Sun, Y. Ni, R. D. Webster, R.-W. Li, J. T. López Navarrete, C. Chi, J. Ding, J. Casado, D. Kim, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 8561.
- [20] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, and K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7640.
- [21] M. Bendikov, H.M. Duong, K. Starkey, K.N. Houk, E.A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7416.
- [22] Y. Yang, E. R. Davidson, W. Yang, *PNAS*, **2016**, *113*, E5098–E5107.
- [23] T. Enoki, Y. Kobayashi, K.-I. Fukui, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, *26*, 609.
- [24] R. Huang, H. Phan, T. Seng Herng, P. Hu, W. Zeng, S. Dong, S. Das, Y. Shen, D. Casanova, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10323.
- [25] Y. Ni, T. Y. Gopalakrishna, H. Phan, T. Seng Herng, S. Wu, Y. Han, J. Ding, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 9697.
- [26] W. Zeng, H. Phan, T. S. Herng, T. Y. Gopalakrishna, N. Aratani, Z. Zeng, H. Yamada, J. Ding, J. Wu, *Chem*, **2017**, *2*, 81.
- [27] J. J. Dressler, M. Teraoka, G. L. Espejo, R. Kishi, Shota Takamuku, C. J. Gómez-García, L. N. Zakharov, M. Nakano, J. Casado, M. M. Haley, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1134.
- [28] M. Desroches, P. Mayorga Burrezo, J. Boismenu-Lavoie, M. Peña Álvarez, C. Gómez-García, J. M. Matxain, D. Casanova, J. F. Morin, J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 16212.
- [29] J. E. Raymond, J. Casado, J. T. López Navarrete, K. Takimiya, T. Goodson III, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 2179.
- [30] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891.
- [31] O. Varnavski, N. Abeyasinghe, J. Aragón, J. Serrano-Pérez, E. Orti, J. T. López Navarrete, K. Takimiya, D. Casanova, J. Casado, T. Goodson III, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 1375.