



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**Modelización molecular de
las propiedades
optoelectrónicas de un
compuesto de la familia
BODIPY utilizado como
sensor químico para la
detección de cationes
metálicos**

Alumna: María Lara Calabrés

Enero, 2023

Trabajo Fin de Grado

Modelización molecular de las propiedades optoelectrónicas de un compuesto de la familia BODIPY utilizado como sensor químico para la detección de cationes metálicos



Alumna: María Lara Calabrés

Jaén, Enero, 2023

Índice

1. RESUMEN	4
2. ANTECEDENTES	5
3. SISTEMA	6
4. OBJETIVO	7
5. LUMINISCENCIA	8
5.1 Sensor	11
5.2 Transferencia de electrones fotoinducida (PET)	12
6. METODOLOGÍA	12
6.1. Química cuántica	12
6.2. Química Computacional	13
6.3. Aproximaciones teóricas	13
6.3.1. Método Hartree-Fock	14
6.3.2. Teoría del funcional de densidad (DFT)	16
6.3.3. Funciones de base	18
6.4. Detalles computacionales	19
7. ANÁLISIS DE DATOS	20
7.1. Análisis estructural	20
7.1.1. Ligando	20
7.1.2. Complejos	23
7.2.1. Ligando	29
7.2.2. Complejos	33
7.2.3. PET – orbitales energía de enlace etc.	36
8. CONCLUSIONES	40
9. BIBLIOGRAFÍA	41

1. RESUMEN/ABSTRACT

En este trabajo, hemos estudiado la molécula N,N-bis(2-(piridin-2-ilmetoxi)etil)anilina (BDPS) la cual se puede emplear para detectar de forma selectiva el ion Hg^{2+} en detrimento de otros iones como Ca^{2+} . El estudio se lleva a cabo centrándonos en las propiedades optoelectrónicas y estructurales del compuesto. Para poder estudiarlas se utiliza como recurso los cálculos mecanocuánticos con simulaciones de Teoría Funcional de Densidad (DFT) y la Teoría Funcional de Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).

In this study, we have studied the molecule N,N-bis(2-(pyridine-2-ylmethoxy)ethyl)aniline (BDPS) which can be to selectively detect the Hg^{2+} ion over other ions such as Ca^{2+} . The study is carried out focusing on the optoelectronic and structural properties of the compound in order to study them, quantum mechanical calculations with simulations of Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) are used as a resource.

2. ANTECEDENTES

La molécula objeto de nuestro estudio pertenece a un compuesto de la familia de los organoboranos. En nuestro caso concreto se trata de un derivado del 4,4-difluoro-4-boro-3a-diaza-s-indaceno (BODIPY), el cual ha dado lugar un grupo de compuestos con gran potencial en distintos campos aplicados. (Figura 1). [Loudet et al., 2007; Ziesse et al., 2007].

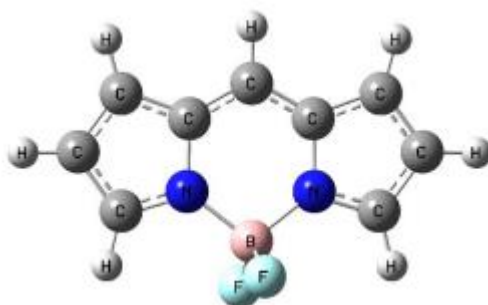


Figura 1. Estructura del 4,4-difluoro-4-boro-3a-diaza-s-indaceno (BODIPY).

Los BODIPY suelen ser compuestos químicos de tamaño reducido. La primera vez que se consiguió sintetizar un BODIPY fue gracias a Alfred Treibs y Franz-Heinrich Kreuzer en el año 1968, al tratar de obtener un compuesto diferente. En los años 80 comenzó el estudio de forma más específica, aumentando el número de compuestos y sus especificaciones. [Ulrich et al., 2008].

La mayoría de los usos de estas moléculas están relacionados con sus propiedades fluorescentes, éstas les atribuyen una absorción intensa en la zona del espectro visible, emitiendo de esta forma unos picos de fluorescencia con elevados rendimientos cuánticos. Hay que tener en cuenta que estas propiedades pueden alterarse mediante modificaciones estructurales de los BODIPY.

Estos compuestos son un tanto insensibles al pH del medio donde se localizan y la polaridad del disolvente. A su vez, cuando se encuentran en una disolución son altamente emisivos, pero en su estado sólido, debido a los desplazamientos de Stokes y las interacciones intermoleculares π - π que se producen debido a su estructura plana no resultan sustancialmente emisivos. [Gai et al., 2016; El-Kouly et al., 2014].

En la actualidad los colorantes derivados del BODIPY tienen una gran variedad de usos como en diodos orgánicos emisores de luz (OLED), láseres de colorante orgánico, etiquetado fluorescente de biomateriales, sistemas de captación de luz artificial y fotosensibilizadores para terapia fotodinámica.

Estas aplicaciones se deben a que los BODIPY presentan un alto rendimiento cuántico de fluorescencia, su robustez química que permite observar si permanece inalterado por pequeñas variaciones, su estabilidad térmica y fotoquímica, etc. Sirviéndose de estas características es posible que se le realicen modificaciones estructurales del fluoróforo para modular las propiedades fotofísicas y así adaptarlas a nuestras necesidades.

3. SISTEMA

Nuestro sistema, N,N-bis(2-(piridin-2-ilmetoxi)etil)anilina; es un quimiosensor de fluorescencia “OFF/ON” que es selectivo, sensible y reutilizable para detección de iones Hg^{2+} . La línea de emisión nuestra sonda para el ión Hg^{2+} aparece alrededor de 500 nm. El comportamiento del sensor en cuanto a encendido y apagado se debe al efecto que tiene la fluorescencia al interactuar el ligando con el metal. La sonda de detección es reversible cuando se le agrega una cantidad en exceso de S^{2-} .

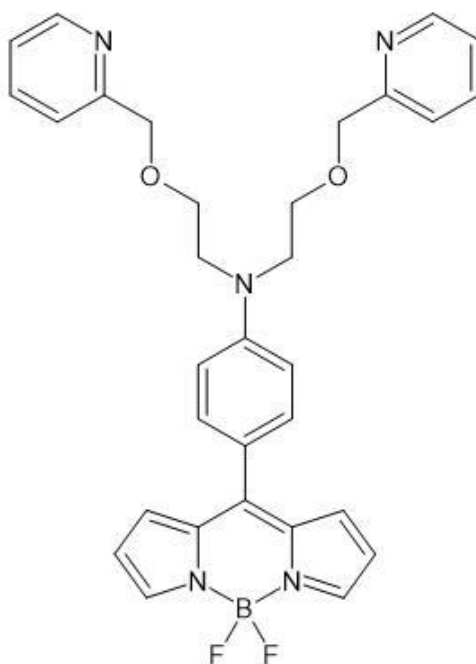


Figura 2. N,N-bis(2-(piridin-2-ilmetoxi)etil)anilina

A pesar de la toxicidad que tiene el mercurio, tienen una amplia utilidad en productos industriales: como las baterías, pinturas y equipos electrónicos, dejando a su paso un alto nivel de contaminación tanto a través de la atmósfera como de las aguas residuales, afectando a los seres vivos acumulándose en el cerebro y los riñones, causando daños al sistema nervioso central y al endocrino. Por lo que La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha fijado un límite en el agua potable de 10 nM.

Existen muchos métodos para su detección como, por ejemplo:

- Espectroscopía de absorción atómica.
- Espectroscopía de fluorescencia atómica de vapor frío.
- Cromatografía de gases.
- Acoplamiento inductivo espectroscopía de masa plasmática.

Al ser métodos que requieren mucho tiempo, se han pensado en otros medios alternativos.

Debido a que las moléculas de tinte orgánico fluorescente presentan una fotofísica ajustable y son de fácil disponibilidad se ha recurrido a ellas como método alternativo. Entre todos los colorantes orgánicos se utiliza los pertenecientes a la familia de los difluoroborodipirimetano (BODIPY) ya que tienen:

- Un alto rendimiento cuántico de fluorescencia.
- Un potencial redox apropiado.
- Una alta solubilidad en solvente orgánico común.
- Se puede modificar de forma estructural para modular las propiedades fotofísicas.

4. OBJETIVO

En este trabajo se ha optimizado la geometría en su estado fundamental de la molécula N,N-bis(2-(piridin-2-ilmetoxi)etil)anilina, que se nombra como BDPS. La optimización que se ha realizado consiste en la obtención de la geometría en el equilibrio del compuesto en el mínimo de la superficie de energía potencial. Para poder llevar a cabo el proceso verificar este hecho es necesario que todas las

frecuencias vibracionales obtenidas sean todas positivas, cuando el valor es imaginario se considera que se ha obtenido un punto de silla en vez de un mínimo.

Posteriormente, se han determinado tránsitos electrónicos de absorción en orden creciente de energía, destacándose el de más alta longitud de onda ya que es el que lleva al estado excitado de interés en este proyecto por ser el implicado en los procesos de desactivación tanto emisivos como no radiativos posteriores. Finalmente, a partir de la estructura optimizada dicho estado excitado, se determina el tránsito de emisión.

El proceso se repite para los complejos de BDPS con Hg^{2+} y Ca^{2+} y se comparan los resultados al objeto de entender mejor el comportamiento como sensor del compuesto objeto de estudio.

Todas las modelizaciones y cálculos se han realizado en disolución siendo agua el disolvente

5. LUMINISCENCIA

La luminiscencia es la propiedad que tienen algunos cuerpos para emitir luz después de absorber energía de otra radiación sin elevar su temperatura, es decir que, se produce a temperaturas bajas o a temperatura ambiente. Para que se pueda llevar a cabo la luminiscencia se tiene que producir la excitación de un átomo produciendo que los electrones que se encuentran en su estado fundamental con poca energía pasen a un nivel de energía superior. Esto pasa sin que se produzca una radiación termina. Tras esto se produce el retorno de los electrones a su estado fundamental. Produciendo la emisión de fotones de luz que tenía previamente. Esta emisión suele darse en el espectro electromagnético, en su mayor parte en la zona del visible. Se puede decir que la luminiscencia se da cuando se produce una emisión de fotones de luz proveniente de la energía que han adquirido en los electrones del compuesto implicado. [Beltrán, 2015]

Esta energía se puede clasificar dependiendo de su procedencia, como:

- Fotoluminiscencia, se produce tras la absorción de fotones.

- Termoluminiscencia, se produce al calentar una sustancia provocando que la energía absorbida se remita.
- Quimioluminiscencia, se produce por reacciones químicas.
- Mecanoluminiscencia, se produce cuando se realiza una acción mecánica sobre un sólido.
- Electroluminiscencia, se produce al hacer pasar una corriente eléctrica a través de una sustancia.
- Radioluminiscencia, se produce por un bombardeo de radiación ionizante.
- Cristaloluminiscencia, se produce cuando se produce la cristalización.

Para poder comprender mejor el proceso, es importante tener conocimiento sobre varios conceptos, como los estados excitados singlete y triplete.

Un estado singlete es aquel donde el átomo o molécula tiene todos sus electrones con espines apareados. En este caso no se produce un desdoblamiento de niveles de energía cuando la molécula se encuentra en un campo magnético.

En un estado triplete, al contrario que en el estado singlete, el electrón excitado no está apareado con el electrón en su estado basal, es decir, que ahora tienen los espines paralelos.

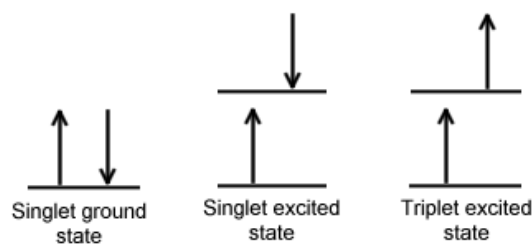


Figura 3. Niveles energéticos singlete y triplete.

Hay que tener en cuenta que para una transición singlete/triplete también implica un cambio en su estado electrónico, aunque esta transición es menos probable que se dé que el singlete/singlete.

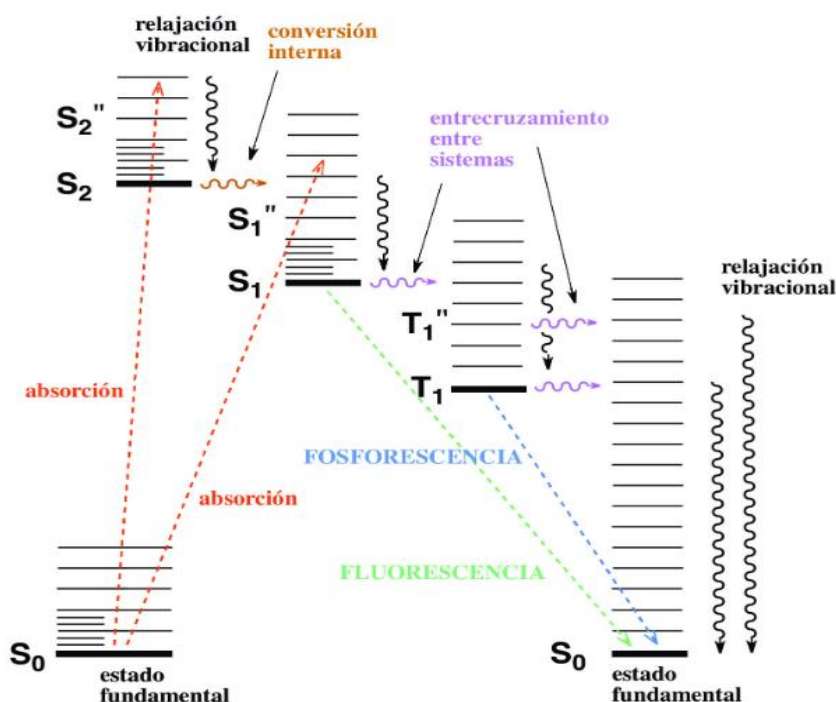


Figura 4. Diagrama de Jablonski.

El diagrama de Jablonski muestra los estados electrónicos de una molécula incluyendo las transiciones que pueden darse entre los estados. De aquellas moléculas que puedan emitir y absorber luz (Figura 2) Estos estados se encuentran situados de forma vertical teniendo en cuenta su energía relativa y en horizontal dependiendo a la multiplicidad de espín. En los diagramas se pueden apreciar diferentes partes:

- Flechas curvas que pertenecen a las transiciones no radiativas, estas se producen por diferentes mecanismos.
- Flechas rectas correspondientes a las transiciones radiativas e involucran la absorción de un fotón. Siempre que la transición que se produzca sea hacia un nivel superior o su emisión en caso contrario.
- Las líneas gruesas que se encuentran en las bases de los diagramas suelen pertenecer a los estados vibracionales basales de cada nivel electrónico. Estos suelen ser estados singlete por lo que se le suele adjudicar con S_0 . Mientras que las que se encuentran situadas en la parte superior del diagrama casi en vertical suelen corresponderse con su primer estado de excitación singlete, denominado S_1 . Su segundo estado

excitado singlete S_2 , su estado de excitación triplete se representa con T_1 .
Teniendo cada uno varios niveles de energía vibracional.

- Líneas delgadas pertenecen a los estados vibracionales elevados.

Aunque pueda existir una posibilidad baja de transición de un estado triplete excitado a una molécula en su estado fundamental a, dando unos picos de absorción menos intensos que cuando se produce un singlete. A pesar de esto, cuando se lleva a cabo este proceso se le denomina fosforescencia. [Skoog et al., 2011]

5.1 Sensor

En nuestro sistema como hemos visto anteriormente consta de una parte receptora y de un sensor. En nuestro caso se trata de un quimiosensor, esto quiere decir que la función que ejerce es la detectar el Hg^{2+} y el Ca^{2+} . El sensor es el sistema que nos permite detectar cuando se produce un cambio en el ambiente en el que se encuentra, el pH del medio, los cationes de metales pesado y transmite la información recibida de manera correcta. Algunas de las aplicaciones que pueden tener los sensores químicos son los diodos orgánicos emisores de luz (OLED), láseres de tinte orgánico, etiquetado fluorescente de biomateriales, sistemas de captación de luz artificial y fotosensibilizadores para terapia fotodinámica. [Patra, 2017] En nuestro caso, el sistema objeto de estudio, es capaz de detectar metales pesados como el Hg^{2+} , discriminándolo de otros como el Ca^{2+} . Estos sensores deben de tener dos subestructuras fundamentales para funcionar de forma eficiente. La primera parte, se encuentra en el lugar de quelación donde se pueda acoplar el ion metálico con el que se vaya a trabajar. La segunda parte, es un fluoróforo, este debe ser capaz de absorber y de emitir luz.

La parte por la que se une el metal es importante, ya que de ella depende la intensidad o la longitud de onda que tenga el sensor. Los BODIPY actúan en emisión IR en una determinada longitud de onda, porque tienen una matriz que se ve verde intenso en los infrarrojos cercanos, y así se puede observar de forma nítida cuando hay bandas de absorción y fluorescencia. Esta característica nos

ayuda a que tenga un rendimiento cuántico elevado, permaneciendo más tiempo con luz y facilitando que se pueda modificar.

5.2 Transferencia de electrones fotoinducida (PET)

Otra de las características de nuestro sistema es la transferencia de electrones fotoinducida (PET) es un proceso de transferencia de electrones en estado excitado mediante el cual se produce que un electrón se transfiera del donante al receptor. Debido al PET se genera una separación de la carga, es decir, una reacción redox en el estado excitado. El sistema más simple que se puede encontrar en los procesos de separación de carga es una mezcla de dos componentes donador-aceptor, donde D es quien dona (D), después de que la parte aceptora absorba la luz visible generando un tránsito vertical local, generando un hueco que incita la transferencia de electrones al aceptor (A) dando lugar a una separación de carga.

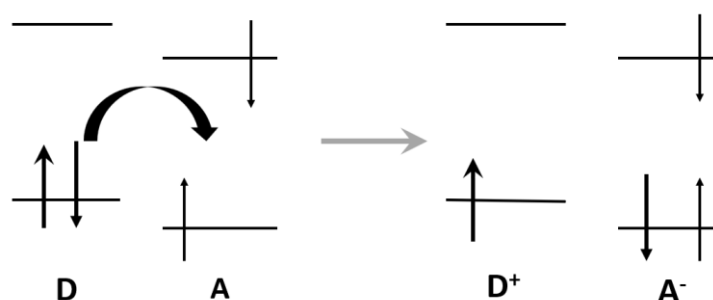


Figura 5. Esquema del proceso de transferencia de electrones fotoinducido

6. METODOLOGÍA

6.1. Química cuántica

La mecánica cuántica es la rama más reciente de la física. Se comenzó a gestar a comienzos del siglo XX, casi a la par de la teoría de la relatividad. De la misma manera, cuando se aplica a sistemas químicos da lugar a la especialidad denominada Química Cuántica.

Un sistema en estado estacionario se puede describir por una función de onda, ψ , que se obtiene por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H \cdot \psi = E \cdot \psi \quad [1]$$

6.2. Química Computacional

La química computacional es aquella rama de la química que estudia los átomos, moléculas, materiales, reacciones químicas haciendo uso de software y hardware apropiados, de tal manera que podamos modelizar sistemas químicos dentro de esquemas y aproximaciones mecánocuánticas o basadas en mecánica clásica. Los programas informáticos utilizados se pueden emplear con distintos fines como la optimización de las geometrías tanto en estado fundamental como en estado excitado, cálculos de espectros vibracionales, RMN y electrónicos, etc. Los datos obtenidos siempre serán complementarios a los experimentales que se obtengan, permitiendo así comparar ambos conjuntos de datos y sacar las conclusiones pertinentes. La química computacional se comenzó a utilizar de forma más habitual para evitar tener un gasto económico excesivo en el método experimental. Ya que al usar primero el método computacional se pueden evitar experimentos que no lleven a resultados útiles. [Bertran, 2002].

6.3. Aproximaciones teóricas

La Química Cuántica busca desarrollar métodos más precisos y completos para resolver la ecuación de Schrödinger, tratándose los siguientes métodos de los más utilizados: Los métodos ab initio, métodos semiempíricos, métodos de funcional de densidad.

Los métodos ab initio, pueden ser variacionales o perturbacionales, estos se basan en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica, utilizan técnicas diversas para la transformación y aproximación de las ecuaciones fundamentales. Con el objetivo de ser capaz de encontrar una solución a la ecuación de onda sin necesidad de emplear datos experimentales ajenos a los valores de las constantes físicas fundamentales y poder prever las propiedades de sistemas atómicos y moleculares. Dentro este grupo forma parte el método Hartree-Fock (HF)

Los métodos semiempíricos, simplifican el hamiltoniano respecto a HF utilizando parámetros empíricos o provenientes de métodos ab-initio post-HF.

Por otro lado, existen los métodos basados en la mecánica molecular, en este caso no se emplea un operador Hamiltoniano o una función de onda molecular,

en su lugar, este método considera la molécula como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces, y expresa la energía molecular en términos de constantes de fuerzas para la flexión y tensión del enlace, y otros parámetros. [Levine,2001]

Los métodos del funcional de densidad se tienen en cuenta para definir la estructura electrónica molecular. [Bertrán, 2002].

6.3.1. Método Hartree-Fock

El método Hartree-Fock (HF), es un método ab initio que se basa en el cálculo aproximado de la función de onda y la energía de un sistema cuántico multipartícula en estado estacionario. El punto de partida de esta aproximación data de 1930 cuando Douglas Raynes Hartree y Vladimir Aleksandrovich Fock propusieron el método del campo autoconsistente (SCF, Self Consistent Field). En él, se emplea el método variacional que sirve para poder calcular la energía electrónica de un sistema molecular que emplea como función de prueba un determinante de Slater de espín-orbitales moleculares ortonormales [Levine, 2001; Cramer,2004].

$$\psi(1,2, \dots, N) = |X_1(1)X_2(N) \dots X_N(N)| \quad [2]$$

La energía electrónica que se asocia al determinante es:

$$E = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad [3]$$

donde J_{ij} recibe el nombre de integral de Coulomb y K_{ij} es la integral de intercambio. Las integrales que observamos en la ecuación anterior están supeditadas a los espines orbitales de la función de onda contenida en el determinante de Slater. por lo que hay que optimizar dichos espines orbitales, para obtener la mínima energía.

Con respecto al método variacional, la energía que viene asociada al determinante de Slater normalizado ψ está expresado en la siguiente ecuación.

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad [4]$$

Los mejores espines orbitales que necesitamos tienen que hacer que la variación que se produzca en la energía sea cero. Para ello es importante determinar primero el Hamiltoniano de Hartree-Fock u operador de Fock.

$$\hat{f} = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad [5]$$

Siendo $\hat{h}$ el hamiltoniano unielectrónico, $\hat{J}_j$ es el operador de Coulomb y $\hat{K}_j$ el operador de intercambio. Éste último se relaciona con la repulsión media con el resto de los electrones. Operando de una forma adecuada, se llega a la siguiente ecuación la cual permite obtener los valores de energía de los espín-orbitales.

$$\hat{f}(1)X_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} X_j(1) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad [6]$$

A cada espín orbital X_i le corresponde una constante ε_i que tiene unidades de energía. Estas son las llamadas ecuaciones de Hartree Fock, que presentan un aspecto de sistema de ecuaciones en valores propios y que se resuelven de forma iterativa. Cuando el proceso iterativo converge se puede considerar que ya ha alcanzado la autoconsistencia. De este proceso recibe el nombre de método de campo autoconsistente o SCF.

Las ecuaciones con espín-orbitales se pueden expresar como función de orbitales moleculares, obteniendo la ecuación anterior con la siguiente forma:

$$\hat{f}(1)\psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_i \psi_j(1) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad [7]$$

El método Hartree Fock, descrito previamente, implica una resolución iterativa que conlleva una dificultad práctica para sistemas que son más grandes que átomos o moléculas diatómicas. Por ello, para poder aplicarlo a sistemas de mayor envergadura es primordial usar una nueva aproximación que fue propuesta por Roothaan y Hall en 1951. Está fundamentada en expresar los orbitales moleculares a modo de combinación lineal de un conjunto de funciones de base. Obteniéndose así la expresión:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^K C_{vi} \phi_v \quad [8]$$

donde el orbital molecular ψ_i se expresa como combinación lineal del conjunto K de funciones base (ϕ_v). Si sustituimos en la ecuación anterior obtenemos [8]:

$$C_{vi} \hat{f}(1) \phi_v(1) = \sum_{j=1}^N C_{vj} \varepsilon_i \phi_j(1) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad [9]$$

Sin embargo, cuando multiplicamos los dos miembros por ϕ_μ^* y los integramos en todo el espacio tenemos que:

$$\sum_{v=1}^K C_{vi} \langle \phi_v(1) | \hat{f}(1) | \phi_\mu(1) \rangle = \sum_{j=1}^N C_{vj} \varepsilon_i \langle \phi_j(1) | \phi_\mu(1) \rangle \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, K. \quad [10]$$

Mientras que las integrales de primer término pertenecen a los elementos de la matriz que tienen por representante el operador $\hat{f}$ en la base $\{\phi_v\}$.

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\nu | \hat{f} | \phi_\mu \rangle \quad [11]$$

A su vez, las integrales del segundo término son las que se encargan del recubrimiento entre las funciones de base $\{\phi_v\}$.

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle \quad [12]$$

Por lo que el sistema de ecuaciones algebraicas puede describirse de la siguiente forma:

$$\sum_{\nu=1}^K [F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\nu} = 0 \quad \mu=1, 2, 3, \dots, K. \quad [13]$$

Esta ecuación recibe el nombre de Roothaan-Hall.

Considerando el producto de las matrices, las ecuaciones anteriores pueden deducirse de la siguiente ecuación:

$$FC = SCE \quad [14]$$

Podemos decir que:

- F es la matriz que tiene por elementos las integrales.
- S es la matriz de solapamiento en la que sus elementos son las integrales de la ecuación [12]
- C es la matriz que tiene de columnas los elementos $C_{\nu i}$ que definen los orbitales moleculares
- E es una matriz diagonal en la que sus elementos son las energías orbitales ϵ_i . [Bertrán, 2002]

6.3.2. Teoría del funcional de densidad (DFT)

El método de teoría del funcional de densidad (DFT) a diferencia del método de Hartree-Fock, se fundamenta en ser capaz de calcular la energía fundamental (E_0) de un sistema mediante el conocimiento de la densidad electrónica de dicho estado, ρ_0 . Es un método bastante habitual para realizar cálculos cuánticos en las estructuras electrónicas de la materia. Suelen utilizar un proceso variacional

alternativo para la ecuación de Schrödinger en el que el funcional de energía electrónico se minimiza con relación a la densidad electrónica.

Los inicios de esta teoría se remontan hasta finales de los años 20 donde se comenzó a desarrollar por L. Thomas y E. Fermi. Pero se puede considerar que no fue hasta los años 60 en que P. Hohenber, W. Kohn y L. Sham construyeron el formalismo teórico, con el teorema de Hohenber-Kohn que demuestra que, para moléculas con estado fundamental no degenerado, la energía de su estado fundamental, función de onda y las propiedades electrónicas, se determinan por densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental.

Las bases que asentaron Hohenber, Kohn y Sham fueron a partir de la que se desarrolló el método actual, pudiendo comprobar así que la energía del estado fundamental, la función de onda, y el resto de características electrónicas concierne a moléculas con estado fundamental no degenerado que está determinado por la densidad de probabilidad electrónica $\rho(\vec{r})$. Siendo la energía un funcional de densidad que se obtiene por la expresión:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad [15]$$

donde:

- $T_s(\rho)$, es una aproximación de la energía cinética del sistema real que se ajusta a un sistema de N electrones no interactuantes:

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_{(1)}^2 | \psi_i \rangle \quad [16]$$

- $E_{en}(\rho)$ es la energía de interacción núcleo-electrones
- $J(\rho)$, es la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón clásica.
- E_{xc} , es el término de correlación e intercambio, definido por:

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s + E_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad [17]$$

Para obtener una estimación para $E_{xc}(\rho)$ se puede hacer a través de diferentes tipos de aproximaciones: :

- Aproximación de densidad local (LDA), asume que la densidad electrónica en el entorno de un punto puede tratarse como de un gas electrónico

uniforme y su energía de intercambio sí se conoce. En ella el término $E_c(\rho)$ que es la energía de correlación y en $E_x(\rho)$ que es energía de intercambio.

- Aproximación del gradiente generalizado (GGA), es parte del funcional de aproximación de densidad local. Pero a diferencia del anterior se le adjudican términos de correlación de gradiente. Modificando que las energías de intercambio y de correlación dependan no solo de la densidad sino también del módulo del gradiente de densidad $|\nabla\rho|$.
- Aproximación meta-gradiente generalizado (Meta-GGA), son funcionales que además de la densidad y el gradiente de la densidad utilizan términos relacionados con la energía cinética.
- Funcionales híbridos o no locales, estos integran parte de energía de intercambio de Hartree-Fock (E_X^{HF}) en el funcional de intercambio. El término $E_{xc}(\rho)$ visto en la ecuación de la energía se puede dividir en dos partes: $E_x(\rho)$ que está relacionada con el intercambio puro y $E_c(\rho)$ que se refiere a la correlación. El funcional híbrido más usado es B3, enunciado por Becke. Este funcional se suele coordinar con el funcional de correlación LYP creando así el funcional B3LYP, que es uno de los utilizados en este trabajo. [Levine, 2001, Cramer 2004; Reiner, Eberhard]
- Aproximación de CAM-B3LYP, es un funcional de correlación de intercambio híbrido en el que se combina las cualidades híbridas de B3LYP y la corrección de largo alcance. CAM-B3LYP produce energías de atomización de una calidad similar a las B3LYP.
- Aproximación de ω b97xd, se utiliza para incluir corregir empíricas de dispersión átomo-átomo pudiendo ser para corto o largo alcance. Ese funcional está basado en el funcional ω b97x, pero este método presentaba problemas en interacciones de largo alcance se corrigió teniendo en cuenta la corrección empírica de la dispersión D. [Chai, 2008].

6.3.3. Funciones de base

Para poder llevar a cabo los cálculos de este proyecto nos serviremos de los métodos DFT y DFT-TD, para ello necesitaremos conocer primero las funciones base que necesitaremos. Se utiliza una composición lineal de funciones gaussianas – bases de Pople. Las funciones base más utilizadas son:

- Bases primitivas: se utiliza una función base por cada orbital atómico ocupado.
- Bases extendidas: se utilizan funciones que reproducen orbitales atómicos no ocupados y se utilizan más de una función base por orbital atómico empleado. En nuestro trabajo empleamos la base 6-31G**, que es una aplicación de la serie 6-31G* a la que se le añade una secuencia de tres funciones de polarización gaussiana de tipo p por cada átomo. [Levine, 2001].

6.4. Detalles computacionales

Para poder llevar a cabo los cálculos computacionales hemos recurrido al paquete de programas de Gaussian 16. Utilizando el programa de GaussianView 6.0 como interfaz gráfica. Dicho programa aparte de permitirnos crear los ficheros de entrada también permite hacer análisis de datos (geometrías, espectros vibracionales y electrónicos, orbitales, etc.)

La geometría molecular se ha llevado a cabo a dos confórmeros de la molécula utilizando más de un método como HF, M06-2x, CAM-B3LYP, haciendo uso de las bases 6-31G, 6-31+G, Lanl2dz. Para poder analizar el efecto de correlación electrónica.

- Método M06-2X, es un funcional meta-GGA, donde se incluye un factor relacionado con la energía cinética e híbrido (X). [Jensen, 2017]
- Método CAM-B3LYP, es un funcional de correlación de intercambio híbrido que combina las cualidades híbridas de B3LYP y la corrección de largo alcance
- La base 6-31G usa seis primitivas en cada CGTF de capa interna, y representa cada orbital atómico de la capa de valencia por una CGTF con tres primitivas y una gaussiana con una primitiva. [R. Ditchfield, WJ Hehre y JA Pople, 1971].
- La base 6-31*G es una base doble zeta polarizada que añade a la serie 6-31G seis funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo d. [GA Petersson, A.,1988].
- La base Lanl2dz, es un conjunto básico de tipo potenciales de núcleo efectivos (ECP) para reemplazar el electrón del núcleo más interno por átomos de tercera, cuarta y quinta fila. Se utiliza como método cíclico para

optimizar variacionalmente los coeficientes de contracción. [TH Dunning Jr. y PJ Hay, 1977].

La simulación del disolvente, agua, se ha llevado a cabo mediante el Modelo Continuo Polarizable (PCM, de sus siglas en inglés) mediante la variante del formalismo de la ecuación integral (IEFPCM de sus siglas en inglés) [J. Tomasi, B., 1999]

La energía vertical de absorción de los tránsitos electrónicos ha sido determinada tanto dentro del esquema de la respuesta lineal de la solvatación como con el modelo de solvatación para un estado específico utilizando para ello la aproximación de la respuesta lineal corregida. Por su parte, la energía vertical de emisión ha sido calculada también, en el contexto del esquema del estado específico haciendo uso de aproximación de la respuesta lineal corregida. [M. Caricato, B.; 2006]

7. ANÁLISIS DE DATOS

7.1. Análisis estructural

Al objeto de realizar el estudio del espectro electrónico del espectro electrónico tanto del ligando BDSP como de sus complejos con Ca^{2+} y Hg^{2+} y así justificar su utilización como sensor de Hg^{2+} debido a un mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida (PET, de sus siglas en inglés) es necesario, en primer lugar, explorar la superficie de energía potencial de estos sistemas para buscar los mínimos de la mismas y las estructuras correspondientes, que se analizan a continuación.

7.1.1. Ligando

La búsqueda conformacional para BDSP se ha realizado utilizando el método de la teoría de la función de onda HF y los funcionales de densidad M06-2X y CAM-B3LYP junto con los conjuntos de bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y lanl2dz (este último será el que se utilice con los complejos metálicos). Todas las aproximaciones han permitido encontrar 2 confórmeros con las aproximaciones basadas en HF y M06-2X, denotados como A y B, y sólo uno con CAM-B3LYP.

Como puede verse en la Tabla 2, para el método Hartree-Fock, que no contempla la correlación electrónica, el conformero A es el más estable que el B independientemente de la base, con diferenciales de energía entre ambos que oscilan entre 0,6 y 1,6 Kcal/mol. En cambio, para el funcional de M06-2X, la estructura más estable corresponde al conformero B, variando las diferencias de energía entre 1,0 y 2,0 Kcal/mol dependiendo de la base. Para las aproximaciones basadas en CAM-B3LYP, la geometría molecular del único mínimo local encontrado es similar a la del conformero B obtenido con M06-2X, la geometría equivalente al A resulta ser un punto de silla de primer orden.

En este trabajo se ha tratado de optimizar la geometría en su estado fundamental de la molécula N,N-bis(2-(piridin-2-ilmetoxi)etil)anilina, que se nombra como BDPS. La optimización que se ha realizado se trata de la obtención de la geometría en el equilibrio del compuesto en el mínimo de la superficie de energía potencial. Para poder llevar a cabo el proceso del cálculo de la optimización es necesario que todas las frecuencias obtenidas sean todas positivas, cuando el valor es negativo se considera que se ha obtenido un punto de silla en vez de un mínimo.

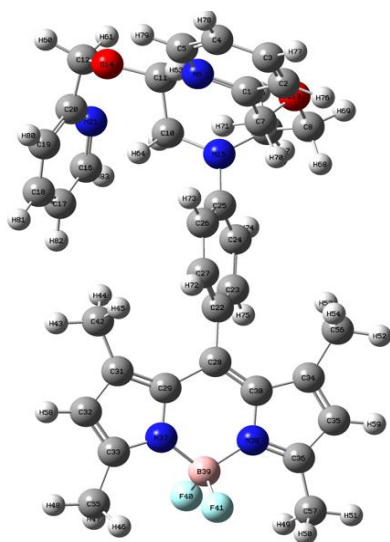


Figura 6. Estructura del conformero A

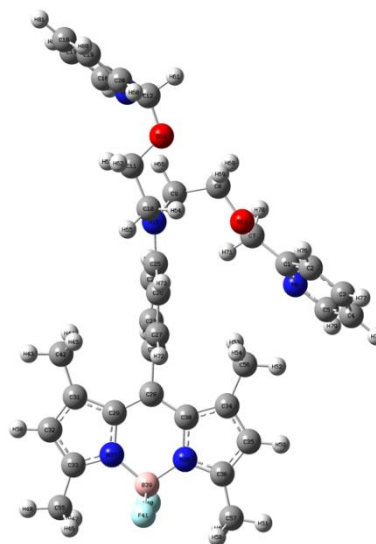


Figura 7. Estructura del conformero B

Parámetros	Confórmero A	Confórmero B
N15-C10-C11-O14	-83,27539	-80,96116
N15-C9-C8-O13	173,49763	60,57021

Tabla 1. Ángulos de torsión para los confórmeros

Si observamos las figuras 6 y 7 y sus valores correspondientes en la tabla 1, vemos que cuando se trata de los enlaces en la rama de N15-C10-C11-O14, tienen valores similares con solo una diferencia de 2,31°, por lo que tienen una posición similar. Mientras que en la rama opuesta, la N15-C9-C8-O13, los valores distan mucho entre sí, existiendo una diferencia de 112,9°, adquiriendo una posición completamente diferente el confórmero A del confórmero B.

En la siguiente tabla 2 se muestran los resultados de energía de los compuestos después de haberse la optimización con el método HF, CAM-B3LYP y M06-2X.

Método	Base	Molécula	Energía (Kcal/mol)
HF	6-31G(d,p)	a	0,000
		b	0,677
	6-31+G(d,p)	a	0,000
		b	1,607
	Lanl2dz	a	0,000
		b	1,039
M06-2X	6-31G(d,p)	a	2,021
		b	0,000
	6-31+G(d,p)	a	1,191
		b	0,000
	Lanl2dz	a	1,139
		b	0,000
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	a	0,823
		b	0,000
	6-31+G(d,p)	a	0,000
		b	0,479
	Lanl2dz	a	0,000
		b	0,563

Tabla 2. Valores de energía en (Kcal/mol) para estructuras optimizadas.

En la tabla se puede observar que los valores que se han obtenido en la energía para los métodos que se siguen tienen una tendencia similar. Si observamos la tabla de forma más detallada podemos darnos cuenta que dependiendo del método que se emplee el conformero dominante será A o B. Siendo más específicos al emplear el método de HF el conformero dominante es el B, al contrario de lo que ocurre en el método de M06-2X que el dominante es A. Sin embargo, en el método CAM-B3LYP, vemos que para la base 6-31G el dominante es a, y para las bases 6-31+G y Lanl2dz el predominante es el b.

7.1.2. Complejos

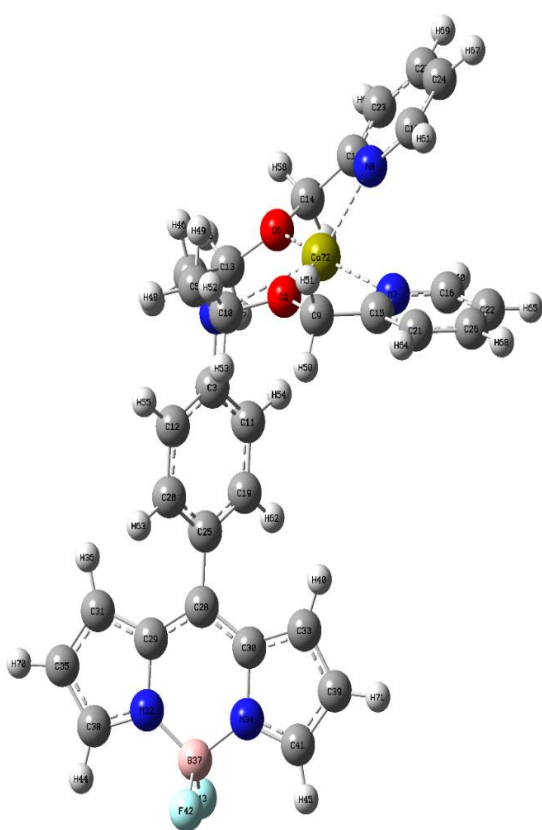


Figura 8. Complejo con Ca^{2+}

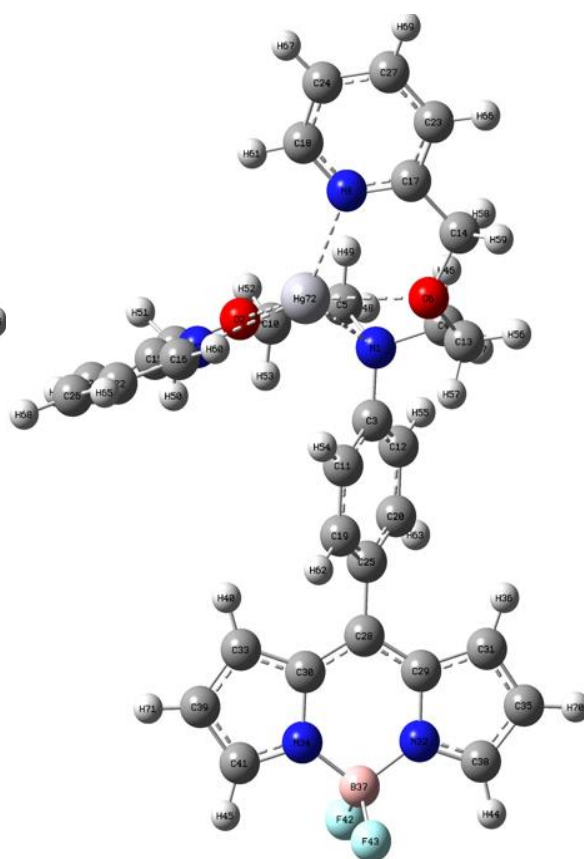


Figura 9. Complejo Hg^{2+}

En la Figura 8 se muestra la estructura de los complejos BDSP- Hg^{2+} y BDSP- Ca^{2+} , mostrándose en las Tablas 2-4 y 5-7 los parámetros geométricos correspondientes a las esferas de coordinación de ambos complejos, a saber, distancias de enlace Metal-X ($\text{X}=\text{N},\text{O}$) ($\text{\AA}$), ángulos de enlace Metal-X-C ($^\circ$) y

ángulos diedros Metal-X-C-C ($^{\circ}$). Las aproximaciones utilizadas han sido M06-2X/lanl2dz y CAM-B3LYP/lanl2dz.

Como puede observarse en la Tabla 2, ambas aproximaciones muestran que la distancia más corta Metal-X ($X=N, O$) corresponde al enlace Hg^{2+} -N7 y la más larga al Hg^{2+} -N1. Las diferencias que se observan entre las dos aproximaciones utilizadas son inferiores o iguales al 4%, siendo la máxima para el enlace Hg^{2+} -N1. En general, CAM-B3LYP sobreestima las distancias Hg-O respecto a M06-2X y subestima las Hg-N exceptuando Hg-N1.

A diferencia del complejo BDSP- Hg^{2+} , las distancias de enlace para la esfera de coordinación de BDSP- Ca^{2+} , muestran que las distancias Ca^{2+} -O son más cortas que las de los enlaces Ca^{2+} -N, independientemente de la aproximación teórica, mientras que en BDSP- Hg^{2+} ocurre al contrario exceptuando Hg^{2+} -N1. Asimismo, el enlace Ca^{2+} -N1 es el más largo de la esfera de coordinación y las diferencias de longitudes de enlace para BDSP- Ca^{2+} entre CAM-B3LYP y M06-2X son similares a BDSP- Hg^{2+} , inferiores o iguales al 4,5%.

En las imágenes superiores vemos como la molécula interactúa con las moléculas de Ca^{2+} y Hg^{2+} . Observando la molécula con el compuesto Ca^{2+} vemos que los brazos de la molécula se encuentran orientados hacia la derecha, mientras que la molécula con el compuesto Hg^{2+} tiende a intentar plegarse hacia la izquierda sobre sí misma.

Una vez que hemos conseguido optimizar nuestra molécula, comenzamos a utilizarla con el compuesto de Hg^{2+} y de Ca^{2+} . Estudiando desde sus distancias de enlace, ángulos de dihedros y ángulos de enlace.

Complejo de BDSP- Hg^{2+}		
Distancia de enlace(Å)		
Parámetros	CAM-B3LYP	M06-2X
N8-Hg	2,439	2,449
O6-Hg	2,552	2,547
N1-Hg	2,879	2,767
O2-Hg	2,569	2,556
N7-Hg	2,438	2,463
N1-C3	1,459	1,462

Tabla 3. Distancias de enlace para la esfera de coordinación en el complejo BDSP- Hg^{2+} (Å).

Complejo de BDSP-Hg ²⁺		
Ángulos de enlace (°)		
Parámetros	CAM-B3LYP	M06-2X
Hg-N8-C17	121,5	121,7
Hg-O6-C14	117,2	118,2
Hg-O6-C13	113,5	111,7
Hg-N1-C4	102,9	103,4
Hg-N1-C5	96,9	97,2
Hg-O2-C10	122,3	120,6
Hg-O2-C9	120,3	121,7
Hg-N7-C15	123,2	123,4

Tabla 4. Ángulos de enlace para el complejo BSDP- Hg²⁺ (Å)

En la Tabla 4, observamos los ángulos de enlace para BSDP-Hg²⁺, podemos observar que los ángulos de enlace son menores entre el Hg²⁺-N1 que con el resto de enlaces. Existiendo una diferencia de entre el más próximo a tan solo 6(°) y el más lejano a 26,3(°). Los ángulos que presentan una mayor diferencia entre ambos métodos son:

- Hg-O6-C13, que tienen una diferencia de 1,8°
- Hg-O2-C10, con una diferencia de 1,7°
- Hg-O2-C9, con una diferencia de 1,4°.

Con esto podemos deducir que los enlaces de Hg-O presentan una distancia superior entre ambos métodos que cuando se producen los enlaces de Hg-N

Complejo de BDSP-Hg ²⁺ Ángulos de dihedros (°)		
Parámetros	CAM-B3LYP	M06-2X
Hg-N8-C17-C14	9,7	8,6
Hg-O6-C14-C17	21,7	19,7
Hg-O6-C13-C4	51,0	49,9
Hg-N1-C4-C13	46,6	49,3
Hg-N1-C5-C10	-66,7	-69,1
Hg-O2-C10-C5	-7,6	-6,1
Hg-O2-C9-C15	1,1	9,0
Hg-N7-C15-C9	4,9	5,0

Tabla 5. Ángulos dihedros para el complejo de BDSP-Hg²⁺

Observando los ángulos de dihedros podemos comprobar que tiene unos valores bastante similares entre las dos bases que se emplean. Sin embargo, podemos comprobar que hay una gran diferencia entre los valores obtenidos que unen el complejo con las ramas de la molécula. A diferencia de cuando se une la molécula con la estructura central de la molécula. Mientras que la unión Hg-N1 obtiene un valor negativo, siendo el valor más bajo en las dos bases usadas, el valor mayor ha sido el que une Hg-O6, significando esto que es el ángulo más alejado del núcleo.

Complejo con BSDP-Ca ²⁺ Distancia de enlace(Å)		
Parámetros	CAM-B3LYP	M06-2X
N8-Ca	2,558	2,525
O6- Ca	2,453	2,415
N1- Ca	2,789	2,666
O2- Ca	2,424	2,399
N7- Ca	2,545	2,523

Tabla 6. Distancias de enlace para la esfera de coordinación en el complejo BDSP-Ca²⁺ (Å)

Como podemos observar en la Tabla 6, ambas bases muestran unas distancias parecidas, siendo la distancia más corta la del Metal-X (X=N, O) que es el enlace O2-Ca mientras que la más larga es el enlace N8-Ca

Complejo con BSDP-Ca²⁺		
Ángulos de enlace (°)		
Parámetros	CAM-B3LYP	M06-2X
Ca-N8-C17	118,9	118,9
Ca-O6-C14	121,3	122,6
Ca-O6-C13	121,1	123,0
Ca-N1-C4	104,6	103,0
Ca-N1-C5	96,4	98,5
Ca-O2-C10	122,0	121,8
Ca-O2-C9	124,8	124,4
Ca-N7-C15	119,7	119,1

Tabla 7. Ángulos de enlace para la esfera de coordinación para el complejo BDSP-Ca²⁺

En esta tabla 7 podemos observar los valores de los ángulos de enlace en el complejo con Ca. Podemos observar que los valores obtenidos para las bases son muy similares. Pero hay una diferencia notable entre el enlace que se produce entre Ca-N1 siendo este mucho más pequeño que el que se produce entre el Ca-O2 que es mayor.

Complejo de BDSP-Ca²⁺		
Ángulos de dihedros (°)		
Parámetros	CAM-B3LYP	M06-2X
Ca -N8-C17-C14	0,9	0,9
Ca -O6-C14-C17	-28,7	-21,9
Ca -O6-C13-C4	40,7	20,2
Ca -N1-C4-C13	44,1	55,6
Ca -N1-C5-C10	-61,8	-63,2
Ca -O2-C10-C5	-11,6	-7,4
Ca -O2-C9-C15	-5,4	124,4
Ca -N7-C15-C9	3,5	3,9

Tabla 8. Ángulos de dihedros para la esfera de coordinación para el complejo BDSP-Ca²⁺.

En la tabla 8, se presentan los valores obtenidos para el complejo BDSP- Ca^{2+} para los ángulos dihedro. Podemos ver que los valores obtenidos por las dos bases no son parecidos en algunos, otros si son muy similares como en el caso del ángulo Ca-N1 que tienen un valor similar y el más bajo en ambas bases. Mientras que el ángulo mayor no coincide siendo el de la base M06-2X el del ángulo Ca-O2-C9-C15 y el perteneciente a la base CAM-B3LYP el del ángulo Ca-N1-C4-C13.

Para la base CAM-B3LYP el rango de valores que tenemos abarca desde los $-61,8^\circ$ del enlace Ca-N1-C5-C10, hasta el de Ca-N1-C4-C13 con $44,1^\circ$. Estos son los ángulos más alejados y todos tienen en común que son los que unen a Ca^{2+} con la parte del sensor de la molécula. Mientras que los menores son $0,9^\circ$ en Ca-N8-C17-C14 y $3,5^\circ$ en el caso de Ca-N7-C15-C9 son los que unen al Ca^{2+} con ambos brazos de la molécula.

Para la base M06-2X se puede comprobar que se obtienen unos valores muy similares a los de la otra base, con la excepción del ángulo dihedro que pertenece al enlace Ca-O2-C9-C15 que mientras que en la base CAM-B3LYP tiene un valor de $-5,4^\circ$ en el caso de M06-2X llega a alcanzar un valor de $124,4^\circ$ lo que supone una diferencia abismal entre ambos métodos

7.2.1. Ligando

Ambas moléculas también se han analizado para la absorción, emisión.

Método	Base		E _{ab}		f	Transición	Contribución (%)
			eV	nm			
HF	6-31G(d,p)	a	3,12	397	0,75	HOMO → LUMO	97
		b	3,12	397	0,75	HOMO → LUMO	97
	6-31+G(d,p)	a	----	---	----	-----	--
		b	3,08	403	0,75	HOMO → LUMO	96
	Lanl2dz	a	3,19	388	0,77	HOMO → LUMO	97
		b	3,19	388	0,77	HOMO → LUMO	97
M06-2X	6-31G(d,p)	a	2,93	423	0,58	HOMO -1 → LUMO	51
						HOMO → LUMO	47
		b	2,93	423	0,59	HOMO → LUMO	96
	6-31+G(d,p)	a	2,99	414	0,13	HOMO → LUMO	95
		b	2,88	431	0,59	HOMO → LUMO	97
	Lanl2dz	a	2,83	437	0,17	HOMO → LUMO	96
		b	2,85	434	0,16	HOMO → LUMO	95
		a	---	---	----	-----	--
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	b	2,99	420	0,6	HOMO -1 → LUMO	87
						HOMO → LUMO	11
		a	2,89	428	0,61	HOMO -1 → LUMO	98
	6-31+G(d,p)	b	2,89	428	0,61	HOMO → LUMO	97
		a	---	---	---	-----	--
	Lanl2dz	b	2,91	426	0,05	HOMO → LUMO	94

Tabla 9. Respuesta lineal para el método de absorción

La tabla 9 muestra los valores de la energía vertical de absorción para el tránsito $S^0 \rightarrow S^1$ obtenidos para la geometría del estado fundamental de la molécula, dentro del esquema de respuesta lineal, lo que implica un estado de equilibrio entre el disolvente y la molécula de ligando. En la tabla se puede observar que la diferencia entre ambos confórmeros no es excesiva. Si se comparan sus valores partiendo desde el método utilizado, podemos apreciar que en el método de HF para la base 6-31G (d,p) y Lanl2dz podemos ver que los valores obtenidos entre ambos confórmeros es exactamente el mismo para cada base. Sin embargo, cuando observamos los valores para 6-31+-G (d,p) vemos que el valor para el confórmero B es de 403 nm mientras en los valores del confórmero A no se han obtenido ya que no se trata de un mínimo local.

Cuando observamos los valores obtenidos en el método M06-2X, podemos ver que se han podido obtener los valores de energía vertical de absorción para los dos conformeros independientemente de la base utilizada, existiendo en algunos casos unas pequeñas diferencias entre ambos conformeros como es en el caso de los valores obtenidos para 6-31+G en para el conformero A, habiéndose obtenido 414 nm mientras que para B se han obtenido 431 nm, existiendo entre ambos una diferencia de 17 nm. En el caso de la base Lanl2dz para el conformero a se obtienen 437 nm y para b 434nm, lo que supone una diferencia mucho menor de tan solo 3nm. Para el último método que utilizamos que es CAM-B3LYP, Con las bases 6-31G(d,p) y LANL2DZ, no se encuentra un mínimo local en la superficie de energía potencial para el conformero B. Por el contrario, en la base 6-31+G(d,p) sí se han obtenido ambos resultados de forma satisfactoria y con unos valores idénticos de 428nm. Similares a los obtenidos con 6-31G(d,p) y LANLDZ, 420nm y 426 nm respectivamente.

Método	Base		E _{absorción}		f	Transición	Contribución (%)
			eV	nm			
HF	6-31G(d,p)	a	3,25	382	0,75	HOMO → LUMO	97
		b	3,25	382	0,75	HOMO → LUMO	97
	6-31+G(d,p)	a	3,21	387	0,75	HOMO → LUMO	96
		b	3,21	387	0,75	HOMO → LUMO	96
	Lanl2dz	a	3,33	372	0,77	HOMO → LUMO	97
		b	3,33	372	0,77	HOMO → LUMO	97
M06-2X	6-31G(d,p)	a	3,04	408	0,58	HOMO -1 → LUMO	51
						HOMO → LUMO	43
		b	3,04	408	0,59	HOMO → LUMO	96
	6-31+G(d,p)	a	2,99	415	0,59	HOMO → LUMO	98
		b	2,98	415	0,60	HOMO → LUMO	97
	Lanl2dz	a	2,60	467	0,17	HOMO → LUMO	96
		b	2,63	472	0,16	HOMO → LUMO	95
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	a	---	---	---	-----	---
		b	3,05	406	0,60	HOMO -1 → LUMO	87
						HOMO → LUMO	11
	6-31+G(d,p)	a	---	---	--	-----	---
		b	3,01	412	0,61	HOMO → LUMO	97
	Lanl2dz	a	---	---	--	-----	---
		b	2,64	470	0,05	HOMO → LUMO	94

Tabla 10. Estado Específico para confórmero A y B

En la tabla 10 se muestran los datos correspondientes a la energía vertical de absorción dentro de la aproximación del Estado Específico (SS, de sus siglas en inglés), que conlleva una situación de no equilibrio entre el disolvente y la molécula del ligando, lo que hace que para el transito $S^0 \rightarrow S^1$ se obtenga una energía ligeramente mayor que con el esquema de respuesta lineal, alrededor de un 3% máximo y con la excepción de los métodos DFT con la base LANL2DZ.

Método	Base		Emisión		f	Transición	Contribución (%)
			eV	nm			
HF	6-31G(d,p)	a	3,087	402	0,98	HOMO → LUMO	97
		b	3,087	402	0,98	HOMO → LUMO	98
	6-31+G(d,p)	a	----	----	----	-----	----
		b	3,043	408	1	HOMO → LUMO	97
	Lanl2dz	a	----	----	----	-----	----
		b	3,166	392	1	HOMO → LUMO	97
M06-2X	6-31G(d,p)	a	2,940	427	0,78	HOMO → LUMO	125
		b	2,937	423	0,79	HOMO → LUMO	98
	6-31+G(d,p)	a	2,859	434	0,81	HOMO → LUMO	98
		b	2,889	429	0,82	HOMO → LUMO	98
	Lanl2dz	a	2,819	440	0,79	HOMO → LUMO	95
		b	2,848	436	0,80	HOMO → LUMO	97
CAM-B3LYP	6-31G(d,p)	a	----	----	----	-----	----
		b	2,959	419	0,81	HOMO → LUMO	98
	6-31+G(d,p)	a	2,879	430	0,84	HOMO → LUMO	98
		b	----	----	----	-----	----
	Lanl2dz	a	----	----	----	-----	----
		b	2,894	429	0,83	HOMO → LUMO	98

Tabla 11. Estado específico no equilibrio para el método de emisión

La tabla 11, muestra los valores de la energía vertical de emisión para el tránsito de $S^0 \rightarrow S^1$ que se han obtenido para la geometría del estado fundamental de la molécula dentro del esquema de respuesta lineal corregida, en estado de no equilibrio. En nuestra tabla se puede observar que para el método HF para la base 6-31G ambos confórmeros tienen un porcentaje de contribución similar, tan solo hay un 1% de diferencia. Mientras que a diferencia de los valores que se obtienen para las bases 6-31+G y LANL2DZ tan solo se obtienen valores para el confórmero B. Aunque para la base 6-31+G(d,p) tiene un valor de 408 nm un

valor mayor que el que se obtiene para 6-31G(d,p) que es de 402 nm. Aun así ambos tienen un valor superior que el de LANL2DZ que solo alcanza a 392 nm.

Para el método M06-2X se ve que los confórmeros en todas sus bases tienen unos porcentajes de contribución similares entre ellos. En la base 6-31G(d,p) el confórmero A tiene una participación de 1,25% lo que nos hace suponer que debe ocurrir una anomalía, mientras que en el confórmero B se tiene una contribución de 98% con un valor de 423 nm, un tanto por debajo de los 427 nm que tiene el confórmero A, aunque ambos se encuentran dentro del mismo espectro. Para la base 6-31+G(d,p) ambos confórmeros tienen la misma contribución del 98% pero un valor diferente mientras que el confórmero A tiene 434 nm el confórmero B tan solo tiene 429 nm. Para la base LANL2DZ el confórmero A tiene una contribución de 95% y un valor de 440 nm a diferencia del confórmero B que, aunque tiene una contribución del 97% tiene un valor menor de 436 nm.

Sin embargo, para el método de CAM-B3LYP, no en todas sus bases se han podido llegar a un resultado satisfactorio. En la base 6-31G (d,p) el confórmero A no aporta ninguna información al igual que pasa con la base LANL2DZ, mientras que en la base 6-31+G (d,p) el confórmero que no aporta información es el B. En la base 6-31G (d,p) el confórmero B es el que aporta un 98% con un valor de 419 nm. En la base 6-31+G (d,p) el confórmero A tiene una aportación de 98% con un valor de 430 nm. Para la base LANL2DZ el confórmero B tiene una aportación del 98% y un valor de 429 nm, un valor bastante superior al que tiene el confórmero B con la base 6-31G (d,p)

7.2.2. Complejos

En la tabla 12 se muestra la respuesta lineal en la etapa de absorción para los complejos de BSDP-Ca²⁺ y BSDP-Hg²⁺.

Complejo	Método	E _{ab}		f	Transición	Contribución (%)
		eV	nm			
Ca ²⁺	CAM-B3LYP	2,44	507,8	0,30	HOMO → LUMO +6	71
					HOMO → LUMO +7	11
	M06-2X	2,33	531,3	0,26	HOMO → LUMO +3	12
					HOMO → LUMO +6	75
Hg ²⁺	CAM-B3LYP	2,44	509,2	0,26	HOMO +1 → LUMO +6	04
					HOMO +1 → LUMO +7	90
	M06-2X	2,35	526,6	0,16	HOMO -1 → LUMO +5	14
					HOMO -1 → LUMO +6	24
					HOMO -1 → LUMO +8	59

Tabla 12. Energía vertical de absorción (eV/nm) dentro del esquema de respuesta para los complejos de Ca²⁺ y Hg²⁺

En la tabla 12 podemos observar que no existe una gran diferencia entre ambos métodos utilizados para los complejos. Para el compuesto Ca²⁺ podemos comprobar que hay una diferencia de 23,5 nm. Mientras que para el método CAM-B3LYP tiene un valor de 507,8 nm con una primera contribución del 71% que se produce desde S⁰ → S⁵ y su segunda contribución de tan solo un 11% se produce de S⁰ → S⁶. A diferencia del método M06-2X que tiene un valor superior de 531,3 nm y una primera aportación de S⁰ → S² del 12% y una segunda aportación del S⁰ → S⁵ del 75%. Mientras que para el compuesto Hg²⁺ tienen una diferencia menor de 17,4 nm entre ambos métodos. Si analizamos con detenimiento ambos métodos para Hg²⁺, vemos que mientras CAM-B3LYP solo tiene dos contribuciones de S¹ → S⁵ con 4% y S¹ → S⁶ con 90% y un valor de 509,2 nm, el método M06-2X, tiene tres contribuciones que van desde S⁻¹ → S⁴ con 14%, S⁻¹ → S⁵ con 24% y S⁻¹ → S⁷ con un 59% y un valor de 526,6 nm.

La tabla 13 muestra la correlación lineal en el estado específico con solvatación estática.

Complejo	Método	E _{ab}		f	Transición	Contribución (%)
		eV	nm			
Ca ²⁺	CAM-B3LYP	2,38	520,4	0,30	HOMO → LUMO +8	71
					HOMO → LUMO +9	11
	M06-2X	2,24	553,7	0,26	HOMO → LUMO +3	11
					HOMO → LUMO +7	75
Hg ²⁺	CAM-B3LYP	2,36	525,6	0,26	HOMO → LUMO +6	4
					HOMO → LUMO +7	90
	M06-2X	1,68	738,6	0,03	HOMO → LUMO +4	22
					HOMO → LUMO +5	67
					HOMO → LUMO +7	10

Tabla 13. Energía vertical de absorción (eV/nm) dentro del esquema de respuesta para los complejos de Ca²⁺ y Hg²⁺

En esta ocasión podemos observar en el complejo BSDP-Ca²⁺ que los valores son similares en ambos métodos. Mientras que en complejo BSDP-Hg²⁺ podemos ver que sí existe una gran diferencia entre ambos métodos, en el método M06-2X podemos observar un valor de 1,68 eV, con una contribución que va desde 10% en la transición S⁰ → S⁶, una contribución del 22% en S⁰ → S³ y la contribución de más peso con un 67% en su transición S⁰ → S⁴. Teniendo este método también un valor de 738, 6 nm que es mucho más de la que se obtiene con el método CaM-B3LYP que es de 525,6 nm y un valor de 2,36eV. Teniendo en este caso solo dos contribuciones una mucho mayor que otra, mientras que la transición S⁰ → S⁵ solo aporta 4% su transición S⁰ → S⁶ aporta el 90%

Mientras que para BSDP-Ca²⁺ utilizando la base CAM-B3LYP vemos que su energía es de 2,38 Ev y con un valor de 520,4 nm. Tiene una contribución de S⁰ → S⁷ de 71% y otra de S⁰ → S⁸ del 11%. Aunque en porcentajes de contribución un hay una gran diferencia entre métodos ya que el primero que va de S⁰ → S² es de 11% y S⁰ → S⁶ es del 75%, si hay diferencia en cuanto a los otros parámetros, ya que en M06-2X el valor es de 2,24 eV y de 553,7 nm.

Complejo	Método	Energía (eV)	λ (nm)	f	Transición	(%)
Ca^{2+}	CAM-B3LYP	-1,501	-827	0,0004	HOMO $\rightarrow$ LUMO	99
	M06-2X	0,4129	3010	0,4034	HOMO $\rightarrow$ LUMO +6 HOMO $\rightarrow$ LUMO +7	75 14
Hg^{2+}	CAM-B3LYP	0,603	2060	0,0002	HOMO $\rightarrow$ LUMO +6	95
	M06-2X	-0,924	-1340	0,008	HOMO $\rightarrow$ LUMO	99

Tabla 14. Energía vertical de emisión del estado específico solvatación estática en estado de no equilibrio para los complejos BDSP- Ca^{2+} y BDSP- Hg^{2+}

En la tabla 14 se muestra los datos obtenidos para el estado de no equilibrio en los complejos. En ella se puede ver que mientras que para el Ca^{2+} en el método CAM-B3LYP se obtienen unos valores que no son muy acordes con el resto de valores obtenidos tanto en el método M06-2X o en el complejo Hg^{2+} . Mientras que para el método M06-2X se tiene una energía de 0,4129 eV y una longitud de onda de 3010 nm y dos transiciones una que va desde $S^0 \rightarrow S^5$ con un 75% y otra que va de $S^0 \rightarrow S^6$ con un 14%.

Para el complejo Hg^{2+} los dos métodos no tienen unos valores similares, mientras que en CAM-B3LYP se tiene una energía de 0,603 eV y una longitud de onda de 2060 nm, mientras que la transición va desde $S^0 \rightarrow S^5$ y aporta un 95%. Mientras que para el método M06-2X tiene una energía de -0,924 eV y una longitud de -1340 nm, tiene una transición de $S^0 \rightarrow S^1$ con 99%

7.2.3. PET – orbitales energía de enlace

El mecanismo fotofísico responsable del comportamiento OFF/ON de nuestro sensor reside, como ya se ha comentado en el fenómeno de la transferencia de electrón fotoinducida (PET, de sus siglas en inglés). En nuestro caso, donde N,N-bis(2-(piridin-2-ilmetoxi)etil)anilina consta de una subestructura aceptora (A), BODIPY, y otra dadora, la que estable la quelación con los cationes metálicos (D), la absorción de energía tiene lugar, de forma local, en la parte dadora,

implicando orbitales HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO, a continuación, se produce el tránsito electrónico desde la parte dadora, HOMO $\rightarrow$ HOMO-1, dando lugar a que el mecanismo de desactivación radiativa del estado excitado quede bloqueado y la emisión se atenúe o suprima casi en su totalidad (sensor OFF). Como podemos comprobar de los datos que aparecen en la Tabla 14, para nuestro ligando, HOMO y HOMO-1 están prácticamente degenerados en energía lo que justifica el tránsito electrónico entre ambos.

En cambio, para los complejos BDSP-Ca²⁺ y BDSP-Hg²⁺, como se refleja en la Tabla 15, la degeneración HOMO/HOMO-1 se rompe, al menos parcialmente, sobre un 10% respecto a la energía del HOMO, siendo más acentuada la diferencia en el caso del complejo de Hg²⁺. Por ello, dentro del grado de aproximación que permiten métodos utilizados, la razón para la especialidad de nuestro sensor hacia el catión Hg²⁺ parece apuntar a una mayor diferencia de energía entre HOMO y HOMO-1 que dificulta el tránsito electrónico entre ambos permitiendo la desactivación radiativa del estado excitado (sensor ON).

Ligando							
Método	Base	Confor- mero	LUMO	HOMO	HOMO-1	LUMO -HOMO-1	HOMO- HOMO-1
CAM- B3LYP	6-31G	a	-0,053	-0,245	-0,246	0,193	1,0E-3
		b	-0,053	-0,245	-0,246	0,193	1,0E-3
	6-31+G	a	-0,064	-0,254	-0,255	0,191	1,0E-3
		b	-0,064	-0,254	-0,255	0,191	1,0E-3
	Lanl2dz	a	-0,069	-0,250	-0,261	0,192	0,011
		b	-0,069	-0,249	-0,261	0,192	0,011
M06-2X	6-31G	a	-0,068	-0,245	-0,245	0,177	0
		b	-0,068	-0,245	-0,246	0,178	1,0E-3
	6-31+G	a	-0,077	-0,252	-0,253	0,176	1,0E-3
		b	-0,077	-0,253	-0,254	0,177	1,0E-3
	Lanl2dz	a	-0,083	-0,250	-0,259	0,176	9,0E-3
		b	-0,077	-0,253	-0,254	0,177	1,0e-3

Tabla 15. Valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO y degeneración de energía en eV para los conformeros A y B

En la Tabla 15, podemos observar la energía que se ha obtenido para los diferentes métodos y bases de nuestros conformeros. Se pueden que en los apartados HOMO y HOMO-1 que es donde está implicada la parte dadora y están a un nivel de energía parecido y el LUMO que se encuentra en la parte aceptora es al que salta al primer electrón. Si observamos la diferencia de energía para los diferentes métodos observamos que para el método CAM-B3LYP, en su base de 6-31G (d,p) en los conformeros se obtienen unas diferencias de energía muy bajas lo que implica que existe una degeneración muy pequeña. Para la base 6-31+G (d,p), se ha obtenido una degeneración de 1,0E-3 eV igual que en la base anterior. Sin embargo, para la base LANL2DZ si se ha obtenido una degeneración mayor que alcanza los 0,011 eV en ambos conformeros. Para el método M06-2X se puede observar que se han obtenido unos valores similares a los obtenidos con CAM-B3LYP, pero con algunas diferencias. En la base 6-31G (d,p) para el conformero A podemos comprobar que no hay diferencia de energía lo que nos indica que no se llega a producir ninguna degeneración a diferencia del conformero B que tiene una de 1,0E-3.

Para la base 6-31+G (d,p) hemos obtenido la misma diferencia de energía que hemos obtenido para la base anterior en el confórmero B 1,0E-3 eV. Para la base LANL2DZ en el confórmero A hemos obtenido la diferencia de energía más alta de 9,0E-3 eV, lo que supone una degeneración mucho mayor que el resto que hemos analizado.

Complejos							
Método	Base	Complejo	LUMO	HOMO	HOMO-1	LUMO -HOMO-1	HOMO- HOMO-1
CAM- B3LYP	Lanl2dz	Ca ²⁺	-0,091	-0,285	-0,306	0,215	0,021
		Hg ²⁺	-0,091	-0,285	-0,311	0,215	0,026
M06-2X	Lanl2dz	Ca ²⁺	-0,105	-0,283	-0,316	0,211	0,033
		Hg ²⁺	-0,105	-0,283	-0,319	0,211	0,036

Tabla 16. Valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO y degeneración de energía en eV para los complejos BDSP-Ca²⁺ y BDSP-Hg²⁺

En la tabla 16, se muestra los valores de energía obtenidos en este caso para los complejos BDSP-Ca²⁺ y BDSP-Hg²⁺, en este caso solo hemos llevado a cabo los cálculos para la base LANL2DZ en los métodos CAM-B3LYP y M06-2X. Podemos observar que para los complejos a diferencia de los ligandos se tienen una degeneración mayor que para los ligandos. Para el método CAM-B3LYP se tienen unos datos parecidos entre los dos complejos, pero se encuentra más degenerado en el caso del Hg²⁺ con 0,026 eV mientras que para Ca²⁺ con 0,021 eV. Para el método M06-2X vemos que tiene unos valores de diferencia de energía superior a los obtenidos en el método CAM-B3LYP. Comparando ambos complejos podemos ver que en el caso del Hg²⁺ con 0,036 eV, al igual que en el método anterior tiene mayor degeneración que en el caso del Ca²⁺ que tiene un valor de 0,033 eV.

8. CONCLUSIONES

Para finalizar este proyecto se llega a las siguientes conclusiones:

Tras el análisis de nuestra molécula en sus conformeros A y B como de sus complejos Ca^{2+} y Hg^{2+} para poder así justificar tanto la selección del conformero B como del complejo Hg^{2+} , para ello hemos llevado a cabo diferentes procesos, en los que se han ido obteniendo unos resultados que nos ayudan a tener clara nuestra decisión.

- Para poder decidir entre ambos conformeros se ha utilizado el método de función de onda HF, los funcionales de densidad M06-2X y CAM-B3LYP, los conjuntos de bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) y LANL2DZ, llegando a la conclusión que el conformero B es el más estable.
- Al realizar un estudio de absorción y otro de emisión empleando todos los métodos y las bases a los conformeros A y B, comprobamos en la mayoría de los casos quien ofrece una mayor aportación es el conformero B, a diferencia del conformero A
- Estudiando los orbitales de energía vemos que ambos tienen una degeneración similar
- Para decidir entre los complejos BDSP- Hg^{2+} y BDSP- Ca^{2+} hemos tenido que llevar a cabo diferentes procesos para poder decidir cual sería nuestro sensor. Atendiendo a la información que nos ofrecen sus ángulos de enlace y a sus ángulos dihedros, hemos podido observar que es mucho más sencillo, estable y requiere menor energía cuando se emplea Hg^{2+} a cuando empleamos Ca^{2+} .
- Al someter los complejos BDSP- Hg^{2+} y BDSP- Ca^{2+} al estudio de absorción y emisión se comprueba que quien tiene unas contribuciones más estables es el complejo de Hg^{2+} .
- En sus orbitales de energía se puede comprobar que el Hg^{2+} es el que tiene una degeneración mayor lo que permite que se pueda convertir en un mejor sensor.

9. BIBLIOGRAFÍA

Bertrán Rusca, J.; Branchadell Gallo, V.; Moreno Ferrer, M.; Sodupe Roure, M. Química Cuántica. Síntesis, S.A., 2002.

Bourdelande, J.L.; Nonell, S.; Acuña, A.U.; Sastre, R. Glosario de términos usados en fotoquímica., 1996.

Bozdemir, O.A.; Sozmen, F.; Buyukcakil, O.; Guliyev, R.; Cakmak, Y.; Akkaya, E.U. Reaction-Based Sensing of Fluoride Ions Using Built-In Triggers for Intramolecular Charge Transfer and Photoinduced Electron Transfer. Org. Lett. 2010, 12, 1400

Chen, Y.; Wan, L.; Zhang, D.; Bianb, Y.; Jiang, J. Modulation of the spectroscopic property of Bodipy derivatives through tuning the molecular configuration. Photochem. Photobiol. Sci., 2011, 10, 1030-1038.

Cramer, Christopher J.; Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models., 2004.

Dennington, R.; Keith T.; Millam, J. GaussView, Version 6, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.

El-Khouly, M.; Fukuzumi, S.; D'Souza F. Photosynthetic Antenna Reaction Center Mimicry by Using Boron Dipyrromethene Sensitizers. ChemPhysChem., 2014, 15, 30-47.

Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B.G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H.P.; Ortiz, J.V.; Izmaylov, A.F.; Sonnenberg, J.L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V.G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J.M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.

Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Fox, D.J. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT (2016).

Gai, L.; Xu, J.; Wu, Y.; Lu, H.; Shen, Z. Synthesis and spectroscopic properties of novel N–N linked bis-(diphenylboron) complexes. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40, 5752-5757.

Gao, Y.; Zhang, Y.; Shi, Y.; Hao, H.; Gong, B.; Lu, Z. Fluorescent sensors based on [12]aneN3-modified BODIPY: Discrimination of different biological thiols in aqueous solution and living cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2016, 24, 1550- 1559.

Harriman, A.; Rostron, J.P.; Cesario, M.; Ulrich, G.; Ziessel, R. Electron Transfer in Self-Assembled Orthogonal Structures. *J Phys Chem.*, 2006, 110, 7994- 8002.

J. Tomasi, B. Mennucci and E. Cancès. "The IEF version of the PCM solvation method: An overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. " *J. Mol. Struct (Theochem)*, 464 (1999) 211-26.

Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2017

Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006.

Levine, I.N. *Química Cuántica*. Prentice Hall., 2001.

Li, S.; Fu, Y.; Li, C.; Li, Y.; Yi, L.; Ou-Yang, J. A near-infrared fluorescent probe based on BODIPY derivative with high quantum yield for selective detection of exogenous and endogenous cysteine in biological samples. *Analytica Chimica Acta.*, 2017, 994, 73-81.

Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivates: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 4891-4932.

M. Caricato, B. Mennucci, J. Tomasi, F. Ingrosso, R. Cammi, S. Corni, and G. Scalmani, "Formation and relaxation of excited states in solution: A new time dependent polarizable continuum model based on time dependent density functional theory," *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 124520

Martínez, E.A.; Ornelas, D.E.R.; Guevara, M. A. V.; Cruz, D.C.; Cabrera, E.P.;
Sondas Basadas en Bodipy para la detección de iones fluoruro y cianuro. Rev.
Naturaleza y tecnología Universidad de Guanajuato. Diciembre 2016, 11

Nepomnyashchii, A.B.; Bard, A.J. Electrochemistry and Electrogenated
Chemiluminescence of BODIPY Dyes. Acc. Chem. Res., 2012, 45, 1844-1853.

P-A. Faugeras, B. Boëns, P-H Elchinger, J. Vergnaud, K. Teste, R. Zerrouki,
Synthesis of meso-substituted dipyrromethanes using iodine-catalysis.
Tetrahedron Lett. 2010, 51, 4630-4632.

Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. Principios de Análisis Instrumental.
McGraw Hill., 2001.