



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio Computacional de Sensores Químicos Basados en Semiconductores Orgánicos Utilizando Teoría del Funcional de Densidad

Diego Leonardo Cano Méndez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física y Química
Manizales, Colombia

2015

Estudio Computacional de Sensores Químicos Basados en Semiconductores Orgánicos Utilizando Teoría del Funcional de Densidad

Diego Leonardo Cano Méndez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Física

Directora:

Ph.D., Lucero Álvarez Miño

Codirector:

Ph.D., Oscar Hernán Giraldo Osorio

Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales

Grupo de Investigación:

Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad ciencias exactas y Naturales
Departamento de Física y Química
Ciudad, Colombia

2015

Resumen

Con la ayuda del paquete Gaussian09 y la teoría del funcional de densidad se realizaron cálculos de optimización geométrica y frecuencias de los estados base de quince moléculas. El cálculo fue hecho a un nivel de teoría B3LYP y las moléculas diseñadas basadas en ácidos de Lewis y semiconductores orgánicos y también se hicieron los cálculos para treinta complejos ácido – base de Lewis de las respectivas moléculas más amoniaco. Dichas moléculas son derivados de Diantra[2,3-b:2',3'-f]Borolo[3,2-b]borol, 2-[(E)-2-feniletetil]-5-{5-[(E)-2-feniletetil]borol-2-il} borol y Difenantro[9,10-l:2',3'-f]borolo[3,2-b]borol implementado grupos hidrógeno, flúor, metilo, tercbutilo y fenilo enlazados al boro. De dichos cálculos se obtuvieron datos tanto de las energías de los orbitales frontera y el HOMO-LUMO gap, como de la distancia de enlace $B - N$ y el ángulo de enlace $R - B - N$.

En primer lugar se realizó un análisis de los costos computacionales al comparando los resultados obtenidos con los basis sets 6-31G, 6-31G (d, p), 6-31+G (d, p), 6-311G (d, p) y 6-311+G (d, p) sobre los sistemas diseñados. En segundo lugar, tomando el set 6-311G (d, p) se realizó un análisis de las propiedades de detección usando como índice de sensibilidad la diferencia del HOMO – LUMO gap entre los ácidos libres y su correspondiente complejo de Lewis analizando el potencial para la aplicación de sensores químicos. Como último punto, se implementó el set 6-31G (d, p) para realizar un cálculos basados en DFT dependiente del tiempo con el fin de obtener los espectros de absorción y analizar las características ópticas de los sistemas dentro de la región del espectro que comprende el UV cercano, la región visible y parte del infrarrojo cercano simulando la técnica de espectrometría UV – Visible.

Palabras clave: *Basis set, Ácidos Lewis, Sistema π conjugado, semiconductores orgánicos, sensores químicos, HOMO-LUMO gap, Solapamiento y Espectrometría.*

Abstract

Computational Study of Chemical Sensors Based on Organic Semiconductors Using Density functional Theory.

Using the package *Gaussian 09* and the density functional theory, geometry optimization and frequency calculation calculations of the ground states of fifteen molecules were carried out. Calculations were made at B3LYP level of theory and the designed molecules were based on Lewis acids and organic semiconductors. Other calculations were made on other thirty Lewis acid-base complexes formed by the interaction of the designed molecules with ammonia. Such molecules are derivatives from Dianthra[2,3-b:2',3'-f]Borolo[3,2-b]borol, 2-[(E)-2-phenyletenyl]-5-[5-[(E)-2phenyletenyl] borol-2-yl] borol and Diphenanthro[9,10-l:2',3'-f]borolo[3,2-b]borol, implementing hydrogen, fluorine, methyl, tert-butyl and phenyl groups attached to the boron atoms. From such calculations, data from the orbital frontier energy and the HOMO-LUMO gap were obtained as well as data from the $B - N$ bond length and $R - B - N$ angle.

In the first place computational cost analysis were performed to compare the differences among the result obtained after implementing the basis sets $6 - 31G$, $6 - 31G(d, p)$, $6 - 31G + (d, p)$, $6 - 311G(d, p)$ and $6 - 311G + (d, p)$ on each one of the designed systems. In second place, taking the basis set $6 - 311G(d, p)$, an analysis of the properties of the molecules were carried out, where the HOMO-LUMO gap variation between a free acid and its respective Lewis complex was taken as sensitivity criteria; describing this way their potential for the chemical sensor application. In third and last place, the $6 - 31G(d, p)$ basis set was used to perform TD-DFT calculations aiming to obtain the optical absorption spectrum. With such spectrum an analysis of the optical characteristics of the systems was done into the region which comprehends the near UV, the visible region and part of the near infra-red simulating the UV-Vis spectrometry technique.

Key words: *Basis set, Lewis acids, π -conjugated system, organic semiconductors, chemical sensors, HOMO-LUMO gap, Overlap and Spectrometry*

Contenido

	Pág.
Resumen	III
Lista de figuras	VII
Lista de tablas	IX
Lista de Símbolos y abreviaturas	IX
Introducción	1
1. Sección 1: Fundamentos teoricos	5
1.1 ¿De donde vienen los OSC?.....	5
1.2 Características estructurales y fisicoquímicas de los OSC	8
1.3 Ácidez de Lewis en compuestos organoborados	14
1.4 Teoría del funcional de densidad, DFT como herramienta computacional	16
2. Sección 2: Datos computacionales	29
2.1 Planteamiento	29
2.2 Análisis Preliminares	31
2.3 Moléculas Diseñadas	33
2.4 Metodología	41
2.5 Comparación de los Desempeños de los Basis Sets (Costos Computacionales).....	42
2.5.1 Orbitales Frontera	43
2.5.2 HOMO – LUMO y Gaps	48
2.5.3 Distancias de enlace	54
2.5.4 Ángulos de enlace	58
2.6 Discrepancias geométricas y estructurales entre basis sets.....	61
2.7 Evaluación final del desempeño de los basis sets (Conclusiones de la sección)	63
3. Sección 3: Sensibilidad de los OSC's diseñados en función de la variación de las propiedades eléctricas	65
3.1 Variables a calcular.....	65
3.2 Estabilidad y energías de los orbitales frontera.....	66

3.3	HOMO – LUMO gap y la conductividad eléctrica	69
3.4	Detección y variación de los HOMO-LUMO gap	70
3.5	Distancias de enlace e intensidad de la interacción.....	90
3.6	Ángulos de Enlace.....	92
3.7	Efectos estereoquímicos	94
3.7.1	Estructura y geometría	94
3.7.2	HOMO – LUMO gap.....	101
3.7.3	Distancias de enlace	102
3.7.4	DFnanBoB – Terc	104
3.8	Evaluación final de los desempeños de los sensores (Conclusiones de la sección)	109
4.	Sección 4: Sensibilidad de los OSC's diseñados en función De la absorción de radiación en el espectro UV – Visible.....	112
4.1	Propiedades ópticas de los OSC's y espectrometría UV-Vis.....	112
4.2	Datos computacionales.....	116
4.3	Planteamiento.....	117
4.4	Resultados y discusión.....	118
4.5	Efectos estereoquímicos	136
4.6	Evaluación del desempeño como sensores por absorción UV-Vis Conclusiones de la sección.....	146
5.	Conclusiones Generales	149
6.	Anexos, Tablas y Datos	151
7.	Bibliografía y referencias	165

Lista de figuras

	<u>Pág</u>
Fig. 0.1 Ejemplos de semiconductores orgánicos (OSC) en aplicaciones	4
Fig. 1.1 Solapamiento de los orbitales p	9
Fig. 1.2 Sistema π –conjugado característico	9
Fig. 1.3 Moléculas usadas como unidades de construcción de OSC's	12
Fig 1.4 Molécula de <i>1-H Borol</i>	14
Fig. 1.5 Formación de complejos de Lewis y orbitales atómicos	15
Fig. 1.6 Sistemas π –conjugados y solapamiento $p - \pi$	16
Fig 1.7 Planteamiento básico de la teoría del funcional de densidad	19
Fig 1.8 Diferencias topológicas entre STO's y GTO's	26
Fig. 2.1a Estructuras químicas de los OSC's diseñadas como sensores	34
Fig. 2.1b Bosquejo de un sensor químico de partículas en estado gaseoso	35
Fig. 2.2 a Fig 2.16 Geometría de las moléculas diseñadas	35 a 41
Fig. 2.17 a Fig 2.19. Orbitales frontera	43 a 45
Fig. 2.20 a Fig 2.22 HOMO – LUMO gaps	49 a 50
Fig. 2.23 a Fig 2.25 Distancias de enlace	55 a 56
Fig. 2.26 a Fig 2.28 Ángulos de enlace	59 a 60
Fig. 2.29 a Fig 2.30 Impedimentos estéricos	61 a 62
Fig. 3.1. Orbitales frontera	67
Fig. 3.2 HOMO – LUMO gap	69
Fig. 3.3 a Fig 3.17. Orbitales frontera y conjugaciones	71 a 78
Fig. 3.18 a Fig. 3.32 Distribución de las densidades electrónicas.....	80 a 87
Fig. 3.33 Gaps y Sensibilidad	89
Fig. 3.34 Distancias de enlace y disociación de enlace	90

Fig. 3.35	ángulos de enlace y acidez.....	93
Fig. 3.36	Isómeros conformacionales	95
Fig. 3.37 a Fig 3.51	Isómeros tipo Cis y tipo Trans	96 a 100
Fig. 3.52	Orbitales frontera	102
Fig. 3.53	Distancias de enlace.....	103
Fig. 3.54	Rediseño de la molécula de DFnanBOB	106
Fig. 4.1 a Fig 4.5	Espectros absorción DAntBoB	118 a 120
Fig. 4.6	Desplazamiento del maximo de absorción en λ para DAntBoB	121
Fig. 4.7	Cambios del maximode absorción para DAntBoB	123
Fig. 4.8 a Fig 4.12	Espectros de absorción FnilEtBiIB	124 a a126
Fig. 4.13	Desplazamiento del maximo de absorción en λ para FnilEtBiIB	127
Fig. 4.14	Cambios del maximo de absorción para FnilEtBiIB	129
Fig. 4.15 a Fig 4.19	Espectros de absorción DFnanBoB	130 a 132
Fig. 4.20	Desplazamiento del maximo de absorción en λ para DFnanBoB F	133
Fig 4.21	Cambios del maximode absorción para DFnanBoB.....	134
Fig 4.22 a Fig 4.26	Espectros de Isómeros tipo Cis y Trans DAntBoB	136 a 138
Fig 4.27 a Fig 4.31	Espectros de Isómeros tipo Cis y Trans FnilEtBiIB....	139 a 141
Fig. 4.32 a Fig 4.36	Espectros de Isómeros tipo Cis y Trans DFnanBoB .	142 a 144
Fig. 4.37	Absorciones Cis - Trans DFnanBoB - Terc	145

Lista de Tablas

Tabla 3.1.....Gaps DFnanBoB-Terc.....106

Tabla 3.2 Distancias de enlace B - N DFnanBoB - Terc107

Lista de símbolos y abreviaturas

Sigla	Significado	Sigla	Significado
DFT	Density Functional Theory	DAntBoB	Diantra[2,3-b:2',3'-f]Borolo[3,2-b]borol
OSC	Organic Semiconductor	FnilEtBiB	2-[(E)-2-feniletetil]-5-{5-[(E) - 2feniletetil] borol-2-il}borol
ISC	Inorganic Semiconductor	DFnanBoB	Difenantro[9,10-l:2',3'-f]borolo[3,2-b]borol
TEV	Teoría de Enlace de Valencia	D0-1	Diferencia del gap entre ácido libre y complejo simple
TOM	Teoría de Orbital Molecular	D0-2	Diferencia del gap entre ácido libre y complejo doble
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	D1-2	Diferencia del gap entre complejo simple y complejo doble
LUMO	Lowest unoccupied Molecular orbital	D _λ 0-1	Desplazamiento del máximo de absorción del ácido libre respecto al complejo simple
LDA	Local Density Approximation	D _λ 0-2	Desplazamiento del máximo de absorción del ácido libre respecto al complejo doble
GGA	Generalizad Gradiente Aproximación	D _λ 1-2	Desplazamiento del máximo de absorción del complejo simple respecto al complejo doble
B3LYP	Funcional de Becke de parámetro 3 de Lee–Yang–Parr	D _ε 0-1	Diferencia entre el máximo de absorción del complejo simple respecto a la absorción del ácido libre

LCAO	Linear Combination of Atomic orbitals	$D_{\epsilon}0-2$	Diferencia entre el máximo de absorción del complejo doble respecto a la absorción del ácido libre
Analito	Moléculas de amoniaco	$D_{\epsilon}1-2$	Diferencia entre el máximo de absorción del complejo doble respecto a la absorción del complejo simple.

Introducción

En las recientes décadas, la electrónica molecular ha despertado un gran interés tanto en el campo científico como en el industrial, debido a la gran necesidad de suplementar la demanda de las tecnologías actuales basadas en semiconductores inorgánicos (ISC por sus siglas en inglés) como el silicio, el germanio y el galio, cuya manufactura implica altos costos debido a la necesidad de trabajar con materiales puros.

Los semiconductores orgánicos (OSC por sus siglas en inglés) poseen propiedades que sobrepasan por mucho las de sus contrapartes inorgánicas, sobre todo aquellas que tienen que ver con producción a grandes escalas implementando métodos de síntesis de bajos costos y propiedades mecánicas, tales como la flexibilidad y los requerimientos de pureza del sustrato al que están fijados[1]. Dichas propiedades, los hacen únicos a la hora de pensar en aplicaciones que requieran practicidad, versatilidad, simplicidad y minimización de costos; lo que no hay que interpretar como si beneficios de implementar nuevas tecnologías basadas en el carbono se redujeran a producción en cantidad a precios menores. Una de las ventajas más apreciables es que las nuevas tecnologías orgánicas se basan en compuestos que la misma biología produce de manera espontánea, como pigmentos y aromas; por ende, abren una ventana que muestra un futuro para la tecnología en el que esta se relaciona de manera más amigable con el medio ambiente, lo que es más saludable para el mismo ser humano y para la fauna y la flora.

La edad contemporánea nos ha permitido develar un mundo en el que los dispositivos electrónicos pasan de ser un artefacto realmente útil, a ser artículos de consumo diario por usuarios que ven en esos dispositivos soluciones a necesidades infundidas que terminan siendo “más básicas” que la misma alimentación. A causa de ello, millones de toneladas de chatarra tecnológica son arrojadas en los ríos y suelos, contaminándolos con sustancias como arsénico (As), cadmio (Cd) y telurio (Te), entre otros elementos utilizados para la elaboración de materiales semiconductores a nivel industrial, junto con metales pesados que son

perjudiciales para todos los ecosistemas y la vida misma. Pese a la existencia de campañas para el reciclaje de estos implementos, por causa del desconocimiento de las personas y aunado a la falta de una buena implementación en muchas regiones, se seguirán encontrando dispositivos desechados en ríos, lagos, mares y lugares como rellenos sanitarios, mientras no se implementen alternativas de solución.

Aún hay un largo camino para llegar a dominar procesos de producción más naturales como la fotosíntesis, pero en la actualidad se pueden encontrar paneles solares contruidos a partir de materiales orgánicos (organic photovoltaics, OPV), que tienen un lindo diseño de formas sobre una simple lámina de plástico o papel. También, recientemente han salido al mercado dispositivos que poseen pantallas LED fabricadas a partir de compuestos orgánicos como en algunas rasuradoras eléctricas, cámaras digitales e incluso, algunos de los últimos televisores de tecnología LED están fabricados a partir de dichos materiales orgánicos y que por ello reciben el nombre de tecnología OLED. **fig 0.1.** [2].

Por otra parte, en el campo de detectores y sensores, se pueden encontrar un sin número de diseños de moléculas orgánicas que muestran una respuesta medible ante estímulos en el medio ambiente, como la presión, la luz, la temperatura del medio o de un cuerpo u objeto, e incluso presencia de otras moléculas, que pueden ser sustancias biológicas de gran interés como nucleótidos, fármacos e incluso, sustancias orgánicas como explosivos, los cuales son de suma importancia lograr detectar a tiempo debido a la situación actual de inseguridad global derivada del terrorismo. Dichos estímulos inducen una variación de las propiedades fisicoquímicas de la molécula empleada como sensor, como la absorción y emisión de luz visible y la conductividad eléctrica. Estas aplicaciones son conocidas como OFETS, siglas en inglés para transistores orgánicos de efecto de campo.

Este trabajo se enfoca en el estudio de un conjunto moléculas orgánicas con miras a su aplicación como sensores de pequeñas moléculas que contengan pares electrónicos libres o no enlazantes basadas en amoniaco como las aminas y sus derivados.

La primera sección contiene una breve introducción al funcionamiento y propiedades de los OSC junto con las características estructurales y químicas específicas de las moléculas diseñadas como sensores, al igual que una descripción de la técnica computacional usada

para analizar el comportamiento de dichas moléculas, la teoría del funcional de densidad, DFT y el paquete Gaussian 09. [3]

La segunda sección se concentra en comparar los resultados obtenidos de los cálculos efectuados a medida que se incrementa el número de funciones empleadas para describir el sistema, donde cada conjunto de funciones recibe el nombre de “*conjunto base de funciones*” o “*basis set*”. Esto con el fin de observar qué tanto se alejan entre sí los cálculos para un mismo sistema al usar diferentes *basis sets*, para así tener una estimación de los costos computacionales y la relación costo beneficio.

En la tercera sección se toma un *basis set* que se asume como el más acertado y de rendimiento computacional favorable para comparar las diferentes respuestas que muestran las moléculas detectoras estudiadas en el proceso de detección, analizando ventajas y desventajas de cada molécula y sus derivados diseñados, para concluir con el análisis de la molécula que mejor potencial hacia la aplicación como sensor tiene.

En la cuarta sección se muestra un breve análisis de los espectros de absorción de radiación electromagnética en la región del espectro que comprende el UV – visible y parte del infrarrojo, mediante una simulación de la técnica de espectrometría UV – Vis, la cual da una noción de las propiedades ópticas de estas moléculas, con miras a una posible aplicación óptica.

La quinta sección contiene las conclusiones del estudio realizado tanto como observaciones dirigidas a un futuro estudio que profundice en las propiedades de las mismas moléculas y modificaciones de las cuales podrían ser sujeto con el fin de optimizar su respuesta.

La sexta sección anexa en tablas los resultados obtenidos a lo largo de todo el estudio, discriminados según el contenido de las correspondientes secciones.

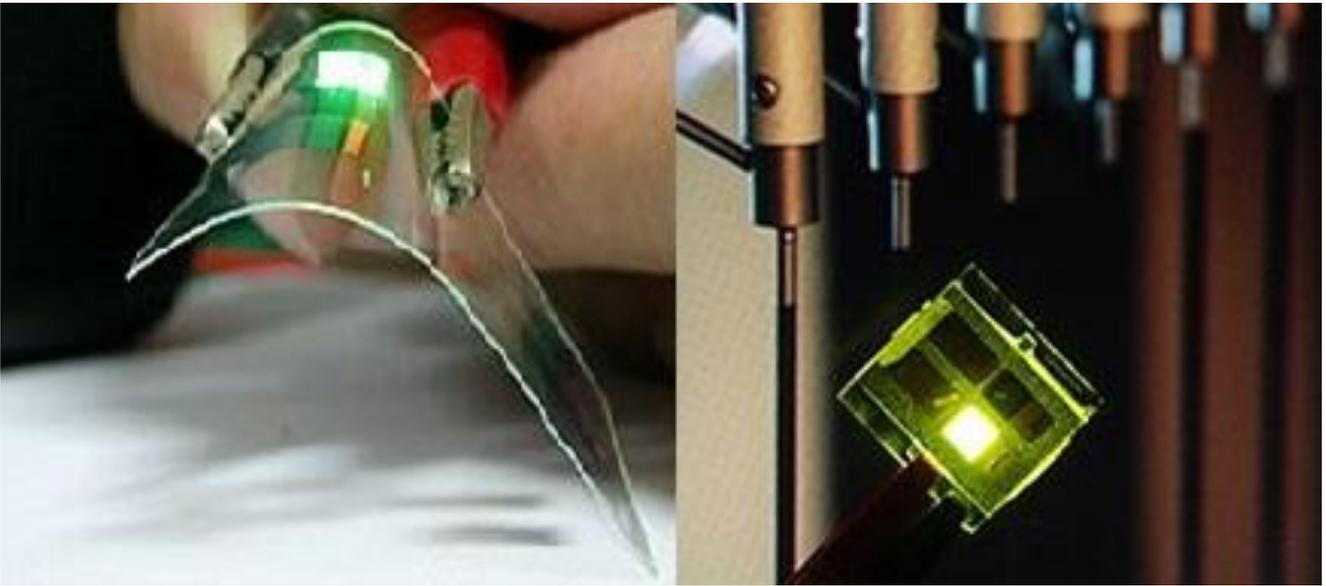


Fig. 0.1. Muestra dos ejemplos de semiconductores orgánicos (OSC) depositados sobre un sustrato plástico que son utilizados para aplicaciones electroluminiscentes tipo OLED o OFET (Tomado de <https://juansalazars.files.wordpress.com/2013/02/oled3.jpg>).

Sección 1

Fundamentos teóricos.

1.1 ¿De dónde vienen los OSC?

El estudio de estos materiales de origen orgánico, empezó en la década de 1920 con estudios sobre las propiedades fotoconductoras del antraceno [1], el cual es un compuesto basado en 3 anillos fusionados de benceno, que, en condiciones ambiente regulares, es un sólido de apariencia incolora que se sublima con facilidad, pero que, bajo la influencia de la luz ultravioleta, exhibe una fuerte emisión de color azul brillante intenso, es decir, ***su estructura electrónica da origen a un proceso de absorción y emisión que tienen lugar en la región del espectro electromagnético visible***, una de las propiedades que hacen de los OSC materiales bastante apetecidos a la hora de diseñar aplicaciones ópticas. Unos años más tarde, entre las décadas de los 60's y 70's [1, 4] fueron diseñados experimentos para demostrar que polímeros orgánicos como el poli-pirrol dopado con yodo y el poli-acetileno podían conducir una corriente eléctrica y que su conductividad podía ser determinada. Estos experimentos sentaron las bases para comprender el funcionamiento de los procesos involucrados en las excitaciones ópticas y el transporte de carga, trabajo por el cual, sus investigadores recibieron el premio Nobel en el año 2000. A pesar de que todos estos trabajos, en dicha época, conllevaron al desarrollo de dispositivos emisores de luz orgánicos tipo LED, muy similares a los actuales, de entrada, esta nueva tecnología afrontaba grandes limitaciones. En general, uno de los grandes contratiempos en el desarrollo de los OSC han sido los métodos de síntesis, y procesamiento de materiales, dificultad que cada día se ve superada más velozmente con el desarrollo de técnicas de síntesis orgánica y técnicas de procesamiento para la elaboración de láminas delgadas, como *spin coating*, las técnicas de impresión en el caso de los polímeros orgánicos, y la deposición física de vapores en el caso

de pequeñas moléculas [5]. Sin embargo ha sido necesario el desarrollo de técnicas de diseño molecular, como los métodos computacionales, para ayudar a superar dificultades que aún persisten hoy en día, como las relacionadas con la estabilidad química; dado que muchas especies químicas que poseen propiedades semiconductoras, producen a su vez especies excitadas que son bastante reactivas (especie formada tras la absorción de un fotón que genera la disociación de un enlace π), como en el caso de los semiconductores del tipo n [4, 6], por lo que su tasa de degradación es bastante alta en comparación a sus contrapartes inorgánicas, cuando se exponen a las condiciones del ambiente, como el aire que genera oxidación, humedad y microorganismos y la luz que produce el deterioro gradual del material. También, algunos semiconductores orgánicos, a pesar de poseer un muy buen desempeño en aplicaciones en dispositivos, son susceptibles a degradarse al estar sometidos al paso de una densidad de corriente eléctrica alta, por lo tanto, la fidelidad del dispositivo se ve seriamente comprometida y, consecuentemente, se reduciría su vida útil. [2].

La aplicación de los semiconductores orgánicos que más ha motivado e impulsado al desarrollo de estos materiales, son los dispositivos emisores de luz tipo diodo orgánico (OLED's), los cuales evolucionan aceleradamente. La principal ventaja de los OSC en este campo, en comparación a los LED's inorgánicos formados principalmente por In/Ga/Se/P/Al/CN, entre otros elementos, es que los inorgánicos requieren de sustratos cristalinos, materiales ultra puros como el silicio, que a su vez limitan la versatilidad del material debido a su rigidez mecánica, lo que incrementa los costos de producción y reduce el área de aplicación; mientras que los OLED's solo requieren de un diseño molecular que ajuste su propiedad electroluminiscente en algún punto deseado de la región del espectro visible, así mismo, los OSC pueden ser depositados sobre áreas más extensas de sustratos plásticos flexibles e incluso papel, disminuyendo de esta forma los costos y otorgando versatilidad y funcionalidad a los diferentes dispositivos [2, 4, 6].

De igual manera, estas ventajas extienden el campo práctico de los OSC a otras aplicaciones como son:

Materiales orgánicos fotovoltaicos (OPV): Campo en el cual los OSC aún están muy lejos de competir con los ISC en cuanto a eficiencia se refiere. Mientras del lado inorgánico se registran eficiencias del 33% aproximadamente, en aplicaciones multijunturas de GaInP/GaAs/Ge, la máxima eficiencia registrada hasta ahora de los OPV alcanza un 5,15%, con reportes de 7.9%. Sin embargo, reciente mente la compañía *Heliatek* reporto haber logrado un 12.0% de eficiencia e incluso un muy buen comportamiento al incrementarse la temperatura y disminuir radiación solar [7]. A pesar de ello, la investigación y desarrollo de materiales OPV es motivada precisamente por la ventaja que tienen los OSC de cubrir áreas más extensas y ser un material más ligero en masa que los ISC, a ello sumado a la facilidad de producción y sus bajos costos. De esta manera, lo que inicialmente se podría ver como un campo muerto, termina convirtiéndose en un gran prospecto para tiempos en los que hay que darle prioridad a las energías limpias y renovables y al uso de materiales más amigables con el medio ambiente [4, 8].

Transistores orgánicos de efecto de campo (OFET's) y de capa delgada (OTFT's): Aplicación ampliamente explotada en el campo inorgánico en el diseño de pantallas para dispositivos móviles. Este tipo de aplicación por parte del lado orgánico ya viene siendo divulgada en los medios desde hace un par de años mostrando pantallas de teléfonos móviles totalmente transparentes, que se pueden plegar sin afectar la integridad del dispositivo [9]. Hasta la fecha, existen otros proyectos de aplicaciones en desarrollo en los que aún es necesario trabajar en problemas como la movilidad electrónica, es decir, la velocidad con la que las cargas eléctricas son transportadas en presencia de un campo eléctrico. En comparación con su contraparte inorgánica, se tiene que un ISC posee una movilidad típica en el rango de $10^2 \frac{cm^2}{V \cdot s} - 10^3 \frac{cm^2}{V \cdot s}$, un OSC tiene una movilidad que alcanza en el mejor de los casos, $10^{-1} \frac{cm^2}{V \cdot s} - 10^0 \frac{cm^2}{V \cdot s}$, por lo que los dispositivos orgánicos tienden a ser lentos en comparación a los inorgánicos. Por tal motivo, en lo que se refiere a elementos electrónicos como circuitos integrados y microprocesadores, los semiconductores inorgánicos poseen una amplia ventaja sobre los orgánicos, por lo que se puede asegurar que su uso seguirá dominando este tipo de aplicaciones por un largo tiempo [4, 8, 10 11].

Sin embargo, hay una aplicación en la cual es completamente irrelevante todas las limitaciones anteriormente mencionadas, se trata de los **sensores basados en OSC**. Dicha aplicación se beneficia bastante del hecho de ser fácilmente procesada, ya que es viable una deposición a temperatura ambiente o cerca a esta. Así mismo, contribuye enormemente el hecho de que sus propiedades puedan ser ajustadas vía diseño molecular y síntesis química, ya que este proceso le confiere gran sensibilidad y selectividad a la hora de detectar cierto tipo de sustancias o una sustancia en específico [2, 12].

Cabe mencionar, que en el caso de los sensores basados en OSC, nos es relevante que tengan una determinada movilidad en vista de que los tiempos de detección no se ven afectados en gran medida por dicha característica. En resumen, podemos decir que la aplicación de sensores basados en OSC se beneficia de todas las ventajas que poseen los OSC, mientras que sus desventajas, pasan a un segundo plano en este campo [12].

1.2. Características estructurales y fisicoquímicas de los OSC

Para entender las características estructurales de los OSC que dan origen a sus propiedades físico-químicas, es necesario tener en cuenta dos modelos de la química general que describen de forma adecuada este tipo de sistemas, los cuales son, la teoría de enlace de valencia (TEV) y la teoría de orbital molecular (TOM).

En la teoría de enlace de valencia, un átomo al establecer un enlace químico, combina sus propios orbitales en un proceso conocido como hibridación. Tras dicho proceso, el enlace de valencia se genera a través del *solapamiento de orbitales híbridos*, en donde el enlace formado se describe como una región compartida por ambos orbitales híbridos, como se muestra en la **figura 1.1a**.

A pesar de que la teoría de enlace de valencia es apropiada en la mayoría de casos, es requerida una mayor rigurosidad en cuanto a la descripción del enlace desde el punto de vista cuantitativo. Para ello, la teoría de orbital molécula plantea que, no solo el enlace sino todos los posibles estados cuánticos que pueden ser ocupados por un electrón en una molécula, son el resultado de una combinación de orbitales atómicos, en la que el enlace se describe como un volumen alrededor de la molécula en donde existe la probabilidad de encontrar al

menos un electrón en un estado específico **Fig 1.1b**. Este volumen es, matemáticamente, la combinación de todas las funciones de onda al cuadrado de los orbitales atómicos individuales, conocida también como LCAO (Linear combination of atomic orbitals). [13, 14]

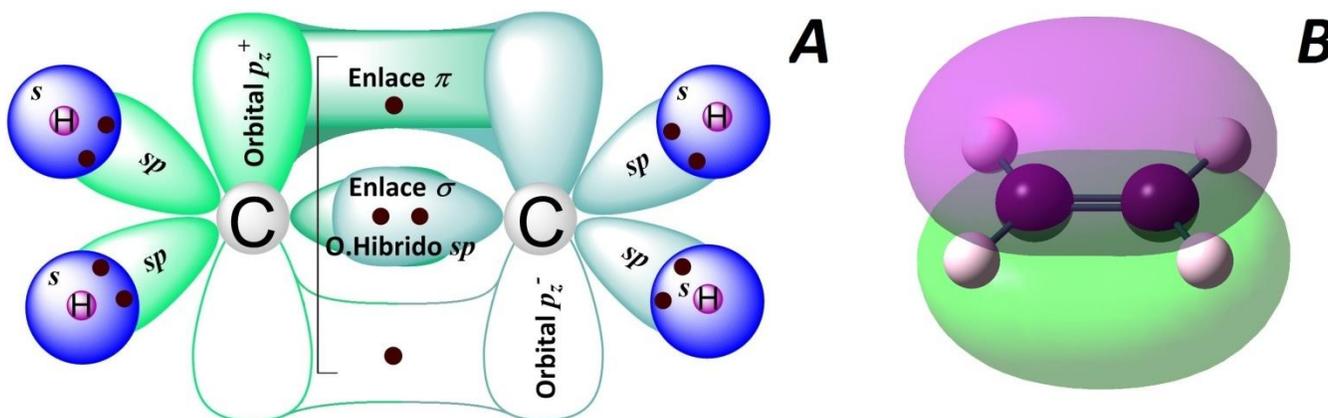


Fig. 1.1. Muestra el solapamiento de los orbitales p_z puros para la molécula de etileno según la (TEV). Este tipo de hibridación recibe la notación sp^2 , el súper índice indica al número de orbitales p combinados con orbitales s . **B.** Muestra uno de los posibles orbitales moleculares para uno de todos sus posibles estados. En este caso, se trata del orbital molecular más alto ocupado electrónicamente o también conocido como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)

Los OSC son esencialmente compuestos basados en carbono cuya característica principal es la presencia de sistemas π conjugados que se extienden a lo largo de toda la molécula, es decir, que poseen, enlaces dobles carbono – carbono (Enlaces π) que se intercalan entre dobles y sencillos; esta característica estructural, le confiere la capacidad de deslocalizar los electrones pertenecientes al enlace π , creando la posibilidad de circular a lo largo de la molécula con facilidad, a consecuencia de que los electrones π están ligados más ligeramente a comparación de los electrones σ que constituyen la molécula a nivel medular **fig 1.2**. [1, 6, 15].

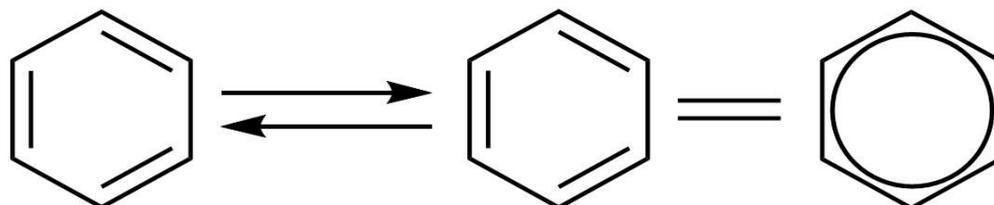


Fig. 1.2. Muestra un sistema π conjugado característico, y la manera en la que sus enlaces se alternan entre dobles y sencillos generando la posibilidad deslocalizar sus electrones, lo que consecuentemente genera propiedades de conducción eléctrica y propiedades ópticas en la región visible del espectro electromagnético. (Elaboración propia)

Por esta razón se espera que la energía necesaria para una transición electrónica entre orbitales σ y σ^* (σ^* : orbital no ocupados o también llamado, σ antienlazante), sea mayor que la necesaria para que se efectuó una transición entre orbitales π y un π^* , e incluso, muchísimo mayor que la requerida para una transición $n \rightarrow \sigma^*$ (n : pares electrónicos libres o no compartidos como en el caso de especies que contengan Oxígeno y grupos aminos entre otros). Consecuentemente, **la energía mínima** para que se efectuó una transición electrónica viene dada por la diferencia de energía del orbital molecular ocupado más alto, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el orbital molecular no ocupado más bajo, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), a esta diferencia de energías se le conoce como el HOMO-LUMO GAP, de suma importancia dentro de la física de semiconductores, y de materiales en general, porque esta cantidad determina tanto propiedades ópticas como eléctricas, lo que se resume en que un gap bajo favorezca la conductividad eléctrica y actividad óptica en las cercanías del infrarrojo, mientras que un gap alto origina un comportamiento dieléctrico y actividad óptica en las cercanías al ultravioleta [16]. En efecto, la energía luminosa necesaria para que se efectúe una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ posee longitudes de onda que son inferiores a los 190 nm, es decir, radiaciones que están en la región del espectro ultravioleta lejano que no están disponibles en la práctica en lo que concierne a las técnicas de caracterización tipo espectroscopia UV - Visible. Por otro lado, las radiaciones asociadas con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ abarcan una región del espectro electromagnético que abarca todo el UV cercano desde los 190 nm *en adelante*, y en caso de sistemas complejos π altamente conjugados, como los OSC, ocurren transiciones asociadas con la región visible del espectro, e incluso, en una pequeña parte de la región infrarroja. En los OSC podemos encontrar transiciones típicas $\pi \rightarrow \pi^*$ con energías desde los 1.5 eV hasta los 3eV, correspondientes al HOMO-LUMO GAP, aunque algunos autores extienden este intervalo de energías desde los 1eV hasta los 4 eV, barriendo el espectro electromagnético desde la región IR hasta el UV cercano, pasando por toda la región visible [1, 17].

A esta altura es necesario trazar un paralelo entre las características de los semiconductores orgánicos e inorgánicos. Un semiconductor intrínseco inorgánico como el silicio establece enlaces covalentes formando una red de átomos en un arreglo periódico conocido como cristal, el cual, por sí solo es mal conductor de la electricidad. En un cristal quien forma el

arreglo periódico es uno conjunto de unos pocos átomos llamado celda unitaria que se repite indefinidamente a lo largo de toda la muestra del material, el potencial electrostático de estos átomos también genera un potencial que se repite a lo largo de la muestra de manera periódica, para el cual, el comportamiento de los electrones sometidos a dicho potencial es descrito por el teorema de Bloch [18, 19]. Ahora bien, mediante el teorema de Bloch y la periodicidad del potencial cristalino se llega a una predicción en la que, debido a la proximidad entre átomos, los estados similares se superponen, y debido a la interferencia constructiva y destructiva, la energía produce regiones permitidas y no permitidas para los electrones, conocidas como bandas de energía. La banda permitida de energías más bajas se caracteriza por estar ocupada electrónicamente; llamada banda de valencia, La banda permitida con energías más altas, es un conjunto energías caracterizado por estar por encima de la energía de Fermi, donde para $T = 0 K$ dicha banda se encuentra vacía; también llamada banda de conducción. En el medio estas dos bandas se encuentra una región de energías prohibidas producto de la interferencia destructiva, en la que ningún electrón puede adoptar dichas energías; a esta región se le llama la banda prohibida y su ancho se conoce como el gap de energía el cual tiene un valor igual a la diferencia entre el valor de la energía máxima de la banda de valencia y la energía mínima de la banda de conducción. Dicho gap o banda prohibida es la que determina las propiedades eléctricas de un material cristalino, en otras palabras define si su naturaleza es aislante, semiconductor o conductora. Los aislante poseen gaps típicos superiores a $4eV$ ($4.2eV$ como en el caso del SiO_2), de tal manera que es muy poco probable un salto a la banda de conducción independientemente de la temperatura y el campo eléctrico aplicado. En un semiconductor, el gap de energía puede tomar valores entre $0.29eV$ (en el caso del $PbTe$) y $3.91eV$ (en el caso del ZnS), mientras que para el caso de un conductor, el gap de energía ideal es cero. [19].

Por otro lado, los semiconductores orgánicos son moléculas basadas en carbono que poseen propiedades semiconductoras en sí mismas, por lo que no es necesaria una red periódica para explicar sus propiedades, que tienen origen en la naturaleza de los enlaces π y los sistemas π conjugados que estos forman, generando la posibilidad de deslocalizar fácilmente los electrones pertenecientes a estos enlaces. A diferencia de la teoría de bandas, en la cual los espectros de energía se pueden asumir como continuos debido a la proximidad entre las energías, en los semiconductores orgánicos las energías de las moléculas individuales son

discretas y pertenecen a un orbital en específico. En este tipo de moléculas los orbitales HOMO y LUMO tienen cualidades muy similares a la banda de valencia y la de conducción respectivamente, de tal forma que el gap de energía en un semiconductor orgánico se define como la **mínima energía necesaria para que se efectúe una transición electrónica** entre estos dos orbitales [16].

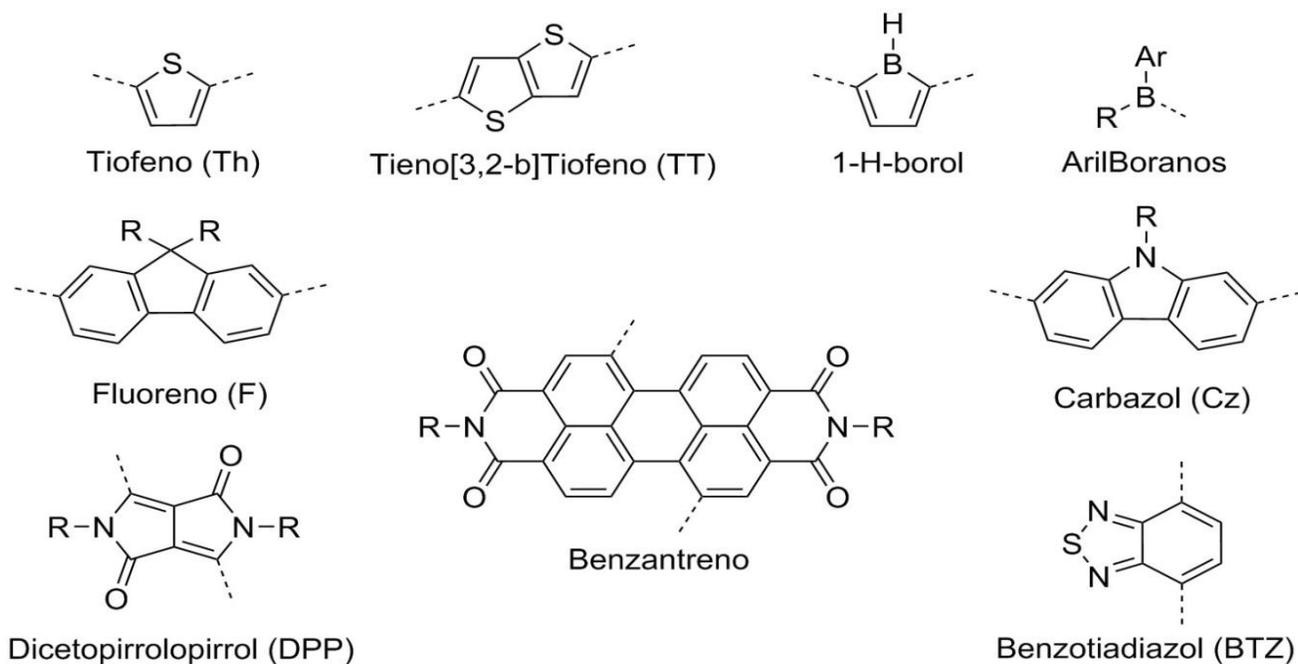


Fig 1.3. Muestra diferentes moléculas orgánicas altamente conjugadas que son usadas frecuentemente como unidades de construcción para semiconductores orgánicos, tanto en pequeñas moléculas como polímeros. (Adaptado de [15] Elaboración propia)

Como se mencionó anteriormente, en la historia de los OSC, su origen proviene del estudio de sustancias como el antraceno, el pentaceno y en general, los poliacenos, es decir, compuestos que se constituyen totalmente de anillos de carbono altamente conjugados, principalmente aromáticos; esta clase de compuestos conforman la primera Clase de OSC's dentro de los cuales se encuentran además de los poliacenos, sus derivados, tales como el fluoreno, rubreno, grafeno, los fullerenos, entre otros. Sin embargo, a partir de 1970 se hizo posible la síntesis controlada y dopaje de polímeros conjugados mediante la incorporación de

fragmentos moleculares con elementos electrónicamente ricos o deficientes como el tiofeno, el pirrol y sus derivados, los cuales se convertirían en la segunda clase de OSC's, entre los cuales se identifican unidades moleculares que pueden ser vistas como “bloques de construcción” de OSC's, tanto a nivel molecular como polimérico. **fig. 1.3.** De estas configuraciones, destacamos la participación que tiene el azufre, el cual debido a su alto grado de polarizabilidad, hace de las moléculas de tiofeno y sus derivados, excelentes transportadores de carga eléctrica, por ello, es crucial en las aplicaciones optoelectrónicas, además, la polarizabilidad del azufre conlleva a un grado de estabilización más alto de las cadenas adyacentes conjugadas [15, 20].

Por otro lado, a los OSC's basados en pirroles e imidazoles, el nitrógeno contenido en sus anillos les confiere propiedades ópticas que son ideales en aplicaciones como detectores colorimétricos o fluorescentes, esto es debido al par electrónico libre del nitrógeno, que están sujetos de transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$, las cuales son transiciones de energías bajas. Cuando una especie química ataca la molécula OSC en el sitio donde están ubicados los átomos de nitrógeno (especie electrofílica) o se ataca otro sitio de la molécula vía ataque nucleofílico o formación de enlaces puente de hidrogeno (dependiendo del diseño del OSC y la especie química que se desea detectar), ocurre una variación el número de electrones n y a su vez una variación en las energías de los orbitales frontera, por ello, la intensidad de las emisiones del OSC aislado serán notoriamente diferentes a los del complejo sensor – analito, lo cual se manifestara en un cambio en el color percibido, tanto en las técnicas de colorimetría como en las de fluorescencia [21, 22, 23, 24].

Así pues, el interés de este estudio gira entorno a los OSC's que contienen boro, más específicamente los derivados del *1-H-borol*. Desde finales de la década pasada, los compuestos organoborados vienen siendo estudiados y se han convertido en una importante clase de materiales π -conjugados que exhiben propiedades ópticas como las emisiones fluorescentes, además de las propiedades semiconductoras del tipo n , conductividad eléctrica, propiedades ópticas no lineales y capacidad de detectar aniones. Por otro lado, ciertas configuraciones de los organoborados muestran alta estabilidad bajo condiciones de aire y humedad, haciendo de ellos un material muy útil para aplicaciones prácticas. [25]. En el caso del *1-H-borol*, es descrita por la literatura como una molécula con un alto grado de

antiaromaticidad debido a su sistema de 4 electrones π y su alta reactividad, donde el orbital p_z vacío del átomo de boro le otorga a la molécula de borol un carácter de aceptor fuerte y las convierte en moléculas con un potencial interesante para el diseño de materiales luminiscentes [26].

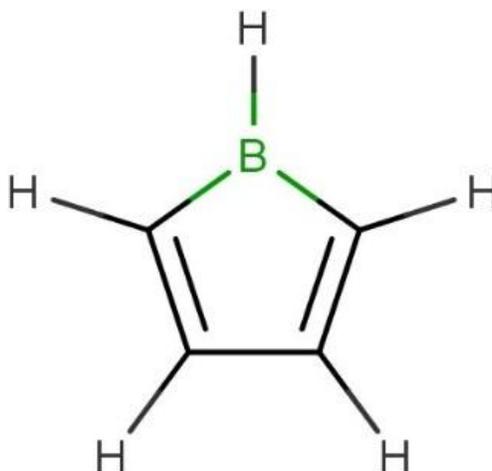


Fig 1.4 Molécula de 1-H Borol, Molécula antiaromatica de gran reactividad

1.3. Acidez de Lewis en compuestos π organoborados.

El origen de estas propiedades únicas que exhiben los compuestos π conjugados organoborados, tiene origen en una característica intrínseca del boro conocida como acidez de Lewis. Dado que la configuración electrónica del boro es $1s^2, 2s^2, 2p^1$, se ve claramente que al tener tres electrones en su último nivel (de valencia), es capaz de formar tres enlaces covalentes con otros átomos, para ello, dos de sus orbitales p , tanto el ocupado como el vacío se deben combinar con el orbitals del mismo nivel para dar origen a una hibridación sp^2 , luego de que esto ocurre, queda un orbital p remanente vacío. Según la regla enunciada por Gilbert Newton Lewis, conocida popularmente como la regla del octeto, cuando átomos de un elemento se enlazan a otros, estos elementos tienden a formar un número de enlaces tal que su capa más externa (nivel de valencia) quede completamente llena puesto que su estabilidad se incrementa respecto a la del estado atómico. En este caso, para el boro, por ser un elemento que pertenece al segundo grupo de la tabla periódica, el número de electrones

necesarios para llenar el nivel de valencia, es igual a ocho, en consecuencia a ello, el boro no solo establece tres enlaces con otros átomos, sino que también tiene la tendencia a atacar a otras especies químicas ricas en electrones no compartidos en enlaces, por ejemplo, especies como el amoníaco, las aminas y algunos aniones para formar un enlace covalente coordinado, como se muestra en la **fig. 1.5**.

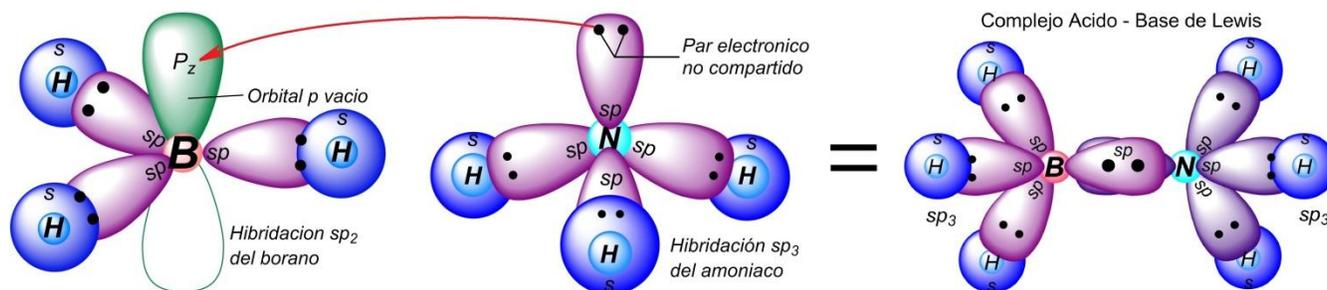


Fig. 1.5. Muestra el orbital p vacío del boro en los compuestos derivados del borano, que da origen a su comportamiento de ácido de Lewis (Electrófilo), en estas instancias, los boranos poseen una hibridación sp^2 , mientras que el amoníaco y sus derivados como las aminas, poseen una hibridación sp^3 , y precisamente, es en uno de sus orbitales sp^3 que el amoníaco ubica su par no compartido. Al interactuar el orbital p_z vacío del boro en el borano con el par no compartido del nitrógeno en el amoníaco, se forma un enlace simple, por lo que el boro, al formar ahora cuatro enlaces, se ve forzado a adoptar una geometría tetraédrica y por ello su hibridación cambia a sp^3 . (Elaboración propia)

Básicamente, en el caso de una molécula que posee un par electrónico no compartido, se hace referencia a electrones pertenecientes al orbital molecular de mayor energía, HOMO; mientras que, un orbital no ocupado, se relaciona a orbitales antienlazantes y el primero de ellos, el orbital LUMO. En este orden de ideas, se asocia a especies electrodonantes tipo base de Lewis un orbital molecular HOMO con al menos un par electrónico no compartido, mientras que a los ácidos de Lewis se les asocia su naturaleza electrofílica a las propiedades del orbital LUMO. Por esta razón, la reactividad de los ácidos y bases de Lewis y la formación de complejos ácido base se puede describir en términos de una interacción entre el orbital HOMO de la base de Lewis y el orbital LUMO del ácido de Lewis. Entre la familia de los ácidos de Lewis, se pueden encontrar especies químicas como: los cationes alcalinos como Li^+ , Na^+ , K^+ , cationes metálicos Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} . En el otro extremo, como bases de Lewis están incluidas las especies nucleofílicas el Amoníaco (NH_3), las Aminas (RNH_2), iones no metálicos F^- , OH^- , SO_4^{2-} [13].

De regreso al átomo de boro y sus propiedades, su orbital p vacío, en presencia de un sistema π conjugado, interacciona con dicho sistema solapándose con los orbitales p de los átomos de carbono adyacentes al átomo de boro, extendiendo así el alcance del sistema π alrededor de esa región de la molécula **fig 1.6**. Dicha capacidad de “fundirse” dentro de la molécula dándole continuidad al sistema π conjugado a través del punto de su ubicación, sumado a sus características como ácido de Lewis, son las cualidades que le confieren a los materiales organoborados π conjugados el potencial de aplicación como sensores y como transistores de efecto orgánicos (OFET). [27, 28, 29, 30].

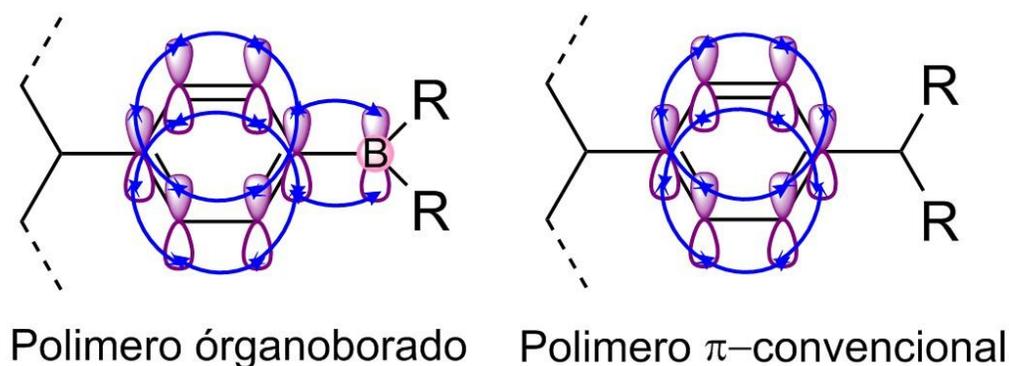


Fig.1.6. esquematiza dos segmentos de polímeros conjugados, a la derecha, un fragmento de un polímero organoborado y a la izquierda, un fragmento de un polímero π conjugado convencional. En el lado izquierdo, se puede observar como el orbital p vacío del boro le confiere la capacidad de solaparse con los orbitales p de los átomos de carbono que conforman un sistema π conjugado, de esta manera, el átomo de boro extiende dicho sistema conjugado alrededor de sí mismo, mientras que en el lado derecho, se observa que el sistema π conjugado se limita solo al anillo de benceno. (*Elaboración propia*)

1.4. Teoría del funcional de densidad, (DFT) como herramienta computacional.

En la actualidad, vivimos en una época llena de recursos informáticos que dan la apariencia de ser ilimitados y hasta exóticos. En el caso de las ciencias, la informática no le es indiferente, de hecho, son dos ramas de la ciencia las que se han dado la mano para salir adelante concomitantemente. Por el lado de la informática se tiene el desarrollo de algoritmos, aplicaciones y programas que simplifican la tarea de elaborar cálculos, que a lápiz y papel

podrían, llegar a ser infinitos; mientras que del lado de la ciencia, se estudian materiales que pueden llegar a ser aplicados en dispositivos electrónicos que logran que cálculos extensos puedan ser resueltos en un tiempo razonable. Tal es el caso de los procesadores y dispositivos de almacenamiento de datos masivos, los cuales se prestan para simular nuevos materiales que potencien dichas aplicaciones.

En el caso de la química y física computacional aplicada a la ciencia de materiales, se encuentran técnicas que van desde las probabilísticas, como el método de Montecarlo, hasta métodos computacionales que realizan cálculos cuánticos utilizando cientos de funciones y niveles teóricos altos como los métodos ab-Initio. Consecuentemente, es la complejidad de los mismos cálculos los que terminan poniendo a prueba la capacidad de un equipo, cálculos sencillos podrán ser hechos por equipos sencillos, mientras que los más elaborados, requerirán de equipos sofisticados. Es en este punto donde el concepto “Costo Computacional” cobra importancia, y qué tan apropiado es un equipo o un método, se determina por la concordancia de sus predicciones con los datos experimentales, es decir, es más adecuado para un cálculo, un equipo sencillo donde puede correr un método sencillo que hace uso de un corto tiempo para la tarea, que un equipo sofisticado diseñado para métodos complejos que invierte en la tarea largos periodos de tiempo, y que al final, predicen valores muy semejantes unos a los otros. Este es el caso de la teoría del funcional de densidad o en inglés, density functional theory, (DFT), en donde un concepto, aparentemente sencillo, aparece para hacer de, las ya existentes herramientas computacionales, recursos más versátiles, prácticos y de uso popular en el ámbito de la ciencia. La DFT primero atravesó una fase de desarrollo teórico y prueba antes de ser aplicada ampliamente en los laboratorios, que se remonta a los años 60's, pero solo fue hasta la década de los noventa en cuando empezó a revolucionar la investigación en la química en campos como en la reactividad de sustancias, estudio de proteínas y enzimas, diseño de fármacos, estudios de la biología a nivel celular, análisis espectroscópicos, y por supuesto, la ciencia de los materiales. Su éxito, radica principalmente en que reduce notablemente los costos computacionales con relación a los pesados métodos Ab-Initio, basados en funciones de onda, logrando predecir con un alto grado de concordancia con las mediciones experimentales toda una variedad de sistemas, desde simples moléculas en estado gaseoso, hasta capas de polímeros depositados en estado sólido, pasando por sistemas líquidos en soluciones como los biológicos [31].

La DFT tiene orígenes en el modelo de Thomas – Fermi de 1927 de un gas homogéneo de electrones, el cual fue desarrollado de manera semiclasica como un problema de muchos cuerpos, parte de una teoría de estructura electrónica aproximada a la distribución electrónica en los átomos. En este modelo, la estructura electrónica está formulada en términos de la densidad electrónica y posee validez únicamente en el límite en el que la carga nuclear tiende a infinito. Sin embargo, en la naturaleza atómica pocos sistemas se aproximan a este nivel de idealismo, por ello en 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn, introducen un nuevo modelo basado en la teoría de Thomas – Fermi, esta vez proponiendo un modelo de gas de electrones no homogéneo donde la densidad electrónica juega un papel central, en el cual, el sistema de electrones tiene un tratamiento similar al de un fluido clásico [32]. Este planteamiento de un gas electrónico no homogéneo se establece que la densidad electrónica es una variable básica y se demuestra que para la energía del estado base de cada posible sistema, existe una única densidad electrónica a través de la cual dicha energía queda determinada. Cabe aclarar que la densidad electrónica es de hecho una función espacial, por tanto, la energía del estado es una función de la función de la densidad electrónica, es decir, la energía del estado base es un **“funcional”** de la densidad electrónica [33].

De manera similar, demuestra que para cada distribución espacial de la densidad electrónica existe un único arreglo nuclear correspondiente a dicha densidad, por tanto, la densidad electrónica determina el potencial externo y, al igual que la energía, el potencial externo también es un funcional de la densidad electrónica. Para completar el esquema del sistema molecular, con la misma densidad, se puede calcular el número de partículas cargadas vía normalización como se muestra en la ecuación 1.1. Una vez se conoce el número de partículas y las características del potencial externo, se puede determinar el hamiltoniano de Born – Oppenheimer que determina la energía del sistema desde una perspectiva clásica, como se muestra en la ecuación 1.2. Este principio se simplifica de manera esquemática en la fig. 1.7. [31, 34].

$$\int \rho(r)dr = N \quad \text{Ec. 1. 1.}$$

Ec 1.1. Normalización probabilística que enuncia que la integral de la densidad electrónica efectuada sobre todo el espacio, es igual al número total de electrones que componen el sistema.

$$H_{OP} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^N \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B < A}^n \sum_A^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Ec. 1. 2.}$$

Ec 1.2. Hamiltoniano de Born – Oppenheimer, el cual describe un sistema atómico desde el punto de vista clásico, la primera sumatoria simboliza la energía cinética total de todos los electrones que componen el sistema. El segundo término es el potencial generado por los núcleos que actúa sobre los electrones, donde Z_A es el número atómico de cada uno de los átomos presentes en la molécula y r_{iA} es la distancia núcleo electrón. El tercer término simboliza el potencial de repulsión electrón – electrón, donde r_{ij} es la distancia electrón – electrón. El cuarto simboliza la energía de repulsión núcleo – núcleo, donde R_{AB} simboliza la distancia núcleo – núcleo. Los índices de la sumatoria i, j corren sobre los electrones, mientras que A, B corre sobre los núcleos.

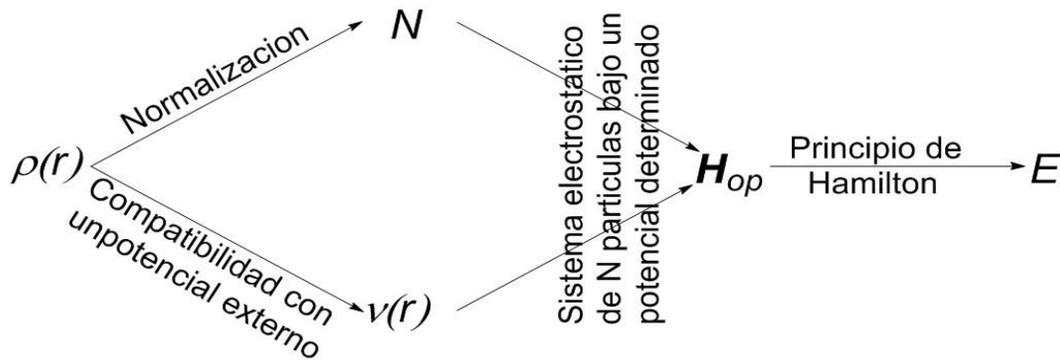


Fig 1.7. Planteamiento básico de la teoría del funcional de densidad DFT (Adaptado de [31])

Sin embargo, para llegar a cálculos más precisos, es necesario considerar una mayor cantidad de interacciones físicas, para ello se requiere ir más a fondo con el modelo de gas no homogéneo de electrones, para el cual Hohenberg y Kohn demostraron que la energía viene dada como:

$$E = \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + G[\rho] \quad \text{Ec. 1. 3}$$

Donde $v(r)$ es el potencial externo debido a los núcleos atómicos, por tanto la primera integral representa la energía de la interacción electrón núcleo, la segunda integral representa la interacción de la densidad electrónica en un punto con el resto de la densidad electrónica, lo que es equivalente a la interacción electrón – electrón. $G[\rho]$, por otro lado es una función universal de la densidad que envuelve un término $T_s[\rho]$ correspondiente a la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con la densidad $\rho(r)$, y un término $E_{ic}[\rho]$ correspondiente a la energía de intercambio y correlación del sistema interactuante con la

densidad $\rho(r)$. Dicha energía de correlación envuelve los fenómenos cuánticos relacionados con la permutación de partículas y sus estados. De esta manera, $G[\rho]$ toma la forma:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{ic}[\rho] \quad \text{Ec. 1.4}$$

Y a su vez, $E_{ic}[\rho]$ tiene la forma:

$$E_{ic}[\rho] = \int \rho(r) v_{ic}(\rho(r)) dr \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde v_{ic} es la energía de intercambio y correlación por electrón para un gas de electrones uniforme de densidad $\rho(r)$ [35].

Ahora, para hallar la densidad electrónica óptima del sistema, se tiene que considerar que dicha densidad electrónica debe minimizar la energía del estado base. A partir de ello tenemos que

$$\delta[E - \mu\rho(r)] = 0 \quad \text{Ec. 1.6}$$

De la cual se obtiene:

$$v(r) + \frac{\delta G_{HK}}{\delta \rho(r)} = \mu \quad \text{Ec 1.7}$$

Donde G_{KH} es el funcional de Hohenberg y Kohn, el cual contiene la suma del funcional energía cinética $T[\rho]$, el funcional equivalente a la energía de la interacción electrón – electrón $E_{ee}[\rho]$ y la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$. Por otro lado μ es el multiplicador de Lagrange que optimiza la energía del sistema y su interpretación física es el equivalente al aporte al potencial químico por parte del potencial de intercambio y correlación del gas uniforme de electrones de densidad ρ . [35].

Ahora, para garantizar que la energía del sistema hallada sea la que minimice la energía del funcional energía total, se acudirá a las ecuaciones de Kohn y Sham, quienes demostraron que hallar la densidad electrónica adecuada se necesita cambiar de enfoque, pasar de un problema de muchos cuerpos a muchos problemas de un solo cuerpo, en este caso dar

solución a la ecuación de Schrödinger para un solo electrón. Por tanto, la energía de dicho electrón individual se describe como:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{ic}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{Ec. 1.8}$$

Donde ψ_i y ε_i son la función de onda y la energía del electrón libre, mientras que V_H es el potencial conocido como potencial de Hartree, el cual no solo tiene en cuenta la interacción coulombiana de la repulsión electrón- electrón, sino también la auto interacción de un electrón con su propio campo. Dicho potencial toma la forma:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad \text{Ec. 1.9}$$

Y $V_{ic}(r)$ es el potencial de intercambio y correlación que se define como la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación $E_{ic}(r)$

$$V_{ic}(r) = \frac{\delta E_{ic}(r)}{\delta n(r)} \quad \text{Ec. 1.10}$$

Hasta este punto, todo parece ser repetitivo con lo antes visto con lo anteriormente visto acerca del teorema de Hohenberg y Kohn, irónicamente, el proceso para resolver las ecuaciones de Kohn – Sham requiere de sucesivos ciclos de iteración, ya que, para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es necesario definir el potencial de Hartree y a su vez, para definir el potencial de Hartree es necesario conocer la intensidad electrónica, pero para conocer la intensidad electrónica, es necesario haber resuelto las ecuaciones de Kohn-Sham [33]. Por tal motivo, para romper este círculo vicioso es útil disponer de un método autoconsistente que permita llegar a una solución a partir de una función de prueba. Dicho método se puede resumir en los siguientes cuatro pasos:

- 1) Proponer intuitivamente una función de prueba para la densidad electrónica, $\rho_t(r)$
- 2) Resolver las ecuaciones de Kohn – Sham usando la función de prueba y hallar las funciones de onda $\psi_i(r)$ del electrón libre para cada una de las partículas del sistema.

- 3) Con las funciones de onda anteriormente halladas, calcular la densidad electrónica a partir de

$$\rho_{KS}(r) = 2 \sum_{i=1} \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad \text{Ec. 1. 11}$$

- 4) Comparar la densidad electrónica calculada en el paso (3) con la densidad electrónica usada en el paso (1). Cuando ambas densidades son iguales, se asume que es la densidad correspondiente al estado base, por lo contrario, la densidad electrónica debe ser modificada de alguna manera, una vez realizada la modificación, se repite el proceso desde el paso (2) tantas veces sea necesario para obtener dos densidades electrónicas idénticas. Una vez ambas densidades convergen a una misma función, se asume que esa función es la que pertenece al estado base y es aquella que minimiza su energía [33].

Hasta este punto solo se ha tratado la teoría del funcional de densidad como método matemático para realizar cálculos en sistemas atómicos y moleculares, también de las ecuaciones de Kohn – Sham como procedimiento intermedio para calcular la densidad electrónica vía iteración, para luego calcular la energía del estado base mediante el primer teorema de Hohenberg y Kohn. Sin embargo, en todo este tiempo se ha omitido entrar en detalles del ya mencionado término energía de intercambio y correlación o **funcional de intercambio y correlación** electrónica E_{ic} , el cual debe ser especificado para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y calcular la energía del estado base. A pesar de que existe poca información acerca de sus características y forma matemática, el funcional de intercambio y correlación puede ser obtenido de manera exacta para el caso de un gas de electrones uniforme, o sea, un sistema para el cual la densidad electrónica $\rho(r)$ es constante en todos los puntos del espacio. Tomando ventaja del funcional de intercambio del sistema uniforme, se fija el potencial de intercambio y correlación del sistema no uniforme como el potencial de intercambio y correlación del sistema homogéneo para una densidad electrónica dada en una determinada posición, así:

$$V_{xc}(r) = V_{xc}^{Gas}[\rho(r)] \quad \text{Ec. 1. 12}$$

Al usarse la densidad electrónica punto a punto, en realidad se está usando una densidad local, por este motivo esta forma de derivar el potencial de intercambio y correlación recibe el nombre de aproximación de densidad local o LDA por sus siglas en inglés. A pesar de todo, esta aproximación no conlleva a una solución exacta de la ecuación de Schrödinger ya que no es el potencial de intercambio y correlación exacta, lo cual se traduce en limitaciones a la hora

de describir sistemas reales. Aunque funcionales de intercambio basados en la aproximación LDA pueden predecir resultados con buena concordancia en relación a los datos experimentales para sistemas cristalinos, cuando se trata de sistemas moleculares individuales, surgen complicaciones, por tal motivo existen otras aproximaciones en las cuales se enfatiza que *la densidades electrónicas reales no son uniformes*, por tal motivo, además de incluir información correspondiente a la densidad local, también es necesario incluir información respecto a la dirección en la que la densidad más rápido varia, el gradiente de la densidad electrónica. Esta nueva forma de construir el funcional de intercambio y correlación recibe el nombre de aproximación de gradiente generalizado o GGA por sus siglas en inglés y toma la forma: [33]

$$V_{xc}^{GGA} = V_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad \text{Ec. 1. 13}$$

A este grupo de funcionales pertenecen el funcional de Perdew – Wang 91 (PW91) y el de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Es bastante común asumir que por el hecho de que los funcionales GGA incluyen más información física del sistema son más precisos que los LDA. Esto no es del todo correcto, todo depende de las características del sistema que se esté modelando. Por ejemplo, cuando se trata de cálculos sobre materiales que contienen metales de transición, la aproximación LDA es mucho más adecuada para la tarea que los funcionales de la aproximación GGA.

Existen otros funcionales que también hacen parte de la aproximación GGA en los cuales los cuales hacen uso del laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2\rho(r)$, el cual, en la práctica equivale a la energía cinética de los orbitales de Kohn – Sham, así:

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{Estados} \\ \text{ocupados}}} |\nabla\varphi_i(r)|^2 \quad \text{Ec. 1. 14}$$

Donde $\varphi_i(r)$ es un orbital de Kohn – Sham. Esta clase de funcionales GGA reciben el nombre de meta – GGA, el funcional de Tao – Perdew – Staroverov – Scuserria (TPSS) es un ejemplo de ellos.

Por último, el tercer grupo de funcionales tipo GGA, de los más usados en los cálculos químico – cuánticos, usa la energía de intercambio exacta obtenida a partir de la densidad de energía de intercambio y la combina con un funcional con un funcional de intercambio GGA. Esta nueva clase de funcionales reciben el nombre de Hyper – GGA, donde la energía exacta de intercambio es calculada como: [33]

$$E^{Intercambio} = \frac{1}{2\rho(r)} \int \frac{\left| \sum_{\text{Estados ocupados}} \varphi_i^*(r') \varphi_i(r) \right|^2}{|r - r'|} d^3r' \quad \text{Ec. 1.15}$$

A este grupo de funcionales pertenecen el funcional de Becke de parámetro 3 de Lee – Yang – Parr o B3LYP y el B3PW91, donde el B3LYP es por mucho el funcional más usado en cálculos químico – cuánticos. Este funcional tiene la forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_i)E_i^{LSDA} + a_0E_i^{Exacto} + a_iE_i^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad \text{Ec. 1.16}$$

Donde a_0 , a_i y a_c representan los tres parámetros antes mencionados que toman los valores de 0.20,

0.72 y 0.81 respectivamente. E_i^{Exacto} es la energía de intercambio calculada mediante la **Ec. 1.15**. E_i^{LSDA} es el funcional de intercambio perteneciente a la aproximación de densidad de spin local, que viene dado por:

$$E_i^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[(\rho^\alpha(r))^{4/3} + (\rho^\beta(r))^{4/3} \right] dr \quad \text{Ec. 1.17.}$$

Donde los superíndices α y β indican los dos posibles números de spin.

E_i^{B88} es el funcional de intercambio de Becke de 1988 que viene dado como:

$$E_i^{B88} = E_i^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_b} dr \quad \text{Ec. 1.18}$$

Donde $\chi_\sigma \equiv |\nabla\rho^\alpha|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} x = \ln [x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, b es un parámetro empírico cuyo valor es 0.0042 umas y χ son orbitales de spin provenientes del método de Hartree – Fock

Para finalizar, E_c^{VWN} es el equivalente LSDA de un funcional de correlación de manera separada del funcional de intercambio, mientras que E_c^{LYP} es un funcional de correlación de gradiente corregido obtenido de manera similar al PW91 en la **Ec. 1.13** [36].

De igual importancia a los métodos teóricos que describen un sistema, es el método matemático que hace posible darle solución a todo este conjunto de ecuaciones físicas. En cuanto a DFT se refiere, obligatoriamente, se tiene que hablar, por historia y por ser el software que dio origen a otros paquetes computacionales, de Gaussian y su método aproximado para describir funciones de alto grado de precisión por medio de una combinación lineal de funciones auxiliares con características similares a las originales, esta combinación de funciones, es de hecho un conjunto de las mismas que recibe el nombre de *conjunto base de funciones*, o *Basis Set*. Este planteamiento dio una solución matemática de manera sencilla en cuanto a procedimientos computacionales, pero sacrificando muy poco en cuanto a precisión. Para ilustrar de una manera rápida como se dan estos cálculos, consideremos en primera instancia un orbital atómico y el tipo de ecuaciones que lo describen. Dicho orbital tienen la forma:

$$\chi_{\zeta,nlm}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad \text{Ec. 1. 10}$$

En la cual, N es una constante de normalización, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos descritos por los polinomios de Legendre, y ζ es una constante relacionada con la carga efectiva nuclear y los efectos de las capas de electrones sobre ella. Este tipo de funciones son conocidas como funciones tipo Slater, para este caso, orbital tipo Slater (STO). La ventaja de las funciones tipo Slater, son sus predicciones altamente precisas, pero su desventaja, es que no son aplicables en sistemas de muchos átomos debido a que ciertos cálculos integrales que contienen este tipo de funciones, no pueden ser llevados a cabo de manera analítica. Por otro lado, este tipo de funciones es bastante usado en sistemas atómicos y diatómicos en donde una alta precisión es necesaria y los mencionados cálculos integrales pueden ser omitidos. En respuesta a estas limitaciones, una STO es descrita como una combinación lineal de cierto

número de funciones gaussianas u orbitales tipo gaussiano (GTO's), entonces, cada función necesaria para dicha tarea, toma la forma:

$$\chi_{\zeta,nlm}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad \text{Ec. 1.11}$$

STO's y GTO's difieren en su comportamiento en los caso en los que $r \rightarrow 0$ y $r \rightarrow \infty$. Para el primer caso, una STO muestra un corte brusco con el eje vertical, mientras que una GTO varía suavemente, en el segundo caso, se observa que la STO decae más lentamente en comparación a la GTO. Por esta razón se hace necesario utilizar un gran número de GTO's, de tal manera que su combinación se adapte lo mejor posible a la STO original [38, 37].

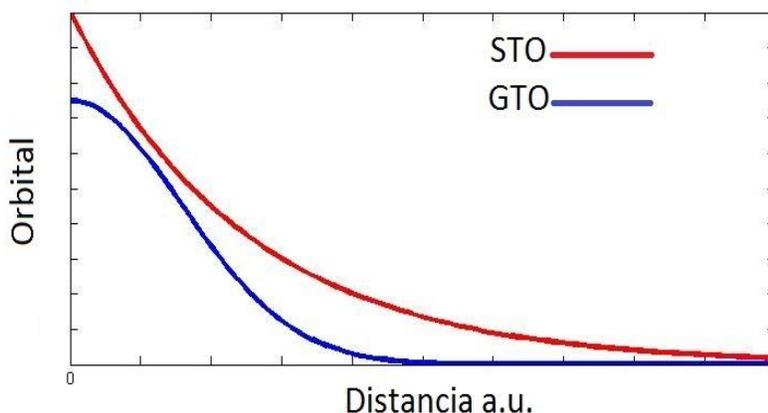


Fig 1.8 Muestra las diferencias topológicas entre STO's y GTO's. El método empleado toma cierto número de GTO's y los combina linealmente hasta que dichas GTO's se adapten lo máximo posible a la forma de un STO. Estas mismas topologías, hacen que sea bastante complicado que una combinación de GTO's describa perfectamente una STO a medida que r tiende a cero, como a infinito, por ello, este método no es adecuado para describir un orbital en las cercanías del núcleo, ni a distancias largas respecto al mismo. (*Elaboración propia*)

Un ajuste exacto a una STO requeriría de un número infinito de GTO's, lo cual, es imposible a la hora de hablar de cálculos llevados a la práctica, además de que un número grande de GTO's requerirá de un poder computacional proporcional a tal número de funciones auxiliares, es por ello que en este punto es necesario evaluar la precisión a la cual se desea llegar, en función del costo computacional.

Con el fin de hacer más eficiente este proceso, se debe cumplir con un criterio fundamental, para un grado de precisión determinado, las STO's debe ser descrita con el menor número de

GTO's posible, de tal manera que la mayor precisión posible sea garantizada. A cada conjunto GTO's que satisfacen lo anterior, se le conoce como un Basis Set contraído [37, 38].

Dicho Basis Set contraído también contiene un número de GTO's determinado para un fin específico, como describir los orbitales de las capas internas (core orbitals), la parte interna de los orbitales de valencia y la parte externa de los orbitales de valencia. Esta asignación específica de tareas es indispensable, ya que los fenómenos que ocurren en los orbitales más externos son precisamente los de interés químico, este sistema de partición del Basis Set tiene como objetivo garantizar que un número adecuado de GTO's sean empleados en la descripción de los orbitales del valencia, evitando que un número innecesario de GTO's sean empleados en los orbitales tipo core, los cuales, químicamente, pueden considerarse como orbitales inertes. A este sistema de asignación de orbitales se le conoce como conjunto base de partición de valencia o Split Valence Basis Set [37, 38].

Ahora bien, es necesario, no solamente enfocarse en el número de funciones, sino también en la forma de las mismas. Una función que describe un orbital, se puede ver como una función compuesta por una parte radial y una polar, la parte radial está asociada con la distancia de un electrón al núcleo, mientras que la parte polar, está asociada con el momento angular de dicha partícula. De tales funciones en las que el momento angular está asociado, se pueden derivar funciones que tienen el objetivo de moldear y afinar un orbital atómico, estas funciones son conocidas dentro de esta teoría como funciones polarizadas (el término "polarizada" no implica que estén asociadas con la polarización de la molécula, sino que deriva del tipo de coordenadas, las polares), consisten en introducir funciones que poseen las formas de los orbitales s, p, d, f , etc, con el fin de mejorar la descripción de un enlace. Por ejemplo, se dice que a un orbital s se le introducen funciones con la forma de un orbital p con el fin de polarizar a s dentro de p , y se introducen funciones con la forma de un orbital d para polarizar un orbital p dentro de uno d [37, 38].

Por último, se tiene un procedimiento el cual consiste en duplicar, triplicar, cuadruplicar, etc., el número de funciones que describen un orbital, una de estas nuevas copias, poseerá exponentes y coeficientes grandes, los cuales generaran funciones estrechas que decaerán velozmente, este tipo de funciones pueden ser destinadas a describir enlaces σ en átomos pesados (diferentes del hidrogeno), mientras que, las copias restantes de estas funciones,

pueden adoptar exponentes pequeños, por lo cual decaen más lentamente y se extienden mucho más a lo largo de la coordenada radial. Este tipo de funciones son ideales para describir enlaces π y propiedades que se generan a partir del alejamiento de un electrón respecto al núcleo, como la polarizabilidad, las transiciones electrónicas y los estados excitados. A este tipo de funciones, se les conocen con el nombre de funciones difusas [37, 38].

En este estudio se concibe un estilo de Basis Set conocido como Basis Set estilo Pople, el cual se basa en las ya mencionadas, bases contraídas y de partición de valencia. Este tipo de bases posee un estilo de notación en particular que se puede resumir de la forma: $k - nmlG$, donde k es el número de GTO's no contraídas que participan en la descripción de los orbitales tipo core, el termino nml indica en cuantas funciones los orbitales de valencia están particionados (Split Valence) y cuantas GTO's no contraídas se usan para representar cada uno de ellos. Por ejemplo, en este trabajo se usaron dos tipos de sets, 6-31G y 6-311G, el número 6 en ambos casos, quiere decir que los orbitales core están representados por 6 GTO's no contraídas; de otro lado, en el primero de los casos, al haber 2 números, quiere decir que el orbital de valencia se parte en dos, una porción interna representada por 3GTO's no contraídas y una GTO no contraída para la parte externa del orbital de valencia, para el segundo caso, se tiene que al haber tres números, el orbital de valencia se parte en tres, una triple partición, en donde la más interna se representa por 3 GTO's no contraídas, habiendo también una para la parte media y una para la externa. Antes de la G (de Gaussian), también se suele indicar el número de funciones difusas empleadas, dichas funciones vienen representadas por el signo (+). Un solo signo (+) indica que las funciones difusas han sido duplicadas para los átomos pesados (diferentes al hidrogeno), mientras, que cuando se hace uso de dos signos (+), se hace referencia a que las funciones difusas han sido también aplicadas a los átomos de hidrogeno. Para finalizar, después de la G, se suele notar la participación de las funciones polarizadas p , d , f etc. Por lo que el Basis Set completo empleado en este trabajo, tomaría la forma: 6-311+G (d, p) [37, 38].

Sección 2

Datos computacionales

2.1. Planteamiento.

Como bien se explicó en la **sección 1**, el boro es un elemento químico que exhibe un comportamiento que lo clasifica dentro del grupo de los ácidos de Lewis. Dicho comportamiento se caracteriza por establecer interacciones atractivas sobre otras especies químicas que están cargadas negativamente o que poseen pares electrónicos libres, clasificadas en la categoría de bases de Lewis. En dicha interacción, el boro, como ácido de Lewis, tiene la tendencia a suplir la deficiencia electrónica que posee, mientras que las bases de Lewis se estabilizan al compartir el mencionado exceso de electrones que poseen [13].

El comportamiento del boro tiene origen en su estructura electrónica, la cual trae como consecuencia que, tras establecer tres enlaces covalentes, se preserve uno de sus orbitales p puros como un orbital vacío. Como resultado, la así llamada, regla del octeto obliga al boro a satisfacer su deficiencia electrónica llenando el orbital p vacío de tal manera que su capa electrónica más externa se llene completamente para alcanzar la estabilidad. Desde otra perspectiva, el orbital p vacío del boro crea la posibilidad de establecer un solapamiento de orbitales p cuando el boro se encuentra enlazado a un sistema molecular que también posee un conjunto de orbitales p en las cercanías del boro. Tal es el caso de los semiconductores orgánicos, que al estar formado por abundantes sistemas π conjugados, le generan al boro la posibilidad de que su orbital p se solape con los orbitales p del sistema π circundante; confiriéndole al sistema propiedades y capacidades únicas aprovechables en aplicaciones prácticas como sensores electroconductoros o fluorescentes, amplificadores de señales y dispositivos electroluminiscentes. Tomando ventaja de dichas propiedades químicas del boro,

se ha diseñado un conjunto de estructuras basadas en el 1-H-borol (**fig 1.4**), el cual es una especie altamente reactiva que exhibe una energía de estabilización de resonancia o energía de estabilización aromática que se estima en -9.8eV . [28, 39]

Con base en los anteriores principios, se han diseñado un conjunto de tres moléculas, las cuales son expuestas estructuralmente en la **figura 2.1**, a partir de ellas, se han generado cinco derivados por cada una; esto a partir de un grupo funcional enlazado al boro, de tal manera que este grupo funcional tenga un efecto total sobre la acidez de la molécula, permitiendo así modular esta misma propiedad con el fin de tener control sobre la intensidad de la interacción del boro con la especie electro donante. Al modular la acidez se puede controlar la respuesta de la molécula entera ante la presencia del analito*, tal que la señal de detección** sea buena y a su vez la intensidad de la interacción permita la fácil remoción del analito mismo, mediante métodos simples de separación de sustancias.

*En el caso del presente estudio, el analito se tomó como una molécula de **amoniaco** por ser una especie química que se comporta muy bien como nucleófilo y como electrodonante, además de ser la base de las aminas, sustancias químicas de interés en la detección en varios campos de la química y la biología.

**En la sección 3 la señal de detección se trata de un cambio en la conductividad eléctrica, mientras que en la sección 4 se trata de un cambio en la absorción luminosa

Teniendo en cuenta lo anterior, se tomará en primera instancia como grupo modulador al mismo hidrógeno (**H**) contenido en la molécula original, para luego implementar en el lugar de este, fragmentos de flúor (**F**), Metilo (**Met**), tercbutilo (**Terc**) y Fenilo (**Fen**). Los dos primeros grupos, (**H**) y (**F**) se implementan con el objetivo de manipular vía enlace químico, la capacidad del boro de capturar especies electrodonantes. (**H**) servirá como referencia de la acidez, mientras que (**F**) se implementará con la intención de afectar la fuerza con la que el boro atrae cargas eléctricas de su entorno. Por otro lado, (**Met**) y (**Terc**) se implementan con el fin de crear un efecto estérico que se oponga a la absorción del amoniaco aumentando la distancia de enlace $B - N$. Por último (**Fen**) tendrá un efecto combinado, dado su sistema π , el cual será atraído por el boro, estabilizándolo y haciendo menos ácido, mientras que su gran volumen generará un efecto estereoquímico de repulsión hacia el amoniaco.

Cada molécula y sus derivados contienen dos posiciones en las que se encuentra un átomo de boro, por lo cual cada molécula tiene la posibilidad de absorber hasta dos moléculas de

amoniaco. Cada sistema molecular en el que se encuentre una molécula en ausencia de analitos, se llamara **ácido libre**, mientras que en el caso en el que haya presente una sola molécula de amoniaco, ese estado será conocido como **complejo simple** y consecuentemente para el caso de dos analito presentes, será conocido como **complejo doble**.

En este capítulo el objetivo es evaluar el costo computacional de diferentes basis sets y la desviación entre los resultados que cada uno de ellos predice y poder determinar cuál es el basis set más adecuado para analizar los desempeños de cada molécula como sensor. Dichos basis sets serán: 6-31G, 6-31G (d, p), 6-31+G (d, p) 6-311G (d, p) y 6-311+G (d, p) y los resultados que se analizaran serán los correspondientes a las energías de los orbitales frontera (HOMO, LUMO), el gap de energía de cada molécula, la distancia de enlace $B - N$ y el ángulo de enlace $N - B - R$.

2.2. Análisis preliminares

Como se mencionó previamente en la sección uno, el interés de este estudio gira en torno a los compuestos órganoborados, específicamente los derivados del 1-H-Borol. Este estudio surge a partir del trabajo realizado por A. Irfan Et al, el cual partiendo de una molécula de Diantra[2,3-b:2',3'-f]tieno[3,2-b]tiofeno se analizan diferentes variaciones de esta molécula sustituyendo carbono e hidrógenos por átomos de flúor, nitrógeno, oxígeno y boro en diferentes posiciones [40]. Al hacer un análisis comparativo entre los resultados obtenidos por estos mismos investigadores, se encuentra que a un nivel de teoría de B3LYP y usando un Basis Set de 6-31G (d, p) se observa que la molécula original (no sustituida) posee unos valores de energía para sus orbitales frontera HOMO (-4.89 eV) – LUMO (2.24 eV), mientras que en su derivado boro-sustituido conocido con el nombre IUPAC Diantra[2,3-b:2',3'-f]Borolo[3,2-b]borol, los valores obtenidos por los autores mencionados para los mismos niveles de energía fueron HOMO (-5,20eV) y LUMO (-2,96eV), mientras que con un Basis Set de 6-31+G (d) obtuvieron valores de -5.45eV y -3.23eV respectivamente; con lo que se manifestó una estabilización en los niveles de energía de la segunda molécula respecto a la primera, siendo respaldada aún más dicha afirmación por un cálculo más preciso que se da a medida que se incremente la complejidad del Basis Set. Un resultado de este tipo era de

esperarse, ya que otras investigaciones realizadas específicamente sobre el **1-H-Borol**, afirman que dicho compuesto posee una energía de estabilización resonante, también llamada energía de estabilización aromática, la cual resultó altamente negativa con los valores de -9.8eV y -9.7eV, resultados obtenidos mediante simulación a un nivel de teoría MP2(fc)6-311+G (d, p) y BLYP 6-311G (d, p)//BLYP 6-31G(d) respectivamente. Por ende, los boroles resultan mucho más estables que moléculas como el tiofeno y el furano, las cuales mostraron una energía de estabilización resonante altamente positiva de 0.81eV y 0.67eV respectivamente. [39]. Muestra de ello, según los datos calculados en esta investigación para la Diantra[2,3-b:2',3'-f]Borolo[3,2-b]borol, a un mismo nivel de teoría pero con un Basis Set de 6-311+G(d, p), los valores de las energías de los orbitales frontera son HOMO (-5.52eV) – LUMO (-3.28eV), confirmando así que a medida que se incrementa el tamaño del Basis Set, obtiene un cálculo más exacto, y en este caso, una resultado más negativa. (Ver tablas A.22 y A.23 en el apéndice)

A su vez, otras comparaciones fueron hechas con otros estudios sobre materiales organoborados, como es el caso de los polímeros orgánicos derivados del borano, particularmente en estudios en los cuales se encontraron datos experimentales que a su vez fueron replicados mediante la simulación en DFT con el uso de los basis sets ya establecidos. Tal es el caso del estudio hecho por A. Sundararaman et al., en la rama de los politiofenos diborilados, el cual consistió en un par de moléculas usadas como sensores de piridinas que se fijaban al átomo de boro mediante la formación de complejos ácido – base de Lewis [41]. Para dicho estudio se obtuvo que **el valor experimental de la distancia de enlace** entre el boro y el nitrógeno de la piridina mediante técnicas de rayos x, fue de **1.624 Å**. En el presente estudio se reprodujo la molécula en cuestión y se realizaron los cálculos pertinentes para estimar a distancia *B – N* empleando un **funcional B3LYP** e implementando un set **6-31G (d)** para lo cual se obtuvo una distancia de **1.673 Å**, con la que podemos obtener porcentaje de error del **3.02%** respecto a los valores obtenidos experimentalmente. Consecuentemente, en este mismo estudio se realizó un incremento del basis set para correr nuevamente los mismos cálculos y se implementó un **6-311G (d, p)** con el cual se obtuvo que la distancia de enlace *B – N* es de **1.670 Å** a la cual le corresponde un porcentaje de error respecto a la medición experimental de **2.83%**. Por lo que se observa que al incrementar en número de funciones

usadas por parte del basis set se logra un buen acercamiento a las mediciones obtenidas experimentalmente, aunque, notoriamente ambas predicciones están muy cerca una a la otra. De acá surge la necesidad de realizar un balance de los costos computacionales en los que el dilema gira en torno a la precisión y la concordancia con los resultados experimentales y tiempo computacional del cálculo. (Ver tabla A.21 en el apéndice)

Según los conceptos de los semiconductores introducidos en la **sección 1**, existe en el mismo sistema un nivel de energía tal que el orbital molecular más alto ocupado, dista en cierto valor de energía del siguiente nivel, para el cual, su orbital molecular se encuentra desocupado, a este nivel se le conoce con el nombre de LUMO. A esa separación energética entre estos dos orbitales, conocidos como orbitales frontera, se le conoce como gap (brecha) de energía, la cual, para un semiconductor típico inorgánico, es de alrededor de 1eV, mientras que para un semiconductor orgánico, se espera que dicho gap se encuentre entre 1.5eV – 3eV [1, 19]. El resultado esperado, es que a medida que se agregan las moléculas de amoníaco, el gap de energía manifestará un cambio, es decir, cuando se pasa del estado de ácido al estado de complejo simple el gap de energía aumentará o disminuirá en cierta medida; un cambio aún más significativo se esperará ver en el gap cuando se pase del estado de ácido libre al estado de complejo doble.

De tal manera que se facilite la remoción del analito fijado al ácido, se preferirá que la distancia $B - N$ sea la mayor posible observada en cada uno de los complejos analizados. Consecuentemente, el detector ideal será aquel que favorezca la mayor distancia de enlace posible y la mayor variación del Gap de energía entre el ácido libre y sus complejos.

2.3 Moléculas diseñadas

En principio, cualquier especie química electro-suficiente podría ser detectada por este tipo de material, como muy frecuentemente se ve en la literatura que ocurre con sustancias como el ion fluoruro F^- y el ion cianuro CN^- [23, 24, 28, 29, 30]. Por simplicidad, del análisis y con el fin de que la molécula sensor adquiriera la posibilidad de una potencial aplicación dirigida hacia a una familia de especies químicas en particular, se ha tomado como analito a la molécula de amoníaco, con miras hacia la detección de pequeñas moléculas electrodonantes y posiblemente también aminas

Tomando el estudio antes mencionado de A. Irfan et al. [40], se escogió una de los derivados estudiados en dicho artículo conocido como Diantra[2,3-b:2',3'-f]Borolo[3,2-b]borol, a partir de esta molécula se obtuvo la primera familia de derivados para analizar su potencial uso como sensor.

Con el fin de tener una cantidad suficiente de sistemas a analizar, se han diseñado otras moléculas que igualmente cumplen con las especificaciones fundamentales de los OSC's, principalmente, ser sistemas π altamente conjugados, se ha también diseñado la molécula de 2-[(E)-2-feniletetil]-5-[5-[(E)-2-feniletetil] borol-2-il]borol, la cual, si bien no posee unas regiones dominadas por aromaticidad, de igual manera es una especie altamente conjugada. Por último, volviendo al diseño con estructuras aromáticas, se tiene una última molécula basada en fenantreno que recibe el nombre de Difenantro[9,10-l:2',3'-f]borolo[3,2-b]borol. A partir de estas tres moléculas generamos derivados usando los grupos hidrogeno, flúor, metilo, tercbutilo y fenilo para un total de quince moléculas **fig. 2.1** con potencial aplicación en el campo de los sensores químicos.

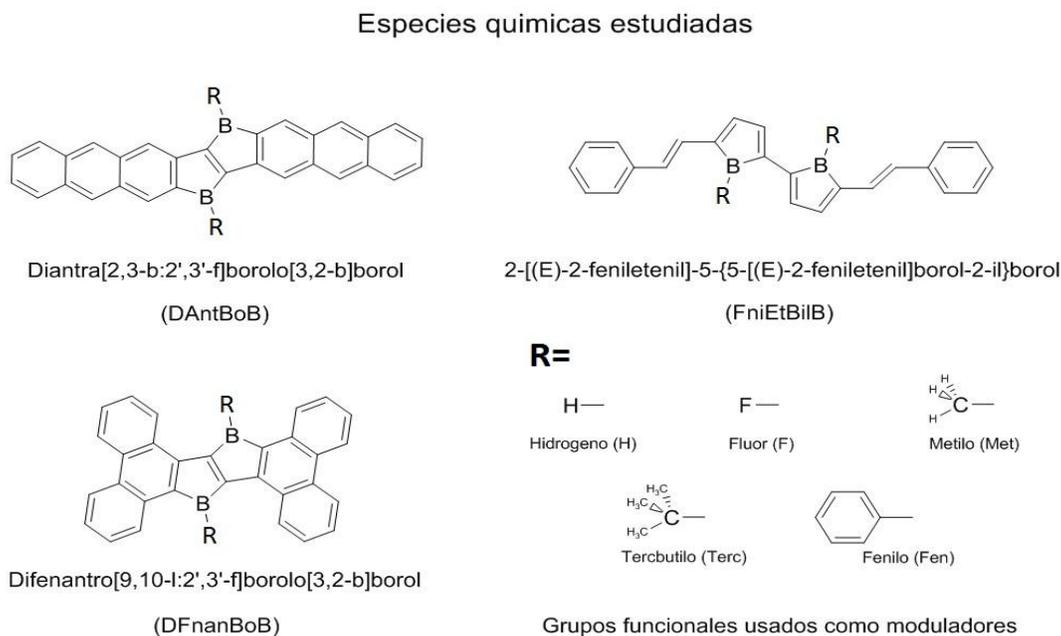


Fig 2.1a Estructuras químicas de los OSC's diseñadas como prospecto a la aplicación de sensores de moléculas electrodonantes, basados en el principio de acidez de Lewis. Debajo de cada nombre hay una pequeña abreviación que se usará a lo largo del documento. Al lado inferior izquierdo, los grupos funcionales que serán usados como moduladores de la acidez del boro con el fin de observar diferentes cambios en la respuesta de la molécula sensor en la medida que estas sutiles variaciones son efectuadas. (*Elaboracion propia*)

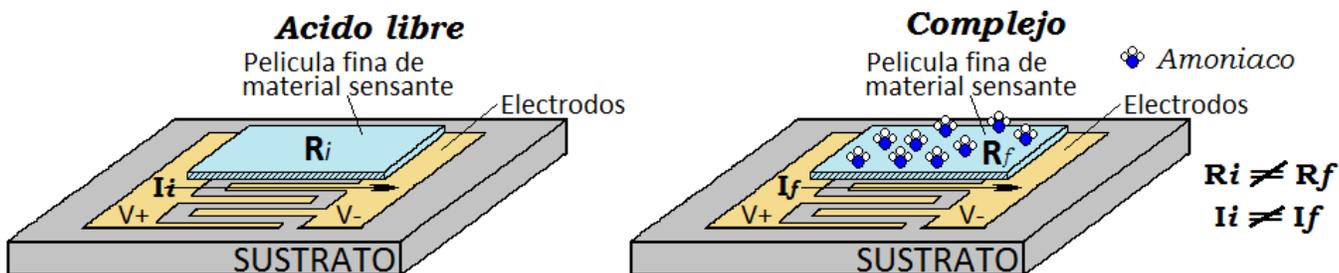


Fig 2.1b Bosquejo de un típico sensor químico de partículas en estado gaseoso, en el que la película de material sensante está diseñada a base de los OSC's descritos en la **figura 2.1a**, donde se espera observar un cambio en la corriente conducida entre los electrodos después de haberse absorbido moléculas de amoniaco. (Adaptado de [12].)

A continuación, las imágenes tridimensionales obtenidas con el método implementado en los cálculos de cada una de las moléculas estudiadas, sus derivadas y los complejos que forman:

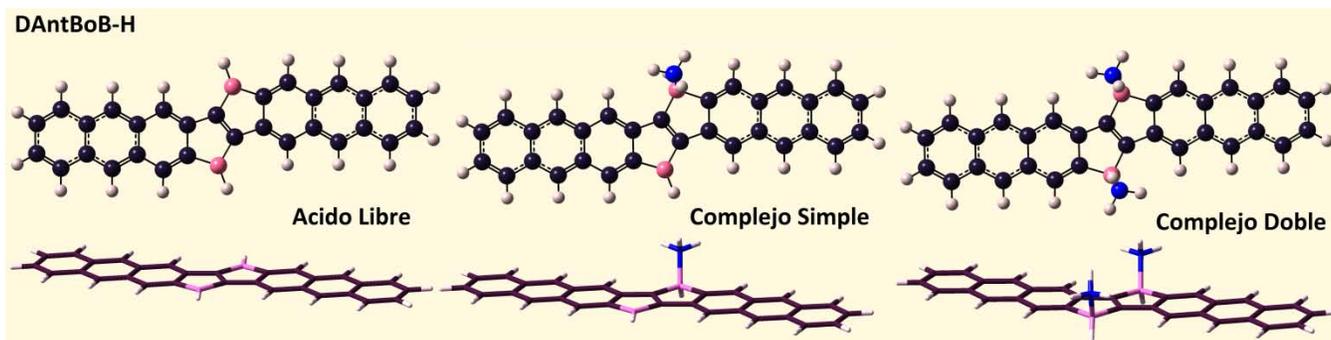


Fig 2.2 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DAntBoB – H** optimizada por el Software Gaussian 09. Aquí se muestra el ácido libre, complejo simple y complejo doble, como también los cambios conformacionales que sufre la molécula tras la adición de moléculas de amoniaco. Es clave **el cambio de simetría del átomo boro** y la **ligera pérdida de planaridad** del esqueleto central de la molécula de DAntBoB

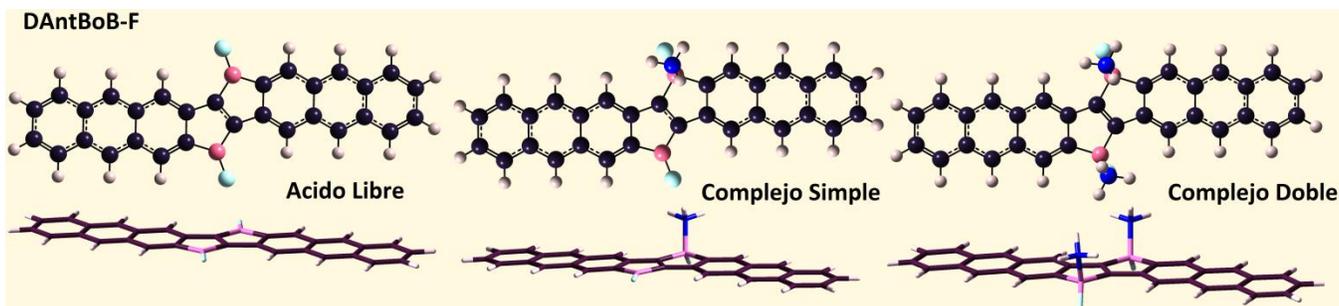


Fig 2.3 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DAntBoB – F** optimizada por el Software Gaussian 09. Aquí se muestra el ácido libre, complejo simple y complejo doble, como también los cambios conformacionales que sufre la molécula tras la adición de moléculas de amoniaco. Es clave la **resistencia del flúor al cambio de simetría del boro** y la **escasa pérdida de planaridad** del esqueleto central de la molécula de DAntBoB

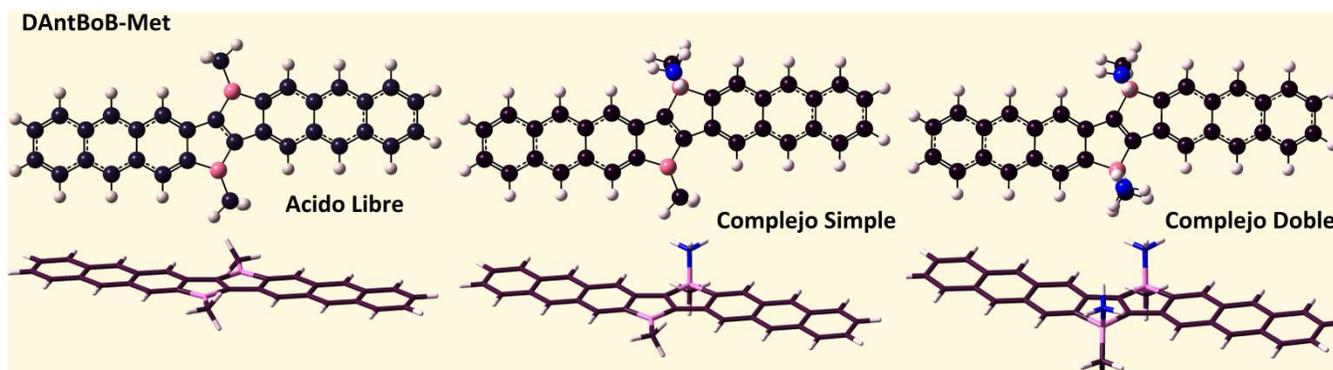


Fig 2.4 Esquema representativo de **DAntBoB – Met** optimizada Gaussian 09. Son claves los moderados impedimentos estereoquímicos que generan **distorsión de la planaridad** y modulación de la acidez vía **variación de la energía de reorganización**

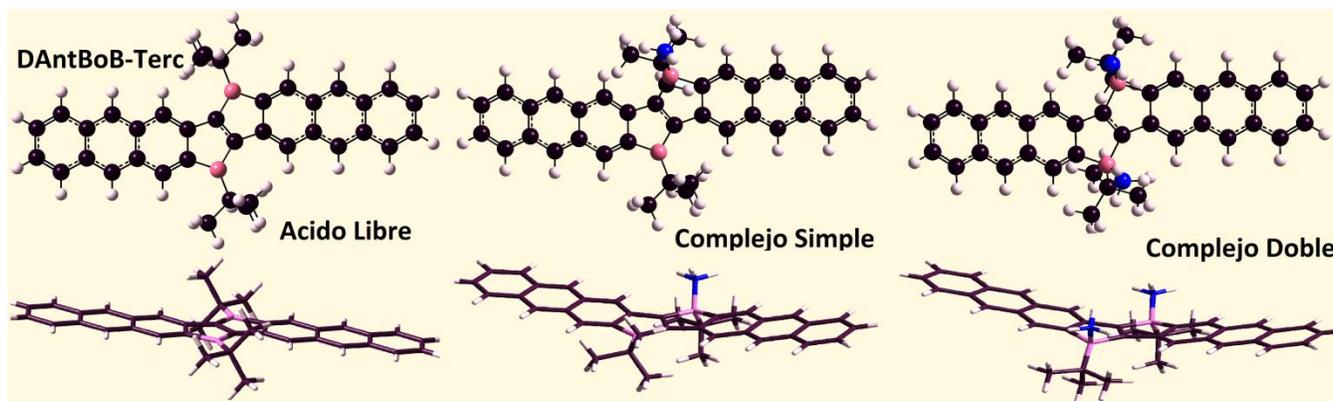


Fig 2.5 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DAntBoB – Met** optimizada en Gaussian 09. Son claves los **grandes impedimentos estereoquímicos** que generan importantes **tensiones de enlace**, **simetría no planar** y energía de reorganización del átomo de boro muy variable

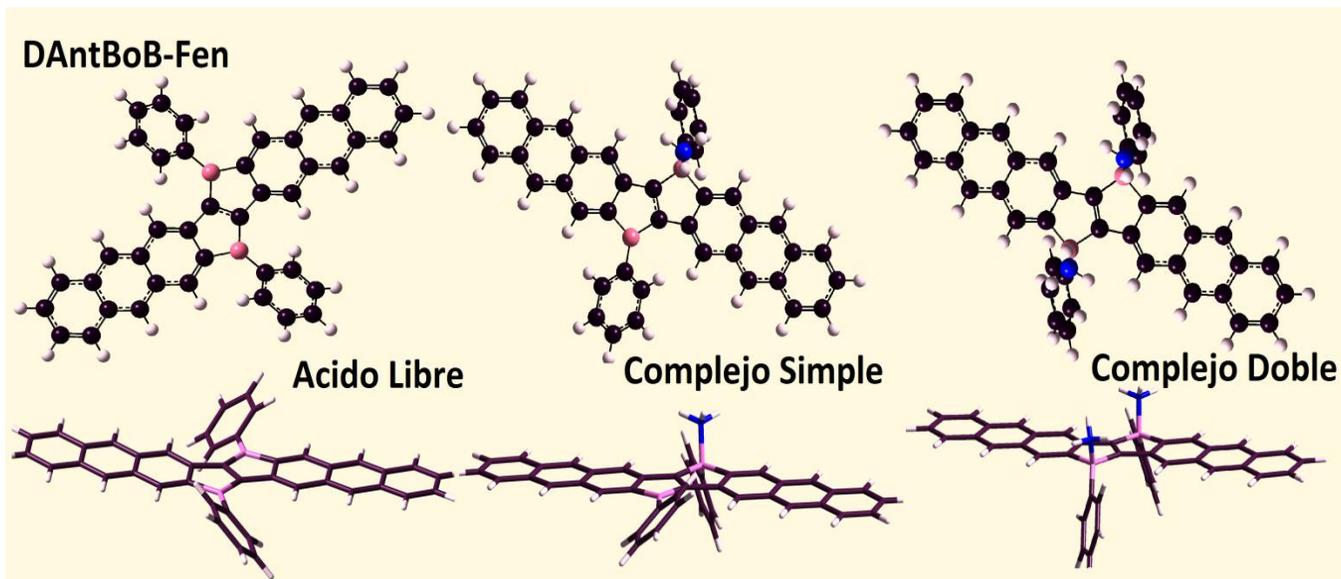


Fig 2.6 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DAntBoB – Fen** optimizada en Gaussian 09. Son claves los **sutiles efectos estereoquímicos** que generan una **ligera pérdida de planaridad**

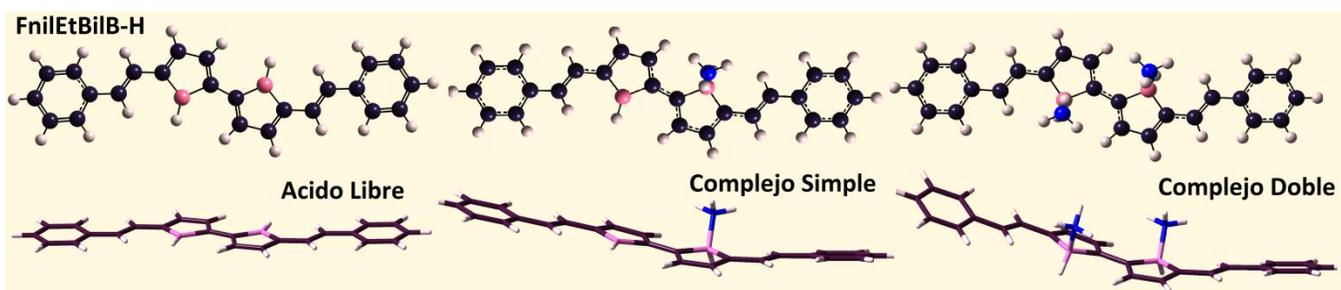


Fig 2.7 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **FnilEtBiIB – H** optimizada en Gaussian 09. Es clave la gran **susceptibilidad hacia la pérdida de planaridad** que sufre el esqueleto central de la molécula tras la adición de las moléculas de amoníaco.

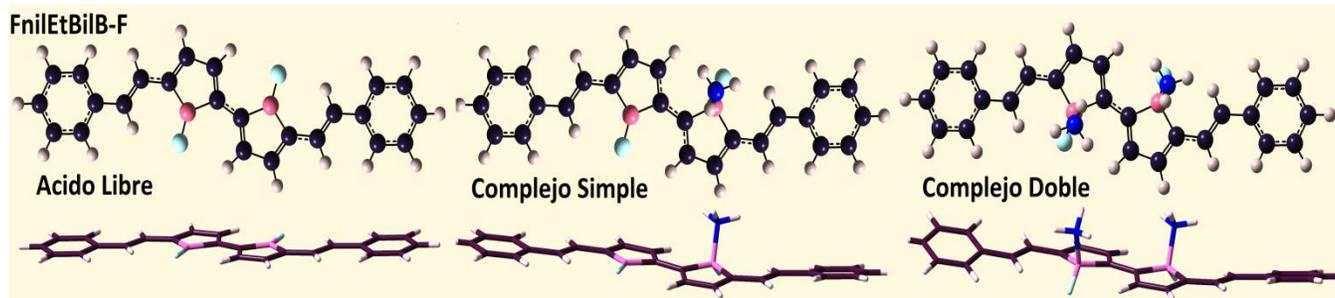


Fig 2.8 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **FnilEtBiIB – F** optimizada en Gaussian 09. Es clave la gran **susceptibilidad hacia la pérdida de planaridad** que sufre el esqueleto central de la molécula tras la adición de las moléculas de amoniaco, sin embargo, dicha pérdida **es sutil en comparación a los demás grupos utilizados**.

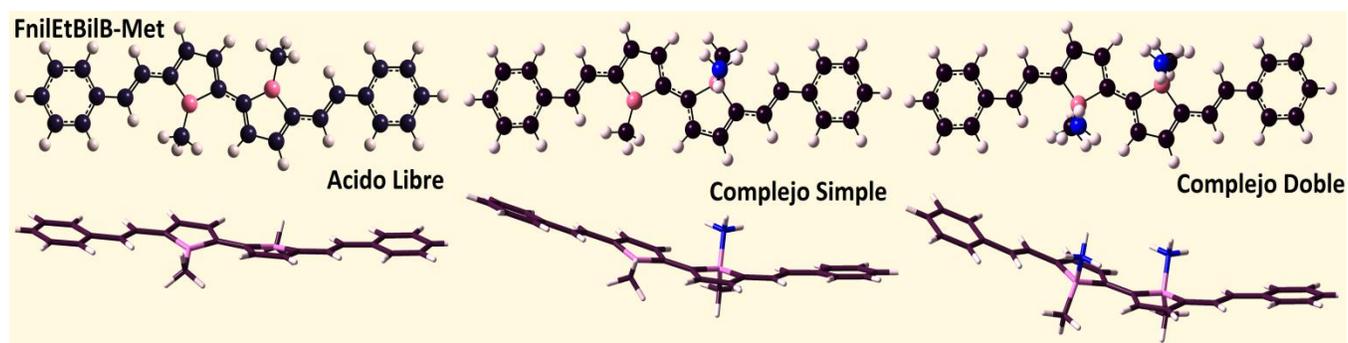


Fig 2.9 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **FnilEtBiIB – Met** optimizada en Gaussian 09. Son claves los **notorios efectos estereoquímicos** que originan una gran pérdida de planaridad y la modificación de la **energía de reorganización del átomo de boro**, **modificando directamente la acidez de este último**.

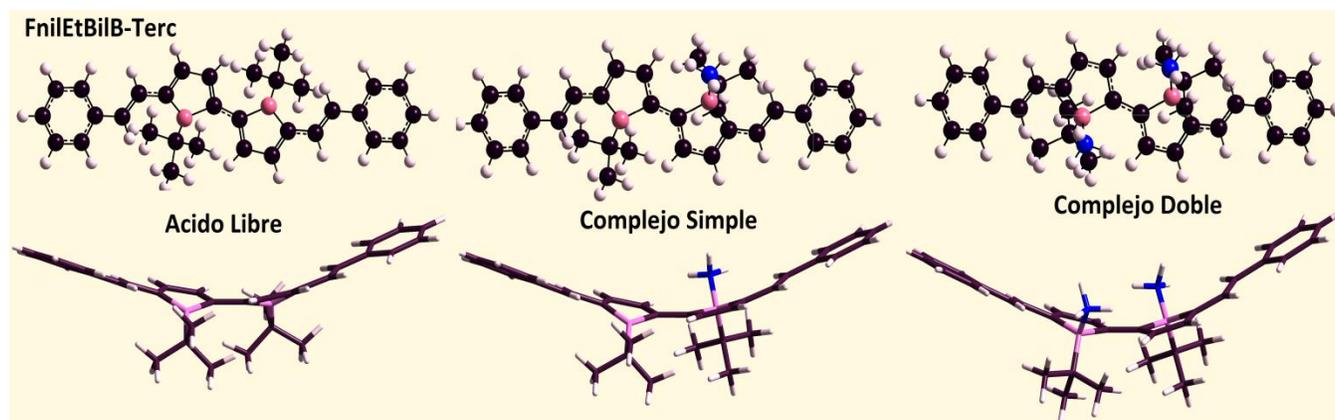


Fig 2.10 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **FnilEtBiIB – Terc** optimizada en Gaussian 09. Son claves los **grandes efectos estereoquímicos** que originan una gran pérdida de planaridad y la modificación de la **energía de reorganización del átomo de boro**, **facilitando o dificultando la interacción con la especie nucleofílica** según el caso.

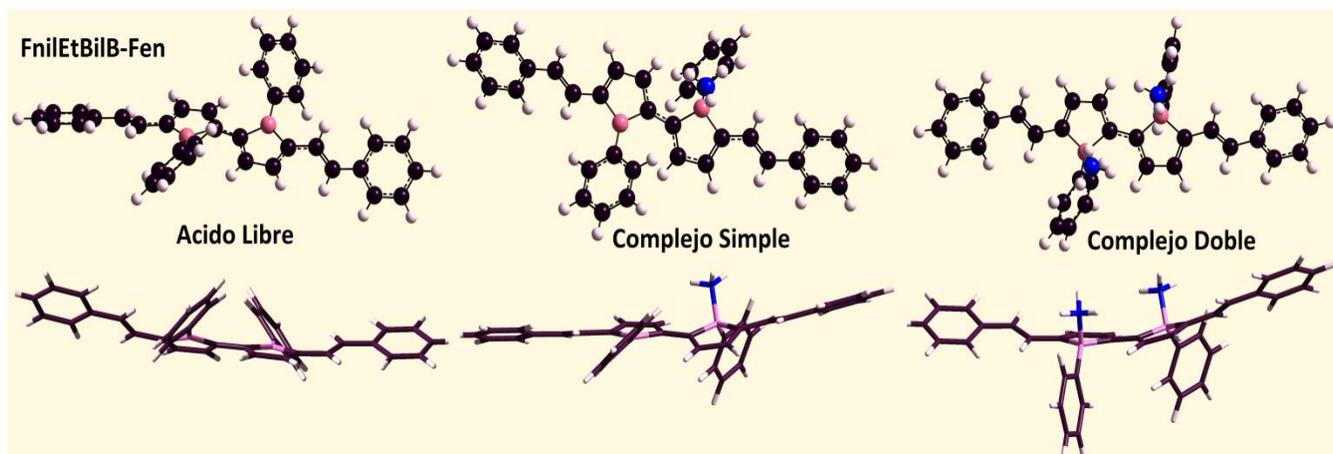


Fig 2.11 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **FnlEtBiIB – Fen** optimizada en Gaussian 09. Son claves los **notorios efectos estereoquímicos** que originan una gran pérdida de planaridad, Sin embargo, el grupo fenilo **poco afecta la energía de reorganización** del átomo de boro para el caso del ácido libre.

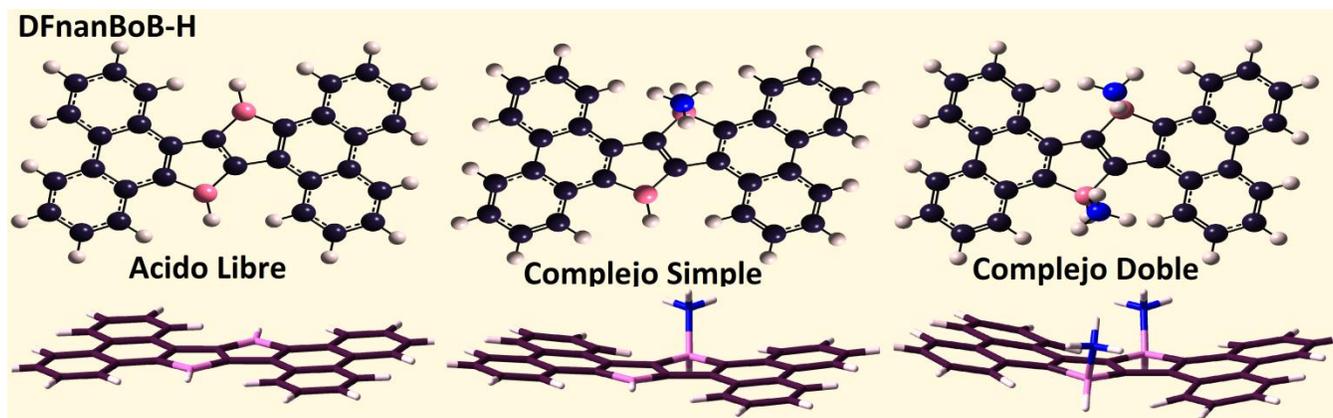


Fig 2.12 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DFnanBoB – H** optimizada en Gaussian 09. Es clave la facilidad con la que la molécula **pierde planaridad tras la adición de moléculas de amoníaco**, las cuales conllevan a una pérdida de planaridad del esqueleto de la molécula producto de **tensiones de enlace**.

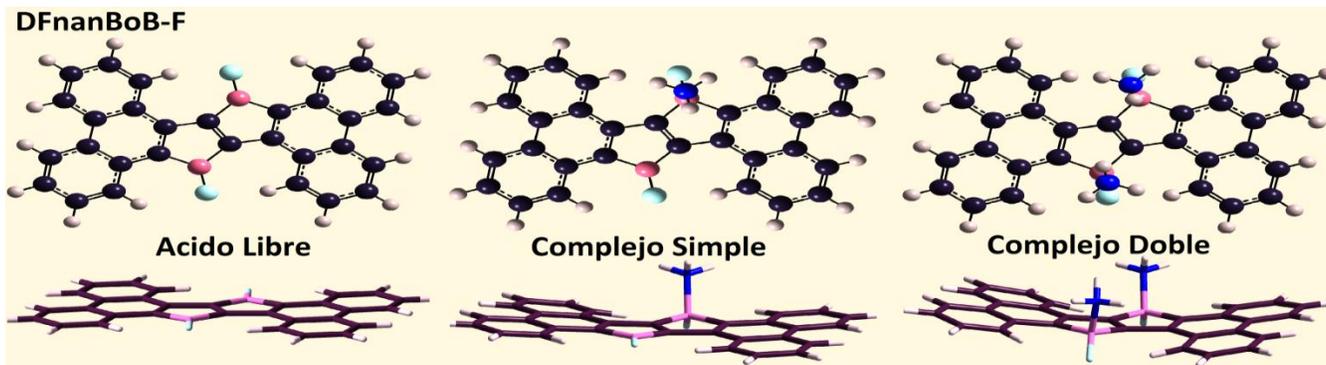


Fig 2.13 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DFnanBoB – F** optimizada en Gaussian 09. Es clave la facilidad con la que la molécula **pierde planaridad tras la adición de moléculas de amoniaco**, las cuales conllevan a una pérdida de planaridad del esqueleto de la molécula producto de **tensiones de enlace**.

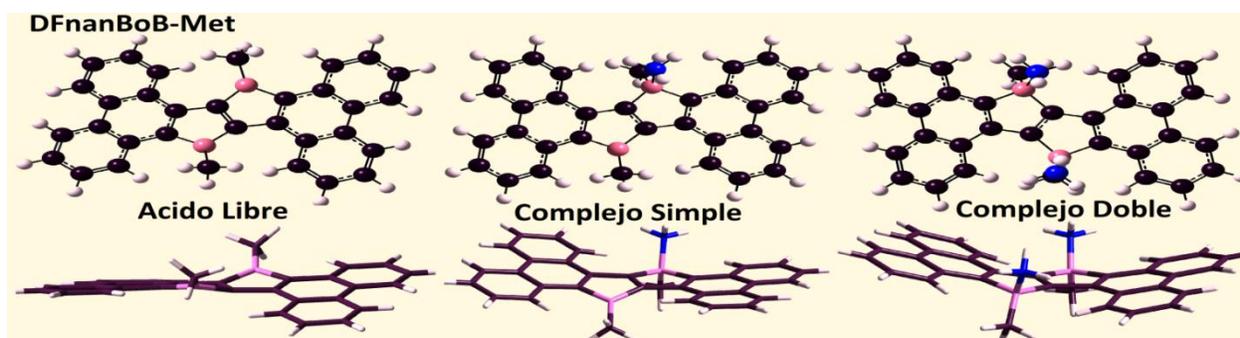


Fig 2.14 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DFnanBoB – Met** optimizada en Gaussian 09. Son claves los **notorios efectos estereoquímicos** que originan una **pérdida significativa de la planaridad** y la modificación de la **energía de reorganización** del átomo de boro, **modificando directamente la acidez** de este último.

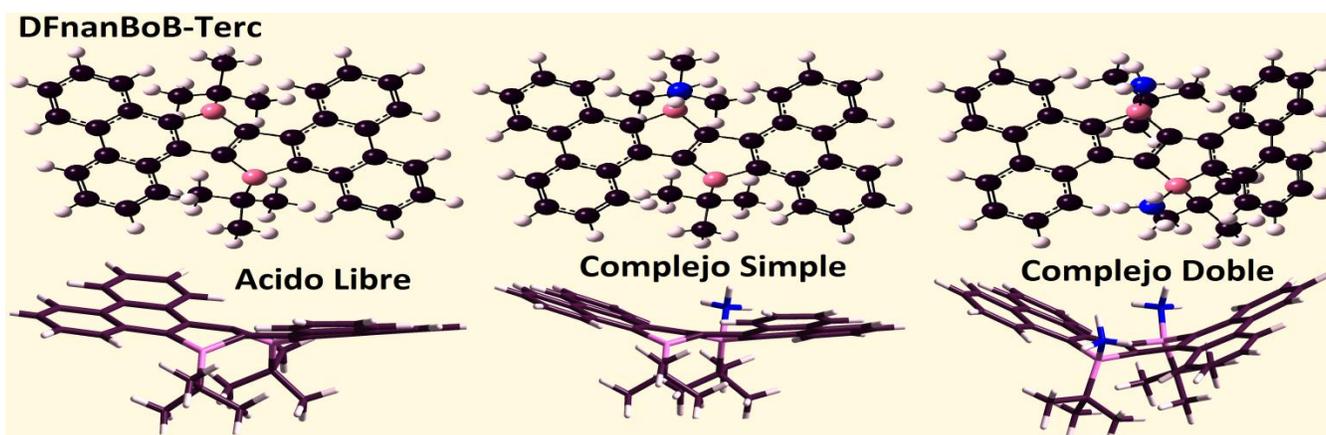


Fig 2.15 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DFnanBoB – Terc** optimizada en Gaussian 09. Son claves los **grandes efectos estereoquímicos** que originan una **dramática pérdida de planaridad** y la modificación de la energía de reorganización del átomo de boro, **facilitando o dificultando la interacción con la especie nucleofílica** según el caso.

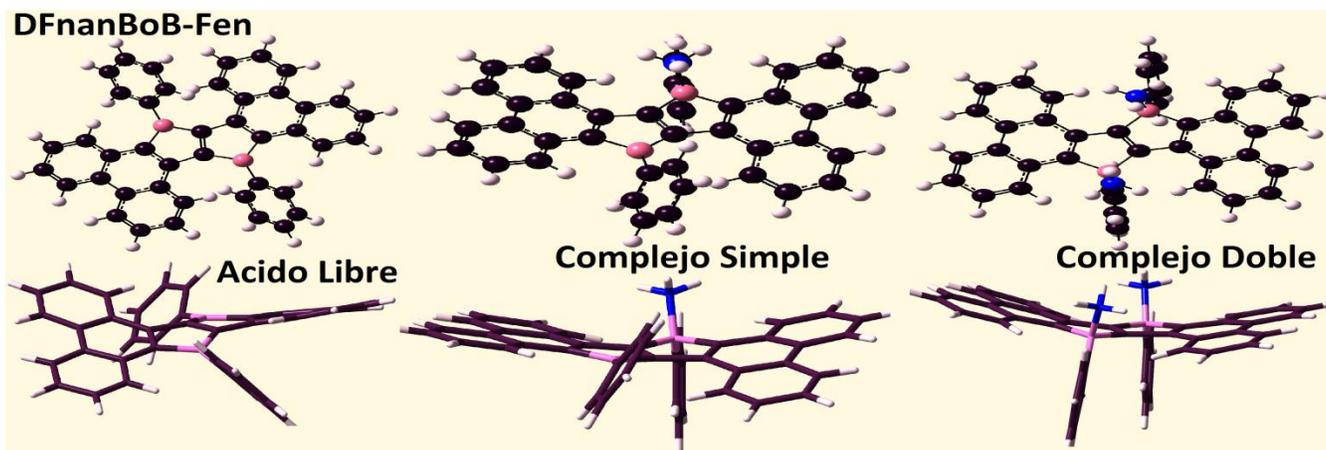


Fig 2.16 Esquema de esferas y tipos de enlace para la molécula de **DFnanBoB – Fen** optimizada en Gaussian 09. Son claves los **notorios efectos estereoquímicos** que originan una gran pérdida de planaridad, Sin embargo, el grupo fenilo **poco afecta la energía de reorganización** del átomo de boro para el caso del ácido libre.

2.4 Metodología.

Teniendo en claro los principios de diseño aplicados a OSC's y la manera en la que el carácter de ácido de Lewis tiene participación en la mecánica de estas moléculas, planteamos la posibilidad de crear cinco derivados por molécula, mediante el uso de grupos funcionales que serán enlazados al boro hacia afuera del anillo que lo contiene, para un total de quince moléculas con potencial aplicación a sensores químicos. De esta manera se intenta controlar la acidez del boro y/o la intensidad de interacción con las moléculas de amoníaco, el objetivo es identificar que derivados son las que más favorecen la aplicación como sensor.

En primer lugar se compararon las energías de los orbitales frontera para obtener que variantes son más estables.

En segundo lugar, se hará el cálculo de los HOMO – LUMO gaps, como se mencionó en la **sección 1.2**, esta medida es de suma importancia dentro de la ciencia de materiales, ya que determina la naturaleza eléctrica del material. En este caso, **la variación que ocurre en los gaps de energía** mientras se agregan una a una las moléculas de amoníaco, es la primera **medida de que tan sensible** puede ser el material compuesto por las moléculas diseñadas.

En tercer lugar, siempre que sea posible, se buscará es extender la vida útil de un material, y para ello, es muy importante que el material tenga la posibilidad de ser reutilizado sin comprometer su desempeño. Para esto, es primordial que las moléculas del analito, una vez

absorbidas por el boro, puedan ser removidas fácilmente mediante métodos simples. Para ello, se debe garantizar que la interacción del analito con la molécula sensor, será de una intensidad que permita obtener una buena señal de detección (corriente eléctrica medible), y a la vez, lo suficientemente débil como para garantizar una fácil remoción del analito. En este sentido, una interacción débil esta favorecida por una distancia de enlace $B - N$ grande. En síntesis, hasta este punto lo que se buscará, es una molécula que al desempeñarse como sensor muestre cambios grandes del gap de energía, e interacciones débiles que conlleven a una distancia más larga de enlace boro –nitrógeno como criterio de diseño.

Y como cuarto y último punto, se mostrara la capacidad de la molécula de absorber radiación electromagnética en la región visible y UV, de tal manera, que al formarse los complejos tanto simple como doble, se observen cambios a nivel óptico como los ajustes hipsocromico y batocromico además de los efectos híper e hipocromico

2.5. Comparación de los desempeños de los basis Sets – costos computacionales

Como primer paso, los estados base de todos los sistemas, tanto las moléculas originales como sus derivados y cada uno de sus complejos simples y dobles, fueron simulados mediante el uso del funcional B3LYP, con un aumento consecutivo en el tamaño de los Basis Sets partiendo desde 6-31G pasando a 6-31+G (d, p) y por último 6-311G (d, p) y 6-311+G (d, p). Tomando cada Basis Set como una preoptimización del siguiente, se hallaron las condiciones geométricas ideales (que minimizan la energía del estado base), mediante la tarea **optimización + frecuencias de vibración**, en la cual los estados de vibración son configuraciones reales que corresponden a un mínimo de energía, de esta manera, la configuración con la energía más baja, es la correspondiente al estado base. Así se obtuvieron los valores de las energías de los orbitales frontera, gaps de energía, distancias de enlace y ángulos de enlace. (Referencia del software: [3])

2.5.1. Orbitales frontera.

En las figuras 2.17, 2.18 y 2.19 se puede ver el comportamiento del valor de las energías de los orbitales frontera para las familias de los derivados de **DAntBoB**, **FniEtBiIB**, y **DFnanBoB** respectivamente, los complejos formados por cada uno de ellos.

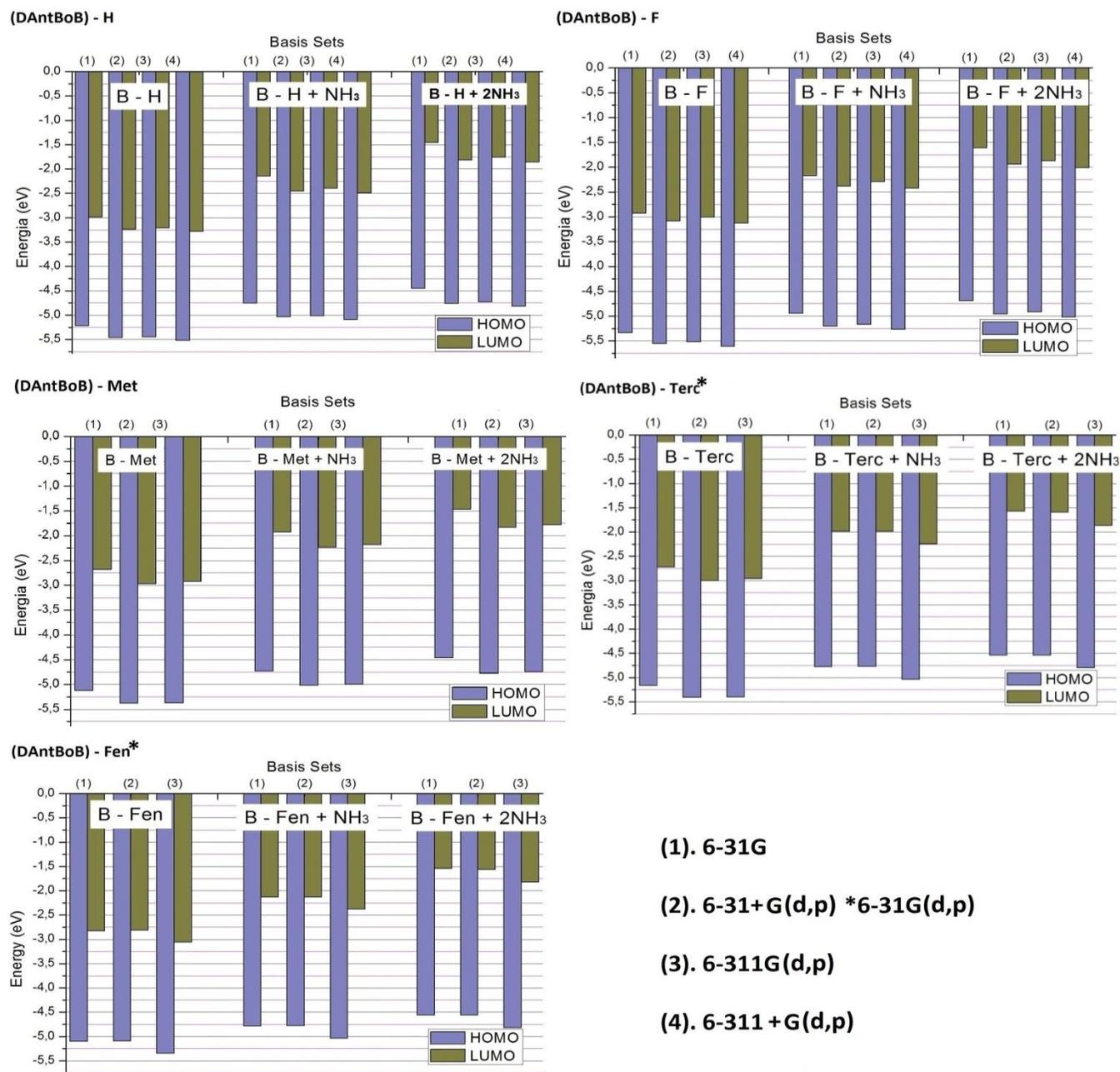


Fig 2.17 Variación del valor de las energías de los orbitales frontera para cada sistema basado en la molécula (**DAntBoB**) en función del aumento del tamaño del Basis Set.

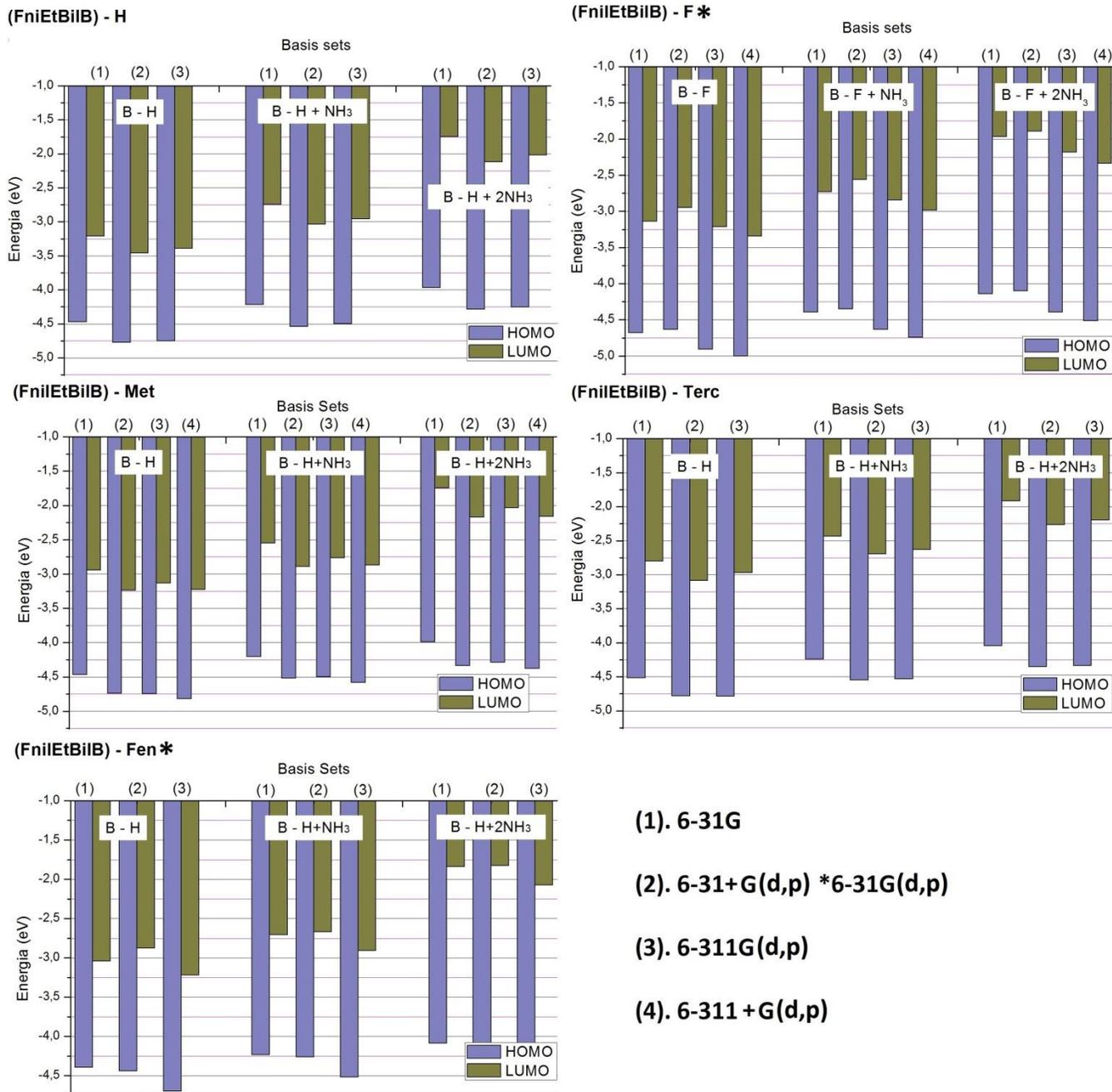
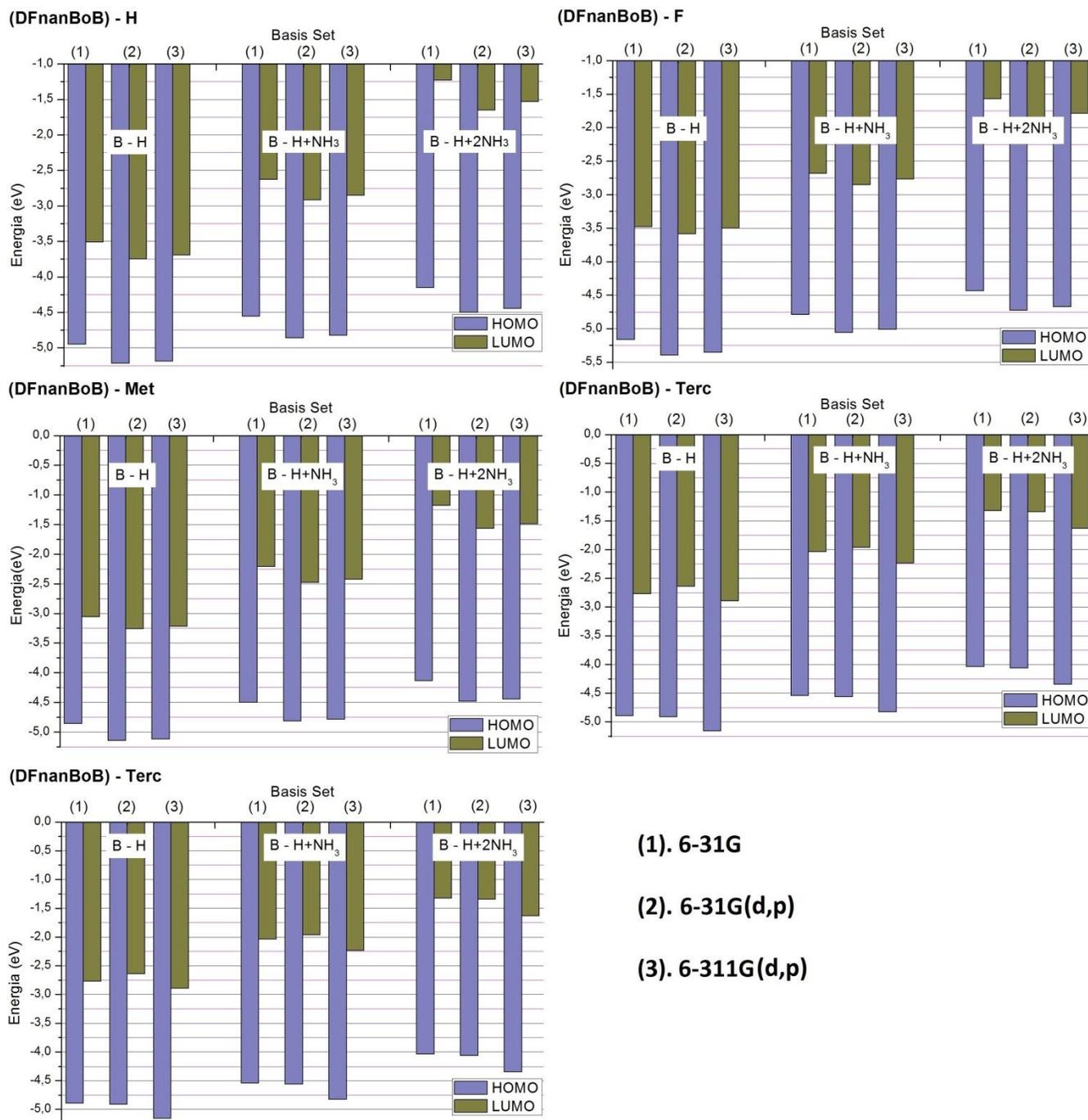


Fig 2.18 Variación del valor de las energías de los orbitales frontera para cada sistema basado en la molécula (FniEtBiIB) en función del aumento del tamaño del Basis Set.



- (1). 6-31G
- (2). 6-31G(d,p)
- (3). 6-311G(d,p)

Fig 2.19 Variación del valor de las energías de los orbitales frontera para cada sistema basado en la molécula (DFnanBoB) en función del aumento del tamaño del Basis Set.

A pesar de que los sets empleados predicen energías muy similares, para cada uno de los casos, se puede observar que existe cierta tendencia de las energías de dichos orbitales a

disminuir en la medida en la que aumenta el tamaño del basis set, como ya se mencionó en la **sección 2.1**. De este comportamiento se puede concluir que al incrementar el número de funciones base, se predice que la energía de los orbitales frontera corresponde a la energía de un sistema más estable, es decir, se hace más negativa

Sin embargo, al realizar los cálculos, se dieron algunos casos en los que, debido a las características típicas del sistema, se prefirió usar sets que contuvieran solo funciones polarizadas, es decir, 6-31G (d, p) y 6-311G (d, p) y prescindir de las funciones difusas 6-31+G (d, p) y 6-311+G (d, p), ya que estas últimas resultaban ser, de alguna manera, incompatibles con las conformaciones del sistema y sus requerimientos, por lo que conllevaban a cálculos que no podían ser finalizados satisfactoriamente relacionados con dificultades de convergencia, cerrándose repentinamente el sistema. Tal es el caso de los grupos **(Terc)** y **(Fen)** en la molécula de **DAntBoB**, **(F)** y **(Fen)** En la molécula de **FniEtBiIB** y por este mismo motivo se decidió no hacer uso de las funciones difusas en la molécula de **DFnanBoB**. En los casos en los que se usó el set 6-31G (d, p) en lugar del 6-31+G (d, p) fueron etiquetados en los datos y en los gráficos con un signo asterisco (*) De hecho, en la literatura relacionada con compuestos organoborados con potencial aplicación a sensores, se encontró que los autores prefirieron usar sets solo con funciones de polarizadas como el caso de 6 – 31G (d) [41, 42].

En estos casos en los que primó el uso de las funciones polarizadas sobre las difusas, se puede ver una aparente contradicción respecto al aumento de la estabilidad de las energías de los orbitales en función del incremento del tamaño del basis set, lo cual ocurre cuando se comparan las energías de los sets 6-31G y 6-31G (d, p). Lo que hay que tener en cuenta para esclarecer esta situación, es que, a diferencia de las funciones difusas, que duplican el número de funciones por átomo, las funciones polarizadas tienen un efecto de naturaleza topológico sobre los orbitales atómicos, es decir, las funciones polarizadas no necesariamente incrementan el número de funciones usadas en el Split valence, sino que su efecto es el facilitar el modelamiento de los enlaces localizados como los enlaces σ . Por tal motivo, un set como 6-31G no necesariamente es inferior en número de funciones respecto a 6-31G (d, p), sino que poseen características topológicas diferentes. [33, 37, 38].

Por otro lado, también se podría observar otra aparente contradicción al comparar las energías predichas por los sets 6-31+G (d, p) y 6-311G (d, p), en las cuales se pueden apreciar que el conjunto 6-31+G (d, p) predice energías más negativas que 6-311G (d, p). Para esta caso, en efecto, 6-31+G (d, p) posee un mayor número de funciones que 6-311G (d, p) ya que uno de los efectos que surgen al usar funciones difusas, es que estas duplican el número de funciones usadas en el Split valence. En este caso, al ser un solo signo positivo (+), se duplica la cantidad de funciones que están actuando sobre los átomos pesados, es decir, sobre los átomos diferentes al hidrogeno. Por ello es que los cálculos en los que se emplea un set con funciones difusas requieren de un mayor tiempo computacional que el resto [33, 37, 38].

Partiendo de que el objetivo es observar un cambio en las energías entre una molécula ácido libre y sus complejos, los sets implementados presentan pequeñas diferencias entre ellos que son muy pequeñas en comparación a las diferencias energéticas que se desean predecir, lo cual es bueno, porque si cada set está llegando a un resultado muy cercano al que producen el resto de sets, se puede decir que hay una buena precisión. La explicación a estas pequeñas diferencias entre sets para un mismo sistema, está en que el sistema es muy poco sensible a las funciones empleadas en los basis sets. Sin embargo, en lo que a energías de los HOMO-LUMO se refiere, se da el caso de un set que se desvía de las predicciones del resto de sets en el mismo orden de magnitud que el cambio en las energías entre los ácidos libres y los complejos que se desean medir. Por lo tanto ese set está llevando a una propagación de errores y a su vez a predicciones que muy probablemente se alejen aún más de los valores experimental. Lo anterior deriva de que se observó que la diferencia de energías predichas por 6-31G y 6-31G+ (d, p) es del orden de $10^{-1}eV$. Dicha diferencia de energías entre sets es del mismo orden de magnitud que las diferencias de energía que existen entre un ácido libre y un complejo simple, las cuales se pueden observar más claramente en las familias **FnilEtBiIB** y **DFnanBoB**. (Ver *tabla A.1* en el *anexo* de este documento.)

Sabiendo que entre 1.5eV y 3.0eV están contenidas las longitudes de onda pertenecientes al espectro visible, con una diferencia de apenas 1.5eV, se infiere que una variación del 10% de este valor seria significativa y sensible cuando se trata de sensores que operan en este rango de energías, por lo que se debe adoptar como criterio de precisión que la diferencia entre las

energías predichas para un mismo sistema por diferentes basis sets no se deben alejar más de 0.1 eV entre sí. En este orden de ideas, tenemos que la diferencia entre 6-31+G (d, p) y 6-311G (d, p), es del orden de $10^{-2}eV$ e inferior a 0,05eV, entre 6-311G (d, p) y 6-311+G (d, p) se observa una diferencia que también es del orden de $10^{-2}eV$, pero mayor a 0,05 eV. Mientras que, en los casos en los que se usó el set 6 – 31 G (d, p), se tiene que la diferencia entre el mismo y el set 6-31G es del orden de $10^{-2}eV$ para los ácidos libres, y a su vez, para las moléculas que conforman el complejo simple y doble la diferencia entre estos mismos Basis sets es del orden de $10^{-3}eV$. Por último, la diferencia obtenida entre los Basis sets 6-31G (d, p) y 6-311G (d, p) es del orden de $10^{-3}eV$. De lo que se concluye que el set 6-31+G (d, p) predijo las energías que más se desvían de los valores predichos por el resto de sets, por lo que es muy probable que este set conlleve a una propagación de errores y tenga menor grado de concordancia con lo experimental.

2.5.2. HOMO – LUMO Gap

En las gráficas **2.20**, **2.21** y **2.22** se puede observar el comportamiento de los HOMO – LUMO gaps para las tres familias de moléculas diseñadas y los complejos formados con el amoníaco. A simple vista se nota que en la mayoría de casos hay una tendencia 6-31G a predecir gaps ligeramente por encima de 6-31G (d, p) y 6-31+G (d, p) y ligeramente menor que 6-311G (d,p) y 6-311+G (d, p) para los ácidos libres de la molécula de **DAntBoB (Fig 2.20)**. A su vez, se observó que el comportamiento de 6-31G para los complejos dobles de la misma familia de moléculas fue siempre el de predecir gaps por encima de lo predicho por el resto de los basis sets para los grupos **(H)**, **(Met)**, **(Terc)** y **(Fen)**. No obstante, el comportamiento que tuvieron los basis sets para el grupo **(F)** fue diferente al del resto de los grupos, aumentando el gap de energía conforme aumenta el tamaño del basis set desde 6-31G < 6-31+G (d, p) < 6-311+G (d, p) < 6-311G (d, p), para el ácido libre y el primer complejo. Por otro lado, en el caso del complejo doble, 6-31G cambia nuevamente de comportamiento, sobrepasando el valor estimado para el gap de energía en comparación al estimado por los demás basis sets, de igual forma a como ocurre en los en los grupos restantes antes mencionados. La explicación del cambio de comportamiento que tiene lugar entre los ácidos libres en su transición a complejo doble, es que al fijarse un amoníaco sobre el sitio de boro,

este cambia de un estado en el que la hibridación corresponde a una sp^2 a un estado sp^3 , lo que trae consigo un cambio en la planaridad global de la molécula, ya que un mayor grado de planaridad en la molécula favorece el principio de solapamiento orbital. Según lo visto, se puede interpretar que los basis sets son susceptibles de llevar a predicciones que, si bien son ligeramente diferentes, dichas predicciones pueden ser influenciadas por la planaridad de la molécula, además de esto, el enlace $B - N$ exige un mejor modelamiento desde el punto de vista del orbital molecular, por lo que 6-31G al estar limitado por la carencia de funciones polarizadas que modelen mejor esa parte del orbital molecular, puede llevar a predicciones que se desvían en el caso específico de los complejos dobles sobrestimando el gap de energía.

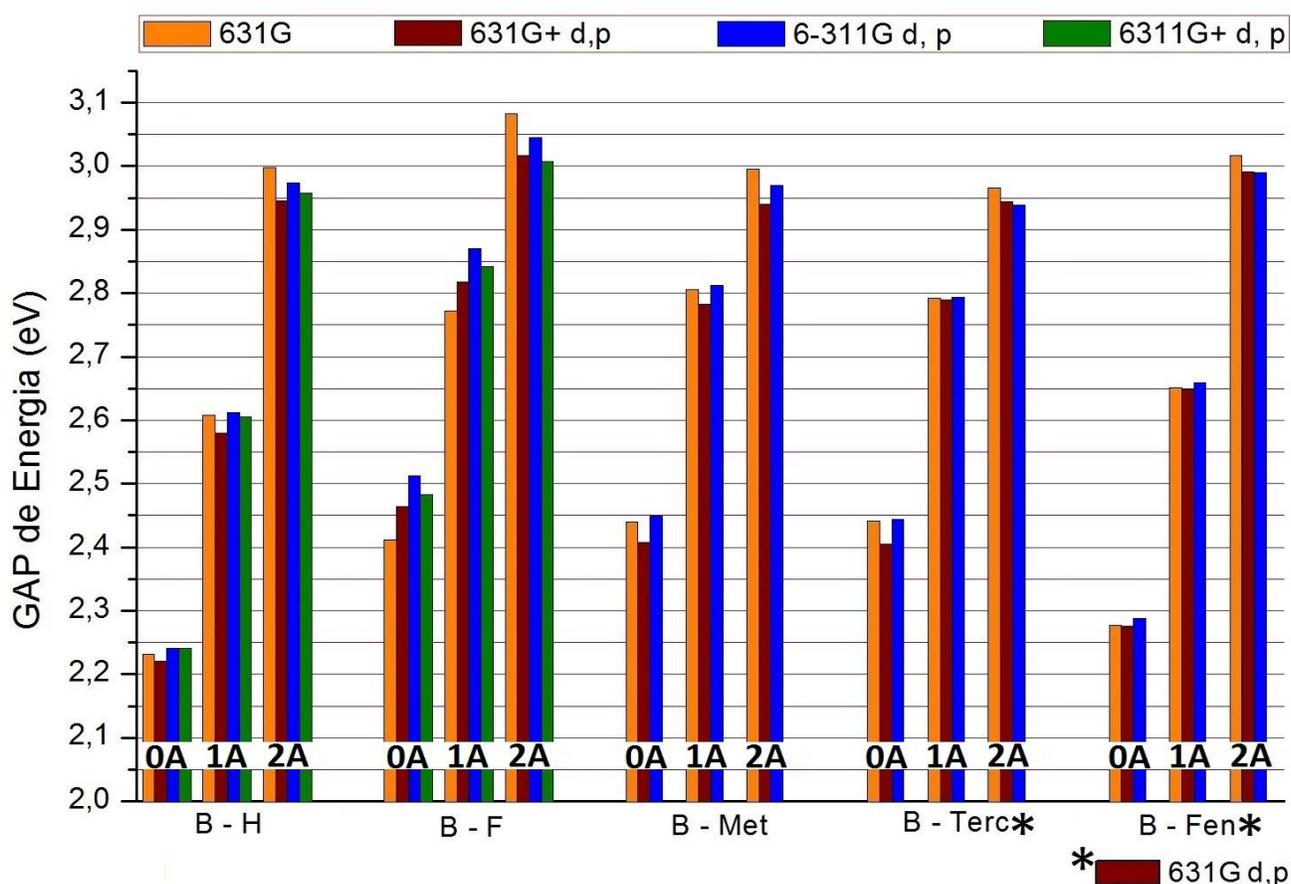


Fig 2.20 Variación del HOMO – LUMO gap de energía para los orbitales frontera para cada sistema basado en la molécula (**DAntBoB**) en función del aumento del tamaño del Basis Set. $n - A$ Simboliza el número de amoniacos enlazados a la molécula, por tanto 0A representa un ácido libre, 1A es un complejo simple y 2A es un complejo doble. B–R es el átomo de boro enlazado a cada uno de los grupos empleados

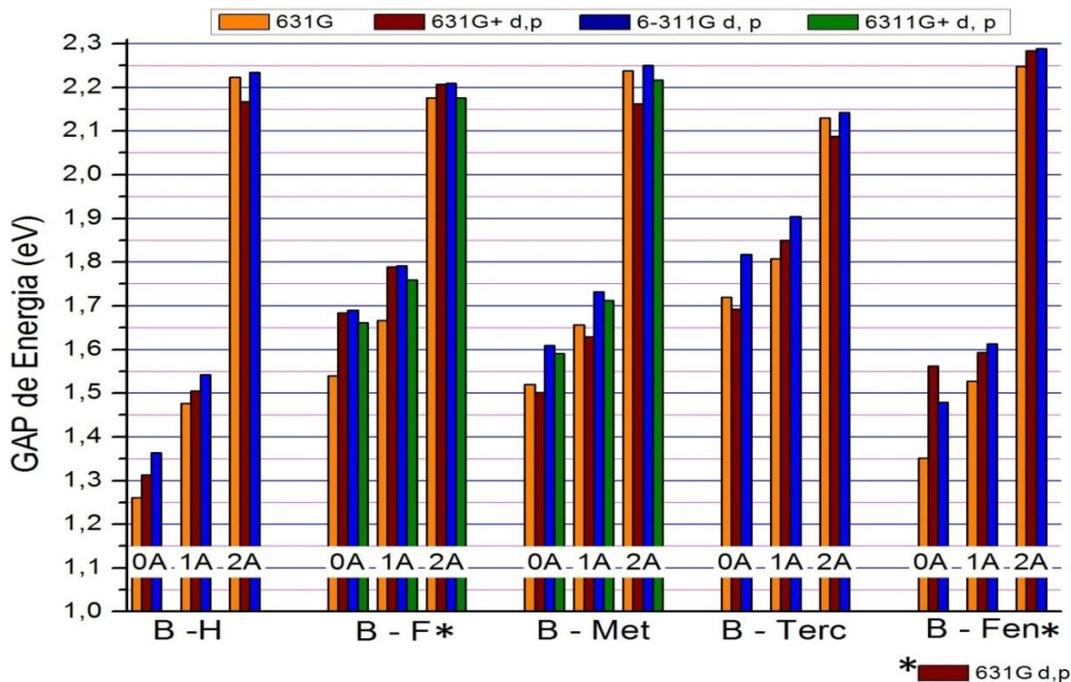


Fig 2.21 Variación del del HOMO – LUMO gap de energía para los orbitales frontera para cada sistema basado en la molécula (**FnlEIBiB**) en función del aumento del tamaño del Basis Set

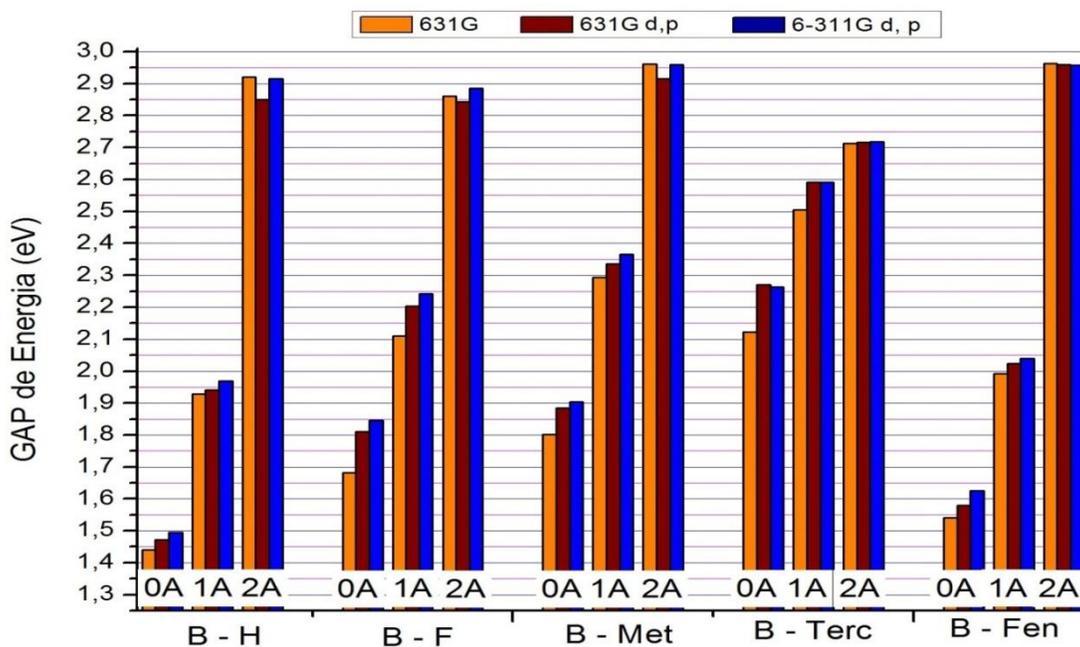


Fig 2.22 Variación del HOMO – LUMO gap de energía para los orbitales frontera para cada sistema basado en la molécula (**DFnanBoB**) en función del aumento del tamaño del Basis Set

Hasta aquí se puede concluir que 6-31G tiene un buen desempeño muy similar a los sets usados con el Split valence 6-311G, “mientras el fragmento central de la molécula conserve una buena planaridad” y no estén involucrados electrones libres que interactúan con un orbital vacío, o sea, para el caso de los ácidos libres. También hay que tener en cuenta que esta molécula es un sistema π conjugado bastante saturado en anillos aromáticos y que a causa de ello tiende a poseer cierta rigidez. Sin embargo, como se vio en el caso del grupo (F), en el cual, a pesar de ser muy planar la molécula, el set 6-31G no siguió el comportamiento antes descrito, debido a sus limitaciones respecto a este tipo de sistema por el solapamiento de los orbitales p del flúor con los del boro y la retrodonación electrónica que allí tiene lugar. Por lo que hay que concluir que 6-31G tiene buen desempeño, pero es limitado en cuanto a los tipos de sistemas que se puede usar.

Describir el enlace $B - F$ invoca un problema clásico de la química inorgánica, como el de los ácidos de Lewis. Como es bien sabido en la química elemental, se suele pensar que al ser el flúor el elemento más electronegativo de la tabla periódica, dicho elemento en primera instancia removería consigo los electrones pertenecientes al átomo de boro haciendo de este un sistema aún más ácido. Sin embargo, ello no ocurre, dado que la proximidad del enlace $B - F$ provoca que el flúor comparta con el boro algunos de sus electrones vía solapamiento de orbitales p . En este caso, el orbital p_z de flúor, el cual se encuentra ocupado por un par electrónico, con el orbital p_z vacío del átomo de boro. Esta interacción orbital – electrón trae consigo un efecto de retrodonación electrónica sobre el boro, que en lugar de hacerlo más ácido, por el contrario, atenúa su acidez [13]. Las limitaciones que encuentran los basis sets en este tipo de sistemas, es que se necesita de una mayor precisión para describir adecuadamente la interacción entre los electrones de un átomo, que a su vez, están siendo atraídos por un orbital vacío de otro. Esta precisión se provee mediante el uso de las funciones polarizadas (d, p) [33, 37, 38]. Sin embargo, se encontró que en algunos casos, las funciones difusas (+) y (++) no resultaron ser adecuadas para este tipo de sistemas, ya que conllevaron a conflictos en los cálculos que terminaron en cierres inesperados del sistema por la falta de convergencia.

En la molécula de **FniEtBiIB**, *fig 2.21*, se observa un comportamiento ligeramente diferente al descrito para la molécula de **DAntBoB**, en el cual es clara una tendencia del gap de energía a incrementar con el tamaño del basis set, más nítidamente en los ácidos libres de (**H**) y (**F**). En este caso, es 6-311G (d, p) el set que muestra un valor más alto del gap de energía en comparación a la predicha por el resto de los basis sets, excepto en el caso del ácido libre para el grupo (**Fen**), en el cual fue el set 6-31G (d, p) el que predijo el valor mayor.

Es bastante oportuno notar que en la molécula de **DAntBoB**, se observó diferencias entre gaps calculadas con los diferentes sets para una misma molécula que se mantuvieron mucho menores a las diferencias entre gaps de un sistema a otro para cualquier set entre un derivado y sus complejos. Sin embargo, en **FniEtBiIB** se observa para el grupo (**F**) la energía del gap calculada para el ácido libre por el set 6-311+G (d, p) es aproximadamente la misma que la que calculada para el complejo simple por el set 6-31G (d, p). Esto mismo ocurre en el grupo (**Terc**), mientras que en el grupo (**Fen**) se encontró que la energía hallada por el set 6-31G (d, p) del ácido libre fue notoriamente mayor que la predicha para el complejo simple por 6-31G.

Respecto a los sistemas derivados de esta molécula hay que tener en cuenta que en comparación a los derivados de la molécula de **DAntBoB**, **FniEtBiIB** es un sistema que posee menos átomos de carbonos y un sistema π conjugado poco saturado. También es oportuno notar que a causa de lo anterior, **FniEtBiIB** posee menos rigidez, por lo que es mucho más probable que pierda fácilmente su planaridad al formar el complejos con amoníaco, o el simple hecho de poseer un grupo voluminoso como (**Met**), (**Terc**) y (**Fen**), y a su vez, con la pérdida de planaridad y los impedimentos estéricos, más probabilidades de que los cálculos realizados por un set bajo se distancien del comportamiento real aún más de lo efectuado por un set más alto.

Por último, en la molécula de **DFnanBoB** se observa un comportamiento mucho más nítido de la tendencia del gap de energía a incrementar en la medida que se incrementaba la complejidad del basis set para los ácidos libres, mientras que en el caso de los complejos dobles se ve que 6-31G llegó a cifras muy similares a las de 6-311G (d, p). De esta molécula hay que decir que se observó una fuerte limitación del set 6-31G al calcular su geometría de

sus derivados con los grupos voluminosos, más específicamente cuando se hizo uso del grupo **(Fen)**, derivados para los cuales dicho set predijo una conformación simétrica y planar en el segmento principal de **DFnanBoB**, al igual que lo hizo 6-31G (d, p), lo cual se analizara más adelante en la sección presente mientras que, 6-311G (d, p) predijo una conformación más asimétrica no planar. Si bien este comportamiento no se vio reflejado de manera muy clara en las cifras de los gaps de energía, si es perceptible en la forma en la que se distribuyen espacialmente los orbitales moleculares.

En síntesis, los gaps de energía varían de un ácido libre a un complejo por la modificación en los orbitales moleculares que implica la fijación del amoniaco sobre el sitio de boro, más la variación en la planaridad que este evento trae consigo. El uso de grupos voluminosos **(Met)**, **(Terc)** y **(Fen)** afectan tanto la planaridad como la simetría, las cuales también afectan la precisión de los sets bajos. Se notó que **DAntBoB** es muy planar en su estado de ácido libre y pese a que pierde planaridad “global” con los grupos voluminosos y con la formación de complejos, la simetría y la planaridad en la región de la molécula central de **DAntBoB** se conserva muy bien a causa de los escasos impedimentos estéricos que se dan en esta molécula. Es decir, excluyendo los grupos enlazados al boro y el mismo amoniaco, la molécula muestra cierta resistencia a la torsión de enlace a nivel global, mientras la región que más se deforma es la más cercana a los sitios activos del átomo de boro, conservando así los segmentos de antraceno planar

Caso contrario a lo que ocurre en **FniEtBiIB**, la cual al formar complejos pierde fácilmente planaridad y más específicamente con los grupos voluminosos, el estado de ácido libre adquiere una conformación tal que la estereoquímica y las tensiones de enlaces dificultan la fijación de una molécula de amoniaco; luego de ello, al formarse un complejo simple, el sistema adquiere una conformación que facilita la fijación de una nueva molécula de amoniaco. Todos estos cambios conformacionales tienen un impacto en el gap de energía, e incluso en la sensibilidad de la molécula y la fijación de un nuevo amoniaco. Las diferentes conformaciones, sobre todo aquellas que implican impedimentos estéricos, crean tensiones de enlace, que modifican significativamente la topología de los orbitales moleculares (**Fig. 3.3 a 3.17. Sección 3**); por esta razón, un set más sencillo tendrá dificultades en modelar esa

distorsión, y por tanto, tendrán implicaciones en las energías de los mismos, que en este caso se ven reflejadas en las discrepancias entre sets para los cálculos de los gaps de energía.

Como se mencionó en la **sección 2.4.1.**, el tamaño del set incide sobre la forma en la que este estima la energía de los orbitales frontera. En este caso un set alto tiende a favorecer interacciones estereoquímicas más fuertes y por este mismo motivo, es de esperar que un set pequeño no conlleve a una estimación de dichas interacciones poco intensas, por lo que los impedimentos estereoquímicos no jugarían un papel crítico en la geometría del sistema y en consecuencia en las demás variables calculadas. Mientras que, un set alto, al favorecer interacciones más fuertes, los grupos se ven forzados a adoptar posiciones las cuales conllevan a menor planaridad y una estereoquímica más estricta, afectando de esta manera tanto orbitales frontera como gaps de energía.

2.5.3. Distancias de enlace

En las **fig 2.23, 2.24 y 2.25** muestran las variaciones de las distancias de enlace $B - N$ para cada uno de los grupos funcionales utilizados para la modulación de la acidez de las tres familias de moléculas semiconductoras diseñadas, diferenciando los dos tipos de complejo, sencillo y doble.

Como primera medida, las distancias para el complejo doble dieron como resultado una fluctuación que va desde los 0 hasta los 10^{-5}Å para los diferentes sets empleados, la cual es una distancia bastante pequeña si se tiene en cuenta que dicho orden de magnitud es precisamente la unidad de Fermi, distancias relacionadas con los radios nucleares (**Anexos, Tabla A3**). Se observó que las distancias predichas por los Basis sets para un sistema de doble complejo diferían más ampliamente cuando el tamaño de los sets era menor. Específicamente, los dos sets con split valence 6-31G arrojaron distancias $B - N$ diferentes para las dos moléculas de amoniaco absorbidas por el boro dentro de un mismo complejo, mientras que los dos Split valence 6-311G arrojaron resultados idénticos para el enlace $B - N$ en un mismo complejo doble. Por otro lado, se encontró que las distancias del enlace en mención eran ligeramente menores para el complejo simple, respecto al complejo doble; esto

se debe más a una propiedad química que se analizará con más detalle en la siguiente sección.

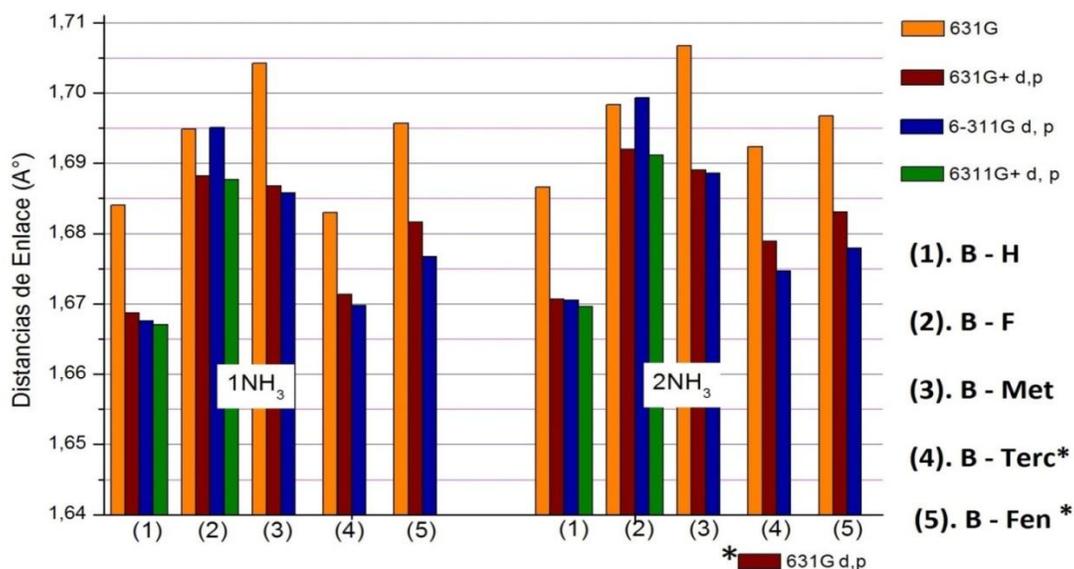


Fig 2.23 Distancias de enlace $B - N$ para la molécula de **DAntBoB** y sus derivados enlistados en orden numérico. A la derecha, los enlaces para los complejos simples y a la izquierda, las distancias para los complejos dobles

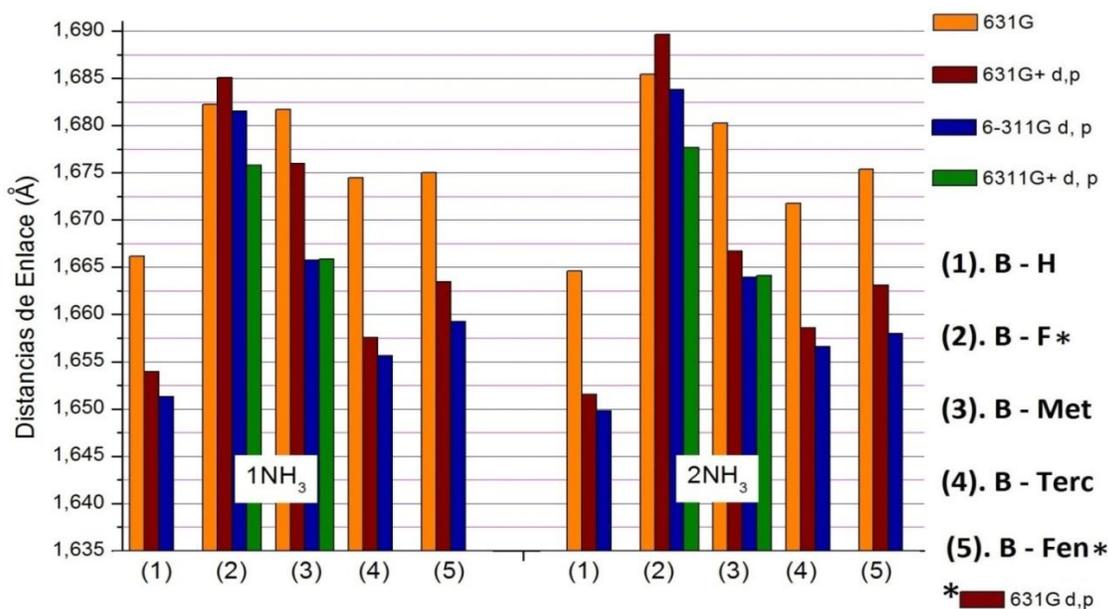


Fig 2.24 Distancias de enlace $B - N$ para la molécula de **FnilEtBilB** y sus derivados enlistados en orden numérico. A la derecha, los enlaces para los complejos simples y a la izquierda, las distancias para los complejos dobles

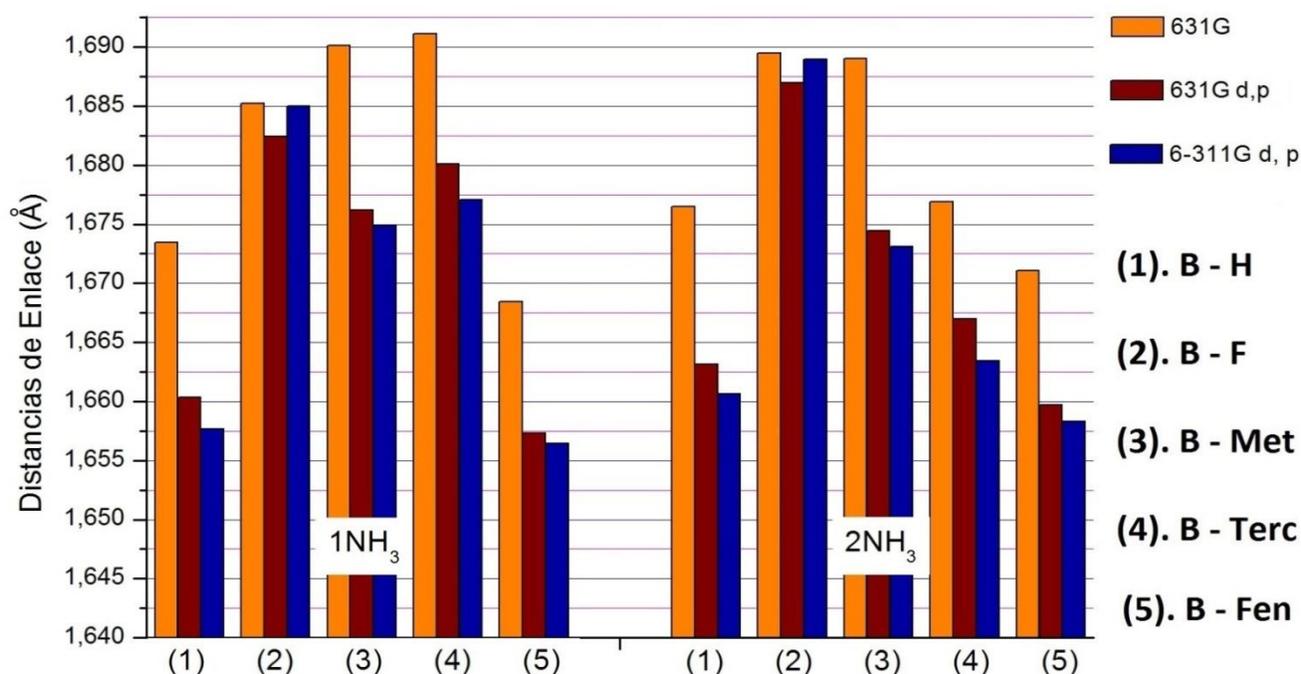


Fig 2.25 Distancias de enlace $B - N$ para la molécula de DFnanBoB y sus derivados enlistados en orden numérico. A la derecha, los enlaces para los complejos simples y a la izquierda, las distancias para los complejos dobles

Como se puede observar en las figuras mencionadas, se llegó a distancias de enlace más largas por parte de los Split valence más pequeños, independientemente del uso de las funciones auxiliares. Esta observación se puede interpretar como si los sets más pequeños favorecieran interacciones más débiles, lo cual es consistente con las observaciones anteriormente hechas acerca de los valores de las energías de los orbitales frontera y las interacciones estereoquímicas, en los que se hizo énfasis en que un basis set más grande tiende a estabilizar las energías de dichos orbitales y que a su vez predice interacciones estereoquímicas más fuertes. En el caso del grupo flúor, se nota a simple vista que constituye una excepción a lo inmediatamente mencionado. Aquí ocurre que el Basis set 6-311G (d, p) tiene un mayor parecido al Basis set 6-31G, ambos predicen distancias más largas para el enlace $B - N$ que 6-31+G(d,p) y 6-311+G(d,p).

Para el caso de la molécula **DFnanBoB** en el complejo simple y doble se tiene que el orden de menor a mayor de las distancias de enlace usando el set 631G fueron **(Terc) < (H) < (F) < (Fen) < (Met)** y **(H) < (Terc) < (Fen) < (F) < (Met)** respectivamente. Por otro lado, para los

mismos complejos con el set 6-311G (d, P) se encontró que las distancias de enlace fueron **(H) < (Terc) < (Fen) < (Met) < (F)** y **(H) < (Terc) < (Fen) < (Met) < (F)**, arrojando este set resultados que son coincidentes para ambas clases de complejos. El orden anterior se repite con el set 6-31G (d, p) y 6-31+G (d, p), siendo entonces 6-31G el set que más se desfasa respecto a los resultados obtenidos por el resto de sets. Es de resaltar el resultado que se obtuvo con flúor, donde los valores de las distancias obtenidos por 6-311G (d, p) y 631G coincidieron. Con el metilo se observó mayores distancias con el set 631G respecto a los resultados predichos con los otros sets. En este punto hay que aclarar que es más factible que el resultado observado con flúor sea debido más a una cancelación de errores, mientras que en el caso del grupo **(Met)** se observa la máxima desviación de los resultados respecto al resto de los sets.

Comportamiento similar de los basis sets se observa en el caso de la molécula **FniEtBiIB** y sus derivados, en el cual 6-31G predijo distancias más largas que el resto de los basis sets. Sin embargo, resalta nuevamente el caso del flúor, en el que el set 6-31G (d, p) predijo distancias de enlace incluso más largas que 6-31G

Para los sistemas derivados de la molécula de **DFnanBoB** se observa ya característico comportamiento de la distancia de enlace a disminuir con el incremento del tamaño del basis set. Nuevamente, se destaca el caso en del flúor, en el que al igual que en la molécula de **DAntBoB**, el set 6-31G predijo distancias de enlace similares a las del set 6-311G (d, p). De igual manera que el caso del metilo, en el que la diferencia entre las distancias predichas por 6-31G y 6-311G (d, p) fue la mayor. Sin embargo, se observa en el caso del grupo tercbutilo, en el cual la distancia del enlace $B - N$ para el complejo doble se incrementó respecto a la distancia del mismo enlace para el complejo simple para todos los sets empleados. Este es un hecho que tiene que ver en gran medida con las condiciones estereoquímicas de la molécula, ya que en esta molécula se dan las conformaciones estructurales con los mayores impedimentos estereoquímicos.

En conclusión, en los resultados anteriores se observó como el set más pequeño predice energías menos negativas del orbital HOMO correspondientes a un sistema menos estable, tiene algunas dificultades en describir rigurosamente la estereoquímica de las moléculas analizadas, y también predice distancias del enlace $B - N$ mas largas, lo cual indica que

predice intensidades de interacción más bajas que dan origen a dicho enlace. Por tales motivos se puede intuir que un set con un menor número de funciones asume aportes más bajos de los potenciales de las interacciones de repulsión nuclear, de repulsión electrónica, de atracción núcleo electrón y de los potenciales no clásicos a la energía total del sistema, lo cual es consistente con el hecho de que un basis set es un conjunto de funciones tipo GTO que combinadas linealmente tienen el objetivo de adaptarse “*lo mejor posible*” a la curva descrita por una función del tipo STO. Se sabe que a mayor número de funciones GTO mejor grado de proximidad con una función STO. Volviendo a los fundamentos de la teoría del funcional de densidad, a una configuración dada de la densidad electrónica le corresponde una única configuración del potencial nuclear; el cual, de la mano con el fenómeno de cuantización de la energía, generan los orbitales moleculares que, en estos cálculos, son modelados de manera aproximada por un conjunto de funciones GTO's que intentan ajustarse a una función STO. Por lo que las características del potencial externo serán descritas de manera tan precisa como las funciones GTO's se ajusten a la función STO. De igual manera, la descripción de los demás potenciales de interacción entre las diferentes partículas se ve afectada por el grado de precisión de las funciones GTO's, dado que los potenciales en general son un funciones que en últimas dependen de las coordenadas espaciales.

2.5.4. Ángulos de enlace.

En las gráficas **2.26**, **2.27** y **2.28** se observa el valor de los ángulos $N - B - R$ de enlace obtenidos con diferentes basis set, en los cuales inmediatamente resalta la tendencia del ángulo de enlace a aumentar conforme aumenta el tamaño del set. Al igual que en el caso anterior de las distancias de enlace, se tomaron los casos del complejo simple (izquierda) y el complejo doble (derecha) de entre los cuales se destaca la tendencia del ángulo de enlace a disminuir en la transición de un sistema al otro. La relación recíproca que existe entre ángulo de enlace y distancia de enlace yace en motivos estéricos, ya que al existir mayor proximidad entre el átomo de boro y el de nitrógeno, un mayor distanciamiento tiene que haber entre este último y los demás átomos o grupos enlazados al boro a causa de las interacciones repulsivas.

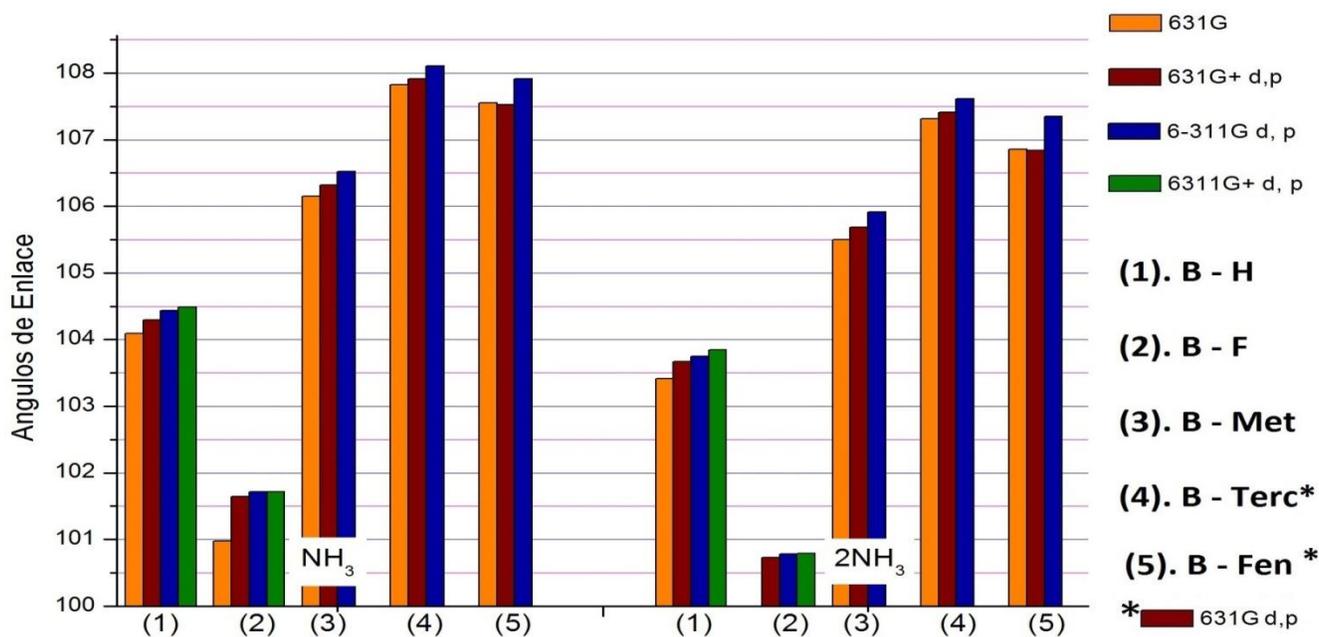


Fig 2.26 Ángulos de enlace $N - B - R$ para la molécula de DAntBoB y sus derivados enlistados en orden numérico. A la derecha, los enlaces para los complejos simples y a la izquierda, las distancias para los complejos dobles

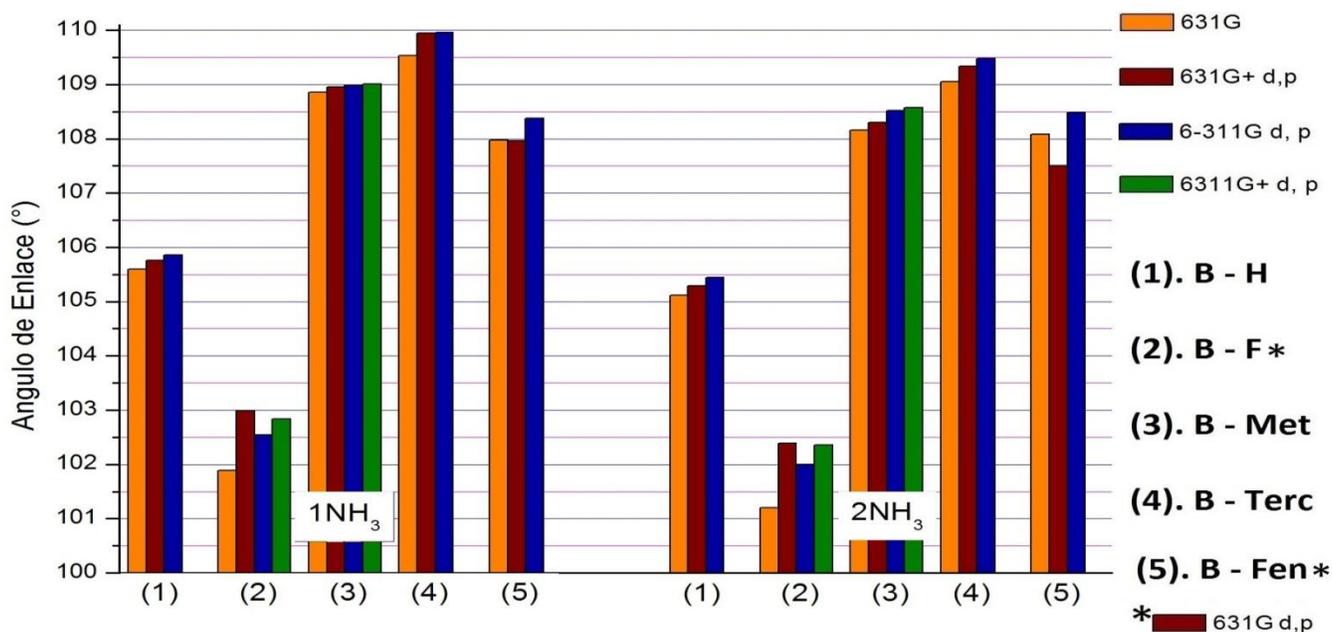


Fig 2.27 Ángulos de enlace $N - B - R$ para la molécula de FniEtBiIB y sus derivados enlistados en orden numérico. A la derecha, los enlaces para los complejos simples y a la izquierda, las distancias para los complejos dobles

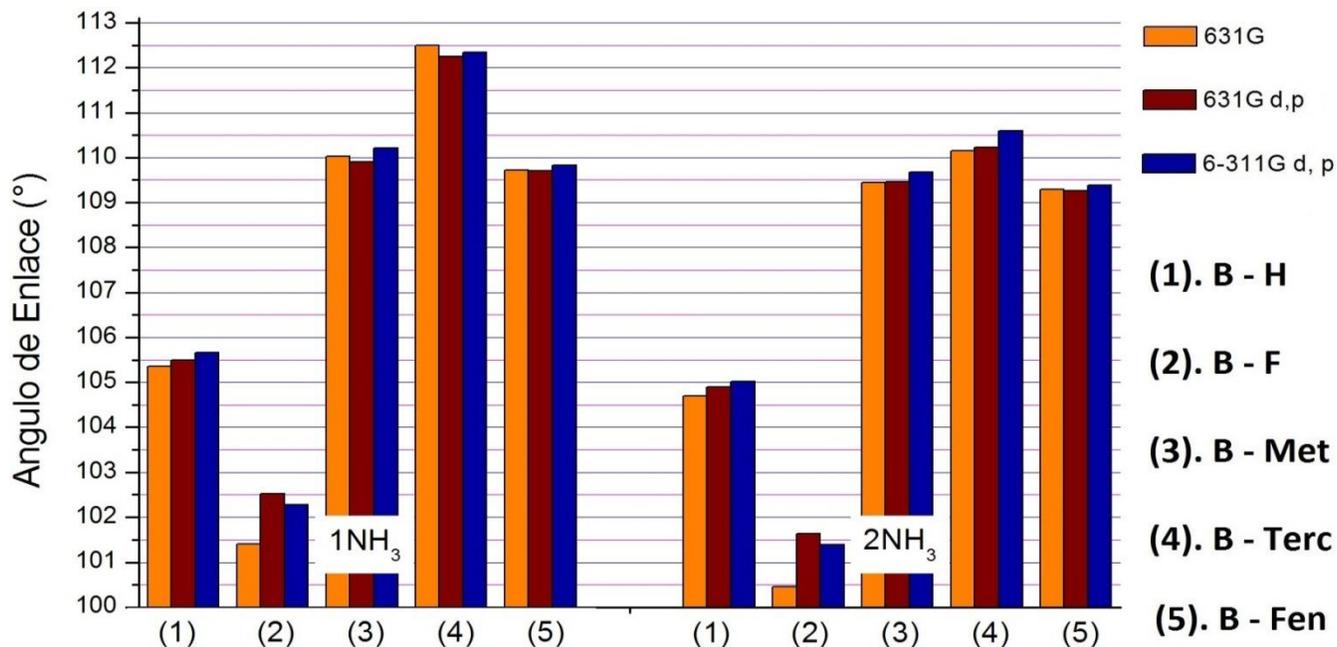


Fig 2.28 Ángulos de enlace $N - B - R$ para la molécula de DFnanBoB y sus derivados enlistados en orden numérico. A la derecha, los enlaces para los complejos simples y a la izquierda, las distancias para los complejos dobles

Se observa nuevamente el comportamiento en el grupo **(F)** en los derivados de **FnEtBiIB**, en la cual los sets que hacen uso de funciones difusas, 6-31+G (d, p) y 6-311+G (d, p) predijeron los ángulos de enlace más grandes, mientras que 6-311G (d, p) predijo ángulos un tanto menores, y 6-31G el menor. Nuevamente esto puede ser explicado mediante el modelamiento de la interacción entre los electrones ubicados en el orbital p_z del flúor y el orbital p_z vacío del átomo de boro. En este caso, el flúor comparte electrones con el boro, generando cierto grado de covalencia por las interacciones de los orbitales p , lo que genera un enlace del tipo π . Por tal motivo, dicha interacción hace del enlace $B - F$ un enlace más rígido dificultando que el átomo de boro adopte una hibridación sp^3 en el momento de formar un complejo ácido base. En el ácido libre, el fenómeno de retrodonación debería ser modelado con mayor precisión por un set que incluya funciones tanto polarizadas como difusas dada la necesidad de describir la topología de los orbitales y la naturaleza de un enlace tipo π . Sin embargo, cuando se forma el complejo ácido - base, gran parte de esa retrodonación desaparece por el cambio de hibridación del átomo de boro, por lo que la nueva interacción ácido base debe quedar descrita más adecuadamente por un set con funciones polarizadas, tanto que, para el

modelamiento de las interacciones alrededor del átomo de boro, las funciones polarizadas cobran más peso que las funciones difusas.

2.6 Discrepancias geométricas y estructurales entre basis sets.

En general, los resultado predichos por los diferentes basis sets mostraron concordancia en cuanto a la estructura y estereoquímica en la gran mayoría de moléculas estudiadas y sus derivados, salvo algunos casos de grupos voluminosos en los que la estereoquímica y las limitaciones de un set específico llegaron a predecir resultados algo diferentes. Tal es el caso del derivado de la molécula **DFnanBoB** con el uso de los grupos tercbutilo (**Terc**) y fenilo (**Fen**).

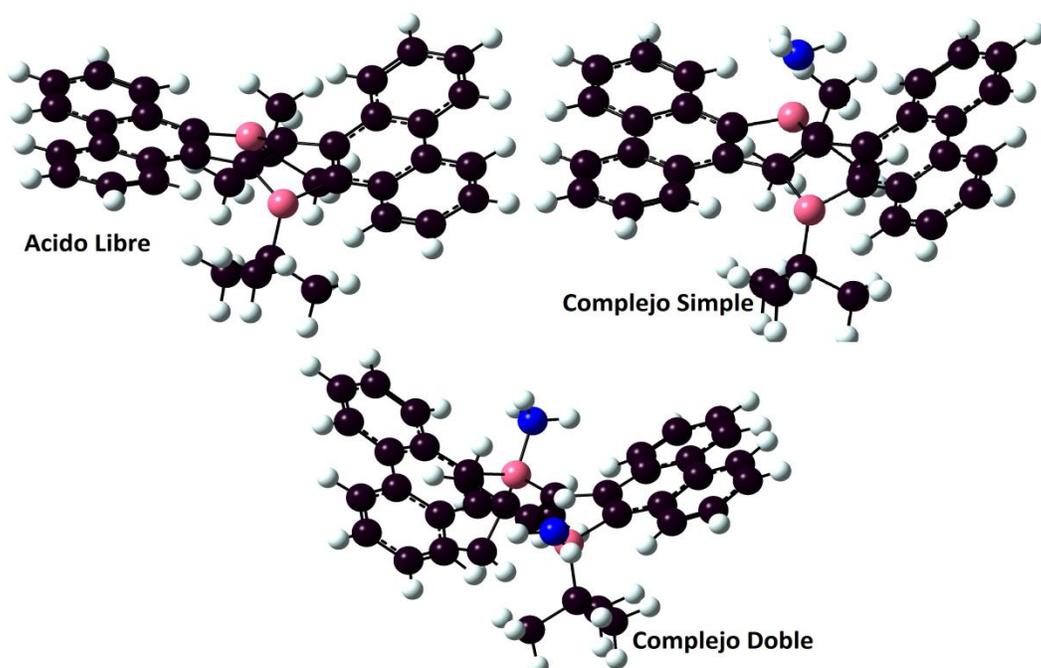


Fig 2.29 Muestra la molécula derivada de **DFnanBoB** con el grupo tercbutilo y los diferente cambios conformacionales que sufre en los momentos en los que se hace la absorción del analito de amoniaco. Esta conformación se mostró igual para todos los sets, a diferencia de lo ocurrido en el caso de **DFnanBoB-Fen**

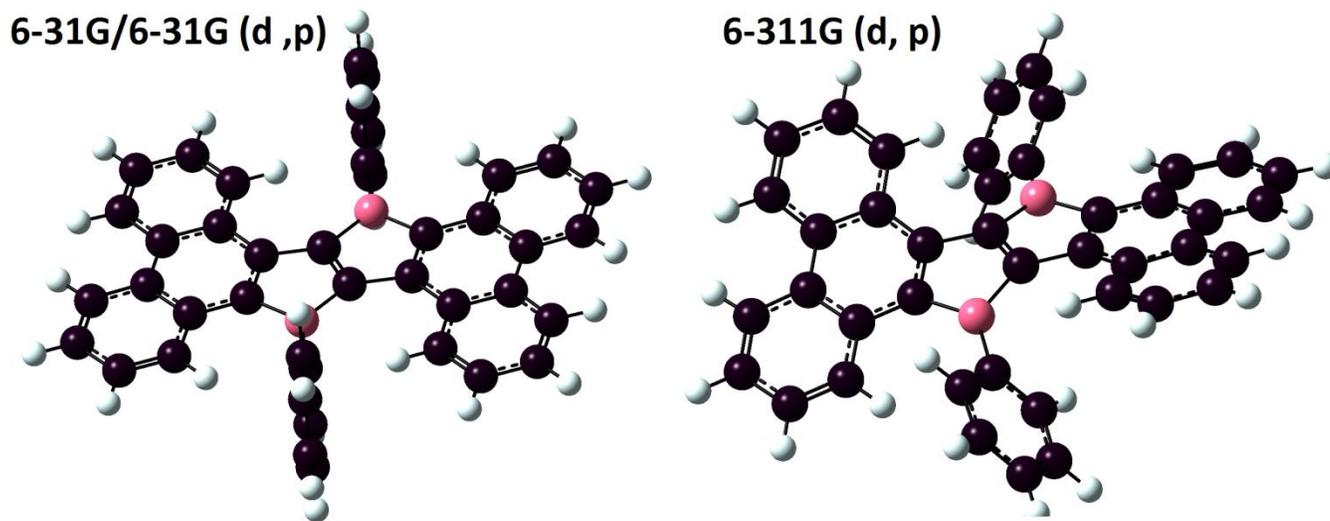


Fig 2.30 Molécula derivada de **DFnanBoB** con el grupo fenilo. A la izquierda, la conformación estructural predicha por los sets 6-31G/6-31G (d, p). A la derecha la predicha por 6-311G (d, p)

Para el grupo (**Terc**), se tiene que por su gran volumen se generaron unos desplazamientos atómicos que sugieren tensiones de enlace variaron entre los diferentes estados, ácidos y complejo. En la figura **2.30** se pueden observar las diferencias que se dieron entre los sets 6-31G/6-31G (d, p) respecto a lo predicho por 6-311G (d, p). En este caso, los primeros sets mencionados predijeron que los efectos de los impedimentos estéricos fueron escasos, lo que conlleva a una estructura planar en la sección central de la molécula original de **DFnanBoB** y los grupos fenilo en una orientación perpendicular a esta última, posteriormente dicha configuración se detectó que no pertenece a un mínimo de energía, ya que entre las frecuencias de vibración calculadas se encontraron valores negativos. Por otro lado, el set 6-311G (d, p) predice una estructura en la que las interacciones de repulsión conllevan a una estructura con mayores efectos estéricos, siendo esta una configuración no planar. Cabe mencionar que ambos sets 6-31G (d, p) y 6-311G (d, p) iniciaron cálculos sobre una misma estructura previamente optimizada con el set 6-31G, por lo que estas discrepancias estructurales evidencian la limitación de los sets 6-31G y 6-31G (d, p) para calcular eficientemente una estructura que satisfaga el criterio de mínima energía, la cual está bajo el efecto de impedimentos estéricos.

2.7 Evaluación final del desempeño de los Basis sets

(Conclusiones de la sección)

Con el objetivo de elegir uno de los cinco sets utilizados en los anteriores cálculos, uno de los primeros criterios que se debe poseer es la relación precisión – costo computacional (el término precisión se refiere al grado de concordancia entre los datos obtenidos computacionalmente y los obtenidos vía experimental). De esta relación se podría derivar que el set ideal debe ser el que más se acerque a los resultados que predicen sets mayores, y que aun así, los requerimientos técnicos del equipo necesario para realizar los cálculos sean comúnmente asequibles y que en términos de tiempo computacional sea práctico. Al evaluar los resultados anteriormente mostrados, se puede resumir el desempeño de los sets de la siguiente manera:

6 – 31G es un set que demuestra buen desempeño en sistemas sencillos, sin embargo, muestra limitaciones para realizar cálculos sobre sistemas extensos como los estudiados en esta investigación. En la literatura muy frecuentemente se suele ver este set siendo empleado para labores de preoptimización, es decir, ajustar una estructura química dentro de lo estereoquímicamente aceptable para posteriormente realizar cálculos de otras cualidades más precisos sobre dicha estructura, con el fin de ahorrar tiempo computacional. Al poseer menos elementos, este set tiende a fallar frecuentemente al realizar cálculos más finos en los que se requiere una buena precisión, como en este caso la energía. Para lograr un grado de precisión más alto, a este set se le pueden agregar funciones tanto polarizadas como difusas para obtener sets **6 – 31G (d, p)** y **6 – 31+G (d, p)**; dichas funciones modelan de manera más acertada la topología de los orbitales y la naturaleza de deslocalización de los enlaces π . Sin embargo se vieron algunos casos en lo que las funciones difusas mostraron no ser adecuadas para los complejos dobles, ya que la presencia de estas funciones originaban cierres inesperados en el sistema, asociados a la falta de convergencia en los cálculos realizados. Por tal motivo, para esos casos específicos se prefirió el uso de las funciones polarizadas omitiendo las difusas, ya que describir mejor la topología del orbital resulta bastante útil para explicar las consecuencias del enlace $B - N$. Frecuentemente ve en la literatura en estudios

de este tipo el uso de un set como 6 – 31G (d) omitiendo el uso de funciones difusas, por tanto 6 – 31G (d, p) se puede considerar un buen set dentro de los intereses de este estudio.

Teniendo en cuenta que un set con mayor número de funciones GTO se ajusta mejor a un modelamiento exacto basado en funciones STO, incrementar el set a 6 – 311G, en teoría, debe rendir mejores resultados. Sin embargo, a este nivel hay que considerar el factor costo computacional, el cual a lo largo de esta experiencia fue notorio con el uso de este set, sobre todo con el uso de funciones difusas. En la mayoría de resultados obtenidos se observó que los sets 6 – 31G (d, p) y 6 – 311G (d, p) mostraron muy buena concordancia llegando a valores muy similares entre sí al igual que el factor tiempo computacional. De manera similar al caso del set 6 – 31+G (d, p), el set 6 – 311+G (d, p) mostró dificultades relacionadas con la convergencia reflejados en los cierres inesperados del sistema, además de un costo computacional bastante alto. Por este motivo, para el desarrollo de la siguiente sección, en la cual se evaluara el desempeño de cada molécula como sensor, se implementara el set 6 – 311G (d, p) teniendo en cuenta al plus que tuvo con respecto a los sets 6 – 31G para predecir eficientemente una estructura que satisface el mínimo de energía del estado base del sistema.

Sección 3

Sensibilidad de los OSC's diseñados en función de la variación de las propiedades eléctricas.

3.1 variables a calcular.

Como se ha venido mencionando en las secciones anteriores, el objetivo de este estudio es analizar el potencial de aplicación de estos OSCs diseñados, basados en sistemas π altamente conjugados y la propiedad de ácido de Lewis del boro, como sensores de pequeñas moléculas nucleofílicas. Como sensor, se espera obtener una señal de detección, la cual no es más que el cambio en una o más variables específicas entre la molécula en su estado de ácido libre y los complejos ácido base que esta pueda formar con el analito. Específicamente, en esta sección se analizara el cambio en la mínima energía necesaria para que tenga lugar una transición electrónica entre el orbital molecular más alto ocupado electrónicamente (HOMO) y el orbital molecular más bajo no ocupado (LUMO); estos dos también conocidos como orbitales frontera. Esta energía mínima de transición electrónica, no es más que la diferencia entre los valores de las energías de los orbitales, tanto HOMO como LUMO y recibe el nombre de HOMO-LUMO gap. Por tal motivo, tanto el gap de energía como los valores de las energías de los orbitales frontera cobran una gran importancia, ya que la variación del gap de energía entre el ácido libre y los complejos ácido – base son una medida de la sensibilidad del sensor, mientras que, la energía de los orbitales frontera aportan una muy buena información acerca de la reactividad de estos compuestos y su naturaleza. [43, 44]

3.2. Estabilidad y energía de los orbitales frontera.

Los orbitales frontera en un compuesto orgánico son de suma importancia, porque es a través de ellos se puede describir la reactividad de una sustancia [16, 43]. En la medida que la energía sea más baja (más negativa) para el orbital HOMO es indicio de que el compuesto retiene sus electrones con más fuerza ante los ataques electrofílicos de otras especies químicas. Por el contrario, si la energía de un orbital HOMO es poco negativa, el compuesto tendrá poca capacidad de retener sus electrones, por lo que muy probablemente terminara cediéndolos o compartiéndolos con una especie química electrofílica. A su vez, un orbital LUMO con energías bajas hace que la molécula se comporte como un aceptor electrónico al proporcionar un orbital disponible para ser ocupado por los electrones capturados.

Por esta razón, se dice que un orbital HOMO con energía alta (poco negativo) se asocia con un comportamiento igual al de una base de Lewis, mientras que un orbital LUMO con un energías muy bajas, se asocia con un comportamiento similar al de los ácidos de Lewis, lo cual aparenta tener mucho sentido. Sin embargo, tomar los valores de las energías de los orbitales tanto HOMO como LUMO asumiendo que son valores absolutos, resulta en una imprudencia, ya que el valor de dichas energías depende de un sistema de referencia, por lo cual, al cambiar de sistema de referencia, las energías de los orbitales también cambian llevando a interpretaciones diferentes; es decir, los valores de las energías HOMO y LUMO no tienen una interpretación absoluta en la física, ya que los fundamentos de la mecánica cuántica no tratan sobre un valor exacto de la energía para cada estado, sino del cambio bien definido en la energía que se da al pasar un estado a otro. Consecuentemente, tiene más sentido físico describir la reactividad de una molécula en virtud de la relación HOMO – LUMO, para la cual existen otras cantidades además del gap que describen la reactividad de una molécula de manera más rigurosa, extensa y más acertadamente como la dureza global η , el potencial químico μ y la electrofilicidad ω .

Para los valores de las energías de los orbitales frontera, se tiene la **figura 3.1**, de la cual se puede concluir que las moléculas que favorecieron una mayor estabilidad **HOMO**, fueron las derivadas de la **DAntBoB** seguidas por las derivadas del **DFnanBoB** y por último, las menos estables, las derivadas del **FniEtBiIB**. No obstante, en orden descendente, la estabilidad

LUMO viene dada como **DAntBoB** > **FniEtBiB** > **DFnanBoB**. Estos resultados son comparables a los obtenidos por K. Takimiya Et al., en el que se comparan las energías de los HOMO – LUMO de varias moléculas OSC's y se evalúa su estabilidad, en especial, una de sus moléculas estudiadas tiene una estructura muy similar a la del DAntBoB. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo para la molécula recién mencionada, predicen una energía más estable que las halladas en el trabajo de takimiya Et al [43].

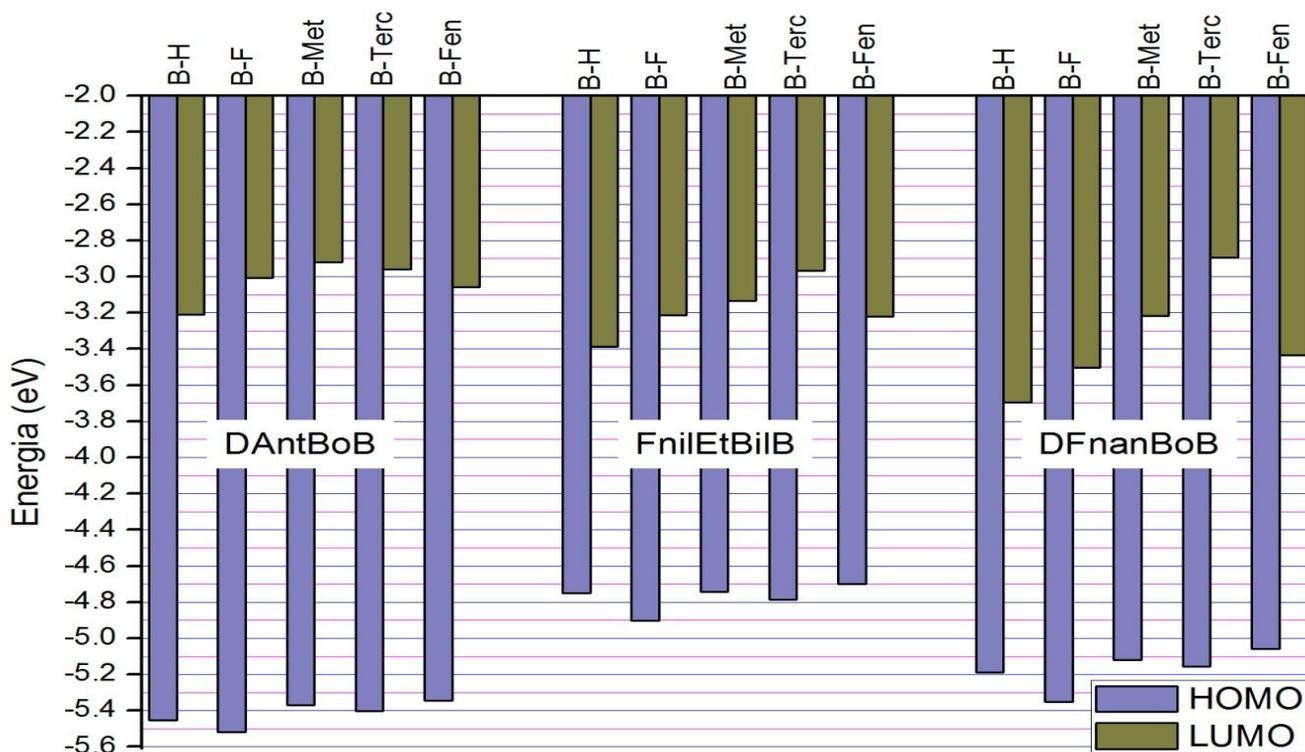


Fig 3.1. Energías de los orbitales frontera para cada una de las moléculas primitivas diseñadas y sus derivadas

Teóricamente la energía del nivel HOMO es comparable con el potencial de ionización, lo que sugiere que a mayor energía para dicho nivel mayor capacidad tendrá de retener sus electrones, mientras que, la energía del nivel LUMO es más comparable con la afinidad electrónica, lo cual sugiere que a menor energía LUMO mayor capacidad de liberar energía tras la captura electrónica [31]. Una captura electrónica implica la absorción de una especie electrodonante y a su vez, un incremento en valores de los niveles, tanto HOMO como LUMO, por consiguiente, una captura electrónica trae consigo una desestabilización del HOMO y una estabilización del LUMO.

Para la familia de moléculas de **DAntBoB** el orden de estabilidad de las energías de los orbitales **HOMO** va en el orden **(F) > (H) > (Terc) > (Met) > (Fen)**, mientras que, para las energías **LUMO** se tiene **(Met) > (Terc) > (F) > (Fen) > (H)** (se toman como estables las energías más cercanas a cero para el LUMO). Para la familia de **FniIEtBiIB** se tiene que el orden de estabilidad del nivel **HOMO** viene dado como **(F) > (Terc) > (H) > (Met) > (Fen)**, mientras que, para el **LUMO** es **(Terc) > (Met) > (F) > (Fen) > (H)**. Por último, se tiene para la familia de **DFnanBoB** el orden **HOMO** sigue como **(F) > (H) > (Terc) > (Met) > (Fen)** y **LUMO** **(Terc) > (Met) > (Fen) > (F) > (H)**. Claramente se puede apreciar que el derivado más estable para la energía LUMO en las tres moléculas diseñadas, es la que con tiene flúor. Esta estabilidad tiene origen precisamente en la naturaleza del flúor por su electronegatividad y energía de ionización alta, pero también son la causa de que la energía LUMO no sea la más estable.

La energía LUMO más estable en las tres familias de moléculas se dio cuando se implementaron los grupos metilo y tercbutilo, los cuales tienden a interaccionar con otras moléculas por vía interacciones de Van der Waals en lugar de interacciones de tipo iónicas o interacciones directamente con pares no compartidos como si lo hacen los átomos de flúor y boro antes mencionados. Por esta misma razón se podría pensar que el grupo fenilo también debería poseer una energía LUMO estable, pero, el benceno, al poseer enlaces π que resuenan alrededor de su anillo, tiene la tendencia a concentrar carga dentro del anillo, dando origen a otras interacciones como el efecto de apilamiento π o π stacking, lo que se puede observar en las **gráficas 3.22, 3.27 y 3.32** de la densidad electrónica para estos derivados [45, 46].

Como se puede observar en las **gráficas 3.18 a 3.32** tanto metilo como tercbutilo, tienen un comportamiento eléctrico neutro, mientras que flúor y fenilo tienden a concentrar carga eléctrica alrededor o dentro de sí mismos respectivamente.

3.3. HOMO – LUMO gap y la conductividad eléctrica

EL HOMO – LUMO Gap es una medida de suma importancia en la física de materiales, dado que, cuanto menor sea este, más capacidad de conducción eléctrica exhibirá el material. Mientras que, en cuanto mayor sea la energía de separación entre estos dos niveles, más carácter de dieléctrico cobrará el material.

Clásicamente, la conductividad de un material **semiconductor** posee una relación recíproca respecto al gap de energía y, contrario a lo observable en un conductor, la conductividad incrementa conforme aumenta la temperatura del material, por lo que podemos relacionar la conductividad eléctrica en un OSC mediante una expresión de la forma:

$$\sigma \propto e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad Ec. 3.1$$

En donde E_g es la energía del HOMO – LUMO Gap, k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en grados kelvin. [19]

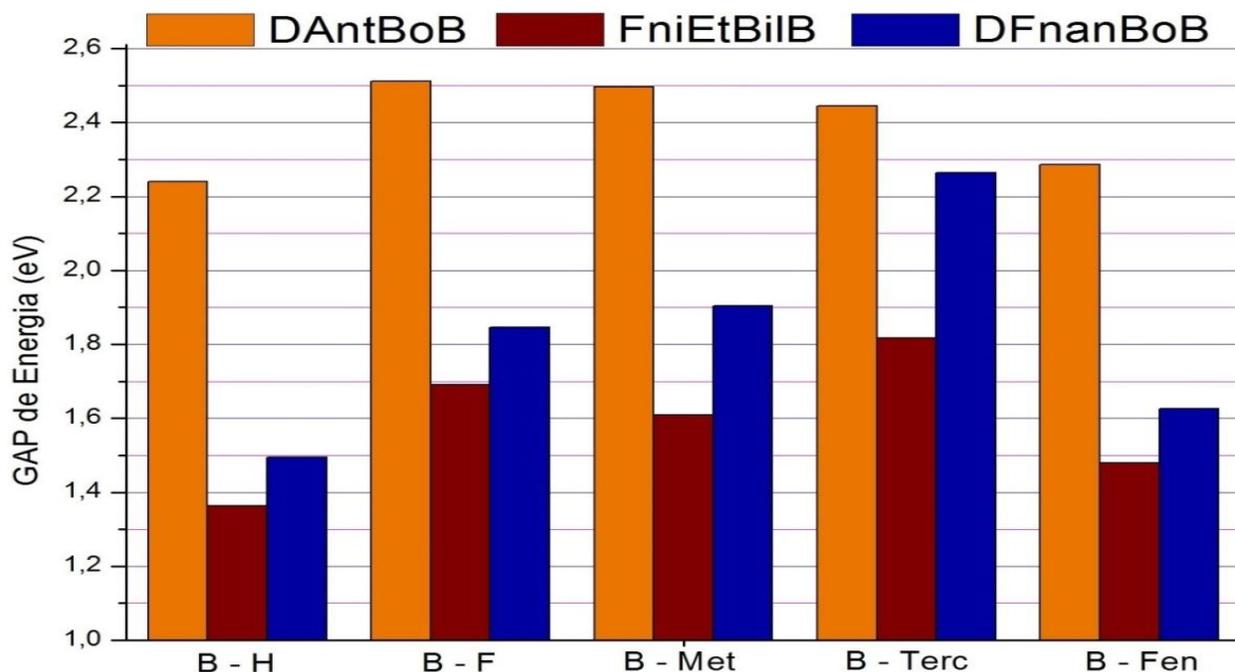


Fig 3.2 HOMO – LUMO gap de las tres moléculas OSC's diseñadas y sus derivadas

De la **figura 3.2** se puede concluir que la familia de moléculas cuyos gaps favorecerían una buena conductividad eléctrica corresponde a **FnilEtBoB**, puesto que se observaron los valores más bajos de los gaps de energía. Los derivados de esta molécula siguen en orden ascendente del gap la siguiente tendencia: **(H) < (Fen) < (Met) < (F) < (Terc)**. En segundo lugar, **DFnanBoB** exhibe un mejor comportamiento del Gap, favoreciendo la conductividad, sus derivados van en orden ascendente del valor del gap como: **(H) < (Fen) < (F) < (Met) < (Terc)**, mientras que, por último, las derivadas de **DAntBoB** en el orden: **(H) < (Fen) < (Terc) < (Met) < (F)**.

3.4. Detección y variación de los HOMO – LUMO Gaps

Acorde con lo explicado en la **sección 1** y al resumen hecho al comienzo de esta sección, las moléculas estudiadas en este trabajo, funcionan bajo el principio de ácido de Lewis y la capacidad del boro de solapar sus orbitales p con el sistema π circundante. En este caso, sobre la ubicación del átomo de boro se genera un “sitio activo” en el cual tiene lugar el proceso de detección. Al crearse este solapamiento de orbitales p entre los orbitales p vacíos del átomo de boro y los átomos de carbono adyacentes que componen el sistema π conjugado, se crea un “corredor” a través del cual los electrones en las proximidades del boro pueden extender su órbita [27, 28, 41].

En las **gráficas de 3.3 a 3.17** se observa una representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO, en la cual es claramente distinguible la manera en la que el orbital vacío del boro se mezcla con los orbitales p de los carbonos que dan origen al sistema π . Se puede observar claramente como dicho solapamiento, en el caso del orbital HOMO divide la molécula de manera transversal en **DAntBoB**, mientras que para el orbital LUMO, la intersección de dichos orbitales genera una división de la molécula de manera longitudinal, mientras que tanto **FnilEtBiIB** y **DFnanBoB** tienen en común que en el orbital HOMO, ninguno de los átomos de boro participa en los solapamientos $p - \pi$. Por su parte, la región del orbital en la cual se involucra el solapamiento $p - \pi$. En **FnilEtBiIB** recorre gran parte de la molécula de manera longitudinal en el orbital LUMO, mientras que este último en **DFnanBoB** es muy similar al LUMO de **DAntBoB**, por tanto **DFnanBoB** comparte tanto características de **DAntBoB** como

de **FniEtBiB** que más adelante se verá que características bastante llamativas en esta molécula.

Es muy importante que entre las funciones de onda relacionadas con los orbitales HOMO y LUMO se genere una interferencia constructiva, es decir, que topológicamente tanto HOMO como LUMO posean regiones comunes sobre la molécula con una misma fase de onda, puesto que esta interferencia favorece la transferencia de carga intermolecular. Efectivamente, al superponer ambas representaciones de los orbitales moleculares, es fácil darse cuenta que se presentan dichas regiones comunes que comprenden solapamientos completos de orbitales p entre varios átomos de carbono y que para el ácido libre involucran al átomo de boro. Tal participación del boro en esta superposición se pierde en el momento en que se forman los complejos simples y dobles, en los que a su vez, algunos otros solapamientos p de átomos de carbono también se desvanecen, reduciéndose a aportes atómicos aislados, como en el caso de los complejos dobles. Esta nueva perspectiva cualitativa de los orbitales moleculares confirma que al desvanecerse los solapamientos de orbitales p comunes entre los orbitales HOMO y LUMO se está afectando negativamente la capacidad de la molécula de transportar carga, lo que se traduce en una disminución de su conductividad.

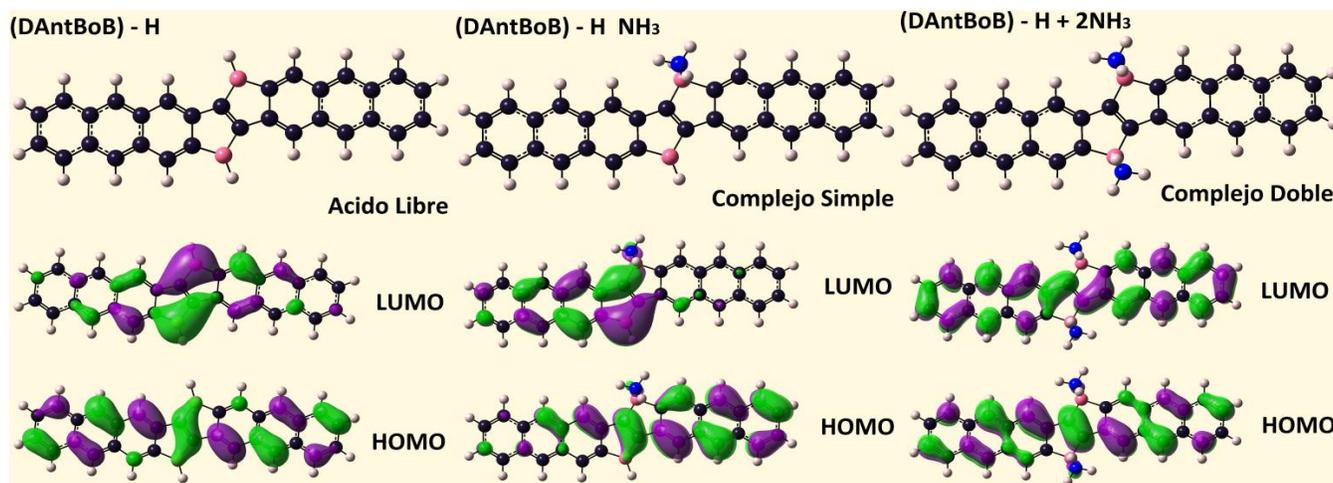


Fig 3.3. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DAntBoB – H** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco.

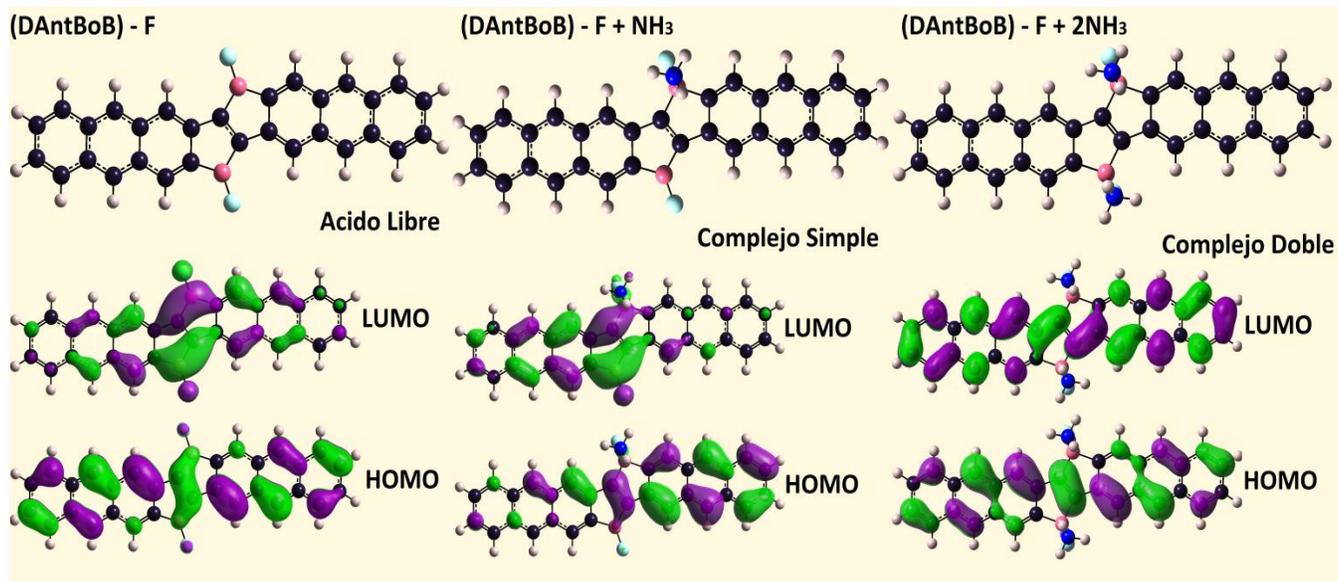


Fig 3.4. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DAntBoB – F** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco.

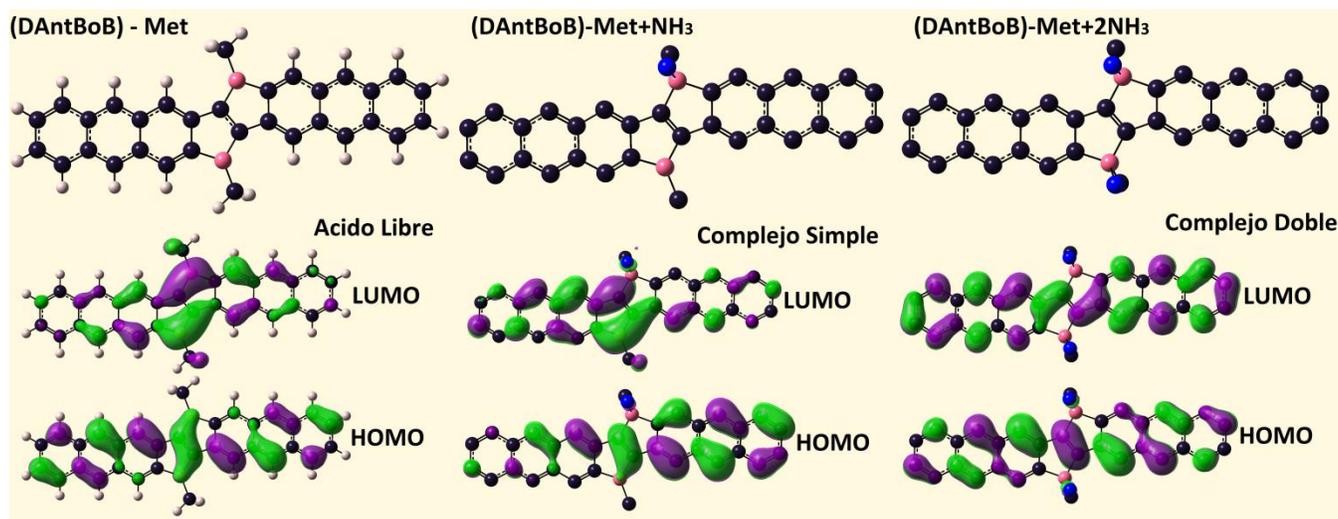


Fig 3.5. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DAntBoB – Met** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco. (Se removieron los átomos de hidrógeno con el fin de visualizar mejor la fijación de la molécula de amoniaco sobre el átomo de boro)

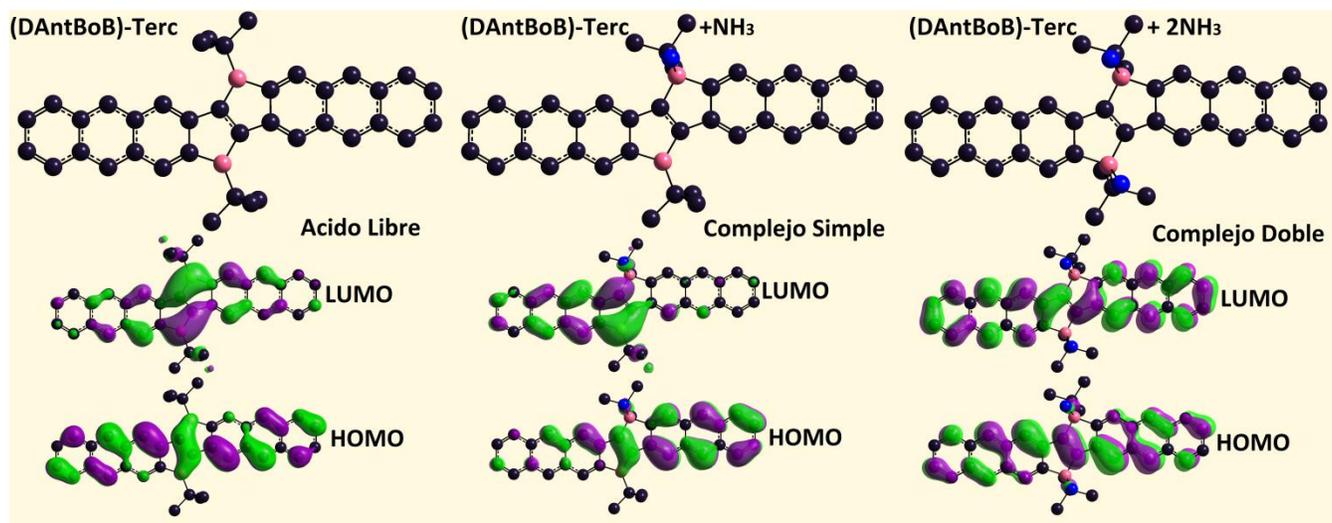


Fig 3.6. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DAntBoB – Terc** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco. (Se removieron los átomos de hidrógeno con el fin de visualizar mejor la fijación de la molécula de amoniaco sobre el átomo de boro)

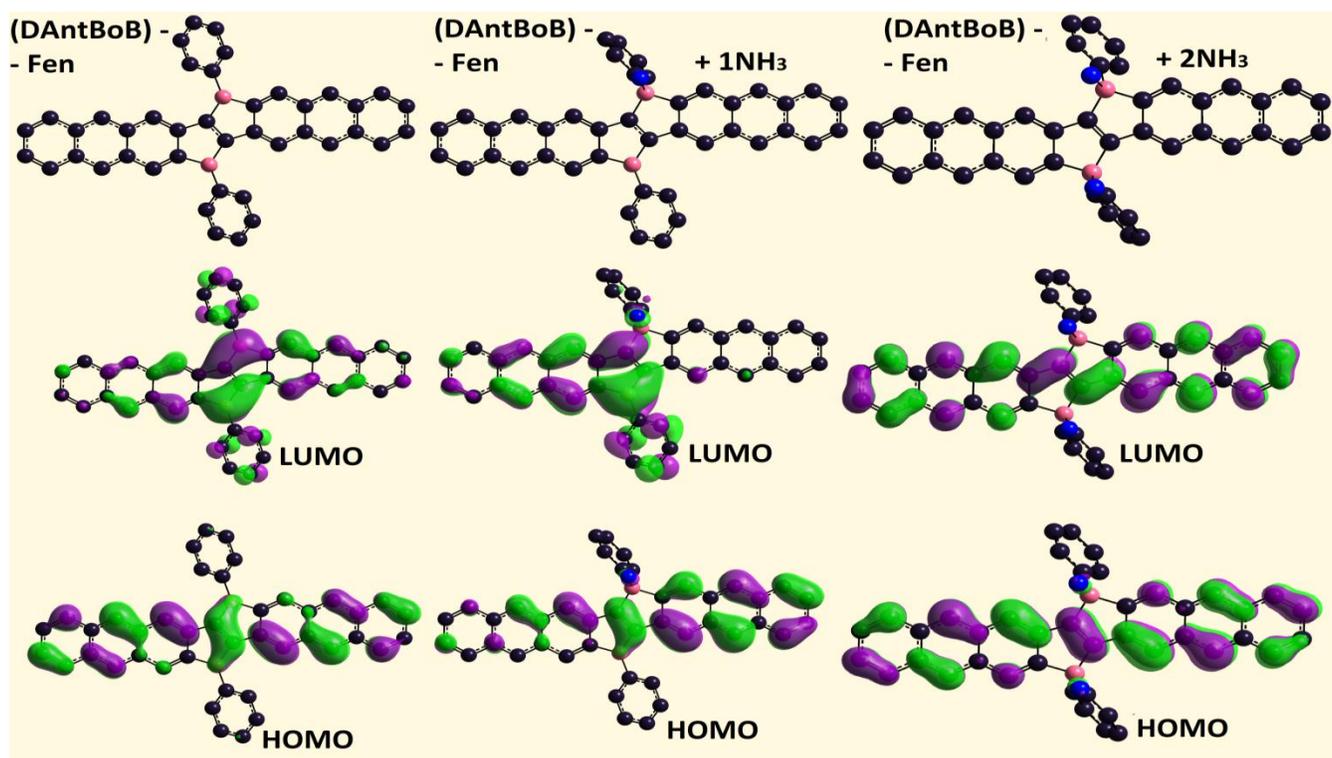


Fig 3.7. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DAntBoB – Fen** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco. (Se removieron los átomos de hidrógeno con el fin de visualizar mejor la fijación de la molécula de amoniaco sobre el átomo de boro)

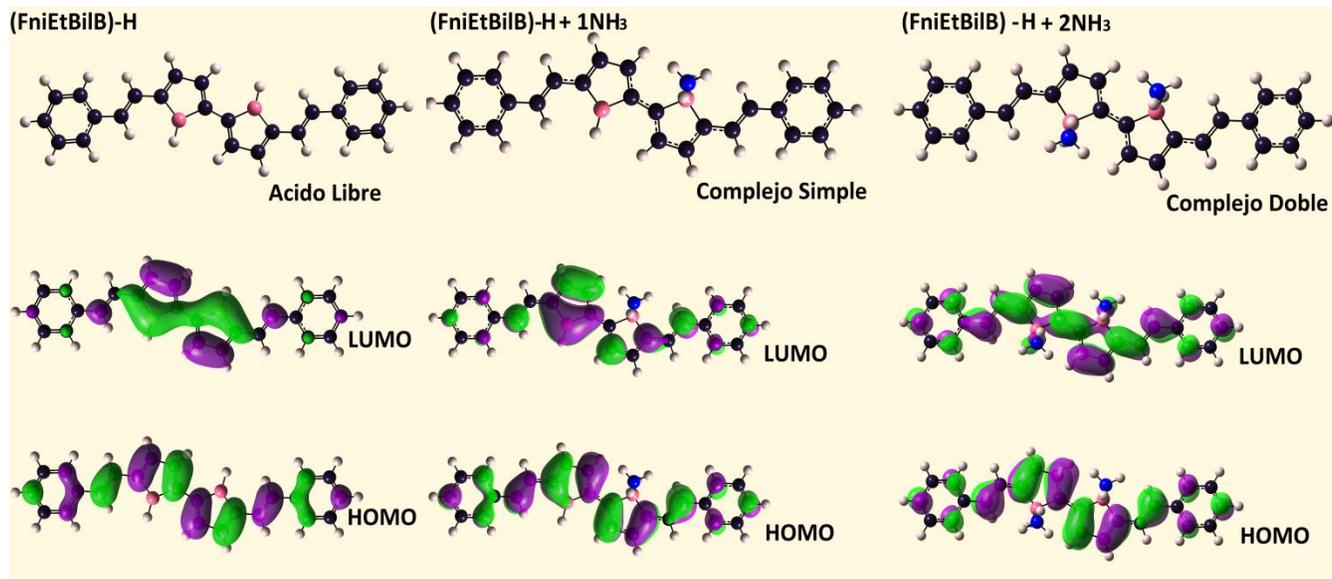


Fig 3.8. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **FniEtBiIB – H** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco.

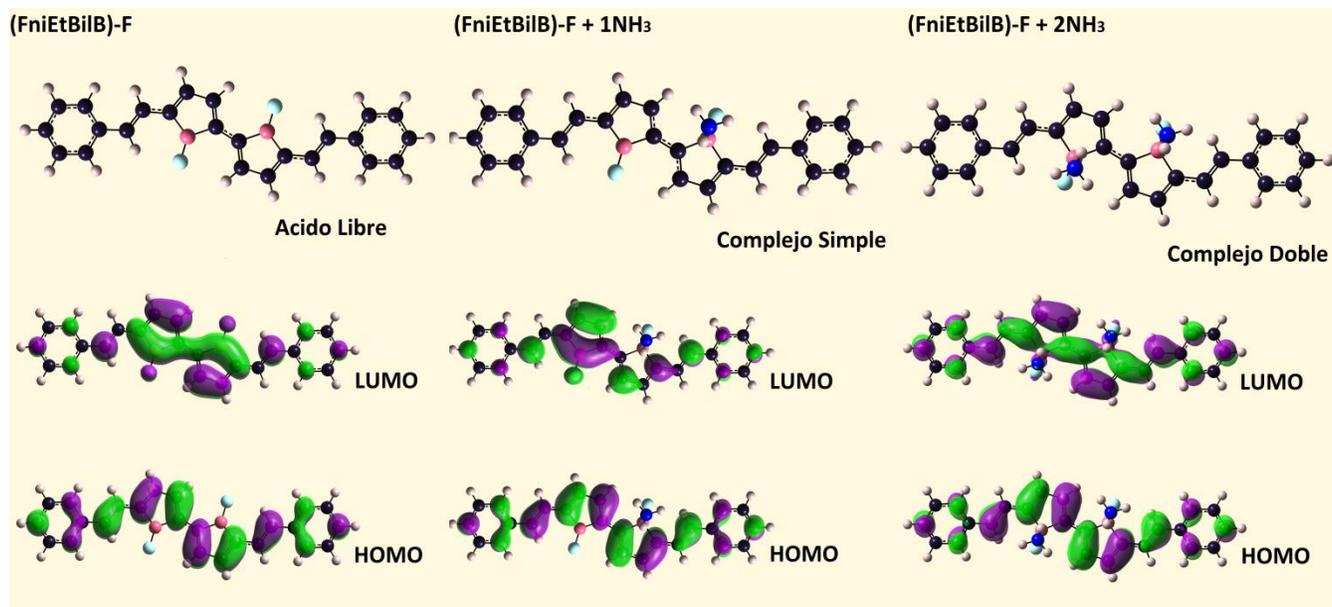


Fig 3.9. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **FniEtBiIB – F** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco.

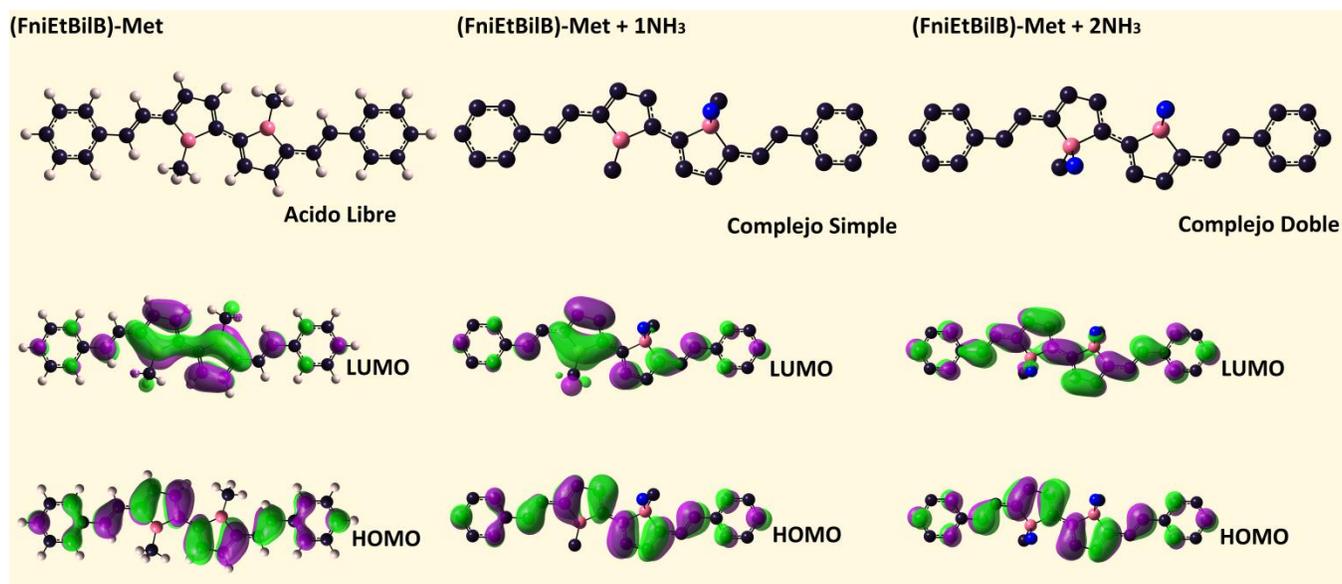


Fig 3.10. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **FniEtBiIB – Met** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco. (Se removieron los átomos de hidrógeno con el fin de visualizar mejor la fijación de la molécula de amoniaco sobre el átomo de boro)

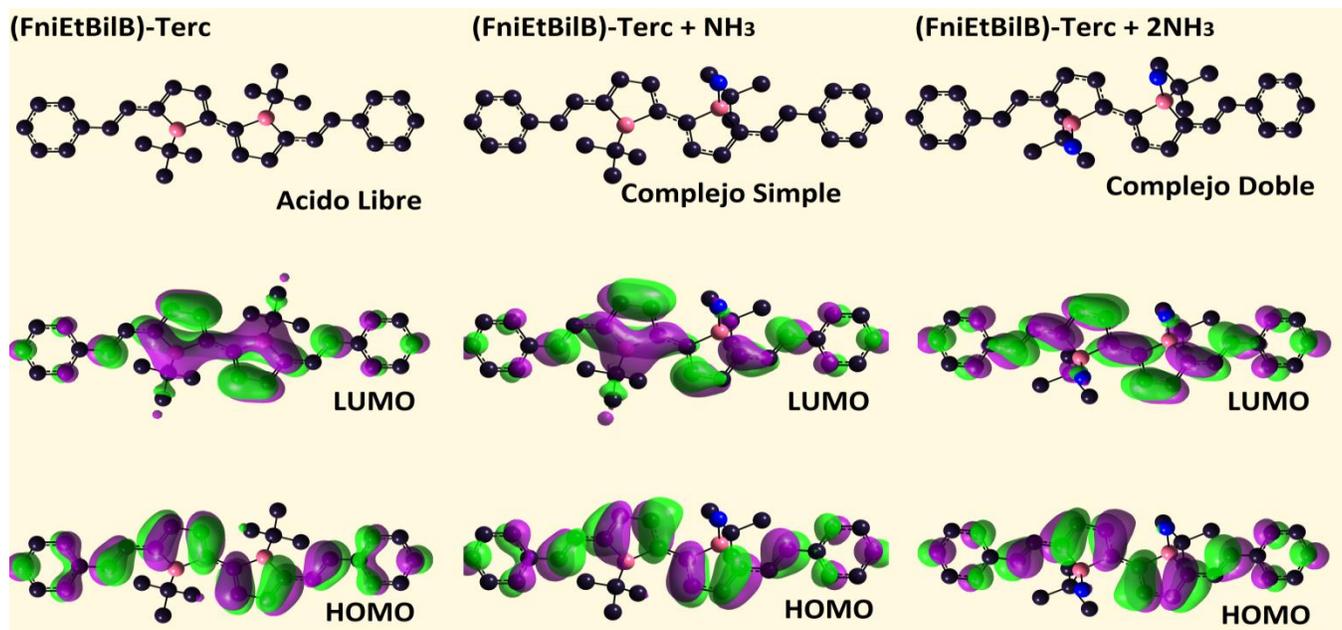


Fig 3.11. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **FniEtBiIB – Terc** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco. (Se removieron los átomos de hidrógeno con el fin de visualizar mejor la fijación de la molécula de amoniaco sobre el átomo de boro)

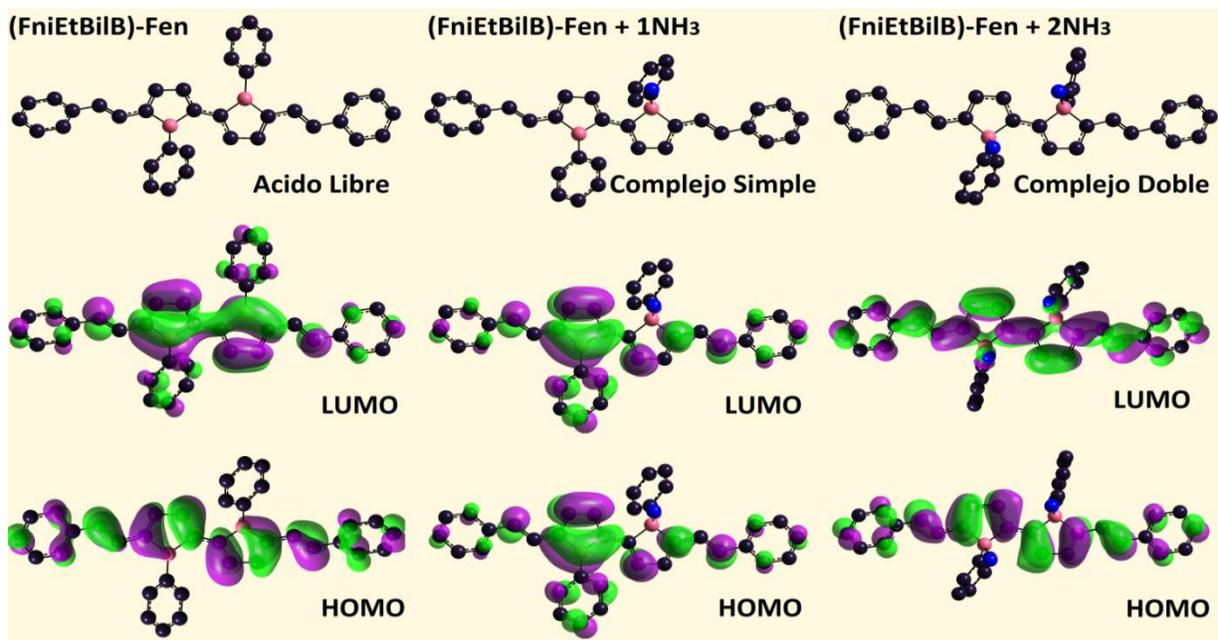


Fig 3.12. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **FniEtBiIB – Fen** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco. (Se removieron los átomos de hidrógeno con el fin de visualizar mejor la fijación de la molécula de amoniaco sobre el átomo de boro)

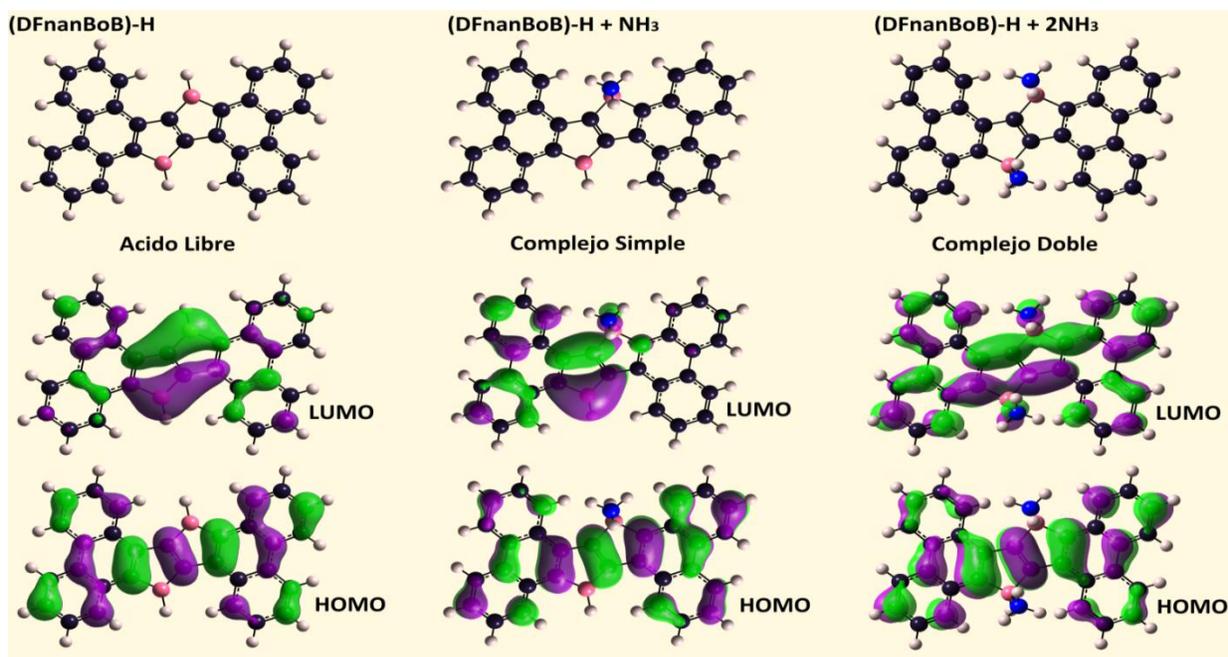


Fig 3.13. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DFnanBoB – H** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco.

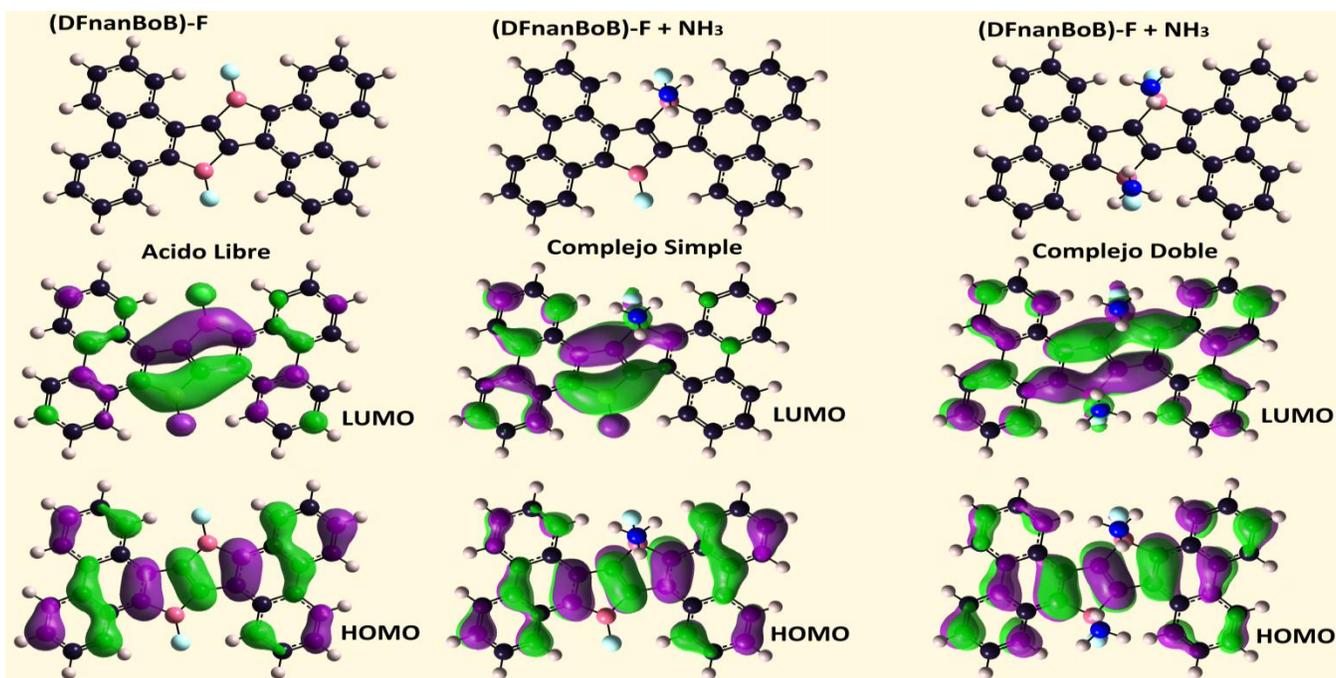


Fig 3.14. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DFnanBoB – F** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco.

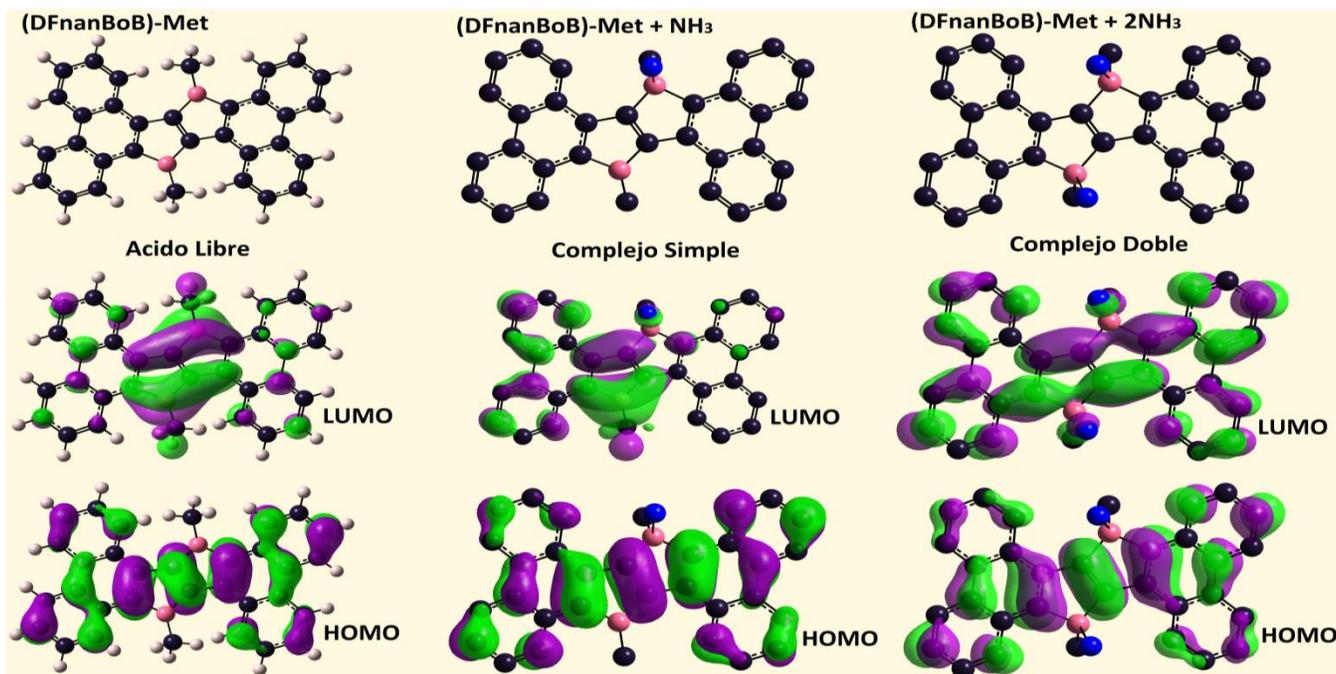


Fig 3.15. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DFnanBoB – Met** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoniaco. (Remoción de los átomos de hidrogeno para mejorar visualización)

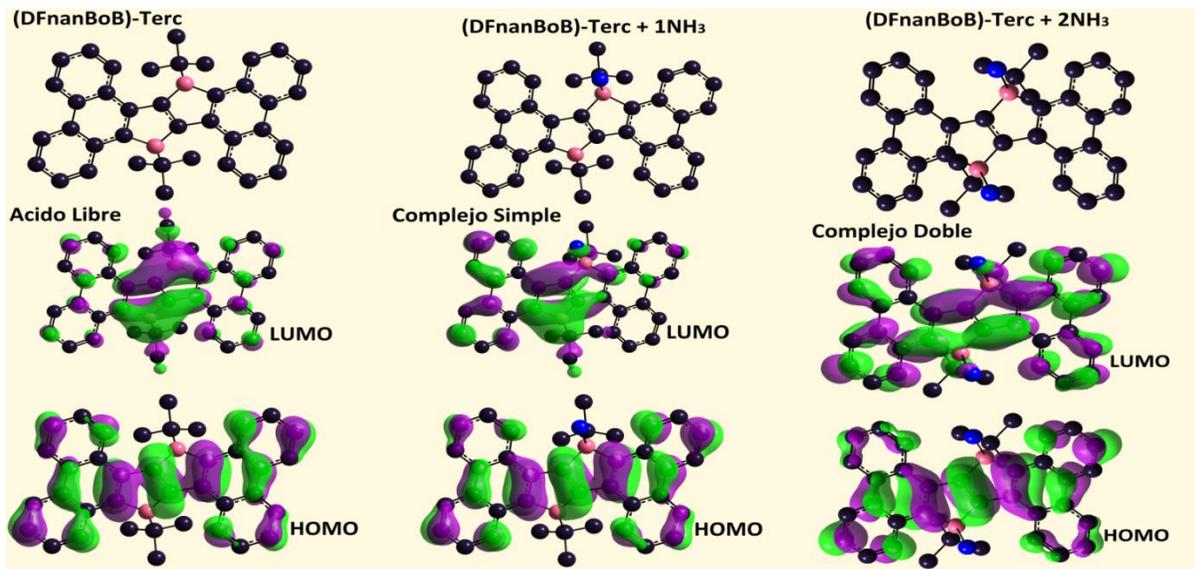


Fig 3.16. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DFnanBoB – Terc** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoníaco. (Remoción de los átomos de hidrogeno para mejorar visualización)

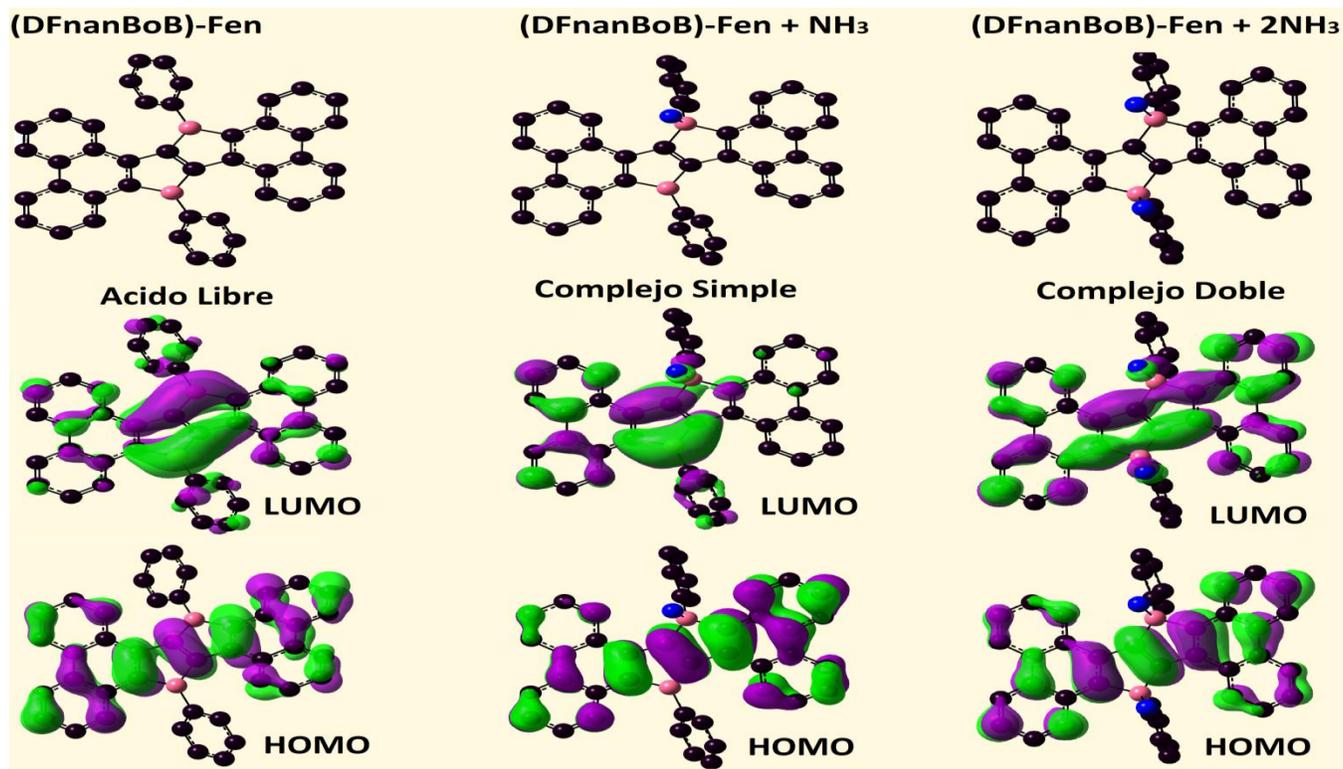


Fig 3.17. Representación espacial de los orbitales HOMO – LUMO para la molécula de **DFnanBoB – Terc** y los complejos que ella forma con la adición de moléculas de amoníaco. (Remoción de los átomos de hidrogeno para mejorar visualización)

En el momento en el que la absorción de la molécula de amoníaco tiene lugar sobre el sitio activo del boro, este orbital que inicialmente se encontraba vacío, ahora servirá para alojar el par electrónico libre que posee el átomo de nitrógeno en la molécula de amoníaco, de tal manera que el átomo de boro sufre un cambio de hibridación, pasando de una hibridación original sp^2 , a una final sp^3 [47]. Dicho cambio tiene como consecuencia la interrupción de ese “canal” que se había generado por el solapamiento p , lo que a su vez da origen a una variación en el gap de energía y consecuentemente, un cambio en las propiedades ópticas y eléctricas de la molécula [27, 28, 41].

En el caso del complejo simple, es observable como a pesar de que en uno de los sitios de boro ocurrió una interrupción en el solapamiento p a causa de la formación del complejo ácido – base, el otro átomo de boro, que continúa siendo un ácido libre, reteniendo parte de ese solapamiento original conservando así parte de las propiedades iniciales. A su vez dichas propiedades variaran en el momento en el que se forme el segundo complejo y el solapamiento remanente desaparezca a causa del cambio de hibridación. Además, la formación de los complejos trae consigo una pérdida de la planaridad de la molécula, en una configuración completamente plana, los orbitales p del sistema conjugado se solapan efectivamente favoreciendo el flujo de electrones, mientras que la no planaridad reorienta los orbitales p hacia otras direcciones entorpeciendo el solapamiento y disminuyendo la conductividad. Esto se pudo con firmar al observar los orbitales moleculares inferiores al orbital HOMO en los cuales se observa la pérdida de la topología característica de un solapamiento de orbitales p (**fig 1.1b**, los cuales requieren que el solapamiento se origine por dos o más orbitales p_z de átomos contiguos, paralelos entre si y en fase) en las regiones de la molécula que más desplazamientos atómicos y torsiones de enlace surgen, dando lugar a otras configuraciones topológicas diferentes en las moléculas no planares respecto a sus contrapartes planares.

Las figuras de 3.18 a 3.32 muestran el mapa de la distribución de la densidad electrónica a lo largo de una superficie que envuelve cada molécula, siendo de color rojo los valores más negativos de la densidad misma, mientras que verde representa neutralidad y consecuentemente el azul representa los valores más positivos de la misma cualidad. Estos mapas se complementan en gran medida con los anteriores diagramas de los orbitales

frontera para cada una de las etapas de detección, con grandes similitudes al nivel HOMO. Por ejemplo, en los mapas de densidad electrónica se observa en los ácidos libres una gran cantidad de carga negativa distribuida dentro de los anillos fusionados, mientras que en los complejos simples se observa mayor neutralidad en dichos anillos rodeado la gran carga positiva que se origina a partir de la captura de los electrones del átomo de nitrógeno por parte del átomo de boro. Especialmente en la molécula de **FnilEtBiB** se observa una moderada carga positiva sobre el átomo de boro que coincide precisamente con el orbital HOMO en el que claramente el átomo de boro no entra en solapamiento de orbitales con el sistema π circundante.

De las figuras **3.3** a la **3.17** se pudo obtener una idea de cómo cambian los orbitales frontera y se reorganizan en función de la absorción de amoniac. Pero más importante, aún es poder llegar a una estimación de como varían sus energías en cada complejo. En la gráfica **3.33** se muestra dicha variación de los gaps para cada molécula y sus derivados. Se ha utilizado la notación $D0 - 1$ para la variación del gap que tiene lugar entre el ácido libre y el complejo simple, $D0 - 2$ para el cambio entre el ácido libre y el complejo doble, y por último $D1 - 2$ la diferencia entre complejo simple y doble, también es necesario hablar de que cuando se realiza la absorción de la primera molécula de amoniac, la molécula sensor está experimentando un primer estímulo y consecuentemente, cuando se realiza la absorción del segundo amoniac, la molécula sensor experimentara un segundo estímulo.

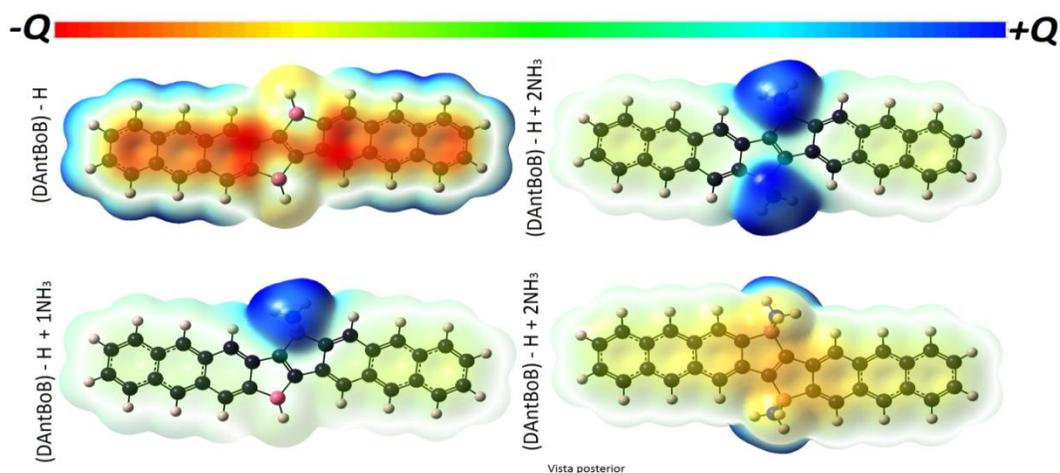


Fig. 3.18 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **DAntBoB - H** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniac.

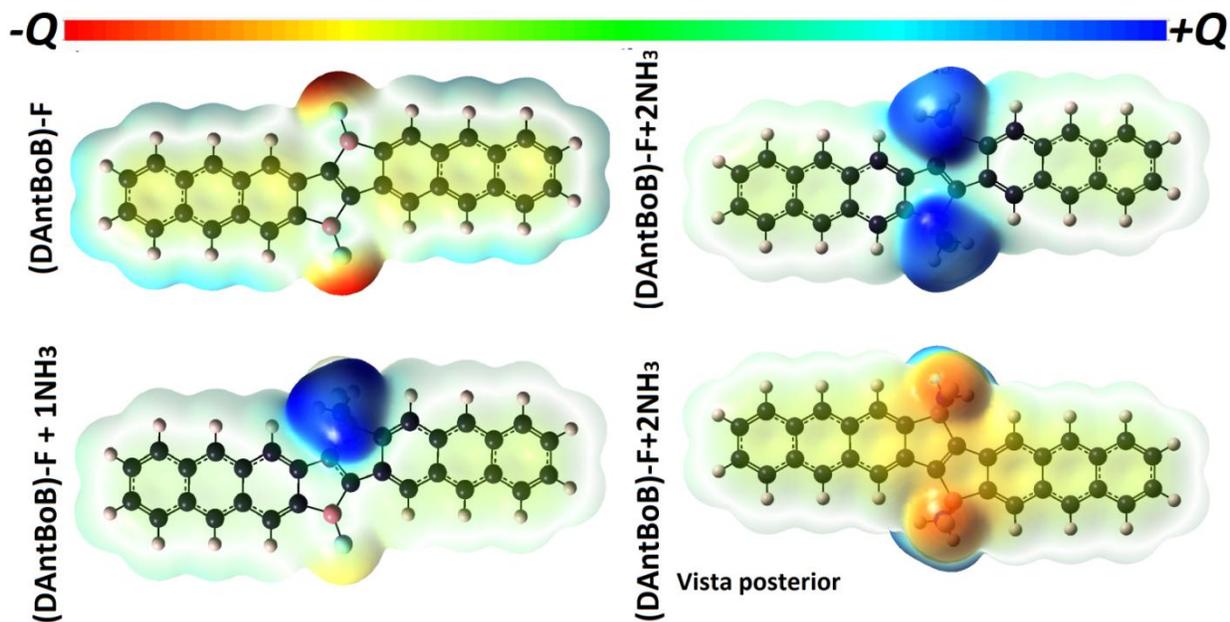


Fig. 3.19 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **DAntBoB - F** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco

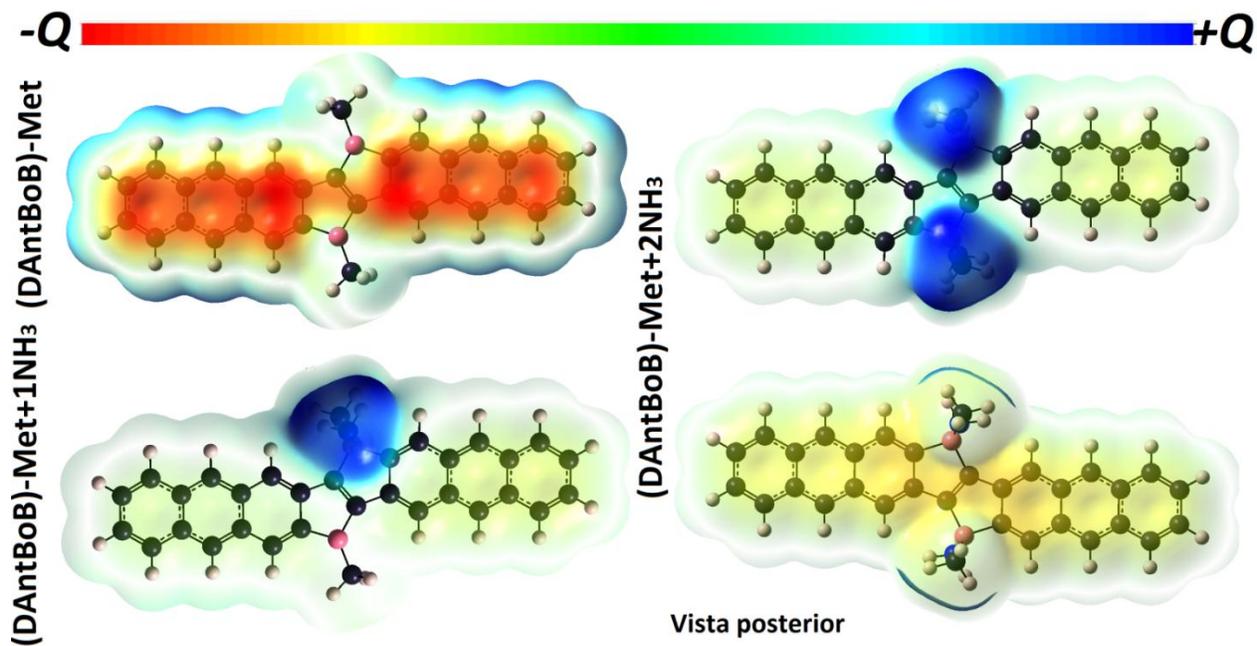


Fig. 3.20 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **DAntBoB - Met** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco

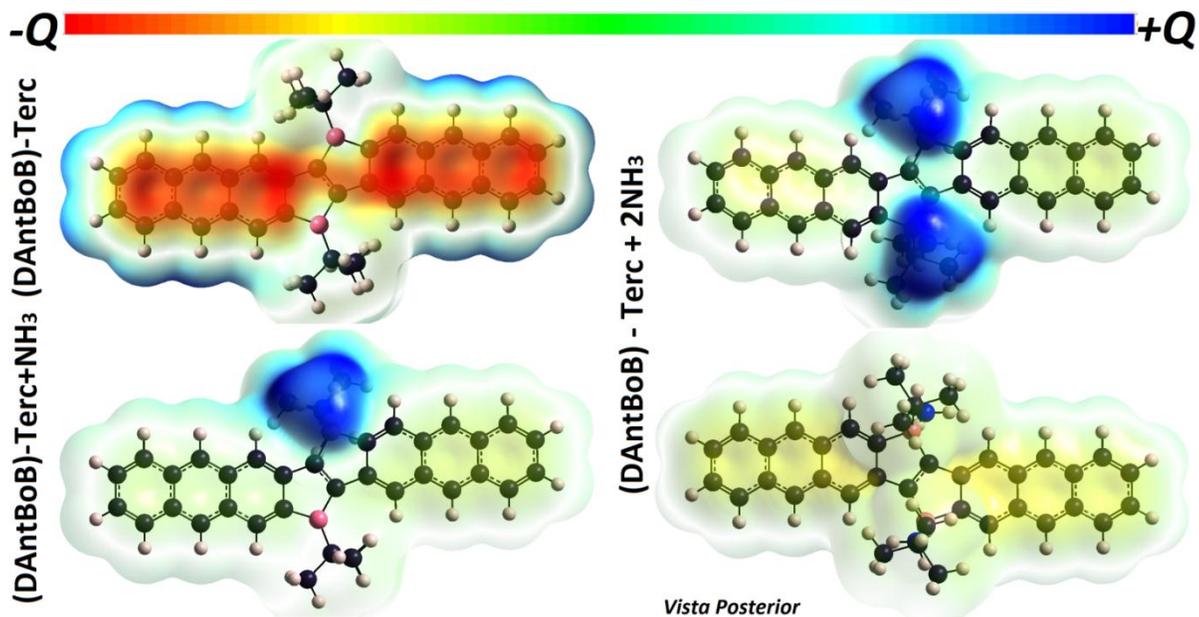


Fig. 3.21 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **DAntBoB - Terc** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco

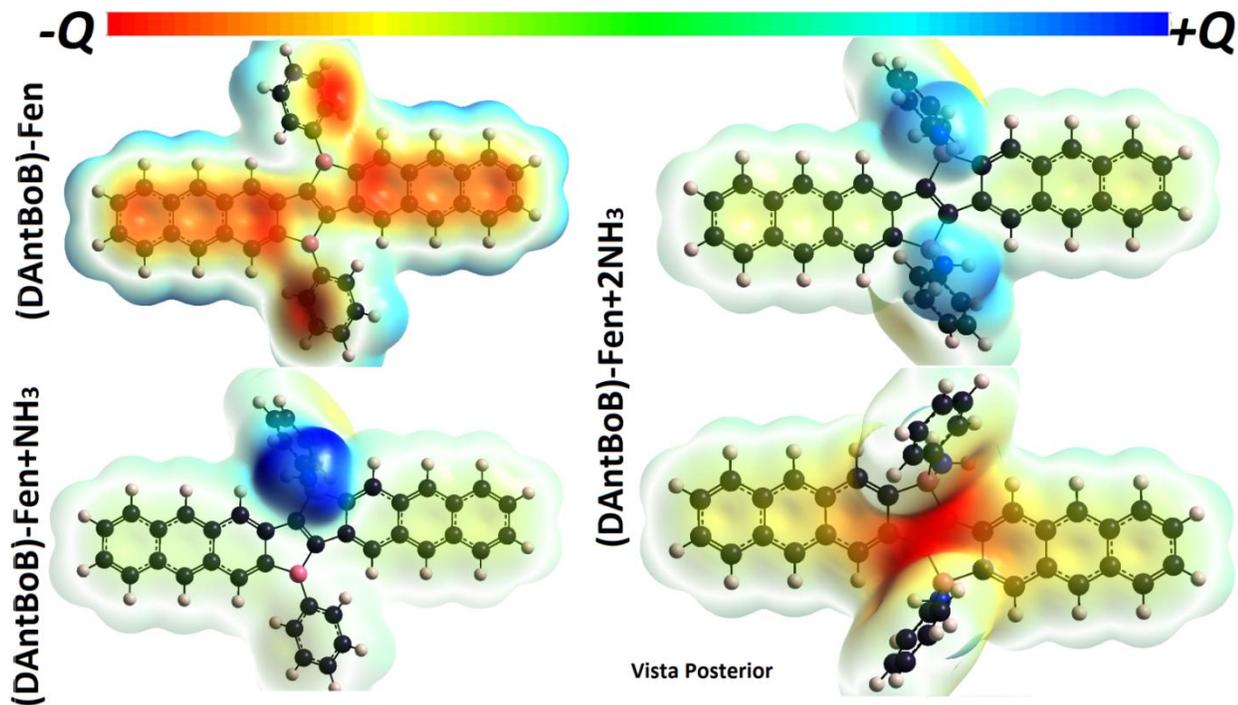


Fig. 3.22 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **DAntBoB - Fen** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco

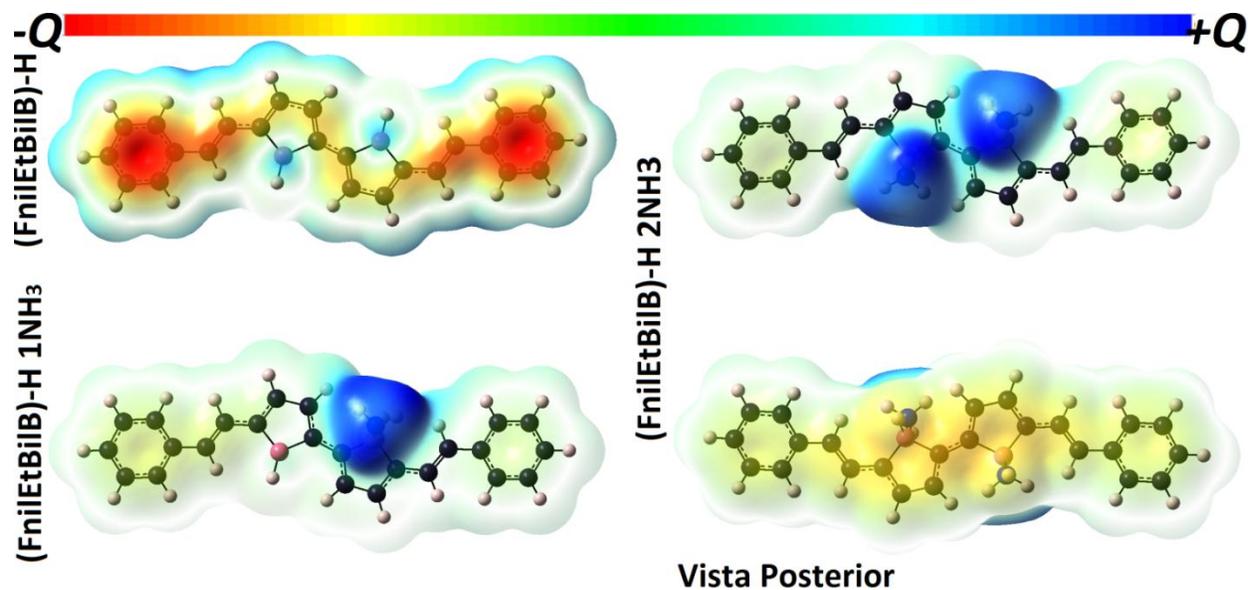


Fig. 3.23 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **FniEtBiIB - H** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco.

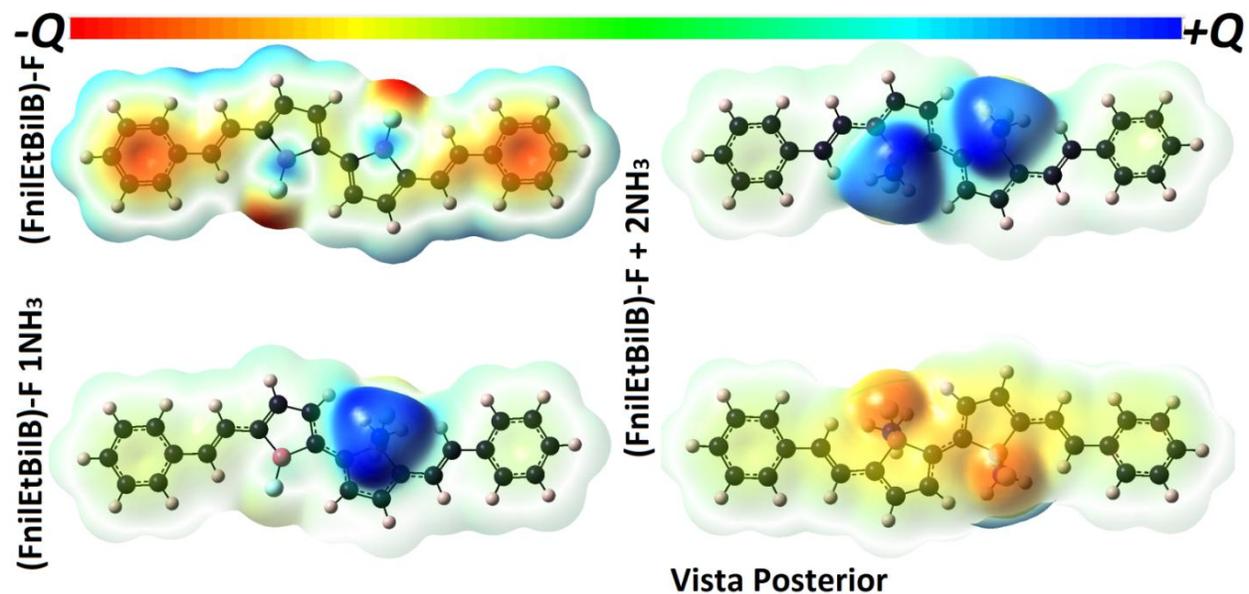


Fig. 3.24 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **FniEtBiIB - F** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco.

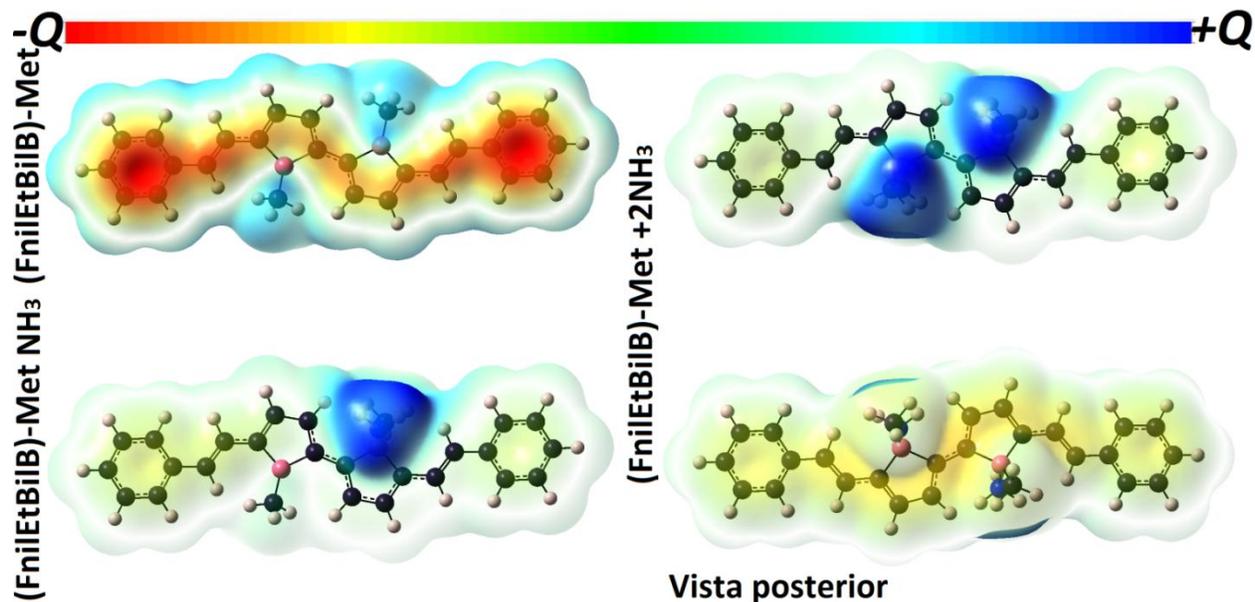


Fig. 3.25 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **FniEtBiIB - Met** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco.

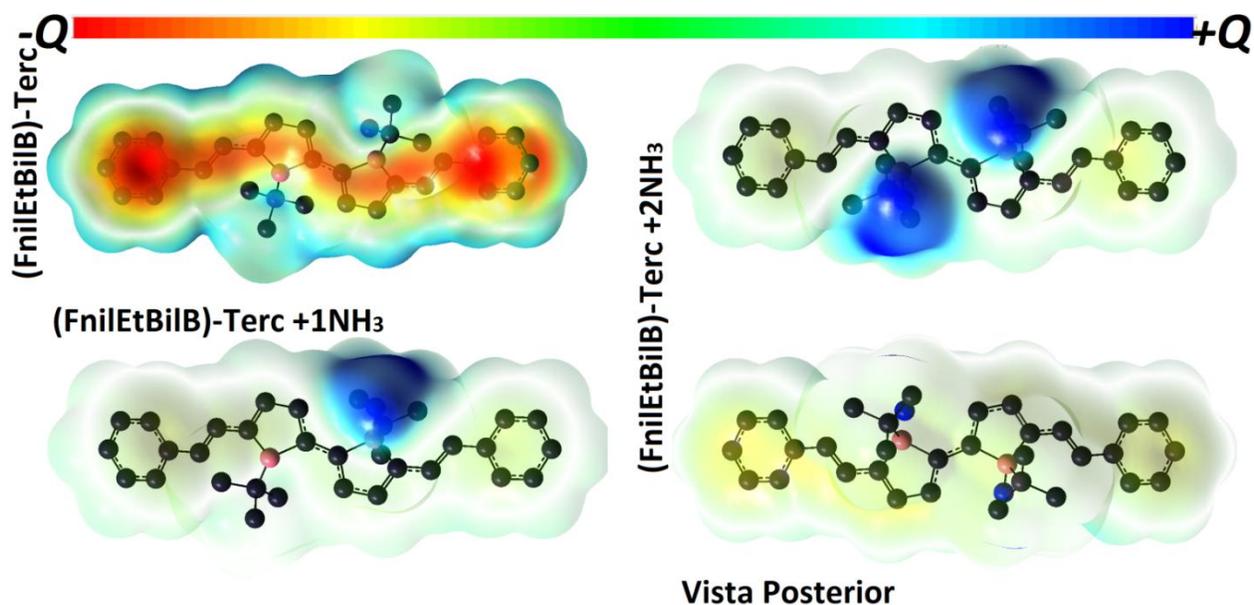


Fig. 3.26 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **FniEtBiIB - Terc** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco.

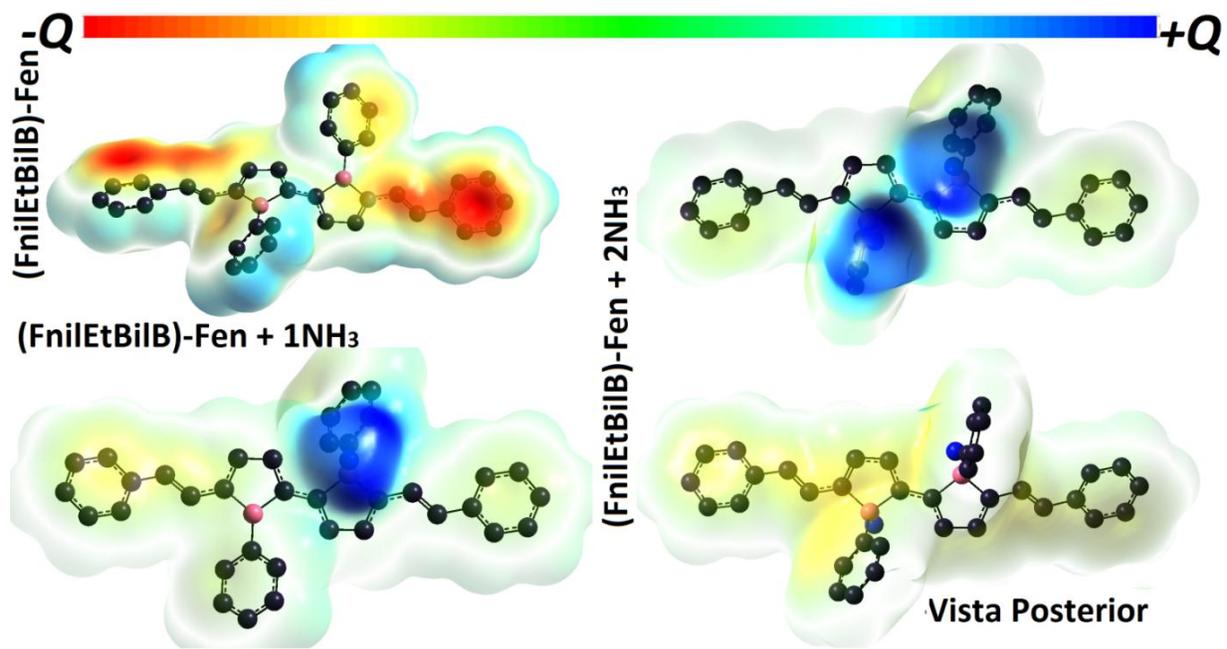


Fig. 3.27 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **FnlEtBiIB - Fen** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco.

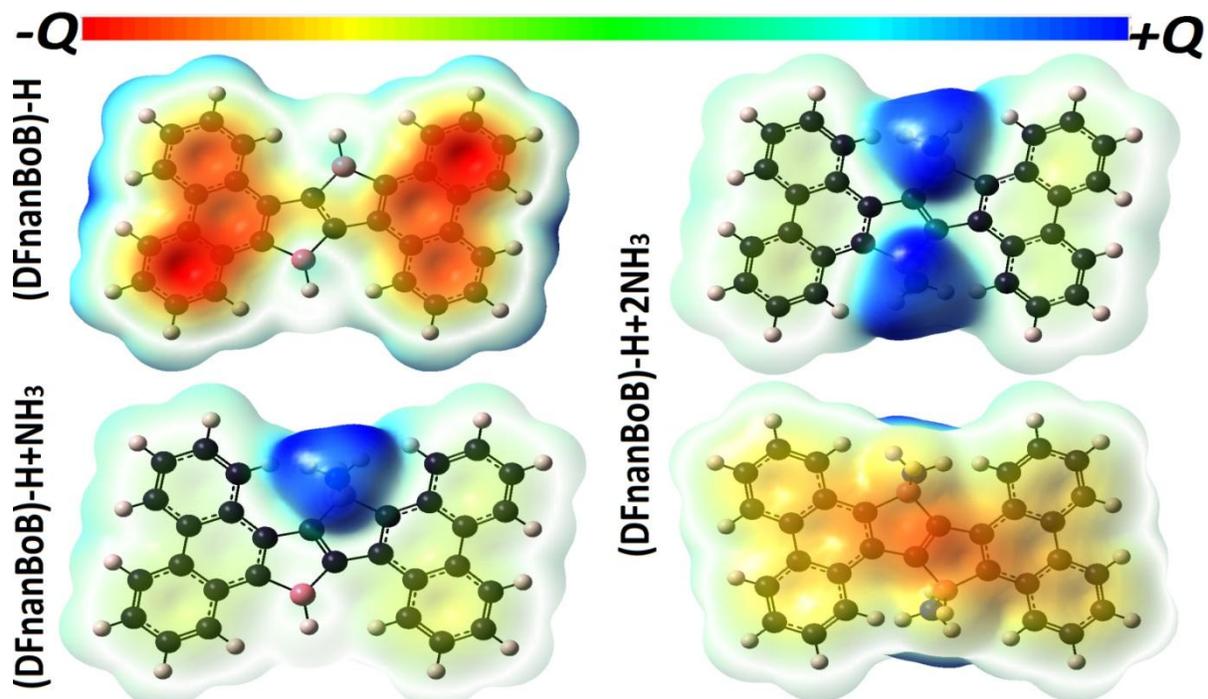


Fig. 3.28 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **DFnanBoB - H** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco.

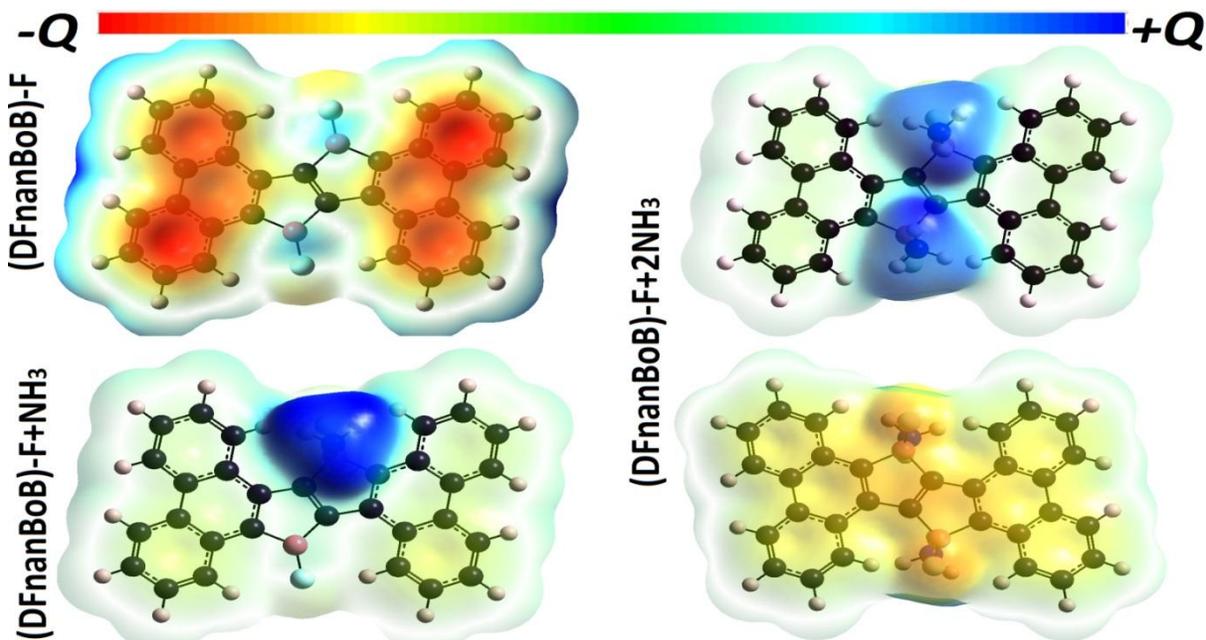


Fig. 3.29 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de DFnanBoB - F y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoníaco.

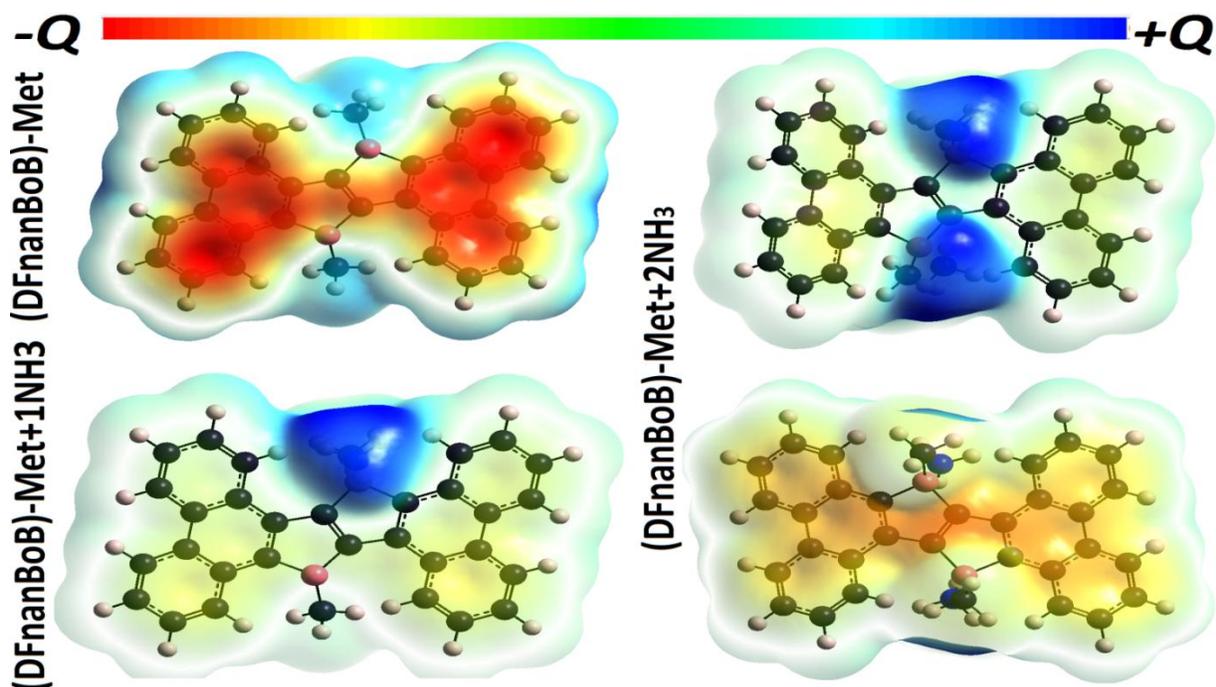


Fig. 3.30 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de DFnanBoB - Met y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoníaco.

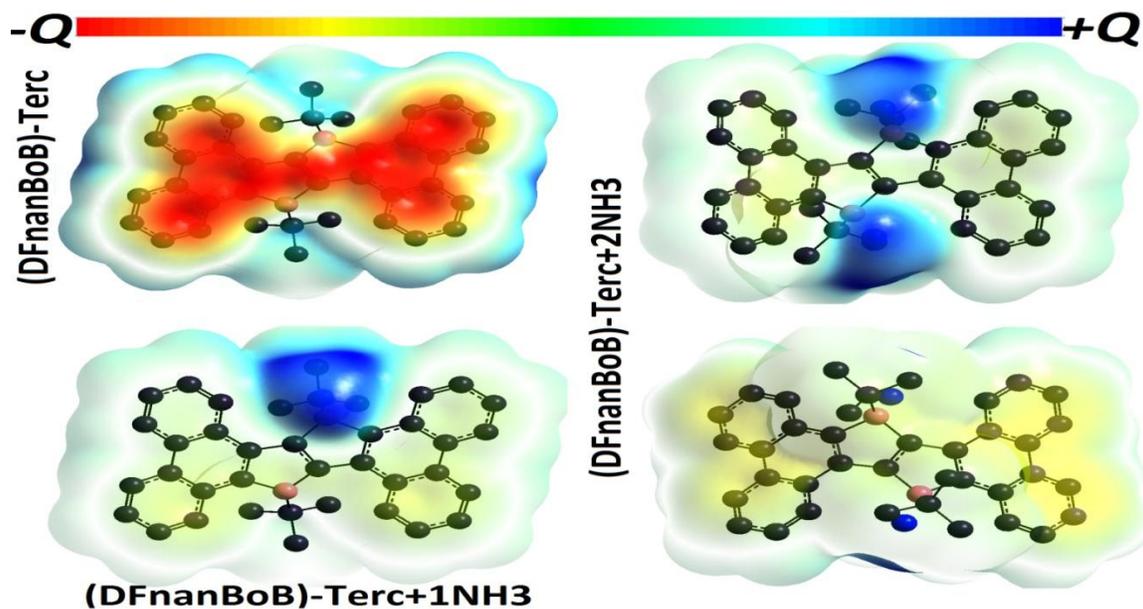


Fig. 3.31 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **DFnanBoB - Terc** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco.

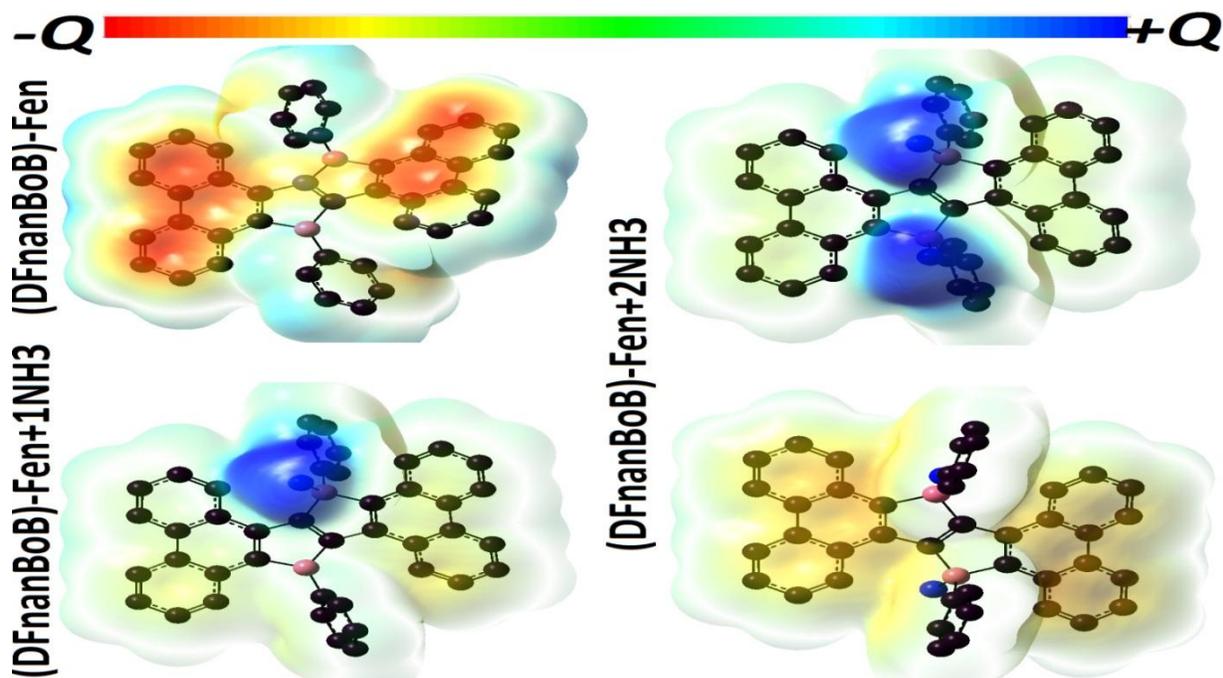


Fig. 3.32 Mapas de distribución de la densidad electrónica para la molécula de **DFnanBoB - Fen** y los complejos que tiende a formar con la adición de moléculas de amoniaco.

De estos resultados obtenidos se tiene que en un primer lugar la familia de moléculas de **DAntBoB**, para la cual, la variación de gaps de energía totales $D0 - 2$ siguió el orden: **(H) > (Fen) > (F) > (Met) > (Terc)** obteniéndose un valor máximo de 0.733eV. Sin embargo, a pesar de que en el caso del grupo **(H)** se observa que los aportes de $D0 - 1$ y $D1 - 2$ a la variación total del gap son muy similares, para el resto de grupos el aporte mayoritario es efectuado por $D0 - 1$, lo cual podría tener efectos sobre la sensibilidad del detector, puesto que este comportamiento puede indicar que se satura con facilidad al ser $D1 - 2$ una señal más débil. No obstante, este mismo comportamiento podría hacer de los derivados de **DAntBoB** un muy buen sensor especialmente en ambientes de bajas concentraciones en los que una gran sensibilidad es necesaria, dado que su sensibilidad al primer estímulo es alta en comparación al mismo estímulo en la molécula de **FniEtBiIB**; entonces, en teoría, **DAntBoB** tiene la posibilidad de generar una buena señal de detección en ambientes de baja concentración del analito.

Por otro lado, se tiene que la molécula de **FniEtBiIB** y sus derivados mostraron un comportamiento de la sensibilidad total que sigue el orden: **(H) > (Fen) > (Met) > (F) > (Terc)** donde el mayor valor $D0 - 2$ obtenido es 0.871eV. Sin embargo, es notorio que las contribuciones hechas por $D0 - 1$ a la variación total fue mínima, por lo que el aporte mayoritario proviene de $D1 - 2$, lo que puede traer como consecuencia una baja sensibilidad en ambientes de bajas concentraciones de la sustancia que se desea detectar.

En última instancia, la molécula **DFnanBoB** y sus derivadas, muestran un comportamiento muy parecido al de los derivados de **FniEtBiIB**, con la gran diferencia, de que su variación $D0 - 2$ máxima registra un 1.421eV, lo que es aproximadamente el doble de las variaciones de las anteriores moléculas observadas. Para esta molécula se tiene que la sensibilidad siguió el orden: **(H) > (Fen) > (Met) > (F) > (Terc)**.

Aunque, basados en el hecho de que esta molécula es sensible mayormente para el segundo estímulo del analito, se podría afirmar que sería poco sensible en ambientes poco saturados. Sin embargo, cuando se comparan las cifras de los primeros estímulos de esta molécula con los primeros estímulos

de **DAntBoB** y **FniEtBiIB**, se encuentra que estos son muy similares a los de **DAntBoB** y mayores a los de **FniEtBiIB**, sobrepasando así, la capacidad sensitiva de estas dos últimas.

Por otro lado, el grupo (**Terc**) en los tres casos arrojó las variaciones más bajas del gap de energía en función de la adición de moléculas de amoniaco. Curiosamente, es el único grupo en la molécula de **DFnanBoB** que muestra un aporte bajo de $D0 - 1$ y uno aún más bajo de $D1 - 2$, motivos por los cuales el grupo (**Terc**) se convierte en el más claro candidato a ser descartado de posibles aplicaciones como sensores para las 3 moléculas diseñadas.

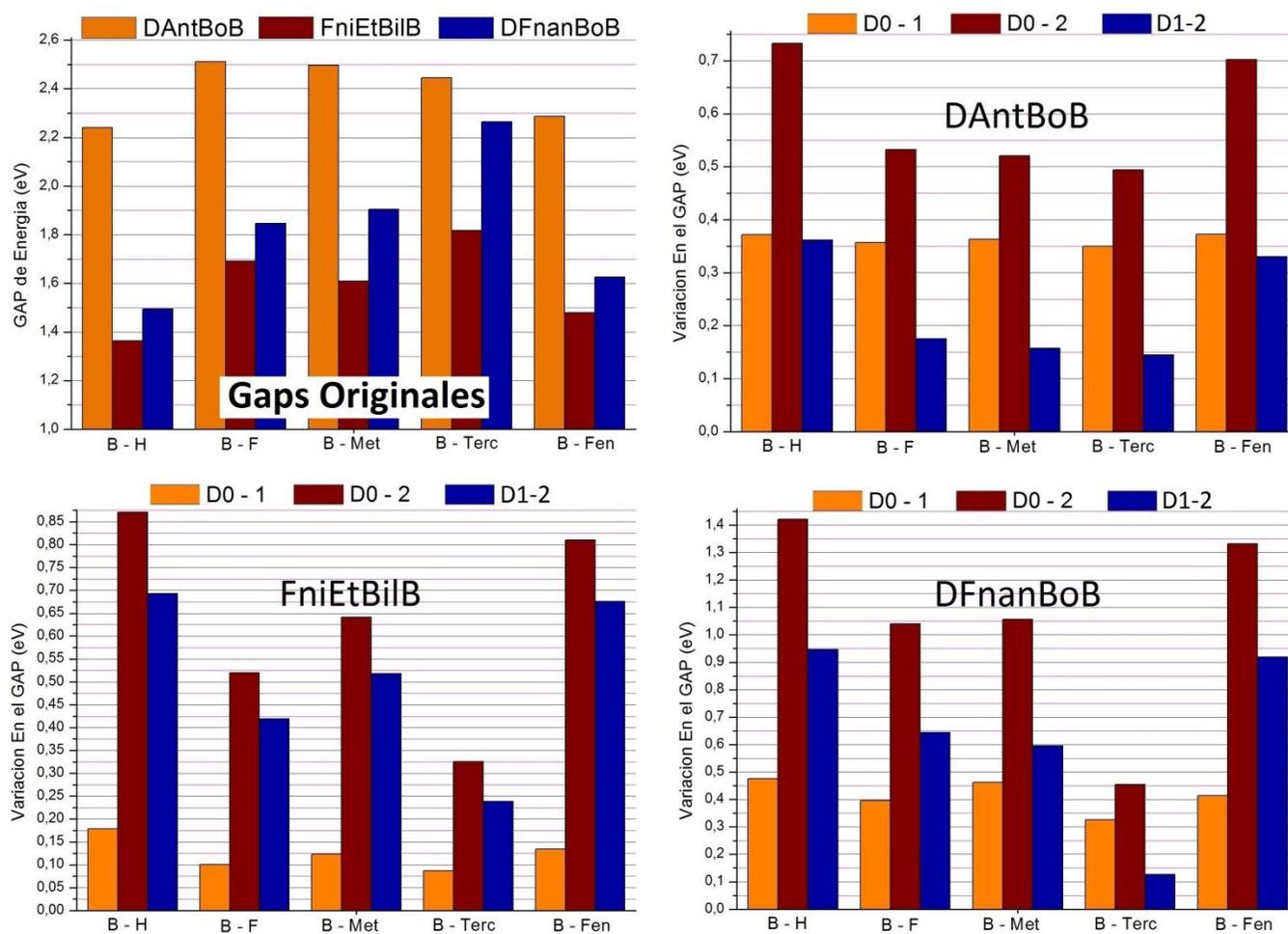


Fig. 3.33 Variación de los gaps de energía según la adición de moléculas de amoniaco. En esta grafica D0-1 simboliza la diferencia del gap de energía entre el estado de ácido libre y el complejo simple, consecuentemente D0-2, la diferencia que existe entre el ácido libre y el complejo doble, mientras que D1-2 es la diferencia entre los dos complejos, simple y sencillo, teniendo como referencia los gap mostrados en la figura 3.2

3.5. Distancias de enlace e intensidad de la interacción

Como diseño funcional que le permita al material tener una vida útil más extensa, y consecuentemente ser reutilizado, se busca un derivado de las moléculas originales tal que se favorezca una interacción Boro – Nitrógeno más débil, que a su vez facilite la remoción del amoníaco, si se tuviera que el detector es una lámina sólida que forma parte de un circuito eléctrico, por ejemplo.

De manera similar a como fue discutido en la **sección 2**, se tiene que para los complejos simples y dobles existen distancias de enlace diferentes.

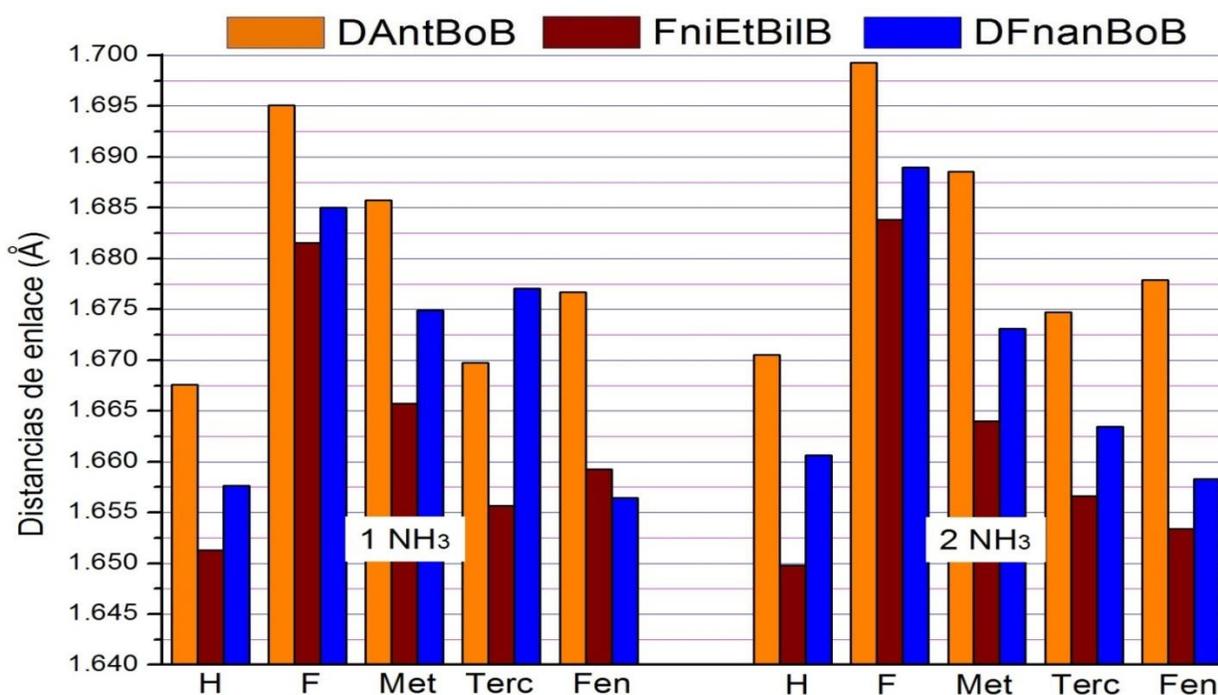


Figura 3.34 Comparación de las distancias de enlace B – N para todas las variaciones de las molécula diseñadas

Según la **gráfica 3.34**, se observa que las distancias de enlace tienden a aumentar cuando el sistema pasa de ser un complejo simple a uno doble. Sin embargo en las moléculas de **DFnanBoB** con los grupos (**Met**) y (**Terc**) además de (**Met**) y (**Fen**) en **FniEtBiIB** se observa que hay una disminución de la distancia de cuando se pasa del complejo simple al doble. Este hecho, se debe muy probablemente a los cambios conformacionales relacionados con una

intensificación de la interacción $B - N$ producto de las interacciones estereoquímicas. Se sabe que el boro al pasar de una hibridación sp^2 a una sp^3 debe vencer cierta energía de reorganización que se opone a ese cambio [26]. Si se tiene que el boro se enlaza a otras especies químicas las cuales fuercen al boro vía impedimentos estereoquímicos a adoptar una geometría tetraédrica, se reducen la energía de reorganización conllevando a que el boro sea aún más propenso a sufrir un ataque nucleofílico, lo que se traduce en un aumento de su acidez [26, 47]. Por ello se concluye que los grupos voluminosos no produjeron un impedimento estérico significativo para oponerse a la fijación del amoníaco, ya que la distancia de enlace no incremento, sino que al acidificar el boro aún más, se logró el efecto contrario.

En general, comparando grupo a grupo en cada molécula, las distancias de enlace más cortas fueron las encontradas en las moléculas derivadas de **FnilEtBiIB**, mientras que las más largas fueron las encontradas los derivados de **DAntBoB**, siendo las de **DFnanBoB** distancias intermedias.

El grupo con el que mayor distancia de enlace se pudo lograr, fue el grupo (**F**), para el cual se logró una distancia de enlace de 1.6951 Å, 1.6815 Å y 1.6850 Å para las correspondientes derivados de las moléculas **DAntBoB**, **FnilEtBiIB** y **DFnanBoB** respectivamente en el caso del complejo simple, mientras que para el caso del complejo doble se obtuvo 1.6993Å, 1.6838Å y 1.6890Å para los correspondientes derivados de **DAntBoB**, **FnilEtBiIB** y **DFnanBoB** respectivamente.

Tomando el caso del complejo doble, se tiene que para los derivados del **DAntBoB** las distancias de enlace van en el orden: (**F**) > (**Met**) > (**Fen**) > (**Terc**) > (**H**) mientras que en el caso de los derivados del **FnilEtBiIB** el orden es (**F**) > (**Met**) > (**Terc**) > (**Fen**) > (**H**) y por último se tiene que para **DFnanBoB**, el orden de distancias de enlace sigue la tendencia (**F**) > (**Met**) > (**Terc**) > (**H**) > (**Fen**). Si se comparan las gráficas de distancias de enlace, **fig 3.33** con las gráficas de sensibilidad, **fig 3.34**, se puede apreciar como los grupos más sensibles (Variaciones en el gap más altas) muestran a su vez distancias de enlace más cortas. En este punto es necesario hacer un balance entre sensibilidad y potencial de aplicación, en el cual se puede sacrificar algo de sensibilidad con el fin de obtener un material que sea más práctico.

En cuanto a sensibilidad como prioridad, los derivados con los grupos hidrógeno y fenilo tendrían un potencial de aplicación más alto, pero si se trata de lograr una buena sensibilidad y que al mismo tiempo el material sea práctico, se tiene que los derivados con el grupo flúor son adecuados para la tarea, incluso se podría hablar de la molécula de **DAntBoB** derivada con metilo, la cual muestra un comportamiento muy similar al del flúor en **DFnanBoB**. Por otro lado, se encuentra que los derivados con el grupo tercbutilo presentan tanto sensibilidades bajas como distancias de enlace cortas y por ello se podrían descartar para este tipo de aplicaciones.

Por otro lado, es la energía de la interacción la que determina de manera más precisa la factibilidad de remover el amoniaco absorbido por el boro. Dicha energía es la diferencia entre la energía del complejo doble, la energía total del ácido libre y la energía total de ambas moléculas de amoniaco. Este cálculo no se incluye formalmente en este trabajo, ya que la energía total calculada contiene el error debido a la superposición del basis set. Sin embargo, como primera aproximación, las energías calculadas se presentan en **A.24** y **A.25**, en las cuales se puede observar una gran similitud con la **fig.3.3**. Siendo los derivados con el grupo flúor las moléculas con una energía de interacción más baja de entre $-120\text{KJ}/\text{Mol}$ y $-162\text{KJ}/\text{Mol}$, lo cual está muy cerca de la energía del enlace $N - N$ de $-159\text{KJ}/\text{Mol}$.

3.6 Ángulos de enlace

La media de los ángulos de enlace complementa la descripción dada por las distancias de enlace desde el punto estereoquímico y da una mejor comprensión de los cambios que sufre la molécula tras la absorción de la molécula de amoniaco.

En la **gráfica 3.35** se observa una tendencia general del ángulo de enlace $R - B - N$ a disminuir con la transición de complejo simple a doble, donde se puede observar una relación inversa entre la distancia de enlace y el ángulo de enlace. Dicho cambio tiene sentido dados los efectos estereoquímicos, para los cuales a mayor distancia, menor impedimento estereoquímico y menor necesidad de una reorganización.

De manera esperada, con el grupo flúor se dieron los ángulos de enlace más pequeños. Sin embargo, el grupo (**H**), pese a que el cálculo mostró la menor distancia de enlace $B - N$, muestra también un mayor ángulo de enlace el segundo ángulo de enlace más bajo, lo que sugiere que para los grupos (**Met**), (**Terc**) y (**Fen**) no solo hubo un aporte significativo reducir la energía de reorganización por parte del grupo como tal, sino que también dentro del anillo al que está enlazado el boro, se dieron algunos desplazamientos que sugieren que las tensiones de enlace iniciales sufrieron un cambio, los cuales a su vez contribuyen a la acidez del boro, modificando su energía de interacción con el átomo de nitrógeno.

Estos desplazamientos y tensiones de enlace se pueden observar en la gran distorsión de la planaridad de la estructura central de la molécula al adicionar los amoniacos, lo que a su vez implica un cambio conformacional en el cual los enlaces se tensionan o se relajan, dando como resultado esa drástica variabilidad observada en las distancias de enlace y ángulos de enlace de los derivados de las tres con los tres grupos voluminosos, especialmente en el caso de la molécula de **DFnanBoB** derivada con tercbutilo.

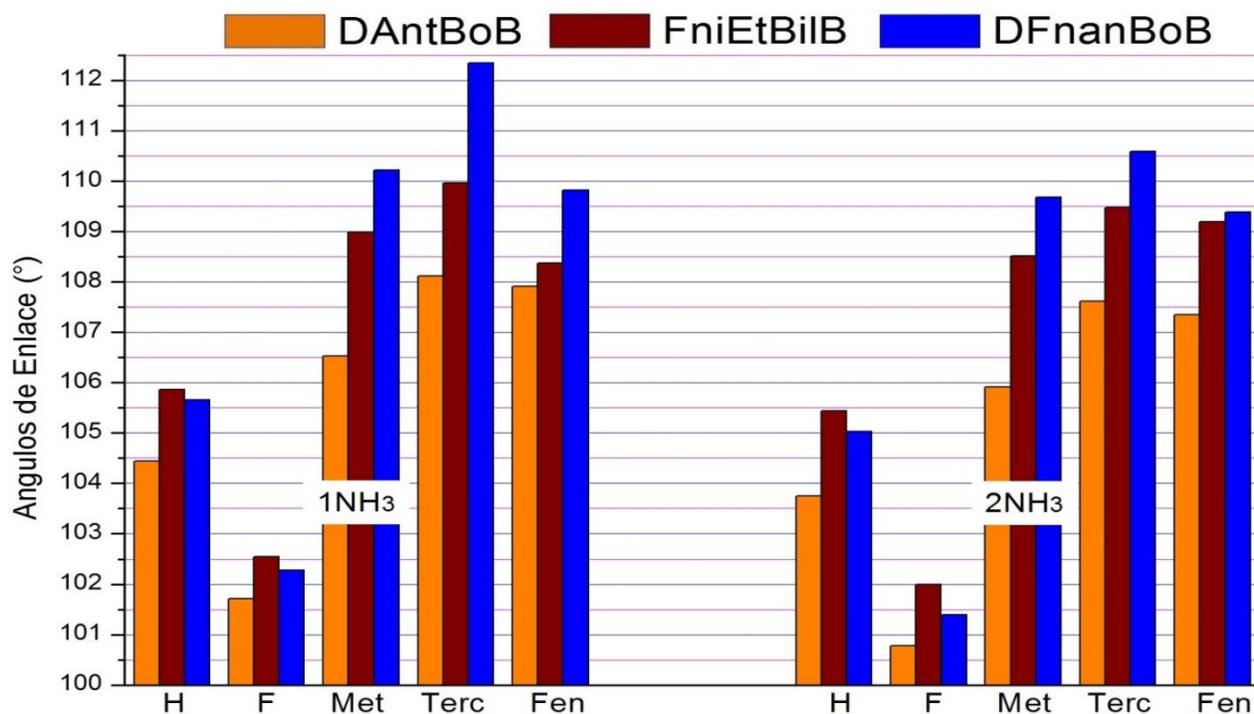


Figura 3.35 Comparación de los ángulos de enlace $R - B - N$ para todas las variaciones de las molécula diseñadas

Para el grupo **(F)** se tiene que los ángulos de enlace en el complejo doble fueron 100.78° , 101.99° y 101.39° para las moléculas de **DAntBoB**, **FniEtBiIB** y **DFnanBoB** respectivamente. Mientras que para **(Terc)** se llegó a que los ángulos tienen el valor de 107.68° , 109.47° y 110.59° en el mismo orden anterior. Como dato de referencia, se tiene que el ángulo ideal para una simetría tetraédrica es 109.5° [14] por tanto se puede concluir que los derivados de las tres moléculas originales con el grupo **(F)**, además de disminuir la acidez del boro a través del solapamiento de orbitales p y compartir los electrones del átomo de flúor ubicados en el mismo orbital, también está generando resistencia a que el boro adopte la simetría piramidal típica de una hibridación sp^3 atenuando aún más el carácter de ácido fuerte de Lewis, mientras que en los grupos **(Met)** **(Terc)** y **(Fen)** ocurre lo contrario.

3.7 Efectos estereoquímicos

3.7.1. Estructura y geometría

Hasta este punto solo se han considerado los sistemas con una conformación tal que ambas moléculas de amoníaco se fijan a la molécula detectora en el sitio activo en el que se encuentra ubicado el átomo de boro por una misma cara de la misma molécula. Pero si ahora consideramos que las moléculas de amoníaco se pueden fijar a un átomo de boro por una de las caras, mientras que otra molécula de amoníaco se fija al siguiente átomo de boro por la cara opuesta de la molécula sensor, tendremos dos sistemas moleculares muy similares que difieren únicamente en la orientación espacial de sus átomos. A este tipo de sistemas moleculares se les conoce como isómeros configuracionales, más específicamente isómeros geométricos, dado que difieren en la configuración espacial de uno de sus sustituyentes sobre un átomo, o más fácilmente conocidos como isómeros *Cis* y *Trans*. Se le asigna el prefijo *Cis* al isómero que contiene ambos sustituyentes de interés ubicados de un mismo lado del plano de simetría de la molécula, mientras que se le asigna el prefijo *Trans* al isómero que posee dichos sustituyentes de lados opuestos del plano de simetría de la molécula [48, 49].

Los isómeros *Cis* y *Trans* a pesar de ser esencialmente un mismo compuesto poseen propiedades muy diferentes relacionadas con sus puntos de fusión y la polaridad, tan dramáticas pueden ser estas diferencias, que de dos isómeros configuracionales de un mismo

compuesto se puede pensar que se trata de dos sustancias completamente diferentes. Tal es el caso de los isómeros del ácido butenodioico, para el cual su isómero *Cis* es conocido con el nombre de ácido maleico, mientras que el isómero *Trans* es más conocido con el nombre de ácido fumárico. Otro ejemplo de estos isómeros configuracionales son los isómeros de un mismo ácido conocidos como ácido oleico (*Cis*) y el ácido elaidico (*Trans*), el primero es un ácido graso insaturado omega nueve encontrado en ciertos frutos, mientras que el segundo es la principal grasa *Trans* encontrada en los aceites vegetales hidrogenados y la leche de vaca y de cabra en cantidades más pequeñas [48, 49, 50].

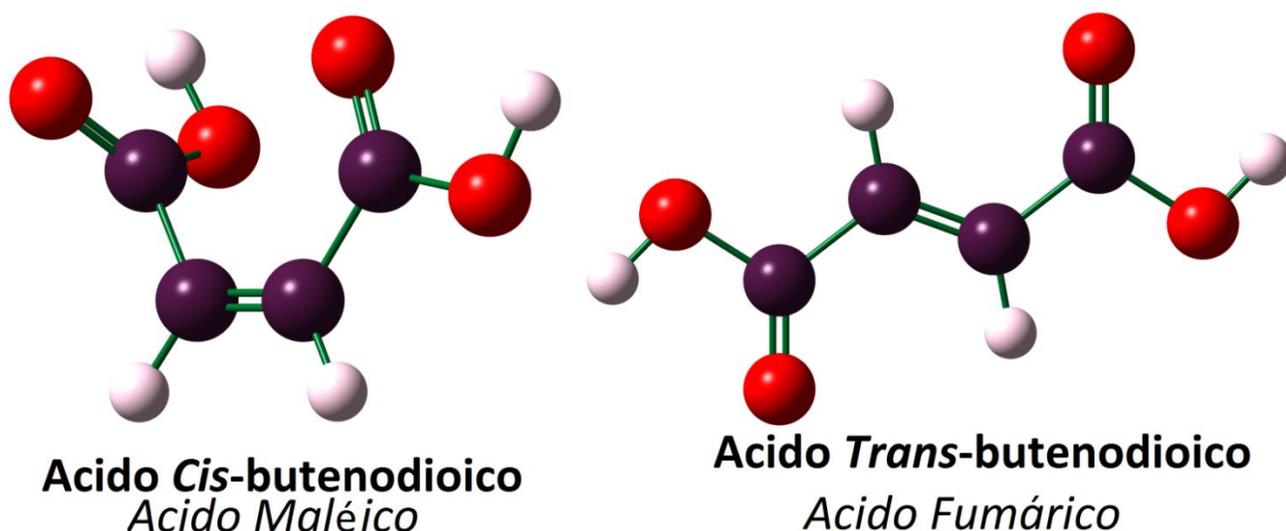


Fig 3.36 Isómeros configuracionales del ácido butenodioico. Izquierda: isómero *Cis*-butenodioico o ácido maleico. Los grupos carboxílicos que derivan del fragmento de etileno se orientan hacia un mismo lado del plano de simetría horizontal del fragmento de etileno. Derecha: isómero *Trans*-butenodioico o ácido fumárico. Grupos carboxílicos se orientan en direcciones opuestas respecto al plano de simetría horizontal del fragmento de etileno.

De vuelta a este estudio, al efectuar los correspondientes cálculos sobre todos los complejos dobles de tal manera que las moléculas de amoniaco se ubicaran sobre la molécula sensor en caras opuestas de la misma, lo primero que se obtuvo fue una simetría más planar en el esqueleto central de la molécula sensor, por lo que en primera instancia, se podría pensar que esta conformación facilitaría una conductividad mayor a lo largo de molécula. Sin embargo, facilitar la conductividad en un complejo doble tendría el efecto completamente contrario al deseado, ya que una conductividad mayor implica una sensibilidad menor a la presencia del analito en el medio. Para tener una idea de la diferencia geométrica entre un sistema *Cis* y un sistema *Trans*, se tiene:

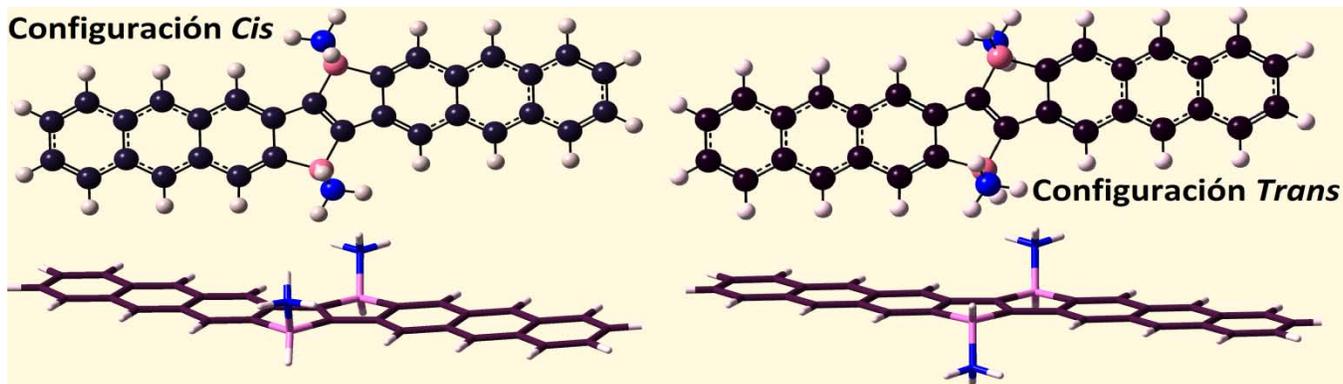


Fig 3.37 DAntBoB – H + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

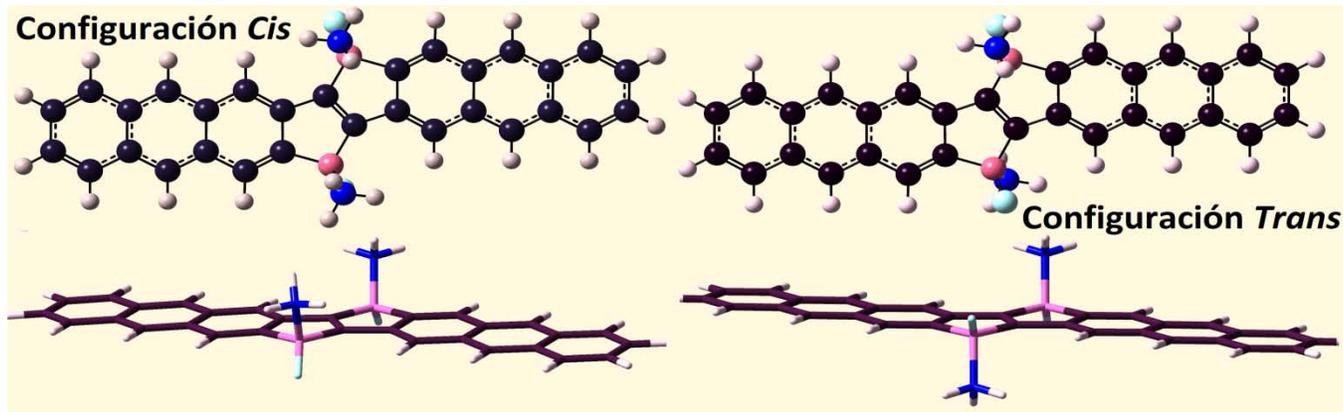


Fig 3.38 DAntBoB – F + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

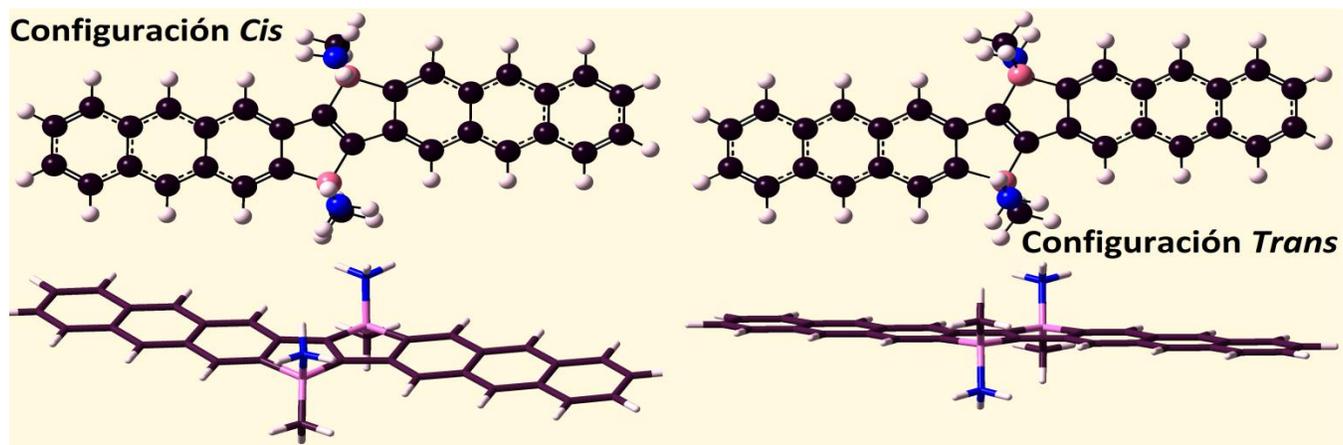


Fig 3.39 DAntBoB – Met + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

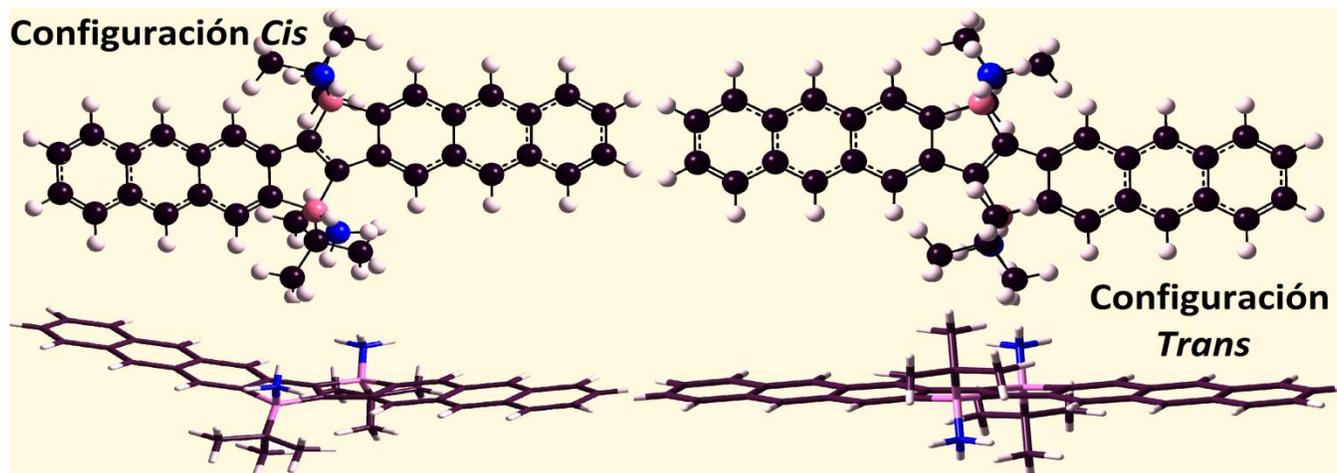


Fig 3.40 DAntBoB – Terc + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

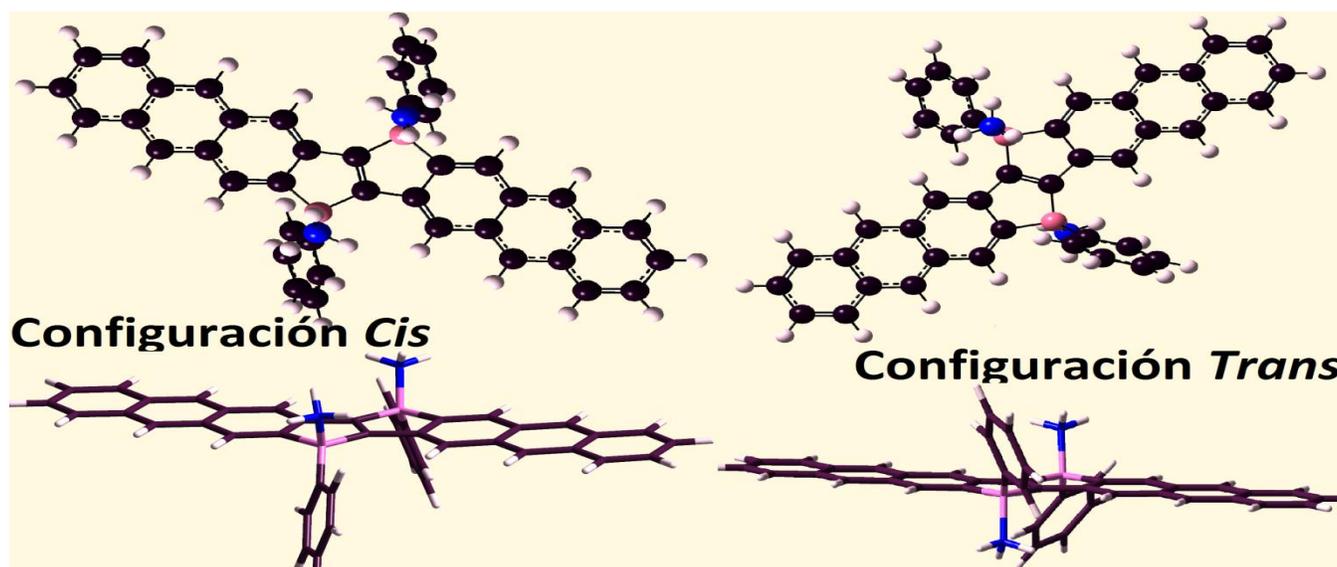


Fig 3.41 DAntBoB – Fen + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

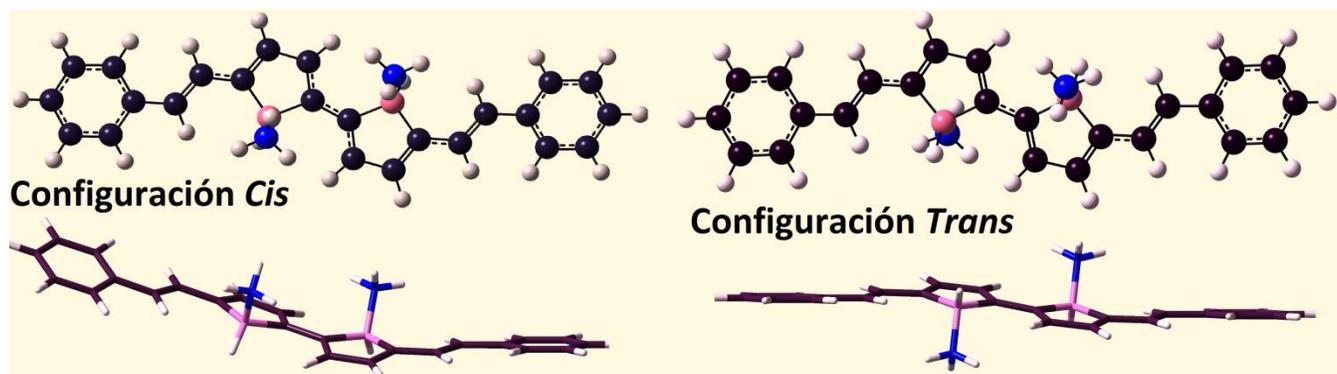


Fig 3.42 FniIEtBiIB – H + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

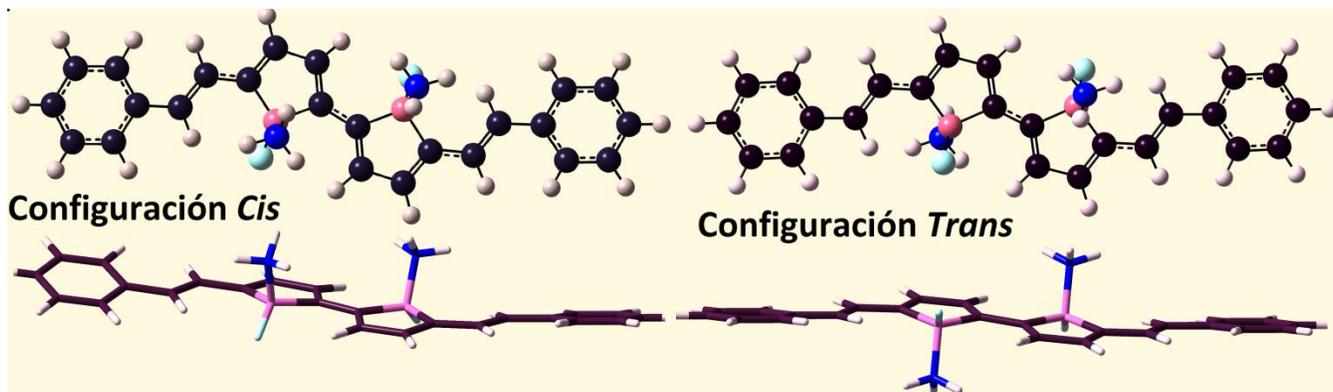


Fig 3.43. FnilEtBiIB – F + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

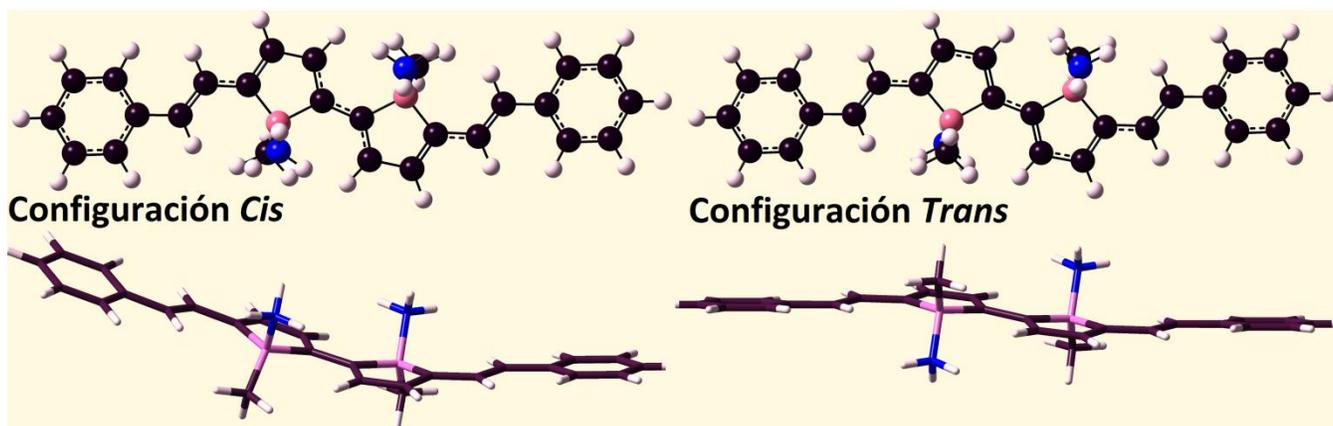


Fig 3.44 FnilEtBiIB – Met + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

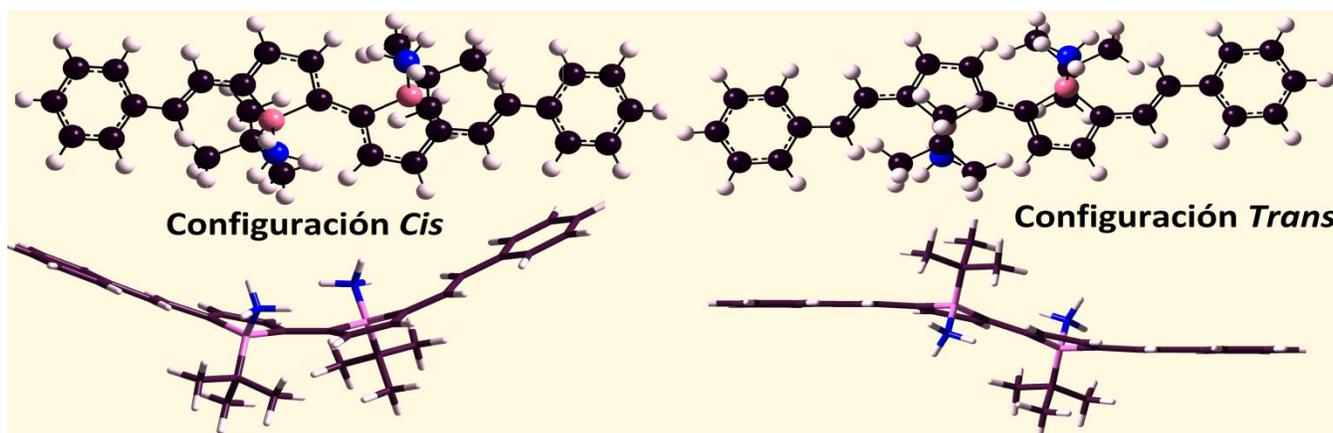


Fig 3.45 FnilEtBiIB – Terc + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

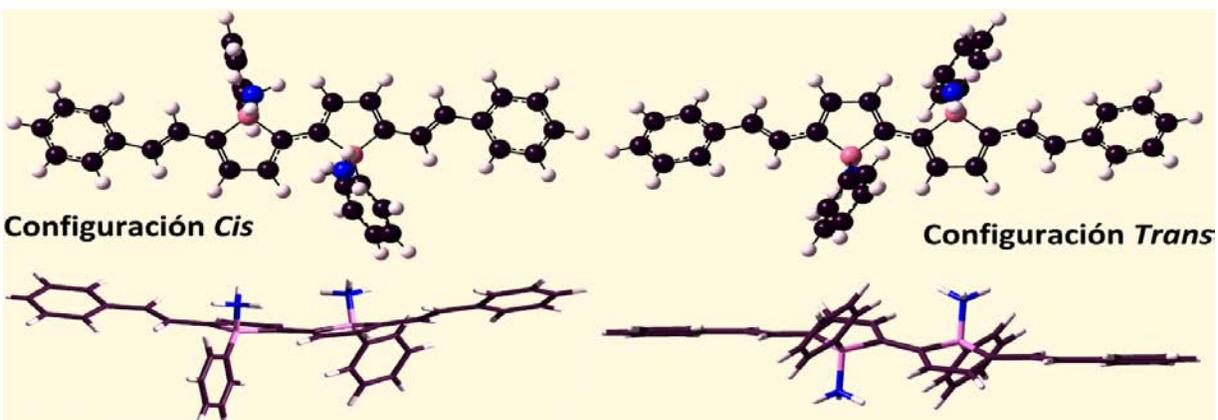


Fig 3.46 FnilEtBiIB – Fen + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

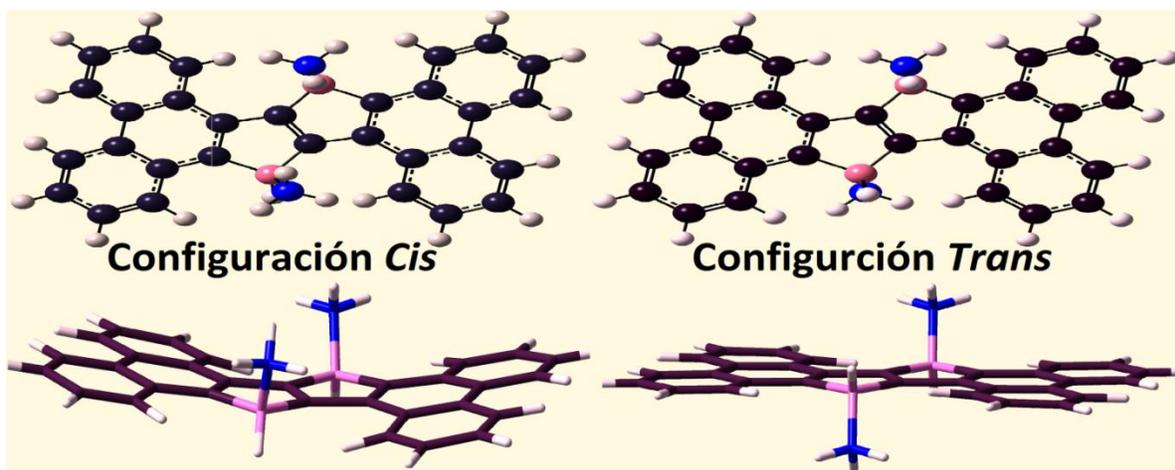


Fig 3.47 DFnanBoB – H + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

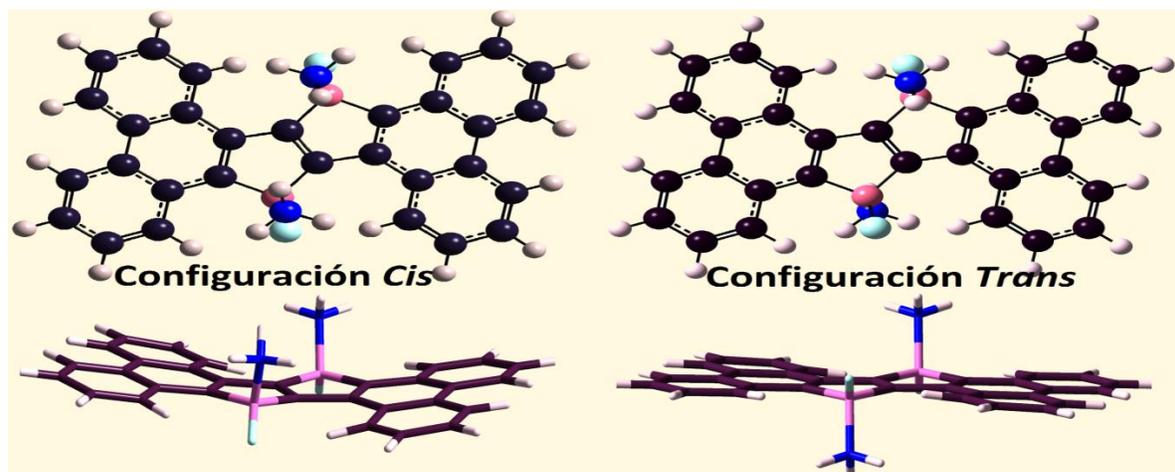


Fig 3.48 DFnanBoB – F + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

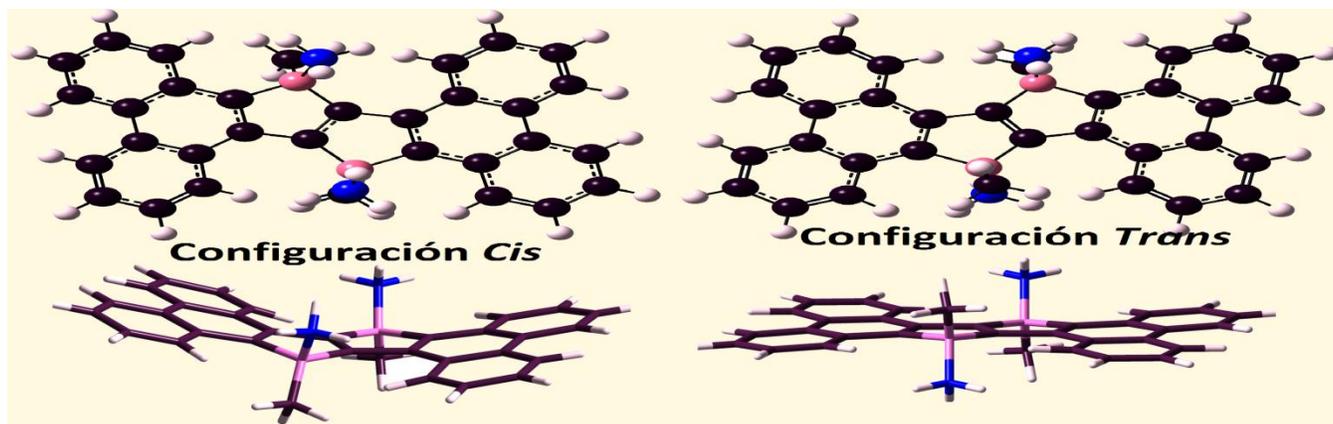


Fig 3.49 DFnanBoB – Met + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

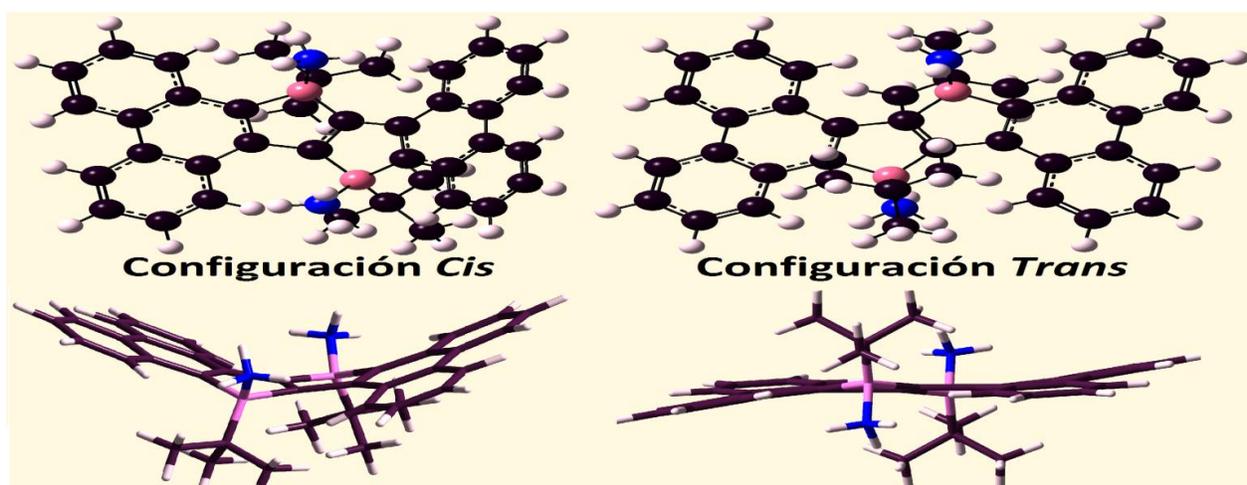


Fig 3.50 DFnanBoB – Terc + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

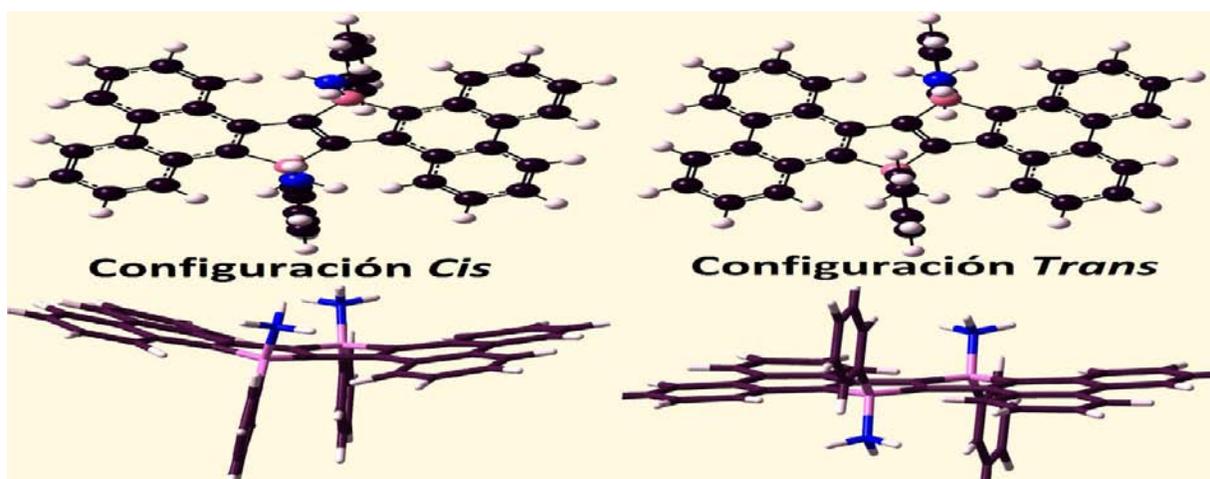


Fig 3.51 DFnanBoB – Fen + 2NH₃ . Izquierda: configuración Cis. Derecha: configuración Trans

Como se puede observar en las anteriores gráficas, hay un efecto notorio sobre la geometría de las moléculas relacionado con las configuraciones *Cis* y *Trans*, el cual es más apreciable en los casos en los derivados que contienen grupos voluminosos como **(Met)**, **(Terc)** y **(Fen)**, para los cuales se observa un suave cambio respecto a la planaridad original del esqueleto central de la molécula sensor en la configuración *Trans*, mientras que en la configuración *Cis*, la distorsión de la planaridad está bien acentuada.

3.7.2 HOMO – LUMO Gap

En las **figuras de 3.37 3.51** se puede apreciar un cambio significativo a nivel geométrico sobre todo para los grupos voluminosos **(Met)**, **(Terc)** y **(Fen)**. Sin embargo al realizarse los cálculos del HOMO – LUMO gap para las configuraciones *Trans* y compararla con su contraparte configuracional *Cis*, se puede apreciar que el cambio en dichas energías es mínimo, casi al punto de ser imperceptible. Se obtuvo que los órdenes de magnitud de la diferencia del gap entre las configuraciones *Trans* – *Cis* en **DAntBoB** estuvieron entre 10^{-3} eV y 10^{-2} eV siendo el grupo **(Terc)** el derivado que mostró una mayor diferencia en la configuración *Trans* aumentando en 0.019eV respecto a su contra parte *Cis*. Se obtuvo también que los gaps de las configuraciones *Trans* de los derivados con grupos **(H)**, **(Met)** y **(Terc)** mostraron levemente un mayor gap que sus contrapartes *Cis*, mientras que en los grupos **(F)** y **(Fen)** la configuración que mostró un gap más alto fue la *Cis*. Partiendo nuevamente de que se están analizando los complejos dobles, un gap más alto en dichos complejos implica una mayor sensibilidad a la presencia del analito.

Por otro lado en el caso de la molécula de **FniEtBiIB**, para la cual los gaps son los más bajos de las tres familias de moléculas diseñadas, se tiene que los órdenes de magnitud de la diferencia entre los gaps de los sistemas *Trans* y sus contrapartes *Cis* también estuvieron los 10^{-3} y 10^{-2} eV, sin embargo, los grupos que esta vez mostraron una diferencia más alta, fueron **(H)** y **(Terc)** con -0.010eV y 0.011eV respectivamente (el signo negativo indica que el gap más alto para el mismo grupo se dio en la configuración *Cis*). En este caso, los grupos que mostraron un gap más alto en la configuración *Trans* fueron **(Met)** y **(Terc)**, mientras que **(H)**, **(F)** y **(Fen)** mostraron un gap más alto en la configuración *Cis*.

Por último, en la familia de **DFnanBoB** los órdenes de magnitud de la diferencia obtenida están entre los 10^{-3} eV, pero esta vez se llegaron a valores de 10^{-1} eV, los cuales son más significativos. En el grupo que se pudo observar tal diferencia fue (**Terc**) con un valor de 0.2410eV. Los grupos que mostraron un gap más alto en la configuración *Trans* fueron los tres grupos voluminosos (**Met**), (**Terc**) y (**Fen**), mientras que claramente los grupos (**H**) y (**F**) fueron los que mostraron un mayor gap en la configuración *Cis*.

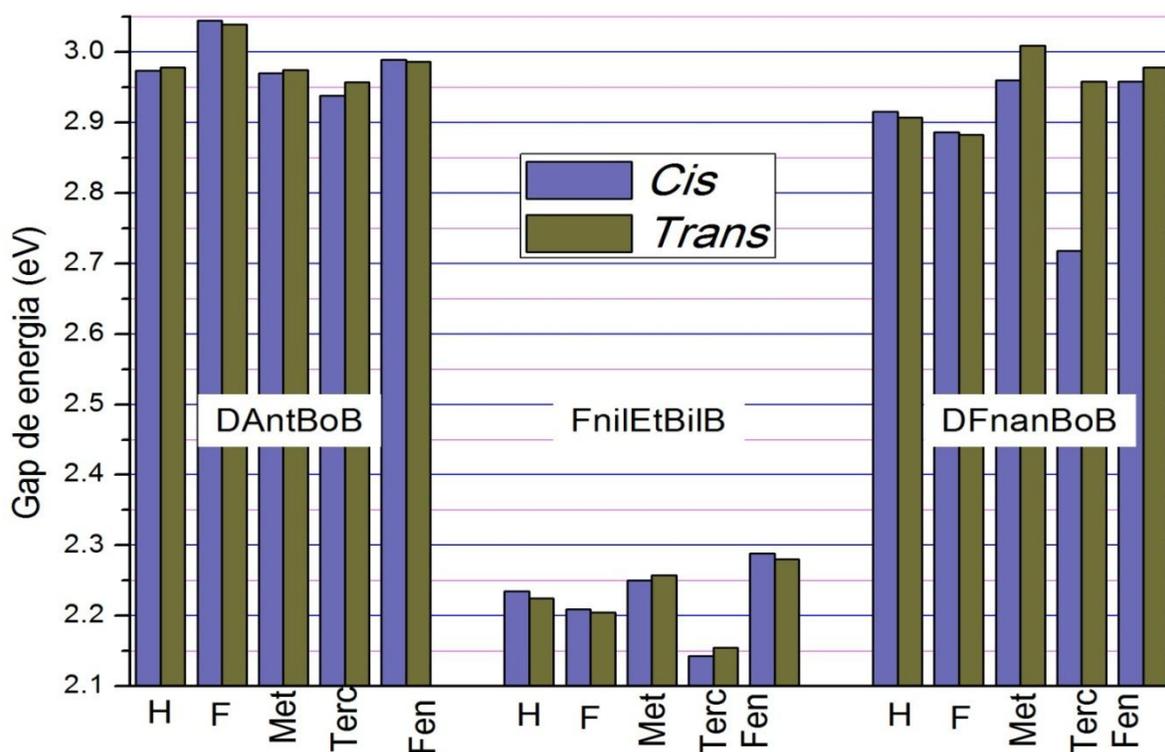


Fig 3.52 Comparación del valor del HOMO – LUMO gap entre los estereoisómeros *Cis* y *Trans* de los complejos dobles correspondientes a los derivados de las tres moléculas sensor

3.7.3 Distancias de enlace.

Como ya se mencionó en la **sección 3.5**, la estereoquímica en las proximidades del átomo de boro juega un papel muy importante, ya que las diferentes configuraciones atómicas, y aún más, los átomos enlazados al boro pueden tener un efecto neto sobre la acidez del mismo. Se sabe que si el átomo de boro está enlazado a un determinado grupo químico el cual, vía interacciones estereoquímicas, lo fuerza a adoptar una geometría tetraédrica en lugar de una

trigonal plana, las consecuencias de ello sobre el átomo de boro serían la reducción de la energía de reorganización que tiene que invertir el boro en el momento de cambiar de una hibridación sp^2 a una sp^3 , de tal manera que esto resulta en un aumento en la acidez del boro y consecuentemente una interacción más intensa con las especies nucleofílicas, en este caso el analito [47].

Si ahora se considera que se pasa de una configuración tipo *Cis* a una configuración tipo *Trans* que a su vez trae como consecuencia una redistribución atómica que tiende a preservar la planaridad del esqueleto central de la molécula sensor, se podría esperar que esta redistribución atómica traiga consigo una modificación a las interacciones estereoquímicas alrededor del átomo de boro, con lo que muy probablemente su acidez podría verse afectada. Como indicio de la intensidad de la interacción Boro – Nitrógeno para la cual, de manera comparativa entre las configuraciones *Cis* y *Trans* se obtuvo la siguiente gráfica:

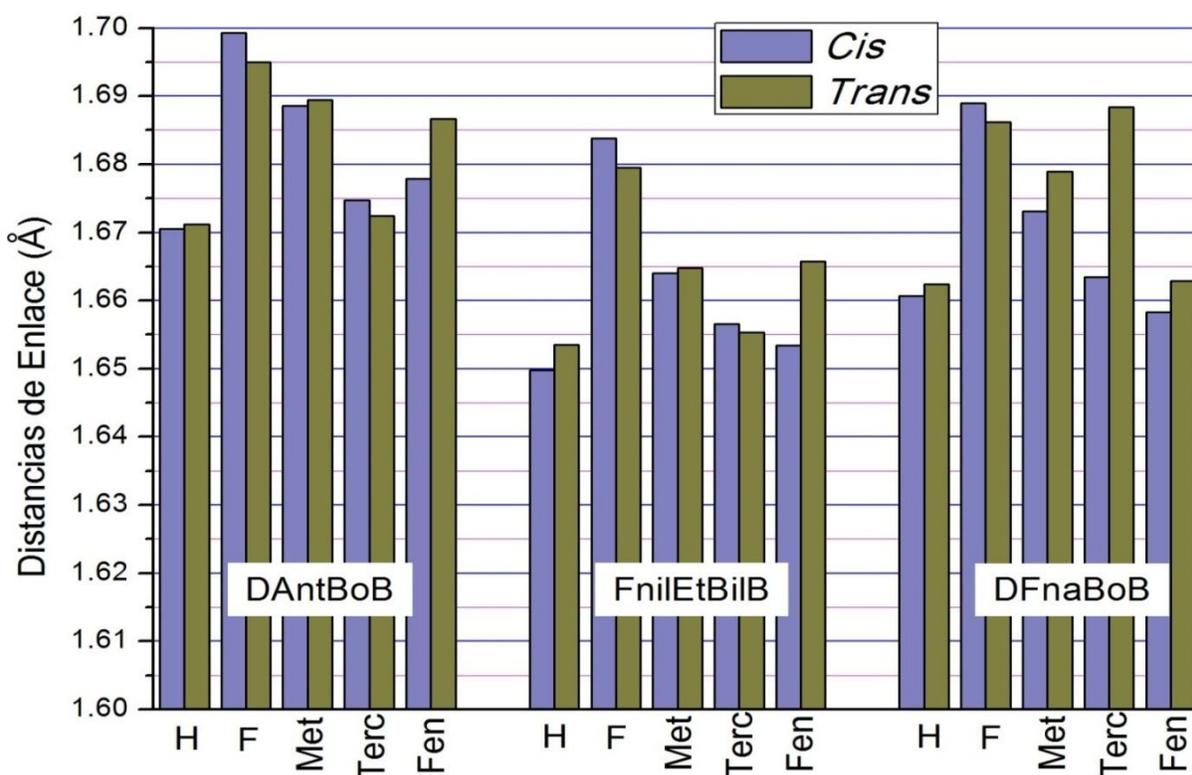


Fig 3.53 Comparación del valor de las distancias de enlace B – N entre los estereoisómeros *Cis* y *Trans* de los complejos dobles correspondientes a los derivados de las tres moléculas sensor.

Se obtuvo que para la molécula de **DAntBoB** las diferencias entre las distancias de enlace entre los dos isómeros configuracionales son desde 10^{-4}Å hasta 10^{-3}Å siendo el grupo (**Fen**) el que manifestó un aumento de la distancia de enlace más notoria con un valor de 0.0088Å más que en la configuración *Cis*. También se tiene que los grupos que manifestaron un aumento en la distancia de enlace *B – N* en la configuración *Trans* respecto a la *Cis* fueron (**H**), (**Met**) y (**Fen**) mientras que (**F**) y (**Terc**) mostraron una disminución en la misma distancia.

Para la molécula de **FnilEtBiIB** se obtuvieron cambios en un orden de magnitud mayores que para los de la anterior molécula, desde 10^{-4} hasta 10^{-2} . En este caso el mayor aumento en la distancia de enlace se da en el grupo (**Fen**) con una diferencia *Trans – Cis* de 0.012Å , la cual vendría a ser una diferencia algo más significativa. Los grupos que tienden a manifestar un aumento en la distancia de enlace en la configuración *Trans* respecto a la *Cis* son (**H**), (**Met**) y (**Fen**), mientras que los grupos (**F**) y (**Terc**) manifiestan una distancia de enlace mayor en la configuración *Cis*.

En el caso de la molécula **DFnanBoB** se tienen diferencias a partir de 10^{-3}Å siendo nuevamente el grupo (**Terc**) el cual manifiesta un mayor cambio con un incremento en la distancia de enlace en la configuración *Trans* de 0.0250Å . Los grupos que tienden a manifestar un incremento de la distancia de enlace en la configuración *Trans* respecto a la configuración *Cis* son (**H**), (**Met**), (**Terc**) y (**Fen**), mientras que (**F**) es el único grupo que muestra una distancia de enlace mayor en la configuración *Cis* que en la *Trans*

3.7.4. DFnanBoB – Terc

En las secciones 3.7.2 y 3.7.3 se pudo observar como un pequeño cambio en la ubicación espacial de un par de átomos puede dar origen a una variación ligeramente significativa en las propiedades de un sistema molecular. En el caso específico de **DFnanBoB – Terc**, al cambiar la dirección en la cual se fijaban las moléculas de amoníaco sobre la molécula detectora, pasando de una configuración *Cis* a una configuración *Trans*, se obtuvo un incremento en el HOMO-LUMO gap de la molécula de **2.728eV (Cis)** a **2.958eV (Trans)** el cual, evidentemente se traduce en un incremento en el gap de **0.241eV**. Con dicho resultado se adquiere una mejora de la capacidad detectora de la molécula sensor, pasando de una variación en el gap

entre (la sensibilidad) de **0.454eV** entre los gaps del ácido libre y el complejo doble *Cis*, a un **0.695eV** entre el ácido libre y el complejo doble *Trans*. Este resultado sigue dejando a la molécula de **DFnanBoB - (Terc)** como el derivado con la sensibilidad más baja dentro de los derivados de la molécula de **DFnanBoB**, pero aun así, su sensibilidad sería la tercera más alta si es comparada con los derivados de la moléculas de **FnilEtBiIB** y **DAntBoB**, únicamente sobrepasada por los grupos **(H)** y **(Fen)** en dichas familias (Ver **Tabla A.12**).

En cuanto a distancias de enlace, también se obtuvo una diferencia a tener en cuenta, ya que se llegó en la configuración *Cis* a una distancia de enlace *B – N* de 1.6634 Å mientras que en el estado *Trans* se observó una distancia de 1.6884 Å, lo cual constituye un aumento de 0.0250 Å (Ver **Tabla A.13**). Este aumento reubica a **DFnanBoB – Terc** como la molécula derivada con la distancia de enlace *B – N* más larga de la familia **DFnanBoB** y la segunda más en general, únicamente superada por **DAnBoB-F**, la cual es de 1.6990 Å. Este resultado es bueno desde el punto de vista de la practicidad, ello implica que esta configuración facilita una interacción *B – N* más débil que a su vez permitiría que fuera más viable el retiro de la molécula de amoniaco con el fin de alargar la vida útil del material. Por este motivo el complejo doble de **DFnanBoB-Terc** en su versión de configuración *Trans*, mejora su potencial de aplicación para la tarea de detección de moléculas nucleofílicas.

Luego de apreciar estos resultados, surge la motivación de realizar un último cambio de configuraciones rediseñando la molécula de **DFnanBoB-Terc** desde el estado de **ácido libre**, de tal manera que las orientaciones de los grupos tercbutilos, los cuales inicialmente se ubicaban sobre una misma cara de la molécula en una especie de configuración *Cis*, ubicando dichos grupos apuntando en direcciones opuestas en una especie de configuración *Trans*, se pudieron obtener resultados aún mejores que los obtenidos en la sección **3.7.3**

Desde el punto de vista geométrico, **fig. 3.54**, lo primero que se puede notar es que hay una distorsión de la planaridad de la molécula esqueleto. Sin embargo es muchísimo menor que la distorsión encontrada en la configuración del tipo *Cis*, ya que en esta configuración el impedimento estérico es disipado más eficientemente hacia otras regiones de la misma, en lugar de concentrarse solo en una de las caras. Por este motivo, la configuración del tipo *Trans* tiende a mostrar una geometría que se aproxima más a la planaridad que la

configuración *Cis* y por tal motivo es de esperar que facilite una conductividad eléctrica más alta y que se presente un gap de energía más bajo

El HOMO - LUMO gap obtenido para los ácidos libres fue 2.264eV para la configuración tipo *Cis*, mientras que para la configuración del tipo *Trans* se obtuvo 2.162eV. Por lo que en sí, el HOMO - LUMO gap se redujo ligeramente sobre 0.100eV, la cual es una diferencia significativa a tener en cuenta en el diseño de estas estructuras.

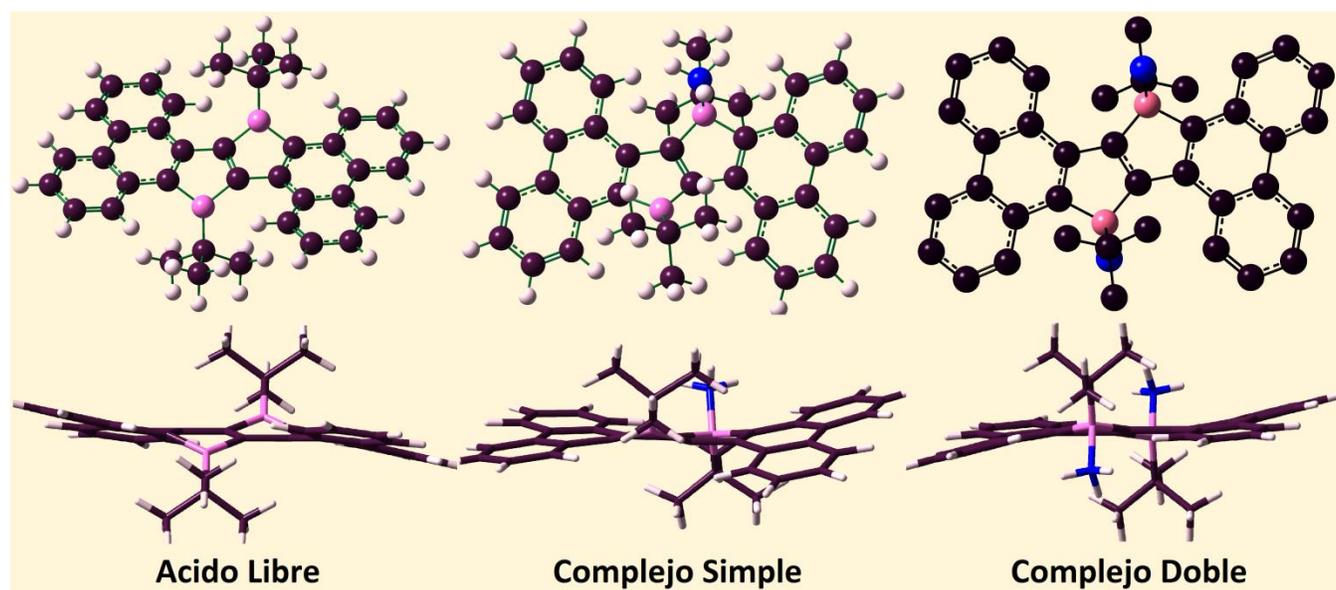


Fig 3.54 Rediseño de la molécula de DFnanBoB – Terc, en el cual se reubicaron los grupos tercbutilo de tal manera que apuntaran en direcciones opuestas de las caras de la molécula en una pseudo-configuración *Trans*. (Hay que aclarar que el hecho de ubicar ambos grupos tercbutilo apuntando en direcciones opuestas de las caras de la molécula, no genera un nuevo isómero configuracional como tal, puesto que no se están alternando las posiciones de dos enlaces adyacentes idénticos, sino que se está proponiendo una nueva posible configuración que surge a partir de los impedimentos estéricos de la molécula y a su vez constituye un mínimo de energía predicho mediante los cálculos).

En cuanto a sensibilidad, se obtuvo que la diferencia del HOMO-LUMO gap entre el ácido libre y el complejo simple aumento un 0.0160eV, una diferencia no muy significativa, debido a que el gap del complejo simple (*Trans*) disminuye 0.086eV respecto a la configuración tipo *Cis*, una diferencia muy similar a la que se presenta entre ambos ácidos libres. Mientras que por el lado del complejo doble, se tiene que el HOMO-LUMO gap esta vez se incrementa en 0.241eV, dando como resultado un gap de 2.958eV lo que traduce una diferencia entre el gap del ácido libre y el del complejo doble de 0.797eV, lo que a su vez implica que la sensibilidad mejoro en 0.340eV, una cantidad importante.

Si se comparan los resultados obtenidos con la **gráfica 3.33**, se observa un cambio importante en el comportamiento del **DFnanBoB-Terc** ya que en la configuración tipo *Cis* se descartó por ser la molécula de más baja sensibilidad de su grupo, sin embargo al hacer los cálculos sobre un sistema con una configuración del tipo *Trans*, se obtiene que, a pesar de que sigue siendo la sensibilidad más baja de su grupo, esta vez sobrepasa la sensibilidad de los derivados de **FnilEtBiIB (F) (Met) (Terc)** poniéndose muy cerca de **(Fen)** el cual posee la segunda sensibilidad más alta de ese grupo después de **(H)**. A su vez, **DFnanBoB-Terc (Trans)** sobrepasa la sensibilidad de todos los derivados del grupo de **DAntBoB**, por lo que **DFnanBoB-Terc** se convierte en uno de los derivados a tener en cuenta para la aplicación de detección de pequeñas moléculas electrodonantes.

Los cambios en el HOMO-LUMO Gap y las sensibilidades que se obtuvieron a partir de esta nueva configuración se resumen en la siguiente tabla:

	Gap(eV) <i>CIS</i>	Gap(eV) <i>Trans</i>	<i>Cis - Trans</i>	Sensib.	<i>Cis</i> (eV)	<i>Trans</i> (eV)	<i>Cis – Trans</i>
Acido Libre	2.264	2.162	0.102	D 0-1	0.327	0.342	-0.016
Complejo 1	2.591	2.504	0.086	D 0-2	0.454	0.796	-0.342
Complejo 2	2.718	2.958	-0.241	D 1-2	0.127	0.454	-0.327

Tabla 3.1. Comparación de los gaps de energía y las sensibilidades de la molécula **DFnanBoB-Terc** Entre sus posibles configuraciones tipo *Cis* y *Trans*.

En cuanto a las distancias del enlace *B – N* se obtuvo para el complejo simple en su configuración tipo *Cis* una distancia de 1.677 Å mientras que para su contraparte del tipo *Trans* se obtuvo una distancia de 1.674 Å dando como resultado una disminución total de 0.003 Å, una variación bastante pequeña que coloca a esta distancia de enlace en un valor muy similar al de **DFnanBoB-Met**. Sin embargo, para el complejo doble se observó que **DFnanBoB-Terc** fue la variación que a diferencia del resto, la distancia del enlace *B – N* disminuyó en lugar de aumentar en la transición entre complejo simple a doble. En dicho caso, para la configuración tipo *Cis* se obtuvo que la distancia de enlace fue de 1.6630 Å. Para la configuración de tipo *Trans* se tiene que la distancia de enlace *B – N* toma un valor de 1.6880 Å dando lugar a un incremento de 0.025 Å. A pesar de que este incremento aparenta

ser muy pequeño, al compararlo con la **gráfica 3.34** este incremento pone la distancia de **DFnanBoB-Terc** muy cerca de la de **DFnanBoB-F**, la distancia de enlace más larga del grupo, e incluso, es una distancia de enlace superior a todas las del grupo de derivados del **FniIEtBiIB**. A su vez, la distancia del enlace *B – N* es casi idéntica a la misma distancia de enlace que se dan en el caso de **DAntBoB-Met**, la cual es la segunda mayor distancia de ese grupo. Por tal motivo **DFnanBoB-Terc** en su configuración del tipo *Trans* cobra aún más relevancia, ya que se adapta a las características buscadas en los sensores químicos diseñados y analizados en este estudio.

Los valores obtenidos para las distancias de enlace para las configuraciones tipo *Trans* y tipo *Cis* se resumen en la siguiente tabla:

	Dist (Å) <i>CIS</i>	Dist (Å) <i>Trans</i>	<i>Cis – Trans</i> (Å)
Complejo 1	1.677	1.674	0.003
Complejo 2	1.663	1.688	-0.025

Tabla 3.2. Comparación de las distancias de enlace *B – N* encontradas en la molécula **DFnanBoB-Terc** entre sus posibles configuraciones tipo *Cis* y *Trans*.

De estos sistemas se podría pensar que, al poseer ciertas características cualitativas como un menor impedimento estérico y un incremento en sus propiedades tanto de detección como de intensidad de la interacción, la configuración *Trans* es la más probable por encima de la configuración *Cis* y que por ende, el sistema con una configuración del tipo *Trans* sería la más estable. Sin embargo, al realizar los cálculos de las energías totales de cada sistema, tanto para las configuraciones *Cis* como *Trans*, se obtuvieron valores bastante cercanos entre sí, que se distancian uno del otro en una o dos kilocalorías por mol, una diferencia bastante pequeña si se tiene en cuenta que la energía total del sistema es del orden de 10^6 *KCal/mol*. De estos resultados tan similares se puede interpretar que la existencia de ambas configuraciones son igualmente probables, no obstante, la configuración que se vio más favorecida en este es la *Cis* ya que fue ligeramente más negativa que la *Trans*. Tabla A. 11, A. 12 y A. 13

3.8 Evaluación final del desempeño de los sensores

(Conclusiones de la sección)

En cuanto a la **estabilidad** de las moléculas y sus derivados, se vio que la molécula de **DAntBoB** mostró valores para los niveles HOMO más negativos y, por ende, más estables, mientras que los valores para las energías LUMO fueron las que se acercaron más a cero entre las tres moléculas sensores analizadas. Dicha diferencia de energías, que da origen al HOMO-LUMO Gap, confirma que las moléculas derivadas del **DAntBoB**, al tener valores más altos del gap y en especial su derivado con flúor, poseen una mayor estabilidad, seguida por la molécula de **DFnanBoB** y por último **FnilEtBiIB**, para las cuales su derivado con el HOMO-LUMO gap más alto fueron las de tercbutilo.

Dado que el valor del HOMO-LUMO gap determina las **propiedades eléctricas** de una molécula semiconductor, se tiene que un gap bajo favorece un comportamiento conductor, mientras que un gap alto favorece más un comportamiento dieléctrico. En ese orden de ideas, los derivados de la molécula que favorecen una mayor conductividad eléctrica son aquellos pertenecientes al grupo del **FnilEtBiIB**, seguidos del grupo de **DFnanBoB** y por último **DAntBoB**. En cada uno de los grupos de derivados se observó que los grupos **(H)** y **(Fen)** son los que favorecen un mayor comportamiento conductivo al exhibir gaps más bajos.

Lo más importante en la tarea de la detección es poder registrar una gran señal a partir de los cambios físico-químicos que se dan tras la absorción del analito. En este caso específico, se toma como señal de detección la variación de los gaps de energía relacionados con la formación de complejos acido-base de Lewis, lo cual a su vez estaría relacionado con un cambio en la conductividad de estos materiales en estado sólido.

Al aplicar esta diferencia de energías del gap en los diferentes ácidos y complejos como **criterio de sensibilidad**, se obtuvo que los derivados de la molécula de **DFnanBoB** mostraron un enorme cambio en el gap de energía al registrarse unos muy significativos 1.421eV y 1.332eV de diferencia entre el gap del ácido libre y el gap del complejo doble (D0-2) para los grupos **(H)** y **(Fen)** respectivamente. Por otro lado, los derivados de la molécula de **FnilEtBiIB** mostraron un D0-2 de 0.871eV y 0.810eV para los mismos grupos antes

mencionados y por último **DAntBoB** muestra D0-2 de 0.733eV y 0.702eV para **(H)** y **(Fen)** respectivamente, siendo estos los menos sensibles de los tres grupos de moléculas. Sin embargo, hay que mencionar que en **FnilEtBiIB**, y en menor medida en **DFnanBoB**, se da un comportamiento de poco cambio en el gap entre el ácido libre y el complejo simple (D0-1), lo que se puede interpretar como una respuesta pobre a un primer estímulo que a su vez ocasionaría falta de sensibilidad en medios poco saturados del analito.

Si ahora se desea estimar la **intensidad de la interacción entre el átomo boro y el amoniaco**, la distancia de enlace podría dar una muy buena idea de ello a nivel comparativo, ya que a mayor distancia de enlace, menor intensidad de interacción, lo cual a su vez, facilitaría la remoción del analito fijado a la molécula sensor, con el fin de extender la vida útil del material. En este orden de ideas, se tiene que a nivel comparativo, los derivados que más favorecen una interacción más débil son aquellos diseñados con el grupo flúor, para los cuales se registran distancias de enlace de 1.6993Å, 1.6838 Å y 1.6890 Å para **DAntBoB**, **FnilEtBiIB** y **DFnanBoB** respectivamente. A pesar de que para el grupo flúor anteriormente en la sensibilidad no resultó destacada, se tiene que las sensibilidades D0-2 son 0.533eV para **DAntBoB**, 0.519eV para **FnilEtBiIB** y aun mejor en **DFnanBoB**, se tiene 1.039eV. Al momento de considerar la reversibilidad del proceso de detección para extender la vida útil del material en los derivados de las tres familias de moléculas sensores diseñados con los grupos flúor, no solo se obtiene una distancia de enlace aproximada a 1.7Å, la cual es una distancia considerablemente larga, sino que también se obtiene una sensibilidad significativa en **DAntBoB** y **FnilEtBiIB** cercana a 0.5eV (la mitad de un gap típico de un semiconductor inorgánico) y una muy buena sensibilidad en **DFnanBoB** cercana a 1.0 eV.

Se observó también que a causa de los efectos estereoquímicos, se produjeron significativas diferencias entre los estereoisómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*) para los complejos dobles a nivel geométrico que se traducía en una retención de la forma planar de la molécula original, lo que consigo trae una disminución de las tensiones y torsiones de enlace que se experimentan.

Sin embargo, dichas diferencias de la distribución espacial de los átomos no produjeron una diferencia lo suficientemente significativas en las energías de los orbitales frontera y por

consiguiente en el gap de energía, tampoco se registró un aumento a tener en cuenta en las distancias de enlace $B - N$ que determinan la intensidad de la interacción. Sin embargo, en el conjunto de las moléculas de **DFnanBoB** con el grupo tercbutilo, se registró un cambio significativo en el gap de energía de 2.41eV que incrementa notoriamente la sensibilidad de esta molécula. En cuanto a distancias de enlace se registró un incremento en 0.0250Å, para un total de 1.6884 Å, lo cual coloca a (*Trans*) **DFnanBoB-Terc** como una molécula sensor más apta para la aplicación de detección a comparación de su contraparte configuracional (*Cis*).

Por tal motivo, se decidió trabajar un poco más en la estereoquímica de la molécula de **DFnanBoB-Terc** y se realizaron nuevos cálculos con una configuración del tipo (**Trans**) desde el ácido libre hasta el complejo simple con notorios resultados en la geometría de la molécula que se tradujeron en una disminución del gap de energía del ácido libre en 0.102eV y a su vez en el complejo simple de 0.082eV. Pero, tras haberse dado un incremento en el gap de energía del complejo doble, todos estos cambios en conjunto se traducen en un aumento de la sensibilidad total de la molécula en 0.342eV, con lo cual, a pesar de seguir siendo la sensibilidad más baja de la familia **DFnanBoB**, es igual de sensible que los derivados más sensibles de la familia de **FnilEtBiB** y aún más sensible que los correspondientes a la familia **DAntBoB**. Por lo cual se determina que para este caso, la incidencia de las configuraciones estereoquímicas si tuvieron un efecto bastante significativo en el desempeño de la molécula de **DFnanBoB-Terc** como sensor.

Sección 4

Sensibilidad de los OSC's diseñados en función de la absorción de radiación en el espectro UV-Visible

4.1 Propiedades ópticas de los OSC's y espectrometría UV-VIS.

Al ser los OSC esencialmente compuestos químicos cuya característica predominante es la presencia de sistemas π conjugados que se extienden a lo largo de toda una molécula, esta característica estructural le confiere a dicha molécula la capacidad de deslocalizar los electrones π , de tal manera que estos pueden circular a lo largo de la molécula con una mayor facilidad que los electrones pertenecientes a un enlace σ . Dicha deslocalización otorga a la molécula propiedades eléctricas similares a las de los conductores metálicos y los actuales semiconductores basados en elementos como silicio, germanio, arsénico y galio, entre otros.

Por tal motivo se espera que en el momento en el que ocurra una transición electrónica, la energía necesaria para que un electrón ascienda de un nivel de energía inferior a uno superior, de un orbital σ a uno σ^* , requerirá de una cantidad mucho mayor que la energía necesaria para una transición entre un orbital π y un π^* e incluso, energías menores son necesarias para una transición $n \rightarrow \sigma^*$. La mínima energía con la cual se efectúa una transición electrónica en el caso de los sistemas analizados en este estudio es la correspondiente a la diferencia de energías entre el orbital ocupado más alto (HOMO) y el orbital vacío más bajo (LUMO) la cual corresponde precisamente a una transición del tipo $n \rightarrow \pi^*$ o $\pi \rightarrow \pi^*$. Para las transiciones que tiene lugar en moléculas orgánicas del tipo de los OSC's se tiene que también el grado de conjugación influye sobre la energía mínima a partir

de la cual empiezan a ocurrir transiciones electrónicas. A mayor grado de conjugación, la energía mínima requerida para una transición electrónica es menor, por tanto, las energías a las cuales ocurren dichas transiciones electrónicas se encuentran en el espectro ultra violeta cercano, el visible y parte del infrarrojo cercano, mientras que, la energía luminosa necesaria para que se efectúe una transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ posee longitudes de onda que son muy inferiores a los 190 nm, es decir, radiaciones que están en la región del espectro electromagnético conocido como ultravioleta lejano, y que son radiaciones que no están disponibles en la práctica, al menos no, para el tipo de equipos que se usan en esta clase de técnicas de caracterización, como la espectroscopia UV – Visible [17, 51].

Por otro lado, la técnica de espectrometría UV- Visible que analiza el comportamiento de una sustancia en presencia de una fuente radiación electromagnética, barre todo el espectro a partir de longitudes de onda cercanas a 190 nm (límite con los rayos UV duros) recorre toda la región del UV cercano, la región visible y hasta el infrarrojo cercano, por lo cual, es una técnica que se ajusta al comportamiento óptico de los OSC's, ya que una transición típica mínima de un OSC está en el rango de los 1.5 eV y los 3.0 eV, el cual está precisamente alrededor de la región visible del espectro electromagnético. (Algunos autores incluso hablan de que un gap típico de un OSC está entre 1.0 eV y 4.0 eV , abarcando de esta manera toda la región UV, la región visible y la región infrarroja cercana) [6, 17].

En la técnica de espectrometría UV-Vis, más comúnmente se trata de determinar la cantidad de energía luminosa que una sustancia puede absorber. En la práctica, se asocia la absorción de dicha energía con la relación que existe entre la energía lumínica que incide sobre la muestra y con la cantidad de energía que se transmite a través de ella. En términos más precisos, se define como absorbancia a la eficiencia con la que una sustancia absorbe energía luminosa y se simboliza como $A(\lambda)$ y viene dada como:

$$A(\lambda) = \text{Log} \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = -\text{Log} T(\lambda) \quad \text{Ec. 4.1}$$

En donde $T(\lambda)$ es la transmitancia, I_{λ}^0 e I_{λ} son las intensidades del haz que incide sobre la sustancia y la intensidad que atraviesa la misma respectivamente para una longitud de onda determinada. A su vez, por las propiedades de los logaritmos, es claro que la transmitancia se

define como el cociente entre la intensidad transmitida y la intensidad incidente. Ahora, teniendo en cuenta las dimensiones de la muestra, y su concentración en solución, la **ec. 4.1** se puede expresar de la forma:

$$A(\lambda) = \text{Log} \frac{I_\lambda}{I_\lambda^0} = \varepsilon(\lambda)lc \quad \text{Ec.4.2}$$

En donde $\varepsilon(\lambda)$ es el coeficiente de absorción molar para una longitud de onda determinada, el cual viene dado en unidades de $L/\text{Mol} \cdot \text{cm}$ y expresa la capacidad de una sustancia de absorber luz en un determinado solvente ($L=\text{Litros}$), l es el grosor de la muestra o trayecto de absorción y c es la concentración de la muestra. Esta ecuación es conocida como la ley de Beer-Lambert. [17, 51, 52]

Sin embargo, no toda la energía lumínica absorbida por una molécula se traduce en una transición electrónica de un nivel inferior a uno superior. La gran mayoría de la energía absorbida se transforma en energía vibracional de la molécula que a su vez también experimentan transiciones de un estado de vibración a otro. Con el fin de estimar las longitudes de onda para las cuales podrían producir transiciones electrónicas, se tiene el término intensidad de oscilador o fuerza de oscilador " f " (Del inglés Oscillator strength), el cual expresa la probabilidad de que ocurra una transición electrónica a una longitud de onda dada, tanto en procesos de absorción de radiación electromagnética como en procesos de emisión y se calcula con la siguiente expresión:

$$f = 2303 \frac{mc^2}{N_a \pi e^2 n} \int \varepsilon(k) dk = \frac{4.32 \times 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(k) dk \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde m y e son la masa y la carga del electrón respectivamente, c es la velocidad de la luz en el vacío, n es el índice de refracción y k es el número de onda. Aquí la fuerza de oscilador cobra aún más importancia, ya que indica las longitudes de onda con las cuales han ocurrido transiciones electrónicas y, con ello, el color de la luz emitida por la molécula en cuestión. [51, 52]

Por otro lado, desde el punto de vista teórico, cuando se trata el problema de la emisión y de la absorción luminosa, se requiere el concepto de estados cuánticos excitados, para los

cuales, sus cálculos involucran la solución a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2 \psi(r, t)}{2m} + V(r, t) \psi(r, t) \quad \text{Ec. 4.4}$$

Dado el éxito de la DFT para describir el estado base de un sistema, es bastante deseable una herramienta teórica con la cual se puedan describir sistemas más dinámicos y por ende más realistas, como: moléculas interactuantes con campos electromagnéticos variables en el tiempo, procesos de dispersión y hasta la misma formación de los enlaces químicos; los cuales, en principio, requieren una solución completa a la **ecuación 4.4**. La DFT dependiente del tiempo o TD-DFT propone que existe una relación uno a uno entre el potencial externo dependiente del tiempo y la densidad electrónica dependiente del tiempo, más específicamente, que la densidad dependiente del tiempo determina completamente la dependencia del tiempo del potencial externo mediante una función puramente dependiente del tiempo. A diferencia del formalismo usado para modelar el estado base, la TD-DFT no contempla ciclos de auto consistencia para resolver las ecuaciones de Kohn – Sham y así hallar la densidad electrónica, sino que las ecuaciones de Kohn – Sham describen la propagación del estado inicial en el tiempo; para lo cual, el formalismo de las ecuaciones de Kohn – Sham son parte del, así llamado, régimen de respuesta lineal, es decir, el estudio de la relación estímulo-respuesta [53].

Tal respuesta, **para un sistema estático de orbitales Kohn – Sham no perturbados, tiene la forma:**

$$\chi_s(r, r'; \omega) = 2 \sum_{j,k} (n_k + n_j) \frac{\varphi_k^*(r) \varphi_j(r) \varphi_j^*(r') \varphi_k(r')}{\omega - \omega_{jk} + i\delta} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde χ_s es la función respuesta de Kohn – Sham, los subíndices indican el j – ésimo estado base y el k – ésimo estado excitado, ω_{jk} es la diferencia energética entre dichos estados, ω es la radiación de entrada, n_j y n_k son los factores de ocupación de fermi (1 o 0) [54].

Nótese la similitud con la fórmula:

$$I_{jk} \approx \omega_{jk} \frac{(\mu_{jk})^2}{\hbar\omega_{jk} - \hbar\omega \pm \Gamma_{jk}} \quad \text{Ec. 4.6}$$

Donde I_{jk} es la intensidad de absorción, μ_{jk} es el momento dipolar de transición y Γ_{jk} es el ancho de la línea espectral. [55] Cabe aclarar que **Ec. 4.5** no es la solución completa para el formalismo de Kohn – Sham en la TD–DFT, pero si permite tener una idea el tipo de los cálculos que se llevan a cabo para simular el espectro UV – Vis de una sustancia, ya que la solución completa requiere de un cálculo más estricto y la introducción de algunos términos algo complejos.

A su vez, la fuerza del oscilador se calcula como:

$$f_{ab} = \frac{2m\omega_{ba}}{3\hbar} |\langle \psi_b | r | \psi_a \rangle|^2 \quad \text{Ec. 4.7}$$

Donde el término $\langle \psi_b | r | \psi_a \rangle$ representa el elemento matricial dipolar. Para f_{ab} se debe cumplir que:

$$\sum_a f_{ab} = 1 \quad \text{Ec. 4.8 [53].}$$

4.2 Datos computacionales

Para este estudio se simularon todos los sistemas expuestos en las **secciones 2 y 3** haciendo uso del mismo funcional B3LYP, pero esta vez se corrieron implementando un basis set 6-31G (d, p) bajo el método de teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo o TD-DFT. Se tomaron las estructuras ya optimizadas con el set 6-311G (d, p) de la sección anterior y el cálculo se realizó sobre la energía con el fin de obtener un espectro de absorción. Se tuvieron en cuenta las transiciones que ocurren entre todos los estados desde HOMO-2 hasta LUMO+2, para un total de seis estados. La razón por la cual en estos cálculos se prefiere usar 6 – 31G (d, p) sobre 6 – 311G (d, p) porque los cálculos que se realizan en función de la longitud de onda en el espectro UV y visible no son tan sensibles al basis set como sí lo son los cálculos realizados sobre el HOMO – LUMO gap; es decir, en el caso del gap de energía,

el cual está en el orden de $10^0 eV$ se pudieron apreciar diferencias menores a $10^{-1} eV$ entre un set y otro para un mismo sistema, mientras que la diferencia equivalente en la longitud de onda es incluso menor a tal orden de magnitud y el orden de magnitud de la longitud de onda es de 10^2 y por lo tanto ambos sets estarían mostrando un alto grado de convergencia. Por tal motivo, se prefiere un set que sea computacionalmente más eficiente. En este cálculo no se tuvo en cuenta ningún efecto de solvatación, por tanto los espectros analizados en esta sección corresponden a un estado gaseoso.

4.3 Planteamiento

En la práctica son varias las técnicas que se usan para detección de sustancias implementando un detector molecular que sufre algún tipo de cambio en sus propiedades ópticas luego de absorber la sustancia a detectar. La colorimetría y la fluorescencia, son muy empleadas, constan de una sustancia, en estado líquido disuelto, que en presencia del analito manifiesta un cambio rápido de color. Inicialmente la sustancia detectora siendo translúcida o de color muy pálido, al absorber el analito, torna de un color brillante o viceversa. En la fluorescencia, implementada en OSC's organoborados, se tiene una técnica conocida como el ahogamiento de la fluorescencia (fluorescence quenching), la cual consta de un sensor que en estado de ácido libre posee una banda de emisión fluorescente en un color muy brillante bajo la influencia de luz ultravioleta, luego de absorber el analito, la fluorescencia desaparece de golpe [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62].

Al implementar una simulación de la técnica de espectrometría UV-VIS sobre los OSC's diseñados se espera obtener:

- Un corrimiento en la curva de absorción de los espectros calculados para el complejo simple y el doble respecto a la curva de absorción calculada para el ácido libre, hacia longitudes de onda más energéticas o hacia longitudes de onda menos energéticas similares a los efectos de ajuste hipsocromico (blue shift) y ajuste batocromico (red shift) respectivamente
- Una variación en las intensidades absorbidas, reflejada en el comportamiento del coeficiente de absorción molar $\varepsilon(\lambda)$ por el complejo sencillo y doble respecto a las intensidades absorbidas por el ácido libre, las cuales pueden ser incremento en la

intensidad absorbida o una disminución en la intensidad absorbida similares al efecto hipercromico y al efecto hipocromico respectivamente.

4.4 Resultados y discusión

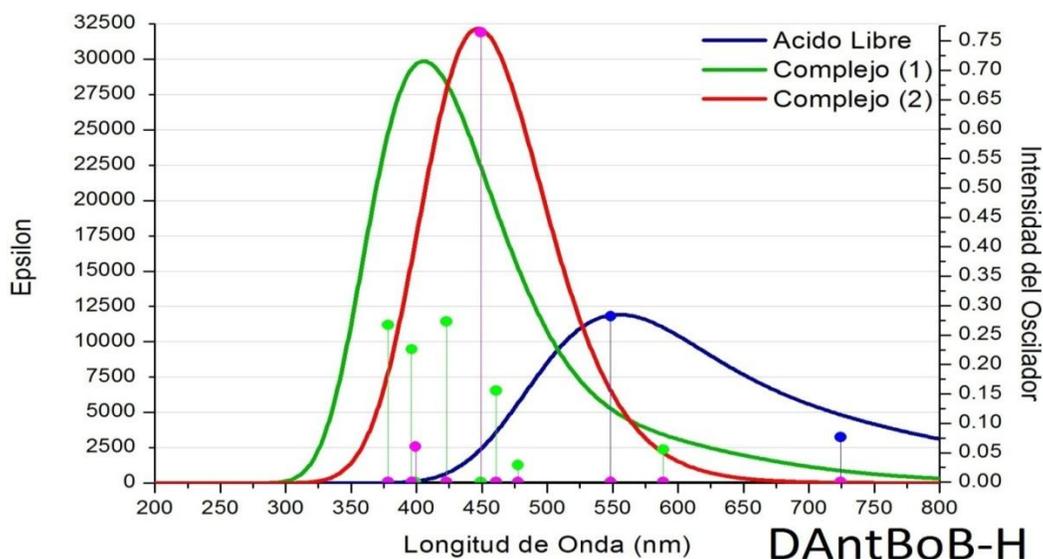


Fig 4.1 Espectros de absorción UV-VIS para **DAntBoB-H** y sus complejos. Con máximos en 549nm ($11889, 57\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) ácido libre, 401nm ($29731.14\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) complejo simple y 448nm ($32159.81\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) complejo doble

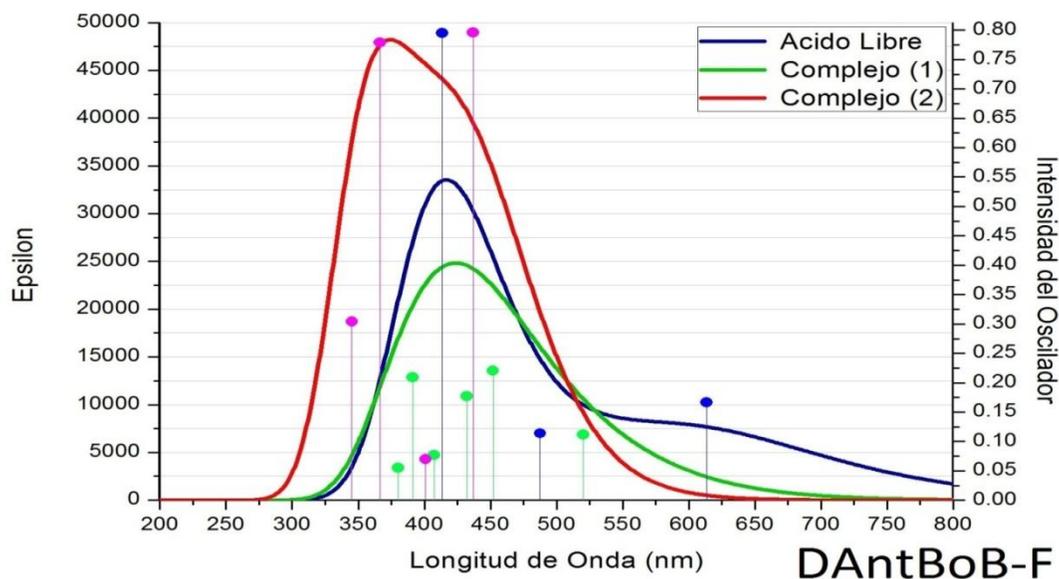


Fig 4.2 Espectros de absorción UV-VIS para **DAntBoB-F** y sus complejos. Con máximos en 414nm ($33499.57\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) ácido libre, 426nm ($24813.22\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) complejo simple y 363nm ($46970.33\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) complejo doble

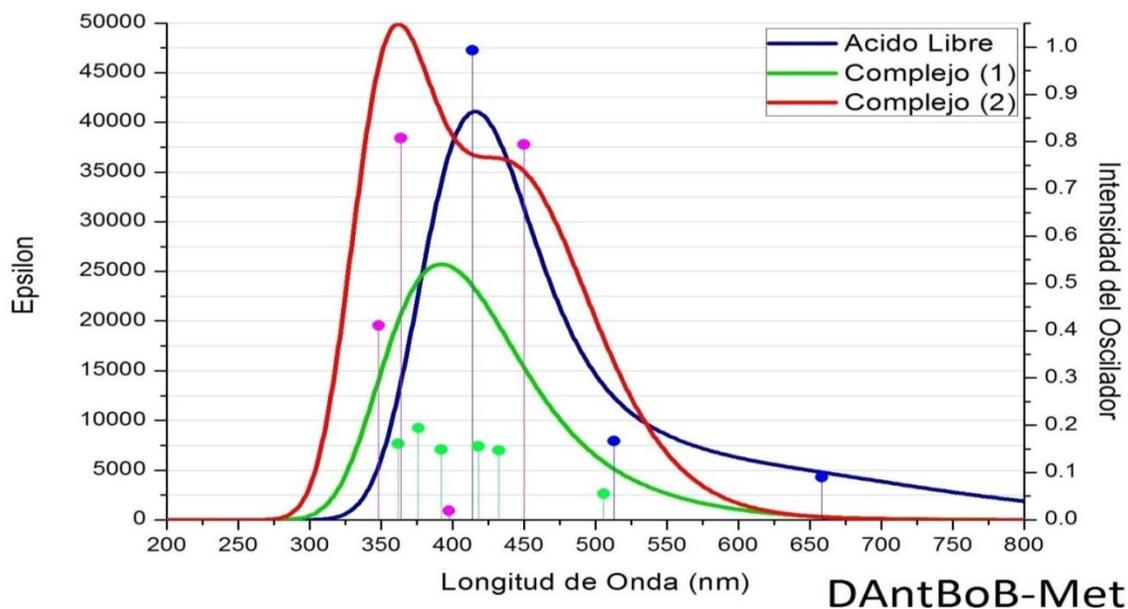


Fig 4.3 Espectros de absorción UV-VIS para **DAntBoB-Met** y sus complejos. Con máximos en 414nm ($41041.10\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 387nm ($25567.76\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 359nm ($49694.26\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

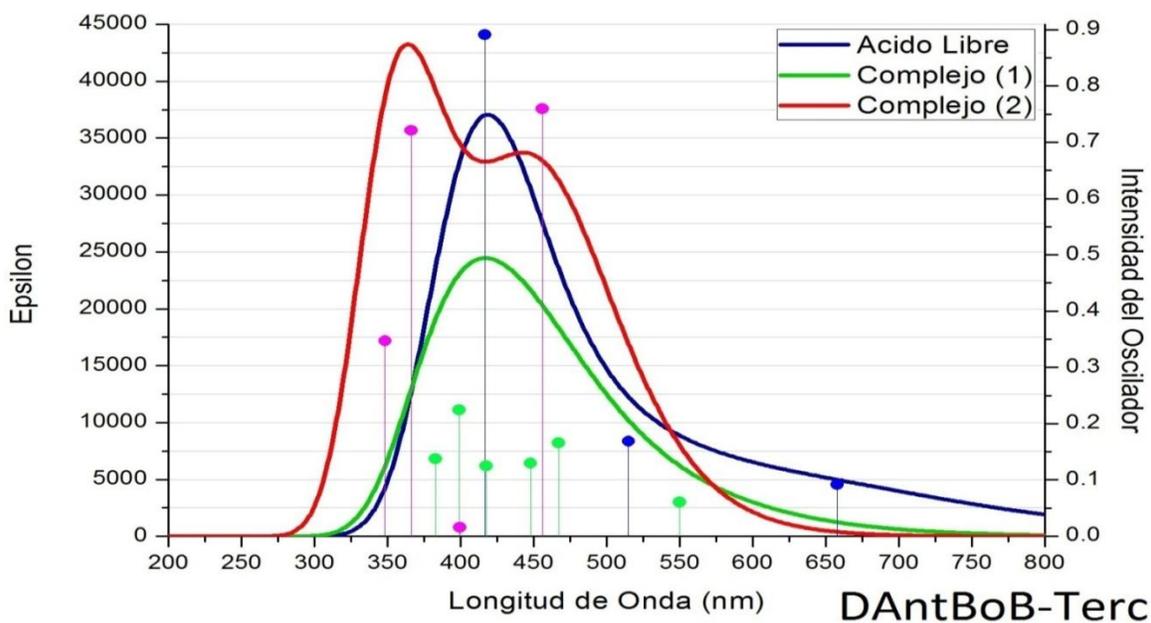


Fig 4.4 Espectros de absorción UV-VIS para **DAntBoB-Terc** y sus complejos. Con máximos en 417nm ($37024.27\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 408nm ($24122.39\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 361nm ($43089.45\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

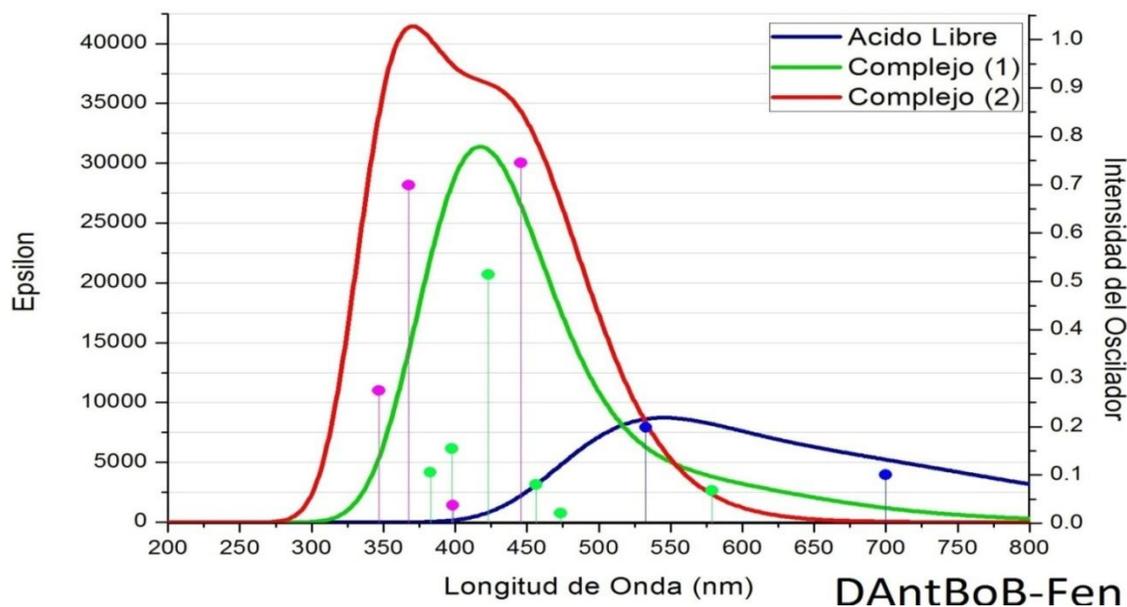


Fig 4.5 Espectros de absorción UV-VIS para **DAntBoB-Fen** y sus complejos. Con máximos en 534nm ($8647.99\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) ácido libre, 418nm ($31385.13\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) complejo simple y 363nm ($40834.69\text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) complejo doble

En las **gráficas 4.1 a 4.5** se observa el comportamiento del coeficiente de absorción molar para cada uno de los derivados del **DAntBoB** y sus complejos, al igual que se observa el comportamiento de la probabilidad de que ocurra una transición electrónica para una longitud de onda dada mediante la intensidad de oscilador u oscillator strength, representado gráficamente mediante las líneas de color con extremo en esfera del color correspondiente a la misma curva de absorción.

En primera instancia se observa un desplazamiento de las líneas de la intensidad del oscilador hacia longitudes de onda más corta y más energéticas relacionado con la formación lo complejos simples y seguidamente los dobles. Esta observación concuerda con lo expuesto en la **sección 3** para la cual se observó que a medida que las moléculas de amoniaco eran absorbidas por el sensor, esta manifestaba un aumento en el gap de energía, comportamiento que se tomó como el principio de detección. De hecho, la primera línea vertical de derecha a izquierda correspondiente a la probabilidad de transición electrónica es precisamente la transición HOMO-LUMO gap, mientras que las demás líneas que siguen a la primera, corresponden a las posibles transiciones que se dan entre los estados que van desde HOMO-2 hasta LUMO+2.

De las curvas que describen el comportamiento del coeficiente de absorción molar se observa que en general el complejo doble tiende a adquirir una mayor capacidad de absorción de energía luminosa y al mismo tiempo un desplazamiento hacia energías más altas respecto al comportamiento exhibido para el ácido libre. Este comportamiento puede ajustarse al concepto de efecto hipercromico y el ajuste hipsocromico (blue shift) respectivamente. En los grupos **(H)** Y **(Fen)** también se observa esta relación entre el complejo simple y el ácido libre, mientras que para los grupos **(F)**, **(Met)** y **(terc)** se presenta un efecto hipocromico y en el caso específico de **(F)** también se da un ajuste batocromico (red shift).

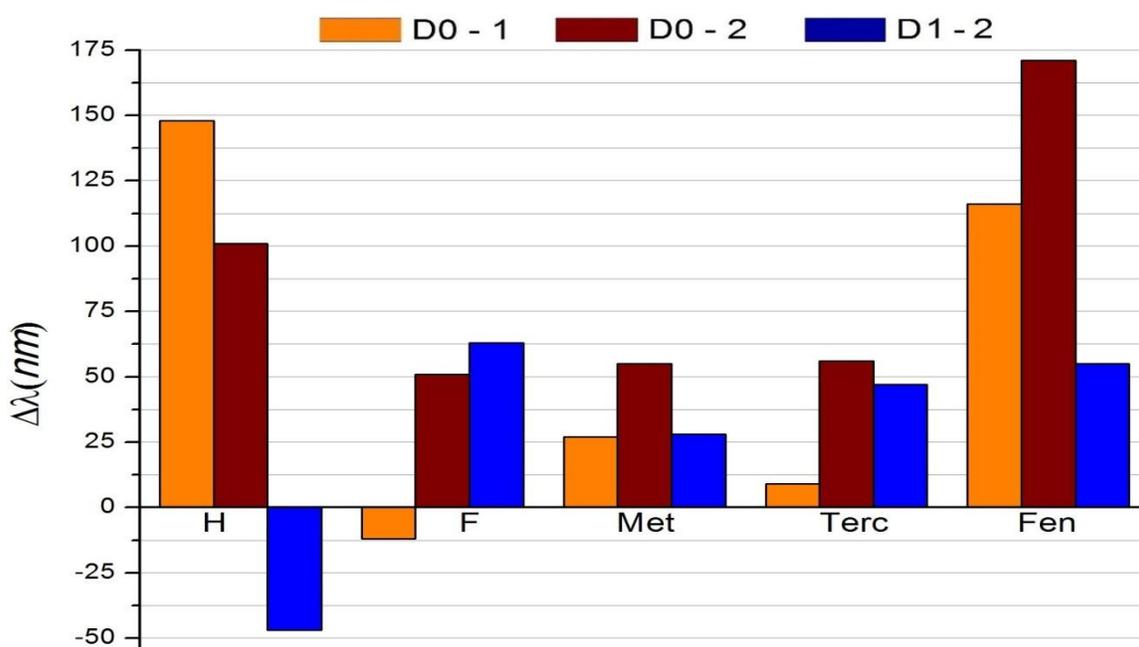


Fig 4.6 muestra en el eje vertical el desplazamiento de los máximos de absorción respecto a la longitud de onda para cada uno de los derivados de la molécula de **DAntBoB** entre los complejos que forma y el ácido libre.

Es conveniente que entre los máximos de absorción que se dan para cada derivado y sus complejos exista el mayor desplazamiento posible sobre el eje de las longitudes de onda, de esta manera se puede obtener un primer criterio de detección y además se garantiza una mayor sensibilidad cuando se efectuó la detección. Se observa a su vez que para la longitud de onda a la cual ocurre el máximo de absorción en uno de los complejos, simultáneamente se da una absorción baja sobre el ácido libre o sobre el otro complejo, por lo que la señal de detección se dará cuando se manifieste un gran cambio en el comportamiento de absorción

por parte del detector. Se puede pensar como un haz de luz de determinada longitud de onda que incide directamente sobre el detector y, este al absorber poco de ese haz, deja pasar la mayoría de la luz, interpretándose como la ausencia del analito en el ambiente, cuando exista la presencia del analito en las cercanías, el complejo si debe absorber grandes cantidades de ese haz lo cual interrumpiría o disminuiría la intensidad del haz transmitido y esta disminución sería la manifestación de la detección.

La **figura 4.6** muestra la diferencia entre longitudes de onda a las cuales ocurren los máximos de absorción en cada uno de los derivados de la molécula de **DAntBoB** y sus complejos, donde D0-1 es la diferencia de onda entre el ácido libre y el complejo simple, D0-2 la diferencia entre las longitudes de onda para el ácido libre y el complejo doble y por último D1-2, la diferencia entre complejo simple y doble.

Según dicha gráfica, el desplazamiento en la longitud de onda total D0-2 decrece en el orden:

(Fen) > (H) > (Terc) > (Met) > (F), en la cual también se evidencia que los grupos **(H)** Y **(Fen)** se desplazan más fácilmente tras el primer estímulo o la formación del primer complejo. Las barras en la dirección del eje negativo de la gráfica simbolizan que el desplazamiento se efectuó hacia longitudes de onda de energías más bajas, lo que en últimas significa que el desplazamiento total se acorta y por ello se reduce la sensibilidad.

Para construir un criterio de detección a partir del máximo de absorción se tomó como referencia el máximo perteneciente al complejo doble y, conociendo la longitud de onda para dicho máximo, se calculó el coeficiente de absorción molar para esa misma longitud de onda en el complejo simple y el ácido libre, de tal manera que la señal de detección será el cambio mismo en la absorción de un haz con tal longitud de onda.

Aplicando la misma representación de la gráfica 4.6 se tiene que la sensibilidad total D0-2 disminuye en el orden **(Fen) > (Met) > (F) > (Terc) > (H)**. También se evidencia que para el grupo **(F)** la sensibilidad respecto al primer estímulo es muy baja, de hecho la absorción para la longitud de onda de referencia es ligeramente mayor en el ácido libre que en el complejo simple, de igual manera el grupo **(Terc)** también es poco sensible al primer estímulo.

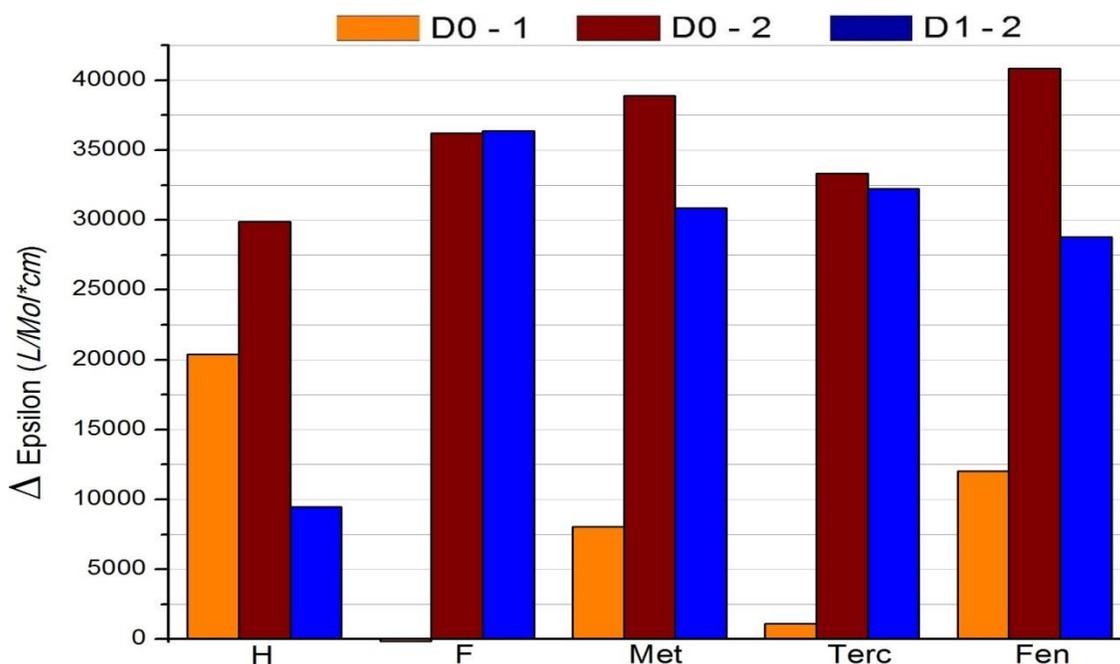


Fig 4.7 Representación del cambio en el coeficiente de absorción molar como la sensibilidad del detector a la presencia del analito para los derivados de la molécula de DAntBoB y sus complejos.

También fue notorio el efecto de la estereoquímica en los resultados obtenidos, ya que las curvas de los espectrogramas de los complejos simples y los ácidos libres mostraron trayectorias muy suaves muy similares a la curva que describe la ley de Planck, mientras que las curvas obtenidas para los complejos dobles en los grupos **(F)**, **(Met)**, **(Terc)** y **(Fen)** rompieron ese patrón y mostraron una curva en la que aparentemente se superponen 2 máximos de absorción. La explicación a esto está en que al fijarse el amoníaco en el sitio activo donde se encuentra el átomo de boro, el amoníaco fuerza a este último a reorganizarse para adoptar una geometría piramidal, con ello, a lo largo de toda la molécula se generan tensiones de enlace, variaciones en los ángulos de enlace e impedimentos estereoquímicos. Al transformarse la gran mayoría de la energía absorbida en vibraciones electrónicas las tensiones, los ángulos de enlace y los impedimentos estereoquímicos tienen una gran influencia sobre las longitudes de onda que son absorbidas y la intensidad a la cual son absorbidas. Este aspecto será examinado más adelante al final de la sección.

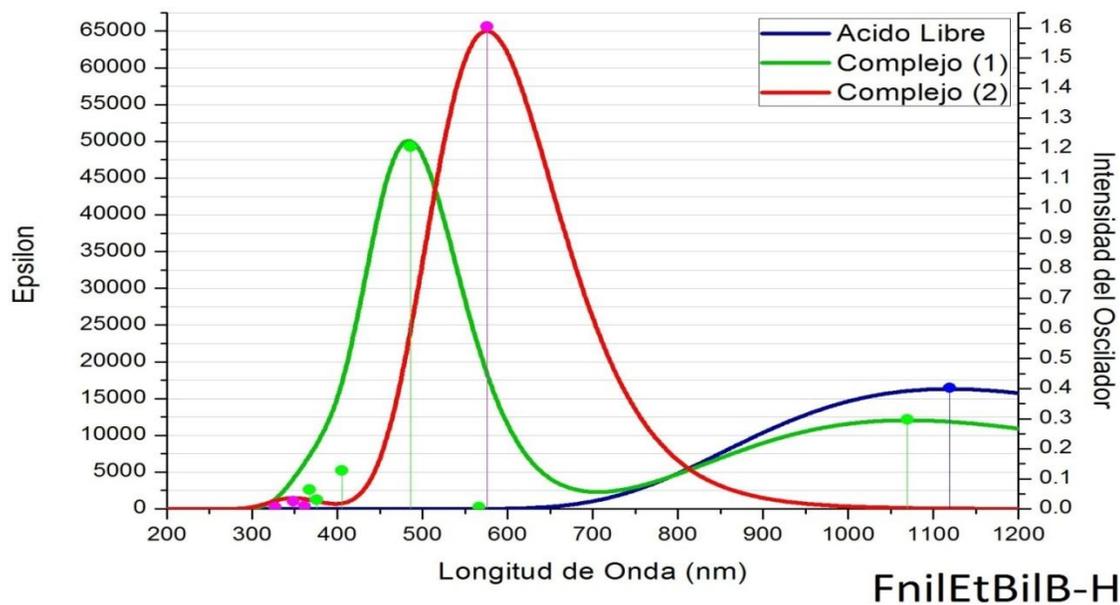


Fig 4.8 Espectros de absorción UV-VIS para **FnlEtBilB-H** y sus complejos. Con máximos en 1119nm ($16309.81\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 486nm ($50029.12\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 576nm ($65012.10\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

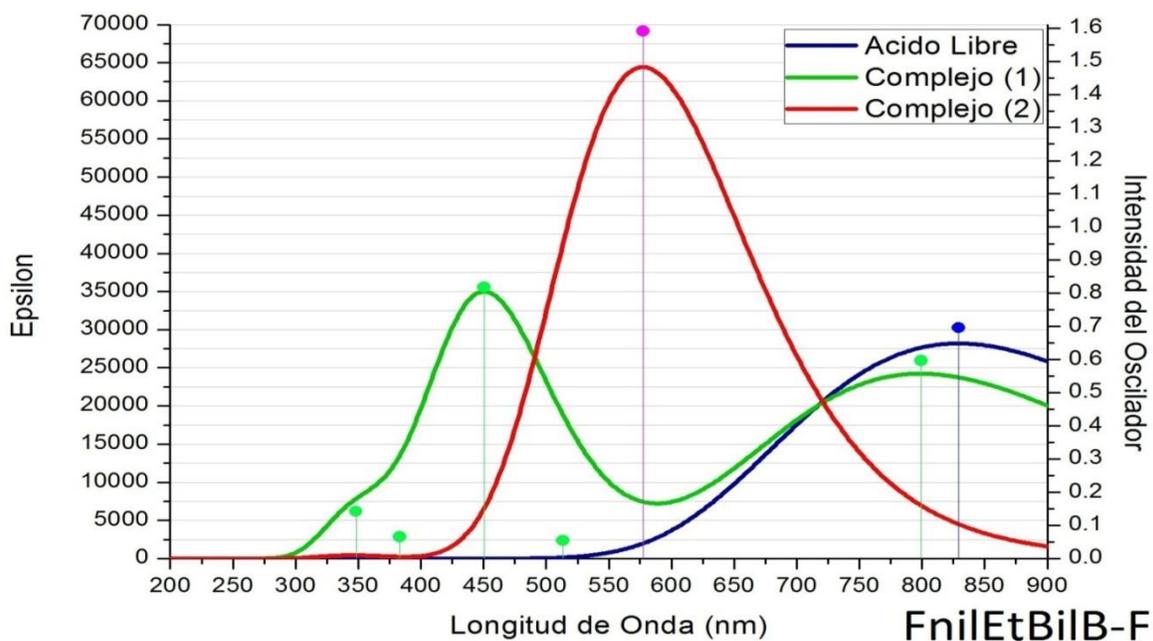


Fig 4.9 Espectros de absorción UV-VIS para **FnlEtBilB-F** y sus complejos. Con máximos en 829nm ($28192.85\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 451nm ($34984.11\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 577nm ($65012.10\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble.

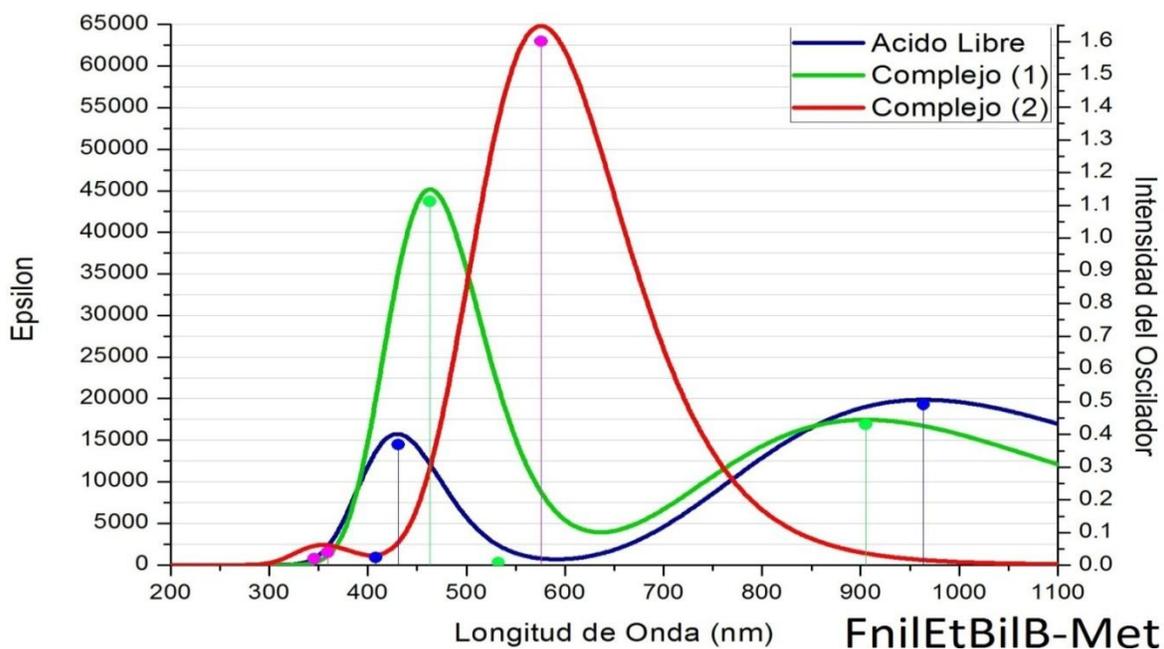


Fig 4.10 Espectros de absorción UV-VIS para **FnilEtBilB-Met** y sus complejos. Con máximos en 964nm ($2819285\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 463nm ($45175.60\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 576nm ($64826.64\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

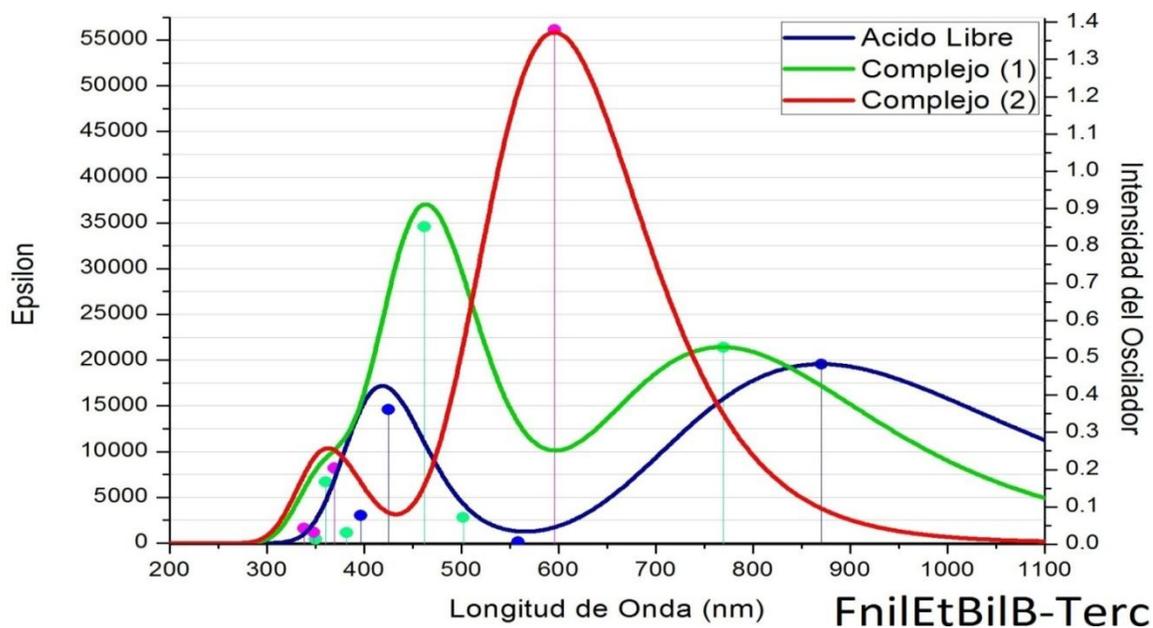


Fig 4.11 Espectros de absorción UV-VIS para **FnilEtBilB-Terc** y sus complejos. Con máximos en 870nm ($19573.64\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 464nm ($37045.98\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 596nm ($55854.37\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

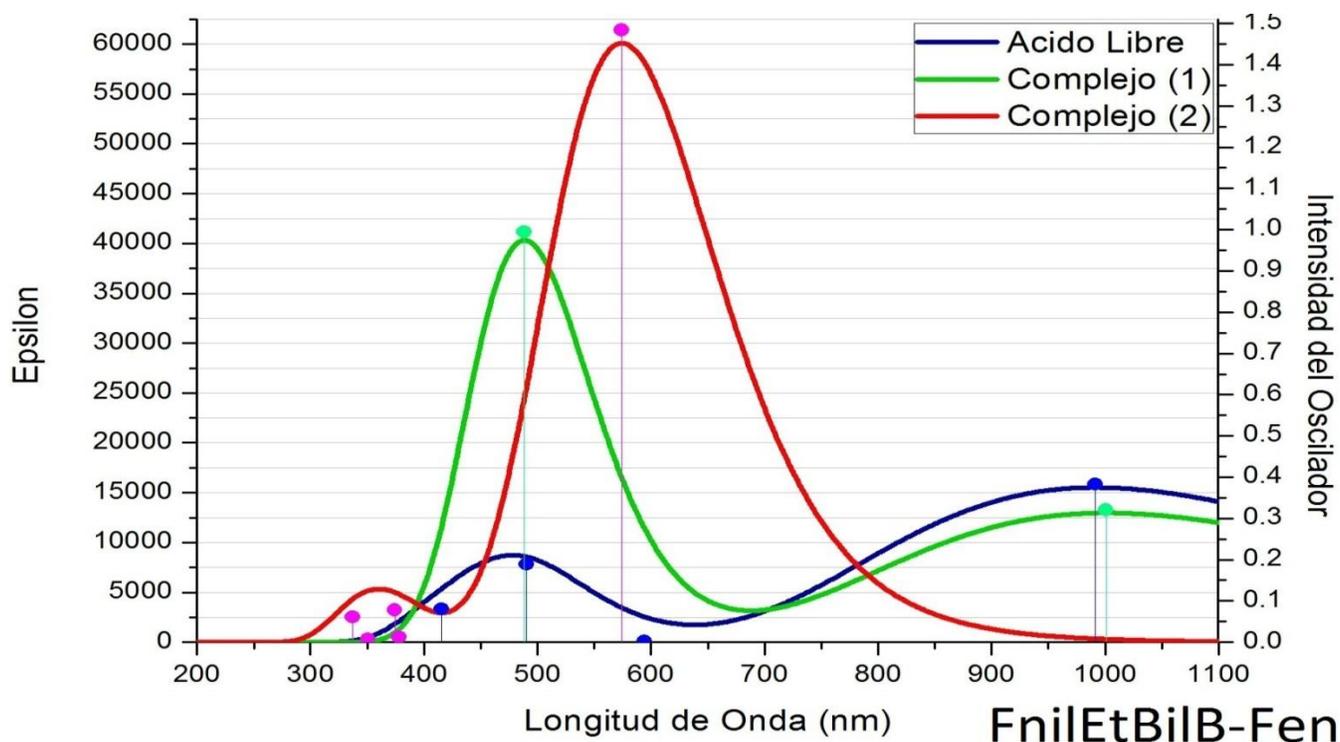


Fig 4.12 Espectros de absorción UV-VIS para **FniEtBiIB-Fen** y sus complejos. Con máximos en 991nm ($15521.34\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 488nm ($40306.76\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 574nm ($60091.74\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

En los espectrogramas exhibidos en las **fig 4.8 a 4.12s** se puede apreciar la clara tendencia del complejo doble a absorber una mayor intensidad de energía luminosa respecto a la absorbida por el ácido libre, comportamiento muy similar al observado anteriormente para los derivados del **DAntBoB**, para los cuales dicho comportamiento se comparó con el efecto hipercromico. Sin embargo, en esta clase de moléculas se evidencian dos máximos de absorción en todas las curvas de los espectrogramas de esta molécula y sus derivados con sus respectivas transiciones electrónicas en ellos. Lo que hay que tener en cuenta es que esta molécula no posee anillos fusionados y por ende, los grupos que la conforma, el grupo **fenileténil** actúan individualmente como cromóforos, es decir, son grupos sustituyentes los cuales tienen la capacidad de llevar a cabo transiciones electrónicas que son características de ese grupo específico de átomos, los cuales se reflejan en los dos máximos observados en las gráficas, especialmente los dos grupos **fenieleténil** que son quienes aportan las transiciones $\pi - \pi^*$ [17]. También es oportuno mencionar que para esta molécula y sus derivados se dan los picos más altos de absorción de intensidad lumínica, ya que sus

absorciones máximas se dan entre los $55000 L/Mol \cdot cm$ a $70000 L/Mol \cdot cm$, mientras que en DAntBoB se dan absorciones que van desde los $32000 L/Mol \cdot cm$ hasta los $50000 L/Mol \cdot cm$

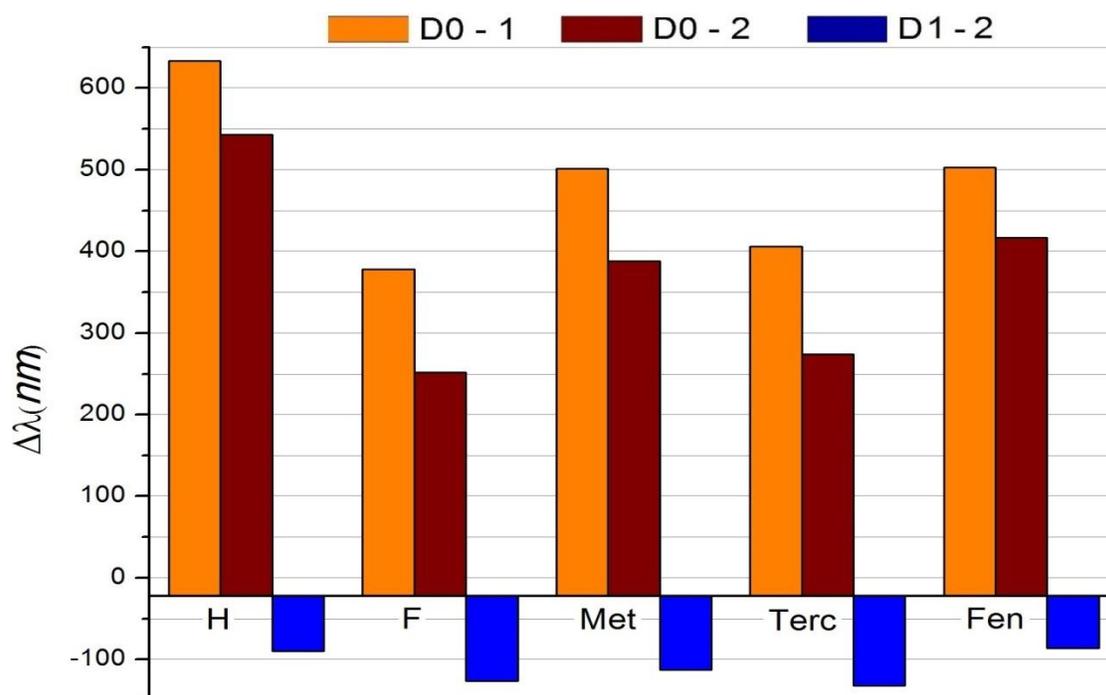


Fig 4.13 desplazamiento de los máximos de absorción sobre el eje λ para cada uno de los derivados de la molécula de **FnilEtBiIB** entre los complejos que forma y el ácido libre.

Al igual que para la molécula de **DAntBoB** y sus derivados, en **FnilEtBiIB** también se tomaron las longitudes de onda en las cuales tiene lugar los máximos de absorción, sin embargo, en este caso por presentarse dos máximos, se tomó la longitud de onda en la cual ocurre el máximo de absorción de mayor intensidad luminosa. Se pasa por alto que un máximo de absorción pertenezca a un cromoforo o a otro, ya que se le da prioridad a la absorción de mayor intensidad puesto que esta sería la medición más “visible”.

En primer instancia se observa un gran cambio en la longitud de onda correspondiente al primer estímulo, lo que se traduce en una gran sensibilidad, cuya variación es superior a los $600nm$ para el grupo **(H)**, lo que equivaldría a recorrer la región visible del espectro electromagnético prácticamente de extremo a extremo. Para dicho primer estímulo, la sensibilidad decrece en el orden **(H) > (Fen) > (Met) > (Terc) > (F)** orden que se repite para la sensibilidad total, es decir, para la sensibilidad al segundo estímulo.

También es necesario señalar que para esta familia de moléculas, en especial para los complejos dobles, se dio que la intensidad del oscilador fue superior a uno llegando hasta 1.6. Este resultado parecería no tener sentido alguno, ya que no existe una probabilidad que sea mayor que 1.0. Este resultado equivaldría a afirmar que existe un aporte al espectro de absorción proveniente de algún fenómeno que en la **Ec. 4.7** se está pasando por alto a la hora de efectuar la normalización. En efecto existen dos fenómenos relacionados con transiciones prohibidas en las cuales el valor de la intensidad del oscilador puede sobrepasar 1.0. Dichas transiciones prohibidas tienen las siguientes características:

- 1) Transiciones prohibidas por el spin: en las cuales, según las reglas de selección, las transiciones entre diferentes multiplicidades están prohibidas, es decir, las transiciones singlete – triplete y triplete – singlete. Sin embargo siempre se presenta una interacción entre las funciones de onda del estado singlete con una función de onda de un estado triplete por la vía del acople spin – órbita. A pesar de que estas transiciones tienen una intensidad de absorción muy baja, son observables muy claramente.
- 2) Transiciones prohibidas por la simetría: este tipo de transiciones son algo complejas, pero en principio se originan en el hecho de que las vibraciones moleculares generan cierta desviación de la simetría perfecta (acople vibrónico) [51]

Nuevamente se toma la longitud de onda en la cual tiene lugar el máximo de absorción molar para el complejo doble como longitud de onda de referencia y se calcula los coeficientes de absorción molar para el complejo simple y el ácido libre en dicha longitud de onda de referencia para hallar la diferencia de absorciones. Como resultado se obtiene una variación que alcanza máximo los $65000L/Mol \cdot cm$ sobrepasando ampliamente la diferencia máxima obtenida para los derivados de **DAntBoB** que fue de $41000L/Mol \cdot cm$. Por lo tanto se puede afirmar que **FnilEtBiIB** posee una mayor sensibilidad respecto al cambio en la capacidad de absorción de energía luminosa que **DAntBoB**.

Para los derivados de **FnilEtBiIB** se tiene que la sensibilidad total decrece en el orden **(H) > (Met) > (F) > (Fen) > (Terc)**, mientras que por el lado del primer estímulo se tiene que el orden decreciente va como **(H) > (Fen) > (Terc) > (Met) > (F)** para los cuales es de destacar que en todos los grupos se dio un incremento de la absorción molar, aun la diferencia entre complejo

doble y simple mostró incremento en la capacidad de absorción, por lo cual se concluye que la naturaleza de los derivados de esta molécula es totalmente hipercromica.

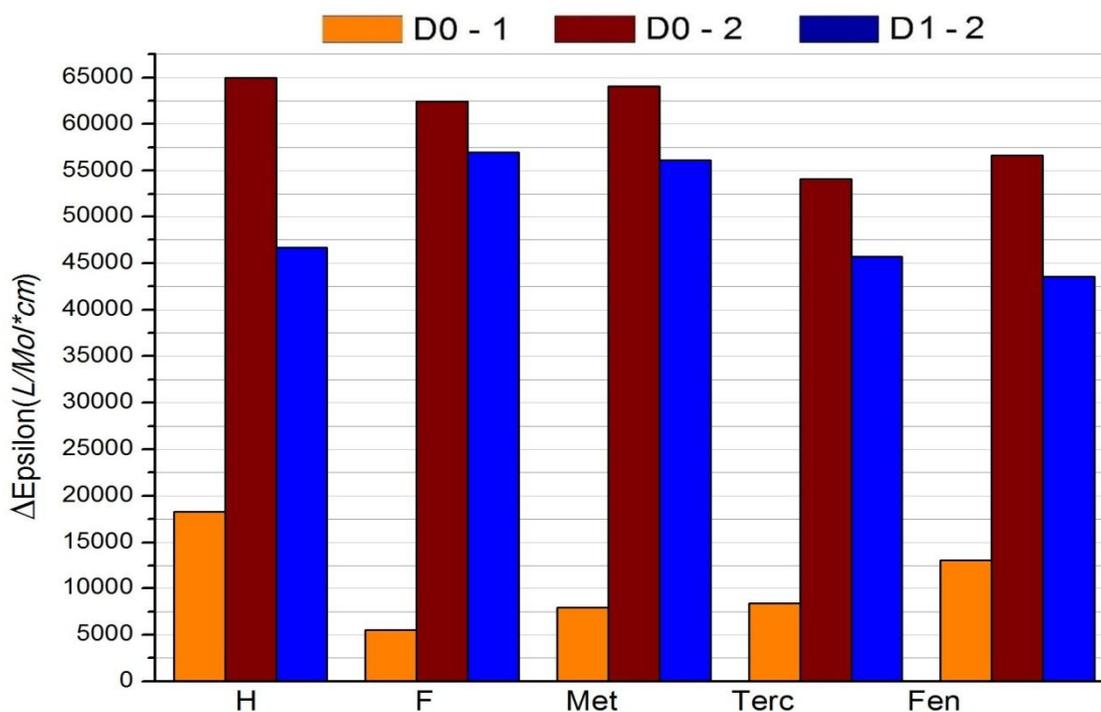


Fig 4.14 Representación del cambio en el coeficiente de absorción molar como la sensibilidad del detector a la presencia del analito para los derivados de la molécula de **FniIEtBiIB** y sus complejos.

Para la molécula de **DFnanBoB** se obtuvo los resultados de las espectrometrías representados en las **gráficas 4.15 a 4.19** en los cuales se repiten las observaciones antes hechas sobre la tendencia hipercromica del espectrograma del complejo doble respecto al correspondiente para el ácido libre. De igual manera, esta tendencia se repite entre el complejo simple y el ácido libre para los grupos **(H)**, **(F)** y **(Met)** en los que la absorción del complejo simple fue mayor que la correspondiente para el ácido libre. Caso contrario se dio en los grupos **(Terc)** y **(Fen)** en los que se presentó un notorio efecto hipocromico, ya que la capacidad de absorción del ácido libre fue mayor a la correspondiente del complejo simple.

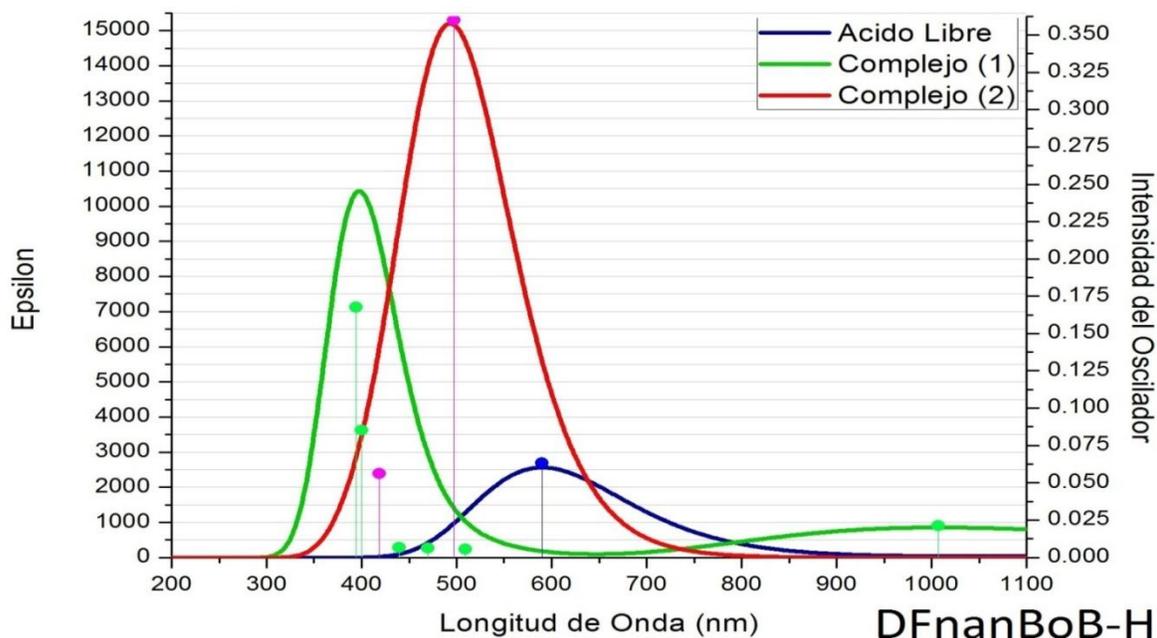


Fig 4.15 Espectros de absorción UV-VIS para **DFnanBoB-H** y sus complejos. Con máximos en 590nm ($2563.72\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 397nm ($1049.35\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 496nm ($15181.17\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

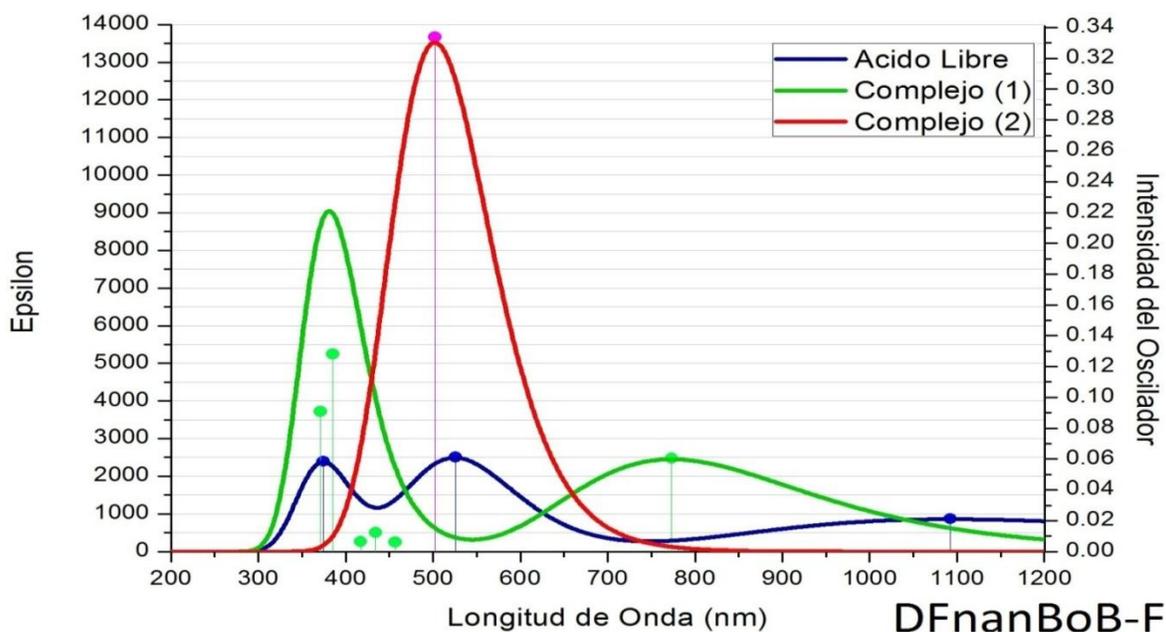


Fig 4.16 Espectros de absorción UV-VIS para **DFnanBoB-F** y sus complejos. Con máximos en 526nm ($2490.45\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 380nm ($9033.64\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 502nm ($13523.33\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

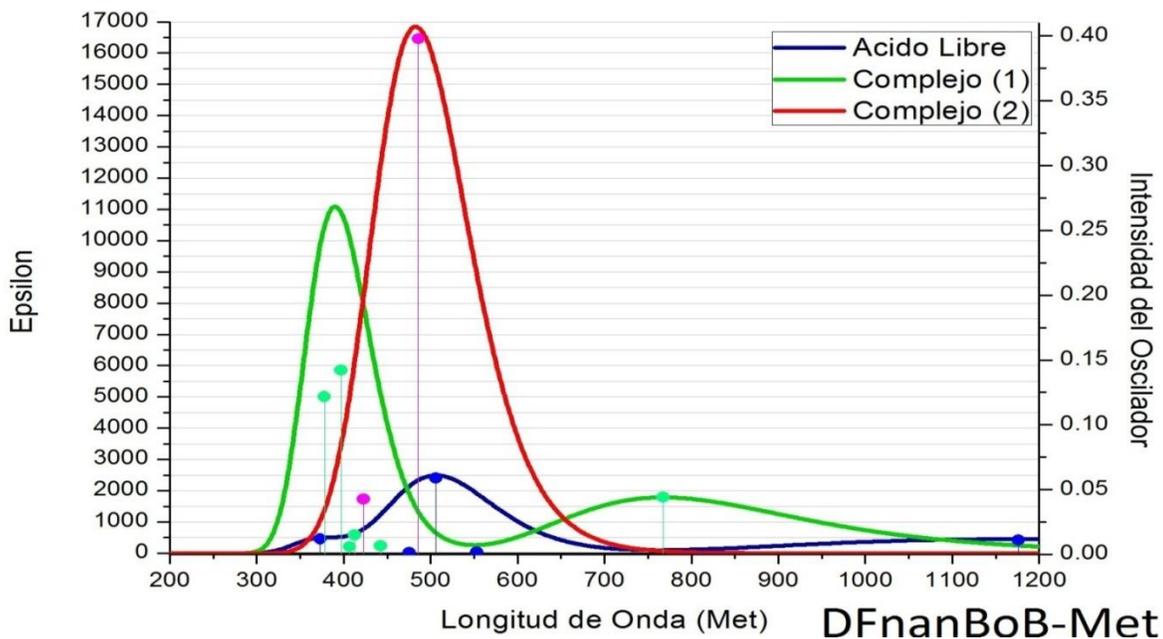


Fig 4.17 Espectros de absorción UV-VIS para **DFnanBoB-Met** y sus complejos. Con máximos en 506nm ($2491.18\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 390nm ($11091.59\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 485nm ($16833.41\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

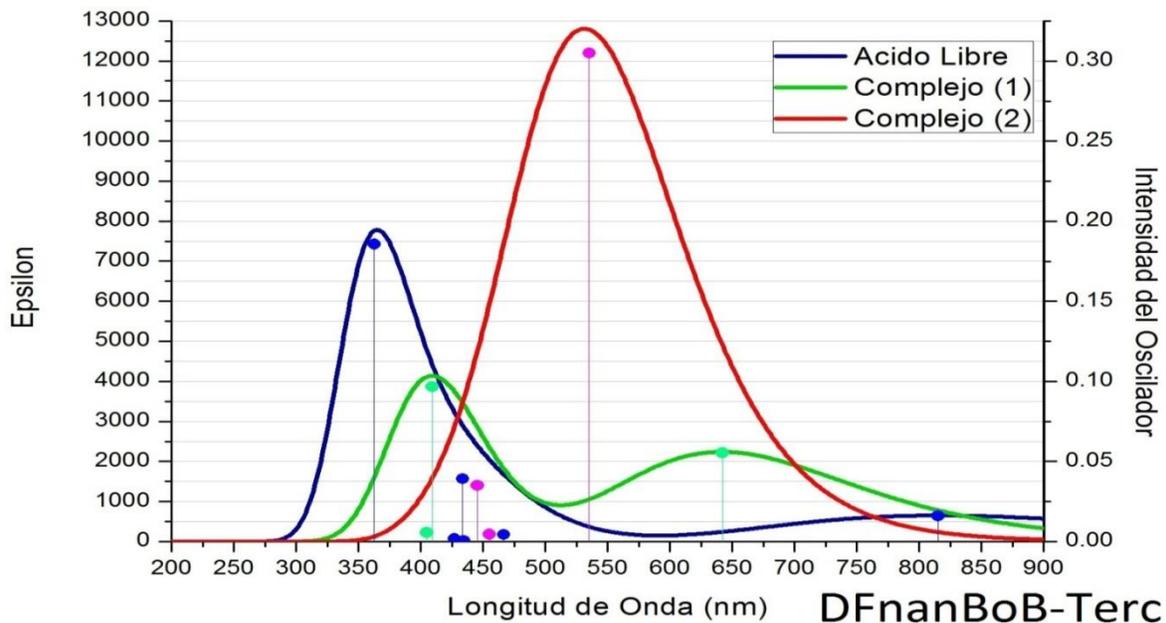


Fig 4.18 Espectros de absorción UV-VIS para **DFnanBoB-Terc** y sus complejos. Con máximos en 363nm ($7767.69\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) ácido libre, 409nm ($4138.73\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo simple y 534nm ($12794.66\text{ L/Mol}\cdot\text{cm}$) complejo doble

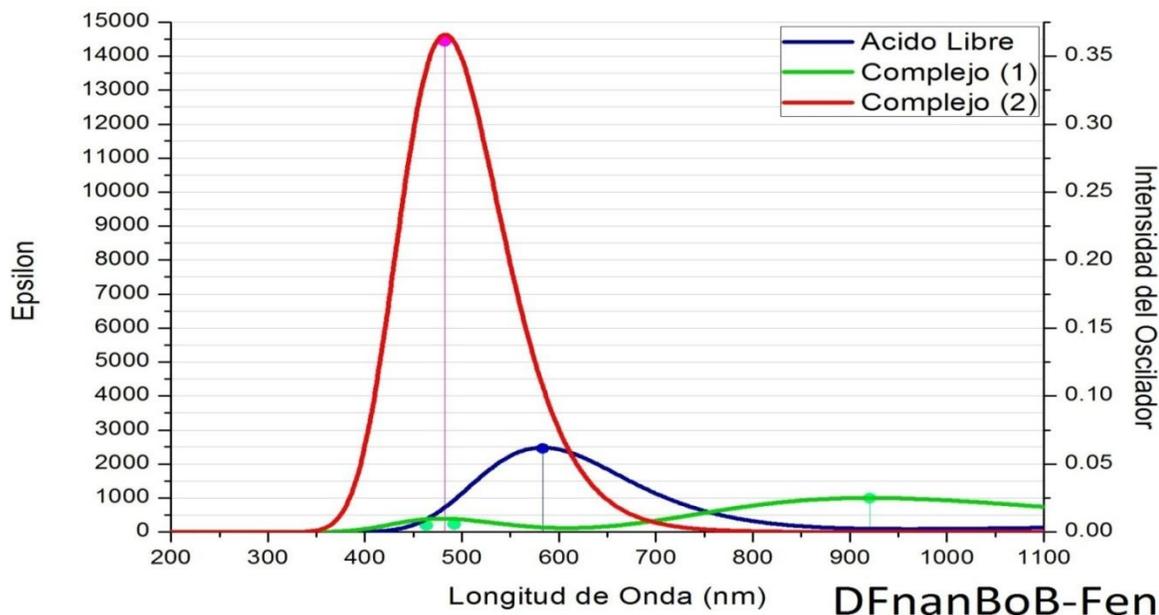


Fig 4.19 Espectros de absorción UV-VIS para **DFnanBoB-Fem** y sus complejos. Con máximos en 583nm ($2482.71 \text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) ácido libre, 920nm ($1000.42 \text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) complejo simple y 438nm ($14633.50 \text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$) complejo doble

Para este grupo de moléculas se observó que los máximos de absorción fueron los menores de entre los tres grupos de moléculas diseñados con máximos inferiores de $1500 \text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$ y máximos superiores cercanos a los $17000 \text{ L/Mol} \cdot \text{cm}$.

De este grupo de moléculas hay que recordar que si bien poseen un gran número de anillos fusionados, también por su distribución, es el conjunto de moléculas con mayor tendencia a los impedimentos estereoquímicos y grandes tensiones de enlace, lo cual puede explicar muy bien la relación que hay en el comportamiento de los espectrogramas entre el complejo simple y el ácido libre de los grupos (**Terc**) y (**Fen**) los cuales poseen una alta distorsión de la planaridad precisamente por la cantidad de impedimentos estereoquímicos.

Nuevamente, tomando la longitud de onda a la cual tienen lugar los máximos de absorción y realizando la diferencia entre las longitudes de onda correspondientes para cada uno de los complejos y el ácido libre, se tiene una sensibilidad representada en la gráfica **4.20**.

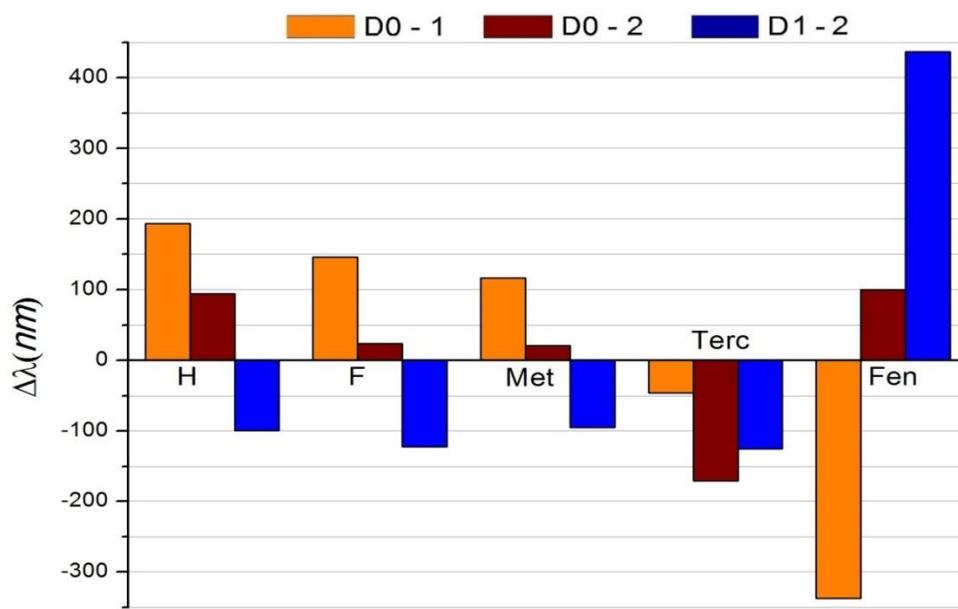


Fig 4.20 Desplazamiento de los máximos de absorción sobre el eje λ para cada uno de los derivados de la molécula de **DFnanBoB** entre los complejos que forma y el ácido libre.

En esta gráfica se puede observar que los mayores desplazamientos hacia longitudes de onda más energéticas se dan entre los máximos del ácido libre y el complejo simple de los grupos **(H) > (F) > (Met)**, mientras que hay un desplazamiento de las longitudes de onda hacia energías más bajas correspondientes a los complejos dobles respecto a los simples de los grupos anteriormente mencionados, evidenciados en las barras azules, lo cual compromete seriamente la sensibilidad del detector. Sin embargo, en el grupo **(Terc)** se observa un comportamiento totalmente inverso a lo que hasta ahora se ha tomado como criterio de sensibilidad, ya que al adicionar las moléculas de amoníaco, las longitudes de onda en las cuales tienen origen los máximos de absorción se desplazan hacia longitudes de onda menos energéticas. Aun así, hay un buen comportamiento que se puede usar como criterio de estabilidad ya que se genera una diferencia significativa en el índice de absorción molar cuando las moléculas de amoníaco son atrapadas en el sitio activo del átomo de boro. Sin embargo, la sensibilidad al primer estímulo es muy pequeña en comparación a las observadas en los otros dos conjuntos de moléculas, pero la sensibilidad al segundo estímulo, la total si es comparable a las observadas en el conjunto de **DAntBoB** y por lo tanto se podría considerar un buen candidato a sensor por variación de la longitud de onda de los máximos de absorción. A pesar de que para el grupo **(Fen)** se tiene una buena sensibilidad para el primero y segundo estímulo por aparte, el hecho de oscilar hacia energías bajas y luego hacia energías altas tras

el primero y segundo estímulo respectivamente, podría hacer que este sensor no sea apto a la hora de ser llevado a la práctica.

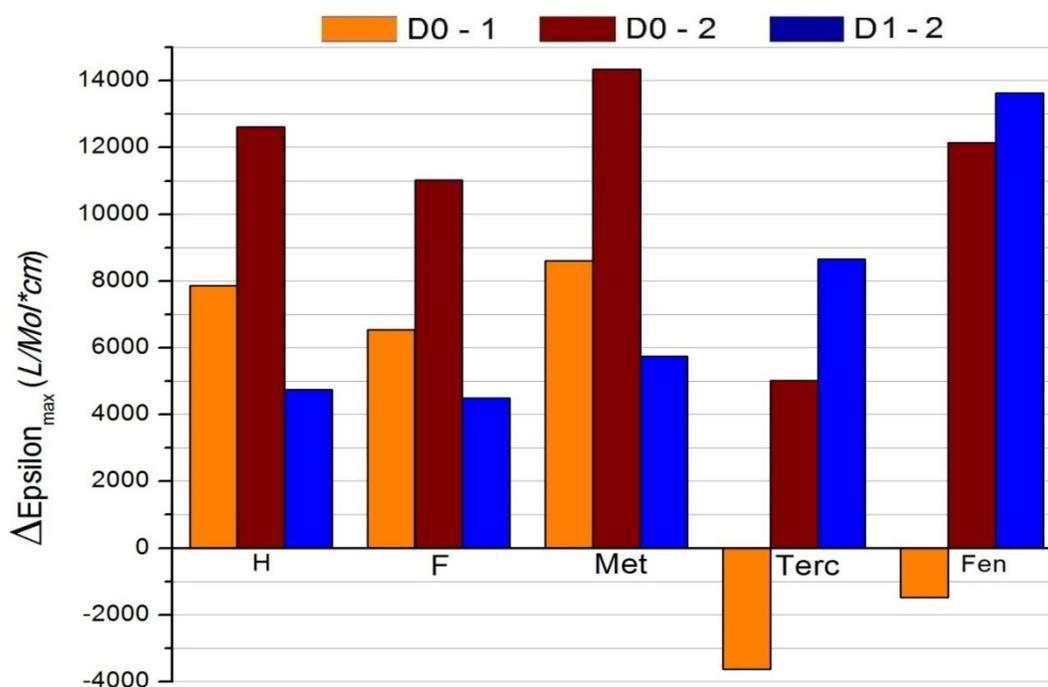


Fig 4.21 Representación del cambio en el coeficiente de absorción molar como la sensibilidad del detector a la presencia del analito para los derivados de la molécula de **DFnanBoB** y sus complejos.

Tomando de nuevo como referencia la longitud de onda a la cual tiene ocurre el máximo de absorción para el complejo doble y haciendo los respectivos cálculos del coeficiente de absorción molar para dicha longitud de onda y efectuando las correspondientes diferencias de absorciones entre complejos y ácidos se obtiene la **gráfica 4.21** de sensibilidad en la cual se puede apreciar que, no obstante la poca diferencia de absorción en comparación a los conjuntos de moléculas **DAntBoB** y **FnilEtBiIB**, los grupos **(H)**, **(F)** y **(Met)** muestran un buen comportamiento en el cual la señal de detección se incrementa al formarse los complejos simples y dobles. A pesar de que en la **figura 4.20** el grupo **(Terc)** tuvo un buen comportamiento para la variación de la longitud de onda, en este punto de variación de la intensidad absorbida existe el problema de que su intensidad disminuye para luego aumentar. En un caso práctico, dicho comportamiento se podría ver como si el sensor al detectar el analito tras el primer estímulo permitiera el paso de luz hasta cierta cantidad de luz, pero cuando el sensor realiza la detección del segundo estímulo incrementa súbitamente su

absorción bloqueando el paso de luz. Ambas formas de detección son buenas por separado, pero teniendo en cuenta que en la realidad se puede tener una solución que contiene cierta concentración del ácido libre, cierta concentración del complejo simple y al complejo doble en otra concentración, ocurriría que el efecto de absorber y transmitir al mismo tiempo atenuaría o anularía la capacidad de detección del sensor inutilizándolo. En el caso del grupo **(Fen)** también ocurre algo parecido, sin embargo, el hecho de que la sensibilidad para el segundo estímulo es mucho mayor a la sensibilidad del primer estímulo, la cual es negativa, hace que la sensibilidad del segundo estímulo se atenué ligeramente, sin embargo, se necesitaría de una concentración del analito lo suficientemente alta para garantizar que se produzca una buena señal de detección.

En la **sección 3** se observó que, el gap de energía de los complejos era superior al gap de energía de los ácidos libres, con lo cual se concluía que la señal de detección se traducía en un incremento del gap del complejo respecto al ácido libre. De manera aparentemente contradictoria, en esta sección se han observado varios casos en los que los máximos de absorción de un complejo simple están relacionados con energías más bajas que las de sus respectivos ácidos libres, como en **DFnanBoB-Fen**. Lo que hay que tener muy claro en este punto es que, un máximo de absorción no necesariamente corresponde a una transición HOMO – LUMO gap, sino que estos máximos pueden estar relacionados con transiciones más energéticas entre otros orbitales como por ejemplo las transiciones HOMO-1 – LUMO, HOMO-2 – LUMO+1 y así sucesivamente. Por lo que un máximo de absorción que no corresponde a la longitud de onda correspondiente a la energía del HOMO – LUMO gap, quiere decir que las transiciones HOMO – LUMO no generan una absorción tan intensa como las que si se podrían manifestar para otras transiciones entre otros orbitales. En el caso de **DFnanBoB – Fen**, la absorción relacionada con una transición HOMO – LUMO se encuentra en las cercanías de $1420.78nm$ con un coeficiente de absorción ϵ ligeramente inferior a $200L/Mol \cdot cm$, la cual, además de corresponderle una absorción baja, también está en una región del espectro fuera del dominio de la técnica UV - Vis

4.5 Efectos estereoquímicos

Retomando la **sección 3**, en la que se discutió en efecto de una configuración en la cual la posición de un grupo de átomos que se pueden orientar en direcciones posibles sobre las caras de las moléculas sensor y como dichas orientaciones influyen sobre las características geométricas de la molécula y en consecuencia las propiedades químicas y eléctricas de la misma. En dicha sección se encontró que a pesar de que se manifestó una gran diferencia geométrica sobre todo para los grupos voluminosos cambiando de una configuración Cis a una configuración Trans, se encontró que esto no tenía un efecto significativo sobre las distancias de enlace $B - N$ y los HOMO-LUMO gap, a menos de que la nueva configuración Trans incidiera sobre un sistema con una gran cantidad de impedimentos estereoquímicos, grandes tensiones de enlace y una alta deformación molecular provocando la redistribución estereoquímica, relajando las tensiones y ángulos de enlace. Esto fue lo que ocurrió en el caso de los sistemas conformados a partir de la molécula **DFnanBoB-Ter**, la cual paso de ser una molécula con una pobre respuesta de detección a igualar las respuestas de las moléculas que ya se habían etiquetado como los mejores desempeños para la detección de la molécula de amoniaco.

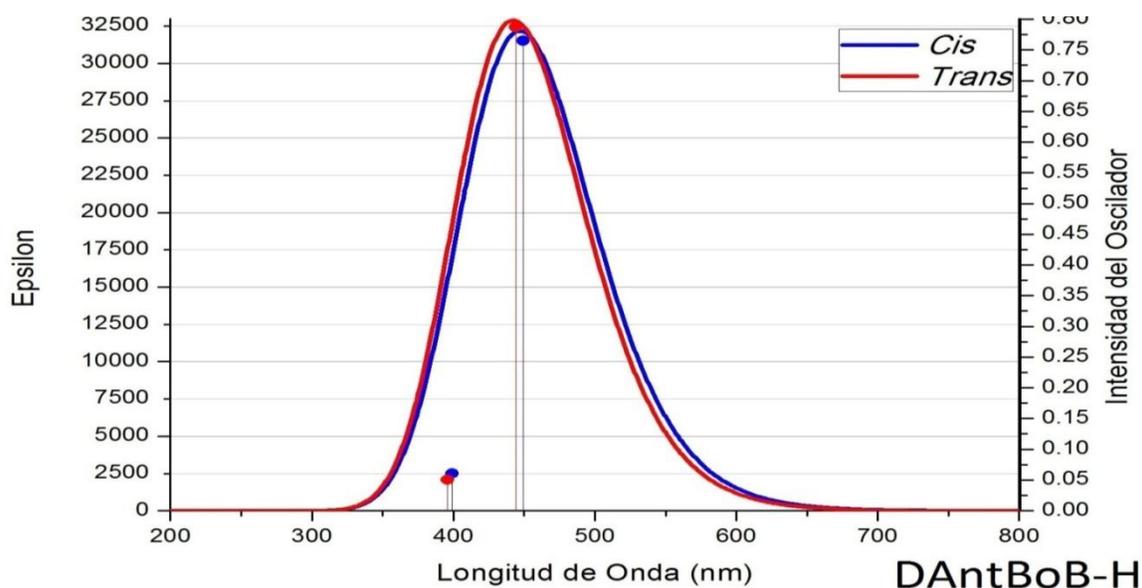


Fig 4.22 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **DAntBoB-H**

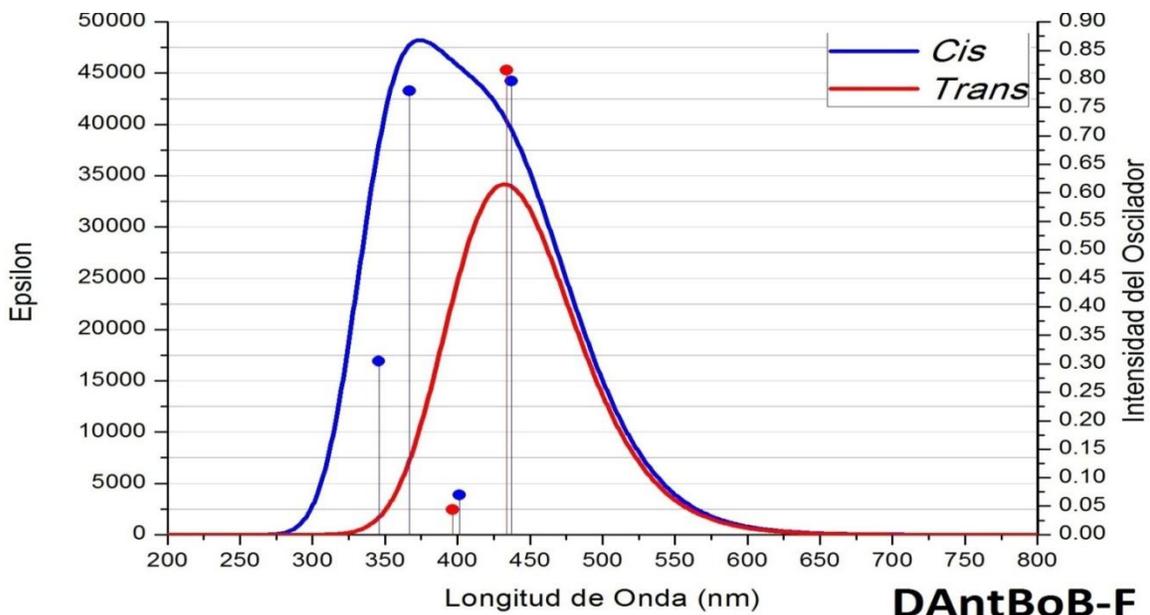


Fig 4.23 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **DAntBoB-F**

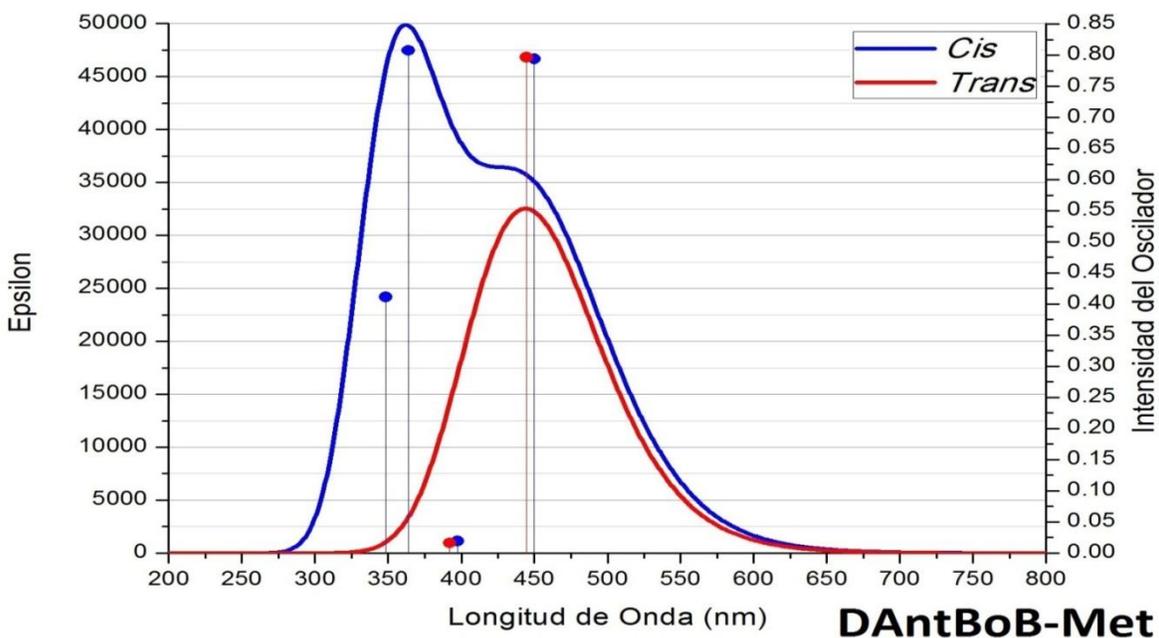


Fig 4.24 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **DAntBoB-Met**

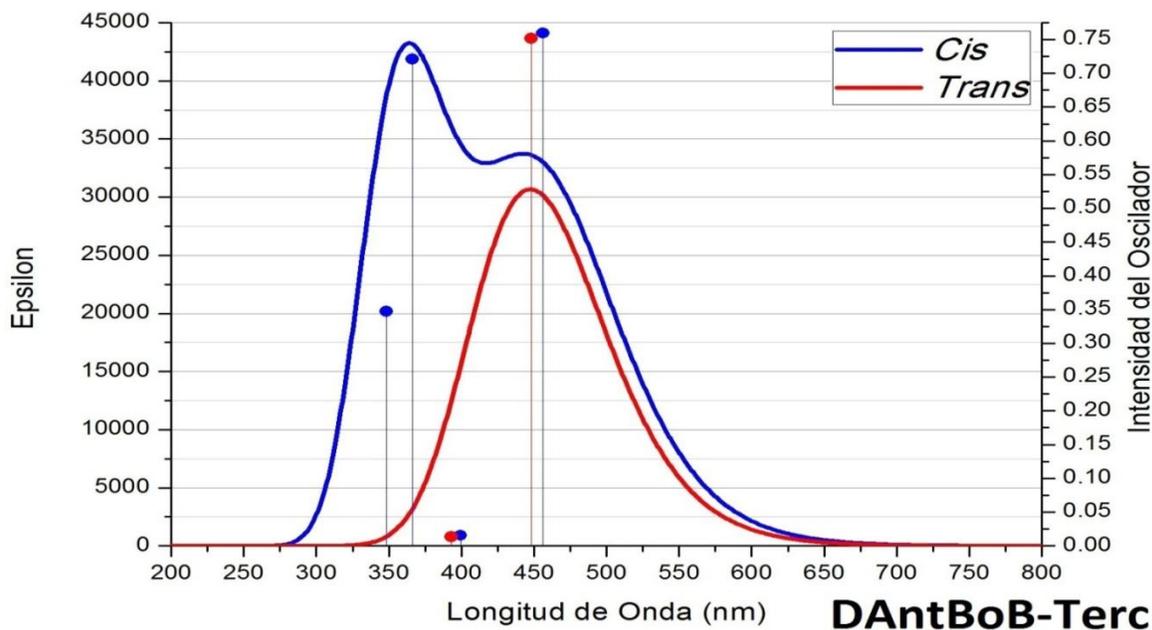


Fig 4.25 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **DAntBoB-Terc**

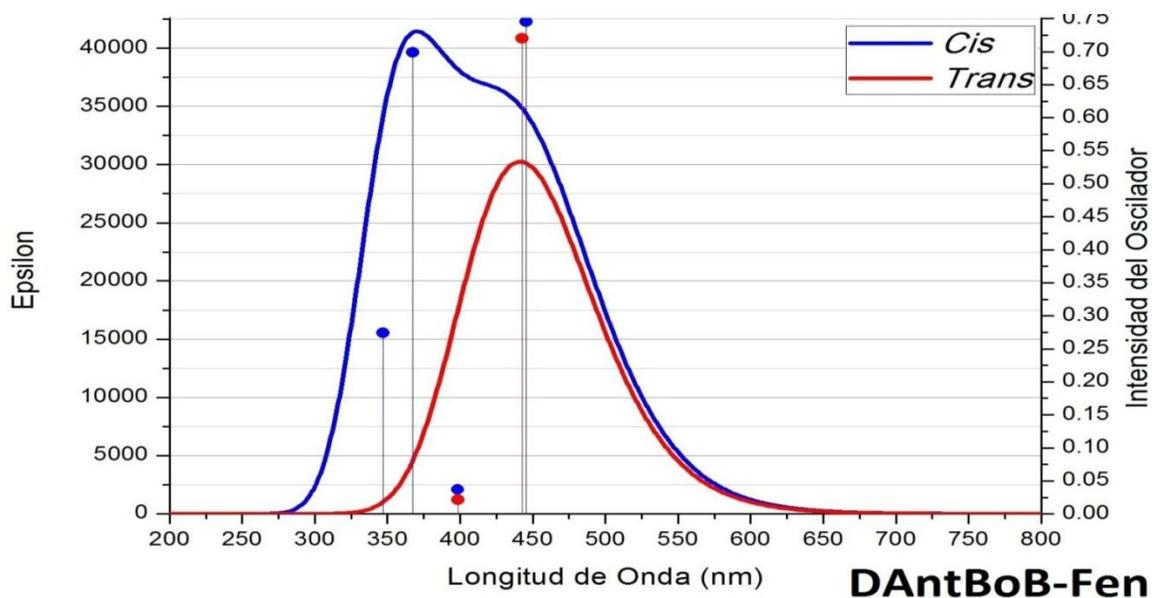


Fig 4.26 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **DAntBoB-Fen**

En las **gráficas 4.22 a 4.26** se observa las diferencias en los espectrogramas para las configuraciones Cis y Trans de un mismo complejo molecular. Para el caso del grupo **(H)** la

variación obtenida tras realizar la modificación Trans es mínima. Se da un pequeño incremento hipercromico y un leve ajuste tipo blue shift. Sin embargo en los otros cuatro grupos, como ya se había anunciado anteriormente, la configuración Cis era la causante de que las transiciones vibracionales dieran origen a la aparición de un segundo máximo de absorción. Dado que los complejos dobles bajo la configuración Cis se muestran poco planares con un alto número de tensiones de enlace, dicha configuración da origen a vibraciones que en el espectro de absorción aparentan la presencia de un grupo cromoforo extra. Mientras que en la configuración Trans, al conservar esta una configuración planar en el esqueleto de la molécula sensor y reducir las tensiones de enlace, el espectro vibracional mas simétrico como el observado en las gráficas. Sin embargo, a pesar de la estética de la curva de los espectrogramas para las configuraciones Trans, en todas ellas se observa un desplazamiento del máximo hacia longitudes de onda más largas, menos energéticas y se atenúa su capacidad de absorción respecto a la configuración Cis, es decir, se dan tanto el efecto hipocromico como el ajuste red shift, el cual termina incidiendo negativamente sobre la sensibilidad de sensor, atenuando su capacidad de detección.

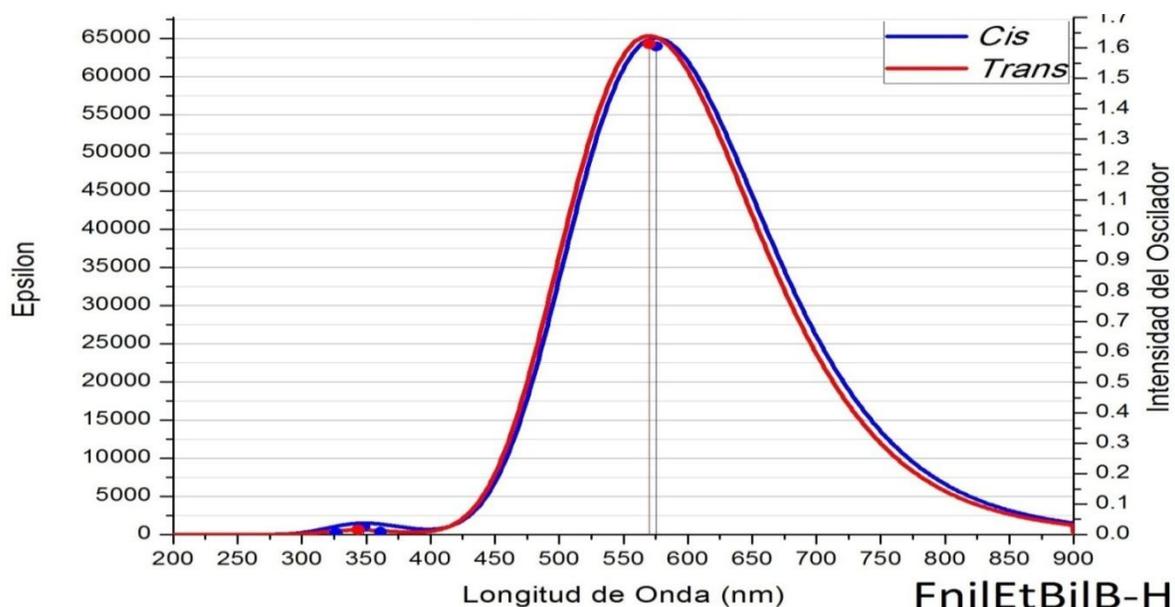


Fig 4.27 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **FnilEtBilB-H**

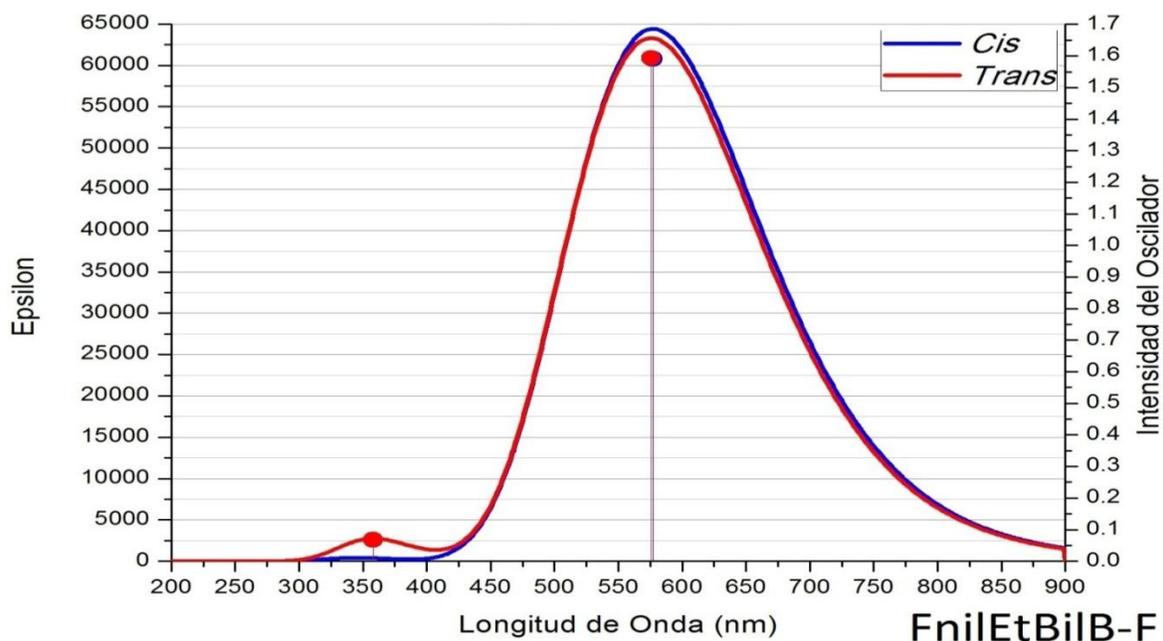


Fig 4.28 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **FniEtBiIB-F**

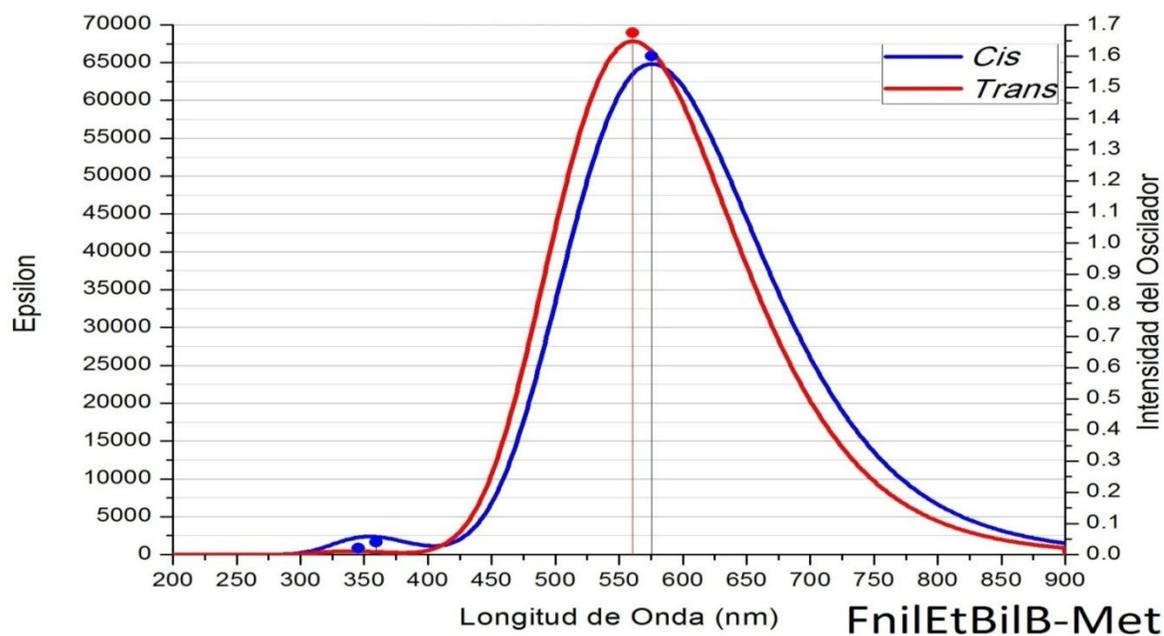


Fig 4.29 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **FniEtBiIB-Met**

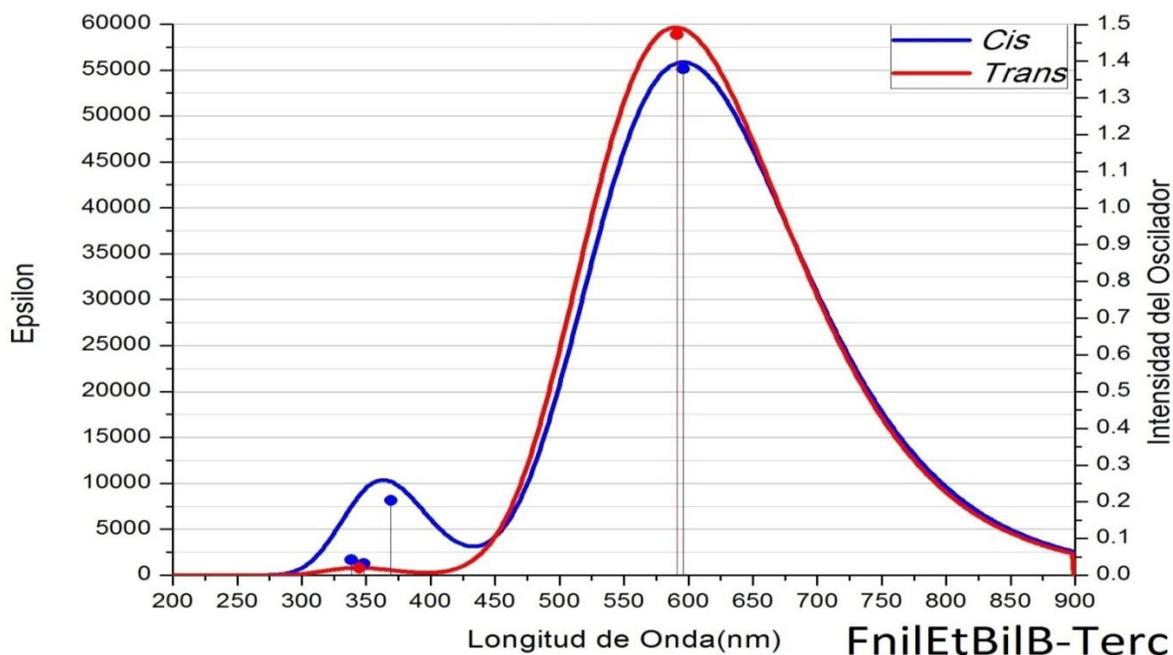


Fig 4.30 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **FnilEtBilB-Terc**

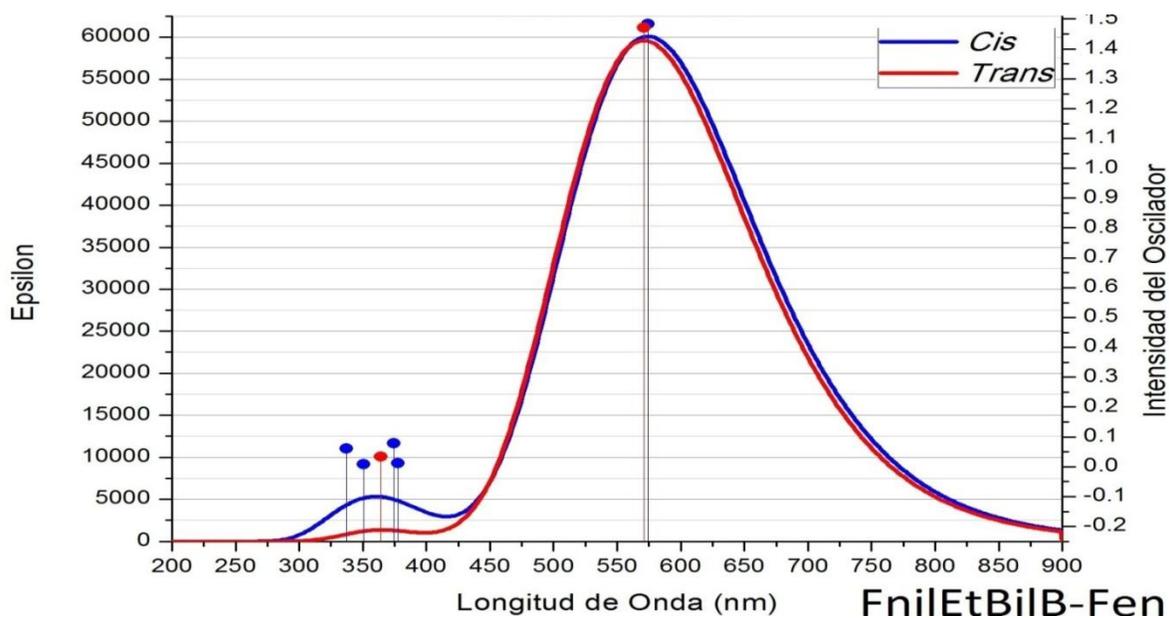


Fig 4.31 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **FnilEtBilB-Fem**

En las **gráficas 4.27 a 4.31** se observan los espectrogramas para las distribuciones **Cis** y **Trans** de los complejos dobles de los derivados de **FniEtBiIB**, en donde anteriormente se dijo que los dos picos presentes en las gráficas correspondían a los grupos **feniletenil** actuando como cromoforos independientes al estar orientados en diferentes direcciones. Los espectrogramas en general son muy similares, se dan pequeños efectos tanto hipercromico como batocromico y ajustes blue shift como red shift, pero es de resaltar el efecto batocromico que se da en lo grupos **(Met)**, **(Terc)** y **(Fen)** específicamente en el pico menor que se ubica alrededor de los 300nm y 400nm en los cuales se observa también que para la configuración **Cis** se producían varias transiciones electrónicas, las cuales se reducen a una o ninguna al adoptar la configuración **Trans**. Si se observa la geometría para ambas configuraciones se puede ver fácilmente que **FniEtBiIB** al no poseer anillos fusionados como los otros dos grupos de moléculas, no se ve forzado a generar tensiones de enlace en el momento de realizar la captura a lo largo de toda la molécula como ocurre especialmente en **DFnanBoB**, sino que las tensiones se generan alrededor del sitio activo del boro dejando el grupo **feniletenil** libre para orientarse en la dirección de menor impedimento estereoquímico uno independiente del otro.

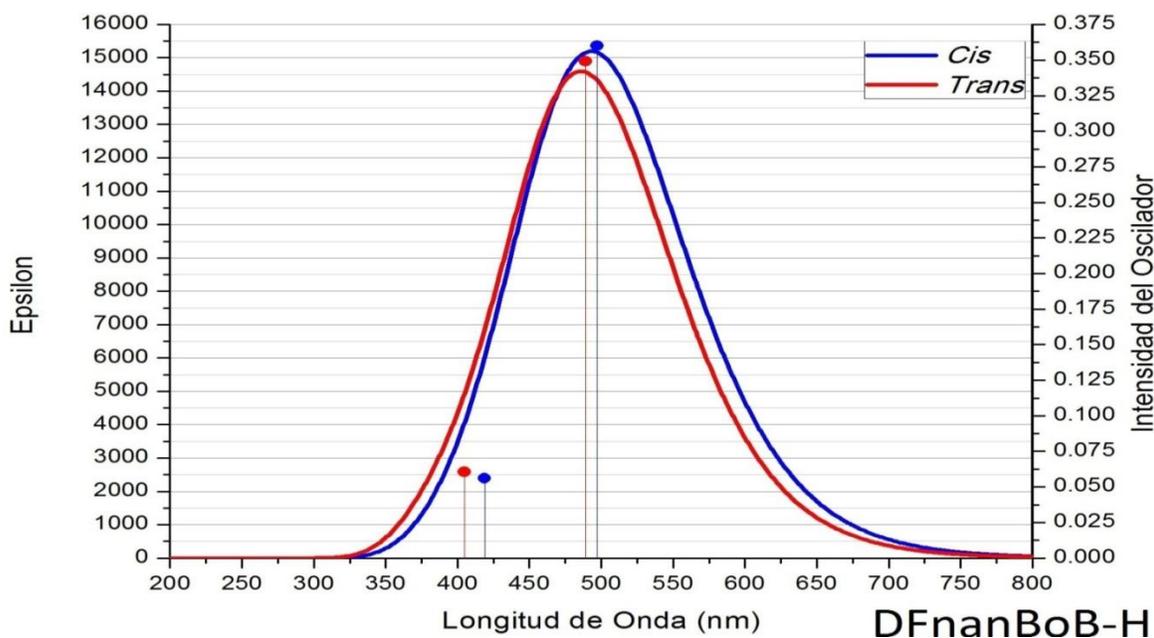


Fig 4.32 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **DFnanBoB-H**

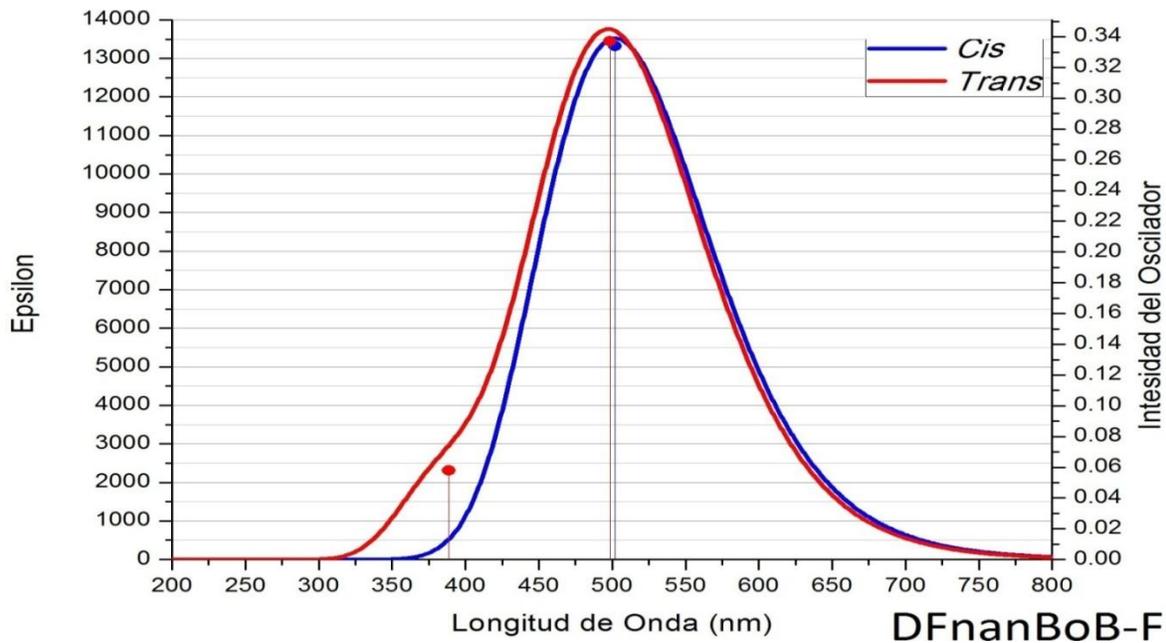


Fig 4.33 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **DFnanBoB-F**

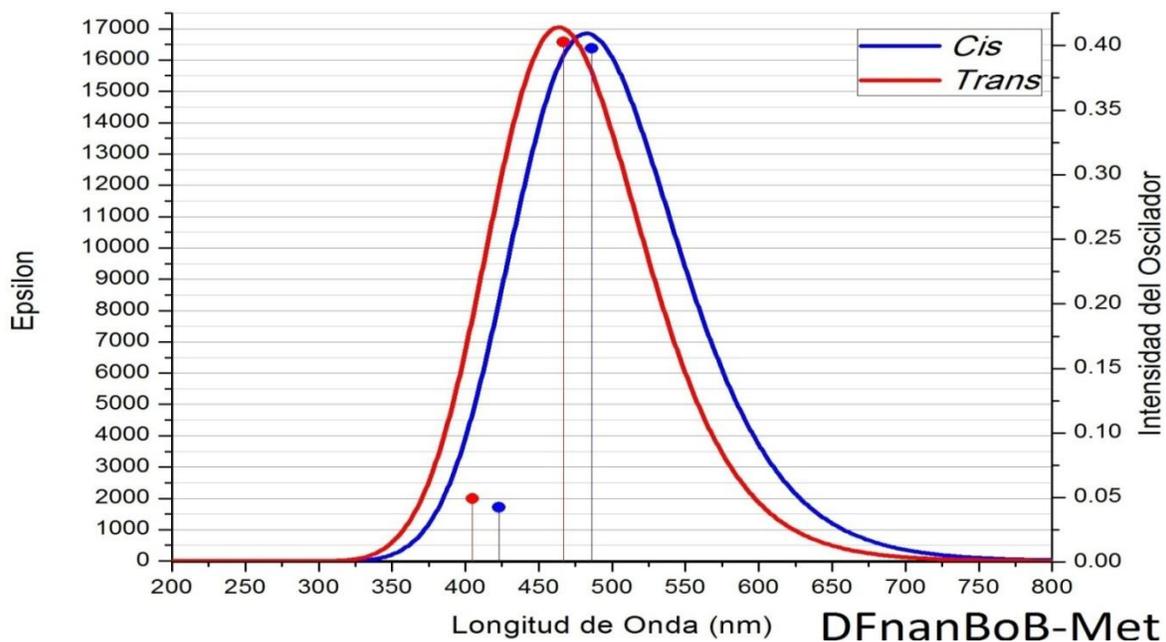


Fig 4.34 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula **DFnanBoB-Met**

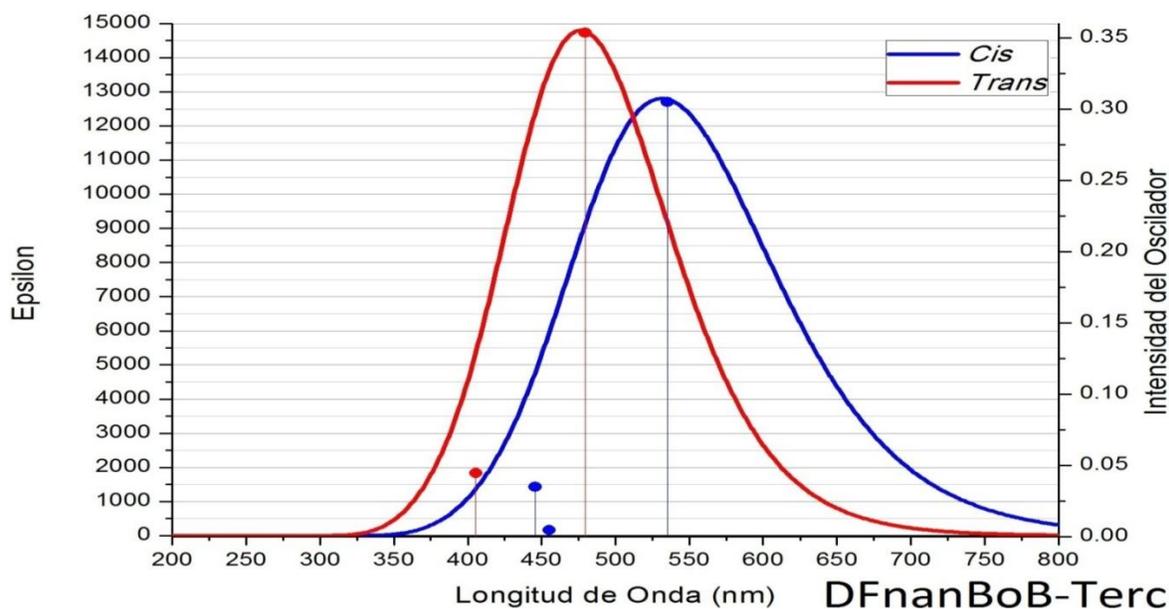


Fig 4.35 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula DFnanBoB-Terc

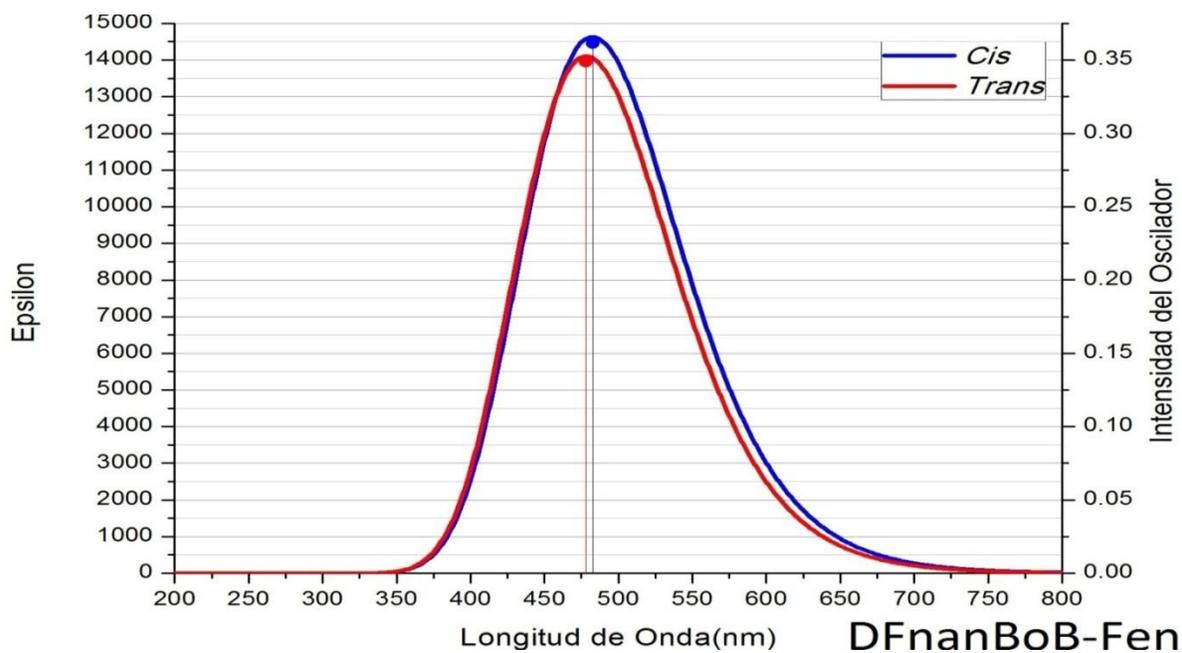


Fig 4.36 Comparación entre los espectros de los complejos dobles de las configuraciones Cis y Trans de la molécula DFnanBoB-Terc

En las **gráficas 4.32 a 4.36** se muestran las diferencias entre los espectrogramas correspondientes a una configuración *Cis* y las configuraciones *Trans* para los complejos dobles de los derivados de **DFnanBoB** en donde se observan muy pocas diferencias entre los resultados obtenidos para una configuración y la otra. Tiene sentido puesto que la diferencia geométrica entre una configuración y la otra resultó ser muy leve. Sin embargo, en las representaciones geométricas vistas en la en la **sección 3**, se puede percibir que sí hubo una variación considerable para los grupos (**Met**) y (**Terc**). Si se observan los espectrogramas para el grupo (**Met**) se percibe un sutil blue shift, mientras que, como era de esperarse, en el grupo (**Terc**) sí se dio un cambio más significativo que consta de un efecto hipercromico y un ajuste blue shift los cuales pueden mejorar considerablemente el desempeño de este derivado como sensor tanto en la variación de longitudes de onda como en máximos de absorción. No obstante como ya se hizo en la **sección 3** se rediseño completamente el sensor **DFnanBoB-Terc** desde su estereoquímica y se obtuvieron muy buenos resultados. Al calcular Los espectrogramas para dicho derivado con las especificaciones detalladas en la **sección 3** se obtiene y compararlo con los espectrogramas ya obtenidos para **DFnanBoB-Terc** se tiene **Fig 4.37**

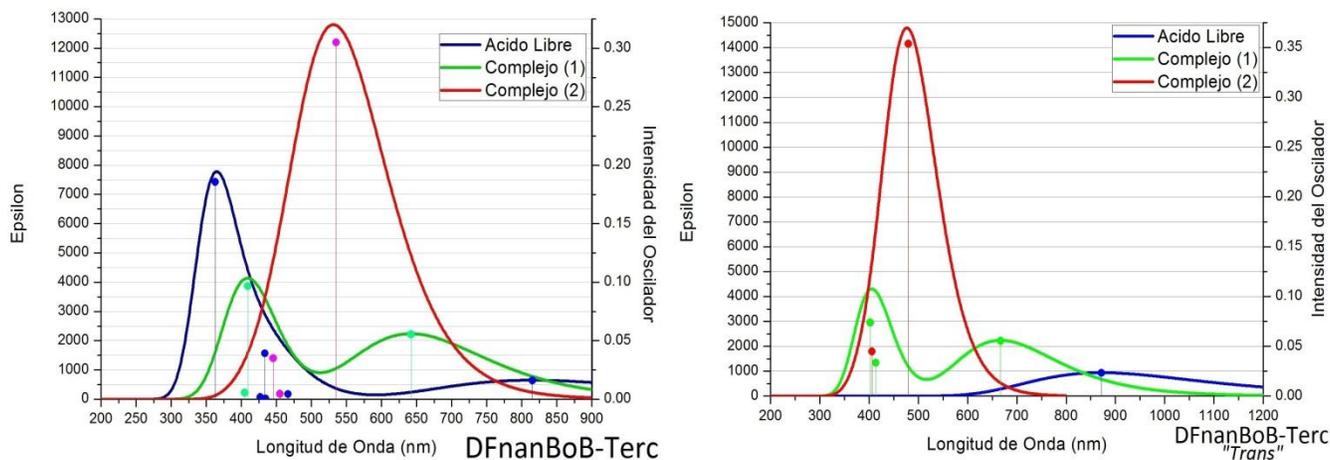


Fig 4.37 Comparación entre los espectros de las configuraciones *Cis* y *Trans* **DFnanBoB-Terc** y sus complejos.

En el ácido libre se obtuvo que en la configuración “*Trans*” se desvaneció el pico mayor y se acentuó levemente el pico menor en un efecto hipercromico donde también hubo un leve ajuste red shift, respecto a su contraparte *Cis*. El complejo simple conservo la curva de

absorción de su contraparte *Cis*, mientras que un cambio importante se observó para la curva de absorción del complejo doble, en el que se manifestó un significativo ajuste blue shift y el máximo de absorción se incrementó en unos $2000 L/Mol \cdot cm$.

Las consecuencias de estos cambios son significativas en el hecho de que al desaparecer el pico mayor de la configuración *Cis* y permanecer el pico menor cerca de los $900nm$, la diferencia entre las longitudes de onda de los máximos de absorción es ahora positiva. Para el complejo simple respecto al ácido libre de tiene una diferencia de aproximadamente $500nm$, con lo cual **DFnanBoB-Terc** queda como el sensor más sensible de su grupo e iguala las sensibilidades observadas en **FnilEtBiIB** para el desplazamiento en el eje de la longitud de onda. Por otro lado, al disminuir el coeficiente de absorción molar del ácido libre a casi cero para la longitud de onda de referencia, se encuentra ahora una diferencia de absorción de $1000 L/Mol \cdot cm$, y aunque es de las sensibilidades más bajas de su familia para el primer estímulo, supera la diferencia negativa que se obtuvo en la configuración *Cis*. Pero lo más importante, el coeficiente de absorción para el ácido libre sobre la longitud de onda es cero, mientras que el máximo de absorción para el complejo doble es cerca de $15000 L/Mol \cdot cm$, por lo que la sensibilidad es precisamente el máximo de absorción del complejo doble, lo que convierte a **DFnanBoB-Terc "Trans"** en el detector más sensible de su familia.

4.6 Evaluación del desempeño como sensores por absorción UV-Vis

(Conclusiones de la sección)

Más que profundizar en los métodos de detección actuales a través de técnicas de absorción en el UV-Vis, el objetivo de esta sección fue analizar los cambios en los máximos de absorción que se producen al formarse los complejos ácido base de Lewis y su respectivo desplazamiento en dicha región del espectro EM. Acorde con esto, se obtuvo un desplazamiento total $D_{\lambda}0 - 2$ sobre el espectro de la longitud de onda a la cual ocurren los máximos, para los cuales se destacan los grupos **(Fen)** y **(H)** de la familia del **DAntBoB**. En cuanto a la diferencia en la intensidad de absorción respecto a una longitud de onda de referencia (longitud de onda a la cual ocurre el máximo de absorción del complejo doble) $D_{\epsilon}0 - 2$, se destacan para la misma familia, los grupos **(Fen)** y **(Met)**.

Por su parte, en la familia **FniEtBiIB** se encontró que quienes realizan un mayor desplazamiento $D_{\lambda}0 - 2$, son los grupos **(H)** y **(Fen)**, siendo la familia **FniEtBiIB** la cual posee una sensibilidad más alta a un primer estímulo, a pesar de que tras la captura de la segunda molécula de amoníaco, el complejo doble muestra un pequeño desplazamiento batocromico, haciéndose menos eficiente. En cuanto a intensidad absorbida, se destacan los grupos **(H)** y **(Met)**. Por lo observado en esta familia de moléculas se concluye que los derivados del **FniEtBiIB** son los más sensibles en aplicaciones ópticas.

En cuanto a los derivados del **DFnanBoB**, se observó una tendencia irregular en los desplazamientos en el espectro, puesto que al formarse el complejo simple, el sistema mostró un desplazamiento blue shift, pero, al agregarse la segunda molécula de amoníaco, se vio un desplazamiento red shift bastante significativo cercano al punto de partida del ácido libre. Por este motivo los derivados del **DFnanBoB** tienen poca sensibilidad y no serían muy buenos candidatos en aplicaciones que se basaran en los efectos hipsocromico o batocromico. A pesar de ello, los grupos que muestran los desplazamientos más significativos son **(Terc)** y **(Fen)**. Respecto a la intensidad absorbida se encontró que los grupos **(Met)** y **(H)** mostraron un mayor cambio entre los derivados de su familia, no obstante, para toda esta familia de derivados de esta molécula los cálculos predijeron intensidades absorbidas más bajas.

De igual manera a como se observó en la **sección 3**, se llevaron a cabo los cálculos teniendo en cuenta una configuración del tipo (*Trans*), con los cuales si se pudo observar una diferencia importante.

En **DAntBoB** se observa una tendencia en los grupos **(F)**, **(Met)**, **(Terc)** y **(Fen)** a realizar un desplazamiento red shift y a sufrir un efecto hipocromico de la configuración (*Trans*) respecto a la (*Cis*) lo que se traduce en una disminución en la sensibilidad tanto en el desplazamiento en las longitudes de onda de los máximos de absorción, como en la diferencia de la intensidad absorbida.

De los resultados obtenidos se destacan derivados de la molécula de **DFnanBoB**, en donde la diferencia más grande se da en el grupo **(Terc)**. Allí también en la configuración *Trans* se observa un desplazamiento blue shift y un notorio efecto hipercromico respecto a su contraparte **Cis**. A diferencia de **DAntBoB**, donde al cambio no es conveniente respecto a los

intereses de detección, en **DFnanBoB** el cambio sí favorece la detección. Por tal motivo se realizan nuevamente cálculos más específicos sobre **DFnanBoB-Terc**, teniendo en cuenta detalles estereoquímicos más precisos con los cuales se obtiene una optimización de su desempeño como sensor, observándose un incremento en la intensidad absorbida $D_{\epsilon}0 - 2$. Dicha diferencia convierte a **DFnanBoB-Terc** en el derivado más sensible de su familia. Misma observación se hace para las diferencias en cuanto al desplazamiento en el espectro $D_{\lambda}0 - 2$, en donde se mejora la sensibilidad respecto a los demás miembros de su grupo molecular y a su vez se iguala a las sensibilidades registradas para la familia de los **FniEtBiIB**.

Por lo cual se concluye que la mejor familia de moléculas fueron las derivadas del **FniEtBiIB** por el gran cambio que se dio al en su espectro UV-Vis tras realizar la absorción del amoniaco, en especial para los grupos **(H)** y **(Fen)**

Conclusiones Generales

Se encontró que el set 6-31G fue el set más limitado entre los empleados en este estudio, ya que los resultados a los cuales se llegaba en los cálculos en los cuales fue implementado, se desvían en mayor medida de los resultados obtenidos con otros sets. En la literatura se ve muy frecuentemente que este set es empleado para tareas de preoptimización estructural seguido del uso de sets mayores para realizar cálculos de mayor interés. Por otro lado, los sets empleados que incluían funciones difusas, 6-31+G (d, p) y 6-311+G (d, p) fueron descartados en algún punto del estudio, ya que su implementación en algunos casos de complejos simples y dobles conllevó a cierres inesperados del sistema, cortando el cálculo en algún punto de su desarrollo, lo que está asociado con falta de convergencia en los procesos de integración. Tanto 6-31G (d, p) como 6-311G (d, p) mostraron un muy buen desempeño desde el punto de vista de rendimiento computacional; los resultados obtenidos con estos dos sets fueron siempre muy similares, por lo que se concluye que los sistemas estudiados no son muy sensibles respecto al cambio de estos basis sets. Sin embargo, se prefirió usar el set 6-311G (d, p) sobre el 6-31G (d, p), ya que se observó que, a pesar de haber sido implementados sobre una estructura previamente optimizada con 6-31G, 6-31G (d, p) mostró limitaciones a la hora de calcular la estructura óptima de **DFnanBoB – Fen**, lo que se vio reflejado en frecuencias de signo negativo dentro de su espectro vibracional. De aquí se concluye que la estructura a la cual se llega con este set no corresponde a la de un mínimo de energía. Por su parte, 6-311G (d, p) logró un cálculo más realista de la estructura y se comprobó que correspondiera a un mínimo de energía al presentar todas las frecuencias de vibración positivas.

En cuanto al análisis del desempeño de las especies químicas diseñadas como sensores desde el punto de vista electrónico, se concluye que el sensor con mayor potencial de aplicación es el derivado con flúor de la molécula **DFnanBoB**, ya que muestra una variación del HOMO – LUMO gap importante al pasar de ácido libre a complejo simple y aún más grande al complejo doble; a su vez, la distancia del enlace $B - N$ es la más grande, lo que es

un indicio de que la remoción del amoniaco es factible mediante métodos simples. En general, los derivados de **DFnanBoB** muestran sensibilidades mucho más grandes que las encontradas en los derivados de **FniEtBiIB** y **DAntBoB**, para los cuales se encontró la segunda sensibilidad más alta y la menor respectivamente. Otros derivados como **(H)** y **(Fen)** mostraron las sensibilidades más altas en cada una de las tres familias, pero a su vez, mostraron las distancias de enlace más cortas, de lo cual se puede interpretar que la remoción del amoniaco se dificulta, e incluso, puede que no sea práctico. Con los grupos voluminosos **(Terc)** y **(Fen)** se observaron comportamientos contrarios a los esperados, como distancias de enlace más cortas debidas a la disminución de la energía de reorganización del boro que a su vez incrementan la acidez de este. Al mismo tiempo, la pobre sensibilidad de los derivados con el grupo tercbutilo hace que este grupo tenga el menor potencial de aplicación de todas las especies estudiadas. Por último, se vio que invertir la orientación de los grupos tercbutilo en una configuración del tipo *Trans* en **DFnanBoB** trajo buenos resultados incrementando tanto la sensibilidad como la distancia de enlace $B - N$, lo que convierte a este derivado en un mejor sensor con mayor potencial de aplicación, únicamente para esta configuración.

Finalmente, los cálculos ópticos relacionados con la absorción en la región del espectro UB – Visible arrojaron que en la familia **FniEtBiIB** se dan los mayores corrimientos de los máximos de absorción y al mismo tiempo se dan los mayores incrementos en coeficiente de absorción molar, específicamente para los grupos hidrógeno y fenilo, por lo cual se concluye que estos derivados son los más sensibles. De igual manera ocurre para estos grupos en **DAntBoB**, pero con desplazamientos un poco menores de los máximos de absorción, por lo que se concluye que, a pesar de tener un muy buen comportamiento que les otorga el potencial de aplicación, no son tan sensibles como los derivados de **FniEtBiIB** (*ver A.14 y A.15*). Por último, a diferencia de lo visto en la **sección 3**, **DFnanBoB** muestra una sensibilidad muy baja como sensor óptico, debido principalmente a que los máximos de absorción no coinciden con las transiciones HOMO-LUMO, sino con otros orbitales relacionados con transiciones más energéticas. Sin embargo, se pueden tener en cuenta los grupos **(H)** y **(Met)** los cuales tuvieron una mejor respuesta a la intensidad de absorción y la configuración tipo *Trans* con el grupo tercbutilo.

Anexos

Tablas y datos

- **Tabla A.1** Valores de las energías para los orbitales HOMO y LUMO en función de los basis sets empleados, para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB, DFnanBoB y sus complejos.
- **Tabla A.2** Valores de los homo HOMO-LUMO Gap en función de los basis set empleados para cada uno de los derivados de DAntBoB, FnilEtBilB, DFnanBoB y sus complejos
- **Tabla A.3** Valores de Las distancias del enlace $B - N$ en función de los basis set empleados para cada uno de los derivados de DAntBoB, FnilEtBilB, DFnanBoB y sus complejos.
- **Tabla A.4** Valores de Los ángulos de enlace $B - N - R$ en función de los basis set empleados para cada uno de los derivados de DAntBoB, FnilEtBilB, DFnanBoB y sus complejos.
- **Tabla A.5** Valores de las energías de los orbitales HOMO y LUMO para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos usando el set definitivo 6-311G(d, p)
- **Tabla A.6** Valores de los HOMO-LUMO Gap para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos usando el set definitivo 6-311G(d, p)
- **Tabla A.7** Valores de las variaciones del gap de energía (Sensibilidad) entre el ácido libre y el complejo simple (D0-1), el ácido libre y el complejo doble (D0-2) y el complejo simple y doble (D1-2), para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB , usando el set definitivo 6-311G(d, p)
- **Tabla A.8** Valores de las distancias de enlace $B - N$ y ángulos de enlace $B - N - R$ para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos usando el set definitivo 6-311G(d, p)
- **Tabla A.9** Valores de las energías de los orbitales HOMO-LUMO para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos dobles en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*) con 6-311G(d, p)
- **Tabla A.10** Valores de los HOMO-LUMO gap (Izquierda) y las distancias del enlace $B - N$ (derecha) para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos dobles en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*) con 6-311G(d, p) como basis set definitivo.
- **Tabla A.11** Valores de las energías totales del sistema para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos dobles en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*) con 6-311G(d, p) (Sin corrección del error de superposición del basis set)
- **Tabla A.12** Valores de los HOMO-LUMO gap (izquierda) las energías totales del sistema (derecha) para DFnanBoB-Terc y sus complejos en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y una posible configuración del tipo (*Trans*) con 6-311G(d, p) (Sin corrección del error de superposición del basis set)

- **Tabla A.13** Valores de distancias del enlace $B - N$ para DFnanBoB-Terc y sus complejos en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y una posible configuración del tipo (*Trans*) con 6-311G(d, p)
- **Tabla A.14** Valores de las longitudes de onda máxima y el valor máximo del coeficiente de absorción para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos con 6-31G(d, p)
- **Tabla A.15** Valores de las diferencia longitudes de onda máxima entre acido libre y complejo simple (D0-1), acido libre y complejo doble (D0-2) y complejo simple y doble (D1-2) para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB con 6-31G(d, p)
- **Tabla A.16** Valores de las longitudes de onda a las cuales ocurre el máximo de absorción en el complejo doble (referencia) y los valores del coeficiente de absorción molar calculado en dicha longitud de referencia para los derivados y los complejos de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB
- **Tablas A.17** Valores de las diferencias del coeficiente de absorción molar calculadas sobre la longitud de onda de referencia entre acido libre y complejo simple (D0-1), acido libre y complejo doble (D0-2) y complejo simple y doble (D1-2) para los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB
- **Tabla A.18** Valores de las longitudes de onda máxima y el valor máximo del coeficiente de absorción para cada uno de los derivados de la molécula de DFnanBoB-Terc en comparación con sus dos isómeros conformacionales (*Cis*) y (*Trans*)
- **Tabla A.19** Valores de las longitudes de onda a las cuales ocurre el máximo de absorción en el complejo doble (referencia) y los valores del coeficiente de absorción molar calculado en dicha longitud de referencia para los derivados y los complejos de la molécula de DFnanBoB en comparación de sus dos isómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*)
- **Tablas A.20** Valores de las diferencias de las longitudes de onda a las cuales ocurren los máximos de absorción (Izquierda) y las diferencias del coeficiente de absorción molar calculadas sobre la longitud de onda de referencia (Derecha) entre acido libre y complejo simple (D0-1), acido libre y complejo doble (D0-2) y complejo simple y doble (D1-2) para los derivados de las moléculas de **Trans - DFnanBoB**

Tablas, Anexos y Gráficos adicionales:

Energias HOMO-LUMO (eV) DAntBoB										Energias HOMO-LUMO (eV) FnilEtBoB									
Sets:		6-31G		6-31G+(d, p)		6-311G(d, p)		6-311G+(d, p)		Sets:		6-31G		6-31G+(d, p)		6-311G(d, p)		6-311G+(d, p)	
Gr/Cmp		HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	Gr/Cmp		HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
H	AL	-5.219	-2.988	-5.462	-3.241	-5.452	-3.212	-5.520	-3.279	H	AL	-4.472	-3.211	-4.771	-3.458	-4.751	-3.388	--	--
	CS	-4.755	-2.148	-5.035	-2.455	-5.014	-2.402	-5.094	-2.489		CS	-4.218	-2.742	-4.539	-3.034	-4.496	-2.954	--	--
	CD	-4.454	-1.457	-4.761	-1.816	-4.730	-1.757	-4.818	-1.860		CD	-3.970	-1.746	-4.288	-2.121	-4.252	-2.018	--	--
F	AL	-5.339	-2.927	-5.552	-3.088	-5.518	-3.006	-5.612	-3.129	F	AL	-4.675	-3.135	-4.631*	-2.948	-4.904	-3.214	-5.002	-3.341
	CS	-4.945	-2.173	-5.203	-2.385	-5.164	-2.294	-5.266	-2.424		CS	-4.395	-2.728	-4.350*	-2.561	-4.634	-2.843	-4.743	-2.983
	CD	-4.692	-1.609	-4.960	-1.943	-4.912	-1.868	-5.019	-2.012		CD	-4.141	-1.965	-4.097*	-1.890	-4.392	-2.183	-4.510	-2.334
Mt	AL	-5.126	-2.685	-5.379	-2.971	-5.369	-2.920	--	--	Mt	AL	-4.463	-2.942	-4.740	-3.238	-4.742	-3.133	-4.816	-3.226
	CS	-4.733	-1.927	-5.021	-2.238	-5.000	-2.188	--	--		CS	-4.203	-2.546	-4.517	-2.888	-4.495	-2.763	-4.581	-2.868
	CD	-4.462	-1.468	-4.772	-1.832	-4.745	-1.775	--	--		CD	-3.985	-1.747	-4.333	-2.171	-4.284	-2.033	-4.375	-2.158
Trc	AL	-5.163	-2.722	-5.408*	-3.003	-5.403	-2.958	--	--	Trc	AL	-4.516	-2.797	-4.778	-3.085	-4.785	-2.968	--	--
	CS	-4.776	-1.984	-4.773*	-1.984	-5.038	-2.244	--	--		CS	-4.241	-2.434	-4.544	-2.694	-4.532	-2.628	--	--
	CD	-4.538	-1.572	-4.536*	-1.592	-4.803	-1.864	--	--		CD	-4.045	-1.915	-4.349	-2.262	-4.336	-2.194	--	--
Fn	AL	-5.103	-2.826	-5.091*	-2.814	-5.344	-3.056	--	--	Fn	AL	-4.391	-3.039	-4.439*	-2.877	-4.698	-3.219	--	--
	CS	-4.785	-2.135	-4.778*	-2.130	-5.040	-2.381	--	--		CS	-4.232	-2.705	-4.262*	-2.669	-4.519	-2.906	--	--
	CD	-4.561	-1.544	-4.558*	-1.567	-4.818	-1.828	--	--		CD	-4.085	-1.838	-4.108*	-1.825	-4.361	-2.072	--	--
Energias HOMO-LUMO (eV) DFnanBoB																			
Sets:		6-31G		6-31G+(d, p)		6-311G(d, p)													
Gr/Cmp		HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO												
H	AL	-4.949	-3.508	-5.218	-3.746	-5.189	-3.694												
	CS	-4.554	-2.625	-4.858	-2.918	-4.823	-2.853												
	CD	-4.149	-1.229	-4.501	-1.652	-4.445	-1.530												
F	AL	-5.163	-3.482	-5.397	-3.587	-5.351	-3.504												
	CS	-4.792	-2.681	-5.057	-2.853	-5.008	-2.766												
	CD	-4.433	-1.572	-4.725	-1.882	-4.673	-1.787												
Mt	AL	-4.859	-3.057	-5.143	-3.258	-5.120	-3.217												
	CS	-4.501	-2.208	-4.815	-2.479	-4.787	-2.421												
	CD	-4.137	-1.177	-4.479	-1.563	-4.447	-1.487												
Trc	AL	-4.891	-2.769	-4.909	-2.639	-5.158	-2.894												
	CS	-4.543	-2.039	-4.558	-1.968	-4.826	-2.235												
	CD	-4.036	-1.323	-4.063	-1.347	-4.348	-1.630												
Fn	AL	-4.880	-3.339	-4.876	-3.296	-5.059	-3.433												
	CS	-4.550	-2.558	-4.554	-2.530	-4.819	-2.780												
	CD	-4.268	-1.306	-4.275	-1.315	-4.548	-1.591												

Tabla A.1 Valores de las energías para los orbitales HOMO y LUMO en función de los basis sets empleados.

Parte superior izquierda: Derivados y complejos de la molécula de **DAntBoB**

Parte superior derecha: Derivados y complejos de la molécula **FnilEtBilB**

Parte inferior izquierda: derivados y complejos de la molécula de **DFnanBoB**

(*) Derivados en los que se omitió la función difusa (+)

HOMO-LUMO Gap (eV) DAntBoB					HOMO-LUMO Gap (eV) FnilEtBiB				HMO-LMO Gap (eV) DFnanBoB			
Gr/Cmpl	6-31G	6-31G+(d, p)	6-311G(d, p)	6-311G+(d, p)	6-31G	6-31G+(d, p)	6-311G(d, p)	6-311G+(d, p)	6-31G	6-31G(d, p)	6-311G(d, p)	
H	AL	2.231	2.221	2.240	2.241	1.262	1.313	1.363	--	1.441	1.471	1.494
	CS	2.608	2.580	2.612	2.605	1.476	1.505	1.542	--	1.929	1.940	1.970
	CD	2.997	2.945	2.973	2.957	2.223	2.167	2.235	--	2.921	2.850	2.915
F	AL	2.411	2.464	2.512	2.482	1.540	1.684*	1.690	1.661	1.682	1.810	1.847
	CS	2.772	2.818	2.869	2.842	1.667	1.789*	1.791	1.760	2.111	2.204	2.242
	CD	3.083	3.017	3.045	3.007	2.176	2.207*	2.210	2.176	2.862	2.843	2.886
Met	AL	2.440	2.408	2.449	--	1.520	1.502	1.609	1.590	1.802	1.885	1.903
	CS	2.805	2.783	2.812	--	1.657	1.629	1.733	1.713	2.293	2.336	2.365
	CD	2.995	2.940	2.970	--	2.238	2.162	2.251	2.217	2.960	2.917	2.960
Terc	AL	2.441	2.405*	2.444	--	1.719	1.693	1.817	--	2.122	2.270	2.264
	CS	2.792	2.789*	2.794	--	1.807	1.850	1.904	--	2.505	2.591	2.591
	CD	2.966	2.944*	2.939	--	2.130	2.088	2.143	--	2.713	2.716	2.718
Fen	AL	2.277	2.277*	2.287	--	1.352	1.562*	1.479	--	1.541	1.580	1.626
	CS	2.650	2.648*	2.659	--	1.527	1.594*	1.613	--	1.992	2.025	2.040
	CD	3.017	2.991*	2.989	--	2.247	2.283*	2.289	--	2.963	2.960	2.958

Tabla A.2 Valores de los homo HOMO-LUMO Gap en función de los basis set empleados para cada uno de los derivados de DAntBoB y sus complejos (Izquierda) FnilEtBiB y sus complejos (Centro) y DFnanBoB y sus complejos (Derecha)

		Distancias de Enlace (Å) DAntBoB				Distancias de Enlace (Å) FnilEtBiIB				Distancias de Enlace (Å) DFnanBoB		
Gr/Cmpl		6-31G	6-31G+(d, p)	6-311G(d, p)	6-311G+(d, p)	6-31G	6-31G+(d, p)	6-311G(d, p)	6-311G+(d, p)	6-31G	6-31G(d, p)	6-311G(d, p)
H	CS	1.6840	1.6687	1.6676	1.6671	1.6661	1.6540	1.6513	--	1.6735	1.6604	1.6577
	CD	1.6866	1.6707	1.6705	1.6696	1.6646	1.6515	1.6498	--	1.6765	1.6631	1.6607
F	CS	1.6949	1.6882	1.6951	1.6876	1.6823	1.6851*	1.6815	1.6758	1.6852	1.6824	1.6850
	CD	1.6983	1.6920	1.6993	1.6912	1.6854	1.6896*	1.6838	1.6776	1.6895	1.6870	1.6890
Met	CS	1.7042	1.6868	1.6858	--	1.6817	1.6760	1.6657	1.6659	1.6901	1.6762	1.6749
	CD	1.7067	1.6890	1.6886	--	1.6802	1.6667	1.6640	1.6641	1.6890	1.6745	1.6731
Terc	CS	1.6830	1.6713*	1.6698	--	1.6744	1.6576	1.6557	--	1.6912	1.6801	1.6771
	CD	1.6924	1.6789*	1.6747	--	1.6718	1.6586	1.6566	--	1.6769	1.6670	1.6634
Fen	CS	1.6957	1.6816*	1.6767	--	1.6750	1.6635*	1.6593	--	1.6685	1.6573	1.6564
	CD	1.6968	1.6831*	1.6779	--	1.6754	1.6631*	1.6580	--	1.6711	1.6597	1.6583

Tabla A.3 Valores de Las distancias del enlace $B - N$ en función de los basis set empleados para cada uno de los derivados de DAntBoB y sus complejos (Izquierda) FnilEtBiIB y sus complejos (Centro) y DFnanBoB y sus complejos (Derecha)

		Ángulo de Enlace (°) DAntBoB				Ángulo de Enlace (°) FnilEtBiIB				Ángulo de Enlace (°) DFnanBoB		
Gr/Cmpl		6-31G	6-31G+(d, p)	6-311G(d, p)	6-311G+(d, p)	6-31G	6-31G+(d, p)	6-311G(d, p)	6-311G+(d, p)	6-31G	6-31G(d, p)	6-311G(d, p)
H	CS	104.10	104.30	104.44	104.49	105.60	105.76	105.86	--	105.35	105.49	105.66
	CD	103.42	103.67	103.75	103.85	105.12	105.29	105.44	--	104.69	104.90	105.02
F	CS	100.97	101.65	101.71	101.71	101.88	102.99	102.54*	102.84	101.40	102.52	102.28
	CD	99.97	100.73	100.78	100.79	101.19	102.39	101.99*	102.35	100.46	101.64	101.39
Met	CS	106.15	106.32	106.52	--	108.85	108.96	108.99	109.01	110.04	109.91	110.21
	CD	105.50	105.68	105.91	--	108.16	108.29	108.51	108.57	109.45	109.47	109.68
Terc	CS	107.82	107.91*	108.11	--	109.53	109.94	109.96	--	112.50	112.25	112.35
	CD	107.32	107.41*	107.62	--	109.05	109.34	109.47	--	110.16	110.23	110.59
Fen	CS	107.55	107.53*	107.92	--	107.97	107.96	108.38*	--	109.72	109.71	109.83
	CD	106.86	106.84*	107.35	--	108.09	107.51	108.48*	--	109.29	109.26	109.38

Tabla A.4 Valores de Los ángulos de enlace $B - N - R$ en función de los basis set empleados para cada uno de los derivados de DAntBoB y sus complejos (Izquierda) FnilEtBiIB y sus complejos (Centro) y DFnanBoB y sus complejos (Derecha)

		DantBoB		FnilEtBilB		DFnanBoB	
		HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
(H)	A. Libre	-5.452	-3.212	-4.751	-3.388	-5.189	-3.694
	C. Simple	-5.014	-2.402	-4.496	-2.954	-4.823	-2.853
	C. Doble	-4.730	-1.757	-4.252	-2.018	-4.445	-1.530
(F)	A. Libre	-5.518	-3.006	-4.904	-3.214	-5.351	-3.504
	C. Simple	-5.164	-2.294	-4.634	-2.843	-5.008	-2.766
	C. Doble	-4.912	-1.868	-4.392	-2.183	-4.673	-1.787
(Met)	A. Libre	-5.369	-2.920	-4.742	-3.133	-5.120	-3.217
	C. Simple	-5.000	-2.188	-4.495	-2.763	-4.787	-2.421
	C. Doble	-4.745	-1.775	-4.284	-2.033	-4.447	-1.487
(Terc)	A. Libre	-5.403	-2.958	-4.785	-2.968	-5.158	-2.894
	C. Simple	-5.038	-2.244	-4.532	-2.628	-4.826	-2.235
	C. Doble	-4.803	-1.864	-4.336	-2.194	-4.348	-1.630
(Fen)	A. Libre	-5.344	-3.056	-4.698	-3.219	-5.059	-3.433
	C. Simple	-5.040	-2.381	-4.519	-2.906	-4.819	-2.780
	C. Doble	-4.818	-1.828	-4.361	-2.072	-4.548	-1.591

Tabla A.5 Valores de las energías de los orbitales HOMO y LUMO para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos usando el set definitivo 6-311G(d, p)

		HOMO-LUMO Gap (eV)		
		DAntBoB	FnilEtBilB	DFnanBoB
(H)	A. Libre	2.240	1.363	1.494
	C. Simple	2.612	1.542	1.970
	C. Doble	2.973	2.235	2.915
(F)	A. Libre	2.512	1.690	1.847
	C. Simple	2.869	1.791	2.242
	C. Doble	3.045	2.210	2.886
(Met)	A. Libre	2.449	1.609	1.903
	C. Simple	2.812	1.733	2.365
	C. Doble	2.970	2.251	2.960
(Terc)	A. Libre	2.444	1.817	2.264
	C. Simple	2.794	1.904	2.591
	C. Doble	2.939	2.143	2.718
(Fen)	A. Libre	2.287	1.479	1.626
	C. Simple	2.659	1.613	2.040
	C. Doble	2.989	2.289	2.958

Tabla A.6 Valores de los HOMO-LUMO Gap para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos usando el set definitivo 6-311G(d, p)

	DAntBoB			FnilEtBilB			DfnanBoB		
	D0-1(eV)	D0-2(eV)	D1-2(eV)	D0-1(eV)	D0-2(eV)	D1-2(eV)	D0-1(eV)	D0-2(eV)	D1-2(eV)
(H)	0.372	0.733	0.361	0.179	0.871	0.693	0.475	1.421	0.946
(F)	0.357	0.533	0.175	0.101	0.519	0.419	0.396	1.039	0.644
(Met)	0.363	0.521	0.158	0.123	0.641	0.518	0.462	1.057	0.595
(Terc)	0.350	0.494	0.144	0.087	0.326	0.239	0.327	0.454	0.127
(Fen)	0.372	0.702	0.330	0.134	0.810	0.676	0.414	1.332	0.918

Tabla A.7 Valores de las variaciones del gap de energía (Sensibilidad) entre el ácido libre y el complejo simple (D0-1), el ácido libre y el complejo doble (D0-2) y el complejo simple y doble (D1-2), para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DfnanBoB, usando el set definitivo 6-311G(d, p)

		Distancias de enlace $B-N$ (Å)			Ángulos de enlace $B-N$ (°)		
		DAntBoB	FnilEtBoIB	DfnanBoB	DAntBoB	FnilEtBoIB	DfnanBoB
(H)	C. Simple	1.6676	1.6513	1.6577	104.44	105.86	105.66
	C. Doble	1.6705	1.6498	1.6607	103.75	105.44	105.02
(F)	C. Simple	1.6951	1.6815	1.6850	101.71	102.54	102.28
	C. Doble	1.6993	1.6838	1.6890	100.78	101.99	101.39
(Met)	C. Simple	1.6858	1.6657	1.6749	106.52	108.99	110.21
	C. Doble	1.6886	1.6640	1.6731	105.91	108.51	109.68
(Terc)	C. Simple	1.6698	1.6557	1.6771	108.11	109.96	112.35
	C. Doble	1.6747	1.6566	1.6634	107.62	109.47	110.59
(Fen)	C. Simple	1.6767	1.6593	1.6564	107.92	108.38	109.83
	C. Doble	1.6779	1.6534	1.6583	107.35	109.19	109.38

Tabla A.8 Valores de las distancias de enlace $B-N$ y ángulos de enlace $B-N-R$ para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DfnanBoB y sus complejos usando el set definitivo 6-311G(d, p)

	DAntBoB						DAntBoB						DAntBoB					
	HOMO (eV)			LUMO (eV)			HOMO (eV)			LUMO (eV)			HOMO (eV)			LUMO (eV)		
	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - CS</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - CS</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - CS</i>									
H	-4.730	-4.737	-0.007	-1.757	-1.759	-0.002	-4.252	-4.239	0.013	-2.018	-2.015	0.003	-4.445	-4.441	0.004	-1.530	-1.534	-0.004
F	-4.912	-4.921	-0.009	-1.868	-1.882	-0.014	-4.392	-4.382	0.011	-2.183	-2.176	0.006	-4.673	-4.650	0.023	-1.787	-1.768	0.019
Met	-4.745	-4.751	-0.007	-1.775	-1.776	-0.001	-4.284	-4.271	0.012	-2.033	-2.013	0.020	-4.447	-4.475	-0.028	-1.487	-1.466	0.020
Terc	-4.803	-4.782	0.021	-1.864	-1.824	0.040	-4.336	-4.290	0.046	-2.194	-2.136	0.058	-4.348	-4.558	-0.211	-1.630	-1.600	0.030
Fen	-4.818	-4.831	-0.013	-1.828	-1.844	-0.016	-4.361	-4.351	0.010	-2.072	-2.071	0.001	-4.548	-4.559	-0.011	-1.591	-1.581	0.010

Tabla A.9 Valores de las energías de los orbitales HOMO-LUMO para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos dobles en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*) con 6-311G(d, p)

	DAntBoB			FnilEtBilB			DFnanBoB			DAntBoB			FnilEtBilB			DFnanBoB		
	HOMO-LUMO Gap (eV)			HOMO-LUMO Gap (eV)			HOMO-LUMO Gap (eV)			Distancia de enlace (Å)			Distancia de enlace (Å)			Distancia de enlace (Å)		
	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - Cs</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - Cs</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - Cs</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - Cs</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - Cs</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Tr - Cs</i>
H	2.973	2.978	0.005	2.235	2.225	-0.010	2.915	2.907	-0.008	1.6705	1.6712	0.0007	1.6498	1.6535	0.0038	1.6607	1.6624	0.0018
F	3.045	3.040	-0.005	2.210	2.205	-0.005	2.886	2.883	-0.004	1.6993	1.6950	-0.0043	1.6838	1.6795	-0.0043	1.6890	1.6862	-0.0028
Met	2.970	2.975	0.005	2.251	2.258	0.007	2.960	3.009	0.049	1.6886	1.6895	0.0009	1.6640	1.6648	0.0008	1.6731	1.6789	0.0058
Terc	2.939	2.958	0.019	2.143	2.154	0.011	2.718	2.958	0.241	1.6747	1.6724	-0.0023	1.6566	1.6553	-0.0013	1.6634	1.6884	0.0250
Fen	2.989	2.987	-0.003	2.289	2.280	-0.008	2.958	2.979	0.021	1.6779	1.6867	0.0088	1.6534	1.6658	0.0124	1.6583	1.6629	0.0046

Tabla A.10 Valores de los HOMO-LUMO gap (Izquierda) y las distancias del enlace *B – N* (derecha) para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos dobles en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*) con 6-311G(d, p) como basis set definitivo.

	DAntBoB			FnIeTBilB			DFnanBoB		
	Energías totales (Kcal/Mol)			Energías totales (Kcal/Mol)			Energías totales (Kcal/Mol)		
	<i>CIS</i>	<i>Trans</i>	<i>Trans - CIS</i>	<i>CIS</i>	<i>Trans</i>	<i>Trans - CIS</i>	<i>CIS</i>	<i>Trans</i>	<i>Trans - CIS</i>
H	-826592.25	-826594.39	-2.13	-683783.72	-683785.47	-1.76	-826593.01	-826594.45	-1.44
F	-951256.03	-951259.10	-3.07	-808446.61	-808450.00	-3.39	-951257.59	-951260.42	-2.82
Met	-875958.90	-875960.79	-1.88	-733147.73	-733149.24	-1.51	-875953.13	-875952.88	0.25
Terc	-1024002.95	-1024002.07	0.88	-881182.67	-881181.55	1.13	-1023981.05	-1023979.92	1.13
Fen	-1116644.00	-1116646.51	-2.51	-973828.69	-973830.01	-1.32	-1116641.49	-1116640.87	0.63

Tabla A.11 Valores de las energías totales del sistema para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnIeTBilB y DFnanBoB y sus complejos dobles en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*) con 6-311G(d, p) (Sin corrección del error de superposición del basis set)

	HOMO-LUMO Gap (eV) DFnanBoB-Terc				E. total (KCal/Mol) DFnanBoB-Terc		
	<i>CIS</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis-Trs</i>	Sensib.	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis-Trs</i>
Ac. Libre	2.264	2.162	0.102	D 0-1	0.327	0.342	-0.016
C. Simple	2.591	2.504	0.086	D 0-2	0.454	0.796	-0.342
C. Doble	2.718	2.958	-0.241	D 1-2	0.127	0.454	-0.327

	E. total (KCal/Mol) DFnanBoB-Terc		
	<i>CIS</i>	<i>Trans</i>	<i>Trs-Cis</i>
Ac. Libre	-952939.01	-952936.37	2.64
C. Simple	-988461.66	-988459.65	2.01
C. Doble	-1023981.05	-1023979.92	1.13

Tabla A.12 Valores de los HOMO-LUMO gap (izquierda) las energías totales del sistema (derecha) para DFnanBoB-Terc y sus complejos en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y una posible configuración del tipo (*Trans*) con 6-311G(d, p) (Sin corrección del error de superposición del basis set)

	D. Enlace (Å) (DFnanBoB-Terc)		
	<i>CIS</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis - Trs</i>
C. Simple	1.6771	1.6743	0.0027
C. Doble	1.6634	1.6884	-0.0250

Tabla A.13 Valores de distancias del enlace *B - N* para DFnanBoB-Terc y sus complejos en comparación de los isómeros configuracionales (*Cis*) y una posible configuración del tipo (*Trans*) con 6-311G(d, p)

		DAntBoB		FnilEtBilB		DFnanBoB	
		$\lambda(nm)$	$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$	$\lambda(nm)$	$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$	$\lambda(nm)$	$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$
(H)	Ac. Libre	549	11889.57	1119	16309.81	590	2563.72
	C. Simple	401	29731.14	486	50029.12	397	10429.35
	C. Doble	448	32159.81	576	65012.10	496	15181.17
(F)	Ac. Libre	414	33499.72	829	28192.85	526	2490.45
	C. Simple	426	24813.22	451	34984.11	380	9033.64
	C. Doble	363	46970.33	577	64424.83	502	13523.33
(Met)	Ac. Libre	414	41041.10	964	19861.80	506	2491.18
	C. Simple	387	25564.76	463	45175.60	390	11091.59
	C. Doble	359	49694.26	576	64826.64	485	16833.41
(Terc)	Ac. Libre	417	37024.27	870	19573.64	363	7767.69
	C. Simple	408	24122.39	464	37045.98	409	4138.73
	C. Doble	361	43089.45	596	55854.37	534	12794.66
(Fen)	Ac. Libre	534	8647.99	991	15521.34	583	2482.71
	C. Simple	418	31385.13	488	40306.76	920	1000.42
	C. Doble	363	40834.69	574	60091.74	483	14633.50

Tabla A.14 Valores de las longitudes de onda máxima y el valor máximo del coeficiente de absorción para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB y sus complejos con 6-31G(d, p)

	$\Delta\lambda(nm)$ DAntBoB			$\Delta\lambda(nm)$ FnilEtBilB			$\Delta\lambda(nm)$ DFnanBoB		
	D0-1	D0-2	D1-2	D0-1	D0-2	D1-2	D0-1	D0-2	D1-2
(H)	148	101	-47	633	543	-90	193	94	-99
(F)	-12	51	63	378	252	-126	146	24	-122
(Met)	27	55	28	501	388	-113	116	21	-95
(Terc)	9	56	47	406	274	-132	-46	-171	-125
(Fen)	116	171	55	503	417	-86	-337	100	437

Tabla A.15 Valores de las diferencia longitudes de onda máxima entre acido libre y complejo simple (D0-1), acido libre y complejo doble (D0-2) y complejo simple y doble (D1-2) para cada uno de los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB con 6-31G(d, p)

		DAntBoB		FnilEtBilB		DFnanBoB	
		$\lambda(nm)$	$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$	$\lambda(nm)$	$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$	$\lambda(nm)$	$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$
(H)	Ac. Libre	448	2286.29	576	17.85	496	949.41
	C. Simple		22680.85		18318.99		1453.12
	C.Doble		32159.81		65012.10		15181.17
(F)	Ac. Libre	363	10761.91	577	1956.13	502	2325.98
	C. Simple		10606.22		7453.15		629.64
	C.Doble		46970.33		64424.83		13523.33
(Met)	Ac. Libre	359	10797.60	576	764.14	485	2325.84
	C. Simple		18843.80		8700.86		1360.62
	C.Doble		49694.26		64826.64		16833.41
(Terc)	Ac. Libre	361	9762.20	596	1734.41	534	379.45
	C. Simple		10863.87		10123.49		1043.91
	C.Doble		43089.45		55854.37		12794.66
(Fen)	Ac. Libre	363	4.88	574	3479.25	483	735.00
	C. Simple		12040.11		16562.01		392.80
	C.Doble		40834.69		60091.74		14633.50

Tabla A.16 Valores de las longitudes de onda a las cuales ocurre el máximo de absorción en el complejo doble (referencia) y los valores del coeficiente de absorción molar calculado en dicha longitud de referencia para los derivados y los complejos de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB

	$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$ DAntBoB			$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$ FnilEtBilB			$\epsilon(L/Mol \cdot cm)$ DFnanBoB		
	D0-1	D0-2	D1-2	D0-1	D0-2	D1-2	D0-1	D0-2	D1-2
(H)	20394.56	29873.52	9478.96	18301.14	64994.25	46693.11	503.71	14231.76	13728.05
(F)	-155.69	36208.42	36364.11	5497.02	62468.70	56971.68	-1696.34	11197.35	12893.69
(Met)	8046.20	38896.66	30850.46	7936.72	64062.50	56125.78	-965.22	14507.57	15472.79
(Terc)	1101.67	33327.25	32225.58	8389.08	54119.96	45730.88	664.46	12415.21	11750.75
(Fen)	12035.23	40829.81	28794.58	13082.76	56612.49	43529.73	-342.20	13898.50	14240.70

Tablas A.17 Valores de las diferencias del coeficiente de absorción molar calculadas sobre la longitud de onda de referencia entre ácido libre y complejo simple (D0-1), ácido libre y complejo doble (D0-2) y complejo simple y doble (D1-2) para los derivados de las moléculas de DAntBoB, FnilEtBilB y DFnanBoB

		DFnanBoB (<i>Cis</i>)		DFnanBoB (<i>Trans</i>)		Cis- Trans	
		$\lambda(\text{nm})$	$\varepsilon(\text{L/Mol} \cdot \text{cm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\varepsilon(\text{L/Mol} \cdot \text{cm})$	$\Delta\lambda(\text{nm})$	$\Delta\varepsilon(\text{L/Mol} \cdot \text{cm})$
(Terc)	Ac. Libre	363	7767.69	871	939.62	-508	6828.07
	C. Simple	409	4138.73	406	4304.71	3	-165.98
	C. Doble	534	12794.66	479	14782.85	55	-1988.19

Tabla A.18 Valores de las longitudes de onda máxima y el valor máximo del coeficiente de absorción para cada uno de los derivados de las molécula de DFnanBoB-Terc en comparación con sus dos isómeros conformacionales (*Cis*) y (*Trans*)

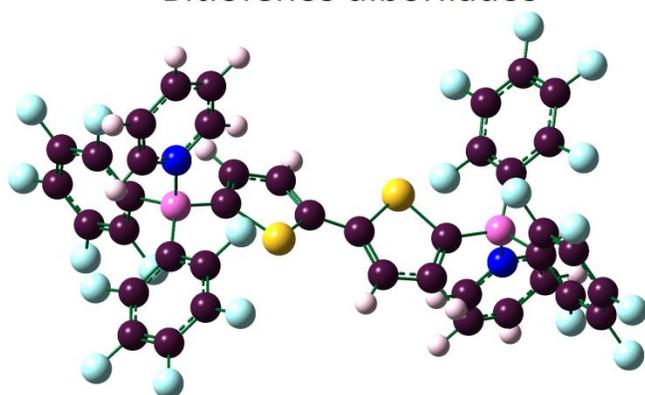
		DFnanBoB (<i>Cis</i>)		DFnanBoB (<i>Trans</i>)	
		$\lambda(\text{nm})$	$\varepsilon(\text{L/Mol} \cdot \text{cm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\varepsilon(\text{L/Mol} \cdot \text{cm})$
(Terc)	Ac. Libre	534	379.45	479	0.19
	C. Simple		1043.91		1202.09
	C. Doble		12794.66		14782.85

Tabla A.19 Valores de las longitudes de onda a las cuales ocurre el máximo de absorción en el complejo doble (referencia) y los valores del coeficiente de absorción molar calculado en dicha longitud de referencia para los derivados y los complejos de la molécula de DFnanBoB en comparación de sus dos isómeros configuracionales (*Cis*) y (*Trans*)

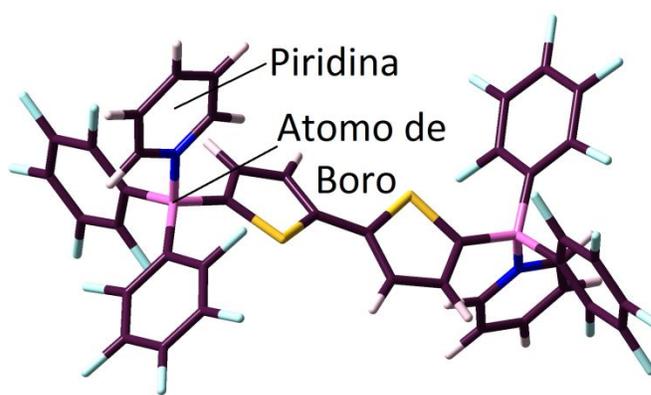
Trans (Terc)	$\lambda(\text{nm})$			$\varepsilon(\text{L/Mol} \cdot \text{cm})$		
	D0-1	D0-2	D1-2	D0-1	D0-2	D1-2
	-465	-392	73	1201.90	14782.66	13580.76

Tabla A.20 Valores de las diferencias de las longitudes de onda a las cuales ocurren los máximos de absorción (Izquierda) y las diferencias del coeficiente de absorción molar calculadas sobre la longitud de onda de referencia (Derecha) entre acido libre y complejo simple (D0-1), acido libre y complejo doble (D0-2) y complejo simple y doble (D1-2) para los derivados de las moléculas de **Trans - DFnanBoB**

Bitiofenos diborilados



Modelo de bolas y tipo de enlaces



Modelo de tubos

A.21 Comparación de las distancias $B - N$ de enlace experimentales con las obtenidas computacionalmente al implementar dos basis sets diferentes

Dis. Experimental (Rayos x) [41]	Dis calculada con 6-31G (d) [41]	Dis calculada con 6-311G (d, p)
1.624 Å	1.673 Å	1.670 Å
%ε	3.02%	2.83%

Para este cálculo se implementó un funcional del tipo B3LYP

A. Irfan Et al						Datos obtenidos en este estudio	
DAntTioT		DantBoB				DAntBoB	
6-31G (d, p)		6-31G (d, p)		6-31+G (d)		6-311+G (d, p)	
HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
-4.89	-2.24	-5.2	-2.96	-5.45	-3.23	-5.52	-3.28

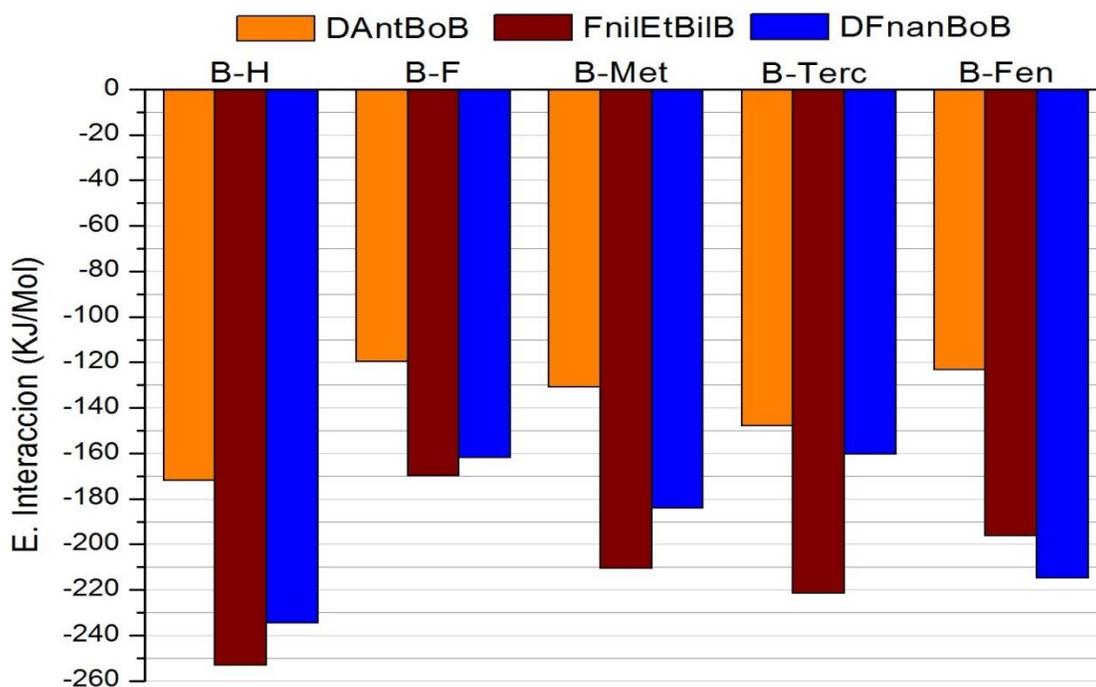
A.22 Datos obtenidos por otros investigadores en comparación a los obtenidos en esta investigación.

1-H Borol		Tiofeno	Furano
Energía de Estabilización Resonante (eV)			
MP2(fc)6-311+G(d, p)	DFT BLYP 6-311G (d, p)	Experimental	Experimental
-9.8	-9.7	0.81	0.67

A.23 Datos de la energía de estabilización resonante obtenidos para el 1-H Borol en comparación a las mismas energías correspondientes al tiofeno y al furano

Familia	Grupo	E. Interacción COM2 (KJ/Mol)
DAntBoB	H	-171.8080156
	F	-119.516431
	Met	-130.9744805
	Terc	-147.8458385
	Fen	-123.1467886
FnilEtBiB	H	-253.0068541
	F	-169.8821851
	Met	-210.6238277
	Terc	-221.5958447
	Fen	-196.2154775
DFnanBoB	H	-234.518897
	F	-161.9266838
	Met	-184.0188486
	Terc	-160.2980599
	Fen	-214.7333128

A.24 Datos de la energía de interacción $B - N$ (Sin corrección al error de la superposición del basis set)



A.25 Grafica de la energía de interacción $B - N$ para cada uno de los grupos funcionales empleados como derivados de las 3 familias de moléculas sensor (Sin corrección al error de la superposición del basis set)

Bibliografía

- [1]. BRÜTTING, Wolfgang (2006) Physics of organic semiconductors. Weinheim, Germany: Wiley-Vch.
- [2] HOMAYOU HAMADANI, Behrang (2007) Electronic charge injection and transport in organic field effect – transistors. Ph.D. Thesis. Rice University, Houston, Texas, USA.
- [3] Gaussian 09, Revision D.01 with graphical interface: Gauss View 5, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [4]. STELLA, Marco (2009) Study of organic semiconductors for device applications. Master Thesis. University of Barcelona, Barcelona, Spain.
- [5] PETTY, Michael C. (2007) Molecular electronics: from principles to practice. West Sussex, England: Wiley
- [6]. LILADHAR BARAI, Sheetal (2005). A study of organic semiconductor polymer material and device structures for application in optical detectors. Master Thesis. Indian Institute of Technology Kanpur. Kanpur, India.
- [37] PEACH, Matthew (2013) Heliatek achieves 12% organic solar cell efficiency. Disponible en: <http://optics.org/news/4/1/36/HelCellIM>
- [8]. ALI, Mushtaq (2011). Fabrication and characterization of an electro spray deposited semiconductors towards photovoltaic applications. Ph.D. Thesis. University of Camerino. Camerino. Italy.
- [9] DOLCOURT, Jessica. (2013) ABCs of smartphone screens: 1080p and more (Smartphones Unlocked) Disponible en: <http://www.cnet.com/news/abcs-of-smartphone-screens-1080p-and-more-smartphones-unlocked/>

- [10]. JURCHESCU, Oana Diana (2006). Molecular organic semiconductors for electronic devices. Ph.D. Thesis. University of Groningen. Groningen, Netherlands.
- [11] BACK, Jang Yeol, KIM, Yebyeol, AN, TaeKyu, KANG, Moon Seong, KWON, Soon-Ki (2014) Synthesis and electrical properties of novel oligomer semiconductors for organic field- effect transistors (OFETs): Asymmetrically end-capped acene- heteroacene conjugated oligomers. Jin-ju, Republic of Korea: School of materials science and engineering and research institute for green energy convergence technology (REGET), Gyeongsang national university
- [12]. BERNARDS, Daniel A., OWENS, Róisín M., MALLIARAS, George G. Organic semiconductors in sensor applications. Springer Series in Materials Science, Vol. 107. Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
- [13]. HOUSE, James E. (2008) Inorganic Chemistry. London, United Kingdom: Elsevier Academic press.
- [14]. RODGERS, Glen E. (1995) Química inorgánica: introducción a la química de coordinación del estado sólido y descriptiva. New York City, New York, USA: McGraw Hill
- [15]. GUO, Xin, BAUMGARTEN, Martin, MÜLLEN, Klais. (2013) Design of pi conjugated polymers for organic electronics. Mainz, Germany: Max Planck Institute for polymer research.
- [16]. SUN, Haitao, AUTSCHBACH, Jochen. (2013) Electronic GAP's for π – conjugated oligomers and polymers calculated with density functional theory. Buffalo, New York: State University of New York.
- [17]. PAVIA, Donald L., LAMPMAN, Gary M., KRIZ, George S. (2001) Introduction to spectroscopy (3rd Edition). London, United Kingdom: Thomson Learning.
- [18]. GASIOROWICZ, Stephen (2003) Quantum physics (3rd Edition) West Sussex, England: Wiley.
- [19]. KITTEL, Charles (2005) Introduction to solid state physics (8th Edition) West Sussex, England: Wiley
- [20]. HINKENS, Diane M., CHEN Qiliang, KODA SIDDIKI, Mahbube. (2013) Model compounds based on poly(p-phenylenevinyleneborane) and terthiophene: Investigating $p-n$ junctions in diblock copolymers. Brookings, Dakota del sur: Department of electrical engineering and computer science, University of South Dakota.
- [21]. CHEOL SONG, Ki, KIM Hyungjun, MUN LEE, Jang, SUP LEE, Yoon, DO, Youngkyu, Hyung Min. (2012). Ratiometric fluorescence sensing of fluoride ions by triarylborane-phenanthroimidazole conjugates. Daejeon, Republic of Korea: Department of chemistry, KAIST. Ulsan, Republic of Korea: University of Ulsan.
- [22]. VEDARAJAN, Raman, HOSONO, Yasuhiro, MATSUMI, Noriyoshi. (2013). π -Conjugated polycarbazole–boron complex as a colorimetric fluoride ion sensor. Ishikawa, Japan: School of material science, japan advanced institute of science and technology.

- [23]. LEE, Minji, HUN MOON, Jong, SWAMY, K.M.K, JEONG, Youngsuk (2014). A new bis-pyrene derivative as a selective colorimetric and fluorescent chemosensor for cyanide and fluoride and anion-activated CO_2 sensing. Seoul, Republic of Korea: Department of chemistry and Nano science, Ewha Womans University. Suwon, Republic of Korea: Department of chemistry, Sungkyunkwan University.
- [24]. JIN JUN, Eun, XU, Zhaochao, LEE, Minji, YOON, Juyoung (2013). A ratiometric fluorescent probe for fluoride ions with a tridentate receptor of boronic acid and imidazolium. Seoul South Korea: Department of chemistry and nano science , Ewha Womans University.
- [25]. MATSUMI, Noriyoshi, CHUJO, Yoshiki (2008). π –Conjugated Organoboron Polymers via the Vacant p -Orbital of the Boron Atom. Tokyo Japan: The Society of Polymer.
- [26]. STEFFEN, Andreas. WARD, Richard m., JONES, Willaim D., MARDER, Todd b. (2010) Dibenzometallacyclopentadienes, boroles and selected transition metal and main group heterocyclopentadienes: Synthesis, catalytic and optical properties. Durham, United Kingdom: Department of chemistry, Durham University.
- [27]. JÄKLE, Frieder (2006) Lewis acidic organoboron polymers. Newark, USA: Department of chemistry, Rutgers University Newark.
- [28]. SUNDARARAMAN, Anand, VICTOR, Maria, VARUGHESE, Resmi, JÄKLE, Frieder (2005) A Family of Main-Chain Polymeric Lewis Acids: Synthesis and Fluorescent sensing properties of boron – modified polythiophenes. Newark, USA: Department of chemistry, Rutgers University Newark.
- [29].MIYATA, Mamoru, CHUJO, Yoshiki (2002). π -Conjugated Organoboron Polymer as an Anion Sensor. Kyoto, Japan: department of polymer chemistry Kyoto University.
- [30].MATSUMI, Noriyoshi, CHUJO, Yoshiki (2008). π –Conjugated Organoboron Polymers via the Vacant p -Orbital of the Boron Atom. Tokyo Japan: The Society of Polymer.
- [31]. GREELINGS, P., DE PROFT, F., LANGENAEKER, W. (2002) Conceptual Density Functional Theory. Brussels, Belgium: Vrije Universiteit Brussel. Beerse, Belgium: Molecular design and chemoinformatics, Janssen Pharmaceutica.
- [32]. Hoheberg, P., Kohn, W. (1964) Inhomogeneous Electron Gas. Paris France: Faculte des Sciences, Orsay, France, Ecole Normale Superieure. La Jolla, California: University of California at San Diego.
- [33]. SHOLL, David S., STECKEL, Janice A. (2009) Density functional theory, a practical introduction. Weinheim, Germany: Wiley
- [34]. LI, Yun (2012) First principles calculations of the structure and electronic properties of pentacene based organic and ZnO based inorganic semiconducting materials. Master thesis. University of Texas, Austin, Texas. USA.

[35] Koh, W., Sham L. J. (1965) Self – Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. La Jolla, California: University of California at San Diego.

[36]. Levine, I. N (2001) Química Cuántica (5^{ta} Edición). Madrid, España: Prentice Hall

[37]. JENSEN, Frank (2007) Introduction to computational chemistry – Frank Jensen (2nd Edition). West Sussex, England: Wiley

[38]. CRAMER, Christopher K. (2004) Essentials of computational chemistry: Theories and models (2nd Edition) West Sussex, England: Wiley

[39]. KATRITZKY, Alan R., RAMSDEN, Christopher A., TAYLOR, Richard J.K. (2008) Boroles En G. Varvounis (Ed.) *Comprehensive heterocyclic chemistry III 15 volume set.* (pp. 1225 – 1239). London, United Kingdom: Elsevier Academic press.

[40]. IRFAN, Ahmad, AL-SEHEMI, Abdullah G., KALAM, Abul (2013) Structural, electronic and charge transfer studies of dianthra[2,3-b:2',3'-f] Thieno[3,2-b]thiophene and its analogues: quantum chemical investigations. Abha, Saudi Arabia: Department of chemistry, faculty of science, King Khalid University.

[41]. SUNDARARAMAN, Anand, VENKATASUBBAIAH, Krishnan, VICTOR, Maria, ZAKHAROV, Lev N., RHEINGOLD, Arnold L., JÄKLE, Frieder (2006) Electronic Communication and Negative Binding. Newark, USA: Department of chemistry, Rutgers University Newark.

[42]. PARAB, Kshitij, VENKATASUBBAIAH, Krishnan, JÄkle Frieder (2006) Luminescent triarylborane – functionalized polystyrene: Synthesis, photophysical characterization and ion – binding studies. Newark, New Jersey, USA: department of chemistry, Rutgers University Newark.

[43]. TAKIMIYA, Kazuo, YAMAMOTO, Tatsuya, EBATA, Hideaki, IZAWA, Takafumi (2013) [1]Benzo[thieno[3,2-b][1]benzothiophenes- and dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene-based organic semiconductors for stable, high-performance organic thin-film transistor materials. Higashi-Hiroshima, Japan: Department of applied chemistry, Hiroshima University. Wako, Saitama, Japan: Emergent molecular function research team, RIKEN Advance science institute.

[44]. BAHRAMI, Aidin, YOURDKHANI, Sirous, ESRAFILI Mehdi D., HADIPOUR, Nasser L. (2013) DFT study of doping assisted changing of **B₈₀** electronic structure: Promising candidates for **NH₃** sensor. Tehran, Iran: Department of chemistry, Tarbiat Madares University. Maragheh, Iran: Laboratory of theoretical chemistry, department of chemistry, University of Maraghet.

[45]. DEDEOGLU, Burcu, AVIYENTE, Viktorya, ÖZEN Alimet Sema (2014) Computational insight into the explosive detection in silafluorene and silole – containing photoluminescent polymers. Istanbul, Turkey: Department of chemistry, Bogazici University.

[46]. DEDEOGLU, Burcu, MONARI, Antonio, ETIENNE Thibaud, AVIYENTE, Viktorya. (2014) Detection of nitroaromatic explosives based on fluorescence quenching of silafluorene and silole – containing polymers: A time dependent density functional theory study. Istanbul, Turkey: Department of

chemistry, Bogazici University. Nancy, Cedex, France: Théorie – modélisation – simulation, Université de Lorraine.

[47]. SIVAEV, Igor B., BREGAZE, Vladimir I. (2013) Lewis acidity of boron compounds. Moscow, Russia: A. N. Nesmeyanov institute of organoelement compounds, Russian academy of sciences.

[48]. BROWN, William H., IVERSON, Brent L., ANSLYN, Eric V., FOOTE, Christopher S. (2013) Organic Chemistry (7th Edition) Boston, Massachusetts, USA: Cengage Learning

[49]. SMITH, Michael, B., MARCH, Jerry (2007) Advanced organic Chemistry, Reactions, mechanisms and structure (6th Edition). West Sussex, England: Wiley

[50]. LIDE, David R. (2005) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th Edition (1979–80), p. C-298. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press.

[51]. VALEUR, B. (2001) Fluorescence: Principles and applications Weinheim, Germany: Wiley-Vch.

[52]. OWEN, T. (1996) Principles and applications of UV-visible spectroscopy. Germany: Hewlett-Packard Company

[53]. Appel, H. (1999) Oscillator Strengths from Time Dependent Density Functional Theory. Master Thesis. The State University of New Jersey. New Jersey, New York, USA.

[54]. Petersilka, M., Grossman U. j., Gross E. K. U. (1995) Excitation Energies from Time – dependent Density Functional Theory. Würzburg, Germany: Institut für Theoretische Physik, Universität Würzburg, Am Humbland

[55]. Makowska, M., Kityk, U.V., He Z., Danel A. (2006) Time – Dependent DFT Simulation of UV – Spectra and Molecular Structure of Several bis – pyrazolopyridines derivatives. Czestochowa, Poland: Department of biology and biophysics, technical university of Czestochowa.

[56]. SATHESHKUMAR, Angupillai, ELANGO, Kuppanagounder (2012) Spectral and DFT studies on simple and selective colorimetric sensing of fluoride ions via enhanced charge transfer using novel signaling unit. Gandhigram, India: department of chemistry, Gandhigram rural institute, deemed University.

[57]. SONG, Ki Cheol, LEE, Kang Mun, KIM, Hyungjung, LEE, Yoon Sup, LEE, Min Hyung, DO Youngkyu (2012) Turn – on colorimetric sensing of fluoride ions by a cationic triarylborane bearing benzothiadiazolium. Dejeon, Republic of Korea: Department of chemistry, KAIST. Ulsan, Republic of Korea: Department of chemistry and energy harvest-storage and research center, University of Ulsan

[58]. PARAB, Kshitij, VENKATASUBBIAH, Krishnan, Jäkle Frieder (2006) Luminescent triarylborane – functionalized polystyrene: Synthesis, photophysical characterization and ion – binding studies. Newark, New Jersey, USA: department of chemistry, Rutgers University Newark.

- [59]. DEDEOGLU, Burcu, AVIYENTE, Viktorya, ÖZEN Alimet Sema (2014) Computational insight into the explosive detection in silafluorene and silole – containing photoluminescent polymers. Istanbul, Turkey: Department of chemistry, Bogazici University
- [60]. CHENG, Fei, BONDER, Edward M., JÄKLE FRIEDER (2013) Electron – deficient triarylborane block copolymer: Synthesis by controlled free radical polymerization and application in the detection of fluoride ions. Newark, New Jersey, USA: department of chemistry, Rutgers University Newark.
- [61]. CHEN, Pangkuan, JÄKLE Frieder (2011) Highly luminescent, electron – deficient bora – cyclophanes. Newark, New Jersey, USA: department of chemistry, Rutgers University Newark.
- [62]. PARK, Myung Hwan, KIM, Taewon, HUH, Jung Oh, DO, Youngkyu LEE, Min Hyung (2011) Luminescent polyethylene with side – chain triarylboranes: synthesis and fluoride sensing properties. . Dejeon, Republic of Korea: Department of chemistry, KAIST. Ulsan, Republic of Korea: Department of chemistry and energy harvest-storage and research center, University of Ulsan
- [63]. LIU, Taihong, ZHAO, Keru, LUI, Ke, DING, Liping, YIN, Shiwei, FANG, Yu. (2012) Synthesis, optical properties and explosive sensing performances of a series of novel π conjugated aromatic end-capped oligothiophenes. Xi'an, PR China: Key laboratory of applied surface and colloid chemistry of ministry of education, School of chemistry and chemical engineering, Shaanxi Normal University.
- [64]. MIYASAKA, Shinji, KOBAYASHI, Junji, KAWASHIMA, Takayuki (2009) Enhancement of Lewis acidity by substitution of sulfur – coating heteroaromatics in triarylboranes. Tokyo, Japon: Department of chemistry, graduate school of science, The University of Tokyo.
- [65]. CAO, Hui, MA, Jing, ZHANG Guiling, JIANG, Yuansheng (2004) Borole/thiophene cooligomers and copolymers with quinoid structures and biradical characters. Nanjing, P. R. China: Department of chemistry, institute of theoretical and computational chemistry. Key laboratory of mesoscopic chemistry of MOE, Nanjing University.
- [66]. KIM, Sanghoom, SONG, Kee- Hyung, KANG, Sang Ook, KO, Jaejung (2003) The role of borole in a fully conjugated electron – Rich System. Chungnam, Korea: department of chemistry, Korea University.
- [67]. WAKAMIYA, Atsushi, MISHIMA, Kotaro, EKAWA, Kanako, YAMAGUCHI, Shigehiro (2007). Kinetically stabilized dibenzoborole as an electron – Accepting building unit. Nagoya, Japan: Department of chemistry, graduate school of science, Nagoya University.
- [68]. YAMAGUCHI, Shigehiro, SHIRASAKA, Toshiaki, AKIYAMA, Seiji, TAMAO, Kohei. (2002) Dibenzoborole – containing π electron systems: Remarkable fluorescence change based on the on/off control of the $p\pi - \pi^*$ conjugation. Kyoto, Japan: Institute for chemical research, Kyoto University.