

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



CAMPUS GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
POSGRADO EN QUÍMICA

**“CARACTERIZACIÓN TEÓRICA DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS
DE COMPUESTOS POLIHETEROCÍCLICOS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:
IQ. ISIS GIZEH AGUILAR GARDUÑO

ASESOR:
DR. MARCO ANTONIO GARCÍA REVILLA

CO-ASESOR:
DR. MIGUEL ÁNGEL VÁZQUEZ GUEVARA

GUANAJUATO, GTO., 28 DE JULIO DE 2017

El presente trabajo se realizó en el Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato bajo la dirección del Dr. Marco Antonio García Revilla y la asesoría del Dr. Miguel Ángel Vázquez Guevara, con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por medio de la beca No. 585870 y el Laboratorio Nacional de la Universidad de Guanajuato (CONACyT 123732) reconocido por los recursos de supercómputo.

Resumen

Esta tesis presenta los resultados de las propiedades ópticas de compuestos con núcleo base de cumarin-indolizina/imidazotiazol obtenidos con ayuda de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) y la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT). Se determinaron las longitudes de absorción y emisión, fuerza del oscilador de las excitaciones verticales, el gap HOMO-LUMO, los ángulos diedros e índices de deslocalización entre los cromóforos, orbitales frontera, cargas, NICS y espectros UV-Visible de las moléculas en estudio, en fase gas y solvente (metanol), con un nivel de teoría DFT/6-311++G**. Las propiedades anteriores se consiguieron con los funcionales híbridos B3LYP y CAM-B3LYP. Los resultados teóricos se compararon con las propiedades ópticas experimentales, mostrando un buen acuerdo teórico-experimental.

Abstract

This thesis presents the results of the optical properties of cumarin-indolizine/imidazothiazole base compounds obtained with the aid of the Density Functional Theory (DFT) and the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT). The absorption and emission lengths, vertical excitation oscillator strength, HOMO-LUMO gap, dihedral angles and delocalization indices between the chromophores, frontier orbitals, charges, NICS and UV-Visible spectra of the molecules under study, in gas phase and solvent (methanol), with a DFT/6-311++G** level or theory. The above properties were achieved with the hybrid functionals B3LYP and CAM-B3LYP. The theoretical results were compared with the experimental optical properties, showing a good theoretical-experimental agreement.

Índice General

Resumen	i
Abstract	ii
Índice de esquemas	vi
Índice de figuras	vi
Índice de tablas	vii
Lista de símbolos y abreviaturas.....	xi
Introducción	1
Capítulo 1. Justificación	2
1.1 Hipótesis	3
Capítulo 2. Objetivos.....	4
2.1 Objetivo General	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
Capítulo 3. Antecedentes.....	5
3.1 Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)	6
3.1.1 Funcionales de Intercambio-Correlación.....	8
3.1.1.1 B3LYP	9
3.1.2 Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).....	10
3.1.2.1 Fuerza del oscilador.....	12
3.1.2.2 CAM-B3LYP.....	13
3.2 Conjunto base 6-311++G**	14
3.3 Modelo Continuo Polarizable (PCM).....	15
3.3.1 Formalismo de Ecuación Integral (IEF-PCM)	16
3.4 Transferencia de Carga Intramolecular de Torsión (TICT).....	18
3.5 Cargas a partir de potenciales electrostáticos por el método de la malla (CHELPG)....	19
3.6 Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo (NICS)	20
3.7 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM).....	21
3.7.1 Índice de deslocalización (DI)	21
3.8 Cumarinas	22
3.9 Indolizinas	23
3.10 Radiación electromagnética.....	25

3.11	Espectroscopia electrónica de moléculas poliatómicas.....	26
3.11.1	Desactivación de estados electrónicos excitados	28
3.12	Óptica no lineal.....	29
3.12.1	Aspectos teóricos de la Óptica No Lineal (ONL).....	30
3.12.1.1	Óptica no lineal de tercer orden.....	31
Capítulo 4.	Metodología computacional.....	32
4.1	GAUSSIAN.....	32
4.1.1	Cálculo de las longitudes de absorción y emisión.....	35
4.1.2	Cálculo de la fuerza del oscilador.....	35
4.1.3	Cálculo de las cargas a partir de potenciales electrostáticos por el método de la malla (CHELPG).....	35
4.1.4	Cálculo de los Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo (NICS)	36
4.2	AIMALL.....	37
4.2.1	Cálculo del índice de deslocalización (DI).....	37
Capítulo 5.	Resultados y discusión	38
5.1	Compuestos con núcleo base de triazaciclopentafluoren-cumarina	38
5.1.1	Fase gas	38
5.1.1.1	Longitudes de absorción y emisión.....	39
5.1.1.2	Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO	39
5.1.1.3	Ángulos diedros	40
5.1.1.4	Índices de deslocalización	41
5.1.1.5	Orbitales frontera y cargas.....	41
5.1.1.6	NICS.....	43
5.1.1.7	Espectros UV-Visible teóricos.....	45
5.1.2	Fase solvente	47
5.1.2.1	Longitudes de absorción y emisión en solución	47
5.1.2.2	Fuerzas del oscilador y gap HOMO-LUMO en solución.....	49
5.1.2.3	Ángulos diedros en solución	50
5.1.2.4	Índices de deslocalización en solución	51
5.1.2.5	Orbitales frontera y cargas en solución	53
5.1.2.6	NICS en solución	56
5.1.2.7	Espectros UV-Visible teóricos en solución	59

5.1.2.8	Experimentos de óptica no lineal	62
5.1.3	Conclusiones	63
5.2	Compuestos con núcleo base de cumarin-indolizina/imidazotiazol	66
5.2.1	Longitudes de absorción y emisión	66
5.2.2	Fuerzas del oscilador y gap HOMO-LUMO.....	69
5.2.3	Ángulos diedros	71
5.2.4	Índices de deslocalización.....	73
5.2.5	Orbitales frontera y cargas	76
5.2.6	NICS	81
5.2.7	Espectros UV-Visible teóricos	85
5.2.8	Conclusiones	88
Capítulo 6.	Conclusiones generales	91
Capítulo 7.	Perspectivas	92
Capítulo 8.	Apéndices	93
	APÉNDICE A. CURSOS Y SEMINARIOS	93
	APÉNDICE B. ARTÍCULO	94
Bibliografía.....		104

Índice de esquemas

Esquema 1. Síntesis de un núcleo de indolizina.....	24
---	----

Índice de figuras

Figura 1. Cálculo con la Teoría de los Funcionales de la Densidad. ⁴	8
Figura 2. Benzopironas: benzo- α -pironas o cumarinas (a) y benzo- γ -pironas o cromonas (b).....	22
Figura 3. Umbeliferona.	23
Figura 4. Ejemplo de un cromóforo con núcleo de cumarina.....	23
Figura 5. [1,2-a]azinas: imidazo[1,2-a]piridina (d) e imidazo[1,2-a]pirimidina (e).	24
Figura 6. Derivados de imidazo[1,2-a]piridina (f) y de pirrol-piridin-isoindol (g).....	25
Figura 7. Procesos de desactivación de estados electrónicos excitados: diagrama de Jablonski. ¹¹	28
Figura 8. Proceso de cálculo de propiedades ópticas lineales, aplicado a las moléculas en estudio.	32
Figura 9. Ejemplo de un archivo (multipasos) de entrada de GAUSSIAN, que representa el proceso de fluorescencia de la molécula 1 en metanol.	33
Figura 10. Ejemplo de un archivo de entrada de GAUSSIAN, que calcula las cargas CHELPG del estado basal de la molécula 3 en metanol.	36
Figura 11. Ejemplo de un archivo de entrada de GAUSSIAN, que calcula los NICS del estado basal de la molécula 2 en metanol.	36
Figura 12. Estructura base para los compuestos orgánicos derivados de triazaciclopentafluorencumarina.	38
Figura 13. Curvas Z-scan de (a) refracción no lineal y (b) absorción no lineal a diferentes valores de potencia (500 μ W-20 mW). ⁵⁰	62
Figura 14. Curvas Z-scan de transmitancia de 5a, 5b y 5c a 5 mW de potencia. ⁵⁰	63

Índice de tablas

Tabla 1. Intervalos de longitud de onda y energía de las regiones del espectro electromagnético.	26
Tabla 2. Intervalos de frecuencia y longitud de onda para los distintos colores de la luz visible. ¹¹	26
Tabla 3. Absorción y emisión de las moléculas 1-5 calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	39
Tabla 4. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	40
Tabla 5. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	40
Tabla 6. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	41
Tabla 7. Orbitales frontera de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	42
Tabla 8. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	43
Tabla 9. NICS(0), del estado basal y los estados excitados relajados, de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	44
Tabla 10. NICS(1), del estado basal y los estados excitados relajados, de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	45
Tabla 11. Espectros UV-Visible (absorción) de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.	46
Tabla 12. Absorción y emisión de las moléculas 1-5 calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	47
Tabla 13. Absorción y emisión de las moléculas 1-5 calculadas con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	48
Tabla 14. Absorción y emisión de las moléculas 1-3, obtenidas de manera experimental en metanol.	48
Tabla 15. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	49
Tabla 16. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	49
Tabla 17. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	50

Tabla 18. Ángulos diedros, del estado basal y los estados relajados, entre los cromóforos de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	51
Tabla 19. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	52
Tabla 20. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	52
Tabla 21. Orbitales frontera de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	53
Tabla 22. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	54
Tabla 23. Orbitales frontera de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	55
Tabla 24. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	56
Tabla 25. NICS(0) y NICS(1), del estado basal de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	57
Tabla 26. NICS(0), del estado basal y los estados excitados relajados, de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	58
Tabla 27. NICS(1), del estado basal y los estados excitados relajados, de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	59
Tabla 28. Espectros UV-Visible (absorción) de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	60
Tabla 29. Espectros UV-Visible (absorción) de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	61
Tabla 30. Absorción y emisión de los derivados 1-9 calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	67
Tabla 31. Absorción y emisión de los derivados 10 y 11 calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	67
Tabla 32. Absorción y emisión de los derivados 1-9 calculadas con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	68
Tabla 33. Absorción y emisión de los derivados 10 y 11 calculadas con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	68
Tabla 34. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de los derivados 1-9 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	69

Tabla 35. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.....	70
Tabla 36. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	70
Tabla 37. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	71
Tabla 38. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de los derivados 1-9 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.	71
Tabla 39. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.....	72
Tabla 40. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol. ...	72
Tabla 41. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	73
Tabla 42. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de los derivados 1-9 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.....	74
Tabla 43. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.....	74
Tabla 44. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	75
Tabla 45. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	75
Tabla 46. Orbitales frontera de los derivados 1-9 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.....	76
Tabla 47. Orbitales frontera de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.....	77
Tabla 48. Orbitales frontera de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	78
Tabla 49. Orbitales frontera de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	79

Tabla 50. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	80
Tabla 51. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	81
Tabla 52. NICS(0), de los estados basal y excitado relajado, de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	82
Tabla 53. NICS(0), de los estados basal y excitado relajado, de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	83
Tabla 54. NICS(1), de los estados basal y excitado relajado, de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.....	84
Tabla 55. NICS(1), de los estados basal y excitado relajado, de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	85
Tabla 56. Espectros UV-Visible (absorción) de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	86
Tabla 57. Espectros UV-Visible (absorción) de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.	88

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad
\mathcal{A}	Acción mecánica cuántica	-----
B_{nm}	Coficiente de Einstein	-----
e^2	Carga electrónica	-----
E	Energía electrónica	Hartrees
f_{nm}	Fuerza del oscilador	-----
g_n	Grado de degeneración del nivel electrónico n	-----
g_m	Grado de degeneración del nivel electrónico m	-----
\hat{H}	Operador hamiltoniano	Hartrees
h	Constante de Planck	$6.62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	Constante reducida de Planck	$1.05457159682 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
i	Denota un electrón	-----
j	Denota un electrón	-----
m	Denota un nivel electrónico	-----
m_α	Masa del núcleo	-----
m_e	Masa del electrón	$9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
n	Denota un nivel electrónico	-----
n_2	Índice de refracción no lineal	$\frac{cm^2}{W}$
q_i	Vector de carga de las partículas	-----
$r_{\alpha\beta}$	Distancia entre los núcleos α y β	-----
\mathbf{r}_i	Vector de posición de las partículas	-----
S	Estado electrónico singulete	-----
T	Estado electrónico triplete	-----
V_{XC}	Potencial de intercambio-correlación	Hartrees
Z_α	Números atómico del núcleo α	-----

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Valor
α	Denota un núcleo atómico	-----
β	Denota un núcleo atómico	-----
ϵ_i	Energías de los orbitales Kohn-Sham	-----
ϵ_0	Constante de permitividad del vacío	$8.8542 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{N \cdot m^2}$
μ	Momento dipolar eléctrico del sistema	Debye (1 D = $3.3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)
ν_{nm}	Frecuencia de resonancia	-----
ρ	Densidad de probabilidad molecular	-----
τ	Pseudo-tiempo de Keldish	-----

$\Phi(t)$	Función de N_e cuerpos definida en cierto espacio conveniente	-----
$\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$	Orbitales espaciales de un electrón	-----
Ψ	Función de onda o de estado	-----

Abreviaturas

Abreviatura	Término
ALDA	Aproximación de densidad local adiabática (<i>Adiabatic Local Density Approximation</i>)
ASC	Carga superficial aparente (<i>Apparent Surface Charge</i>)
ASE	Energías de estabilización aromática (<i>Aromatic Stabilization Energies</i>)
B3LYP	Funcional híbrido que utiliza correcciones Hartree-Fock en conjunto con el funcional de intercambio de gradiente corregido desarrollado por A. D. Becke y el funcional de correlación de gradiente corregido desarrollado por C. Lee, W. Yang y R. G. Parr.
BEM	Método del elemento límite (<i>Boundary Element Method</i>)
C-PCM	Modelo Continuo Polarizable Conductor
CAM-B3LYP	Funcional híbrido de intercambio-correlación que combina las cualidades de B3LYP con la correlación de largo rango desarrollada por Tawada <i>et al.</i>
CE	Método de Atenuación de Coulomb (<i>Coulomb-Attenuating Method</i>)
CE	Conversión externa
CHELP	Cargas a partir de Potenciales Electrostáticos (<i>Charges from Electrostatic Potentials</i>)
CHELPG	Cargas a partir de potenciales electrostáticos por el método de la malla (<i>Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method</i>)
CI	Conversión interna
CP	Punto crítico (<i>Critical Point</i>)
CS	Cruce entre sistemas
D-PCM	Modelo Continuo Polarizable Dieléctrico
DI	Índice de deslocalización (<i>Delocalization Index</i>)
DFT	Teoría de los Funcionales de la Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
DFWM	Degeneración de cuatro ondas mezcladas (<i>Degeneration of four mixed waves</i>)
DZ	Conjunto base doble zeta (<i>Double zeta basis set</i>)
EDF	Funciones de distribución de números de electrones (<i>Electron Number Distribution Functions</i>).
EFISH	Generación del segundo armónico inducida por un campo eléctrico (<i>Electric field induced second harmonic generation</i>)
EOEM	Mediciones de emisión electroóptica (<i>Electro-optical emission measurements</i>).
EXX	Funcional de intercambio exacto (<i>Exact-Exchange</i>) dependiente del tiempo
GGA	Aproximación de Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
GTO	Orbitales de tipo Gaussiano (<i>Gaussian type orbitals</i>)
HEG	Gas de electrones homogéneo (<i>Homogeneous-electron gas</i>)
HF	Hartree-Fock
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
IEF-PCM	Formalismo de Ecuación Integral (<i>Integral Equation Formalism Model</i>) del Modelo Continuo Polarizable.

KS	—	Kohn-Sham
LDA		Aproximación de Densidad Local (<i>Local-Density Approximation</i>)
LSDA		Aproximación de Densidad Local de Espín (<i>Local Spin Density Approximation</i>)
LUMO		Orbital molecular más bajo desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
LYP		Funcional de correlación de gradiente corregido desarrollado por C. Lee, W. Yang y R. G. Parr.
MBS		Conjunto base mínimo (<i>Minimal basis set</i>)
MP2		Teoría de segundo orden de Mollet-Plesset
NICS		Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo (<i>Nucleus-Independent Chemical Shifts</i>)
NMR		Resonancia Magnética Nuclear (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OM		Orbitales Moleculares
ONL		Óptica No Lineal
OKG		Óptica Kerr Gate
PCM		Modelo Continuo Polarizable (<i>Polarizable Continuum Model</i>)
PES		Superficie de energía potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
QCT		Topología Química Cuántica (<i>Quantum Chemical Topology</i>).
QTAIM		Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i>)
RV		Relajación vibracional
SCRf		Campo de reacción auto-consistente (<i>Self-Consistent Reaction Field</i>)
SS(V)PE		Superficie y simulación de la polarización de volumen para electrostática (<i>Surface and Simulation of Volume Polarization for Electrostatics</i>)
STO		Orbitales de tipo Slater (<i>Slater type orbitals</i>)
SV		Conjunto base de valencia dividida (<i>Split valence basis set</i>)
SVPE		Superficie y polarización de volumen para electrostática (<i>Surface and Volume Polarization for Electrostatics</i>)
TD-DFT		Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>)
THG		Generación de tercer armónico (<i>Third Harmonic Generation</i>)
TICT		Transferencia de Carga Intramolecular de Torsión (<i>Twisted Intramolecular Charge Transfer</i>)
TZ		Conjunto base triple zeta (<i>Triple zeta basis set</i>)
VDW		Radio van der Waals.
VWN		Funcional de correlación local de Vosko, Wilk y Nusair.

Introducción

El objetivo de lograr un mayor avance en el campo de la óptica no lineal conduce a la investigación y síntesis de nuevas moléculas que pueden funcionar como materiales electroópticos, estables y con buena respuesta óptica no lineal de tercer orden. Por sus características fisicoquímicas documentadas de forma independiente, los heterociclos de cumarinas e indolizinas, resultan interesantes para ser aplicados en óptica. Al mismo tiempo, entender los fundamentos físicos del comportamiento óptico de las moléculas es posible gracias a la química cuántica: el modelado computacional de moléculas híbridas con fragmentos que exhiben actividad óptica permite predecir y racionalizar el comportamiento no lineal de dichas moléculas. Por esta razón, en el actual proyecto se modelaron moléculas híbridas que contienen núcleos de cumarin-indolizina/imidazotiazol y se estudiaron sus propiedades ópticas no lineales mediante métodos de la química computacional como lo son la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) y la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT). DFT se empleó para explorar la superficie de energía potencial de las moléculas mientras que para calcular los estados electrónicos excitados con posibilidad de participar en el proceso de fluorescencia de los compuestos poliheterocíclicos, fue necesario usar TD-DFT. Además, se caracterizó la deslocalización electrónica mediante la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM). Los cálculos se realizaron con el software GAUSSIAN¹ y el programa AIMALL². Todas las estructuras estudiadas presentan una geometría con energía mínima y frecuencias positivas. El uso de un sustituyente donador (dietilamina) en la cumarina facilita la inclusión de conjugación en el sistema y conduce a la Transferencia de Carga Intramolecular de Torsión (TICT) entre los núcleos principales de las moléculas. El funcional CAM-B3LYP proporciona longitudes de absorción y emisión aproximadas a los resultados experimentales y predice las mayores fuerzas del oscilador.

Capítulo 1. Justificación

Debido al gran avance científico y tecnológico en el campo de la óptica no lineal, es necesario sintetizar nuevas moléculas que pueden funcionar como materiales electroópticos, estables y con buena respuesta óptica no lineal de tercer orden. Los heterociclos de cumarinas e indolizinas, por sus características fisicoquímicas documentadas de forma independiente, constituyen núcleos interesantes para ser aplicados en óptica. En este proyecto se estudiaron moléculas híbridas que contienen núcleos cumarin-indolizina, porque se propone que la fusión de estos núcleos requerirá potencias de láseres mínimas para activar la no linealidad, asimismo, dicha conjugación permitirá una estabilización térmica de los compuestos por tiempo prolongados de exposición a la irradiación.

1.1 Hipótesis

La combinación de cromóforos como cumarina e indolizina o heterociclos que tienen átomos de azufre en su estructura, es útil para diseñar moléculas que mejoren la actividad óptica no lineal. Además, ya que la química cuántica es útil para entender los fundamentos físicos del comportamiento óptico de las moléculas, el modelado computacional de moléculas híbridas con fragmentos con actividad óptica es útil para predecir y racionalizar el comportamiento no lineal de dichas moléculas. Por ello, se modelarán moléculas híbridas que contengan los núcleos cumarina, indolizina o heterociclos con azufre en su estructura y se estudiarán sus propiedades ópticas no lineales mediante métodos de la química computacional.

Capítulo 2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Realizar la caracterización teórica de las propiedades ópticas lineales y no lineales de los compuestos poliheterocíclicos por medio de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) y la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).

2.2 Objetivos Específicos

- Explorar la superficie de energía potencial (PES) de las moléculas poliheterocíclicas por medio de DFT.
- Calcular los estados electrónicos excitados, basados en TD-DFT, que tengan la posibilidad de participar en el proceso de fluorescencia de compuestos orgánicos poliheterocíclicos.
- Validar el mejor funcional (B3LYP vs CAM-B3LYP) para calcular las propiedades ópticas de los compuestos en estudio.
- Estudiar la estructura electrónica y las propiedades de la densidad electrónica para racionalizar el fenómeno óptico. usando Orbitales Moleculares (OM) y la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM).
- Estudiar el efecto de los sustituyentes en los poliheterocíclicos mediante metodologías para el análisis de la densidad electrónica.
- Analizar la aromaticidad de los diferentes anillos en cada compuesto y su efecto en las propiedades ópticas del mismo por medio de los Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo (NICS).
- Caracterizar de manera teórica las propiedades ópticas no lineales de las moléculas híbridas poliheterocíclicas.

Capítulo 3. Antecedentes

Lo que conocemos como mecánica cuántica engloba todas aquellas leyes que describen el comportamiento de las partículas pequeñas y dentro de ella tenemos 3 teorías que son equivalentes: la mecánica matricial publicada por Werner Heisenberg, la mecánica ondulatoria por Erwin Schrödinger y el álgebra cuántica por Paul Dirac. La segunda, basada en el concepto de las ondas nos lleva a la Ecuación de Schrödinger introducida por Erwin Schrödinger en 1926.

La ecuación de Schrödinger describe el estado de un sistema postulando la existencia de una función de las coordenadas de las partículas, llamada función de onda o de estado (Ψ), la cual evoluciona en el tiempo según la ecuación:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad , \quad (1)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano para el sistema, correspondiente a la energía total y \hbar es la constante reducida de Planck.³

En condiciones estables, la función de onda es independiente del tiempo, por lo que la ecuación de Schrödinger se podrá escribir en la forma

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad , \quad (2)$$

La misma se vuelve suficientemente complicada al aplicarse a sistemas de N núcleos y n electrones. Para una molécula poliatómica que incluye todas las contribuciones energéticas posibles, el hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad , \quad (3)$$

donde α y β denotan los núcleos, i y j denotan los electrones. El primer término de la ecuación representa la energía cinética de los núcleos. El segundo representa la energía cinética de los electrones. El tercer término representa la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, siendo $r_{\alpha\beta}$ la distancia entre los núcleos α y β , cuyos números atómicos son Z_{α} y Z_{β} . El cuarto término representa la energía potencial de las atracciones entre los núcleos y los electrones, siendo $r_{i\alpha}$ la distancia entre el electrón i y el núcleo α . El quinto término representa la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, siendo r_{ij} la distancia entre los electrones i y j .³

La ecuación (3) se puede simplificar por medio de la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual reside en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones $m_{\alpha} \gg m_e$. De esta forma, es posible omitir los términos de energía cinética nuclear de la ecuación (3) para obtener un hamiltoniano puramente electrónico:³

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} . \quad (4)$$

Con un hamiltoniano como el presentado en la ecuación anterior, es más fácil cumplir con el objetivo de resolver la ecuación de Schrödinger, para así determinar las estructuras electrónicas de los átomos y las moléculas. Esto es posible gracias a aproximaciones importantes: los métodos semiempíricos, los métodos *ab initio* (“a primeros principios”), y el método DFT.

Los métodos semiempíricos usan un hamiltoniano más simple que el hamiltoniano molecular correcto y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales. Un método *ab initio* utiliza el hamiltoniano correcto y emplea los valores de las constantes físicas fundamentales. El método de los funcionales de la densidad calcula la densidad de probabilidad molecular, ρ , y la energía electrónica a partir de la misma.⁴ Además de los métodos mencionados anteriormente, existe el método de mecánica molecular, el cual visualiza a la molécula como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces y expresa la energía molecular en términos de constantes de fuerzas para la flexión y tensión del enlace, y otros parámetros, mediante potenciales armónicos.⁴

3.1 Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (*Density Functional Theory* o DFT) propuesta por P. Hohenberg y Walter Kohn en 1964 inicia con el concepto de la densidad de probabilidad de electrones, toma en cuenta la correlación de electrones y es menos exigente computacionalmente.

La idea fundamental de DFT es que la energía de un sistema electrónico puede escribirse en términos de la densidad de probabilidad de electrones (ρ). Para un sistema de n electrones, $\rho(\mathbf{r})$ denota la densidad total de electrones en un punto particular \mathbf{r} en el espacio. La energía electrónica E se dice que es un funcional de la densidad de electrones y se denota $E[\rho]$, en el sentido de que para una función dada $\rho(\mathbf{r})$ hay una sola energía correspondiente.³

El concepto de funcional de la densidad para la energía es la base de algunos modelos como el método de Thomas-Fermi y el método de Hartree-Fock-Slater o $X\alpha$. Pero, fueron Hohenberg y Kohn los que dieron una prueba formal de que la energía del estado fundamental y todas las demás propiedades electrónicas del estado fundamental son determinadas únicamente por la densidad electrónica. No obstante, el teorema de Hohenberg-Kohn no nos dice la forma de la dependencia funcional de la energía en la densidad: sólo demuestra la existencia del funcional. El siguiente paso importante en el desarrollo de DFT vino con la derivación de un conjunto de ecuaciones de un electrón de las que se podría obtener la densidad electrónica ρ .³

Consideremos sistemas en los que los electrones emparejados son descritos por los mismos orbitales espaciales de un electrón. Aquí, Kohn y Sham mostraron que la energía electrónica exacta del estado fundamental E de un sistema de n electrones se puede escribir como

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (5)$$

donde los orbitales espaciales de un electrón $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ son los orbitales Kohn-Sham, las soluciones de las ecuaciones dadas a continuación. La densidad electrónica exacta del estado fundamental está dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (6)$$

donde la suma es sobre todos los orbitales Kohn-Sham (KS) ocupados; ρ se conoce una vez que estos orbitales se han calculado. El primer término de la derecha en la ecuación (5) representa la energía cinética de los electrones; el segundo término representa la atracción electrón-núcleo, donde la suma es sobre todos los núcleos N con índice I y el número atómico Z_I , $j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$; el tercer término representa la interacción de Coulomb entre la distribución de carga total en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 ; el último término es la energía de intercambio-correlación del sistema, que también es un funcional de la densidad y tiene en cuenta todas las interacciones electrón-electrón no clásicas. De los cuatro términos, E_{XC} no se sabe cómo obtenerlo exactamente. Aunque el teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que E y por lo tanto E_{XC} deben ser funcionales de la densidad de electrones, no sabemos la forma analítica exacta de este último y nos vemos obligados a utilizar expresiones aproximadas para él.³

Los orbitales KS se encuentran resolviendo las ecuaciones Kohn-Sham, que se derivan de la aplicación del principio variacional a la energía electrónica $E[\rho]$ con la densidad de carga dada por la ecuación (6). Las ecuaciones KS para los orbitales de un electrón $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ tienen la forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (7)$$

donde ϵ_i son las energías de los orbitales KS y el potencial de intercambio-correlación, V_{XC} , es la derivada funcional de la energía de intercambio-correlación:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (8)$$

Si E_{XC} se conoce, a continuación, V_{XC} puede ser obtenida. La importancia de los orbitales KS es que permiten que la densidad ρ se calcule a partir de la ecuación (6). Las ecuaciones KS se resuelven de forma auto-consistente. Inicialmente, adivinamos la densidad de electrones, ρ , mediante el uso de una superposición de densidades atómicas. Mediante el uso de alguna forma

aproximada para el funcional $E_{XC}[\rho]$ calculamos V_{XC} como una función de ρ . El conjunto de ecuaciones KS se resuelve luego de obtener un conjunto inicial de orbitales KS. Este conjunto de orbitales se utiliza entonces para calcular una densidad mejorada de la ecuación (6), y el proceso se repite hasta que la densidad y la energía de intercambio-correlación han convergido dentro de cierta tolerancia (Ver Figura 1). La energía electrónica es entonces calculada a partir de la ecuación (5).³

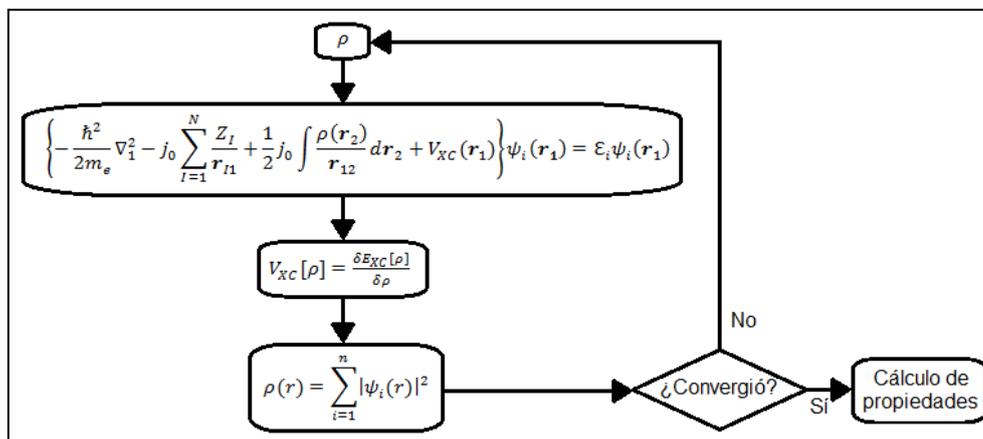


Figura 1. Cálculo con la Teoría de los Funcionales de la Densidad.⁴

Los orbitales KS se pueden calcular numéricamente o pueden ser expresados en términos de un conjunto de funciones de base; en el caso de este último, la solución de las ecuaciones KS constituye la búsqueda de los coeficientes en la expansión del conjunto de base. Al igual que en los métodos HF, una variedad de funciones del conjunto de bases se puede utilizar y la riqueza de la experiencia adquirida en los cálculos Hartree-Fock (HF) puede llegar a ser útil en la elección de los conjuntos de base DFT. El tiempo de cálculo requerido para un cálculo DFT escala formalmente como la tercera potencia del número de funciones de base; como resultado, los métodos DFT son computacionalmente más eficientes pero no necesariamente más precisos, que los métodos *ab initio* post HF.³ Una relación costo/beneficio que vale la pena pagar porque los métodos DFT pueden realizar cálculos sobre moléculas de 100 o más átomos en considerablemente menos tiempo que los métodos *ab initio*.³

3.1.1 Funcionales de Intercambio-Correlación

Se han desarrollado distintos esquemas para la obtención de formas aproximadas para el funcional de energía de intercambio-correlación, el cual a menudo se escribe como la suma de la contribución del intercambio \mathcal{E}_x (que representa energía de intercambio) y de la correlación \mathcal{E}_c (que representa energía de correlación dinámica):

$$\mathcal{E}_{XC}[\rho] = \mathcal{E}_x[\rho] + \mathcal{E}_c[\rho] \quad , \quad (9)$$

donde $\mathcal{E}_{XC}[\rho]$ es la energía de intercambio-correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo de densidad constante.

Mientras la densidad ρ varíe lentamente con la posición (\mathbf{r})⁵ y se conozcan $\mathcal{E}_x[\rho]$ y $\mathcal{E}_c[\rho]$, se puede encontrar E_{XC} , el cual puede escribirse en una primera aproximación, la Aproximación de Densidad Local (*Local-Density Approximation* o LDA), como sigue:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad , \quad (10)$$

Cuando se considera explícitamente la existencia del espín, la Aproximación de Densidad Local de Espín (*Local Spin Density Approximation* o LSDA) describe los dos electrones que ocupan un orbital con funciones diferentes y E_{XC} se convierte en un funcional que depende de dos densidades $E_{XC} = E_{XC}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. Ambas energías, E_{XC}^{LDA} y E_{XC}^{LSDA} , pueden mejorar si se corrigen, mediante la variación de la densidad electrónica con la posición. Esto se hace incluyendo el gradiente de ρ en el integrando de la ecuación (10).⁵

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} \quad , \quad (11)$$

donde f es una función de la densidad y su gradiente. Las letras GGA se refieren a la Aproximación de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation* o GGA). E_{XC}^{GGA} puede dividirse en las siguientes partes:⁵

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad , \quad (12)$$

para las cuales se han desarrollado una variedad de aproximaciones, en el caso del funcional de intercambio corregido se utilizan esquemas como los propuestos por A. D. Becke en 1988 (B88) y Perdew y Yang en 1991 (PW91), mientras que los funcionales de C. Lee, W. Yang y R. G. Parr (LYP) y Perdew de 1986 (P86) son algunos de los más utilizados para el término de correlación.

Al acoplar funcionales distintos, se la asignan un nombre particular al nuevo funcional, por ejemplo, el funcional BLYP es una combinación del funcional de intercambio de gradiente corregido desarrollado por Becke y el funcional de correlación de gradiente corregido desarrollado por Lee, Yang y Parr.

Existen otro tipo de funcionales que son una mezcla de funcionales de intercambio y correlación con otro tipo de expresiones, estos se llaman funcionales híbridos porque incorporan el intercambio tanto de HF como de DFT y proporcionan buenos resultados en las geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales, momentos dipolares y energías de atomización.⁵

3.1.1.1 B3LYP

Un ejemplo conocido de los funcionales híbridos es el funcional B3LYP propuesto por Stephens *et al.*⁶ y definido como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + (1 - a_C)E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \quad . \quad (13)$$

El cual incorpora por medio de la ecuación anterior una expresión Hartree-Fock para el intercambio, el funcional de correlación LSDA de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) y ambos funcionales GGA, B88⁷ (de intercambio) y LYP⁸ (de correlación), junto con 3 parámetros elegidos de tal manera que los cálculos se ajusten con los datos experimentales. Los valores de a_0 , a_x y a_c son 0.20, 0.72 y 0.81, respectivamente.⁶

El funcional desarrollado por Becke adopta una forma matemática que tiene un comportamiento asintótico correcto a largo rango para la densidad de energía e incorpora un único parámetro cuyo valor se optimizó para ajustarse a las energías de intercambio exactas de los seis gases nobles.⁷ Por otra parte, el funcional propuesto por Lee, Yang y Parr calcula la energía total de correlación, distinto a otros que solo corrigen la expresión LSDA, y es el único funcional de correlación que provee una cancelación exacta del error de auto-interacción de sistemas de un electrón.⁹

Los resultados obtenidos por Stephens *et al.*⁶ respaldan el hecho de que los funcionales híbridos, tales como B3LYP, llevan a campos de fuerza vibracionales, frecuencias y espectros tan buenos como las propiedades termodinámicas y con una mejor precisión que los métodos MP2.

3.1.2 Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT)

La Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (*Time-Dependent Density Functional Theory* o TD-DFT) extiende las ideas básicas de DFT en estado basal al tratamiento de los fenómenos dependientes del tiempo¹⁰ y es útil para la investigación de la respuesta de los sistemas moleculares a la variación de un potencial externo (campos eléctricos y magnéticos), por lo que puede utilizarse para determinar polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, energías de excitación y espectros de absorción electrónicos.³

La variable básica de TD-DFT es la densidad electrónica de un solo cuerpo¹⁰ $\rho(\mathbf{r}, t)$, la cual se obtiene por medio del sistema Kohn-Sham, un sistema ficticio de electrones no interactuantes que sienten un potencial efectivo (el potencial KS dependiente del tiempo) que debe calcularse por medio de aproximaciones. Según la intensidad de este potencial, se tienen dos opciones para estudiar el sistema: si el potencial es débil, basta con utilizar la teoría de respuesta lineal, con la cual se puede calcular, por ejemplo, el espectro de absorción óptica en muy buen acuerdo con los resultados experimentales.¹⁰ Por otra parte, si el potencial es fuerte es necesario obtener una solución completa a las ecuaciones KS, tal es el caso del tratamiento de átomos o moléculas en campos láser fuertes¹⁰ cuyos fenómenos no lineales como la generación de altos armónicos o la ionización multifotónica puede describirse con TD-DFT.

Dentro de los fundamentos matemáticos de TD-DFT están el teorema de Runge-Gross, el cual, es la extensión dependiente del tiempo del teorema de Hohenberg-Kohn, y la correspondiente

construcción KS¹⁰, dentro de la cual las ecuaciones dependientes del tiempo en TD-DFT se asemejan a las de la ecuación (7):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{l1}} + j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, t)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{ext}(\mathbf{r}_1, t) + V_{XC}(\mathbf{r}_1, t) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}_1, t) \quad , \quad (14)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r}_1, t)|^2 \quad , \quad (15)$$

donde el potencial externo V_{ext} , el potencial de intercambio-correlación V_{XC} , los orbitales KS y la densidad, son todos dependientes del tiempo.³

En los sistemas dependientes del tiempo no hay principio variacional porque la cantidad que debe conservarse es análoga a la energía, la llamada acción mecánica cuántica¹⁰

$$\mathcal{A}[\Phi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Phi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Phi(t) \right\rangle \quad , \quad (16)$$

donde $\Phi(t)$ es una función de N_e cuerpos definida en cierto espacio conveniente.

De la ecuación anterior pueden obtenerse dos propiedades importantes, que vuelven a la acción más complicada de manejar que su contraparte estática: i) Igualando a cero la derivada funcional de la ecuación (16) en términos de $\Phi^*(t)$, se llega a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Por lo tanto, podemos resolver el problema dependiente del tiempo calculando el punto estacionario del funcional $\mathcal{A}[\Phi]$. La función $\Psi(t)$ que hace al funcional estacionario será la solución de la ecuación de la Schrödinger dependiente del tiempo de muchos cuerpos. ii) La acción es siempre cero en el punto solución, es decir, $\mathcal{A}[\Phi] = 0$.¹⁰

En TD-DFT, las ecuaciones de KS (ver ecuación (14)) tienen entre sus términos el potencial de intercambio-correlación, el cual en el caso ordinario (DFT) se escribe como la derivada funcional de la energía de intercambio-correlación, sin embargo, el problema relacionado con la causalidad¹⁰ impide que se trate de la misma manera al potencial cuando este depende del tiempo $V_{XC}(\mathbf{r}, t)$. En ese sentido, en 1988, Van Leeuwen resolvió el problema utilizando el formalismo de Keldish para definir un nuevo funcional de la acción $\tilde{\mathcal{A}}$. Así, puede definirse el potencial de intercambio-correlación dependiente del tiempo como la derivada funcional de la parte de intercambio-correlación de $\tilde{\mathcal{A}}$ ¹⁰

$$V_{XC}(\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\partial \tilde{\mathcal{A}}_{XC}}{\partial \rho(\mathbf{r}, \tau)} \right|_{\rho(\mathbf{r}, t)} \quad , \quad (17)$$

donde τ representa el pseudo-tiempo de Keldish. Una expresión exacta para $V_{XC}(\mathbf{r}, t)$ como funcional de la densidad aún es desconocida, por lo que es necesario realizar una aproximación

para conocer este potencial. La aproximación más simple, básica y mayormente utilizada es la aproximación de densidad local adiabática (*Adiabatic Local Density Approximation* o ALDA)¹⁰

$$V_{XC}^{ALDA}(\mathbf{r}, t) = V_{XC}^{HEG}(\rho)|_{\rho=\rho(\mathbf{r},t)} \quad , \quad (18)$$

la cual asume que el potencial de intercambio-correlación en el punto \mathbf{r} y tiempo t es igual al potencial de intercambio-correlación de un gas de electrones homogéneo (*Homogeneous-electron gas* o HEG) de densidad $\rho(\mathbf{r}, t)$. Esta aproximación produce energías de excitación notablemente buenas.¹⁰

Otras propuestas para conocer a $V_{XC}(\mathbf{r}, t)$ son los funcionales de intercambio-correlación dependientes del orbital, los cuales están escritos explícitamente en términos de los orbitales KS, manteniendo implícitos los funcionales de la densidad en virtud del teorema de Runge-Gross.¹⁰ Un ejemplo típico de este tipo de funcionales es el funcional de intercambio exacto (*Exact-Exchange* o EXX) dependiente del tiempo. De manera adicional, están los funcionales con memoria, aquellos que son no locales en el tiempo porque incluyen la “memoria” de tiempos anteriores¹⁰, como el funcional propuesto por Dobson, Büchner y Gross.

Para el caso de las energías de excitación, se utilizaron métodos basados en el cálculo de un determinante sencillo, es decir, solo se ejecuta un cálculo similar al del estado basal, sujeto a la restricción de que los números de ocupación KS son 0 ó 1,¹⁰ o la técnica del ensamble DFT, que emplea números de ocupación fraccionarios y se desarrollan a partir del concepto de un ensamble. Estos métodos funcionan muy bien en la práctica, sin embargo, en cuanto apareció TD-DFT, este se convirtió en el procedimiento estándar para el cálculo de las excitaciones de sistemas finitos.¹⁰

3.1.2.1 Fuerza del oscilador

La fuerza del oscilador f_{nm} , se define como el cociente entre la probabilidad de transición real y la probabilidad de transición para un electrón que se mueve como un oscilador armónico tridimensional isótropo con una frecuencia igual a la de resonancia.¹¹ Esta magnitud viene dada por la siguiente ecuación

$$f_{nm} = \frac{4\epsilon_0 m_e \hbar v_{nm}}{e^2} B_{nm} \quad , \quad (19)$$

donde ϵ_0 es la constante de permitividad del vacío, v_{nm} es la frecuencia de resonancia y B_{nm} es el coeficiente de Einstein, cuya expresión:

$$B_{nm} = \frac{g_m}{g_n} B_{mn} = \frac{g_m}{g_n} \frac{2\pi^2 |\langle m|\boldsymbol{\mu}|n\rangle|^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \quad , \quad (20)$$

relaciona f_{nm} con el momento dipolar de transición $|\langle m|\boldsymbol{\mu}|n\rangle|$, de la siguiente manera:

$$f_{nm} = \frac{8\pi^2 m_e v_{nm} g_m}{3\hbar e^2 g_n} |\langle m | \boldsymbol{\mu} | n \rangle|^2, \quad (21)$$

donde $\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i$ es el momento dipolar eléctrico del sistema, \mathbf{r}_i y q_i corresponden a los vectores de posición y carga de las partículas. En ambas ecuaciones ((20) y (21)), g_n y g_m son los grados de degeneración de los estados m y n .

De manera general, los valores de f_{nm} van de 0 a 1 y son adimensionales. Sin embargo, fuerzas del oscilador mayores a la unidad resultan de la participación de más de un electrón en la transición óptica y debido a que el sistema está de algún modo degenerado.¹²

3.1.2.2 CAM-B3LYP

A pesar de lo útil que es el funcional híbrido B3LYP (Sección 3.1.1.1), este falla en aplicaciones importantes como: la polarizabilidad de cadenas largas, las excitaciones que utilizan TD-DFT para los estados de Rydberg y las excitaciones relacionadas con transferencia de carga.¹³ La razón de estos fracasos es que a largo rango, el potencial de intercambio se comporta como $-0.2 \frac{1}{r}$ en lugar del valor exacto $-\frac{1}{r}$.¹³

Para superar esta deficiencia, Yanai *et al.*¹³ propusieron en 2004, el funcional híbrido de intercambio-correlación CAM-B3LYP, el cual combina las cualidades energéticas de B3LYP con la correlación de largo rango desarrollada por Tawada *et al.*

El Método de Atenuación de Coulomb (Coulomb-Attenuating Method) consiste en partir $\frac{1}{r_{12}}$ de la manera siguiente:¹³

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}, \quad (22)$$

donde $\text{erf}(\mu r_{12})$ es la función error de μr_{12} , $\mu = 0.33$, $\alpha = 0.19$, $\beta = 0.46$ y $(\alpha + \beta) = 0.65$. Deben, además, satisfacerse las relaciones $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$, $0 \leq \alpha \leq 1$ y $0 \leq \beta \leq 1$. Los parámetros α y β permiten incorporar la contribución del intercambio de HF por un factor α y la contribución de DFT por un factor $1 - (\alpha + \beta)$, respectivamente. El parámetro μ determina el balance del intercambio de DFT a HF en el punto intermedio de r_{12} , es decir, $\mu = 0$ corresponde a un cálculo puramente DFT y $\mu = \infty$ pertenece a un cálculo estándar HF.

El primer término de la ecuación (22) representa la interacción de corto rango mientras que el segundo constituye la interacción de largo rango. CAM-B3LYP comprende una interacción de intercambio de 0.19 HF más 0.81 B88 a corto rango y 0.65 HF más 0.35 B88 a largo rango. De esta manera, el funcional híbrido mejora las propiedades de largo rango, brinda energías atómicas

similares a las conseguidas con B3LYP y funciona bien para las excitaciones de transferencia de carga.

3.2 Conjunto base 6-311++G**

Un conjunto base permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico.⁵ Dos tipos de funciones de base empleados comúnmente son los orbitales de tipo Slater (*Slater type orbitals* o STO) y los de tipo Gaussiano (*Gaussian type orbitals* o GTO).

Los orbitales de tipo Slater tienen la forma⁵

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad , \quad (23)$$

y los de tipo gaussiano⁵

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r} \quad , \quad (24)$$

donde N es una constante de normalización, $Y_{l,m}$ son las funciones conocidas como armónicos esféricos y ζ es el exponente orbital de Slater o gaussiano, dependiendo del caso.

La dependencia exponencial de los STO asegura una rápida convergencia aun cuando se incrementa el número de funciones necesarias, estos orbitales se utilizan para calcular las propiedades de los sistemas atómicos y diatómicos que requieren una elevada precisión, no obstante, la introducción de los GTO en 1950 jugó un papel importante en hacer cálculos *ab initio* computacionalmente factibles.

La ventaja de los GTO es que el producto de dos gaussianas en diferentes centros es equivalente a una sola función gaussiana centrada en un punto entre los dos centros, sin embargo, debido a que un GTO da una representación más pobre de los orbitales en los núcleos atómicos, una base más grande debe ser utilizada para conseguir una precisión comparable a la obtenida de los STO.

Una forma de mitigar este problema, es agrupar varios GTO para formar lo que se conoce como funciones gaussianas contraídas. En particular, cada contraído, se toma como una combinación lineal fija de las funciones gaussianas primitivas, centradas en el mismo núcleo atómico y los orbitales espaciales se expresan como una combinación lineal de las gaussianas contraídas.

Los conjuntos base se pueden clasificar como: de base mínima (*Minimal basis set* o MBS) que contiene el número necesario de funciones para representar los orbitales atómicos de los átomos neutros; de base doble zeta (DZ) o triple (TZ) zeta, que abarca exactamente dos o tres veces el número de funciones MBS; y de base de valencia dividida (*Split Valence basis set* o SV), que consiste en una MBS para los electrones internos y más de una función contraída para la capa de valencia.

Además existen bases que incluyen funciones de polarización, es decir, consideran las posibles contribuciones de las funciones de base que representan orbitales con mayor momento angular respecto al requerido para la descripción del estado basal de cada átomo, y bases con funciones difusas, es decir, incorpora funciones que se extienden a zonas alejadas del núcleo y permiten a los orbitales ocupar un espacio mayor (sirven para representar la densidad electrónica en aniones, complejos débiles y estados excitados de moléculas).

Otro tipo de bases son las desarrolladas por Dunning *et al*, bases de correlación consistente, diseñadas para el uso de los métodos de cálculo que incluyen la correlación electrónica. Así, cc-pVDZ quiere decir correlación consistente con funciones doble zeta de valencias polarizadas. La adición de las funciones difusas a esas bases, da las series aumentadas aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, etc, los acrónimos anteriores se definen como bases de correlación consistente con funciones de doble/triple zeta de valencias polarizadas adicionadas con funciones difusas.

También existen los conjuntos base desarrollados por Pople. Estos pertenecen a la categoría SV y tienen la forma $k - nlmG$, donde el término k indica el número de funciones gaussianas primitivas que se usan para representar a los orbitales internos y los números nlm expresan tanto el número de funciones en que se dividieron los orbitales de valencia como la cantidad de GTO primitivas que se emplean para su representación. De esta manera, la base TZ de valencia dividida 6-311++G** comienza con seis funciones primitivas en cada MBS que describe los electrones internos, 3 contraídas a partir de 5 primitivas para cada número angular en la capa de valencia y añade una función de polarización (**) tanto para átomos pesados como para los ligeros, funciones difusas sp en los átomos de la primera fila (primer +) y en los hidrógenos (segundo +).

3.3 Modelo Continuo Polarizable (PCM)

La introducción del efecto del disolvente en el cálculo de la energía, estructura y propiedades moleculares, con precisión y efectividad, puede lograrse por medio de distintos enfoques, uno de los más utilizados son los modelos de solvatación continua. Estos métodos describen de manera simple pero precisa el efecto del disolvente sobre un soluto y se basan en un tratamiento aproximado del disolvente como medio continuo, caracterizado por su constante dieléctrica ϵ , que interactúa con la molécula de soluto.¹⁴

Una las variaciones de esta técnica es la ecuación de Poisson, que describe la interacción electrostática entre una densidad de carga arbitraria y un medio dieléctrico continuo. También indica que el potencial $V(\vec{r})$ está relacionado con la densidad de carga $\rho_M(\vec{r})$ y la permitibilidad dieléctrica ϵ dentro del medio, por¹⁵

$$-\vec{\nabla}[\epsilon(\vec{r})\nabla V(\vec{r})] = 4\pi\rho_M(\vec{r}) \quad . \quad (25)$$

La ecuación anterior puede simplificarse a

$$-\nabla^2 V(\vec{r}) = 4\pi\rho_M(\vec{r}) \text{ dentro de } C \quad , \quad (26)$$

$$-\epsilon\nabla^2 V(\vec{r}) = 0 \text{ fuera de } C \quad , \quad (27)$$

donde C es la porción del espacio ocupada por la cavidad y V es la suma del potencial electrostático V_M generado por la ρ_M y el potencial de reacción V_R generado por la polarización del medio dieléctrico:¹⁵

$$V(\vec{r}) = V_M(\vec{r}) + V_R(\vec{r}) \quad . \quad (28)$$

La ecuación (25) se puede resolver directamente usando métodos numéricos como el método de diferencias finitas, pero estos cálculos pueden ser computacionalmente caros. La adaptación de esta técnica para cálculos *ab initio* se denomina método de campo de reacción auto-consistente (*Self-Consistent Reaction Field* o SCRF), este tipo de procedimientos difieren conforme a la forma de la cavidad del disolvente y la descripción del soluto.

El método SCRF más utilizado es la familia de modelos de solvatación del Modelo Continuo Polarizable (*Polarizable Continuum Model* o PCM)¹⁵, los cuales utilizan una integración numérica sobre la densidad de carga del soluto y una cavidad hecha de regiones esféricas alrededor de cada átomo.¹⁵

El conjunto de modelos PCM se compone de distintos miembros: el modelo dieléctrico original desarrollado por Tomasi *et al.* (D-PCM), el modelo conductor (C-PCM), el formalismo de ecuación integral PCM (*Integral Equation Formalism PCM Model* o IEF-PCM), el modelo de superficie y polarización de volumen para electrostática (*Surface and Volume Polarization for Electrostatics* o SVPE) y el modelo de superficie y simulación de la polarización de volumen para electrostática (*Surface and Simulation of Volume Polarization for Electrostatics* o SS(V)PE).

DPCM es capaz de describir un número ilimitado de solutos, cada uno equipado con su propia cavidad interactuando entre ellos a través del dieléctrico. Permite una extensión del modelo básico a los fenómenos de asociación-disociación, agrupamiento molecular, etc., y permite una extensión a modelos en los que el medio está compuesto por un conjunto de regiones dieléctricas no superpuestas con diferentes permitividades, constantes dentro de cada región.¹⁵

El método IEF formulado por Cancès y Mennucci en 1997 es un miembro de la serie PCM de códigos de solvatación implementados en Gaussian desde su versión 1998 y se convirtió en la formulación PCM por defecto.¹⁵ Razón por la cual se detallará esta técnica a continuación.

3.3.1 Formalismo de Ecuación Integral (IEF-PCM)

Para describir el procedimiento IEF-PCM partimos del sistema electrostático (Ecuación (25)) e introducimos la descomposición (Ecuación (28)) del potencial V . Redefinimos los potenciales en

términos de las funciones de Green apropiadas (la función de Green de un problema electrostático $G(x, y)$ es el potencial producido en x por una carga unitaria puntual y).¹⁵

Si indicamos por $G(x, y) = \frac{1}{|x-y|}$ la función de Green correspondiente al operador $-\nabla^2$, por $G^S(x, y)$ el kernel de Green del operador $-\nabla(\epsilon\nabla)$, y $G^R(x, y) = G^S(x, y) - G(x, y)$, surgen las siguientes relaciones:¹⁵

$$\begin{aligned} V(x) &= \int_{R^3} G^S(x, y) \rho_M(y) dy \\ V_M(x) &= \int_{R^3} G(x, y) \rho_M(y) dy \quad . \\ V_R(x) &= \int_{R^3} G^R(x, y) \rho_M(y) dy \end{aligned} \quad (29)$$

Se puede probar que el potencial de reacción, V_R , que satisface

$$\begin{aligned} -\nabla^2 V_R &= 0 \text{ en } C \text{ y fuera de } C \\ [V_R] &= 0 \text{ en la superficie de la cavidad } \Gamma \quad , \\ V_R &\rightarrow 0 \text{ en el infinito} \end{aligned} \quad (30)$$

puede representarse como un potencial de capa única

$$V_R(x) = \int_{\Gamma} \frac{\sigma(y)}{|x-y|} dy \quad \forall x \in R^3 \quad , \quad (31)$$

donde la carga superficial σ es la única solución a la ecuación

$$A\sigma = -g \quad , \quad (32)$$

con A y g siendo dos operadores integrales definidos como

$$\begin{aligned} A &= (2\pi - D_e)S_i + S_e(2\pi + D_i^*) \\ g &= (2\pi - D_e)V_M + S_e\left(\frac{\partial V_M}{\partial n}\right) \quad . \end{aligned} \quad (33)$$

En las dos últimas relaciones hemos introducido los operadores S_α , D_α y D_α^* con $\alpha = e$ o i perteneciendo a *externo* (es decir, fuera de la cavidad) e *interno* (es decir, dentro de la cavidad), respectivamente. Estos operadores están formalmente definidos para σ por

$$(S_\alpha\sigma)(x) = \int_{\Gamma} G_\alpha(x, y)\sigma(y) dy \quad (34)$$

$$(D_\alpha\sigma)(x) = \int_{\Gamma} \left[(\epsilon_\alpha \vec{\nabla}_y G_\alpha(x, y)) \cdot \vec{n}(y) \right] \sigma(y) dy \quad . \quad (35)$$

$$(D_\alpha^*\sigma)(x) = \int_{\Gamma} \left[(\epsilon_\alpha \vec{\nabla}_x G_\alpha(x, y)) \cdot \vec{n}(x) \right] \sigma(y) dy \quad (36)$$

donde $\epsilon_\alpha = 1$ para $\alpha = i$ y $\epsilon_\alpha = \epsilon$ (la permitividad del solvente) para $\alpha = e$. Los operadores definidos en las ecuaciones (34), (35) y (36) son los tres operadores integrales conocidos como los

proyector de Calderon: las ecuaciones (34) y (36) tienen clara interpretación física, ya que representan, respectivamente, el potencial en la superficie y el campo eléctrico normal a la superficie generada por la densidad $\sigma(y)$ de carga superficial aparente (*Apparent Surface Charge* o ASC), que está situada en la interfase soluto-superficie Γ , y representa la polarización del medio continuo. El significado físico del operador definido en la ecuación (35) es menos directa, sin embargo, puede considerarse como "la integral del campo normal" en la superficie.¹⁴

La ecuación (32) puede simplificarse adicionalmente usando la igualdad $A = (2\pi - D_i)V_M + S_i \left(\frac{\partial V_M}{\partial n} \right) = 0$; de esta manera la expresión para g en la ecuación (33) se puede reescribir como¹⁵

$$g = [(2\pi - D_e) - S_e S_i^{-1} (2\pi - D_i)] V_M, \quad (37)$$

y por lo tanto la carga superficial σ depende solamente del potencial V_M . Esta simplificación es importante tanto desde el punto de vista numérico como el formal.

Numéricamente, es ventajosa porque el cálculo de una sola función escalar es computacionalmente menos exigente que el cálculo paralelo tanto del potencial como del campo eléctrico vectorial. También es favorable porque el potencial es menos sensible que el campo, a las inestabilidades numéricas que pueden aparecer cuando se introduce un enfoque como el método del elemento límite (*Boundary Element Method* o BEM) para resolver las ecuaciones electrostáticas.

La técnica numérica BEM es ampliamente utilizada para resolver ecuaciones diferenciales complejas a través de la integración numérica de ecuaciones integrales. Desde un punto de vista formal, la reformulación IEF en términos sólo del potencial es importante porque representa una corrección implícita del error debido a la fracción de carga eléctrica del soluto que se difunde fuera de la cavidad.

3.4 Transferencia de Carga Intramolecular de Torsión (TICT)

El estado de Transferencia de Carga Intramolecular de Torsión (*Twisted Intramolecular Charge Transfer* o TICT) se refiere a la etapa en la que algunas moléculas bicromofóricas simples, adoptan una conformación rotada, donde los dos grupos implicados en la transferencia de carga, el donante D y el aceptor A, están desacoplados orbitalmente;¹⁶ esta conformación favorece la separación de carga.

Algunos modelos teóricos son capaces de describir el estado excitado de torsión de enlaces simples (compuestos TICT) y dobles (olefinas). Estos modelos ayudan a elucidar el comportamiento fotofísico de compuestos orgánicos, inorgánicos y biológicamente relevantes, y proporciona una ruta a nuevos materiales fluorescentes "a medida".¹⁶ Para el diseño eficiente de

sistemas fluorescentes, es importante controlar la formación de estados de TICT porque estos actúan a menudo como extintores de fluorescencia intramoleculares.

La característica más importante de los estados TICT es su separación de carga, que equivale a la transferencia de exactamente una carga electrónica de donante a aceptor. Esta separación de carga es detectable experimentalmente midiendo el momento dipolar del estado TICT por medio de la influencia de un campo eléctrico sobre la emisión (Mediciones de emisión electroóptica/*Electro-optical emission measurements* o EOEM). Otra característica principal de los estados TICT es su geometría retorcida: para las moléculas planas, una torsión a la conformación perpendicular debe ocurrir espontáneamente en el estado excitado.

La manera más fácil de estudiar las propiedades de los estados TICT, es quizás investigándolos en fase gaseosa, sin embargo, la mayoría de los estudios hasta ahora se han hecho en solución, donde la molécula TICT está rodeada por moléculas de disolventes más o menos polares y polarizables, donde las interacciones soluto-disolvente pueden jugar un papel importante, y donde la cinética de formación puede verse fuertemente afectada por la influencia del volumen libre y la microviscosidad. A pesar de esto, algunas moléculas muestran la emisión de TICT en la fase gaseosa, otras lo hacen en disolventes polares que son similares e incluso en disolventes de hidrocarburos alifáticos, donde no son posibles interacciones específicas. El desplazamiento al rojo de la fluorescencia TICT está correlacionado con las propiedades de polaridad en masa del disolvente para las moléculas que exhiben fluorescencia TICT, aunque estas difieran en estructura y propiedades electrónicas.

3.5 Cargas a partir de potenciales electrostáticos por el método de la malla (CHELPG)

El campo de potencial electrostático que rodea a una molécula ha demostrado ser un indicador importante de la forma en que interactúa con el mundo exterior. Afortunadamente, el potencial electrostático es una propiedad exacta de un electrón que puede calcularse fácilmente en cualquier punto del espacio a partir de una función de onda molecular.¹⁷

Las interacciones electrostáticas representan una parte importante de las fuerzas intermoleculares entre dos moléculas y pueden expresarse en términos de expansiones multipolo que suelen truncarse para que los cálculos se lleven a cabo más rápido, además, con el mismo fin, a menudo se utilizan modelos monopólicos centrados en átomos simples. El modelo de monopolo tiene la ventaja de proporcionar una forma intuitiva de pensar en la distribución de la carga dentro de una molécula que puede compararse con los resultados de técnicas más rigurosas.

Algunos métodos para calcular modelos de carga puntual a partir de funciones de onda *ab-initio* utilizan rejillas regulares de puntos en sus procedimientos de ajuste, mientras que otros usan

rutinas de selección de puntos que están basadas en conchas centradas en átomos de puntos, ejemplo de ello es rutina de Chirlian y Francl (*Charges from Electrostatic Potentials* o CHELP). Cuando estos métodos se utilizan con funciones de onda apropiadas, producen "cargas atómicas" que reproducen ciertas propiedades moleculares como el momento dipolar razonablemente bien.¹⁷

Manteniendo algunas de las ventajas que tiene el método CHELP, como, el uso del multiplicador de Lagrange para ajustar las cargas puntuales centradas en el átomo a un campo de potencial electrostático molecular, y la rapidez de esta técnica de mínimos cuadrados, se propuso un método para calcular cargas derivadas del potencial basado en CHELP, el cual emplea un algoritmo de selección de puntos basado en puntos regularmente espaciados: la rutina CHELPG¹⁷ (*Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method*).

El método CHELPG a diferencia del enfoque CHELP original, es considerablemente menos dependiente de la orientación molecular debido a que utiliza un algoritmo de selección de puntos que define un cubo de puntos espaciados 0.3-0.8 Å entre ellos, que contiene a la molécula e incluye 2.8 Å de espacio en todos los lados. Todos los puntos que caen dentro de un radio van der Waals (VDW) predefinido de cualquiera de los núcleos son descartados.

Las cargas derivadas de potencial de CHELPG resultaron ser relativamente insensibles al tamaño de los radios de exclusión, siempre que se muestreen puntos suficientes cerca de cada sitio monopolar.

3.6 Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo (NICS)

Una especie aromática es aquella que tiene la capacidad de mantener la corriente diatrópica del anillo que forman sus átomos. Esta propiedad en las moléculas puede evaluarse por medio de distintas técnicas, sin embargo, métodos como la exaltación de susceptibilidad diamagnética (Λ), dependen en gran medida del tamaño del anillo y requieren estándares de calibración adecuados, y las energías de estabilización aromática (*Aromatic Stabilization Energies* o ASEs) de los sistemas son difíciles de evaluar.

No obstante, los desplazamientos químicos anormales de protón de las especies aromáticas, caracterizadas por la deslocalización cíclica de los electrones (la cual conduce a la estabilidad, igualdad de longitud de enlace y propiedades magnéticas, químicas y físicas especiales) son los indicadores más comúnmente empleados de los efectos de la corriente del anillo.

Los Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo (*Nucleus-Independent Chemical Shifts* o NICS)¹⁸ son los apantallamientos magnéticos absolutos calculados en los centros de anillo (medias no ponderadas de las coordenadas de los átomos pesados) que se proponen como una prueba magnética simple y eficiente para caracterizar la aromaticidad y la antiaromaticidad.

Para corresponder a la tradicional convención de desplazamiento químico NMR (*Nuclear Magnetic Resonance* o Resonancia Magnética Nuclear), los signos de los valores calculados se invierten: NICSs negativos denotan aromaticidad¹⁸; NICSs positivos, antiaromaticidad¹⁸.

Los NICSs además, caracterizan la contribución aromática/antiaromática de los anillos individuales en los sistemas policíclicos, así como la aromaticidad esférica de los compuestos de la caja.

Las correlaciones igualmente buenas con exaltaciones de susceptibilidad magnética y con variaciones estructurales establecen NICS como un criterio de aromaticidad eficaz.

3.7 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)

El concepto del enlace químico, central para la ciencia de la química, sigue siendo un asunto de debate,¹⁹ el problema reside en el hecho de que establecer que tanto dos átomos están unidos o no y cuándo su interacción estabiliza la energía de una molécula no son tareas fáciles. Se requieren técnicas para dividir energías moleculares en contribuciones atómicas o de pares.

Las teorías del enlace químico en el espacio real han proporcionado una alternativa al paradigma de orbital molecular (OM). Enfoques conocidos se basan en la división del espacio real a través del gradiente que opera en algún campo escalar dotado de contenido químico y son conocidos como Topología Química Cuántica (*Quantum Chemical Topology* o QCT). Entre ellos, destaca la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules* o QTAIM) desarrollada por Bader²⁰.

En su modo básico de funcionamiento, se obtiene un conjunto de indicadores basados en matrices de densidad reducida (como la densidad ρ , el laplaciano de la densidad $\nabla^2\rho$, y muchos otros) en el conjunto finito de puntos en el espacio donde $\nabla\rho = 0$, es decir, el flujo de densidad es cero. Estos son los puntos críticos (*Critical Points* o CPs) del campo ρ , y su conjunto de indicadores se utiliza para construir correlaciones con conceptos químicos como el orden y el tipo de enlace.

En términos del campo vectorial del gradiente de ρ , existen distintos tipos de trayectorias: las llamadas trayectorias de enlace son aquellas que unen las posiciones nucleares (puntos en los que $\nabla\rho$ exhibe máximos), otras trayectorias que dejan el CP y terminan en el infinito, definen la superficie de flujo cero $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ donde $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ es el vector normal a la superficie. Esta superficie encierra a cada átomo y resulta en una forma única de dividir el espacio 3D en una molécula en cuencas atómicas.

3.7.1 Índice de deslocalización (DI)

El índice de deslocalización (*Delocalization Index* o DI), δ^{AB} , entre dos átomos cuánticos A y B definidos mediante QTAIM, fue introducido por Bader y Stephens como medida del número de pares de electrones deslocalizados entre los grupos. Desde entonces, se ha utilizado como medida del orden de enlace covalente en el espacio real. δ^{AB} se obtiene por una integración de dos electrones y dos cuencas de la densidad de correlación de intercambio, $\rho_{XC}(1,2) = \rho(1)\rho(2) - \rho_2(1,2)$ ¹⁹

$$DI = \delta^{AB} = 2 \int_A d1 \int_B d2 \rho_{XC}(1,2) \quad , \quad (38)$$

donde ρ_2 y $\rho_2(1,2)$ son matriz de densidad reducidas de segundo orden y de pares, respectivamente.

Existe una conexión entre el DI y la fluctuación de las poblaciones de la cuenca. Se puede demostrar que la covarianza de la distribución de probabilidad conjunta para el número de electrones en las cuencas A y B viene dada por:¹⁹

$$\delta^{AB} = -2cov(n_A, n_B) = -2[\langle n_A n_B \rangle - \langle n_A \rangle \langle n_B \rangle] \quad , \quad (39)$$

donde $\langle n_A n_B \rangle = \sum_{n_A, n_B} n_A n_B p(n_A, n_B)$ y $\langle n_A \rangle = \sum_{n_A} n_A p(n_A)$. En estas expresiones, $p(n_A)$ y $p(n_A, n_B)$ son funciones de distribución de números de electrones (*Electron Number Distribution Functions* o EDFs). El primero proporciona las probabilidades de observar un número exactamente entero de electrones n_A en la cuenca A y el segundo, la probabilidad conjunta de encontrar electrones n_A en la cuenca A y n_B electrones en la cuenca B . En todos los casos, el número de electrones debe permanecer constante, en una molécula diatómica, por ejemplo, $N = n_A + n_B$.

Los DIs se encuentran entre las únicas propiedades de dos electrones que se obtienen comúnmente en los paquetes estándar de QTAIM, como AIMALL², al menos para las funciones de onda de una sola determinante.

3.8 Cumarinas

La fusión de un anillo de pirona con un núcleo de benceno, producen un tipo de compuestos llamados benzopironas de las cuales se conocen dos tipos: benzo- α -pironas o cumarinas (a) y benzo- γ -pironas o cromonas (b), la diferencia es la posición del grupo carbonilo en el anillo del heterocíclico (Figura 2)²¹.

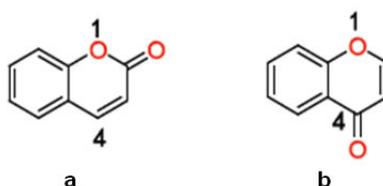


Figura 2. Benzopironas: benzo- α -pironas o cumarinas (a) y benzo- γ -pironas o cromonas (b).

La benzo- α -pirona fue aislada por primera vez en 1820 de los frijoles de Tonka y tenía como característica su suave aroma. Desde entonces, más de 1000 derivados han sido investigados y más de 800 especies de plantas que las producen. La mayor parte de los derivados tienen al menos un átomo de oxígeno adicional en uno o más de los seis puestos disponibles en la molécula, por esta razón, la 7-hidroxycumarina (Figura 3), también conocida como umbeliferona, es a menudo considerada el "padre" de las cumarinas más complejas.

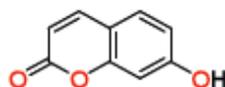


Figura 3. Umbeliferona.

Las cumarinas pueden sintetizarse por varios métodos entre los más importantes están la reacción de Pechmann, quien encontró que derivados de la cumarina se forman cuando se mezcla fenol y ácido maleico en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Las cumarinas se han utilizado como aditivos en comida, perfumes, cosméticos, fármacos, preparación de insecticidas, marcadores ópticos²², dispersantes fluorescentes²³, y ciencia de los polímeros²⁴. También, las cumarinas tienen varias bioactividades, por ejemplo, la inhibición de la agregación plaquetaria y del esteroide 5- α -reductasa. Las cumarinas han sido utilizadas por sus excelentes propiedades fotofísicas tales como su fluorescencia con alto rendimiento cuántico y fotoestabilidad^{25,26}.

Con respecto a los estudios en la aplicación de óptica no lineal, las cumarinas se han explorado como buenos cromóforos para la investigación de esta propiedad. Yankelevich *et al.* han demostrado duplicar la frecuencia de pulsos cortos de 625 nm con compuestos que contienen este núcleo (Figura 4)²⁷.

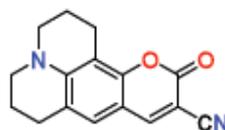
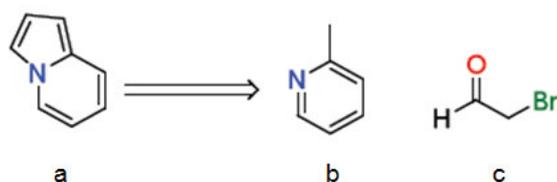


Figura 4. Ejemplo de un cromóforo con núcleo de cumarina.

3.9 Indolizinas

Los compuestos llamados indolizinas son heterociclos bicíclicos fusionados, donde un anillo de cinco miembros se encuentra unido a uno de seis, su característica principal es el de poseer un átomo de nitrógeno en el enlace de fusión. El núcleo de indolizina (a), fue sintetizado por Tchichibabin en 1927; haciendo reaccionar 2-alkilpiridina (b) con α -halocetoaldehído (c) (Esquema 1)²⁸.



Esquema 1. Síntesis de un núcleo de indolizina.

Una extensión de esta síntesis es la que ha dado origen a las azaindolizinas, compuestos que contienen el núcleo de indolizinas, pero que contienen otro o más átomos de nitrógeno en los anillos de cinco o seis miembros. De estos compuestos destacan aquellos llamados [1,2-a]azina, donde los núcleos de imidazo[1,2a]piridina (d) e imidazo[1,2-a]pirimidina (e) (Figura 5) han sido de particular interés por su síntesis, reactividad y aplicaciones.

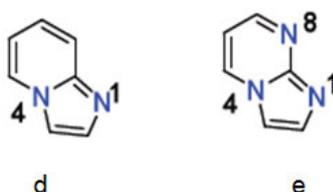


Figura 5. [1,2-a]azinas: imidazo[1,2a]piridina (d) e imidazo[1,2-a]pirimidina (e).

La síntesis del núcleo de imidazo[1,2-a]piridina²⁹ ha sido por excelencia aquella donde se utilizan compuestos alfa-halo carbonílicos y 2-aminopiridinas³⁰. Recientemente las imidazo[1,2-a]piridinas e imidazo[1,2-a]pirimidinas son consideradas interesantes en la industria farmacéutica ya que presentan propiedades terapéuticas³¹ como antibacterianos³², antifúngicos³³, antivirales³⁴, antiinflamatorios³⁵ y bloqueadores de los canales de calcio³⁶. Estos núcleos presentan fluorescencia, por lo que en la actualidad se han estudiado nuevos fluoróforos que contengan estos compuestos heterocíclicos. Existen pocos reportes sobre el estudio sistemático de las propiedades fluorescentes de las imidazo[1,2-a]piridinas. Se sabe que el núcleo sin sustituir presenta fluorescencia alrededor de los 500 nm³⁷, sin embargo, los estudios sobre fluorescencia han sido escasos. Las propiedades fluorescentes de derivados sólidos de la imidazo[1,2-a]piridina recaen principalmente en el intervalo UV. El desplazamiento de esta propiedad hacia; la región visible se ha logrado sólo con un grupo muy específico de sustituyentes. Por ejemplo, la introducción de sustituyentes en la posición 2 (f) (Figura 6) provoca que los núcleos presenten fluorescencia azul con una eficiencia cuántica de hasta 0.54³⁸. Además, estos núcleos se pueden funcionalizar a través de cicloadiciones [8πs + 2πs] obteniéndose derivados como la pirrol-piridin-isoindol del tipo (g) (Figura 6), los cuales han presentado emisión de luz, incrementando su potencial generando aplicaciones como materiales electroluminiscentes y sensores ópticos³⁹.

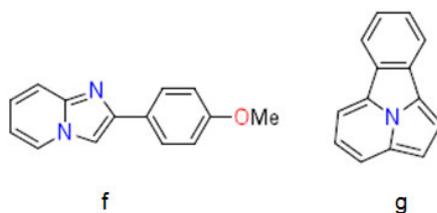


Figura 6. Derivados de imidazo[1,2-a]piridina (f) y de pirrol-piridin-isoindol (g).

3.10 Radiación electromagnética

Una carga en movimiento genera un campo eléctrico y otro magnético que actúan sobre cualquier otra carga situada en su entorno, si además la carga se mueve con una aceleración, genera un campo electromagnético oscilante que se propaga de forma ondulatoria y que constituye la denominada radiación electromagnética. Las ondas electromagnéticas son ondas transversales caracterizadas por la longitud de onda, el número de ondas, el periodo y la frecuencia, que se propagan a la velocidad de la luz en el vacío.¹¹

La radiación electromagnética manifiesta un comportamiento dual onda-corpúsculo, característico de las partículas microscópicas. Desde el punto de vista corpuscular, la radiación electromagnética es un haz de partículas con masa en reposo nula, denominadas fotones. La radiación electromagnética provoca transiciones entre los niveles de energía cuantizados del sistema material que dan lugar al espectro. El estudio de estas interacciones y la extracción de información sobre la estructura molecular de este estudio se denomina espectroscopia.⁴⁰

Los niveles de energía de los átomos y las moléculas pueden ser estudiados experimentalmente mediante la medición de las longitudes de onda de la luz que se emite, absorbe o dispersa en las transiciones entre los niveles de energía. La idea básica de la espectroscopia óptica es que, si un fotón es emitido o absorbido por un átomo o molécula, el átomo o molécula hace una transición entre los niveles de energía cuya diferencia de energía es igual a la energía del fotón.

Si un fotón es absorbido, el átomo o molécula hace una transición de un nivel de energía menor a uno más alto. Si un fotón es emitido, el átomo o molécula hace una transición de un nivel de energía mayor a un inferior. La regla de frecuencia de Bohr se basa en la suposición de que sólo un fotón es absorbido o emitido a la vez, aunque también se pueden producir transiciones multifotónicas.

Toda la gama de frecuencias conocidas constituye el espectro electromagnético, que se divide en varias regiones que, en orden creciente de frecuencias o de longitud de onda decreciente son: ondas de radio, microondas, infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos X, rayos gamma y rayos cósmicos, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Intervalos de longitud de onda y energía de las regiones del espectro electromagnético.

Tipo de radiación	Longitud de onda (λ)	E (eV)
Ondas de radio	30 cm – 10 km	< 0.00124
Microondas	1 mm – 30 cm	0.00124 – 0.00124
Infrarroja	780 nm – 1 mm	1.65 – 0.00124
Visible	390 nm – 780 nm	3.1 – 1.65
Ultravioleta	10 nm – 390 nm	124 – 3.1
Rayos X	6 pm - 10 nm	124000 – 124
Rayos gamma	< 6 pm	> 124000

Para provocar transiciones entre diferentes estados electrónicos atómicos y moleculares, las distancias típicas entre los niveles de energía electrónicos corresponden a las energías de fotones en las regiones visible y ultravioleta. La luz visible es la radiación que detectan nuestros ojos y está comprendida en una franja del espectro electromagnético que va desde 3.84×10^{14} Hz hasta 7.69×10^{14} Hz de frecuencia. Esta franja a su vez se subdivide en diferentes intervalos asociados a los colores que percibimos, cuyos límites se dan en la Tabla 2. Lo que llamamos luz blanca es una mezcla más o menos uniforme de todos los colores.

Tabla 2. Intervalos de frecuencia y longitud de onda para los distintos colores de la luz visible.¹¹

Color	ν (10^{12} Hz)	λ (nm)
Rojo	384 - 482	780 - 622
Naranja	482 - 503	622 - 597
Amarillo	503 - 520	597 - 577
Verde	520 - 610	577 - 492
Azul	610 - 659	492 - 455
Violeta	659 - 769	455 - 390

Los rayos ultravioleta cubren el intervalo de frecuencias que va desde 7.65×10^{14} Hz hasta 3×10^{16} Hz. La zona UV, se divide, a su vez, en el ultravioleta cercano (390-200 nm), ultravioleta lejano (200-100 nm) y ultravioleta extremo o vacío (100-10 nm).

3.11 Espectroscopia electrónica de moléculas poliatómicas

La complejidad de los espectros moleculares surge de las estructuras moleculares y se enriquece por las interacciones entre las transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales, ya que estos modos no son independientes entre sí. La energía asociada con las transiciones rotacionales es generalmente menor que para las transiciones vibracionales, y esta a su vez es generalmente menor que para las transiciones electrónicas. Por lo tanto, las transiciones electrónicas están acompañadas por ambas transiciones, vibracionales y rotacionales y son más complicadas.³

Las transiciones más intensas son inducidas por la interacción del componente eléctrico del campo electromagnético con el dipolo eléctrico asociado con la transición. Si puede ocurrir o no una transición particular entre pares de niveles se determina formulando una regla de selección. Las reglas de selección para la absorción y emisión de radiación se basan en los criterios para

este momento de transición dipolar eléctrico cuando este es distinto de cero. Sin embargo, tenemos que distinguir entre las normas brutas de selección, que son declaraciones acerca de las propiedades que una molécula debe poseer con el fin de que sea capaz de mostrar un tipo particular de transición, y las reglas de selección específicas, que son declaraciones acerca de los cambios en los números cuánticos que pueden ocurrir durante dicha transición. La interpretación física de la transición del momento dipolar eléctrico es que dicha transición es una medida de la magnitud de la migración dipolar de carga.

La complejidad de los espectros electrónicos de las moléculas, que se producen en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético, surge en parte de la estimulación de las transiciones de vibración y rotación simultáneas. Una transición electrónica cambia la distribución de los electrones, y los núcleos responden al nuevo campo de fuerza mediante la ruptura en la vibración. Sin embargo, hay una simplificación útil en las consideraciones de los espectros de las moléculas orgánicas, a menudo la absorción en una región particular del espectro puede atribuirse a una transición que implica un grupo particular de los átomos en la molécula. Tal grupo, llamado cromóforo, se puede producir en un número de diferentes tipos de molécula, y da lugar a una banda de absorción en con una frecuencia característica. Además es el responsable del color del compuesto cuando absorbe en el visible y las transiciones electrónicas que se producen son características de los orbitales asociados a ellos.¹¹

Para las moléculas grandes, las reglas de selección para las transiciones deben expresarse en términos del grupo puntual de la molécula entera en lugar de un grupo localizado de átomos. Esto es sencillo si se conocen las representaciones irreducibles abarcadas por el operador de momento dipolar eléctrico. Es convencional representar las transiciones electrónicas escribiendo el término superior primero y más bajo después; entonces la dirección de la flecha indica emisión ($A \rightarrow X$) o absorción ($A \leftarrow X$). El estado fundamental suele designarse por medio de la simetría de las moléculas y los estados excitados de la misma multiplicidad de espín están etiquetados A, B, C, ... Para dos estados que tienen un momento dipolar de transición distinto de cero, se prevé una transición entre ellos que se produzca con la absorción o emisión de un fotón. Dicha transición se denomina transición permitida. Una transición entre dos estados que tienen un momento dipolar de transición cero se prevé no ocurra, y se llama transición prohibida. Transiciones prohibidas con frecuencia ocurren, pero en general con probabilidades más bajas que las transiciones permitidas.

Una transición que eleva la energía del átomo o molécula corresponde a absorción de la radiación, mientras que uno que disminuye la energía corresponde a la emisión estimulada de radiación.⁴⁰ La absorción y emisión estimulada ocurren simultáneamente si ambos estados superiores e inferiores están poblados. Se observa absorción si el estado de menor energía tiene una población mayor que el estado de mayor energía, y la emisión se observa si el estado de mayor energía tiene una población mayor. La emisión estimulada tiene la misma longitud de onda como la radiación incidente, se mueve en la misma dirección, y está en fase con la radiación incidente.

Las transiciones que resultan en la emisión de fotones también pueden ocurrir en ausencia de la estimulación de la radiación. Esto se denomina emisión espontánea. Debido a que no hay radiación inducida para especificar una dirección y una fase, la radiación que se emite espontáneamente por un sistema de muchas moléculas se emite en todas las direcciones y no es coherente.

3.11.1 Desactivación de estados electrónicos excitados

La molécula inicia en un estado electrónico fundamental singulete (S_0) y el proceso de absorción de la radiación electromagnética, deja a la molécula en uno de los niveles vibracionales excitados de un estado electrónico superior, el estado singulete S_1 . La absorción de la radiación es rápida (10^{-15} s) y va seguida de procesos de desactivación más lentos mediante los cuales la molécula vuelve al estado electrónico fundamental. Estos procesos se representan esquemáticamente en lo que se conoce como diagrama de Jablonski (Figura 7).

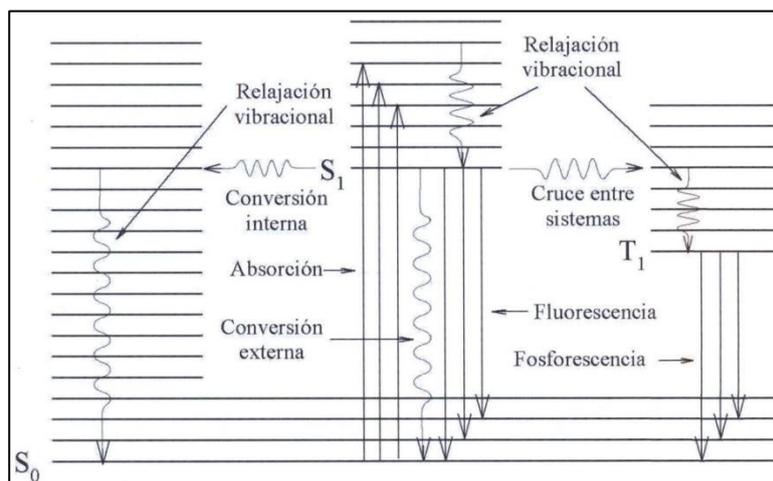


Figura 7. Procesos de desactivación de estados electrónicos excitados: diagrama de Jablonski.¹¹

En cuanto la molécula llega al estado electrónico excitado, esta comienza a vibrar con las frecuencias características del mismo. Estas vibraciones se ven interrumpidas por las colisiones con otras moléculas, que se llevan el exceso de energía vibracional de la primera. Este proceso de relajación vibracional (RV) deja a la molécula en el nivel vibracional más bajo del estado electrónico singulete excitado. Las colisiones pueden seguir afectando a la molécula en el estado electrónico excitado y provocar su desactivación al estado electrónico fundamental. Esta desactivación colisional se denomina conversión externa (CE).

La molécula en el estado singulete excitado S_1 puede desactivarse también transfiriendo su energía electrónica de forma isoenergética a un nivel vibracional fuertemente excitado del estado electrónico fundamental S_0 . Este proceso no radiativo se denomina conversión interna (CI) y va seguido de la RV hasta el nivel vibracional más bajo del estado electrónico fundamental. Puede tener lugar también una transición no radiativa a un nivel vibracional excitado del estado

electrónico triplete T_1 . Este proceso isoenergético se llama cruce entre sistemas (CS), y está provocado por el acoplamiento espín-orbita entre estados electrónicos de diferente multiplicidad.

Los mecanismos de desactivación descritos con anterioridad, compiten con la desactivación radiativa de la molécula, que da lugar a su correspondiente espectro de emisión. La emisión espontánea de radiación se denomina luminiscencia, y si la emisión procede de un estado electrónico con la misma multiplicidad que el fundamental se denomina fluorescencia, si la emisión se debe a una transición entre estados electrónicos con diferente multiplicidad, se denomina fosforescencia. El tiempo de vida media de los estados electrónicos excitados varía entre 10^{-10} y 10^{-7} s, tiempo que tarda la molécula en emitir radiación fluorescente. La fosforescencia, prohibida en principio por la regla de selección de espín, ocurre muy lentamente (desde 10^{-5} s a varios segundos).

Si la molécula es lo suficientemente grande, la energía depositada en uno de sus estados electrónicos excitados puede disiparse también mediante interacciones intramoleculares, es decir, mediante intercambio de energía entre sus grados de libertad internos.

3.12 Óptica no lineal

El área de la óptica que estudia los fenómenos generados a partir de la interacción de la materia con haces de luz intensos, como los que se obtienen por fuentes láser, se conoce como óptica no lineal (ONL).

El primer descubrimiento de un fenómeno óptico no lineal tuvo lugar en 1961 cuando Peter Franken observó la generación de una onda de doble frecuencia al hacer atravesar un cristal de cuarzo con una luz láser. Sin embargo, a mediados de los años 80 los materiales orgánicos se aplicaron como materiales apropiados para la obtención de altas y rápidas respuestas no lineales, siendo además fáciles de procesar e integrar en dispositivos ópticos. Otra de las razones del avance de estos materiales en el campo de la ONL es su inigualable posibilidad de diseño, lo que permite la modulación de las propiedades ópticas no lineales a través de modificaciones estructurales. Los compuestos orgánicos presentan, no obstante, algunos inconvenientes tales como su falta de transparencia y bajo umbral de daño óptico (intensidad de radiación que puede soportar el material).

La ONL tiene procesos de segundo orden que dan lugar a la generación de armónicos⁴¹ como: el segundo y tercer armónico, la mezcla de ondas, la suma de frecuencias, etc.; y procesos de tercer orden que se basan en los cambios del índice de refracción que da lugar en materiales que responden a ciertas longitudes de onda y determinadas potencias de radiación.

Algunas aplicaciones de no linealidades de tercer orden son: estudio de compuestos como el azul de bromofenol para la medición del pH⁴², manipulación de señales ópticas en telecomunicación, computación óptica, litografía láser y procesado de imagen, contraste de fase no lineal, donde los cambios de fase son proporcionales a los cambios de intensidad, permitiendo de esta forma obtener imágenes claras sin añadir algún material para teñir las células, además de que este fenómeno se puede aplicar también en la visualización de las ondas de calor producidas por diferentes materiales⁴³.

3.12.1 Aspectos teóricos de la Óptica No Lineal (ONL)

Cuando una onda electromagnética de baja o moderada intensidad incide sobre una molécula, ésta se polariza, ya que la onda se propaga a través de la nube de electrones interaccionando con ella, provocando una redistribución de la densidad electrónica⁴⁴ en el interior de la molécula en sentido contrario al campo aplicado, esto se traduce en la aparición de dipolos inducidos.

Cuando se irradia con campos eléctricos de baja intensidad se produce un efecto lineal, de manera que la polarización inducida será proporcional a la intensidad del campo aplicado. Si ésta oscila con alguna frecuencia, entonces la polarización variará con la misma frecuencia y fase, es decir, el movimiento de carga provoca la reemisión de radiación a la misma frecuencia de oscilación de la radiación incidente.

Sin embargo, en un efecto no lineal, se utiliza radiación de alta intensidad (10^8 V/m) proveniente de un láser y el campo eléctrico de la radiación es comparable en magnitud al campo eléctrico intraatómico, lo que provoca que la polarización y el campo eléctrico ya no sean proporcionales, siendo la polarización dependiente de la dirección de desplazamiento de la nube electrónica. Para este caso, la polarización a nivel microscópico se describe de la siguiente forma:

$$P = \mu_0 + \alpha_{ij} \cdot E + \beta_{ijk} \cdot E \cdot E + \gamma_{ijkl} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots \quad (40)$$

donde μ_0 es el momento dipolar intrínseco de la molécula, α_{ij} la polarizabilidad lineal, β_{ijk} y γ_{ijkl} la hiperpolarizabilidad de primer y segundo orden, respectivamente. Estos coeficientes son tensores, entidades algebraicas de varias componentes, dependientes de la dirección de emisión de la onda incidente, donde β y γ son los responsables de los efectos ópticos no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente.

En general, la búsqueda de materiales con interesantes propiedades ópticas no lineales requiere, en una primera etapa, la optimización de los coeficientes microscópicos de las moléculas aisladas y, en segundo lugar, la organización de dichas moléculas en un cristal o fase condensada en la que los efectos no lineales se sumen. Cuando se trabaja con cristales o fases condensadas la polarización macroscópica se describe por:

$$P = P_0 + \chi_{ij}^{(1)} \cdot E + \chi_{ijk}^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots \quad (41)$$

donde los coeficientes en la ecuación anterior son los tensores correspondientes a la susceptibilidad lineal del material ($\chi_{ij}^{(1)}$), la susceptibilidad no lineal de segundo ($\chi_{ijk}^{(2)}$) y tercer orden ($\chi_{ijkl}^{(3)}$).

Esta clase de efectos ópticos no lineales que se rigen por las relaciones entre la polarización del material y el campo eléctrico aplicado, a menudo llamadas paramétricas, son extremadamente rápidas (subpicosegundos).

3.12.1.1 Óptica no lineal de tercer orden

El tensor $\chi^{(3)}$, responsable de la respuesta ONL de tercer orden, no posee restricciones de simetría, de manera que se pueden observar efectos de tercer orden tanto en medios sólidos, líquidos y gaseosos. Varios procesos no lineales de tercer orden derivan de $\chi^{(3)}$, por ejemplo, el efecto Kerr, la absorción de dos fotones o la generación de tercer armónico (*Third Harmonic Generation* o THG). Las susceptibilidades de tercer orden pueden ser medidas empleando técnicas como la THG, la degeneración de cuatro ondas mezcladas (*Degeneration of four mixed waves* o DFWM), la generación del segundo armónico inducida por un campo eléctrico (*Electric field induced second harmonic generation* o EFISH), OKG (Óptica Kerr Gate), Z-scan, etc. Los valores de $\chi^{(3)}$ medidos por diferentes técnicas presentan diferentes orígenes, pudiéndose obtener valores de susceptibilidad de un mismo material que difieran en varios órdenes de magnitud. Esto dificulta la comparación de los parámetros, siendo difícil establecer valores estándar que sirvan de referencia.

Otros parámetros de tercer orden son el índice de refracción no lineal (n^2), y el coeficiente de absorción no lineal (β) que pueden tener diferentes orígenes, como los electrónicos, y que están interrelacionados con $\chi^{(3)}$ y con γ . En este punto hay que decir que existe un menor conocimiento de las relaciones estructura-propiedad que gobiernan γ y $\chi^{(3)}$ con respecto a los parámetros de segundo orden β y $\chi^{(2)}$.

Capítulo 4. Metodología computacional

Se inició con la exploración de la superficie de energía potencial (*Potential Energy Surface* o PES) de cada molécula en estudio, utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Se caracterizaron el o los estados excitados que tienen la posibilidad de participar en el proceso de excitación y transferencia de carga intramolecular para las geometrías optimizadas, utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT). Se obtuvieron las energías de emisión utilizando la geometría del estado excitado relajado y de manera adicional se calcularon las cargas CHELPG, los NICS, así como los DI para los estados basal y excitado relajado de cada molécula. También se consiguieron los espectros UV-visible de cada compuesto. La Figura 8 muestra de manera resumida el proceso descrito anteriormente.

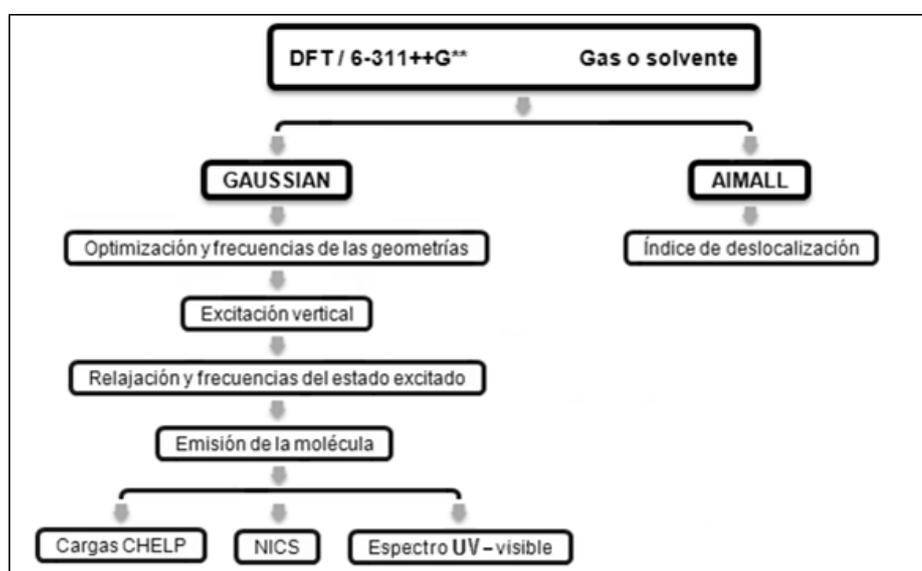


Figura 8. Proceso de cálculo de propiedades ópticas lineales, aplicado a las moléculas en estudio.

4.1 GAUSSIAN

Los cálculos de estructura electrónica, funciones de onda basales, excitadas y relajadas, energías de estados electrónicos DFT y TD-DFT se realizaron utilizando el software GAUSSIAN¹. El conjunto base empleado para todos los casos es el conjunto base triple zeta 6-311++G**, entretanto los funcionales usados son los híbridos B3LYP y CAM-B3LYP. El proceso de cálculo se llevó a cabo en fase gas y/o en fase solvente (metanol) utilizando el modelo PCM, dependiendo del grupo de moléculas a evaluar.

Por los buenos resultados reportados en la literatura, es importante utilizar una base triple zeta (6-311++G**), que incluya funciones de polarización debido a que la respuesta de la densidad de carga ante la radiación electromagnética tiene que ver justamente con la polarizabilidad de dicha densidad de carga. Además deben incluirse las funciones difusas, que son de gran importancia

porque existen interacciones de largo alcance que resultan interesantes para describir de manera adecuada el fenómeno de TICT. Por ejemplo, entre la cumarina y el triazaciclopentafluoreno hay interacciones entre hidrógenos, carbonos, nitrógenos, etc. que pueden participar en la estabilización planar o no planar de la molécula.

El proceso de fluorescencia que utiliza el del formalismo SCRF para solvatar a la molécula, descrito en la página web de Gaussian⁴⁵, se adecuó a cada compuesto como se puede apreciar en el archivo de entrada (.com) de GAUSSIAN representado en la Figura 9.

```

%chk=mol1-met1.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** opt freq scrf=(solvent=methanol) density=current gfinput iop(6/7=1)
output=wfx

Optimizacion y frecuencias de la molecula 1 en metanol

0 1
C          4.19976458    0.40843731   -0.12481548
.           .           .           .
.           .           .           .
.           .           .           .
H          -3.36057855    4.87586524   -0.39717880

mol1-met1.wfx

--Link1--
%oldchk=mol1-met1.chk
%chk=mol1-met2.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** TD=(NStates=10,singlets) scrf=(solvent=methanol)  Geom=Check
Guess=Read

Excitacion vertical de la molecula 1 en metanol

0 1

--Link1-
%oldchk=mol1-met1.chk
%chk=mol1-met3.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** scrf=(solvent=methanol,read) Geom=Check Guess=Read

Solvatacion de la molecula 1 en metanol (estado basal)

0 1

NonEq=write

```

Figura 9. Ejemplo de un archivo (multipasos) de entrada de GAUSSIAN, que representa el proceso de fluorescencia de la molécula 1 en metanol.

```

--Link1--
%chk=mol1-met3.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** TD=(NStates=10,Root=1) scrf=(solvent=methanol,ExternalIteration,read)
Geom=Check Guess=Read density=current ginput iop(6/7=1) output=wfx

Solvatacion de la molecula 1 en metanol (primer estado excitado)

0 1

NonEq=read

mol1-met3.wfx

--Link1--
%oldchk=mol1-met2.chk
%chk=mol1-met4.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** TD=(Read,NStates=10,Root=1) scrf=(solvent=methanol) Geom=Check
Guess=Read opt=ReadFC density=current ginput iop(6/7=1) output=wfx

Relajacion del estado excitado de la molecula 1 en metanol

0 1

mol1-met4.wfx

--Link1-
%oldchk=mol1-met4.chk
%chk=mol1-met5.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** TD=(Read,NStates=10,Root=1) Freq scrf=(solvent=methanol) Geom=Check
Guess=Read

Frecuencias del estado excitado de la molecula 1 en metanol

0 1

--Link1-
%oldchk=mol1-met5.chk
%chk=mol1-met6.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** TD=(Read,NStates=10,Root=1) Geom=Check Guess=Read
scrf=(solvent=methanol,ExternalIteration,read)

Emision de la molecula 1 en metanol (primer estado excitado)

0 1

NonEq=write

--Link1--

```

Figura 9. Continuación.

```
%oldchk=mol1-met6.chk
%chk=mol1-met7.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** scrf=(solvent=methanol,read) Geom=Check Guess=Read density=current
ginput iop(6/7=1) output=wfx

Emision de la molecula 1 en metanol al estado basal

0 1

NonEq=read

mol1-met7.wfx
```

Figura 9. Continuación.

4.1.1 Cálculo de las longitudes de absorción y emisión

En fase gas, la serie de cálculos que se realizan es mucho más corta (pasos 1, 2, 4 y 5) que en solvente debido a que en esta última fase, hay que llevar los estados basal, excitado y relajado a un equilibrio con el solvente (Figura 9). En ambos casos, la longitud de absorción se consiguió por medio de la diferencia entre la energía del estado basal y el excitado y la emisión se obtuvo tomando la geometría del estado excitado relajado y calculando la energía de excitación vertical hacia el estado basal de esa estructura.

4.1.2 Cálculo de la fuerza del oscilador

Sabiendo de antemano que las moléculas base de los compuestos en estudio presentan fluorescencia y esperando un comportamiento similar en sus derivados, se limitó la búsqueda de las transiciones verticales a diez estados singuletes (Ver paso 2 de la Figura 9). Esto con el objetivo de que las fuerzas del oscilador permitan estudiar las transiciones debidas a absorciones monofotónicas en los estados excitados o en su caso, nos indiquen la probabilidad de absorción de más de un fotón.

4.1.3 Cálculo de las cargas a partir de potenciales electrostáticos por el método de la malla (CHELPG)

Con el propósito de averiguar si los compuestos presentan TICT, se evaluaron las cargas de los estados basal y el excitado relajado por medio de las cargas CHELPG. La Figura 10 es un ejemplo de este tipo de cálculo, en donde está también restringido el momento dipolar y por medio de la palabra clave "ReadRadii" se le indica a GAUSSIAN¹ al final del archivo, el radio atómico del bromo (número atómico 35)⁴⁶. Lo anterior aplica únicamente para los derivados que tienen el

átomo de bromo en su estructura debido a que el radio atómico del resto de los átomos usados (H, C, N, O, S) se encuentra disponible en el programa.

```
%oldchk=mol3-met1.chk
%chk=mol3-met1-chg.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# B3LYP/6-311++G** pop=(chelpg,dipole,readradii) scrf=(solvent=methanol)
Geom=Check Guess=Read Density=Check

Cargas CHELPG del estado basal de la molécula 3 en metanol

0 1
35 1.85
```

Figura 10. Ejemplo de un archivo de entrada de GAUSSIAN, que calcula las cargas CHELPG del estado basal de la molécula 3 en metanol.

4.1.4 Cálculo de los Desplazamientos Químicos Independientes del Núcleo (NICS)

Utilizando las geometrías de los estados basal y el excitado relajado de cada derivado, se colocó un átomo fantasma (Bq) en el centro de cada núcleo de la estructura, primero en el plano del arreglo atómico y luego se situó otro "Bq" paralelo al primero, pero distanciados uno del otro un Angstrom, como se puede apreciar en la Figura 11. Dicho de otra manera, se analizó la aromaticidad de cada anillo por medio de los NICS(0) y NICS(1), respectivamente.

```
%oldchk=mol2-met1.chk
%chk=nics-met2-1.chk
%mem=124GB
%nproc=31
# nmr B3LYP/6-311++G** scrf=(solvent=methanol) Guess=Read

NICS de la molécula 2 en metanol

0 1
C          2.65163173    0.19802967    0.44370824
.          .           .           .
.          .           .           .
.          .           .           .
H          5.81595102    2.42812893   -0.81371854
Bq         3.58655836   -0.74559133    0.08627225
Bq         1.27561359   -0.05924882    0.39232187
Bq        -2.63273172   -0.94198371    0.20101723
Bq        -4.60012621   -1.49300867    0.02043992
Bq        -3.85834597    0.49583781   -0.07541132
Bq        -4.19782648    2.61578132   -0.42294015
```

Figura 11. Ejemplo de un archivo de entrada de GAUSSIAN, que calcula los NICS del estado basal de la molécula 2 en metanol.

Bq	3.61922371	-1.07164937	1.03105748
Bq	1.29404185	-0.38574202	1.33734176
Bq	-2.71226060	-0.87401500	1.19552988
Bq	-4.73201237	-1.42519876	1.00938272
Bq	-3.98893913	0.63245326	0.90656711
Bq	-4.32014493	2.76408402	0.55840816

Figura 11. Continuación.

4.2 AIMALL

Los archivos que contienen las funciones de onda (.wfx) que se ocupan en el programa AIMALL² se solicitan en la línea de comandos del archivo de entrada de GAUSSIAN por medio de las palabras clave “density=current”, “gfinput”, “iop(6/7=1)” y “output=wfx” (Ver pasos 1, 3, 4 y 7 de la Figura 9). Sin olvidar colocar en la línea final del archivo .com, el nombre del archivo .wfx.

4.2.1 Cálculo del índice de deslocalización (DI)

Obtenidos los archivos .wfx de los estados basal y el excitado relajado, AIMALL² utiliza las funciones de onda para calcular propiedades como el DI. El programa antes mencionado calcula el DI de cada enlace existente en la molécula, sin embargo, el enlace de interés en este proyecto es aquella unión entre los cromóforos de los compuestos porque nos permite saber si existe movimiento de los electrones a través de esa conexión y asociar esto a la TICT:

Capítulo 5. Resultados y discusión

Se presentan los resultados obtenidos para 2 grupos de compuestos, el primero consta de 5 moléculas cuyo núcleo base es la triazaciclopentafluoren-cumarina (Sección 5.1) y el segundo se compone de 9 derivados de cumarin-indolizina y 2 derivados de cumarin-imidazotiazol (Sección 5.2).

Para ambos casos, la información exhibida consiste en longitudes de absorción y emisión, fuerza del oscilador, gap HOMO-LUMO, ángulos diedros, índices de deslocalización, orbitales frontera, cargas, NICS y espectros UV-Visible, calculados de manera teórica. En el caso del primer conjunto, se muestran los valores conseguidos tanto en fase gas (Sección 5.1.1) como en fase solvente (Sección 5.1.2) mientras que para el grupo número 2, únicamente se elaboraron cálculos en fase solvente (Sección 5.2). El solvente utilizado es el metanol debido a que las pruebas ópticas experimentales se realizaron en este medio.

Las imágenes de los orbitales frontera se consiguieron con el programa GaussView 5.0⁴⁷, entretanto, gracias a las versiones de prueba de Chemcraft⁴⁸ y Marvin JS⁴⁹ se lograron los espectros UV-Visible y las estructuras base de las moléculas, respectivamente.

5.1 Compuestos con núcleo base de triazaciclopentafluoren-cumarina

En ambas fases (gas y metanol), la geometría usada en los derivados de triazaciclopentafluoren-cumarina corresponde a la estructura base mostrada en la Figura 12 con sus respectivos sustituyentes, el arreglo atómico se modeló de esa manera porque los compuestos ya están caracterizados por el grupo de investigación que los sintetizó⁵⁰. Todas las moléculas presentan una estructura optimizada con energía mínima y frecuencias positivas.

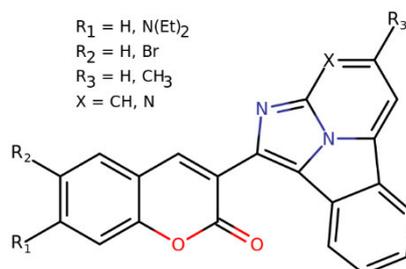


Figura 12. Estructura base para los compuestos orgánicos derivados de triazaciclopentafluoren-cumarina.

5.1.1 Fase gas

Los primeros cálculos de los compuestos con núcleo base de triazaciclopentafluoren-cumarina se realizaron en fase gas con un nivel de teoría B3LYP/6-311++G** y los resultados obtenidos se

muestran a continuación. Como se puede apreciar en algunas tablas, existen 2 estados electrónicos favoritos para las moléculas 1 y 3 (el resto, tiene un solo estado preferido).

5.1.1.1 Longitudes de absorción y emisión

En la Tabla 3 se observa que las longitudes de absorción de los compuestos varían de la región ultravioleta (estado electrónico 2 de las moléculas 1 y 3) al color violeta para las moléculas 2, 4, 5 y el estado electrónico 1 de las moléculas 1 y 3. Mientras, algunas longitudes de emisión continúan en la región ultravioleta (estado electrónico 2 de las moléculas 1 y 3) y otras se localizan en el color azul (moléculas 2, 4, 5 y el estado electrónico 1 de la molécula 1) y el verde (estado electrónico 1 de la molécula 3).

Tabla 3. Absorción y emisión de las moléculas 1-5 calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G en fase gas.**

$R_1 = \text{H, N(Et)}_2$
 $R_2 = \text{H, Br}$
 $R_3 = \text{H, CH}_3$
 $X = \text{CH, N}$

	R_1	R_2	R_3	X	Longitud de absorción	Estados electrónicos favoritos	Longitud de emisión
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	438.556	1	481.610
					360.303	2	384.725
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	449.984	1	475.000
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	446.211	1	493.762
					367.295	2	389.767
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	445.617	1	465.849
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	432.045	1	469.479

Ambas longitudes se reportan en nm.

Ninguno de los derivados de triazacyclopentafluorene-cumarina presenta emisiones cerca del color rojo (objetivo de la unión de estos cromóforos), no obstante, se espera que el uso del solvente en los cálculos, mejore estos valores.

5.1.1.2 Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO

Las fuerzas del oscilador reportadas en la Tabla 4 están claramente divididas en 2 grupos: aquellas con valores alrededor de 0.3 y las que tienen un valor entre 0.8-0.9. Al relacionar esto con el gap HOMO-LUMO, se aprecia que las moléculas con $R_1 = \text{N(Et)}_2$ tienen el gap más pequeño, lo cual se relaciona con el hecho de que son estas las moléculas que presentan la mayor fuerza del oscilador.

Tabla 4. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en fase gas.**

	R ₁	R ₂	R ₃	X	Gap HOMO-LUMO (eV)	Estados electrónicos favoritos	Fuerza del oscilador ^a
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	3.2161	1	0.3817
						2	0.3498
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	3.0646	1	0.8997
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	3.1691	1	0.3893
						2	0.3354
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	3.0855	1	0.9164
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	3.2074	1	0.8268

^a La fuerza del oscilador es adimensional.

La tabla anterior también nos muestra que la fuerza del oscilador crece cuando X = N y utilizando un protón en R₃ en lugar del metilo.

5.1.1.3 Ángulos diedros

Es importante caracterizar los ángulos diedros para obtener información sobre la TICT. La diferencia entre los ángulos diedros del estado basal y los excitados relajados es en la mayoría de los casos notoria, exceptuando el estado excitado relajado del primer estado electrónico favorito de las moléculas 1 y 3 (Tabla 5).

Tabla 5. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en fase gas.**

	R ₁	R ₂	R ₃	X	Estado basal	Estados electrónicos favoritos	Estado excitado relajado
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	14.867	1	14.965
						2	0.065
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	13.222	1	7.810
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	15.128	1	16.832
						2	5.065
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	14.180	1	7.110
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	17.005	1	13.320

^a Los ángulos diedros están en °.

^b El círculo rojo encierra los 4 átomos que forman el ángulo diedro reportado en la tabla.

5.1.1.4 Índices de deslocalización

La deslocalización electrónica nos ayuda a entender la capacidad de un fragmento molecular de transmitir la carga de un segmento de la molécula a otro. La Tabla 6 permite apreciar la clara tendencia que tiene el DI a aumentar en el estado excitado relajado de todas las moléculas, sin embargo, se distinguen 2 diferencias mayores: el estado electrónico favorito 2 de las moléculas 1 y 3.

Tabla 6. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.

$R_1 = \text{H, N(Et)}_2$
 $R_2 = \text{H, Br}$
 $R_3 = \text{H, CH}_3$
 $X = \text{CH, N}$

	R_1	R_2	R_3	X	Estado basal	Estados electrónicos favoritos	Estado excitado relajado
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	1.0649	1	1.1373
						2	1.2120
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	1.0735	1	1.1804
						1	1.1226
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	1.0642	2	1.2014
						1	1.1827
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	1.0730	1	1.1827
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	1.0665	1	1.1595

^a Los índices de deslocalización son adimensionales.

^b El círculo rojo encierra el par atómico para el que se obtuvo el DI.

5.1.1.5 Orbitales frontera y cargas

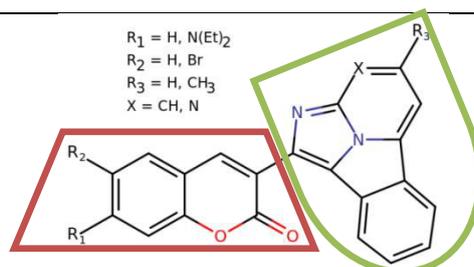
En los orbitales moleculares de la Tabla 7 se aprecia como la dietilamina y el metilo en R₃ contribuyen a la deslocalización electrónica en el sistema, los lóbulos presentes en estos grupos atómicos en el HOMO se distribuyen en el triazacyclopentafluoreno en el LUMO. No sucede así cuando el sustituyente es el bromo o un protón, moléculas en las que este comportamiento se invierte.

Tabla 7. Orbitales frontera de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.

	R ₁	R ₂	R ₃	X	HOMO	LUMO
Molécula 1	H	H	CH ₃	N		
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N		
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N		
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N		
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH		

Respecto al comportamiento de las cargas atómicas, se observa en la Tabla 8 como en ambos estados (basal y el excitado relajado), las moléculas se dividen en 2 fragmentos: la cumarina sustituida (valor negativo de carga) y el triazaciclopentafluoreno sustituido (valor positivo de carga).

Tabla 8. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en fase gas.**



	R_1	R_2	R_3	X	Fragmento ^a	Estado basal	Estado excitado relajado	
							Estado 1	Estado 2
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	1	-0.061	-0.060	-0.063
					2	0.061	0.060	0.063
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	1	-0.043	-0.028	
					2	0.043	0.028	
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	1	-0.076	-0.068	-0.068
					2	0.076	0.068	0.068
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	1	-0.026	-0.023	
					2	0.026	0.023	
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	1	-0.074	-0.056	
					2	0.074	0.056	

^a El fragmento 1 corresponde a la sección de la molécula circulada en rojo (cumarina con los correspondientes sustituyentes R_1 y R_2) y el fragmento 2 pertenece al elemento verde (triazacyclopentaflorenone y el correspondiente sustituyente R_3).

Hasta este punto, las moléculas 2 y 4 son las que presentan las propiedades ópticas más adecuadas, relacionadas con un menor gap HOMO-LUMO, la mayores fuerzas del oscilador, el cambio notorio en los DI, la distribución de los lóbulos en los orbitales frontera, así como las cargas atómicas. Todo lo anterior tiene que ver con una TICT.

5.1.1.6 NICS

En la Tabla 9, se localizan los desplazamientos químicos independientes del núcleo, calculados en el plano de las moléculas (NICS(0)). Algunos resultados con signo positivo, en el estado basal, señalan anillos antiaromáticos (en azul); el resto de los valores (negativos) representan anillos aromáticos. En promedio, para ambos estados, el anillo de pirona (Bq₂) resulta ser el menos aromático y Bq₄ el más aromático.

Tabla 9. NICS(0), del estado basal y los estados excitados relajados, de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.

					Escala			
					Valor	Tipo de anillo		
					+ (positivo)	Antiaromático		
					0 (cero)	No aromático		
					- (negativo)	Aromático		
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Átomo	Estado basal	Estado excitado relajado	
							Estado 1	Estado 2
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	Bq ₁	-8.8009	-8.0869	-7.9837
					Bq ₂	-0.0578	-0.3473	-0.4710
					Bq ₃	-9.0755	-7.9519	-8.3631
					Bq ₄	-9.6828	-10.5087	-9.1432
					Bq ₅	-5.6836	-7.4850	-5.8451
					Bq ₆	-8.3362	-8.3684	-7.9318
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	Bq ₁	-7.3490	-7.0673	
					Bq ₂	0.0583	-0.0875	
					Bq ₃	-8.7776	-7.9590	
					Bq ₄	-9.7772	-10.1004	
					Bq ₅	-6.2546	-7.6079	
					Bq ₆	-8.4044	-8.4080	
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	Bq ₁	-8.8668	-8.6185	-8.2572
					Bq ₂	-0.1293	-0.5257	-0.5990
					Bq ₃	-9.2071	-8.1265	-8.5653
					Bq ₄	-9.7462	-10.7934	-9.3016
					Bq ₅	-5.5017	-7.2573	-5.7624
					Bq ₆	-8.0855	-8.1823	-7.9241
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	Bq ₁	-7.3460	-7.0561	
					Bq ₂	0.1084	-0.0358	
					Bq ₃	-9.3685	-8.6477	
					Bq ₄	-9.9789	-10.1789	
					Bq ₅	-6.5931	-7.7515	
					Bq ₆	-8.5040	-8.4918	
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	Bq ₁	-7.4976	-7.1558	
					Bq ₂	0.0455	-0.1732	
					Bq ₃	-10.0259	-9.2167	
					Bq ₄	-10.7302	-11.3598	
					Bq ₅	-6.0990	-7.8814	
					Bq ₆	-8.6302	-8.7236	

^a Los NICS(0) están reportados en ppm.

^b El color azul distingue los valores con signo positivo (anillos antiaromáticos).

Los NICS(1) de la Tabla 10, revelan que los 6 anillos en las moléculas son aromáticos, sin embargo, Bq₄ es el anillo que presenta en mayor medida esta propiedad y la pirona (Bq₂) lo hace en un porcentaje muy pequeño.

Tabla 10. NICS(1), del estado basal y los estados excitados relajados, de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.

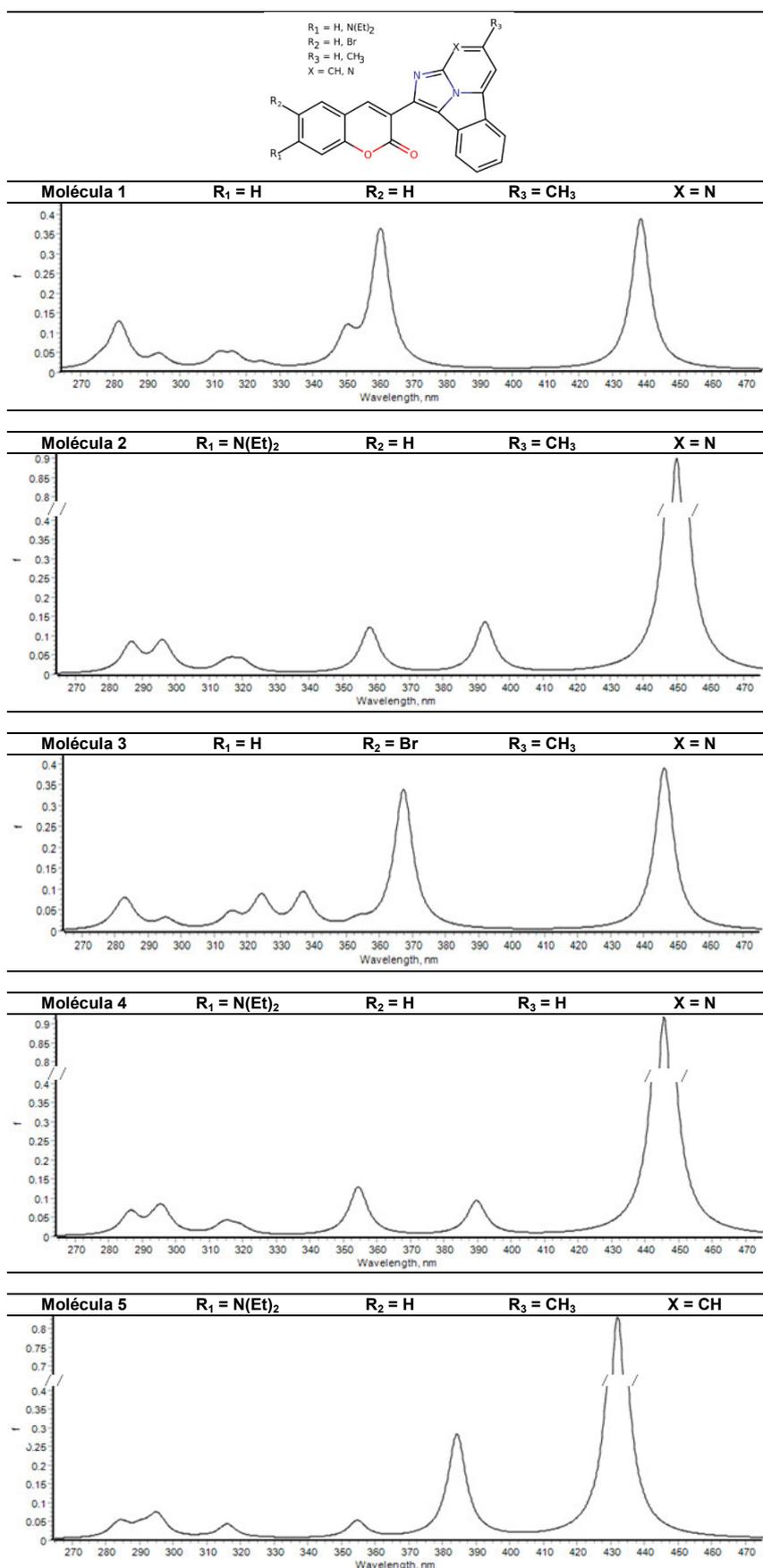
					Escala			
					Valor	Tipo de anillo		
					+ (positivo)	Antiaromático		
					0 (cero)	No aromático		
					- (negativo)	Aromático		
R ₁	R ₂	R ₃	X	Átomo	Estado basal	Estado excitado relajado		
						Estado 1	Estado 2	
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	Bq ₁	-8.7997	-9.3304	-9.3025
					Bq ₂	-2.5289	-2.8337	-3.1387
					Bq ₃	-9.0816	-8.2332	-8.5645
					Bq ₄	-10.4776	-10.9625	-10.3873
					Bq ₅	-6.0243	-7.1996	-6.5891
					Bq ₆	-9.9330	-9.8528	-9.7112
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	Bq ₁	-7.8740		-7.6802
					Bq ₂	-2.3843		-2.5271
					Bq ₃	-8.8568		-8.2679
					Bq ₄	-10.5877		-10.8168
					Bq ₅	-6.4607		-7.4521
					Bq ₆	-9.9724		-9.9476
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	Bq ₁	-9.4657	-9.7940	-9.0451
					Bq ₂	-2.6848	-3.0396	-3.0555
					Bq ₃	-9.0830	-8.3499	-8.6898
					Bq ₄	-10.4318	-11.0156	-10.2112
					Bq ₅	-5.8862	-7.0019	-6.1652
					Bq ₆	-9.7643	-9.6554	-9.6168
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	Bq ₁	-7.9005		-7.7385
					Bq ₂	-2.2820		-2.4512
					Bq ₃	-9.3558		-8.8326
					Bq ₄	-10.8275		-10.9798
					Bq ₅	-6.7142		-7.6100
					Bq ₆	-10.0861		-10.0980
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	Bq ₁	-7.9758		-7.7333
					Bq ₂	-2.3946		-2.5266
					Bq ₃	-9.8082		-9.1668
					Bq ₄	-10.8076		-11.1492
					Bq ₅	-6.4953		-7.7205
					Bq ₆	-10.0801		-10.1045

Los NICS(1) están reportados en ppm.

5.1.1.7 Espectros UV-Visible teóricos

En la Tabla 11 se muestran los espectros UV-Visible teóricos de las moléculas 1-5 obtenidos en fase gas. Se pueden distinguir 3 espectros cuya mayor fuerza del oscilador es cercana a la unidad, tal es el caso de las moléculas sustituidas con dietilamina en R₁. En el caso de las moléculas 1 y 3, existen 2 picos particulares: uno cerca de los 360 nm y otro alrededor de los 440 nm cuyas fuerzas del oscilador alcanzan valores de ~0.35 y ~0.4, respectivamente.

Tabla 11. Espectros UV-Visible (absorción) de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en fase gas.



La longitud de onda esta reportada en nm, mientras que la fuerza del oscilador (f) es adimensional.

5.1.2 Fase solvente

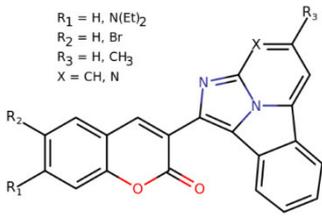
El nivel de teoría utilizado en todos los cálculos solvatados de los derivados de triazaciclopentafluoren-cumarina es DFT/6-311++G** y se emplearon los híbridos B3LYP y CAM-B3LYP con el objetivo de comparar los resultados de cada uno de estos funcionales en las propiedades ópticas de este tipo de moléculas y así elegir el que más se acerque al comportamiento experimental. La geometría optimizada de los compuestos en fase gas (Sección 5.1.1) se utilizó como la estructura inicial de estos cálculos.

Utilizando el funcional B3LYP, se encontró un estado electrónico preferido para cada derivado, sin embargo, CAM-B3LYP predice 2 estados electrónicos favoritos para la molécula 1 y solo un estado predilecto para las demás moléculas.

5.1.2.1 Longitudes de absorción y emisión en solución

Las longitudes de absorción mostradas en la Tabla 12 se localizan en el color violeta (molécula 1), azul (moléculas 3 y 5) y verde (moléculas 2 y 4). Entretanto las longitudes de emisión van del color verde (molécula 5) al amarillo (molécula 2) y el rojo (moléculas 1, 3 y 4).

Tabla 12. Absorción y emisión de las moléculas 1-5 calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.



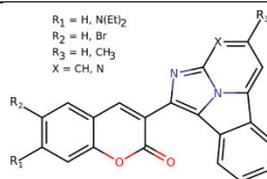
R₁ = H, N(Et)₂
R₂ = H, Br
R₃ = H, CH₃
X = CH, N

	R ₁	R ₂	R ₃	X	Longitud de absorción	Longitud de emisión
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	440.117	645.320
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	526.097	580.540
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	455.159	691.009
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	535.607	602.459
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	456.177	525.444

Ambas longitudes se reportan en nm.

En la Tabla 13 se puede visualizar que las absorciones de los compuestos se localizan en la región ultravioleta (moléculas 3 y 5 y ambos estados de la molécula 1) y el color violeta (moléculas 2 y 4). Los correspondientes colores para las emisiones son: el violeta (moléculas 3 y 5 y el estado electrónico 1 de la molécula 1) y el azul (moléculas 2 y 4). La emisión del estado 2 de la molécula 1 permanece en la región ultravioleta.

Tabla 13. Absorción y emisión de las moléculas 1-5 calculadas con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**



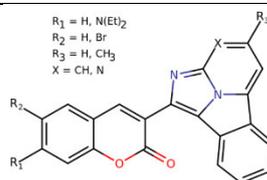
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Longitud de absorción	Estados electrónicos favoritos	Longitud de emisión
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	365.349	1	439.678
					246.982	2	260.394
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	406.929	1	473.777
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	366.739	1	454.397
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	408.774	1	473.919
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	383.852	1	444.510

Ambas longitudes se reportan en nm.

Con la combinación de la cumarina y el triazaciclopentafloreno se espera que las emisiones de los híbridos resultantes se encuentren en la región perteneciente al color rojo, objetivo logrado para algunas moléculas (Tabla 12), con el nivel B3LYP/6-311++G**. También se puede ver una mejora entre estos valores y los obtenidos en fase gas con el mismo nivel de teoría (Tabla 3).

No obstante, en los resultados experimentales de las moléculas 1-3 (Tabla 14) se puede distinguir un comportamiento presente tanto en las absorciones como en las emisiones, es decir, una longitud menor para el compuesto con protones en R₁ y R₂, seguido de aquel sustituido con bromo en R₂ y finalmente el que tiene la dietilamina en R₁. El funcional B3LYP, aunque tiene buenas emisiones, muestra el comportamiento antes descrito únicamente para las absorciones, mientras que CAM-B3LYP exhibe esta conducta para ambas longitudes. Por esta razón, CAM-B3LYP ha demostrado ser el mejor funcional para describir el proceso de fluorescencia completo, absorción y emisión.

Tabla 14. Absorción y emisión de las moléculas 1-3, obtenidas de manera experimental en metanol.



	R ₁	R ₂	R ₃	X	Longitud de absorción	Longitud de emisión
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	432	490
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	456	553
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	455	512

Ambas longitudes se reportan en nm.

5.1.2.2 Fuerzas del oscilador y gap HOMO-LUMO en solución

La Tabla 15 muestra valores de las fuerzas del oscilador alejadas unas de otras, es decir, se tienen un par de valores de 0.49 y otros cuantos arriba de 1.0. A los primeros, les corresponde un gap HOM-LUMO mayor al resto.

Tabla 15. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**

$R_1 = \text{H, N(Et)}_2$
 $R_2 = \text{H, Br}$
 $R_3 = \text{H, CH}_3$
 $X = \text{CH, N}$

	R ₁	R ₂	R ₃	X	Gap HOMO-LUMO (eV)	Fuerza del oscilador ^a
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	3.2926	0.4961
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	2.9612	1.0696
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	3.2428	0.4935
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	3.1591	1.0406
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	3.1598	1.0949

^a La fuerza del oscilador es adimensional.

Se observa en la Tabla 16 como es que de nuevo se relaciona un menor gap HOMO-LUMO con grandes fuerzas del oscilador (mayores a 1.2).

Tabla 16. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

$R_1 = \text{H, N(Et)}_2$
 $R_2 = \text{H, Br}$
 $R_3 = \text{H, CH}_3$
 $X = \text{CH, N}$

	R ₁	R ₂	R ₃	X	Gap HOMO-LUMO (eV)	Estados electrónicos favoritos	Fuerza del oscilador ^a
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	5.6608	1	0.5999
						2	0.6323
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	5.2186	1	1.2167
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	5.6268	1	0.6308
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	5.2083	1	1.2154
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	5.4535	1	1.2447

^a La fuerza del oscilador es adimensional.

Podemos observar cómo es que el valor de las fuerzas del oscilador va en aumento cuando los compuestos se solvatan, en comparación con los derivados en fase gas. Ya en solvente, también existe una dependencia en el funcional empleado, CAM-B3LYP reporta las mayores fuerzas del oscilador.

Al igual que las fuerzas del oscilador, el gap HOMO-LUMO fue en aumento, primero de gas a metanol y después de B3LYP a CAM-B3LYP.

En ambos medios, gas y solvente, existe una tendencia de las moléculas sustituidas con dietilamina a poseer mayor fuerza del oscilador y menor gap entre los orbitales frontera. Lo anterior deja en claro que al utilizar un sustituyente donador ($N(Et)_2$) en el compuesto, la probabilidad de absorber más de un electrón es alta (fuerza del oscilador mayor a 1), mientras que la molécula sustituida con un atractor (Br) o sin sustituir, presenta una deslocalización electrónica menor.

5.1.2.3 Ángulos diedros en solución

Para conseguir información sobre la TICT, es importante caracterizar los ángulos diedros entre los cromóforos de los compuestos. En todas las moléculas, los ángulos diedros, disminuyen al ir del estado basal al excitado relajado. Sin embargo, la molécula 5 es la que presenta una mayor diferencia entre estos valores (Tabla 17).

Tabla 17. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**

$R_1 = H, N(Et)_2$
 $R_2 = H, Br$
 $R_3 = H, CH_3$
 $X = CH, N$

	R_1	R_2	R_3	X	Estado basal	Estado excitado relajado
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	23.769	14.247
Molécula 2	$N(Et)_2$	H	CH ₃	N	22.065	9.779
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	23.409	15.787
Molécula 4	$N(Et)_2$	H	H	N	22.908	10.745
Molécula 5	$N(Et)_2$	H	CH ₃	CH	25.204	10.278

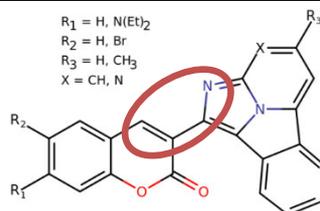
^a Los ángulos diedros están en °.

^b El círculo rojo encierra los 4 átomos que forman el ángulo diedro reportado en la tabla.

En la Tabla 18 se reportan los ángulos diedros de las moléculas 1-5, es evidente la manera en cómo difieren estos valores al comparar el estado basal con el excitado relajado. Exceptuando el

segundo estado electrónico favorito de la molécula 1, los ángulos en el estado excitado relajado son menores a los del estado basal.

Tabla 18. Ángulos diedros, del estado basal y los estados relajados, entre los cromóforos de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**



	R_1	R_2	R_3	X	Estado basal	Estados electrónicos favoritos	Estado excitado relajado
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	24.106	1	10.713
						2	13.705
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	22.511	1	7.503
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	23.917	1	11.318
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	23.376	1	7.539
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	25.725	1	8.799

^a Los ángulos diedros están en °.

^b El círculo rojo encierra los 4 átomos que forman el ángulo diedro reportado en la tabla.

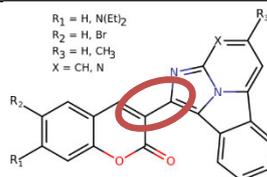
En el estado basal, los ángulos diedros obtenidos tanto con B3LYP como con CAM-B3LYP, son similares. No obstante, CAM-B3LYP, es el funcional con el que se consiguen los menores valores en el estado excitado relajado.

Con ambos niveles de teoría, la molécula 5 es la que presenta la mayor planaridad (mayor diferencia entre los ángulos). Por ello esta molécula tiene la mayor probabilidad de presentar TICT:

5.1.2.4 Índices de deslocalización en solución

Para entender la capacidad de un fragmento molecular de transmitir la carga de un pedazo de la molécula a otro, es necesario estudiar la deslocalización electrónica en el sistema. Como se aprecia en la Tabla 19, el DI de las 5 moléculas aumenta en promedio 0.12 unidades, cuando se comparan los valores del estado basal y el excitado relajado.

Tabla 19. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**



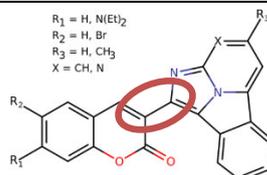
	R_1	R_2	R_3	X	Estado basal	Estado excitado relajado
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	1.0616	1.1864
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	1.0758	1.2062
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	1.0613	1.1734
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	1.0754	1.2012
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	1.0647	1.2117

^a Los índices de deslocalización son adimensionales.

^b El círculo rojo encierra el par atómico para el que se obtuvo el DI.

Existe una diferencia notoria en el DI de los estados excitados relajados de la molécula 1, el no. 2 aumenta muy poco el valor que tenía en el estado basal mientras que el no. 1 lo hace en mayor medida. El resto de las moléculas tiende a incrementar su DI hasta 0.18 unidades, lo que nos lleva a pensar en una a mayor deslocalización electrónica en el sistema, a través del par atómico que une a los cromóforos.

Tabla 20. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**



	R_1	R_2	R_3	X	Estado basal	Estados electrónicos favoritos	Estado excitado relajado
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	1.0460	1	1.1922
						2	1.0995
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	1.0568	1	1.2337
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	1.0452	1	1.1925
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	1.0563	1	1.2343
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	1.0485	1	1.2242

^a Los índices de deslocalización son adimensionales.

^b El círculo rojo encierra el par atómico para el que se obtuvo el DI.

Ambos funcionales híbridos (B3LYP y CAM-B3LYP) predicen los DI's más altos en los estados excitados relajados de las moléculas sustituidas con dietilamina.

De nuevo, las moléculas sustituidas con dietilamina, son las que tienen potencial actividad óptica. Esto se ve reflejado en su menor gap HOMO-LUMO, fuerzas del oscilador mayores a la unidad,

gran diferencia entre los ángulos diedros y los DIs del estado basal y el excitado relajado. La tendencia anterior aplica para ambos niveles de teoría utilizados (B3LYP/6-311++G** y CAM-B3LYP/6-311++G**).

5.1.2.5 Orbitales frontera y cargas en solución

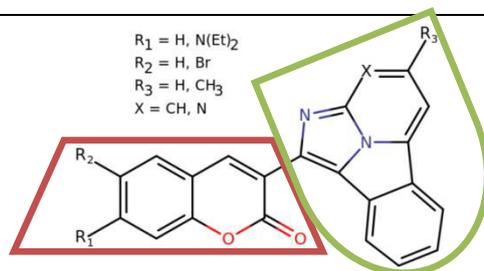
En las moléculas que tienen como sustituyente un grupo donador se observa como este contribuye a introducir conjugación en el sistema (Tabla 21). Curiosamente, en las 5 moléculas, la transición perteneciente a la absorción es HOMO→LUMO (M1: 91→92, M2: 111→112, M3: 108→109, M4: 107→108, M5: 111→112).

Tabla 21. Orbitales frontera de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.

	R ₁	R ₂	R ₃	X	HOMO	LUMO
Molécula 1	H	H	CH ₃	N		
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N		
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N		
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N		
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH		

Como se aprecia en la imagen de la Tabla 22, las cargas dividen a todas las moléculas en 2 partes, el fragmento 1 (con valores negativos) y el fragmento 2 (con valores positivos).

Tabla 22. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**



	R_1	R_2	R_3	X	Fragmento ^a	Estado basal	Estado excitado relajado
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	1	-0.076	-0.078
					2	0.076	0.078
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	1	-0.047	-0.025
					2	0.047	0.025
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	1	-0.081	-0.094
					2	0.081	0.094
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	1	-0.042	-0.015
					2	0.042	0.015
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	1	-0.080	-0.054
					2	0.080	0.054

^a El fragmento 1 corresponde a la sección de la molécula circulada en rojo (cumarina con los correspondientes sustituyentes R_1 y R_2) y el fragmento 2 pertenece al elemento verde (triazacyclopentafluoreno y el correspondiente sustituyente R_3).

En las moléculas 1 y 3, se observa que en ambos OM (HOMO y LUMO), los lóbulos están distribuidos a lo largo de toda la estructura. Para las moléculas 2, 4 y 5, sucede que, en el HOMO, los lóbulos están repartidos en todo el compuesto, mientras que, en el LUMO, la dietilamina queda libre de lóbulos y estos se concentran en el triazacyclopentafluoreno (Tabla 23).

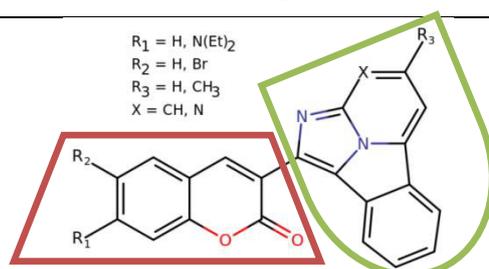
Tabla 23. Orbitales frontera de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.

$R_1 = \text{H, N(Et)}_2$
 $R_2 = \text{H, Br}$
 $R_3 = \text{H, CH}_3$
 $X = \text{CH, N}$

	R_1	R_2	R_3	X	HOMO	LUMO
Molécula 1	H	H	CH ₃	N		
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N		
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N		
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N		
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH		

Vemos como en ambos estados (basal y excitado relajado) de las moléculas, la carga de los fragmentos tiene el mismo valor, pero con signo contrario (Tabla 24). Siendo las sustituidas con dietilamina, las que presentan una mayor diferencia entre el valor de las cargas entre estados y por ende, un incremento en la posibilidad de presentar TICT.

Tabla 24. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.



	R_1	R_2	R_3	X	Fragmento ^a	Estado basal	Estado excitado relajado	
							Estado 1	Estado 2
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	1	-0.077	-0.079	-0.080
					2	0.077	0.079	0.080
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	1	-0.063		-0.024
					2	0.063		0.024
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	1	-0.083		-0.074
					2	0.083		0.074
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	1	-0.053		-0.005
					2	0.053		0.005
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	1	-0.086		-0.056
					2	0.086		0.056

^a El fragmento 1 corresponde a la sección de la molécula circulada en rojo (cumarina con los correspondientes sustituyentes R_1 y R_2) y el fragmento 2 pertenece al elemento verde (triazacyclopentafluoreno y el correspondiente sustituyente R_3).

Ambos funcionales (B3LYP y CAM-B3LYP) brindan OM parecidos en la disposición de sus lóbulos y valores similares en las cargas.

5.1.2.6 NICS en solución

Tanto NICS(0) como NICS(1), prueban que en el estado basal de las moléculas 1-5, el anillo Bq₄ contribuye en mayor medida a la aromaticidad de la molécula mientras que el anillo de pirona tiene una aportación muy pequeña (Tabla 25).

Tabla 25. NICS(0) y NICS(1), del estado basal de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.

						Escala	
						Valor	Tipo de anillo
						+ (positivo)	Antiaromático
						0 (cero)	No aromático
						- (negativo)	Aromático
						Estado basal	
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Átomo	NICS (0)	NICS (1)
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	Bq ₁	-8.5421	-9.7450
					Bq ₂	-0.4649	-2.9156
					Bq ₃	-9.3461	-9.1732
					Bq ₄	-9.7084	-10.4989
					Bq ₅	-5.5568	-5.8714
					Bq ₆	-8.3418	-9.9126
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	Bq ₁	-7.1009	-7.7780
					Bq ₂	-0.2673	-2.5732
					Bq ₃	-8.9012	-8.7858
					Bq ₄	-9.8896	-10.6174
					Bq ₅	-6.1601	-6.2760
					Bq ₆	-8.3534	-9.8598
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	Bq ₁	-8.9968	-9.5263
					Bq ₂	-0.4428	-2.9601
					Bq ₃	-9.5077	-9.1436
					Bq ₄	-9.7490	-10.4750
					Bq ₅	-5.2809	-5.7245
					Bq ₆	-8.1035	-9.6693
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	Bq ₁	-7.0908	-7.7112
					Bq ₂	-0.2388	-2.4438
					Bq ₃	-9.5139	-9.2901
					Bq ₄	-10.0331	-10.8559
					Bq ₅	-6.5170	-6.5173
					Bq ₆	-8.5224	-9.9470
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	Bq ₁	-7.2745	-7.8758
					Bq ₂	-0.3781	-2.6069
					Bq ₃	-10.2333	-9.8140
					Bq ₄	-10.7844	-10.8726
					Bq ₅	-6.1838	-6.4950
					Bq ₆	-8.5229	-9.9942

Los NICS(0) y NICS(1) están reportados en ppm.

Todos los NICS calculados en el plano de las moléculas exhiben valores negativos, a pesar de ello, en el estado basal, el anillo número 3 resulta ser más aromático mientras que el mismo título en el estado excitado relajado, pertenece al anillo 4. Coincide que el anillo de pirona es el menos aromático en ambos estados (Tabla 26).

Tabla 26. NICS(0), del estado basal y los estados excitados relajados, de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.

					Escala			
					Valor	Tipo de anillo		
					+ (positivo)	Antiaromático		
					0 (cero)	No aromático		
					- (negativo)	Aromático		
R ₁	R ₂	R ₃	X	Átomo	Estado basal	Estado excitado relajado		
					Estado 1 Estado 2			
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	Bq ₁	-8.8232	-8.5477	-8.7024
					Bq ₂	-0.1728	-0.3256	-0.2915
					Bq ₃	-9.8522	-8.7743	-9.0671
					Bq ₄	-9.3631	-10.2868	-10.2081
					Bq ₅	-4.5864	-6.7315	-6.5440
					Bq ₆	-8.3123	-8.3422	-8.4832
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	Bq ₁	-7.6238		-6.8702
					Bq ₂	-0.2057		-0.3498
					Bq ₃	-9.4495		-8.6236
					Bq ₄	-9.6908		-9.8328
					Bq ₅	-5.1623		-6.7827
					Bq ₆	-8.3330		-8.2494
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	Bq ₁	-9.2580		-9.0127
					Bq ₂	-0.1648		-0.3755
					Bq ₃	-9.9909		-8.9492
					Bq ₄	-9.3025		-10.3949
					Bq ₅	-4.3547		-6.5235
					Bq ₆	-8.1844		-8.2310
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	Bq ₁	-7.6234		-6.8445
					Bq ₂	-0.1681		-0.2967
					Bq ₃	-9.9656		-9.1700
					Bq ₄	-10.0008		-9.9939
					Bq ₅	-5.6684		-7.0723
					Bq ₆	-8.4687		-8.3303
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	Bq ₁	-7.7706		-7.0509
					Bq ₂	-0.2392		-0.5388
					Bq ₃	-10.5747		-9.9345
					Bq ₄	-10.5715		-10.5481
					Bq ₅	-5.3699		-6.3695
					Bq ₆	-8.5054		-8.4564

Los NICS(0) están reportados en ppm.

Promediando los NICS(1) de cada anillo en las moléculas, resaltan 2 valores importantes: el anillo de pirona tiene menor aromaticidad y el anillo 4 el mayor valor para esta propiedad. La sentencia anterior es válida tanto para el estado basal como el estado excitado relajado (Tabla 27).

Tabla 27. NICS(1), del estado basal y los estados excitados relajados, de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.

					Escala			
					Valor	Tipo de anillo		
					+ (positivo)	Antiaromático		
					0 (cero)	No aromático		
					- (negativo)	Aromático		
R ₁	R ₂	R ₃	X	Átomo	Estado basal	Estado excitado relajado		
					Estado 1		Estado 2	
Molécula 1	H	H	CH ₃	N	Bq ₁	-10.0290	-9.8781	-10.0324
					Bq ₂	-2.8230	-2.9704	-2.8593
					Bq ₃	-9.4558	-8.7532	-8.5844
					Bq ₄	-10.4028	-11.0423	-10.4792
					Bq ₅	-5.2921	-6.8852	-6.4010
					Bq ₆	-10.0290	-9.9762	-10.1064
Molécula 2	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	Bq ₁	-8.3440		-7.7534
					Bq ₂	-2.5682		-2.6481
					Bq ₃	-9.8515		-9.2355
					Bq ₄	-11.4360		-11.3816
					Bq ₅	-6.7162		-7.9727
					Bq ₆	-10.2937		-10.1670
Molécula 3	H	Br	CH ₃	N	Bq ₁	-9.7812		-9.6779
					Bq ₂	-2.8753		-3.1274
					Bq ₃	-9.4639		-8.8820
					Bq ₄	-10.3526		-11.0765
					Bq ₅	-5.1507		-6.7272
					Bq ₆	-9.8922		-9.8960
Molécula 4	N(Et) ₂	H	H	N	Bq ₁	-8.1821		-7.6925
					Bq ₂	-2.5735		-2.7079
					Bq ₃	-9.6335		-9.0868
					Bq ₄	-10.9910		-10.8937
					Bq ₅	-6.1114		-7.1300
					Bq ₆	-10.1246		-10.0172
Molécula 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	Bq ₁	-8.2857		-7.8091
					Bq ₂	-2.6473		-2.8851
					Bq ₃	-10.1422		-9.6537
					Bq ₄	-10.7953		-10.6446
					Bq ₅	-6.0572		-6.6790
					Bq ₆	-10.1450		-9.9753

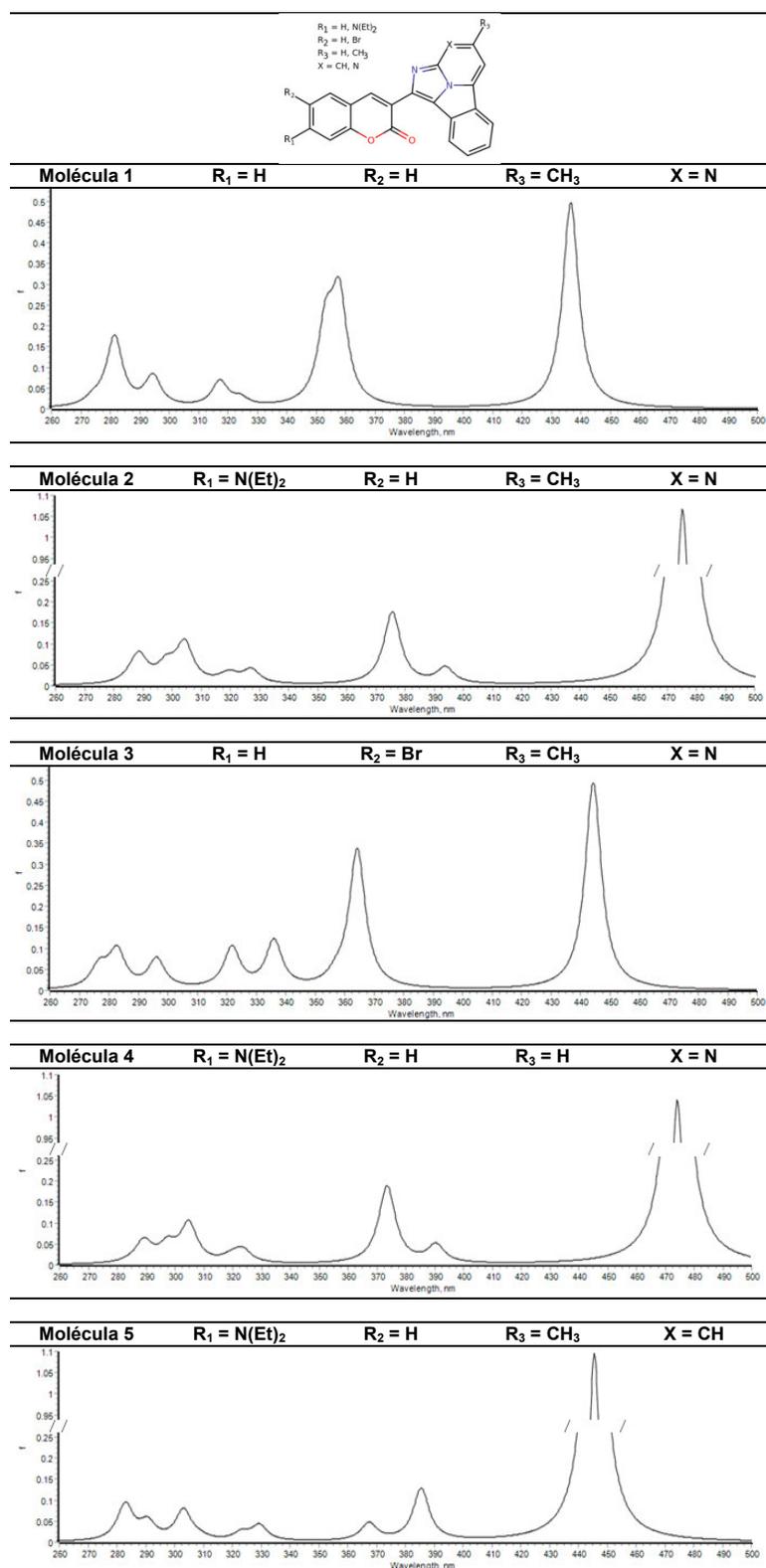
Los NICS(1) están reportados en ppm.

Al hacer la comparación de los NICS(0) calculados con B3LYP y con CAM-B3LYP es posible notar que la diferencia entre los valores es mínima. Tanto en el estado basal como en el excitado relajado (con uno y otro nivel de teoría), ambos NICS hacen resaltar 2 anillos: el 2 (menos aromático) y el 4 (más aromático).

5.1.2.7 Espectros UV-Visible teóricos en solución

Los espectros UV-Visibles calculados con B3LYP, para los compuestos con núcleo base de triazaclopentafluoren-cumarina en metanol, se presentan en la Tabla 28. Las moléculas 2, 4 y 5 exhiben un pico característico cuya fuerza del oscilador supera la unidad. En las moléculas 1 y 3, el pico más alto tiene una fuerza del oscilador alrededor de 0.5.

Tabla 28. Espectros UV-Visible (absorción) de las moléculas 1-5 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.

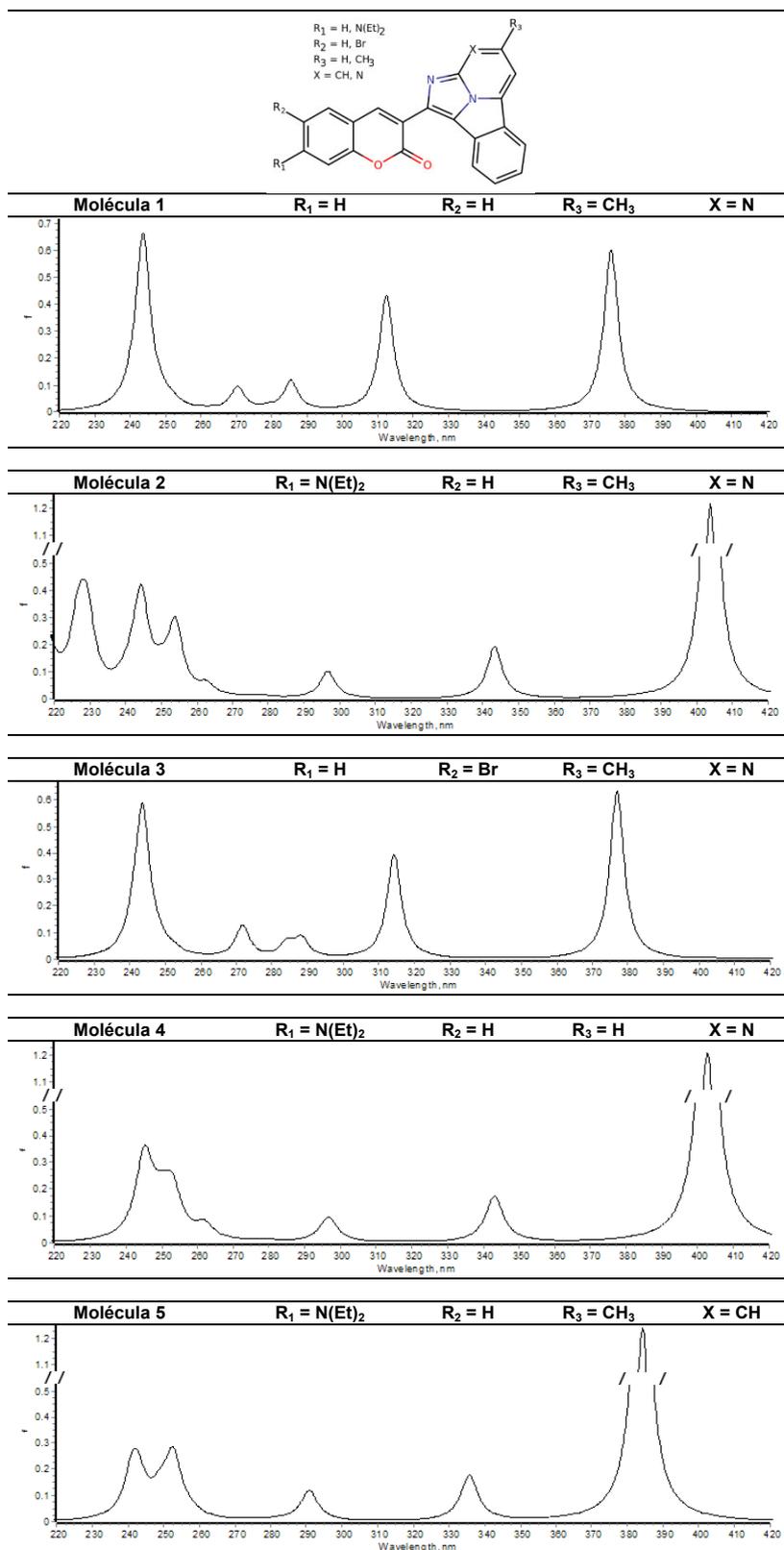


La longitud de onda esta reportada en nm, mientras que la fuerza del oscilador (f) es adimensional.

Conseguidos con CAM-B3LYP, los espectros UV-Visible de las moléculas 1-5 en metanol, se exhiben en la Tabla 29. Las moléculas cuyo sustituyente en R_2 es Br o un protón, tienen figuras

similares con 3 picos localizados en ~245, ~315 y ~375 nm, pero distintas intensidades. Las moléculas restantes poseen un pico particular cuya fuerza del oscilador es cercana a 1.2.

Tabla 29. Espectros UV-Visible (absorción) de las moléculas 1-5 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**



La longitud de onda esta reportada en nm, mientras que la fuerza del oscilador (f) es adimensional.

Aunque la forma de los espectros teóricos es buena (tanto con B3LYP como CAM-B3LYP), es difícil compararlos con los espectros experimentales⁵⁰ debido a que distintos factores influyen en la forma del mismo. Sin embargo, la predicción de la aparición de las bandas características de los cromóforos es comparable con los valores experimentales, habiendo mayor similitud entre los resultados obtenidos con B3LYP y los experimentales.

5.1.2.8 Experimentos de óptica no lineal

Los campos eléctricos fuertes producen que se modifique el índice de refracción, en medios con alta no linealidad, la cual se debe a dos contribuciones: la refracción no lineal y la absorción no lineal. El índice de refracción no lineal (n_2) depende de la intensidad de la onda electromagnética que puede originarse por efecto electrónico o térmico.⁵⁰ De manera experimental, este índice y la absorción se miden por medio de la técnica de Z-scan, la cual consiste en centrar la radiación electromagnética en la muestra, modificar el índice de refracción no lineal, mover la muestra alrededor del radio mínimo de la viga y medir, por medio de un detector, la transmitancia de la salida de irradiancia de la muestra en un campo lejano.

El n_2 de las moléculas 1-3 se analizó por medio de las curvas Z-scan, obtenidas por el grupo de investigación del Dr. Edgar Alvarado. La Figura 13a muestra las curvas Z-scan para la molécula 2 (5b) a diferente potencia con apertura cerrada, en ella se aprecia como el índice de refracción no lineal es completamente dependiente de la potencia del láser. La Figura 13b muestra las curvas de absorción no lineales, de la muestra 5a, a diferentes valores de potencia para el campo cercano (500 mW a 20 mW).

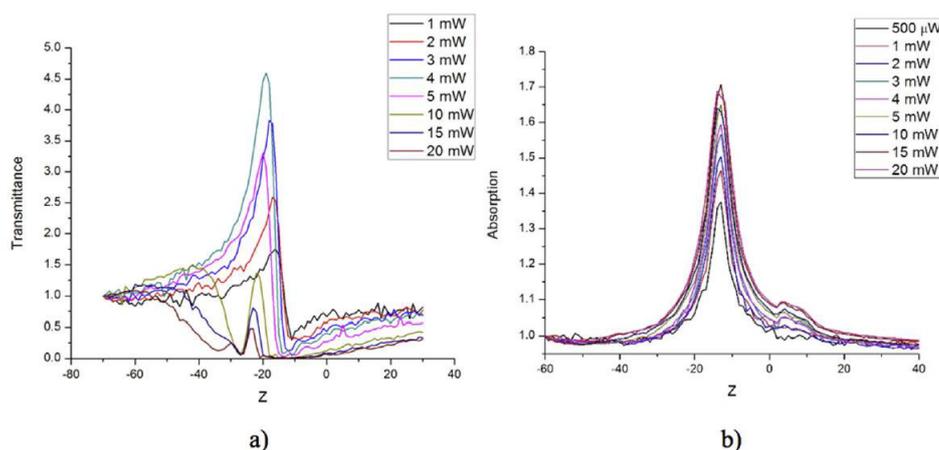


Figura 13. Curvas Z-scan de (a) refracción no lineal y (b) absorción no lineal a diferentes valores de potencia (500 μ W-20 mW).⁵⁰

La Figura 14 muestra el comportamiento comparativo refractivo no lineal de las muestras 5a-c a 5 mW de potencia. La mayor contribución refractiva no lineal es de la muestra 5a (molécula 1) en comparación con 5b y 5c.

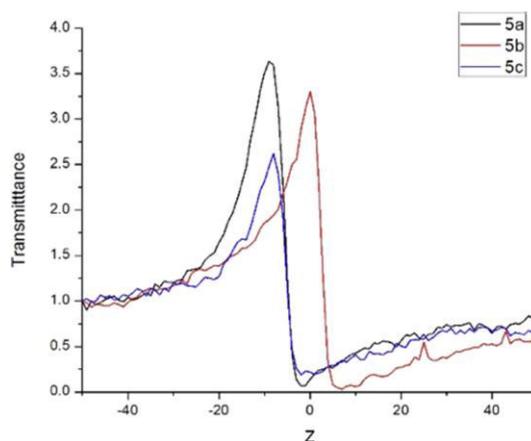


Figura 14. Curvas Z-scan de transmitancia de 5a, 5b y 5c a 5 mW de potencia.⁵⁰

Las características teóricas de la molécula 2, es decir, longitudes de absorción y emisión, fuerzas del oscilador mayores a 1, el cambio en sus ángulos diedros y DIs, así como sus orbitales frontera y cargas coinciden con la potencial actividad óptica no lineal que presentan las curvas Z-scan de la misma molécula.

5.1.3 Conclusiones

Las 5 moléculas estudiadas en las secciones anteriores, presentan una geometría con energía mínima y frecuencias positivas tanto en fase gas como en metanol.

Los derivados de triazaciclopentaflouren-cumarina en fase gas, exhiben longitudes de absorción en el rango de los 360 a los 449 nm (región ultravioleta y color violeta) y emisiones desde los 384 a los 493 nm (región ultravioleta y color azul y verde). Solvatados, estos compuestos absorben en los colores violeta, azul y verde (440-535 nm) y emiten en el color verde, amarillo y rojo (525-691 nm) cuando se utiliza B3LYP mientras que CAM-B3LYP sitúa las absorciones en la región ultravioleta y el color violeta (246-408 nm) y las emisiones en longitudes similares incluyendo el color azul (260-473 nm).

El funcional CAM-B3LYP proporciona valores en acuerdo con los obtenidos experimentalmente. Para, las moléculas 1-3, tanto las longitudes de absorción como de emisión, presentan el mismo comportamiento que los resultados experimentales (Molécula 1 < Molécula 3 < Molécula 2)⁵⁰.

El valor de las fuerzas del oscilador y el gap HOM-LUMO aumenta cuando se va de fase gas a solvente y depende del funcional empleado, CAM-B3LYP reporta mayores valores que B3LYP.

Tanto en gas como en solvente, las moléculas sustituidas con dietilamina (donador) poseen las mayores fuerzas del oscilador y el menor gap entre los orbitales frontera. Al utilizar un sustituyente atractor (Br) o la molécula sin sustituir, estos valores disminuyen drásticamente.

En fase gas, al fijar el sustituyente R_1 , las fuerzas del oscilador aumentan si se utiliza $X = N$ y el protón en R_3 , sin embargo, su absorción y emisión disminuye en longitud.

Omitiendo los ángulos diedros de los estados excitados relajados del primer estado electrónico favorito de las moléculas 1 y 3 (en fase gas) y el segundo favorito solvatado de la molécula 1 (CAM-B3LYP), el resto de los diedros en el estado excitado relajado se minimiza.

Ambos funcionales (B3LYP y CAM-B3LYP) predicen ángulos diedros similares para las moléculas solvatadas y la mayor planaridad en la molécula 5. En el estado excitado relajado, CAM-B3LYP brinda los ángulos más pequeños.

Todos los índices de deslocalización se alejan más de la unidad cuando las moléculas 1-5 se encuentran en el estado excitado relajado. En metanol, tanto B3LYP como CAM-B3LYP, ofrecen los DIs más altos para las moléculas sustituidas con dietilamina. Lo contrario sucede en fase gas, ya que el estado electrónico favorito 2 de las moléculas 1 (H) y 3 (Br) tienen los DIs mayores.

Valores de los DIs en el estado excitado relajado, cercanos a 1.5, están relacionados con una molécula plana que permite una mejor deslocalización electrónica en el sistema por medio de TICT.

Los orbitales moleculares nos permiten visualizar como es que en fase gas, la dietilamina y el metilo en R_3 contribuyen a la deslocalización electrónica en el sistema. En metanol, el metilo no contribuye a la conjugación del sistema, pero la $N(Et)_2$ si lo hace.

Al ir del HOMO al LUMO los orbitales se modifican, en el primero, los lóbulos se distribuyen a lo largo de toda la estructura y en el segundo, los lóbulos se concentran en el triazaciclopentafluoreno, dejando libre a la $N(Et)_2$. Cuando los sustituyentes son bromo e hidrógeno, los lóbulos van del triazaciclopentafluoreno a la cumarina.

En todos los casos, los valores de las cargas son similares y estas dividen a la molécula en 2 fragmentos: la cumarina sustituida y el triazaciclopentafluoreno sustituido, los cuales tienen el mismo valor, pero con signo contrario (negativo y positivo, respectivamente).

La variación en los lóbulos de los orbitales frontera y las cargas en el sistema, puede asociarse a una TICT.

La molécula 2 muestra las mejores propiedades ópticas no lineales tanto experimentales como teóricas. Las características de sus orbitales de frontera están de acuerdo con una Transferencia

de Carga Intramolecular de Torsión.

En fase gas, un par de valores de los desplazamientos químicos independientes del núcleo revelan anillos con comportamiento antiaromático (en el estado basal), el resto, tiene una conducta aromática.

Aromáticos son también todos los anillos de las 5 moléculas en estado basal y excitado relajado, gas y en solvente. Tanto NICS(0) como NICS(1), prueban que el anillo Bq₄ contribuye en mayor medida a la aromaticidad de la molécula mientras que el anillo de pirona (Bq₂) lo hace en menor cantidad.

Utilizando el híbrido B3LYP en ambos casos, el uso del solvente aumenta ligeramente la intensidad de los picos característicos de los espectros UV-Visible de absorción, con respecto a los conseguidos en fase gas.

De manera notoria, CAM-B3LYP incrementa las fuerzas del oscilador y modifica la forma de los espectros UV-Visible de las 5 moléculas, comparados con los obtenidos con B3LYP.

Los datos experimentales de estas moléculas permiten concluir que los compuestos de este tipo tienen potencial actividad óptica no lineal con probabilidad de absorción de más de 1 fotón, lo mismo indican los resultados obtenidos para las absorciones, emisiones, gaps HOMO-LUMO, fuerzas del oscilador, ángulos diedros, DIs, orbitales frontera y cargas.

5.2 Compuestos con núcleo base de cumarin-indolizina/imidazotiazol

Las propiedades ópticas de este conjunto de moléculas se calcularon con 2 niveles de teoría B3LYP/6-311++G** y CAM-B3LYP/6-311++G**. Aún no se tienen datos experimentales de estos compuestos, sin embargo, se espera que CAM-B3LYP presente los valores cuantitativamente comparables a los resultados experimentales (como sucedió con los derivados de la sección 5.1).

La estructura base del grupo de moléculas presentadas en esta sección, se localiza al inicio de cada tabla de resultados debido a que se estudiaron distintos arreglos atómicos: los híbridos cumarin-imidazotiazol y los compuestos con núcleo base de cumarin-indolizina. Estos últimos difieren, además, en la posición, hacia arriba (Estructura base A) o hacia abajo (Estructura base B), de la indolizina sustituida; la divergencia en el modelaje de los derivados se debe a la capacidad de rotación de este grupo. No obstante, se confirmó por medio de un análisis vibracional, que la totalidad de geometrías optimizadas son un mínimo local en la superficie de energía potencial y no tienen frecuencias imaginarias.

Cabe mencionar que primero se optimizó la geometría de las moléculas con núcleo base de cumarin-indolizina/imidazotiazol en fase gas, para luego reoptimizarlas en metanol.

CAM-B3LYP pronosticó un estado electrónico favorito para todos los compuestos, empero, B3LYP localizó 2 estados electrónicos preferidos para el derivado 1 y un único estado favorito para el resto de los derivados.

5.2.1 Longitudes de absorción y emisión

Las absorciones reportadas en la Tabla 30 nos sitúan en la región ultravioleta (derivado 3 y 5 y estado electrónico 2 del derivado 1) del espectro electromagnético y el color violeta (derivados 6-9), azul (derivado 4 y estado electrónico 1 del derivado 1) y verde (derivado 2). Las emisiones mostradas en la misma tabla, pertenecen a los colores violeta (derivado 3 y 5 y estado electrónico 2 del derivado 1), verde (derivado 6), naranja (derivado 8), rojo (derivados 2, 4 y 7 y estado electrónico 1 del derivado 1) y la región infrarroja (derivado 9).

Tabla 30. Absorción y emisión de los derivados 1-9 calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**

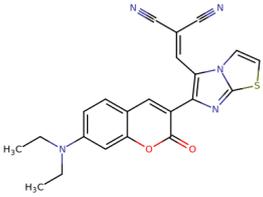
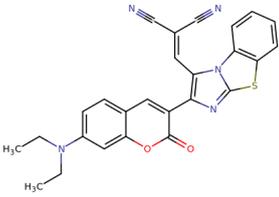
	Estructura base A ^a					Estructura base B ^b		
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Longitud de absorción (nm)	Estados electrónicos favoritos	Longitud de emisión (nm)
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	491.976 360.031	1 2	758.022 401.103
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	525.518	1	755.454
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	379.328	1	414.565
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	487.643	1	687.477
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	382.510	1	413.194
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	435.049	1	549.433
Derivado 7	H	H	H	CH	C	432.539	1	729.438
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	414.958	1	603.560
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	452.063	1	810.856

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

Como se aprecia en la Tabla 31, el derivado 10 absorbe en el ultravioleta y emite en el violeta, mientras que la absorción del derivado 11 es en el color violeta y la emisión se da en el azul.

Tabla 31. Absorción y emisión de los derivados 10 y 11 calculadas con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura	Longitud de absorción	Longitud de emisión
Derivado 10		379.984	437.408
Derivado 11		404.007	488.880

Ambas longitudes se reportan en nm.

Los valores de las longitudes de absorción de todos los compuestos presentados en la Tabla 32 corresponden al ultravioleta cercano y las longitudes de emisión se localizan en la zona UV (derivado 6), el color violeta (derivados 2, 3, 5, 8 y 9) y el verde (derivado 1). Los cálculos de la emisión de los derivados 4 y 7 se siguen ejecutando.

Tabla 32. Absorción y emisión de los derivados 1-9 calculadas con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

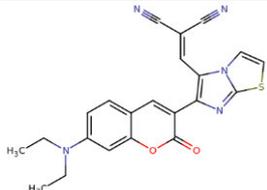
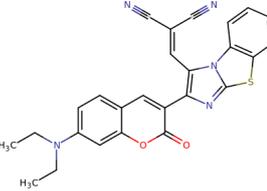
	Estructura base A ^a					Estructura base B ^b	
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Longitud de absorción (nm)	Longitud de emisión (nm)
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	333.846	562.117
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	330.218	407.442
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	357.168	390.338
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	355.085	----
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	359.662	390.770
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	309.011	355.904
Derivado 7	H	H	H	CH	C	327.889	----
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	357.207	409.322
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	320.678	416.791

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

La Tabla 33, reporta que el derivado 10 absorbe en el color azul y emite en el verde. En el caso del derivado 11, este absorbe en la región UV y su emisión se sigue calculando.

Tabla 33. Absorción y emisión de los derivados 10 y 11 calculadas con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura	Longitud de absorción	Longitud de emisión
Derivado 10		456.098	557.599
Derivado 11		349.390	----

Ambas longitudes se reportan en nm.

Es difícil realizar una comparación entre los resultados obtenidos para las longitudes de absorción y emisión, ya que hacen falta algunos datos y no todas las moléculas están dispuestas de la misma manera, sin embargo, B3LYP es quien brinda emisiones que resultan de interés por localizarse en los últimos colores de la región visible y el inicio del infrarrojo.

Aun así, ya que para los compuestos con núcleo base de triazaciclopentaflouren-cumarina se demostró que CAM-B3LYP es quien brinda un comportamiento similar al de las emisiones experimentales, es necesario esperar por estos resultados para hacer la validación de este funcional.

5.2.2 Fuerzas del oscilador y gap HOMO-LUMO

En la Tabla 34 se puede visualizar como las fuerzas del oscilador con valores de 0.3-0.6 pertenecen a los derivados sustituidos en R₂ con H y Br, entretanto, la N(Et)₂ eleva los valores a 0.6, 0.8 y 0.9. De manera contraria, el gap HOMO-LUMO disminuye cuando el sustituyente es un donador y aumenta al usar un atractor o protones.

Tabla 34. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de los derivados 1-9 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura base A ^a					Estructura base B ^b		
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Gap HOMO-LUMO (eV)	Estados electrónicos favoritos	Fuerza del oscilador ^c
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	2.7782	1	0.6161
							2	0.6216
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	2.7309	1	0.6030
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	2.8321	1	0.8253
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	2.6141	1	0.6695
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	2.8762	1	0.9680
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	3.4618	1	0.6041
Derivado 7	H	H	H	CH	C	3.4318	1	0.4369
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	3.4523	1	0.5804
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	3.4076	1	0.3671

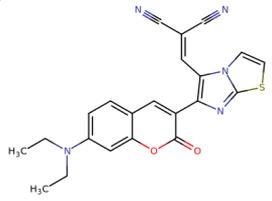
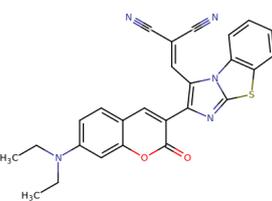
^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c La fuerza del oscilador es adimensional.

Podemos observar en la Tabla 35 que la adición del benceno al imidazotiazol (derivado 11) aumenta la fuerza del oscilador de este compuesto, en comparación con el derivado 10 y, por supuesto, reduce su gap HOMO-LUMO:

Tabla 35. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.

Estructura	Gap HOMO-LUMO (eV)	Fuerza del oscilador ^a
 <p>Derivado 10</p>	2.8245	0.6194
 <p>Derivado 11</p>	2.7252	0.8463

^a La fuerza del oscilador es adimensional.

La Tabla 36 resalta un valor de la fuerza del oscilador muy cercano a la unidad perteneciente al derivado 4, el cual también corresponde al menor valor del gap entre los orbitales frontera. El resto de la tabla se caracteriza por las menores fuerzas del oscilador para $R_2 = H, Br$ y los gaps más pequeños cuando $R_1 = N(Et)_2$.

Tabla 36. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.

Derivado	Estructura base A ^a					Estructura base B ^b	
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Gap HOMO-LUMO (eV)	Fuerza del oscilador ^c
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	5.1336	0.8931
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	5.0980	0.9578
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	5.1894	0.6472
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	4.9873	0.9923
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	5.2224	0.8461
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	5.8689	0.7396
Derivado 7	H	H	H	CH	C	5.8224	0.6840
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	5.8651	0.6658
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	5.8028	0.6865

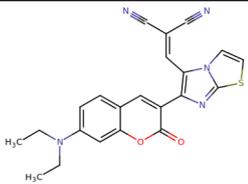
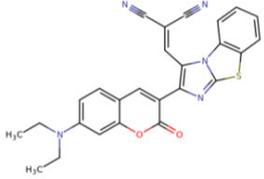
^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c La fuerza del oscilador es adimensional.

El derivado 10 presenta una fuerza del oscilador más alta que el derivado 11, sin embargo, distinto al comportamiento esperado, su gap HOMO-LUMO también es el mayor de los valores (Tabla 37).

Tabla 37. Fuerza del oscilador y gap HOMO-LUMO de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.

Estructura	Gap HOMO-LUMO (eV)	Fuerza del oscilador ^a
 <p>Derivado 10</p>	5.1772	0.7315
 <p>Derivado 11</p>	5.0885	0.6359

^a La fuerza del oscilador es adimensional.

El funcional CAM-B3LYP mejora las fuerzas del oscilador para los derivados 1-9, en comparación con los obtenidos con B3LYP, sin embargo, invierte el comportamiento de esta propiedad para los derivados de imidazotiazol.

5.2.3 Ángulos diedros

En todos los derivados, los estados excitados relajados tienen ángulos diedros menores a los reportados para el estado basal (Tabla 38), es decir, la molécula se aplana. No obstante, la mayor diferencia está en los derivados 6-9.

Tabla 38. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de los derivados 1-9 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.

	Estructura base A ^a					Estado basal	Estructura base B ^b	
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q		Estados electrónicos favoritos	Estado excitado relajado
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	48.083	1	36.149
							2	41.639
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	47.321	1	35.339
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	49.845	1	38.565
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	46.907	1	33.306
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	49.797	1	40.558
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	42.183	1	25.692
Derivado 7	H	H	H	CH	C	44.397	1	29.057
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	43.283	1	24.639
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	45.143	1	27.861

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

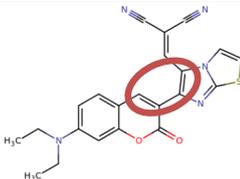
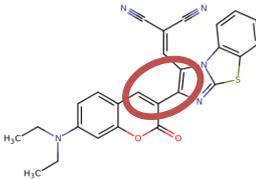
^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c Los ángulos diedros están en °.

^d El círculo rojo encierra los 4 átomos que forman el ángulo diedro reportado en la tabla.

Existe una diferencia mayor entre los ángulos diedros del derivado 11 comparados con el derivado 10 (Tabla 39).

Tabla 39. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**

Estructura	Estado basal	Estado excitado relajado
 <p>Derivado 10</p>	48.485	44.874
 <p>Derivado 11</p>	48.263	35.835

^a Los ángulos diedros están en °.

^b El círculo rojo encierra los 4 átomos que forman el ángulo diedro reportado en la tabla.

A pesar de que el funcional CAM-B3LYP predice que casi todos los derivados se aplanan al llegar al estado excitado relajado (el estado excitado relajado del derivado 4 continúa calculándose), se pueden distinguir una marcada diferencias en el derivado 1 de la Tabla 40: este derivado disminuye el valor del ángulo diedro del estado excitado relajado en más del 68% con respecto al diedro del estado basal.

Tabla 40. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura base A ^a					Estructura base B ^b	
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Estado basal	Estado excitado relajado
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	50.923	15.939
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	51.794	29.036
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	53.374	43.349
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	49.903	-----
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	52.310	41.357
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	42.537	24.411
Derivado 7	H	H	H	CH	C	44.539	20.194
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	43.177	33.037
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	44.905	19.485

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

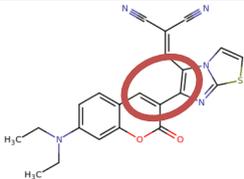
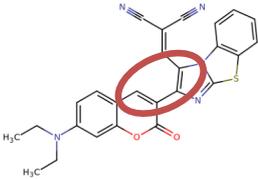
^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c Los ángulos diedros están en °.

^d El círculo rojo encierra los 4 átomos que forman el ángulo diedro reportado en la tabla.

El estado excitado relajado del derivado 11 aún se está calculando y se desconoce el valor de su ángulo diedro, por lo que no podemos saber si esta molécula se aplanó o no. Caso contrario para el derivado 10, los ángulos diedros dejan en claro que el compuesto se aplanó (Tabla 41).

Tabla 41. Ángulos diedros, del estado basal y los estados excitados relajados, entre los cromóforos de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura	Estado basal	Estado excitado relajado
Derivado 10		52.696	14.170
Derivado 11		50.751	-----

^a Los ángulos diedros están en °.

^b El círculo rojo encierra los 4 átomos que forman el ángulo diedro reportado en la tabla.

El funcional B3LYP, opuesto a lo esperado, predice ángulos diedros menores para los derivados con $R_3 = H, Br$. CAM-B3LYP no posee ninguna tendencia dependiente de los sustituyentes usados, pero brinda la mayor diferencia entre los ángulos diedros.

5.2.4 Índices de deslocalización

Aunque la mayoría de los DIs aumentan en buena medida cuando el derivado está en el estado excitado relajado, crecen más aquellos con la presencia del nitrógeno en X o Q (Tabla 42).

Tabla 42. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de los derivados 1-9 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura base A ^a					Estructura base B ^b		
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Estado basal	Estados electrónicos favoritos	Estado excitado relajado
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	1.0410	1	1.2139
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	1.0435	2	1.0684
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	1.0337	1	1.1225
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	1.0423	1	1.0820
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	1.0332	1	1.1355
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	1.0390	1	1.0744
Derivado 7	H	H	H	CH	C	1.0336	1	1.1959
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	1.0358	1	1.1629
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	1.0309	1	1.2016
							1	1.1722

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

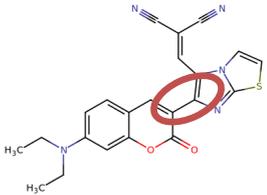
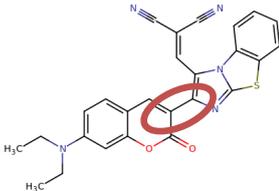
^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c Los índices de deslocalización son adimensionales.

^d El círculo rojo encierra el par atómico para el que se obtuvo el DI.

En ambos derivados, el DI del estado excitado relajado incrementa su valor en muy poca cantidad (Tabla 43).

Tabla 43. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura	Estado basal	Estado excitado relajado
Derivado 10		1.0444	1.0605
Derivado 11		1.0438	1.0920

^a Los índices de deslocalización son adimensionales.

^b El círculo rojo encierra el par atómico para el que se obtuvo el DI.

Visiblemente, el derivado 1 presenta la mayor diferencia entre el DI del estado basal y el excitado relajado, del resto se distinguen DIs altos en los derivados 7 y 9, los cuales tienen un carbono protonado en X (Tabla 44).

Tabla 44. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura base A ^a					Estructura base B ^b	
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Estado basal	Estado excitado relajado
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	1.0247	1.2139
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	1.0238	1.1230
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	1.0182	1.0656
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	1.0257	----
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	1.0195	1.0735
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	1.0270	1.1374
Derivado 7	H	H	H	CH	C	1.0229	1.1734
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	1.0249	1.1513
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	1.0209	1.1734

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

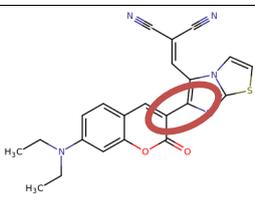
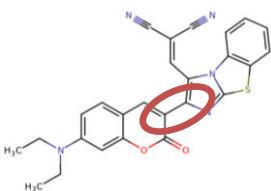
^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c Los índices de deslocalización son adimensionales.

^d El círculo rojo encierra el par atómico para el que se obtuvo el DI.

Así como se observa el incremento en el DI del derivado 10 en el estado excitado relajado, se espera que aumente el índice en el derivado 11 (Tabla 45).

Tabla 45. Índices de deslocalización, del estado basal y los estados excitados relajados, del par atómico que une los cromóforos de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura	Estado basal	Estado excitado relajado
Derivado 10		1.0252	1.2310
Derivado 11		1.0284	----

^a Los índices de deslocalización son adimensionales.

^b El círculo rojo encierra el par atómico para el que se obtuvo el DI.

Los índices de deslocalización de todos los derivados crecen en el estado excitado relajado sin importar que funcional se utilice (B3LYP o CAM-B3LYP), sin embargo, la diferencia entre el DI del estado basal y el excitado relajado es mayor con CAM-B3LYP.

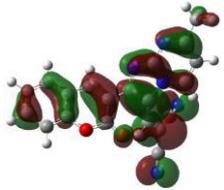
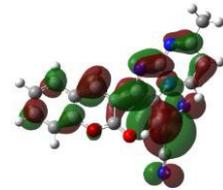
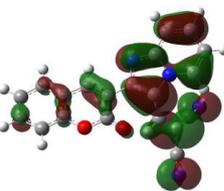
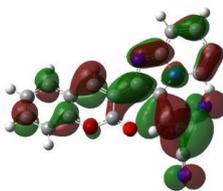
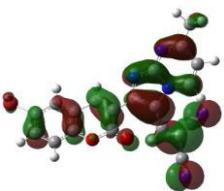
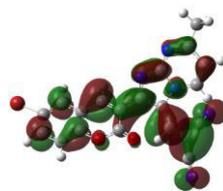
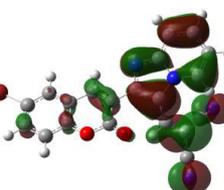
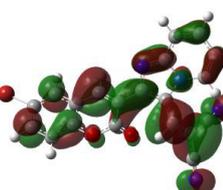
5.2.5 Orbitales frontera y cargas

En los OM de los derivados con la dietilamina en R_1 , es notorio como la densidad electrónica se concentra en la cumarina sustituida en el HOMO mientras que se agrupa en la indolizina y el malononitrilo en el LUMO. En los derivados 6-9, la presencia del metilo en R_3 provoca que los lóbulos estén distribuidos en toda la estructura en ambos OM; el uso de un protón en esta posición, deja parcialmente libre a la cumarina en el HOMO y reparte los lóbulos en todo el derivado en el LUMO (Tabla 46).

Tabla 46. Orbitales frontera de los derivados 1-9 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.

		Estructura base A ^a					Estructura base B ^b	
		R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	HOMO	LUMO
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C			
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C			
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C			
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N			
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C			

Tabla 46. Continuación.

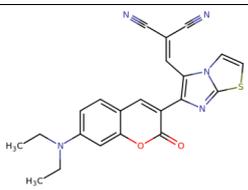
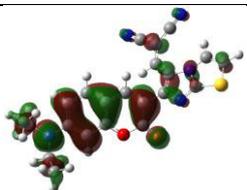
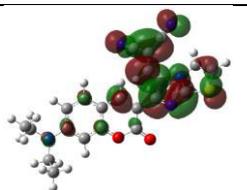
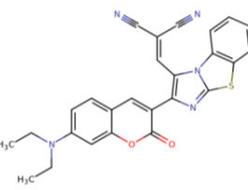
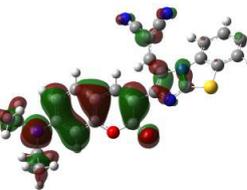
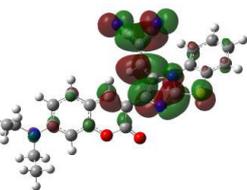
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C		
Derivado 7	H	H	H	CH	C		
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C		
Derivado 9	H	Br	H	CH	C		

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

La presencia de la dietilamina, en ambos derivados, provoca que, en el HOMO, los lóbulos del OM se sitúen en la cumarina sustituida y se desplacen al imidazotiazol y el malononitrilo, en el LUMO. Se puede observar también, en el derivado 11, que no hay participación del benceno en los OM frontera (Tabla 47).

Tabla 47. Orbitales frontera de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel B3LYP/6-311++G** en metanol.

	Estructura	HOMO	LUMO
Derivado 10			
Derivado 11			

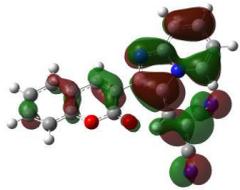
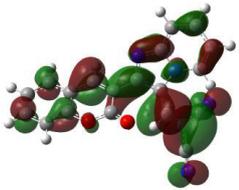
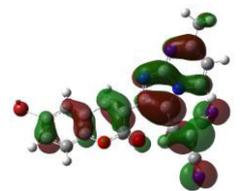
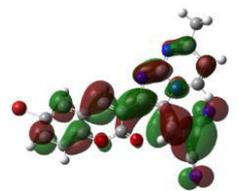
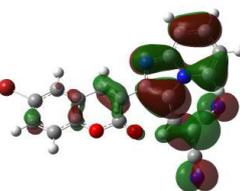
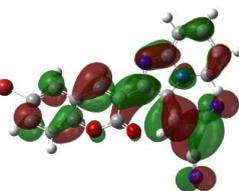
En las imágenes de la Tabla 48 podemos apreciar cómo influye la presencia de distintos tipos de sustituyentes en los compuestos, el uso de un protón en R₃ ocasiona que la cumarina quede

parcialmente libre en el HOMO y distribuye los lóbulos en toda la estructura en el LUMO, un metilo en esta posición, logra que ambos OM se localicen en todo el derivado (derivados 6-9). En los primeros derivados (1-5), el HOMO se agrupa en la cumarina sustituida y el LUMO lo hace en la indolizina y el malononitrilo en el LUMO.

Tabla 48. Orbitales frontera de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura base A ^a					Estructura base B ^b	
	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	HOMO	LUMO
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C		
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C		
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C		
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N		
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C		
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C		

Tabla 48. Continuación.

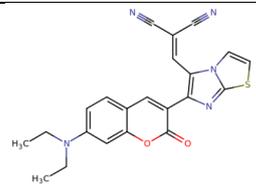
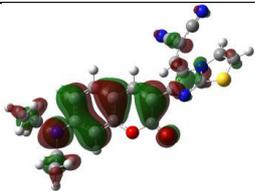
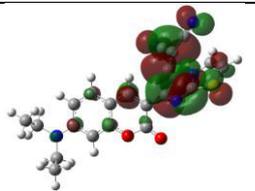
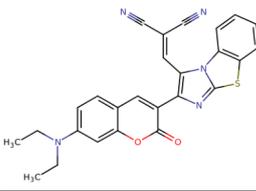
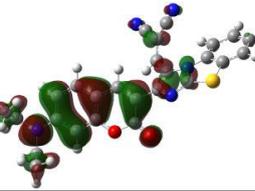
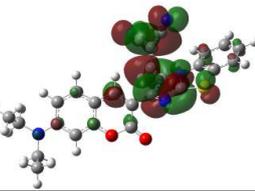
Derivado 7	H	H	H	CH	C		
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C		
Derivado 9	H	Br	H	CH	C		

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

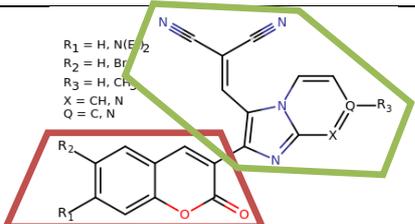
Se aprecia claramente en la Tabla 49 como se desplazan los lóbulos del HOMO, de la cumarina sustituida al imidazotiazol y el malononitrilo, en el LUMO. Lo anterior aplica para ambos derivados, sin embargo, en el derivado 11, no hay presencia de los OM frontera en el benceno.

Tabla 49. Orbitales frontera de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.

	Estructura	HOMO	LUMO
Derivado 10			
Derivado 11			

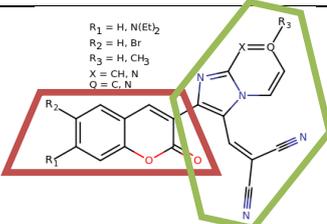
Respecto a las cargas obtenidas para ambos estados (basal y excitado relajado), se observa una tendencia en la mayoría de los derivados: el fragmento 1 de los derivados 3-9 tienen valores negativos y su contraparte, valores positivos. En los derivados 1 y 2, este comportamiento se invierte.

Tabla 50. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.



$R_1 = H, N(Et)_2$
 $R_2 = H, Br$
 $R_3 = H, CH_3$
 $X = CH, N$
 $Q = C, N$

Estructura base A^a



$R_1 = H, N(Et)_2$
 $R_2 = H, Br$
 $R_3 = H, CH_3$
 $X = CH, N$
 $Q = C, N$

Estructura base B^b

	R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Fragmento ^c	Estado basal	Estado excitado relajado
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	1	0.003	0.063
						2	-0.003	-0.063
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	1	0.005	0.000
						2	-0.005	-0.000
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	1	-0.024	-0.006
						2	0.024	0.006
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	1	-0.024	----
						2	0.024	----
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	1	-0.021	-0.012
						2	0.021	0.012
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	1	-0.021	0.002
						2	0.021	-0.002
Derivado 7	H	H	H	CH	C	1	-0.051	-0.013
						2	0.051	0.013
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	1	-0.029	-0.003
						2	0.029	0.003
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	1	-0.053	-0.017
						2	0.053	0.017

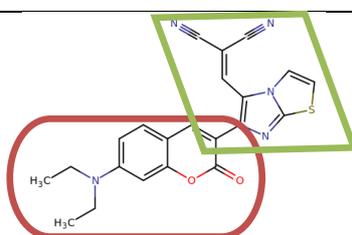
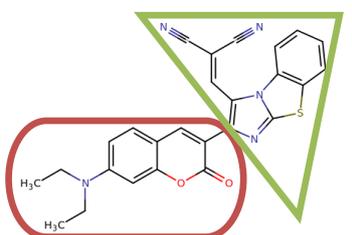
^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c El fragmento 1 corresponde a la sección de la molécula circulada en rojo (cumarina con los correspondientes sustituyentes R₁ y R₂) y el fragmento 2 pertenece al elemento verde (derivado de indolizina, el malononitrilo como sustituyente y el correspondiente sustituyente R₃).

Es curioso cómo se invierte el signo de las cargas en el estado excitado relajado, del derivado 10, con respecto al estado basal. Se desconoce si el derivado 11 tendrá un comportamiento similar pero estos resultados aún no se encuentran disponibles (Tabla 51).

Tabla 51. Cargas, del estado basal y los estados excitados relajados, de los fragmentos 1 y 2 de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

	Estructura	Fragmento ^a	Estado basal	Estado excitado relajado
Derivado 10		1	-0.007	0.056
		2	0.007	-0.056
Derivado 11		1	-0.049	-----
		2	0.049	-----

^a El fragmento 1 corresponde a la sección de la molécula circulado en rojo (cumarina sustituida en la posición 7 con dietilamina) y el fragmento 2 pertenece al elemento verde (imidazotiazol/ benzoimidazotiazol con el malononitrilo como sustituyente).

Las cargas se calcularon únicamente con CAM-B3LYP porque se espera que al igual que en los compuestos con núcleo base de triazaciclopentafluoren-cumarina (sección 5.1), sea este funcional el que brinde las mejores propiedades ópticas de los derivados presentados en la sección actual.

5.2.6 NICS

Los valores del NICS(0) en el anillo de pirona (Bq₂) de algunos derivados manifiestan un comportamiento antiaromático (en azul), sin embargo, el resto de los valores es negativo y este anillo en promedio es el menos aromático. Caso contrario es el anillo 3 (Bq₃), que tiene una alta aromaticidad. Los NICS (0) del estado excitado relajado del derivado 4 no están disponibles (Tabla 52).

Tabla 52. NICS(0), de los estados basal y excitado relajado, de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.

		Estructura base A ^a					Estructura base B ^b					Escala	
		R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Átomo				Valor	Tipo de anillo	
								Estado basal	Estado excitado relajado				
							Bq ₁	-7.1583	-6.1591				
Derivado 1	N(Et) ₂	H	CH ₃	N	C	Bq ₂	0.0126	0.0548					
						Bq ₃	-9.2988	-8.2998					
						Bq ₄	-5.0239	-4.1664					
Derivado 2	N(Et) ₂	H	H	N	C	Bq ₁	-7.6552	-6.8924					
						Bq ₂	-0.0171	-0.5471					
						Bq ₃	-10.3055	-12.2058					
						Bq ₄	-5.6833	-5.6083					
Derivado 3	N(Et) ₂	H	H	CH	C	Bq ₁	-7.7237	-7.2629					
						Bq ₂	-0.0741	0.0669					
						Bq ₃	-9.7020	-8.4670					
						Bq ₄	-6.8576	-7.0655					
Derivado 4	N(Et) ₂	H	H	CH	N	Bq ₁	-7.6101	----					
						Bq ₂	-0.0010	----					
						Bq ₃	-11.6247	----					
						Bq ₄	-5.5784	----					
Derivado 5	N(Et) ₂	H	CH ₃	CH	C	Bq ₁	-7.6440	-7.1944					
						Bq ₂	-0.0733	0.0681					
						Bq ₃	-9.0620	-7.9900					
						Bq ₄	-6.7009	-6.8605					
Derivado 6	H	H	CH ₃	N	C	Bq ₁	-8.6519	-7.9967					
						Bq ₂	-0.7730	-1.2536					
						Bq ₃	-9.5673	-8.0806					
						Bq ₄	-5.1834	-4.9697					
Derivado 7	H	H	H	CH	C	Bq ₁	-8.8769	-8.4136					
						Bq ₂	-0.6213	-1.0606					
						Bq ₃	-9.9807	-8.4107					
						Bq ₄	-6.8326	-6.6583					
Derivado 8	H	Br	CH ₃	N	C	Bq ₁	-9.0939	-8.8814					
						Bq ₂	-0.7700	-1.0318					
						Bq ₃	-9.8972	-8.9839					
						Bq ₄	-5.1374	-4.7632					
Derivado 9	H	Br	H	CH	C	Bq ₁	-9.3297	-8.8670					
						Bq ₂	-0.6452	-1.1046					
						Bq ₃	-10.1770	-8.6728					
						Bq ₄	-6.8440	-6.7347					

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

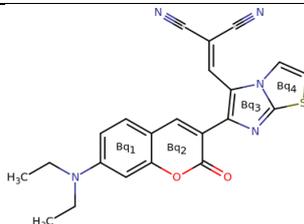
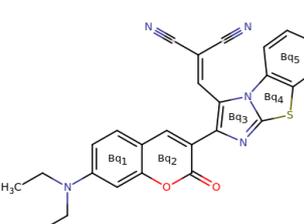
^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c Los NICS(0) están reportados en ppm.

^d El color azul distingue los valores con signo positivo (anillos antiaromáticos).

Claramente el anillo de pirona (Bq_2) en el estado basal del derivado 11 y ambos estados del derivado 10, es quien tiene una baja aromaticidad. No así, el anillo 4 (Bq_4) en el derivado 10 y el anillo 5 (Bq_5) en el derivado 11, quienes presentan los resultados más negativos y, por lo tanto, más aromáticos. Los NICS(0) del estado excitado relajado del derivado 11 aún no se han calculado.

Tabla 53. NICS(0), de los estados basal y excitado relajado, de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

		Escala			
		Valor	Tipo de anillo		
		+	Antiaromático		
		0	No aromático		
		-	Aromático		
	Estructura	Átomo	Estado basal	Estado excitado relajado	
Derivado 10		Bq_1	-7.7237	-6.4666	
		Bq_2	-0.1981	-0.2275	
		Bq_3	-8.3732	-7.7071	
		Bq_4	-10.2481	-10.0188	
Derivado 11		Bq_1	-7.7604	-----	
		Bq_2	-0.1314	-----	
		Bq_3	-8.5449	-----	
		Bq_4	-7.3574	-----	
		Bq_5	-9.5185	-----	

Los NICS(0) están reportados en ppm.

En la Tabla 54, se observa que en ambos estados (basal y excitado relajado) todos los anillos de los derivados son aromáticos, en mayor medida el anillo 3 (Bq_3) y en menor cantidad el anillo de pirona (Bq_2). El cálculo de los NICS(1) del derivado 4 aún no se realiza.

Tabla 54. NICS(1), de los estados basal y excitado relajado, de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.

		Estructura base A ^a					Estructura base B ^b					Escala	
		R ₁	R ₂	R ₃	X	Q	Átomo	Estado basal	Estado excitado relajado	Valor	Tipo de anillo		
							Bq ₁	-7.7240	-7.1081	+	Antiaromático		
							Bq ₂	-2.0654	-2.1326				
							Bq ₃	-9.1956	-8.2974	0	No aromático		
							Bq ₄	-7.8701	-7.0297				
							Bq ₁	-8.3421	-7.8987	-	Aromático		
							Bq ₂	-2.2419	-2.9881				
							Bq ₃	-10.1115	-11.1649				
							Bq ₄	-7.8164	-7.8015				
							Bq ₁	-8.4036	-8.0168				
							Bq ₂	-2.2967	-2.2347				
							Bq ₃	-9.8381	-9.1219				
							Bq ₄	-7.9851	-8.2676				
							Bq ₁	-13.2999	----				
							Bq ₂	-5.9448	----				
							Bq ₃	-13.1773	----				
							Bq ₄	-9.6892	----				
							Bq ₁	-8.2384	-7.9021				
							Bq ₂	-2.2544	-2.0287				
							Bq ₃	-9.1217	-8.3225				
							Bq ₄	-8.5170	-8.7248				
							Bq ₁	-9.9347	-9.6159				
							Bq ₂	-3.2262	-3.7143				
							Bq ₃	-9.4885	-8.4785				
							Bq ₄	-7.1899	-7.0204				
							Bq ₁	-10.1498	-9.9409				
							Bq ₂	-3.0914	-3.6356				
							Bq ₃	-9.8555	-8.8507				
							Bq ₄	-7.9033	-7.6576				
							Bq ₁	-9.6622	-9.4678				
							Bq ₂	-3.1806	-3.6037				
							Bq ₃	-9.5134	-8.9931				
							Bq ₄	-7.0828	-6.8606				
							Bq ₁	-9.9748	-9.5956				
							Bq ₂	-3.0965	-3.5928				
							Bq ₃	-9.9889	-8.9645				
							Bq ₄	-7.8926	-7.6955				

^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

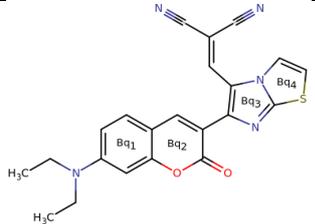
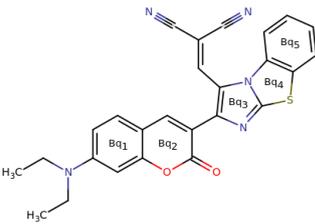
^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c Los NICS(1) están reportados en ppm.

Los NICS(1) reportados en la Tabla 55, revelan que, en ambos estados del derivado 10, el anillo con menor aromaticidad es la pirona (Bq₂) y el más aromático es el benceno (Bq₁). En el estado basal del derivado 11, el anillo que participa mayoritariamente en la aromaticidad del compuesto es el 5 (Bq₅) mientras que la pirona (Bq₂) contribuye de manera mínima. Todavía no se dispone de los NICS(1) del estado excitado relajado del derivado 11.

Tabla 55. NICS(1), de los estados basal y excitado relajado, de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

		Escala		
		Valor	Tipo de anillo	
		+ (positivo)	Antiaromático	
		0 (cero)	No aromático	
		- (negativo)	Aromático	
Estructura		Átomo	Estado basal	Estado excitado relajado

Derivado 10		Bq ₁	-8.4411	-7.4314
		Bq ₂	-2.4118	-2.5688
		Bq ₃	-8.2953	-7.4234
		Bq ₄	-6.6816	-6.5167
Derivado 11		Bq ₁	-12.7431	----
		Bq ₂	-5.6722	----
		Bq ₃	-11.4168	----
		Bq ₄	-7.6363	----
		Bq ₅	-12.8068	----

Los NICS(1) están reportados en ppm.

Los desplazamientos químicos independientes del núcleo vuelven a los anillos de los derivados más aromáticos, cuando se calculan en el plano que se encuentra a 1 Angstrom de distancia del plano del compuesto.

5.2.7 Espectros UV-Visible teóricos

Los espectros de absorción en la región UV-Visible calculados para los derivados de cumarin-indolizina, se exponen en la Tabla 56. Los espectros de absorción de los derivados 6 y 7 tienen formas e intensidad de picos similares, sin embargo, cuando el sustituyente en R₃ es un metilo y no un protón, la intensidad del pico en ~275 nm disminuye y aumenta el pico localizado ~295 nm; lo mismo sucede entre los derivados 8 y 9.

A pesar de que los derivados 1-5 tienen en común a la dietilamina como sustituyente, según la forma que poseen sus espectros, estos se pueden dividir en 2 grupos: los derivados 3 y 5 y los derivados 1, 2 y 4. El primer conjunto se caracteriza por el triplete localizado entre los 320-390 nm y los picos situados en 220-270 nm, los cuales varían cuando se cambia el sustituyente en R₃ (H o

CH₃). El grupo número 2 muestra un doblete en la región cercana al visible (320-390 nm) y un cúmulo de picos acomodados entre 240-290 nm.

Tabla 56. Espectros UV-Visible (absorción) de los derivados 1-9 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G en metanol.**

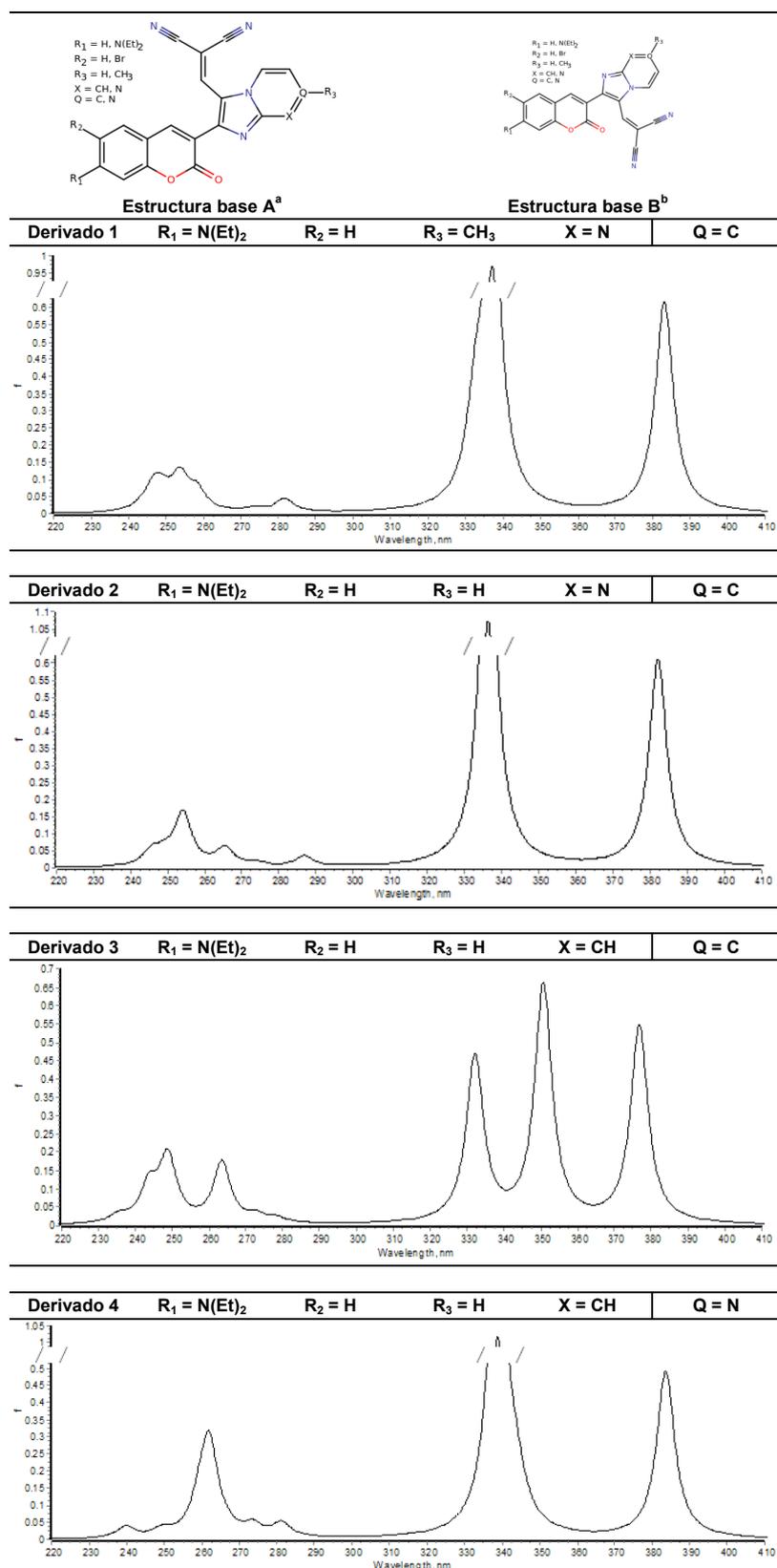


Tabla 56. Continuación.

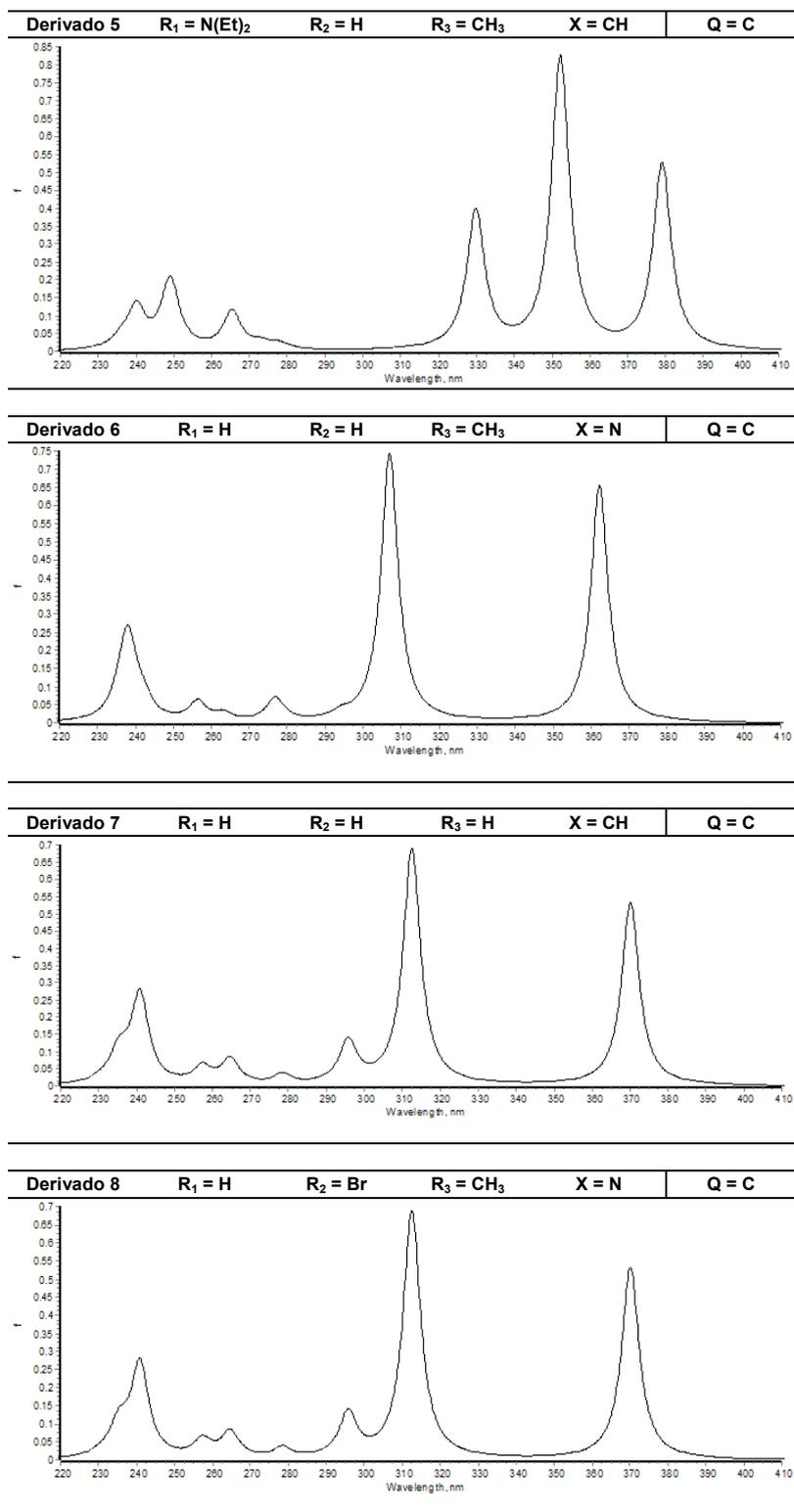
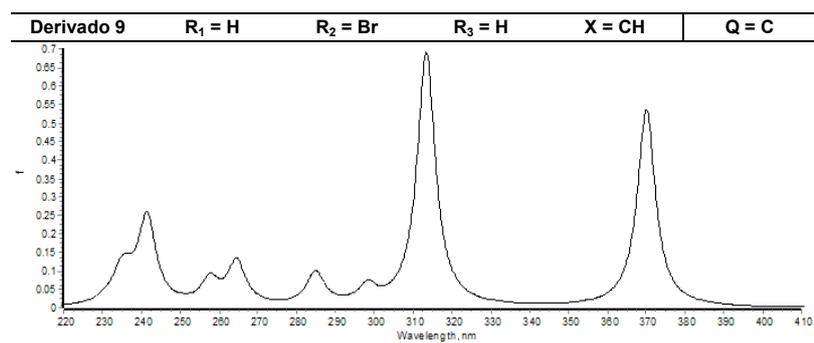


Tabla 56. Continuación.



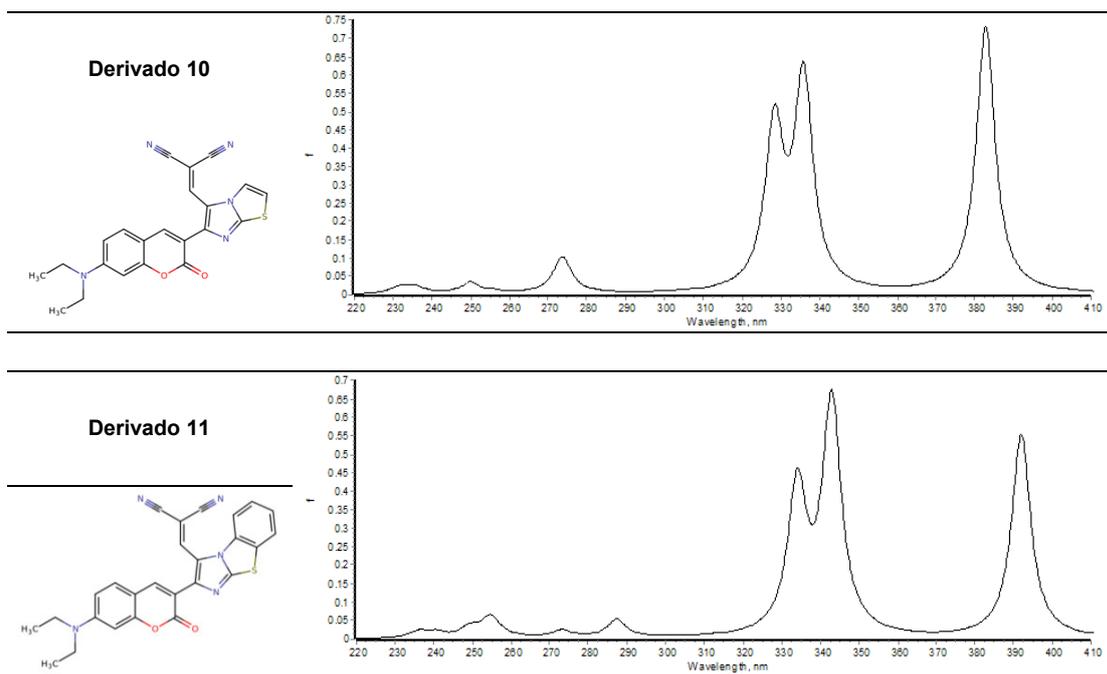
^a La estructura base A corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 1-5.

^b La estructura base B corresponde al arreglo de átomos que tienen los derivados 6-9.

^c La longitud de onda esta reportada en nm, mientras que la fuerza del oscilador (f) es adimensional.

La Tabla 57 muestra como los espectros UV-visibles de los derivados de cumarin-imidazotiazol se asemejan en la forma y las diferencias notables entre ellos son los picos localizados en ~270, ~340 y ~390 nm. Cuando el imidazotiazol está ciclo adicionado con un benceno, la intensidad del segundo pico (~340 nm) incrementa mientras que en los otros 2 picos disminuye.

Tabla 57. Espectros UV-Visible (absorción) de los derivados 10 y 11 calculados con el nivel CAM-B3LYP/6-311++G** en metanol.



La longitud de onda esta reportada en nm, mientras que la fuerza del oscilador (f) es adimensional.

5.2.8 Conclusiones

Todos los derivados presentados en las secciones anteriores, calculados en metanol, exhiben geometrías optimizadas que son un mínimo local en la superficie de energía potencial y tienen frecuencias positivas.

Los compuestos con núcleo base de cumarin-indolizina/imidazotiazol solvatados y calculados con el híbrido B3LYP tienen absorciones que inician en la zona UV y terminan en el color verde (360-525 nm) y emisiones en el violeta, azul, verde, naranja, rojo y la región infrarroja (401-810 nm). CAM-B3LYP, mientras tanto, provee longitudes que absorben en el ultravioleta cercano y el azul (309-456 nm) y emiten en la región UV, el color violeta y el verde (355-562 nm).

En los derivados de cumarin-indolizina, las mayores fuerzas del oscilador se consiguen al sustituir a la cumarina en la posición 7 con $N(Et)_2$ y los valores más pequeños los presentan los derivados para los cuales $R_2 = H, Br$. Sucede lo contrario con el gap HOMO-LUMO, es decir, disminuye cuando el sustituyente es un donador de electrones ($N(Et)_2$). El funcional CAM-B3LYP mejora las fuerzas del oscilador de estos derivados, en comparación con los obtenidos con B3LYP.

Todos los derivados se aplanan en el estado excitado relajado, esto lo confirman sus ángulos diedros, pero existe una tendencia cuando los resultados se obtiene con B3LYP: mayor diferencia entre los ángulos diedros de los derivados con $R_3 = H, Br$ y aunque CAM-B3LYP no posee ninguna tendencia, manifiesta la mayor diferencia entre los ángulos de todos los derivados.

Los índices de deslocalización se incrementan en el estado excitado relajado de los derivados, sin importar el funcional empleado (B3LYP o CAM-B3LYP). A pesar de esto, B3LYP predice DIs mayores cuando existe la presencia del nitrógeno en X o Q y CAM-B3LYP lo hace para los derivados con un carbono protonado en X.

La fuerza del oscilador, el gap entre los orbitales frontera, los ángulos diedros y los índices de deslocalización de los derivados de cumarin-imidazotiazol, son propiedades que dependen claramente del funcional empleado.

Los orbitales frontera conseguidos con B3LYP y CAM-B3LYP, son semejantes tanto en la forma como en el comportamiento de los mismos.

Para los derivados de cumarin-indolizina, en los OM frontera de los compuestos con dietilamina en R_1 , es notorio como los lóbulos se concentran en la cumarina sustituida para el HOMO mientras que se agrupa en la indolizina y el malononitrilo en el LUMO. Cuando $R_2 = H$ o Br , la presencia de un protón en R_3 ocasiona que la cumarina quede parcialmente libre en el HOMO y distribuye los lóbulos en toda la estructura en el LUMO, un metilo en esta posición, distribuye ambos OM en todo el derivado

En el caso de los derivados de cumarin-imidazotiazol, los lóbulos del HOMO se desplazan de la cumarina sustituida al imidazotiazol y el malononitrilo, en el LUMO. No hay presencia de los OM en el benceno.

Las características de los orbitales frontera de los derivados que tiene a la dietilamina como sustituyente, están de acuerdo con una Transferencia de Carga Intramolecular de Torsión.

En la mayoría de los derivados se observa una tendencia en las cargas, la cumarina sustituida tiene valores negativos y su contraparte, valores positivos. Esto aplica tanto para el estado basal como para el estado excitado relajado, sin embargo, en un par de compuestos esta conducta se invierte.

Exceptuando algunos anillos con valores positivos (antiaromáticos) en los derivados de cumarin-indolizina, que se calcularon como NICS(0), todos los anillos son aromáticos.

Ambos indicadores de aromaticidad (NICS(0) y NICS(1)) muestran que, para todos los derivados, en el estado basal y el excitado relajado, el anillo de pirona es el que tiene menor aromaticidad mientras que el anillo 3 presenta esta característica en mayor medida.

La mayor aromaticidad en los derivados cumarin-imidazotiazol se observa en el anillo 4 (Bq_4) del derivado 10 y el anillo 5 (Bq_5) del derivado 11, si se toman en cuenta los NICS(0). Cuando se consideran los NICS(1), los anillos más aromáticos son el benceno de la cumarina (derivado 10) y el benceno unido al imidazotiazol (derivado 11).

Los espectros de absorción UV-Visible de los derivados de cumarin-indolizina, obtenidos de manera teórica, se dividieron según la similitud de su forma, en derivados con $R_2 = H$, $R_2 = Br$ y $R_1 = N(Et)_2$. Todos se modifican sutilmente cuando el R_3 cambia de ser un protón a un metilo y experimentan un gran cambio si varían X y Q.

La presencia del benceno ciclo adicionado al imidazotiazol altera la intensidad de los picos característicos de los espectros UV-Visible de los derivados de cumarin-imidazotiazol.

Capítulo 6. Conclusiones generales

Todas las estructuras estudiadas en el presente proyecto, 5 moléculas en fase gas y 16 compuestos en metanol, presentan una geometría con energía mínima y frecuencias positivas.

Los sustituyentes en la cumarina, producen en los compuestos mayores fuerzas del oscilador y menor gap HOMO-LUMO cuando se utiliza un donador como la dietilamina mientras que, si se usa un atractor, como el bromo, o la molécula sin sustituir, los valores se invierten.

La disminución del valor de los ángulos diedros entre los cromóforos de los poliheterociclos y la tendencia de los índices de deslocalización a alejarse de la unidad (todo esto en el estado excitado relajado), permite concluir que existe deslocalización electrónica en el sistema.

El funcional CAM-B3LYP proporciona longitudes de absorción y emisión menores a las conseguidas con B3LYP, pero más cercanas a los resultados experimentales. Este híbrido también predice las mayores fuerzas del oscilador.

Los NICS son independientes del funcional utilizado (B3LYP y CAM-B3LYP) y dependientes de la fase en la que se calculen (gas o solvente).

Del funcional empleado, depende la región en la que se localiza el espectro UV-Visible teórico y la intensidad de sus picos: CAM-B3LYP logra fuerzas del oscilador mayores, pero localiza al espectro en longitudes menores. Por otra parte, los espectros calculados en fase gas y metanol, son similares en intensidad de absorción y forma de los mismos.

Capítulo 7. Perspectivas

- Resolver los problemas que presentan los cálculos de emisión de los derivados 4, 7 y 11, con CAM-B3LYP, obtener los datos faltantes y validar el funcional que brinda las mejores propiedades ópticas para los compuestos con núcleo base de cumarin-indolizina/imidazotiazol.
- Comparar los resultados de absorción y emisión de los derivados de cumarin-indolizina y cumarin-imidazotiazol (Sección 5.2.1) obtenidos de manera teórica con los conseguidos de manera experimental (en espera).
- Caracterizar de manera teórica las propiedades ópticas no lineales de los compuestos poliheterocíclicos (moléculas con núcleo base de triazaclopentafluoren-cumarina y derivados de cumarin-indolizina/imidazotiazol) por medio de ecuación definida para la probabilidad de transición de 2 fotones del estado $|l\rangle$ al $|k\rangle$ por unidad de tiempo (t):⁵¹

$$P_{kl}^{(2)} = \frac{1}{4\hbar^2 t} \left| \sum_{ab} S(a, b) \left\{ \langle k | V_{ab}^{(2)+} | l \rangle + \frac{1}{\hbar} \sum_i \langle k | V_a^{(1)+} | i \rangle \frac{\langle i | V_b^{(1)+} | l \rangle}{\omega_{il} + \omega_b} \right\} f(\omega_{kl} + \omega_a + \omega_b) + c. c. \right|^2, \quad (42)$$

donde \hbar es la constante reducida de Planck; $S(a, b)$ es el operador simetrizado que consiste en la suma de todas las permutaciones de a, b ; $V_a^{(1)+}$ y/o $V_b^{(1)+}$ y $V_{ab}^{(2)+}$ son las perturbaciones de primer y segundo orden, respectivamente; $|i\rangle$ es un estado virtual; $\omega_{kl} = \frac{E_k^0 - E_l^0}{\hbar}$ es la frecuencia de transición $k \leftarrow l$ cuando no hay perturbación y $f(\omega_{kl} + \omega_a + \omega_b) = \frac{e^{i(\omega_{kl} + \omega_a + \omega_b)t} - 1}{(\omega_{kl} + \omega_a + \omega_b)}$.

- Estudiar el efecto de sustituyentes como aldehídos y/o metales, en la indolizina y el imidazotiazol, mediante metodologías para el análisis de la densidad electrónica.

APÉNDICE A. CURSOS Y SEMINARIOS

- Asistencia al XXXVII Simposium “Jacobo Gómez Lara” de la Universidad de Guanajuato y participación en la sesión de carteles con el tema “Caracterización teórica de las propiedades ópticas de compuestos con núcleo base de cumarin-benzo-indolizina”. (Junio 2016)
- Participación en la “Escuela de Simulación Computacional Avanzada en Química” y asistencia al “Primer Workshop Latinoamericano de Modelado Molecular & Simulación Computacional”, ambos eventos llevados a cabo en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires. (Julio 2016)
- Asistencia a la “XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica” celebrada en la Ciudad de Mérida, Yucatán, México y participación en la sesión de carteles con el tema “Caracterización teórica de las propiedades ópticas de derivados de triazociclopentafluoren-cumarina”. (Noviembre 2016)
- Participación en el XXXVIII Simposium “Jacobo Gómez Lara” de la Universidad de Guanajuato con el tema “Caracterización teórica de las propiedades ópticas de derivados de triazociclopentafluoren-cumarina” (Modalidad oral). (Diciembre 2016)
- Asistencia al del XXXIX Simposium “Jacobo Gómez Lara” de la Universidad de Guanajuato y participación en la sesión de carteles con el tema “Caracterización teórica de las propiedades ópticas de compuestos poliheterocíclicos”. (Junio 2017)
- Asistencia al “MOPRO-Workshop” celebrado en la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México. (Junio 2017)

APÉNDICE B. ARTÍCULO

SYNTHESIS AND EXPERIMENTAL-COMPUTATIONAL
CHARACTERIZATION OF NONLINEAR OPTICAL
PROPERTIES OF TRIAZACYCLOPENTAFLUORENE-
COUMARIN DERIVATIVES



Synthesis and experimental-computational characterization of nonlinear optical properties of triazacyclopentafluorene-coumarin derivatives



Santiago García^a, Juan L. Vázquez^a, Marvin Rentería^a, Isis G. Aguilar-Garduño^a, Francisco Delgado^b, Mónica Trejo-Durán^c, Marco A. García-Revilla^a, Edgar Alvarado-Méndez^{c,*}, Miguel A. Vázquez^{a,*}

^a Chemistry Department, DCNE, University of Guanajuato, Noria Alta s/n, 36050, Guanajuato, Gto., Mexico

^b Organic Chemistry Department, National School of Biological Sciences -IPN, Profr. Carpio y Plan de Ayala s/n, 11340, México, D. F., México

^c Engineering Division Campus Irapuato-Salamanca, University of Guanajuato, Palo Blanco s/n, 36885, Salamanca, Gto., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 August 2016
Received in revised form
21 September 2016
Accepted 23 September 2016

Keywords:
Nonlinear optics
Triazacyclopentafluorene-coumarin
TD-DFT

ABSTRACT

A series of novel 3-(2,2a,3-triazacyclopenta[*jk*]fluoren-1-yl)-2*H*-chromen-2-one derivatives **5a-c** have been synthesized by [8 + 2] cycloaddition reaction between the corresponding 3-(imidazo[1,2-*a*]pyrimidines)-2-yl)-2*H*-chromen-2-one **4a-c** with 2-(trimethylsilyl)phenyl triflates as benzyne precursor in 65–80% yields. The strategic incorporation of triazacyclopentafluorene group at the 3-position of the coumarin molecules resulted in dyes with excellent nonlinear optical properties. The nonlinear optical properties of third order (compounds **5a-c**) were studied using Z-scan technique. The high nonlinear response is of 10⁻⁷ cm²/W order. The nonlinearity of the compounds is an indication of a promising material for applications at low power, such as optical switching, waveguides, nonlinear contrast phase, among others. Theoretical results of HOMO-LUMO gaps and oscillator strengths are used to rationalize the high efficiency of the novel compound in the nonlinear optical behavior. In particular, **5b** displays the best nonlinear optical properties and at the same time the smaller HOMO-LUMO gap and the highest oscillator strength.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nonlinear optical (NLO) properties are consequence of the absorption-emission of more than one photon of molecules, some physical nonlinear effects are the self-diffraction, self-phase modulation, nonlinear absorption, third harmonic generation, and self-focusing [1,2]. NLO materials research is inspired by the demand for efficient molecules displaying high data rates to be used in communication technologies based on optical devices. Nowadays, such devices are based on inorganic compounds such as LiNbO₃ [2]. The impact of such inorganic materials in many applications have been proved due to the mechanical and chemical stability displayed and large NLO coefficients. Nevertheless, NLO materials based on organic molecules have been used as an alternative for the

construction of such efficient optical devices. Some of the advantages displayed for such organic molecules over inorganic counterparts are: versatility on the design regarding with the demanded opto-electronic properties, fast optical nonlinearities. Therefore, NLO organic molecules are subjects to meet future requirements for ultrahigh bandwidth photonic devices [3]. Regarding high-speed third order NLO applications, devices having a refractive index dependent of the intensity are used in communications systems. High-speed third order NLO is generated with continuous or pulsed electromagnetic fields, as a consequence the nonlinear refractive index of the sample is modified.

For the design of organic NLO materials it is necessary to consider a π -conjugated systems, belonging to these systems are strong electron-donor and electron-drawing groups. With this regard, the benzo- α -pyrones, commonly called coumarins, are good candidates to NLO properties due to its electronic characteristics. Coumarins are commonly isolated from plants, either in the free or in the combined form [4]. Such molecules are used to develop

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail address: mvaquez@ugto.mx (M.A. Vázquez).

applications in polymer science, medicine and biology [5]. They are used in cosmetics applications [6,7], fluorescent whiteners [8], biological labeling [9], photocaging [10,11] and laser dyes, just to name a few [12–16]. Due to their structural diversity and potential application in different areas of science [17–22], it is important to work on the modification of the different properties displayed by the introduction of different substituents in to the heterocyclic ring. Moreover, the family of cyclazines are molecules of great research interest owing to their special electronic properties [23–25], high fluorescence efficiency [26,27], wide range of biological activity [28,29] and the fact that their frameworks have been found in several natural products [30–35]. In particular, 1,2-benzannulated derivatives indolizine [3,4,5-*ab*]isoindole have recently been found to be excellent fluorophores with high emission quantum yields and tunable colors in the blue and green region [36].

A major issue in expanding the applications of coumarin derivatives is related to the problems of the overlap between absorption and emission spectroscopic bands displayed. A solution for this issue arises from increasing the delocalization of the conjugated π -electron system, which will allow us to obtain derivatives of coumarin with absorption bands located at longer wavelengths and with larger intensities. Moreover, an improvement of NLO properties can be achieved increasing the π -delocalized system, this would imply a big challenge, the introduction of a poly heterocyclic fragment in the coumarin ring attached to the 3-position. In order to reach this goal, we introduce a new triazacyclopentafluorene-coumarin derivatives **5a-c**. These systems are large π -conjugated structure obtained from benzyne precursors and imidazo [1,2-*a*]pyrimidines with coumarin moiety. Furthermore, we describe the analysis of electronic structure by molecular orbital calculations and their nonlinear optical properties.

Regarding to the characterization of the optical properties of molecules, the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) [37] is the most used computational methodology to rationalize the absorption and emission of molecules from the Quantum Chemistry perspective. The advances in TD-DFT [38] enable us to study the physical reasons of the optical properties of relatively big systems. Additionally, to the experimental section, in this contribution, we perform a theoretical characterization of the optical properties of the synthesized molecules using the TD-DFT approach. Coumarin derivatives have been one of the most studied molecules from the optical properties perspective. Several theoretical studies are devoted to the characterization of the ground and excited states of commercial coumarins [38]. Some theoretical studies are devoted to the characterization of the solvent effects in optical properties [39], some others are centered on the characterization of properties of coumarin-based dyes [40,41]. The goal of the present study is the experimental and theoretical characterization of new triazacyclopentafluorene-coumarin derivatives that have never been reported.

2. Experimental

2.1. Chemistry materials

We dried the solvents before use, THF and Et₂O were distilled over Na⁺, ethanol was dried over and distilled from CaH₂ under an atmosphere of dry nitrogen and CH₃CN was distilled over CaCl₂. All other chemicals and solvent were commercially available and used without further purifications. The products were purified by column chromatography over silica gel (MN Kieselgel 60, 230–400 mesh). Mixtures of ethyl acetate and hexane were used as eluents. Analytical TLC was used (aluminum sheets, silica gel 60 F/UV254). Visualization was carried out with UV light and iodine.

2.2. Chemistry instrumentation

Melting points were measured on using a digital Electrothermal 90100 melting point apparatus. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Varian Gemini 300 MHz, a Varian VNMR System 500 MHz, a Bruker Ascend 400 MHz, or a Bruker Ultrashield 500 MHz spectrometer with CDCl₃ or DMSO-*d*₆ as a solvent. Chemical shifts are reported in ppm, relative to tetramethylsilane as internal reference. IR spectra were recorded on potassium bromide plates with a Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrophotometer. UV absorption spectra were recorded on a Perkin Elmer lambda 50 and the emission were recorded on Fluorescence spectrophotometer HITACHI F-7000. High-resolution mass spectra (HRMS) were determined with electrospray ionization on a Bruker microTOF-Q II or electrospray ionization on a Bruker QTOF mass spectrometer.

2.3. Synthesis of benzo-indolizine-coumarin (**5a-c**)

The coumarin **2a-c** were prepared following a literature procedure [42,43] Representative procedure and data for compound **2a**: The aldehyde **1a** (4.1 mmol), morpholine (10% mmol) and ethyl acetoacetate (4.9 mmol) were dissolved in 10 mL of ethanol and the mixture was irradiated by microwave during 5 min at 140 °C (140 W). The solvent was removed and using recrystallization afforded product **2a** (90%) as a yellow solid [42]. m.p. 107–109 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 8.52 (s, 1H, –CH=C–), 7.66 (d, *J*(H,H) = 2.8 Hz, 2H, Ar), 7.41–7.33 (m, 2H, Ar), 2.74 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 195.5, 159.2, 155.3, 147.4, 134.3, 130.2, 125.0, 124.9, 118.3, 116.7, 30.5; IR (KBr) ν = 1741 cm⁻¹ (C=O), 1678 cm⁻¹ (–O–C=O); UV–vis (CH₂Cl₂) λ_{max} = 246 nm.

For the halogenation procedure of **2a-c**: The coumarin **2a** (1 mmol) were dissolved in CH₃CN (10 mL), trifluoroacetic acid (2 mmol) and NBS (1.1 mmol) were added. The mixture was irradiated by microwave during 15 min at 140 °C. Water was added, the mixture was extracted three times with CH₂Cl₂ and the combined organic extract was dried over sodium sulfate and evaporated. Flash chromatography was performed using 230–400 MESH and mixture hexane/ethyl acetate 9:1 to give **3a** (95%) [44]. m.p. 163–164 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 8.64 (s, 1H, –CH=C–), 7.71 (t, *J*(H,H) = 7.2 Hz, 2H, Ar), 7.44–7.35 (m, 2H, Ar), 4.76 (s, 2H, CH₂); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 188.90, 158.88, 155.43, 149.54, 135.12, 130.43, 125.31, 122.19, 118.15, 116.91, 35.59; IR (KBr) ν = 1727 cm⁻¹ (C=O), 1685 cm⁻¹ (–O–C=O); UV–vis (CH₂Cl₂) λ_{max} = 247 nm.

2.4. Synthesis of **4a-c**

In a 50 mL round-bottom flask we add compound **3a-c** (1 mmol), 2-amino-4-methylpyrimidine (1.2 mmol) and NaHCO₃ (1.8 mmol). Anhydrous ethanol (15 mL) was added and the reaction mixture was irradiated by microwave for 30 min. The reaction time is determined by observing the disappearance of starting materials by TLC, a CH₂Cl₂/hexane (1:1; v/v) system was used. The reaction mixture is filtered and washing with H₂O. Then the dry product is purified by column chromatography. Finally, the derivative is recrystallized from CH₂Cl₂/petroleum ether.

2.4.1. Compound **4a**

Yield 72%; m.p. 301–303 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 8.92 (s, 1H, –CH=C–), 8.43 (s, 1H, –CH=C–), 8.30 (d, *J*(H,H) = 6.7 Hz, 1H, Ar), 7.65 (d, *J*(H,H) = 7.6 Hz, 1H, Ar), 7.55 (t, *J*(H,H) = 7.6 Hz, 1H, Ar), 7.39 (d, *J*(H,H) = 8.3 Hz, 1H, Ar), 7.33 (t, *J*(H,H) = 7.3 Hz, 1H, Ar), 6.76 (d, *J*(H,H) = 6.8 Hz, 1H, Ar), 2.65 (s, 3H,

CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 161.38, 159.94, 153.20, 148.26, 139.28, 132.85, 131.5, 128.60, 124.70, 120.55, 119.75, 116.42, 111.41, 109.85, 25.15; IR (KBr) ν = 1607 cm⁻¹ (–O–C=O); UV–vis (MeOH) λ_{max} = 205 nm; HRMS (EI+) Calcd. for C₁₆H₁₁N₃O₂ [M+H]⁺ 278.0924, found 278.0926.

2.4.2. Compound 4b

Yield 96%; m.p. 229–231 °C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 8.65 (s, 1H, –CH=C–), 8.19 (d, J (H,H) = 6.6 Hz, 2H, Ar), 7.30 (dd, J (H,H) = 8.7, 3.6 Hz, 1H, Ar), 6.59–6.57 (m, 1H, Ar), 6.51 (dd, J (H,H) = 8.7, 2.3 Hz, 1H, Ar), 6.40 (d, J (H,H) = 10.7 Hz, 1H, Ar), 5.21 (s, 1H, –CH=C–), 3.31 (q, 4H, –CH₂CH₃), 2.50 (s, 3H, CH₃), 1.11 (t, 6H, –CH₂CH₃); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 160.82, 160.26, 155.95, 150.71, 148.07, 140.45, 140.02, 132.61, 129.59, 113.24, 109.64, 109.23, 109.08, 96.90, 53.47, 44.81, 24.44, 12.45; IR (KBr) ν = 1621 cm⁻¹ (–O–C=O); UV–vis (MeOH) λ_{max} = 434 nm; HRMS (EI+) Calcd. for C₂₀H₂₀N₄O₂ [M+H]⁺ 349.1659, found 349.1725.

2.4.3. Compound 4c

Yield 83%; m.p. 302–305 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 8.81 (s, 1H, –CH=C–), 8.42 (s, 1H, –CH=C–), 8.30 (d, J (H,H) = 6.9 Hz, 1H, Ar), 7.76 (d, J (H,H) = 2.3 Hz, 1H, Ar), 7.62 (dd, J (H,H) = 8.8, 2.3 Hz, 1H, Ar), 7.26 (d, J (H,H) = 2.6 Hz, 2H, Ar), 6.77 (d, J (H,H) = 6.9 Hz, 1H, Ar), 2.66 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 161.73, 159.27, 151.90, 148.56–147.62, 138.67, 137.68, 134.18, 132.91, 130.62, 121.58, 121.26, 118.13, 117.30, 111.79, 110.04, 25.19; IR (KBr) ν = 1565 cm⁻¹ (–O–C=O); UV–vis (MeOH) λ_{max} = 365 nm; HRMS (EI+) Calcd. for C₁₆H₁₀BrN₃O₂ [M+H]⁺ 356.0029, found 356.0027.

2.5. Synthesis of 5a–c

Under an atmosphere of dry nitrogen, the compound 4a–c (3 mmol) and 2-(trimethylsilyl)phenyl triflates as benzyne precursors (1.0 mmol) in anhydrous CH₃CN (15 mL) were refluxed 24 h and microwave irradiation (2 h, 150 °C, 100 psi) for using CsF (2 mmol) as the catalyst. Then, the reaction mixture was cooled at room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The resultant residue was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluents to afford 5a–c.

2.5.1. Compound 5a

Yield 80%; m.p. 259–260 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 9.08 (s, 1H, –CH=C–), 8.76 (d, J (H,H) = 8.3 Hz, 1H, Ar), 8.29 (d, J (H,H) = 7.9 Hz, 1H, Ar), 7.87–7.82 (m, 1H, Ar), 7.73 (dd, J (H,H) = 7.7, 1.4 Hz, 1H, Ar), 7.61 (tdd, J (H,H) = 7.1, 6.2, 1.2 Hz, 1H, Ar), 7.46 (d, J (H,H) = 8.3 Hz, 1H, Ar), 7.37 (td, J (H,H) = 7.6, 1.0 Hz, 1H, Ar), 3.04 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 161.26, 159.99, 153.82, 144.87, 143.52, 140.02, 136.25, 132.71, 132.33, 132.15, 131.80, 131.28, 129.08, 125.80, 125.74, 124.89, 124.10, 121.98, 119.80, 116.54, 104.38, 26.28; IR (KBr) ν = 1608 cm⁻¹ (–O–C=O); UV–vis (MeOH) λ_{max} = 432 nm; HRMS (EI+) Calcd. for C₂₂H₁₃N₃O₂ [M+H]⁺ 352.1081, found 352.1083.

2.5.2. Compound 5b

Yield 70%; m.p. 227–229 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 8.95 (s, 1H, –CH=C–), 8.81 (d, J (H,H) = 8.3 Hz, 1H, Ar), 8.29 (d, J (H,H) = 7.9 Hz, 1H, Ar), 7.83 (dd, J (H,H) = 11.4, 4.0 Hz, 1H, Ar), 7.75 (s, 1H, Ar), 7.56 (dd, J (H,H) = 17.1, 9.8 Hz, 1H, Ar), 7.49 (d, J (H,H) = 8.8 Hz, 1H, Ar), 6.66 (dt, J (H,H) = 17.2, 8.6 Hz, 1H, Ar), 6.59 (d, J (H,H) = 2.2 Hz, 1H, Ar), 3.48 (q, J (H,H) = 7.1 Hz, 4H, –CH₂CH₃), 3.02 (s, 3H, CH₃), 1.27 (t, J (H,H) = 7.1 Hz, 6H, –CH₂CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 160.97, 160.07, 156.91, 151.49, 145.04, 144.39, 142.47, 135.61, 132.83, 131.39, 130.84, 130.42, 125.82, 125.07, 123.90, 114.21, 109.51, 103.75, 96.97, 45.01, 26.17, 12.54; IR

(KBr) ν = 1625 cm⁻¹ (–O–C=O); UV–vis (MeOH) λ_{max} = 456 nm; HRMS (EI+) Calcd. for C₂₆H₂₂N₄O₂ [M+H]⁺ 423.1816, found 423.1818.

2.5.3. Compound 5c

Yield 65%; m.p. 268–270 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 8.96 (s, 1H, –CH=C–), 8.73 (d, J (H,H) = 8.2 Hz, 1H, Ar), 8.29 (d, J (H,H) = 7.9 Hz, 1H, Ar), 7.86–7.82 (m, 1H, Ar), 7.81 (d, J (H,H) = 2.3 Hz, 1H, Ar), 7.78 (s, 1H, Ar), 7.67 (dd, J (H,H) = 8.8, 2.3 Hz, 1H, Ar), 7.60 (dt, J (H,H) = 26.2, 9.5 Hz, 1H, Ar), 7.33 (t, J (H,H) = 11.4 Hz, 1H, Ar), 3.04 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 161.60, 159.33, 152.54, 144.77, 141.80, 139.26, 136.37, 134.90, 132.60, 131.89, 131.36, 131.05, 125.92, 125.85, 124.17, 123.04, 121.48, 121.30, 118.22, 117.47, 104.54, 26.30; IR (KBr) ν = 1730 cm⁻¹ (–O–C=O); UV–vis (MeOH) λ_{max} = 455 nm; HRMS (EI+) Calcd. for C₂₂H₁₂BrN₃O₂ [M+H]⁺ 430.0186, found 430.0180.

3. Calculations

Equilibrium geometry structures have been calculated using the Density Functional Theory (DFT) with the CAM-B3LYP [45], functional and using the 6-311++G** and cc-PVTZ basis sets. In addition, we have performed such calculations with the same basis sets but using the PBE functional, in order to validate the use of a hybrid (CAM-B3LYP) or a pure (PBE) functional. We did not find important qualitative and quantitative differences on the election of one of those functionals, neither in the use of any of those basis sets, see SI. The theoretical characterization of the optic behavior of molecules were performed using the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) [37]. We have performed vertical excitations in the gas phase for all the molecules using TD-DFT at the same levels of theory than the equilibrium geometries. In addition, we have calculated the solvent effect using the Polarizable Continuum Model (PCM) in the optimization of the equilibrium geometries and at the vertical excitations. The methanol was used as the solvent, in agreement with the solvent used in the experimental methodology. The molecules where re-optimized in the presence of solvent and the frequencies were calculated in order to confirm the presence of stationary points over the Potential Energy Surface. All calculations where done using the Gaussian09 software [45].

The delocalization between two atoms can be calculated in several ways, one of them is the Delocalization index, DI, of the Atoms in Molecules AIM theory [46]. Such index can be defined as $\delta(A,B) = -2 \sum_{ij} (\eta_i \eta_j)^{1/2} S_{ij}(A) S_{ij}(B)$.

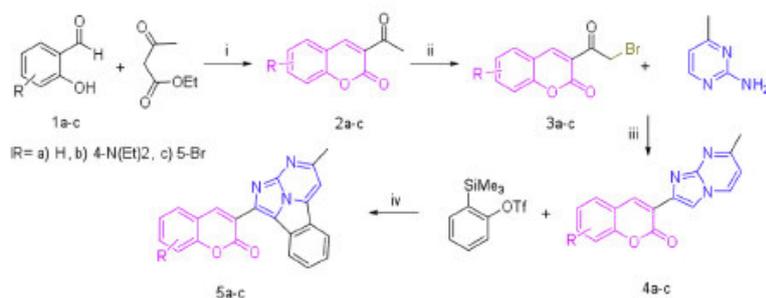
Where η_i and η_j are the populations of the natural orbitals i and j , $S_{ij}(A)$ and $S_{ij}(B)$ are the overlap integrals on the atoms A and B . In the present work we use the DI to characterize the delocalization between fragments in molecules 5a–c.

4. Results and discussion

4.1. Organic synthesis

The general structure of these new compounds 5a–c was based on coumarin as the π -linker connected with an electron donor, dialkylamino, and a 14 π -electron aromatic system. These polyheterocyclics are interesting group and better described as molecules possessing two independent aromatic moieties: one 6 π -electron system associated with the phenyl group and another 10 π -electron bicyclic moiety associated with the imidazo [1,5-*a*] pyrimidine rings [47].

The synthesis of compounds 5a–c was performed as shown in Scheme 1, by conversion of the commercially available 2-hydroxy benzaldehyde derivatives (1a–c) and ethyl acetoacetate to coumarin 2a–c via a literature procedure using microwave



Scheme 1. Synthesis of coumarins derivatives. (i) Ethanol, morpholine (10%mol), microwaves, 5 min; (ii) NBS; CH₃CN, microwaves, 15 min.; (iii) EtOH, NaHCO₃, 1 h; microwaves, (iv) CsF (2mol), CH₃CN, 2h, 150 °C, microwaves.

irradiation as source of energy in quantitative yield [48].

The halogenation of coumarin derivatives was performed with different bromine sources (Br₂, CuBr₂ and NBS) the reaction using NBS produced good yield after chromatography column purification (75–95%) [49]. The 3-(imidazo[1,2-*a*]pyrimidine-2-yl)-2H-chromen-2-ones **4a-c** were prepared using NaHCO₃ as catalyst and microwave irradiation to obtain the products with good yields (70–96%) [24,50].

In the first experiment, the reaction between **4a** and the benzene precursor 2-(trimethylsilyl) phenyl trifluoromethanesulfonate was carried out by classical heating promoted ortho-elimination of benzyne in the presence of CsF and subsequent *in situ* [$\pi 8_s + \pi 2_s$] cycloaddition of the intermediate *o*-benzyne with **4a** followed by [$\sigma 2_s + \pi 6_s + \sigma 2_s$] reaction yield compound **5a** in 40%. When the reaction was carried out by microwave irradiation, the yield was improved (80%). These results are similar to those previously reported where the intermediate [8 + 2] was not detected [51]. Once the best reaction conditions were found, these were applied to the synthesis of triazacyclopentafluorene-coumarin **5b-c** using different group in coumarin moiety (Scheme 1).

The chemical structures of compounds **5a-c** were confirmed unambiguously by spectral data analysis (¹H, ¹³C, ¹H–¹H COSY NMR, IR, and HRMS spectroscopy). The absorption spectra of **5a-c** in anhydrous MeOH are shown in Fig. 1. Interestingly, for all these compounds the adsorption was very broad, but there was an obvious low-energy intramolecular charge transfer (ICT) absorption bands as observed by Bai and co-workers for molecules analogous [52].

The bands in MeOH have maximum absorbance at 432, 456, 455 nm for **5a**, **5b**, and **5c** at 1×10^{-3} M respectively. In other concentrations and solvents, a very weak absorption shoulder was observed (CH₂Cl₂, see SI). Absorption maxima disclose that the more conjugated triazacyclopentafluorene-coumarin with electron donor group (Et₂N–) is red shifted when compared with the other substituents (Br, H) corresponding to more conjugated systems with stronger charge transfer character.

The emission spectra, Fig. 2 of **5a-c** became red-shifted and broadened in polar solvent (CH₃OH) which is typical ICT excited states [53]. The different groups in the coumarin moiety play an important effect in the shifted, the diethylamino group indicates effective electronic communication between this group and the triazacyclopentafluorene-coumarin core, which is compatible with the result of the DFT calculations. Regarding with the emission energy, we have found that the smallest emission energy is displayed by **5b**, followed by **5c** and for **5a**. The pattern of emission is the same as the displayed by the absorptions. Clearly, the absorptions-emission properties are correlated with the electron donating-withdrawing properties. The most the donating is the substituent the most optical activity is displayed.

As shown in Table 1, the absorption maxima of each molecule respond to the substituent, while **5a** absorption appears in the coumarin zone, with a donor substituent and an attractor we can see the displacement to greater lengths by the “push-pull” effect of these molecules: although not so marked as would be expected by the difference in electronegativity. In change, in emission spectra, we can observe a notable distinction between the values. Therefore,

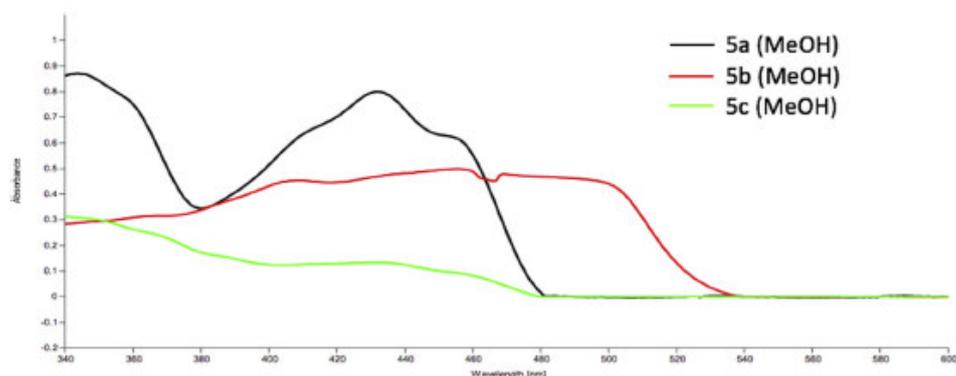


Fig. 1. UV–vis spectra of derivatives **5a-c** in anhydrous MeOH. Measured at a concentration of 1×10^{-3} M of substrate at 25 °C.

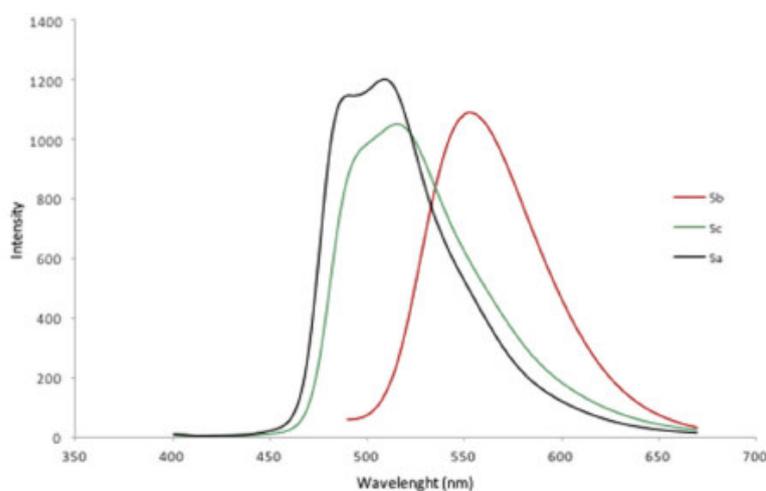


Fig. 2. Emission spectra of derivatives **5a-c** in anhydrous MeOH. Measured at a concentration of 1×10^{-3} M of substrate at 25 °C.

Table 1
Photophysical properties of **5a-c** in MeOH.

Compound	λ_{ab-T}^a	λ_{ab-E}^b	λ_{em-E}^c	λ_{em-T}^d	$\log \epsilon$
5a	432	365	490	439	5.64
5b	456	407	553	473	5.66
5c	455	366	512	454	5.66

^a E: experimental; T: theoretical studies.

adding the substituents, this displacement becomes significant and carries towards the green. In the table we have included the theoretical results of absorptions and emissions for comparison purposes, theoretical results are presented in detail in the last section of the results.

4.2. Nonlinear optical properties

Traditionally, optical properties such as fluorescence and second-order nonlinearity have been studied extensively in coumarin materials [54,55]. Due to strong electric fields, third order is very interesting from the physical and application point of view. One physical effect is spatial self-phase modulation, which consists in rings patterns formation to far field if the material is radiated with Gaussian beams. When a medium has a high nonlinearity, multiple rings formation appears, due to a large change phase; as a result, the refractive index is modified.

Typically, the nonlinear refractive index depends on the intensity of electromagnetic wave that can be originated by electronic or thermal effect. In any case, the total nonlinearity is due to two contributions: nonlinear refraction and nonlinear absorption. Traditional mathematical models only have consideration of local response; in other words, the nonlinear contribution is due to interaction of light with the specific area of sample. Recently, a very interesting mathematical model has been developed based on local or nonlocal contribution of nonlinear refractive index [56] and we implemented it in our numerical calculus of nonlinear refraction index n_2 .

Experimentally, Z-scan technique is used to measure the nonlinear refractive index (n_2) since it is easily implemented [57]. The electromagnetic radiation is focused on the sample (P) and the

nonlinear refractive index is modified. The sample is moved around of the minimum radius of the beam. The transmittance of the irradiance output of the sample is measured in far field with a detector (D1). The experimental setup is showed in Fig. 3. We used Ar laser continuous wave at 514 nm of wavelength (Coherent), the minimum radius of the beam was $22 \mu\text{m}$, the focus lens was 7.5 cm (FL1); a quartz cell of 1 mm of thickness and the samples **5a**, **5b**, and **5c** were analyzed. Fig. 4a shows the z-scan curves obtained to samples **5b** at different power to far field with close aperture, this information corresponds to nonlinear refraction index. The sample **5a** shows a nonlinear refractive behavior from very low power.

The nonlinear refractive index is obtained from the relation peak-valley. We found high nonlocal response using the mathematical model reported by Ramírez-Martínez et al. [56]. The curve showed atypical and asymmetrical behavior. These indicate that the nonlinear refraction in the sample is related to a high nonlocal nonlinear process of thermal origin. A nonlinear refractive index of $5.3079 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$ was founded.

The open aperture Z-scan was performed to measure the magnitude of the nonlinear absorption coefficient (D2 detector) of the **5a** sample. Fig. 4b shows nonlinear absorption curves to different power values to near field. This sample shows a nonlinear absorption behavior from very low power (500 μW) to 20 mW. Nonlinear absorption is optical phenomena due to nonlinear

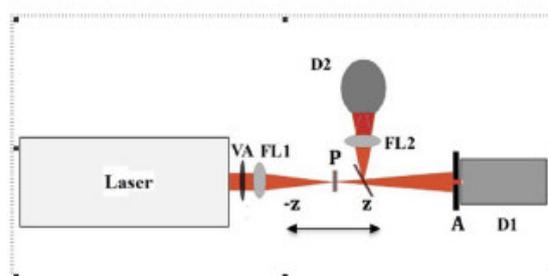


Fig. 3. Experimental setup of Z-scan. Ar cw laser, lens (FL1, FL2), variable attenuator (VA), detectors (D1, D2), sample (P), Aperture (A).

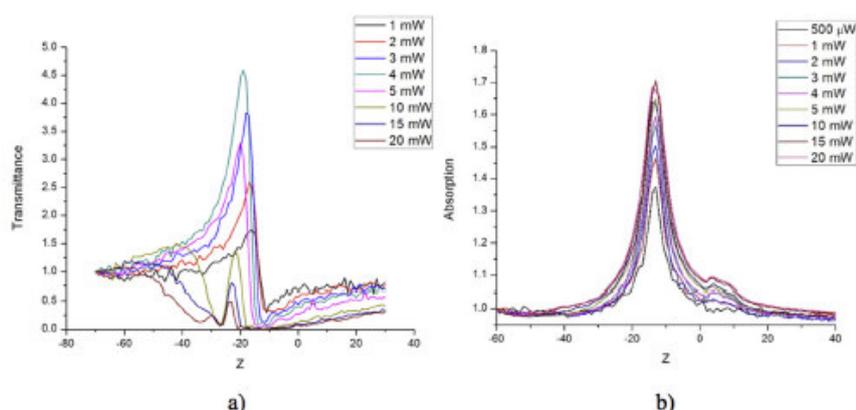


Fig. 4. Z-scan curves of (a) nonlinear refraction, (b) nonlinear absorption to different power values (500 μ W–20 mW).

changes (increase or decrease) in absorption with increasing intensity, and can be reverse saturable absorption (RSA) or saturable absorption (SA). Materials with RSA behavior are good candidates to optical limiting, which are used in protect optical sensors, human eye, laser power regulation [57,58].

Fig. 5 shows nonlinear refractive comparative behavior of 5a, 5b and 5c samples at 5 mW of power. The highest nonlinear refractive contribution is of 5a sample compared with 5b and 5c.

4.3. Theoretical studies

The excitation energies from equilibrium geometries, oscillator strengths, HOMO-LUMO gaps, dihedral angles for triazacyclopentafluorene-coumarin moieties at the equilibrium geometry and at the relaxed geometry of the excited state, and emission energies are showed in Table 2. It is evident that the variation of the substituent of the coumarin group changes the absorption energy. The coumarin by itself attached to the system gives an absorption wavelength of 365 nm, whereas hydrogen substitution with a diethylamine group takes the absorption to 407 nm. When bromine is used as substituent in coumarin group,

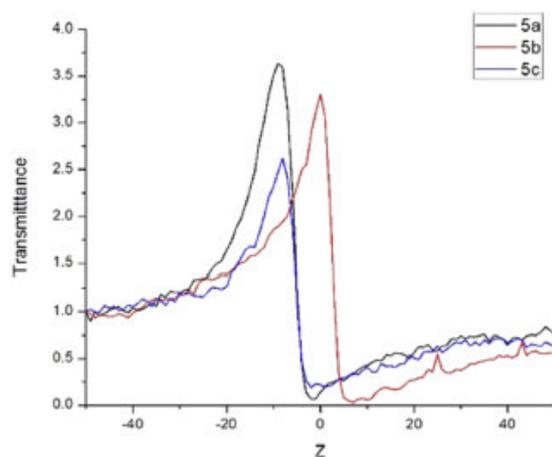


Fig. 5. Z-scan curves of transmittance to 5a, 5b and 5c to 5 mW of power.

Table 2
Theoretical data of the products 5a-c.

Entry	Abs/nm ^a	f ^b	H-L GAP/eV ^c	D-GS/ ^d	D-ES/ ^e	Em/nm ^f
5a	365	0.60	5.66	24.11	10.71	440
5b	407	1.21	5.22	22.51	7.503	473
5c	366	0.63	5.63	23.92	11.32	454

^a Absorption (Abs/nm), oscillator strengths (f), HOMO-LUMO (H-L GAP/eV), dihedral angles for triazacyclopentafluorene-coumarin moieties of ground state (D-GS/degrees), and dihedral angles for triazacyclopentafluorene-coumarin moieties of first excited (D-ES/degrees) and Emission energies (Em/nm) for the set of 5a-c tested molecules.

the absorption goes back displaying a value of 367 nm. All those absorptions are located in the blue region. Regarding the emission wavelengths, we have found that the biggest value is displayed by 5b (473 nm), followed by 5c (454 nm) and for 5a (440 nm). Such theoretical data agree with experimental observations; the absorption-emission pattern is qualitatively reproduced by the computational results.

The data on Table 2 demands our analysis, the oscillator strength of the systems in which hydrogen has been substituted by diethylamine at the coumarin group displays an oscillator strength even superior than one taking into account the solvent effect, around 1.21. High values of oscillator strengths can be related to the absorption of more than one photon. Such observation is supported by the fact that the molecule with highest value of oscillator strength displays the best nonlinear optical activity of third order, as it is reported in the experimental section.

In addition, we have calculated the HOMO-LUMO gap of each system, as it can be seen on Table 2 the smallest value of gap (5.22 eV) is presented by the molecule with the diethylamine as substituent, followed by the molecule with bromine (5.63 eV) and by the non-substituted one (5.66 eV). Such results are useful to understand the electronic effect of different substituent on the spectroscopic behavior. The donor characteristic of diethylamine group makes the gap small enough to provide an efficient electronic transition from the ground to the first excited state. Such small HOMO-LUMO gap makes more feasible the electronic transitions; in fact, the oscillator strength is higher for the case of the 5b molecule. In the gas phase, the involved orbitals of the ground singlet state are HOMO and HOMO-1. Nevertheless, when the solvent is included using the PCM method only the HOMO and LUMO are involved in the vertical excitation, this situation is observed in

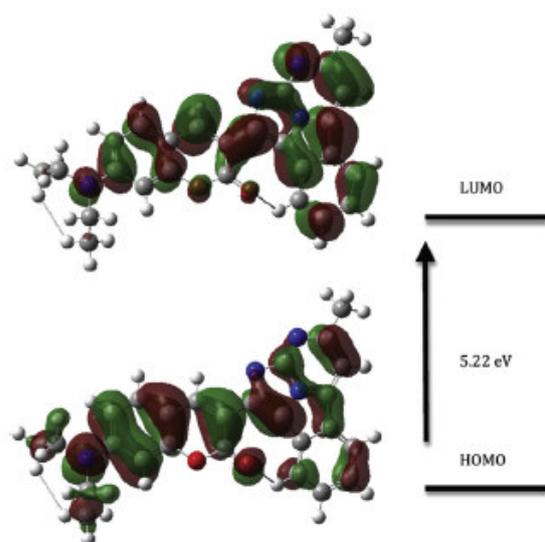


Fig. 6. Electronic transition to originate the excited state responsible of the absorption of molecule **5b**. Excitation occurs from HOMO and HOMO-1 to LUMO.

all the cases for molecules **5a-c**. In Fig. 6 we show molecular orbitals involved in the light absorption for the **5b** molecule in solution. As it can be seen in Fig. 6, HOMO displays lobules located in the dimethyl-amine moiety, at variance with the LUMO that displays important changes in the dimethyl-amine moiety. In particular, LUMO shows an absence of lobules at the dimethyl fragment and an important reduction of the size of the lobules at the Nitrogen, in addition the lobules at the coumarin fragment are clearly reduced. This fact can be related with an ICT as was discussed in the characterization of absorption spectra of molecules **5a-c**, the simple change in the distribution of lobules from a HOMO to a LUMO can be used to claim the presence of an ICT as was reported before [54].

4.4. Geometrical characteristics

The equilibrium geometry of all the singlets is deviated from the planarity. The molecule that displays the highest deviation is the **5a**, the dihedral angle between coumarin and triazacyclopentafluorene moieties is about 24.11° . When the system experiences the relaxation of the 1st excited state, the molecule goes to a more planar geometry between coumarin and triazacyclopentafluorene moieties, see SI. The molecule in the optimized excited state with the value of dihedral closest to planarity is the **5b** (7.50°), which is the molecule with the most efficient optical properties. A planar molecule is more efficient than a non-planar one to delocalize the charge between moieties, **5b** is the most planar molecule of the series and must hold the highest delocalization in the bond that connects coumarin and triazacyclopentafluorene moieties. This can

Table 3
Delocalization Index (DI (A,B)) between the carbons linking triazacyclopentafluorene and coumarin moieties.

Entry	DI(C,C) fundamental state/a.u.	DI(C,C) excited state/a.u.
5a	1.05	1.19
5b	1.06	1.23
5c	1.04	1.19

be related with a twisted intramolecular charge transfer [59], where the charge transfer between two moieties of a molecule is promoted by a rotation of a bond between such moieties.

It is possible to measure the level of delocalization between a pair of atoms using the delocalization index, DI (A,B), of AIM, when this index is evaluated between the carbons linking triazacyclopentafluorene and coumarin moieties, Table 3, it is clear that the delocalization is bigger in the excited state of molecule **5b**, the molecule with the highest optical efficiency.

5. Conclusions

A series of novel 3-(2,2a,3-triazacyclopenta[*jk*]fluoren-1-yl)-2H-chromen-2-one (**5a-c**) derivatives have been synthesized with good yield. The measures of nonlinear optical properties of third order are 10^{-7} cm²/W. This value is two orders of magnitude greater than other typical organic materials (10^{-9} – 10^{-11}). Theoretical calculations show that **5b** is the molecule with the highest probability of absorption and the lowest HOMO-LUMO gap in agreement with experimental results. Moreover, characteristics of the frontier orbitals are in agreement with an Intramolecular Charge Transfer. In addition, **5b** displays the lowest deviation to the planarity in the excited state and it is well known as a good electron-donor group, the planarity in **5a-c** in the excited states promotes the Intramolecular Charge Transference. Moreover, delocalization is bigger in the equilibrium geometry of excited state of **5b**.

Such characteristics match perfectly with the nonlinear optics properties, and give extra information to rationalize the observed behavior. In order to find better performance regarding with optical properties we believe that it is important add a moiety in the molecule that constrain the rotation between coumarin and triazacyclopentafluorene fragments. In addition, in order to preserve the nonlinear optical properties, it is important the use of an electron-donor substituent, as the $-N(Et)_2$. The molecules studied in this work display nonlinear optical properties of third order that are important for the development of devices in material sciences.

The nonlinearity of coumarin derivatives **5a-c** is an indication of promising materials for photonics applications at low power of laser, such as nonlinear phase contrast, optical waveguides, storage data and nonlinear holography.

Acknowledgements

We want to thank to University of Guanajuato (DAIP 811/2016) and CONACYT fellowship grants 585870 and 328700 for I.G.A-G and S.G was the financial founts for the study. We thank the support of National Laboratory of the Universidad de Guanajuato (UG- UAA-CONACYT Grant 260373) for spectroscopy services and supercomputer resources.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.065>.

References

- [1] B.E.A. Saleh, M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, second ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
- [2] L. Cao, A. Aboketaf, Z. Wang, S. Preble, Hybrid amorphous silicon (a-Si:H)-LiNbO₃ electro-optic modulator, *Opt. Commun.* 330 (2014) 40–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2014.05.021>.
- [3] L.R. Dalton, *Nonlinear optical polymeric materials: from chromophore design to commercial applications*, *Adv. Polym. Sci.* 158 (2001) 1–86.
- [4] S.M. Sethna, N.M. Shah, *The Chemistry of coumarins*, *Chem. Rev.* 36 (1945) 1–62. <http://dx.doi.org/10.1021/cr60113a001>.

- [5] S.R. Trenor, A.R. Shultz, B.J. Love, T.E. Long, Coumarins in Polymers: from light harvesting to photo-cross-linkable tissue scaffolds, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3059–3078, <http://dx.doi.org/10.1021/cr030037c>.
- [6] R. O'Kennedy, R.D. Thomas, *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [7] R.G.H. Murray, *Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [8] F. Bayrakçeken, A. Yaman, M. Hayvali, Photophysical and photochemical study of laser-dye coumarin-481 and its photoproduct in solution, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 61 (2005) 983–987, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.05.046>.
- [9] S. Heiner, H. Detert, A. Kuhn, H. Kunz, Hydrophilic photolabeling of glycopeptides from the murine liver–intestine (II) cadherin recognition domain, *Bioorg. Med. Chem.* 14 (2006) 6149–6164, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2006.06.014>.
- [10] D. Geißler, Y.N. Antonenko, R. Schmidt, S. Keller, O.O. Krylova, B. Wiesner, et al., (Coumarin-4-yl)methyl esters as highly efficient, ultrafast phototriggers for protons and their application to acidifying membrane surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 1195–1198, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200461567>.
- [11] A.V. Pinheiro, P. Baptista, J.C. Lima, Light activation of transcription: photocaging of nucleotides for control over RNA polymerization, *Nucleic Acids Res.* 36 (2008), <http://dx.doi.org/10.1093/nar/gkn415> e90–e90.
- [12] R. Jalubiak, T.J. Bunning, R.A. Vaia, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, Electrically switchable, one-dimensional polymeric resonators from holographic photopolymerization: a new approach for active photonic bandgap materials, *Adv. Mater.* 15 (2003) 241–244, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200390056>.
- [13] E. Stathatos, P. Lianos, U.L. Stangor, B. Orel, Study of laser action of Coumarin-153 incorporated in sol–gel made silica/poly(propylene oxide) nanocomposite gels, *Chem. Phys. Lett.* (2001), [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00889-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00889-2).
- [14] B. Cohen, D. Huppert, Excited state proton-transfer reactions of coumarin 4 in protic solvents, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 7157–7164, <http://dx.doi.org/10.1021/jp010576q>.
- [15] B. Kovac, I. Novak, Electronic structure of coumarins, *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 58 (2002) 1483–1488, [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00598-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00598-4).
- [16] J. Seixas de Melo, P. Fernandes, Spectroscopy and photophysics of 4- and 7-hydroxycoumarins and their thione analogs, *J. Mol. Struct.* 565 (2001) 69–78, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00458-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00458-6).
- [17] P.T. Thuong, T.M. Hung, T.M. Ngoc, D.T. Ha, B.S. Min, S.J. Kwack, et al., Antioxidant activities of coumarins from Korean medicinal plants and their structure–activity relationships, *Phytother. Res.* 24 (2010) 101–106, <http://dx.doi.org/10.1002/ptr.2890>.
- [18] R. Dayam, R. Gundia, L.Q. Al-Mawsawi, N. Neamat, HIV-1 integrase inhibitors: 2005–2006 update, *Med. Res. Rev.* 28 (2008) 118–154, <http://dx.doi.org/10.1002/mrd.20116>.
- [19] F. Borges, F. Roleira, N. Millhazes, L. Santana, E. Uriarte, Simple coumarins and analogues in medicinal chemistry: occurrence, synthesis and biological activity, *Curr. Med. Chem.* 12 (2005) 887–916, <http://dx.doi.org/10.2174/0929867053507315>.
- [20] I. Kostova, Synthetic and natural coumarins as cytotoxic agents, *Curr. Med. Chem. Agents* 5 (2005) 29–46, <http://dx.doi.org/10.2174/1568011053352550>.
- [21] L.M. Kabeya, A.A. de Marchi, A. Kanashiro, N.P. Lopes, C.H.T.P. da Silva, M.T. Pupo, et al., Inhibition of horseradish peroxidase catalytic activity by new 3-phenylcoumarin derivatives: synthesis and structure–activity relationships, *Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007) 1516–1524, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2006.10.068>.
- [22] A. Carotti, C. Altomare, M. Catto, C. Gnerre, L. Summo, A. De Marco, et al., Lipophilicity plays a major role in modulating the inhibition of monoamine oxidase B by 7-substituted coumarins, *Chem. Biodivers.* 3 (2006) 134–149, <http://dx.doi.org/10.1002/cbdv.200690017>.
- [23] W. Flitsch, U. Krämer, Cyclazines and related N-bridged annulenes, *Adv. Heterocycl. Chem.* 22 (1978) 321–365, [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2725\(08\)60106-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2725(08)60106-3).
- [24] W. Flitsch, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [25] Y. Tominaga, Y. Shirohita, A. Hosomi, Synthesis of [2,2,3]Cyclazines, *Aza [2,2,3]cyclazines and their related compounds*, *Heterocycles* 27 (1988) 2251–2288, <http://dx.doi.org/10.3987/REV-88-395>.
- [26] Y. Tominaga, K. Komiya, S. Kataoka, Y. Shigemitsu, T. Hirota, K. Sasaki, Synthesis of a luminescent compound: 8-Dimethylaminopyridazino[4,5-a][2,2,3]cyclazine-1,4(2H,3H)-diones, *Heterocycles* 48 (1998) 1985–1988, <http://dx.doi.org/10.3987/COM-98-8249>.
- [27] Y. Tominaga, K. Sasaki, R.N. Castle, Synthesis of polycyclic pyridazinediones as chemiluminescent compounds, *J. Heterocycl. Chem.* 35 (1998) 1219–1234, <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570350516>.
- [28] A. Jørgensen, P. Jacobsen, L. Christiansen, P. Bury, A. Kanstrup, S. Thorpe, et al., Synthesis and pharmacology of a novel pyrrolo[2,1,5-cd]indolizine (NNC 45-0095), a high affinity non-steroidal agonist for the estrogen receptor, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2000), [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-894X\(00\)00015-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-894X(00)00015-9).
- [29] W. Sippl, Binding affinity prediction of novel estrogen receptor ligands using receptor-based 3-D QSAR methods, *Bioorg. Med. Chem.* 10 (2002) 3741–3755, [http://dx.doi.org/10.1016/S0968-0896\(02\)00375-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0968-0896(02)00375-9).
- [30] F. Schröder, S. Franke, W. Francke, H. Baumann, M. Kaib, J.M. Pasteels, et al., A new family of tricyclic alkaloids from *Myrmecaria* ants, *Tetrahedron* 52 (1996) 13539–13546, [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00834-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4020(96)00834-4).
- [31] J.C. Shattuck, J. Meinwald, Synthesis of the octahydro-8b-azaacenaphthylene ring system, a portion of the dimeric coccinellid alkaloids, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 347–350, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(96\)02348-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(96)02348-9).
- [32] F. Schröder, V. Sinnwell, H. Baumann, M. Kaib, W. Francke, *Myrmecaria* 663: a new decacyclic alkaloid from ants, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 77–80, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.199700771>.
- [33] Q. Huang, A.B. Attygalle, J. Meinwald, M.A. Houck, T. Eisner, Chilocorin C: a new "dimeric" alkaloid from a Coccinellid beetle, *Chilocorus cacti*, *J. Nat. Prod.* 61 (1998) 598–601, <http://dx.doi.org/10.1021/np970541a>.
- [34] G. Vo Thanh, J.-P. Célérier, G. Lhomme, Enantioselective synthesis of indolizidine (–) 237A [(3R,5S,8aR)-3-butyl-5-(1-oxopropyl)-octahydroindolizine], *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 3713–3716, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)00595-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(99)00595-X).
- [35] B. Sayah, N. Pelloux-Léon, Y. Vallée, First synthesis of nonracemic (R)-(+)-Myrmecarin 217, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 2824–2826, <http://dx.doi.org/10.1021/jo9918697>.
- [36] T. Mitsumori, M. Bendikov, O. Dautel, F. Wudl, T. Shioya, H. Sato, et al., Synthesis and properties of highly fluorescent indolizino[3,4,5-ab]isoindoles, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 16793–16803, <http://dx.doi.org/10.1021/ja049214x>.
- [37] E. Runge, E.K.U. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997–1000, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- [38] M.E. Casida, M. Huix-Rotllant, Progress in time-dependent density-functional theory, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (2012) 287–323, <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143803>.
- [39] R.J. Cave, K. Burke, E.W. Castner, Theoretical investigation of the ground and excited states of coumarin 151 and coumarin 120, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 9294–9305, <http://dx.doi.org/10.1021/jp026071x>.
- [40] W. Zhao, Y. Ding, Q. Xia, Time-dependent density functional theory study on the absorption spectrum of Coumarin 102 and its hydrogen-bonded complexes, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 545–553, <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.21632>.
- [41] I.C. Oprea, P. Panait, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu, A.M. Giřu, Density functional theory (DFT) study of coumarin-based dyes adsorbed on TiO₂ nano-clusters—applications to dye-sensitized solar cells, *Materials* 6 (2013), <http://dx.doi.org/10.3390/ma6062372>.
- [42] H. Li, L. Cai, J. Li, Y. Hu, P. Zhou, J. Zhang, Novel coumarin fluorescent dyes: synthesis, structural characterization and recognition behavior towards Cu(II) and Ni(II), *Dyes Pigments* 91 (2011) 309–316, <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.05.011>.
- [43] B.C. Ranu, R. Jana, Ionic liquid as catalyst and reaction medium – a simple, efficient and green procedure for Knoevenagel condensation of aliphatic and aromatic carbonyl compounds using a task-specific basic ionic liquid, *Eur. J. Org. Chem.* 2006 (2006) 3767–3770, <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.200600335>.
- [44] N. Ingale, V. Maddi, M. Palkar, P. Ronad, S. Mamladesai, A.H.M. Vishwanathswamy, et al., Synthesis and evaluation of anti-inflammatory and analgesic activity of 3-[5-substituted-1,3,4-oxadiazol-2-yl-thio]acetyl]-2H-chromen-2-ones, *Med. Chem. Res.* 21 (2012) 16–26, <http://dx.doi.org/10.1007/s00044-010-9484-z>.
- [45] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, et al., *Gaussian 09*, 2009.
- [46] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, New York, 1994.
- [47] Y.-M. Shen, G. Grampp, N. Leesakul, H.-W. Hu, J.-H. Xu, Synthesis and emitting properties of the blue-light fluorophores indolizino[3,4,5-ab]isoindole derivatives, *Eur. J. Org. Chem.* 2007 (2007) 3718–3726, <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.200700250>.
- [48] M. Rentería Gómez, F.I. López Vallejo, Y. Alcaraz Contreras, A. Flores Martínez, J.M. Martínez Rosales, M. Vázquez Guevara, Síntesis de benzopirano-2-onas y estudio de su actividad antifúngica, *Acta Univ.* 21 (2011) 74–81.
- [49] J.C. Lee, Y.H. Bae, S.K. Chang, Efficient α -halogenation of carbonyl compounds by N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide, *Bull. Korean Chem. Soc.* 24 (2003) 407–408, <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2003.24.4.407>.
- [50] P. Tielmann, C. Hoenke, Optimisation, scope and limitations of the synthesis of 5-aminindolizines from oxazo[3,2-a]pyridinium salts, *Tetrahedron Lett.* (2006), <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.11.033>.
- [51] M. Aginagalde, Y. Vara, A. Arrieta, R. Zangi, V.L. Cebolla, A. Delgado-Camón, et al., Tandem [8 + 2] cycloaddition-[2 + 6 + 2] dehydrogenation reactions involving imidazo[1,2-a]pyridines and imidazo[1,2-a]pyrimidines, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 2776–2784, <http://dx.doi.org/10.1021/jo9022815>.
- [52] H.-T. Bai, H.-C. Lin, T.-Y. Luh, Phenanthrene-tethered furan-containing cyclophosphates: synthesis and photophysical properties, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 4591–4595, <http://dx.doi.org/10.1021/jo100873z>.
- [53] J. Chen, W. Liu, J. Ma, H. Xu, J. Wu, X. Tang, et al., Synthesis and properties of fluorescence dyes: tetracyclic pyrazolo[3,4-b]pyridine-based coumarin chromophores with intramolecular charge transfer character, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 3475–3482, <http://dx.doi.org/10.1021/jo3002722>.
- [54] Y.-F. Sun, H.-P. Wang, Z.-Y. Chen, W.-Z. Duan, Solid-state fluorescence emission and second-order nonlinear optical properties of coumarin-based

- fluorophores, *J. Fluoresc.* 23 (2013) 123–130, <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-012-1125-2>.
- [55] Z. Essaidi, O. Krupka, K. Iliopoulos, E. Champigny, B. Sahraoui, M. Sallé, et al., Synthesis and functionalization of coumarin-containing copolymers for second order optical nonlinearities, *Opt. Mater. Amst.* 35 (2013) 576–581, <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.011>.
- [56] D. Ramírez-Martínez, E. Alvarado-Méndez, M. Trejo-Durán, M.A. Vázquez-Guevara, Nonlocal nonlinear refraction in Hibiscus Sabdariffa with large phase shifts, *Opt. Express* 22 (2014) 25161–25170, <http://dx.doi.org/10.1364/OE.22.025161>.
- [57] M. Sheik-bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland, High-sensitivity, single-beam n2 measurements, *Opt. Lett.* 14 (1989) 955–957, <http://dx.doi.org/10.1364/OL.14.000955>.
- [58] L.W. Tutt, J.F. Boggess, A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials, *Prog. Quantum Electron* 17 (1993) 299–338, [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6727\(93\)90004-S](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6727(93)90004-S).
- [59] W. Rettig, Charge separation in excited states of decoupled Systems? ICT compounds and implications regarding the development of new laser dyes and the primary process of vision and photosynthesis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 971–988, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.198609711>.

Bibliografía

1. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision A.02. (2009).
2. Todd A. Keith. AIMAll. (2016).
3. Atkins, P. & Friedman, R. *MOLECULAR QUANTUM MECHANICS*. (Oxford University Press, 2005).
4. Levine, I. N. *Química Cuántica*. (Pearson Educación, 2001).
5. Cuevas, G. & Cortés, F. *Introducción a la química computacional*. (Fondo de Cultura Económica., 2003).
6. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623–11627 (1994).
7. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
8. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
9. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. (Wiley, 2004).
10. Marques, M. a. L. & Gross, E. K. U. Time-Dependent Density Functional Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 427–455 (2004).
11. Requena Rodríguez, A. & Zuñiga Román, J. *Espectroscopía*. (Pearson Educación, 2004).
12. Geiger, T. *et al.* Unsymmetrical Heptamethine Dyes for NIR Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2014**, 1–10 (2014).
13. Yanai, T., Tew, D. P. & Handy, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51–57 (2004).
14. Scalmani, G. & Frisch, M. J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. *J. Chem. Phys.* **132**, 114110 (2010).
15. Tomasi, J., Mennucci, B. & Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **105**, 2999–3094 (2005).
16. Rettig, W. Charge Separation in Excited States of Decoupled Systems-TICT Compounds and Implications Regarding the Development of New Laser Dyes and the Primary Process of Vision and Photosynthesis. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **25**, 971–988 (1986).
17. Breneman, C. M. & Wiberg, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comput. Chem.* **11**, 361–373 (1990).
18. Schleyer, P. von R., Maerker, C., Dransfeld, A., Jiao, H. & Hommes, N. J. R. van E. Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6317–6318 (1996).
19. García-Revilla, M., Popelier, P. L. A., Francisco, E. & Martín Pendás, A. Nature of Chemical Interactions from the Profiles of Electron Delocalization Indices. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1704–1711 (2011).

20. Bader, R. F. W. Atoms in Molecules.
21. Sethna, S. M. & Shah, N. M. The Chemistry of Coumarins. *Chem. Rev.* **36**, 1–62 (1945).
22. Liu, W. *et al.* A Water-Soluble ‘Switching On’ Fluorescent Chemosensor of Selectivity to Cd²⁺. *Org. Lett.* **9**, 3829–3832 (2007).
23. Ray, D. & Bharadwaj, P. K. A Coumarin-Derived Fluorescence Probe Selective for Magnesium. *Inorg. Chem.* **47**, 2252–2254 (2008).
24. Trenor, S. R., Shultz, A. R., Love, B. J. & Long, T. E. Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds. *Chem. Rev.* **104**, 3059–3078 (2004).
25. Wheelock, C. E. The Fluorescence of Some Coumarins. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1348–1352 (1959).
26. Bourbon, P. *et al.* Synthesis, Photophysical, Photochemical, and Computational Studies of Coumarin-Labeled Nicotinamide Derivatives. *J. Org. Chem.* **77**, 2756–2762 (2012).
27. Moylan, C. R. Molecular hyperpolarizabilities of coumarin dyes. *J. Phys. Chem.* **98**, 13513–13516 (1994).
28. Joule, J. A. & Mills, K. *Heterocyclic Chemistry*. (Blackwell Publishing, 2000).
29. Ericsson, J. G. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Systems with Bridgehead Nitrogen, Part one*. (Wiley-Interscience, 1961).
30. Gueiffier, A. *et al.* Synthesis of Acyclo- C -nucleosides in the Imidazo[1,2- a]pyridine and Pyrimidine Series as Antiviral Agents. *J. Med. Chem.* **39**, 2856–2859 (1996).
31. Katritzky, A. R., Xu, Y. & Tu, H. Regiospecific Synthesis of 3-Substituted Imidazo[1,2- a]pyridines, Imidazo[1,2- a]pyrimidines, and Imidazo[1,2- c]pyrimidine. *J. Org. Chem.* **68**, 4935–4937 (2003).
32. Rival, Y., Grassy, G. & Michel, G. Synthesis and antibacterial activity of some imidazo[1,2- a]pyrimidine derivatives. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*. **40**, 1170–6 (1992).
33. Fisher, M. H. & Lusi, A. Imidazo[1,2- a]pyridine anthelmintic and antifungal agents. *J. Med. Chem.* **15**, 982–985 (1972).
34. Hamdouchi, C. *et al.* 2-Amino-3-substituted-6-[(E)-1-phenyl-2-(N -methylcarbamoyl)vinyl]imidazo[1,2- a]pyridines as a Novel Class of Inhibitors of Human Rhinovirus: Stereospecific Synthesis and Antiviral Activity. *J. Med. Chem.* **42**, 50–59 (1999).
35. Rupert, K. C. *et al.* Imidazopyrimidines, potent inhibitors of p38 MAP kinase. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **13**, 347–50 (2003).
36. Sanfilippo, P. J., Urbanski, M., Press, J. B., Dubinsky, B. & Moore, J. B. Synthesis of (aryloxy)alkylamines. 2. Novel imidazo-fused heterocycles with calcium channel blocking and local anesthetic activity. *J. Med. Chem.* **31**, 2221–2227 (1988).
37. Barrio, J. R., Sattangi, P. D., Gruber, B. A., Dammann, L. G. & Leonard, N. J. Species responsible for the fluorescence of 3,N4-ethenocytidine. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7408–7413 (1976).
38. Tomoda, H., Hirano, T., Saito, S., Mutai, T. & Araki, K. Substituent Effects on Fluorescent Properties of Imidazo[1,2- a]pyridine-Based Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1327–1334 (1999).

39. Shen, Y., Grampp, G., Leesakul, N., Hu, H. & Xu, J.-H. Synthesis and Emitting Properties of the Blue-Light Fluorophores Indolizino[3,4,5-ab]isoindole Derivatives. *European J. Org. Chem.* **2007**, 3718–3726 (2007).
40. Mortimer, R. G. *Physical chemistry*. **53**, (Elsevier Academic Press, 2008).
41. Shen, Y. R. *The Principles of Nonlinear Optics*. (Wiley classics library, 2003).
42. Henari, F. Z., Al-Saie, A. & Culligan, K. G. Optical Limiting Behavior of Bromophenol Blue and its Dependence on pH. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **21**, 1250015 (2012).
43. Porras-Aguilar, R. *et al.* Polarization-controlled contrasted images using dye-doped nematic liquid crystals. *Opt. Express* **17**, 3417 (2009).
44. Frank S. Crawford, J. *Ondas, Curso de Física de Berkeley*. **3**, (McGraw-Hill, 1968).
45. SCRF. Available at: <http://gaussian.com/scrf/>.
46. CHELPG. Available at: <http://www.ccl.net/chemistry/resources/messages/2000/08/21.014-dir/>.
47. Roy Dennington, T. K. and J. M. GaussView, Version 5. *Semichem Inc., Shawnee Mission KS*, (2009).
48. Chemcraft (<https://www.chemcraftprog.com>).
49. Marvin JS (<https://marvinjs-demo.chemaxon.com/latest/demo.html>).
50. García, S. *et al.* Synthesis and experimental-computational characterization of nonlinear optical properties of triazacyclopentafluorene-coumarin derivatives. *Opt. Mater. (Amst)*. **62**, 231–239 (2016).
51. Kielich, S. Theory of multiphoton transition probabilities. *Acta Phys. Pol.* 393–414 (1966).