

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Facultad de Ciencias

Área de Química Inorgánica



**ESTUDIO TEÓRICO DE LA LUMINISCENCIA DE COMPLEJOS
DE RENIO(I) TRICARBONILO CON LIGANDOS AMIDINO**

Cristina Lorenzo Zamorano

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Facultad de Ciencias

Área de Química Inorgánica

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA LUMINISCENCIA DE COMPLEJOS
DE RENIO(I) TRICARBONILO CON LIGANDOS AMIDINO**

Memoria presentada por
Cristina Lorenzo Zamorano para optar
al Máster de Técnicas Avanzadas en Química

JOSE MIGUEL MARTÍN ÁLVAREZ, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid.

CERTIFICA:

Que la presente memoria: “**Estudio teórico de la luminiscencia de complejos de renio(I) tricarbonilo con ligandos amidino**”, ha sido realizada en el Departamento de Química Física y Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid y autoriza su presentación para que sea calificada como Trabajo Fin de Máster.

Valladolid, Septiembre 2013.

Dr. Jose Miguel Martín

Me gustaría agradecer el apoyo de las siguientes personas:

Al Prof. Dr. Daniel Miguel, por permitirme colaborar en su grupo de investigación.

Al Dr. José Miguel Martín, por todo el tiempo que ha dedicado a este trabajo, su seguimiento, sus explicaciones, sus consejos, su ánimo y su paciencia, dentro y fuera de la facultad. Sin él, no habría podido sacar adelante este proyecto.

Al Dr. Fernando Villafañe y a Patricia, por todos los datos y la información que me han facilitado para llevar a cabo este trabajo.

A D. Rafael Limpo Robles por su apoyo y por ayudarme a compaginar mi trabajo con este proyecto.

A mis amigos y a mi familia, por sus ánimos y su paciencia.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	9
III. METODOLOGÍA	13
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
1) Elección del método de cálculo.....	19
2) Simulación del espectro de absorción UV-visible	20
3) Orbitales moleculares en el estado fundamental	22
4) Absorción en el UV-visible	28
5) Emisión en el UV-visible.....	34
6) Complejos con nucleobases	38
V. CONCLUSIONES	45

I. INTRODUCCIÓN

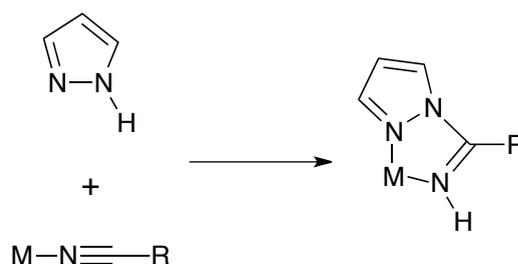
I. INTRODUCCIÓN

En nuestro grupo de investigación hemos descrito recientemente nuevos complejos con ligandos pirazolilamidino resultantes de la reacción de pirazoles y nitrilos en la presencia de centros metálicos como manganeso y renio(I).¹ No hay muchos ejemplos de este tipo de reacción,² aunque los ligandos pirazolilamidino son muy interesantes por las siguientes características:

a) Se sintetizan "in situ" por la adición del enlace N-H del pirazol al enlace triple C-N del nitrilo, según el Esquema 1.³ El uso de diferentes nitrilos y pirazoles permite la síntesis de ligandos quelatos bidentados con muy distintas propiedades eléctricas y estéricas.

b) El grupo N-H puede dar lugar a más reactividad, ya que puede dar lugar a interacciones de enlace de hidrógeno, o se puede desprotonar.

c) Las diferentes propiedades de los dos átomos dadores y la deslocalización electrónica dentro del ligando pueden dar lugar potencialmente a interesantes procesos de transferencia electrónica.



Esquema 1

El mecanismo de esta reacción todavía no está claro, aunque generalmente se asume que consiste en un ataque nucleofílico intramolecular del pirazol sobre el

¹ a) Arroyo, M.; López-Sanvicente, A.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4430-4437. b) Arroyo, M.; Miguel, D.; Villafañe, F.; Nieto, S.; Pérez, J.; Riera, L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7018-7026. c) Antón, N.; Arroyo, M.; Gómez-Iglesias, P.; Miguel, D.; Villafañe, F. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3074-3080. d) Arroyo, M.; Gómez-Iglesias, P.; Martín-Alvarez, J. M.; Alvarez, C. M.; Miguel, D.; Villafañe, F. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6070-6080.

² a) Hsieh, C.-C.; Lee, C.-J.; Horng, Y.-C.; *Organometallics* **2009**, *28*, 4923-4928. b) Khripun, A. V.; Kukushkin, V. Y.; Selivanov, S. I.; Haukka, M.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5073-5083. c) Reisner, E.; Arion, V. B.; Rufinsha, A.; Chiorescu, I.; Schmid, W. E.; Keppler, B. K. *Dalton Trans.* **2005**, 2355-2364. d) Govidaswamy, P.; Mozharivskyj, Y. A.; Kollipara, M. R. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3265-3274. e) Hollipara, M. R.; Sarkhel, P.; Chakraborty, S.; Lalrempuia, R. *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 1085-1091.

³ Para otros ejemplos de adiciones nucleofílicas a nitrilos activados por coordinación a un metal se puede ver: a) Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y. en *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A.; Meyer, T. J.; Lever, A. B. P., Eds.; Elsevier, Oxford, UK, 2004; Vol. 1, pp 639-660. b) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771-1802. c) Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Bertani, R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299-338.

nitrilo coordinado.⁴ También se han propuesto mecanismos intermoleculares dependiendo de la configuración electrónica del centro metálico.^{2b}

Por otra parte, los complejos de renio(I) tricarbonilo son una clase de materiales fosforescentes en los que recientemente se ha investigado bastante debido a sus propiedades fotofísicas, que llevan a que puedan tener potencialmente aplicaciones en la conversión de energía solar y en los OLED (diodos orgánicos emisores de luz).⁵ Esto se debe al fuerte acoplamiento spin-órbita que se produce en los metales de transición pesados, y que permite que el estado excitado triplete de transferencia de carga del metal al ligando (³MLCT) reciba densidad electrónica desde el estado excitado singlete (MLCT). De esta forma, teóricamente, los OLED preparados con complejos de metales de transición pesados deberían mostrar una eficiencia entre 3 y 4 veces mayor que aquellos basados en materiales fluorescentes.⁶

Las propiedades fotofísicas de este tipo de complejos de renio(I) han permitido que se usen en una gran variedad de aplicaciones. por ejemplo, los complejos del tipo $[\text{Re}(\text{X})(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ (en los que $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ es un ligando quelato bidentado como la 2,2'-bipiridina o la 1,10-fenantrolina, y $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) se han utilizado en la reducción fotoquímica de CO_2 ,⁷ en quimioluminiscencia,⁸ y en sondas luminiscentes en el curado de resinas epoxy.⁹

Recientemente se ha publicado una nueva serie de complejos de renio tricarbonilo de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{tp})_2\text{Cl}]$, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpzm})\text{Cl}]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bdmpzm})\text{Cl}]$ (en los que $\text{tp} = 1,2,4$ -triazolil-[1,5-a]-pirimidina, $\text{bpzm} = \text{bis}(\text{pirazol-1-il})\text{metano}$ y $\text{bdmpzm} = \text{bis}(3,5\text{-dimetilpirazol-1-il})\text{metano}$) con aplicación en diagnóstico y terapéutica como radiofármacos.¹⁰ Su comportamiento fotofísico y fotoquímico depende de la naturaleza de sus estados excitados bajos en energía, que puede ser controlada mediante variaciones estructurales de los ligandos X y $\text{N}^{\wedge}\text{N}$.¹¹

⁴ a) Carmona, D.; Ferrer, J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Lamata, M. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 5175-5178. b) Romero, A.; Vegas, A.; Santos, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C8-C10.

⁵ a) Lo, K. K. W.; Lau, J. S. Y.; Fong, V. W. Y. *Organometallics* **2004**, *23*, 1098. b) Li, F.; Zhang, M.; Cheng, G.; Feng, J.; Zhao, Y.; Ma, Y. G.; Liu, S. Y.; Shen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 148. c) Chan, W. K.; Ng, P. K.; Gong, X.; Hou, S. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3920. d) Gong, X.; Ng, P. K.; Chan, W. K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1337. e) Li, F.; Zhang, M.; Feng, J.; Cheng, G.; Wu, Z. J.; Ma, Y. G.; Liu, S. Y.; Sheng, J. C.; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 365. f) Li, B.; Li, M. T.; Hong, Z. R.; Li, W. L.; Yu, T. Z.; Wei, H. Z. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4786. g) Walters, K. A.; Kim, Y. J.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2909. h) Dunn, A. R.; Bittner, W. B.; Winkler, J. R.; Getzoff, E. D.; Stuehr, D. J.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5169.

⁶ Adachik, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904.

⁷ Machura, B.; Kruszynski, R.; Kusz, J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2543.

⁸ Vogler, A.; Kunkely, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 469.

⁹ Kotch, T. G.; Lees, A. J.; Fuerniss, S. J.; Papathomas, K. I. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 675.

¹⁰ a) Machura, B.; Jaworska, M.; Lodowski, P.; Kusz, J.; Kruszynski, R.; Mazurak, Z. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2571. b) Machura, B.; Kruszynski, R.; Jaworska, M.; Lodowski, P.; Penczek, R.; Kusz, J. *Polyhedron*, **2008**, *27*, 1767.

¹¹ Stufkens, D. J.; Vlcek, A. Jr. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127.

Costa y colaboradores han sintetizado e investigado las propiedades luminiscentes de una serie de complejos $[\text{Re}(\text{X})(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ (en los que $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = piridina-2-aldoxima, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) pero no pudieron interpretar las propiedades espectroscópicas desde el punto de vista de la estructura electrónica.¹² Estos complejos con oximas son importantes porque se pueden usar en el etiquetado de anticuerpos debido a su relativamente largo tiempo de vida y a su gran estabilidad.¹³

Actualmente ya se ha hecho algún estudio teórico para entender la influencia de la estructura electrónica en las propiedades espectroscópicas de algunos complejos de renio tricarbonilo con ligandos oxima $[\text{Re}(\text{X})(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ (con $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = piridina-2-aldoxima y $\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$ y $\text{C}=\text{C}-\text{R}$). Para ello se ha usado la teoría del funcional de la densidad (DFT) y su versión dependiente del tiempo (TD-DFT).¹⁴

En esta memoria se va a estudiar de forma teórica la luminiscencia de una serie de complejos de renio tricarbonilo con ligandos pirazolilamidino resultantes del ataque de pirazoles a nitrilos coordinados. La variedad de pirazoles y nitrilos distintos que se pueden usar en esta reacción para formar los complejos es muy grande y se puede aprovechar para optimizar las propiedades electrónicas de los complejos con vistas a su utilización en dispositivos OLED.

Finalmente, se va a aprovechar la metodología desarrollada para estudiar teóricamente un complejo de renio con una nucleobase y predecir si la desprotonación del ligando puede mejorar las propiedades electrónicas del complejo.

La relación de compuestos que se va a estudiar, junto con su estructura y la numeración que se va a utilizar para referirnos a ellos a lo largo de esta memoria se recoge en la siguiente tabla:

¹² Costa, R.; Baone, N.; Gorczycka, C.; Powers, E. F.; Cupelo, W.; Lopez, J.; Herrick, R. S.; Ziegler, C. J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2163.

¹³ a) Linder, K. E.; Wen, M. D.; Nowotnik, D. P.; Malley, M. F.; Gougoutas, J. Z.; Nunn, A. D.; Eckelman, W. C. *Bioconjugate Chem.* **1991**, *2*, 160. b) Linder, K. E.; Wen, M. D.; Nowotnik, D. P.; Ramalingam, K.; Sharkey, R. M.; Yost, F.; Narra, R. K.; Nunn, A. D.; Eckelman, W. C. *Bioconjugate Chem.* **1991**, *2*, 407.

¹⁴ Zhang, T.-T.; Jia, J.-F.; Ren, Y.; Wu, H.-Sh. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3174-3181.

Tabla 1: Numeración y estructura de los compuestos estudiados.

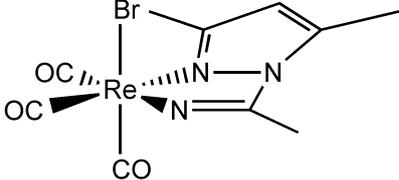
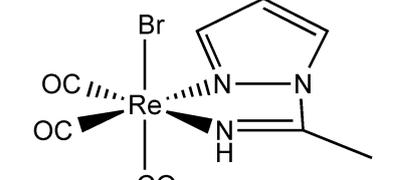
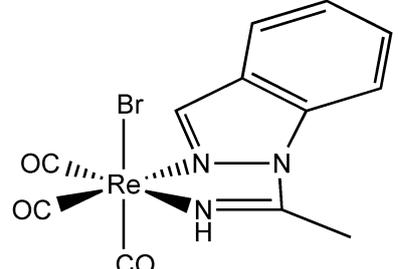
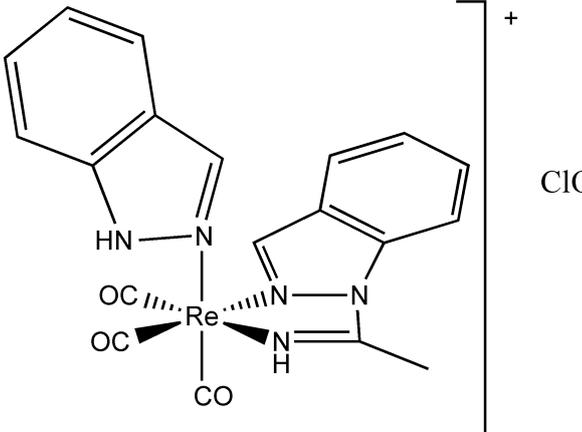
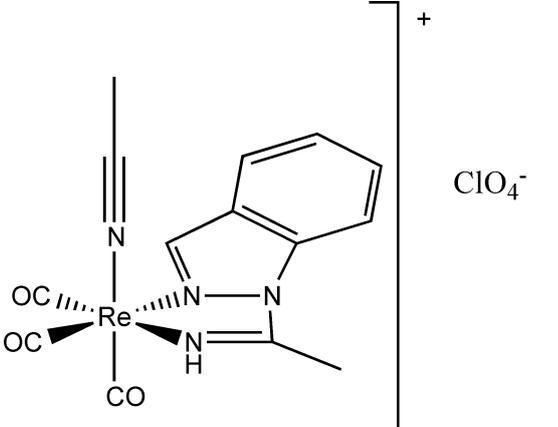
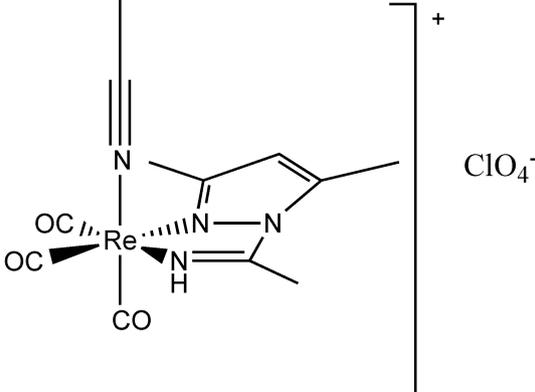
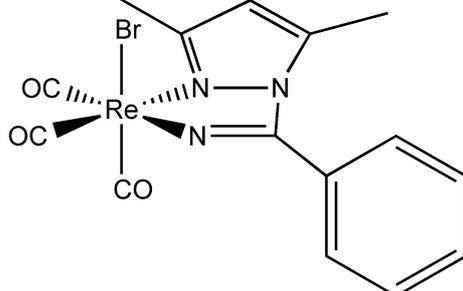
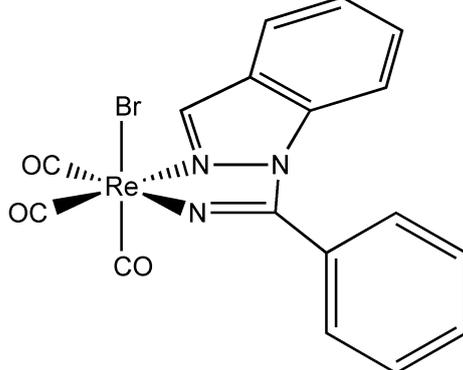
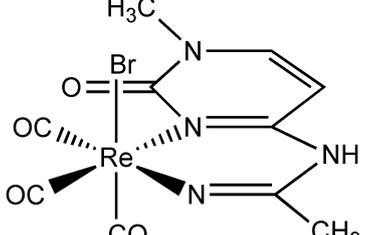
Nº	Nombre	Estructura
1	$[\text{ReBr}(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{k}^2\text{-N,Ndmpz})(\text{CO})_3]$	
2	$[\text{ReBr}(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{k}^2\text{-N,Npz})(\text{CO})_3]$	
3	$[\text{ReBr}(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{k}^2\text{-N,Nindz})(\text{CO})_3]$	
4	$[\text{Re}(\text{indzH})(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{k}^2\text{-N,Nindz})(\text{CO})_3] \text{ClO}_4$	
5	$[\text{Re}(\text{NCCH}_3)(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{k}^2\text{-N,Nindz})(\text{CO})_3] \text{ClO}_4$	

Tabla 1 (continuación)

Nº	Nombre	Estructura
6	$[\text{Re}(\text{NCCH}_3)(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{k}^2\text{-N,Ndmpz})(\text{CO})_3] \text{ClO}_4$	
7	$[\text{ReBr}(\text{NH}=\text{C}(\text{ph})\text{k}^2\text{-N,Ndmpz})(\text{CO})_3]$	
8	$[\text{ReBr}(\text{NH}=\text{C}(\text{ph})\text{k}^2\text{-N,Nindz})(\text{CO})_3]$	
9	$[\text{ReBr}(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{k}^2\text{-N,Nmethylcytosine})(\text{CO})_3]$	

Todos los compuestos son complejos de renio(I) con tres ligandos carbonilo y un ligando pirazolilamidino o una nucleobase. Cuando el compuesto es neutro el ligando auxiliar es un bromo y cuando el compuesto es catiónico el ligando auxiliar es acetonitrilo o indazol, con un perclorato como contraión.

II. OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

- Estudiar de forma teórica la fosforescencia de los complejos de renio tricarbonilo con ligandos pirazolilamidino para establecer la relación entre la estructura molecular y las propiedades luminiscentes.
- Estudiar de forma teórica la variación de las propiedades de luminiscencia con la desprotonación del ligando nucleobase coordinado a renio(I).

III. METODOLOGÍA

III. METODOLOGÍA

Todos los cálculos se han realizado con el programa Gaussian 09.¹⁵ La geometría del estado fundamental singlete y del estado triplete más bajo en energía se ha optimizado con el método DFT.¹⁶ Para ello se ha utilizado el funcional PBE1PBE, que es un funcional híbrido basado en el de Perdew-Burke-Erzenrhof (PBE) en el que la parte del intercambio se ha fijado con una relación HF/DFT de 1/4.¹⁷

Con base en las estructuras optimizadas del estado fundamental y del estado excitado se han calculado las propiedades de absorción y de emisión con el método TD-DFT,¹⁸ utilizando el mismo funcional PBE1PBE e introduciendo la influencia del disolvente mediante el modelo PCM (Polarized Continuum Model).¹⁹

El acoplamiento spin-órbita no está incluido actualmente en el método TD-DFT y, aunque se sabe que influye en las energías de excitación para las transiciones en las que está involucrada la densidad electrónica del átomo de renio, el efecto es despreciable en el carácter de las transiciones electrónicas de estos complejos.²⁰ Por ello, aunque con el método TD-DFT no se puede calcular de forma exacta las energías de las transiciones, puede proporcionar de forma razonable las características espectrales de nuestros complejos. Esta aproximación teórica ya se ha probado que es utilizable para sistemas de complejos con metales de transición.²¹

¹⁵ Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

¹⁶ Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.

¹⁷ a) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865. b) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396. c) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.

¹⁸ a) Helgaker, T.; Jorgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2595. b) Bak, K. L.; Jorgensen, P.; Helgaker, T.; Rund, K.; Jensen, H. J. A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8873. c) Autschbach, J.; Ziegler, T.; Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6930.

¹⁹ a) Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032. b) Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253. c) Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151.

²⁰ Shi, L. L.; Liao, Y.; Zhao, L.; Su, Z. M.; Kan, Y. H.; Yang, G. C.; Yang, S. Y. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5368.

²¹ a) Stoyanov, S. R.; Villegas, J. M.; Rillema, D. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2941. b) Di Censo, D.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Klein, C.; Evans, N.; Kalyanasundaram, K.; Bollink, H. J.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 980. c) Kwon, T. H.; Cho, H. S.; Kim, M. K.; Kim, J. W.; Kim, J. J.; Lee, K. H.; Park, S. J.; Shin, I. S.; Kim, H.; Shin, D. M.; Chung, Y. K.; Hong, J. I.

Las funciones de base que se han utilizado en los cálculos son el conjunto de calidad "doble zeta" LANL2DZ con su pseudopotencial relativista para los átomos de renio y bromo,²² y el conjunto 6-31G(d,p) para el resto de átomos.²³

Una vez optimizadas las estructuras en el estado fundamental o en el estado excitado triplete, se calcularon las frecuencias y se comprobó que ninguna era imaginaria para asegurar que todas las estructuras eran mínimos reales.

La contribución de cada uno de los fragmentos en que se dividen las moléculas estudiadas, a los distintos orbitales moleculares se calculó con el programa AOMix,²⁴ y las representaciones gráficas de los orbitales moleculares y de los espectros de absorción de ultravioleta-visible, con el programa GaussView.²⁵

Organometallics **2005**, *24*, 1578. d) Zhao, Q.; Liu, S. J.; Shi, M.; Wang, C. M.; Yu, M. X.; Li, L.; Li, F. Y.; Yi, T.; Huang, Z. H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6152. e) Zheng, K.; Huang, J.; Peng, W.; Liu, X.; Yun, F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10899. f) Zheng, K.; Huang, J.; Shen, Y.; Kuang, D.; Yun, F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7248. g) Vlcek, A. Jr.; Zalis, S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2991.

²² a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

²³ a) Gabrielsson, A.; Matousek, P.; Towrie, M.; Hartl, F.; Zalis, S.; Vlcek, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6147. b) Dattelbaum, D. M.; Omberg, K. M.; Hay, P. J.; Gebhart, N. L.; Martin, R. L.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3527. c) Dattelbaum, D. M.; Martin, R. L.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3518. d) Lundin, N. J.; Walsh, P. J.; Howell, S. L.; McGarvey, J. J.; Blackman, A. G.; Gordon, K. C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3551.

²⁴ a) Gorelsky, S. I.; *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*, <http://www.sg-chem.net/>, University of Ottawa, version 6.5, 2011. b) Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.

²⁵ GaussView, Version 5, Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, 2009.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1) Elección del método de cálculo

Los primeros cálculos realizados han tenido como objetivo la elección del funcional y las funciones de base más adecuados para el estudio de la luminiscencia. Para ello, se ha elegido el compuesto más sencillo de la serie a estudiar del que se disponía la estructura de difracción de rayos-x (el compuesto 1) y se ha optimizado la estructura con distintos funcionales utilizando como funciones de base LANL2DZ con sus correspondientes pseudopotenciales para los átomos de Re y Br, y 6-31G(d,p) para los demás átomos. Los funcionales utilizados han sido de tipo GGA, meta-GGA e híbridos y la diferencia en las principales distancias atómicas entre la estructura optimizada y la estructura de rayos-x se recoge en la siguiente tabla:

Tabla 2: Diferencia (en Å) en las distancias atómicas del compuesto 1 entre la estructura optimizada y la estructura de rayos-x.

Funcional	Re-Br	Re-N aceto	Re-N pir	Re-CO 1	Re-CO 2	Re-CO 3	Promedio
B3LYP	0.068	0.038	0.030	-0.023	-0.007	0.027	0.032
BMK	0.087	0.040	0.023	-0.013	-0.005	0.033	0.034
CAM-B3LYP	0.045	0.035	0.014	-0.030	-0.012	0.026	0.027
M06	0.050	0.042	0.022	-0.028	-0.015	0.022	0.030
PBE	0.043	0.018	0.011	-0.028	-0.013	0.018	0.022
TPSS	0.045	0.015	0.004	-0.020	-0.003	0.029	0.019
WB97XD	0.042	0.044	0.014	-0.038	-0.022	0.018	0.030
PBE0	0.023	0.014	-0.003	-0.036	-0.019	0.016	0.019

Los mejores resultados se obtienen con los funcionales TPSS y PBE0, y como otros grupos ya han realizado estudios similares de complejos de renio con el funcional PBE0,¹⁴ éste es el funcional que se ha elegido para nuestros estudios.

Una vez elegido el funcional se han realizado otras optimizaciones utilizando diferentes conjuntos de funciones de base para asegurarnos de la idoneidad del conjunto elegido. En la tabla 3 se recogen las diferencias en las distancias atómicas más significativas del compuesto 1 entre la estructura optimizada con el funcional PBE0 y distintos conjuntos de funciones de base y la estructura de rayos-x.

Tabla 3: Diferencia (en Å) en las distancias atómicas del compuesto 1 entre la estructura optimizada y la estructura de rayos-x.

Funciones de base	Re-Br	Re-N aceto	Re-N pir	Re-CO 1	Re-CO 2	Re-CO 3
LANL2DZ (Re,Br) 6-31G(d,p) (resto)	0.023	0.014	-0.003	-0.036	-0.019	0.016
LANL2DZ (Re,Br) 6-311G(d,p) (resto)	0.020	0.019	-0.001	-0.037	-0.021	0.015
SDD (Re,Br) 6-31G(d,p) (resto)	0.009	0.027	0.012	-0.025	-0.006	0.028
SDD (Re,Br) 6-311G(d,p) (resto)	0.009	0.033	0.017	-0.026	-0.008	0.027
TZVPDD	-0.029	0.025	0.011	-0.033	-0.016	0.018

Se puede observar que el conjunto de funciones de base LANL2DZ para Re y Br y 6-31G(d,p) para el resto de átomos proporciona la misma calidad de cálculo que otros conjuntos de funciones de base más completos. El único conjunto que da unos resultados marginalmente mejores es el que tiene SDD para Re y Br y 6-31G(d,p) para el resto de átomos, pero el tiempo de cálculo se duplica, por lo que se mantuvo el conjunto de funciones de base inicial para el resto de los cálculos. En la tabla 4 se recogen los promedios de las diferencias en las distancias atómicas del compuesto 1 junto con los tiempos de cálculo para cada uno de los conjuntos de funciones de base utilizados.

Tabla 4: Número de gaussianas primitivas utilizadas para describir el compuesto 1 y tiempo de cálculo necesario para optimizar la geometría

Funciones de base	Promedio	Nº de Gaussianas	Tiempo de cálculo
LANL2DZ (Re,Br) 6-31G(d,p) (resto)	0.019	580	36'
LANL2DZ (Re,Br) 6-311G(d,p) (resto)	0.019	655	1h 6'
SDD (Re,Br) 6-31G(d,p) (resto)	0.018	609	54'
SDD (Re,Br) 6-311G(d,p) (resto)	0.020	684	1h 33'
TZVPDD	0.022	1384	3d 21h 25'

2) Simulación del espectro de absorción UV-visible

Una vez elegidos el funcional y las funciones de base a utilizar en los cálculos, se comprobó que el método de cálculo reproducía adecuadamente los valores experimentales de absorción en los espectros de UV-visible. Para ello, se calculó el espectro de absorción UV-visible del compuesto 2 con el método TD-DFT (teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo) y se comparó con el espectro experimental (Figuras 1 y 2).

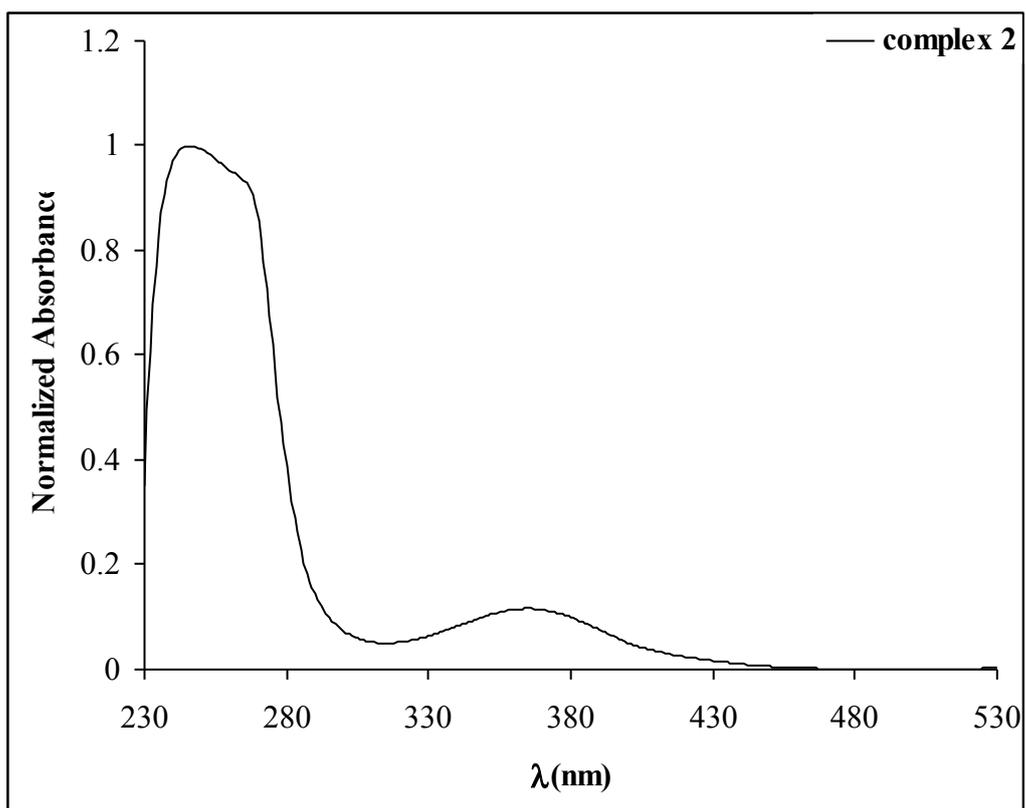


Figura 1: Espectro UV-visible del compuesto 2 en disolución de diclorometano.

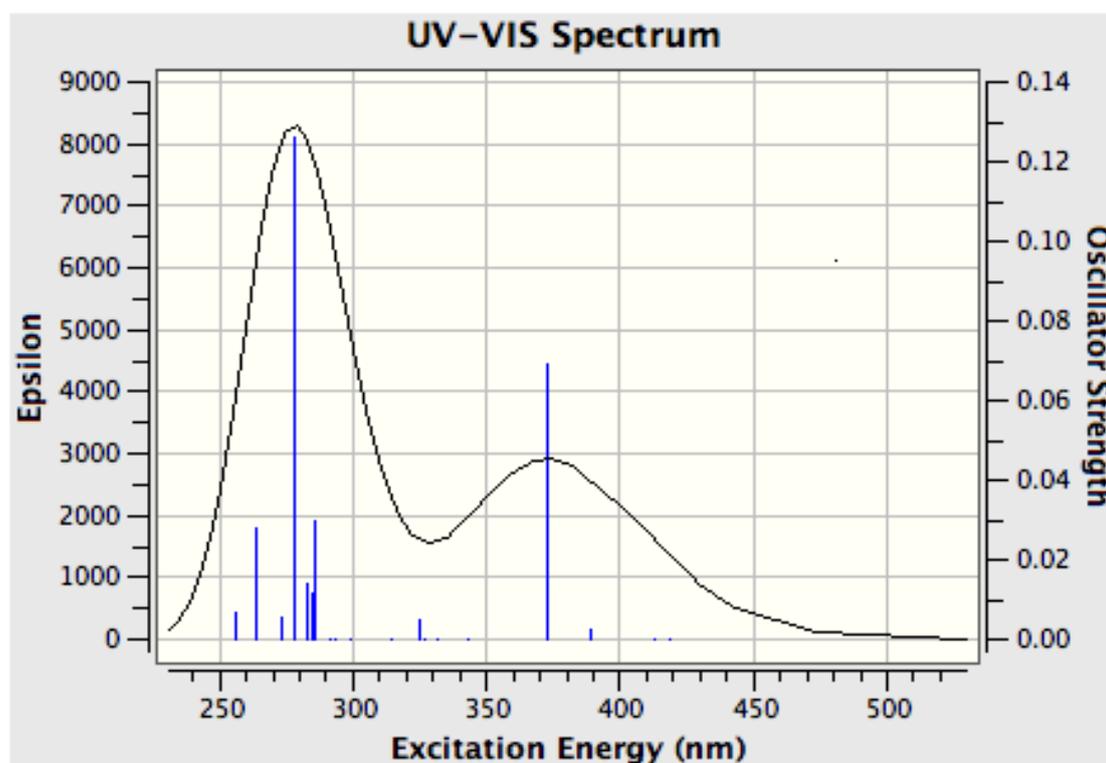


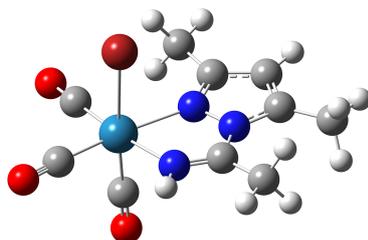
Figura 2: Espectro UV-visible calculado para el compuesto 2.

Se puede observar que la concordancia entre el espectro experimental y el calculado es bastante buena, las principales absorciones ocurren a 267 nm (278 nm en el calculado) y 368 nm (373 nm en el calculado). Por lo tanto, se determinó que el método de cálculo es adecuado para la reproducción de los datos experimentales de UV-visible.

3) Orbitales moleculares en el estado fundamental

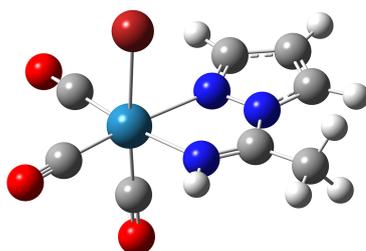
El cálculo TD-DFT proporciona las transiciones entre estados electrónicos que aparecen en el espectro de UV-visible, los orbitales moleculares en concreto entre los que se producen estas transiciones y la composición de los orbitales moleculares (en términos de los orbitales atómicos que los forman. Estos orbitales atómicos se agrupan dependiendo del fragmento molecular al que pertenecen para mayor simplicidad). Las siguientes tablas recogen la composición de los orbitales moleculares implicados en las transiciones del UV-visible. Los orbitales atómicos se han agrupado en 4 fragmentos moleculares: a) el átomo de renio, b) el ligando amidino, c) los ligandos carbonilo y d) el ligando auxiliar (bromo, acetonitrilo o indazol).

Tabla 5. Composición de los orbitales frontera del compuesto 1



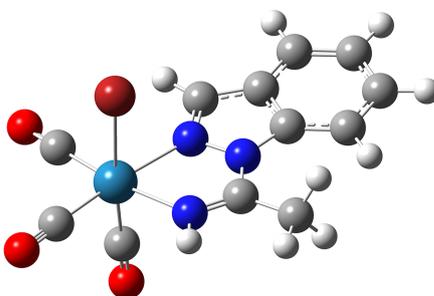
Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	Bromo:	CO:	amidino:	
HOMO-4	-7.34	16.88	48.95	6.14	28.02	$p(\text{Br}) + \pi(\text{amidino})$
HOMO-3	-7.16	14.14	52.8	4.91	28.15	$p(\text{Br}) + \pi(\text{amidino})$
HOMO-2	-6.91	64.93	1.81	27.89	5.37	$d(\text{Re}) + \pi(\text{CO})$
HOMO-1	-6.27	39.56	35.73	17.49	7.22	$d(\text{Re}) + p(\text{Br}) + \pi(\text{CO})$
HOMO	-6.22	39.73	36.95	19.31	4.01	$d(\text{Re}) + p(\text{Br}) + \pi(\text{CO})$
LUMO	-1.87	5.45	2.7	6.81	85.03	$\pi^*(\text{amidino})$
LUMO+1	-0.49	28.91	0.98	65.55	4.56	$p(\text{Re}) + \pi^*(\text{CO})$
LUMO+2	-0.31	26.48	4.2	58.97	10.35	$p(\text{Re}) + \pi^*(\text{CO})$

Tabla 6. Composición de los orbitales frontera del compuesto 2



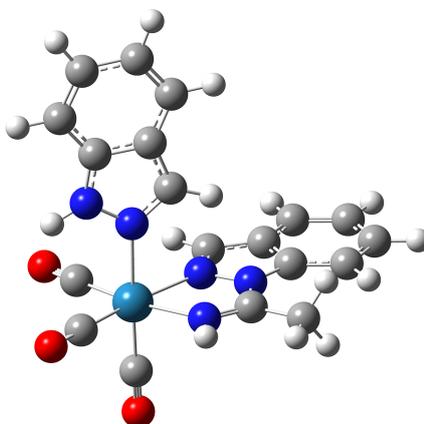
Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	Br:	CO:	amidino:	
HOMO-4	-7.46	22.14	51.4	7.8	18.66	d(Re) + p(Br) + π (amidino)
HOMO-3	-7.35	17.76	54.04	6.07	22.13	d(Re) + p(Br) + π (amidino)
HOMO-2	-6.99	68.7	0.52	28.53	2.26	d(Re) + π (CO)
HOMO-1	-6.34	38.37	39.86	16.81	4.95	d(Re) + p(Br) + π (CO)
HOMO	-6.28	38.97	38.68	19.04	3.3	d(Re) + p(Br) + π (CO)
LUMO	-2.05	4.4	2.48	5.83	87.29	π^* (amidino)
LUMO+1	-0.59	30.24	1.02	64.71	4.03	p(Re) + π^* (CO)
LUMO+2	-0.36	27.72	4.52	59.84	7.92	p(Re) + π^* (CO)

Tabla 7. Composición de los orbitales frontera del compuesto 3



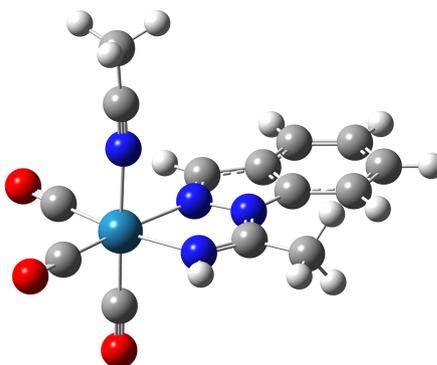
Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	Br:	CO:	amidino:	
HOMO-3	-7.09	14.84	30.61	5.64	48.91	d(Re) + p(Br) + π (amidino)
HOMO-2	-6.95	57.13	3.88	24.07	14.92	d(Re) + π (CO) + π (amidino)
HOMO-1	-6.32	38.54	36.9	17.02	7.54	d(Re) + p(Br) + π (CO)
HOMO	-6.26	38.75	37.42	18.6	5.22	d(Re) + p(Br) + π (CO)
LUMO	-2.13	3.84	2.31	5.27	88.58	π^* (amidino)
LUMO+1	-0.96	0.98	0.21	3.07	95.74	π^* (amidino)
LUMO+2	-0.57	29.53	1.02	65.4	4.06	p(Re) + π^* (CO)
LUMO+3	-0.36	26.62	4.53	58.19	10.65	p(Re) + π^* (CO)

Tabla 8. Composición de los orbitales frontera del compuesto 4



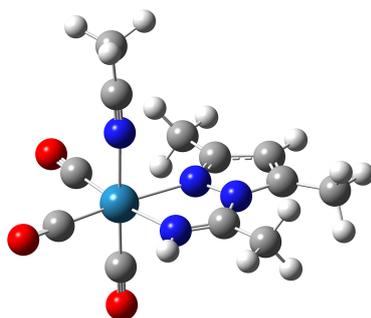
Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	Indazol:	CO:	amidino:	
HOMO-2	-7.22	46.02	2.75	17.87	33.35	$d(\text{Re}) + \pi(\text{CO}) + \pi(\text{amidino})$
HOMO-1	-7.13	4.93	91	1.56	2.51	$\pi(\text{indazol})$
HOMO	-7	42.34	30.35	18.64	8.67	$d(\text{Re}) + \pi(\text{CO}) + \pi(\text{indazol})$
LUMO	-2.67	4.47	0.86	6.17	88.49	$\pi^*(\text{amidino})$
LUMO+1	-1.77	6.81	79.25	12.68	1.25	$\pi^*(\text{indazol})$
LUMO+2	-1.39	1.1	0.18	3.9	94.83	$\pi^*(\text{amidino})$

Tabla 9. Composición de los orbitales frontera del compuesto 5



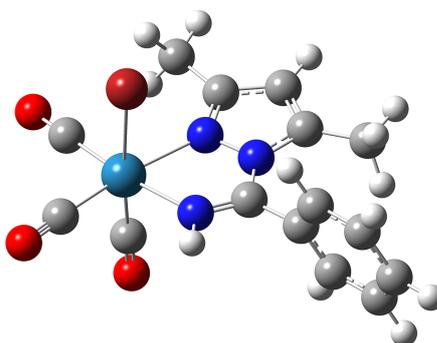
Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	acetoni trilo:	CO:	amidino:	
HOMO-4	-8.38	10.66	2.24	3.39	83.71	d(Re) + π (amidino)
HOMO-3	-7.79	15.58	1.72	5.37	77.33	d(Re) + π (amidino)
HOMO-2	-7.54	68.75	0.01	27.13	4.12	d(Re) + π (CO)
HOMO-1	-7.21	57.16	4.63	22.67	15.54	d(Re) + π (CO) + π (amidino)
HOMO	-7.12	45.5	3.47	17.45	33.58	d(Re) + π (CO) + π (amidino)
LUMO	-2.6	4.23	0.45	5.9	89.42	π^* (amidino)
LUMO+1	-1.36	10.51	6.9	20.56	62.03	π^* (CO) + π^* (amidino)
LUMO+2	-1.31	17.45	9.94	35.79	36.82	p(Re) + π^* (CO) + π^* (amidino)
LUMO+3	-0.97	19.45	23.74	51.89	4.91	p(Re) + π^* (CO) + π^* (acetonitr.)

Tabla 10. Composición de los orbitales frontera del compuesto 6



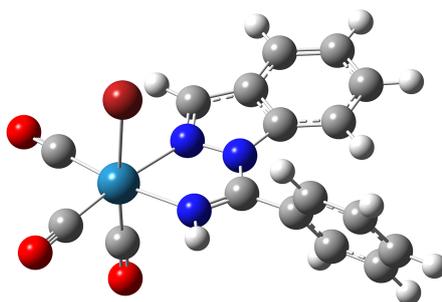
Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	acetoni trilo:	CO:	amidino:	
HOMO-3	-8.39	6.21	1.44	2.11	90.25	π (amidino)
HOMO-2	-7.5	69.58	0	27.9	2.52	$d(\text{Re}) + \pi(\text{CO})$
HOMO-1	-7.17	59.02	4.74	23.04	13.21	$d(\text{Re}) + \pi(\text{CO}) + \pi(\text{amidino})$
HOMO	-7.11	54	4.09	21.28	20.63	$d(\text{Re}) + \pi(\text{CO}) + \pi(\text{amidino})$
LUMO	-2.37	5.65	0.5	7.38	86.48	$\pi^*(\text{amidino})$
LUMO+1	-1.27	26.08	18.09	51.59	4.23	$p(\text{Re}) + \pi^*(\text{CO}) + \pi^*(\text{acetonitr.})$
LUMO+2	-0.93	19.19	25.13	51.32	4.36	$p(\text{Re}) + \pi^*(\text{CO}) + \pi^*(\text{acetonitr.})$

Tabla 11. Composición de los orbitales frontera del compuesto 7



Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	Bromo:	CO:	amidino:	
HOMO-6	-7.82	0.9	1.62	0.45	97.03	π (amidino)
HOMO-5	-7.74	2.09	2.18	0.81	94.92	π (amidino)
HOMO-4	-7.33	15.39	45.45	5.81	33.35	d(Re) + p(Br) + π (amidino)
HOMO-3	-7.17	13.69	52.25	4.69	29.37	d(Re) + p(Br) + π (amidino)
HOMO-2	-6.93	65.15	1.67	27.82	5.37	d(Re) + π (CO)
HOMO-1	-6.29	39.26	36.34	17.26	7.14	d(Re) + p(Br) + π (CO)
HOMO	-6.24	39.52	36.86	19.34	4.28	d(Re) + p(Br) + π (CO)
LUMO	-2.01	4.72	2.49	6.06	86.74	π^* (amidino)
LUMO+1	-0.84	5.83	0.46	7.79	85.92	π^* (amidino)
LUMO+2	-0.53	1.5	0.24	3.06	95.19	π^* (amidino)
LUMO+3	-0.47	26.04	1.34	61.75	10.88	p(Re) + π^* (CO) + π^* (amidino)

Tabla 12. Composición de los orbitales frontera del compuesto 8



Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	Bromo:	CO:	amidino:	
HOMO-5	-7.55	14.5	20.43	5.43	59.65	d(Re) + p(Br) + π (amidino)
HOMO-4	-7.35	12.98	41.12	4.69	41.2	d(Re) + p(Br) + π (amidino)
HOMO-3	-7.07	15.01	30.52	5.73	48.74	d(Re) + p(Br) + π (amidino)
HOMO-2	-6.97	56.7	3.83	23.8	15.68	d(Re) + π (CO) + π (amidino)
HOMO-1	-6.32	38.19	36.44	16.86	8.52	d(Re) + p(Br) + π (CO)
HOMO	-6.28	38.57	38.32	18.65	4.46	d(Re) + p(Br) + π (CO)
LUMO	-2.19	3.8	2.32	5.2	88.69	π^* (amidino)
LUMO+1	-1.24	0.48	0.04	1.85	97.63	π^* (amidino)
LUMO+2	-0.71	13.12	0.61	23.48	62.79	p(Re) + π^* (CO) + π^* (amidino)

4) Absorción en el UV-visible

Las transiciones entre estados electrónicos calculadas por el método TD-DFT junto con la longitud de onda asociada, la fuerza del oscilador y, en su caso, la longitud de onda experimental se recogen en las siguientes tablas.

Tabla 13. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 1

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S ₁	HOMO → LUMO	0.69	3.32	374	0.0021		MLCT/LLCT/XLCT
S ₂	HOMO-1 → LUMO	0.69	3.44	361	0.0795	356	MLCT/LLCT/XLCT
S ₄	HOMO-3 → LUMO	0.63	4.35	285	0.0916	283	LLCT/ILCT
S ₇	HOMO-4 → LUMO	0.64	4.48	277	0.0636		LLCT/ILCT
S ₉	HOMO-1 → LUMO+2	0.59	4.85	255	0.0340	248	MLCT/LLCT/ILCT

Para el compuesto 1 la banda de absorción más baja en energía en el espectro de UV-visible experimental aparece a 356 nm y, según los cálculos, se corresponde con una excitación casi pura desde el orbital HOMO-1 al LUMO. Según la tabla 5, el orbital HOMO-1 tiene una composición de 40% Re, 36% Br y 17% CO, mientras que el orbital LUMO está centrado en el ligando amidino (85%). Por lo tanto, la transición tiene un carácter d(Re) + p(Br) + π (CO) →

π^* (amidino), es decir, tiene un carácter mixto MLCT/LLCT/XLCT. Este carácter queda reflejado en la siguiente representación de los orbitales implicados en la transición:

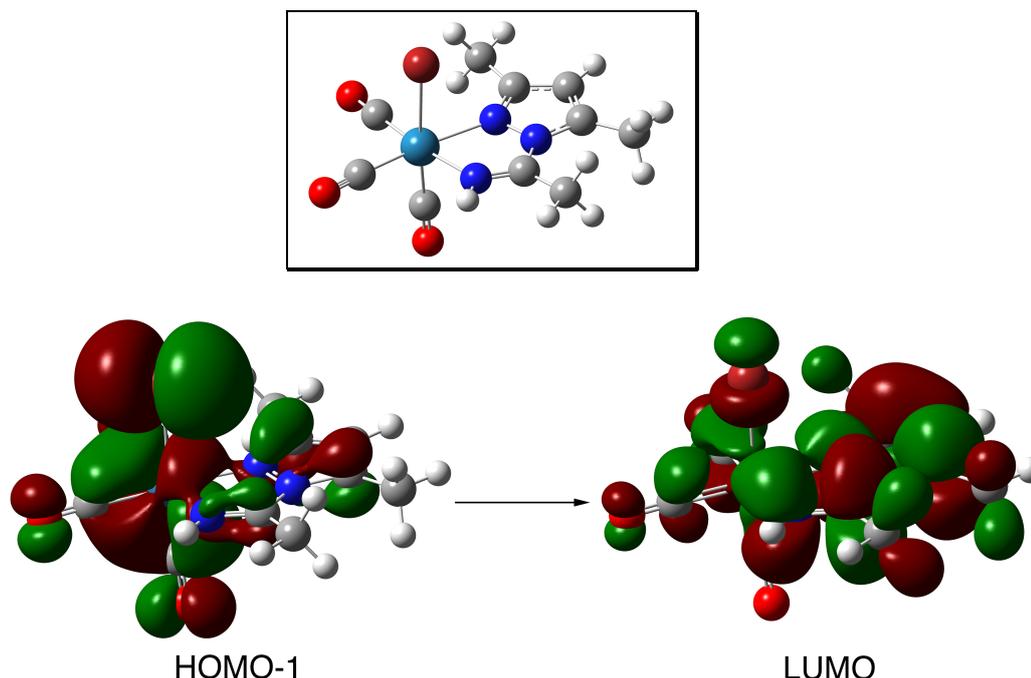


Tabla 14. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 2

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S_1	HOMO \rightarrow LUMO	0.69	3.18	389	0.0023		MLCT/LLCT/XLCT
S_2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.69	3.32	373	0.0693	368	MLCT/LLCT/XLCT
S_7	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.58	4.46	278	0.1262	267	MLCT/XLCT/ILCT
	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.33					

Para el compuesto 2 la transición de más baja energía en el UV-visible vuelve a ser entre los orbitales HOMO-1 y LUMO. Acudiendo a la tabla 6 podemos ver que las composiciones de estos orbitales son 38% Re, 40% Br y 17% CO para el HOMO-1 y 87% en el ligando amidino para el LUMO. La situación es muy similar a la del compuesto 1, como era de esperar por la poca diferencia que hay entre los dos compuestos, sólo se han sustituido los dos metilos del ligando amidino por dos hidrógenos. Así, en el espectro de UV-visible experimental la transición de más baja energía aparece a 356 nm para el compuesto 1 y a 368 nm para el compuesto 2, mientras que las longitudes de onda calculadas para esas transiciones son 361 y 373 nm, respectivamente (5 nm más que el dato experimental en los dos casos).

Tabla 15. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 3

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S_1	HOMO \rightarrow LUMO	0.68	3.15	393	0.0025		MLCT/LLCT/XLCT
S_2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.67	3.29	377	0.1261	379	MLCT/LLCT/XLCT
S_4	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.64	4.13	300	0.2239	269	MLCT/XLCT/ILCT
S_{10}	HOMO \rightarrow LUMO+1	0.40	4.49	276	0.0818	251	MLCT/LLCT/XLCT
	HOMO \rightarrow LUMO+3	0.39					

Las diferencias en el compuesto 3 son un poco mayores, ya que, en este caso, el ligando amidino es derivado del indazol en lugar del pirazol, con lo que se ha extendido la conjugación electrónica en este ligando. Esto hace que baje la energía del LUMO con respecto a los compuestos 1 y 2 y que la transición HOMO-1 a LUMO (que vuelve a ser la de más baja energía en el UV-visible) se desplace hacia el rojo hasta los 379 nm (11 nm más que en el compuesto 2). La composición de los orbitales implicados se puede ver en la tabla 7 y es de 39% Re, 37% Br y 17% CO para el HOMO-1 y de 89% amidino para el LUMO, valores muy parecidos a los de los compuestos 1 y 2, que dan a esta transición el mismo carácter mixto MLCT/LLCT/XLCT.

Tabla 16. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 4

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S ₁	HOMO → LUMO	0.68	3.38	367	0.0053		MLCT/LLCT/XLCT
S ₂	HOMO-2 → LUMO	0.64	3.73	332	0.3409	359	MLCT/LLCT/ILCT
S ₆	HOMO → LUMO+1	0.56	4.25	291	0.1982	282	MLCT/LXCT/ILCT

El compuesto 4 es catiónico, ya que es un derivado del compuesto 3 en el que se ha sustituido el ligando Br por un ligando indazol. Esta sustitución hace que la transición de más baja energía en el UV-visible ya no sea la HOMO-1 a LUMO, sino que ahora es la HOMO-2 a LUMO, con lo que cambia el carácter de la transición. Según la composición de los orbitales implicados que se puede ver en la tabla 8, el HOMO-2 tiene un 46% Re, 18% CO y 36% en el ligando amidino, mientras que el LUMO tiene un 88% en el ligando amidino. Por lo tanto, esta transición tiene un menor carácter de transferencia de carga que para los 3 compuestos anteriores neutros, como se puede ver en la siguiente representación:

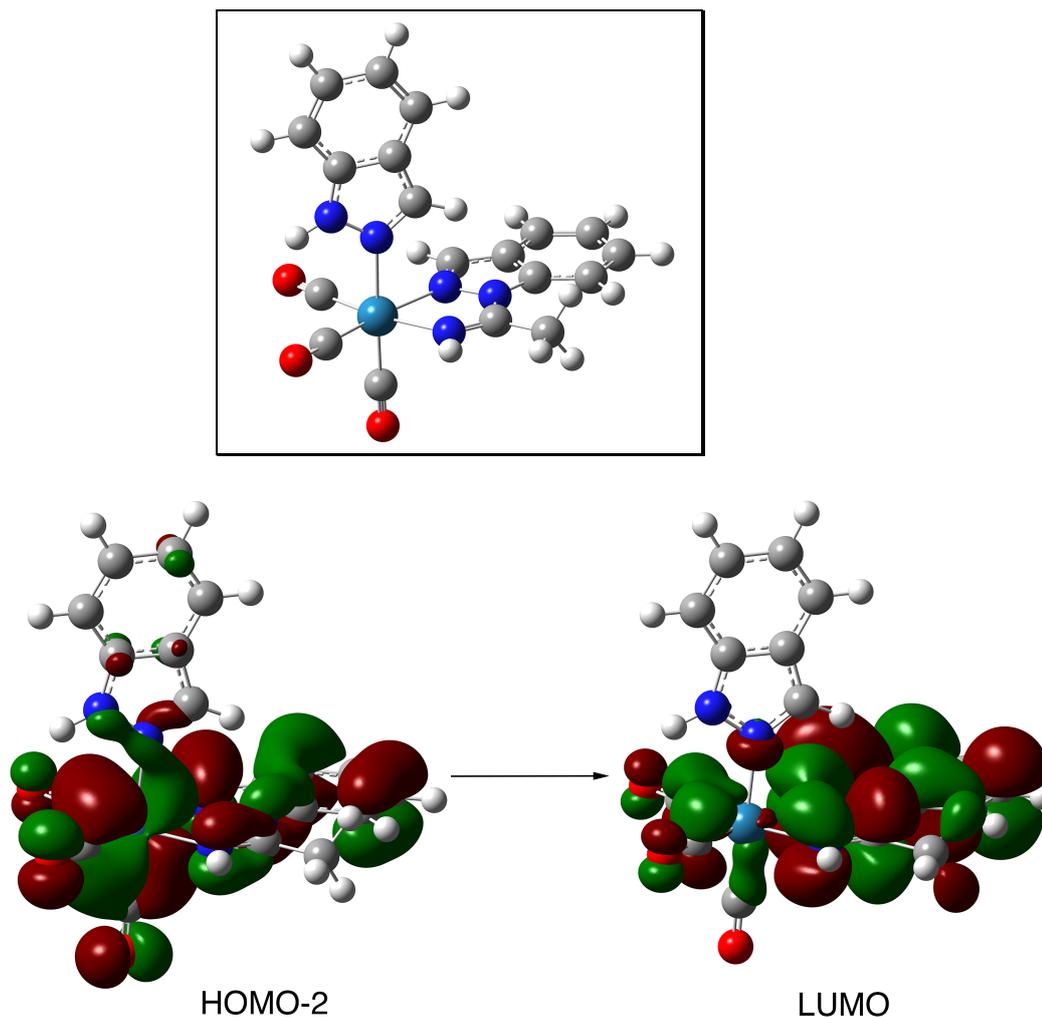


Tabla 17. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 5

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S_1	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.62	3.59	346	0.0078		MLCT/LLCT/ILCT
	HOMO \rightarrow LUMO	0.32					
S_2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.31	3.72	333	0.3427	340	MLCT/LLCT/ILCT
	HOMO \rightarrow LUMO	0.60					
S_4	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.67	4.33	286	0.0975		MLCT/ILCT
S_{10}	HOMO-4 \rightarrow LUMO	0.30	4.97	250	0.0670	246	MLCT/LLCT/ILCT/ /LXCT
	HOMO \rightarrow LUMO+3	0.24					

El compuesto 5 es catiónico como el 4, pero en vez de tener indazol como ligando auxiliar, tiene acetonitrilo. El resultado de esta sustitución es que ahora la transición de más baja energía en el espectro UV-visible es una mezcla de dos excitaciones (según el formalismo TD-DFT), la HOMO-1 a LUMO y la HOMO a LUMO. Tanto el HOMO-1 como el HOMO tienen una participación importante en el ligando amidino (16 y 34% respectivamente, según los datos de la tabla 9), por lo que, al igual que con el compuesto 4, esta transición tiene un menor carácter de transferencia de carga que las de los tres primeros compuestos neutros. Por otra parte, la menor capacidad dadora del ligando acetonitrilo frente

al indazol hace que los orbitales HOMO-1 y HOMO estén más bajos en energía y que la correspondiente transición en el UV-visible aparezca a mayor energía, 340 nm en el compuesto 5 frente a 359 nm en el compuesto 4 (en el espectro experimental).

Tabla 18. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 6

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S ₁	HOMO-1 → LUMO	0.46	3.70	355	0.0133		MLCT/LLCT/ILCT
	HOMO → LUMO	0.53					
S ₂	HOMO-1 → LUMO	0.52	3.86	321	0.1784	324	MLCT/LLCT/ILCT
	HOMO → LUMO	0.45					
S ₈	HOMO-2 → LUMO+2	0.40	4.97	250	0.0561	254	MLCT/LLCT/ILCT/ /LXCT
	HOMO → LUMO+2	0.40					
S ₉	HOMO-3 → LUMO	0.67	5.12	242	0.1457	233	ILCT

En el compuesto 6, en el que seguimos teniendo acetonitrilo como ligando auxiliar, pero en el que el ligando amidino es ahora derivado del pirazol en vez del indazol, volvemos a tener las excitaciones HOMO-1 a LUMO y HOMO a LUMO como responsables de la transición de menor energía en el UV-visible. La situación es análoga a la comentada para el compuesto 5, tanto el HOMO-1 como el HOMO tienen importantes participaciones en el ligando amidino (del 13 y del 21% respectivamente), lo que lleva a un menor carácter de transferencia de carga con respecto a las transiciones análogas en los compuestos neutros. Por otra parte la reducción en el sistema pi conjugado al pasar de indazol a pirazol hace que aumente la energía de la transición, de 340 nm en el compuesto 5 a 324 nm en el compuesto 6.

Tabla 19. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 7

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S ₁	HOMO → LUMO	0.70	3.20	387	0.0019		MLCT/LLCT/XLCT
S ₂	HOMO-1 → LUMO	0.70	3.33	372	0.0827	377	MLCT/LLCT/XLCT
S ₄	HOMO-3 → LUMO	0.66	4.23	293	0.0996		MLCT/XLCT/ILCT
S ₅	HOMO-4 → LUMO	0.54	4.34	286	0.0443		MLCT/LLCT/XLCT/ /ILCT
	HOMO-1 → LUMO+3	0.27					
S ₁₀	HOMO-6 → LUMO	0.66	4.74	261	0.0462	250	ILCT

El compuesto 7 es análogo al compuesto 1 en el que se ha sustituido el metilo del carbono imínico por un fenilo. Al ser un compuesto neutro con bromo como ligando auxiliar, la situación es análoga a la vista para los tres primeros compuestos, y la excitación HOMO-1 a LUMO es la responsable de la transición de menor energía en el UV-visible. Según los datos de la tabla 11, la composición del orbital HOMO-1 es 39% Re, 36% Br y 17% CO y la del LUMO es 87% amidino, con lo que nos volvemos a encontrar en este compuesto con un fuerte carácter de transferencia de carga. La presencia del nuevo anillo de fenilo ayuda a extender ligeramente la conjugación en el ligando amidino, con lo que la energía del LUMO disminuye y la correspondiente transición en el UV-visible se

desplaza hacia el rojo. Sin embargo, el efecto es pequeño, de 356 nm en el compuesto 1 (361 nm calculados) a 377 nm en el compuesto 7 (372 nm calculados) ya que el nuevo fenilo no es coplanar con el resto del ligando amidino, lo que reduce significativamente la conjugación. La representación de los orbitales implicados en esta transición muestra el carácter de transferencia de carga que tiene:

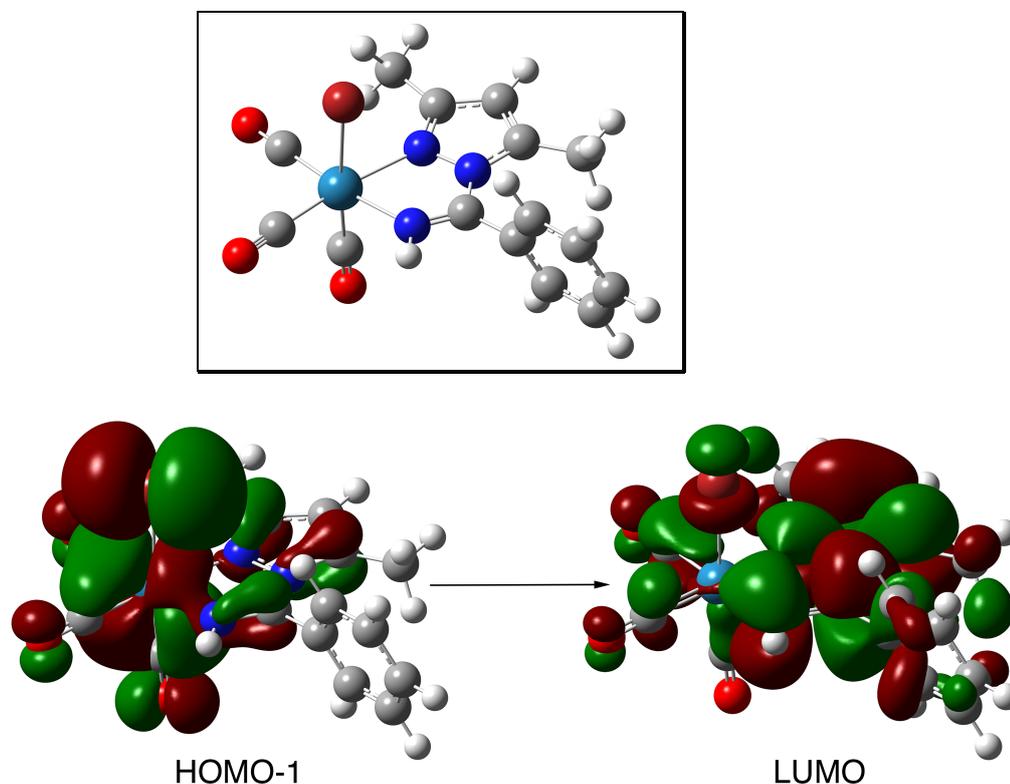


Tabla 20. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 8

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S_1	HOMO \rightarrow LUMO	0.69	3.11	399	0.0026		MLCT/LLCT/XLCT
S_2	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.69	3.24	383	0.1225	381	MLCT/LLCT/XLCT
S_4	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.63	4.05	306	0.2035	310	MLCT/XLCT/ILCT
S_{10}	HOMO-5 \rightarrow LUMO	0.65	4.32	287	0.1437	273	MLCT/XLCT/ILCT

En el compuesto 8 tenemos la mayor conjugación en el ligando amidino de toda la serie de compuestos, ya que el ligando es derivado del indazol y se ha sustituido el metilo del carbono imínico por un fenilo. De esta forma, tenemos un compuesto análogo al 7, en el que la transición de menor energía en el UV-visible sigue estando producida por la excitación de HOMO-1 a LUMO y en el que las composiciones de HOMO-1 (38% Re, 36% Br y 17% CO) y de LUMO (89% amidino) son también similares. El efecto de la extensión de la conjugación en el ligando amidino tiene su reflejo en el desplazamiento al rojo de la correspondiente transición electrónica, de 377 nm en el compuesto 7 (372 nm calculados) a 381 nm en el compuesto 8 (383 nm calculados).

5) Emisión en el UV-visible

Las propiedades de emisión en el UV-visible se han calculado optimizando la geometría de los compuestos en el primer estado excitado triplete y aplicando el formalismo TD-DFT a los compuestos en dicha geometría.

La reorganización de la densidad electrónica en el primer estado excitado triplete hace que cambie ligeramente la geometría de las moléculas. En la tabla 21 se recogen las principales distancias atómicas en el estado excitado triplete y en el estado fundamental singlete para su comparación.

Tabla 21. Comparación de distancias de enlace entre el estado fundamental singlete y el estado excitado triplete.

Estado electrónico	Re-X	Re-N aceto	Re-N pir	Re-CO 1	Re-CO 2	Re-CO 3
Comp. 1 singlete S_0	2.670	2.145	2.175	1.903	1.921	1.916
Comp. 1 triplete T_1	2.638	2.044	2.136	1.931	1.982	1.933
Comp. 2 singlete S_0	2.663	2.157	2.170	1.905	1.921	1.917
Comp. 2 triplete T_1	2.650	2.072	2.113	1.927	1.967	1.946
Comp. 3 singlete S_0	2.665	2.150	2.156	1.905	1.922	1.920
Comp. 3 triplete T_1	2.634	2.078	2.101	1.929	1.962	1.948
Comp. 4 singlete S_0	2.198	2.152	2.164	1.930	1.928	1.922
Comp. 4 triplete T_1	2.200	2.121	2.046	1.956	1.932	1.981
Comp. 5 singlete S_0	2.141	2.153	2.163	1.928	1.931	1.929
Comp. 5 triplete T_1	2.159	2.120	2.058	1.945	1.944	1.971
Comp. 6 singlete S_0	2.142	2.150	2.178	1.926	1.930	1.926
Comp. 6 triplete T_1	2.166	2.105	2.051	1.946	1.952	1.977
Comp. 7 singlete S_0	2.672	2.145	2.177	1.902	1.921	1.916
Comp. 7 triplete T_1	2.605	2.059	2.154	1.942	1.976	1.928
Comp. 8 singlete S_0	2.667	2.145	2.160	1.905	1.922	1.919
Comp. 8 triplete T_1	2.625	2.050	2.143	1.936	1.979	1.932

Cuando los compuestos son neutros y el ligando auxiliar es bromo se observa que en el estado excitado triplete las distancias entre el renio y el bromo y los átomos de nitrógeno del ligando amidino se hacen más cortas mientras que las distancias entre el renio y los carbonilos se alargan. Cuando los compuestos son catiónicos las distancias atómicas sufren el mismo tipo de variación excepto las distancias entre el renio y el ligando auxiliar (acetonitrilo o indazol) que, en lugar de acortarse como las distancias renio-bromo en los compuestos neutros, se alargan.

Este cambio en la geometría y la reacomodación de la densidad electrónica lleva a que los orbitales moleculares sufran también ligeras variaciones en la

composición. Se recogen en la tabla 22 las composiciones de los orbitales HOMO y LUMO de los compuestos y en la tabla 23 las transiciones electrónicas de los espectros de emisión.

Tabla 22. Composiciones de los orbitales HOMO y LUMO en la geometría del estado excitado triplete.

Compuesto	Orbital	Energía (eV):	Composición (%)			
			Re:	Ligando auxiliar:	3 CO:	amidino:
1	HOMO	-5.72	40.88	24.02	16.62	18.48
	LUMO	-2.24	5.49	2.86	8.88	82.77
2	HOMO	-5.85	42.77	25.28	16.02	15.93
	LUMO	-2.37	5.03	3.41	8.60	82.96
3	HOMO	-5.76	39.84	24.25	16.03	19.88
	LUMO	-2.40	4.59	2.83	7.85	84.74
4	HOMO	-6.60	42.39	13.71	16.14	27.76
	LUMO	-3.01	4.72	1.08	7.41	86.80
5	HOMO	-6.75	41.81	3.31	15.71	39.17
	LUMO	-2.99	4.57	0.59	6.85	87.99
6	HOMO	-6.61	47.79	3.87	18.38	29.97
	LUMO	-2.78	5.19	0.61	7.48	86.72
7	HOMO	-5.66	39.02	24.30	17.13	19.55
	LUMO	-2.65	5.55	1.69	6.35	86.41
8	HOMO	-5.77	39.68	22.66	16.11	21.56
	LUMO	-2.65	4.86	2.04	6.43	86.67

Tabla 23. Transiciones electrónicas en los espectros de emisión.

Comp.	Estado	Transición	Coef.	E _{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	λ_{exp} (nm)	Carácter
1	T ₁	HOMO → LUMO	0.68	1.88	661	564	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ XLCT
2	T ₁	HOMO → LUMO	0.68	1.91	648	572	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ XLCT
3	T ₁	HOMO → LUMO	0.66	1.86	667	581	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ XLCT
4	T ₁	HOMO → LUMO	0.65	1.90	653	544	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ ILCT
5	T ₁	HOMO → LUMO	0.66	1.93	644	532	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ ILCT
6	T ₁	HOMO → LUMO	0.67	2.07	599	524	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ ILCT
7	T ₁	HOMO → LUMO	0.68	1.48	840	413	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ XLCT
8	T ₁	HOMO → LUMO	0.68	1.61	769	606	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ XLCT

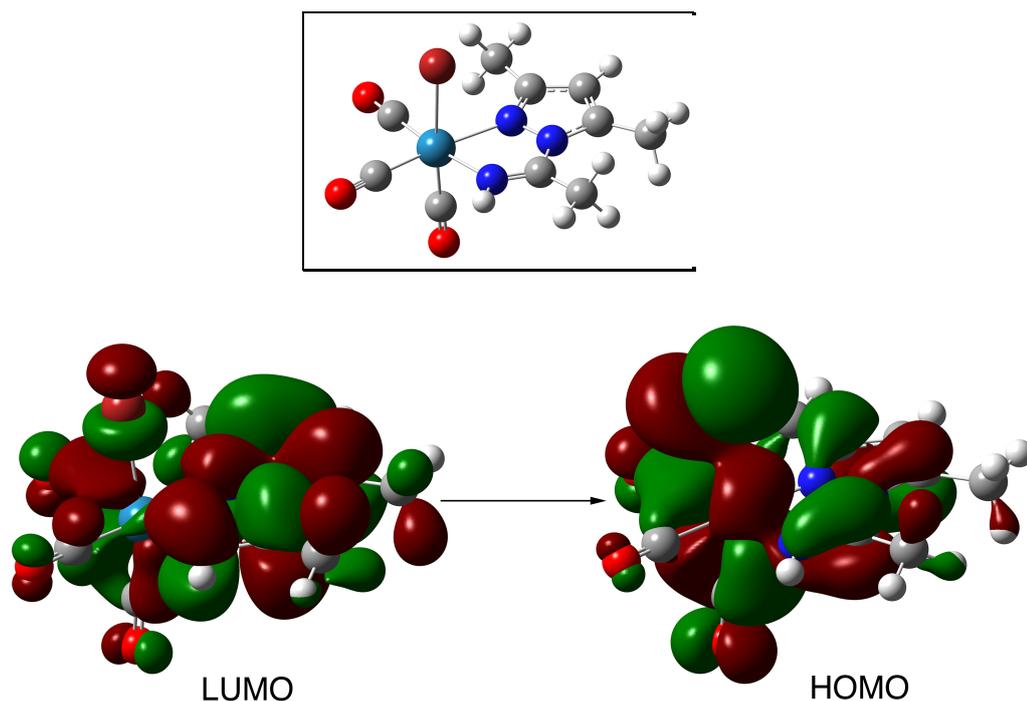
Los valores experimentales de las longitudes de onda de emisión en el espectro UV-visible siguen las mismas tendencias que los valores de absorción comentados en el apartado anterior. La sustitución de los dos metilos del ligando amidino en el compuesto 1 por dos hidrógenos en el compuesto 2 aumenta ligeramente la longitud de onda de emisión (de 564 nm en el compuesto 1 a 572 nm en el compuesto 2). La extensión de la conjugación al incluir un ligando amidino derivado del indazol (en el compuesto 3) frente al ligando amidino derivado del pirazol en el compuesto 1 provoca también un aumento en la longitud de onda de emisión (de 564 nm en el compuesto 1 a 581 nm en el compuesto 2). La sustitución del ligando bromo del compuesto 3 por un ligando auxiliar neutro (indazol) hace que el compuesto catiónico 4 tenga una longitud de onda de emisión bastante menor (de 581 nm en el compuesto 3 a 544 nm en el compuesto 4). La reducción de la conjugación al sustituir el ligando auxiliar indazol por un acetonitrilo en el compuesto 5 lleva a la consiguiente reducción en la longitud de onda de emisión (de 544 nm en el compuesto 4 a 532 nm en el compuesto 5). Otra reducción de la conjugación al utilizar un ligando amidino derivado del pirazol en el compuesto 6 provoca otra reducción en la longitud de onda de emisión (de 532 nm de el compuesto 5 a 524 nm en el compuesto 6). Volviendo a los compuestos neutros con ligando auxiliar bromo, la extensión de la conjugación al sustituir el metilo del carbono imínico por un fenilo debe llevar a un aumento de la longitud de onda de emisión. Esto ocurre con el compuesto 8, que procede de realizar la sustitución comentada en el compuesto 3, y que pasa a tener una longitud de onda de emisión de 606 nm frente a los 581 nm en el compuesto 3. Sin embargo, el compuesto 7 presenta una longitud de onda de emisión de tan solo 413 nm, que no concuerda con las tendencias observadas para el resto de compuestos.

Los valores calculados con el método TD-DFT para las longitudes de onda de emisión difieren bastante de los valores experimentales, como se puede ver en la tabla 23. La diferencia puede variar entre 75 y 160 nm, como ya se ha publicado en alguna ocasión para otros compuestos.²⁶ Esta diferencia de valores es inaceptable, pero el cálculo sí que puede servir para ver el carácter de las transiciones, pues el error es bastante más pequeño a la hora de calcular las composiciones de los orbitales moleculares implicados en las transiciones electrónicas.

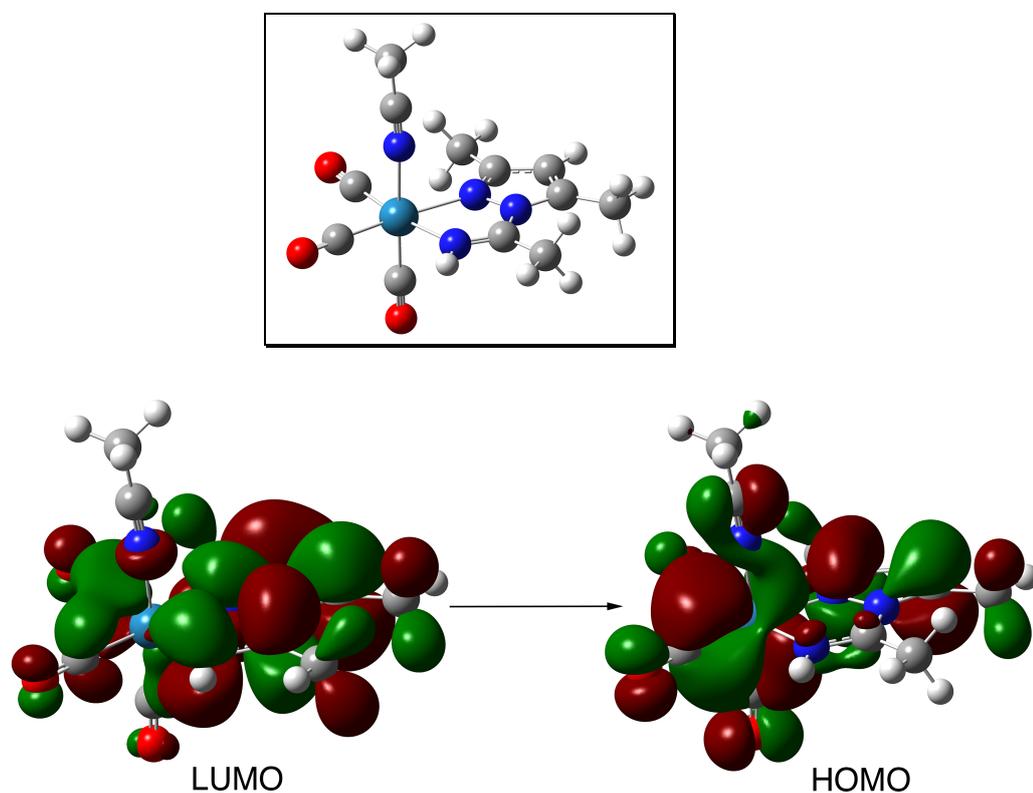
Las composiciones de los orbitales moleculares HOMO y LUMO están recogidas en la tabla 22 y se puede ver que en todos los casos el LUMO tiene una participación mayor del 80% en el ligando amidino y que el HOMO tiene en torno al 40% de participación de orbitales del Re, por lo que, en todos los compuestos la emisión tiene un marcado carácter ³MLCT.

Este carácter de transferencia de carga se puede ver fácilmente con las representaciones gráficas de los orbitales implicados en la transición. Así, para los compuestos neutros con bromo como ligando auxiliar (compuestos 1, 2 y 3) tenemos el siguiente esquema (representado para el compuesto 1 pero esencialmente similar para los compuestos 2 y 3):

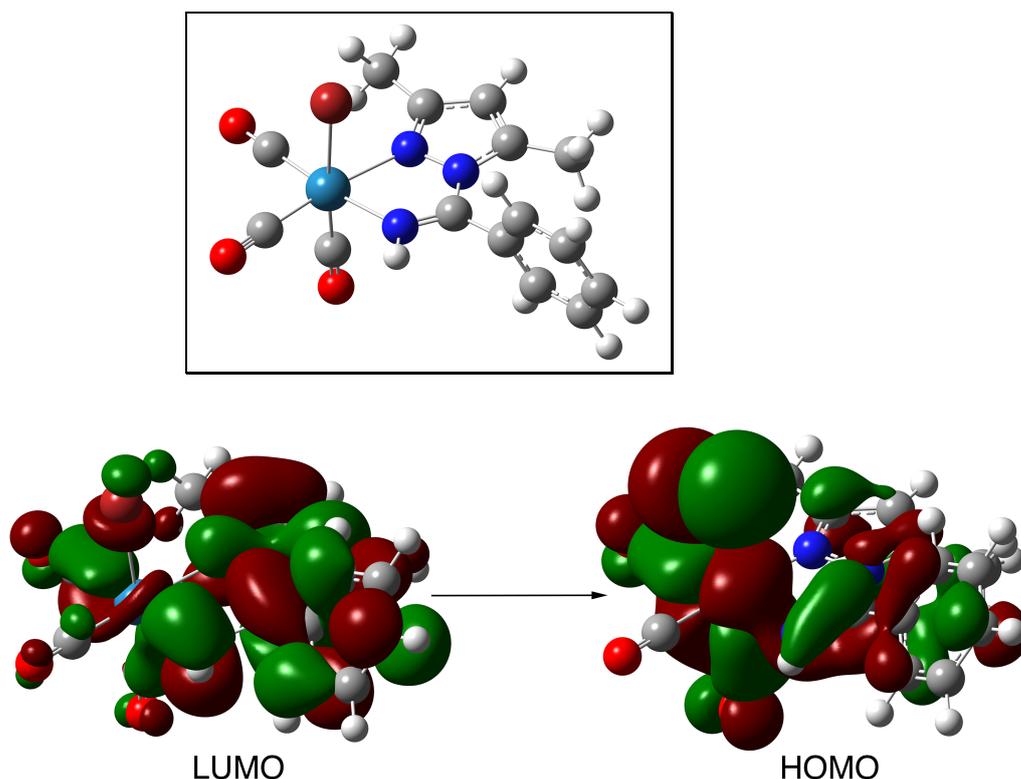
²⁶ Gu, X.; Fei, T.; Zhang, H.; Xu, H.; Yang, B.; Ma, Y.; Liu, X. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 8387.



Para los compuestos catiónicos con ligandos auxiliares indazol o acetonitrilo (compuestos 4, 5 y 6), el HOMO también tiene una importante participación ($> 25\%$) de orbitales del ligando amidino, lo que reduce la longitud de onda de emisión. En la siguiente representación de los orbitales del compuesto 6 se pueden ver las características comunes a los compuestos 4, 5 y 6 recién comentadas:



Los compuestos con longitud de onda de emisión más larga son aquellos en los que se ha sustituido el metilo del carbono imínico por un fenilo, con lo que se extiende la conjugación en el ligando amidino (compuestos 7 y 8). Si el fenilo fuera coplanar con el resto del ligando amidino la conjugación sería mucho mayor y la longitud de onda sería aún mayor. En el esquema para el compuesto 7 (análogo al del compuesto 8) se ve que los orbitales se extienden (aunque con una participación pequeña) a los fenilos:



6) Complejos con nucleobases

Una vez estudiados los complejos con ligandos amidino, nos planteamos extender el estudio a un complejo similar de renio con una nucleobase como ligando. Utilizamos el mismo método de cálculo que para los complejos anteriores, y al optimizar la geometría se obtienen las siguientes diferencias en las distancias de enlace:

Tabla 24. Comparación de distancias de enlace (Å) entre la estructura de rayos-x y la estructura calculada para el compuesto 9.

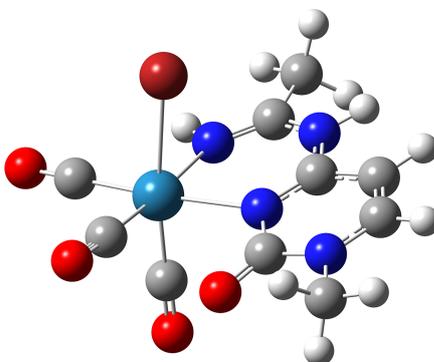
Estructura comp. 9	Re-Br	Re-N aceto	Re-N pir	Re-CO 1	Re-CO 2	Re-CO 3
Experimental	2.660	2.146	2.240	1.906	1.909	1.879
Calculada	2.682	2.137	2.256	1.903	1.934	1.901

El promedio de las diferencias entre las distancias de enlace es de 0.016 Å, lo que indica que el método de cálculo es adecuado para la descripción de esta molécula.

El objetivo de este estudio es predecir las propiedades de emisión en el UV-visible del compuesto 9 desprotonado, en el que se ha sustituido el ligando auxiliar bromo por un ligando acetonitrilo (para seguir teniendo un complejo neutro).

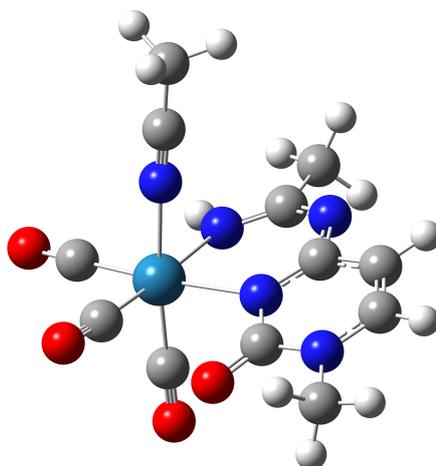
Para ello, se sigue el mismo proceso que en apartados anteriores, y, con el mismo método de cálculo se obtienen las composiciones de los orbitales frontera de estos compuestos, que se recogen en las tablas 25 y 26.

Tabla 25. Composición de los orbitales frontera del compuesto 9.



Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	Bromo:	CO:	nucleob:	
HOMO-3	-7.09	6.99	29.68	3.11	60.22	$p(\text{Br}) + \pi(\text{amidino})$
HOMO-2	-6.59	62.79	7.18	24.59	5.43	$d(\text{Re}) + \pi(\text{CO})$
HOMO-1	-6.19	40.2	36.38	19.6	3.81	$d(\text{Re}) + p(\text{Br}) + \pi(\text{CO})$
HOMO	-6.1	44.5	28.7	19.27	7.53	$d(\text{Re}) + p(\text{Br}) + \pi(\text{CO})$
LUMO	-1.93	1.33	0.04	2.59	96.04	$\pi^*(\text{amidino})$
LUMO+1	-0.66	19.34	4.59	25.44	50.63	$p(\text{Re}) + \pi^*(\text{CO}) + \pi^*(\text{amidino})$
LUMO+2	-0.21	14.86	1.45	36.59	47.09	$p(\text{Re}) + \pi^*(\text{CO}) + \pi^*(\text{amidino})$

Tabla 26. Composición de los orbitales frontera del compuesto 9 desprotonado.



Orbital	Energía (eV):	Composición (%)				Tipo
		Re:	acetoni trilo:	CO:	nucleob:	
HOMO-3	-6.6	32.98	2.81	11.84	52.37	d(Re) + π (CO) + π (amidino)
HOMO-2	-6.5	63.29	1.39	24.42	10.9	d(Re) + π (CO) + π (amidino)
HOMO-1	-6.32	44.08	2.42	20.4	33.11	d(Re) + π (CO) + π (amidino)
HOMO	-5.81	33.13	1.46	14.79	50.63	d(Re) + π (CO) + π (amidino)
LUMO	-1.18	1.7	0.59	4.01	93.7	π^* (amidino)
LUMO+1	-0.37	20.17	30.44	43.24	6.14	p (Re) + π^* (CO) + π^* (acetonitr.)
LUMO+2	-0.31	21.09	22.33	51.65	4.93	p (Re) + π^* (CO) + π^* (acetonitr.)

Con el método TD-DFT se pueden calcular las transiciones electrónicas en el UV-visible, que se recogen en las tablas 27 y 28.

Tabla 27. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 9.

Estado	Transición	Coef.	E_{calc} (eV)	λ_{calc} (nm)	f	λ_{exp} (nm)	Carácter
S ₁	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.28	3.23	384	0.0151	399	MLCT/LLCT/XLCT
	HOMO \rightarrow LUMO	0.65					
S ₂	HOMO-1 \rightarrow LUMO	0.65	3.34	371	0.0430		MLCT/LLCT/XLCT
	HOMO \rightarrow LUMO	0.28					
S ₅	HOMO-3 \rightarrow LUMO	0.68	4.28	290	0.1943	316	XLCT/ILCT

Al igual que ocurría con los compuestos estudiados en apartados anteriores, la transición de más baja energía en el UV-visible está representada principalmente por la excitación de HOMO a LUMO. El HOMO tiene una composición de 44% Re, 29% Br y 19% CO, mientras que el LUMO tiene un 96% de orbitales de la nucleobase. La transición de HOMO a LUMO tiene, por lo tanto, un carácter mixto MLCT/LLCT/XLCT.

Tabla 28. Transiciones electrónicas en el UV-visible del compuesto 9 desprotonado.

Estado	Transición	Coef.	E _{calc} (eV)	λ _{calc} (nm)	f	λ _{exp} (nm)	Carácter
S ₁	HOMO → LUMO	0.69	3.69	336	0.0886		MLCT/LLCT/ILCT
S ₃	HOMO-1 → LUMO	0.64	4.20	295	0.1206		MLCT/LLCT/ILCT
S ₆	HOMO-3 → LUMO	0.63	4.49	276	0.1320		MLCT/LLCT/ILCT

En este caso ocurre algo similar a lo estudiado con los complejos catiónicos de apartados anteriores, la sustitución del ligando auxiliar bromo por un acetonitrilo hace que la composición del HOMO varíe y pase a ser de 33% Re, 15% CO y hasta un 51% de orbitales de la nucleobase, mientras que el LUMO sigue estando formado principalmente por orbitales de la nucleobase (94%). Por lo tanto, para el compuesto 9 desprotonado se pierde buena parte del carácter de transferencia de carga de la transición, como ocurría con los complejos catiónicos.

Después de optimizar la geometría en el primer estado excitado triplete para los dos compuestos, se vuelve a calcular la composición de los orbitales frontera.

Tabla 29. Composiciones de los orbitales HOMO y LUMO en la geometría del estado excitado triplete.

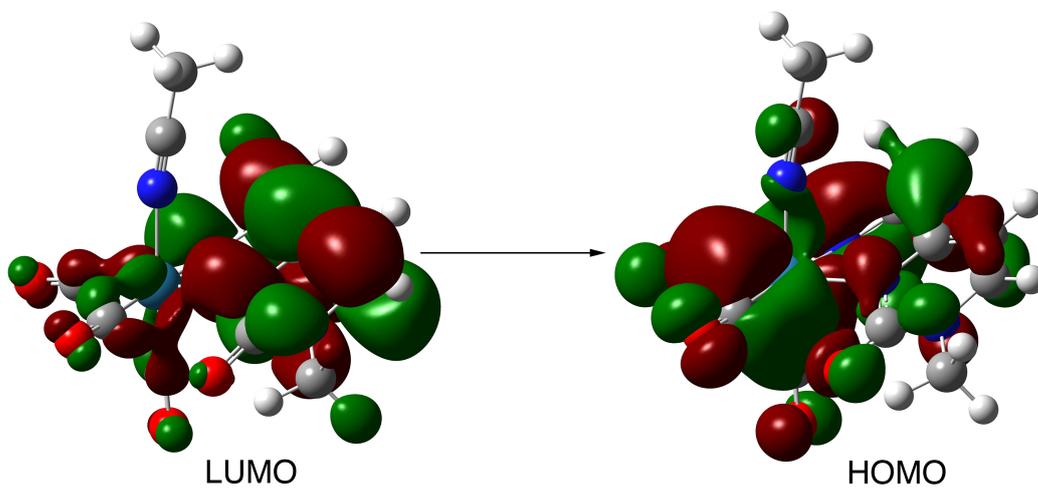
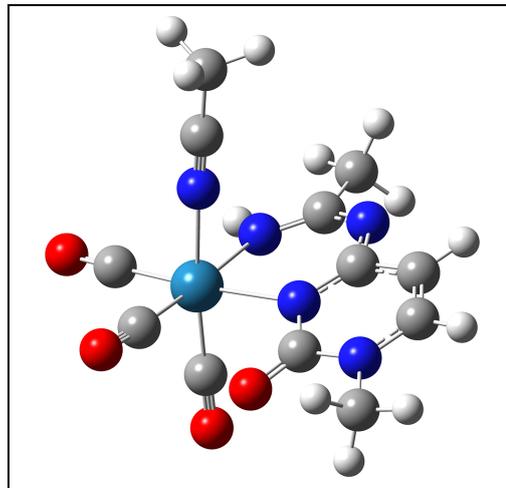
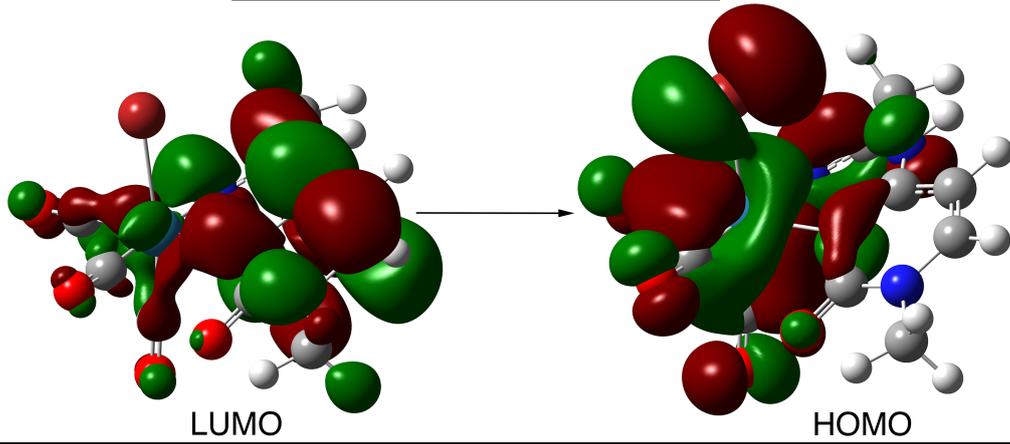
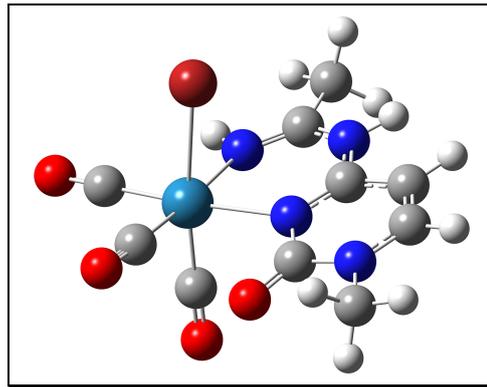
Compuesto	Orbital	Energía (eV):	Composición (%)			
			Re:	Ligando auxiliar:	3 CO:	amidino:
9	HOMO	-5.35	48.89	20.25	20.03	10.83
	LUMO	-2.50	2.57	0.01	3.10	94.32
9 desp.	HOMO	-5.21	41.94	1.69	17.53	38.83
	LUMO	-1.83	2.36	0.14	3.37	94.14

Y volviendo a aplicar el método TD-DFT se calculan las transiciones del espectro de emisión de estos compuestos.

Tabla 30. Transiciones electrónicas en los espectros de emisión.

Comp.	Estado	Transición	Coef.	E _{calc} (eV)	λ _{calc} (nm)	λ _{exp} (nm)	Carácter
9	T ₁	HOMO → LUMO	0.69	1.67	744	501	³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ XLCT
9 desp.	T ₁	HOMO → LUMO	0.68	1.87	665		³ MLCT/ ³ LLCT/ ³ ILCT

Con las representaciones de los orbitales implicados en la transición electrónica se observa que, efectivamente, en el compuesto 9 desprotonado se ha perdido parte del carácter de transferencia de carga. En la parte superior se representa la transición LUMO a HOMO en el compuesto 9, y en la parte inferior, la misma transición en el compuesto 9 desprotonado:



Además se observa que la longitud de onda de emisión es más baja en el compuesto desprotonado, ya que el comportamiento de estos compuestos es el mismo que el de los compuestos con ligandos amidino estudiados en la primera parte de la memoria.

V. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

- La extensión en la conjugación del ligando amidino, ya sea mediante la fusión de un anillo bencénico (por pasar de un derivado de pirazol a uno de indazol) o mediante la sustitución del hidrógeno imínico por un fenilo, lleva a que los orbitales HOMO y LUMO estén más próximos en energía y, en consecuencia, a una longitud de onda de emisión más larga.

- La sustitución del ligando auxiliar bromo por un ligando neutro (acetonitrilo o indazol) provoca que el HOMO baje en energía y que la longitud de onda de emisión sea más corta. Adicionalmente se observa una disminución en el carácter de transferencia de carga en la transición lo que podría llevar a una disminución de la eficacia de la luminiscencia, por lo que esta modificación de la estructura puede no ser útil.

- Los complejos con ligandos nucleobase se comportan de forma similar a los complejos con ligandos amidino. Por ello, el compuesto desprotonado, en el que se ha sustituido además el ligando auxiliar bromo por un ligando neutro acetonitrilo, presenta una longitud de onda de emisión más corta que el compuesto protonado. También en este caso, la introducción del ligando neutro lleva a una disminución del carácter de transferencia de carga en la transición electrónica, lo que podría llevar a una disminución en la eficacia de la luminiscencia.

