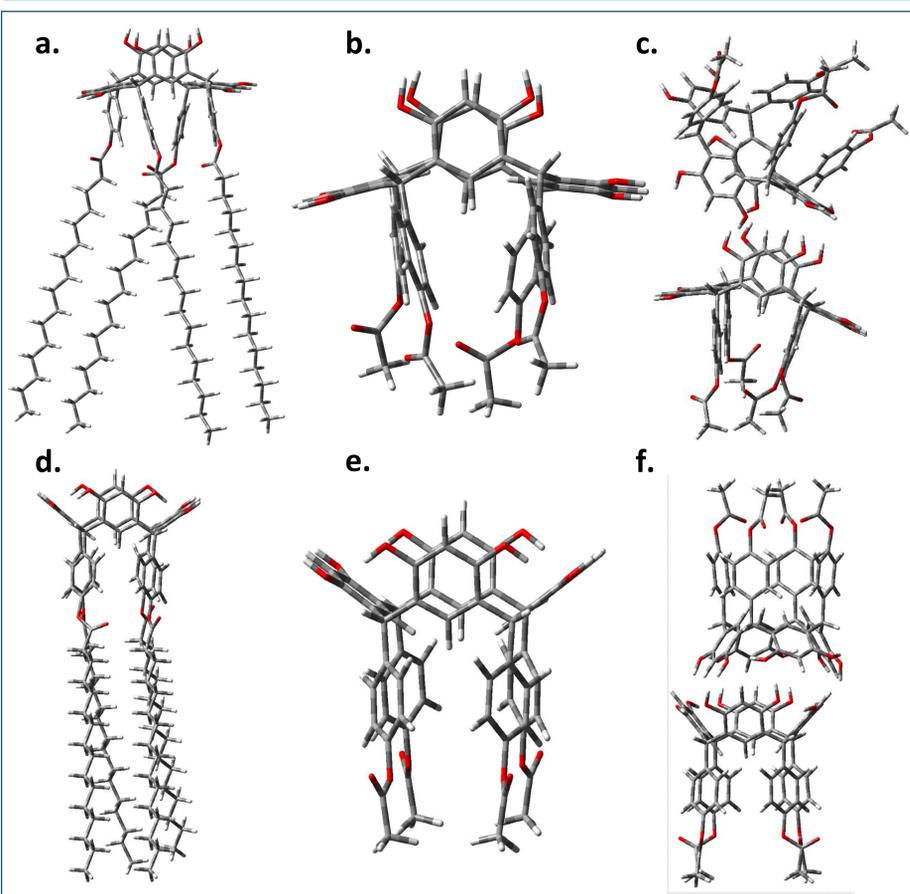
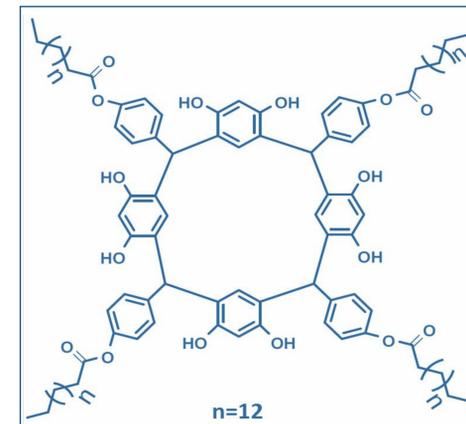


INTRODUCCIÓN Y METODOLOGÍA

Los resorcinarenos, como el compuesto **C7** (Fig. 1), son bloques macrocíclicos que constituyen ellos mismos estructuras supramoleculares capaces de hospedar diversas moléculas más pequeñas. Consisten en anillos aromáticos derivados de resorcinol o fenol conectados por puentes de carbono. En su forma nativa o funcionalizados se han utilizado como intermediarios para la construcción de receptores y cápsulas para diversos fines como detección, almacenamiento y aplicaciones biológicas.¹ Aunque la conformación de corona es termodinámicamente la más estable debido a su estabilización por cuatro enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los grupos fenólicos hidroxilo, también se han encontrado conformaciones de cuchara y de bote en sólidos.² Las estructuras moleculares de **C7**, así como **Cr**, una versión reducida del resorcinareno en la que las largas cadenas hidrocarbonadas de **C7** fueron reemplazadas por un resto metilo, se optimizaron mediante métodos DFTBA tanto en la conformación de corona como en la en la conformación de bote del macrociclo. Además, las estructuras de dos dímeros construidos a partir de **Cr**, **CrD**, ambos dímeros cabeza a cabeza de la conformación bote y conformación de corona de **Cr**, también se optimizaron, mediante métodos DFTBA. Sobre todas estas estructuras (Fig. 2), se llevaron a cabo los cálculos TD-DFT a nivel de teoría B3LYP/6-31-G(d,p)/PCM (THF). Todos estos cálculos se realizaron con el software Gaussian 16W.

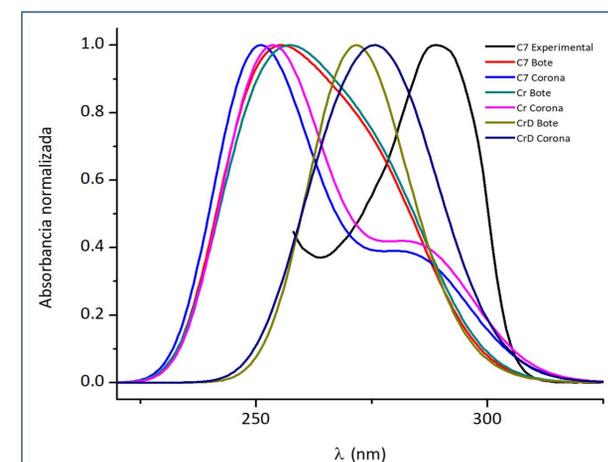


ESPECTROSCOPIA UV-VIS EXPERIMENTAL Y TEÓRICA

Los espectros de absorción calculados se compararon con el experimental en THF (Fig. 3). La **Tabla 1** muestra los valores de longitudes de onda correspondientes a las absorbancias máximas para cada caso (λ_{max}). Se observa que la estructura electrónica de **C7** da una descripción deficiente respecto al espectro de absorción experimental con un desplazamiento hacia el azul de ~ 40 nm del máximo de absorción en el espectro calculado y, además, la sustitución por $-CH_3$ de las largas cadenas carbonadas no afecta la exactitud de dicha predicción. En las conformaciones de corona aparecen nuevas absorciones (como hombros en el espectro) a longitudes de onda más largas. Los dímeros dan la mejor descripción de los espectros de absorción experimentales con diferencias entre los máximos calculados y experimentales de 15 a 20 nm, aproximadamente.

Tabla 1: Longitudes de onda experimental y obtenidas mediante cálculos TD-DFT a nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p)/PCM(TFH).

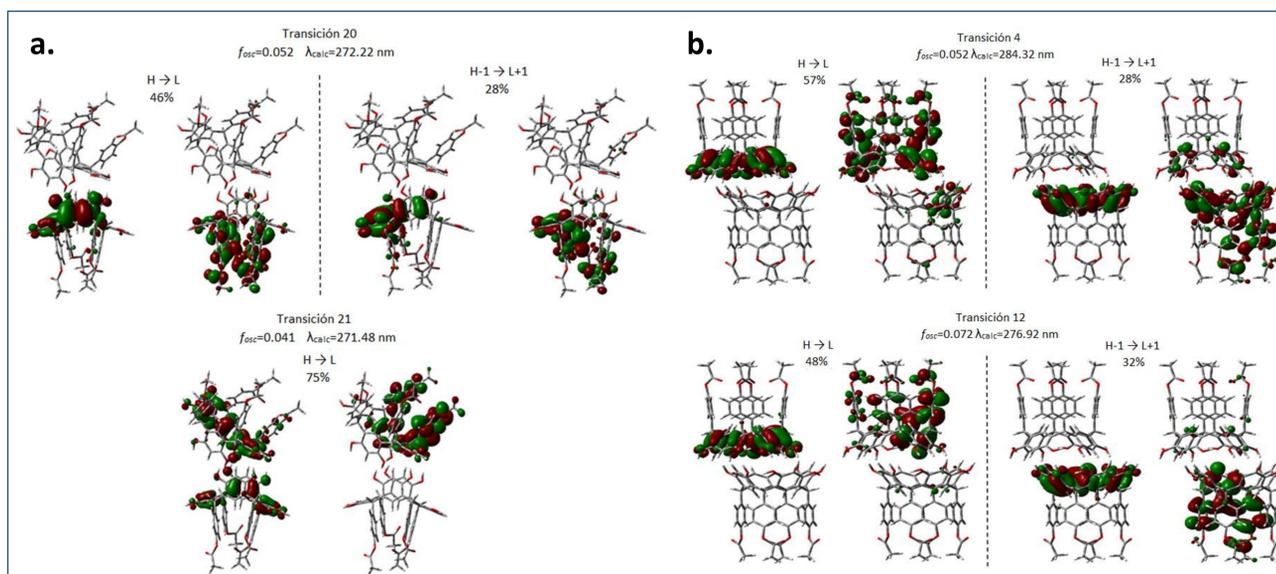
Estructura	λ_{max} [nm]
C7 Experimental	289.00
C7 Bote	255.59
C7 Corona	251.26
Cr Bote	257.06
Cr Corona	253.65
CrD Bote	271.74
CrD Corona	275.67



ANÁLISIS NTO

Para cada estructura electrónica calculada se seleccionaron las dos o tres excitaciones singlete-singlete más intensas que más contribuyeron a los espectros mostrados en la **Figura 3**.

Sobre estas se realizó el análisis NTO lo que proporcionó una representación más compacta de los orbitales moleculares (OM). La **Figura 4** muestra los OM H-1, H, L y L+1 del análisis NTO para las transiciones electrónicas seleccionadas de **CrD** en las conformaciones de bote y de corona dado que fueron las que mejor representan al espectro de absorción experimental. El análisis NTO de las transiciones electrónicas de **CrD** en la conformación de bote (Fig. 4.a) muestra que la que tiene $\lambda_{calc} = 272,22$ nm implica una transición electrónica en la que la densidad de electrones se transfiere principalmente de los cuatro resorcinoles en la cavidad del bote al resto $-CO_2-(C_6H_5)-$ en una de las dos moléculas, es decir, una transferencia de carga intramolecular. Por otro lado, el análisis de la transición electrónica con $\lambda_{calc} = 271,48$ nm involucra la densidad de electrones que se transfiere principalmente de los resorcinoles de ambas moléculas puenteadas al resto $-CO_2-(C_6H_5)-$ de una de las moléculas, es decir, una transferencia de carga intermolecular mediada por los enlaces H. Un análisis NTO similar realizado sobre transiciones electrónicas de **CrD** en la conformación de corona (Fig. 4.b), muestra que son mezclas de transiciones de transferencia de carga de naturaleza intramolecular de los cuatro resorcinoles a los restos $-CO_2-(C_6H_5)-$.



CONCLUSIONES

Dado que las conformaciones de bote y corona pueden estar en equilibrio en soluciones de THF, el espectro de absorción experimental observado de **C7** puede ser el resultado de muchas conformaciones, algunas de ellas similares a **CrD** y otras que pueden ser más complejas, formando agregados con Nagg superior a 2, incluso 6 u 8. El análisis de los cálculos teóricos sugieren que la transferencia de carga intramolecular, así como la transferencia de carga intermolecular mediada por los enlaces H entre macrociclos conectados, están presentes en las transiciones electrónicas de **C7** que son responsables de las propiedades fotofísicas observadas en THF.

Referencias

- Stefarińska, K., Jędrzejewska, H., Wierzbicki, M., Szumna, A. & Iwanek, W. The Inverse Demand Oxa-Diels-Alder Reaction of Resorcinarenes: An Experimental and Theoretical Analysis of Regioselectivity and Diastereoselectivity. *J. Org. Chem.* 81, 6018–6025 (2016).
- Mansikkamäki, H., Nissinen, M. & Rissanen, K. C-Methyl resorcin[4]arene packing motifs with alkyl ammonium salts: From molecular capsules to channels and tubes. *CrystEngComm* 7, 519–526 (2005).