

# **Combinando química computacional y experimental para desarrollar reacciones con interés industrial**



**Trabajo Fin de Máster**

**Rafael Luna Madrid**

**Director: Juan Vicente Alegre Requena**

**Departamento de Química Inorgánica**

# Índice

<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<i>1.1. Cáncer y complejos de Au (I).....</i>	<i>1</i>
<i>1.2. Antecedentes .....</i>	<i>2</i>
<i>1.3. Luminiscencia en complejos de Au .....</i>	<i>3</i>
<i>1.4. Teoría del funcional de la densidad (DFT) .....</i>	<i>4</i>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>3. Metodología.....</b>	<b>6</b>
<b>4. Resultados y discusión .....</b>	<b>7</b>
<i>4.1. Estudio de absorción.....</i>	<i>8</i>
<i>4.1.1. Complejo de Au (I) con trifenilfosfina .....</i>	<i>8</i>
<i>4.1.2. Complejo de Au (I) con ciclohexilisocianida .....</i>	<i>11</i>
<i>4.1.3 Efecto del oro sobre la absorción .....</i>	<i>13</i>
<i>4.2. Estudio de emisión.....</i>	<i>15</i>
<i>4.2.1. Complejo de Au (I) con trifenilfosfina .....</i>	<i>15</i>
<i>4.2.2. Complejo de Au (I) con ciclohexilisocianida .....</i>	<i>17</i>
<i>4.2.3 Efecto del oro sobre la emisión.....</i>	<i>18</i>
<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>20</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>21</b>

## RESUMEN

Los complejos organometálicos presentan múltiples aplicaciones como sensores, dispositivos ópticos o fármacos terapéuticos en medicina frente al cáncer. Sus propiedades ópticas y luminiscentes son con frecuencia moduladas y optimizadas en función del centro metálico empleado, interacciones, geometría de coordinación y ligandos sustituyentes. Dichas propiedades están basadas en distintas transiciones producidas siendo función de los distintos orbitales implicados.

La química computacional, en auge durante la última década, predice el comportamiento de moléculas y es aplicable al estudio de complejos organometálicos. Su empleo permite mejorar las condiciones para las reacciones químicas llevadas a cabo como paso previo a su síntesis en el laboratorio. Además, supone un ahorro de tiempo y dinero en gastos de reactivos y disolventes.

El presente trabajo aborda el estudio teórico del alquínil oro con distintos ligandos mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) dentro del programa de cálculo Gaussian. Los parámetros predichos son energía, orbitales implicados y transiciones electrónicas.

Los datos obtenidos en el estudio teórico se compararon con los experimentales en el laboratorio mediante los distintos espectros de absorción y emisión generados.

## ABSTRACT

Organometallic complexes have multiple applications such as sensors, optical devices and therapeutic drugs in cancer medicine. Their optical and luminescent properties are frequently modulated and optimized depending on the metal center used, interactions, coordination geometry and substituent ligands. These properties are based on different transitions produced as a function of the different orbitals involved.

Computational chemistry, on the rise during the last decade, predicts the behavior of molecules and is applicable to the study of organometallic complexes. Its use allows improving the conditions for the chemical reactions carried out as a prior step to its synthesis in the laboratory. In addition, it saves time and money on reagent and solvent costs.

The present work details a theoretical study of alkynyl gold with different ligands using the Density Functional Theory (DFT) with the Gaussian program. The predicted parameters are energy, orbitals involved and transitions.

The data obtained in the theoretical study were compared with the experimental results through the different absorption and emission spectra generated.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Cáncer y complejos de Au (I)

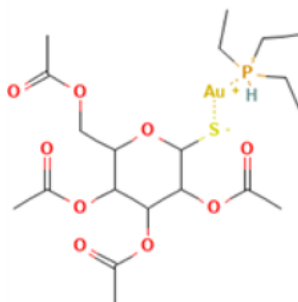
En las últimas décadas se ha producido una mejora en la calidad de vida del ser humano a raíz de investigar e implementar nuevos compuestos químicos. No obstante, aún queda camino por recorrer en cuanto a innovación tecnológica y la manera de combatir enfermedades pese al desarrollo de nuevos medicamentos. Se trata no solo de avanzar en el desarrollo de ciertos fármacos, sino de perfeccionar las terapias actuales para que sean lo más selectivas y no invasivas posible para minimizar los efectos secundarios.

El cáncer en todas sus variantes es una de las enfermedades más numerosas a nivel mundial sin tener un fármaco concreto capaz de combatirlo eficazmente. Este se combate mediante el empleo de distintas quimioterapias integradas por distintos fármacos con efectos agresivos.

Desde hace años, el campo de la biomedicina hace uso de complejos organometálicos tales como complejos de Pt que presentan una gran efectividad. No obstante, dichos complejos desarrollan problemas de resistencia, traducándose en una menor absorción del fármaco. Una alternativa empleada ha sido la búsqueda de fármacos con otros metales, incluyendo Ru, Os, Pd, Cu y Au [1].

Los complejos de Au llevan investigándose más de una década como un antitumoral prometedor. Se ha demostrado que el uso de complejos de Au (I) con carbenos y la presencia de grupos de N heterocíclicos reducen el tamaño de tumores en pruebas a ratones.

El Auranofin fue el primer complejo de oro empleado en medicina como antiartrítico e inflamatorio con fórmula molecular  $C_{20}H_{35}AuO_9PS$ , del cual a finales de los 70 se demostró su capacidad para inhibir la proliferación de células cancerosas [2]. La estructura del Auranofin se representa en la **Figura 1.1**. El diseño de tiolatos de Au portadores de péptidos permite profundizar en el desarrollo de nuevos agentes tumorales y transportadores de fármacos.



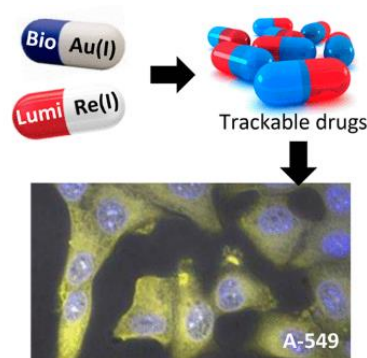
**Figura 1.1.** Estructura del fármaco Auranofin.

Los complejos de Au (I) más comunes son aquellos que presentan grupos fosfino, ciano, tioles o amino, pudiéndose obtener una amplia rama de complejos de Au (I) con distintos ligandos [2]. Estos complejos presentan geometría lineal ( $180^\circ$ ), aunque el enlace entre el oro y sus sustituyentes se encuentra ligeramente distorsionado por distintas interacciones. La importancia de los complejos de oro radica en las transiciones metal-ligando (MLCT) junto con enlaces de hidrógeno y fuerzas de tipo Van der Waals.

## 1.2. Antecedentes

Existe una línea de investigación del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) de la universidad de Zaragoza en colaboración con el CSIC y el Instituto Aragonés de Ciencias de la Salud dedicada al estudio de complejos organometálicos de oro y plata. Su objetivo es trabajar en tratamientos para lograr una mayor selectividad frente a genes específicos del cáncer, proteínas o al entorno del tejido que contribuye al crecimiento y diseminación del cáncer [3].

En sanidad, el empleo de fármacos multidiana permite actuar frente a diferentes tipos de células o zonas cancerosas al mismo tiempo con el empleo de un solo fármaco [2]. El empleo de microscopía de fluorescencia permite trabajar en el diseño de nuevos medicamentos para el diagnóstico, seguimiento y terapia de enfermedades. Por otra parte, es necesario entender la distribución de dichos fármacos dentro de la célula y su interacción con las distintas moléculas como proteínas o enzimas. En la **Figura 1.2**, se muestra la aplicación de complejos de Au (I) y Re (I) en células.



**Figura 1.2.** Au (I) y Re (I) en células.

El siguiente paso es insertar específicamente compuestos metálicos activos en las células cancerígenas y combinarlos con fototerapia que consiste en la aplicación de energía luminiscente para una destrucción más selectiva de células tumorales [4]. Mediante terapia fotodinámica se permite controlar la acción del fármaco, disminuyendo el riesgo

de generar resistencia siendo un método menos invasivo que la quimioterapia tradicional. Los complejos de Au permiten absorber radiación a energías inferiores que le permiten una mayor penetración y acceso a mayor número de células tumorales.

### 1.3. Luminiscencia en complejos de oro

La luminiscencia es una de las propiedades estudiadas en los complejos de Au. Su estudio ha permitido emplear complejos organometálicos en pantallas luminiscentes (tecnología OLED), interruptores fluorescentes, marcadores, sensores o dispositivos ópticos [5]. Las propiedades ópticas y luminiscentes de los complejos metálicos son moduladas y optimizadas en función del centro metálico empleado, interacciones metálicas, geometría de coordinación y ligandos sustituyentes. Las transiciones que se producen implican a distintos orbitales generándose emisiones con energías características de las especies implicadas [5].

La fotoluminiscencia es un proceso que consiste en la absorción de radiación electromagnética UV-visible, de modo que el electrón promociona a un estado energético superior. La posterior desactivación, relajación y regreso al estado fundamental explica el proceso de emisión. La energía de excitación y emisión serán valores diferentes debido al desplazamiento de Stokes, la molécula en el estado excitado será diferente estructuralmente al estado fundamental [6]. La fotoluminiscencia se clasifica en dos procesos: fluorescencia y fosforescencia.

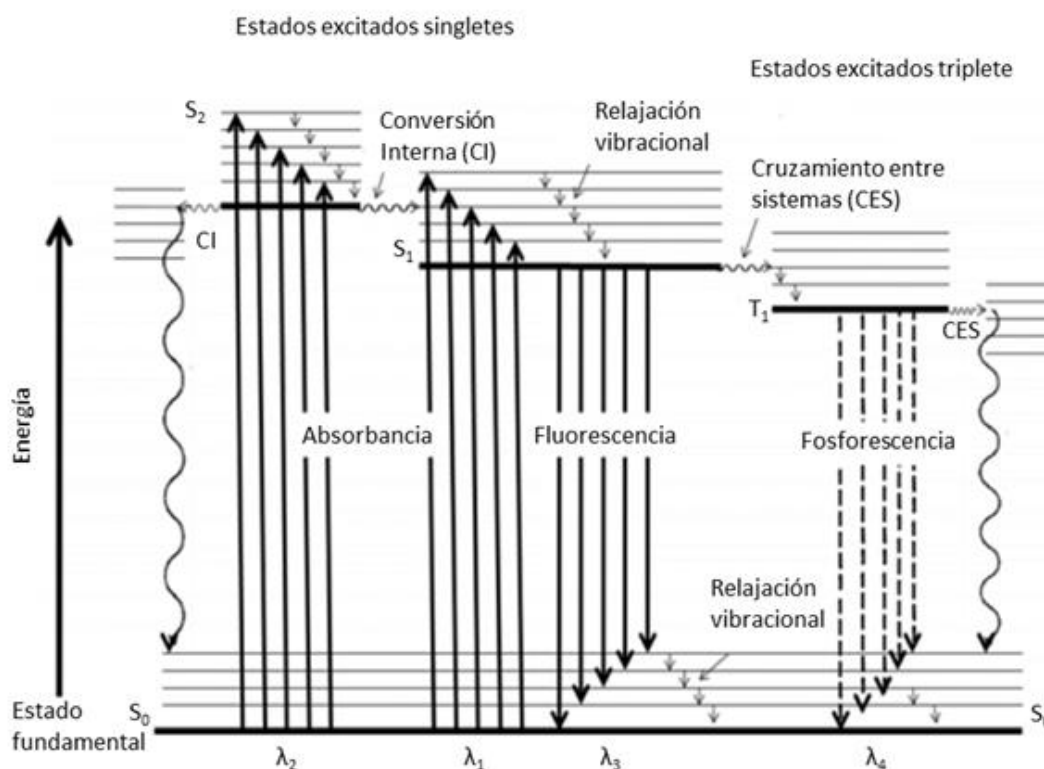
La fosforescencia consiste en la emisión de energía desde un estado triplete excitado a un estado fundamental. La emisión se produce más lentamente (tiempos próximos al segundo) que, en fluorescencia, no necesitándose una fuente radiante en el momento que se emite la radiación. Ello se explica debido a un cruce entre sistemas, ya que según las reglas de selección de la mecánica cuántica no puede haber dos electrones con el mismo espín en el mismo orbital, produciéndose una transición prohibida.

En cambio, la fluorescencia se caracteriza por la emisión desde un estado singlete excitado a uno fundamental. Se trata de un proceso rápido (en el orden de los micro-nanosegundos) en el cual no se producen transiciones prohibidas y se requiere de una fuente constante de radiación para poder emitir [6].

En los complejos de Au (I) existe un aumento del acoplamiento espín orbita, por el cual se favorece un entrecruzamiento de sistemas, favoreciéndose el proceso de emisión fosforescente desde un estado triplete [7].

Los diagramas de Jablonsky permiten representar la posición relativa de los niveles electrónicos y vibracionales de la molécula. En la **Figura 1.3**, correspondiente a un diagrama de Jablonsky, se aprecia también la absorción y transición a niveles energéticos más elevados. El proceso de relajación puede darse a partir de relajación vibracional (desde niveles vibracionales más altos al nivel más bajo) o mediante un proceso de conversión interna, siendo la relajación vibracional más común [8].

La conversión interna es un proceso consecuencia del solapamiento entre niveles de energía vibracional de dos estados muy próximos. En este caso, el electrón excitado pasa desde el nivel vibracional más bajo del estado electrónico de mayor energía ( $S_2$ ) al nivel  $S_1$ , y por relajación vibracional desciende al nivel vibracional más bajo del estado  $S_1$ . El cruce entre sistemas se entiende como un solapamiento entre el nivel vibracional más bajo del estado  $S_1$  y un nivel del estado excitado triplete,  $T_1$ , requiriéndose un cambio de espín [8].



**Figura 1.3.** Esquema de un diagrama de Jablonsky.

#### 1.4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La química computacional aplica los conceptos de la mecánica cuántica para calcular propiedades moleculares, como paso previo en muchos casos a la química experimental en el laboratorio. La aplicación de cálculos computacionales permite predecir las propiedades moleculares y las condiciones óptimas de reacciones químicas. Esto supone un ahorro de tiempo y dinero importante puesto que permite usar menos reactivos y disolventes. Además, los cálculos computacionales permiten facilitar la interpretación de las transiciones y los resultados experimentales a través de la asignación de las bandas de espectros mediante el cálculo de sus correspondientes espectros teóricos [9].

La química computacional se emplea también para la determinación de la geometría molecular, longitudes y ángulos de enlace, energías de enlace, estudio de las estructuras más favorecidas, reactividad química, orbitales implicados e interacciones que se

producen. Se basa en realizar aproximaciones de la resolución de la ecuación de Schrödinger a través de diferentes métodos.

El método basado en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), a diferencia de los métodos *ab initio* como es el método de Hartree-Fock (HF), plantea la resolución de la ecuación de Schrödinger mediante el hamiltoniano introduciendo parámetros de carácter empírico. Otra diferencia respecto al método anterior es que el DFT no calcula la función de onda molecular, sino que parte de la densidad electrónica [10]. Los métodos basados en DFT suelen dar resultados mejores y menos costosos que HF.

La aplicación de DFT a sistemas o moléculas grandes se traduce en un método relativamente rápido y con una precisión aceptable para los resultados que se esperan, tratándose de un método efectivo y muy empleado gracias a su tiempo de ejecución bajo, poca carga computacional y precisión de los resultados [10][11].

Su principal desventaja es que no se pueden conocer las ecuaciones de la función de densidad de manera exacta y se realiza una aproximación. A partir de la teoría DFT, se produce la optimización de las conformaciones deseadas y se generan los cálculos que serán interpretados con posterioridad.

Los funcionales se definen como funciones matemáticas complejas para calcular de forma aproximada la solución de la ecuación de Schrödinger. En DFT, los funcionales pueden ser puros o híbridos siendo estos últimos una mezcla de una parte de intercambio y otra de correlación electrónica. Para poder resolver la ecuación de Schrödinger es necesario también el empleo de un conjunto de bases que son funciones que definen los orbitales moleculares como una combinación lineal de los mismos. Dichas funciones permiten representar los distintos orbitales.

## 2. OBJETIVOS

El presente trabajo fin de máster (TFM) se centra en el estudio teórico de complejos de Au (I), más concretamente en complejos de alquinil oro sintetizados por el grupo de la Prof. María C. Gimeno Floría de la facultad de ciencias de la Universidad de Zaragoza. Este grupo de investigación ha observado que el oro no afecta en gran medida a la capacidad de absorción del ligando alquino inicial, a pesar de estar directamente coordinado al sistema alquinil conjugado. En contraste, han visto que el oro sí parece afectar a los espectros de emisión del mismo alquino. Para aclarar los motivos de estas observaciones experimentales, se ha realizado un estudio teórico que incluye modelado molecular usando el programa Gaussian. Los objetivos son los siguientes:

- Comprender un programa de cálculo computacional y familiarizarse con tareas básicas, el lanzamiento de cálculos, y los conceptos fundamentales de la química teórica o computacional.
- Optimización de energía de los distintos isómeros conformacionales y cribado de aquellos más estables para la realización de cálculos de luminiscencia.



- Entender las distintas transiciones de absorción y emisión que se producen en el complejo, así como los orbitales involucrados.
- Analizar la contribución del átomo de oro en dichas transiciones.
- Comparar los resultados del estudio teórico con datos experimentales, a partir de los espectros UV-Vis obtenidos.

### 3. METODOLOGÍA

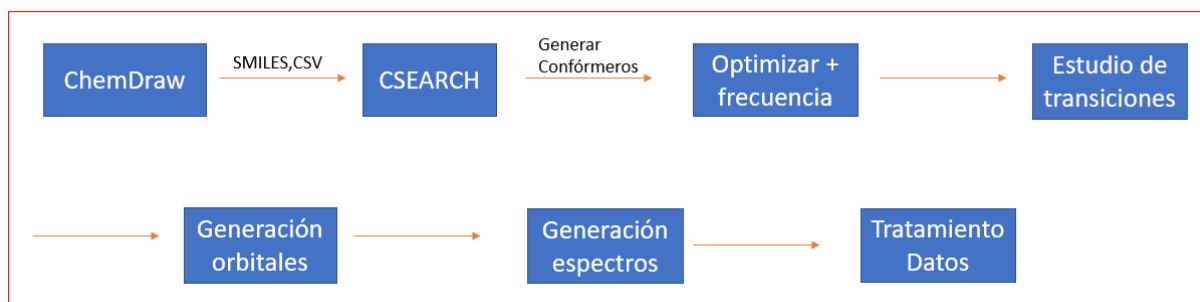
Para llevar a cabo el modelado molecular, el primer paso consiste en dibujar las estructuras a analizar mediante el programa ChemDraw. Seguidamente, usando códigos SMILES, se traslada la estructura a Visual Studio Code. Por otro lado, con la colaboración del investigador y tutor Juan Vicente Alegre Requena, se usa el programa AQME, un paquete escrito en Python y de código abierto que realiza distintas tareas relacionadas con química computacional, presentando módulos independientes [12].

A partir del módulo CSEARCH, se generan los distintos conformeros usando un archivo de entrada con formato CSV de Excel. Para ello, se emplea CREST, que se trata de un método semiempírico con el fin de mejorar la precisión de las geometrías obtenidas [12]. Una vez obtenidas todas las conformaciones posibles del complejo se seleccionaron aquellas conformaciones más estables en energía. Esto se realiza con una optimización de la geometría molecular y un cálculo de frecuencia con el programa Gaussian usando DFT.

Para ello, el funcional empleado ha sido  $\omega$ B97X-D con las funciones de base def2-SVP y 6-31+G\*\*. La primera se empleó para el átomo de Au por tratarse de un átomo pesado, mientras que la segunda se aplicó al resto de los átomos. Respecto a la notación, los dos asteriscos denotan que se adiciona funciones de polarización al conjunto de bases. El símbolo “+” se relaciona con la adición de funciones difusas que representan con una mayor precisión aquella porción de orbital que se encuentra más distante del núcleo atómico, especialmente en aniones y sistemas de moléculas grandes [13].

Una vez ejecutados los cálculos, a través de las herramientas del programa GaussView se estudian los orbitales que más contribuyen a las transiciones consultándose los ficheros de salida de Gaussian. Por último, se generan los espectros teóricos.

En la **Figura 3.1**, se muestra un esquema con los pasos principales del procedimiento desarrollado.



**Figura 3.1.** Esquema del procedimiento seguido.

En la absorción, las transiciones estudiadas fueron desde el estado singlete fundamental ( $S_0$ ) hasta los niveles singletes  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ . Para la emisión, se estudiaron las transiciones desde los estados tripletes al singlete fundamental,  $T_1$  a  $S_0$  y  $T_2$  a  $S_0$ .

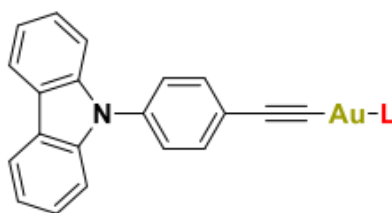
Respecto al desarrollo experimental, se trabaja con los resultados obtenidos a 77 K, ya que los espectros se encuentran mejor definidos que los de temperatura ambiente.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se desarrollan los cálculos computacionales necesarios que serán de utilidad en el estudio del presente TFM. Los pasos empleados fueron los siguientes:

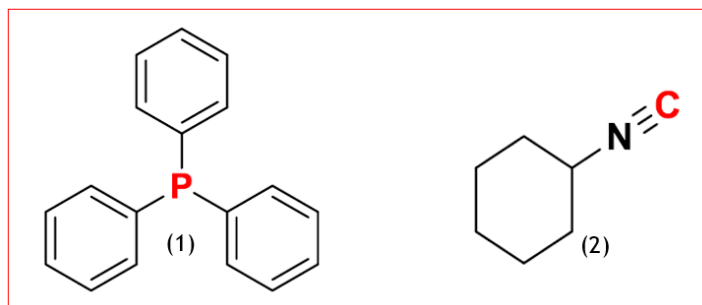
- Estudio teórico de las absorciones producidas en el complejo y los distintos ligandos.
- Estudio teórico de las emisiones producidas en el complejo y los distintos ligandos.
- Determinar los orbitales que más contribuyen en cada transición electrónica.
- Comparación del estudio teórico con el experimental a través de espectros.

La base del complejo se trata de alquilil oro que consta de la estructura general representada en la **Figura 4.1**.



**Figura 4.1.** Base del complejo.

En la **Figura 4.2**, se muestran los ligandos objeto de estudio: trifenilfosfina (**1**) y ciclohexil isocianida (**2**).



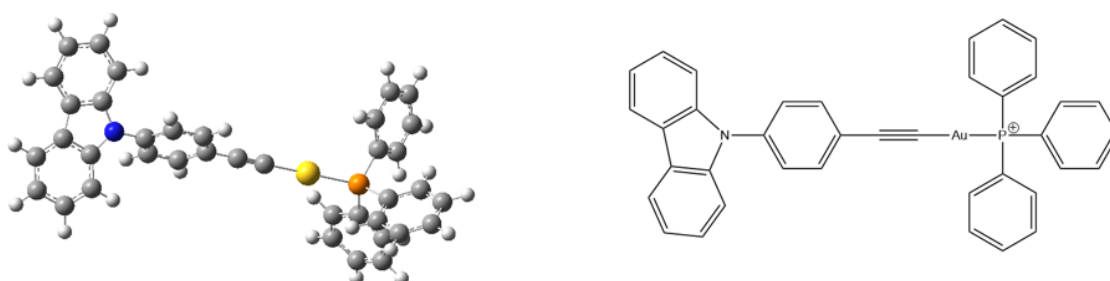
**Figura 4.2.** Ligandos de estudio.

#### 4.1. Estudio de absorción

Se pretende estudiar los orbitales que más contribuyen en las distintas transiciones del complejo y de los distintos ligandos, así como establecer las semejanzas y diferencias.

##### 4.1.1. Complejo de Au (I) con trifenilfosfina

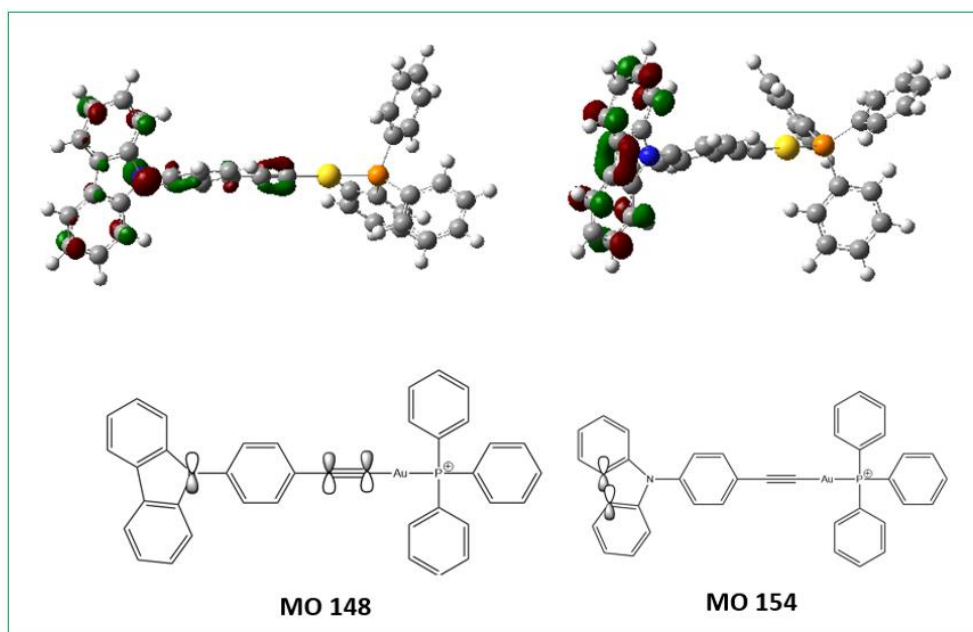
El complejo de Au con el ligando trifenilfosfina presenta la estructura mostrada en la **Figura 4.3.**



**Figura 4.3.** Complejo de Au (I) con trifenilfosfina.

#### Transición $S_0 \rightarrow S_1$

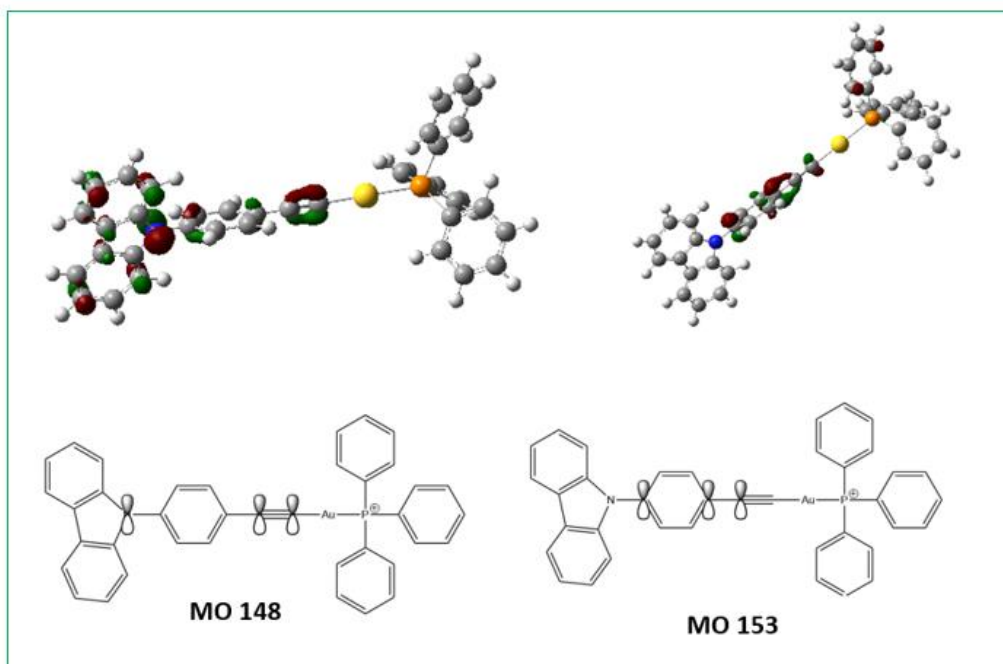
La transición del estado fundamental  $S_0$  al estado excitado  $S_1$ , **Figura 4.4**, se produce mayoritariamente desde el orbital molecular 148, que comprende el triple enlace y el N del ciclo de cinco carbonos, hasta el orbital 154 donde se deslocaliza por el ciclo de cinco miembros. Esta transición es intraligando, lo que implica que la influencia del Au en la contribución de las transiciones es mínima.



**Figura 4.4.** Orbitales moleculares involucrados en la transición  $S_0$  a  $S_1$ .

#### Transición $S_0 \rightarrow S_2$

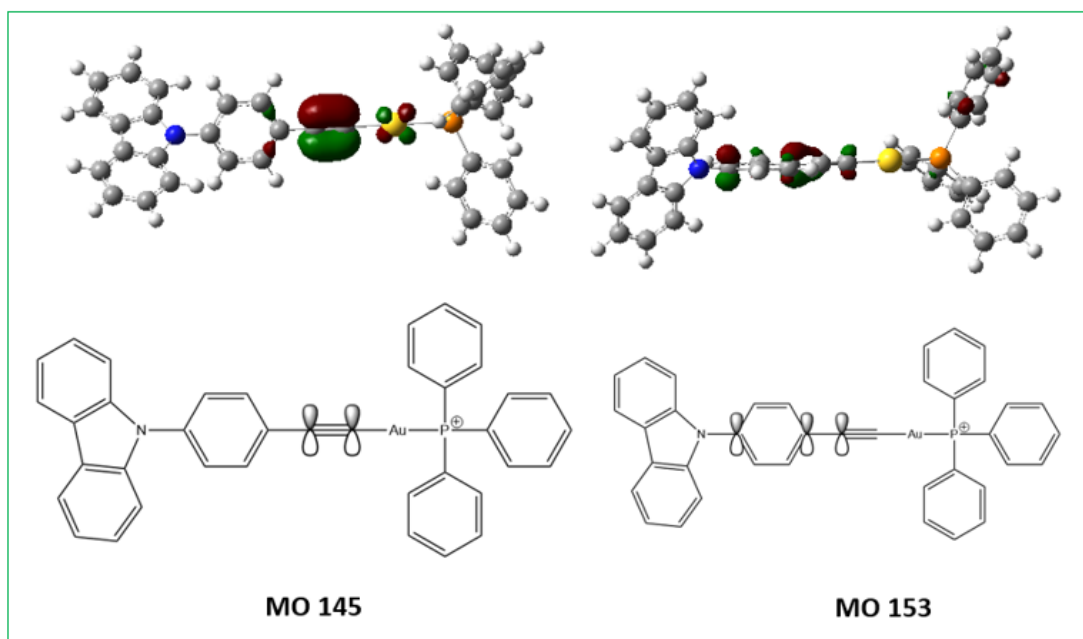
La transición del estado fundamental  $S_0$  al estado excitado  $S_2$ , **Figura 4.5**, se produce desde el orbital molecular 148, al igual que en la transición anterior, hasta el orbital 153 que contiene a varios átomos de carbono en el benceno y al átomo vecino del triple enlace. Al igual que antes, no se aprecian contribuciones significativas del Au en esta transición.



**Figura 4.5.** Comparativa transición  $S_0$  a  $S_2$ .

### Transición $S_0 \rightarrow S_3$

La transición del estado fundamental  $S_0$  al estado excitado  $S_3$ , **Figura 4.6**, se produce desde el triple enlace hasta el orbital 153 en el anillo de benceno, en los carbonos adyacentes al triple enlace y el nitrógeno. La presente transición es igual a la transición  $S_0$  a  $S_2$  solo que en esta la contribución es total del triple enlace.



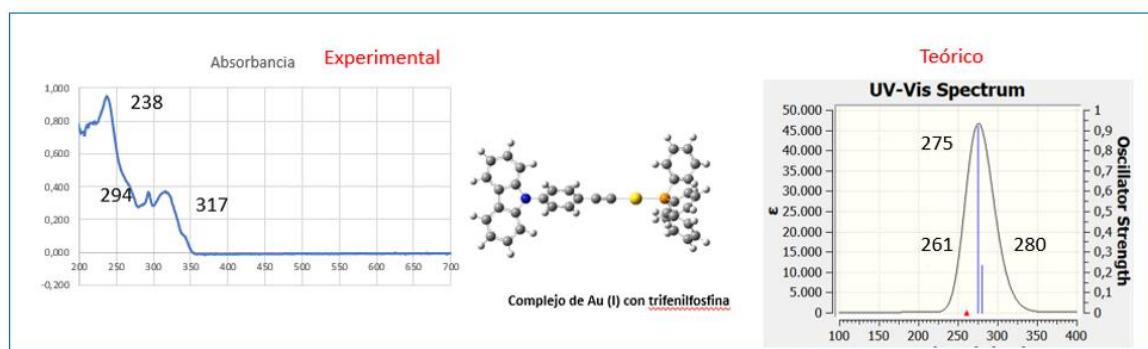
**Figura 4.6.** Comparativa transición  $S_0$  a  $S_3$ .

### Comparación de espectros teórico y experimental

Los estudios teóricos para el complejo muestran una energía de 4,75 eV para la primera transición a 261 nm, en la segunda transición a 275 nm se requiere un salto energético de 4,51 eV y la tercera transición se produce a 280 nm con 4,42 eV.

Las técnicas TD-DFT son útiles especialmente para llevar a cabo análisis cualitativos, puesto que los resultados suelen dar diferencias notorias frente a los valores absolutos de absorciones y emisiones experimentales.

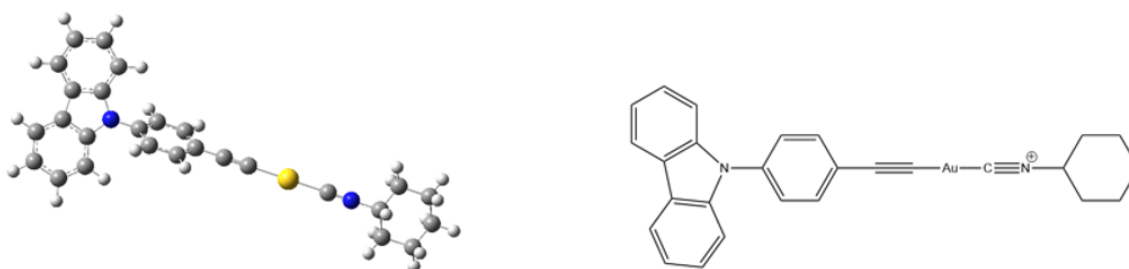
En la **Figura 4.7** se muestra la comparación de los espectros experimentales y teóricos del complejo de Au (I) con trifenilfosfina, incluyendo valores en los picos correspondientes a las tres transiciones. En la comparación de espectros se observa un cierto desplazamiento debido a la influencia del disolvente o variaciones en el estudio experimental.



**Figura 4.7.** Comparación de espectros complejo de Au (I) con trifenílfosfina.

#### 4.1.2. Complejo de Au (I) con ciclohexilisocianida

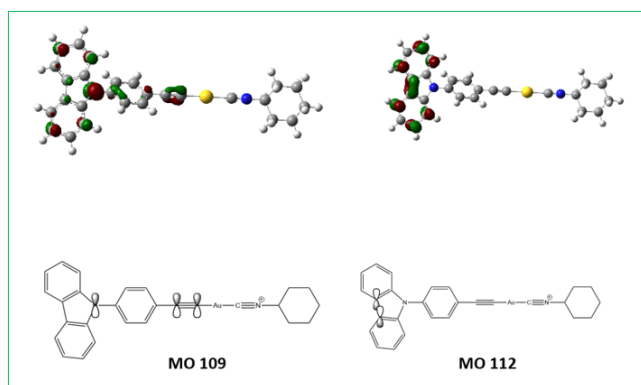
La estructura del complejo estudiado, **Figura 4.8**, es la siguiente:



**Figura 4.8.** Complejo de Au (I) con ciclohexilisocianida.

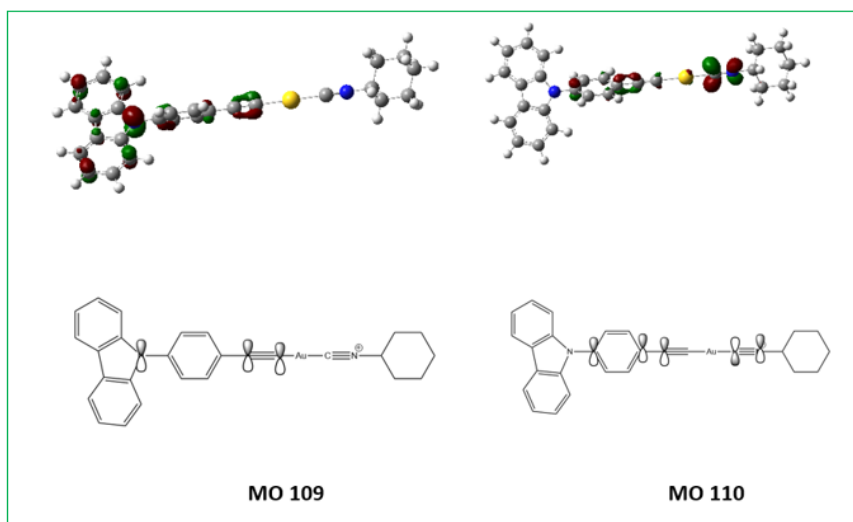
Las transiciones de absorción son idénticas a las del complejo de Au (I) con trifenílfosfina, lo cual indica que en este caso tampoco existe influencia del oro en las propiedades de absorción. A continuación, **Figuras 4.9 a 4.12**, se incluye un sumario de excitaciones electrónicas y espectros de absorción.

#### Transición $S_0 \rightarrow S_1$



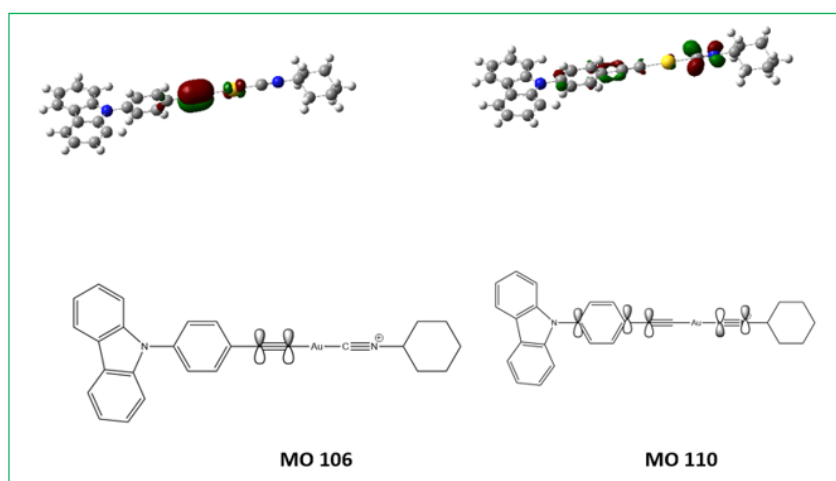
**Figura 4.9.** Comparativa transición  $S_0$  a  $S_1$ .

### Transición $S_0 \rightarrow S_2$



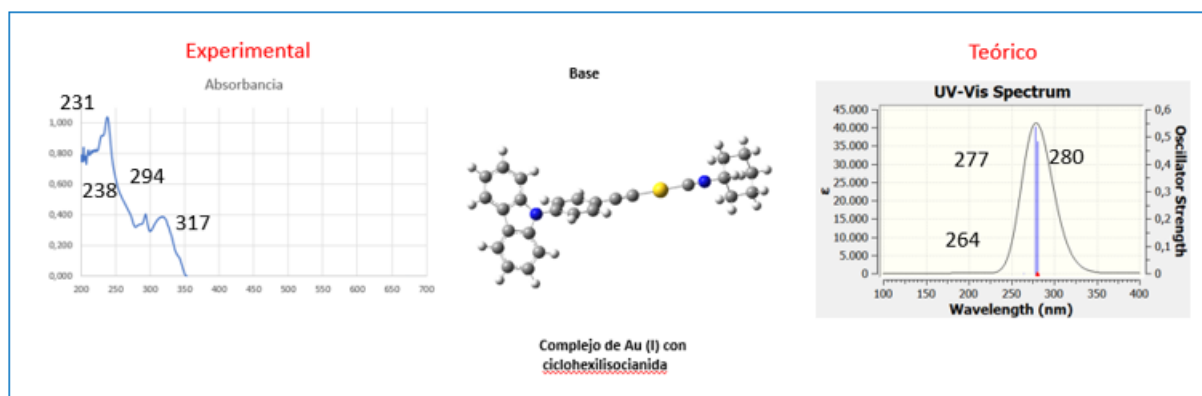
**Figura 4.10.** Comparativa transición  $S_0$  a  $S_2$ .

### Transición $S_0 \rightarrow S_3$



**Figura 4.11.** Comparativa transición  $S_0$  a  $S_3$ .

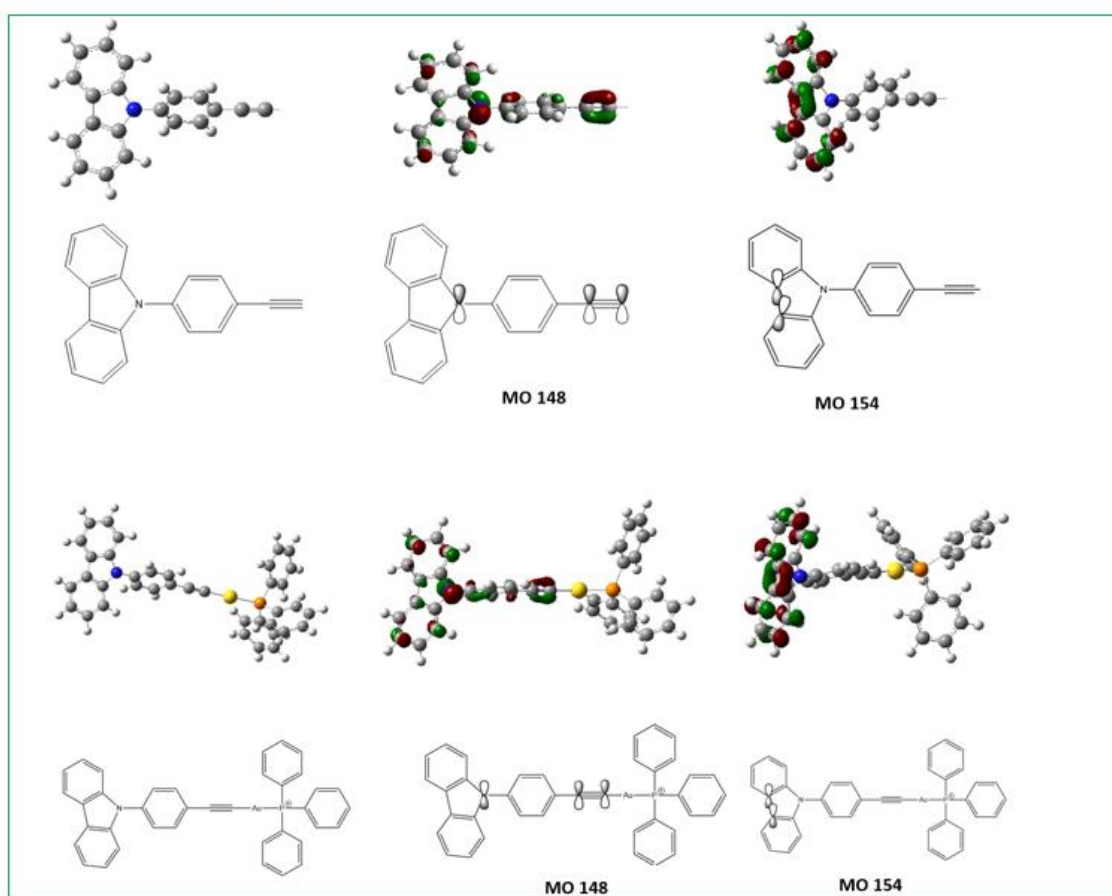
## Comparación de espectros



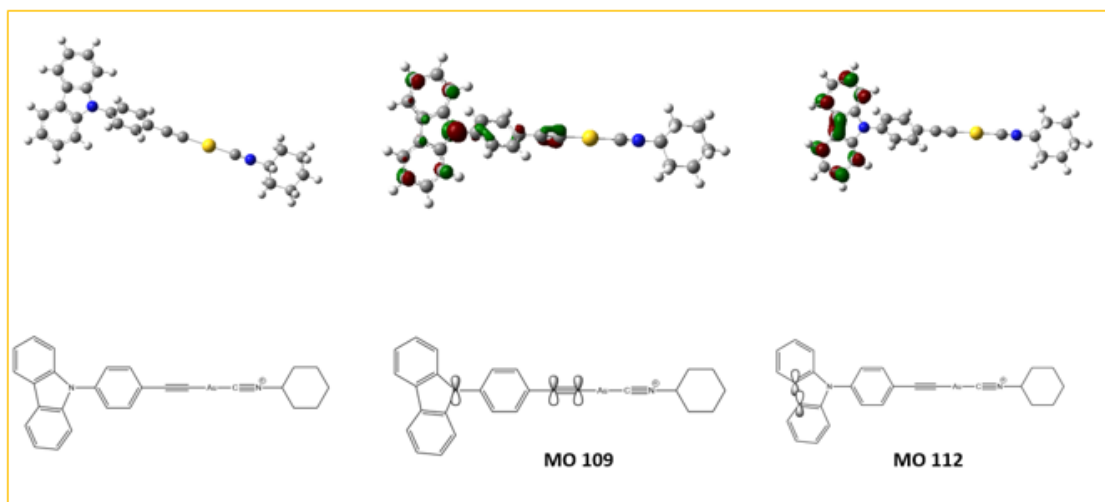
**Figura 4.12.** Comparación de espectros complejo de Au (I) con ciclohexilisocianida.

### 4.1.3. Efecto del oro sobre la absorción

En el presente apartado, se realiza el estudio computacional para las transiciones de  $S_0$  a  $S_1$  de los dos complejos estudiados con y sin la presencia del átomo de Au, véase **Figura 4.13**. En la figura se observa como las transiciones no se encuentran afectadas por el átomo de Au para ninguno de los dos complejos.

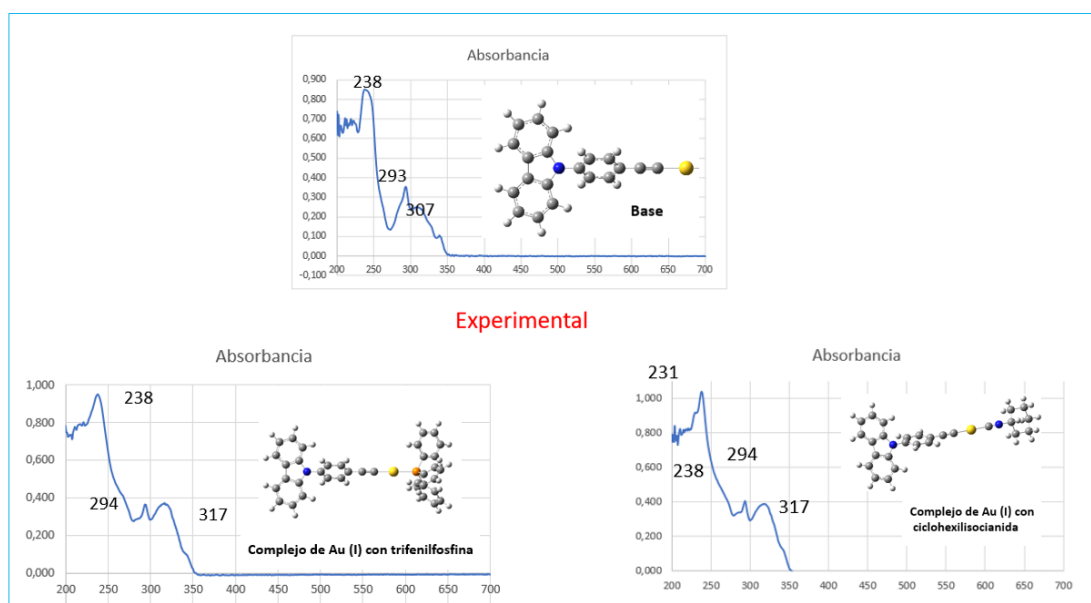






**Figura 4.13.** Comparación transiciones de absorción con y sin Au.

Respecto a la comparación de espectros experimentales, **Figura 4.14**, no se observa una diferencia significativa debido a la presencia de Au. Esto corrobora que el átomo de Au no influye en ninguno de los dos complejos, coincidiendo con lo visto anteriormente en el estudio de las transiciones.



**Figura 4.14.** Comparación de espectros experimentales con y sin la presencia de Au.

Los resultados de los estudios teóricos y experimentales sobre los complejos con y sin la presencia de Au coinciden en que el efecto del oro no afecta en gran manera a la absorción. Esto resalta que la elección de realizar el estudio computacional como paso previo al experimental es una alternativa viable para predecir las transiciones que se producen y los orbitales implicados.

## 4.2. Estudio de emisión

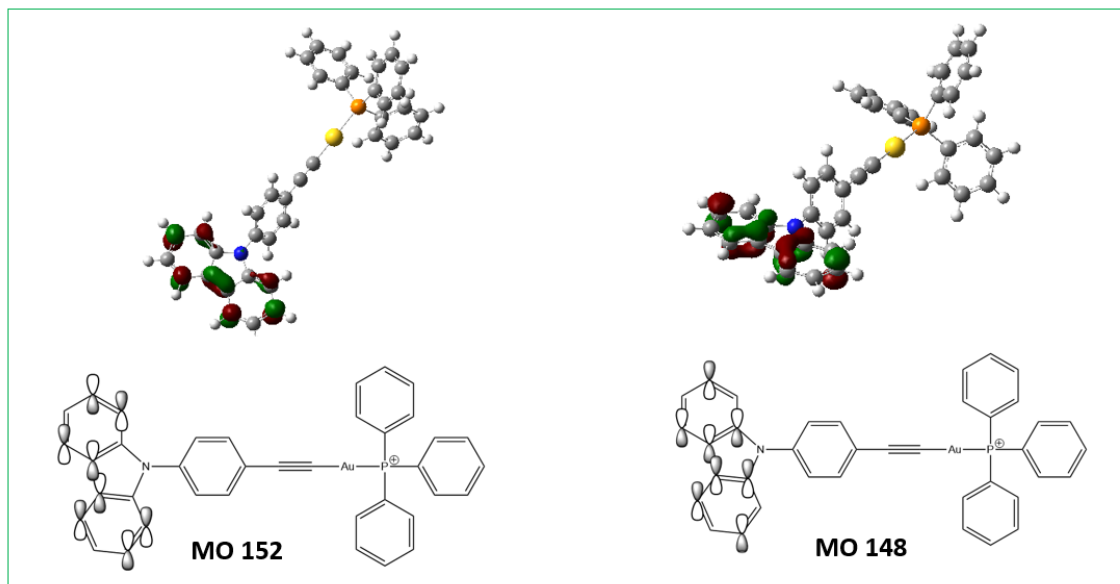
En esta sección se realiza un estudio de los orbitales que más contribuyen en las distintas emisiones para entender el rol del oro en las mismas, enfocándonos en la relajación desde el estado triplete al singlete fundamental.

El Au (I) y la formación de un enlace sigma con el esqueleto de carbono, a parte de las transiciones  $\pi$ - $\pi$  intraligando de los orbitales p de los átomos, mejora las interacciones de acoplamiento aumentándose el cruce de sistemas del estado singlete al triplete. Esto puede conducir a una población más rápida del estado excitado triplete induciéndose en mayor medida a la fosforescencia.

### 4.2.1. Complejo de Au (I) con trifenilfosfina

#### Primera transición: MO 152 $\rightarrow$ MO 148

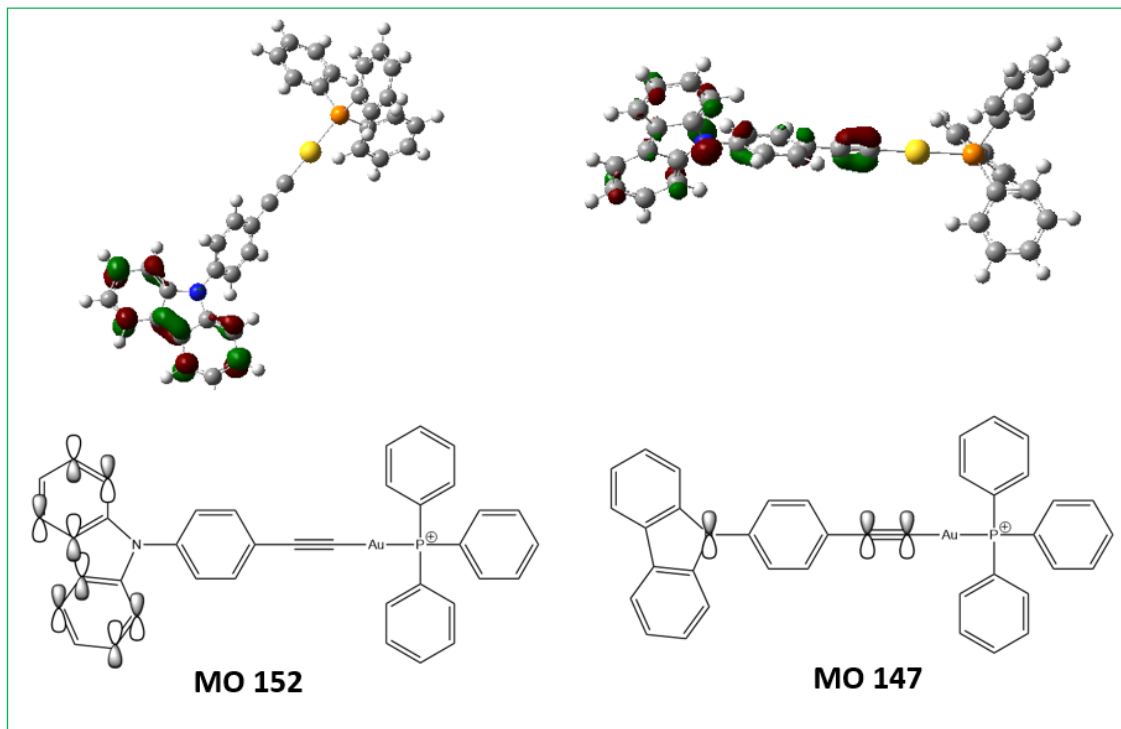
La transición, **Figura 4.15**, se produce desde el primer estado triplete localizado en el ciclo de cinco átomos hasta el estado singlete fundamental. En los orbitales de llegada se aprecia un ligero desplazamiento pese a que la densidad de carga sigue quedando deslocalizada en los anillos aromáticos anexos al ciclo de cinco miembros. Como se puede observar, el centro de oro no participa y, por tanto, no afecta a esta transición.



**Figura 4.15.** Orbitales involucrados en la transición  $T_1$  a  $S_0$ .

### Segunda transición: MO 152 $\rightarrow$ MO 147

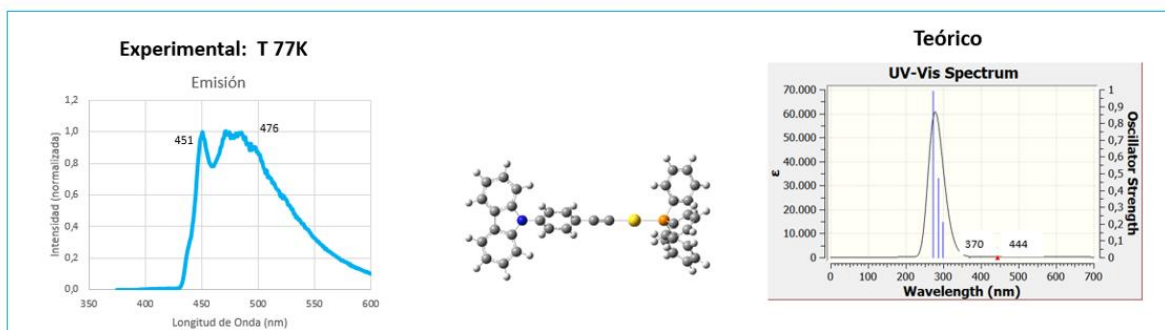
En la transición desde el segundo estado triplete, **Figura 4.16**, se observa un mayor desplazamiento de la densidad de carga que reside en el triple enlace. De nuevo, el átomo de oro no interfiere en esta transición.



**Figura 4.16.** Comparativa transición  $T_2$  a  $S_0$ .

### Comparación de espectros

Para el cálculo teórico, la transición desde el primer estado triplete se produce a 444 nm y 2,80 eV mientras que la segunda transición tiene lugar a 370 nm y 3,37 eV. La comparación de espectros se muestra en la **Figura 4.17**.

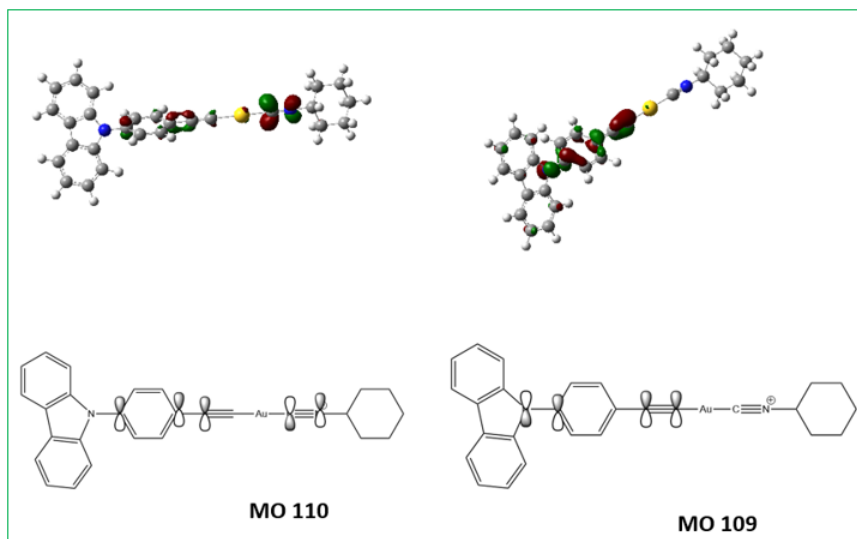


**Figura. 4.17.** Comparativa espectros complejos de Au (I) con trifenílfosfina.

#### 4.2.2. Complejo de Au (I) con ciclohexilisocianida

##### Primera transición: MO 110 $\rightarrow$ MO 109

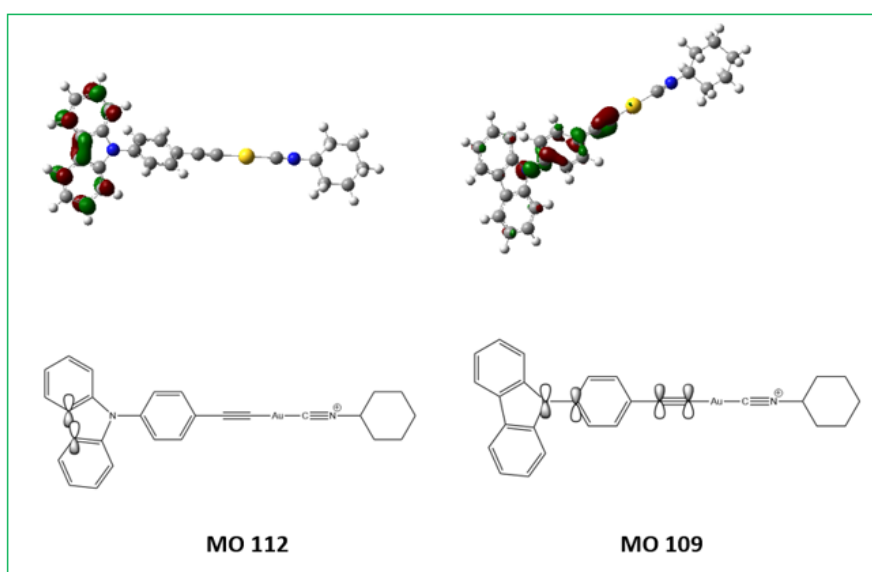
A partir del cálculo teórico de la transición desde el primer estado triplete, **Figura 4.18**, se observa una transición interligando desde el grupo isocianido al triple enlace. Esto podría repercutir en diferencias en los espectros de emisión tras añadir el centro metálico con su correspondiente ligando ciclohexilisocianido.



**Figura 4.18.** Comparativa transición  $T_1$  a  $S_0$ .

##### Segunda transición: MO 112 $\rightarrow$ MO 109

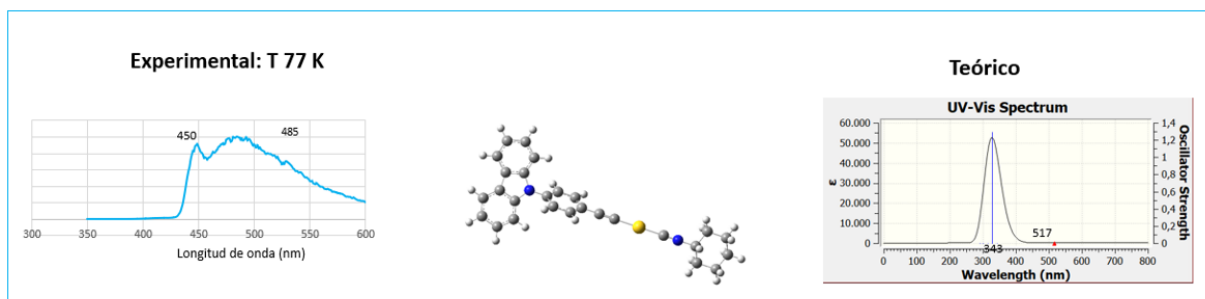
En este caso, se observa una transición intraligando sin participación importante del oro o del ligando ciclohexilisocianido, **Figura 4.19**.



**Figura 4.19.** Comparativa transición  $T_2$  a  $S_0$ .

## Comparación de espectros

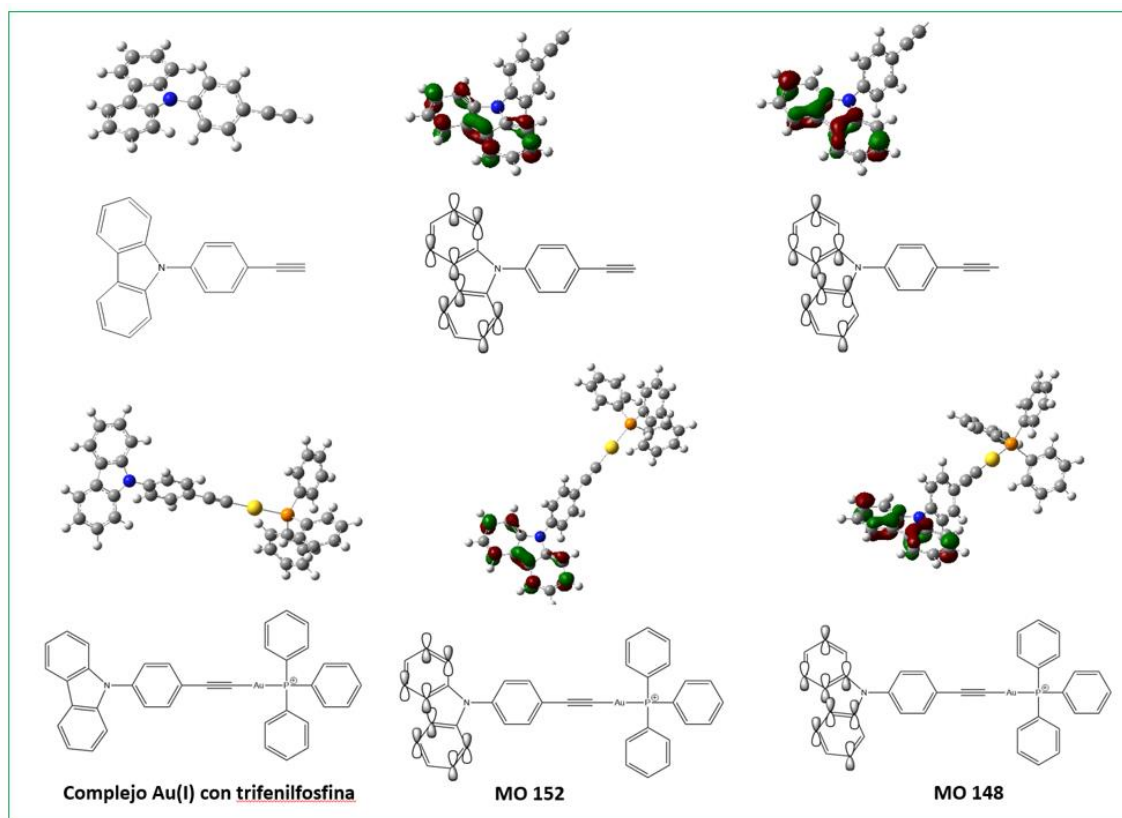
El estudio teórico de los espectros muestra una transición del primer estado triplete al estado fundamental a 517 nm y 2,40 eV mientras que la transición desde el segundo estado triplete se produce a 343 nm y 3,62 eV. Los espectros se muestran en la **Figura 4.20**.

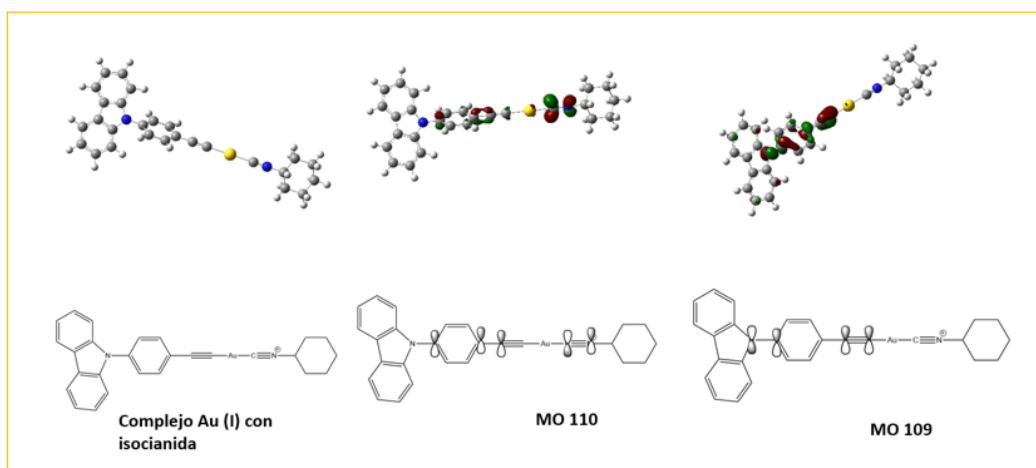


**Figura 4.20.** Comparación de espectros de complejos de Au (I) con ciclohexilisocianida.

### 4.2.3. Efecto del oro sobre la emisión

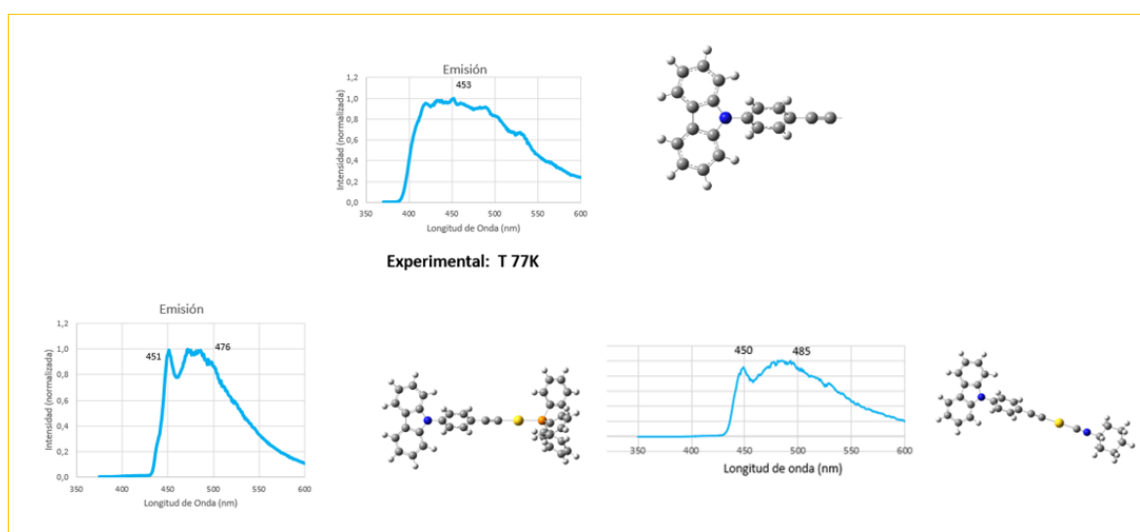
Se realiza una comparación de las transiciones de  $T_1$  a  $S_0$  para los dos complejos con y sin la presencia del átomo de Au, véase **Figura 4.21**. En las siguientes transiciones se observa como existe cierta variación debido a la presencia del átomo de Au, en mayor medida en el caso de la isocianida como consecuencia de la influencia del átomo de Au en una transición interligando.





**Figura 4.21.** Comparación transiciones emisión con y sin Au.

En la comparación de espectros experimentales con y sin la presencia del átomo de Au, **Figura 4.22**, se observa una diferencia significativa debido al átomo pesado, observándose un pico de transición más marcado cuando entra en juego el átomo de Au.



**Figura 4.22.** Comparación espectros experimentales con y sin la presencia de Au

En la emisión tanto los estudios experimentales como los teóricos que el átomo de oro afecta en mayor medida a la emisión en el caso de la ciclohexilisocianida. De este modo se justifica el empleo de técnicas computacionales para conocer las posibles transiciones y el comportamiento del átomo de Au en estas.

## 5. CONCLUSIONES

En la absorción, para cada nivel las transiciones que se producen son las mismas, tanto para el compuesto inicial como para los distintos complejos de oro con ligandos diferentes, lo cual muestra la independencia tanto del oro como del ligando.

En el estudio de emisión, se observa como existe contribución del oro ya que las transiciones que se producen son distintas y la densidad electrónica se aloja en orbitales de llegada distintos. Esto genera diferencias en los espectros de emisión tras la adición de centros de oro.

En el ámbito industrial, los complejos de oro son empleados en sensores o tecnología OLED. La investigación de los mismos también se centra en estudiar sus propiedades como fármacos terapéuticos.

Se ha demostrado como el empleo de técnicas computacionales es de interés para el estudio de complejos de Au (I) como caso previo siendo de ayuda para predecir ensayos experimentales.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Leal Cruz, J. Preparación de compuestos de platino y paladio como nuevos fármacos anticancerígenos con el objetivo de disminuir la resistencia y los efectos secundarios. Tesis doctoral, Universidad de Castilla La Mancha, mayo de 2019.
- [2] Abás Benedi, E. Complejos de Au (I) y Au (III): una posible alternativa a la quimioterapia actual. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2019.
- [3] Grupo de investigación de complejos organometálicos de oro y plata del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, CSIC-Universidad de Zaragoza.
- [4] Grosjes, T; Barchiesi, D. Gold Nanoparticles as a Photothermal Agent in Cancer Therapy: The Thermal Ablation Characteristic Length. *Molecules*, **2018**, 23, 1316. <https://doi.org/10.3390/molecules23061316>
- [5] Rodriguez, L.; Pinto, A.; Cunha, C.; Aullón, G.; Lima, J.C.; Seixas de Melo, S. Comprehensive Investigation of the Photophysical Properties of Alkynylcoumarin Gold (I) Complexes. *J. Phys. Chem. B*, **2021**, 125, 11751. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07985>
- [6] Olivares, A.; Fuentes, I.; Panohaya, F. Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares. Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica.
- [7] Pujadas, M.; Rodríguez, L. Luminescent phosphine gold (I) alkynyl complexes. Highlights from 2010 to 2018. *Coordination Chemistry Reviews*, **2020**, 408, 213179 <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213179>
- [8] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. Principios de Análisis Instrumental. McGraw Hill., **2001**.
- [9] Atkins, P.; De Paula, J.; Friedman, R. Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry. *W.H. Freeman and Company New York, Second edition*, **2009**.
- [10] Lewars, E. Computational Chemistry. Second edition, **2011**.
- [11] Levine, I. Química cuántica. Prentice Hall, Quinta edición, **2001**.
- [12] Alegre-Requena, Juan V.; Sowndarya, S.; Alturaifi, T.; Pérez-Soto, R.; Paton, R. AQME: Automated Quantum Mechanical Environments for Researchers and Educators. *ChemRxiv*, **2022**. <http://dx.doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-dnc48>
- [13] Ramachandran, K.; Gopakumar, D.; Namboori, K. Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications. Springer, **2008**.