

Estudios teóricos de interacciones metalofílicas del tipo $Au(I)\cdots M$: aplicaciones

1. INTRODUCCION A LAS INTERACCIONES METALOFÍLICAS

Los datos experimentales disponibles en la bibliografía sobre compuestos de coordinación u organometálicos de oro(I) muestran en muchos casos la presencia de interacciones débiles $Au(I)\cdots Au(I)$ entre los centros metálicos, que aparecen a distancias más cortas que la suma de sus radios de van der Waals (2.7 - 3.3 Å).¹ Este fenómeno fue denominado por H. Schmidbaur como "Atracción aurofílica" en la década de los 80.² En un sentido más amplio, se puede emplear el término "Atracción metalofílica" para describir las interacciones débiles entre metales de capa cerrada $M\cdots M$ ($M = Au(I), Ag(I), Cu(I), Pd(II), Tl(I), etc.$). En general, mientras que el número de ejemplos de contactos $Au(I)\cdots Au(I)$ es amplio, el número de compuestos que presentan contactos heterometálicos del tipo $Au(I)\cdots M$ es todavía escaso.^{1,3} Estos últimos han sido objeto de interés en nuestro grupo en los últimos años tanto desde un punto de vista teórico como experimental debido, en parte, a las propiedades de las que de ellos se derivan.

Así, la atracción metalofílica $Au\cdots M$ es un fenómeno interesante por varios motivos:

a) Por un lado, desde un punto de vista teórico la teoría clásica de enlace químico no da una explicación satisfactoria a este tipo de interacción intermetálica. En el caso de especies de configuración electrónica de capa abierta tienen lugar enlaces de tipo covalente, cuando se llenan más orbitales enlazantes que anti-enlazantes. Si las especies son de capa cerrada y poseen cargas eléctricas opuestas se observan enlaces de tipo iónico. Sin embargo, no se esperan interacciones fuertes entre especies de capa cerrada de carga cero o bien que posean la misma carga. De manera opuesta a lo previsto por la teoría clásica de enlace se han observado de ejemplos en el que dos iones metálicos de capa cerrada del tipo $Au(I)\cdots M$ ($M = Au(I), Ag(I), Cu(I), Pd(II)$ o



Eduardo J. Fernández*



José M. López-de-Luzuriaga



Miguel Monge

*Departamento de Química, Universidad de La Rioja, Grupo de Síntesis Química de La Rioja, UA-CSIC. Complejo Científico-Tecnológico, 26004-Logroño, LA RIOJA. eduardo.fernandez@dq.unirioja.es

$Tl(I)$) no se repelen como cabría esperar, sino que mantienen una interacción que es inferior en fortaleza a los enlaces covalentes o iónicos pero comparable a un enlace de hidrógeno moderadamente fuerte.

b) Por otro lado, la presencia de interacciones metalofílicas en compuestos de coordinación u organometálicos se pueden asociar a la presencia de propiedades fotofísicas y, así, algunas de estas interacciones están directamente relacionadas con las fascinantes propiedades fotoluminiscentes de algunos complejos heterometálicos sintetizados.⁴ Además, las propiedades luminiscentes de algunos de

estos materiales permiten su uso, por ejemplo, como sensores selectivos de materiales orgánicos o inorgánicos.⁵ Cabe destacar que en los últimos años se han desarrollado métodos de cálculos teóricos como la Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) que proporcionan una valiosa información acerca del origen de las propiedades fotofísicas de los materiales estudiados.⁶

c) Además, un aspecto importante de las interacciones metalofílicas es que, en ocasiones, gobiernan la química supramolecular en el estado sólido de los compuestos sintetizados. En este sentido es importante señalar que la agregación metalofílica es un efecto intrínseco a los centros metálicos y que no está necesariamente impuesta por la arquitectura de los ligandos unidos a los átomos metálicos.⁷ De esta manera se ha llevado a cabo la síntesis de una gran variedad de estructuras utilizando las interacciones $Au\cdots M$ como motivos estructurales para el diseño de estructuras supramoleculares ya que afectan directamente a las conformaciones moleculares y a la agregación intramolecular. Algunos ejemplos son moléculas discretas como por ejemplo clusters tipo mariposa,⁸ cadenas lineales infinitas,^{5b} capas bidimensionales e incluso estructuras tridimensionales⁹ formadas a través de interacciones metalofílicas $Au\cdots M$.

2. MÉTODOS DE CÁLCULO EMPLEADOS

Los métodos de cálculos teóricos que se han empleado en nuestro grupo para el estudio de las interacciones metalofílicas son de dos tipos: cálculos *ab initio* a nivel A la hora de estudiar las interacciones entre Au(I) y otros metales de capa cerrada hay dos parámetros fundamentales a considerar como son los efectos relativistas y los efectos de correlación electrónica (en los que se incluyen las fuerzas de dispersión o de van der Waals).

En general, los efectos relativistas¹⁰ se atribuyen a las altas velocidades de los electrones cuando se mueven cerca de un núcleo pesado. Este hecho produce un aumento de la masa que da lugar a una estabilización energética de los orbitales 6s y 6p y, en consecuencia, una contracción del radio del átomo de oro. Estos efectos, comunes en los átomos pesados por el gran número de electrones que poseen, presentan un máximo local para el oro y, así, es necesaria su consideración en los cálculos teóricos para reproducir el fenómeno de la atracción metalofílica. Desde un punto de vista práctico, la inclusión de los efectos relativistas se puede realizar a través de métodos pseudopotenciales, especialmente efectivos en cálculos de especies moleculares. Estos métodos están basados en el hecho de que los electrones de capas más internas se pueden considerar inalterados en las reacciones químicas siendo sólo los electrones más externos de los átomos los responsables de las propiedades químicas de las moléculas. Así, podemos "congelar" los electrones de las capas más internas y modelizarlos a través de un pseudopotencial (PP), también llamado *effective core potential* (ECP). Se obtiene como resultado un modelo para un átomo compuesto por electrones de valencia interaccionando con capas internas congeladas. Aunque los electrones de valencia no experimentan grandes efectos relativistas por parte del núcleo de manera directa, los cambios en los orbitales internos tendrán consecuencias directas en el apantallamiento nuclear y en otros parámetros que también afectan a los orbitales de valencia.

Por otro lado, el método de cálculo *ab initio* Hartree-Fock asume como aproximación que cada electrón interacciona con una distribución de carga promedio debida al resto de electrones en lugar de considerar que los electrones se repelen entre sí individualmente. Esta consideración introduce un error en la función de onda y en la energía. El error en la energía se llama energía total de correlación, llamada así para reflejar su origen en el movimiento correlacionado de los electrones tratando de permanecer lo más alejados posible los unos de los otros. Las fuerzas de dispersión o de van der Waals responsables en buena medida de las interacciones metalofílicas se deben a la correlación electrónica y, por tanto, el método de cálculo Hartree-

Fock no puede estudiar estas interacciones. La correlación electrónica se puede incluir en los cálculos *ab initio* utilizando, por ejemplo, el nivel de cálculo Møller-Plesset de 2º orden. De esta manera, las interacciones metalofílicas observadas experimentalmente pueden ser reproducidas teóricamente.

Metodológicamente los cálculos teóricos se llevan a cabo de la siguiente manera: una vez que los efectos relativistas se tienen en cuenta en la definición de los conjuntos de base y pseudopotenciales relativistas, se lleva a cabo el análisis comparativo de las energías de interacción intermetálicas a nivel HF y MP2. A nivel Hartree-Fock se observa, habitualmente, repulsión entre los centros metálicos o bien distancias de interacción demasiado largas en comparación con las observadas experimentalmente. A nivel MP2 la atracción metalofílica reaparece y es comparable con la obtenida experimentalmente. Por tanto, una de las contribuciones a la existencia de interacciones Au...M se asignan tentativamente a fuerzas de tipo dispersivo o de van der Waals al incluir los efectos de correlación al pasar del nivel de cálculo HF al nivel MP2. Para conocer el valor de la energía de interacción Au...M se calcula la *corrección de counterpoise* para corregir el error de superposición de conjuntos de base (BSSE),¹¹ también conocida como *aproximación de la supermolécula AB (Ecuación 1)*,

$$\Delta E = E^{(AB)}_{AB} - E^{(AB)}_A - E^{(AB)}_B = \text{Energía de Interacción (1)}$$

donde $E^{(AB)}_{AB}$ es la energía de la supermolécula (molécula dividida en dos componentes que interactúan) y $E^{(AB)}_A$ y $E^{(AB)}_B$ son las energías de los componentes A y B de la supermolécula AB utilizando los conjuntos de base de la supermolécula.

b) Cálculos DFT y TD-DFT

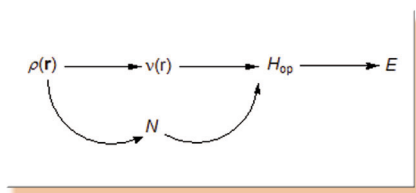
Basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) proporciona una base para el desarrollo de estrategias computacionales que permiten obtener información sobre la energía, la estructura y otras propiedades de moléculas con un coste computacional mucho menor que las técnicas tradicionales de función de onda *ab initio*. La idea básica es que la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, en cada punto \mathbf{r} determina las propiedades del estado fundamental de un átomo o de un sistema molecular.¹²

El primer teorema de Hohenberg-Kohn (HK) pone de manifiesto que la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ determina el potencial externo $v(\mathbf{r})$ (i.e. debido a los núcleos). La densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ determina N , número total de electrones, a través de su normalización (integración de la densidad a todos los puntos \mathbf{r}) y, a su vez, N y $v(\mathbf{r})$ determinan el Hamiltoniano molecular H_{op} (escrito según la aproximación de Born-Oppenheimer) donde se recoge la información sobre las distancias electrón-electrón, electrón-núcleo e internucleares.

Así, si H_{op} determina la energía del sistema a través de la ecuación de Schrödinger $H_{op}\Psi = E\Psi$, podemos decir que $\rho(\mathbf{r})$ determina la energía del sistema y todas las demás propiedades electrónicas del estado fundamental. El **Esquema 1** muestra claramente que la energía E es un funcional de la densidad electrónica ρ .

Por su parte, el segundo teorema de HK proporciona un principio variacional para la obtención de la densidad electrónica ρ : se obtiene un valor de $\rho(\mathbf{r})$ minimizando la energía E .

En la práctica, las ecuaciones para la obtención de las propiedades de un sistema las desarrollaron Kohn y Sham, que transformaron las ecuaciones propuestas por Hohenberg-Kohn en una forma que mostraba una gran analogía con las ecuaciones de Hartree, introduciendo los orbitales en su desarrollo en una forma tal que la energía cinética pudiera ser computada de forma simple y con alto grado de fiabilidad. Las ecuaciones de Kohn-Sham son ecuaciones de un electrón, como las ecuaciones de Hartree o de Hartree-Fock, que se pueden resolver de forma iterativa. El precio a pagar por la incorporación de la correlación electrónica es la aparición de un potencial de correlación intercambio v_{xc} , cuya forma es desconocida y para el que no hay disponible una estrategia sistemática para su perfeccionamiento. En los últimos años se han realizado una gran cantidad de pruebas y, probablemente, el potencial de correlación intercambio v_{xc} más popular sea el funcional B3LYP.



Esquema 1. Interdependencia de las variables básicas en el teorema de Hohenberg-Kohn.

En lo referido al estudio de las interacciones metalofílicas, los cálculos DFT han de realizarse con precaución, por ejemplo, en la aproximación de la supermolécula (corrección de counterpoise), aunque algunos funcionales podrían ser capaces de "imitar" el proceso cerca de la distancia de equilibrio. En cualquier caso, DFT en su formulación dependiente del tiempo (TD-DFT) se muestra como una potente herramienta para la descripción de las propiedades fotofísicas de sistemas moleculares.

Así, la Teoría del Funcional de la Densidad formulada según Hohenberg-Kohn-Sham es independiente del tiempo y, por tanto, no da respuesta a fenómenos que implican campos que varían con el tiempo como, por ejemplo, es el caso de la interacción de una molécula con radiación UV. Sin embargo, la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT) puede generalizar la DFT a fenómenos tan importantes como las propiedades ópticas y espectroscópicas de las moléculas, que dependen de la respuesta dinámica

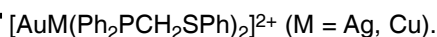
de la densidad de carga a campos dependientes del tiempo.⁶ El fundamento de TD-DFT consiste en demostrar que es posible obtener valores esperados (dependientes del tiempo) como funcionales de la densidad de carga dependiente del tiempo. Así, de manera análoga a la teoría independiente del tiempo, se puede derivar la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo, asumiendo que existe un potencial efectivo tal que, aplicado sobre un sistema de partículas independientes, da la densidad real del sistema (dependiente del tiempo). Una vez visto que es posible conocer la densidad de carga dependiente del tiempo, cualquier propiedad que dependa de ella o de la respuesta de ésta, se podrá obtener dentro de la aproximación del funcional que se emplee. Así, son especialmente interesantes las propiedades que resultan de la aplicación de un campo electromagnético, como la polarizabilidad dinámica, ya que a partir de ella se pueden obtener las energías de excitación (verticales) y la fuerza del oscilador (intensidad) que nos permite reproducir el espectro de absorción teórico de la molécula estudiada.

En resumen, los cálculos DFT nos permiten evaluar la energía y la estructura electrónica de las moléculas estudiadas y los cálculos TD-DFT nos proporcionan las excitaciones teóricas (energía e intensidad) que se pueden comparar con el espectro de excitación obtenido en la medida experimental de forma cualitativa. Los sistemas sobre los que nuestro grupo ha llevado a cabo estudios de este tipo presentan, en general, interacciones metalofílicas que, además, están relacionadas con las propiedades ópticas. Su estudio a nivel TD-DFT se muestra como una herramienta muy potente que permite estudiar sistemas polimetálicos de varias decenas de átomos en tiempos de computación viables. El problema fundamental se centra en la reproducción de los efectos de correlación por parte de la DFT aunque, en nuestro caso, la mayoría de sistemas estudiados a nivel TD-DFT presentan interacciones metalofílicas Au-M con una alta contribución iónica (alrededor de un 80%) siendo la contribución de dispersión o van der Waals observada a través de los efectos de correlación bastante inferior, con lo que este nivel de cálculo se muestra adecuado para el estudio cualitativo de las excitaciones.

3. ESTUDIOS AB INITIO SOBRE INTERACCIONES Au(I) ··· M

En los últimos años se han llevado a cabo varios de estudios teóricos *ab initio* para describir el fenómeno de la "atracción aurofílica" como un efecto de correlación electrónica reforzado por los fuertes efectos relativistas producidos por los átomos de oro. Nuestro grupo ha llevado a cabo algunos de estos estudios teóricos sobre modelos moleculares basados en estudios experimentales de difracción de rayos X de diferentes tipos de interacciones Au···M que se resumen a continuación.

a) Interacciones Au(I)···Ag(I) y Au(I)···Cu(I) (d^{10} ··· d^{10}) en complejos dinucleares metalacíclicos del tipo



El empleo de ligandos bidentados asimétricos como $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SPh}$ permite, por un lado, la síntesis de complejos dinucleares debido a la presencia de dos heteroátomos dadores como son fósforo y azufre y, por otro, la coordinación selectiva de centros metálicos diferentes en función de la capacidad coordinativa de los heteroátomos del ligando. Así, es posible la síntesis de derivados heteropolinucleares de $\text{Au}(\text{I})\text{-Ag}(\text{I})$ y de $\text{Au}(\text{I})\text{-Cu}(\text{I})$ en los que el centro de $\text{Au}(\text{I})$ se coordina siempre a los átomos de fósforo del ligando y, en el caso del complejo de Au-Ag , caracterizado mediante difracción de rayos X, se observa una interacción metalofílica $\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Ag}(\text{I})$. Se han llevado a cabo cálculos *ab initio* a niveles Hartree-Fock (HF) y Møller-Plesset de 2º orden (MP2) sobre modelos simplificados de los derivados de Au-Ag y Au-Cu como $[\text{AuM}(\text{PH}_2\text{PCH}_2\text{SH})_2]^{2+}$ (intercambiando los anillos aromáticos por átomos de H. Ver **Figura 1, izda** para el modelo de Au-Ag).¹³

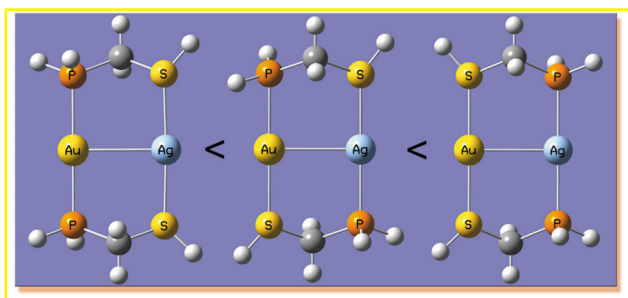
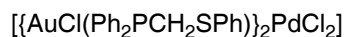


Figura 1. Modelos teóricos $[\text{AuAg}(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2]^{2+}$ con distintos isómeros: cabeza-cabeza con enlaces Au-P (izquierda); cabeza-cola (centro) y cabeza-cabeza con enlaces Ag-P (derecha). El isómero cabeza-cabeza con enlaces Au-P (izquierda) es el más estable energéticamente, siendo además el obtenido experimentalmente en el complejo $[\text{AuAg}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

Los resultados de los cálculos *ab initio* muestran interesantes conclusiones: en primer lugar se estudian diversas disposiciones de los ligandos para todos los modelos como son cabeza-cabeza, con los dos átomos de fósforo unidos a $\text{Au}(\text{I})$, cabeza-cola, **Figura 1, izda** con los ligandos coordinados de manera opuesta formando unidades P-Au-S y P-M-S (**Figura 1, centro**), y cabeza-cabeza con los átomos de fósforo unidos al heterometal (**Figura 1, dcha**). En este estudio se observa que tanto para el compuesto de Au-Ag como para el de Au-Cu el isómero más estable es cabeza-cabeza, con los dos átomos de fósforo unidos a $\text{Au}(\text{I})$ al igual que en la estructura caracterizada experimentalmente. Además, a nivel MP2 se reproduce la atracción metalofílica con un valor comparable en el caso del derivado de Au-Ag (3.06 Å teórico vs 2.93 Å experimental). Como conclusión se puede establecer que la presencia de un solo átomo de oro es suficiente para inducir atracción metalofílica en sus congéneres $\text{Ag}(\text{I})$ y $\text{Cu}(\text{I})$ y que este efecto puede ser modulado en función del ligando unido a oro(I) (P- o S-dador).

b) Interacción $\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Pd}(\text{II})$ ($d^{10}\cdots d^8$) en el complejo



Aunque formalmente los iones d^8 no poseen una configuración electrónica de capa cerrada el amplio desdoblamiento del campo ligando los hace, de alguna manera, comportarse como tal. En este sentido, el complejo $[\{\text{AuCl}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SPh})\}_2\text{PdCl}_2]$ muestra la primera interacción $\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Pd}(\text{II})$ descrita en la bibliografía.¹⁴ Consiste en unidades $\text{Cl-Au-PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ que se unen a una unidad "PdCl₂" a través de los grupos tioéter en conformación *trans*. Una de las unidades Cl-Au- fosfina es la que mantiene una interacción $\text{Au}\cdots\text{Pd}$ proponiéndose, así, el estudio *ab initio* del modelo teórico $[\text{AuPdCl}_3(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{SH})(\text{SH}_2)]$ (**Figura 2, izda**). Comparando los resultados teóricos con los descritos experimentalmente mediante difracción de rayos X ($\text{Au-Pd} = 3.14$ Å), la distancia Au-Pd calculada a nivel HF es mucho más larga ($\text{Au-Pd} = 3.48$ Å) mientras que a nivel MP2, teniendo en cuenta la correlación electrónica, es incluso más corta que la experimental ($\text{Au-Pd} = 2.92$ Å). Por tanto, la atracción metalofílica está presente cuando la correlación electrónica (dispersión) se incluye en el nivel de cálculo. El hecho de que la distancia teórica sea incluso más corta que la experimental se debe a que MP2 exagera ligeramente la atracción metalofílica y que en este tipo de modelo con ligandos puente no se puede corregir el error producido por la superposición de conjuntos de base (BSSE). Por otro lado se han llevado a cabo cálculos teóricos del tipo Local-MP2 sobre un modelo simplificado que muestra una interacción $\text{Au}\cdots\text{Pd}$ no soportada $\text{H}_2\text{Pd}(\text{PH}_3)_2\cdots\text{HAuPH}_3$ (**Figura 2, dcha**).

Estos cálculos son análogos a MP2 pero se llevan a cabo utilizando orbitales ocupados localizados y orbitales virtuales locales no ortogonales. Esta metodología permite, mediante el cálculo de excitaciones dobles entre dominios orbitales, la descomposición de la energía de interacción (correlación) en componentes: transferencia de carga entre metales (efectos iónicos) y dispersión. Como resultado se obtiene una atracción metalofílica $\text{Au}\cdots\text{Pd}$ a nivel LMP2 (3.04 Å) que muestra una energía de interacción de 35 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ que es un valor típico de atracción metalofílica. La descomposición de la correlación electrónica en componentes muestra que las fuerzas dispersivas son la contribución más importante a la interacción Au-Pd mientras que las transferencias de carga $\text{Au} \rightarrow \text{Pd}$ y $\text{Pd} \rightarrow \text{Au}$ si bien

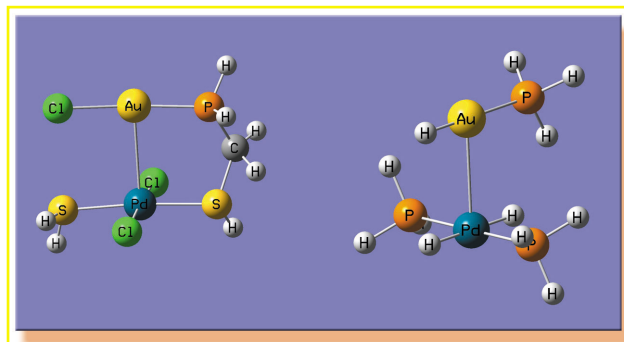


Figura 2. Modelos teóricos para el estudio de la interacción $\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Pd}(\text{II})$.

existen y entre ellas son comparables energéticamente son aproximadamente un tercio de la energía de interacción total.

c) Interacción no soportada $\text{Au(I)} \cdots \text{Tl(I)}$ ($d^{10} \cdots s^2$) en el derivado $[\text{Tl}(\text{OPPh}_3)_2][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$

Existen una serie de derivados de gran interés en la química de las interacciones metalofílicas del tipo $\text{Au(I)} \cdots \text{M}$ y son los complejos organometálicos contruidos a través de interacciones del tipo ácido base entre bases de Lewis $[\text{AuR}_2]^-$ (R = ligando perhalofenilo) y una sal ácida de Lewis como puede ser TlPF_6 . Las reacciones de este tipo de derivados conducen a especies, generalmente poliméricas, que presentan interacciones $\text{Au} \cdots \text{M}$ no soportadas por puentes. Este es el caso del derivado $[\text{Tl}(\text{OPPh}_3)_2][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ que consiste en una cadena polimérica infinita construida únicamente a partir de interacciones $\text{Au(I)} \cdots \text{Tl(I)}$. Estos derivados muestran unas propiedades luminiscentes fascinantes (ver apartado 4) y muestran un tipo de interacciones metalofílicas poco exploradas teóricamente. En ese sentido se han llevado a cabo cálculos teóricos ab initio sobre un modelo simplificado de esta molécula como es $[\text{Tl}(\text{OPH}_3)_2][\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (**Figura 3**) con simetría C_{2v} .¹⁵

Los métodos empleados son HF quasirelativistas (HF-QR) y no relativistas (HF-NR), por un lado, y MP2 quasirelativistas (MP2-QR) y MP2 no relativistas (MP2-NR) por otro. Con estos cálculos se puede estudiar la interacción Au-Tl en sus componentes: la componente iónica de la interacción y, por tanto la componente de van der Waals debida a la correlación electrónica se puede obtener al comparar los cálculos HF-QR frente a los MP2-QR; los efectos relativistas se pueden cuantificar al comparar los cálculos MP2-NR frente a los MP2-QR. Los resultados muestran que las distancias calculadas aparecen en un rango similar a las experimentales (3.03 - 3.08 Å). La distancia teórica obtenida a nivel HF-QR (3.362 Å) es mayor que la obtenida a nivel MP2-QR (3.028 Å), siendo esta última muy próxima a los valores experimentales. Los valores energéticos de las inter-

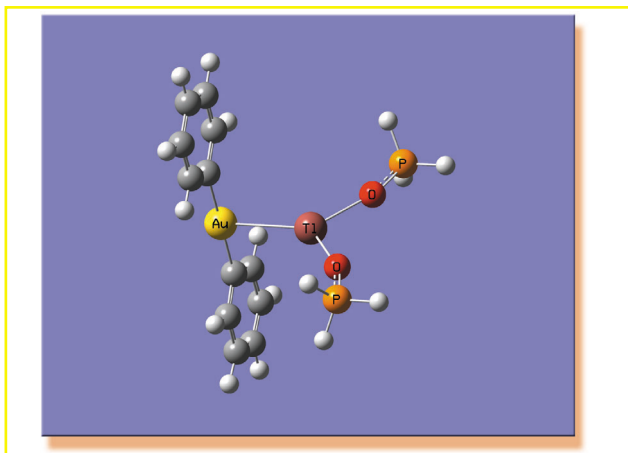


Figura 3. Modelo teórico para el estudio ab initio de la interacción $\text{Au(I)} \cdots \text{Tl(I)}$.

acciones Au-Tl calculadas a nivel HF-QR (-227.38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y MP2-QR (-275.70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) aparecen en el intervalo de las interacciones electrostáticas. Sin embargo, la diferencia entre HF y MP2 es de 57 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ que es del mismo orden de magnitud que las interacciones de van der Waals de tipo dispersivo con transferencia de carga. La ausencia de efectos relativistas a nivel MP2-NR se refleja en una disminución de la energía de interacción en un 21% (-216.98 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y un aumento de la distancia Au-Tl hasta 3.131 Å. Lo que pone de manifiesto la importancia de considerar estos efectos en los cálculos teóricos.

En conclusión, los cálculos MP2-QR reproducen los resultados experimentales de manera fiable. La energía de interacción a ese nivel consiste en un 80% de interacción iónica y un 20% de interacciones de tipo van der Waals, asumiendo que la interacción electrostática es responsable del comportamiento atractivo a nivel HF-QR y que la estabilización adicional obtenida a nivel MP2-QR se debe a la introducción de efectos de correlación de tipo dispersivo y contribuciones de transferencia de carga.

d) Interacción no soportada $\text{Au(I)} \cdots \text{Ag(I)}$ ($d^{10} \cdots d^{10}$) en el compuesto $[\text{Ag}(\text{Py})_3][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot\text{Py}$ (Py = piridina).

El estudio mediante difracción de rayos X de este compuesto muestra una estructura que consiste en una unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ que interacciona con un centro de Ag(I) de una unidad $[\text{Ag}(\text{Py})_3]^+$ apareciendo, además, una molécula de piridina libre paralela a uno de los anillos de C_6F_5 (ver **Figura 4**). La resolución de la estructura no pudo llevarse a cabo de manera completa debido a la existencia de desorden en el átomo de Ag entre dos posiciones (50% cada una). Teóricamente se han llevado a cabo cálculos ab initio, a niveles Hartree-Fock (HF) y Local-MP2 (LMP2), sobre tres modelos teóricos como son $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2] \cdots \text{Py}$ (**1**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2] \cdots [\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]$ (**2**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{Ag}(\text{Py})_3]$ (**3**).¹⁶

Los resultados para el modelo **1** muestran que a nivel HF la interacción $\text{C}_6\text{F}_5 \cdots \text{Piridina}$ es repulsiva, mientras que a nivel LMP2 es atractiva con una distancia entre centroides de 3.46 Å en el equilibrio (la distancia típica de interacción de interacción π entre anillos es aproximadamente 3.50 Å) y una estabilización de 36 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ cuando se tienen en cuenta los efectos de correlación. Para el modelo **2** se observa una estabilización a nivel HF de -160 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 3.123 Å de distancia $\text{Au} \cdots \text{Ag}$ de equilibrio, mientras que a nivel LMP2 se observa una estabilización de -234 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una distancia $\text{Au} \cdots \text{Ag}$ en el equilibrio de 2.843 Å. En este caso se obtiene que la interacción electrostática es responsable del comportamiento atractivo observado a nivel HF mientras que la estabilización adicional observada a nivel LMP2 se debe a la introducción de efectos de correlación de tipo dispersivo. El modelo **3** produce resultados similares al **2** salvo que en el **3** aparece otra interacción del tipo $\text{C}_6\text{F}_5 \cdots \text{Piridina}$ (en este caso el ligando piridina está

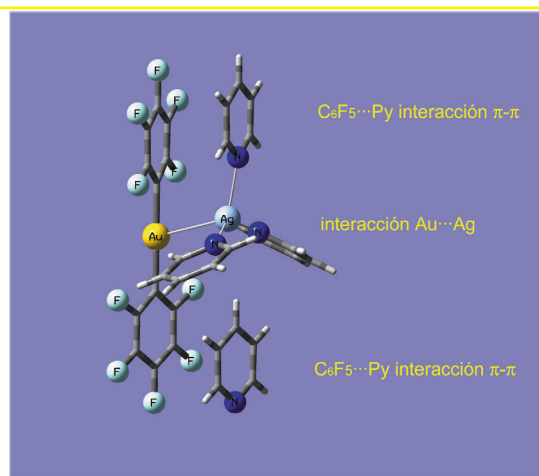


Figura 4. Modelo teórico para el estudio de la interacción Au(I)⋯Ag(I). Las interacciones que estabilizan la molécula en su forma de cadena lineal polimérica son dos interacciones π $C_6F_5 \cdots$ Piridina y una interacción metalofílica Au(I)⋯Ag(I).

coordinado al centro de Ag(I)). En este caso la energía de estabilización a nivel HF es de $-143 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que a nivel LMP2 es de $-239 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (en este caso la interacción $C_6F_5 \cdots$ Piridina introduce repulsión iónica por un lado y atracción dispersiva por otro). Finalmente, mediante los cálculos LMP2 obtenemos una partición de la energía de correlación que muestra que la contribución más importante a la correlación son los efectos normales de dispersión (van der Waals). Las contribuciones por transferencia de carga son aproximadamente un tercio en importancia y más favorecidas de Au a Ag que al revés, como cabría esperar.

4. ESTUDIOS DFT DE DERIVADOS HETEROPOLINUCLEARES CON INTERACCIONES Au ⋯ M.

a) Cálculos DFT y TD-DFT de compuestos organometálicos poliméricos del tipo $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4L_2]_n$ (L = ligando neutro).

Experimentalmente se ha observado que los complejos del tipo $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4L_2]_n$ (L = ligando neutro) son luminiscentes en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. Esta luminiscencia se debe fundamentalmente a la presencia de interacciones Au⋯Au, no soportadas por puentes, en este tipo de estructuras. Éstas se organizan en cadenas poliméricas infinitas formadas por unidades del tipo Au_2Ag_2 que se unen entre sí a través de interacciones entre los átomos de oro (ver **Figura 5**), no obstante, el tipo de ligandos unidos a los centros metálicos así como el propio heterometal Ag también juegan un papel importante en las propiedades ópticas.

Un fenómeno muy interesante es que disoluciones diluidas de estos derivados en disolventes dadores (por ejemplo acetona) conllevan una pérdida de la luminiscencia observada en estado sólido, debida a la ruptura de las interacciones Au⋯Au. Sin embargo, un aumento de la concentración da lugar a un proceso de oligome-

rización de unidades Au_2Ag_2 en disolución observándose una emisión luminiscente que decrece en energía conforme aumenta la concentración. La interpretación de este hecho se basa en un aumento de la longitud de la cadena polimérica, lo que provoca un descenso en la diferencia de energía HOMO-LUMO, y por tanto en la energía de emisión.

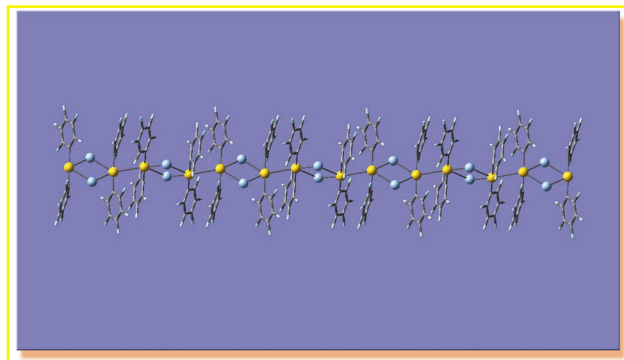


Figura 5. Estructura polimérica del complejo $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OCMe_2)_2]_n$. Los ligandos acetona unidos a Ag(I) están omitidos.

Los cálculos teóricos DFT y TD-DFT permiten estudiar, por un lado, la estructura electrónica de dos modelos teóricos formados por una o dos unidades tetranucleares $[Au_2Ag_2Ph_4]_2$ (ver **Figura 6**) que son una aproximación a la situación en disolución a baja concentración, donde se suponen las unidades aisladas, y en estado sólido, donde se produce la agregación de éstas, respectivamente.¹⁷ Por otro lado, se han podido calcular los espectros teóricos de absorción de estos modelos a través de los cálculos TD-DFT y compararlos con los resultados experimentales, observándose un acuerdo muy bueno en ambos modelos. Así, los cálculos TD-DFT muestran que el modelo $[Au_2Ag_2Ph_4]_2$ y, por tanto, el compuesto en disolución diluida, muestra una luminiscencia que procede de estados excitados localizados en los orbitales π de los anillos pentafluorofenilo, mientras que en estado sólido, a través del cálculo sobre el modelo $[Au_2Ag_2Ph_4]_2$ se observa que la luminiscencia procede en gran medida de la presencia de interacciones Au⋯Au (estado excitados $(d\sigma^*)^1(p\sigma)^1$ o $(d\delta^*)^1(p\sigma)^1$).

b) Cálculos DFT y TD-DFT de compuestos organometálicos poliméricos que presentan interacciones del tipo Au(I)⋯Ti(I).

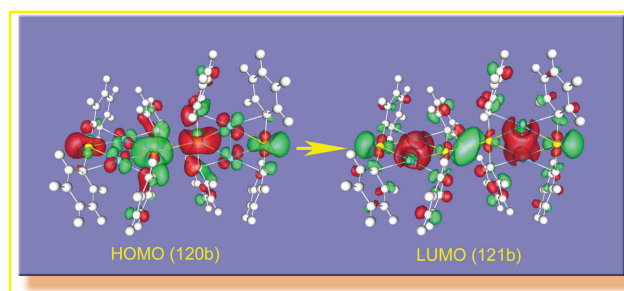


Figura 6. Orbitales involucrados en la transición responsable de la emisión en el compuesto $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OCMe_2)_2]_n$.

En este caso se ha llevado a cabo un estudio DFT y TD-DFT sobre varios modelos teóricos que presentan interacciones $\text{Au(I)} \cdots \text{Tl(I)}$ en estado sólido.¹³ Además, se ha podido estudiar teóricamente el fenómeno de la excitación selectiva en este tipo de complejos y la dependencia de la luminiscencia del entorno de coordinación de los centros de Tl(I) . Así, los complejos del tipo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]_2[\text{Ti}(\text{OPPh}_3)(\text{L})][\text{Ti}(\text{OPPh}_3)]$ ($\text{L} = \text{THF}$ (**1**), acetona (**2**)) consisten en cadenas poliméricas infinitas en las que aparecen átomos de Au(I) y Tl(I) de forma alternada manteniendo interacciones a distancias cortas. Las unidades asimétricas de estos complejos son del tipo $\text{AuR}_2\text{-Ti}(\text{OPPh}_3)(\text{L})\text{-AuR}_2\text{-Ti}(\text{OPPh}_3)$, en las que los centros de Tl(I) aparecen en diferentes entornos como son (teniendo en cuenta el par solitario de electrones estereoquímicamente activo del centro de talio) tetraédrico distorsionado y bipirámide trigonal distorsionado. La medida de las propiedades fotoluminiscentes en estado sólido muestran que éstas se deben a la presencia de interacciones $\text{Au} \cdots \text{Tl}$ ya que en disolución éstas desaparecen, lo que se atribuye a la ruptura por disociación de las mismas. La medida de la luminiscencia a baja temperatura muestra un comportamiento de excitación selectiva que da lugar a diferentes emisiones en función de la energía de excitación. Con los datos disponibles experimentalmente se podría proponer como hipótesis que la luminiscencia en estos compuestos proviene de la existencia de interacciones $\text{Au} \cdots \text{Tl}$ y que podría estar influenciada por el entorno geométrico alrededor de los centros de Tl(I) . Efectivamente, los cálculos DFT y TD-DFT parecen estar de acuerdo con esta hipótesis. Un análisis detallado de las interacciones $\text{Au(I)} \cdots \text{Tl(I)}$ (pseudotetraédrico) y $\text{Au(I)} \cdots \text{Tl(I)}$ (pseudobipirámide trigonal) da lugar a unas serie de excitaciones teóricas separadas en dos grupos que coinciden con una razonable aproximación con las obtenidas experimentalmente. Así, las excitaciones de

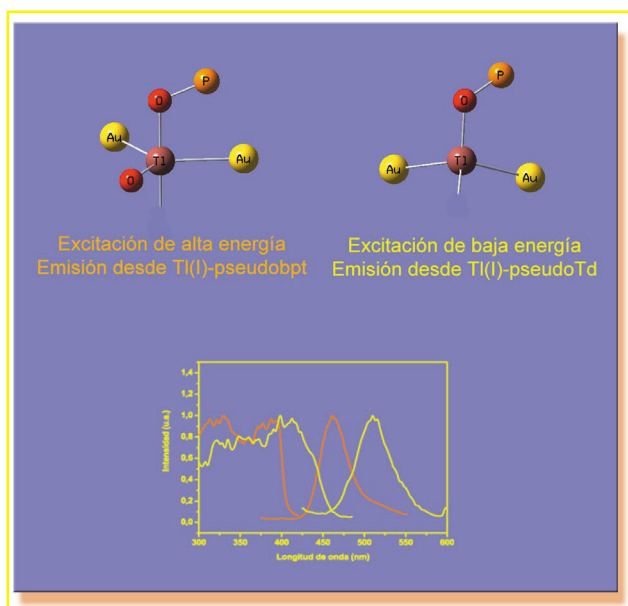


Figura 7. Entornos de coordinación alrededor de los centros de Tl(I) : pseudobipirámide trigonal (izquierda) y pseudotetraédrico (derecha). Excitación selectiva en función del entorno geométrico alrededor de los centros de Tl(I) .

menor energía se podrían asignar a las interacciones $\text{Au(I)} \cdots \text{Tl(I)}$ (pseudotetraédrico) mientras que las de alta energía se pueden asignar a las interacciones $\text{Au(I)} \cdots \text{Tl(I)}$ (pseudobipirámide trigonal) (**Figura 7**).

De esta forma, se puede concluir que las excitaciones responsables del comportamiento óptico muestran un carácter de transferencia de carga del tipo $\text{AuR}_2^- \rightarrow \text{Tl}$ en las que los centros de talio actúan como emisores y, cuyas energías dependen considerablemente del entorno de coordinación alrededor de Tl(I) .

c) Cálculos DFT y TD-DFT sobre una molécula discreta con disposición metálica de tipo mariposa $[\text{Au}_2\text{Tl}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$.

Este derivado presenta interesantes propiedades ópticas ya que no sólo es luminiscente en estado sólido sino que también lo es en disolución. La estructura de este complejo consiste en una unidad tetranuclear en la que dos centros de Au(I) y dos centros de Tl(I) se disponen formando un cluster de tipo mariposa únicamente soportado por interacciones metalofílicas de tipo $\text{Au} \cdots \text{Tl}$ y $\text{Tl} \cdots \text{Tl}$. Los cálculos DFT y TD-DFT sobre un modelo simplificado de este derivado, $[\text{Au}_2\text{Tl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, muestran resultados muy interesantes⁸ como que el espectro de excitación teórico sea comparable energéticamente con el obtenido experimentalmente. Además, las excitaciones más intensas tienen lugar entre orbitales de partida fundamentalmente centrados en las unidades $[\text{AuR}_2]^-$ (por ejemplo orbital 100a) y orbitales de llegada fundamentalmente centrados en los centros de Tl(I) (por ejemplo orbital 108a), desde los que se produce la emisión (**Figura 8**).

Estos resultados parecen indicar, por tanto, que la unidad dinuclear $\text{Tl(I)} \cdots \text{Tl(I)}$ presente en estado sólido podría ser la responsable de la luminiscencia, tanto en estado sólido como en disolución perturbada en este caso por la presencia de moléculas de disolvente con capacidad dadora tal y como se observa experimentalmente.

d) Cálculos DFT y TD-DFT sobre la cadena polimérica lineal $\{[\text{AuTi}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]_n\}$.

Experimentalmente el complejo $\{[\text{AuTi}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]_n\}$ mues-

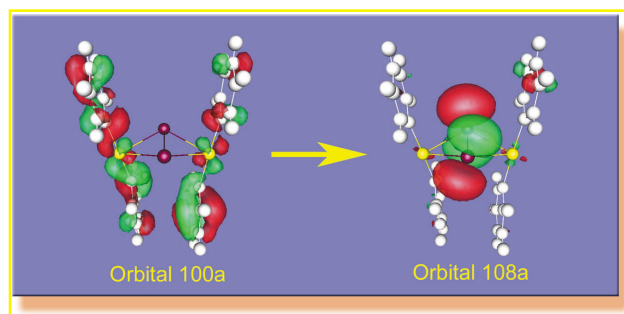


Figura 8. Ejemplo de orbitales involucrados en una de las transiciones responsables de la luminiscencia del complejo $[\text{Au}_2\text{Tl}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4] \cdot (\text{OCMe}_2)$.

tra un comportamiento fotofísico muy interesante y, además, se comporta como un sensor vapocrómico ya que es capaz de captar, mediante coordinación a los centros insaturados de Tl(I), moléculas orgánicas de pequeño tamaño con propiedades dadoras y en fase vapor dando lugar a apreciables cambios en la coloración del material y en sus propiedades luminiscentes. Estas interesantes propiedades condujeron a la realización de un estudio teórico DFT y TD-DFT sobre un modelo tetranuclear $\{[AuTl(C_6Cl_5)_2]\}_4$ con simetría C_2 del complejo polimérico lineal $\{[AuTl(C_6Cl_5)_2]\}_n$.¹⁸ Los cálculos DFT muestran que los primeros orbitales ocupados de mayor energía (HOMO e inferiores) están mayoritariamente localizados en las unidades $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ aunque algunos de estos orbitales presentan alguna contribución de los centros de Tl(I). Los primeros orbitales vacíos de menor energía (LUMO y superiores) aparecen centrados en los centros metálicos con una mayor contribución de los átomos de Tl(I). Por su parte, los cálculos TD-DFT nos permiten calcular las excitaciones que reproducen el espectro de excitación experimental.

La concordancia entre los valores teóricos y experimentales es muy buena (ver **figura 9**) y, además, las excitaciones más importantes por su mayor intensidad (ver **Figura 10**) se producen entre orbitales de partida centrados mayoritariamente en unidades $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$, llegando a orbitales con una contribución mayoritaria de los centros de Tl(I), que actuarían como fluoróforos. Una observación más detallada de la forma de los orbitales implicados en las transiciones indican la posi-

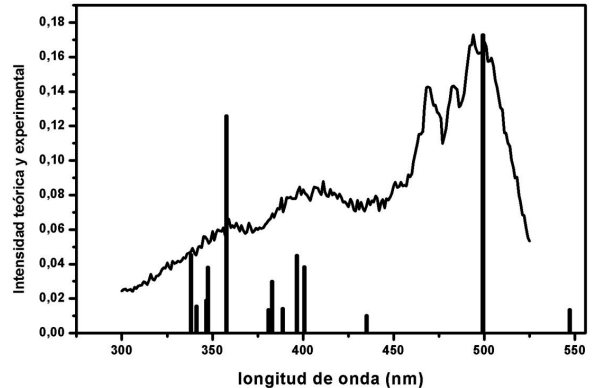


Figura 9. Comparación entre el espectro de excitación experimental y teórico del complejo $[Au_2Tl_2(C_6Cl_5)_4]_n$.

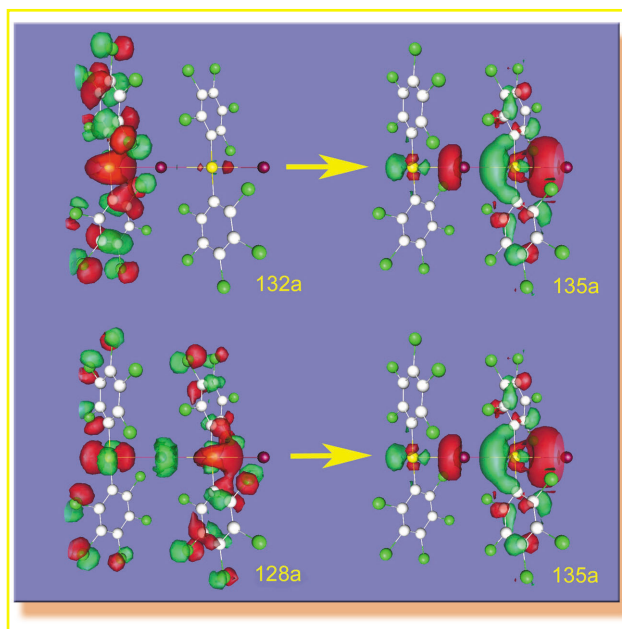


Figura 10. Orbitales de partida (128a y 132a) y orbital de llegada (135a) responsables del comportamiento luminiscente del complejo $[Au_2Tl_2(C_6Cl_5)_4]_n$.

bilidad de una transferencia electrónica entre los distintos metales de la cadena polimérica. Este hecho estaría de acuerdo con un estado excitado deslocalizado de alguna manera a lo largo de la cadena polimérica.

5. CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS

Como se puede observar en los distintos cálculos teóricos realizados sobre compuestos heterometálicos que presentan interacciones $Au \cdots M$ se puede obtener una gran cantidad de información acerca de la naturaleza de los distintos tipos de interacciones $Au \cdots M$ así como acerca de las propiedades fotofísicas que éstas llevan asociadas y se muestran, por tanto, como una potente herramienta en el estudio general de las interacciones metalofílicas $M-M'$ y sus aplicaciones.

El empleo de estos tipos de cálculos teóricos nos permitirá ahondar en las características y propiedades que presenten las interacciones $Au \cdots M$ conocidas o cualquier interacción nueva que se observe a nivel experimental o teórico. Las aplicaciones a las que dan lugar cualquiera de estos materiales como sensores, dispositivos electroluminiscentes, etc. necesitan de una base experimental y teórica acerca de sus propiedades que conduzca a su definitiva aplicación.

REFERENCIAS :

- [1] a) Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597. b) Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 4412.
 [2] Schmidbaur, H.; Graf, W.; Müller, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 417.
 [3] Bardají, M.; Laguna, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3069.

- [4] Fernández, E.J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J.M. *Gold Bull.* **2001**, 34, 14.

- [5] a) Patente Española P200001391. b) Fernández, E.J.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Olmos, E.; Pérez, J.; Laguna, A.; Mohamed, A.A.; Fackler, J.P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2022.

REFERENCIAS :

[6] Casida, M.E. in *Time-Dependent Density Functional Theory of Molecular Systems: Theory, Computational Methods and Functionals*. (J. Seminario, Ed), Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 4, Elsevier Science B.V., 1996.

[7] Codina, A.; Fernández, E.J.; Jones, P.G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Pérez, J.; Rodríguez, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6781.

[8] Fernández, E.J.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Pérez, J.; Laguna, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5942.

[9] Fernández, E.J.; Jones, P.G.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Pérez, J. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1056.

[10] a) Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563. b) Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573.

[11] Boys, S.F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.

[12] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W.

Chem. Rev. **2003**, *103*, 1793.

[13] Fernández, E.J.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Rodríguez, M.A.; Crespo, O.; Gimeno, M.C.; Laguna, A.; Jones, P.G. *Chem. Eur J.* **2000**, *6*, 636.

[14] Crespo, O.; Laguna, A.; Fernández, E.J.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Jones, P.G.; Teichert, M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Schütz, M.; Werner, H.-J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4786.

[15] Fernández, E.J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Mendizabal, F.; Monge, M.; Olmos, M.E.; Pérez, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 456.

[16] Fernández, E.J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Runeberg, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 750.

[17] Fernández, E.J.; Gimeno, M.C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Sundholm, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7287.

[18] Fernández, E.J.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Monge, M.; Montiel, M.; Laguna, A.; Mendizabal, F.; Mohamed, A.A.; Fackler, J.P., Jr. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3573.

Congresos



QUANTUM ATOMIC & MOLECULAR TUNNELING IN SOLIDS AND OTHER CONDENSED PHASES
JULY 27-31 2005 | SANTIAGO DE COMPOSTELA, SPAIN

CONTACT DETAILS

For questions about registration and accommodation please send an email to:


incoming@atlanticocongresos.com

For other questions related to the conference please send an email to qamts05@usc.es

LOCAL ORGANIZERS

Miguel Angel Ríos Fernandez, Chairman
Antonio Fernández Ramos, Secretary
Saulo Vázquez Rodríguez
Emilio Martínez Núñez
Flor Rodríguez Prieto

<http://www.usc.es/gdsrq>



MAF 9

9th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence

SPECTROSCOPY, IMAGING AND PROBES

**LISBON - PORTUGAL
SEPTEMBER 4-7, 2005**

**Pavilhão Atlântico
Parque das Nações**