

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**ESTUDIO DE LOS PROCESOS FOTOFÍSICOS Y FOTOQUÍMICOS DE
LA 1- Y 2-SALICILIDENEANTRILAMINA POR MEDIO DE
METODOLOGÍAS COMPUTACIONALES DEL ESTADO
ELECTRÓNICAMENTE EXCITADO**

WILVER ANDERSON MURIEL

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
MEDELLÍN, COLOMBIA

2016

**ESTUDIO DE LOS PROCESOS FOTOFÍSICOS Y FOTOQUÍMICOS DE
LA 1- Y 2-SALICILIDENEANTRILAMINA POR MEDIO DE
METODOLOGÍAS COMPUTACIONALES DEL ESTADO
ELECTRÓNICAMENTE EXCITADO**

WILVER ANDERSON MURIEL

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en CIENCIAS FÍSICAS

Director
WILLIAM RODRÍGUEZ CÓRDOBA PhD.

Línea de Investigación: Materiales fotónicos y optoelectrónicos.
Grupo de Investigación: Fotónica y Opto-electrónica

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLÍN
FACULTAD DE CIENCIAS
MEDELLÍN
2016

Dedicatoria

*A las dos mujeres, que con su esfuerzo, dedicación y apoyo constante, me han impulsado a alcanzar este y cada uno de los logros en mi vida. **María Reyes Córdoba**, mí adorada abuela y **Margarita Muriel**, mí amada madre.*

Agradecimientos

Al profesor William Rodríguez Córdoba PhD, de la Escuela de Física de Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por la confianza, apoyo, dirección y sobre todo por compartir un poco de su conocimiento conmigo e iniciarme en el mundo de la mecánica cuántica aplicada a moléculas.

A Carlos Cárdenas PhD, de la Universidad de Chile, por su valiosa ayuda para realizar la simulación de dinámica molecular, por aceptarme en su grupo de investigación durante mi pasantía en Chile y todo el apoyo brindado para poder cumplir uno de los objetivos planteados en esta investigación.

Al Departamento del Chocó y a Colciencias, por el apoyo financiero brindado a través de la convocatoria 694 para la formación de capital humano de alto nivel para el departamento del chocó 2014

A la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por el apoyo económico para asistir a la pasantía de investigación en la Universidad de Chile, y al “Current Topic in Theoretical Chemistry” en Trujillo – Perú.

AL Shared Hierarchical Academic Research Computing Network, SHARCNET, por los recursos computacionales prestados para realizar los cálculos necesarios en esta investigación.

Artículos relacionados con esta tesis

Como producto de esta tesis de maestría, resultaron dos artículos, los cuales se encuentran en su etapa de revisión final para ser sometidos a las respectivas revistas científicas. Los títulos de estos artículos son:

Artículo 1: Unravelling the solvent polarity effect on the excited state intramolecular proton transfer mechanism of the 1- and 2-salicylideneanthrylamine. A TD-DFT case study.

Artículo 2: Molecular dynamic study of the excited state intramolecular proton transfer of 2-salicylideneanthrylamine in the first excited state.

Algunos de los resultados del artículo 2 fueron presentado en la modalidad de poster en el “Current Topic in Theoretical Chemistry” celebrado en Trujillo-Perú en el año 2016, donde fuimos galardonado con el premio *Best Poster Presenter* (ver anexo B)

Abstract

Time dependent density functional theory and Born-Oppenheimer molecular dynamic simulation have been used to investigate the photochemical and photophysical processes involved in the excited state S_1 relaxation of the 1- and 2-salicylideneanthyramine in different solvent environments. This investigation reveals an interesting solvent polarity dependence in the relaxation pathways in the S_1 excited state surface for both compounds. The ground state DFT results showed that both compounds can coexist in equilibrium as two nearly isoenergetic *trans*-enol conformers, which upon photoexcitation can relax by two competitive processes: the excited state intramolecular proton transfer and the N=C double bond isomerization. The first process produces the fluorescent *cis*-keto tautomer, which may undergo relaxation toward a ground state photochromic tautomer (*trans*-keto isomer). On the other hand, rotation about the central N=C bond leads to the twisted-enol conformers. The potential energy curves calculated along the O–H distance predict an energy barrier for the ESIPT process. For one of the *trans*-enol conformers of 1-AntSA this reaction is endoergic and independent on the solvent polarity, while for the other, the reaction becomes endoergic in cyclohexane. On the other hand, for 2-AntSA, the reaction is exoergic in all solvent environments. Finally, exploration of the topology of S_1 predicted that the more stable structure in the first excited state corresponds to the twisted-enol conformers, obtained through a barrierless N=C double bond isomerization process in the S_1 potential energy surface.

Keyword: ESIPT, DFT, TD-DFT, photochromic, tautomer, endoergic, exoergic, isomerization

Resumen

En este trabajo de investigación se utilizaron las teorías del funcional de la densidad DFT y su contraparte dependiente del tiempo, TD-DFT, así como simulaciones de dinámica molecular Born-Oppenheimer para investigar los procesos fotoquímicos y fotofísicos implicados en la relajación del primer estado excitado singulete de la 1- y 2- salicilideneantrilamina en diferentes disolventes. Esta investigación reveló una interesante dependencia de la polaridad del disolvente en los mecanismos de relajación en la superficie del estado excitado S_1 para ambos compuestos. Para cada uno de los sistemas bajo estudio, los resultados DFT mostraron que en el estado basal coexisten en equilibrio dos conformeros *trans*-enol, los cuales, posteriormente al proceso de fotoabsorción, pueden relajarse mediante dos procesos competitivos: la transferencia intramolecular de protón en el estado excitado (ESIPT) y la isomerización alrededor del doble enlace N=C. El primer proceso produce el tautómero *cis*-keto fluorescente, que puede experimentar relajación hacia el tautómero fotocromático del estado fundamental (isómero *trans*-keto). Por otra parte, la rotación alrededor del enlace N=C conduce a la formación del conformero enol torcido. Por otro lado, las curvas de energía potencial calculadas a lo largo de la distancia O-H predijeron una barrera de energía para el proceso ESIPT. Para uno de los conformeros *trans*-enol de 1-AntSA esta reacción es endoérgica e independiente de la polaridad del disolvente, mientras que para el otro, la reacción es endoérgica solamente en ciclohexano. Por el contrario, para los conformeros *trans*-enol de 2-AntSA, la reacción es exoérgica en todos los disolventes. Finalmente, la exploración de la topología de la superficie de energía potencial del estado S_1 predijo que la estructura más estable en el primer estado excitado corresponde a los conformeros enol torcidos, obtenidos a través de un proceso de isomerización alrededor del doble enlace N=C sin barrera en la superficie de energía potencial S_1 .

Palabras claves: ESIPT, TD-DFT, DFT, fotocromático Tautómero endoérgica, exoérgica, isomerización.

Tabla de contenido

Resumen	7
Lista de figuras	9
Lista de tablas.....	11
Lista de abreviaturas.....	12
1 Introducción	13
1.1 Planteamiento del problema	14
1.2 Justificación.....	15
1.3 Objetivos	16
1.3.1 Objetivo general	16
1.3.2 Objetivos específicos.....	16
2 Conceptos básicos	17
2.1 Reacciones de transferencia de protón.....	17
2.2 Reacciones de transferencia de protón en el estado excitado	18
2.3 Propiedades fisicoquímicas de las bases de Schiff.....	19
2.4 Antecedentes de la fotoquímica de las bases de Schiff	22
2.5 Descripción mecano-cuántica de la materia.....	27
2.6 Resolviendo la ecuación electrónica.....	30
2.7 Generalidades de la teoría del funcional de la densidad.....	32
2.8 Generalidades de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).....	34
2.9 Tratamiento del disolvente.....	37
2.10 Dinámica molecular	38
3 Metodología.....	39
4 Resultados y discusión	41
4.1 Rotámeros y tautómeros. Propiedades del estado fundamental y análisis conformacional.....	41
4.2 Cálculos del estado excitado	44
4.3 Optimización de la forma <i>trans</i> -enol en el estado S_1	47
4.4 Optimización de la forma <i>cis</i> -keto en el estado S_1	50
4.5 Cambios estructurales involucrados en la fotoexcitación y los procesos ESIPT	52
4.6 Transferencia de protón en el estado excitado	53
4.7 Análisis dinámica molecular.....	54
5 Conclusiones	61
Anexo A: Información suplementaria correspondiente a los cálculos en los solventes metanol y ciclohexano.....	63
Anexo B: Constancias participación en evento científico.....	79
Referencias	82

Lista de figuras

Figura 2.1 Estructuras moleculares de la forma enol (A y B) y el tautómero keto (T) del salicilato de metilo (SM) y la 1-hidroxi-2-acetonaftona (HAN).....	18
Figura 2.2. (a) Superficie de energía potencial sin barrera de energía y (b) superficie de energía potencial con barrera de energía (proceso activado y tunelamiento cuántico). Ambas para el primer estado excitado. A: absorción, F _B : fluorescencia azul, F _R : fluorescencia roja.....	19
Figura 2.3. Esquema general de la formación de las iminas.....	20
Figura 2.4. Isomería <i>cis/trans</i> presente en las iminas.....	20
Figura 2.5. Reacción fotoquímica y diagrama de energía potencial del proceso de fotocromismo.....	21
Figura 2.6. Diagrama de correlación de energía de los procesos foto- y termocrómicos.....	21
Figura 2.7. Serie de isómeros conformacionales de SA presentes en las reacciones fotocromáticas.....	22
Figura 2.8. Diagrama de correlación de energía de los procesos foto- y termocrómico y espectro de absorción-emisión estático de SA.....	23
Figura 2.9. Estructuras de los compuestos SA, SAA y BSP.....	24
Figura 2.10. Estructuras moleculares y parámetros geométricos relevantes de las bases de Schiff objeto de estudio.....	27
Figura 4.1. Geometrías optimizadas en el estado fundamental para los diferentes rotámeros y tautómeros de 1-AntSA en acetonitrilo calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p). Las energías relativas son referidas a la forma más estable S ₀ - <i>trans</i> -enol 1.....	41
Figura 4.2. Geometrías optimizadas en el estado fundamental para los diferentes rotámeros y tautómeros de 2-AntSA en acetonitrilo calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p). Las energías relativas son referidas a la forma más estable S ₀ - <i>trans</i> -enol 1'.....	42
Figura 4.3. Isosuperficies de los orbitales HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de (A) S ₀ - <i>trans</i> -enol 1, (B) S ₀ - <i>trans</i> -enol 4, (C) S ₀ - <i>trans</i> -enol 1' y (D) S ₀ - <i>trans</i> -enol 4' en acetonitrilo calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02. ..	47

Figura 4.4. Isosuperficies de los orbitales HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de (A) S_0 -*cis*-keto 2, (B) S_0 -*cis*-keto 5, (C) S_0 -*cis*-keto 2' y (D) S_0 -*cis*-keto 5' en acetonitrilo calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02.47

Figura 4.5. Estructuras optimizadas de los conformeros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-enol torcido, *cis*-keto torcido y *trans*-keto de 1-AntSA en el estado S_1 en acetonitrilo. Las energías son relativas a los conformeros más estables *trans*-enol torcidos 1 and 4, respectivamente.....48

Figura 4.6. Estructuras optimizadas de los conformeros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-enol torcido, *cis*-keto torcido and *trans*-keto de 1-AntSA en el estado S_1 en acetonitrilo. Las energías son relativas a los conformeros más estables *trans*-enol torcidos 1' and 4', respectivamente.....49

Figura 4.7. Trayectoria típica para el conformero *trans*-enol 1'. a) Distancia entre átomos de los grupos donante y aceptor, b) ángulos diedros, c) diferencia de energía S_1 - S_0 , d) Distancia entre átomos de la cadena que une el antraceno con el fenol.....54

Figura 4.8. Trayectoria típica para el conformero *trans*-enol 1'. a) Distancia entre los átomos de los grupos donante y aceptor, b) ángulos diedros, c) diferencia de energía S_1 - S_0 , d) Distancia entre átomos de la cadena que une el antraceno con el fenol.55

Figura 4.9. Trayectoria típica para el conformero *trans*-enol 4'. a) Distancia entre átomos de los grupos donante y aceptor, b) ángulos diedros, c) diferencia de energía S_1 - S_0 , d) Distancia entre átomos de la cadena que une el antraceno con el fenol.....56

Figura 4.10. Trayectoria típica para el conformero *trans*-enol 1'. a) Distancia entre átomos de los grupos donante y aceptor, b) ángulos diedros, c) diferencia de energía S_1 - S_0 , d) Distancia entre átomos de la cadena que une el antraceno con el fenol.....56

Figura 4.11. Evolución temporal del ángulo diedro (ϕ_2) y la diferencia de energía S_1 - S_057

Figura 4.12. Evolución de las cargas de los átomos en la cadena alifática y el anillo fenólico durante el ES IPT para S_1 -*trans*-enol 1' (panel izquierdo) y S_1 -*trans*-enol 4' (panel derecho). Las líneas verticales indican el instante en que el protón está a medio camino entre los átomos O y N.....58

Figura 4.13. Promedio de las distancias de enlace de la cadena alifática obtenida a partir de las trayectorias de dinámica molecular para la ES IPT de S_1 -*trans*-enol 1' (panel a) y S_1 -*trans*-enol 4' (panel b) en solución de acetonitrilo. En todas las estructuras, R: antraceno.59

Lista de tablas

- Tabla 4.1. Energías relativas, distancia del enlace intramolecular de hidrógeno, frecuencia correspondiente a la coordenada de reacción para el proceso de transferencia de protón (ω_R , cm^{-1}) y de isomerización *cis*-keto \rightarrow *trans* (ω_T , cm^{-1}), ángulos de torsión (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , en grados), barrera de energía para la ESIPT y ESIPT inversa (E_1 en kcal/mol) y barreras de energía para isomerización *cis*-*trans* (E_2 en kcal/mol).43
- Tabla 4.2. Energía de excitación (eV), fuerza de oscilador f , y mayores coeficientes de excitación para los conformeros S_0 -*trans*-enol, S_0 -*cis*-keto y S_0 -*trans*-keto de la 1-AntSA y la 2-AntSA en los diferentes solventes (A-C) calculados con el nivel de teoría PCM/TD/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).45
- Tabla 4.3. Energías relativas del estado S_1 (RE, kcal/mol) referidas a la forma *trans*-enol torcida, distancia entre los átomos H y N en la forma enol (d_{HN} , Å), entre los átomos H y O en la forma keto (d_{HO} , Å), y ángulos de torsión (ϕ_i , grados) de los conformeros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-keto, *trans*-enol torcido y *cis*-keto torcido de 1-AntSA and 2-AntSA.50
- Tabla 4.4. Barreras de energía (kcal/mol) para la transferencia de protón y la transferencia de protón inversa en el estado S_1 para 1-AntSA, en diferentes solventes, calculadas con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).53
- Tabla 4.5. Barreras de energía (kcal/mol) para la transferencia de protón y la transferencia de protón inversa en el estado S_1 para 1-AntSA, en diferentes solventes, calculadas con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).53

Lista de abreviaturas

ESIPT	<i>“Excited State Intramolecular Proton Transfer”</i> Transferencia intramolecular de protón en el estado excitado
1-AntSAT	1-salicilideneantrilamina
2-AntSAT	2-salicilideneantrilamina
DFT	<i>“Density Functional Theory”</i> Teoría del Funcional de la densidad
TD-DFT	<i>“Time-Dependent Density Functional Theory”</i> Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo
BOMD	<i>“Born-Oppenheimer Molecular Dynamic”</i> Dinámica Molecular Born-Oppenheimer
SA	Salicilidenanilina
SMA	Saliciliden metilamina
HAN	1-hidroxi-2-acetonaftona
SM	Salicilato de metilo
SAA	Salicilaldehído-azina
BSP	<i>N,N</i> -bis(saliciliden)- <i>p</i> -fenilidendiamina (BSP)
SN	Salicilideno-1-naftilamina
Sal-3,4-benzophen	<i>N,N'</i> - bis(salicilideno)-3,4-benzofenona
CI	<i>“Conical intersection”</i> Intersección cónica
IC	<i>“Internal conversion”</i> Conversión interna
Sal-5Cl-py	Salicilideno-5-cloroaminapiridina
DMSO	Dimetilsulfóxido
MeOH	Metanol
ACN	Acetonitrilo
Cy	Ciclohexano
S _n	<i>n</i> -ésimo estado excitado singulete, si <i>n</i> = 1, 2, 3.....
S ₀	Estado fundamental singulete

1 Introducción

Vivimos en un mundo en el que dependemos de las propiedades de los materiales para mejorar nuestra calidad de vida, por lo tanto se hace necesario el desarrollo de materiales con diversas características y propiedades, que nos permitan emular de manera óptima los procesos que se presentan en la naturaleza, tales como la fotosíntesis, para su aplicación en el campo tecnológico e industrial. Gracias a esta dependencia, el desarrollo y caracterización de nuevos materiales es uno de los campos más ampliamente estudiado alrededor del mundo.

En las últimas décadas, el desarrollo de materiales fotocromicos ha sido objeto de extensas investigaciones, especialmente en lo que se refiere a las aplicaciones que cubren el área de dispositivos de procesamiento óptico, almacenamiento de datos, conversión de energía y transferencia de carga, entre otras. Las bases aromáticas de Schiff suelen presentar procesos ultrarrápidos durante la reacción fotocromica, la cual puede implicar la transferencia intramolecular de protón en el estado excitado, isomerización *cis-trans* y procesos de conversión interna. Por esta razón, actualmente estos sistemas son de gran interés en las áreas de fotofísica y fotoquímica.

En el presente trabajo de investigación se seleccionaron las bases Schiff derivadas del antraceno 1- y 2-salicilideneantrilamina, debido a que estos sistemas modelos presentan propiedades fotocromicas de naturaleza ultrarrápida y tienen diversas aplicaciones tecnológicas. Entre las aplicaciones más importantes podemos mencionar el proceso de recolección de radiación solar y el diseño de materiales activos para la creación de celdas solares.

Actualmente son muchos los métodos teóricos que se han desarrollado para la caracterización de materiales, y con el actual desarrollo del poder computacional, hoy en día es posible realizar una completa caracterización de las propiedades de estos materiales en un tiempo relativamente corto. Es por ello que en esta tesis se decidió abordar la caracterización de estos materiales por medio de métodos computacionales, tales como la teoría del funcional de la densidad (DFT), la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) y el método de dinámica molecular Born–Oppenheimer (BOMD). Estos métodos actualmente son muy usados en la caracterización de diferentes procesos fotofísicos y fotoquímicos en diversos materiales.

En los subsiguientes capítulos de esta tesis se introducen algunos conceptos generales importantes sobre la transferencia de protón en el estado excitado, la descripción de la

fotofísica y fotoquímica de las bases de Schiff, del tratamiento mecano cuántico de la materia y los métodos computacionales utilizados (capítulo 2). En el capítulo 3 se presentan los pasos secuenciales que se siguieron para el desarrollo de esta tesis. El capítulo 4 muestra los resultados más importantes que se obtuvieron, su análisis y discusión. El capítulo final de esta tesis resume lo que hemos logrado.

1.1 Planteamiento del problema

A pesar de la gran cantidad de estudios experimentales y teóricos publicados sobre la reacción fotocromica de la salicilidenanilina (SA), la literatura sobre la transferencia intramolecular de protón en bases de Schiff derivadas del antraceno es escasa y requiere más investigación.¹⁻³ Por ejemplo, contrario a las bases de Schiff análogas SA⁴⁻⁵ y SN,^{1, 6} los espectros de fluorescencia de la 1- y 2-salicilidenantrilamina presentan un fuerte efecto solvatocrómico, el cual cambia drásticamente los mecanismos de relajación de los estados excitados. Por lo tanto, la propiedad fotocromica de los compuestos modelo es un proceso interesante para ser estudiado con métodos de los estados excitados electrónicamente.

Por lo anterior hemos asumido la tarea de estudiar los procesos fotofísicos y fotoquímicos de dos bases de Schiff derivadas del sistema poliaromático antraceno. Específicamente, en el presente trabajo se seleccionaron la 1- y 2-salicilideneantrilamina debido a que estos sistemas modelos presentan propiedades fotocromicas de naturaleza ultrarrápida, las cuales pueden ser utilizadas en el proceso de recolección de radiación solar y en el diseño materiales activos para la creación de celdas solares. En este proyecto de investigación se espera aportar nueva información sobre el mecanismo de transferencia de protón en el estado excitado en los sistemas seleccionados, donde a pesar de la abundante información existente en la literatura relacionada con el proceso de ESIPT en compuestos análogos, no existen estudios experimentales o teóricos enfocados en la elucidación del inusual efecto solvatocrómico presente en los derivados antracénicos. El entendimiento completo de dicho efecto en el mecanismo de ESIPT es de particular interés científico; ya que proporciona una herramienta eficaz en el diseño de nuevos materiales optoelectrónicos con emisión de fluorescencia “entonable” en diferentes regiones del espectro electromagnético, potenciado las aplicaciones como antenas recolectoras de radiación solar.

1.2 Justificación

Las preocupaciones ambientales globales y la naturaleza finita de los combustibles fósiles han hecho que el interés en el desarrollo de fuentes de energía renovable haya aumentado durante las últimas décadas, y como resultado, el proceso de conversión de la energía solar ha surgido como el mejor candidato. Adicionalmente a la posibilidad de poder utilizar celdas solares con colorantes en aplicaciones de conversión de la luz solar en energía, la pregunta fundamental ¿Cómo funcionan?, es todavía objeto de constante investigación a nivel mundial.⁷⁻⁸ La razón fundamental es que el entendimiento “completo” del proceso de transferencia de energía permitiría diseñar y obtener sistemas que emulen el eficiente proceso de fotosíntesis presente en la naturaleza.

A finales del siglo pasado, la posibilidad de usar sistemas basados en componentes moleculares para la construcción de celdas solares parecía ser una utopía. Sin embargo, en la actualidad, el desarrollo de celdas solares a nivel molecular o nanométrico es una realidad.⁷⁻¹¹ Las celdas solares derivadas de compuestos orgánicos son sistemas fotovoltaicos no convencionales, los cuales han despertado el interés científico debido a las altas eficiencias de conversión y los bajos costos de manufacturación. En nuestro país, durante las últimas décadas, se han venido investigando diferentes tipos de materiales, incluyendo materiales orgánicos, metal-orgánicos, inorgánicos y poliméricos, los cuales han sido utilizados en el diseño de diferentes sistemas con posibles aplicaciones de transferencia de energía. Debido a la naturaleza ultrarrápida de los procesos fotofísicos y fotoquímicos, estos procesos a nivel experimental deberían estudiarse con técnicas espectroscópicas con una alta resolución temporal, debido al alto costo de estos equipos, se hace muy difícil, caracterizar las propiedades fotofísicas de los estados electrónicamente excitados de la mayoría de estos sistemas. Sin embargo, estas propiedades se pueden estudiar hoy en día, mediante métodos computacionales gracias a la gran cantidad de aproximaciones teóricas que se han desarrollado y a la variedad de algoritmos diseñados para aprovechar el poder de cálculo de los computadores modernos. La importancia de esta tesis de investigación radica en el hecho que aporta un conocimiento completo de la dinámica de los procesos fotofísicos y fotoquímicos en el estado excitado de diferentes sistemas moleculares, específicamente la 1- y 2-salicilideneantrilamina, el entendimiento de esos procesos permitirá utilizar de forma eficiente los compuestos en aplicaciones tecnológicas e industriales, tales como celdas solares, sensores, interruptores moleculares, dispositivos opto-electrónicos, entre otros.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Estudiar el mecanismo y la dinámica molecular del proceso de transferencia intramolecular de protón desde el grupo hidroxilo ($-OH$) al grupo imino ($-C=N-$) de la 1- y 2-salicilideneantrilamina en el primer estado electrónicamente excitado.

1.3.2 Objetivos específicos

Caracterizar los estados basal y primer estado excitado de las bases de Schiff 1- y 2-salicilideneantrilamina utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y su contraparte dependiente del tiempo (TD-DFT).

Elucidar los procesos fotofísicos y fotoquímicos tras la fotoabsorción de la 1- y 2-salicilideneantrilamina en el primer estado excitado.

Evaluar el efecto de la polaridad del disolvente en los mecanismos de relajación de los sistemas modelos por medio de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo.

Determinar la escala temporal en la que se produce la transferencia de protón en el primer estado electrónicamente excitado utilizando como sistema modelo la 2-salicilideneantrilamina por medio de simulaciones de dinámica molecular Born-Oppenheimer.

2 Conceptos básicos

2.1 Reacciones de transferencia de protón

Las reacciones que involucran la transferencia de un protón o átomo de hidrógeno son fundamentales en un gran número de procesos y pueden encontrarse en sistemas tanto químicos como biológicos¹²⁻¹⁴ incluyendo las reacciones enzimáticas¹⁵ y las reacciones de tipo ácido-base.¹⁶ Es por esto que se ha denominado como “la reacción más general e importante en la química”.

Este tipo de reacciones pueden llevarse a cabo cuando el arreglo estructural en el estado basal presenta un enlace de hidrógeno intramolecular. Una característica importante de la transferencia de protón es que puede ocurrir tanto en el estado fundamental como en el estado excitado de algunos compuestos orgánicos. En el segundo caso, cuando los compuestos interactúan con una onda electromagnética, un fotón puede ser absorbido provocando una redistribución de la carga electrónica; lo que conlleva a una rápida reorganización de la estructura molecular generalmente conocida como transferencia intramolecular de protón en el estado excitado (ESIPT). Las características más importantes de la dinámica de los procesos de ESIPT es su naturaleza ultrarrápida ($k_{\text{ESIPT}} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$) y el gran desplazamiento de Stokes que se presenta en los espectros de absorción-emisión (del orden de $6000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$), las cuales, establecen al proceso de ESIPT como la fotoreacción unimolecular más rápida presente en la química.

En la actualidad, los compuestos que involucran tanto procesos fotofísicos de naturaleza ultrarrápida como diferentes geometrías del estado excitado durante su proceso de relajación, son considerados como sistemas de prueba importantes en el desarrollo de cálculos computacionales, en los cuales se busca estudiar la dinámica de relajación del estado electrónicamente excitado. Gracias a los estudios teóricos y experimentales realizados sobre algunas bases de Schiff, los cuales han sido enfocados en el estudio y caracterización de la dinámica del estado excitado, así como en la elucidación del mecanismo del proceso ultrarrápido de ESIPT, estos compuestos se han convertido en los sistemas caso-estudio más importantes en la calibración de las metodologías de dinámica cuántica molecular y los cálculos del estado electrónicamente excitado.

2.2 Reacciones de transferencia de protón en el estado excitado

El primer estudio fotoquímico de los procesos de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado fue inicialmente desarrollado en el salicilato de metilo por Weller.¹⁷ Posteriormente, el trabajo de Weller se convirtió en fuente de inspiración del estudio de la fotoquímica de un gran número de compuestos orgánicos que presentan enlaces de hidrógeno intramoleculares.¹⁸⁻²² Dependiendo del esqueleto molecular del sistema bajo estudio, la reacción de transferencia puede ser descrita como el movimiento de un protón (el fotoproducto tiene carácter de zwitterion) o por la transferencia de un átomo de H (fotoproducto tautomérico llamado keto). En la figura 2.1 se presentan algunos ejemplos del proceso de ESIPT.

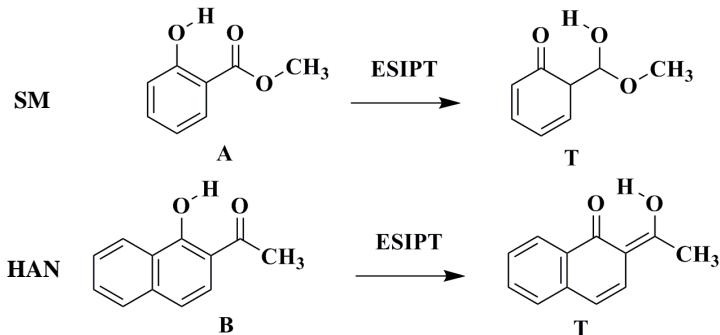


Figura 2.1 Estructuras moleculares de la forma enol (A y B) y el tautómero keto (T) del salicilato de metilo (SM) y la 1-hidroxi-2-acetonaftona (HAN).

Los diferentes mecanismos por los cuales puede ocurrir el proceso de transferencia de protón dependen fuertemente de la naturaleza de los compuestos. Además, la migración del protón puede transcurrir por medio de procesos intra- o intermoleculares y puede llevarse a cabo a través de activación térmica o ser fotoinducida. Existen dos tipos de mecanismos de transferencia de protón en el estado excitado: a) sobre una superficie de energía potencial que no presenta barrera energética y b) si la superficie de energía potencial presenta una barrera energética, el proceso de transferencia de energía puede llevarse a cabo sobre la barrera energética (proceso activado), o por medio del proceso de tunelamiento cuántico. En la Figura 2.2 se presentan las superficies de energía potencial para cada uno de los diferentes mecanismos del proceso de ESIPT en compuestos que presentan tautomería keto-enol.²³⁻²⁴

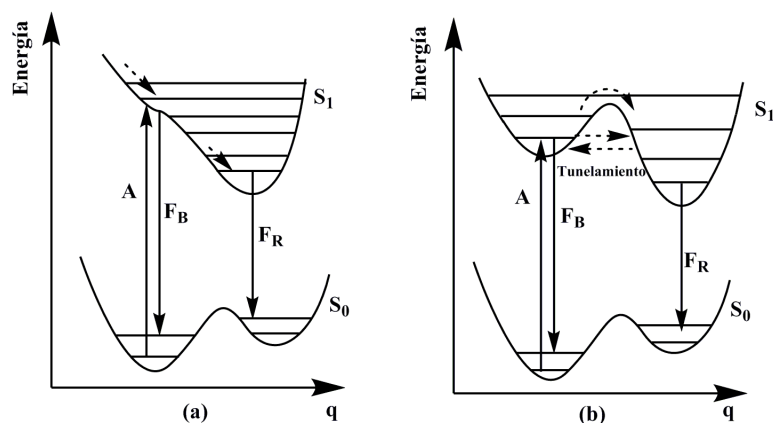


Figura 2.2. (a) Superficie de energía potencial sin barrera de energía y (b) superficie de energía potencial con barrera de energía (proceso activado y tunelamiento cuántico). Ambas para el primer estado excitado. A: absorción, F_B: fluorescencia azul, F_R: fluorescencia roja.

2.3 Propiedades fisicoquímicas de las bases de Schiff

Debido a su fotocromismo y al enlace de hidrógeno intramolecular, las bases de Schiff son algunos de los compuestos más importantes en la fotoquímica. El proceso de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado presente en estos compuestos los convierte en sistemas interesantes como caso-estudio para estudios teóricos de dinámica molecular del primer estado electrónicamente excitado S₁. Entre los diversos métodos conocidos de preparación de estos compuestos podemos nombrar la reacción de nitrilos con compuestos orgánicos, la deshidrogenación de aminas, la reacción de fenoles con nitrilos y la reducción parcial de compuestos carbono-nitrógeno²⁵ entre otros. Sin embargo, el método más sencillo y, tal vez, el más utilizado es la condensación de aldehídos con aminas primarias descubierto por Hugo Schiff hace más de 100 años. Es por esta razón, que estos compuestos también se conocen como bases de Schiff o aldiminas.

La elección de estos sistemas como objeto de estudio en la presente investigación se realizó de acuerdo con sus propiedades espectroscópicas de absorción; ya que estos compuestos presentan bandas de absorción con un alto coeficiente de absorción en la región ultravioleta-visible. Además, son compuestos de fácil obtención por medio de metodologías sintéticas tradicionales, las cuales presentan diversas ventajas, como son los altos rendimientos de reacción²⁶⁻²⁷ y la facilidad de adquisición de los reactivos de partida. Las bases de Schiff, en general, son productos de la condensación de aminas primarias y aldehídos o cetonas, y son representadas por la fórmula general $R-HC=N-R'$, donde R y R' representan sustituyentes

alquílicos o arílicos (Figura 2.3). Las iminas *N*-sustituidas son denominadas frecuentemente como azometinas.

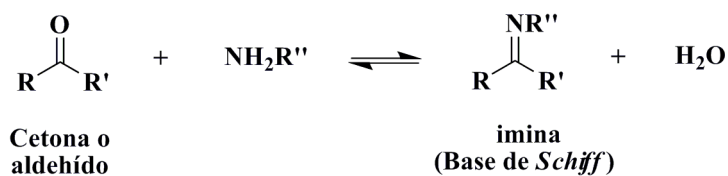


Figura 2.3. Esquema general de la formación de las iminas.

Otra característica importante de las bases de Schiff es que presentan isomería *cis/trans*, siendo generalmente el isómero más estable el que posee el grupo R más grande en la posición *trans*. Esto se puede apreciar en el ejemplo concreto de la *N*-(1-propiliden)anilina (Figura 2.4).

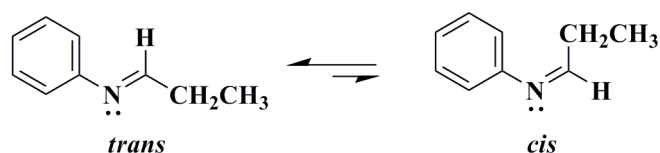


Figura 2.4. Isomería *cis/trans* presente en las iminas.

Otra propiedad presente en algunas bases de Schiff aromáticas es el fenómeno de fotocromismo. El fotocromismo se define como el cambio reversible de color de una especie debido a su exposición con radiación electromagnética. En la Figura 2.5 se representa el proceso de absorción de radiación de un compuesto fotocromico A mediante el cual se obtiene el compuesto fotocromico B. Gracias a las características de la especie B, la cual es una especie fotoquímicamente estable, el proceso es reversible y puede ser inducido por medio de un proceso térmico o fotoquímico. El fenómeno del fotocromismo ha sido ampliamente estudiado debido a su importancia en varios procesos químicos y biológicos,²⁸ además, de su relevancia y aplicación en la construcción de sensores²⁹⁻³⁰ e interruptores (“switches”) moleculares.³¹

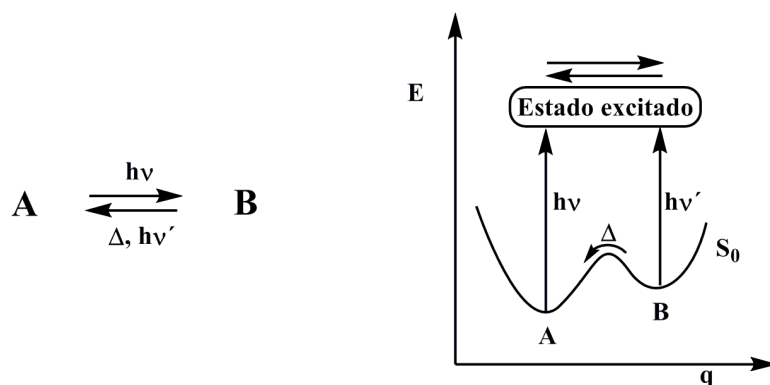


Figura 2.5. Reacción fotoquímica y diagrama de energía potencial del proceso de fotocromismo.

A partir del estudio de los procesos fotoquímicos de las bases de Schiff realizados con diferentes métodos espectroscópicos y acercamientos teóricos, se ha propuesto un mecanismo unificado para el proceso de fotocromismo, en el cual, el proceso de fotoisomerización involucra la transferencia de un protón desde el grupo *o*-hidroxilo al átomo de nitrógeno del grupo imino seguido por la reorganización del esqueleto molecular (Figura 2.6).

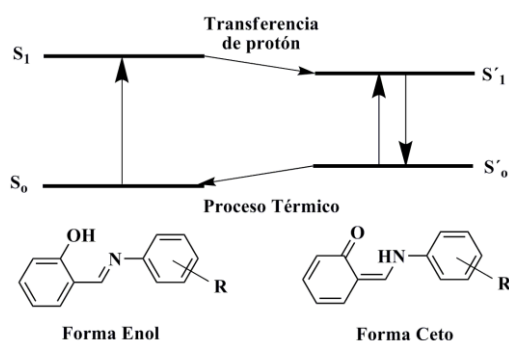


Figura 2.6. Diagrama de correlación de energía de los procesos foto- y termocrómicos.

Las reacciones de transferencias intramolecular de protón en fase sólida o líquida son de gran interés desde el punto de vista científico,³²⁻³⁴ así como aplicado.³⁵⁻³⁷ Las moléculas con grupos funcionales ácidos y básicos adyacentes son capaces de realizar la transferencia intramolecular del protón en el estado basal, y en muchos casos, la afinidad de éstos sitios activos cambia una vez ha ocurrido la fotoexcitación, y como resultado, el proceso de transferencia intramolecular de protón también puede ocurrir en el estado excitado.

Las bases de Schiff aromáticas son una familia típica de especies fotocromáticas que presentan procesos de ESIPT y posteriormente, de isomerización *cis/trans* para formar un fotoproducto generalmente coloreado rojo-anaranjado. Además, el fotocromismo de estos compuestos se presenta tanto en su forma cristalina como en solución. Sin embargo, en solución, el producto final posee una existencia transitoria. El estudio de las reacciones fotocromáticas de la salicilidenanilina (SA) y algunos de sus derivados ha demostrado que en estos compuestos ocurre la transferencia del protón en el estado excitado correspondiente al tautomerismo enol-keto, así como el reordenamiento estructural, el cual se manifiesta en la ruptura y formación del enlace de hidrógeno entre los átomos oxígeno y nitrógeno.⁵ En la Figura 2.7 se presentan los diferentes conformeros de posición involucrados en el proceso de ESIPT de SA.

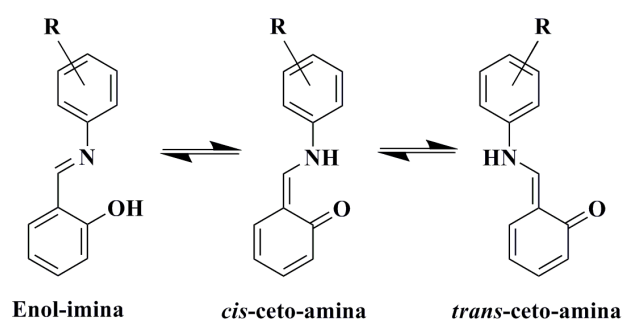


Figura 2.7. Serie de isómeros conformacionales de SA presentes en las reacciones fotocromáticas.

Gracias a estas interesantes propiedades fisicoquímicas las bases de Schiff son algunos de los compuestos más importantes, no sólo en la química orgánica, donde han sido ampliamente utilizadas como precursores de compuestos heterociclos complejos, sino también en la fotoquímica,^{3, 38-44} donde han sido objeto de estudio de un gran número de procesos fotoinducidos.

2.4 Antecedentes de la fotoquímica de las bases de Schiff

Las bases de Schiff que presentan un enlace de hidrógeno intramolecular representan un grupo especial de sistemas moleculares en los cuales ocurren dos fenómenos interesantes: la transferencia intramolecular de un protón en el estado excitado y el fotocromismo. Debido a que la salicilidenanilina presenta ambos procesos fotoquímicos, este compuesto ha sido

ampliamente estudiado tanto en el estado basal como en el estado excitado por medio de diversas técnicas espectroscópicas y computacionales.

El mecanismo general del proceso fotocromático de la SA y algunas bases de Schiff similares se describe en detalle a continuación:^{4-6, 33, 45-60} La forma enol en el estado basal es excitada al primer singulete excitado desde el cual el protón hidroxílico es rápidamente transferido al átomo de nitrógeno imínico. La geometría resultante corresponde al tautómero *cis*-keto fluorescente (también es un estado ($\pi-\pi^*$)) el cual puede relajarse hacia el estado basal del isómero *trans*-keto (tautómero fotocromático). Como el decaimiento del estado excitado de la forma enol es ultrarrápido, el espectro de emisión del estado estacionario es dominado por el tautómero *cis*-keto el cual presenta un tiempo de vida superior a los diez picosegundos^{4-6, 45-47, 49-54, 58-61} (Figura 2.8).

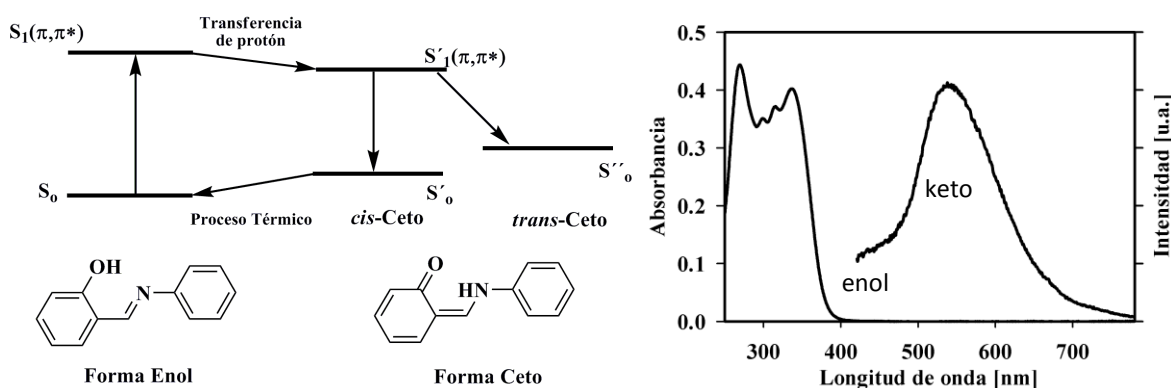


Figura 2.8. Diagrama de correlación de energía de los procesos foto- y termocrómico y espectro de absorción-emisión estático de SA.

En las últimas décadas el desarrollo de las técnicas ultrarrápidas ha permitido la observación directa de la dinámica de la transferencia del protón en un gran número de sistemas moleculares.⁶²⁻⁷⁶ Gracias a estas técnicas varios detalles de la fotoquímica de las bases de Schiff han sido elucidados en los últimos años. En el 2005 el grupo de Ziólek realizó un estudio con resolución temporal de la fotoquímica de la SA por medio de la técnica de absorción transitoria,⁵ donde se escogieron como sistemas de estudio la salicilidenanilina, la salicilaldehído-azina (SAA) y la *N,N*-bis(saliciliden)-*p*-fenilidendiamina (BSP) (Figura 2.9). Los resultados obtenidos mostraron que las señales de absorción transitoria y de emisión estimulada asignadas a la forma *cis*-keto aparecen en el intervalo de su resolución temporal de

50 fs. Los valores de decaimiento de 6.8 ± 1.1 ps en solución de acetonitrilo son congruentes con estudios previos citados en la literatura^{4, 53-54, 56-57, 61} (absorción para $\lambda < 530$ nm y emisión estimulada para $\lambda > 530$ nm).

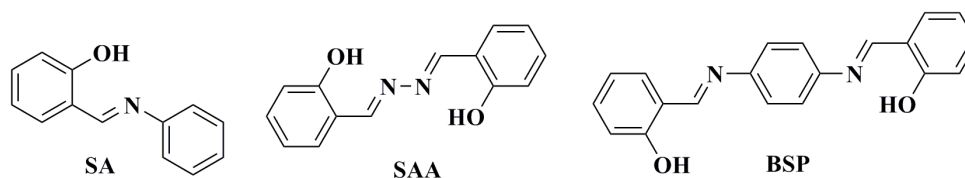


Figura 2.9. Estructuras de los compuestos SA, SAA y BSP.

Por otro lado, por medio de metodologías *ab initio* y de dinámica molecular se han realizado estudios teóricos de la SA y algunos de sus análogos. Sin embargo, los resultados obtenidos para algunas bases de Schiff pertenecientes a la misma familia de SA han mostrado marcadas diferencias especialmente en el mecanismo de reacción por el cual transcurre la ESIPT. El estudio teórico del proceso de ESIPT en SA realizado por Zgierski y Grabowska,⁷⁷ predijo la existencia de una barrera de energía y que el estado enol ($\pi-\pi^*$) corresponde a un mínimo local en la superficie de energía. Por medio del nivel de teoría CIS/6-31G(d), la energía de activación calculada fue 7.2 kcal/mol, mientras que para la misma geometría del estado de transición utilizando la metodología TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) se calculó una barrera energética mucho menor de 3.2 kcal/mol. Los cálculos también establecieron un marcado efecto isotópico en las velocidades de reacción, donde la sustitución del átomo de hidrógeno hidroxílico por deuterio disminuye la velocidad de reacción aproximadamente cuatro veces (30 fs para el hidrógeno y 115 fs para deuterio).

Posteriormente, Gelabert y colaboradores,²⁴ utilizando cálculos a un nivel de teoría HF y DFT para el estado electrónico basal (S_0) y las metodologías CIS y TD-DFT combinados con simulaciones de dinámica cuántica molecular para el estado excitado de la saliciliden metilamina (SMA), determinaron que el perfil energético a través de la coordenada de reacción de esta molécula no involucra una barrera energética y de esta manera, concluyeron que no existe un mínimo local en la geometría de forma enol en el primer estado electrónicamente excitado. Los resultados obtenidos en el estudio del efecto isotópico por medio de cálculos de dinámica cuántica molecular predijeron valores para la velocidad de reacción menores que los valores calculados por Zgierski y Grabowska (11 fs para el hidrógeno y 25 fs para deuterio).

En 2007, estudios realizados por Rodríguez-Córdoba et al⁷⁸ en las bases de Schiff SA y SN, utilizando la técnica de fluorescencia con resolución de femtosegundos, demostraron que la transferencia de protón ocurre en el primer estado excitado de la forma enol hacia la forma cis-keto en una escala de tiempo cercana a los 50 fs, y que dicho proceso ocurre sin una barrera de energía. Estos resultados fueron obtenidos por medio del análisis de la rápida evolución espectral, la falta de efecto isotópico en el mecanismo de ESIPT y al seguimiento de la forma enol en S_1 con diferentes cantidades de energía vibracional.

Posteriormente a este último trabajo, Ortiz-Sánchez et al⁷⁹ realizaron el estudio teórico de ESIPT en SA utilizando las metodologías DFT y TDDFT para S_0 y S_1 , respectivamente. Los resultados predijeron que la transferencia de protón en el primer estado excitado ocurre a través de una superficie potencial sin una barrera debido a la ausencia de un mínimo local de la forma enol. Adicionalmente, estudios de dinámica molecular mostraron que la transferencia de protón ocurre en un tiempo de 49.6 fs, resultado que concuerda completamente con los resultados experimentales.

En 2013, Spörkel et al⁸⁰ hicieron uso de TD-DFT, OM2/MRCI y dinámica molecular *surface-hopping* en la SA, sus resultados arrojaron que el tautómero más estable en S_1 es el *cis*-enol, que la ESIPT se completa en decenas de femtosegundos, suprimiendo la isomerización alrededor del doble enlace C=N en la región enol. Después de la transferencia el tautómero cis-keto decae de forma eficiente al estado fundamental a través de conversión interna debido a la isomerización alrededor del enlace simple C-C.

En 2015, Germino et al,⁸¹ utilizaron la técnica de espectroscopia de emisión resuelta en el tiempo, demostraron que para la base de Schiff sal-5Cl-py, la ESIPT, se ve afectada por la naturaleza del disolvente; donde en disolventes apolares (DMSO), observaron dos bandas de emisión centradas a 425 y 545 nm correspondientes a la forma enol y keto en el estado S_1 , respectivamente, demostrando que en S_1 hay un balance entre los tautómeros. Por el contrario, en disolventes polares (MeOH) solo la forma enol emite fluorescencia, y es posible que se inhiba la ESIPT.

Estudios recientes realizados por Zhao et al.⁸² en la SMA, con el nivel de teoría CASSCF(14,12)/6-31G**, y dinámica molecular *surface-hopping* predijeron 5 intersecciones cónicas en el primer estado excitado, 4 en la región enol y 1 en la región keto. También predijeron una barrera de energía de 2.2 eV para la a ESIPT. Este resultados contradice lo obtenido por Gelabert et al.²⁴ Para la rotación alrededor del enlace C-N, la barrera de energía es tan solo de 0.2 eV. El mecanismo dominante en la desactivación del primer estado excitado

es la conversión interna debido a la rotación alrededor del enlace C-N. El tiempo promedio que le toma al sistema en decaer al estado S_0 es aproximadamente 540 fs.

En 2017, la investigación llevada a cabo por Vivas et al.⁸³ en Sal-3,4-benzophen, utilizando técnicas de fluorescencia resulta en el tiempo y TD-DFT, reveló que tras la excitación a 390 nm de la forma *cis*-enol, le toma 150 fs convertirse en la forma *cis*-keto caliente gracias a la ESIPT. Posteriormente, la forma *cis*-keto caliente se convierte en la forma *cis*-keto de menor energía en un tiempo característico de 600 fs. Adicionalmente, estos resultados predijeron un tiempo de decaimiento bastante grande debido a un proceso de isomerización *cis-trans* y a que el sistema realiza cruce entre sistemas

En resumen, tenemos:

1. El estudio de la ESIPT, en la SA, tanto a nivel experimental como teórico, ha establecido un límite de 50 fs para la ESIPT y que se lleva a cabo sin barrera de energía, demostrando que los métodos teóricos pueden ser bastante precisos en comparación con los experimentales.
2. Mediante dinámica molecular se ha determinado que, para la SA, no hay isomerización en la forma enol, alrededor del doble enlace C=N.
3. Estudios experimentales para algunos derivados de la SA (sal-5Cl-py), muestran que, la naturaleza del solvente afecta la ESIPT, y posiblemente inhibiéndose esta en solventes Polares.
4. A nivel teórico en la SMA la ESIPT se lleva a cabo, pero hay discrepancia en el tiempo obtenido para el proceso y el mecanismo por el cual se da, para los diferentes niveles de teoría utilizados.
5. Los cálculos teóricos muestran que el decaimiento de la forma enol y keto en el estado S_1 , puede ocurrir a través de conversión interna que conduce a una intersección cónica S_1-S_0 . Adicionalmente la forma keto puede decaer por medio de photoisomerización trans-keto.

Con base en lo expuesto en este capítulo acerca de la fotoquímica de las bases de Schiff, esta tesis de maestría se enfocará tanto en el estudio de la dinámica como en la elucidación del mecanismo del proceso de transferencia de protón en el estado excitado de dos bases de Schiff por medio de cálculos estáticos y simulaciones de dinámica molecular; ya que esta última técnica ha demostrado que puede revelar información más detallada sobre los mecanismo de desactivación y como compiten entre ellos.

Los compuestos seleccionados como objeto de estudio fueron la saliciliden-1-antrilamina (1-AntSA) y saliciliden-2-antrilamina (2-AntSA). En la Figura 2.10 se presentan sus estructuras químicas.

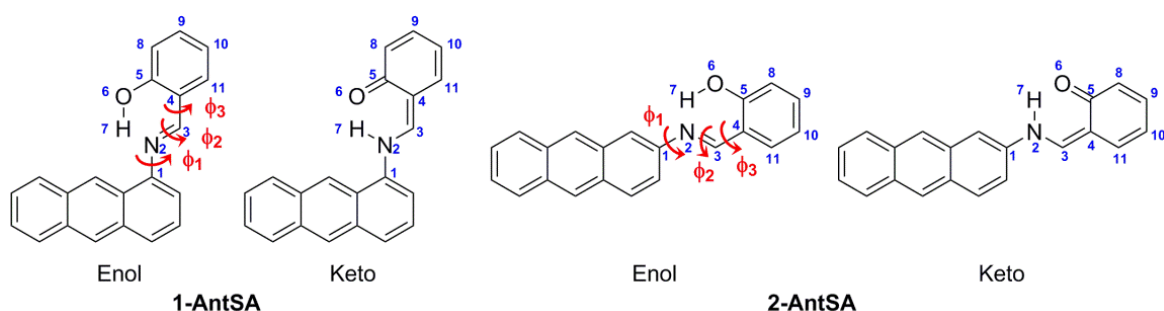


Figura 2.10. Estructuras moleculares y parámetros geométricos relevantes de las bases de Schiff objeto de estudio.

2.5 Descripción mecano-cuántica de la materia

Para entender las propiedades de un material el punto de partida es su composición. Todos los materiales están formados o compuestos por una colección de núcleos y electrones que fluctúan alrededor de estos, donde cada una de esas partículas interactuar con las otras. Cada partícula obedece a características diferentes y pueden ser afectadas por campos externos. Los electrones y los núcleos son objetos cuánticos por lo tanto para entender las propiedades e interacciones en los materiales debemos utilizar la mecánica cuántica.

En el marco de la mecánica cuántica el estado de un sistema es representado por una función de onda, la cual depende de las coordenadas espaciales de las diferentes partículas y del tiempo, Ψ , y contiene toda la información del sistema.⁸⁴ Por ende, necesitamos determinar esta función y para ello, debemos resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo no relativista (TDSE) que, en una forma general se expresa de la siguiente forma:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(r,t) \quad (2.1)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano no relativista del sistema.

En la práctica, la ecuación de Schrödinger es difícil de resolver de forma analítica y la solución numérica tampoco es sencilla, salvo para algunos sistemas sencillos como el átomo de hidrógeno. Por lo tanto se hace necesario introducir algunas aproximaciones que, permitan obtener resultados significativos. La primera de estas aproximaciones se da cuando la energía potencial en el hamiltoniano no depende del tiempo: Esta aproximación conduce a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (TISE, *Time-Independent Schrödinger Equation*), cuya solución corresponde a estados estacionarios del sistema. Con esta aproximación la función de onda en la ecuación 2.1, se puede separar como el producto de una función espacial y otra temporal: $\Psi(r,t) = \psi(r)f(t)$. Donde cada una de esas funciones obedece a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} E f(t) \quad (2.2)$$

$$\hat{H}\psi(r) = E \psi(r) \quad (2.3)$$

donde E, es la energía total del sistema.

Para una molécula el hamiltoniano de la ecuación (2.3), toma la forma (en unidades atómicas):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{1}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2.4)$$

Resolver la ecuación (2.6) de forma exacta, utilizando el hamiltoniano molecular (2.4), es imposible salvo para sistemas pequeños. Como es evidente el movimiento de las partículas esta acoplado, es decir, no se mueven de forma independiente, lo que convierte a la ecuación de Schrödinger en un problema muy difícil de resolver. Por lo tanto, para poder simplificar el problema se hace necesario introducir la aproximación de Born-Oppenhemier⁸⁵⁻⁸⁹ o aproximación adiabática. Esta aproximación se fundamenta en lo siguiente:

Los núcleos atómicos tienen una masa relativamente grande cuando se comparan con la masa de los electrones, esta diferencia de masa hace que los electrones se muevan más rápido que

los núcleos, permitiéndoles ajustarse de forma instantánea al movimiento nuclear, por lo tanto, se puede considerar que los núcleos están fijos y los electrones se mueven en el campo estacionario que generan los núcleos. Esta observación permite tratar el movimiento electrónico y nuclear por separado, y por lo tanto la energía cinética nuclear puede ser despreciada en primera aproximación y el término de repulsión nuclear se considera constante.

Con base en estas condiciones, la función de onda completa para un estado estacionario se puede factorizar como el producto de una función eléctrica y otra nuclear, así:

$$\psi(r, R) = \Phi_e(r; R)\mathcal{E}(R) \quad (2.5)$$

donde cada función se puede obtener resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$\hat{H}_e \Phi_e(r; R) = E_e \Phi_e(r; R) \quad (2.6)$$

$$\hat{H}_n \mathcal{E}(R) = E \mathcal{E}(R) \quad (2.7)$$

donde,

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{1}{|r_i - R_A|} \quad (2.8)$$

y

$$\hat{H}_n = \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} + E_e \quad (2.9)$$

son el hamiltoniano electrónico y nuclear, respectivamente. La función de onda electrónica depende explícitamente de la coordenada de los electrones, pero paramétricamente de la coordenada nuclear debido al término de atracción electrón – núcleo.

En el hamiltoniano electrónico (ecuación 2.8) el primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo término es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, y el último término es la energía potencial de la atracción entre los electrones y los núcleos.

2.6 Resolviendo la ecuación electrónica

La ecuación de Schrödinger electrónica continúa siendo irresoluble de forma exacta para sistemas de más de un electrón debido al término de repulsión interelectrónica, por lo que solo podemos obtener soluciones aproximadas al problema electrónico. Una aproximación a la solución electrónica es la de Hartree-Fock (HF),^{85, 89} uno de los primeros y más importantes métodos para resolver la ecuación electrónica de Schrödinger. La principal idea detrás de esta aproximación es:

Tratar los electrones uno por uno moviéndose en el campo promedio generado por todos los otros electrones.

Puesto que los electrones son partículas indistinguibles, la función de onda del estado basal y en general de cualquier estado de un sistema polielectrónico, debe ser antisimétrica al intercambio de los electrones del sistema; si las coordenadas un par de electrones fuesen las mismas, la función de onda del sistema se anularía. El requerimiento de antisimetría de la función de onda, conduce al principio de exclusión de Pauli.^{87, 89} La mejor forma de obtener una función de onda antisimétrica, es expresarla mediante un determinante de Slater.^{87-88, 90}

Para moléculas, las funciones de onda monoeléctricas son orbitales moleculares, los cuales dependen de la coordenada espacial y del spin. Los orbitales moleculares que proporcionan la mejor función de onda se puede obtener haciendo uso del principio variacional, sujeto a la restricción de ortonormalidad de los mismos.

La aplicación del principio variacional da lugar al conjunto de ecuaciones integro-diferenciales denominadas ecuación de Hartree-Fock. Debido a que las soluciones de estas ecuaciones dependen de las funciones que se desea obtener, la resolución de las mismas se lleva a cabo utilizando un método iterativo denominado método de campo autoconsistente, (SCF, *Self-Consistent Field*) y da como resultado un conjunto de orbitales moleculares y energías orbitales. En la práctica, cada uno de los orbitales moleculares se expresa como una combinación lineal de funciones conocidas, denominadas funciones de bases. Estas son funciones monoeléctricas, las cuales generalmente se encuentran centradas en los núcleos atómicos. Convencionalmente se las llama orbitales atómicos, de ahí que la aproximación se denomine Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO). Con esta aproximación los orbitales moleculares pueden escribirse de la siguiente forma:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2.10)$$

los coeficientes $c_{\mu i}$ son los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares y $\{\phi_{\mu}\}$ es el conjunto de funciones de base normalizadas.

Las funciones de bases que se utilizan actualmente en los cálculos computacionales son construidas como una combinación lineal de funciones primitivas, llamadas funciones contraídas y tiene la forma:

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.11)$$

donde $d_{\mu p}$ son coeficientes de expansión.

Finalmente un orbital molecular tendría la siguiente forma:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.12)$$

Las funciones de base que más se utilizan en los cálculos computacionales, en sistemas moleculares, son los orbitales tipos gaussianos (GTO), los cuales tienen la siguiente forma:

$$g = N(x - x_A)^n (y - y_A)^m (z - z_A)^l e^{-\alpha(r - R_A)} \quad (2.13)$$

donde N es una constante de normalización.

Una de las limitaciones de los cálculos de HF es que no incluyen correlación electrónica, y por lo tanto, no se incluye de forma explícita la interacción electrón-electrón. La correlación electrónica es muy importante para tratar el estados excitados, procesos donde se rompen y forman enlaces, donde hay transferencia de carga y donde hay cambios notables de la distribución de carga cuando se pasa del estado basal al estado excitado.

A pesar de no incluir interacción electrón-electro de forma explícita, la aproximación HF es usada como punto de partida para métodos más elaborados que intentan añadir correlación. Algunos de estos métodos son: la configuración de interacciones (CI), campo autoconsistente

multiconfiguracional, MCSCF (Multi-Configurational Self-Consistent Field), teoría de perturbaciones Møller-Plesset (MP n , donde n es el orden de la corrección), el enlace de valencia generalizado (GVB) y teoría de clusters acoplados (CC). La ventaja de estos métodos es que eventualmente convergen en la solución exacta una vez que todas las aproximaciones se hacen suficientemente pequeñas en magnitud. La principal desventaja de todos es que demandan una gran cantidad de recursos computacionales (tiempo de CPU, memoria y espacio en disco duro).

Adicional a los métodos anterior, otra forma de incluir correlación electrónica es utilizar los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, Density Functional Theory (DFT), de la que hablaremos en forma general más adelante, y que tienen la gran ventaja de tener un costo computacional mucho menor que los mencionados en el párrafo anterior.

2.7 Generalidades de la teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) está enfocada en el cálculo de la energía y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado basal ρ_0 . Desde la publicación de los teoremas de Hohenberg y Kohn, hace aproximadamente cuatro décadas atrás, el uso de DFT se ha incrementado de manera exponencial, y hoy en día, se pueden encontrar un gran número de publicaciones donde se ha puesto a prueba esta teoría. De esta manera, DFT se ha convertido en una alternativa y complemento de los métodos mecánico cuánticos *ab-initio*.

Las principales bases de DFT se pueden encontrar en varios artículos y libros especializados en el tema,⁹¹⁻⁹⁴ por esta razón, en esta sección describiremos de manera general la teoría DFT. Nos limitaremos a un sistema de N electrones con hamiltoniano (2.8)

El punto de partida de la teoría del funcional de la densidad es el teorema de Hohenberg y Kohn (HK),⁹⁵ el cual establece que la energía electrónica del estado basal es un funcional de la densidad electrónica. Por lo tanto, la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 determina el potencial externo $v(r)$, salvo en una constante aditiva que simplemente afecta al nivel cero de energía. A partir de este teorema, y teniendo en cuenta el principio variacional $E_v[\rho] \geq E_v[\rho_0]$, para un $v(r)$ dado se puede definir el siguiente funcional de energía:

$$E_0 = E_v[\rho_0] \equiv \int v(r)\rho_0(r) dr + F[\rho_0] \quad (2.14)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$, definido como $F[\rho_0] \equiv T[\rho_0] + U[\rho_0]$, es independiente del potencial externo.

Considerando un sistema de referencia ficticio de N electrones (denotado mediante el subíndice s y llamado a menudo sistema no interactuante) y realizando las aproximaciones del método de Kohn–Sham para el funcional $F[\rho_0]$, este funcional se puede escribir como:

$$F[\rho] \equiv T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.15)$$

donde por conveniencia, el subíndice cero de ρ lo omitimos en ésta y en las siguientes ecuaciones. $T_s[\rho]$ es la energía cinética del sistema no interactuante con densidad ρ , el segundo término de la ecuación 2.15 es la expresión clásica de la energía de repulsión electrostática y el término $E_{ci}[\rho]$ se denomina como el funcional de la energía de correlación e intercambio. Kohn–Sham postularon un conjunto de ecuaciones de electrones no interactuantes descritas por funciones de onda monoeléctricas, con lo cual, el funcional $E_v[\rho]$ puede ser transformado en un nuevo conjunto de ecuaciones autoconsistentes denominadas las ecuaciones de Kohn–Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(r_1) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{ci}(r) \right] \theta_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(r) \quad (2.16)$$

con

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\theta_i^{KS}|^2 \quad y \quad v_{ci}(r) = \frac{\partial E_{ci}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.17)$$

donde ε_i^{KS} y θ_i^{KS} son las energías y los orbitales de Kohn–Sham, respectivamente. La ecuación 2.16 difiere de la ecuación de Hartree–Fock solamente en el término del potencial de correlación e intercambio $v_{ci}(r)$ y debe resolverse de manera autoconsistente con una aproximación adecuada para $E_{ci}[\rho(r)]$. De esta manera, podemos obtener la energía del estado basal a partir de ρ sí podemos obtener los orbitales de KS y sí conocemos el funcional $E_{ci}[\rho(r)]$ utilizando la siguiente ecuación:

$$E_0 = - \int v_{ci}(r)\rho(r) dr - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \theta_i^{KS}(r) | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS}(r) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.18)$$

Como el funcional de energía de correlación e intercambio es desconocido, se necesita una muy buena aproximación de la $E_{ci}[\rho(r)]$ para poder obtener buenos resultados. Debido a esto, durante las últimas décadas, la elaboración de nuevos funcionales ha sido un área de extensas investigaciones. Las primeras generaciones de funcionales de la densidad fueron basadas en la aproximación densidad local (LDA) y la aproximación densidad de espín local (LSDA). Sin embargo, en la actualidad, se utilizan los funcionales del gradiente corregido e híbridos. Los primeros incluyen el gradiente de la densidad mientras que los funcionales híbridos contienen una parte de intercambio tipo DFT y una parte de intercambio tipo Hartree–Fock. Pese a que los funcionales del gradiente corregido e híbridos usualmente dan buenos resultados para las propiedades moleculares, las formas actualmente disponibles de estos funcionales son conocidas por tener algunos errores sistemáticos.

2.8 Generalidades de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD–DFT)

En la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo se extienden las ideas básicas de la teoría del funcional de la densidad del estado basal (DFT) para el tratamiento de las excitaciones y algunos fenómenos dependientes del tiempo más generales. Consideremos inicialmente la ecuación de Schrödinger electrónica dependiente del tiempo 2.19,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H}(r, t)\Psi(r, t) \quad (2.19)$$

donde el Hamiltoniano puede escribirse de la siguiente forma:

$$\hat{H}(r, t) = \hat{T}(r) + \hat{V}_{el-el}(r) + \hat{V}_{el-nuc}(r) + \hat{V}(t) \quad (2.20)$$

En esta ecuación, $\hat{T}(r)$, $\hat{V}_{el-el}(r)$ y $\hat{V}_{el-nuc}(r)$ corresponden al operador de energía potencial, al operador de la repulsión electrón–electrón y al operador de la atracción electrón–núcleo, respectivamente. $\hat{V}(t)$ es el potencial externo dependiente del tiempo (por ejemplo, el campo eléctrico dependiente del tiempo). El Hamiltoniano de la ecuación 2.20 es completamente

general y describe un gran número de situaciones físicas y químicas, incluyendo la interacción radiación–materia.

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo inicia con el teorema de Runge–Gross,⁹⁶ el cual es análogo al teorema de Hohenberg–Kohn para el sistema dependiente del tiempo. Este teorema establece que, bajo ciertas condiciones y para un estado inicial dado, existe una asignación directa entre la densidad de carga dependiente del tiempo y el potencial externo dependiente del tiempo, y por lo tanto, el potencial y la función de onda son funcionales de la densidad. En analogía con la teoría independiente del tiempo, donde se definió un funcional de la energía $E[\rho]$, en este caso se define la integral de acción mecanocuántica, la cual es un funcional de la densidad

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi[\rho](t) \rangle \quad (2.21)$$

Consecuentemente, la densidad electrónica exacta $\rho(r, t)$, puede ser obtenida a partir de la ecuación de Euler

$$\frac{\partial A[\rho]}{\partial \rho(r, t)} = 0 \quad (2.22)$$

cuando se consideran las condiciones de frontera apropiadas. Además, por medio de la Ecuación 2.20, la integral de acción puede dividirse en dos partes, una parte que es universal y en una parte que depende del potencial aplicado $\nu(r, t) = V_{el-nuc}(r) + V(r, t)$.

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \rho(r, t) \nu(r, t) \quad (2.23)$$

El funcional universal $B[\rho]$ es independiente del potencial $\nu(r, t)$ y se define como:

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](r, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(r) - \hat{V}_{el-el}(r) \right| \Psi[\rho](r, t) \rangle \quad (2.24)$$

En resumen, la variación de la integral de acción respecto a la densidad de acuerdo con la Ecuación 2.22 es una prescripción de que tan exacta puede ser obtenida la densidad.

Análogamente a la derivación de las ecuaciones de Kohn–Sham dependientes del tiempo, en este caso se asume la existencia de un sistema de referencia no interactuante dependiente del tiempo con un potencial externo de una partícula $v_s(r, t)$, en el cual la densidad electrónica $\rho_s(r, t)$ es igual a la densidad electrónica exacta $\rho(r, t)$ del sistema interactuante real. El teorema de Runge–Gross establece que, en general, la integral de acción $A[\rho]$ no posee un mínimo pero sí un punto estacionario en la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Por consiguiente, la densidad dependiente del tiempo exacta puede ser obtenida aplicando el principio de acción estacionario (Ecuación 2.22) y realizando las aproximaciones del método de Kohn–Sham dependiente del tiempo. De esta manera, el funcional $A[\rho]$ puede reescribir como:

$$A[\rho] = B_s[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \rho(r, t) v(r, t) - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r, t)\rho(r', t)}{|r - r'|} - A_{ci}[\rho] \quad (2.25)$$

donde $A_{ci}[\rho]$ es el funcional de acción de correlación e intercambio y está definido como:

$$A_{ci}[\rho] = B_s[\rho] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r, t)\rho(r', t)}{|r - r'|} \quad (2.26)$$

Ahora, reemplazando la ecuación 2.26 en el principio de acción estacionario correspondiente a la ecuación de Euler (Ecuación 2.21), se obtiene una expresión para el potencial de una sola partícula dependiente del tiempo:

$$v_s(r, t) = v(r, t) + \int d^3r' \frac{\rho(r, t)\rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\partial A_{ci}[\rho]}{\partial \rho(r, t)} \quad (2.27)$$

Finalmente, sustituyendo esta ecuación en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r, t) \right] \phi_i(r, t) \quad (2.29)$$

obtenemos las ecuaciones de Kohn–Sham dependientes del tiempo como

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(r, t) + \int d^3r' \frac{\rho(r, t)\rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\partial A_{ci}[\rho]}{\partial \rho(r, t)} \right] \phi_i(r, t) \quad (2.29)$$

o de manera simplificada

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \hat{F}^{KX} \phi_i(r, t) \quad (2.30)$$

La densidad del sistema interactuante se obtiene a partir de los orbitales de Kohn–Sham dependientes del tiempo

$$\rho(r, t) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r, t)|^2 \quad (2.31)$$

La ecuación 2.22 es la ecuación dependiente del tiempo de Kohn–Sham, la cual permite, a partir de un conjunto inicial de orbitales $\phi_i(r, t_0)$, determinar la evolución de la densidad y consecuentemente todos los observables físicos. Es importante mencionar que la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo ha probado ser una herramienta muy importante en el estudio de los estados excitados de diferentes sistemas a pesar de que predice errores de aproximadamente 0.2 eV en los cálculos de las energías de transición.

2.9 Tratamiento del disolvente

La gran mayoría de los procesos físicos y químicos que suceden en la naturaleza tienen lugar en soluciones y muchas de las propiedades moleculares exhiben en mayor o menor medida una dependencia de la naturaleza del disolvente. Cuando se estudian sistemas moleculares de transferencia de carga se hace necesario considerar las interacciones del sistema con el disolvente, puesto que la polaridad del mismo tiende a afectar los procesos fotofísicos y fotoquímicos de este tipo de sistema. Una de los métodos más ampliamente usados para estudiar moléculas en solución es el modelo del continuo polarizable (PCM *Polarizable Continuum Model*)^{84, 97-98}, Con este modelos en vez de describir explícitamente las moléculas del disolvente se emplea un medio dieléctrico continuo para representar las moléculas del disolvente. El medio dieléctrico es caracterizado por su constante dieléctrica y el valor se puede tomar de los datos experimentales. El soluto se localiza en una cavidad molecular obtenida en términos de esferas entrelazadas localizadas alrededor de cada átomo del soluto. Dentro dicha la cavidad, el campo de reacción se describe utilizando unas cargas aparentes (cargas de solvatación) que se extienden sobre la superficie de la cavidad de modo que reproducen el potencial electrostático debido a la polarización del dieléctrico.

2.10 Dinámica molecular

El método de dinámica molecular es una simulación determinista, cuya esencia es resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para los átomos que constituyen el sistema molecular. Si se supone que los átomos interactúan de acuerdo con la mecánica molecular, la simulación MD se conoce como clásica y no incluye cálculos de estructura electrónica. Para incluir cálculos de estructura electrónica en una simulación debemos utilizar dinámicas moleculares *Ab Initio* (AIMD). Existen varios esquemas de dinámica molecular AIMD, y en ese trabajo hicimos uso de la Dinámica Molecular Born-Oppenheimer (BOMD), la cual se basa en la separación de los grados de libertad electrónicos y nucleares. Esta separación permite determinar la evolución temporal de los núcleos sobre una superficie de energía potencial $E(R_I)$. Para una completa derivación de BOMD, el lector puede consultar a Marx y Hutter⁹⁹ Las ecuaciones que gobiernan la BOMD son:

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I \min\{\langle \psi_e | \hat{H}_e | \psi_e \rangle\} - \nabla_I V_{nn} \quad (2.32)$$

$$\hat{H} \psi_e = E \psi_e \quad (2.33)$$

La ecuación 2.32 se resuelve de forma numérica utilizando algún algoritmo de integración. Para el presente trabajo se utilizó el algoritmo velocity-Verlet, donde las posiciones y velocidades para el i -ésimo átomo a un tiempo $t + \delta t$ se calculan por medio de las siguientes ecuaciones:

$$R_I(t + \delta t) = R_I(t) + v_I(t) \delta t + \frac{1}{2} \frac{F_I(t)}{M_I} \delta t^2 \quad (2.34)$$

$$v_I(t + \delta t) = v_I(t) + \frac{1}{2} \frac{F_I(t) + F_I(t + \delta t)}{M_I} \delta t \quad (2.35)$$

3 Metodología

Las propiedades electrónicas del estado fundamental y excitado se calcularon mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) respectivamente. Para el estado basal se utilizó el funcional B3LYP, el cual mezcla el funcional de Lyp, Yang y Parr para la correlación y el funcional de tres parámetros de Becke's para el intercambio.¹⁰⁰⁻¹⁰¹ Para los cálculos estáticos del estado excitado se utilizó el funcional CAM-B3LYP (Coulomb–attenuated hybrid exchange–correlation functional¹⁰²). Este funcional ha sido usado para estudiar diferentes procesos fotofísicos y fotoquímicos de moléculas similares y ha demostrado dar una mejor descripción del estado excitado que el B3LYP, debido al esquema de corrección de largo alcance.¹⁰³⁻¹⁰⁸

Para la simulación de dinámica molecular se utilizó el funcional ω X97X-D. Este funcional fue elegido porque es un funcional con separación de largo alcance que emplea 100% de intercambio de Hartree-Fock para interacción electrón electrón de largo alcance.

Para estudiar los efectos del disolvente sobre los procesos fotofísicos y fotoquímicos del estado fundamental y el estado excitado todos los cálculos se realizaron con el método PCM, usando disolventes de diferente naturaleza y constante dieléctrica: metanol (polar, $\epsilon=32.613$), ciclohexano (no polar, $\epsilon=2.0165$) y acetonitrilo (polar, $\epsilon=35.688$).

Los cálculos se realizaron con base en la siguiente metodología:

- a. Optimización de la geometría del estado basal con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p).
- b. Calculo de la energía de excitación vertical en cada solvente, considerando la geometría optimizada del estado fundamental con el nivel de teoría PCM/TD/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).
- c. Optimización de las geometrías del estado excitado con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP usando la base 6-311G(d,p) para los átomos de hidrógeno, mientras que la base 6-311+G(d,p) se utilizó para los atamos oxígeno, nitrógeno y carbono.

- d. Exploración de la superficie de energía S_1 para la transferencia del protón, con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP.
- e. Simulación de la dinámica molecular con el nivel de teoría BOMD/PCM/TD-DFT/ ω X97X-D. Debido a que el cálculo de trayectorias BOMD en estados excitados podría ser excesivamente exigente para un sistema tan grande como el nuestros, la base en la que se han expandido los orbitales de Kohn-Sham (KS) tiene que ser seleccionada de tal manera que el cálculo sea factible pero lo suficientemente preciso como para captar los cambios de la estructura electrónica que acompaña a la excitación electrónica y la consiguiente transferencia de protón. Por lo tanto, para el nitrógeno, el oxígeno y el hidrógeno que se transfiere se utilizó la base 6-311G+(d, p), para los átomos C₁, C₃, y C₄ se utilizó la base 6-31G(d,p). Para el resto de los átomos se eligió la base 3-21G. Estos cálculos fueron realizados en acetonitrilo. Las condiciones iniciales fueron elegidas de una trayectoria en el estado basal a 300K por 100 fs, 20 puntos aleatorios por confórmero, y a lo largo de la trayectoria fueron elegidos como condiciones iniciales para la dinámica en el estado excitado, es decir, se corrieron 20 trayectorias en el estado excitado para cada confórmero, el paso de tiempo para la integración de la ecuaciones de Newton fue 0.5 fs.

Todos los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian 09.¹⁰⁹

4 Resultados y discusión

4.1 Rotámeros y tautómeros. Propiedades del estado fundamental y análisis conformacional.

La exploración de la topología de S_0 , variando los ángulos diedros representados en la Figura 4.1, predijo catorce y quince mínimos para 1-AntSA y 2-AntSA, respectivamente. Las estructuras optimizadas del estado fundamental de los diferentes rotámeros y tautómeros en acetonitrilo se representan en la Figuras. 4.1 y 4.2. Se obtuvieron resultados similares en metanol y ciclohexano, (ver Figuras A.1-A.4 del anexo A).

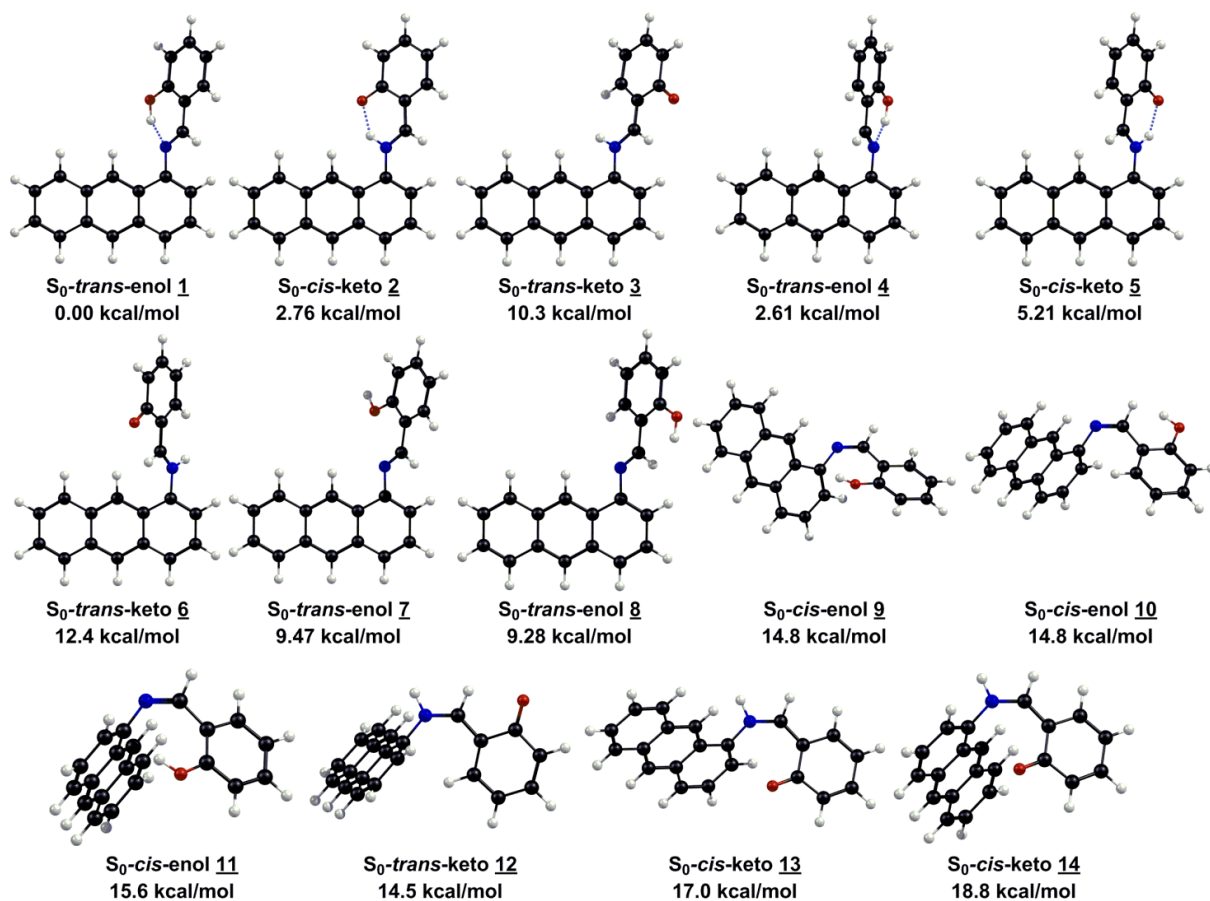


Figura 4.1. Geometrías optimizadas en el estado fundamental para los diferentes rotámeros y tautómeros de 1-AntSA en acetonitrilo calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p). Las energías relativas son referidas a la forma más estable S_0 -trans-enol 1.

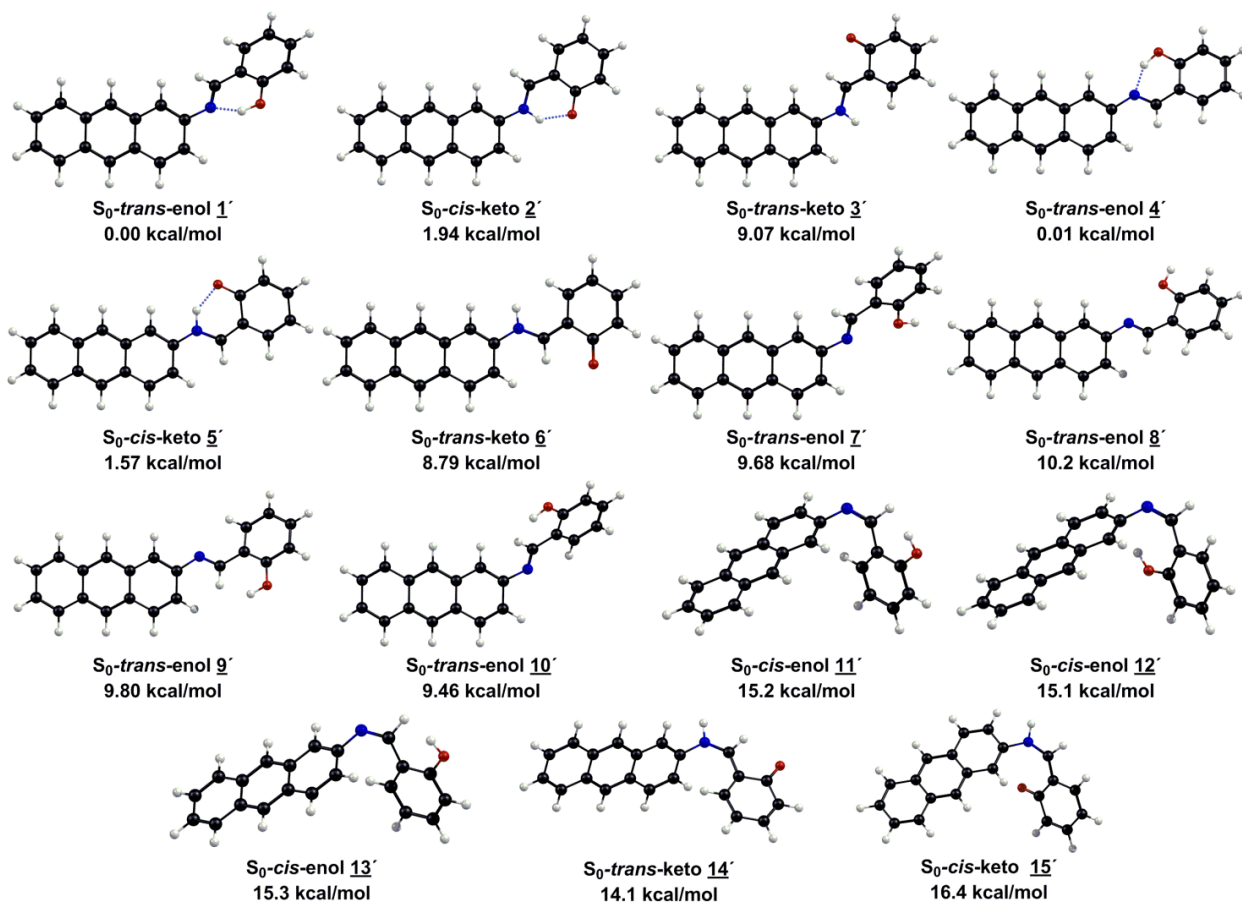


Figura 4.2. Geometrías optimizadas en el estado fundamental para los diferentes rotámeros y tautómeros de 2-AntSA en acetonitrilo calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p). Las energías relativas son referidas a la forma más estable S_0 -*trans*-enol 1'.

Las estructuras más estables en el estado S_0 corresponden a las formas *trans*-enol 1, 1', 4 y 4', donde el grupo formado por los átomos $N_2-C_3-C_4-C_5-O_6-H_7$ es casi plano, como resultado de la presencia del enlace de hidrógeno intramolecular (IMHB) entre el átomo de nitrógeno y el protón hidroxilo ($N_2 \cdots H_7$). La fuerza del IMHB se determinó calculando la diferencia de energía entre las formas optimizadas S_0 -*trans*-enol 1, 1', 4 y 4', y las correspondientes conformaciones abiertas (S_0 -*trans*-enol 7, 7', 8 y 8'), los cuales no pueden formar un enlace de hidrógeno intramolecular.¹¹⁰⁻¹¹⁷ Para 1-AntSA, la forma S_0 -*trans*-enol-4 posee una energía 2.61 (en ACN y MeOH) y 2.50 kcal/mol (en Cy) mayor que la forma S_0 -*trans*-enol 1. Para 2-AntSA, las formas *trans*-enol 1' y 4' son casi isoenergéticas, con una diferencia de energía de 0.01 kcal/mol en ACN, 0.02 kcal/mol en MeOH y 0.15 kcal/mol en Cy. Estas diferencias tan bajas en energía sugieren que los conformeros coexisten en equilibrio en el estado fundamental.

El proceso de transferencia de protón puede producirse independientemente en los conformeros *trans*-enol 1, 1', 4 y 4', y basados en las grandes diferencias energéticas predichas por los cálculos DFT entre los conformeros *trans*-enol y las estructuras estacionarias restantes, en los posteriores análisis sólo se considerarán estas estructuras y los correspondientes productos obtenidos por medio de las reacciones de transferencia de protón y de isomerización *cis*-*trans*. Los parámetros geométricos de interés y las energías relativas de las formas S_0 -*trans*-enol, S_0 -*cis*-keto, S_0 -*trans*-keto y los estados de transición se presentan en la Tabla 4.1. Estos resultados muestran que, en todos los disolventes seleccionados, la reacción de transferencia intramolecular de protón y de isomerización en el estado S_0 son procesos endoérgicos. Específicamente, para la 1-AntSA, los tautómeros S_0 -*cis*-keto-2 y -5 tienen un exceso de energía de aproximadamente 2.80 y 2.60 kcal/mol (en acetonitrilo y metanol) y 4.30 kcal/mol (en ciclohexano) en comparación con las formas precursoras más estables S_0 -*trans*-enol-1 y -4. Las diferencias de energía para los conformeros de 2-AntSA, S_0 -*cis*-keto 2' y 5', con respecto a las formas S_0 -*trans*-enol 1' y 4' son menores en comparación con 1-AntSA y corresponden aproximadamente a 1.90 y 1.60 kcal/mol en ACN y MeOH, y 3.70 y 3.30 kcal/mol en Cy. Por otro lado, las formas S_0 -*trans*-keto-3, 6, 3' y 6' corresponden a las estructuras menos estables debido a la pérdida del enlace de hidrógeno intramolecular al girar el grupo fenólico, con una energía relativa en el estado fundamental en el intervalo de 8.70 a 14.0 kcal/mol.

Tabla 4.1. Energías relativas, distancia del enlace intramolecular de hidrógeno, frecuencia correspondiente a la coordenada de reacción para el proceso de transferencia de protón (ω_R , cm^{-1}) y de isomerización *cis*-keto \rightarrow *trans* (ω_T , cm^{-1}), ángulos de torsión (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , en grados), barrera de energía para la ESIPT y ESIPT inversa (E_1 en kcal/mol) y barreras de energía para isomerización *cis*-*trans* (E_2 en kcal/mol).

Estructura	1-AntSA		
	Acetonitrilo	Metanol	Ciclohexano
S_0 - <i>trans</i> -enol <u>1</u>	RE: 0.00, IMHB: 1.73 ϕ_1 : -44.6, ϕ_2 : 175, ϕ_3 : -1.32 E_1 : 5.11	RE: 0.00, IMHB: 1.73 ϕ_1 : -44.6, ϕ_2 : 175, ϕ_3 : -1.34 E_1 : 5.12	RE: 0.00, IMHB: 1.74 ϕ_1 : -45.2, ϕ_2 : 175, ϕ_3 : -1.35 E_1 : 6.12
TS1 (enol \rightarrow keto) ^a	RE: 5.11, ω_R : 1165i ϕ_1 : -36.9, ϕ_2 : 175, ϕ_3 : -0.27	RE: 5.12, ω_R : 1163i ϕ_1 : -37.0, ϕ_2 : 175, ϕ_3 : -0.28	RE: 6.02, ω_R : 1098i ϕ_1 : -35.3, ϕ_2 : 176, ϕ_3 : 0.20
S_0 - <i>cis</i> -keto <u>2</u> ^a	RE: 2.76, IMHB: 1.72 ϕ_1 : -31.3, ϕ_2 : 176, ϕ_3 : 0.09 E_1 : 2.35, E_2 : 28.8	RE: 2.77, IMHB: 1.72 ϕ_1 : -31.3, ϕ_2 : 176, ϕ_3 : 0.09 E_1 : 2.34, E_2 : 28.8	RE: 4.27, IMHB: 1.69 ϕ_1 : -29.3, ϕ_2 : 177, ϕ_3 : 0.48 E_1 : 1.75, E_2 : 34.7
TS2 (<i>cis</i> -keto \rightarrow <i>trans</i> -keto) ^a	RE: 31.5, ω_T : 243i ϕ_1 : -46.4, ϕ_2 : 177, ϕ_3 : 86.7	RE: 31.6, ω_R : 243i ϕ_1 : -46.4, ϕ_2 : 177, ϕ_3 : 86.7	RE: 39.0, ω_T : 323i ϕ_1 : -104, ϕ_2 : -174, ϕ_3 : 88.1
S_0 - <i>trans</i> -keto <u>3</u> ^a	RE: 10.3 ϕ_1 : -36.1, ϕ_2 : 172, ϕ_3 : 176	RE: 10.3 ϕ_1 : -36.1, ϕ_2 : 172, ϕ_3 : 176	RE: 13.9 ϕ_1 : -30.4, ϕ_2 : 172, ϕ_3 : 177
S_0 - <i>trans</i> -enol <u>4</u>	RE: 0.00, IMHB: 1.72 ϕ_1 : -116, ϕ_2 : -180, ϕ_3 : 0.04 E_1 =5.00	RE: 0.00, IMHB: 1.72 ϕ_1 : -116, ϕ_2 : -180, ϕ_3 : 0.04 E_1 =5.11	RE: 0.00, IMHB: 1.74 ϕ_1 : -117, ϕ_2 : -180, ϕ_3 : 0.21 E_1 =5.11

TS3 (enol → keto) ^b	RE: 5.00, ω_R : 1170i ϕ_1 : -127, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -0.14	RE: 5.01, ω_R : 1169i ϕ_1 : -127, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -0.14	RE: 6.02, ω_R : 1087i ϕ_1 : -127, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -0.23
S ₀ -cis-keto <u>5</u> ^b	RE: 2.60, IMHB: 1.74 ϕ_1 : -128, ϕ_2 : 178, ϕ_3 : -0.37 E ₁ : 2.40, E ₂ : 26.3	RE: 2.57, IMHB: 1.74 ϕ_1 : -128, ϕ_2 : 178, ϕ_3 : -0.37 E ₁ : 2.40, E ₂ : 26.4	RE: 4.32, IMHB: 1.70 ϕ_1 : -128, ϕ_2 : 178, ϕ_3 : -0.61 E ₁ : 1.69, E ₂ : 31.8
TS4 (cis-keto → trans-keto) ^b	RE: 28.7, ω_T : 239i ϕ_1 : -45.2, ϕ_2 : 174, ϕ_3 : -89.1	RE: 28.8, ω_R : 239i ϕ_1 : -45.2, ϕ_2 : 174, ϕ_3 : -89.1	RE: 36.7, ω_T : 317i ϕ_1 : -48.9, ϕ_2 : 170, ϕ_3 : -88.9
S ₀ -trans-keto <u>6</u> ^b	RE: 9.79 ϕ_1 : -124, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -178	RE: 9.82 ϕ_1 : -124, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -178	RE: 13.6 ϕ_1 : -127, ϕ_2 : 178, ϕ_3 : -179
2-AntSA			
Estructura	Acetonitrilo	Metanol	Ciclohexano
S ₀ -trans-enol <u>1</u> ^c	RE: 0.00, IMHB: 1.72 ϕ_1 : 39.8, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : 0.33 E ₁ : 4.76	RE: 0.00, IMHB: 1.72 ϕ_1 : 39.8, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : 0.33 E ₁ : 4.79	RE: 0.00, IMHB: 1.74 ϕ_1 : 41.0, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : 0.58 E ₁ : 5.82
TS1' (enol → keto) ^c	RE: 4.78, ω_R : 1199i ϕ_1 : 28.0, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : -0.14	RE: 4.79, ω_R : 1198i ϕ_1 : 28.0, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : -0.14	RE: 5.82, ω_R : 1137i ϕ_1 : 27.8, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : -0.17
S ₀ -cis-keto <u>2</u> ^c	RE: 1.94, IMHB: 1.74 ϕ_1 : 17.0, ϕ_2 : -179, ϕ_3 : 0.05 E ₁ : 2.82, E ₂ : 28.8	RE: 1.96, IMHB: 1.74 ϕ_1 : 17.0, ϕ_2 : -179, ϕ_3 : 0.05 E ₁ : 2.83, E ₂ : 28.8	RE: 3.74, IMHB: 1.71 ϕ_1 : 15.4, ϕ_2 : -178, ϕ_3 : -0.05 E ₁ : 2.08, E ₂ : 35.8
TS2' (cis-keto → trans-keto) ^c	RE: 30.7, ω_T : 267i ϕ_1 : 36.2, ϕ_2 : -179, ϕ_3 : -86.7	RE: 30.8, ω_T : 267i ϕ_1 : 36.2, ϕ_2 : -179, ϕ_3 : -86.8	RE: 39.5, ω_T : 358i ϕ_1 : 41.4, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -87.0
S ₀ -trans-keto <u>3</u> ^c	RE: 9.07 ϕ_1 : 18.5, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : -178	RE: 9.10 ϕ_1 : 18.5, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : -178	RE: 12.8 ϕ_1 : 12.5, ϕ_2 : -177, ϕ_3 : -178
S ₀ -trans-enol <u>4</u> ^c	RE: 0.00, IMHB: 1.71 ϕ_1 : 159, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -0.19 E ₁ : 4.35	RE: 0.00, IMHB: 1.73 ϕ_1 : 159, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -0.19 E ₁ : 4.36	RE: 0.00, IMHB: 1.73 ϕ_1 : 158, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -0.31 E ₁ : 5.37
TS3' (enol → keto) ^d	RE: 4.35, ω_R : 1199i ϕ_1 : 180, ϕ_2 : -180, ϕ_3 : 0.00	RE: 4.36, ω_R : 1199i ϕ_1 : -180, ϕ_2 : -180, ϕ_3 : 0.00	RE: 5.36, ω_R : 1140i ϕ_1 : -173, ϕ_2 : -180, ϕ_3 : -0.02
S ₀ -cis-keto <u>5</u> ^d	RE: 1.56, IMHB: 1.73 ϕ_1 : 180, ϕ_2 : 180, ϕ_3 : 0.00 E ₁ : 2.80, E ₂ : 28.1	RE: 1.57, IMHB: 1.73 ϕ_1 : 180, ϕ_2 : -180, ϕ_3 : 0.00 E ₁ : 2.79, E ₂ : 28.2	RE: 3.34, IMHB: 1.70 ϕ_1 : -180, ϕ_2 : 180, ϕ_3 : 0.00 E ₁ : 2.03, E ₂ : 35.4
TS4' (cis-keto → trans-keto) ^d	RE: 29.7, ω_T : 276i ϕ_1 : 180, ϕ_2 : 179, ϕ_3 : -88.0	RE: 29.8, ω_T : 277i ϕ_1 : -180, ϕ_2 : -179, ϕ_3 : 87.9	RE: 38.8, ω_T : 371i ϕ_1 : -177, ϕ_2 : 178, ϕ_3 : -88.4
S ₀ -trans-keto <u>6</u> ^d	RE: 8.77 ϕ_1 : -180, ϕ_2 : 180, ϕ_3 : -180	RE: 8.80 ϕ_1 : -180, ϕ_2 : 180, ϕ_3 : -180	RE: 12.5 ϕ_1 : -180, ϕ_2 : 180, ϕ_3 : -180

Las energías relativas fueron calculadas para el mismo estado electrónico y el mismo solvente usando: ^a S₀-trans-enol 1, ^b S₀-trans-enol 4, ^c S₀-trans-enol 1' and ^d S₀-trans-enol 4' como referencia.

Las barreras de energía E₁ y E₂ fueron calculadas respecto al correspondiente estado de transición.

4.2 Cálculos del estado excitado

La Tabla 4.2 presenta los resultados de los cálculos del primer estado excitado singulete S₁ para los confórmeros S₀-trans-enol, S₀-cis-keto y S₀-trans-keto de ambos compuestos en los

tres disolventes. A partir de los coeficientes de excitación electrónica podemos concluir que los primeros estados excitados tienen su principal contribución desde el orbital molecular ocupado más alto HOMO (orbital DFT 78) hasta el orbital molecular desocupado más bajo LUMO (orbital DFT 79), y están clasificados como estados $\pi - \pi^*$. En la región Franck-Condon la transición $S_0 \rightarrow S_1$ tiene una fuerza de oscilador significativa con valores que van de 0.1892 (en metanol) a 0.4054 (en ciclohexano). Una inspección de los orbitales HOMO y LUMO no muestra cambios significativos en las isosuperficies cuando se varía la polaridad del disolvente. Las isosuperficies de los orbitales DFT de frontera de los compuestos modelo en acetonitrilo se presentan en las Figuras. 4.3 y 4.4 (los correspondientes orbitales de frontera calculados en metanol y ciclohexano se incluyen en las figuras A.8 – A.11 del anexo A).

Tabla 4.2 Energía de excitación (eV), fuerza de oscilador f , y mayores coeficientes de excitación para los conformeros S_0 -*trans*-enol, S_0 -*cis*-keto y S_0 -*trans*-keto de la 1-AntSA y la 2-AntSA en los diferentes solventes (A-C) calculados con el nivel de teoría PCM/TD/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Compuesto	1-AntSA					2-AntSA				
	Estado	Transición	Coeficiente	energía	f	Estado	Transición	Coeficiente	energía	f
A. Acetonitrilo										
S_0 - <i>trans</i> -enol <u>1</u> (<u>1'</u>) ^a	S ₁	78 → 79	0.68	3.28	0.3858	S ₁	78 → 79	0.67	3.35	0.1908
	S ₂	78 → 80	0.59	3.88	0.1338	S ₂	78 → 80	0.50	3.83	0.1037
	S ₃	78 → 81	0.47	3.99	0.0070	S ₃	77 → 79	0.56	3.93	1.0301
S_0 - <i>trans</i> -enol <u>4</u> (<u>4'</u>)	S ₁	78 → 79	0.69	3.36	0.2298	S ₁	78 → 79	0.67	3.34	0.3314
	S ₂	78 → 80	0.63	3.78	0.0206	S ₂	78 → 80	0.59	3.71	0.3335
	S ₃	78 → 81	0.52	3.99	0.0124	S ₃	77 → 79	0.61	3.92	0.8864
S_0 - <i>cis</i> -keto <u>2</u> (<u>2'</u>)	S ₁	78 → 79	0.64	3.05	0.5380	S ₁	78 → 79	0.61	3.03	0.6762
	S ₂	77 → 79	0.53	3.44	0.0184	S ₂	77 → 79	0.54	3.41	0.1134
	S ₃	74 → 79	0.46	3.88	0.0080	S ₃	78 → 80	0.47	3.77	0.0165
S_0 - <i>cis</i> -keto <u>5</u> (<u>5'</u>)	S ₁	78 → 79	0.61	3.22	0.4992	S ₁	78 → 79	0.61	3.06	0.6966
	S ₂	77 → 79	0.47	3.48	0.0232	S ₂	78 → 80	0.53	3.47	0.2052
	S ₃	78 → 80	0.39	3.83	0.0048	S ₃	77 → 79	0.42	3.70	0.0437
S_0 - <i>trans</i> -keto <u>3</u> (<u>3'</u>)	S ₁	78 → 79	0.62	2.93	0.6494	S ₁	78 → 79	0.60	2.87	0.6312
	S ₂	77 → 79	0.48	3.42	0.0396	S ₂	77 → 79	0.49	3.39	0.1621
	S ₃	75 → 79	0.58	3.63	0.0008	S ₃	75 → 79	0.63	3.59	0.0015
S_0 - <i>trans</i> -keto <u>6</u> (<u>6'</u>)	S ₁	78 → 79	0.55	3.05	0.4664	S ₁	78 → 79	0.60	2.90	0.9051
	S ₂	78 → 80	0.49	3.43	0.0593	S ₂	78 → 80	0.56	3.42	0.0691
	S ₃	75 → 79	0.59	3.67	0.0001	S ₃	75 → 79	0.64	3.62	0.0001

B. Metanol										
C.										
<i>S</i> ₀ - <i>trans</i> -enol <u>1</u> (<u>1'</u>)	S ₁	78 → 79	0.68	3.28	0.3832	S ₁	78 → 79	0.67	3.35	0.1892
	S ₂	78 → 80	0.59	3.88	0.1329	S ₂	78 → 80	0.49	3.83	0.0987
	S ₃	78 → 81	0.47	3.99	0.0070	S ₃	77 → 79	0.56	3.93	1.0273
<i>S</i> ₀ - <i>trans</i> -enol <u>4</u> (<u>4'</u>)	S ₁	78 → 79	0.69	3.36	0.2280	S ₁	78 → 79	0.67	3.34	0.3284
	S ₂	78 → 80	0.63	3.78	0.0203	S ₂	78 → 80	0.59	3.71	0.3260
	S ₃	78 → 81	0.52	3.99	0.0122	S ₃	77 → 79	0.61	3.92	0.8862
<i>S</i> ₀ - <i>cis</i> -keto <u>2</u> (<u>2'</u>)	S ₁	78 → 79	0.64	3.05	0.5349	S ₁	78 → 79	0.61	3.03	0.6728
	S ₂	77 → 79	0.53	3.45	0.0181	S ₂	77 → 79	0.54	3.41	0.1128
	S ₃	74 → 79	0.47	3.88	0.0077	S ₃	78 → 80	0.47	3.77	0.0162
<i>S</i> ₀ - <i>cis</i> -keto <u>5</u> (<u>5'</u>)	S ₁	78 → 79	0.61	3.22	0.4963	S ₁	78 → 79	0.61	3.06	0.6930
	S ₂	77 → 79	0.47	3.48	0.0231	S ₂	78 → 80	0.53	3.47	0.2035
	S ₃	78 → 80	0.39	3.83	0.0047	S ₃	77 → 79	0.42	3.70	0.0430
<i>S</i> ₀ - <i>trans</i> -keto <u>3</u> (<u>3'</u>)	S ₁	78 → 79	0.62	2.93	0.6470	S ₁	78 → 79	0.60	2.87	0.6288
	S ₂	77 → 79	0.48	3.42	0.0390	S ₂	77 → 79	0.49	3.39	0.1608
	S ₃	75 → 79	0.59	3.63	0.0008	S ₃	75 → 79	0.63	3.59	0.0014
<i>S</i> ₀ - <i>trans</i> -keto <u>6</u> (<u>6'</u>)	S ₁	78 → 79	0.55	3.06	0.4641	S ₁	78 → 79	0.60	2.90	0.9012
	S ₂	78 → 80	0.49	3.43	0.0586	S ₂	78 → 80	0.56	3.42	0.0684
	S ₃	75 → 79	0.59	3.67	0.0001	S ₃	75 → 79	0.64	3.62	0.0001

D. Ciclohexano										
<i>S</i> ₀ - <i>trans</i> -enol <u>1</u> (<u>1'</u>)	S ₁	78 → 79	0.68	3.26	0.4054	S ₁	78 → 79	0.67	3.34	0.2039
	S ₂	78 → 80	0.58	3.85	0.1233	S ₂	78 → 80	0.52	3.83	0.1621
	S ₃	78 → 81	0.48	3.98	0.0048	S ₃	77 → 79	0.57	3.89	0.9548
<i>S</i> ₀ - <i>trans</i> -enol <u>4</u> (<u>4'</u>)	S ₁	78 → 79	0.69	3.35	0.2482	S ₁	78 → 79	0.67	3.32	0.3549
	S ₂	78 → 80	0.63	3.75	0.0218	S ₂	78 → 80	0.60	3.70	0.4262
	S ₃	78 → 81	0.52	3.98	0.0101	S ₃	77 → 79	0.60	3.89	0.7539
<i>S</i> ₀ - <i>cis</i> -keto <u>2</u> (<u>2'</u>)	S ₁	78 → 79	0.64	2.99	0.5558	S ₁	78 → 79	0.63	2.98	0.7245
	S ₂	77 → 79	0.55	3.41	0.0215	S ₂	77 → 79	0.56	3.40	0.0960
	S ₃	74 → 79	0.51	3.75	0.0011	S ₃	75 → 79	0.59	3.71	0.0061
<i>S</i> ₀ - <i>cis</i> -keto <u>5</u> (<u>5'</u>)	S ₁	78 → 79	0.60	3.18	0.5275	S ₁	78 → 79	0.62	3.00	0.7227
	S ₂	77 → 79	0.49	3.46	0.0211	S ₂	78 → 80	0.54	3.44	0.1973
	S ₃	75 → 80	0.38	3.75	0.0014	S ₃	77 → 79	0.46	3.70	0.0465
<i>S</i> ₀ - <i>trans</i> -keto <u>3</u> (<u>3'</u>)	S ₁	78 → 79	0.63	2.88	0.6742	S ₁	78 → 79	0.62	2.84	0.6483
	S ₂	77 → 79	0.43	3.40	0.0295	S ₂	77 → 79	0.45	3.38	0.1459
	S ₃	76 → 79	0.49	3.42	0.0074	S ₃	75 → 79	0.56	3.39	0.0379
<i>S</i> ₀ - <i>trans</i> -keto <u>6</u> (<u>6'</u>)	S ₁	78 → 79	0.58	3.01	0.5053	S ₁	78 → 79	0.61	2.90	0.9040
	S ₂	78 → 80	0.45	3.41	0.0537	S ₂	78 → 80	0.56	3.39	0.0750
	S ₃	76 → 79	0.53	3.46	0.0002	S ₃	75 → 79	0.62	3.43	0.0001

^a El numero en paréntesis corresponde a los confórmeros *S*₀-*trans*-enol, *S*₀-*cis*-keto and *S*₀-*trans*-keto de 2-AntSA (columna derecha)

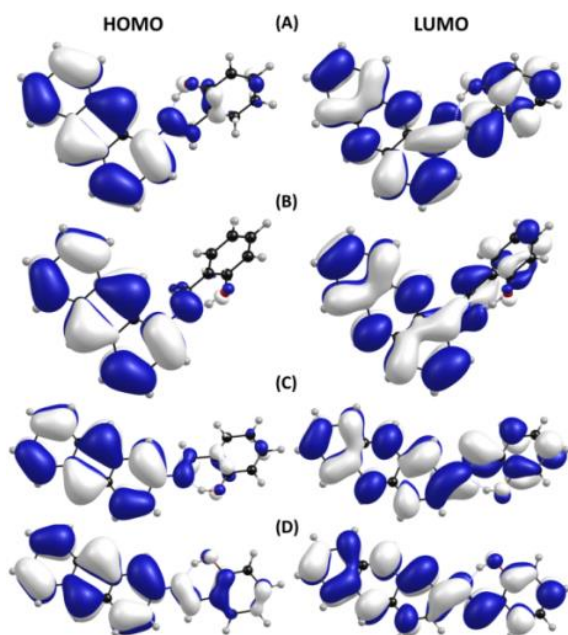


Figura 4.3. Isosuperficies de los orbitales HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de (A) S_0 -*trans*-enol 1, (B) S_0 -*trans*-enol 4, (C) S_0 -*trans*-enol 1' y (D) S_0 -*trans*-enol 4' en acetonitrilo calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02.

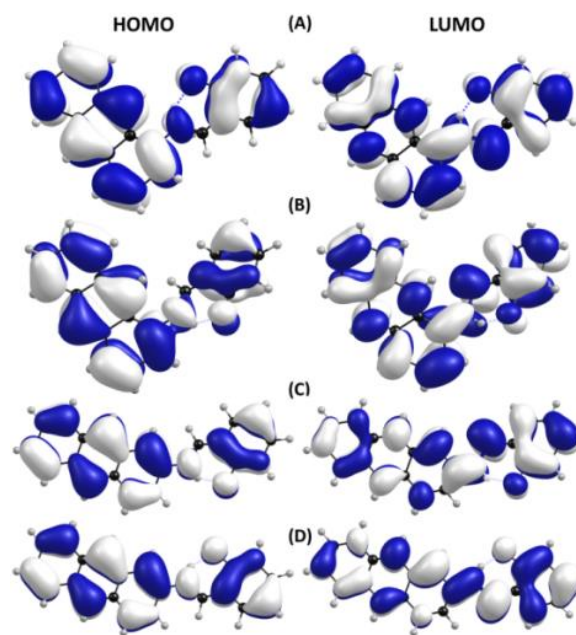


Figura 4.4. Isosuperficies de los orbitales HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de (A) S_0 -*cis*-keto 2, (B) S_0 -*cis*-keto 5, (C) S_0 -*cis*-keto 2' y (D) S_0 -*cis*-keto 5' en acetonitrilo calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02.

4.3 Optimización de la forma *trans*-enol en el estado S_1 .

Con base en los trabajos teóricos y experimentales realizados en SA, en este trabajo hemos considerado la desactivación del primer estado excitado singulete tanto por ESIPT como por conversión interna. De esta forma, se realizaron optimizaciones de las geometrías en el primer estado excitado para los conformeros *trans*-enol, *cis*-keto *trans*-keto, *trans*-enol torcido y *cis*-keto torcidos de 1-AntSA y 2-AntSA. Las estructuras optimizadas mediante el nivel de teoría TD-DFT/CAM-B3LYP en acetonitrilo se muestran en la Figuras 4.5 y 4.6. Las correspondientes estructuras en metanol y ciclohexano se encuentran en las Figuras A.12 – A.15 en el anexo A.

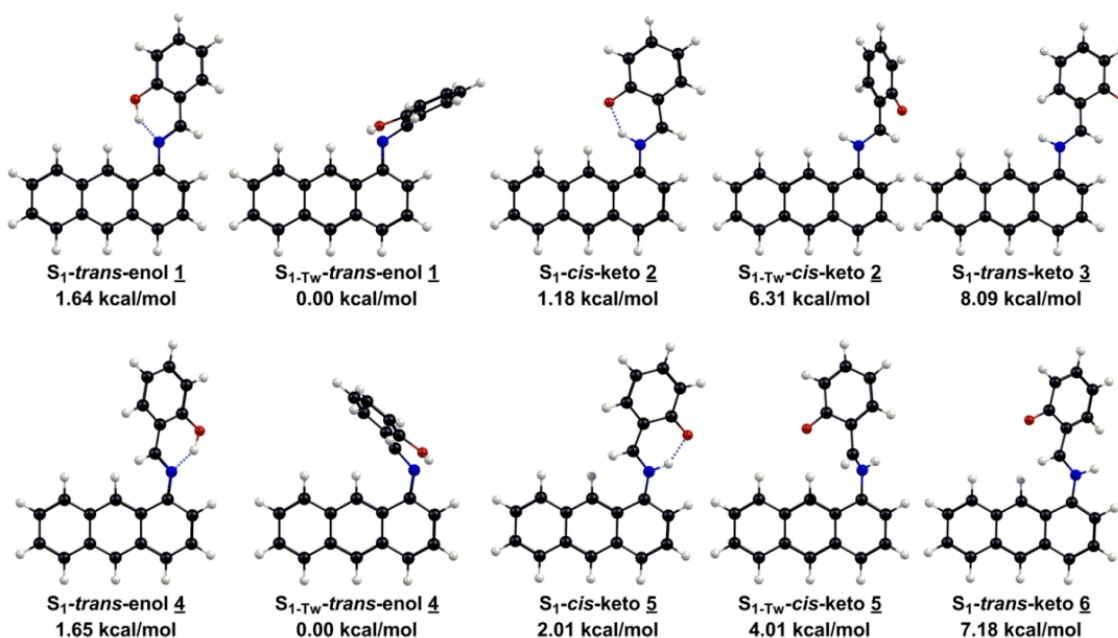


Figura 4.5. Estructuras optimizadas de los conformeros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-enol torcido, *cis*-keto torcido y *trans*-keto de 1-AntSA en el estado S_1 en acetonitrilo. Las energías son relativas a los conformeros más estables *trans*-enol torcidos 1 and 4, respectivamente.

Contrario a los resultados TD-DFT reportados para la salicilidenanilina,⁷⁹⁻⁸⁰ la exploración del estado S_1 localizó un mínimo local en la región enol para cada conformero *trans*-enol. En todos los disolventes, las optimizaciones del estado S_1 Franck-Condon *trans*-enol 1, 1' y 4' evolucionan hacia una estructura coplanar principalmente por la rotación alrededor del enlace C_1-N_2 . Por el contrario, la optimización de S_{1-FC} -*trans*-enol-4 resulta en un conformero enol excitado torcido (ϕ_2 es aproximadamente 90°) cuando se pasa de disolventes polares a ciclohexano. Todos los intentos de localizar un punto estacionario coplanar de esta estructura en ciclohexano dieron como resultado la conformación torcida. Este resultado sugiere un canal de desactivación sin barrera competitivo con el proceso ES IPT. La exploración del estado S_1 en la región *trans*-enol torcida ha localizado el punto estacionario para todas las estructuras torcidas. Relativo a las geometrías del estado Franck-Condon, la distancia entre donante y aceptor ($N \cdots H$) aumenta alrededor de 0.20 \AA en las conformaciones torcidas, y por lo tanto, es muy improbable que se produzca la ES IPT. En contraste al estado S_1 , todas las formas *trans*-enol torcida en la superficie de energía potencial S_0 no corresponden a mínimos locales, y todas las optimizaciones de geometría evolucionaron hacia los correspondientes conformeros S_0 -*trans*-enol.

Las energías relativas de todas las estructuras optimizadas en el estado S_1 se incluyen en la Tabla 4.3. Para los compuestos 1-AntSA y 2-AntSA, las estructuras más estables en el primer estado excitado singulete corresponden a las formas enol torcida (S_{1-TW} -*trans*-enol). Específicamente, para el caso de 1-AntSA, las estructuras casi planares S_1 -*trans*-enol tienen un exceso de energía en aproximadamente 1.70 kcal/mol en disolventes polares (1 y 4) y 7.70 kcal/mol en ciclohexano (1). Por otro lado, para 2-AntSA, las estructuras S_1 -*trans*-enol 1' y 4' se encuentran con una energía aproximada de 3.10 y 4.00 kcal/mol (en disolventes polares) y 9.04 y 10.5 kcal/mol (en ciclohexano) por encima de la forma de enol torcida, respectivamente. Estos resultados sugieren que, posterior al proceso de fotoabsorción, el estado S_1 (π - π^*) de la forma coplanar *trans*-enol puede despoblarse por dos vías diferentes: la transferencia de protón intramolecular en el estado excitado y el proceso de conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ a través del conformero S_{1-TW} -*trans*-enol.

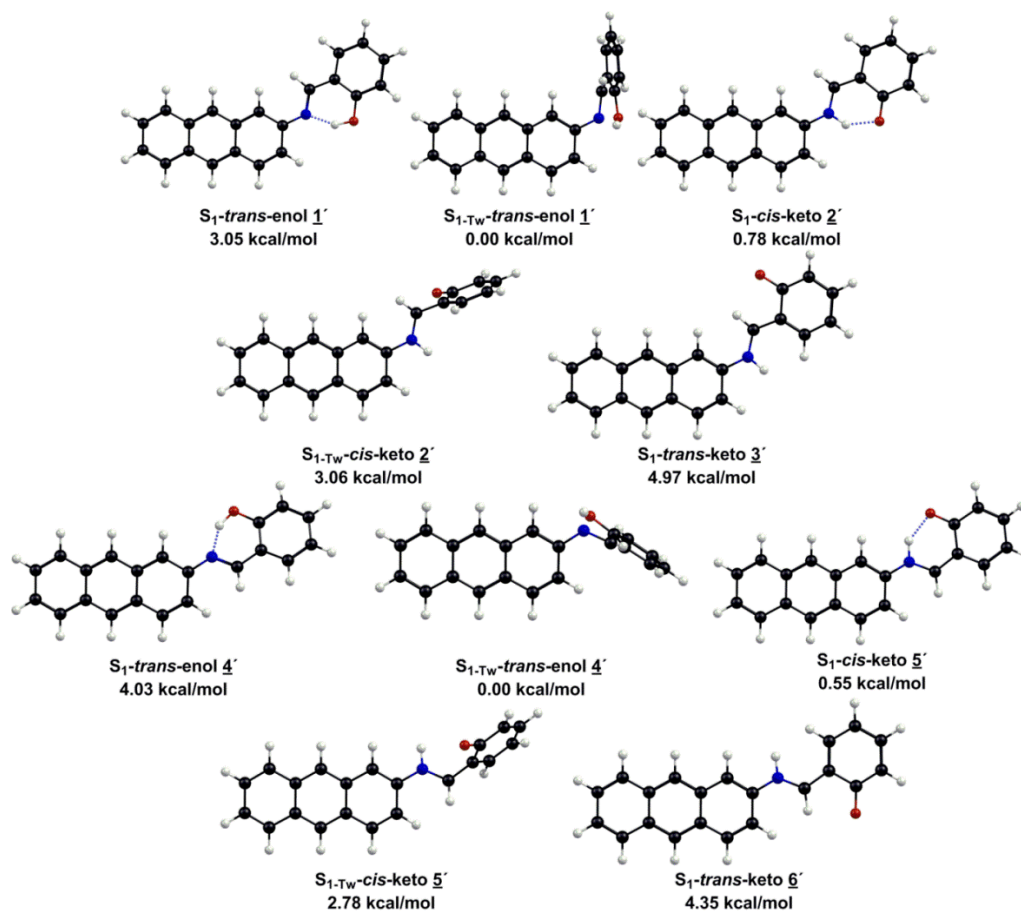


Figura 4.6. Estructuras optimizadas de los conformeros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-enol torcido, *cis*-keto torcido and *trans*-keto de 1-AntSA en el estado S_1 en acetonitrilo. Las energías son relativas a los conformeros más estables *trans*-enol torcidos 1' and 4', respectivamente.

4.4 Optimización de la forma *cis*-keto en el estado S₁

Las optimizaciones en el estado S₁ para los tautómeros *cis*-keto predijeron geometrías planas o casi planas. El cambio de conformación más notable con respecto a las geometrías del estado fundamental es la variación del ángulo de torsión ϕ_1 hacia la coplanaridad (véanse las Tablas 1 y 3). Para 2-AntSA, los tautómeros S₁-*cis*-keto 2' y 5' se vuelven más estables que los correspondientes precursores (S₁-*trans*-enol 1' y 4') en todos los disolventes. Sin embargo, para el caso de 1-AntSA, la forma S₁-*cis*-keto 5 en todos los disolventes y la forma S₁-*cis*-keto 2 en ciclohexano evolucionan hacia una estructura menos estable con respecto a sus precursores S₁-*trans*-enol 4 y 1, respectivamente. Estos resultados muestran que, a nivel de cálculos TD-DFT, la transferencia de protón en el estado excitado singulete es un proceso exoérgico para 1' y 4'. Por el contrario, para S₁-*trans*-enol 1, la ESIPT es un proceso exoérgico en acetonitrilo y metanol, pero en ciclohexano, mientras que para S₁-*trans*-enol 4, el proceso es endoérgico independientemente de la polaridad del disolvente. Lo anterior demuestra que la polaridad del disolvente juega un papel crucial en las vías de relajación en el estado excitado de la 1- y 2-salicilidenantrilamina.

Adicionalmente, la exploración de la topología del estado S₁ localizó los correspondientes confórmers *cis*-keto torcidos. Sin embargo, contrario al caso de la región *trans*-enol, con respecto a las correspondientes formas *cis*-keto, la estabilidad de los confórmers torcidos depende de la polaridad del disolvente. Específicamente, para 1-AntSA y 2-AntSA en disolventes polares, las estructuras más estables corresponden a los tautómeros S₁-*cis*-keto 2, 5, 2' y 5', con sus correspondientes confórmers *cis*-keto torcidos con un exceso de energía de aproximadamente 5.10, 2.00, 2.30 y 2.20 kcal/mol, respectivamente. Por el contrario, en ciclohexano, los confórmers S₁-*trans*-*cis*-keto 2, 5, 2' y 5' se vuelven más estables que los tautómeros S₁-*cis*-keto con energías de 3.71, 7.70, 7.24 y 6.97 kcal/mol, respectivamente.

Tabla 4.3. Energías relativas del estado S₁ (RE, kcal/mol) referidas a la forma *trans*-enol torcida, distancia entre los átomos H y N en la forma enol (d_{HN} , Å), entre los átomos H y O en la forma keto (d_{HO} , Å), y ángulos de torsión (ϕ_i , grados) de los confórmers *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-keto, *trans*-enol torcido y *cis*-keto torcido de 1-AntSA and 2-AntSA.

Estructura	1-AntSA		
	Acetonitrilo	Metanol	Ciclohexano
S ₁ - <i>trans</i> -enol 1	RE: 1.64, d_{HN} : 1.64 ϕ_1 : -14.7, ϕ_2 : 172, ϕ_3 : -1.86	RE: 1.68, d_{HN} : 1.64 ϕ_1 : -14.7, ϕ_2 : 172, ϕ_3 : -1.85	RE: 7.65, d_{HN} : 1.66 ϕ_1 : -16.3, ϕ_2 : 171, ϕ_3 : -2.19

<i>S</i> _{1-Tw} - <i>trans</i> -enol <u>1</u>	RE: 0.00, d _{HN} : 1.90 φ ₁ : 2.02, φ ₂ : 90.8, φ ₃ : 9.85	RE: 0.00, d _{HN} : 1.90 φ ₁ : 2.02, φ ₂ : 90.8, φ ₃ : 9.84	RE: 0.00, d _{HN} : 1.92 φ ₁ : 1.40, φ ₂ : 89.6, φ ₃ : 9.53
<i>S</i> ₁ - <i>cis</i> -keto <u>2</u>	RE: 1.18, d _{HO} : 1.65 φ ₁ : -0.07, φ ₂ : 180, φ ₃ : 0.00	RE: 1.23, d _{HO} : 1.65 φ ₁ : -0.06, φ ₂ : 180, φ ₃ : 0.00	RE: 8.50, d _{HO} : 1.62 φ ₁ : 0.03, φ ₂ : 180, φ ₃ : 0.00
<i>S</i> _{1-Tw} - <i>cis</i> -keto <u>2</u>	RE: 6.31 φ ₁ : 19.3, φ ₂ : -167, φ ₃ : 92.4	RE: 6.30 φ ₁ : 19.3, φ ₂ : -167, φ ₃ : 92.4	RE: 4.79 φ ₁ : 19.5, φ ₂ : -167, φ ₃ : 92.4
<i>S</i> ₁ - <i>trans</i> -keto <u>3</u>	RE: 8.09 φ ₁ : -13.0, φ ₂ : 173, φ ₃ : 174	RE: 8.17 φ ₁ : -13.0, φ ₂ : 173, φ ₃ : 174	RE: 18.0 φ ₁ : -16.7, φ ₂ : 171, φ ₃ : 170
<i>S</i> ₁ - <i>trans</i> -enol <u>4</u>	RE: 1.65, d _{HN} : 1.68 φ ₁ : -156, φ ₂ : -169, φ ₃ : 1.23	RE: 1.69, d _{HN} : 1.68 φ ₁ : -156, φ ₂ : -169, φ ₃ : 1.24	RE: 0.00 ^a , d _{HN} : 1.92 φ ₁ : -180, φ ₂ : -94.1, φ ₃ : -8.22
<i>S</i> _{1-Tw} - <i>trans</i> -enol <u>4</u>	RE: 0.00, d _{HN} : 1.90 φ ₁ : 179, φ ₂ : -94.8, φ ₃ : -8.89	RE: 0.00, d _{HN} : 1.90 φ ₁ : 179, φ ₂ : -94.8, φ ₃ : -8.88	
<i>S</i> ₁ - <i>cis</i> -keto <u>5</u>	RE: 2.01, d _{HO} : 1.66 φ ₁ : -163, φ ₂ : -180, φ ₃ : 0.80	RE: 2.06, d _{HO} : 1.66 φ ₁ : -163, φ ₂ : -180, φ ₃ : 0.80	RE: 9.48, d _{HO} : 1.64 φ ₁ : -162, φ ₂ : 179, φ ₃ : 0.38
<i>S</i> _{1-Tw} - <i>cis</i> -keto <u>5</u>	RE: 4.01 φ ₁ : -119, φ ₂ : -173, φ ₃ : 85.2	RE: 3.99 φ ₁ : -119, φ ₂ : -173, φ ₃ : 85.3	RE: 1.78 φ ₁ : -118, φ ₂ : -171, φ ₃ : 84.0
<i>S</i> ₁ - <i>trans</i> -keto <u>6</u>	RE: 7.18 φ ₁ : -157, φ ₂ : -174, φ ₃ : -171	RE: 7.25 φ ₁ : -157, φ ₂ : -174, φ ₃ : -171	RE: 16.7 φ ₁ : -155, φ ₂ : -174, φ ₃ : -170
2-AntSA			
Estructura	Acetonitrilo	Metanol	Ciclohexano
<i>S</i> ₁ - <i>trans</i> -enol <u>1</u> '	RE: 3.05, d _{HN} : 1.63 φ ₁ : 0.00, φ ₂ : -180, φ ₃ : 0.00	RE: 3.09, d _{HN} : 1.63 φ ₁ : -0.02, φ ₂ : -180, φ ₃ : 0.00	RE: 9.04, d _{HN} : 1.66 φ ₁ : 5.68, φ ₂ : -177, φ ₃ : 0.49
<i>S</i> _{1-Tw} - <i>trans</i> -enol <u>1</u> '	RE: 0.00, d _{HN} : 1.88 φ ₁ : -2.85, φ ₂ : -90.6, φ ₃ : -10.7	RE: 0.00, d _{HN} : 1.88 φ ₁ : -2.83, φ ₂ : -90.6, φ ₃ : -10.7	RE: 0.00, d _{HN} : 1.90 φ ₁ : -2.87, φ ₂ : -89.8, φ ₃ : -10.8
<i>S</i> ₁ - <i>cis</i> -keto <u>2</u> '	RE: 0.78, d _{HO} : 1.72 φ ₁ : -0.01, φ ₂ : 180, φ ₃ : 0.02	RE: 0.84, d _{HO} : 1.72 φ ₁ : 0.03, φ ₂ : -180, φ ₃ : -0.03	RE: 8.13, d _{HO} : 1.70 φ ₁ : 0.01, φ ₂ : -180, φ ₃ : 0.00
<i>S</i> _{1-Tw} - <i>cis</i> -keto <u>2</u> '	RE: 3.06 φ ₁ : 7.13, φ ₂ : -174, φ ₃ : 89.4	RE: 3.05 φ ₁ : 7.11, φ ₂ : -174, φ ₃ : 89.4	RE: 0.89 φ ₁ : -10.1, φ ₂ : 174, φ ₃ : 80.7
<i>S</i> ₁ - <i>trans</i> -keto <u>3</u> '	RE: 4.97 φ ₁ : 1.17, φ ₂ : -179, φ ₃ : -179	RE: 5.04 φ ₁ : 1.20, φ ₂ : -179, φ ₃ : -179	RE: 14.5 (TA: 5.31) φ ₁ : 5.03, φ ₂ : -175, φ ₃ : -172
<i>S</i> ₁ - <i>trans</i> -enol <u>4</u> '	RE: 4.03, d _{HN} : 1.64 φ ₁ : 167, φ ₂ : 172, φ ₃ : 0.13	RE: 4.08, d _{HN} : 1.64 φ ₁ : 167, φ ₂ : 172, φ ₃ : 0.13	RE: 10.5, d _{HN} : 1.68 φ ₁ : 159, φ ₂ : 168, φ ₃ : -0.13
<i>S</i> _{1-Tw} - <i>trans</i> -enol <u>4</u> '	RE: 0.00, d _{HN} : 1.88 φ ₁ : -178, φ ₂ : 91.8, φ ₃ : 11.0	RE: 0.00, d _{HN} : 1.88 φ ₁ : -178, φ ₂ : 91.8, φ ₃ : 11.0	RE: 0.00, d _{HN} : 1.89 φ ₁ : -178, φ ₂ : 90.7, φ ₃ : 11.1
<i>S</i> ₁ - <i>cis</i> -keto <u>5</u> '	RE: 0.55, d _{HO} : 1.73 φ ₁ : -180, φ ₂ : -180, φ ₃ : 0.00	RE: 0.60, d _{HO} : 1.73 φ ₁ : 180, φ ₂ : 180, φ ₃ : 0.00	RE: 7.83, d _{HO} : 1.70 φ ₁ : 180, φ ₂ : -180, φ ₃ : 0.00
<i>S</i> _{1-Tw} - <i>cis</i> -keto <u>5</u> '	RE: 2.78 φ ₁ : 169, φ ₂ : 176, φ ₃ : 82.1	RE: 2.77 φ ₁ : 169, φ ₂ : 176, φ ₃ : 82.1	RE: 0.86 φ ₁ : 166, φ ₂ : 176, φ ₃ : 80.7
<i>S</i> ₁ - <i>trans</i> -keto <u>6</u> '	RE: 4.35 φ ₁ : -180, φ ₂ : -180, φ ₃ : -180	RE: 4.42 φ ₁ : -180, φ ₂ : -180, φ ₃ : -180	RE: 14.3 φ ₁ : 180, φ ₂ : -180, φ ₃ : -180

^a La optimización de la geometría para el confórmero *S*₁-*trans*-enol 4 conduce a la forma enol torcida (*S*_{1-Tw}-*trans*-enol 4)

4.5 Cambios estructurales involucrados en la fotoexcitación y los procesos ESIPT

Los parámetros estructurales de los puntos estacionarios en los estados S_0 y S_1 , así como sus diferencias, nos dan las bases para entender la transformación de la estructura molecular sobre la fotoexcitación y el proceso de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado. En las Tablas 4.1 y 4.3 se reportan las longitudes de IMHB y los valores de los ángulos diedros ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 de los tautómeros *trans*-enol y *cis*-keto en los estados S_0 y S_1 , respectivamente. Los parámetros geométricos detallados de los puntos estacionarios en acetonitrilo, metanol y ciclohexano se incluyen en la Tabla A.1 del anexo A. En el estado S_0 , las formas *trans*-enol 1, 4, 1' y 4' muestran longitudes de enlace comparables a las de la estructuras cristalinas de las bases de Schiff análogas SA¹¹⁸ y SN.¹¹⁹ y corresponden a estructuras no planas caracterizadas por un ángulo diedro ϕ_1 de aproximadamente -45° , -116° , 40° y 160° , respectivamente, mientras que ϕ_2 y ϕ_3 permanecen cerca de 180° y 0° . A efectos de comparación, los datos de la estructura cristalina del tautómero enol de la SA reporta un ángulo diedro entre el anillo anilino con el resto de la molécula de 49° .¹¹⁸ Debido a la redistribución de electrones dentro del anillo unido al H₇ tras la fotoexcitación, la geometría *trans*-enol en el estado Franck-Condon evoluciona hacia una estructura coplanar (excepto el S_{1-FC} -*trans*-enol 4 en el ciclohexano, que evoluciona al confórmero *trans*-enol torcido), donde los cambios estructurales más significativos corresponden a un alargamiento del enlace N₂-C₃ y una disminución del enlace C₁-N₂ y el enlace de hidrógeno intramolecular. Como se muestra en la Tabla A.1, en S_1 , las longitudes de los enlaces C₁-N₂ y N₂-C₃ tienen valores intermedios entre el enlace simple y el doble para las distancias CN (rango 1.34 – 1.37 Å). Para comparación, las iminas con la fórmula general R₂C = NR tienen longitudes de enlace de aproximadamente 1.28 para el doble enlace C = N y 1,47 para el enlace C-N. Específicamente, para las formas S_1 -*trans*-enol 1, 4, 1' y 4', los enlaces N₂=C₃ se alargaron aproximadamente 0.05 Å, los enlaces C₁-N₂ se acortaron aproximadamente 0.05 Å y el enlace de hidrógeno N₂•••H₇ se acortó 0.09, 0.05, 0.08 y 0.07 Å, respectivamente. Ambos cambios estructurales mencionados anteriormente en las geometrías del estado excitado facilitan, independientemente, la isomerización de doble enlace y los procesos competitivos de ESIPT en la desactivación de los confórmeros S_1 -*trans*-enol.

Por otra parte, el efecto principal de la ESIPT en la geometría de los tautómeros S_1 -*cis*-keto es la inter-rotación de ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 hacia estructuras completamente planas, excepto para el S_1 -*cis*-keto 5, Que no puede acercarse a una geometría plana debido a restricciones estéricas. Adicionalmente, la rotura del enlace O₆-H₇ y la formación del enlace N₂-H₇ provocan la pérdida

de aromaticidad, dando como resultado el reordenamiento de la densidad electrónica en la estructura molecular. Específicamente, para los tautómeros S_1 -*cis-keto* **2**, **5**, **2'** y **5'** en todos los disolventes, el enlace C_5-O_6 acortado en aproximadamente 0.07 Å da como resultado un carácter más carbonílico, mientras que las longitudes de los enlaces C_1-N_2 y N_2-C_3 no cambian considerablemente después de la reacción ESIPT, manteniendo el carácter de un orden de enlace simple/doble intermedio para las distancias CN.

4.6 Transferencia de protón en el estado excitado

Las barreras de energía en el estado excitado para la ESIPT, e ESIPT inversa se reportan en las Tablas 4.4. y 4.5. A diferencia de los compuestos derivados salicilidenmetilamina,¹²⁰ salicilidenanilina^{78-79, 121} y salicilideno-1-naftilamina^{78-79, 121}, nuestros cálculos TD-DFT para 1-AntSA y 2-AntSA muestran que el proceso ESIPT tiene lugar sobre una barrera de energía en el estado S_1 . Para el caso de 2-AntSA, la transferencia de protón en S_1 es un proceso exoérgico en todos los disolventes, con barreras energéticas de 2.19 kcal/mol (en ACN y MeOH) y 2.84 kcal/mol (Cy) para S_1 -*trans-enol* **1'** y 1.75 kcal/mol (en ACN y MeOH) y 2.34 kcal/mol (en Cy) para S_1 -*trans-enol* **4'**. Por otro lado, para 1-AntSA, el proceso ESIPT es exoérgico para la forma S_1 -*trans-enol* **1** en acetonitrilo y metanol pero se convierte en endoérgico en ciclohexano, con barreras energéticas de 2.63 y 3.20 kcal / mol, respectivamente. Por el contrario, para la forma S_1 -*trans-enol* **4**, la reacción es endoérgica con una barrera de 3.40 kcal / mol en acetonitrilo y metanol. Además, los cálculos muestran que la altura de la barrera también depende de la polaridad del disolvente. Por ejemplo, la barrera de energía del proceso ESPITA aumenta en aproximadamente 0.57 kcal / mol ($1 \rightarrow 2$), 0.66 kcal / mol ($1' \rightarrow 2'$) y 0.60 kcal / mol ($4' \rightarrow 5'$) al pasar de un solvente polar a uno polar

Tabla 4.4. Barreras de energía (kcal/mol) para la transferencia de protón y la transferencia de protón inversa en el estado S_1 para 1-AntSA, en diferentes solventes, calculadas con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Estructura	Barrera de energía		
	1-AntSA		
	Acetonitrilo	Metanol	Ciclohexano
<i>trans-enol</i> 1	S_1 2.63	S_1 2.63	S_1 3.20
<i>cis-keto</i> 2	3.09	3.08	2.35
<i>trans-enol</i> 4	3.39	3.40	---
<i>cis-keto</i> 5	3.03	3.03	---

Tabla 4.5. Barreras de energía (kcal/mol) para la transferencia de protón y la transferencia de protón inversa en el estado S_1 para 2-AntSA, en diferentes solventes, calculadas con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Estructura	Barrera de energía		
	2-AntSA		
	Acetonitrilo	Metanol	Ciclohexano
<i>trans-enol</i> 1'	S_1 2.19	S_1 2.19	S_1 2.85
<i>cis-keto</i> 2'	4.45	4.45	3.75
<i>trans-enol</i> 4'	1.75	1.75	2.34
<i>cis-keto</i> 5'	5.23	5.22	4.99

4.7 Análisis dinámica molecular

El análisis de nuestras trayectorias muestran que los mecanismo de desactivación del primer estado excitado enol se deben básicamente a: 1) el decaimiento de la forma S_1 -enol directamente sin ESIPT, 2) la forma S_1 -enol evoluciona rápidamente hacia la forma S_1 -keto debido a una transferencia intramolecular de protón en el estado excitado ultrarápida sobre una barrera de energía, 3) la forma S_1 -enol evoluciona rápidamente hacia la forma S_1 -enol torcida .

La figura 4.7 y 4.8, muestran dos trayectorias típicas para el conformero *trans*-enol 1' el cual presenta una estructura casi plana en el estado S_1 . Tras la fotoexcitación el sistema alcanza el estado S_1 -*trans*-enol y evoluciona rápidamente hacia el estado S_1 -*trans*-keto, debido una rápida ESIPT, producto del movimiento del átomo de H que inicialmente estaba unido al átomo de O hacia el átomo de N, tras 500 fs el sistema permanece en el estado S_1 -*trans*-keto, y no se observan cambios en la estructura molecular. Después de que se produce la ESIPT, el conformero tiende a mantener una estructura casi plana, como se muestran en ambas figuras (4.7 y 4.8) los ángulos diedros permanecen oscilando alrededor de 0° para ϕ_1 y ϕ_3 y 180° para ϕ_2 . El análisis de las trayectorias restantes muestra un comportamiento similar.

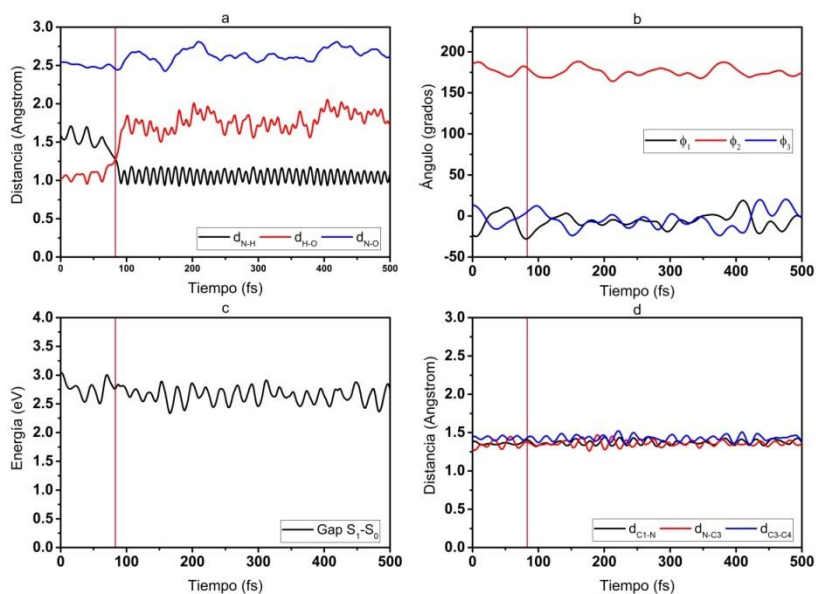


Figura 4.7. Trayectoria típica para el conformero *trans*-enol 1'. a) Distancia entre átomos de los grupos donante y aceptor, b) ángulos diedros, c) diferencia de energía S_1 - S_0 , d) Distancia entre átomos de la cadena que une el antraceno con el fenol.

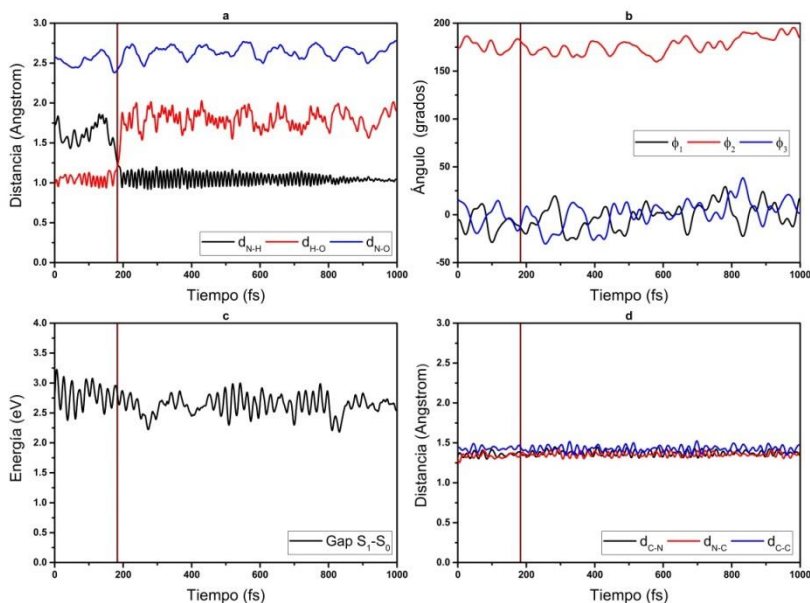


Figura 4.8. Trayectoria típica para el conformero *trans*-enol 1'. a) Distancia entre los átomos de los grupos donante y aceptor, b) ángulos diedros, c) diferencia de energía S_1-S_0 , d) Distancia entre átomos de la cadena que une el antraceno con el fenol.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestran dos trayectorias típicas del conformero *trans*-enol 4', para las que la ESIPT tuvo lugar. De las figuras se puede observar que la evolución temporal de los parámetros seleccionados tiene un comportamiento similar a los mostrados en las trayectorias para el conformero *trans*-enol 1' (Figuras 4.7 y 4.8). No hay cambios apreciables en la geometría del conformero, después de la fotoexcitación la transferencia intramolecular del protón en estado excitado se produce, manteniéndose en la escala temporal de los femtosegundos

Los átomos involucrando en la ESIPT, son los mismos que en el conformero *trans*-enol 1', el sistema permanece en el estado S_1 después de 1 ps de simulación. La estructura después de la ESIPT tiende a permanecer casi plana, con los ángulos diedros ϕ_1 y ϕ_2 oscilando alrededor de 180° y ϕ_3 alrededor de 0° . La diferencia de energía entre los dos estados muestra un comportamiento oscilante, pero no hay disminución marcada

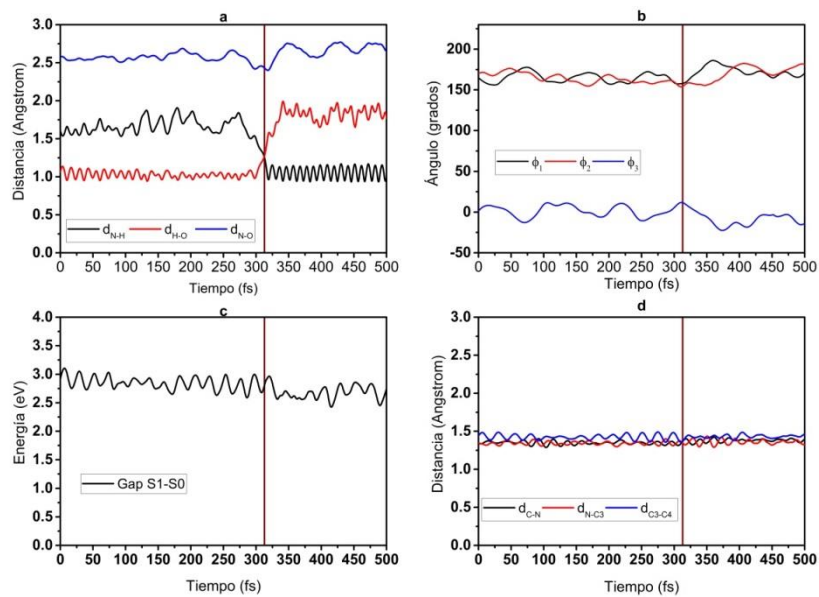


Figura 4.9. Trayectoria típica para el conformero *trans-enol 4'*. a) Distancia entre átomos de los grupos donante y aceptor, b) ángulos diedros, c) diferencia de energía S_1-S_0 , d) Distancia entre átomos de la cadena que une el antraceno con el fenol.

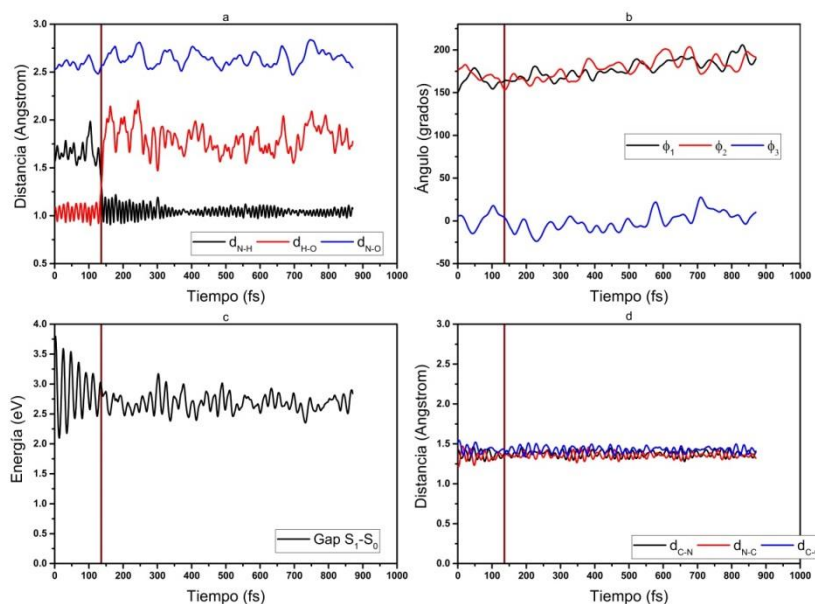


Figura 4.10. Trayectoria típica para el conformero *trans-enol 1'*. a) Distancia entre átomos de los grupos donante y aceptor, b) ángulos diedros, c) diferencia de energía S_1-S_0 , d) Distancia entre átomos de la cadena que une el antraceno con el fenol.

A diferencia de las trayectorias mostradas en las dos figuras anteriores, en la Figura 4.11, se muestra una trayectoria en donde se ven cambios importantes en la estructura del sistema, además del hecho que no se produce la ESIPT. El confórmero empieza a rotar alrededor del ángulo ϕ_2 alcanzando un valor 69.70° , a ese mismo punto los otros ángulos ϕ_1 y ϕ_3 tienen valores de 186° y 26° , respectivamente. Además hay una considerable disminución de gap de energía entre los estados S_0 y S_1 alcanzado un valor de 0.88 eV. El sistema evoluciona hacia el estado $S_{1-Tw-trans-enol}$ y permanece allí hasta finalizar la simulación.

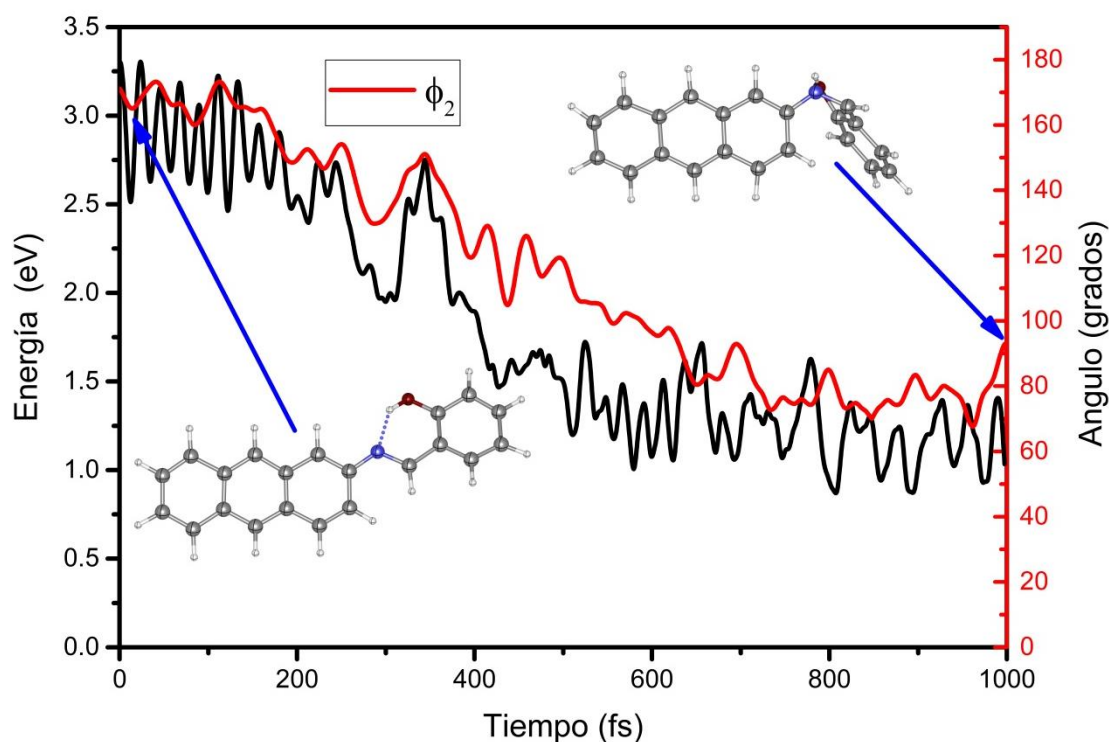


Figura 4.11. Evolución temporal del ángulo diedro (ϕ_2) y la diferencia de energía S_1-S_0

Los tiempos de transferencia para el confórmero $S_1-trans$ enol 1' oscilan entre 14 fs y 185 fs con un valor promedio de 77 fs, mientras que para el confórmeros $S_1-trans$ enol 4' los valores oscilan entre 137 fs y 892 fs, con un valor promedio de 356 fs.

Para el confórmero $S_1-trans$ -enol 1' en 19 de las 20 trayectorias se evidencia ESIPT y para el confórmero $S_1-trans$ -enol 4' solo en 12 trayectorias se observa la ESIPT, en las trayectorias donde no hay ESIPT, se observa una rotación alrededor del enlace N-C (ϕ_2) que es

acompañada de una reducción de la diferencia de energía S_1-S_0 . Cuando la diferencia de energía alcanza el valor de 0.88 eV, la molécula alcanza la geometría del conformero S_1 - TW -*trans*-enol. De la figura 4.11, es claro que el conformero se acerca a una posible intersección cónica, modulada por la rotación alrededor del enlace N-C.

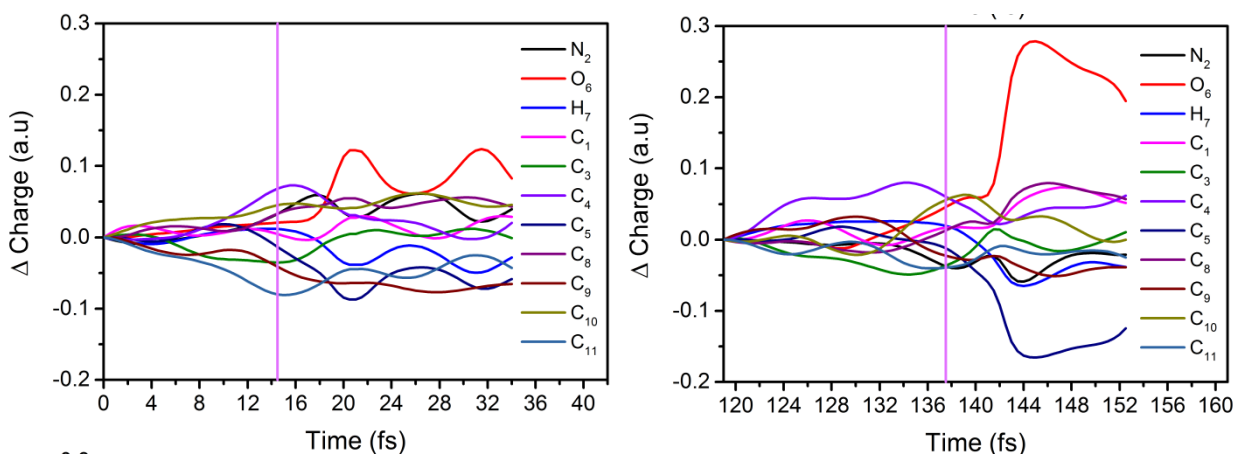


Figura 4.12. Evolución de las cargas de los átomos en la cadena alifática y el anillo fenólico durante el ES IPT para S_1 -*trans*-enol 1' (panel izquierdo) y S_1 -*trans*-enol 4' (panel derecho). Las líneas verticales indican el instante en que el protón está a medio camino entre los átomos O y N.

Uno de los mecanismos propuestos para la reacción ES IPT de las bases de Schiff relacionadas implica la formación de un zwitterión, donde las cargas están localizadas en los átomos N y O.^{1, 23, 54, 122-128} La otra especie posible (la llamada forma keto) corresponde a una estructura donde la carga se deslocaliza en el anillo fenólico. Para caracterizar más el reordenamiento de los electrones que tienen lugar durante el ES IPT, se calculó la evolución temporal de las cargas atómicas en la cadena alifática y en el anillo fenólico en una ventana temporal de 15 fs antes y después del ES IPT. Las cargas se asignaron a átomos utilizando el esquema de análisis de población natural y la función de onda del estado excitado se obtuvo con el método CIS / 6-311 ++ G (d, p). Los resultados se muestran en la figura 4.12. Las líneas verticales indican el instante en que el protón está a medio camino entre el O y el N. La evolución de las cargas no es consistente con un zwitterión porque la carga del N permanece prácticamente constante durante la transferencia de protones. Al contrario, durante la transferencia, es el átomo de oxígeno el que se vuelve más positivo, mientras que la carga negativa se localiza en el anillo aromático (C₄-C₁₁) y en la cadena alifática. Además, después de la transferencia de protones, pero antes de cualquier rotación, las distancias promedias de enlace en la cadena tienen

valores intermedios entre un enlace sencillo y un enlace doble, 1.379, 1.359 y 1.430 Å para C₁-N₂, N₂-C₃ y C₃-C₄, respectivamente, ver figura 4.13. Por lo tanto, en lugar de un zwitterion, el patrón de enlace después de la transferencia de protones encaja mejor con una reorganización de los electrones a lo largo de la cadena y el anillo fenólico. Estos resultados concuerdan con los hallazgos recientes de Rocha et al.,¹²⁹ donde la transferencia de protones en SA se produce con una pérdida de aromaticidad en el anillo fenólico.

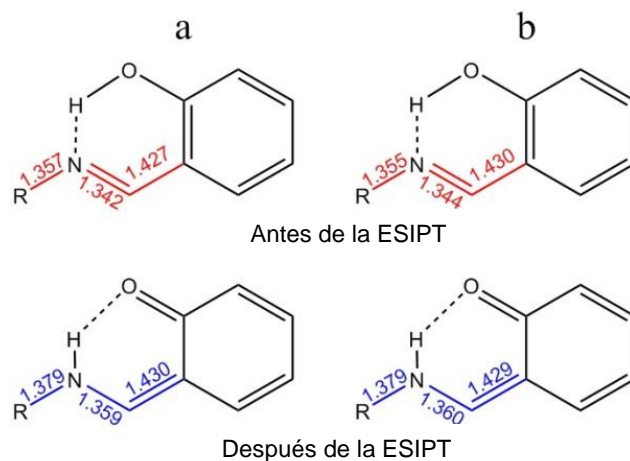


Figura 4.13. Promedio de las distancias de enlace de la cadena alifática obtenida a partir de las trayectorias de dinámica molecular para la ESPT de *S*₁-*trans*-enol 1' (panel a) y *S*₁-*trans*-enol 4' (panel b) en solución de acetonitrilo. En todas las estructuras, R: antraceno.

Aunque TD-DFT con funcionales convencionales no describen perfectamente los sectores de PES alrededor de una intersección cónica, hay evidencia de que un funcional con correcciones de largo alcance capta la topografía cualitativa correcta de la intersección, al menos en casos simples en los que las excitaciones *S*₀-*S*₁ es en gran parte una excitación de electrones de valencia.¹³⁰ Por lo tanto, el cruce *S*₁-*S*₀ podría identificarse con una diferencia de energía *S*₀-*S*₁ cercano a cero. En todas las trayectorias se aplicó un algoritmo de salto de *surface-hopping* con la probabilidad de salto *S*₁-*S*₀ estimada con la aproximación de Landau-Zener¹³¹⁻¹³⁴

$$P_{LZ}(S_0 \rightarrow S_1) \approx \exp\left(-\frac{\pi \min(|\Delta E_{S_1/S_0}|^2)}{2\hbar \max\left(\frac{d}{dt}|\Delta E_{S_1/S_0}|\right)}\right)$$

donde $\Delta E_{S_1/S_0}$ es la diferencia de energía *S*₁-*S*₀. En ninguna de las trayectorias se alcanzaron valores para observar saltos de *S*₁ a *S*₀ a lo largo del canal de conversión interna a la forma

enol torcida. Sin embargo, el hecho de que el valor mínimo de la diferencia de energía S_0 - S_1 observada en las trayectorias hacia el conformero cis-enol torcido sea ligeramente menor que la energía de excitación del mismo (0.88 vs 1.12 eV), sugiere la existencia de una intersección cónica en alrededor del conformero S_{1-TW} -*trans*-enol. Aunque no podemos dar un valor preciso para el tiempo que le toma al conformero S_0 -*trans*-enol para acercarse a S_{1-TW} -*trans*-enol (o a la intersección cónica), a un límite inferior de 600 fs es estimado, lo que es coherente con los resultados experimentales de Okabe et al.¹³⁵ quien estimó que el límite es menor o igual a 500 fs en la SA.

5 Conclusiones

En este trabajo, hemos presentado el primer estudio completo del efecto de la polaridad del disolvente sobre los procesos fotoquímicos y fotofísicos involucrados en la relajación de los estados excitados de la 1- y 2-salicilideneantrilamina en acetonitrilo, metanol y ciclohexano. Para ello, hemos realizado una serie de cálculos DFT, TD-DFT y BOMD para simular una "imagen completa" de los procesos fotoinducidos en ambos compuestos en solución. Se ha encontrado que para cada compuesto modelo existen dos formas *trans*-enol estables coexisten en equilibrio en el estado fundamental. Los mínimos de las estructuras de los conformeros S_0 -*trans*-enol se caracterizan por la casi planaridad del grupo formado por los átomos $N_2-C_3-C_4-C_5-O_6-H_7$ con un fuerte enlace de hidrógeno intramolecular, y por lo tanto, pueden someterse independientemente al fotociclo.

Según los resultados de nuestros cálculos, después de la fotoexcitación de los conformeros de las formas *trans*-enol más estables, los estados S_1 de Franck-Condon pueden relajarse a través de diferentes canales de desactivación, incluyendo la emisión de fluorescencia de la forma de enol excitada localmente, la transferencia intramolecular de protón en el estado excitado y conversión interna (IC) $S_1 \rightarrow S_0$ a través de los conformeros *trans*-enol torcido (isomerización de doble enlace $C=N$). La ESIPT conduce al tautómero fluorescente S_1 -*cis*-keto, que puede desactivarse hacia la región *cis*-keto del estado fundamental por emisión de fluorescencia o por una torsión fuera del plano alrededor del ángulo diedro $N_2-C_3-C_4-C_5$. Este último proceso guía la molécula a un segundo proceso de IC en la región del tautómero *cis*-keto torcido (IC2), donde debido al ángulo de torsión de aproximadamente 90° , la molécula puede relajarse bien sea a la forma S_0 -*trans*-keto o al isómero S_0 -*cis*-keto.

La optimización de la geometría en el primer estado excitado electrónico predijo que la estructura más estable para ambos compuestos corresponde a los conformeros enoles torcidos. Además, y contrariamente al compuesto análogo SA, las formas S_1 -*trans*-enol son mínimos estables en la superficie de energía potencial del estado S_1 , excepto para el S_1 -*trans*-enol 4 en ciclohexano. Además de esto, las ESIPT en el estado S_1 ocurre sobre una barrera de energía.

El estudio del efecto de la polaridad del disolvente realizado en el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) es capaz de reproducir los espectros experimentales de absorción y emisión en estado estacionario, indicando que el modelo computacional es adecuado para el estudio de bases de Schiff en solución. Nuestros resultados mostraron que el proceso de transferencia intramolecular de protón es un proceso endoérgico en el estado fundamental en todos los disolventes, mientras que en S_1 , su eficiencia depende tanto de la

polaridad del disolvente como de la conformación inicial del estado de Franck-Condon. Por ejemplo, para los conformeros S_1 -*trans*-enol 1' y 4' de 2-AntSA, la ESIPT es termodinámicamente favorecida en todos los disolventes. Por el contrario, para el caso de 1-AntSA, este proceso es termodinámicamente favorecido sólo en acetonitrilo o metanol para el conformero S_1 -*trans*-enol 1, mientras que para el conformero S_1 -*trans*-enol 4 el proceso es endoérgico en los mismos disolventes y no ocurre en ciclohexano. Para todos los conformeros de S_1 -*trans*-enol, el efecto de cambiar el disolvente de acetonitrilo o metanol a ciclohexano da como resultado un incremento de la barrera de energía, y, por lo tanto, la ESIPT se vuelve cinéticamente menos favorecida. Por otra parte, para ambos compuestos, la reacción de isomerización de N=C en el estado S_1 es un proceso exoérgico y se hace cinéticamente más favorable en ciclohexano (solvente no polar). Además de esto, el estudio de la dinámica molecular que se realizó sobre la 2-AntSA reveló la naturaleza ultrarrápida de la ESIPT, donde para el conformero S_1 -*trans* enol 1' el tiempo promedio de transferencia fue de 77 ± 34 fs y para el conformero S_1 -*trans* enol 4', fue de 355 ± 238 fs. Esto corrobora la competencia entre la ESIPT y la conversión interna como mecanismos de desactivación para el conformero S_1 -*trans* enol 4'.

Anexo A: Información suplementaria correspondiente a los cálculos en los solventes metanol y ciclohexano

Figura A.1 Geometrías optimizadas en el estado fundamental para los diferentes rotámeros y tautómeros de 1-AntSA en metanol calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p) los energías relativas son referidas a la forma más estable S_0 -*trans*-enol 1.

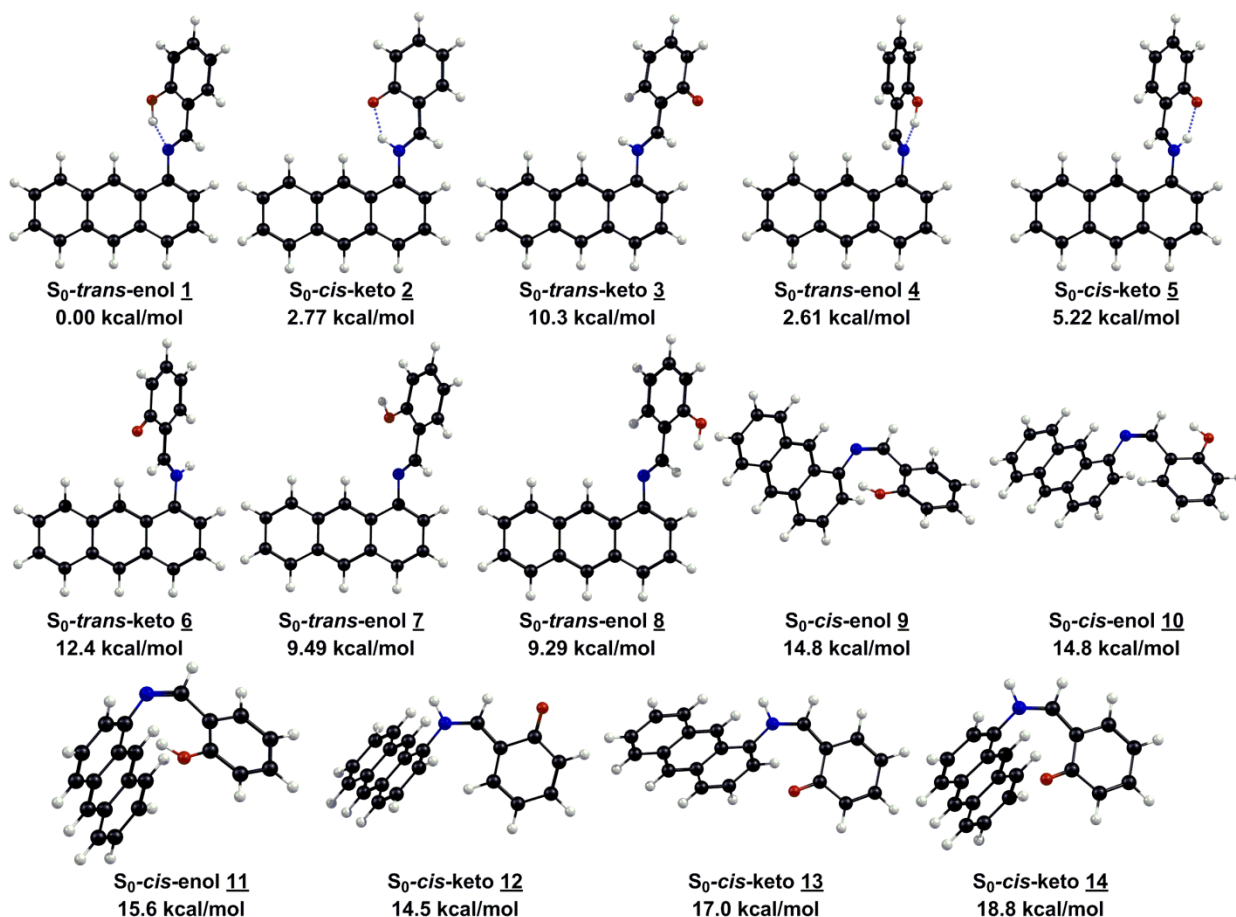


Figura A.2 Geometrías optimizadas en el estado fundamental para los diferentes rotámeros y tautómeros de 2-AntSA en metanol calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p) los energías relativas son referidas a la forma más estable S_0 -*trans*-enol 1.

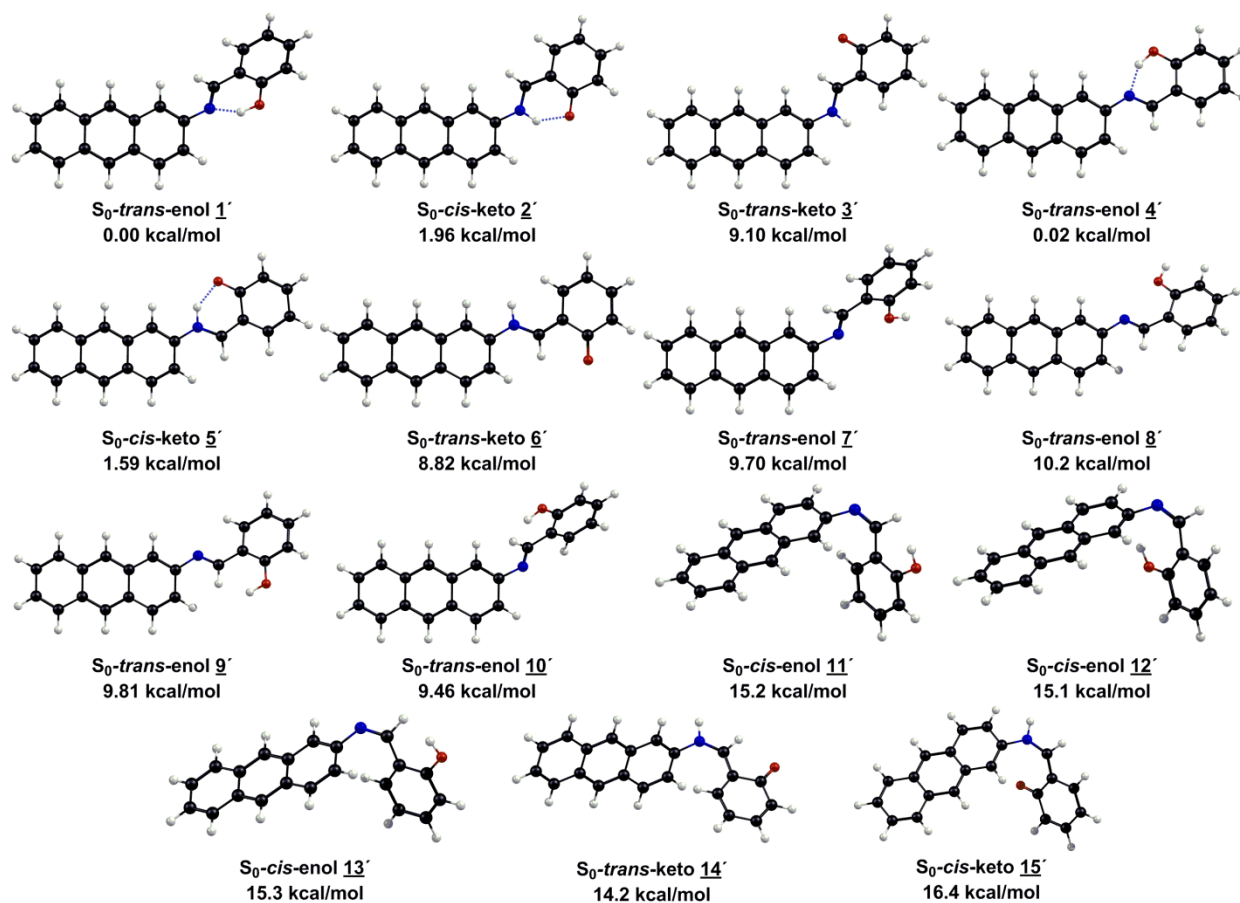


Figura A.3 Geometrías optimizadas en el estado fundamental para los diferentes rotámeros y tautómeros de 1-AntSA en ciclohexano calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p) los energías relativas son referidas a la forma más estable S_0 -*trans*-enol 1.

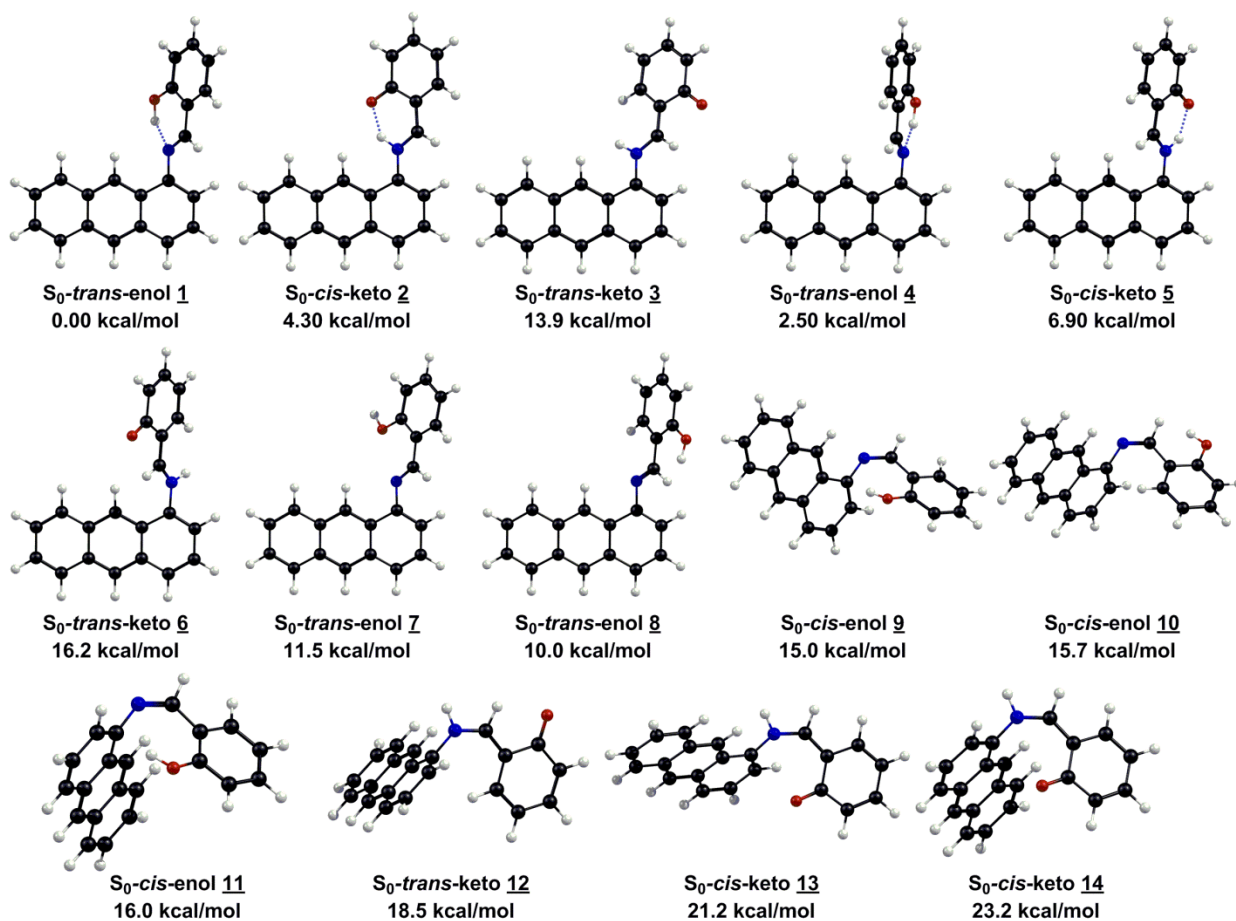


Figura A.4 Geometrías optimizadas en el estado fundamental para los diferentes rotámeros y tautómeros de 2-AntSA en ciclohexano calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p) los energías relativas son referidas a la forma más estable S_0 -*trans*-enol 1.

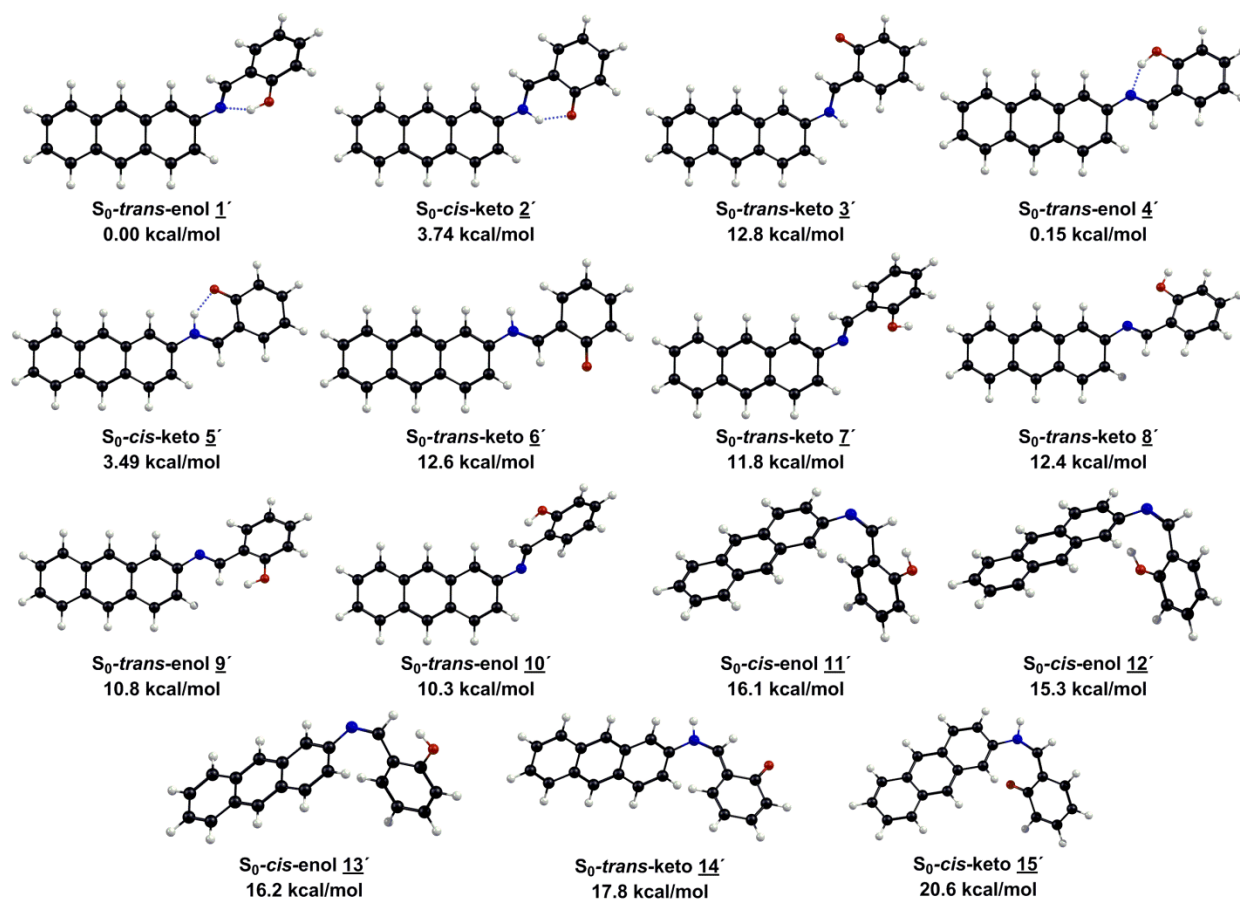
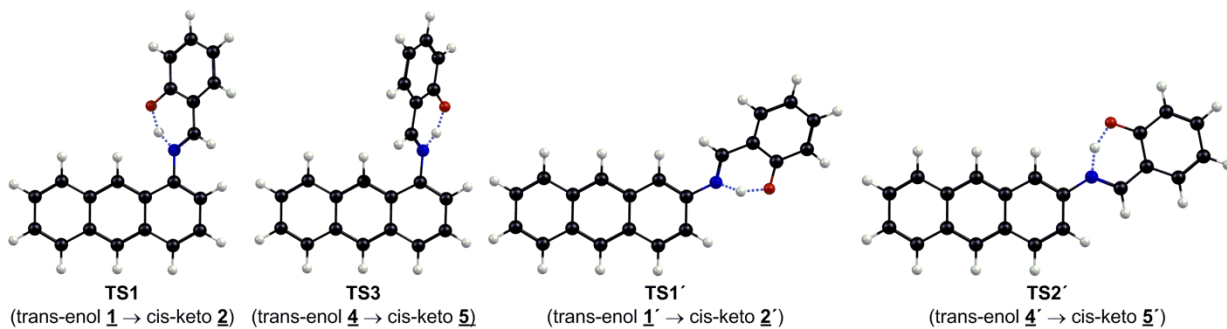


Figura A.5 Geometrías de los estados de transición para la transferencia del protón e isomerización *cis-trans* de 1-AntSA y 2-AntSA en acetonitrilo calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p).

Estructuras del estado de transición para la reacción de transferencia de protón en ACN



Estructuras del estado de transición para la reacción de isomerización en ACN

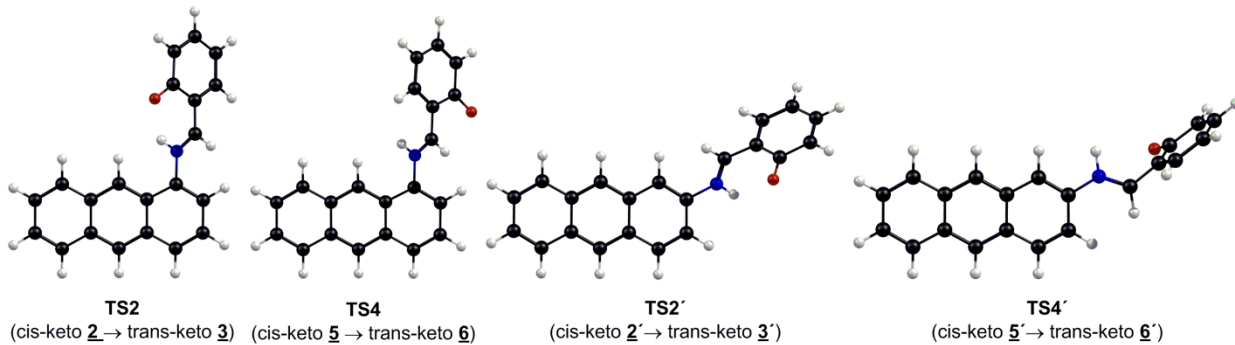


Figura A.6 Geometrías de los estados de transición para la transferencia del protón e isomerización *cis-trans* de 1-AntSA y 2-AntSA en metanol calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p).

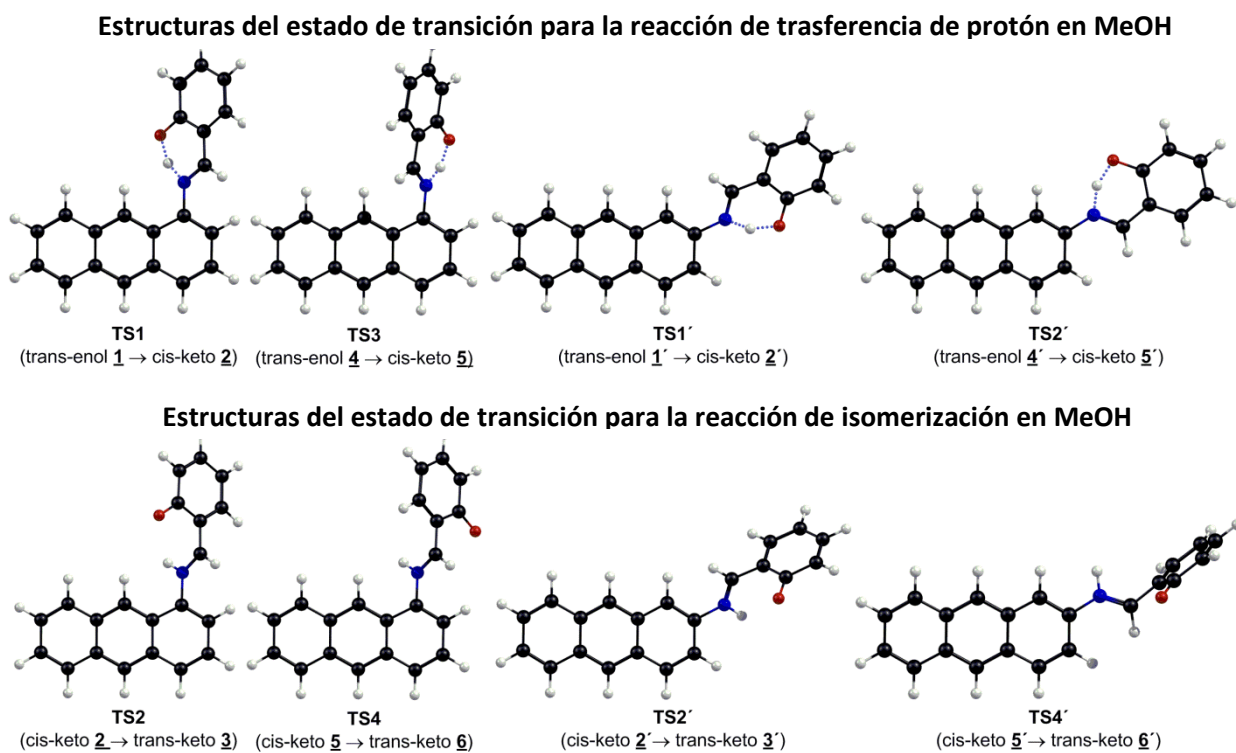


Figura A.7 Geometrías del estado de transición para la transferencia del protón e isomerización *cis-trans* de 1-AntSA y 2-AntSA en ciclohexano calculadas con el nivel de teoría PCM/B3LYP/6-311+G(d,p).

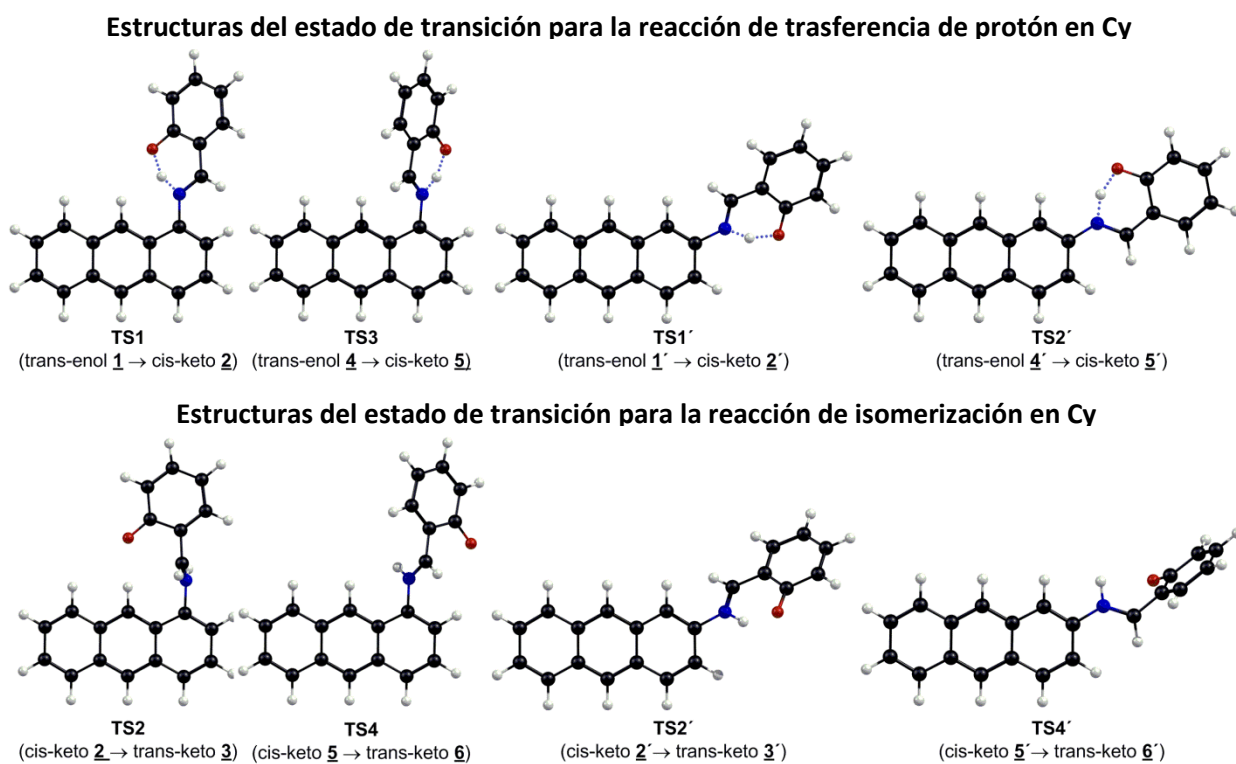


Figura A.8 Isosuperficies de los orbitales HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de (A) S_0 -*trans*-enol 1, (B) S_0 -*trans*-enol 4, (C) S_0 -*trans*-enol 1' y (D) S_0 -*trans*-enol 4' en metanol calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02.

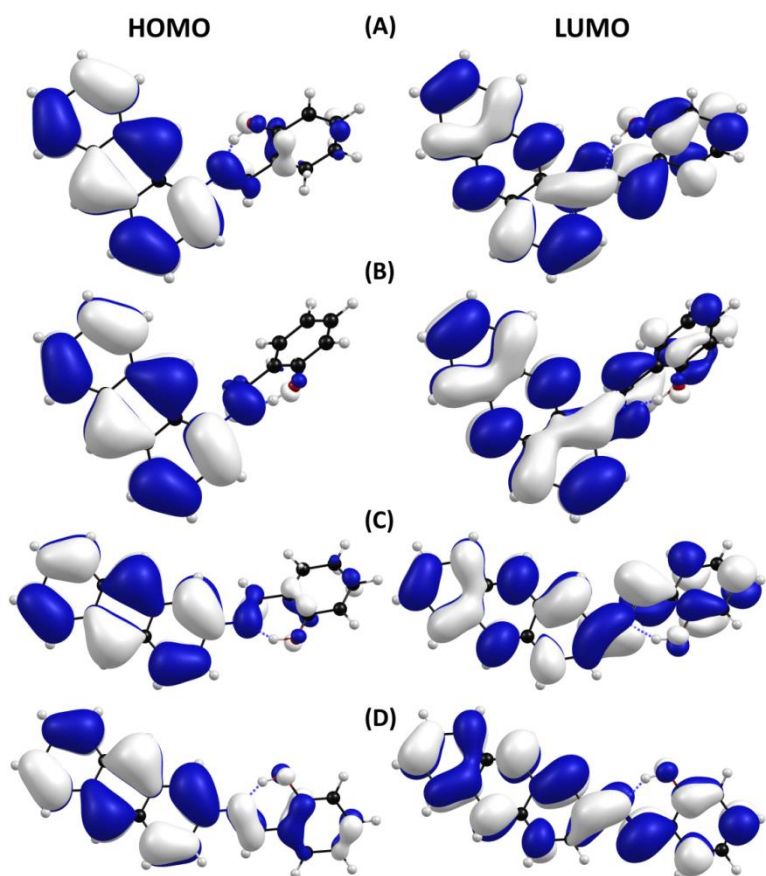


Figura A.9 Isosuperficies de los orbitales HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de (A) S_0 -*cis*-keto 2, (B) S_0 -*cis*-keto 5, (C) S_0 -*cis*-keto 2' and (D) S_0 -*cis*-keto 5' en metanol calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02.

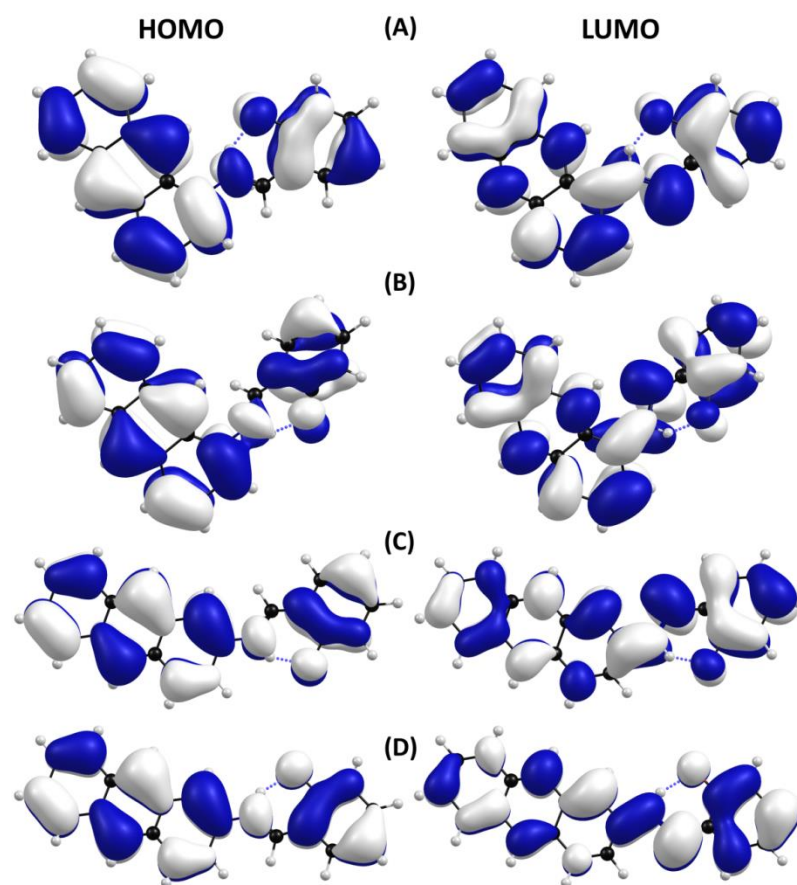


Figura A.10 Isosuperficies de los orbitales HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de (A) S_0 -*trans*-enol 1, (B) S_0 -*trans*-enol 4, (C) S_0 -*trans*-enol 1' y (D) S_0 -*trans*-enol 4' en ciclohexano calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02.

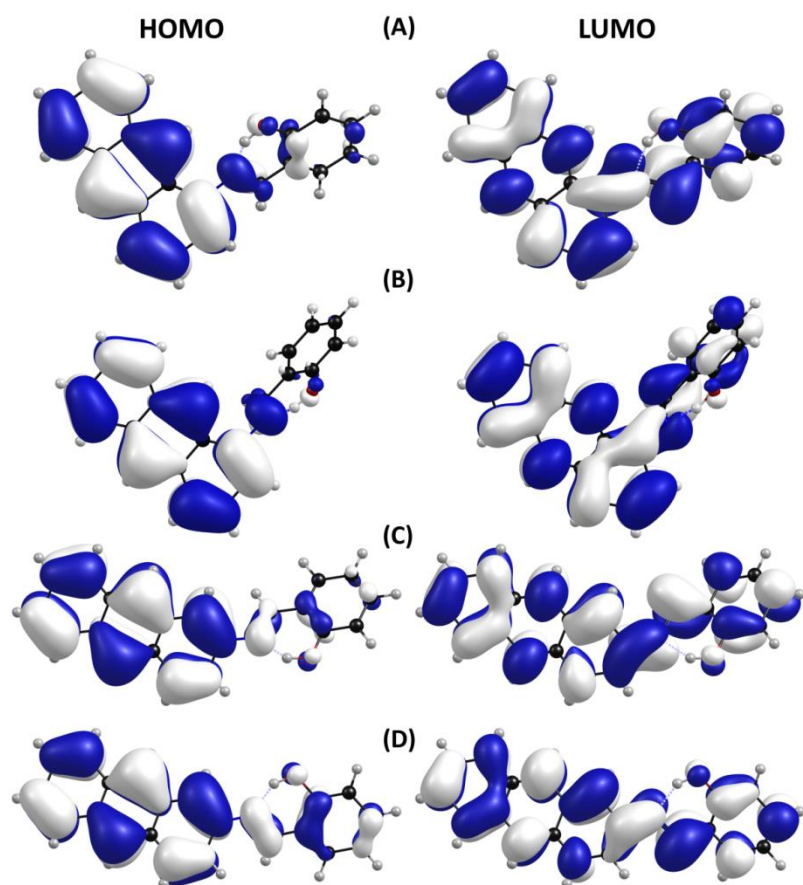


Figura A.11 Isosuperficies de los orbitales HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de (A) S_0 -*cis*-keto 2, (B) S_0 -*cis*-keto 5, (C) S_0 -*cis*-keto 2' and (D) S_0 -*cis*-keto 5' en ciclohexano calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02.

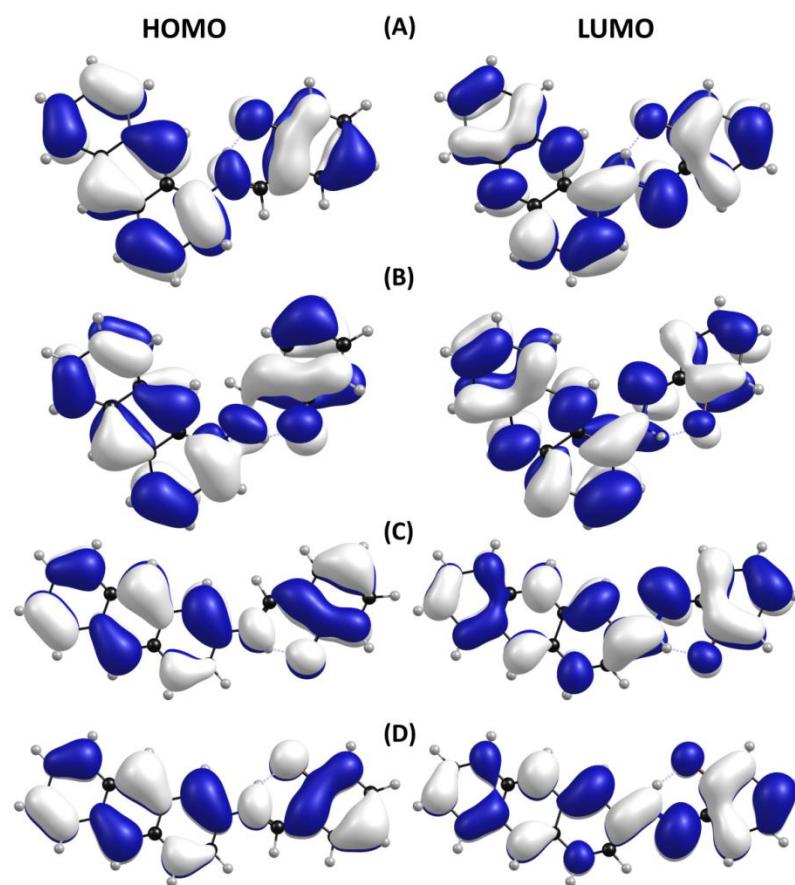


Figura A.12 Estructuras optimizadas de los conforméros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-enol torcido, *cis*-keto torcido y *trans*-keto de 1-AntSA en el estado S_1 en metanol. Las energías son relativas a los conforméros más estables *trans*-enol torcidos 1 and 4 respectivamente.

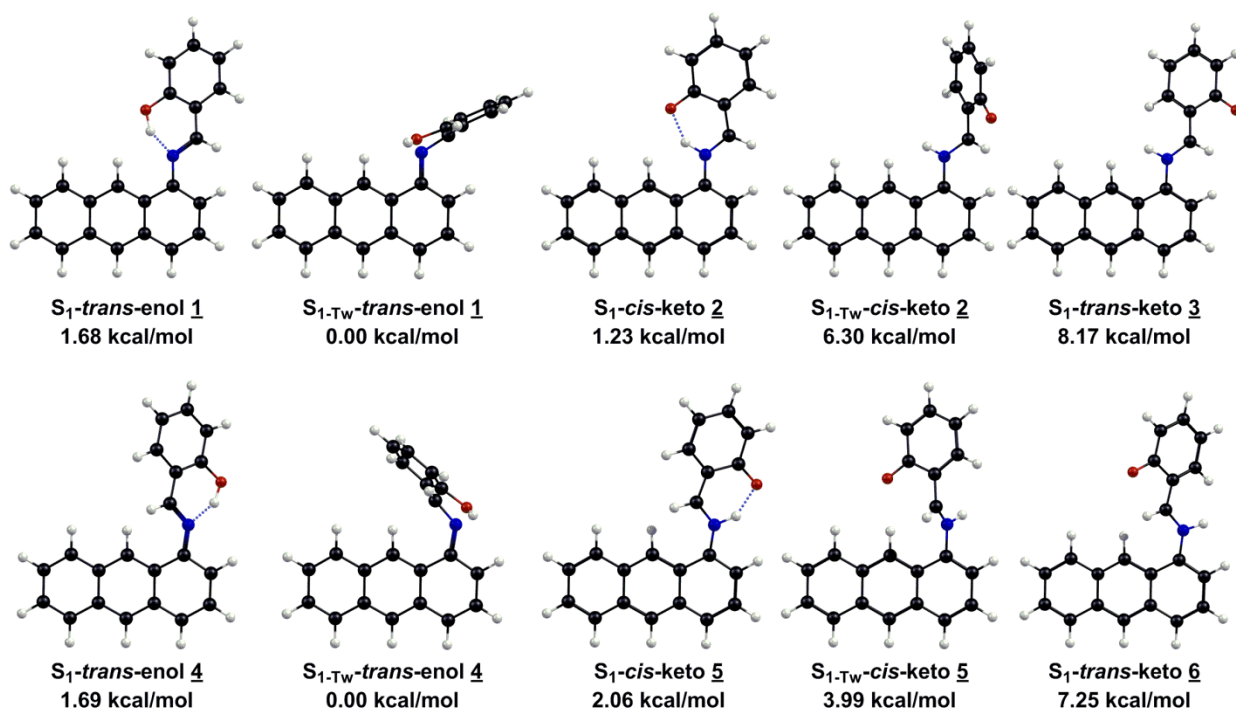


Figura A.13 Estructuras optimizadas de los conforméros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-enol torcido, *cis*-keto torcido y *trans*-keto de 2-AntSA en el estado S_1 en metanol. Las energías son relativas a los conforméros más estables *trans*-enol torcidos 1 and 4 respectivamente.

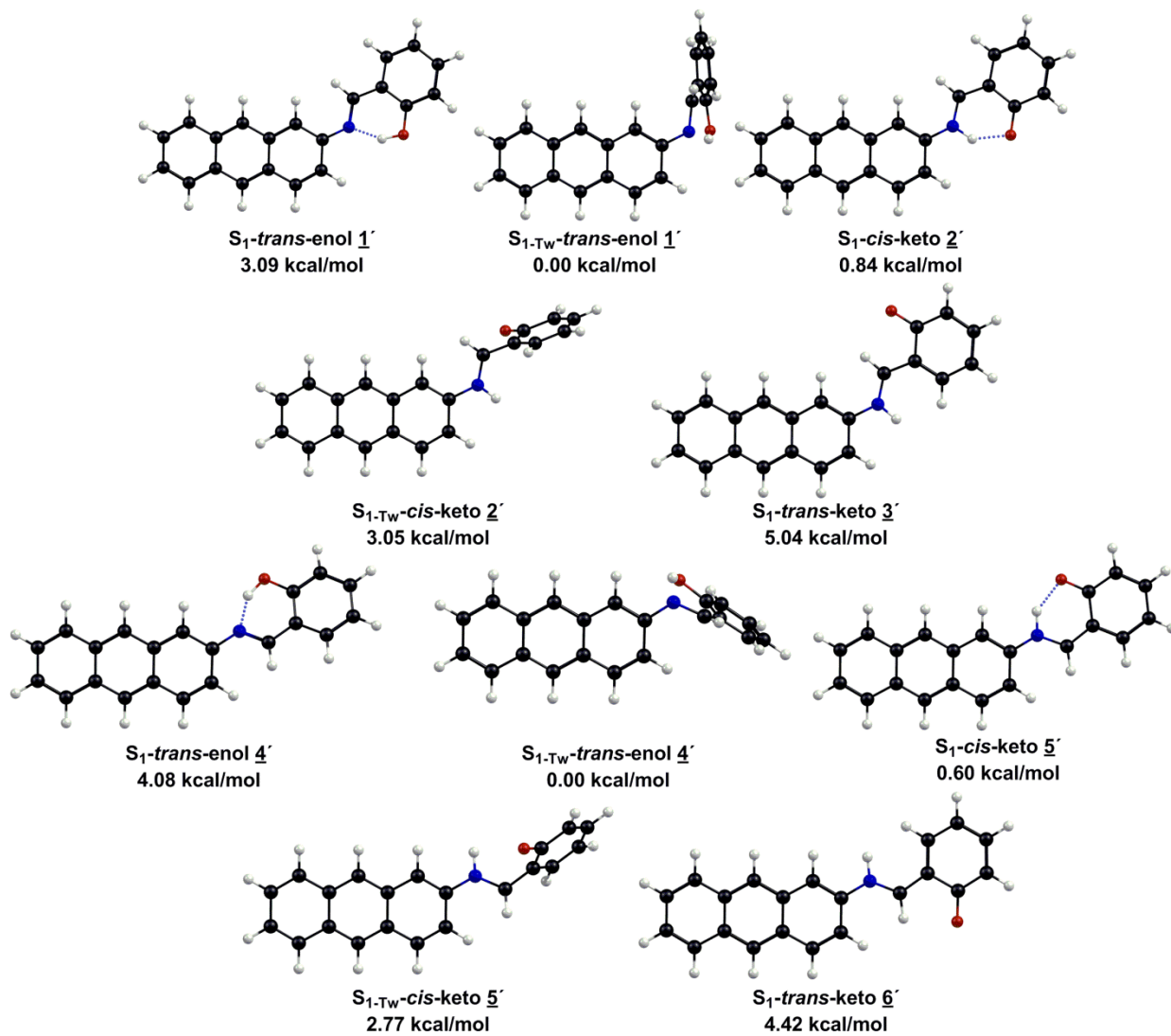


Figura A.14 Estructuras optimizadas de los conforméros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-enol torcido, *cis*-keto torcido y *trans*-keto de 1-AntSA en el estado S₁ en ciclohexano. Las energías son relativas a los conforméros más estables *trans*-enol torcidos 1 and 4 respectivamente.

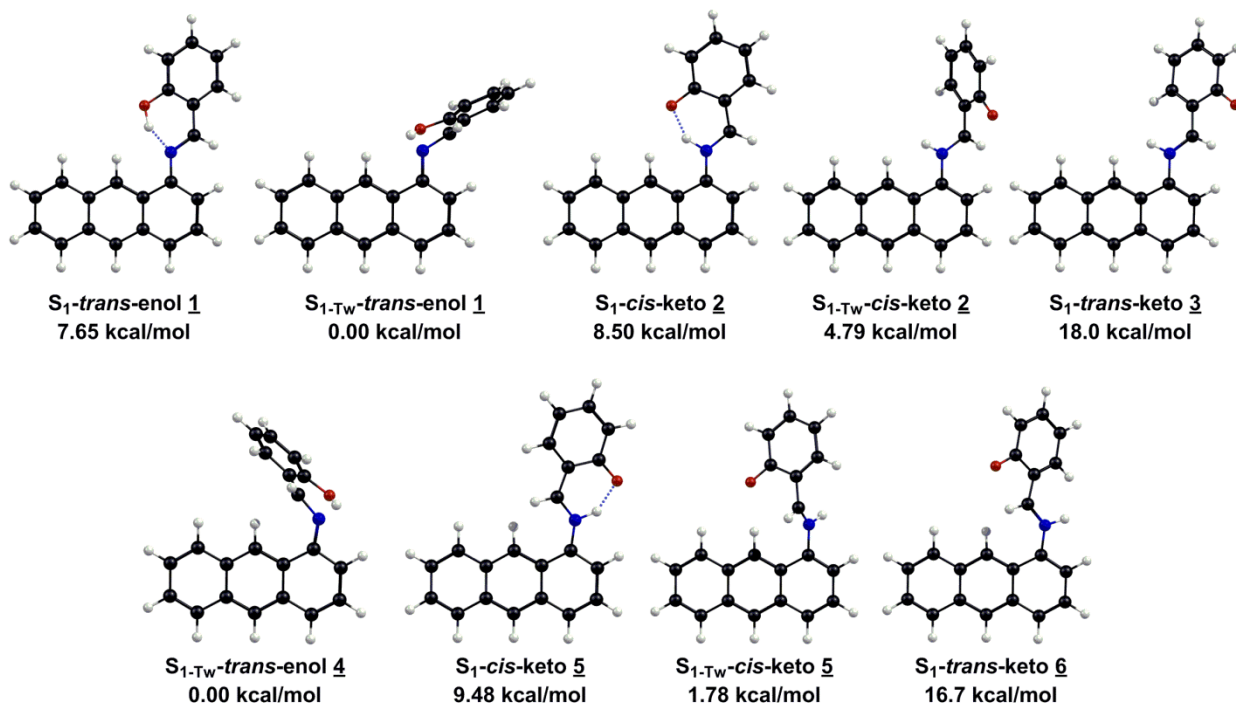


Figura A.15 Estructuras optimizadas de los conforméros *trans*-enol, *cis*-keto, *trans*-enol torcido, *cis*-keto torcido y *trans*-keto de 1-AntSA en el estado S₁ en ciclohexano. Las energías son relativas a los conforméros más estables *trans*-enol torcidos 1 and 4 respectivamente.

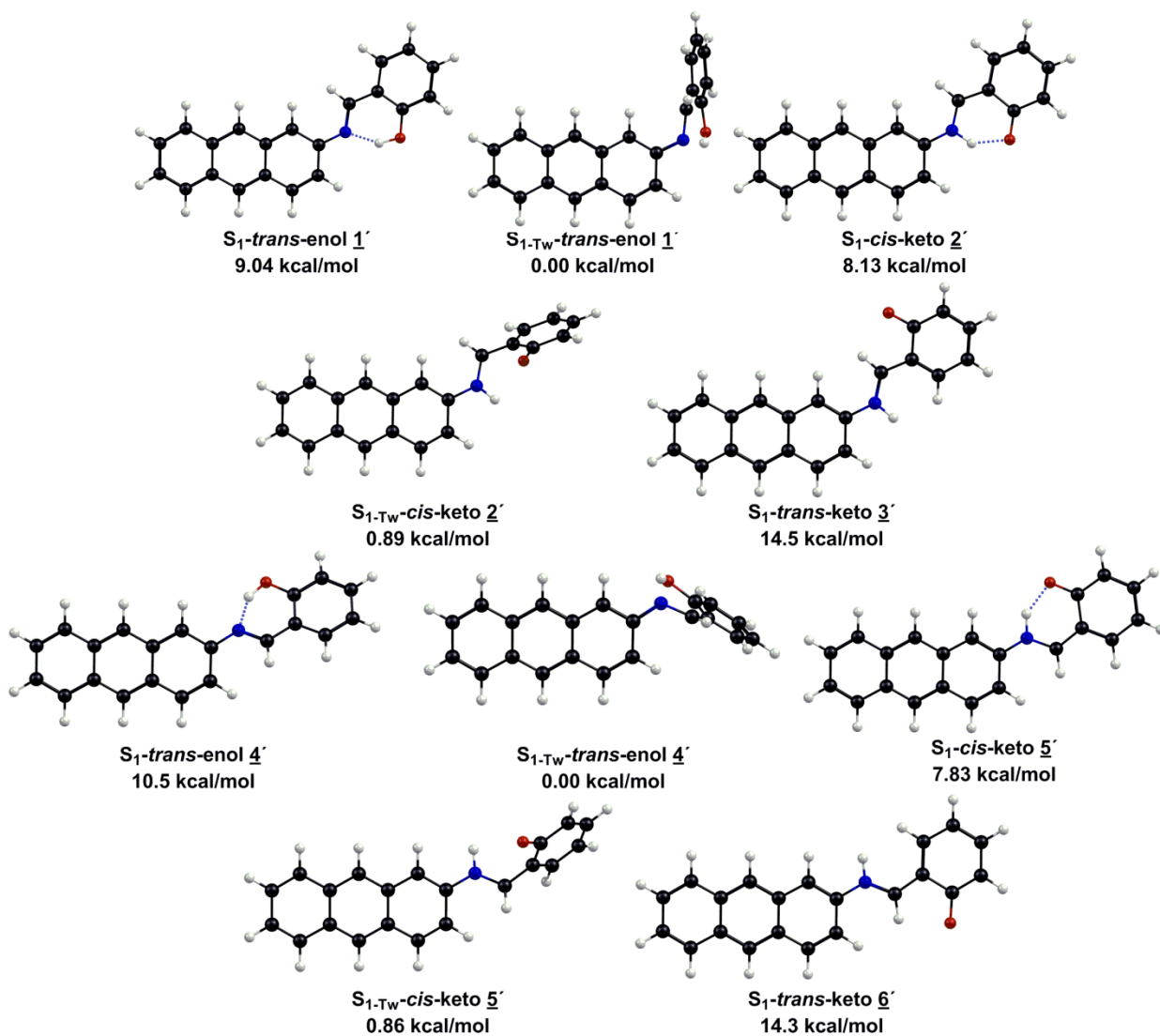


Tabla A.1. Parámetros relevantes de los tautómeros enol/keto en los estaos S_0 y S_1 .

1-Ansa								
Acetonitrilo								
	<i>trans-enol 1</i>		<i>cis-keto 2</i>		<i>trans-enol 4</i>		<i>cis-keto 5</i>	
Parámetros estructurales	Estado S_0	Estado S_1	Estado S_0	Estado S_1	Estado S_0	Estado S_1	Estado S_0	Estado S_1
C ₁ -N ₂	1.406	1.350	1.412	1.355	1.415	1.349	1.424	1.363
N ₂ -C ₃	1.290	1.345	1.325	1.365	1.286	1.339	1.323	1.363
C ₃ -C ₄	1.451	1.422	1.404	1.411	1.453	1.425	1.404	1.413
C ₄ -C ₅	1.419	1.427	1.461	1.465	1.419	1.425	1.460	1.463
C ₅ -C ₈	1.399	1.391	1.437	1.423	1.399	1.391	1.437	1.424
C ₈ -C ₉	1.389	1.390	1.373	1.379	1.389	1.391	1.373	1.379
C ₉ -C ₁₀	1.401	1.406	1.422	1.416	1.401	1.404	1.422	1.416
C ₁₀ -C ₁₁	1.386	1.381	1.370	1.381	1.386	1.382	1.370	1.382
C ₁₁ -C ₄	1.408	1.419	1.426	1.417	1.407	1.418	1.426	1.416
C ₅ -O ₆	1.348	1.372	1.274	1.304	1.348	1.374	1.273	1.303
O ₆ -H ₇	0.996	1.007	1.720	1.649	0.996	1.001	1.737	1.664
N ₂ -H ₇	1.728	1.642	1.040	1.044	1.724	1.679	1.039	1.046
ϕ_1	-44.64	-14.70	-31.31	-0.073	-115.9	-156.1	-127.7	-163.3
ϕ_2	175.2	172.0	176.2	180.0	-179.8	-168.7	178.2	-179.8
ϕ_3	-1.318	-1.860	0.087	0.001	0.038	1.234	-0.368	0.800
Metanol								
	<i>trans-enol 1</i>		<i>cis-keto 2</i>		<i>trans-enol 4</i>		<i>cis-keto 5</i>	
Parámetros estructurales	Estado S_0	Estado S_1	Estado S_0	Estado S_1	Estado S_0	Estado S_1	Estado S_0	Estado S_1
C ₁ -N ₂	1.406	1.350	1.412	1.355	1.415	1.349	1.424	1.363
N ₂ -C ₃	1.290	1.345	1.325	1.365	1.286	1.339	1.323	1.363
C ₃ -C ₄	1.451	1.422	1.404	1.411	1.453	1.425	1.404	1.413
C ₄ -C ₅	1.419	1.427	1.461	1.465	1.419	1.425	1.460	1.463
C ₅ -C ₈	1.399	1.391	1.437	1.423	1.399	1.391	1.437	1.424
C ₈ -C ₉	1.389	1.390	1.373	1.378	1.389	1.391	1.373	1.379
C ₉ -C ₁₀	1.401	1.406	1.422	1.416	1.401	1.404	1.422	1.416
C ₁₀ -C ₁₁	1.386	1.381	1.370	1.381	1.386	1.382	1.370	1.382
C ₁₁ -C ₄	1.408	1.419	1.426	1.417	1.407	1.418	1.426	1.416
C ₅ -O ₆	1.348	1.372	1.274	1.304	1.348	1.374	1.273	1.303
O ₆ -H ₇	0.996	1.007	1.720	1.649	0.996	1.001	1.737	1.663
N ₂ -H ₇	1.728	1.641	1.040	1.044	1.724	1.679	1.039	1.046
ϕ_1	-44.63	-14.68	-31.30	-0.046	-115.9	-156.1	-127.7	-163.3
ϕ_2	175.2	171.9	176.2	180.0	-179.8	-168.7	178.2	-179.9
ϕ_3	-1.341	-1.848	0.091	0.001	0.038	1.238	-0.368	0.800

	Ciclohexano							
	<i>trans-enol</i> 1		<i>cis-keto</i> 2		<i>trans-enol</i> 4 ^a		<i>cis-keto</i> 5	
Parametros estructurales	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁
C ₁ -N ₂	1.405	1.354	1.409	1.358	1.414	1.336	1.421	1.370
N ₂ -C ₃	1.289	1.341	1.328	1.364	1.286	1.380	1.327	1.357
C ₃ -C ₄	1.450	1.424	1.399	1.411	1.452	1.428	1.400	1.417
C ₄ -C ₅	1.420	1.426	1.465	1.465	1.420	1.418	1.464	1.464
C ₅ -C ₈	1.399	1.392	1.439	1.424	1.400	1.388	1.440	1.425
C ₈ -C ₉	1.388	1.389	1.370	1.378	1.388	1.391	1.369	1.379
C ₉ -C ₁₀	1.401	1.405	1.425	1.415	1.401	1.401	1.425	1.414
C ₁₀ -C ₁₁	1.385	1.381	1.368	1.381	1.385	1.383	1.368	1.385
C ₁₁ -C ₄	1.408	1.417	1.427	1.415	1.407	1.418	1.427	1.410
C ₅ -O ₆	1.345	1.370	1.267	1.301	1.344	1.389	1.266	1.298
O ₆ -H ₇	0.993	1.003	1.689	1.616	0.994	0.973	1.703	1.639
N ₂ -H ₇	1.743	1.655	1.043	1.049	1.740	1.919	1.043	1.051
φ ₁	-45.21	-16.35	-29.27	0.031	-116.7	-179.5	-128.1	-161.7
φ ₂	175.3	171.4	176.9	180.0	-179.6	-94.14	177.8	178.9
φ ₃	-1.345	-2.192	0.476	0.000	0.209	-8.217	-0.610	0.377

^a S₁-*trans-enol* 4 en ciclohexano corresponde al conformero *trans-enol* torcido

	2-AntSA							
	Acetonitrilo							
	<i>trans-enol</i> 1'		<i>cis-keto</i> 2'		<i>trans-enol</i> 4'		<i>cis-keto</i> 5'	
Parametros estructurales	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁
C ₁ -N ₂	1.407	1.358	1.408	1.368	1.406	1.355	1.408	1.368
N ₂ -C ₃	1.289	1.343	1.325	1.360	1.291	1.342	1.325	1.360
C ₃ -C ₄	1.451	1.424	1.405	1.420	1.451	1.422	1.405	1.420
C ₄ -C ₅	1.420	1.428	1.461	1.471	1.420	1.429	1.461	1.471
C ₅ -C ₈	1.399	1.393	1.437	1.423	1.399	1.392	1.437	1.423
C ₈ -C ₉	1.389	1.389	1.373	1.386	1.389	1.390	1.373	1.386
C ₉ -C ₁₀	1.401	1.406	1.422	1.408	1.401	1.406	1.422	1.408
C ₁₀ -C ₁₁	1.386	1.381	1.370	1.396	1.386	1.381	1.370	1.396
C ₁₁ -C ₄	1.408	1.418	1.426	1.404	1.408	1.419	1.426	1.404
C ₅ -O ₆	1.348	1.367	1.273	1.300	1.348	1.369	1.273	1.300
O ₆ -H ₇	0.997	1.013	1.731	1.731	0.999	1.009	1.731	1.731
N ₂ -H ₇	1.722	1.630	1.039	1.038	1.711	1.640	1.039	1.038
φ ₁	39.77	-0.002	17.01	-0.014	159.4	166.7	180.0	-180.0
φ ₂	-176.5	-180.0	-178.5	180.0	178.9	171.7	180.0	-180.0
φ ₃	0.331	0.000	0.050	0.024	-0.191	0.126	-0.003	0.001

Metanol								
Parámetros estructurales	<i>trans-enol 1'</i>		<i>cis-keto 2'</i>		<i>trans-enol 4'</i>		<i>cis-keto 5'</i>	
	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁
C ₁ -N ₂	1.407	1.358	1.410	1.364	1.406	1.356	1.408	1.368
N ₂ -C ₃	1.290	1.343	1.325	1.361	1.291	1.342	1.325	1.360
C ₃ -C ₄	1.451	1.424	1.402	1.417	1.451	1.422	1.404	1.420
C ₄ -C ₅	1.420	1.428	1.462	1.469	1.420	1.429	1.461	1.471
C ₅ -C ₈	1.399	1.393	1.438	1.424	1.399	1.392	1.437	1.423
C ₈ -C ₉	1.389	1.389	1.372	1.382	1.389	1.390	1.373	1.387
C ₉ -C ₁₀	1.401	1.406	1.423	1.411	1.401	1.406	1.422	1.407
C ₁₀ -C ₁₁	1.386	1.381	1.369	1.390	1.386	1.381	1.370	1.397
C ₁₁ -C ₄	1.408	1.418	1.427	1.408	1.408	1.419	1.426	1.404
C ₅ -O ₆	1.348	1.367	1.272	1.299	1.348	1.369	1.273	1.299
O ₆ -H ₇	0.997	1.013	1.739	1.724	0.999	1.010	1.731	1.732
N ₂ -H ₇	1.722	1.630	1.038	1.039	1.711	1.639	1.039	1.037
φ ₁	39.77	-0.015	17.00	0.028	159.4	166.6	180.0	180.0
φ ₂	-176.5	180.0	-178.6	-180.0	178.9	171.7	-180.0	180.0
φ ₃	0.331	0.001	0.054	-0.031	-0.191	0.131	0.001	0.000
Ciclohexano								
Parámetros estructurales	<i>trans-enol 1'</i>		<i>cis-keto 2'</i>		<i>trans-enol 4'</i>		<i>cis-keto 5'</i>	
	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁	Estado S ₀	Estado S ₁
C ₁ -N ₂	1.407	1.363	1.407	1.373	1.406	1.360	1.405	1.375
N ₂ -C ₃	1.289	1.337	1.329	1.354	1.291	1.334	1.328	1.353
C ₃ -C ₄	1.450	1.427	1.398	1.424	1.450	1.425	1.400	1.428
C ₄ -C ₅	1.420	1.426	1.467	1.467	1.421	1.426	1.466	1.467
C ₅ -C ₈	1.400	1.394	1.441	1.424	1.400	1.393	1.440	1.421
C ₈ -C ₉	1.388	1.388	1.369	1.387	1.388	1.389	1.369	1.392
C ₉ -C ₁₀	1.401	1.405	1.426	1.404	1.401	1.405	1.425	1.399
C ₁₀ -C ₁₁	1.385	1.381	1.367	1.400	1.385	1.381	1.368	1.406
C ₁₁ -C ₄	1.408	1.415	1.428	1.399	1.408	1.416	1.427	1.395
C ₅ -O ₆	1.344	1.364	1.265	1.297	1.344	1.367	1.266	1.299
O ₆ -H ₇	0.994	1.007	1.708	1.701	0.996	1.001	1.697	1.702
N ₂ -H ₇	1.740	1.654	1.041	1.043	1.729	1.677	1.044	1.043
φ ₁	41.04	5.684	15.37	0.005	157.5	158.9	-180.0	180.0
φ ₂	-176.4	-176.6	-178.5	-180.0	178.7	168.3	180.0	-180.0
φ ₃	0.576	0.487	-0.051	0.000	-0.305	-0.128	0.000	-0.002

Anexo B: Constancias participación en evento científico

Imagen B.1. Certificado de Presentación del poster

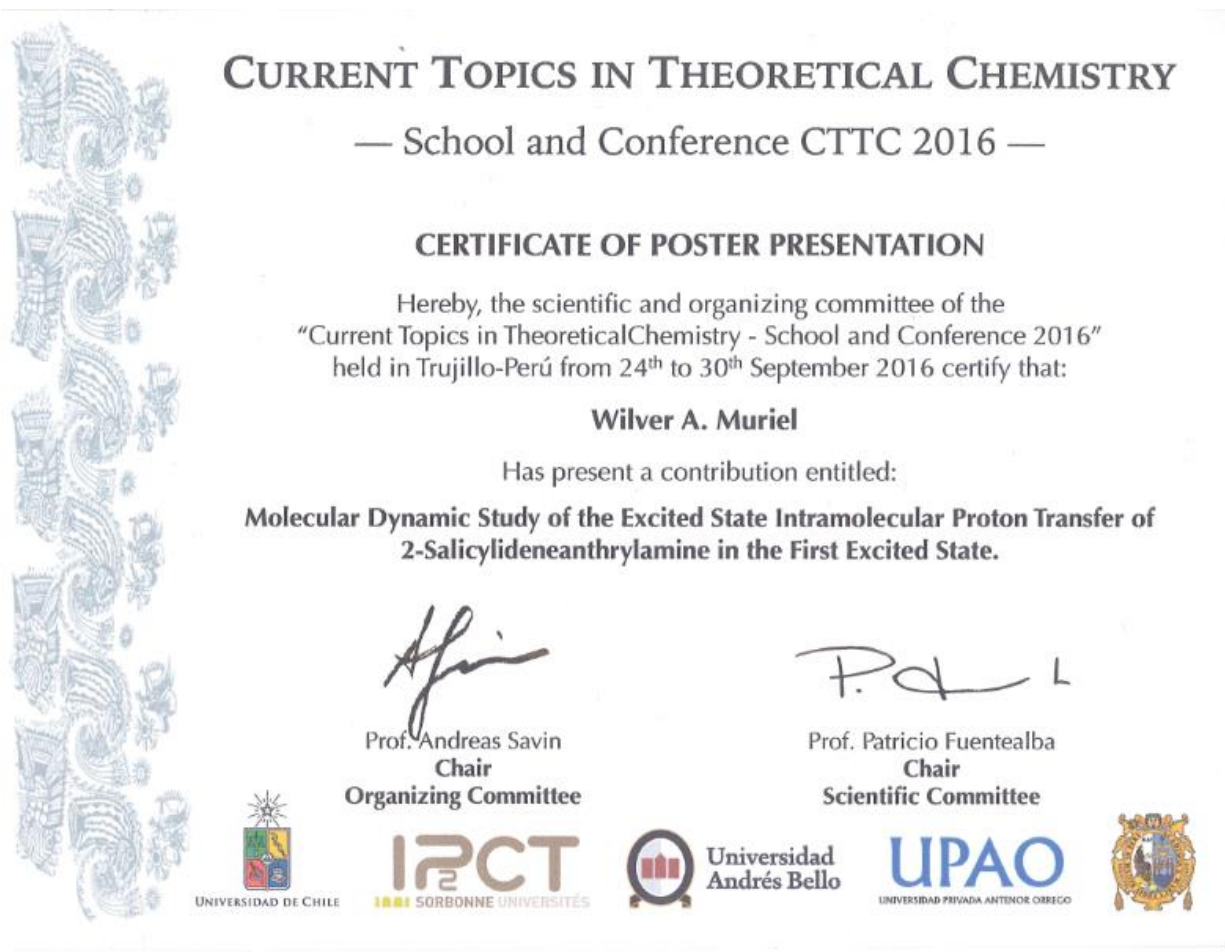



Imagen B.2. Premio otorgado por los organizadores del evento




CURRENT TOPICS IN THEORETICAL CHEMISTRY
— School and Conference CTTC 2016 —


BEST POSTER PRESENTATION AWARD


Hereby, the scientific and organizing committee recognize that:


Wilver Muriel


have been selected as the Best Poster Presenter of the
“Current Topics in Theoretical Chemistry - School and Conference 2016”
held in Trujillo-Perú from 24th to 30th September 2016



Prof. Andreas Savin
Chair
Organizing Committee


Prof. Patricio Fuentealba
Chair
Scientific Committee

 UNIVERSIDAD DE CHILE

 I₂PCT
SORBONNE UNIVERSITÉS

 Universidad
Andrés Bello

 UPAO
UNIVERSIDAD PRIVADA ANTEÑOR ORREGO





Imagen B.3. Poster presentado en el evento




LABORATORIO DE FOTÓNICA Y OPTOELECTRÓNICA

MOLECULAR DYNAMIC STUDY OF THE EXCITED STATE INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER OF 2-SALICYLIDENEANTHRYLAMINE IN THE FIRST EXCITED STATE.

Wilver A. Muriel,^a Juan F. Botero-Cadavid,^a William Rodríguez-córdoba,^{a,b} and Carlos Cárdenas^{a,b}

^a Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, Facultad de ciencias, Escuela de Física, Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica, Calle 59 A No 63-20, A.A. 3840, Medellín, Colombia
^b Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Las Palmeras 3425, Nuñoa, Santiago, Chile.



HY=EY
 Group of Theoretical Chemical Physics
 University of Chile

ABSTRACT

The main challenge for designing photo-active material is to understand the processes involved after the light is absorbed. When a molecule absorbs light the distribution of the electrons and nuclei change. This causes changes in the physical and chemical properties of the molecule, such as potential energy, molecular geometry, polarizability, charge distribution, among others. Understanding these processes is essential when designing photo-active materials.

Dynamics simulations have become an exceptionally powerful tool in chemical simulation to study reactions involving electronically excited states and to elucidate the time scales of ultrafast photodynamic processes and the dynamical competition between different deactivation, in this investigation, we report a molecular dynamic study of the photochromic reaction of 2-((anthracen-2-ylidino)methyl)phenol (salicylidene-2-anthrylamine) in acetonitrile solution. In order to elucidate the dynamic processes in the model compound we have used Born-Oppenheimer time-dependent density functional theory (BO TD-DFT MD) molecular dynamics in the first excited state.

METHODOLOGY

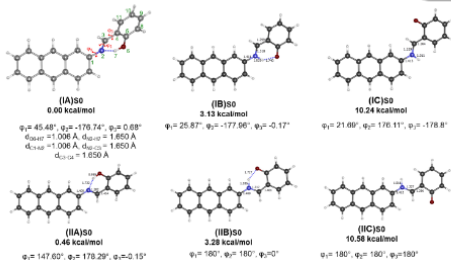
Ground and excited states calculations were done with the level of theory ωB97X-D/6-311+G(d,p), the solvent effect of the solvent, acetonitrile, was included within the polarizable continuum method (PCM).

Molecular Dynamic simulation on-the fly were done with Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) in S₁ state. Energy and gradient were provided with TD-DFT.

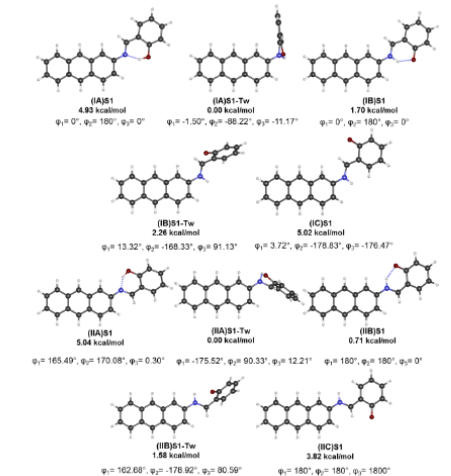
The initial positions were selected randomly from an ADMP trajectory, the initial velocities of the nuclei were randomly chosen from a 360 K velocity Boltzmann distribution, the time step for nuclear motion was 0.5 fs. Integration algorithm used was the Velocity Verlet.

RESULTS

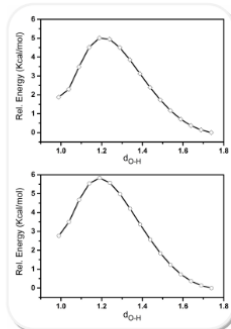
Optimized structures ground state



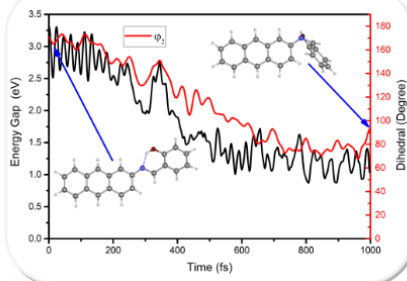
Optimized structures first excited state



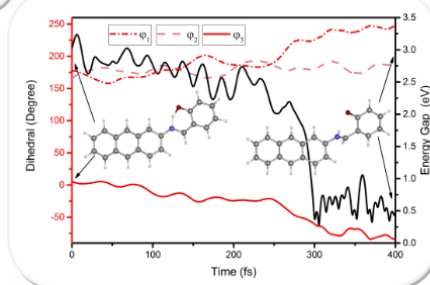
Energy barrier for ESIPT



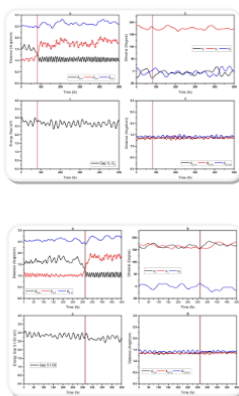
Internal conversion to twisted enol forms.



Internal conversion to twisted keto forms.



Typical trajectories for ESIPT



CONCLUSION

The ESIPT process in both isomers occurs over an energy barrier.

The simulation show that the ESIPT in planar isomer takes 77 ± 50 fs while in the non-planar IIA_{S1} the transfer is five times slower 355 ± 238 fs.

Although our trajectories did not jump was observed from S₁ to S₀, we believe that the for IIA_{S1}, simulation shows evidence of conical intersection in the enol and keto form, because in both forms the gap S₁/S₀ reaches small values and isomers reach the geometries of their respective twisted forms.

ACKNOWLEDGEMENTS

For financial support we are thankful to Colciencias (Grant 111865843739), HERMES - Sistema de Información de la Investigación-UNAL (Grant 19647 and 18874) and Departamento del Choco. For computational resources the authors thank SHARCNET.

Referencias

1. Ohshima, A.; Momotake, A.; Arai, T., Substituent effects on the ground-state properties of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 305-311.
2. Minkin, V. I.; Kosobutski, V. A.; Simkin, B. J.; Zhdanov, J. A., A theoretical study of the effects of molecular structure and solvation on tautomeric equilibria in the aromatic and heterocyclic hydroxy and mercaptoa. *J. Mol. Struct.* **1975**, *24* (2), 237-248.
3. Richey, W. F.; Becker, R. S., Spectroscopy and mechanisms of the photo- and thermal reactions of photochromic anil. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49* (5), 2092-101.
4. Mitra, S.; Tamai, N., Dynamics of photochromism in salicylideneaniline: A femtosecond spectroscopic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (20), 4647-4652.
5. Ziolek, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A., An ultrafast excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and photochromism of salicylideneaniline (SA) and its "double" analogue salicylaldehyde azine (SAA). A controversial case. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (19), 4682-4689.
6. Ohshima, A.; Momotake, A.; Arai, T., Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162* (2-3), 473-479.
7. Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Schoonover, J. R.; Meyer, G. J.; Scandola, F., Photosensitization of wide bandgap semiconductors with antenna molecules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 187-98.
8. Hara, K.; Tachibana, Y.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H., Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *77* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 89-103.
9. Ning, G.; Zhao, X., Novel dye-sensitized ultraviolet cell. *Guangzi Xuebao* **2003**, *32* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 665-668.
10. Bing, Z.; Niu, H.; Bai, X., Organic dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Huaxue Jinzhan* **2008**, *20* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 828-840.
11. Ibrahim, M. I.; Bassil, M. J.; Demirci, U. B.; El, H. M. G.; El, T. M. R.; Miele, P., Dye-sensitized solar cells based on a natural low cost halochromic sensitizer. *MRS Online Proc. Libr.* **2011**, *1286* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), No pp. given.
12. Caldin, E. F.; Gold, V., *Proton-transfer reactions* 2nd Ed ed.; Chapman and Hall: London, 1975.
13. Cha, Y.; Murray, C. J.; Klinman, J. P., Hydrogen tunneling in enzyme reactions. *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1989**, *243* (4896), 1325-30.
14. Robinson, G. W.; Thistlethwaite, P. J.; Lee, J., Molecular aspects of ionic hydration reactions. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (18), 4224-33.
15. Kotlyar, A. B.; Borovok, N.; Kiryati, S.; Nachliel, E.; Gutman, M., The dynamics of proton transfer at the C side of the mitochondrial membrane: Picosecond and microsecond measurements. *Biochemistry* **1994**, *33* (4), 873-9.
16. Douhal, A., Photophysics of Nile Blue A in Proton-Accepting and Electron-Donating Solvents. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (50), 13131-7.

17. Weller, A., Intramolecular proton transfer in excited states. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1144-7.
18. Acuna, A. U.; Costela, A.; Munoz, J. M., A proton-transfer laser. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (13), 2807-8.
19. Barbara, P. F.; Walsh, P. K.; Brus, L. E., Picosecond kinetic and vibrationally resolved spectroscopic studies of intramolecular excited-state hydrogen atom transfer. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (1), 29-34.
20. Chou, P.; McMorro, D.; Aartsma, T. J.; Kasha, M., The proton-transfer laser. Gain spectrum and amplification of spontaneous emission of 3-hydroxyflavone. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (20), 4596-9.
21. Hibbert, F., Mechanisms of proton transfer between oxygen and nitrogen acids and bases in aqueous solution. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 113-212.
22. Rossetti, R.; Rayford, R.; Haddon, R. C.; Brus, L. E., Proton localization in an asymmetric double-minimum potential: 2-methyl-9-hydroxyphenalenone. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (15), 4303-7.
23. Douhal, A.; Lahmani, F.; Zewail, A. H., Proton-transfer reaction dynamics. *Chem. Phys.* **1996**, *207* (2,3), 477-498.
24. Ortiz-Sanchez, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M., Theoretical Study on the Excited-State Intramolecular Proton Transfer in the Aromatic Schiff Base Salicylidene Methylamine: an Electronic Structure and Quantum Dynamical Approach. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (14), 4649-4656.
25. Layer, R. W., Chemistry of imines. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 489-510.
26. Nath, D., *J. Sci. Ind. Res.* **1982**, *41*, 501-506.
27. Brown, A. D.; Colvin, E. V., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5187.
28. Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*. 2nd Ed ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001.
29. Lehn, J. M., *Supramolecular Chemistry*. 2nd Ed ed.; VCH: Weinheim, 1995.
30. Vögtle, F., *Supramolecular Chemistry*. 2nd Ed ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1991.
31. Irie, M., Photochromism: Memories and Switches-Introduction. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **2000**, *100* (5), 1683.
32. Antonov, L.; Fabian, W. M. F.; Nedeltcheva, D.; Kamounah, F. S., Tautomerism of 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff bases. *Perkin 2* **2000**, (6), 1173-1179.
33. Becker, R. S.; Richey, W. F., Photochromic anils. Mechanisms and products of photoreactions and thermal reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (6), 1298-1302.
34. Schwartz, B. J.; Peteanu, L. A.; Harris, C. B., Direct observation of fast proton transfer: femtosecond photophysics of 3-hydroxyflavone. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (9), 3591-8.
35. Acuna, A. U.; Amat, F.; Catalan, J.; Costela, A.; Figuera, J. M.; Munoz, J. M., Pulsed liquid lasers from proton transfer in the excited state. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132* (6), 567-9.
36. Catalan, J.; del Valle, J. C., Toward the photostability mechanism of intramolecular hydrogen bond systems. The photophysics of 1'-hydroxy-2'-acetonaphthone. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (10), 4321-5.
37. Sharma, K. S.; Bhushan, K.; Singh, G. P., Photochemistry XI: Search for luminescent dyes for solar collectors: effect of solvent and pH on the spectral characteristics of Schiff's bases derived from ortho-substituted benzaldehyde and 2-aminopyridine. *J. Photochem. Photobiol., A* **1990**, *52* (3), 473-20.
38. Amimoto, K.; Kawato, T., Photochromism of organic compounds in the crystal state. *J. Photochem. Photobiol., C* **2005**, *6* (4), 207-226.
39. Benniston, A. C., Pushing around electrons: towards 2-D and 3-D molecular switches. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (9), 573-578.

40. Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Lycka, A.; Gilli, G., The Nature of Solid-State N-H...O/O-H...N Tautomeric Competition in Resonant Systems. Intramolecular Proton Transfer in Low-Barrier Hydrogen Bonds Formed by the ...O:C-C:N-NH... .dblarw. ...HO-C:C-N:N... Keto-hydrazone-Azoenol System. A Variable-Temperature X-ray Crystallographic and DFT Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13554-13567.
41. Irie, M.; Mohri, M., Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (4), 803-8.
42. Padwa, A., Photochemistry of the carbon-nitrogen double bond. *Chem. Rev.* **1977**, *77* (1), 37-68.
43. Potashnik, R.; Ottolenghi, M., Photoisomerizations of photochromic anil. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51* (9), 3671-81.
44. Yokoyama, Y., Fulgides for memories and switches. *Chemical Reviews (Washington, D. C.)* **2000**, *100* (5), 1717-1739.
45. Barbara, P. F.; Brus, L. E.; Rentzepis, P. M., Intramolecular proton transfer and excited-state relaxation in 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (17), 5631-5.
46. Barbara, P. F.; Rentzepis, P. M.; Brus, L. E., Photochemical kinetics of salicylideneaniline. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (8), 2786-91.
47. Becker, R. S.; Lenoble, C.; Zein, A., A comprehensive investigation of the photophysics and photochemistry of salicylideneaniline and derivatives of phenylbenzothiazole including solvent effects. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (13), 3509-17.
48. Fujiwara, T.; Harada, J.; Ogawa, K., Solid-State Thermochromism Studied by Variable-Temperature Diffuse Reflectance Spectroscopy. A New Perspective on the Chromism of Salicylideneanilines. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (13), 4035-4038.
49. Grabowska, A.; Kownacki, K.; Kaczmarek, L., Proton transfer along the internal hydrogen bonds in excited Schiff bases. Photochromism in symmetric systems with two equivalent reaction sites. *J. Lumin.* **1994**, *60-61*, 886-90.
50. Joshi, H.; Kamounah, F. S.; Gooijer, C.; van der Zwan, G.; Antonov, L., Excited state intramolecular proton transfer in some tautomeric azo dyes and Schiff bases containing intramolecular hydrogen bond. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **2002**, *152* (1-3), 183-191.
51. Knyazhansky, M. I.; Metelitsa, A. V.; Kletskii, M. E.; Millov, A. A.; Besugliy, S. O., The structural transformations and photo-induced processes in salicylidene alkylimines. *J. Mol. Struct.* **2000**, *526*, 65-79.
52. Kownacki, K.; Mordzinski, A.; Wilbrandt, R.; Grabowska, A., Laser-induced absorption and fluorescence studies of photochromic Schiff bases. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227* (3), 270-6.
53. Mitra, S.; Tamai, N., Femtosecond spectroscopic study on photochromic salicylideneaniline. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282* (5,6), 391-397.
54. Mitra, S.; Tamai, N., A combined experimental and theoretical study on the photochromism of aromatic anils. *Chem. Phys.* **1999**, *246* (1-3), 463-475.
55. Ogawa, K.; Harada, J.; Fujiwara, T.; Yoshida, S., Thermochromism of Salicylideneanilines in Solution: Aggregation-controlled Proton Tautomerization. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (13), 3425-3427.
56. Okabe, C.; Nakabayashi, T.; Inokuchi, Y.; Nishi, N.; Sekiya, H., Ultrafast excited-state dynamics in photochromic N-salicylideneaniline studied by femtosecond time-resolved REMPI spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (19), 9436-9442.
57. Otsubo, N.; Okabe, C.; Mori, H.; Sakota, K.; Amimoto, K.; Kawato, T.; Sekiya, H., Excited-state intramolecular proton transfer in photochromic jet-cooled N-salicylideneaniline. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *154* (1), 33-39.
58. Rospenk, M.; Krol-Starzomska, I.; Filarowski, A.; Koll, A., Proton transfer and self-association of sterically modified Schiff bases. *Chem. Phys.* **2003**, *287* (1-2), 113-124.

59. Sekikawa, T.; Kobayashi, T.; Inabe, T., Femtosecond Fluorescence Study of Proton-Transfer Process in Thermochromic Crystalline Salicylideneanilines. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (50), 10645-10652.
60. Sekikawa, T.; Kobayashi, T.; Inabe, T., Femtosecond Fluorescence Study of the Substitution Effect on the Proton Transfer in Thermochromic Salicylideneaniline Crystals. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (4), 644-649.
61. Vargas, V. C., Time-Resolved Fluorescence of Salicylideneaniline Compounds in Solution. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (2), 281-288.
62. Higelin, D.; Sixl, H., Spectroscopic studies of the photochromism of N-salicylideneaniline mixed crystals and glasses. *Chem. Phys.* **1983**, *77* (3), 391-400.
63. Knyazhansky, M. I.; Metelitsa, A. V.; Bushkov, A. J.; Aldoshin, S. M., Role of structural flexibility in fluorescence and photochromism of the salicylideneaniline: the "aldehyde" ring rotation. *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, *97* (3), 121-126.
64. Kobayashi, T.; Sekikawa, T.; Inabe, T., Femtosecond luminescence study of hydrogen-atom-transfer process in thermochromic crystalline salicylideneanilines. *J. Lumin.* **1997**, *72-74*, 508-510.
65. Laermer, F.; Elsaesser, T.; Kaiser, W., Femtosecond spectroscopy of excited-state proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148* (2-3), 119-24.
66. Lochbrunner, S.; Stock, K.; Riedle, E., Direct observation of the nuclear motion during ultrafast intramolecular proton transfer. *Journal of Molecular Structure* **2004**, *700* (1-3), 13-18.
67. Lochbrunner, S.; Wurzer, A. J.; Riedle, E., Ultrafast excited-state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112* (24), 10699-10702.
68. Mandal, A.; Fitzmaurice, D.; Waghorne, E.; Koll, A.; Filarowski, A.; Guha, D.; Mukherjee, S., Ground and excited state proton transfer reaction of two new o-hydroxy Schiff bases in some protic solvents at room temperature and 77 K. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *153* (1-3), 67-76.
69. Turbeville, W.; Dutta, P. K., Spectroscopic studies of the photochromic molecule N-(2-hydroxybenzylidene)aniline and its photoproduct. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (10), 4060-6.
70. Wiechmann, M.; Port, H.; Frey, W.; Laermer, F.; Elsaesser, T., Time-resolved spectroscopy on ultrafast proton transfer in 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole in liquid and polymer environments. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (5), 1918-23.
71. Wiechmann, M.; Port, H.; Laermer, F.; Frey, W.; Elsaesser, T., Excited-state proton transfer in a benzotriazole photostabilizer investigated by femtosecond spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165* (1), 28-34.
72. Yuzawa, T.; Takahashi, H.; Hamaguchi, H., Submicrosecond, time-resolved, infrared study on the structure of the photoinduced transient species of salicylideneaniline in acetonitrile. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *202* (3-4), 221-6.
73. Zhong, D.; Douhal, A.; Zewail, A. H., Femtosecond studies of protein-ligand hydrophobic binding and dynamics: human serum albumin. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2000**, *97* (26), 14056-61.
74. Ziolk, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A., Excited state proton transfer and photochromism of an aromatic Schiff base. Pico- and femtosecond kinetics of the N,N'-bis(salicylidene)-p-phenylenediamine (BSP). *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369* (1,2), 80-89.
75. Ziolk, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A., Enol-keto tautomerism of aromatic photochromic Schiff base N,N'-bis(salicylidene)-p-phenylenediamine: ground state equilibrium and excited state deactivation studied by solvatochromic measurements on ultrafast time scale. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (12), 124518.

76. Ziolek, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Luniewski, W.; Grabowska, A., Unusual conformational effects in proton transfer kinetics of an excited photochromic Schiff base. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *180* (1-2), 101-108.
77. Zgierski, M. Z.; Grabowska, A., Photochromism of salicylideneaniline (SA). How the photochromic transient is created: A theoretical approach. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (14), 6329-6337.
78. Rodriguez-Cordoba, W.; Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Peon, J., Excited State Intramolecular Proton Transfer in Schiff Bases. Decay of the Locally Excited Enol State Observed by Femtosecond Resolved Fluorescence. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (28), 6241-6247.
79. Ortiz-Sanchez, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M., Electronic-structure and quantum dynamical study of the photochromism of the aromatic Schiff base salicylideneaniline. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (21), 214308/1-214308/11.
80. Spörkel, L.; Cui, G.; Thiel, W., Photodynamics of Schiff Base Salicylideneaniline: Trajectory Surface-Hopping Simulations. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (22), 4574-4583.
81. Germino, J. C.; Barboza, C. A.; Quites, F. J.; Vazquez, P. A. M.; Atvars, T. D. Z., Dual Emissions of Salicylidene-5-chloroaminepyridine Due to Excited State Intramolecular Proton Transfer: Dynamic Photophysical and Theoretical Studies. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 27666.
82. Zhao, L.; Liu, J.; Zhou, P., New Insight into the Photoisomerization Process of the Salicylidene Methylamine under Vacuum. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (38), 7419-7426.
83. Vivas, M. G.; Germino, J. C.; Barboza, C. A.; Simoni, D. d. A.; Vazquez, P. A. M.; De Boni, L.; Atvars, T. D. Z.; Mendonça, C. R., Revealing the Dynamic of Excited State Proton Transfer of a π -Conjugated Salicylidene Compound: An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (2), 1283-1290.
84. Levine, I. N., *Quantum chemistry*. Allyn and Bacon: Boston, 1970.
85. Gupta, V. P., 4 - Approximate Molecular Orbital Theories. In *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, Academic Press: Boston, 2016; pp 127-153.
86. Magnasco, V., Chapter 14 - Many-electron wavefunctions and model Hamiltonians. In *Elementary Molecular Quantum Mechanics (Second Edition)*, Elsevier: Oxford, 2013; pp 533-598.
87. Atkins, P. W., *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press: Oxford [Oxfordshire]; New York, 1983.
88. Jensen, J. H., *Molecular modeling basics*. CRC Press: 2010.
89. Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Olsen, J., *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons: 2014.
90. Parr, R. G., Quantum theory of molecular electronic structure. **1972**.
91. Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G., Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem. A* **1996**, *100*, 12974-12980.
92. LEVINE, I. N., *Quantum Chemistry* 5th ed. ed.; Prentice-Hall, Inc. : Upper Saddle River, New Jersey 2000.
93. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, Southern Gate, Chichester,, 2007.
94. Koch, W.; Holthausen, M., *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001.
95. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
96. Runge, E.; U., G. E. K., Density-functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
97. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2005**, *105* (8), 2999-3093.

98. Foresman, J. B.; Frisch, E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, (Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996). *Google Scholar*.
99. Marx, D.; Hutter, J., *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press: 2009.
100. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37* (2), 785-789.
101. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
102. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393* (1–3), 51-57.
103. Peach, M. J. G.; Helgaker, T.; Salek, P.; Keal, T. W.; Lutnaes, O. B.; Tozer, D. J.; Handy, N. C., Assessment of a Coulomb-attenuated exchange-correlation energy functional. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (5), 558-562.
104. Guido, C. A.; Mennucci, B.; Jacquemin, D.; Adamo, C., Planar vs. twisted intramolecular charge transfer mechanism in Nile Red: new hints from theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (28), 8016-8023.
105. Wiggins, P.; Williams, J. A. G.; Tozer, D. J., Excited state surfaces in density functional theory: A new twist on an old problem. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (9), -.
106. Peach, M. J. G.; Benfield, P.; Helgaker, T.; Tozer, D. J., Excitation energies in density functional theory: An evaluation and a diagnostic test. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (4), -.
107. Kerkines, I. S. K.; Petsalakis, I. D.; Theodorakopoulos, G.; Rebek, J., Excited-State Intramolecular Proton Transfer in Hydroxyoxime-Based Chemical Sensors. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *115* (5), 834-840.
108. Jaramillo-González, C.; Morales Cueto, R.; Rodríguez-Córdoba, W., Chapter Four - Absorption and Emission Spectra of Anthracene-9-Carboxylic Acid in Solution Within the Polarizable Continuum Model: A Long-Range Corrected Time Dependent Density Functional Study. In *Adv. Quantum Chem.*, John, R. S.; Remigio, C.-T., Eds. Academic Press: 2016; Vol. Volume 72, pp 61-94.
109. Gaussian 09, R. D.; M. J. Frisch, G. W. T., 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
110. Maheshwari, S.; Chowdhury, A.; Sathyamurthy, N.; Mishra, H.; Tripathi, H. B.; Panda, M.; Chandrasekhar, J., Ground and excited state intramolecular proton transfer in salicylic acid: an ab initio electronic structure investigation. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 6257-6262.
111. Singh, R. B.; Mahanta, S.; Guchhait, N., Solvent dependent excited state spectral properties of 4-hydroxyacridine: Evidence for only water mediated excited state proton transfer process. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *200* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 325-333.

112. Singh, R. B.; Mahanta, S.; Kar, S.; Guchhait, N., Photo-physical properties of 1-hydroxy-2-naphthaldehyde: A combined fluorescence spectroscopy and quantum chemical calculations. *Chem. Phys.* **2007**, *331* (2–3), 373-384.
113. Chipem, F. A. S.; Dash, N.; Krishnamoorthy, G., Role of nitrogen substitution in phenyl ring on excited state intramolecular proton transfer and rotamerism of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole: A theoretical study. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 104308/1-104308/9.
114. Paul, B. K.; Samanta, A.; Guchhait, N., Influence of chlorine substitution on intramolecular hydrogen bond energy and ESIPT barrier: Experimental and theoretical measurements on the photophysics of 3,5-dichlorosalicylic acid. *J. Mol. Struct.* **2010**, *977* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 78-89.
115. Paul, B. K.; Guchhait, N., 1-Hydroxy-2-naphthaldehyde: A prospective excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) probe with multi-faceted applications. *J. Lumin.* **2012**, *132* (Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 2194-2208.
116. De, S. P.; Ash, S.; Bhui, D. k.; Bar, H.; Sarkar, P.; Sahoo, G. P.; Misra, A., DFT based computational study on the excited state intramolecular proton transfer processes in o-hydroxybenzaldehyde. *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *71A* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1728-1735.
117. Paul, B. K.; Guchhait, N., TD-DFT investigation of the potential energy surface for Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) reaction of 10-hydroxybenzo[h]quinoline: Topological (AIM) and population (NBO) analysis of the intramolecular hydrogen bonding interaction. *J. Lumin.* **2011**, *131* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1918-1926.
118. Destro, R.; Gavezzotti, A.; Simonetta, M., [Crystal structure of] salicylideneaniline. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *B34* (9), 2867-9.
119. Sharif, H. M.; Alvi, D. A.; Yousuf, S., 2-[(E)-(Naphthalen-2-yl)imino-meth-yl]phenol. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2012**, *68* (Pt 9), o2629.
120. Ortiz-Sánchez, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M., Theoretical study on the excited-state intramolecular proton transfer in the aromatic Schiff base salicylidene methylamine: An electronic structure and quantum dynamical approach. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4649.
121. Rodriguez-Cordoba, W.; Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Peon, J., Excited state intramolecular proton transfer in schiff bases. Decay of the Locally Excited Enol State Observed by Femtosecond Resolved Fluorescence. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6241.
122. Smith, K. K.; Kaufmann, K. J., Solvent dependence of the nonradiative decay rate of methyl salicylate. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85* (20), 2895-7.
123. Park, S.-Y.; Jeong, H.; Yu, H.; Park, S. Y.; Jang, D.-J., Excited-state intramolecular proton-transfer-induced charge transfer of polyquinoline. *Photochem. Photobiol.* **2010**, *86* (Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1197-1201.
124. Sauer, M., Reversible molecular photoswitches: a key technology for nanoscience and fluorescence imaging. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 9433.
125. Lou, Z.; Li, P.; Han, K., Redox-responsive fluorescent probes with different design strategies. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1358.
126. Zhou, P.; Liu, J.; Yang, S.; Chen, J.; Han, K.; He, G., The invalidity of the photo-induced electron transfer mechanism for fluorescein derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 15191.
127. Thompson, B. C.; Abboud, K. A.; Reynolds, J. R.; Nakatani, K.; Audebert, P., Electrochromic conjugated N-salicylidene-aniline (anil) functionalized pyrrole and 2,5-dithienylpyrrole-based polymers. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1128.

128. Harada, J.; Uekusa, H.; Ohashi, Y., X-ray analysis of structural changes in photochromic salicylideneaniline crystals. Solid-state reaction induced by two-photon excitation. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5809.
129. Gutierrez-Arzaluz, L.; Cortes-Guzman, F.; Rocha-Rinza, T.; Peon, J., Ultrafast excited state hydrogen atom transfer in salicylideneaniline driven by changes in aromaticity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (47), 31608-12.
130. Huix-Rotllant, M.; Nikiforov, A.; Thiel, W.; Filatov, M., Description of Conical Intersections with Density Functional Methods. In *Density-Functional Methods for Excited States*, Springer: 2015; pp 445-476.
131. Landau, L., On the theory of transfer of energy at collisions II. *Phys. Z. Sowjetunion* **1932**, *2* (46), 7.
132. Zener, C. In *Non-adiabatic crossing of energy levels*, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society: 1932; pp 696-702.
133. Jones, G. A.; Carpenter, B. K., Application of trajectory surface hopping to the study of intramolecular electron transfer in polyatomic organic systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (22), 5499-5508.
134. Casida, M. E.; Natarajan, B.; Deutsch, T., Non-Born–Oppenheimer Dynamics and Conical Intersections. In *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; Vol. 837, pp 279-299.
135. Okabe, C.; Nakabayashi, T.; Inokuchi, Y.; Nishi, N.; Sekiya, H., Ultrafast excited-state dynamics in photochromic N-salicylideneaniline studied by femtosecond time-resolved REMPI spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (19), 9436-9442.