

Trabajo de Fin de Grado

Grado en Química, Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

Predicción Teórica de TADF en Azlactonas y sus derivados Organometálicos

Theoretical Prediction of TADF in Azlactones and their Organometallic Derivatives

Autora: Valeria A. Núñez Fugón

Directores: Juan Vicente Alegre Requena y David Dalmau Ginesta

**Departamento de Química Inorgánica / Convocatoria febrero / Curso
2023/2024**

Resumen

En el trabajo que se presenta se ha realizado el estudio teórico de los niveles energéticos de un conjunto de moléculas derivadas de 4-ariliden-5-(4*H*)-oxazolonas para su análisis como posibles candidatas de presentar fluorescencia retardada activada térmicamente (TADF). Los compuestos luminiscentes que presentan TADF suelen poseer diferencias de energía muy pequeñas entre el primer estado excitado singlete (S_1) y triplete (T_1), dotando a este tipo de moléculas de propiedades fotofísicas únicas, atractivas para el desarrollo de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), entre otros.

Para ello, se realizaron cálculos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) para la optimización de la geometría de las moléculas de estudio. Posteriormente, se utilizó la aproximación DFT tiempo-dependiente (TD-DFT) para modelar las transiciones electrónicas entre los estados excitados involucrados y obtener los valores de diferencia de energía entre ellos.

Para el diseño de las moléculas, se realizó una búsqueda bibliográfica centrándonos en los sustituyentes más ampliamente usados para dotar a las moléculas de buenas propiedades fotofísicas. Para ello, se utilizó como esqueleto de las moléculas 4-ariliden-5-(4*H*)-oxazolonas derivadas de la proteína verde fluorescente (GFP) variando las posiciones de los sustituyentes seleccionados en los anillos aromáticos.

Se observó la influencia de los sustituyentes en las energías de los orbitales frontera de las moléculas, así como en la energía de los estados excitados S_1 y T_1 . Se vio que los sustituyentes π -dadores mostraban mejores resultados, rebajando la diferencia de energía entre los estados S_1 y T_1 al disminuir el solapamiento entre los orbitales frontera (un procedimiento ampliamente utilizado para la obtención de TADF en moléculas orgánicas). La variación sistemática de sustituyentes no produjo una reducción energética suficiente entre el S_1 y T_1 para que este tipo de moléculas presentaran TADF. Por ello, se estudiaron las causas de este comportamiento y se razonaron las posibles causas subyacentes.

Abstract

In the present work, a theoretical study was conducted on the energy levels of various molecules derived from 4-arylidene-5-(4*H*)-oxazolones to analyze their potential as candidates for showing thermally activated delayed fluorescence (TADF). Luminescent compounds that exhibit TADF typically possess very small energy differences between the first singlet excited state (S_1) and the first triplet excited state (T_1), granting these molecules unique photophysical properties, making them attractive for applications such as organic light-emitting diodes (OLEDs), among others.

In order to achieve this, density functional theory (DFT) calculations were performed to optimize the geometry of the studied molecules. Subsequently, the time-dependent DFT (TD-DFT) approximation was used to model the electronic transitions between the involved excited states and to determine the energy differences between them.

For the molecular design, literature research was conducted, focusing on the commonly used substituents to endow the molecules with advantageous photophysical properties. To this end, the backbone of the molecules was based on 4-arylidene-5-(4*H*)-oxazolones, derived from the green fluorescent protein (GFP), while systematically altering the positions of the selected substituents on the aromatic rings.

The influence of the substituents on the frontier orbital energies of the molecules, as well as on the energy of the S_1 and T_1 excited states was examined. It was found that π -donating substituents produced better results, as they reduced the energy difference between the S_1 and T_1 states by reducing the overlap between the frontier orbitals (a widely employed strategy to achieve TADF in organic molecules). However, the systematic variation of substituents did not result in a sufficient energy reduction between S_1 and T_1 for these molecules to exhibit TADF. Therefore, the causes of this behavior were studied, and the potential underlying reasons were analyzed.

Abreviatura	Significado
ΔE_{S-T}	Diferencia de energía entre T_n y S_n .
η_{int}	Rendimiento cuántico interno de fluorescencia.
AQME	Automated Quantum Mechanical Environments.
DFT	Teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory)
GFP	Proteína verde fluorescente (Green Fluorescent Protein).
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OLED	Organic Light-Emitting Diode.
rISC	Cruce entre sistemas inverso (reverse Intersystem Crossing).
S	Singlete
S_n	Estado singlete excitado.
S_0	Estado fundamental.
S_1	Estado singlete excitado de menor energía.
SMARTS	Especificación arbitraria de objetivos en SMILES (SMILES Arbitrary Target Especification).
SMILES	Sistema de introducción lineal molecular simplificada (Simplified Molecular Input Line Entry System).
SOC	Acoplamiento espín-órbita (Spin-Orbit Coupling)
T	Triplete
T_n	Estado triplete excitado.
T_1	Estado triplete excitado de menor energía.
TADF	Fluorescencia retardada activada térmicamente (Thermically Activated Delayed Fluorescence).
TD-DFT	Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (Time-Dependant Density Functional Theory).
TTA	Aniquilación triplete-triplete (Triplet-Triplet Annihilation).

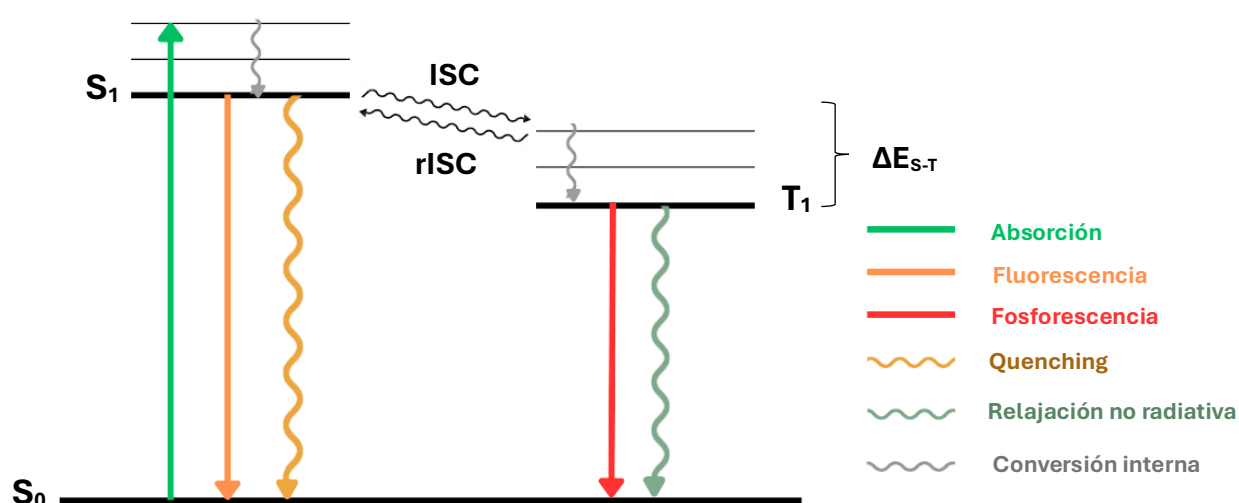
Índice

1. Introducción	1
1.1. Fenómeno de TADF	2
1.1.1 <i>Fundamentos de TADF</i>	2
1.1.2 <i>Diseño de moléculas para TADF</i>	2
1.2. Química computacional	3
1.2.1 <i>Definición</i>	3
1.2.2 <i>Contexto histórico</i>	4
1.2.3 <i>Aplicaciones y otras herramientas</i>	4
1.2.4 <i>Cálculos DFT y TD-DFT</i>	6
2. Objetivos	7
3. Métodos computacionales	7
4. Discusión de resultados	8
4.1. Protocolo para la construcción de las moléculas y obtención de energías	8
4.2. Efecto de los sustituyentes.	11
4.3. Análisis de ΔE_{S-T} y orbitales moleculares.	11
4.4. Espectros de absorbancia.	18
4.5. Ausencia de resultados adecuados.	19
5. Conclusiones	20
6. Bibliografía	21

1. Introducción

Los diodos orgánicos emisores de luz, también abreviados OLEDs (organic light-emitting diodes), son materiales clave para el desarrollo de nuevas pantallas de alta resolución en productos electrónicos. No solo poseen excelentes propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas como elevada flexibilidad sobre una gran superficie,^[1] sino que también ofrecen imágenes de alto contraste y muy buen tiempo de respuesta.^[2]

Hay distintos tipos de OLEDs, principalmente los basados en fenómenos de fluorescencia (primera generación) o en fenómenos de fosforescencia (segunda generación).^[3] La principal diferencia radica en el rendimiento cuántico interno, η_{int} que se define como el número de fotones generados por cada portador inyectado.^[1] En aquellos basados en fluorescencia, el η_{int} teórico máximo que puede obtenerse es del 25%, comparado con el 100% que pueden llegar a alcanzar aquellos OLEDs basados en el fenómeno de fosforescencia.^[1] Al incidir radiación en una molécula orgánica se produce una transición vertical desde el estado fundamental, S_0 , al estado excitado singlete, S_n . Estadísticamente, debido al cruce entre sistemas (ISC) desde S_n al estado triplete, T_n , el 75% de los electrones excitados llegan a T_n , de más baja energía, mientras que solo un 25% se quedan en S_n , desde donde se produce la radiación emisiva al estado fundamental de la molécula.^[4] Por ende, en los dispositivos de primera generación el 75% de la energía aportada se desaprovecha a través de mecanismos de emisión no radiativos tal y como se observa en el **Esquema 1**.^[3] Una de las estrategias más prometedoras para aumentar el η_{int} en OLEDs se basa en el uso de la Fluorescencia Retardada Activada Térmicamente (TADF).



Esquema 1. Diagrama de Jablonski con las transiciones posibles.

1.1. Fenómeno de TADF

1.1.1 Fundamentos de TADF

Según la IUPAC, el TADF, igualmente denominado fluorescencia retardada de tipo E, es un proceso en el cual el primer estado excitado de una molécula es poblado gracias a una transición no radiativa activada térmicamente desde el primer estado excitado triplete. De esta manera, las poblaciones de ambos estados se encuentran en equilibrio térmico.^[5] En el **Esquema 1** se puede ver que el mecanismo funciona a través de un cruce entre sistemas inverso (rISC) en el que los estados T_n se convierten en estados S_n debido a la pequeña diferencia de energía que existe entre ellos, ΔE_{S-T} . Posteriormente se produce una conversión interna al estado singlete de menor energía S_1 desde donde se produce la transición radiativa al estado fundamental de la molécula, S_0 .^[6]

Estudios han observado que la ΔE_{S-T} puede ser aproximada observando el solapamiento entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular vacío de menor energía (LUMO). Un mayor solapamiento entre HOMO y LUMO suele estar asociado a una mayor diferencia de energía entre S_1 y T_1 .^[3]

1.1.2 Diseño de moléculas para TADF

La investigación sobre el fenómeno de TADF tiene sus orígenes a principios del siglo XX cuando fue descrito por primera vez en 1924 por Francis Perrin.^[6,18] Más tarde en 1987, Tang y Van Slyke se convirtieron en los pioneros del diseño de OLEDs a partir de materiales orgánicos que presentaban propiedades luminiscentes.^[19,20] Sin embargo, no fue hasta 2012 cuando Adachi et al decidieron utilizar el TADF como una forma de conseguir OLEDs con mayor η_{int} , gracias a tener estados triplete (T) y singlete (S) excitados cercanos en energía.^[1]

Para que se produzca TADF es necesario que la ΔE_{S-T} sea pequeña ($<0,3$ eV),^[7] razón por la cual el diseño de las moléculas es fundamental. De manera general, estas moléculas cuentan con sustituyentes dadores y aceptores de densidad electrónica para conseguir que se forme un estado excíplejo bajo excitación fotoeléctrica.^[1] Los estados excíplejos son estados de transferencia de carga que se forman entre moléculas excitadas que actúan como dadoras y moléculasceptoras, estos permiten que el η_{int} aumente ya que emiten luz al volver al estado fundamental.^[8] Se ha comprobado que dichos compuestos dan lugar a pequeños solapamientos entre el HOMO y el LUMO, lo que conlleva a una disminución de la brecha energética entre ambos estados excitados. Además, si se incluyen heteroátomos en la molécula, por efecto del átomo pesado, se incrementa la probabilidad de que se produzca el rISC.^[9] Con todo, una pequeña

diferencia de energía no siempre garantiza mayores η_{int} por lo que todavía es un campo de estudio que tiene mucha atención.^[6]

En este trabajo, se han estudiado 4-ariliden-5-(4*H*)-oxazolonas, moléculas que presentan una estructura similar a la del cromóforo encontrado en la proteína GFP. En la GFP la razón principal de la fluorescencia observada se debe a su entorno rígido alrededor del cromóforo, evitando procesos de desactivación no radiativa. Un enfoque estudiado para conseguir mantener un entorno rígido en las oxazolonas fuera de la proteína es incorporar Pd en su estructura de manera que se forme un metalaciclo de 6 miembros previniendo desactivaciones no radiativas.^[10] Como una forma alternativa al uso de metales pesados como Pd, en este estudio se han introducido distintos grupos electrodadores en las posiciones de los anillos (**Figura 1**). De esta manera, se espera conseguir buena luminiscencia debida al fenómeno TADF.

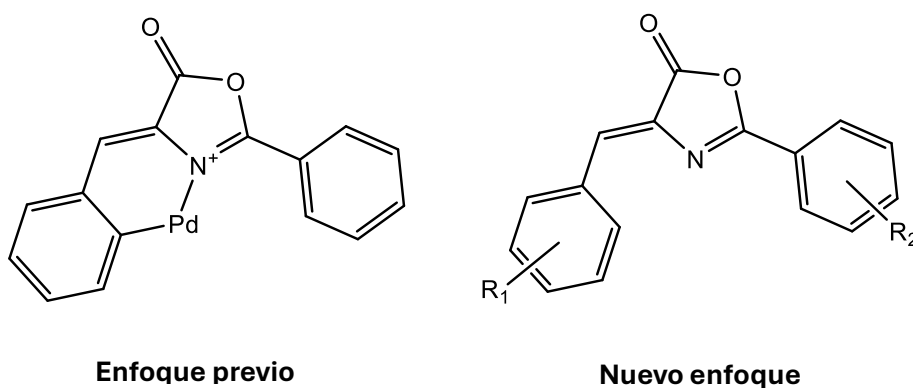


Figura 1. Oxazolona cerrada con Pd (izquierda) y oxazolona con grupos en los anillos aromáticos (dcha)

1.2. Química computacional

1.2.1. Definición

Uno de los aspectos más importantes que abarca este trabajo es la aplicación de la química computacional, una rama de la química que surge de los avances tanto en computación como en métodos teóricos matemáticos que describen el comportamiento microscópico de la materia.^[11] Mediante el uso de la química computacional podemos obtener información sobre moléculas y sus propiedades, calcular geometrías moleculares, espectros, etc. Es una disciplina ampliamente utilizada en la actualidad debido a su precisión, rapidez relativa y bajo costo.^[12]

1.2.2. Contexto histórico

El inicio de la química computacional se remonta a 1920 con la aplicación de la mecánica cuántica para estudiar la estructura electrónica de átomos e iones.^[13] Sin embargo, las ecuaciones que surgían de estas investigaciones eran demasiado complejas para ser resueltas manteniendo una buena precisión. Es por ello que, en la década de los 30, surgió el desarrollo de métodos de aproximación que conseguían resolver este tipo de ecuaciones con un menor esfuerzo computacional.^[13]

No obstante, no fue hasta después de la segunda guerra mundial cuando el campo de la química computacional vivió avances notorios.^[13] A mediados de los años 50, se llevaron a cabo los primeros cálculos Hartree-Fock *ab initio* para moléculas diatómicas en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT). Aun con todo, el periodo de mayor crecimiento para esta disciplina se produjo en la década de 1980 con desarrollos como la creación del software Gaussian que propulsó los cálculos *ab initio*. A partir de 1990, el crecimiento de la química computacional ha ido en aumento con los avances de las interfaces gráficas y el auge de la inteligencia artificial, concretamente del *machine learning*. Este último permitiendo predecir comportamientos y propiedades de varios compuestos sin perder precisión en el proceso.^[11]

1.2.3. Aplicaciones y otras herramientas

Una de las primeras aplicaciones que encontramos de la química computacional fue la resolución cuantitativa de la ecuación de Schrödinger para la estructura electrónica del átomo de helio y la molécula de hidrógeno,^[13] es decir, sistemas de uno o dos átomos. Hasta llegar a sistemas de cinco a siete átomos alrededor de los años setenta.^[14]

Actualmente, sus principales aplicaciones son en la industria farmacéutica explorando posibles interacciones de un posible fármaco con biomoléculas, la investigación de las propiedades de materiales o el estudio de procesos catalíticos para conocer el modo de acción de un catalizador en reacciones de importancia en la industria.^[12]

Asimismo, existen otras herramientas como programas que ayudan a realizar tareas específicas siendo uno de ellos Gaussian, desarrollado por Walter Kohn y John Pople. A partir del cual se puede obtener información sobre cálculos de mecánica cuántica, propiedades termodinámicas, espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear, potenciales electrostáticos, etc.^[11]

Otro tipo de herramienta son los paquetes de software basados en lenguaje de Python que permiten a los usuarios minimizar el esfuerzo manual y posibles errores asociados. Un ejemplo

de ellos es el paquete de software AQME (Automated Quantum Mechanical Environments) el cual ha sido utilizado en este trabajo y permite llevar a cabo tareas que requieren múltiples pasos aplicados a varios programas y métodos teóricos. Este se divide en cinco módulos, en los cuales se puede trabajar con datos de entrada en formato SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry Specification), un tipo de lenguaje que describe una molécula y el ordenador es capaz de entender sin problemas.^[15]

1.2.3.1. SMILES

Cabe destacar que en este trabajo la representación de las estructuras moleculares ha sido creada utilizando el lenguaje SMILES. La notación lineal SMILES fue desarrollada por David Weininger a finales de los años 1980s junto con la empresa que él mismo cofundó Daylight Chemical Information Systems. En la actualidad, es la más utilizada en el ámbito de la química computacional y se aplica para representar moléculas a partir de una cadena de símbolos alfanuméricos. Esto se planteó de esta manera para que fuera fácil de utilizar con softwares y de fácil entendimiento para los usuarios.^[16,17]

Algunas de las reglas básicas que cumplen los SMILES son:

- 1) Los elementos se escriben mediante su símbolo entre corchetes, a menos que pertenezcan a aquellos más frecuentemente encontrados en moléculas orgánicas. (C,O,N,P,S,F,Cl,Br,I y H)
- 2) Los átomos de hidrógeno se pueden omitir.
- 3) Las estructuras aromáticas se representan como sistemas deslocalizados de electrones e indicando los elementos en letras minúsculas.
- 4) Los enlaces sencillos, dobles y triples se representan respectivamente como '—', '=' y '#'. Sin embargo, los sencillos se pueden omitir.
- 5) Si en la molécula hay una ramificación se especifica mediante paréntesis.
- 6) Las estructuras cíclicas se crean rompiendo un enlace y numerando el primer átomo de la cadena igual que el último átomo.

1.2.3.2. SMARTS

También utilizado, SMARTS (SMILES Arbitrary Target Specification) se trata de un lenguaje que aplica reglas que son extensiones de SMILES. Permite especificar patrones moleculares para la búsqueda de subestructuras como puede ser en bases de datos. A diferencia de SMILES, introduce símbolos que especifican mejor las propiedades de átomos y enlaces^[18].

1.2.3.3. SMIRKS

Por otra parte, SMIRKS (SMILES Reaction Markup Language) es un lenguaje diseñado para describir reacciones químicas. De esta manera, se pueden crear y manipular nuevas moléculas en gran proporción.

Para poder describir una reacción es necesario especificar los cambios de átomos y enlaces que ocurren en las moléculas que participan en la reacción. Para ello se ‘mapean’ los átomos que participan en la reacción en cada molécula, es decir, se enumeran de forma que a cada átomo se le asigna un número arbitrario. Igualmente, los átomos mapeados a cada lado de la reacción deben aparecer en la nueva molécula creada^[19].

1.2.4. Cálculos DFT y TD-DFT

Los métodos basados en DFT (Density Functional Theory) son métodos *ab initio* que se utilizan con frecuencia en química computacional para modelar el estado fundamental de diversas moléculas.^[20] Estos métodos se basan en el Teorema de Hohenberg-Kohn, que enuncia que todas las propiedades de un sistema están determinadas por la densidad de partículas del estado fundamental, aplicando las ecuaciones aproximadas de Kohn-Shan.^[21,22] Por lo tanto, la principal variable en estos métodos es la densidad electrónica, a diferencia de otros métodos como Hartree-Fock que se basan en funciones de onda. Asimismo, el DFT se puede extender a métodos TD-DFT, aplicados a estados electrónicos excitados debido a la naturaleza dependiente del tiempo de las ondas electromagnéticas.^[20]

Durante la elaboración de este trabajo, con el fin de seguir bien las propiedades luminiscentes de los compuestos estudiados se han realizado cálculos TD-DFT (Time-Dependant Density Functional Theory). En los métodos TD-DFT fundamentalmente se aplican aproximaciones similares a las de DFT, siendo su mayor limitación la precisión de los resultados que dependen del potencial de correlación electrónica. No obstante, se han desarrollado diferentes formas de aproximar su valor que proporcionan buenos resultados como el empleo de funcionales híbridos que se construyen a partir de una fracción exacta y otra aproximada. Sumado a esto, el esfuerzo numérico que realiza el ordenador para compuestos con un número extenso de átomos es relativamente bajo. Es por ello, que en los últimos años estos métodos han visto un aumento en su aplicación de forma exponencial.^[21]

En el caso de los métodos TD-DFT el proceso a seguir para calcular la ΔE_{S-T} consiste en realizar primero la optimización de la geometría de la molécula en el estado fundamental. Seguido, se

efectúa una transición vertical que corresponde con la energía entre el estado fundamental y los estados excitados y posteriormente, la diferencia entre estas.

2. Objetivos

Los objetivos científicos del trabajo son los siguientes:

- Búsqueda de bibliografía para el diseño de las azlactonas.
- Escribir código funcional en lenguaje de Python para la construcción de dichas azlactonas.
- Creación de archivos que contengan listas de SMILES que, posteriormente, se les aplicarán los pasos necesarios para su utilización.
- Aplicar métodos computacionales DFT para optimizar la estructura de las moléculas.
- Mediante métodos de TD-DFT, calcular la ΔE_{S-T} entre los primeros estados excitados triplete y singlete de las moléculas.
- Analizar los resultados obtenidos para las moléculas, comparando sus propiedades de TADF entre ellas.

Por otra parte, los objetivos didácticos del trabajo son:

- Aplicar método científico en un trabajo de investigación de forma rigurosa.
- Aprender a buscar bibliografía en sitios de confianza.
- Comprender cómo funcionan los lenguajes informáticos y programas computacionales aplicados a la química.
- Elaborar una memoria que presente e interprete los datos obtenidos durante la investigación, apoyada por una bibliografía adecuadamente referenciada.
- Práctica para la realización de la presentación oral y escrita de un trabajo científico.

3. Métodos computacionales

La realización de los cálculos de estructura electrónica ha sido realizada mediante métodos DFT. Para ello se ha empleado el funcional ω B97XD que incluye correcciones de dispersión de tipo Van Der Waals para interacciones no covalentes. Junto con el conjunto de bases 6-31+g(d,p) que contiene funciones difusas y de polarización se optimizó la geometría molecular.

Por otra parte, los cálculos en el estado excitado se realizaron mediante el método TD-DFT con el mismo conjunto de bases. En este caso solo se ha tenido en cuenta el primer estado excitado singlete y triplete.

Los cálculos se han llevado a cabo con el programa Gaussian 16 introduciendo las siguientes configuraciones:

- Método DFT: wb97xd/6-31+g(d,p) opt freq
- Método TD-DFT: tda=(50-50,nstates=1) 6-31+g(d,p) wb97xd

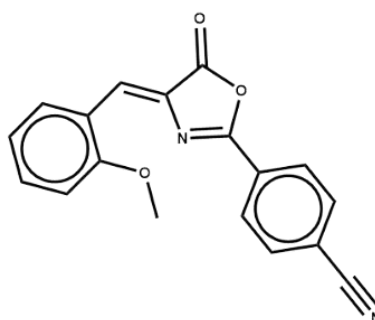
4. Discusión de resultados

4.1. Protocolo para la construcción de las moléculas y obtención de energías

Para la construcción de las moléculas, se ha tomado como molécula base la mostrada anteriormente (**Figura 1, dcha**). A partir de la base se introducen sustituyentes de diferente naturaleza en los grupos fenilo, variando entre las posiciones posibles (orto, meta y para).

La **Figura 2** muestra una de las moléculas con las que se ha trabajado durante la investigación a modo de ejemplo. La primera parte del SMILES 'COc1ccccc1' corresponde con el anillo aromático que contiene el sustituyente metóxido. El siguiente fragmento '/C=C1\' indica que el doble enlace al que se une tiene estereoquímica Z. Por último, la parte 'N=C(c2ccc(C#N)cc2)OC1=O' describe la oxazolona que en la posición 2 posee un anillo aromático que contiene un sustituyente nitrilo.

(Z)-4-(4-(2-metoxibenciliden)-5-oxo-4,5-dihidrooxazol-2-il)benzonitrilo

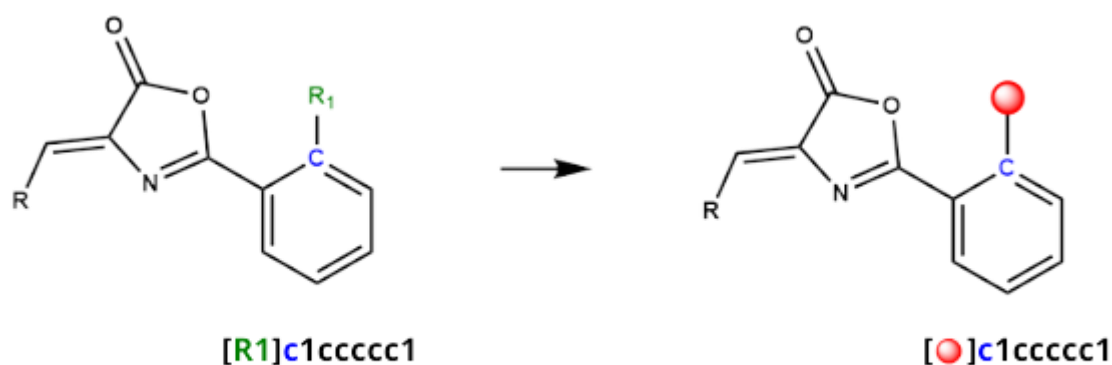


SMILES

COc1ccccc1/C=C1\N=C(c2ccc(C#N)cc2)OC1=O

Figura 2. Compuesto utilizado en el trabajo.

Con el fin de ilustrar el funcionamiento del lenguaje SMIRKS aplicado a la construcción de las moléculas en este trabajo, se han esquematizado dos de las reacciones llevadas a cabo:



Esquema 2. Reacción en lenguaje SMIRKS.

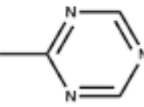
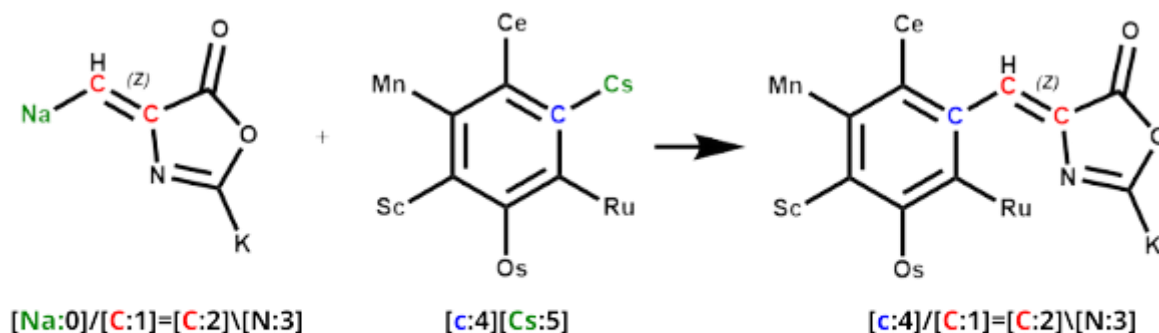
		
—C≡N	—OMe	

Tabla 1. Posibles sustituyentes en posición R1.

El **Esquema 2** resume el funcionamiento de una reacción en SMIRKS. En este ejemplo se pretende introducir un ligando en la posición R1. Para ello, previamente se coloca un 'dummy atom' en la posición que se quiere sustituir. Después, el comando a seguir de la reacción se escribe en SMARTS, indicando los átomos de las posiciones que se ven implicadas en los cambios. En este caso serían el 'dummy atom' de la posición R1, el carbono aromático adyacente y el átomo por el que se une el sustituyente (ver **Tabla 1**) tal y como se indica. Al igual que en una reacción química convencional, en primer lugar, se escriben los reactivos (átomos mapeados), que si están en diferentes moléculas se separan por un punto, y al final se escribe el producto que se pretende obtener.

En este caso se ha empezado dividiendo la molécula base en diferentes partes. Utilizando la oxazolona junto con dos 'dummy atoms', uno en doble enlace externo (Na) y otro en la posición 2 de la oxazolona (K). También se han sustituido los dos fenilos en todas sus posiciones por 'dummy atoms'. Se puede consultar el **Esquema 3** para una mejor comprensión.



Esquema 3. Ejemplo de reacción aplicada en el trabajo.

En el **Esquema 3** se describe una de las reacciones llevadas a cabo en el trabajo. Tras dibujar las moléculas en Chemdraw se copia el código SMILES de cada fragmento y se describe la reacción que se busca. En la oxazolona se han mapeado el 'dummy atom' y los átomos correspondientes al doble enlace y el N. Esto se lleva a cabo para fijar la estereoquímica del doble enlace Z sin ambigüedades. A la vez en el otro reactivo, solo se han mapeado el 'dummy atom' que interesa (Cs) y el del carbono al que está unido. El producto que se pretende obtener mediante esta reacción corresponde con el dibujado, en el cual el carbono del anillo aromático forma un enlace sencillo con el carbono terminal del doble enlace. De esta manera, se unen estos dos fragmentos formando un solo compuesto al cual se le podría seguir adicionando sustituyentes en el anillo aromático a través de los 'dummy atoms' o reemplazarlos por átomos de H.

En total, se han construido un total de 12 moléculas usando 8 sustituyentes con características electrónicas y estéricas diferentes. Para cada molécula se ha creado el archivo de entrada de Gaussian usando el módulo QPREP de AQME para poder realizar los cálculos DFT de optimización y frecuencia. Una vez optimizadas las estructuras, se utilizó el módulo QCORR para analizar los archivos de salida en busca de problemas de terminación (como la presencia de frecuencias imaginarias o estructuras no optimizadas). Posteriormente, se generan los nuevos archivos de entrada de Gaussian de TD-DFT de las moléculas que han resultado aptas después del análisis.

4.2. Efecto de los sustituyentes.

Por otra parte, en la **Tabla 2** se han recogido los sustituyentes estudiados en este trabajo. Estos se han seleccionado por el efecto que causan en la molécula base debido a su naturaleza electrónica.

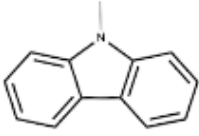
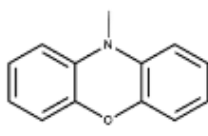
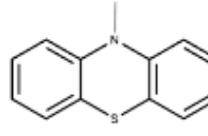
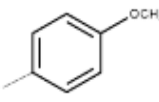
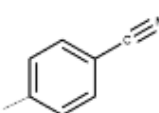
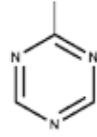
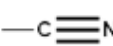
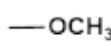
π - dadores			
Carbazol	Fenoxazina	Fenotiazina	Metoxifenilo
			
π - aceptores			σ - dador
Cianofenilo	1,3,5 - triazina	Nitrilo	Metóxido
			

Tabla 2. Sustituyentes utilizados en este trabajo.

Según su naturaleza, los sustituyentes afectan de distinta manera a la estabilización de los estados singlete o triplete. Los π -dadores junto con los π -aceptores ayudan a deslocalizar la densidad electrónica en la molécula. Los π -dadores promueven el aumento de energía del HOMO a diferencia de los π -aceptores que disminuyen la energía del LUMO. Esto contribuye a la estabilización del estado triplete y a un solapamiento HOMO-LUMO menor, por tanto, menor ΔE_{s-T} . Los sustituyentes σ -dadores también son capaces de influir en la brecha energética entre estados gracias a la donación por efecto inductivo que es capaz de estabilizar los estados singlete y triplete, aunque en menor medida.

4.3. Análisis de ΔE_{s-T} y orbitales moleculares.

Tras la realización de los cálculos TD-DFT se han obtenido los resultados para las ΔE_{s-T} de las moléculas trabajadas. Debido a que hay una gran cantidad de conformeros de hasta 58 en total, a modo de resumen solo se han recogido las de más baja diferencia de energía junto con la de la molécula base y la de mayor diferencia en la **Tabla 3**.

Compuesto	E _T (eV)	E _S (eV)	ΔE _{S-T} (eV)
Base	2,2693	4,022	1,7527
1a	2,2646	3,2305	0,9659
1b	2,2637	3,4294	1,1657
1c	2,2623	3,5311	1,2688
1d	2,1784	3,5939	1,4155
1e	2,2633	3,7172	1,4539
1f	2,184	3,7526	1,5686

Tabla 3. Valores de energías y diferencias de energía entre el S₁ y T₁.

En la **Tabla 4** se muestran recogidas las energías junto con las diferencias de energía entre S₁ y T₁ y las estructuras correspondientes a cada compuesto.

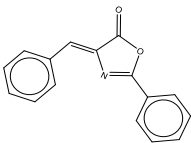
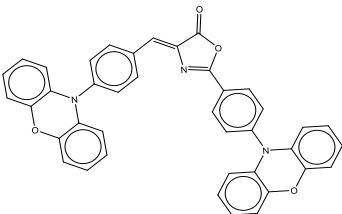
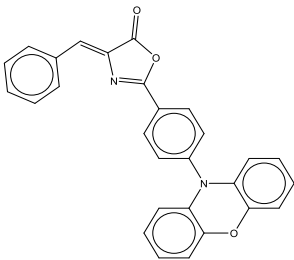
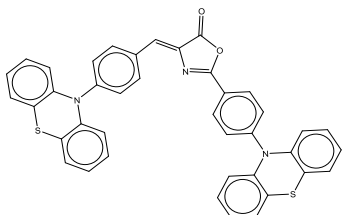
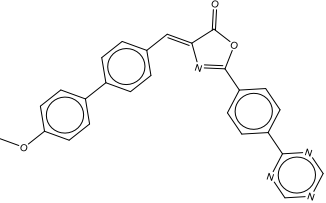
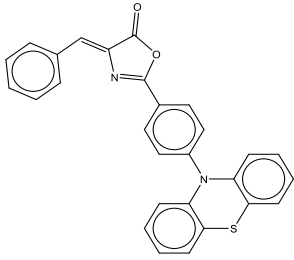
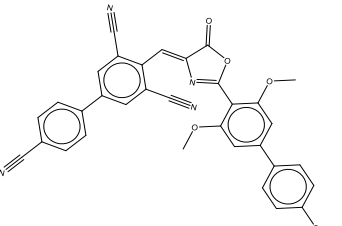
Compuesto	Estructura	E _t (eV)	E _s (eV)	ΔE _{S-T} (eV)
Base		2,2693	4,022	1,7527
1a		2,2646	3,2305	0,9659
1b		2,2637	3,4294	1,1657
1c		2,2623	3,5311	1,2688
1d		2,1784	3,5939	1,4155
1e		2,2633	3,7172	1,4539
1f		2,184	3,7526	1,5686

Tabla 4. Energías de S₁ y T₁ junto con la estructura de cada compuesto.

Se observa que las ΔE_{S-T} calculadas son relativamente bajas, aunque ninguna ha llegado a disminuir hasta los 0,3 eV de referencia. Partiendo de la molécula base que presenta una $\Delta E_{S-T} = 1,7527$ eV (la más alta de todas) , la gran mayoría muestran diferencias de energía ligeramente menores. Destacan el complejo **1a** (Figura 3) y **1c** (Figura 4) que son los que mayores diferencias han demostrado con ligandos similares, y el complejo **1d** (Figura 5) similar al **1f** que muestran el efecto contrario. Por estas razones, se han escogido como moléculas de análisis estos tres complejos.

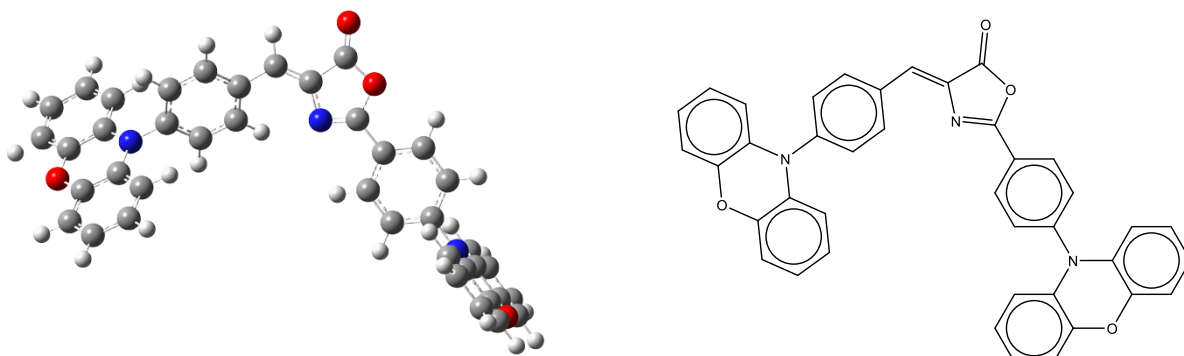


Figura 3. Complejo **1a** en GaussView (izquierda) y Chemdraw (derecha)

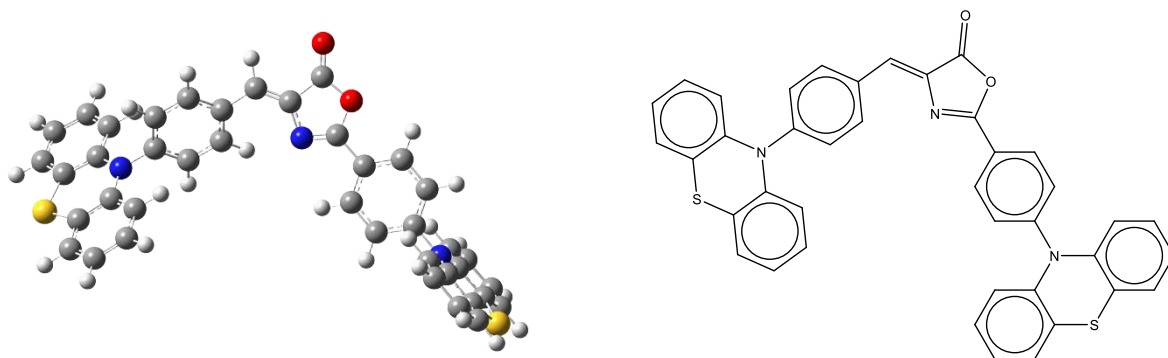


Figura 4. Complejo **1c** en GaussView (izquierda) y Chemdraw (derecha)

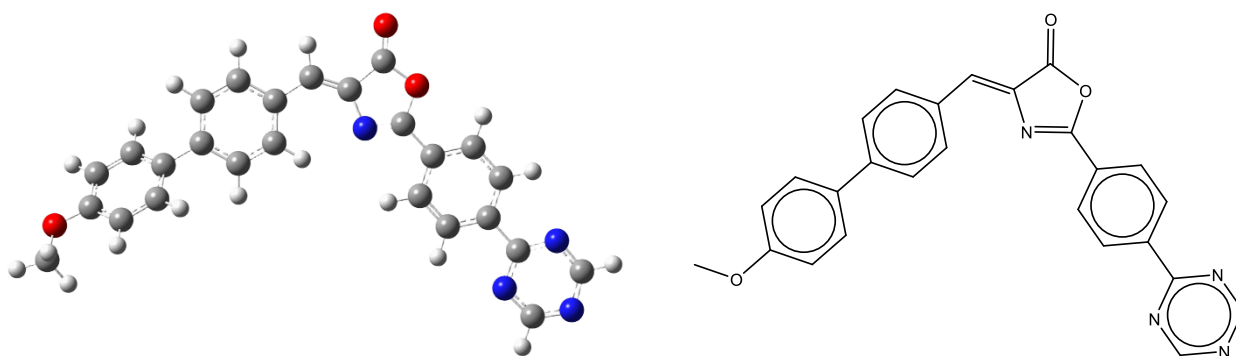


Figura 5. Complejo **1d** en GaussView (izquierda) y Chemdraw (derecha)

El complejo **1a** (**Fig. 3**), es el que mejor resultado ha mostrado en cuanto a la diferencia de energía entre los estados S_1 y T_1 . Se trata de una molécula que tiene un sustituyente fenoxazina en la posición para de cada anillo aromático. El hecho de haber colocado los sustituyentes en esta posición proviene de los cálculos realizados para otras moléculas que también presentaron mejores valores para la posición en para. Además, también se realizó el análogo con solo una fenoxazina en uno de los anillos aromáticos.

También se ha podido comprobar que la disminución de ΔE_{S-T} en **1a** es más notoria que en el compuesto análogo, **1b**, con un solo ligando fenoxazina. Esto es razonable porque la fenoxazina es un sustituyente que actúa como ligando π -dador ya que el átomo de nitrógeno favorece que la densidad electrónica se deslocalice por los anillos. Asimismo, es un ligando voluminoso lo cual beneficia que el solapamiento entre el HOMO y el LUMO sea menor. Al aumentar el número de ligandos de esta clase en la molécula se incrementa el efecto que produce, causando la disminución de la brecha energética entre ambos estados.

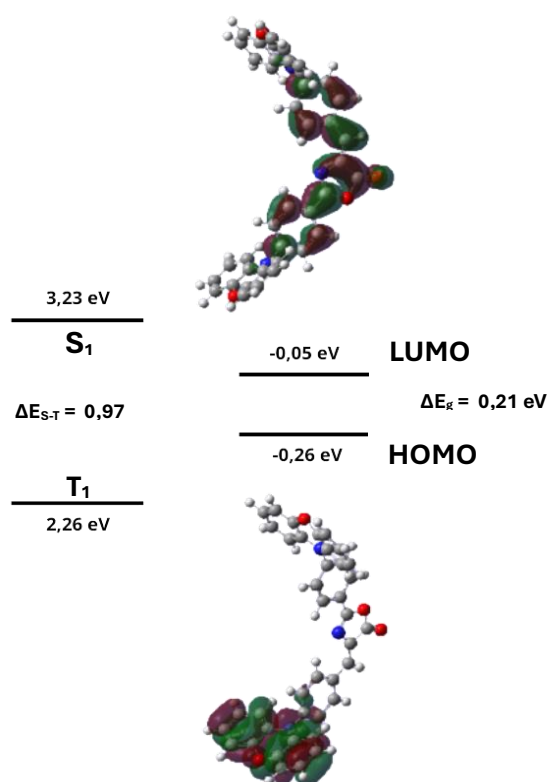


Figura 6. ΔE_{S-T} y diferencias de energía entre HOMO-LUMO para el compuesto **1a**.

En la **Figura 6** se puede observar la distribución de los orbitales HOMO y LUMO en el compuesto **1a**. Se ve que el LUMO se distribuye alrededor de la oxazolona y los anillos aromáticos unidos a ella, mientras que el HOMO se localiza en la zona del ligando π -dador. Visualmente se aprecia que la molécula presenta orbitales frontera con muy poco solapamiento, lo que conlleva a una

disminución de ΔE_{S-T} respecto de la molécula base. Este razonamiento concuerda con los datos obtenidos para la molécula en la **Tabla 3**. Además, se demuestra que la variación de energía en el estado T_1 y el S_1 no es proporcional entre ellos. En este caso es aproximadamente +0,21% (T_1) y +19,72% (S_1) respecto de la molécula base. Ello nos podría dar a entender que el estado S_1 se ve más afectado por la naturaleza de los sustituyentes introducidos en la molécula.

Para la molécula **1c** (**Fig. 4**), se ha obtenido un valor de ΔE_{S-T} ligeramente superior al del compuesto **1a**. Esta molécula se asemeja bastante a la recién mencionada puesto que la disposición geométrica es similar y solo cambia el ligando. Dentro del propio ligando se sustituye el átomo de oxígeno por otro menos electronegativo como el azufre. De igual manera, se realizó el compuesto análogo con solo un ligando fenotiazina en para en uno de los anillos aromáticos.

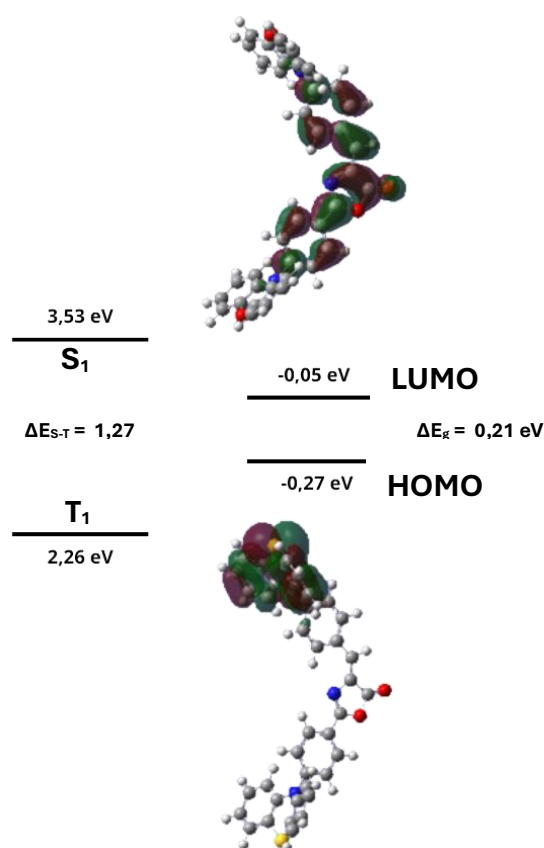


Figura 7. ΔE_{S-T} y diferencias de energía entre HOMO-LUMO para el compuesto **1c**.

En la **Figura 7** se ven los orbitales HOMO y LUMO del complejo **1c**. En este caso, se ha aproximado que el orbital LUMO es similar al del compuesto análogo con fenoxazina. La situación, es similar que antes, el HOMO se encuentra localizado en el ligando fenotiazina y el LUMO se centra en el esqueleto principal de la molécula. Ello provocará que el solapamiento de los orbitales frontera sea débil y por tanto la ΔE_{S-T} disminuye.

Por otra parte, la proporción en la que varían las energías difiere moderadamente de la mostrada en el compuesto **1a**, 0,31% (T_1) y +12,21% (S_1) respecto a la molécula base. Se ve que varía más el T_1 en comparación con **1a**. Esto puede ser debido a que el efecto π -dador de la fenotiazina es mayor ya que el átomo de azufre, al ser más polarizable que el oxígeno, aumenta su capacidad de ceder densidad electrónica y se encontrará más deslocalizada. Igualmente, se vuelve a encontrar la tendencia del estado S_1 a estabilizarse en mayor medida en comparación con el T_1 . Viendo los datos, podemos asumir que habrá mayor densidad electrónica en el estado S_1 .

En contraste a los dos complejos anteriores, el complejo **1d** (Fig. 5) presenta una ΔE_{S-T} más elevada. Se trata de una molécula que en uno de los anillos tiene solo un ligando que se comporta como π -aceptor (1,3,5-triazina) y en el otro un ligando dador de densidad electrónica de carácter π (metoxifenilo). Sabiendo que el ligando π -aceptor va a retirar densidad electrónica hacia él mismo y el π -dador va a ayudar a deslocalizarla por la molécula, cabe esperar que el efecto que se observe de lugar a la neutralización de la influencia de cada parte sin alterar en gran medida la ΔE_{S-T} . Lo que se observa no es realmente este comportamiento lo cual puede llevar a pensar que uno de los sustituyentes tiene carácter más marcado que el otro.

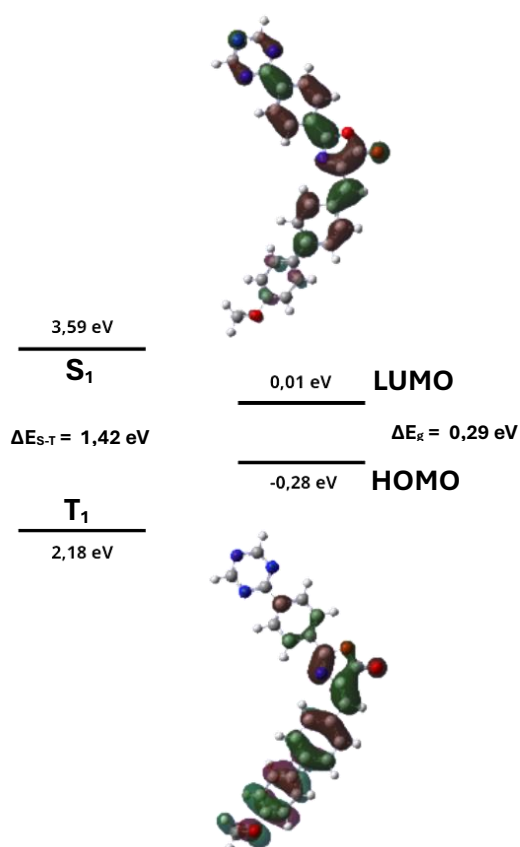


Figura 8. ΔE_{S-T} y diferencias de energía entre HOMO-LUMO para el compuesto **1d**

En la **Figura 8** se puede observar la distribución de los orbitales HOMO y LUMO en el compuesto **1d**. Se ve que el LUMO se distribuye por el esqueleto principal hacia el ligando π -aceptor y el HOMO sigue este comportamiento hacia la zona del ligando π -dador. La molécula presenta un fuerte carácter localizado alrededor de la oxazolona y los anillos aromáticos, por lo que el solapamiento entre los orbitales será mejor que en los casos anteriores, lo que conlleva a un leve aumento de ΔE_{S-T} respecto de la molécula base. Podemos ver que este razonamiento concuerda con los datos obtenidos.

Para esta molécula, la variación de energía en el estado T_1 y el S_1 es aproximadamente +0,26% (T_1) y +10,64% (S_1) respecto de la molécula base. Este comportamiento es semejante a los vistos anteriormente en los compuestos **1a** y **1c**. Sin embargo, S_1 se estabiliza menos ya que la densidad electrónica se localiza principalmente en la oxazolona.

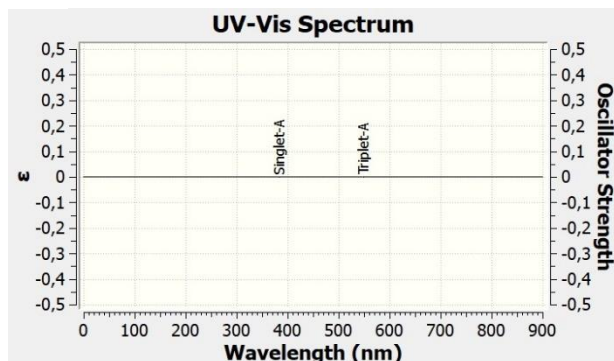
4.4. Espectros de excitación

Al observar los espectros de absorción UV-vis (obtenidos computacionalmente) de las moléculas (**Figura 9**) se ven comportamientos diferentes. En los espectros correspondientes a los compuestos **1c** y **1d** se ve una transición intensa desde el estado fundamental al primer estado singlete excitado, no se ve ningún pico correspondiente al estado triplete excitado, lo que nos da una idea de que la única transición que se produce es $S_0 \rightarrow S_1$. Este hecho está en consonancia con las reglas de selección^[23], ya que la única transición permitida es entre estados con mismo spin.

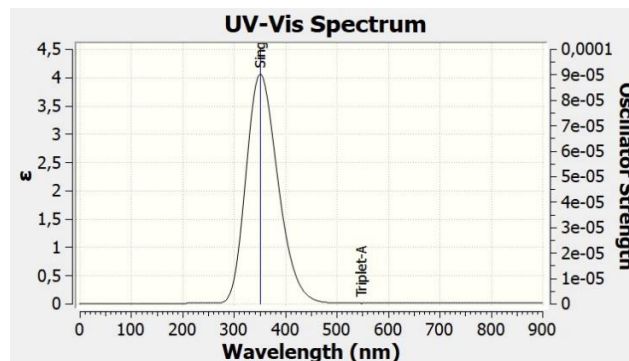
Por otra parte, en el compuesto **1a** no se observa ninguna transición a ninguno de los estados mencionados desde el fundamental.

Cabe resaltar que la probabilidad de que ocurra la transición resultante está relacionada con la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO, que a su vez se puede relacionar con los coeficientes molares de absorción, ϵ . Tal y como se ve en los espectros, los valores de ϵ para **1d** son bastante superiores en comparación a los de **1c**, lo que implica que la transición será más energética puesto que la brecha energética que tiene que superar es mayor.

1a



1c



1d

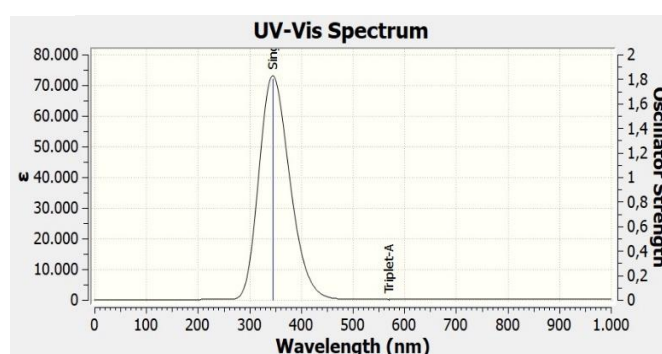


Figura 9. Espectros de absorción en rango UV-vis de compuesto **1a**, **1c** y **1d** en respectivo orden.

4.5. Ausencia de resultados adecuados.

En vista de los resultados obtenidos, no se puede asegurar que ninguna de las moléculas generadas pueda presentar TADF basándonos en el principal factor que es la ΔE_{S-T} . Ninguna molécula ha conseguido alcanzar los valores que se esperaban ($<0,3$ eV) a pesar de la variabilidad estructural de cada una y por tanto no se alcanzará una conversión necesaria para que este fenómeno pueda ocurrir.^[7]

Para explicar este comportamiento pueden surgir varias hipótesis:

- 1) Los sustituyentes estudiados en este trabajo no producen un efecto lo suficientemente fuerte como para apreciar una reducción significativa de la ΔE_{S-T} . Podría estar relacionado con la posición que ocupan en los anillos aromáticos de la molécula, aunque principalmente se vincula con la naturaleza de estos.
- 2) Falta de un metal pesado que favorezca el Acoplamiento espín órbita (SOC) lo que beneficiaría la disminución de la brecha energética entre el HOMO y LUMO. Asimismo, reduciría la flexibilidad de la molécula evitando el posible quenching por rotación.

- 3) Podría haber limitaciones intrínsecas de la propia molécula base que impidan una deslocalización efectiva de los orbitales en la estructura. Causando que el estado singlete y triplete sean incapaces de interaccionar para llevar a cabo el rISC.
- 4) Para obtener mejores resultados, se podría tomar en cuenta el punto número 2) y formar en las moléculas un metalaciclo con metales pesados como el Pd. De esta manera, se podría asegurar que la ΔE_{S-T} será mucho menor, aunque no se puede decir con certeza la posible existencia de TADF hasta realizar cálculos teóricos que lo demuestren.

5. Conclusiones

Del estudio teórico realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) La **química computacional** es una herramienta que con el paso de los años ha experimentado un crecimiento exponencial en su uso debido a que permite a los químicos **estudiar computacionalmente sistemas químicos de interés antes de realizar pruebas experimentales**.
- 2) Gracias a **programas y herramientas informáticas** que se pueden aplicar en el área de la química, como VisualStudio o lenguajes como Python y SMILES, se **pueden describir reacciones y construir moléculas economizando bastante tiempo**.
- 3) Aplicado al fenómeno de **TADF** se ha podido comprobar que:
 - a. El **efecto de los sustituyentes** es clave en la modulación de la ΔE_{S-T} . Con **ligandos π -dadores y voluminosos**, se obtuvieron las **ΔE_{S-T} más pequeñas**.
 - b. La naturaleza de los sustituyentes **afecta** principalmente a los orbitales frontera **HOMO y LUMO**, que ayudan a orientar la magnitud ΔE_{S-T} que se obtendrá.
 - c. La **posición de los sustituyentes** también es relevante, para moléculas con ligandos en **posición para** de los anillos aromáticos los **resultados fueron mejores**.
 - d. Relacionado con la luminiscencia de las moléculas que contienen un esqueleto similar a la **Figura 1**, se pudo observar que **presentan la transición $S_0 \rightarrow S_1$ pero no la que implica el estado T_1** lo que lleva a pensar que no ocurre.
 - e. Podría ser necesario **introducir cambios en la estructura**, como la inclusión de átomos pesados en las moléculas para esperar observar con mayor certeza el entrecruzamiento entre sistemas y menores ΔE_{S-T} .

6. Bibliografía

- [1] Goushi, K.; Yoshida, K.; Sato, K.; Adachi, C. Organic Light-Emitting Diodes Employing Efficient Reverse Intersystem Crossing for Triplet-to-Singlet State Conversion. *Nat. Photonics* **2012**, 6 (4), 253–258. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.31>.
- [2] Tsujimura, T. *OLED Display Fundamentals and Applications*, Second edition.; Wiley series in display technology; Wiley: Hoboken, NJ, 2017.
- [3] Penfold, T. J. On Predicting the Excited-State Properties of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (24), 13535–13544. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03530>.
- [4] Köhler, A.; Wilson, J. S.; Friend, R. H. Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials. *Adv. Mater.* **2002**, 14 (10), 701. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020517\)14:10<701::AID-ADMA701>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020517)14:10<701::AID-ADMA701>3.0.CO;2-4).
- [5] Chemistry (IUPAC), T. I. U. of P. and A. *IUPAC - delayed fluorescence (D01579)*. <https://doi.org/10.1351/goldbook.D01579>.
- [6] Dias, F. B.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules. *Methods Appl. Fluoresc.* **2017**, 5 (1), 012001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa537e>.
- [7] Teng, J.-M.; Wang, Y.-F.; Chen, C.-F. Recent Progress of Narrowband TADF Emitters and Their Applications in OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8 (33), 11340–11353. <https://doi.org/10.1039/D0TC02682D>.
- [8] Dos Santos, P. L.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. Investigation of the Mechanisms Giving Rise to TADF in Exciplex States. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (32), 18259–18267. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05198>.
- [9] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed.; Thomson Brooks/Cole: Belmont, CA, 2007.
- [10] Dalmau, D.; Crespo, O.; Matxain, J. M.; Urriolabeitia, E. P. Fluorescence Amplification of Unsaturated Oxazolones Using Palladium: Photophysical and Computational Studies. *Inorg. Chem.* **2023**, 62 (25), 9792–9806. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00601>.
- [11] Ma, X. Development of Computational Chemistry and Application of Computational Methods. *J. Phys. Conf. Ser.* **2022**, 2386 (1), 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2386/1/012005>.
- [12] Lewars, E. G. *Computational Chemistry*; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-30916-3>.

- [13] Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. *Reviews in Computational Chemistry. Volume 18*; Wiley-vch: New York, 2002.
- [14] National Research Council. *Mathematical Challenges from Theoretical/Computational Chemistry*; The National Academies Press: Washington, DC, 1995. <https://doi.org/10.17226/4886>.
- [15] Alegre-Requena, J. V.; Sowndarya S. V., S.; Pérez-Soto, R.; Alturaifi, T. M.; Paton, R. S. AQME: Automated Quantum Mechanical Environments for Researchers and Educators. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2023**, 13 (5), e1663. <https://doi.org/10.1002/wcms.1663>.
- [16] O'Boyle, N. M. Towards a Universal SMILES Representation - A Standard Method to Generate Canonical SMILES Based on the InChI. *J. Cheminformatics* **2012**, 4 (1), 22. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-22>.
- [17] Warr, W. A. Representation of Chemical Structures. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1 (4), 557–579. <https://doi.org/10.1002/wcms.36>.
- [18] Daylight Theory: SMARTS - A Language for Describing Molecular Patterns.
- [19] Daylight Theory: SMIRKS - A Reaction Transform Language.
- [20] Adamo, C.; Jacquemin, D. The Calculations of Excited-State Properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem Soc Rev* **2013**.
- [21] Ullrich, C. A. *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*, Reprinted, with corrections.; Oxford graduate texts; Oxford University Press: Oxford New York, 2016.
- [22] *Computational Methods in Catalysis and Materials Science: An Introduction for Scientists and Engineers*, 1st ed.; Van Santen, R. A., Sautet, P., Eds.; Wiley, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527625482>.
- [23] Minaev, B.; Baryshnikov, G.; Agren, H. Principles of Phosphorescent Organic Light Emitting Devices. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, 16 (5), 1719–1758. <https://doi.org/10.1039/C3CP53806K>.