

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“EFECTOS AUREOFÍLICOS EN COMPUESTOS
DE COORDINACIÓN”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

PRESENTA

M. en C. JESÚS MUÑIZ SORIA



TUTOR PRINCIPAL: DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS

México, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi esposa..... Por creer en mí y brindarme su apoyo incondicional e infinito amor; por ser la razón por la que este proyecto de vida ha tomado forma. Continúa siendo mi fuente de inspiración.

A mis papás..... Su esfuerzo y dedicación han permitido que llegue hasta este lugar. Su guía y amor estarán siempre en mi corazón.

A mis hermanos.....Por compartir juntos triunfos y derrotas que nos han hecho más fuertes, y por ofrecerme una vida más feliz.

A mi asesor, el Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas por la dirección de este trabajo y por introducirme al apasionante mundo de la química teórica del oro.

A mi comité tutorial, los Drs. Roberto Salcedo Pintos y Miguel Castro Martínez por su continuo apoyo en la dirección de esta tesis.

A la Dra. Ana Martínez Vázquez, por las discusiones sostenidas para la elaboración de este trabajo y sus invaluable consejos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada para la realización de este trabajo. El apoyo se encuentra con el número de becario 180250.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado, DGEP - UNAM por la beca complementaria otorgada

Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado, PAEP - UNAM, por los apoyos brindados a lo largo de este proyecto.

A la Dirección General de Apoyo al Personal Académico, DGAPA-UNAM, con el proyecto PAPIIT - IN107807.

Al Programa de Investigación Multidisciplinaria de Proyectos Universitarios de Liderazgo y Superación Académica (IMPULSA), con el proyecto "Nanocatalizadores para el mejoramiento del Medio Ambiente".

A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico, DGSCA - UNAM, por el tiempo de cómputo brindado.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT, por el tiempo de cómputo brindado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo técnico otorgado durante la realización de este trabajo.

A mis sinodales; los Drs. Alipio Calles, Laura Gasque, Ilya Kaplan e Ignacio Garzón, quienes amablemente participaron en la revisión de esta tesis.

1	Introducción	1
2	Capítulo 1. La Interacción Aureofílica	4
	1 Antecedentes	6
	1.2 La naturaleza dispersiva de la aureofilicidad	6
	1.3 Límite de los métodos utilizados para estudiar la interacción aureofílica	7
	1.4 Aureofilicidad en sólidos	7
	1.5 Papel de los efectos relativistas	7
	1.6 Correlación de los efectos aureofílicos con los ligantes duros y blandos enlazados al Au en compuestos con interacción aureofílica	8
	1.7 Cambios en el arreglo geométrico debido a las interacciones aureofílicas	8
	1.8 Complejos con un átomo en el centro geométrico	8
	1.9 Estudios de aureofilicidad usando EHT	8
	1.10 Interacciones Cation-Cation y Anion-Anion	9
	1.11 Estudios teóricos en compuestos con estados de oxidación III	9
	1.12 Interacciones de capa cerrada entre el Au y otros metales de transición	9
	1.13 Combinación de la interacción aureofílica con otros tipos de enlace	10
	1.14 Propiedades ópticas y fotoquímica en compuestos con interacción aureofílica	11

3	Capítulo 2. Fundamentos teóricos	13
	2.1 La atracción aureofílica como un efecto de correlación electrónica	13
	2.2 Expresiones que cuantifican el alcance de los efectos aureofílicos	16
	2.3 Fundamentos teóricos de la fotoquímica	18
	2.3.1 La Regla Dorada para transiciones entre estados	20
	2.3.2 Reglas de Selección	22
 4	 Capítulo 3. Compuestos bajo estudio	 24
	3.1 Complejo dinuclear $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]$ 1	25
	3.2 Complejo dinuclear $[\text{Au}_2(\text{dmpm})(i-\text{mnt})]$ 2	27
	3.3 Complejo dinuclear $[\text{Au}_2(\mu\text{-Me-TU})(\mu\text{-dppm})]$ 3	29
	3.4 Complejo con valencias mixtas $[\text{Au}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SePh})_2(\mu\text{-dppf})]$ 4	31
	3.5 Complejo dinuclear $[\text{Au}_2(\mu\text{-G})(\mu\text{-dmpe})] (\text{KBr})0.75 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5	32
	3.6 Compuestos trinucleares con metales mezclados $[\text{Au}(\text{carb})_2\text{-Ag}(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]$ (6) y $[\text{Au}(\text{TRbz})\text{-Ag}_2(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]$ (7)	34
	3.7 Complejo en forma de sándwich $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$ (8)	36
 5	 Capítulo 4. Métodos Computacionales	 38
	4.1. Antecedentes respecto a las bases utilizadas	38
	4.2. Métodos Computacionales	39

	4.2.1 Detalles computacionales sobre los funcionales de la densidad locales y el método ZORA	40
6	Capítulo 5. Estudio teórico de complejos de Au con interacciones aureofílicas	42
	5.1 Estudio Teórico del compuesto dinuclear [AuS₂PPh(OCH₂CH = CH₂)₂ (1)	43
	5.2 Estudio Teórico del complejo [Au₂(dmpm)(i – mnt)] (2)	57
	5.3 Estudio Teórico del complejo [Au₂(μ-Me-TU) (μ-dppm)] (3)	68
	5.4 Estudio Teórico del complejo [Au₄(C₆F₅)₆(μ-SePh)₂(μ-dppf)] (4)	78
	5.5 Estudio teórico del complejo [Au₂(μ-G)(μ-dmpe)] (5)	82
	5.6 Estudio teórico de los compuestos trinucleares [Au(carb)₂-Ag(μ-3,5-Ph₂pz)]₂ (6) y [Au(TRbz)-Ag₂(μ-3,5-Ph₂pz)₂] (7)	89
	5.7 Estudio teórico del compuesto [Au₃Cl₃Tr₂]²⁺ (8)	101
7	Conclusiones	114
8	Referencias	119
9	Apéndice 1. Métodos teóricos	127
	A1.1 Metodología	127
	A1.1.1 Método de Funcionales de la Densidad (DFT)	127

A1.1.1.1 Método de Kohn-Sham	129
A1.1.1.2 Funcionales usados en el presente estudio teórico	130
1. Funcional B3LYP	130
2. Funcional Xα	131
3. Funcional de Vosko Wilk Nusair (VWN)	131
4. Potencial de intercambio de gradiente corregido (GGA); Funcional de Becke (B) de 1988	132
5. Potencial de correlación de Perdew de gradiente corregido no-local	132
6. Funcional MPW1B95	133
A1.1.2 Teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden (MP2)	133
A1.1.2.1 Interacciones dispersivas	135
A1.1.3 Método de Interacción de configuraciones (CIS)	136
A1.1.4 Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT)	137
A1.1.5 Método NBO	140
A1.1.6 Método CDA	141
A1.1.7 Método HOMA	142
A1.1.8 Método NICS	142

	A1.1.9 Error de Superposición de Bases	143
10	Apéndice 2. Coordenadas cartesianas de las geometrías en el estado base de los complejos bajo estudio	145
	1. Complejo [AuS₂PPh(OCH₂CH = CH₂)₂] (1)	145
	2. Complejo [Au₂(dmpm)(i – mnt)] (2)	146
	3. Complejo [Au₂(μ-Me-TU) (μ-dppm)] (3)	147
	4. Complejo [Au₄(C₆F₅)₆(μ-SePh)₂(μ-dppf)] (4)	148
	5. Complejo [Au₂(μ-G)(μ-dmpe)] (5)	151
	6.1 Complejo [Au(carb)₂-Ag(μ-3,5-Ph₂pz)]₂ (6)	152
	6.2 Complejo [Au(TRbz)-Ag₂(μ-3,5-Ph₂pz)₂]₂ (7)	153
	7. Complejo [Au₃Cl₃Tr₂]²⁺ (8)	154
11	Apéndice 3. Glosario de acrónimos usados en el presente trabajo	155
12	Apéndice 4. Artículos publicados	156

INTRODUCCION

Introducción

Los efectos relativistas en la química se pueden atribuir a las altas velocidades de todos los electrones que se mueven cerca de un núcleo pesado; lo anterior llevará como consecuencia un incremento en la masa dando lugar a una estabilización energética y una contracción radial[1]; para los orbitales s y p, éste es el efecto principal. La contracción de esos orbitales da como consecuencia mayor apantallamiento y una atracción nuclear más débil, resultando en una desestabilización y expansión en los orbitales d y f. Estos efectos se pueden describir por la ecuación de Dirac o alguna aproximación a ésta.

Los efectos relativistas explican muchas de las diferencias y algunas de las similitudes entre los elementos del quinto y sexto periodo: El caso más conocido es la diferencia entre el oro y la plata, atribuida a efectos relativistas. Si la relatividad está ausente, la consecuencia es una situación donde las energías no relativistas (NR) de los orbitales 5d y 6s del Au son similares a las energías orbitales 4d y 5s de la plata, mientras que las energías orbitales considerando efectos relativistas, no lo son[2]. Los efectos relativistas en las propiedades de los electrones de valencia incrementan si nos movemos hacia abajo en una columna en la tabla periódica como Z^2 , donde Z es la carga nuclear total, además de que se hacen de magnitud comparable con varios efectos en la estructura de capas en el sexto periodo (Z=55-86).

De esta forma, la diferencia de energía orbital puede ser atribuida a relatividad. Entre los metales de acuñar (Cu, Ag y Au), solo la plata es “normal”, ya que el oro es anómalo debido a los efectos relativistas y por su parte, el cobre es anómalo debido a que no tiene nodos y por tanto tiene una capa d muy compacta, con una repulsión fuerte electrón-electrón.

Por otra parte, existe una contracción relativista en las longitudes de enlace, que se correlaciona con Z^2 [3]. Esta contracción es lo suficientemente fuerte para reducir las longitudes en enlaces sencillos Au-L (L = ligante) a longitudes similares ó más cortas que las análogas Ag-L, además de que esta contracción hace los enlaces Au-L más fuertes que los de Ag-L. Los efectos relativistas, junto con otros fenómenos electrónicos dan lugar al surgimiento de la aureofilicidad.

La Aureofilicidad es un término que proviene del griego *aurum*, que significa oro y *philos* que significa afinidad, fue introducido en 1989 por H. Schmidbaur [4] y se trata de un interesante fenómeno en la química del oro que ha intrigado tanto a teóricos como a experimentales. La aureofilicidad fue propuesta como una hipótesis en base a un gran número de datos estructurales para diversas clases de compuestos de oro[5]. La aureofilicidad se refiere a una propiedad específica que poseen los compuestos que contienen átomos de oro y consiste en la formación de enlaces débiles por parte de la capa

cerrada d^{10} . Estas interacciones son típicamente identificadas por medio de experimentos de difracción de rayos X, en los cuales la distancia internuclear entre los átomos de oro es menor que la suma de los radios de van der Waals[6], i.e., del orden de 3.05 \AA . Los efectos aureofílicos están asociados con una energía de enlace del orden de $5 - 10 \text{ kcal/mol}$. Esta energía es comparable con la de los enlaces de hidrógeno[7] y tiene consecuencias similares para la química supramolecular de compuestos de oro.

Los contactos intramoleculares $\text{Au}\cdots\text{Au}$ estabilizan a los complejos de oro multinucleares. Tal enlace intramolecular no está asociado con la pérdida de entropía característica de la agregación intermolecular, se ha establecido que los átomos de capa cerrada d^{10} tales como el oro(I) tienen una marcada tendencia a formar dímeros, oligómeros y polímeros, lo cual representa un hecho de gran interés tanto en el campo teórico como en el experimental. La estructura electrónica, así como las propiedades fotofísicas de estos compuestos de capa cerrada ha atraído un gran interés durante años recientes, debido a que las longitudes de enlace oro – oro resultan ser bastante intrigantes y su origen ha sido atribuido a efectos relativistas. Por otra parte, se ha establecido que la aureofilicidad es causada por efectos de correlación electrónica, en particular; la dispersión incluida en éstos.

Estudios de fotoluminiscencia han revelado que la mayoría de los derivados de oro que involucran interacciones débiles oro – oro presentan luminiscencia en la región visible. Es de interés la relación entre la observación del espectro de emisión y la presencia de interacciones de enlace débiles entre átomos de oro adyacentes. Se piensa que estas interacciones, que están presentes en varios complejos dinucleares(e.g. $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$, $\text{dppm}=(\text{difenilfosfino})\text{metano}$), son las responsables de la luminiscencia observada.

De esta manera, se han realizado estudios EXAFS para determinar la distancia oro – oro en el estado sólido, pero no se ha encontrado correlación entre esta distancia y la emisión de energía, y se sugiere que la presencia de la interacción oro – oro en el estado sólido no influye significativamente en los máximos de emisión de energía[8,9]. Por otra parte, se han efectuado diferentes estudios experimentales en los cuales se sugiere que el perfil de emisión es útil para predecir la presencia de cadenas lineales intermoleculares con interacción $\text{Au}\cdots\text{Au}$ en compuestos dinucleares de oro(I) – azufre[10,11].

En este contexto, se ha propuesto que la luminiscencia que despliegan los compuestos con interacciones oro – oro provienen de estados excitados electrónicos en centros metálicos que son modificados por las interacciones metal – metal; i.e., surgen de una transición del tipo MMCCT (*Metal to Metal Centered Charge Transfer*), la cual se refiere a una transferencia de carga centrada en los metales; así, el uso de polifosfinas promueve tanto los contactos oro – oro como las propiedades de luminiscencia. Además, tales transiciones se extienden a las LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) y MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfer*), que son modificadas por la presencia de contactos oro – oro. Estas representan transiciones en las que existe transferencia de carga del ligante del complejo al metal y transferencia de carga del metal al ligante del compuesto, respectivamente[11].

Los compuestos que contienen las interacciones en cuestión son luminiscentes a temperatura ambiente, otros los son a temperaturas bajas tales como 77 K y otros compuestos son luminiscentes a ambas temperaturas, mostrando diferentes características en los espectros de emisión a la temperatura dada. Tales compuestos, presentan dichas propiedades en estado sólido, así como después de ser sometidos a los efectos de un solvente [12] (solvoluminiscencia) y en algunos otros casos las propiedades de luminiscencia sólo están presentes en solvente. Existe una gran número de trabajos experimentales [13] sobre este aspecto en donde existen interacciones aureofílicas, pero sólo un número limitado en cuanto a trabajo teórico se refiere.

Complejos con interacciones Au – Au están presentes en drogas de tratamiento antiartrítico, así como en medicamentos usados en quimioterapia. Por ejemplo, se ha establecido que el oro circula en el torrente sanguíneo enlazado a la cisteína-34 en la proteína de albúmina y de esta forma reacciones de intercambio de tiolato han sido propuestas para considerar el transporte de oro desde el torrente sanguíneo a las articulaciones y órganos a través del cuerpo [13,14]. Otra de las aplicaciones de este tipo de compuestos se centra en las cadenas lineales extendidas en los que la explicación de la formación de los enlaces en estas estructuras aún sigue siendo un reto, tales cadenas tienen un gran potencial como posibles sensores de orgánicos volátiles, tal como lo describen Mann y Eisenberg [11].

El objetivo de este trabajo es estudiar la estructura electrónica de compuestos que presentan interacciones aureofílicas, para de esta forma contribuir al entendimiento de las propiedades de enlace en estas interacciones, así como la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas en las bandas de absorción y emisión observadas en el experimento.

En la primer parte del presente trabajo se analizará de manera general el fenómeno de la interacción aureofílica, además de los mecanismos involucrados en su existencia; en el segundo capítulo se presentan los fundamentos teóricos que se utilizan para el estudio de la estructura electrónica de los compuestos bajo estudio; en el tercer capítulo, se describen las propiedades de los compuestos que se seleccionaron para estudiar la interacción aureofílica, esta serie está formada por estructuras representativas de los diversos tipos de moléculas con interacciones aureofílicas tanto de tipo intramolecular, como de tipo intermolecular, las cuales tienen asociadas propiedades de luminiscencia; en el cuarto capítulo se describen los métodos computacionales utilizados, y en el quinto capítulo se presenta el estudio teórico de la estructura electrónica de la serie de complejos descritos en el capítulo 3. Finalmente, en la última sección se muestran las conclusiones.

Capítulo 1

La Interacción Aureofílica

Capítulo 1

La Interacción Aureofílica

El término interacción aureofílica fue acuñado en relación a la química del oro(I). La configuración electrónica para el oro(I) es de $5d^{10}6s^0$, una configuración de capa cerrada; sin embargo, los estudios de difracción de rayos X demuestran que algunas moléculas de oro(I) están a menudo asociadas en dímeros, trímeros, cadenas ó incluso capas. Cientos de ejemplos pueden ser encontrados en la base de datos cristalográfica de Cambridge.

Los contactos oro-oro aparecen en diferentes configuraciones (ver Fig. I.1) tales como derivados dinucleares no puenteados(**a,b**), monopunteados por uno ó más átomos donadores(**c,d**), doblemente puenteados(**e**), ó en sistemas polinucleares más complicados(**f**). Los átomos negros y blancos simbolizan los ligantes citados en la Fig. I.1. La presencia de estas interacciones es más evidente en complejos no-puenteados de estequiometría $XAuL$, en el que el centro de oro(I) está doblemente coordinado en una configuración lineal y los contactos con el centro de oro de la molécula cercana forman dímeros, trímeros ó cadenas. Distancias de enlace de que van de 2.88 hasta 3.50\AA han sido encontradas, dependiendo de la naturaleza del ligante.

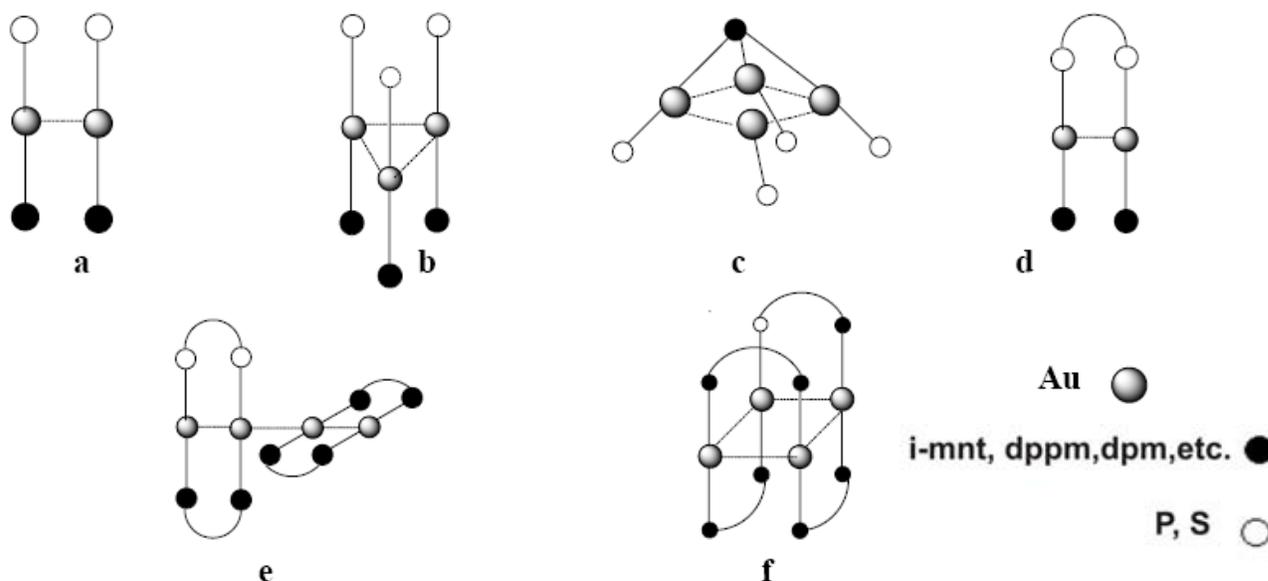


Fig. I.1 Geometrías involucradas en los compuestos que presentan interacción aureofílica

Los derivados más impresionantes se han producido en el caso **c** (ver Fig. I.1), en el que solo existe un puente atómico. Complejos que contienen Cl, O, S, N, P, As, C ó B como puente han sido sintetizados y la atracción aureofilica parece jugar un papel importante en la estabilización de estos compuestos [99], los cuales muestran distancias oro-oro cortas. En algunos casos esta interacción determina la geometría, tal como en el $[S(AuPPh_3)_4]^{2+}$, el cual adopta una estructura piramidal (con longitudes oro-oro más cortas) en vez de una estructura tetraédrica.

Físicos y químicos teóricos trataron de explicar este fenómeno usando la teoría de Hückel extendida, y propusieron una hibridación *s/d*; esta explicación fue reforzada por la aproximación relativista de los orbitales 5d y 6s del oro. Entonces, cálculos *ab initio* y funcionales de la densidad refutaron las explicaciones previas (porque no hay atracción al nivel de Hartree-Fock) y sugirieron un efecto de correlación electrónica y nuevamente fue encontrado que esta atracción es considerablemente fortalecida por el efecto relativista [98].

En los elementos post-lantánidos los electrones internos se mueven en un campo creado por una carga nuclear muy alta que los lleva a velocidades que se aproximan a la velocidad de la luz; por lo que tienen que ser tratados de acuerdo a la teoría de la relatividad de Einstein. Esto tiene un marcado efecto en el electrón 1s de los elementos post-lantánidos cuya masa atómica se incrementa y cuyo radio orbital decrece. Debido a que todos los orbitales deben ser ortogonales entre sí, una contracción orbital similar a la del electrón 1s ocurre para 2s,3s,4s,5s, y 6s. El radio del orbital 6s tiene un máximo de contracción para el oro, lo que significa que el oro ocupa una posición única entre los elementos (esta interacción se explica con más detalle en la sec.3.2). Además, los orbitales 5d se expanden ligeramente y se desestabilizan debido al alto apantallamiento del núcleo por los electrones s. Las consecuencias de este efecto en la química del oro son las siguientes:

1. La contracción de los orbitales 6s resulta en la estabilización de estos electrones, que son más difíciles de ionizar; en consecuencia, es más difícil obtener cationes. Esto también puede explicar la alta afinidad electrónica y la posibilidad de aceptar electrones para dar aniones.
2. La energía de la brecha entre los orbitales 5d, 6s y 6p disminuye, la configuración de capa cerrada $5d^{10}$ ya no es químicamente inerte, y la interacción entre dos centros de oro(I) con cargas iguales puede ser explicada. Eso también facilita la formación de complejos de oro(I) lineales doblemente coordinados.
3. La desestabilización de los orbitales 5d explica la capacidad de formación del oro(III), el cual está casi ausente en el cobre y en la plata.

Los últimos estudios de este fenómeno realizados por el grupo de Pyykkö [98] han concluido que la “atracción metalofilica” (la generalización de la atracción aureofilica) es un efecto de correlación electrónica, ocasionado por la dispersión incluida en estos efectos.

Además, la aureofilicidad está fortalecida por los efectos relativistas, los cuales tienen un máximo para el oro.

1 Antecedentes

Las primeras discusiones teóricas de la atracción de capa cerrada d^{10} - d^{10} se basaron en estimaciones de las fuerzas de van der Waals entre los orbitales d^{10} en metales nobles en fase de bulto, tales estudios fueron realizados por el grupo de Kohn[15], quienes encontraron que aproximadamente el 17% de la energía cohesiva en el oro metálico proviene de las fuerzas de van der Waals, i.e. 0.105 eV de la energía de enlace de los pares Au-Au. Los primeros estudios teóricos realizados en moléculas se realizaron por el grupo de Hoffmann[16,17], usando Extended Hückel Theory, EHT (Teoría de Hückel Extendida) para interacciones del tipo Pt^0 - Pt^0 , así como Cu^I - Cu^I ; posteriormente estos estudios se extendieron para moléculas con interacciones del tipo Au^I - Au^I [18-20]: Los resultados encontrados con este método reproducen la interacción aureofílica en los compuestos de oro, tal interacción fue atribuida a la hibridación entre el orbital formalmente lleno $5d^{10}$ y los orbitales formalmente vacíos $6s$ y $6p$ del átomo de oro.

1.2 La naturaleza dispersiva de la aureofilicidad.

Las interacciones de tipo dispersivo en compuestos que presentan interacciones aureofílicas han sido estudiadas por Pyykkö *et al.*[21] en compuestos con ligantes extendidos como fosfinas y fenilos que han sido sustituidos por hidrógenos para ahorrar recursos computacionales, usando un modelo molecular para estudiar este tipo de interacciones, tal es el caso del sistema $[(ClAuPH_3)_2]$, el cual se trata de un dímero en el que la longitud de enlace Au-Au fue variada y en cada configuración geométrica obtenida se calculó la energía de interacción a los niveles HF(Hartree-Fock) y MP2. A partir de estos resultados, el grupo de Pyykkö obtuvo dos curvas en las que se mapearon las longitudes de enlace con las respectivas energías de interacción: La curva obtenida al nivel de HF fue completamente repulsiva, esto es, no se obtuvo un mínimo en la energía de interacción que pudiera ser interpretado como un estado ligado estable; de esta forma, se comenzó a contradecir el argumento dado por el grupo de Hoffmann que justifica que la hibridación es la responsable de la atracción en compuestos de capa cerrada, ya que al menos habría sido observada algún tipo de interacción al nivel de HF. De esta forma, se concluyó que los cálculos obtenidos con EHT no eran completamente correctos, ya que éstos no incluyen el término dispersivo que resultó ser dominante en el modelo propuesto por Pyykkö.

Por otra parte, encontraron que la interacción aureofílica al nivel MP2 es reproducida adecuadamente, por lo que su origen fue atribuido a efectos de correlación electrónica, en particular a la dispersión incluida en éstos, i.e., la contribución de tipo van der Waals. Es importante resaltar que la dispersión es un efecto de correlación electrónica; sin embargo, no toda la correlación electrónica es dispersión. Respecto a las bases utilizadas en este trabajo, se encontró que si eran omitidas las funciones $6p$ del Au, aproximadamente la

mitad de la atracción aureofílica no estaba presente. Además, en un trabajo posterior realizado por el mismo grupo[21] se encontró que si los orbitales 5d del átomo de Au eran omitidos de la base, toda la interacción era perdida.

1.3 Límite de los métodos utilizados para estudiar la interacción aureofílica

Además de los métodos mencionados anteriormente, el grupo de Pyykkö ha empleado niveles de teoría más altos[30], como lo es MP3, MP4 y CCSD(T). Tales métodos se usaron en el estudio del modelo simplificado $[(X\text{AuPH}_3)_2]$ con $X = \text{H}$ y Cl . Realizando un análisis comparativo, se encontró que usando bases muy grandes con el método MP2 se obtiene una interacción de capa cerrada muy fuerte a una distancia muy corta[31], mientras que con los métodos MP4 y CCSD(T) la precisión aumenta gradualmente; el método CCSD(T) es el nivel más alto que se ha usado hasta el momento en el estudio de la interacción aureofílica, aunque sólo ha sido aplicado a modelos moleculares sencillos.

1.4 Aureofílicidad en sólidos

El grupo de Doll[32] realizó un trabajo teórico en AuCl sólido, en el que se aplicó el método orbital-local, comenzando por un cálculo del tipo HF en cristales, complementado con cálculos correlacionados hasta el nivel CCSD(T). En este caso se requirieron efectos de correlación electrónica para obtener la estructura en forma de cadena observada experimentalmente, esto es: $\{-\text{Cl}-\text{Au}-\text{Cl}-\}$. El grupo de Doll encontró que aproximadamente la mitad de la energía de correlación proviene de la interacción de los pares Au^+-Cl^- y cerca de un 40% de la interacción del tipo van der Waals entre los iones de Au^+ . De esta forma, se calculó una energía de enlace por cada enlace Au-Au de 0.2 eV (19 kJ/mol) a una longitud de enlace experimental de 322 pm.

1.5 Papel de los efectos relativistas

Se ha estudiado el papel que juegan los efectos relativistas en el modelo simplificado $[(\text{ClAuPH}_3)_2]$, en el que se encontró que existe un decremento en la energía de interacción $V(R_e)$ del -27% cuando pasa del caso relativista al no-relativista[24]. Por otra parte, Runeberg *et al.*[33] encontró un decremento de -22% para el mismo caso usando el método Local MP2, LMP2 (Teoría de Perturbaciones Local). Finalmente, estudios teóricos hechos por Schwerdtfeger *et al.*[34] revelan que la geometría optimizada del dímero $[(\text{ClAuPH}_3)_2]$ es sensible a los efectos relativistas; esto es, el dímero en cuestión adopta una posición antiparalela de los monómeros que lo conforman, mientras que al nivel no relativista, el sistema adopta un arreglo de la forma $[\text{H}_3\text{P}-\text{Au}(\mu-\text{Cl})_2\text{Au}-\text{PH}_3]$.

1.6 Correlación de los efectos aureofílicos con los ligantes duros y blandos enlazados al Au en compuestos con interacción aureofílica

El efecto de la dureza de los ligantes en los complejos con interacción aureofílica ha sido estudiado por el grupo de Pyykkö en el modelo simplificado del dímero con orientación perpendicular $[(X\text{AuPH}_3)_2]$ con $X = \text{F}, \text{H}, \text{Cl}, -\text{CH}_3, -\text{CN}, \text{Br}, -\text{CCH}, \text{I}, -\text{SCH}_3$. Los resultados encontrados indican que la interacción aureofílica aumenta en el orden indicado anteriormente, i.e., a menor dureza en el ligante, la atracción aureofílica es mayor[24,35]; tales resultados teóricos han sido respaldados por datos encontrados experimentalmente.

1.7 Cambios en el arreglo geométrico debido a las interacciones aureofílicas

Existen compuestos como el $[\text{S}(\text{AuPR}_3)_2]$, que posee una geometría en forma de “A” y la interacción Au-Au forma la barra de tal letra; así como otros compuestos en los que las interacciones Au-Au forman la base plana de una pirámide tetragonal; esto es, la interacción aureofílica tiene la función de reducir el ángulo en el ápice de la pirámide formada[30,36,37]: En el compuesto $[\text{S}(\text{AuPH}_3)_2]$, el ángulo apical Au-S-Au calculado con el método de HF es 99.4° , mientras que el ángulo calculado al nivel MP2 es 79.3° , lo cual está de acuerdo con el ángulo experimental de 88.7° ; en este compuesto, los grupos PH_3 del sistema simplificado corresponden a grupos PPh_3 .

En otros casos ha sido encontrado que el átomo centrado en el ápice puede ser determinante en la geometría total del compuesto, tal es el caso de los compuestos $[\text{N}(\text{AuPR}_3)_4]^+$ con $\text{R} = \text{Ph}$ y el $[\text{As}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$; el primero tiene simetría tetraédrica en el estado sólido, así como en los cálculos hechos al nivel MP2 considerando el modelo simplificado con $\text{R} = \text{H}$, sin embargo, el segundo compuesto tiene una geometría de pirámide cuadrada tanto en el estado sólido como la calculada con el método MP2. Por otra parte, con un átomo de P en el ápice, se encontró que el complejo adopta una simetría C_{4v} . Además, estas estructuras tetragonales han sido también encontradas por Schmidbaur *et al*[38] sustituyendo un átomo de oro en el ápice. De esta forma, se concluye que los efectos aureofílicos en los átomos de oro pueden ser lo suficientemente fuertes para contrarrestar la tendencia de que el átomo central forme una estructura tetraédrica empleando sus orbitales hibridizados sp^3 .

1.8 Complejos con un átomo en el centro geométrico. Estos complejos son de la forma $[\text{E}(\text{AuL})_n]^+$, en los cuales E representa el átomo central, los sistemas conocidos experimentalmente son $\text{E} = \text{C}(\text{n}=5,6), \text{N}(\text{n}=4,5), \text{O}(\text{n}=3,4), \text{P}$ y $\text{S}(\text{n}=2,3,4)$ y $\text{Se}(\text{n}=3,4)$, en los que la aureofilicidad es la responsable de que las distancias de enlace entre los átomos de Au se acorten[39,40].

1.9 Estudios de aureofilicidad usando EHT.

Sistemas moleculares tales como $[\text{AX}_n(\text{AuPR}_3)_m]$ han sido estudiados por el grupo de Burdett[19] al nivel EHT, centrándose en moléculas tales como $[(\text{AuPR}_3)_4\text{I}_2]$, en las que las energías orbitales y poblaciones de traslape son usadas como un criterio para determinar la existencia del enlace Au – Au. Además, a este mismo nivel de teoría, Jiang *et al.* [41]

realizó estudios en sistemas doblemente puenteados de la forma L-Au-L, los cuales son anillos de 8 miembros de la tipo $[\text{Au}_2(\text{X}(\text{ZR}_2)\text{Y})_2]$.

1.10 Interacciones Cation-Cation y Anion-Anion.

Existen casos donde dos moléculas del tipo $[\text{XAuL}]$ sufren una redistribución de ligantes formando un par iónico de la forma $[\text{LAuL}]^+[\text{XAuX}]^-$; tales sistemas son estructuras cristalinas en las que los átomos de Au de dos cationes o dos aniones forman un enlace corto del tipo aureofílico. Los cálculos realizados se hicieron con $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{L} = \text{PH}_3$, al nivel MP2 usando funciones bases 2f [42]. Por otra parte, se encontró que los dímeros lineales de la forma $(-+)(+-)$, $(+ -)(- +)$ y $(+ -)(+ -)$, así como tetrámeros cíclicos tienen un mínimo de energía en función de la distancia central Au – Au, lo anterior sin incluir el potencial de Madelung. La manera en que este comportamiento fue explicado fue considerando que en el átomo de Au, las poblaciones electrónicas de orbitales no-enlazantes, que se encuentran cerca de +0.5e son comparables con las encontradas en el catión $[\text{LAuL}]^+$ y en el anión $[\text{XAuX}]^-$, por lo que el contacto atómico más cercano sería distinto al orden de las cargas verdaderas [42].

1.11 Estudios teóricos en compuestos con estados de oxidación III

Se han realizados estudios teóricos por Canales *et al.*[43] en complejos con valencias mixtas de la forma $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$, en los que la interacción es de la forma $d^{10}\text{-}d^8$; estos compuestos presentan un acortamiento en la longitud de enlace $\text{Au}^{\text{I}} - \text{Au}^{\text{III}}$, esto es, enlaces que se encuentran entre 335 y 360pm, dichos complejos son estructuras trigonales con un átomo de Se en el centro. Por otra parte, Mendizabal *et al.* [44] encontró al nivel MP2 una interacción mixta $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$ en la serie de complejos $\text{cis-}[\text{PH}_3\text{Au}^{\text{I}}\text{C}(\text{L})=\text{C}(\text{L})\text{Au}^{\text{III}}(\text{R})_2\text{PH}_3]$; con $\text{L}, \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$, en los que el rango de la interacción aureofílica se encuentra en el intervalo de energías: 21-25 kJ/mol.

1.12 Interacciones de capa cerrada entre el Au y otros metales de transición

Se han realizado estudios teóricos sobre las interacciones entre metales de transición M y Au: Cálculos [24] en el grupo de dímeros perpendiculares $[(\text{ClAuPH}_3)(\text{ClM}(\text{PH}_3)_3)]$, con $\text{M} = \text{Cu}$ y Ag ; en donde encontraron que las energías de interacción para estos compuestos se encuentran entre aquellas que corresponden a la energía de los dímeros de M-M y los dímeros de Au-Au. Por otra parte, Fernández *et al.*[45] han estudiado sistemas en forma de anillo con interacciones M-M' para $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$ y Au en los sistemas simplificados $[\text{MM}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{SH})_2]$. En estos complejos se variaron los ligantes considerando PAuP , PAuS y SAuS .

La interacción metálica $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Pd}^{\text{II}}$ fue descubierta experimentalmente por el grupo de Crespo[46] y fue encontrada teóricamente al nivel MP2 en el modelo monomolecular $[\text{AuPdCl}_3(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{SH})(\text{SH}_2)]$, tal interacción no está presente al nivel de HF. Además, cálculos al nivel LMP2 revelan que en el modelo simplificado *trans*- $[\text{PdH}_2(\text{PH}_3)_2][\text{HAuPH}_3]$, cerca de 2/3 de la energía de interacción es dispersión electrónica y 1/3 se trata de energía virtual, esto es energía iónica + energía de intercambio-dispersión. Los términos iónicos fueron equivalentes en las dos direcciones $\text{Au}\rightarrow\text{Pd}$ y $\text{Pd}\rightarrow\text{Au}$.

Las interacciones mixtas han sido observadas por el grupo de Fernández [47] en compuestos con interacciones $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Tl}^{\text{I}}$ con longitudes de enlace de 303-308 pm; los resultados de cálculos al nivel MP2 en el modelo simplificado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Tl}(\text{OPH}_3)_2]$ para este sistema revelan una longitud de enlace metal-metal de 303 pm, la cual es comparable con la encontrada experimentalmente; para el caso de la energía de interacción Au-Tl , se encontró una energía de enlace iónico que contribuye en un 80% a la energía de interacción total.

1.13 Combinación de la interacción aureofílica con otros tipos de enlace

Se han realizado estudios teóricos en compuestos en los que el enlace aureofílico está mezclado con otros tipos de enlace: En el modelo simplificado $[\{\text{AuPH}_3\}_4]^{2+}$, Pyykkö y Runeberg[48] estimaron que el mecanismo aureofílico y el enlace covalente pueden coexistir y ambas partes son comparables; la parte covalente en este enlace proviene de un enlace de 2-electrones localizado en 4 centros metálicos. Es importante mencionar que la interacción de tipo van der Waals (uno de los mecanismos que está detrás del enlace aureofílico) también está presente en el Au metálico y contribuye aproximadamente un 17% de la energía cohesiva total, de acuerdo a resultados encontrados por Rehr *et al.*[49]. Además, estudios hechos por Hess y Kaldor usando métodos basados en la transformación Douglas-Kroll[50] en la molécula diatómica de Au_2 indican que parte de la cohesión en el Au_2 es originada por aureofilicidad. Ahora bien, si sistemas doblemente puenteados en forma de anillo que presentan interacción aureofílica, son oxidados por aniones a lo largo del eje que forma el enlace $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{I}}$, entonces; puede ser que tal enlace se transforme en un enlace covalente $\text{Au}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{II}}$. Tales interacciones han sido estudiadas usando tanto métodos ab initio como EHT[120]: Los resultados indican que el enlace covalente formado tiene un fuerte carácter $6s\text{-}6s$ y resulta en una cadena de 5 átomos de Au si dos de los dímeros que la forman están acoplados por una unidad de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$. El sistema formado por interacciones $\text{Au}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{II}}$ fue modelado por Calhorda y Veiros[52] al nivel EHT.

Por otra parte, Sansores *et al.* [119] realizaron cálculos de estructura electrónica en compuestos trinucleares de Au(I) que presentan interacciones aureofílicas débiles, en donde el estado base calculado está de acuerdo con los parámetros estructurales del experimento; además, se encontró que estos compuestos poseen carácter aromático, que junto con la interacción aureofílica intermolecular pueden ser los responsables de la aparición de las mesofases columnares observadas.

Finalmente, existen sistemas que presentan interacciones aureofílicas combinadas con puentes de hidrógeno[53]; cuando están presentes las atracciones aureofílicas, los puentes de hidrógeno pierden fuerza y direccionalidad para así mantener la interacción Au-Au.

1.14 Propiedades ópticas y fotoquímica en compuestos con interacción aureofílica

Existe una gran cantidad de datos experimentales en cuanto a estudios de fotoluminiscencia de compuestos de oro se refiere. Algunos de estos compuestos presentan fenómenos fascinantes tales como solvoluminiscencia y tribocromismo. Éste último consiste en la generación de luminiscencia después de ejercer presión sobre una muestra en estado sólido. Sin embargo, poco trabajo teórico ha sido realizado en esta área. Las propiedades ópticas de esta clase de moléculas han sido estudiadas con cálculos basados en funciones de onda al nivel CIS o superiores. En cuanto las teorías DFT, la aproximación TD-DFT ha sido un método alternativo. A continuación hacemos una revisión del trabajo teórico realizado en cuanto a las propiedades fotoquímicas de compuestos con átomos de oro.

Assefa *et al* [54] realizaron un estudio teórico al nivel REX (método de Hückel relativista extendido) para el compuesto $\text{TI}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, los cálculos de estructura electrónica demuestran la covalencia de las interacciones $\text{TI} - \text{Au}$ y $\text{Au} - \text{Au}$ y revelan las contribuciones orbitales específicas responsables de estas interacciones, en donde los efectos relativistas juegan un papel importante en el enlace $\text{Au} - \text{Au}$. Además, en este estudio encontraron que las interacciones $\text{TI} - \text{Au}$ alteran las propiedades espectroscópicas de este compuesto.

Fernández *et al* [55] efectuaron estudios experimentales y teóricos de los compuestos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OCMe}_2)_2]_n$, con $n=1,2$ usando el método DFT realizando cálculos *single-point* con el funcional de Becke – Perdew(B-P) y las energías de excitación fueron calculadas con la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo (TDDFT). Encontraron que el compuesto en estudio presenta luminiscencia proveniente de estados excitados $\pi\pi^*$ en los ligantes de pentafluorofenil, i.e., transiciones π -MMCT (transferencia de carga del metal al metal) cuando está diluido en soluciones de acetona y los estados excitados responsables para la luminiscencia en el estado sólido son los centrados en metal-metal $(d\sigma^*)^1(p\sigma)^1$ ó $(d\delta^*)^1(p\sigma)^1$. Por otra parte, éste fue el primer estudio en el que se usó este nivel de teoría para explicar las excitaciones que llevan a la emisión en solución y estado sólido.

En el 2000, Sansores *et al.* [12] realizaron un estudio teórico al compuesto organometálico $[\text{Au}_3(\text{CH}_3\text{NyCOCH}_3)_3]$ el cual presenta propiedades de solvoluminiscencia. Hicieron cálculos teóricos en fase gaseosa y en solución de cloroformo al nivel B3LYP, usando bases 6-31G++ y el ECP LANL2DZ. Además, realizaron el cálculo del triplete como estado excitado tanto en fase gaseosa como en solución, obteniendo las transiciones del espectro de emisión, con resultados comparables a los encontrados experimentalmente, en donde señalan que es posible considerar que en el estado sólido el estado triplete corresponde a un estado excitónico y que la emisión que da la solvoluminiscencia se debe a una recombinación del excitón al disolverse.

El grupo de Zhang *et al* [56] estudió las propiedades espectroscópicas de $[\text{Au}_2\text{-(dpm)}_2]^{2+}$, donde (dpm=bis(difosfino)metano). Se calcularon los espectros de absorción y emisión en acetonitrilo en estado sólido usando el método CIS, además de realizar cálculos de optimización al nivel MP2. Los resultados revelan que la coordinación del acetonitrilo al átomo de oro en el estado excitado $[d_{\sigma^*}s_{\sigma}]^3$ causa un significativo corrimiento al rojo en la energía de emisión. Encontraron que la atracción aureofilica existe en el estado base y en los estados excitados.

En el 2002, Fernández *et al* [57] estudiaron el sistema $[\text{Ti}(\text{bipy})]_2[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$, al nivel DFT con el funcional de Becke – Perdew. Tal compuesto presenta propiedades de luminiscencia, la cual fue atribuida a interacciones entre los átomos metálicos que son fuertemente afectados por sus disposiciones estructurales. Los cálculos DFT están de acuerdo con el comportamiento experimental, mostrando la naturaleza de los orbitales involucrados en cada transición. Por este método, los espectros teóricos de excitación claramente encajan con los resultados experimentales.

Por otra parte, Pan y Zhang *et al* [58] realizaron estudios *ab initio* a los compuestos $[\text{Au}_2(\text{dpm})(\text{SCH}_2\text{S})](\mathbf{1})$, *trans*- $[\text{Au}_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{S})_2](\mathbf{2})$ y *trans*- $[\text{Au}_2(\text{SHCH}_2\text{S})_2](\mathbf{3})$ en los cuales el enlace dativo $\text{P} \rightarrow \text{Au}$, el enlace covalente S-Au y el enlace dativo $\text{S} \rightarrow \text{Au}$ están incluidos. Se usaron los métodos MP2 y CIS para optimizar el estado base y los estados excitados, respectivamente. Las emisiones fosforescentes de más baja energía calculadas en el estado sólido fueron asignadas transiciones MLCT (transferencia de carga del metal al ligante) para **1**, MLCT/MCCT para **2** y MCCT (transferencia de carga centrada en el metal) para **3**. Los resultados indican que la interacción aureofilica Au-Au claramente influencia las propiedades luminiscentes para los tioles de Au(I). Para tal estudio usaron LANL2DZ como pseudopotenciales.

En el 2004, Sansores *et al* [59] estudiaron el compuesto $[\text{Au}(4,6\text{-Me}_2\text{pym-2-S})]_2$, el cual presenta efectos aureofílicos y propiedades de luminiscencia. Los resultados demuestran que los orbitales frontera son principalmente orbitales atómicos p_z de los átomos en el anillo y el enlace intermolecular que éste presenta tiene principalmente un carácter π . Tales estudios fueron realizados al nivel de teoría DFT usando el funcional B3LYP con la base 6-31G(d,p) y usando ECP's para los átomos de oro con la base LANL2DZ.

Además, tal compuesto presenta efectos fluxionales, los cuales son atribuidos a la rotación del grupo Me_2pym fuera del plano de la molécula. Los espectros de absorción y emisión fueron analizados usando el método TDDFT y los resultados teóricos obtenidos son compatibles con los resultados experimentales.

Mendizabal *et al.* [60] estudió las propiedades electrónicas y espectroscópicas de los complejos $[\text{Au}_2(\text{CS}_3)_2]^{-2}$, $[\text{Au}_2(\text{pym-2-S})_2]$ (pym = pirimiditiolato), $[\text{Au}_2(\text{dpm})_2]^{+2}$ (dpm=bis(difosfino)metano) usando el funcional B3LYP. Los bandas de absorción y emisión se calcularon usando TDDFT/B3LYP; todos los complejos mostraron una excitación del tipo $^1(5d\sigma^* \rightarrow 6p\sigma)$ asociados con una transferencia de carga metal-metal, la cual está íntimamente relacionada con la longitud de enlace Au-Au. Además, calcularon las frecuencias vibracionales de dichos compuestos, los valores obtenidos teóricamente están de acuerdo con los valores encontrados experimentalmente.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

En el estudio teórico que se desarrollará a lo largo del capítulo 5, se hará uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad, Teoría de Perturbaciones Møller-Plesset a segundo nivel (MP2), así como los métodos de Interacción de Configuraciones con Singuletes y Tripletes (CIS) y Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) para el cálculo de estados excitados. El marco teórico relacionado con los métodos computacionales enlistados anteriormente se presenta en el Apéndice 1.

2.1 La atracción aureofílica como un efecto de correlación electrónica

La correlación electrónica se refiere a la interacción entre electrones en un sistema cuántico en el cual la estructura electrónica es considerada. Tal interacción es cuantificada por la energía de correlación [124], la cual fue definida por Löwdin y establece que la energía de correlación ΔE^{corr} de un estado de un hamiltoniano particular H es la diferencia entre el eigenvalor exacto del hamiltoniano para ese estado (es decir, $\langle \psi | H | \psi \rangle$) y el eigenvalor que se obtiene por la aproximación de Hartree-Fock ($\langle \psi^{HF} | H | \psi^{HF} \rangle$). Esto es:

$$\Delta E^{corr} = \langle \psi | H | \psi \rangle - \langle \psi^{HF} | H | \psi^{HF} \rangle$$

Esta definición es limitada, debido a que el eigenvalor exacto para sistemas con más de dos electrones no se puede obtener. El valor de ΔE^{corr} dependerá de la aproximación empleada en el cálculo de correlación electrónica.

Por otra parte, dentro del método de Hartree-Fock, la función de onda antisimétrica es aproximada por un determinante de Slater, y la aproximación de un determinante no toma en cuenta la correlación entre electrones con spin opuesto y nos lleva a una energía electrónica total diferente de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger no relativista dentro de la aproximación Born-Oppenheimer. Por lo tanto, el límite de Hartree-Fock está siempre por encima de esta energía exacta. La diferencia es llamada energía de correlación, ΔE_{corr} .

Una cierta cantidad de la correlación electrónica es considerada dentro de la aproximación de HF, la cual se encuentra en el término de intercambio electrónico, el cual describe la correlación entre electrones con spin paralelo. Esta correlación básica evita que dos electrones con spin paralelo sean encontrados en el mismo punto del espacio y se le llama correlación de Fermi. La correlación de Coulomb, por otra parte, describe la correlación entre la posición espacial de los electrones con spin opuesto debido a su repulsión coulombiana.

En general, podemos decir que dos electrones independientes a y b cumplen con la relación

$$\rho(r_a, r_b) \approx \rho(r_a)\rho(r_b) \quad (2.1)$$

donde $\rho(r_a, r_b)$ representa la probabilidad de encontrar al electrón a dentro de un radio r_a y al electrón b dentro de un radio r_b . Usando esta notación, $\rho(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b$ representa la probabilidad de encontrar a los dos electrones dentro de los respectivos elementos de volumen $d\mathbf{r}_a$ y $d\mathbf{r}_b$. Si estos dos electrones están correlacionados, entonces la probabilidad de encontrar al electrón **a** en una cierta posición en el espacio depende de la posición del electrón **b** y viceversa.

En 1991, Pyykkö y Zhao [98] realizaron estudios a compuestos con átomos de oro para encontrar una posible contribución por parte de la correlación electrónica al fenómeno de aureofilicidad. Para tal fin, estudiaron el modelo dimérico $[(\text{ClAuPH}_3)_2]$ variando las distancias Au-Au (R) a los niveles HF y MP2. Este último método *ab initio* incluye los efectos de correlación electrónica. Realizaron cálculos en los que se ponía de manifiesto la dependencia de la longitud de enlace Au-Au en la energía de interacción del dímero, definida como

$$\Delta E = E_{\text{dímero}} - 2E_{\text{monomero}} \quad (2.2)$$

Tales cálculos se realizaron usando diferentes geometrías moleculares, tales como C_{2v} , C_2 y C_{2h} , en donde los dímeros presentan en una orientación paralela, perpendicular y antiparalela, respectivamente. Encontraron resultados en los que la curva $(\Delta E - R)$ de HF es puramente repulsiva y no reproducía la atracción aureofílica. En el caso de que la

hibridación hubiese sido la responsable de lo anterior, al menos alguna atracción podría haberse esperado al nivel de HF. Al realizar los cálculos al nivel MP2, la atracción aureofílica es recobrada y por lo tanto fue atribuida a efectos de correlación electrónica. Para comprobar lo anterior, Pyykkö y Zhao efectuaron cálculos para una configuración fija con la simetría C_{2h} y con $R = 3.7\text{Å}$. Como primera aproximación, calcularon las energías de interacción del dímero a nivel HF y MP2 así como la energía de correlación definida por

$$\Delta E_{\text{corr}} = \Delta E(\text{MP2}) - \Delta E(\text{HF}) \quad (2.3)$$

En estos cálculos se incluyeron las funciones 6p del Au en el conjunto base. Como segunda aproximación se realizaron los mismos cálculos omitiendo las funciones 6p del Au en el conjunto base. El resultado obtenido fue que en la segunda aproximación, la energía de correlación disminuyó a cerca de la mitad de la primera aproximación, disminuyendo así los efectos aureofílicos al omitir las funciones 6p del conjunto base. De esta forma, se dedujo una correlación 5d – 6p.

Posteriormente, Pyykkö y Li [36] realizaron estudios análogos al anterior, en el que trabajaron con el mismo dímero en la configuración C_2 y en este caso, realizaron cálculos al nivel MP2 en los que omitieron las funciones 5d del oro en el conjunto base y encontraron que la energía de interacción $\Delta E(\text{MP2})$ es prácticamente nula, y la interacción aureofílica desaparecía.

Por otra parte, estos resultados fueron complementados por el grupo de Runeberg [102] quien realizó cálculos equivalentes a los anteriores por medio del método MP2 local (LMP2) y encontró que la atracción aureofílica no sólo es causada por la contribución en términos de correlación, sino que también los efectos relativistas incrementan la energía de interacción total y la principal fuente de la estabilización relativista se origina de un incremento en la contribución atractiva que involucra las excitaciones de la capa 5d del Au.

Ahora bien, se mencionó en la sec. 1.1.2 del capítulo 1, que la aureofilicidad tiene su origen en efectos dispersivos. Esto se puede explicar de la siguiente manera: La energía de dispersión entre dos átomos es $V_{\text{disp}} \approx \frac{\alpha}{r^6}$, donde α corresponde a la polarizabilidad y r corresponde a la distancia entre los dos átomos (en nuestro caso dos átomos de Au). Entonces, la interacción dispersiva entre dos átomos de oro en un compuesto determinado aumenta sustancialmente de acuerdo a la ecuación para V_{disp} , ya que la distancia Au-Au decrece debido a los efectos relativistas expuestos anteriormente [103].

Además, en compuestos que contienen unidades de Au^+ la polarizabilidad aumenta (el electrón de la capa 6s es removido y el potencial de ionización se reduce ya que $\alpha \approx IP^{-2}$, con IP =potencial de ionización). Tal aumento en la polarizabilidad incrementa las interacciones dispersivas $d^{10} - d^{10}$ entre las unidades de Au^+ de acuerdo con la ecuación para V_{disp} .

2.2 Expresiones que cuantifican el alcance de los efectos aureofílicos

En la literatura experimental, se ha asignado el intervalo de interacción aureofílica a la longitud de enlace entre dos átomos de Au dentro de un compuesto dado que se encuentre entre los 2.8 y 3.6 Å. De hecho, la asignación a este tipo de interacción se trata de un problema de tipo cuantitativo y no cualitativo. Pyykkö [98] derivó una expresión simple que describe esta interacción:

$$D_e = \frac{-R_e b}{n} \left[10^2 \frac{N}{m} \right] e^{\frac{R_e - a}{b}} \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 describe la energía de atracción aureofílica D_e (dada en Joules) como una función de la longitud de equilibrio R_e (dada en pm) y en donde n es un parámetro libre encontrado por cálculos *ab initio* que consideran el potencial nuclear proporcional a R^{-n} (con R la distancia al núcleo) y $n=2.5$. Por otra parte, a y b son los parámetros de Herschbach-Laurie, los cuales están definidos por la ec. 2.5

$$R_e = a + b \ln[F/10^2 \text{ Nm}^{-1}] \quad (2.5)$$

y se calculan experimentalmente por método Raman y métodos cristalográficos. Éstos tienen los siguientes valores: $a=268$ pm, $b=-29$ pm y calculados al nivel MP2 son $a=289$ pm, $b=-20.6$ pm. En la ec. 2.5, F representa la constante de fuerzas de estiramiento Au – Au. La ec. 2.4 puede reescribirse en kJ/mol, obteniéndose la ec. 2.6

$$D_e = -(R_e b / n) (6.022 \times 10^{-2}) e^{\frac{R_e - a}{b}} \quad (2.6)$$

Las ec. 2.5 y 2.6 representan una interacción universal oro – oro de la forma $A \exp(-BR)$, la cual es superada por una atracción CR^{-m} , en el que $m = 2.5$.

Los compuestos que serán estudiados en el presente trabajo son anillos dinucleares, en los que los átomos de Au se encuentran puenteados por diversos ligantes. Pyykkö *et al.* [104] establecieron un modelo mecánico de la interacción aureofílica en compuestos en forma de anillo. El modelo de Pyykkö *et al.* [104] se basa en la Fig. II.1, donde la distancia entre los

átomos ligantes, L – L ó R_0 , así como la distancia Au – L ó r , permanecen fijas. Las fuerzas que resultan de la interacción metal-metal son expresadas por la siguiente relación:

$$V_M = Ae^{BR} - CR^n \quad (2.7)$$

Donde R es la distancia Au-Au. El potencial de interacción combinado para este sistema se encuentra de acuerdo con la ec. 2.8:

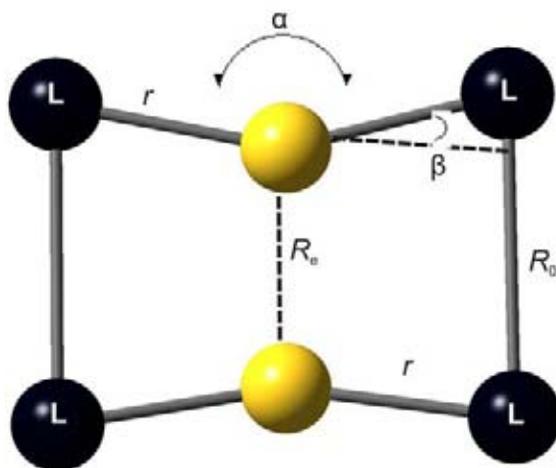


Fig. II.1 Modelo mecánico para el doblamiento L – Au –L debido a la interacción Au – Au que ocurre dentro del anillo

$$V_b(\beta) = k_\beta \beta^2 \quad (2.8)$$

En el estado de equilibrio $R = R_e$, se asume que las 2 fuerzas dV/dR se cancelan. En la Fig. II.1, el ángulo β está dado por $\beta = 180^\circ - \alpha$; por lo que una distancia Au-Au más corta implica una β más positiva, de esta forma si $R_e < R_0$, $\beta > 0$ y si $R_e > R_0$, $\beta < 0$. Cuando la R_0 se mantiene constante, la distancia transversal L – L dentro del monómero cambiará ligeramente. De esta forma, a primer orden en β^2 , en la longitud de enlace de equilibrio Au-Au, R_e , estará dada por:

$$(\beta / \text{deg}) = \frac{\pi}{360k_\beta} r \left[ABe^{BR_e} - CnR_e^{(n+1)} \right] \quad (2.9)$$

Pyykkö *et al.* [104] consideraron los parámetros típicos obtenidos en trabajos previos [104] para el dímero perpendicular $(\text{ClAuPH}_3)_2$, de esta forma $A = 126.62$ au, $B = 0.02997$ pm⁻¹, $C = 4.1198 \times 10^9$ hartree, $r = 234$ pm, $n = 4.53309$ y la constante de fuerza típica $k_\beta = 3.1644 \times 10^{-5}$ hartree/grad². Si la ec. 2.9 es graficada, se observa un ángulo de doblamiento máximo de cerca de 3° que ocurre a una longitud de enlace $R_e = 360$ pm. De esta forma Pyykkö encontró una curva que comparó con los diferentes ángulos β encontrados en una serie de compuestos dinucleares estudiados [104], y encontró que los puntos calculados para esos sistemas están de acuerdo cualitativamente con la curva predicha por la ec. 2.9, verificando que el doblamiento observado en los compuestos puede ser atribuido en principio a la atracción metalofílica. La serie de compuestos en forma de anillos estudiados por Pyykkö *et al.* presentan ligantes suaves L, longitudes de enlace más cortas R_e y probablemente interacciones más fuertes que las encontradas en el modelo $(\text{ClAuPH}_3)_2$.

2.3 Fundamentos teóricos de la fotoquímica

En el presente proyecto estudiaremos teóricamente las propiedades de luminiscencia que presentan los compuestos de coordinación que contienen átomos de oro, para lo cual haremos uso de las herramientas de la fotoquímica molecular, la cual se refiere a la descripción de los procesos físicos y químicos inducidos por la absorción de fotones, en términos de modelos mecanísticos basados en estructuras moleculares y sus propiedades. En particular, estudiaremos las propiedades de luminiscencia que presentan los compuestos de oro, tales como son fluorescencia y fosforescencia.

La luminiscencia es producida luego de que una molécula absorbe radiación electromagnética y experimenta una transición que la lleva a una configuración diferente a la del estado base (estado excitado) el cual posee propiedades físicas y químicas diferentes a las del estado basal. Para que la molécula regrese al estado base debe liberar la energía ganada en el proceso y lo hace en forma de radiación electromagnética con energía $h\nu$. A continuación analizaremos dos casos fotoquímicos que son la fluorescencia y la fosforescencia.

La fluorescencia es un tipo de luminiscencia, la cual se trata de un fenómeno óptico que se da en cuerpos fríos, en el cual una molécula absorbe un fotón de alta energía y lo reemite como un fotón de más baja energía (longitud de onda más larga). La diferencia energética entre el fotón absorbido y el emitido termina como vibraciones moleculares (calor). Usualmente, el fotón absorbido está en el ultravioleta, y la luz emitida (luminiscencia) está

en el espectro visible, pero esto depende de la curva de absorbancia y el corrimiento de Stokes, el cual corresponde a la diferencia energética entre el máximo en la banda de absorción y el máximo en la banda de emisión. Este proceso lo podemos observar esquemáticamente en la siguiente figura:

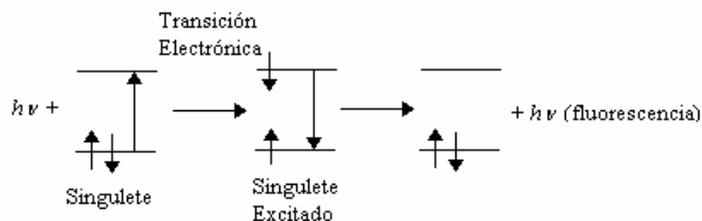


Fig. II.2. Fluorescencia. Descripción de niveles de energía orbital de absorción y emisión

La *fosforescencia* es el resultado de una transición radiativa(emisión de luz) que involucra un cambio en la multiplicidad del spin de una molécula, desde un estado en singulete hasta un estado en triplete excitado. Esta transición es cuánticamente prohibida tal como lo es la transición que nos lleva a la emisión de luz. Estas transiciones prohibidas son cinéticamente lentas, lo cual introduce un retardo entre la foto-excitación (exposición a la luz de una longitud de onda) y la emisión (liberación de luz con una longitud de onda diferente). Los materiales fosforescentes tienen un retardo muy largo(segundos, minutos hasta horas) entre excitación y emisión. La mayoría de los compuestos fosforescentes tienen tiempos de vida del triplete en el orden de los milisegundos. En la Fig. II.3 podemos observar el procedimiento esquemático de esta transición:

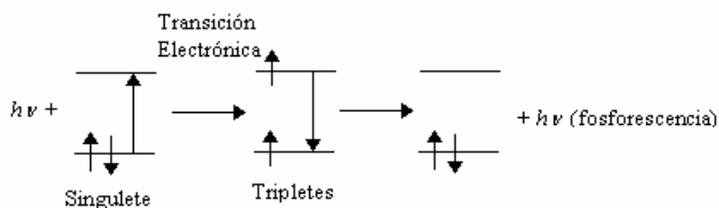


Fig. II.3 Fosforescencia. Descripción de niveles de energía orbital de absorción y emisión

Ahora bien, para explicar y predecir las propiedades espectroscópicas y fotoquímicas de sistemas moleculares por medio de métodos teóricos, se deben considerar dos importantes características: Diferencias en energía y probabilidades de transición [61]. Esto significa describir la topología de las hipersuperficies de energía potencial (PES) de una manera balanceada y obtener los elementos de matriz que nos brindan información de la probabilidad de la transferencia de energía. El cálculo de la PES es una tarea más complicada para los estados excitados que para el estado base. Cada estado excitado requiere diferentes cantidades de correlación electrónica y funciones base de un electrón, flexibles y capaces de describir todos los efectos simultáneamente [61].

2.3.1 La Regla Dorada para transiciones entre estados

Absorción y emisión de luz

La ley de Beer-Lambert

Cuando un fotón pasa cerca de una molécula, existe una interacción entre el campo eléctrico asociado con la molécula y el campo asociado con la radiación. Puede existir la posibilidad de que el electrón sea absorbido por la molécula. El fotón deja de existir y su energía es transferida a la molécula cuya estructura electrónica cambia.

Este cambio se puede ver en términos de orbitales moleculares como un cambio en el patrón de ocupación de un conjunto de orbitales que es el mismo conjunto en el estado excitado y en el estado base.

Ahora bien, la ley de Beer-Lambert [62] se refiere a la intensidad de la absorción que presenta un compuesto y está dada por la siguiente ecuación:

$$I = I_0 10^{-\epsilon cl}$$

Donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente, I es la intensidad de la radiación absorbida, c es la concentración de la muestra, l es la longitud de la trayectoria de la radiación a través de la muestra y ϵ es una constante que depende del compuesto particular y la longitud de onda de la radiación, ϵ es llamado coeficiente de extinción. Por otra parte, una manera alternativa de medir la intensidad de la absorción es la llamada *fuerza o intensidad del oscilador*, f , dada por la siguiente ecuación:

$$f = 4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu$$

donde ν representa las frecuencias. La diferencia entre f y ϵ es que la primera es una medida de la intensidad de absorción integrada sobre la banda completa y ϵ es una medida de la intensidad de absorción para una sola longitud de onda. La absorción de la luz se puede considerar como un problema de teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Para tal tratamiento, consideremos una molécula en un estado estacionario inicial descrito por la función de onda ψ_i que está sujeta a la ecuación de Schrödinger $H_0\psi_i = E\psi_i$. Si el sistema se perturba al ser expuesto a la luz, el vector eléctrico de la onda de luz induce fuerzas oscilatorias en las partículas cargadas de la molécula. Así, el hamiltoniano H_0 , ya no describe la energía del sistema y tiene que ser reemplazado por $(H_0 + H')$, donde H' es el operador de perturbación que incluye el efecto del campo de radiación.

Las eigenfunciones de $(H_0 + H')$ serán diferentes de la función de onda inicial ψ_i , y serán funciones del tiempo. Entonces, la ecuación de Schrödinger se transforma en:

$$(H_0 + H')\psi(x, t) = E\psi(x, t)$$

Esta nueva función de onda puede ser expandida en términos de las funciones de onda del sistema no-perturbado:

$$\Psi(x, t) = \sum a_k(t)\Psi_k$$

Donde los coeficientes $a_k(t)$, son funciones del tiempo e incluyen la dependencia temporal. De esta forma, el efecto de la perturbación se puede pensar como la mezcla dependiente del tiempo de la función de onda inicial del sistema con todas las otras posibles funciones de onda, o bien; el sistema inicial evoluciona en el tiempo en otros estados, y si la perturbación se cancela a un tiempo t , existirá una probabilidad de que el sistema será encontrado en algún estado final (ψ_f) diferente al inicial. Esta probabilidad está dada por el cuadrado del coeficiente $a_f(t)$ y es llamada la “Regla Dorada”. Manipulaciones matemáticas nos llevan a la siguiente expresión para $a_f(t)$

$$[a_f(t)]^2 = \frac{8\pi^3}{3h^2} \langle \psi_i | \mu | \psi_f \rangle^2 \rho(\nu_{if})t \tag{2.10}$$

Donde $\rho(\nu_{if})$ es la densidad de radiación (energía por unidad de volumen) a la frecuencia ν_{if} que corresponde a la transición y representa el número final de estados capaces de acoplarse con el estado inicial, t es el tiempo de irradiación y $\langle \psi_i | \mu | \psi_f \rangle$ es el Momento de Transición (μ es el operador de momento dipolar dado por: $e\sum r_j$, donde e es la carga electrónica y r_j es la distancia del j -ésimo electrón).

El término $\langle \psi_i | \mu | \psi_f \rangle$ representa los elementos de matriz para la perturbación que acopla los estados inicial y final.

La Regla Dorada también se puede obtener del espectro de absorción a través de su relación con la intensidad del oscilador f , dada por la siguiente ecuación:

$$f = \frac{8\pi^2\nu_{if}m_e\langle\psi_i|\mu|\psi_f\rangle^2}{3he^2}$$

Donde m_e es la masa del electrón. Si el estado final tiene una energía mayor que la inicial entonces la ecuación (2.10) da la probabilidad de absorción de un fotón. Sin embargo, la ec. (2.10) también se aplica a la situación inversa, en el que el estado inicial tiene mayor energía que el estado final. Esto implica que, al irradiar con luz de la frecuencia correspondiente a la transición, una especie excitada puede ser inducida para regresar al estado base con la emisión de un fotón.

2.3.2 Reglas de Selección

Las intensidades de las transiciones electrónicas.

Sabemos que las intensidades de la absorción y la emisión son proporcionales al momento de transición $\langle\psi_i|\mu|\psi_f\rangle$. Esta integral no puede ser evaluada porque no conocemos la forma exacta de las funciones de onda de las moléculas, por lo que se deben introducir aproximaciones. Consideraremos la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual se traduce matemáticamente en la factorización de la función de onda total en una función de onda nuclear (vibracional) θ y una función de onda electrónica ψ . Así, $\Psi = \theta\psi$ y el momento de transición (M.T.) está dado por la siguiente ecuación:

$$M.T. = \int \theta_i \psi_i \mu \theta_f \psi_f d\tau$$

Como μ solo opera sobre los electrones, podemos escribir la ecuación anterior como:

$$M.T. = \int \theta_i \theta_f d\tau_N \int \psi_i \mu \psi_f d\tau_e$$

Donde los subíndices N y e se refieren al núcleo y a los electrones. Sobre esta expresión se realizan más aproximaciones que se analizan a continuación:

(a) Se asume que 1) ψ puede ser representada como el producto orbitales ϕ (que pueden ser combinaciones lineales de orbitales atómicos) y que los orbitales son los mismos en los estados base y excitados, y 2) que solo un electrón se transfiere durante la transición. Entonces, el momento de transición se reduce a la siguiente ecuación:

$$M.T. = \int \theta_i \theta_f d\tau_N \int \phi_i \mu \phi_f d\tau_e$$

donde, ϕ_i y ϕ_f son los orbitales iniciales y finales del electrón excitado y μ sólo opera en estos orbitales. (b) La aproximación final es que los orbitales pueden ser factorizados en un producto de orbitales espaciales y de spin (φ y S respectivamente), esto es:

$$\phi = \varphi S$$

Debido a que μ solo opera en las coordenadas espaciales, tenemos:

$$M.T. = \int \theta_i \theta_f d\tau_N \int S_i S_f d\tau_s \int \varphi_i \mu \varphi_f d\tau_e \quad (2.11)$$

El primer término es la integral de traslape de las funciones de onda para vibraciones nucleares. El segundo término es una integral de traslape de spin, y su valor depende de los estados de spin inicial y final del electrón transferido. El tercer término es el momento de transición electrónica y su valor depende de las simetrías y cantidad de traslape de los orbitales espaciales inicial y final.

El momento de transición en la forma aproximada dada en la (ec. 2.11) será cero si cualquiera de las componentes en las integrales es cero. Cuando esto sucede, la transición no tiene probabilidad de ocurrir. A tal transición se le llama *prohibida*, en contraste a las transiciones *permitidas* en las cuales, el momento de transición es diferente de cero.

Las transiciones prohibidas son sólo totalmente prohibidas dentro del marco de las aproximaciones que se encuentra implícito en la derivación de la (ec. 2.11). Cálculos más refinados muestran que las transiciones prohibidas deberían tener pequeñas intensidades. Usando la ec. 2.11, el momento de transición puede ser evaluado y por lo tanto se puede predecir una aproximación de la *intensidad del oscilador*. Esto es a menudo innecesario, porque es suficiente saber si la transición es permitida ó prohibida y las reglas de selección nos permiten determinar este punto sin cálculos detallados.

Capítulo 3

Compuestos bajo estudio

Capítulo 3

Compuestos bajo estudio

El estudio teórico mediante métodos de estructura electrónica de la serie de compuestos expuestos en este trabajo presentan interacciones débiles $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$, $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(III)}$, del tipo aureofílico, que en algunos casos se ha observado se encuentran correlacionados con propiedades luminiscentes en donde el enlace aureofílico parece ser el mediador del carácter luminiscente en algunos casos y en otros parece ser independiente.

El conjunto de complejos estudiados en el presente trabajo fue seleccionado considerando que se tratan de estructuras representativas en donde los efectos aureofílicos son dominantes y pueden estar relacionados con las bandas de emisión y absorción en estado sólido luego de experimentar la presencia de radiación UV ó luz visible, en algunos casos; ó después de ser sometidos a los efectos de un solvente o a la presencia de un esfuerzo mecánico, en otros.

Los complejos 1-3 son estructuras dinucleares de Au(I) en donde la interacción aureofílica a nivel intramolecular e intermolecular se encuentra presente, además de propiedades de fosforescencia; mientras que los complejos 4 y 5 sólo presentan interacciones $\text{Au(I)} - \text{Au(I)}$ intramoleculares, en un caso, así como interacciones $\text{Au(I)} - \text{Au(III)}$, en el otro caso. Por otra parte, los complejos 6 y 7 presentan interacciones mixtas de tipo metalofílicas, con interacciones $\text{Au(I)} - \text{Ag(I)}$, además de $\text{Au(I)} - \text{Au(I)}$ y $\text{Ag(I)} - \text{Ag(I)}$; las cuales se presentan a niveles intra e intermoleculares, ambos complejos poseen una banda de absorción y emiten en el espectro visible. Finalmente, el complejo 8 es la predicción teórica de una estructura tipo sándwich que se encuentra formada por una monocapa metálica de Au_3Cl_3 , en donde los átomos de Au(I) forman una configuración geométrica triangular y los átomos de Cl están ligados a los centros metálicos; la monocapa se encuentra atrapada entre dos moléculas de cicloheptatrienilo. En este caso, la atracción aureofílica intramolecular es dominante.

3.1 Complejo dinuclear $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$ **1**

Los motivos por los cuales se estudiará el complejo $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$, consisten en que éste presenta atracciones aureofílicas intra e intermoleculares entre cationes de Au(I) con una longitud de enlace Au-Au en el estado sólido de aproximadamente 3.1 Å; además de que este tipo de compuestos son usados en la preparación de medicamentos de tratamiento antiartrítico [10] y quimioterapias, por lo que el entendimiento de los procesos involucrados en los enlaces que gobiernan la geometría y su relación con las propiedades luminiscentes es de vital importancia.

La estructura dinuclear es un anillo metalocíclico de 8 miembros neutro (ver Fig. III.1), que presenta interacciones transanulares cortas Au – Au de aproximadamente 3.1 Å; es decir, existe una interacción aureofílica intra e intermolecular entre cada una de las moléculas que forman al compuesto. La atracción intermolecular se presenta cuando dos ó más moléculas yacen casi perpendiculares una a la otra, interaccionando a través de los cationes de Au(I) del metalociclo.

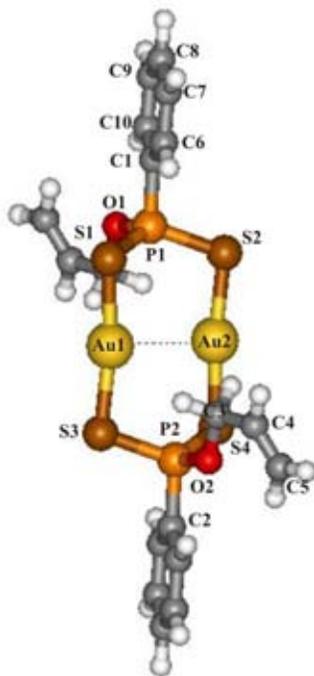


Fig. III.1 Estructura molecular del complejo dinuclear **1**

El complejo **1** presenta 2 bandas de emisión en estado sólido, éstas se encuentran localizadas a 445 y 491 nm, correspondientes a una energía de 2.79 y 2.53 eV, las cuales fueron asignadas a fosforescencia y fluorescencia, respectivamente. En este trabajo se estudiará únicamente la banda de emisión asignada a fosforescencia. Estas excitaciones

corresponden al violeta y azul, respectivamente, del espectro visible. La banda de absorción se localiza a 400 nm.

Realizando estudios de luminiscencia en compuestos análogos al complejo **1**, el grupo de van Zyl [10] encontró que las bandas de emisión son producidas por una transferencia de carga que proviene del grupo ligante del compuesto y se dirige a los centros metálicos, por lo que asignaron la fosforescencia observada en el compuesto a una transición del tipo Transferencia de Carga del Ligante al Metal (LMCT, Ligand to Metal Charge Transfer; por sus siglas en inglés)

3.2 Complejo dinuclear $[\text{Au}_2(\text{dmpm})(i - \text{mnt})] \mathbf{2}$

El grupo de Tang [8] sintetizó una serie de complejos dinucleares de Au(I), donde los cationes de Au de capa cerrada forman una interacción débil de tipo aureofílica. Tal serie está formada por los compuestos $[\text{Au}_2(\text{difosfina})(\text{ditiolato})]$, en los que los ditiolatos se mantienen constantes y las longitudes de las cadenas de átomos de carbono que puentean, así como los sustituyentes en los átomos de fósforo de las difosfinas fueron variadas para acentuar el efecto de los diferentes ligandos en el grado de asociación molecular. La relevancia en el estudio de este tipo de complejos se basa en una de las propuestas hechas por Tang *et al.* [8], en donde señalan que los datos experimentales obtenidos en este estudio pueden ser útiles en el diseño de compuestos de Au(I) para el tratamiento de artritis y tumores.

En el presente trabajo se realizó el estudio teórico sobre uno de los complejos sintetizados por el grupo de Tang, debido a que se trata de un complejo representativo dentro de la serie, además de que el número de electrones en el sistema es un conjunto base moderado, accesible a los recursos computacionales disponibles. El complejo estudiado es el $[\text{Au}_2(\text{dmpm})(i - \text{mnt})]$; en el que el grupo difosfino es el dmpm, mientras que el grupo ditiolato es el $i - \text{mnt}$ correspondiente al $\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2^{2-}$.

Esta estructura dinuclear de 8 miembros (ver Fig. III.2) contiene dos cationes de Au(I) que interaccionan entre sí mediante un enlace débil de naturaleza aureofílica; los átomos de Au(I) se encuentran puenteados por ligandos de difosfino y ligandos de ditiolato. Además, el complejo **2** presenta la característica especial que a lo largo del eje *c* cristalográfico muestra una configuración helicoidal formada por enlaces aureofílicos intermoleculares $\text{Au(I)} \cdots \text{Au(I)}$ que se repiten de manera indefinida.

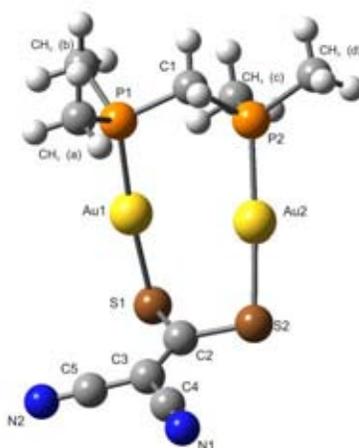


Fig. III.2 Estructura molecular del complejo dinuclear **2**

El compuesto **2** muestra una banda de absorción que es producida por una transferencia de Carga Centrada en los Metales (MC), la cual es interferida por una fuerte transición del tipo Intraligante (IL); tal banda de absorción está centrada en 410 nm. El grupo de complejos obtenidos en esta serie por el grupo de Tang [8] se encuentra en el intervalo de absorción de 250 – 400 nm, de donde encontraron una dependencia en la concentración del solvente en la que se midió la banda de absorción y las interacciones Au – Au.

El complejo **2** es luminiscente a temperatura ambiente en una solución de acetonitrilo y también lo es a 77 K en estado sólido. Las posibles fuentes de la emisión observada son: (a) Transiciones del Tipo Intraligante (IL) $\pi - \pi^*$, en donde se encuentran involucrados ligantes de ditiolato, (b) una Transición Centrada en los Metales (MMCCT) y (c) una Transferencia de Carga (CT) que va de un metal a un ligante (ML) ó de un ligante a un metal (LM). Considerando estas interacciones, una transición del tipo intraligante es la menos probable de ser la responsable de la emisión [8] por las siguientes razones:

2 no presenta anillos fenilo en los ligantes de fosfina; sin embargo, presenta luminiscencia; de esta forma, las transiciones MC y CT son las interacciones más probables que dan origen a la emisión. Tang *et al.* [8] consideran que entre las dos posibles transiciones CT, solamente será tomada en cuenta la transición LMCT, de acuerdo a los argumentos dados en reportes de otros compuestos de Au(I) que involucran fosfina y tiolato. Además, **2** y la serie de compuestos sintetizada tienen la tendencia a agregarse en el estado sólido; el grado de asociación abarca desde un monómero sin asociación hasta polímeros asociados fuertemente, como es el caso de **2**, lo cual depende específicamente de los ligantes. El compuesto **2** presenta un máximo en la banda de emisión localizado a 558 nm; es decir, emite en el verde del espectro visible.

3.3 Complejo dinuclear $[\text{Au}_2(\mu\text{-Me-TU})(\mu\text{-dppm})] \mathbf{3}$

El complejo **3** fue sintetizado por el grupo de Lee [91], el cual se trata de un compuesto que presenta una propiedad única entre los complejos metálicos en donde la luminiscencia se puede encender luego de ejercer presión sobre una muestra sólida. Este fenómeno es llamado luminiscencia tribocromismo [91] y lleva una fotoemisión de color azul brillante ó cian en la muestra. A diferencia de la triboluminiscencia, que presenta una emisión luego de triturar una mezcla [91], la llamada luminiscencia tribocromismo representa un cambio en el espectro de fotoemisión después de la aplicación inicial de presión. El proceso se puede revertir a través de la recristalización, mientras que la luminiscencia se puede encender ó apagar por medio del control de acidez.

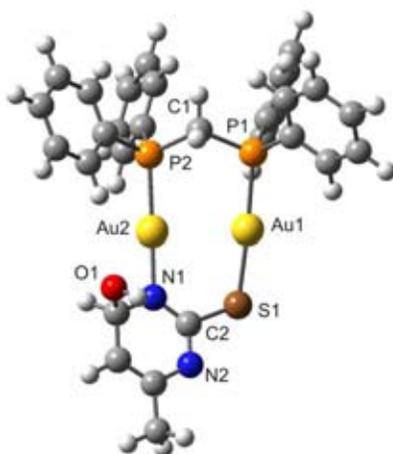


Fig. III.3 Estructura molecular del complejo dinuclear **3**

El complejo $[\text{Au}_2(\mu\text{-Me-TU})(\mu\text{-dppm})] \mathbf{3}$ forma parte de una serie de compuestos que fueron preparados por la reacción de $(\mu\text{-dppm}) - \text{Au}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2$ con 2-tiouracilo (TU). El intercambio de CF_3COO^- por otros aniones simples es complementado por metátesis con NaY , donde $\text{Y}^- = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{Au}(\text{CN})_2^-$, resultando en cristales incoloros que presentan bandas en el IR características de Y^- , así como el dppm y los ligandos de tiouracilato.

Para obtener el complejo **3**, se realizó la síntesis de un complejo base en cuya estructura, los ligandos tiouracilato y dppm puentean dos cationes de Au(I), cada uno con una geometría de coordinación lineal y una longitud intramolecular $\text{Au}\cdots\text{Au}$ de 2.8797(4) Å. De esta forma, el complejo dinuclear es un anillo de 8 miembros, en el que los cationes de Au(I) están puenteados por grupos fenilo y una molécula de tiouracilato los átomos de Au(I) dentro del anillo se encuentran coordinados de la siguiente forma: N-Au-P y S-Au-P. Además, el complejo **3** presenta un arreglo extendido que forma una configuración helicoidal

constituida por las interacciones débiles Au•••Au de tipo aureofílicas, con tiouracilatos hidrofílicos que se aplican en el centro de la hélice y los ligantes dppm hidrofóbicos sobre una hélice exterior. Por otra parte, los cationes de Au(I) en cada uno de las unidades que forman el complejo **3** se enlazan cabeza a cola basado en el ligante TU, con una longitud de enlace intermolecular de 3.3321(5) Å.

Respecto a la luminiscencia observada por el grupo de Lee [91], se encontró una banda de emisión débil de color blanca, lo que indica la presencia de emisiones múltiples. Cuando las muestras sólidas del complejo se comprimen bajo una espátula, surgen muestras que presentan fotoluminiscencia color azul brillante ó cian a temperatura ambiente. El espectro de emisión exhibe una sola banda a 483 nm y una banda de absorción a 375 nm.

El arreglo intermolecular es de dímeros enlazados entre sí por interacciones aureofílicas fuertes de 2.9235(4) Å y una orientación en la que los grupos tiouracilato quedan de frente; los grupos tiouracilato carbonilo sirven para bloquear la agregación a lo largo de la dirección Au•••Au.

Las propiedades emisivas de **3** en el estado sólido son afectadas por las diferentes interacciones aureofílicas de acuerdo al grupo de Lee [91], por lo que concluyen que lo anterior da origen a esta forma única de luminiscencia tribocromismo. Por otra parte, en la estructura dimérica de **3**, la interacción intermolecular es fuerte y el arreglo Au•••Au•••Au•••Au es lineal. Además, Lee *et al.* [91] reportan que estos sistemas representan un balance interesante entre interacciones aureofílicas y propiedades ácido – base que brindan a estos sistemas la luminiscencia tribocromismo observada.

3.4 Complejo con valencias mixtas $[\text{Au}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SePh})_2(\mu\text{-dppf})] \mathbf{4}$

La estructura cristalina de **4** fue encontrada usando difracción de rayos X [93], este compuesto consiste del ligante dppf que puentea dos unidades de $\text{Au}(i\text{-SePh})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, dentro de cada una de las cuales el ligante selenolato puentea los fragmentos de $\text{Au}(\text{I})$ y $\text{Au}(\text{III})$. Para este compuesto las longitudes $\text{Au}(\text{I})\text{-Au}(\text{III})$ son largas en comparación de las interacciones $\text{Au}(\text{I})\text{-Au}(\text{I})$. El grupo de Canales [93] ha reportado compuestos en los que existen contactos débiles $\text{Au}(\text{I})\text{-Au}(\text{III})$ con longitudes de enlace que van de 3.2 a 3.6 Å. Estudios teóricos realizados al nivel HF y MP2 [93] para estos compuestos apoyan la idea de que la interacción aureofílica puede existir para el estado de oxidación del $\text{Au}(\text{III})$, aunque es mucho más débil que en los centros de $\text{Au}(\text{I})$. De esta forma, Canales propone una interacción débil entre los átomos de Au en el complejo de valencias mezcladas.

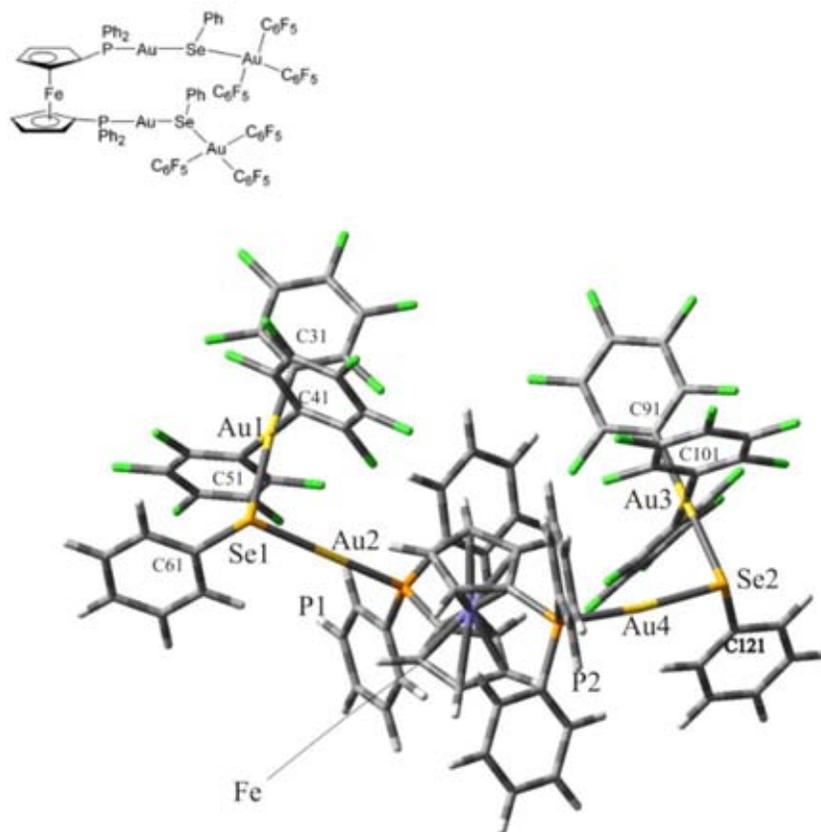


Fig. III.4 Estructura molecular del complejo dinuclear **4**

3.5 Complejo dinuclear $[\text{Au}_2(\mu\text{-G})(\mu\text{-dmpe})] (\text{KBr})_{0.75} 2\text{H}_2\text{O}$ **5**

Se han realizado estudios químicos y de rayos X en la búsqueda de complejos de metales de transición que contengan derivados de nucleobases [94] con la finalidad de establecer los detalles de las interacciones del ácido metal-nucleico para obtener información sobre muchos fenómenos biológicos, así como la búsqueda de nuevas metalodrogas biológicamente activas. A pesar de que existen varios ejemplos de complejos metálicos estructuralmente bien caracterizados, sólo 4 estructuras en las que la guanina (H_2G) está coordinada a iones metálicos han sido reportados. Es ésta la importancia del estudio del complejo **5**, en el que cationes de Au(I) se encuentran coordinados a la molécula de guanina. Además, de entre las metalodrogas, los complejos de Au(I)-fosfina y los de difosfina han sido usados exitosamente como agentes antiartríticos y antitumorales.

La estructura de **5** consiste de moléculas dinucleares de Au(I) en forma de anillo con 9 miembros, cationes de K^+ , aniones de Br^- y moléculas de agua, todos ellos involucrados en interacciones débiles $\text{K}\cdots\text{O}$ ó puentes de hidrógeno. Dentro de las moléculas dinucleares cíclicas, los átomos de Au(I) están puenteados de un lado por el ligante difosfino y por el otro lado por un anión de guaninato doblemente deprotonado, coordinado por los átomos de nitrógeno vecinos N3 y N9 (ver Fig. III.5), con interacciones $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ de 3.030(2) Å. Este es el primer ejemplo donde se observa un puente formado por dos átomos de N para la guanina. En la celda cristalina que forma este componente no fueron encontradas interacciones aureofílicas a nivel intermolecular [94], ya que la longitud intermolecular $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ más corta es de 4.725(4) Å.

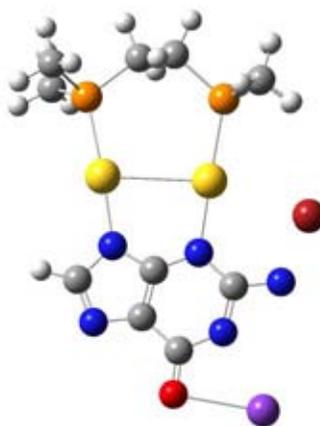


Fig. III.5 Estructura molecular del complejo dinuclear **5**

Existen dos tipos de cationes K^+ en la estructura; K1 y K2. El primero de ellos interactúa con las moléculas de agua para formar un complejo de dipotasio $[K(H_2O)_3(l-H_2O)2K(H_2O)_3]^{2+}$, mientras que en el segundo, el átomo de potasio K2 interactúa con el átomo de oxígeno O6 de los ligantes de guaninato y los átomos de oxígeno de la unidad de dipotasio, lo que da como resultado una cadena que se extiende a lo largo del eje c cristalográfico. Cada cadena se enlaza con 4 vecinos más para dar origen a una intrincada red en la que los átomos Br1, Br2 y la molécula $[K(H_2O)_3(\mu-H_2O)_2K(H_2O)_3]^{2+}$ se ajustan en cavidades definidas por las moléculas dinucleares. El complejo **5** es luminiscente a temperatura ambiente y a 77 K en el estado sólido con una banda de absorción centrada en 385 nm y con bandas de emisión localizadas en 451.8 y 448.7 nm.

Además, Colacio *et al.* [94] encontró que existe una gran densidad electrónica residual de aproximadamente $8 e/\text{\AA}^3$ cerca de cada uno de los dos átomos de Au; por lo que se consideró que los átomos metálicos están desordenados y posiblemente también el ligante de guanina asumiendo dos posibles orientaciones.

3.6 Compuestos trinucleares con metales mezclados

$[\text{Au}(\text{carb})_2\text{-Ag}(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]_2$ (6) y $[\text{Au}(\text{TRbz})\text{-Ag}_2(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]_2$ (7)

Como se mencionó en la introducción del presente trabajo, la interacción aureofílica se extiende a interacción con cationes de capa cerrada entre diferentes elementos metálicos de transición, como lo son las interacciones $\text{Cu}\cdots\text{Au}$, Au-Ag , entre otras; este tipo de atracción es llamada interacción metalofílica, que se refiere a una generalización de la interacción aureofílica. El conjunto de complejos estudiados son compuestos trinucleares que contienen tanto cationes de Au(I) , como cationes de Ag(I) mezclados dentro del mismo sistema. Estos sistemas son análogos a los estudiados por Sansores *et al.* [119]; los cuales son pirazolatos que contienen tres átomos de Au ordenados en forma cíclica, los cuales se encuentran coordinados a átomos de N y C dentro de la geometría anular que éstos forman; en este trabajo se encontró que los mecanismos involucrados en la interacción intermolecular están ligados al fuerte carácter aromático que estas moléculas poseen, así como la interacción aureofílica intermolecular.

El complejo **6** presenta diversas ramificaciones de fenilos en la periferia de los centros metálicos y el grupo pirazolato, los átomos de Au(I) se encuentran coordinados a átomos de C y N , mientras que el catión de Ag(I) tiene coordinados átomos de N . En el complejo **7** se presenta un caso análogo, en el que los anillos de fenilo fueron sustituidos por átomos de H para reducir costos computacionales excesivos; en esta estructura, existen dos átomos de Ag(I) que están coordinados a los átomos de N y el catión de Au se coordina como C-Au-N (ver Fig. III.6).

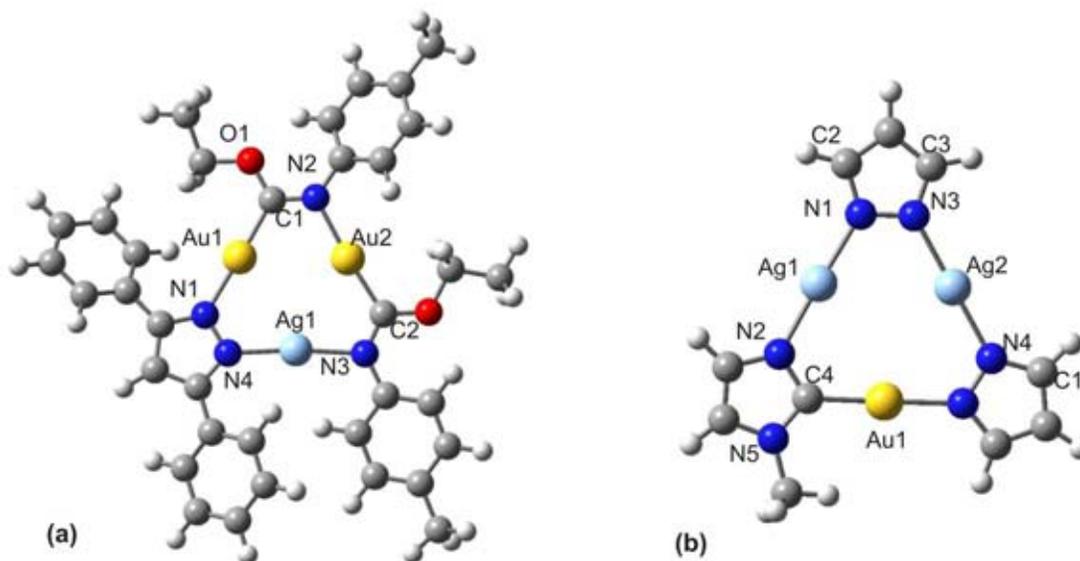


Fig. III.6 (a) Estructura molecular del complejo trinuclear **6**, (b) Estructura molecular del complejo trinuclear **7**

Los compuestos **6** y **7** son estables en el estado sólido a temperatura ambiente; el espectro IR no muestra cambios mayores a partir de los materiales con los que se comenzó en el intervalo 4000-600 cm^{-1} ; los compuestos son solubles en la mayoría de los solventes orgánicos, lo que los hace muy buenos candidatos para estudios catalíticos. Respecto a lo anterior, estudios en catálisis muestran que estos complejos forman nanocúmulos sobre una superficie de TiO_2 luego de la reducción y calcinación [96]. Se ha encontrado que los cúmulos con metales mezclados son activos a temperatura ambiente para la oxidación de CO en aire. La mayoría de los compuestos moleculares de Au-Ag que se han reportado hasta el momento contienen centros metálicos coordinados a átomos de P ó S, los cuales no son útiles en catálisis, presentando aplicaciones limitadas.

El complejo **6** de pirazolato presenta luminiscencia color verde bajo una lámpara ultravioleta (UV); por otra parte, el complejo **7** presenta luminiscencia color naranja con una lámpara UV a temperatura ambiente. El espectro de emisión de **7** en el estado sólido a 77 K muestra una emisión localizada a aproximadamente 460 nm con una estructura vibrónica. Esta emisión corresponde a un estado excitado en el que se encuentran involucrados los ligantes; lo anterior, de acuerdo con los espectros de pirazolato de Au(I) y benzimidazolatos con un corrimiento de Stokes significativo. La banda de absorción se encuentra localizada alrededor de los 275 nm, en donde las separaciones vibrónicas sugieren la presencia de los modos de estiramiento C=N y N=N.

En el compuesto **6** se observa una interacción intermolecular entre las unidades trinucleares Au-Ag, con una longitud de enlace intermolecular Au•••Au de 3.33 Å. Además, las longitudes intermoleculares Au•••Ag son de 3.22-3.28 Å; de esta forma, la distancia promedio de los 2 átomos de Au más cercanos entre las unidades trinucleares de cada dímero es de 3.2 Å.

La longitud de enlace internuclear Au•••Ag es de 3.1423(8) Å, los dos grupos de bencilo están perpendiculares a los planos de las unidades trinucleares y prohíben más interacciones entre ellas. Las longitudes intermoleculares en **7** son Au•••Ag = 3.53 y 3.38 Å, la longitud Au•••Ag = 3.35 Å. De acuerdo al grupo de Mohamed [96], los enlaces Au•••Ag están en gran parte formados por atracción electrostática y efectos de correlación electrónica del tipo dispersivos. Los autores señalan que la fortaleza de los enlaces Au – N y Ag – N, así como la estabilidad de los enlaces Au-C, da como resultado la formación de los dímeros de los complejos trinucleares antes citados. Además, los complejos mantienen los ligantes asociados con los átomos metálicos de los materiales a partir de los cuales fueron preparados; de esta forma, los complejos producidos son también similares en su estructura cristalina a los materiales iniciales. Las distancias intermoleculares Metal-Metal en la serie de complejos sintetizados por Mohamed (incluyendo los descritos en esta sección), presentan el siguiente orden: Ag-Ag < Au-Ag < Au-Au; respecto a las longitudes intramoleculares en el metalociclo, el orden es: Au-Au < Au-Ag < Ag-Ag [96]. Finalmente, la síntesis de los complejos de Au-Ag representa una nueva aproximación a la síntesis de cúmulos de metales mezclados con uso potencial en catálisis de metales mezclados.

3.7 Complejo en forma de sándwich $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$ (**8**)

En la sección 5.7 se propone la existencia del complejo $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$, el estudio teórico de la estructura electrónica de este tipo de compuestos es importante considerando sus propiedades con aplicación a catálisis. El complejo **8** es una monocapa metálica compuesta de átomos de Au(I), los cuales se encuentran coordinados con átomos de Cl y no presenta simetría molecular. El segmento $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ está delimitado por las partes superior e inferior por moléculas de cicloheptatrienilo (Tr) (ver Fig. III.7)

Los metallocenos han sido explorados ampliamente desde el descubrimiento del ferroceno [114]; así, los metallocenos forman compuestos en forma de sándwich en los que un átomo metálico está rodeado de dos ligantes carbocíclicos aromáticos; como lo son el benceno y el ciclopentadienilo; además, este tipo de complejos en algunos casos poseen propiedades catalíticas. Existe una gran variedad de este tipo de complejos que han sido sintetizados [115], pero sólo un pequeño grupo de compuestos en forma de sándwich con una monocapa metálica de átomos entre los dos ligantes carbocíclicos han sido sintetizados.

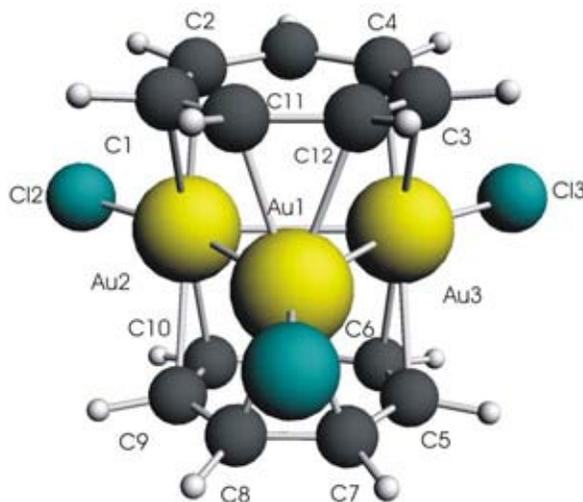


Fig. III.7 Estructura molecular del complejo **8**

Respecto a este grupo de compuestos, tenemos el $\text{Ni}_3(\text{benceno})_2$, el cual fue encontrado en cúmulos de $\text{Ni}_n(\text{benceno})_m$ en fase gaseosa usando vaporización láser [116]. Por otra parte, se han llevado a cabo estudios teóricos basados en Teoría de Funcionales de la Densidad para probar la estabilidad de compuestos en forma de sándwich con un átomo de un metal de transición en el centro geométrico [117], además de que se ha usado la Teoría Extendida de Hückel (EH), para predecir la existencia de compuestos en forma de sándwich con una monocapa metálica [118]. Recientemente, la síntesis de compuestos en forma de sándwich con monocapas metálicas discretas tales como son el $[\text{Pd}_3(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_3][\text{PPh}_4]$ y el

$[\text{Pd}_5(\text{naftaceno})_2(\text{tolueno})][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]_2$ (4 – tolueno), con $\text{B}(\text{Ar}_f)_4 = \text{B}[3,5(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ han sido reportados [89]: El primero de estos compuestos es un complejo con tres átomos de paladio que posee geometría triangular y a cada uno de los átomos de Pd se encuentra enlazado un átomo de cloro, el sistema así formado se encuentra entre dos ligantes de cicloheptatrienilo y ha mostrado poseer propiedades catalíticas prometedoras. Por su parte, el segundo compuesto es una monocapa de 5 átomos de paladio con una geometría del tipo triángulo-trapezoide entre dos anillos de naftaceno. Ambos compuestos han sido estudiados con Teoría de Funcionales de la Densidad considerando los modelos simplificados $[\text{Pd}_3\text{Tr}_2\text{Cl}_3]^-$ and $[\text{Pd}_5(\text{naphthacene})_2]^{2+}$. En estos casos el grupo de Murahashi [89] encontró que existe una donación electrónica desde los ligantes hacia las capas metálicas, además de una retro-donación desde el compuesto metálico hacia los ligantes.

El descubrimiento de los compuestos de paladio, ha abierto las puertas a un nuevo campo en la búsqueda de otros elementos metálicos que puedan ser usados en la química de complejos tipo sándwich con una monocapa metálica, debido a que estos sistemas moleculares pueden ser los bloques constructores de sistemas en fase bulto como lo son los hidrocarburos insaturados absorbidos en superficies metálicas.

La química de los compuestos tipo sándwich puede ser extendida a monocapas de oro, debido a que el oro ha mostrado ser un metal flexible al coordinarse con otros átomos de Au[98], dando surgimiento a la interacción aureofílica. La síntesis de un compuesto en forma de sándwich con una monocapa de átomos de oro no ha sido reportada, y tampoco existen estudios teóricos de este tipo de compuestos.

Capítulo 4

Métodos Computacionales

Capítulo 4

Métodos Computacionales

4.1 Antecedentes respecto a las bases utilizadas.

Los conjuntos base utilizados en el estudio de la interacción aureofílica para los átomos de oro, son bases que incluyen pseudopotenciales (PP) relativistas. Se ha usado la base LANL1DZ que tiene 11 electrones de valencia[22,23], lo que ha dado como resultados energías en la atracción aureofílicas que sobreestiman los valores estándar; lo anterior se puede atribuir a la ausencia de nodos en los pseudo-orbitales 6s y 6p[24,25], por lo que el empleo de este tipo de pseudopotencial ha sido abandonado. Por otra parte, el uso de pseudopotenciales de 19 electrones de valencia se traduce en resultados favorables, tal es el caso del empleo de PP LANL2DZ[26], así como el de Andrae[27], Schwerdtfeger[28] y Stevens[29].

Respecto a los conjuntos base utilizados para los átomos de Au en los cálculos realizados al nivel MP2, han sido necesarias al menos dos funciones f: La función difusa $\alpha = 0.2$, que maximiza la polarizabilidad estática del Au^+ [22] y en consecuencia aproxima la interacción dispersiva. Por otra parte, la función compacta $\alpha = 1.19$ es una función de polarización apropiada para describir los enlaces de tipo covalente que pudieran estar presentes entre los átomos de Au. Tales funciones base fueron obtenidas por el grupo de Pyykkö[22]; la función f difusa se obtuvo al maximizar la polarizabilidad del dipolo eléctrico en el catión de Au^I usando el método MP2, la función compacta f se obtuvo al minimizar la energía total del átomo de Au^0 usando el método CCSD(T), (Couple Cluster with Singlet, Doublet and Triplet). Además, se encontró que las funciones base difusas spd para los átomos de Au no juegan un papel importante[22].

4.2 Métodos Computacionales

Las geometrías optimizadas se obtuvieron con el funcional híbrido B3LYP [63], el cual combina el intercambio de Hartree-Fock con el funcional de correlación de Lee Yang y Parr, el cual incluye los efectos de correlación electrónica más importantes. Las optimizaciones de la geometría del complejo **1** también se llevaron a cabo usando dos métodos diferentes: El meta funcional híbrido de Zhao-Truhlar MPW1B95 [107], el cual fue desarrollado para brindar un mejor desempeño donde estén involucradas las interacciones débiles, así como el método computacional MP2 (Método de Møller – Plesset a segundo orden) [64], en el que se encuentran contenidos efectos de dispersión electrónica explícitos. Los errores en la superposición de bases fueron calculados usando el método *Counterpoise* [65].

En este trabajo se usó el pseudopotencial LANL2DZ, con 19 electrones de valencia para los átomos de Au con el fin de incluir los efectos relativistas[26]. Por otra parte, también se usó otro pseudopotencial de core efectivo pseudorelativista con 19 electrones de valencia para los átomos de Au; con el que se usaron las bases gaussianas contraídas de Schäfer *et al.* [66], tal conjunto base es llamado TZVP, el cual corresponde a un conjunto base de valencia triple- ζ , la cual incluye funciones de polarización. Por otra parte, este conjunto base se aumentó con dos funciones de polarización f adicionales ($\alpha_f = 0.2, 1.19$), las cuales fueron calculadas por Pyykkö *et al.* [24]. La primera función corresponde a un orbital f difuso que es necesario para la interacción intermolecular; el segundo es importante para la correlación Au d^{10} y se trata de un orbital f compacto que actúa como una función de polarización en el enlace intramolecular.

Por otra parte, se usó un tercer conjunto base, donde el potencial de core efectivo relativista del grupo de Stuttgart fue empleado, y respecto a los electrones de valencia, se usó el conjunto base TZVP universal para los átomos de Au [67], tal conjunto fue optimizado para cálculos que involucran Teoría de Funcionales de la Densidad, incluyendo las dos funciones de polarización f adicionales ($\alpha_f = 0.2, 1.19$). El tratamiento de los efectos de spin-órbita no se incluyen en este tratamiento, debido a que se sabe que éstos no son importantes para los sistemas que incluyen átomos de Au(I) [69].

Los conjuntos base para los cálculos donde se usa la base TZVP universal para los átomos de Au y la base 6-31++G(2d2f,p) [70] para el resto de los átomos será denotada como **B1**; los cálculos donde se usen la base TZVP para los átomos de Au y la base 6-31++G(2d2f,p) será denotada como **B2**. Finalmente, los conjuntos base para los cálculos donde usamos el pseudopotencial LANL2DZ para los átomos de Au y la base 6-31++G** para el resto de los átomos será denotado como **B3**.

Los cálculos de estados excitados fueron realizados con el método TDDFT [71] usando el funcional B3LYP, así como el método de Interacción de Configuraciones [72] con singuletes y tripletes (CIS). Los cálculos de cargas atómicas se llevaron a cabo con el método NBO [73]. Los cálculos se efectuaron con el código computacional GAUSSIAN 03 [74].

4.2.1 Detalles computacionales sobre los funcionales de la densidad locales y el método ZORA.

Además de los funcionales de la densidad descritos anteriormente, se hizo uso de los siguientes funcionales de la densidad locales:

- (a) El potencial de intercambio $X\alpha$ encontrado por Slater [75-77], en donde se utilizó el parámetro $\alpha = 0.7$.
- (b) El funcional sugerido por Vosko, Wilk y Nusair (VWN), el cual incluye una corrección en la correlación local [78].
- (c) El funcional VWN se combinó con el potencial de intercambio de gradiente corregido de Becke de 1988 [79], además del potencial de correlación no local de Perdew de 1986 [80], el cual se encuentra definido con una corrección de gradiente. Esta última aproximación será denotada como VBP.

Los funcionales anteriores se usaron para el estudio de los complejos **6**, **7** y **8**. Para el caso particular del complejo **8**, en los cálculos hechos con los últimos tres funcionales, los orbitales de core internos se mantuvieron fijos para reducir el costo computacional [81]. El orbital $[1s^2]$ se mantuvo fijo para el C, los orbitales $[1s^2 - 2p^6]$ para los átomos de Cl y $[1s^2 - 4d^{10}]$ para los átomos de Au. Se aplicó el método de Dirac [81] para calcular los orbitales de core atómicos, y una vez obtenidos se mantuvieron sin relajación en el compuesto **8**.

En la química del oro, específicamente en la interacción aureofílica, los efectos relativistas juegan un papel importante. De esta forma, en los cálculos hechos con DFT y los tres últimos funcionales descritos anteriormente, se usó la Aproximación Regular de Orden Cero (ZORA, *Zero Order Regular Approximation*) [82], en donde se incluyen efectos relativistas escalares, en el que se considera un promedio de los efectos spin-órbita.

Esta última serie de cálculos se llevó a cabo usando como conjunto base orbitales tipo Slater: Se usó el conjunto base de alta calidad triple $-\zeta$ con una función de polarización, esta base se denota como STO – TZP.

Por otra parte, el carácter aromático del complejo **8** fue cuantificado usando cálculos de NICS de acuerdo con el método de Schleyer [84], así como los criterios dados por el método de HOMA [85]. Estos cálculos se realizaron con el código computacional Amsterdam Density Functional (ADF 2006) [82,86,87].

Capítulo 5

Estudio teórico de complejos de Au con interacciones aureofílicas

Capítulo 5

Estudio teórico de complejos de Au con interacciones aureofílicas*

Existen varios sistemas moleculares formados por átomos de Au que presentan longitudes de enlace metal-metal cortas que se encuentran por debajo de la suma de los radios de van der Waals (360 pm); a tales sistemas se les asigna el origen de la interacción a los efectos aureofílicos. A los complejos con esta característica se les asocia propiedades de luminiscencia que pueden estar relacionadas con la interacción aureofílica ó pueden ser completamente independientes. En este capítulo, estudiaremos a nivel teórico una serie de complejos sintetizados por diferentes grupos experimentales; los compuestos dinucleares presentan interacciones intramoleculares Au-Au en todos los casos, así como atracción intermolecular; la cual está ausente en el complejo **5**. Estas estructuras son fosforescentes en estado sólido, bajo el efecto de un solvente, o al someterse a un esfuerzo mecánico; de acuerdo a los estudios experimentales, tales propiedades parecen estar relacionadas con las interacciones aureofílicas. Por otra parte, el complejo **4** pertenece a un pequeño grupo de complejos sintetizados hasta el momento; esta estructura presenta enlaces aureofílicos débiles de la forma Au(I)•••Au(III). Los complejos trinucleares **6** y **7** son pirazolatos que contienen cationes de Au(I) y Ag(I) y participan en interacciones metalofílicas intra e intermoleculares, además de poseer propiedades luminiscentes. Finalmente, el complejo **8** corresponde a la predicción teórica de un compuesto tipo sándwich en el que las interacciones aureofílicas son fuertes, brindando estabilidad al sistema. El estudio de la estructura electrónica de esta serie de complejos permitirá formar una mejor comprensión de las propiedades de enlace en la interacción aureofílica y de la naturaleza de las transiciones electrónicas involucradas en los espectros ópticos observados en el experimento.

* Los artículos publicados en revistas indexadas [121-123] sobre los resultados encontrados en este trabajo, se presentan en el Apéndice 4

5.1 Estudio Teórico del compuesto dinuclear $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$ (**1**)

Se realizaron cálculos en la optimización de la geometría molecular de **1**; los parámetros estructurales más relevantes se reportan en la Tabla 1.1 y su respectiva configuración molecular se presenta en la Fig. 1.1. La longitud de enlace Au-Au calculada al nivel B3LYP/B1 es 3.30Å, la cual está de acuerdo con la longitud encontrada experimentalmente de 3.12Å. La distancia Au – Au encontrada por este método corresponde a una interacción débil, que se encuentra por debajo de la suma de los radios de van der Waals de 3.4 Å; se encontró que en el estado base el complejo **1** posee simetría C_i . Por medio de un cálculo de frecuencias vibracionales sobre la geometría optimizada se encontró que no existen frecuencias imaginarias, indicando que se encontró un mínimo verdadero.

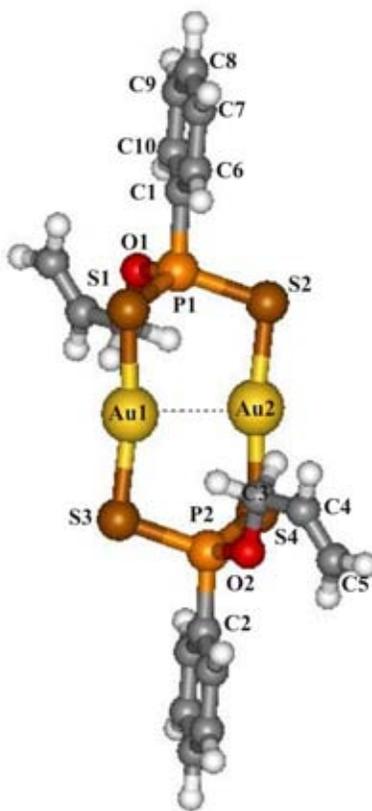


Fig. 1.1. Complejo **1** en el estado base con el método computacional B3LYP/B1

Tabla 1.1. Longitudes de enlace y ángulos de **1** calculados con DFT/B3LYP/B1, MP2/B2 y DFT/MPW1B95/B3

	Método Computacional			
	B3LYP/B1	MP2/B2	MPW1B95/B3	Experimento
Enlace (Å)				
Au1 – Au2	3.30	3.17	3.33	3.12
Au1 – S1	2.39	2.34	2.40	2.29
Au1 – S3	2.38	2.34	2.40	2.30
P1 – S2	2.18	2.18	2.13	1.99
P1 – S1	2.17	2.18	2.14	2.01
P1 – O1	1.74	1.75	1.72	1.58
O2 – C5	1.47	1.52	1.47	1.36
P1 – C1	1.85	1.86	1.83	1.73
O2 – C3	1.47	1.52	1.48	1.43
C3 – C4	1.50	1.50	1.49	1.45
C4 – C5	1.34	1.35	1.33	1.36
C1 – C6	1.40	1.41	1.39	1.38
C1 – C10	1.40	1.41	1.39	1.38
C6 – C7	1.39	1.41	1.39	1.38
C7 – C8	1.40	1.41	1.39	1.37
C8 – C9	1.40	1.41	1.39	1.37
C9 – C10	1.40	1.41	1.39	1.38
Angulo de enlace(grad)				
S1-P1-S2	116.5	114.8	117.7	117.3
Au1-S1-P1	101.8	96.3	98.0	101.7
P1-S2-Au2	102.8	94.8	97.7	104.1
S3-Au1-S1	170.5	167.6	171.5	172.3
C2-P2-O2	98.9	103.6	105.4	107.1
P2-O2-C3	121.7	120.0	120.7	126.6
C3-C4-C5	125.9	122.8	123.1	120.0
C10-C1-C6	121.1	121.0	121.3	116.8

De la geometría calculada con este método computacional se encontró que el anillo central posee una geometría plana, mientras que los grupos fenilos enlazados al sistema, se localizan fuera del plano, lo cual es consistente con la estructura encontrada en estado

sólido de manera experimental. Comparando las longitudes de enlace Au – S (ver Tabla 1.1) calculadas a este nivel de teoría con las encontradas experimentalmente, encontramos que las primeras están de acuerdo con las segundas, de esta forma; la máxima desviación corresponde a 10 pm correspondiente al enlace Au1 – S1. El resto de los parámetros estructurales encontrados experimentalmente están de acuerdo con los encontrados al nivel B3LYP/B1.

Respecto a los ángulos calculados a este nivel computacional, encontramos que éstos corresponden razonablemente con los encontrados experimentalmente, encontrando únicamente ligeras desviaciones en el ángulo P1 – S1 – Au2, así como su correspondiente ángulo simétrico. Las desviaciones encontradas en las longitudes y ángulos de enlace se deben a que las optimizaciones fueron calculadas en estado gaseoso, mientras que la estructura se encontró experimentalmente en estado sólido.

La longitud de enlace encontrada por el método MP2 es de 3.17Å (ver Tabla 1.1), la cual es 13 pm más corta que la encontrada con B3LYP; tal resultado se debe a que la Teoría de Funcionales de la Densidad subestima las fuerzas de dispersión, el cual es uno de los mecanismos que se encuentran detrás del fenómeno de la aureofilicidad; por su parte, el método MP2 trata explícitamente las fuerzas de dispersión.

Comparando las longitudes de enlace Au – S obtenidas con MP2 con aquellas obtenidas con el funcional B3LYP, se observa que las primeras presentan una mejor aproximación con las encontradas experimentalmente; sin embargo, se observa una desviación mayor en la longitud de enlace C – O, la cual resulta ser más favorable al ser calculada al nivel B3LYP.

Además, las diferencias más significativas en los parámetros estructurales se encuentran en los ángulos de enlace P – S – Au, los cuales son 8° más pequeños que los encontrados con B3LYP/B1. De esta forma, considerando los resultados de la Tabla 1.1, encontramos que los ángulos de enlace calculados al nivel B3LYP/B1 son más compatibles con los encontrados en el experimento que los ángulos de enlace obtenidos usando MP2/B2. El mínimo encontrado a este nivel de teoría fue caracterizado con un cálculo de frecuencias vibracionales, en donde todas las frecuencias resultaron ser positivas, lo que indica la presencia de un mínimo real.

Por otra parte, se realizó una tercera optimización al nivel de Funcionales de la Densidad usando el funcional híbrido de Zhao - Truhlar MPW1B95/B3 para comparar con los resultados encontrados con el funcional B3LYP y el método MP2. Tal y como fue mencionado en el método computacional, el funcional MPW1B95 fue diseñado para simular las interacciones donde se encuentran involucradas las fuerzas de dispersión. La distancia Au – Au calculada para este caso es de 3.33Å, la cual es 0.16Å más larga que la distancia encontrada con el método computacional MP2; y 0.3Å más larga que la encontrada con B3LYP. Esto es; de los tres métodos utilizados, el funcional híbrido de Zhao – Truhlar es el que se encuentra más lejos del valor experimental; sin embargo, tal funcional puede ser utilizado para realizar conclusiones cualitativas en los complejos de Au(I) que presentan interacciones débiles del tipo aureofílicas. Por otra parte, el resto de las longitudes de enlace están de acuerdo con las encontradas al usar el funcional B3LYP y el método MP2; es decir, las longitudes Au – S y P – S son consistentes con el experimento,

mientras que la longitud C – O se encuentra ligeramente más grande. Consistente con el hecho de que el funcional MPW1B95 aproxima las interacciones dispersivas descritas por el método perturbativo MP2, los ángulos de enlace calculados con el primer método son equivalentes a los obtenidos con el segundo método, en donde únicamente encontramos ligeras desviaciones en los ángulos S – Au – S.

De la misma manera que en los dos métodos computacionales usados anteriormente, se realizó un cálculo de frecuencias vibracionales para verificar que la estructura calculada como un mínimo en la superficie de energía potencial corresponde a un mínimo real, en tal caso se encontró que todas las frecuencias son reales.

Para estudiar la naturaleza electrónica de la interacción aureofílica se realizó un cálculo de cargas atómicas con el método NBO, tales resultados se presentan en la Tabla 1.2. La primer columna corresponde a las cargas calculadas usando el funcional B3LYP con la base B1, la segunda y tercer columnas corresponden a las cargas calculadas con los métodos MP2/B2 y MPW1B95/B3, respectivamente. De acuerdo a tales resultados, se observa que la misma tendencia se repite en cada uno de los tres métodos; esto es, los átomos de Au están cargados positivamente, por su parte, los átomos de azufre están cargados negativamente, de lo que se puede interpretar que los electrones en los átomos de azufre están compartidos con los electrones en los orbitales inicialmente vacíos 6s y 6p de los cationes de Au(I). Lo anterior da como consecuencia el rompimiento de la estructura electrónica de capa cerrada de los cationes de Au; de esta forma, la configuración electrónica inicial $5d^{10}6s^0$ de los átomos de Au(I) cambia a una configuración $5d^{9.77}6s^{0.84}6p^{0.02}$, para el caso donde ésta fue calculada al nivel DFT/B3LYP/B1. La configuración electrónica obtenida a los niveles MP2/B2 y MPW1B95/B3, resultó ser $5d^{9.82}6s^{0.67}6p^{0.01}5f^{0.01}6d^{0.01}$ y $5d^{9.80}6s^{0.78}6p^{0.01}7p^{0.02}6d^{0.01}$, respectivamente.

El rompimiento de la estructura electrónica de capa cerrada en los átomos de Au(I) se puede interpretar como uno de los principales mecanismos que dan lugar a la atracción aureofílica observada en el complejo **1**. Por otra parte, se usó el criterio de los órdenes de enlace de Wiberg [88], el cual nos indica cuantitativamente si existe un enlace entre un par de átomos; de esta forma, se determina si existe una interacción entre los átomos de oro presentes en la molécula. Se ha encontrado que con este tipo de cálculo se obtienen resultados razonables cuando se usa en complejos de metales de transición [89], y tales resultados pueden ser comparados con el experimento.

Tabla 1.2. Cargas atómicas para **1** en el estado base
usando el método NBO

Atomo	B3LYP/B1	MP2/B2	MPW1B95/B3
Au1	0.36	0.49	0.39
Au2	0.36	0.49	0.39
S1	-0.52	-0.60	-0.55
S2	-0.51	-0.58	-0.51
P1	1.28	1.39	1.29
O1	-0.77	-0.88	-0.79
Ph1	-0.17	-0.23	-0.20
C3	-0.15	-0.10	-0.17
C4	-0.25	-0.30	-0.29
C5	-0.43	-0.39	-0.41
Dipolo(debyes)	0.0	0.0	0.0

El análisis de Wiberg se realizó con los tres métodos computacionales presentados anteriormente: El orden de enlace de Wiberg para el par Au – Au (Au-Au_{WBO}) usando el funcional B3LYP/B1 es de 0.0407, para los métodos computacionales MP2/B2 y MPW1B95/B3, tales valores son 0.0184 y 0.0206, respectivamente. El orden de enlace de Wiberg es distinto de cero, lo cual es indicativo de la presencia de una interacción del tipo débil, que puede ser asociada a un enlace aureofílico.

Como se mencionó anteriormente, se realizaron cálculos de frecuencias vibracionales en el complejo **1** usando los métodos ya citados: Se calculó la frecuencia vibracional Au-Au $\nu(\text{Au}_2)$; es decir, la energía vibracional con la que interaccionan los átomos de Au, tal valor resultó ser $\nu(\text{Au}_2) = 53.29 \text{ cm}^{-1}$ con el funcional B3LYP/B1; por otra parte, se encontró que la frecuencia vibracional calculada con MP2 es de 57.03 cm^{-1} , consistente con el valor encontrado con B3LYP. Finalmente, la frecuencia vibracional $\nu(\text{Au}_2)$ calculada con MPW1B95 resultó ser 48.29 cm^{-1} , tal valor es menor que los encontrados con los métodos B3LYP y MP2, debido a que la longitud de enlace Au-Au calculada a este nivel de teoría resultó ser mayor que la encontrada con los métodos anteriores. En la Fig. 1.2 se muestra el modo vibracional para la frecuencia $\nu(\text{Au}_2)$, en donde las flechas indican la dirección de tal modo.

Los valores encontrados anteriormente son comparables en magnitud con las frecuencias de resonancia Raman encontradas experimentalmente para complejos análogos como es el caso del compuesto binuclear de Au(I) $[\text{Au}_2(\mu\text{-dcpm})_2]^{2+}$ [90], el cual presenta interacción aureofílica de tipo intramolecular; y en el que la magnitud de la frecuencia encontrada experimentalmente para este caso es de 88 cm^{-1} , lo que indica consistencia entre los valores encontrados teóricamente y los valores experimentales para complejos análogos.

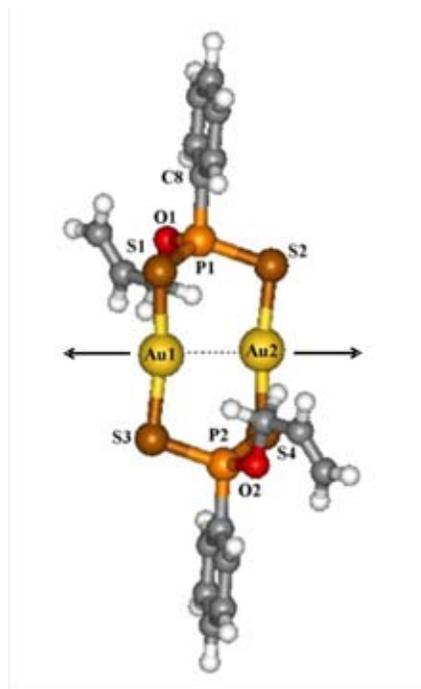


Fig. 1.2 Representación gráfica de la frecuencia vibracional $\nu(\text{Au}_2)$ en el complejo **1**

Análisis de los orbitales moleculares de frontera

Considerando la geometría del estado base encontrada con el método DFT/B3LYP/B1, se muestra en la Fig. 1.3 la representación espacial de los orbitales moleculares de frontera de Hartree-Fock: Debido a que el complejo **1** pertenece al grupo puntual C_i , el orbital molecular HOMO-1 tiene una representación irreducible A_u , la cual se refiere a que este orbital molecular es antisimétrico con respecto al centro de inversión de la molécula.

La contribución principal para este orbital consiste de los orbitales d_{xz} de los átomos de oro, los cuales presentan una configuración de antienlace, además de los orbitales p_z pertenecientes a los átomos de azufre. Por otra parte, el HOMO pertenece a la representación irreducible A_u , la contribución principal de este orbital molecular se encuentra localizada en los átomos de oro y azufre, en donde los átomos de Au presentan orbitales atómicos d_z^2 , los cuales tienen una configuración de antienlace y por su parte, los átomos de azufre presentan orbitales $p_{x,z}$.

Finalmente, el LUMO pertenece a la representación irreducible A_g , y su principal contribución se encuentra localizada en el centro del anillo. Tal contribución se trata de una mezcla de los orbitales p_z provenientes de los átomos de azufre y una pequeña contribución de los orbitales d_{xz} provenientes de los átomos de Au. Respecto a la representación del LUMO + 1, las contribuciones orbitales son equivalentes a las encontradas en el LUMO, a excepción que en el primero no existe la contribución de los orbitales 6s de los átomos de Au localizados en el centro del anillo que forma el complejo **1** (ver Fig. 1.3).

Bandas de Absorción y Emisión

El cálculo se realizó a partir de una de las moléculas previamente optimizadas del complejo **1** al nivel B3LYP/B1, y se utilizó el mismo método y base para el cálculo de los estados excitados. Tales resultados se reportan en la Tabla 1.3; en los que se encontró que el primer estado excitado que tiene una fuerza del oscilador diferente de cero es un singulete con simetría A_u , el cual posee una energía de 3.16 eV. Este resultado corresponde a una longitud de onda de 393 nm, la cual se encuentra en el ultravioleta del espectro visible, i.e., el complejo **1** absorbe en el ultravioleta. Este resultado es consistente con el encontrado experimentalmente por el grupo de van Zyl *et al.* [10], el cual corresponde a una banda de absorción centrada a 3.10 eV.

La contribución más importante a esta excitación proviene de una transición entre los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO; dicha excitación es la más probable, ya que corresponde a la transición con el coeficiente CI más grande¹, tales orbitales moleculares y el coeficiente que señala la probabilidad de la excitación se muestran en la Fig. 1.3. Para determinar que tipo de interacción es la responsable de esta excitación, se realizó un análisis de la forma de los orbitales involucrados: El HOMO tiene un carácter $5d_z^2\sigma^*$ en los átomos de Au, mientras que el LUMO es un orbital del tipo enlazante metal – metal con un carácter p.

¹ver Apéndice I, sec. A1.1.3

Tabla 1.3 Energías de excitación, longitudes de onda (λ)
fuerzas del oscilador (f) de los estados
excitados de **1** obtenidos con DFT/B3LYP

	Energía(eV)	λ (nm)	f	E(eV) Experimental
B3LYP/B1				
Triplete	2.73	453	0.00	2.53
Triplete	2.79	444	0.00	2.80
Singlete	3.16	393	0.0031	3.10 ‡
Triplete	3.23	384	0.00	
Singlete	3.29	377	0.00	
Triplete	3.33	372	0.00	
Triplete	3.42	363	0.00	
Singlete	3.60	344	0.00	
Singlete	3.64	341	0.0015	
Singlete	3.64	341	0.00	

Esto tiene como consecuencia que el orden de enlace metal – metal incrementa en una transición electrónica; de esta forma, la interacción aureofílica Au – Au se vería fortalecida en el estado excitado.

De acuerdo a los resultados obtenidos con el método TDDFT, la emisión con la energía más baja; es decir, el estado excitado de energía más baja con fuerza del oscilador f distinta de cero, se trata de un triplete calculado a 453 nm, tal valor corresponde a la fosforescencia observada experimentalmente a 491 nm; de esta forma, como la excitación corresponde a un triplete y éste decae a un singlete en el estado base liberando energía en forma de luz visible, la transición es del tipo ${}^3A_g \rightarrow {}^1A_u$.

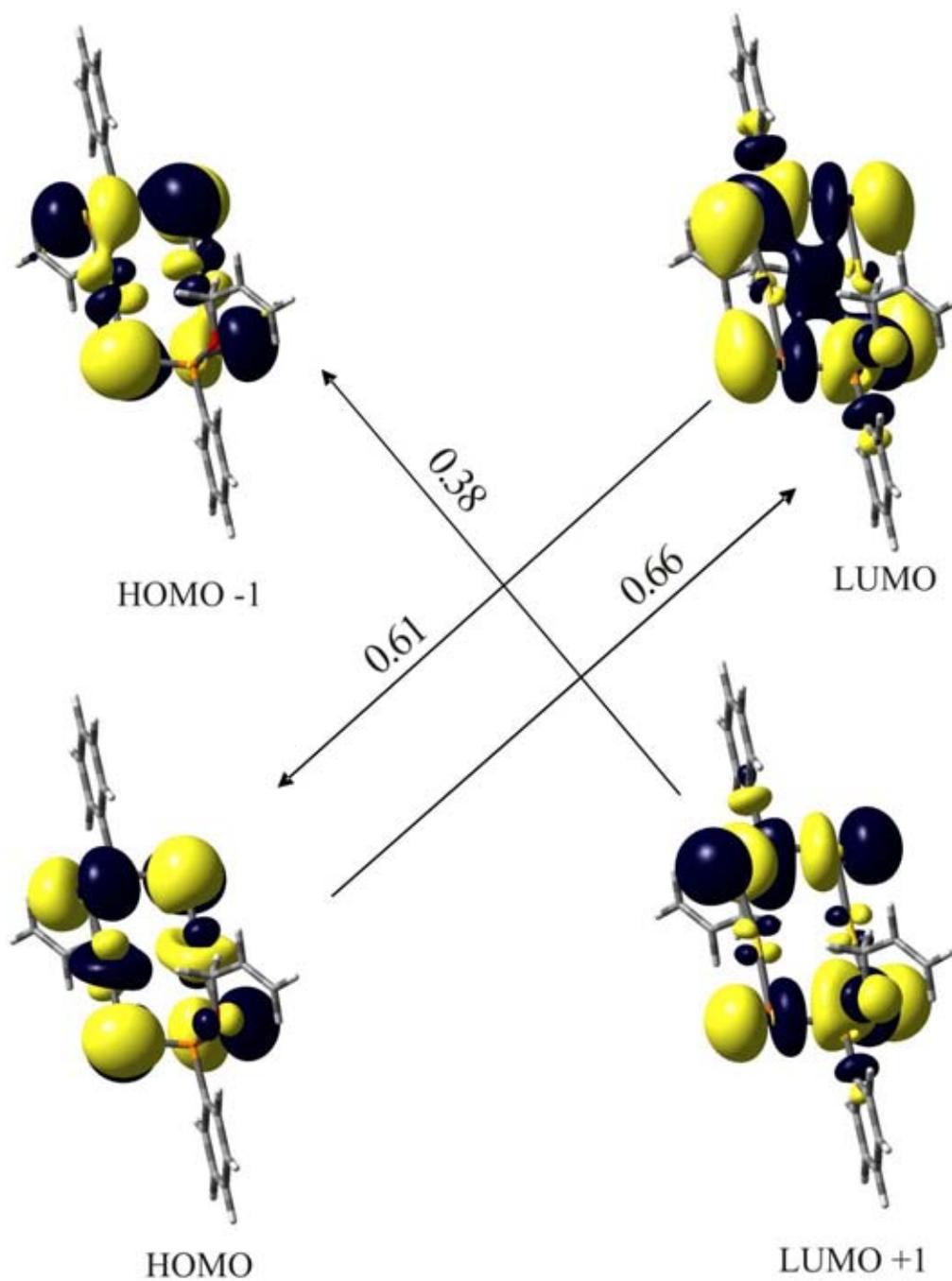


Fig. 1.3. Representación especial de los orbitales moleculares de frontera de **1** en el estado base con B3LYP/B1. Se muestra la absorción a 393 nm y las transiciones con $|\text{coeficiente CI}| > 0.1$ para la fosforescencia a 453 nm

La representación espacial de los orbitales moleculares que dan origen a esta transición se muestran en la Fig. 1.3, tales orbitales moleculares pueden ser usados para explicar la transición $^3A_g \rightarrow ^1A_u$. En la Fig. 1.3 se muestran las transiciones de un solo electrón que poseen los coeficientes CI mayores, es decir, las transiciones más probables que dan origen a la fosforescencia observada en el experimento: La de-excitación principal corresponde a una transición LUMO \rightarrow HOMO, la cual posee el coeficiente CI mayor (0.6093). El coeficiente CI nos indica de manera cuantitativa la probabilidad de que la transición que describe tenga lugar. De la Fig. 1.3 podemos observar que un electrón es transferido al LUMO en el proceso de absorción a los orbitales p de los átomos de azufre; posteriormente, este electrón decae hacia el HOMO, en donde el electrón ocupa los orbitales de antienlace $5d_z^2\sigma^*$ localizados en los átomos de Au.

Realizando un Análisis de Población Electrónica en el complejo **1**, encontramos que la población electrónica de los átomos de Au que contribuye al orbital HOMO es del 22% del total de la población electrónica, mientras que para los átomos de azufre, esta contribución es del 73% de la población orbital total. De esta forma, concluimos que el carácter intraligante; es decir, la transferencia de carga entre los ligantes del complejo a diferentes niveles de energía en la interacción, debe ser también considerado. Por otra parte, la transición de un electrón que presenta un coeficiente CI menor es también presentado en la Fig. 1.3; en este caso la de-excitación proviene del LUMO + 1 y se dirige hacia el HOMO - 1 con un coeficiente CI de 0.3762. En este caso, se observa la misma tendencia descrita anteriormente: El electrón es excitado a los orbitales p de los átomos de azufre en el LUMO + 1, posteriormente, cuando éste decae lo hace en el orbital HOMO - 1 y el electrón ocupa los orbitales de antienlace $5d_{xz}\sigma^*$ localizados en los átomos de Au. Al realizar el análisis de población electrónica en el orbital HOMO - 1, encontramos que la población electrónica localizada en los átomos de Au es del 12% de la población electrónica total centrada en el HOMO - 1, mientras que la población electrónica total localizada en los átomos de azufre es del 84% de la población total. Tomando en cuenta las características anteriores, asignamos la fosforescencia observada en el complejo **1** como una Transferencia de Carga del Ligante al Ligante-Metal (LL-MCT, Ligand to Ligand-Metal Charge Transfer), la cual está de acuerdo con los resultados encontrados en el experimento realizado por el grupo de van Zyl *et al.* [10], quienes concluyeron que la interacción que da origen a la fosforescencia observada experimentalmente es ocasionada por una interacción del tipo LMCT. En el presente estudio, encontramos que tales conclusiones son consistentes con nuestros resultados, a excepción que la naturaleza intraligante en la transferencia de carga también debe ser considerada.

Interacciones intermoleculares en el compuesto **1**

Como fue mencionado en la Introducción de este trabajo, el complejo **1** presenta un enlace del tipo intermolecular entre cada una de las moléculas del compuesto, y exhiben un enlace débil del tipo aureofílico donde la longitud de enlace entre los átomos de Au es de 3.10Å. Para entender el enlace intermolecular que presenta este complejo, se llevó a cabo una optimización de la geometría molecular para dos moléculas del compuesto al nivel del funcional híbrido B3LYP/B3. La estructura del estado base del dímero formado, se muestra en la Fig. 1.4, en la que los ligantes del complejo **1** se han omitido en la configuración superior para que la estructura pueda ser apreciada con mayor claridad. En la Fig. 1.4 se observa que las moléculas son casi perpendiculares una a la otra y presentan una interacción aureofílica fuerte, ya que la longitud de enlace intermolecular entre los átomos de Au adyacentes fue calculada en 3.16Å, la cual es menor que la suma de los radios de van der Waals (3.6Å).

El resultado calculado a este nivel de teoría está de acuerdo con la longitud de enlace intermolecular experimental Au •• Au de 3.10Å. Para caracterizar la geometría del estado base calculada para el dímero, se realizó un cálculo de frecuencias vibracionales para las dos moléculas y se encontró que todas las frecuencias calculadas son reales, indicando que la estructura del estado base es un mínimo real.

Por otra parte, la interacción entre los cationes de capa cerrada Au(I) •• Au(I) se puede interpretar a partir de la representación espacial de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO, tal y como se muestra en la Fig. 1.4. El HOMO, con una energía de -6.20 eV presenta una contribución de orbitales d_z^2 localizados en los átomos de oro que presentan la interacción intermolecular, así como una combinación de orbitales sp localizados en los átomos de azufre y distribuidos principalmente en la molécula **B**. El HOMO se encuentra doblemente degenerado; y el otro orbital molecular se encuentra localizado principalmente en la molécula **A**, por lo que los cuatro electrones que forman la degeneración, interaccionan en las moléculas **A** y **B**. Como se puede observar en la Fig. 1.4, los orbitales moleculares degenerados presentan una distribución de carga localizada principalmente en la región intermedia entre las moléculas **A** y **B**. Esta contribución puede ser la responsable del empaquetamiento que el compuesto presenta en el estado sólido. Por otra parte, el LUMO se encuentra distribuido entre las dos moléculas, en donde presenta una mayor contribución en la molécula **A**, en este caso los orbitales p_x y p_z de los átomos de azufre son los que se encuentran presentes en el orbital molecular, así como los orbitales d_z^2 de los átomos de oro, que se encuentran entre cada una de las moléculas.

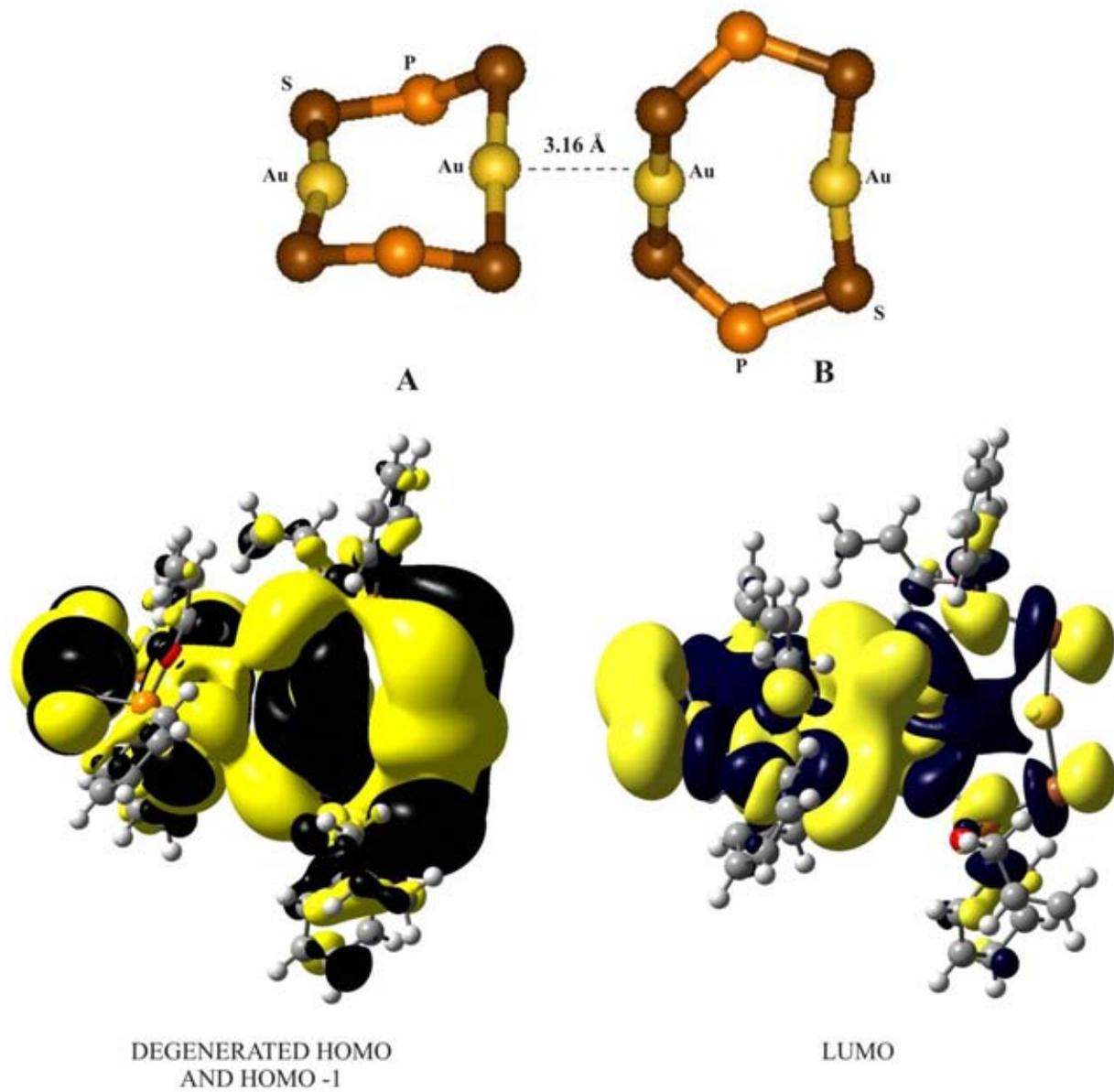


Fig. 1.4 Geometría del estado base del dímero de compuesto **1** al nivel computacional DFT/B3LYP. Los ligantes del dímero fueron omitidos en la estructura superior por cuestiones de claridad.

Energías de Interacción

Se realizaron cálculos de energías de interacción para el dímero del complejo **1** de acuerdo a la geometría calculada para este sistema. Los detalles teóricos involucrados en este cálculo son presentados en la sección A1.2.9 del Apéndice 1.

Tal cálculo de energía se realizó con el método computacional B3LYP/B1//B3LYP/B3 y MP2/B2//B3LYP/B3. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.4 considerando el Error de superposición de bases (BSSE) en un caso, y omitiendo tal error en el otro caso.

Tabla 1.4. Energías de Interacción (kcal/mol) para el dímero del complejo **1** calculadas por los métodos computacionales B3LYP y MP2//B3LYP

Método Computacional	B3LYP/B1// B3LYP/B3	MP2/B2// B3LYP/B3
E_0	11.33	23.21
$E_0 + \text{BSSE}$	11.05	12.72

El BSSE fue calculado mediante el método *Counterpoise* (CP); de acuerdo a los resultados encontrados mediante el método B3LYP, se observa que la energía de interacción se encuentra dentro del intervalo de las interacciones débiles del tipo energías de dispersión de van der Waals; esto es, se encontró un valor 11.33 kcal/mol tomando en cuenta el BSSE y 11.05 kcal/mol sin considerarlo. Lo anterior indica que con el método DFT/B3LYP, el error de superposiciones de base no juega un papel dominante.

Sin embargo, al realizar el mismo cálculo al nivel MP2, se encontró que la energía de interacción sin el BSSE es sobreestimada respecto al valor calculado tomando en cuenta el BSSE con el método CP. La energía calculada de 12.72 kcal/mol es la que considera el BSSE y junto con la calculada al usar B3LYP, reproducen adecuadamente la conocida magnitud de la energía de enlace aureofílica, que como se sabe se encuentra en el intervalo de 5 – 15 kcal/mol[10].

Conclusiones

Se llevaron a cabo optimizaciones de la geometría molecular del complejo **1** usando tres diferentes métodos computacionales. En los tres casos se calcularon geometrías del estado base que están de acuerdo con los parámetros estructurales encontrados experimentalmente en el complejo. Cada uno de los métodos utilizados para este cálculo arroja resultados diferentes para las longitudes de enlace Au – Au. El cálculo obtenido con el método B3LYP es una geometría del estado base que corresponde adecuadamente a los parámetros encontrados en el experimento; la longitud de enlace Au – Au resultó ser más larga que la esperada a 3.12Å. Por otra parte, la geometría calculada con el método MP2, es la que reproduce adecuadamente la interacción aureofílica encontrada en el experimento; además, el funcional híbrido MPW1B95 reproduce resultados que son consistentes con los encontrados con B3LYP y MP2, por lo que el método computacional MPW1B95 podría representar una alternativa para el estudio de las interacciones aureofílicas.

Lo anterior se deduce al considerar que las interacciones aureofílicas están íntimamente relacionadas con los efectos de dispersión que pueden ser tratados tanto con el método MP2 como con el funcional MPW1B95. Los cálculos de energías de interacción para el dímero del complejo **1** indican que existe un enlace intermolecular débil, el cual se encuentra dentro del rango de las interacciones aureofílicas, con una energía que es comparable a la de los enlaces de hidrógeno.

Uno de los principales mecanismos responsables de la existencia de la interacción aureofílica observada en el complejo **1** puede ser atribuido al llenado de los orbitales formalmente vacíos 6s y 6p, así como el rompimiento de la estructura electrónica de capa cerrada de los cationes de Au(I). En consecuencia, el método computacional DFT representa una opción confiable para reproducir la atracción de tipo aureofílica, debido a que la mezcla orbital es también importante y las contribuciones que dan origen a este tipo de interacción no están limitadas únicamente a la dispersión electrónica.

Los cálculos de estados excitados revelan que la banda de absorción encontrada experimentalmente puede ser atribuida a una transición que proviene del estado base que tiene multiplicidad de singulete y va a un estado excitado que presenta la misma multiplicidad. La naturaleza enlazante de los orbitales moleculares involucrados en esta transición puede ser la responsable del fortalecimiento de la interacción aureofílica Au – Au en el estado excitado; de esta forma, la fosforescencia encontrada en el experimento puede ser atribuida a una transición en la que un electrón es disparado al LUMO en el estado excitado y posteriormente decae en forma de luz y es transferido al HOMO. La banda de emisión encontrada corresponde a una interacción del tipo LL-MCT, la cual toma lugar desde los átomos de azufre y fósforo y se dirige hacia los átomos de oro; los resultados encontrados son consistentes con los datos experimentales y de esta forma los resultados implican que una interacción LL-MCT es la responsable de la transición que da origen a la fosforescencia observada en el experimento.

5.2 Estudio Teórico del complejo $[\text{Au}_2(\text{dmpm})(i - \text{mnt})]$ (**2**)

Para estudiar la naturaleza electrónica de la interacción aureofílica observada en este complejo, se usó Teoría de Perturbaciones Møller – Plesset a segundo orden (MP2) con el conjunto base B3. El complejo **2** se construyó a partir de los datos obtenidos experimentalmente por el grupo de Tang [8]. Tomando la estructura experimental como punto de inicio, se realizó una optimización de la geometría molecular para una de las moléculas del complejo **2**; de esta forma se encontró la geometría del estado base, cuyos parámetros estructurales se muestran en la Tabla 2.1, mientras que su geometría molecular se muestra en la Fig. 2.1: La geometría calculada no presenta simetría molecular, por lo que se reportan todos los parámetros estructurales. Experimentalmente se encontró que la longitud de enlace Au – Au corresponde a 2.89Å, mientras que la longitud de enlace encontrada a este nivel de teoría es de 3.00Å, tal longitud de enlace corresponde a una interacción débil de tipo aureofílico, ya que se encuentra por debajo de la suma de los radios de van der Waals (3.60Å).

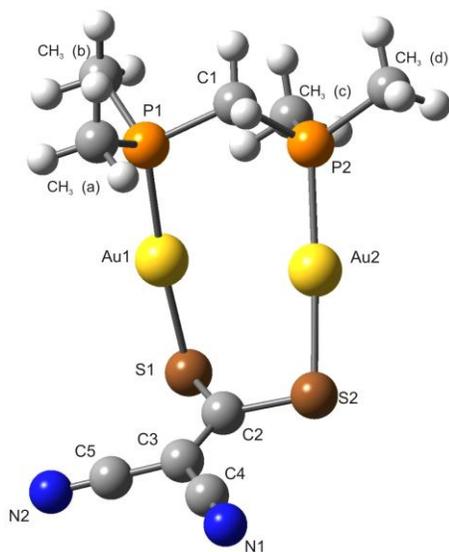


Fig. 2.1. Complejo **2** en el estado base con el método computacional MP2

En cuanto a las longitudes de enlace Au – P calculadas teóricamente, (2.41Å) resultaron ser más largas que las encontradas en el experimento por 0.16 y 0.11Å, lo anterior se debe a que estos parámetros fueron calculados en estado gaseoso, mientras que en el experimento fueron encontrados en estado sólido; por otra parte, se presentan ligeras desviaciones en las longitudes de enlace Au – S, S – C, mientras que las longitudes de enlace P – C se reproducen adecuadamente y sólo varían por 2 pm.

Tabla 2.1. Longitudes de enlace y ángulos de **2** calculados con el método computacional MP2

	Método Computacional	
	MP2	Experimento
Enlace (Å)		
Au1 – Au2	3.00	2.89
Au1 – P1	2.41	2.25
Au1 – S1	2.40	2.32
Au2 – P2	2.41	2.30
Au2 – S2	2.41	2.33
S1 – C2	1.87	1.72
S2 – C2	1.84	1.73
P1 – C1	1.91	1.89
P2 – C1	1.91	1.80
C2 – C3	1.37	1.46
C3 – C4	1.45	1.36
C3 – C5	1.45	1.41
C4 – N1	1.20	1.14
C5 – N2	1.20	1.17
P1 – C7	1.89	1.83
P1 – C6	1.89	1.93
P2 – C9	1.89	1.84
P2 – C8	1.89	1.89
Angulo de enlace (grad)		
P1 – Au1 – S1	174.9	169.7
P2 – Au2 – S2	176.7	175.4
P1 – C1 – P2	112.4	111.9
S1 – C2 – S2	120.5	125.9
C2 – C3 – C5	122.1	125.3
C2 – C3 – C4	121.9	123.9
C3 – C5 – N2	177.0	173.2
C3 – C4 – N1	177.7	175.0

Respecto a los ángulos de enlace, observamos que los ángulos P – Au – S calculados son casi lineales, lo que se encuentra de acuerdo con el resultado experimental, por lo que respecta al resto de los ángulos calculados, se encontró el mismo resultado. Lo anterior indica que el complejo posee un anillo casi plano donde los átomos de oro se encuentran en el centro, mientras que el grupo ligante $i\text{-mnt} = \text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2^{2-}$, se sale del plano del anillo tal y como se muestra en la Fig. 2.1. El grupo $i\text{-mnt}$ experimenta una repulsión de tipo

electrostática entre los átomos de azufre que lo obliga a mantenerse lo más alejado posible del plano del anillo; lo anterior se verifica de las cargas atómicas presentadas en la Tabla 2.2, en donde los átomos de S y el ligante i-mnt poseen ambos carga negativa.

Cálculo de cargas por el método NBO

Para analizar la naturaleza electrónica de la interacción Au – Au observada en el complejo **2**, se realizó un cálculo de cargas electrónicas con el método de Orbitales Naturales de Enlace NBO, cuyos resultados se presentan en la Tabla 2.2. Como es de esperarse, los átomos de Au se encuentran cargados positivamente, mientras que los ligantes de fósforo y azufre se encuentran con carga positiva y negativa, respectivamente. Lo anterior nos indica que la mayor parte de la carga eléctrica es transferida a los átomos de azufre y a los átomos de carbono en el ligante dmpm que puentea a los átomos de fósforo.

Tabla 2.2. Cargas atómicas para **2** en el estado base usando el método NBO

Atomo	MP2
Au1	0.338
Au2	0.348
P1	0.832
P2	0.837
S1	-0.314
S2	-0.284
C1	-1.067
C2	-0.234
C3	-0.286
C4	0.270
C5	0.272
N1	-0.268
N2	-0.273
CH ₃ (a)	-0.17
CH ₃ (b)	-0.183
CH ₃ (c)	-0.192
CH ₃ (d)	-0.182
Dipolo(debyes)	0.0

La pequeña cantidad de carga positiva observada en los átomos de Au da como consecuencia una nueva configuración electrónica, que en principio se trata de una estructura de de capa cerrada de la forma $5d^{10} 6s^0$; de acuerdo al cálculo NBO, los átomos Au1 y Au2 toman las siguientes configuraciones: $5d^{9.82} 6s^{0.71} 7p^{0.02}$ y $5d^{9.82} 6s^{0.69} 7p^{0.02}$, respectivamente; esto es, la estructura de capa cerrada se rompe y debido a que los electrones de los átomos de azufre se encuentran compartidos con los de los átomos de Au, los orbitales vacíos 6s y 7p comienzan a poblarse induciendo la interacción débil observada; es decir, el enlace aureofílico es también producido por una hibridación entre la capa 5d formalmente llena y las capas 6s y 7p vacías de los átomos de Au(I). Debido a que el complejo no presenta simetría molecular, los orbitales atómicos en los átomos de Au se llenaron de manera diferente. Además, se calculó el orden de enlace de Wiberg [88] entre los átomos de Au, resultando ser de 0.0887 al nivel MP2, lo que ciertamente indica la presencia de una interacción débil entre los cationes.

Por otra parte, en la Fig. 2.2 se muestran los orbitales moleculares de frontera para el compuesto **2**, donde podemos observar que en el HOMO, con una energía de -7.98eV y de naturaleza anti-enlazante, los electrones ocupan básicamente los orbitales p localizados en el ligante i-mnt, con una ligera contribución de los orbitales d_{xz} centrados alrededor de los átomos de Au. Además, el LUMO, que tiene carácter enlazante y una energía de 1.07eV se presenta también en la Fig.2,2, con la misma orientación geométrica que el HOMO y se encuentra constituido básicamente de los orbitales 6s de los átomos de Au, así como de los orbitales p de los átomos de azufre.

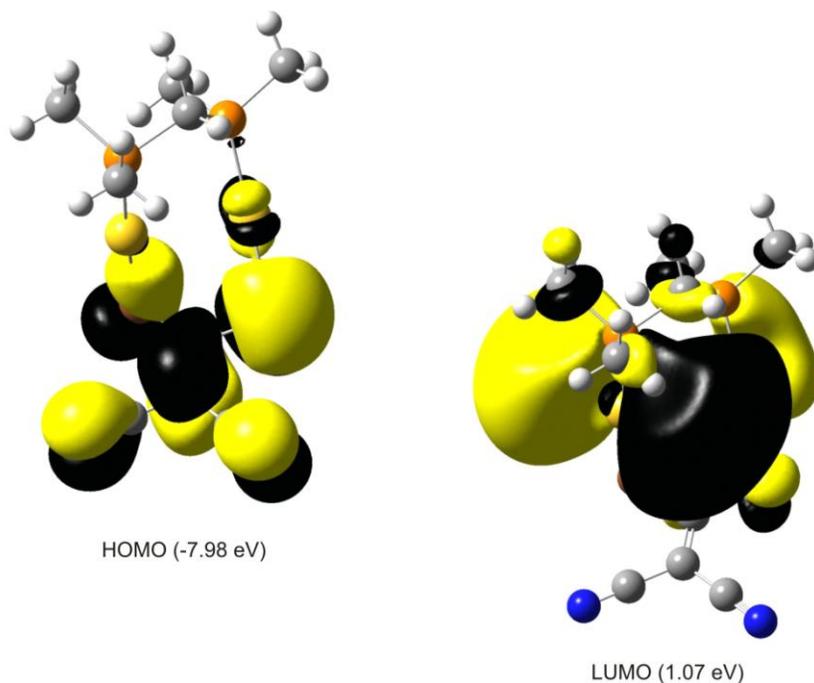


Fig. 2.2 Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera

Energías de Interacción para el dímero del complejo 2

Como se mencionó anteriormente, el complejo **2** presenta una atracción aureofílica de tipo intermolecular entre los átomos adyacentes de Au(I) presentes en cada una de las moléculas que forman el polímero del complejo en el estado sólido (ver Fig. 2.3). Para entender la interacción entre cada una de las moléculas del complejo **2**, no se realizó una optimización de la geometría molecular como en el caso del complejo **1**, debido al alto costo computacional empleado para un cálculo de tal magnitud al nivel de Teoría de Perturbaciones MP2; sin embargo, se realizó un mapeo de las energías de interacción involucradas a diversas longitudes de enlace que variaron desde una longitud muy corta situada a 2.3Å, hasta una longitud de enlace en la que se puede considerar que ya no existe una interacción entre las dos moléculas, esto es a 4.5Å.

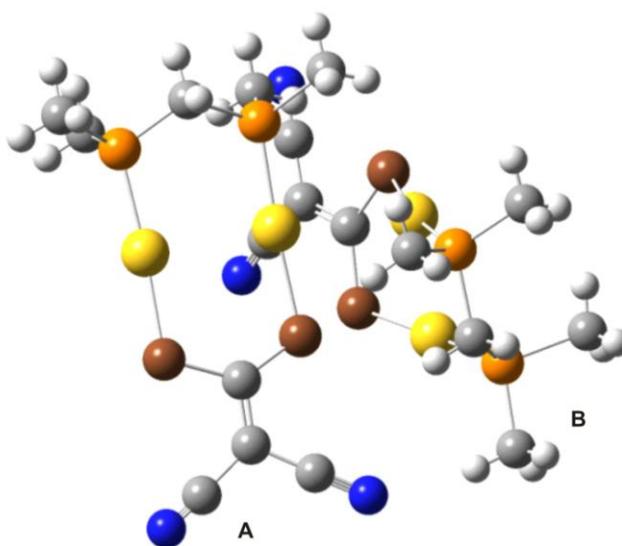


Fig. 2.3 Geometría molecular del dímero del complejo **2**: El monómero B es casi perpendicular al monómero A

El cálculo de energías de interacción se realizó considerando la ecuación A.20 (Apéndice 1); la orientación del dímero, i.e., de las moléculas interactuantes, se consideró a partir de la estructura obtenida en la celda cristalina por el grupo de Tang [8]; en donde las dos moléculas yacen perpendiculares una a la otra. Este patrón se repite de manera indefinida en todo el compuesto y da origen al polímero observado en estado sólido. En estos cálculos se usó el método Counterpoise (CP) para corregir el error de superposición de bases (BSSE).

En la Fig. 2.4 se presentan los resultados obtenidos al nivel MP2; de esta forma, se encontró que existe un mínimo localizado en la geometría molecular que corresponde a una longitud de enlace intermolecular Au•••Au de 3.3Å; al comparar este valor con el reportado

en el experimento de 3.1\AA , concluimos que el cálculo de energías de interacción a este nivel de teoría reproduce adecuadamente el enlace aureofílico intermolecular. La energía de interacción calculada para esta configuración geométrica es de 23.8 kcal/mol ; tal resultado sobreestima el intervalo de energías de interacción aureofílica que comprende desde 5 hasta 15 kcal/mol .

Por otra parte, se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito anteriormente mediante el método computacional de Hartree-Fock (HF) con las mismas bases empleadas con MP2. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 2.4, donde encontramos una curva meramente repulsiva que no presenta un mínimo. Finalmente, el procedimiento anterior se repitió usando DFT al nivel del funcional híbrido B3LYP y las bases antes citadas; la curva resultante se muestran en la Fig. 2.4; la cual, al igual que la de HF, es repulsiva y la presencia de un mínimo energético en este caso está casi ausente. Tales resultados muestran que los métodos que no incluyen la correlación electrónica; en especial la dispersión electrónica, como lo son DFT/B3LYP y HF, no describen adecuadamente la interacción aureofílica en este compuesto.

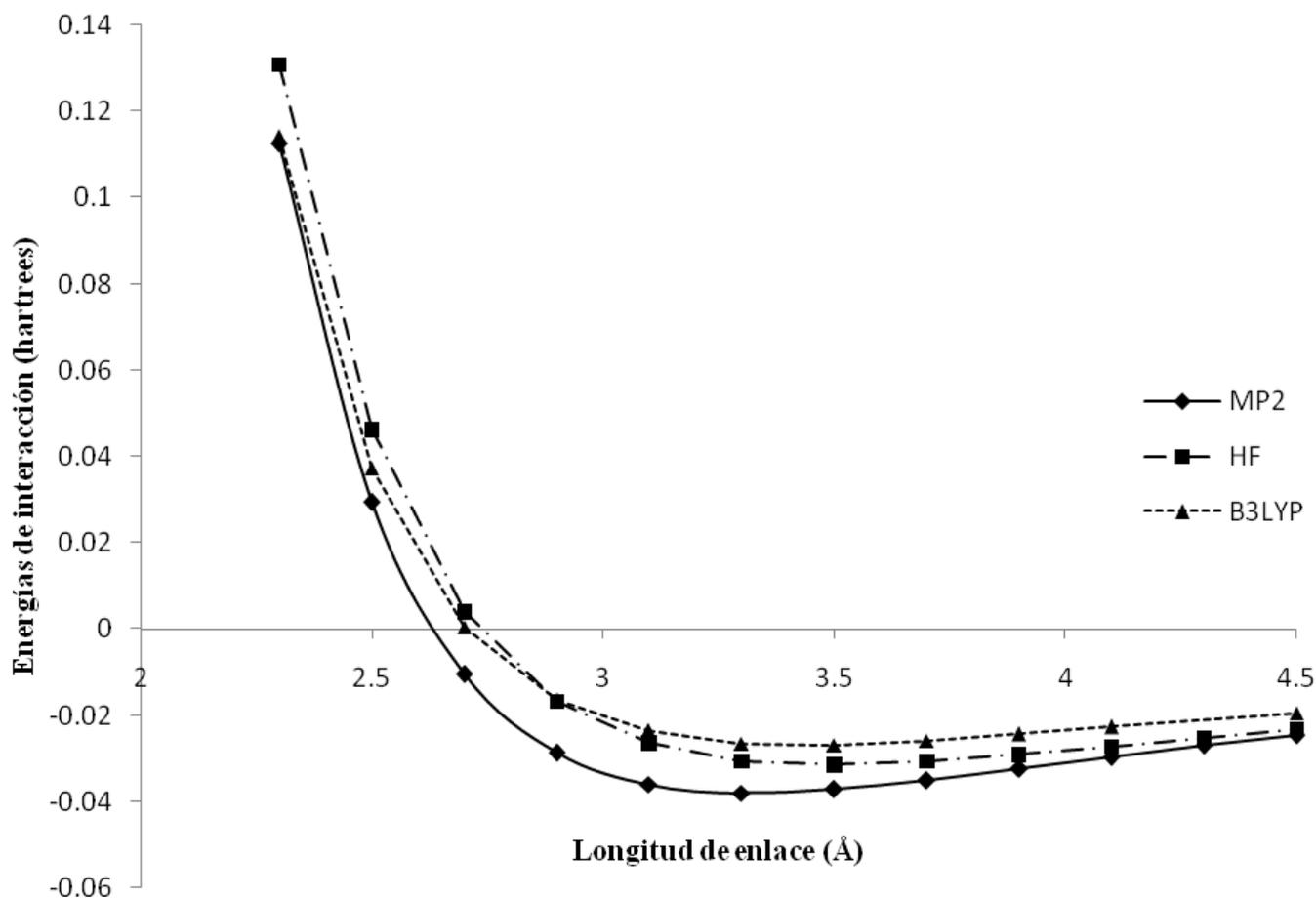


Fig. 2.4 Gráficas de energía de interacción en función de la longitud de enlace intermolecular Au-Au mediante los métodos MP2, DFT/B3LYP y Hartree-Fock (CP)

Por otra parte, para analizar el carácter enlazante de la interacción intermolecular, se muestra en la Fig. 2.5 la representación espacial de los orbitales moleculares de frontera, dichos orbitales son las isosuperficies de HF. El HOMO se encuentra localizado principalmente en la región que separa a las dos moléculas y está constituido principalmente de los orbitales d_z^2 de los átomos de Au y de los orbitales p de los átomos de fósforo, lo cual es indicativo que una hibridación del tipo dp es también responsable de la interacción aureofílica vista en el experimento. Por otra parte, el LUMO tiene configuración enlazante y está localizado en la región intramolecular de cada una de las moléculas del dímero; este MO está constituido principalmente de los orbitales 6s de los átomos de Au, así como una mezcla de los orbitales sp de los átomos de P.

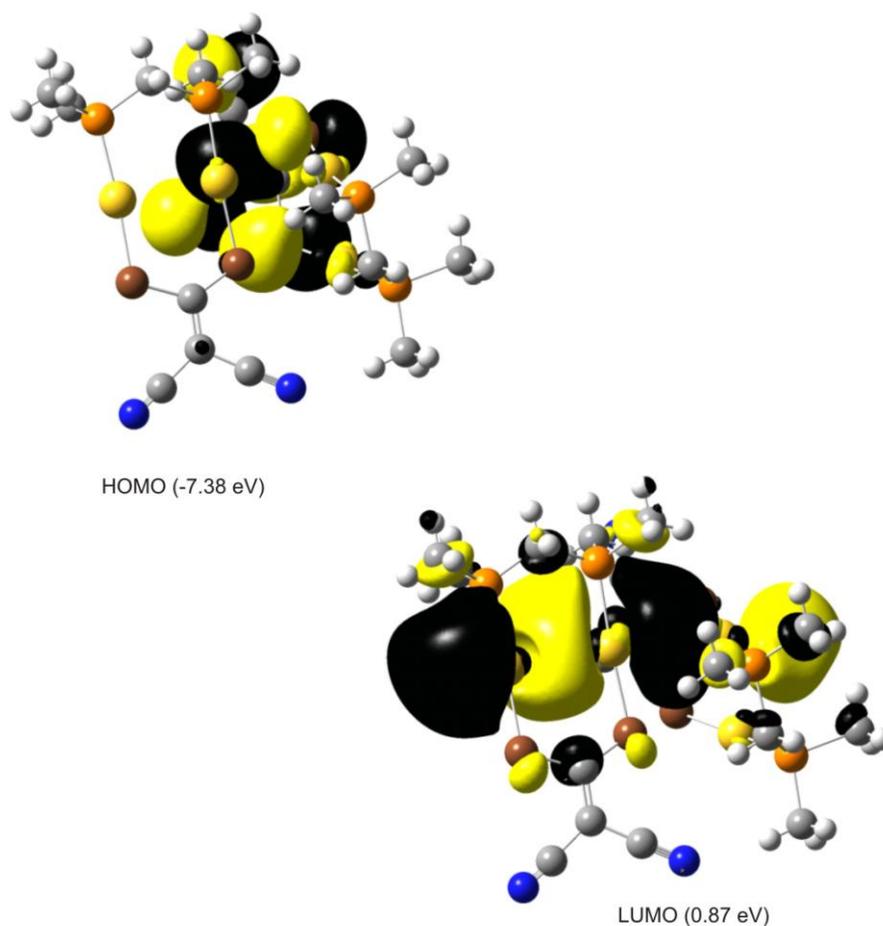


Fig. 2.5 Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera del dímero

Propiedades luminiscentes del complejo 2

Para entender las bandas de absorción y emisión observadas en el complejo **2**, se realizaron cálculos de estados excitados con el método de Interacción de Configuraciones (CIS) a partir del estado base encontrado con MP2. Los resultados encontrados son estados excitados de alta energía que no reproducen las bandas de absorción y emisión encontradas experimentalmente. El mismo procedimiento se llevó a cabo al someter la estructura optimizada a los efectos del solvente acetonitrilo usando el método desarrollado por Tomasi, en donde se obtuvieron resultados equivalentes.

Tomando en cuenta la confiabilidad de los resultados dados por el método TDDFT encontrados para el cálculo de estados excitados en el complejo **1** de la sección anterior, se realizó el cálculo de excitaciones con este método y el funcional B3LYP a partir de la geometría optimizada con MP2 y la experimental. En el primer caso, los estados excitados no fueron reproducidos de acuerdo a los resultados experimentales; por lo que se presentan los resultados encontrados para el segundo caso. Este cálculo se realizó en estado gaseoso, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.3.

El cuarto estado excitado corresponde a una configuración de singulete que se encuentra localizado a 410 nm, para este caso la excitación corresponde a una fuerza del oscilador distinta de cero e igual a 0.1522, lo que indica que esta interacción calculada corresponde a una banda de absorción. Al comparar con la banda de absorción encontrada experimentalmente, se observa que el cálculo reproduce satisfactoriamente esta transición.

Para esta excitación, el coeficiente-CI mayor es de 0.46, correspondiente a una excitación que va desde el HOMO hasta el LUMO (HOMO \rightarrow LUMO); en el HOMO la densidad de carga electrónica se encuentra localizada principalmente en el ligante *i*-mnt del complejo, los orbitales que lo forman son orbitales π , así como una ligera contribución de orbitales d_{xz} localizados en los átomos de Au (ver Fig. 2.6).

Por otra parte, el orbital LUMO se encuentra desocupado; sin embargo, cuando la excitación de un electrón es activada, es posible determinar que orbitales ocupará el electrón a partir de la representación espacial del orbital molecular; en este caso, el electrón será excitado a la región central del anillo, entre los átomos de Au, compuesta principalmente de los orbitales $6s$ de los átomos metálicos. Lo anterior indica que en el estado excitado se fortalecerá la interacción aureofílica.

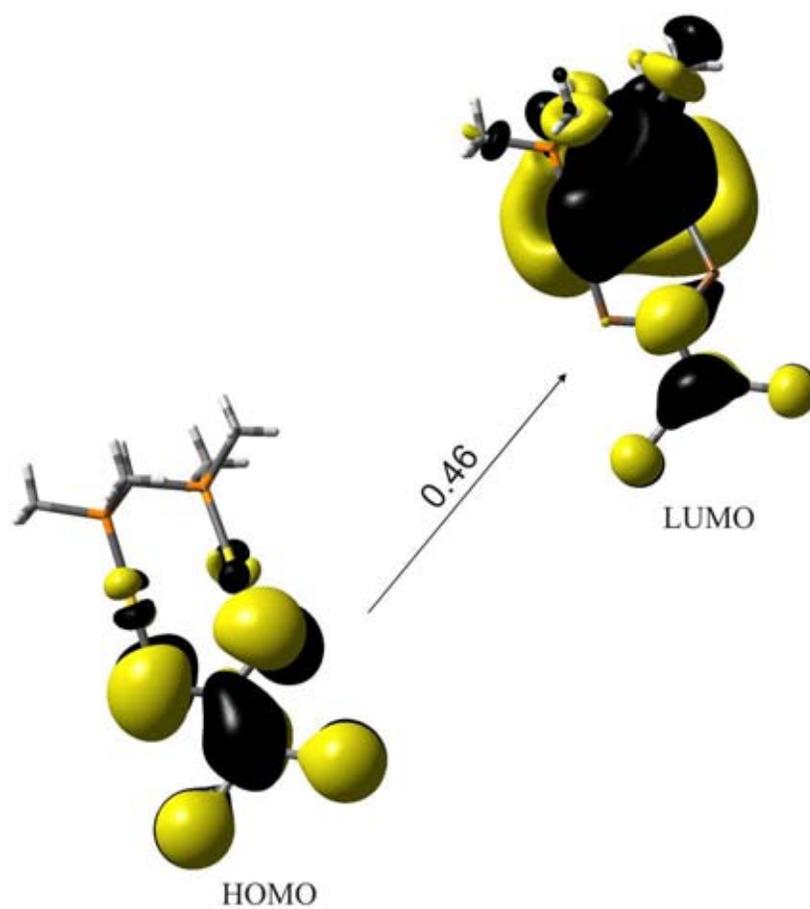


Fig. 2.6 Orbitales moleculares involucrados en la transición con $|\text{coeficiente CI}| > 0.1$ para la absorción a 410 nm

Tabla 2.3 Energías de excitación, longitudes de onda(λ)
fuerzas del oscilador(f) de los estados
excitados de **2** obtenidos con TDDFT/B3LYP

	Energía(eV)	λ (nm)	f	E(eV) Experimental
TDDFT/B3LYP				
Triplete	2.02	614	0.0	2.22
Triplete	2.84	437	0.0	
Singulete	2.88	430	0.03	
Singulete	3.02	410	0.15	2.70
Triplete	3.06	405	0.0	
Singulete	3.34	371	0.06	
Triplete	3.38	367	0.0	
Triplete	3.46	358	0.0	
Singulete	3.48	356	0.006	
Triplete	3.54	350	0.0	

Respecto al estado excitado de baja energía calculado en 614 nm, éste puede ser interpretado como la fosforescencia observada experimentalmente y localizada a 558 nm. Al analizar los coeficientes-CI para esta interacción, fue encontrado que el coeficiente mayor corresponde a 0.62882, lo que hace la excitación muy probable. La de-excitación de un electrón va desde el LUMO, el cual se encuentra formado principalmente de los orbitales 6s de los átomos de Au hasta el HOMO; que como es conocido, está formado principalmente de los orbitales π del ligante i-mnt con una ligera contribución de los orbitales d_{xz} localizados en los átomos de Au. Por tanto, este estado excitado se trata de una Transferencia de Carga del Metal al Ligante (MLCT), la cual contiene un ligero carácter Intraligante (ver Fig. 2.8).

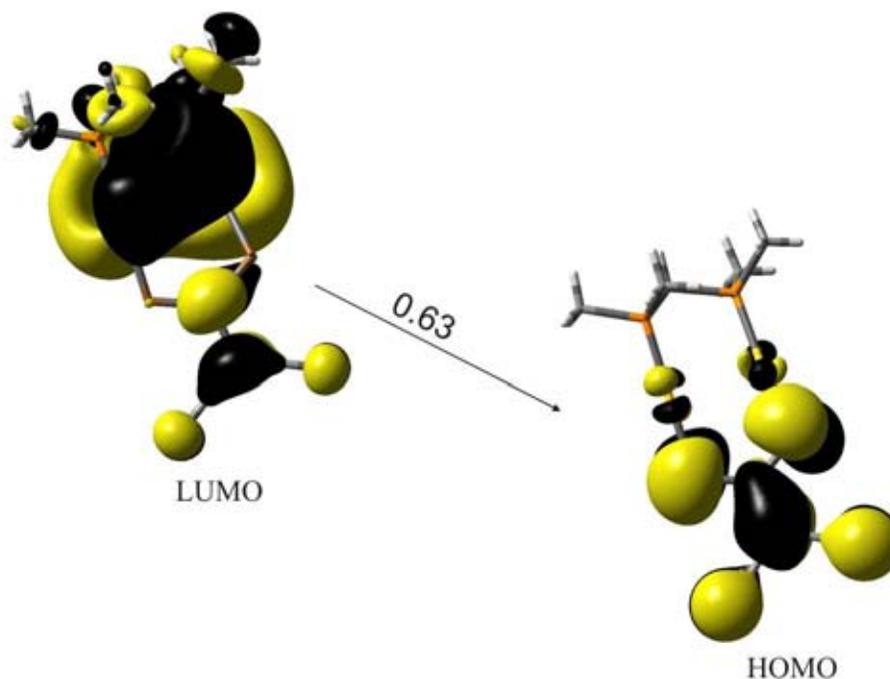


Fig. 2.8 Orbitales moleculares involucrados en la transición con $|\text{coeficiente CI}| > 0.1$ para la emisión centrada a 614 nm.

Conclusiones

El complejo dinuclear **2** presenta interacción aureofílica intramolecular al ser modelado al nivel computacional MP2. La interacción intermolecular es reproducida al realizar un mapeo sobre la superficie de energía potencial, en donde se encontró un mínimo que corresponde a una longitud de enlace intermolecular consistente con el experimento; en esta interacción se encuentra involucrada una mezcla de orbitales d en el HOMO localizados en la región intermedia entre las dos moléculas. La banda de emisión calculada teóricamente es del tipo MLCT donde el carácter intraligante no puede ser despreciado.

5.3 Estudio Teórico del complejo $[\text{Au}_2(\mu\text{-Me-TU})(\mu\text{-dppm})]$ (**3**)

El complejo $[\text{Au}_2(\mu\text{-Me-TU})(\mu\text{-dppm})]$ **3** es un compuesto dinuclear de Au(I), el cual contiene tiouracilato como ligante. Este complejo presenta un fenómeno de luminiscencia llamado tribocromismo, el cual se refiere a la emisión de luz posterior a que el complejo experimentó una compresión mecánica sobre su superficie en estado sólido.

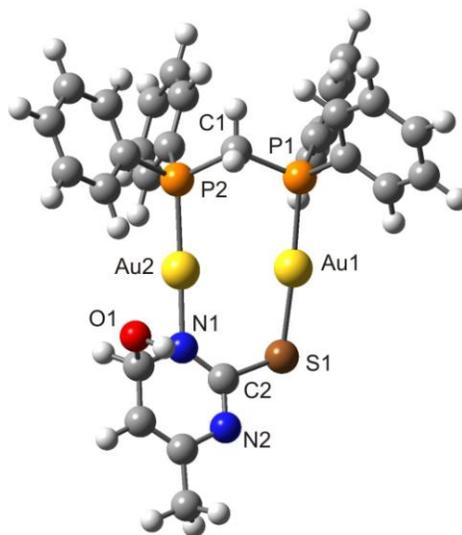


Fig. 3.1 Representación molecular del estado base del complejo **3**

Como se muestra en la Fig. 3.1, el complejo **3** es un anillo de 8 miembros en el que los átomos de Au ocupan la región central y se encuentran enlazados por un extremo al tiouracilato y por el extremo superior, los átomos de fósforo enlazados a los átomos de Au(I), se encuentran puenteados por el ligante dppm = bis(difenilfosfino)metano.

El compuesto presenta interacción aureofílica intra e intermolecular, y de acuerdo a los resultados por Lee *et al.* [91], la longitud de enlace intramolecular corresponde a una fuerte interacción aureofílica de 2.86\AA en estado sólido, además de que existe una interacción intermolecular entre las diferentes unidades del complejo **3** que corresponde a 3.33\AA entre átomos adyacentes de Au(I).

El complejo **3** se optimizó con carga neutra y multiplicidad de singulete usando el método DFT/B3LYP con las bases antes citadas; la geometría del estado base encontrada se muestra en la Fig. 3.1, mientras que los parámetros estructurales que caracterizan esta geometría se presentan en la Tabla 3.1: La longitud de enlace Au – Au encontrada luego de la relajación en la geometría molecular es de 2.98\AA , la cual está por debajo de la suma de los radios de van der Waals (3.6\AA), lo que indica que el compuesto **3** presenta una fuerte interacción aureofílica; el valor teórico dado corresponde al valor encontrado por el grupo

de Lee [91] y difiere por 12 pm. Por otra parte, el resto de los parámetros estructurales también están de acuerdo con los parámetros experimentales. La longitud de enlace Au – N teórica de 2.09 Å es consistente con la longitud de enlace de 2.05 Å reportada en la celda cristalina encontrada por Lee *et al.*[91].

Las longitudes de enlace Au – P calculadas a este nivel de teoría se encuentran sobreestimadas respecto al valor experimental; i.e., se reportan longitudes de enlace Au – P más fuertes que las de la celda cristalina. De la misma forma, los enlaces P – C, N – C y S – C reportan un comportamiento equivalente, en el que existen variaciones promediadas de 0.10 Å respecto a la estructura experimental.

El complejo **3** es una estructura que en la zona central del anillo presenta una estructura plana con una ligera desviación del plano en el ligante tiouracilato. Los ángulos de enlace se reportan en la Tabla 3.1: El ángulo de enlace S1 – Au2 – P2 encontrado de 174.83° es consistente con el encontrado experimentalmente de 176.17°; además, el ángulo de enlace N1 – Au1 – P1, de 172.96° corresponde al valor experimental de 178.56°.

Análisis de Cargas NBO

Se llevó a cabo un cálculo de cargas electrónicas usando el método NBO; tales resultados son presentados en la Tabla 3.2: Los átomos de Au presentan un acumulación de carga positiva, de la misma forma que los átomos de fósforo ligados a los átomos de Au. Los átomos de azufre y nitrógeno que se encuentran enlazados a los átomos de Au en la región inferior del complejo **3**, se encuentran cargados negativamente; de hecho, el ligante de tiouracilato mantiene una carga total de -0.812e, lo que indica que los átomos de Au y el ligante de tiouracilato comparten electrones. Por otra parte, el ligante dppm presenta un acumulación significativo de carga negativa que equivale a -1.041e.

La configuración electrónica del átomo Au1 en la geometría del estado base, es la siguiente: $5d^{9.70}6s^{0.86}6p^{0.01}6d^{0.01}7p^{0.02}$; tal configuración indica que la estructura electrónica de capa cerrada $5d^{10}6s^0$ del catión de Au(I) se pierde y se genera una estructura electrónica de capa abierta; de manera análoga, el átomo Au2 presenta la siguiente configuración electrónica: $5d^{9.76}6s^{0.92}6p^{0.01}7p^{0.03}$. De esta forma, el orbital $5d^{10}$ formalmente lleno se vacía parcialmente y por su parte, los orbitales vacíos 6s, 6p, 6d y 7p se ocupan de manera parcial con carga electrónica; tal hibridación entre los orbitales de los átomos de oro se puede interpretar como uno de los mecanismos responsables del acortamiento en la longitud de enlace Au – Au que da origen a la atracción aureofílica observada experimentalmente.

Tabla 3.1. Longitudes de enlace y ángulos de **3** calculados con el método computacional DFT/B3LYP

Método Computacional		
	B3LYP	Experimento
Enlace (Å)		
Au1 – Au2	2.98	2.86
Au1-N1	2.05	2.09
Au1-P1	2.38	2.24
Au2-S1	2.40	2.32
Au2-P2	2.43	2.28
P1-C1	1.91	1.83
P2-C1	1.91	1.83
N1-C2	1.37	1.35
S1-C2	1.86	1.76
Angulo de enlace (grad)		
N1 – Au1 – P1	172.96	178.56
S1 – Au2 – P2	176.17	174.83
P1 – C1 – P2	115.66	115.21
N1 – C2 – S1	121.63	122.30

Además, se calculó el orden de enlace de Wiberg [88] entre los átomos de Au en el monómero de **3** al nivel del funcional híbrido B3LYP, resultando un valor de 0.0752, lo que indica una interacción débil entre los átomos de Au que puede ser asignada al enlace aureofílico.

Para comparar la magnitud de la interacción aureofílica con los enlaces en moléculas pequeñas y en moléculas de mayor tamaño que pueden simular la fase en bulto, se realizaron cálculos de los órdenes de enlace de Wiberg usando las tres aproximaciones presentadas en este trabajo; i.e., B3LYP, MPW1B95 y MP2.

Los órdenes de enlace de Wiberg, en el caso del Au₂ resultaron ser 0.9378, 1.0171 y 1.0155, para los métodos MP2, B3LYP y MPW1B95, respectivamente; lo cual nos indica que el enlace en el Au₂ es equivalente al enlace covalente, donde se comparten dos electrones.

Por otra parte, la estructura electrónica del cúmulo de Au₂₀, la cual se trata de un sistema con simetría T_h , se aproxima a la del Au en fase bulto, donde la naturaleza del enlace es de tipo metálico. Para este sistema, los órdenes de enlace de Wiberg entre los vecinos más cercanos ubicados en cada una de las caras de la estructura tetraédrica resultaron ser 0.1504, 0.1828 y 0.1826 para los métodos MP2, B3LYP y MPW1B95. Lo anterior, muestra que los órdenes de enlace de Wiberg en los enlaces aureofílicos de los compuestos estudiados en este trabajo son de menor magnitud que los los órdenes de enlace calculados en el Au₂ y el Au₂₀; ya que para los compuestos aureofílicos, (compuestos 1-3) los órdenes de enlace van de 0.0070 hasta 0.0800. Por lo que se puede concluir que el enlace aureofílico es una interacción débil en comparación con los enlaces covalente y metálico.

En el estudio experimental realizado por el grupo de Lee, se encontró que el compuesto **3** presenta interacciones intermoleculares entre los cationes adyacentes de Au(I) que forman una estructura helicoidal a lo largo del eje *c* cristalográfico; la longitud de enlace intermolecular Au•••Au es de 3.33 Å, la cual se encuentra por debajo de la suma de los radios de van der Waals y por lo tanto se trata de una interacción aureofílica.

Tabla 3.2 Cargas atómicas obtenidas con el método NBO

Átomo	Carga NBO
Au1	0.398
Au2	0.271
N1	-0.737
C2	0.329
S1	-0.315
P1	0.865
C1	-1.046
P2	0.848
N2	-0.564
O1	-0.791

Para modelar tal atracción intermolecular se realizó un cálculo del estado base de la geometría molecular usando el método DFT/B3LYP con las bases antes citadas y sin constricciones en la simetría molecular. La geometría optimizada del dímero se trata de un estado no ligado en el que se pierde el enlace aureofílico observado en el experimento, ya que la longitud de enlace Au•••Au intermolecular se encuentra fuera de la suma de los radios de van der Waals.

Es probable que el comportamiento anterior se deba a que el funcional B3LYP no contiene el término que modela el carácter dispersivo de la interacción dentro de la correlación electrónica; esto es, en el caso de la interacción aureofílica intermolecular, la hibridación electrónica no juega un papel importante y por tanto no se reproduce tal atracción para este caso; así, la dispersión electrónica puede ser la contribución dominante en la interacción. La optimización de geometría para el dímero no se realizó con MP2 debido al alto costo computacional.

Como se mencionó en la sección anterior, los funcionales locales de la densidad propuestos por Wang [92] para modelar la interacción aureofílica poseen la correlación electrónica suficiente para reproducir el enlace, por lo que el funcional X Alfa fue usado para optimizar la estructura molecular del dímero. El estado base calculado se muestra en la Fig. 3.2, en donde la longitud de enlace intermolecular Au ••• Au es de 2.81Å, la cual es comparable con la longitud de enlace experimental de 2.92Å. Las distancias intramoleculares Au-Au para cada una de las unidades **A** y **B** del dímero resultaron ser 2.76 y 2.79Å, respectivamente; las cuales son similares a las encontradas en el experimento en estado sólido de 2.86Å. De acuerdo a las isosuperficies de los orbitales moleculares de frontera para el estado base del dímero encontramos que el HOMO presenta una contribución importante en la región intermedia formada de los orbitales 6s de los átomos de Au adyacentes a cada una de las moléculas (ver Fig. 3.2), por lo que el exceso de carga en la región intermedia fortalece el enlace y da origen a la interacción aureofílica encontrada en el experimento. Además, en este estado base se observa también la interacción aureofílica a nivel intramolecular que se encuentra fortalecida por el exceso de carga proveniente de orbitales 6s de enlace localizados en la región intermedia de cada una de las moléculas que forman al dímero (Fig. 3.2). Respecto a las contribuciones orbitales del LUMO, orbitales π de enlace se localizan en los ligantes de tiouracilato con pequeñas contribuciones de orbitales d_{xz} localizados en los átomos de Au.

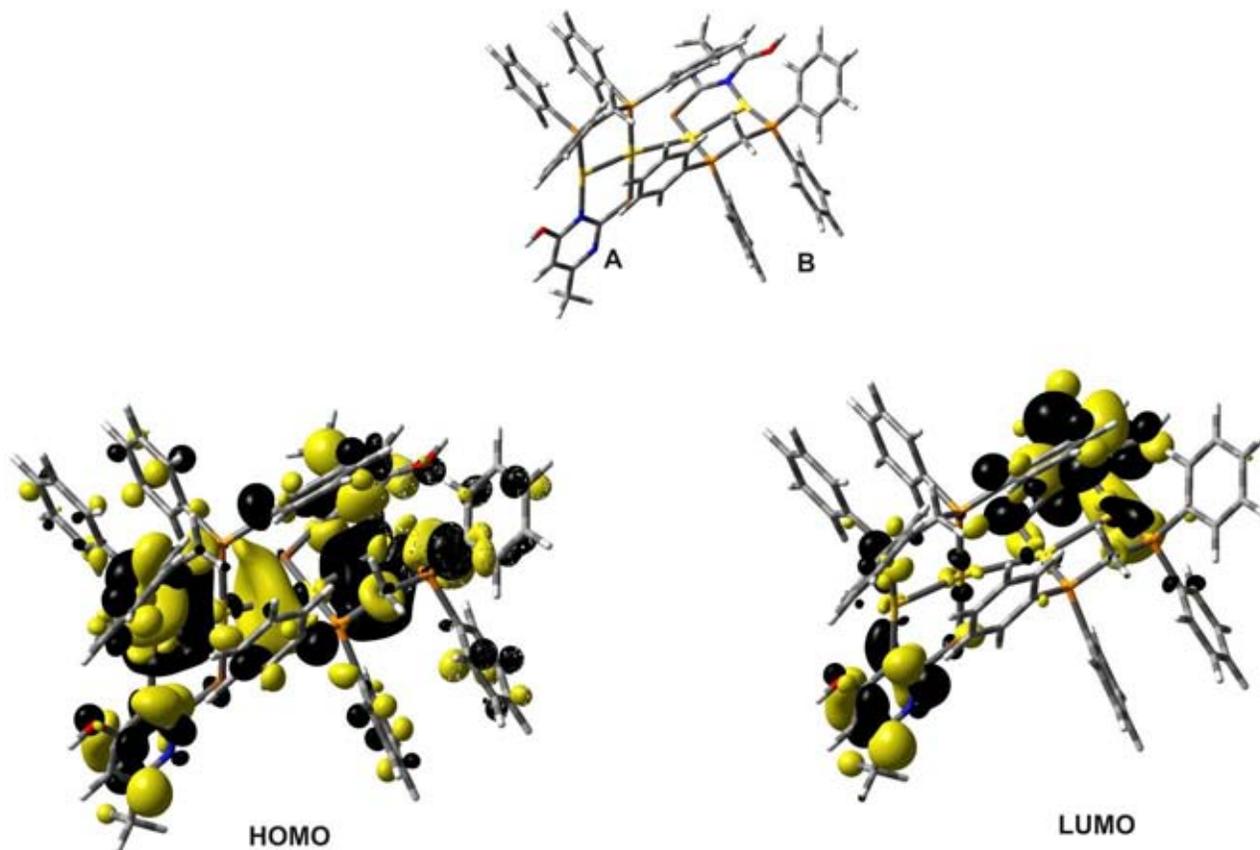


Fig. 3.2 Estado base del dímero de **3** y representación espacial de los orbitales moleculares de frontera

Cálculo de estados excitados

Para analizar el fenómeno luminiscente observado por el grupo de Lee [91], se llevó a cabo un cálculo TDDFT/B3LYP. El cálculo de estados excitados se llevó a cabo a partir de la geometría del estado base calculada al mismo nivel de teoría. En la Tabla 3.3 se presentan estos resultados; en donde se observa que el cuarto estado que está localizado a 472 nm, se le puede asignar la banda de absorción centrada a 375 nm.

En este caso, el coeficiente CI mayor es de 0.7018, el cual corresponde a una probabilidad de ocurrencia del 49.2%. Esta interacción se trata de una transición que viene desde el orbital molecular 157a (HOMO) hasta el orbital molecular 159a (LUMO + 1). El HOMO se encuentra localizado principalmente en el ligante tiouracilato y está constituido de los orbitales π provenientes de los átomos de C y N; como se muestra en la Fig. 3.3, además el

HOMO también presenta una ligera contribución formada de orbitales d_{xz} ubicados en los átomos de Au. Respecto al LUMO + 1, que se trata de un orbital virtual,

Tabla 3.3 Energías de excitación, longitudes de onda(λ) fuerzas del oscilador(f) de los estados excitados de **3** obtenidos con DFT/B3LYP

	Energía(eV)	λ (nm)	f	Energía (eV) Experimental	
B3LYP					
1	Triplete	2.41	514	0.0	2.56
2	Singulete	2.43	510	0.0011	
3	Triplete	2.61	475	0.0	
4	Singulete	2.62	472	0.0016	3.30
5	Triplete	2.74	452	0.0	

la densidad electrónica se encuentra localizada principalmente en el ligante dppm y está formado por orbitales sp provenientes de los átomos de carbono, que puentean los átomos de fósforo en la región superior y da origen a la estructura de 8 miembros. De esta forma, la interacción que da origen a la banda de absorción se trata de una Transferencia de Carga del tipo Intraligante (IL).

Por otra parte, la banda de emisión experimental que se encuentra localizada a 483 nm produce luminiscencia que puede ser observada en el azul; esta transición puede ser asignada al primer estado excitado de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 3.3, ya que esta transición está en razonable acuerdo con la transición experimental; esto es, el primer estado excitado se encuentra localizado a 513.81 nm y a una energía de 2.41 eV. Esta transición se trata de un triplete que puede ser interpretado como la fosforescencia encontrada por Lee *et al* [91]. La fuerza del oscilador para esta transición es cero, por lo que puede interpretarse como una banda de emisión y la transición que posee el coeficiente-CI

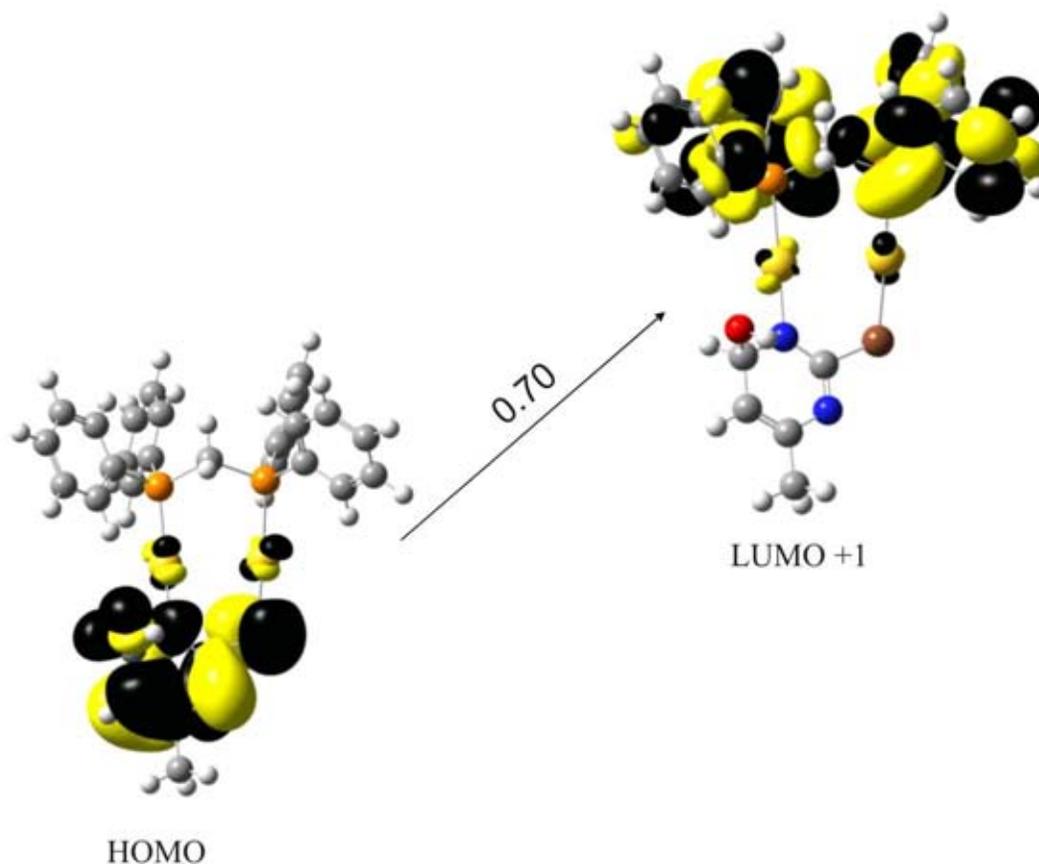


Fig. 3.3 Orbitales moleculares involucrados en la transición con $|\text{coeficiente CI}| > 0.1$ para la absorción a 472 nm

más grande es la interacción que va desde el orbital molecular 158a (LUMO) hasta el 157a (HOMO), como se muestra en la Fig. 3.4; el coeficiente-CI es de 0.69179, lo que indica una probabilidad de acontecimiento del 47.8%.

Al mapear los respectivos orbitales moleculares para esta configuración, encontramos que el LUMO está constituido básicamente de los mismos orbitales que el LUMO + 1 en la banda de absorción; es decir, por una mezcla de orbitales sp centrados en los átomos de carbono que forman el ligante $dppm$. Respecto al orbital molecular HOMO, es sabido que se encuentra localizado en el ligante tiouracilato, y está formado principalmente de orbitales π ubicados en los átomos de nitrógeno y carbono.

Para explicar el mecanismo por medio del cual tiene lugar la transición que da lugar a la fosforescencia observada en el complejo **3**, tomaremos en cuenta que en el proceso de absorción, un electrón es excitado desde el HOMO hasta el orbital virtual LUMO + 1, en el cual el electrón reside posteriormente. Como es conocido, esta excitación es producida en estado de singulete, para que ésta pueda decaer en una configuración en estado de triplete para producir la fosforescencia observada experimentalmente, debe de existir una transición

entre el estado de alta energía, como lo es el singulete, a un estado de menor energía como lo es el triplete. Tal transición puede ser interpretada como un cruce de inter-sistemas

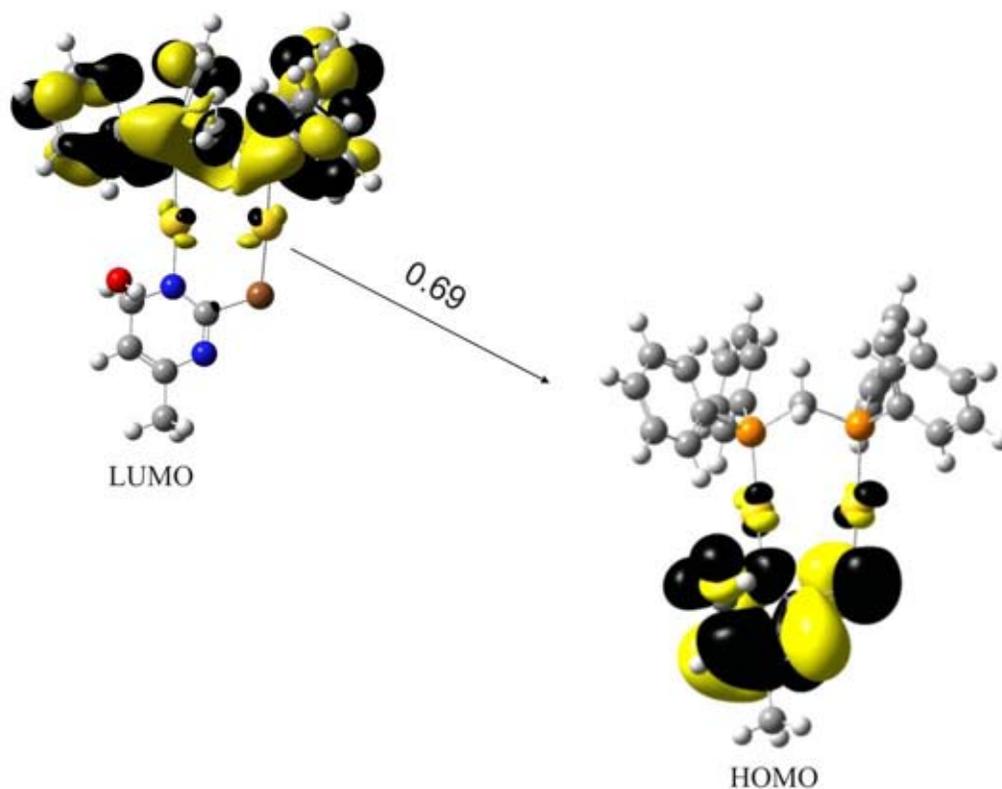


Fig. 3.4 Orbitales moleculares involucrados en la transición con $|\text{coeficiente CI}| > 0.1$ para la fosforescencia a 514 nm

(Intersystem-Crossing), en el que el electrón sufre una de-excitación que va desde la configuración de singulete excitado hasta la configuración de triplete excitado de menor energía (ver Fig. 3.4). Una vez que el electrón ha alcanzado la configuración del triplete excitado, éste buscará regresar a la configuración del estado base desde la cual comenzó el ciclo para estabilizar el sistema; en la transición que va desde el decaimiento del electrón desde el triplete excitado hasta el estado base (LUMO \rightarrow HOMO), que se trata de una configuración de singulete, se emite luz que se encuentra entre el azul y verde del espectro visible; lo cual es consistente con la fosforescencia observada experimentalmente.

De acuerdo al análisis de orbitales moleculares descrito anteriormente, se concluye que la de-excitación que da origen a la fosforescencia es producida por una interacción de tipo Intraligante (IL).

Ahora bien, la geometría del estado base del dímero indica que los fenilos interactúan directamente con el ligante tiouracilato; además, la fosforescencia se produce por una transferencia de carga de los primeros al último. Esto puede estar relacionado con el tribocromismo que se produce al ejercer presión sobre la muestra en estado sólido; cada una de las moléculas del complejo **3** experimentan un acortamiento entre las distancias intermoleculares, lo que facilita la interacción entre los tiouracilatos y los fenilos en cada una de las moléculas, dando como consecuencia el carácter intraligante en la fosforescencia y originando el fenómeno de tribocromismo luminiscencia.

Conclusiones

El complejo **3** presenta interacciones intra e intermolecular del tipo aureofílicas, las cuales fueron encontradas al nivel del funcional híbrido B3LYP, éstas pueden ser asignadas en parte a la hibridación de los orbitales formalmente llenos 5d y los vacíos 6s de los átomos de Au. Las bandas de absorción y de emisión observadas experimentalmente se pueden explicar en términos de interacciones del tipo intraligante, en las que se transfiere carga electrónica desde los fenilos hasta el tiouracilato; tal excitaciones se podrían producir en una interacción de tipo intermolecular que daría origen al tribocromismo observado.

5.4 Estudio Teórico del complejo $[\text{Au}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_6(\mu\text{-SePh})_2(\mu\text{-dppf})]$ (**4**)

Para el estudio de **4** se realizó una optimización de la geometría molecular usando el funcional B3LYP con las base B3 señalada en el Método Computacional. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados

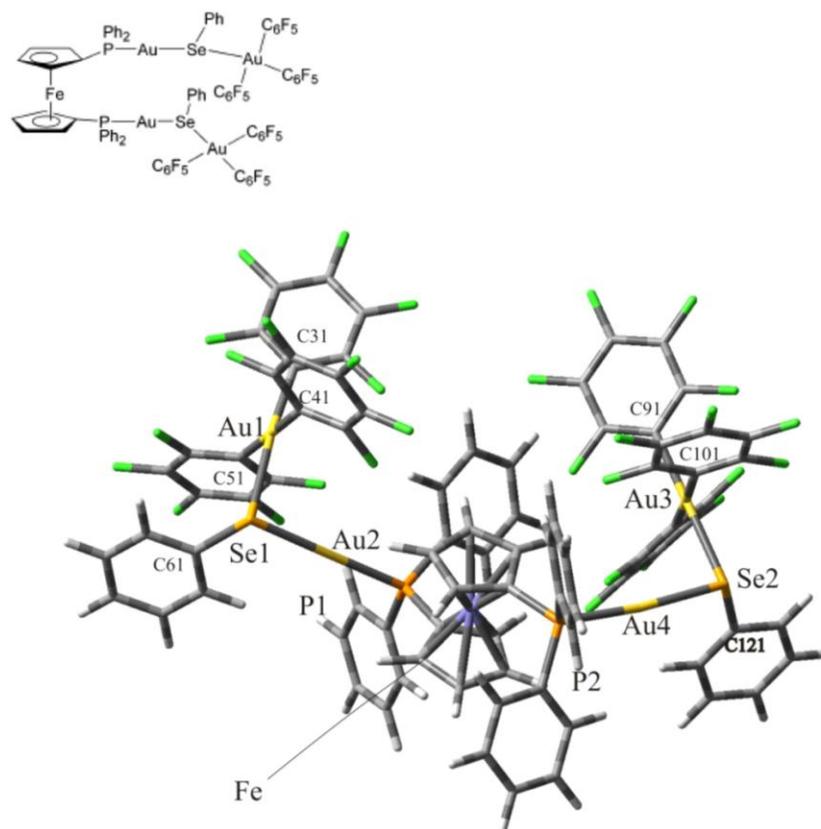


Fig. 4.1. Geometría molecular en el estado base del complejo **4** obtenida con el funcional B3LYP

obtenidos: En el estado base se encontró que existe una interacción aureofílica débil entre los átomos Au1 – Au2 de 3.58Å , la cual corresponde a una interacción del tipo Au(III) – Au(I) y reproduce satisfactoriamente la longitud de enlace experimental de 3.58Å [93]. Además, se encontró una interacción equivalente entre los átomos Au3 – Au4 con una longitud de enlace de 3.65Å , la cual se trata también de una interacción del tipo Au(III) – Au(I) y está de acuerdo con la longitud de enlace experimental de 3.69Å . Las interacciones Au(I) – Au(III) son poco comunes en la química del oro, y como se puede inferir de las longitudes calculadas, estas interacciones son mucho más débiles que las interacciones Au(I) – Au(I) estudiadas en las secciones anteriores.

Tabla 4.1 Longitudes de enlace y ángulos de **4** calculados con B3LYP

Enlace (Å)	Método Computacional	
	B3LYP	Experimento
Au1 – Au2	3.58	3.58
Au3 – Au4	3.65	3.69
Au1 – C31	2.06	2.04
Au1 – C51	2.08	2.07
Au1 – C41	2.09	2.08
Au1 – Se1	2.62	2.49
Au1 – P1	2.40	2.26
Au2 – Se1	2.55	2.44
Se1 – C61	1.97	1.93
Au3 – C91	2.06	2.05
Au3 – C101	2.08	2.05
Au3 – Se2	2.61	2.49
Au4 – P2	2.41	2.27
	Angulo de enlace (grad)	
P1-Au1-Se1	64.38	55.54
P1-Au1-Au2	18.95	14.57
Se1-Au1-Au2	45.43	40.99
P2-Au2-Se1	118.69	115.28
Se1-Au2-Au3	34.69	34.84
P2-Au2-Au1	123.87	129.35
Se1-Au2-Au1	46.96	41.95
Au3-Au2-Au1	107.27	119.64

De hecho, la interacción que puede considerarse como aureofílica es la resultante del enlace Au1 – Au2, ya que la longitud Au3 – Au4 se encuentra fuera de la suma de los radios de van der Waals. Respecto al resto de los parámetros estructurales, las longitudes y ángulos calculados son compatibles con los resultados experimentales. Las desviaciones observadas se deben a que el estado base fue calculado en estado gaseoso, mientras que la celda cristalina del complejo **4** fue encontrada en estado sólido.

Para entender la naturaleza del enlace aureofílico, se llevó a cabo un cálculo de cargas atómicas con el método NBO, de donde se encontró que la estructura electrónica de los cationes de Au son las siguientes: La estructura electrónica para el Au1(III) es: $5d^{9.34}6s^{0.65}6p^{0.01}$; la cual debería ser $5d^86s^0$, debido a que el catión se encuentra en estado de oxidación +3; la estructura electrónica para el Au2(I) resultó ser $5d^{9.81}6s^{0.88}6p^{0.01}$. Los

resultados anteriores indican la formación de una hibridación entre los orbitales 5d y 6s con ligeras contribuciones de los orbitales 6p; en el caso del Au1(III) se observa un aumento considerable de la población electrónica en el orbital 5d, mientras que en el átomo Au2(I) se presenta una disminución en la población electrónica proveniente de este mismo orbital. De esta forma, la hibridación electrónica, así como la cantidad de correlación electrónica incluida en el funcional B3LYP, son los mecanismos que dan origen a la interacción débil de naturaleza aureofílica observada en el complejo **4**. Además, se calculó el índice de enlace de Wiberg entre los átomos de Au, resultando ser 0.0022 para los átomos Au1(III)-Au2(I) y 0.0077 para el caso Au3(III)-Au4(I), la cual es una interacción más débil que las encontradas para los cationes de Au con número de oxidación +1.

Tabla 4.2 Energías de excitación, longitudes de onda (λ)
fuerzas del oscilador (f) de los estados
excitados de **4** obtenidos con TDDFT/B3LYP

	Energía(eV)	λ (nm)	f
TDDFT/B3LYP			
Triplete	1.46	848	0.0
Singulete	1.79	691	0.0002
Singulete	1.80	688	0.0
Triplete	2.24	552	0.0
Singulete	2.33	533	0.0
Triplete	2.33	533	0.0

Cálculo de estados excitados

En el análisis experimental no se realizaron estudios de luminiscencia; por lo que se efectuó un cálculo de estados excitados con el método TDDFT y el funcional B3LYP para encontrar la posible existencia de propiedades luminiscentes en el complejo **4**. Los resultados encontrados son reportados en la Tabla 4.2.

Considerando que el primer estado excitado se trata de un triplete localizado a 848 nm, concluimos que el compuesto no tendrá propiedades luminiscentes, ya que tal longitud de onda se encuentra más allá del rojo en el espectro visible. Además, el segundo estado excitado es un singulete localizado a 691 nm, el cual se puede interpretar como una banda de absorción en la que toda la luz visible es absorbida.

Conclusiones

El complejo **4** forma parte de una limitada serie de complejos en los que la interacción Au(I)-Au(III) se encuentra presente; la geometría optimizada para esta estructura reproduce satisfactoriamente las longitudes de enlace entre los cationes de Au. La interacción formada es más débil que la interacción aureofílica encontrada en la serie de compuestos reportada en este trabajo. En uno de los enlaces, la interacción aureofílica está presente; sin embargo, en el enlace mezclado Au(I)-Au(III) esta interacción está casi ausente. El funcional B3LYP posee la suficiente correlación electrónica para describir estos enlaces débiles de manera confiable. Los cálculos de estados excitados revelan la ausencia de propiedades luminiscentes en el complejo.

5.5 Estudio teórico del complejo $[\text{Au}_2(\mu\text{-G})(\mu\text{-dmpe})]$ (**5**)

El complejo **5** es una representación del compuesto $[\text{Au}_2(\mu\text{-G})(\mu\text{-dmpe})](\text{KBr})0.75 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en el que han sido omitidos los átomos de K y O que se encuentran cerca de la periferia del ligante ($\mu\text{-dmpe}$) debido a que se ha detectado [94] que tales átomos no tienen influencia directa sobre las propiedades estructurales y luminiscentes del complejo. Tales propiedades son presentadas en el Apéndice 2.

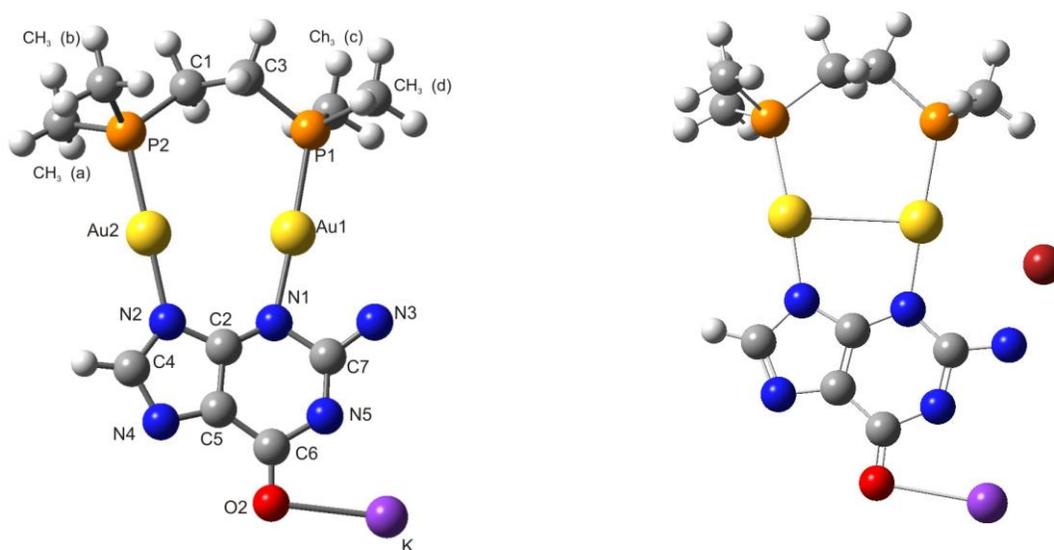


Fig. 5.1 (a) Geometría del estado base con el funcional B3LYP del complejo **5**; (b) complejo **5** con anion de Br

Se realizó una optimización de la geometría molecular del complejo **5** con el funcional B3LYP y el método MP2 con el conjunto base B3, en dichos cálculos no se consideró los aniones de Br y las moléculas de agua coordinadas al compuesto. De esta forma, se obtuvo el estado base mostrado en la Fig. 5.1 (a), cuyos parámetros estructurales experimentales y los calculados con los métodos mencionados se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Longitudes de enlace y ángulos de **5** calculados con DFT/B3LYP y MP2

	Método Computacional		
	B3LYP	MP2	Experimento
Enlace (Å)			
Au1 – N3	2.09	2.12	2.12
Au1 – P1	2.37	2.39	2.26
Au1 – Au2	3.29	3.11	3.03
Au2 – N9	2.06	2.07	2.10
Au2 – P2	2.38	2.38	2.20
K2 – O6	2.62	2.73	2.82
Angulo de enlace (grad)			
P2-Au2-N9	178.6	177.4	173.9
P1-Au1-N3	177.6	177.5	173.0
N9-C2-N3	129.2	128.8	133.3
P2-C1-P1	116.7	107.3	113.1

La longitud de enlace Au-Au encontrada por el método computacional DFT/B3LYP es ligeramente más larga que la encontrada experimentalmente; sin embargo, la longitud calculada por el método MP2 es más corta y presenta consistencia con el experimento.

El cálculo del estado base del complejo **5** también se realizó con el funcional B3LYP incluyendo uno de los aniones de Br encontrados en el estado sólido y que se encuentran coordinados al complejo. Los resultados se encuentran reportados en la Tabla 5.3 y la geometría del estado base para este cálculo se muestra en la Fig. 5.1 (b).

Para este caso, se observa que la distancia de enlace Au-Au de 3.09 Å es consistente con la encontrada experimentalmente y ésta se reduce en la optimización. Lo anterior indica que la presencia del anión de Br en la periferia de la molécula induce el enlace aureofílico.

En la Tabla 5.2 se muestra el cálculo de cargas atómicas al nivel del funcional B3LYP de **5** sin considerar el anión de Br; los átomos de Au presentan carga positiva además de un rompimiento de la estructura de capa cerrada de los cationes de Au(I), tal configuración electrónica es de la forma $5d^{9.71}6s^{0.84}6p^{0.03}6d^{0.01}$ y $5d^{9.70}6s^{0.88}6p^{0.02}6d^{0.01}$ para los átomos Au1 y Au2, respectivamente. Lo anterior indica que al igual que los compuestos

dinucleares estudiados en las secciones anteriores, los orbitales 6s y 6p se llenan parcialmente, mientras que la capa 5d se vacía.

Tabla 5.2. Cargas atómicas para **5** en el estado base usando el método NBO

Atomo	MP2
Au1	0.441
Au2	0.407
P1	0.833
P2	0.839
N1	-0.567
N2	-0.654
N3	-0.363
N4	-0.428
N5	-0.664
C1	-0.751
C2	0.348
C3	-0.755
C4	0.230
C5	0.089
C6	0.561
O2	-0.674
K	0.958
CH ₃ (a)	-0.155
CH ₃ (b)	-0.163
CH ₃ (c)	-0.164
CH ₃ (d)	-0.156
Dipolo(debyes)	0.0

A partir de la geometría encontrada en el experimento, se realizó un cálculo de estados excitados con el método de Interacción de Configuraciones (CIS) con singuletes y tripletes. Tales resultados se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.3. Longitudes de enlace y ángulos de **5** con anión de Br calculados con DFT/B3LYP

Método Computacional		
	B3LYP	Experimento
Enlace (Å)		
Au1 – N3	2.06	2.12
Au1 – P1	2.38	2.26
Au1 – Au2	3.09	3.03
Au2 – N9	2.03	2.10
Au2 – P2	2.38	2.20
K2 – O6	2.62	2.82
Br – Au1	3.02	4.56
Angulo de enlace (grad)		
P2-Au2-N9	176.5	173.9
P1-Au1-N3	177.4	173.0
N9-C2-N3	127.6	133.3
P2-C1-P1	110.7	113.1
N3-Au1-Br	79.5	96.2

El estado excitado que se encuentra localizado a 301 nm (4.12eV), posee una fuerza del oscilador diferente de cero que se puede interpretar como una de las bandas de absorción, la cual se encuentra centrada a 302.14 nm. En la Fig. 5.2 se muestra la excitación con coeficiente CI mayor para este estado excitado; tal excitación corresponde a una transición que va desde el HOMO hasta el LUMO + 1. De acuerdo al análisis de población electrónica, la carga en el HOMO se encuentra localizada principalmente en los átomos de N y C; la cual es transferida a los orbitales 6sp de los átomos de Au en el LUMO+1, por lo que se trata de una transición del tipo LMCT (Transferencia de Carga de Ligante al Metal). Es importante indicar que el análisis de población no se aplica a los orbitales no-ocupados, sin embargo, es posible determinar a dónde se transfiere la carga considerando la forma de las isosuperficies, tal y como se muestra en la Fig. 5.2.

Tabla 5.4 Energías de excitación, longitudes de onda(λ)
fuerzas del oscilador(f) de los estados
excitados de **5** obtenidos con CIS

	Energía(eV)	f	Experimental(eV)
CIS			
Triplete	2.48	0.0	2.76
Singlete	2.64	0.02	
Singlete	2.76	0.23	
Triplete	3.70	0.0	
Triplete	3.90	0.0	
Singlete	4.12	0.028	4.10
Triplete	4.50	0.0	

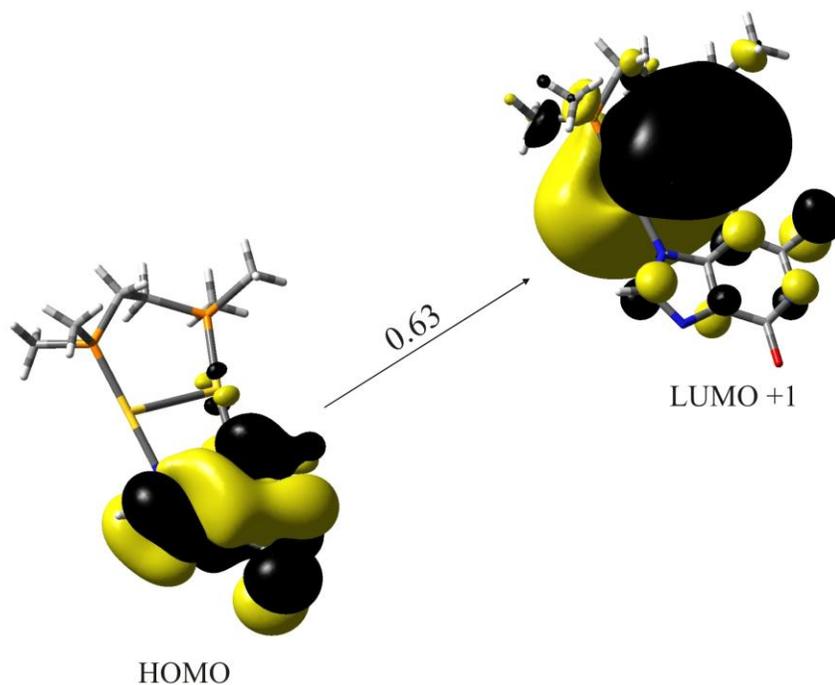


Fig. 5.2. Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera de **5** con CIS. Se muestra la absorción a 301 nm encontrada con CIS

El estado excitado encontrado a 500 nm (2.48eV), corresponde a una emisión en el azul, tal transición (ver Fig. 5.3) puede ser asignada a la emisión observada experimentalmente y centrada a 448.71 nm. Esta transición que posee un coeficiente CI de 0.01138 proviene del orbital molecular LUMO, en la que intervienen los orbitales π centrados en los átomos de N y C del ligante de guaninato; además de que posee una ligera contribución del orbital d_{xz} de uno de los átomos de Au. La carga es transferida al HOMO; en donde ésta reside nuevamente en los átomos de N y C con contribuciones d_{xz} provenientes de uno de los átomos de Au. Por lo que esta transición corresponde a una transferencia de carga de tipo intraligante (ILMCT) mezclada con una transición de naturaleza intrametálica (MMCCT Metal to Metal Centered Charge Transfer); es decir, la transferencia de carga entre los ligantes no es completamente pura.

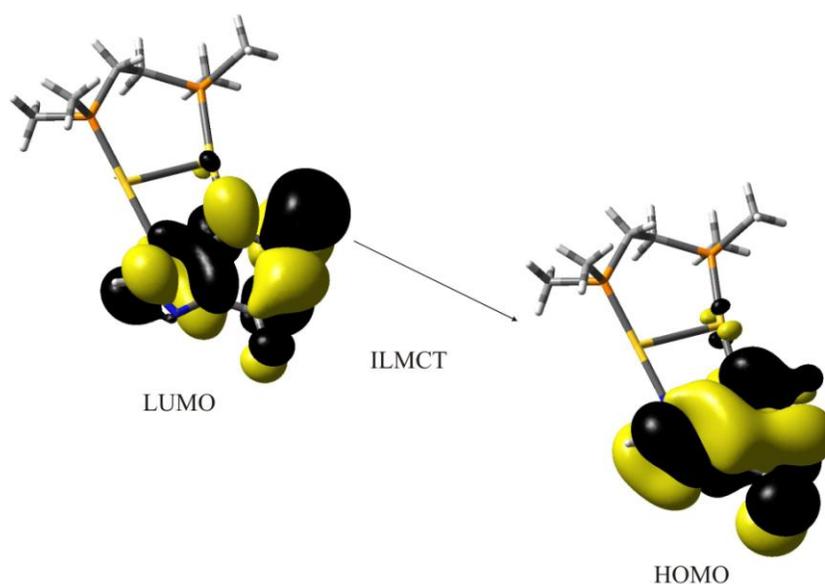


Fig. 5.3. Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera de **5** con CIS. Se muestra la emisión a 500 nm encontrada con CIS

Conclusiones

El complejo **5** representa un caso particular en el que un compuesto que contiene interacciones aureofílicas se encuentra coordinado con uno de los precursores del ADN. La presencia de uno de los iones encontrados experimentalmente que se coordinan con los átomos de Au, induce la interacción aureofílica observada en el complejo. Por otra parte, la banda de absorción es reproducida a partir de la geometría experimental por una transferencia de carga originada en el ligante guaninato. Además, la banda de emisión es producida por una transferencia de carga del tipo ILMCT, centradas en el mismo ligante, en las que el carácter intrametálico de la transferencia de carga también se encuentra relacionado.

5.6 Estudio teórico de los compuestos trinucleares $[\text{Au}(\text{carb})_2\text{-Ag}(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]_2$ (**6**) y $[\text{Au}(\text{TRbz})\text{-Ag}_2(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]_2$ (**7**)

Se realizó la optimización de la geometría molecular de los complejos de Au(I) trinucleares $[\text{Au}(\text{carb})_2\text{-Ag}(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]_2$ (**6**) y $[\text{Au}(\text{TRbz})\text{-Ag}_2(\mu\text{-3,5-Ph}_2\text{pz})_2]_2$ (**7**). La optimización del segundo complejo se realizó sustituyendo los ligantes de fenilo por átomos de hidrógeno; se ha mostrado que usando esta simplificación se obtienen resultados adecuados para complejos que contienen metales de transición [92]. Ambos compuestos forman un anillo trimetálico con dos átomos de Au y uno de plata (compuesto **6**), así como un anillo formado por dos átomos de plata y uno de Au (compuesto **7**).

El compuesto **6** (ver Fig.6.1) fue optimizado al nivel de funcionales de la densidad usando los funcionales SLDF, SVLDF y B3LYP. Esta estructura no fue optimizada con el método MP2 debido al excesivo costo computacional. Todos los cálculos se efectuaron con el conjunto base B3.

Los parámetros estructurales se muestran en la Tabla 6.1: Observamos que la distancia de enlace Au – Au se encuentra por debajo de la suma de los radios de van der Waals, lo cual es indicativo de que en el complejo existe una interacción débil entre los cationes de Au(I), es decir; existe un enlace del tipo aureofílico. Por otra parte, los enlaces Au – Ag son de 3.24 y 3.28 Å, esto se puede interpretar como un enlace *metalofílico* entre los cationes de capa cerrada Ag(I) y Au(I).

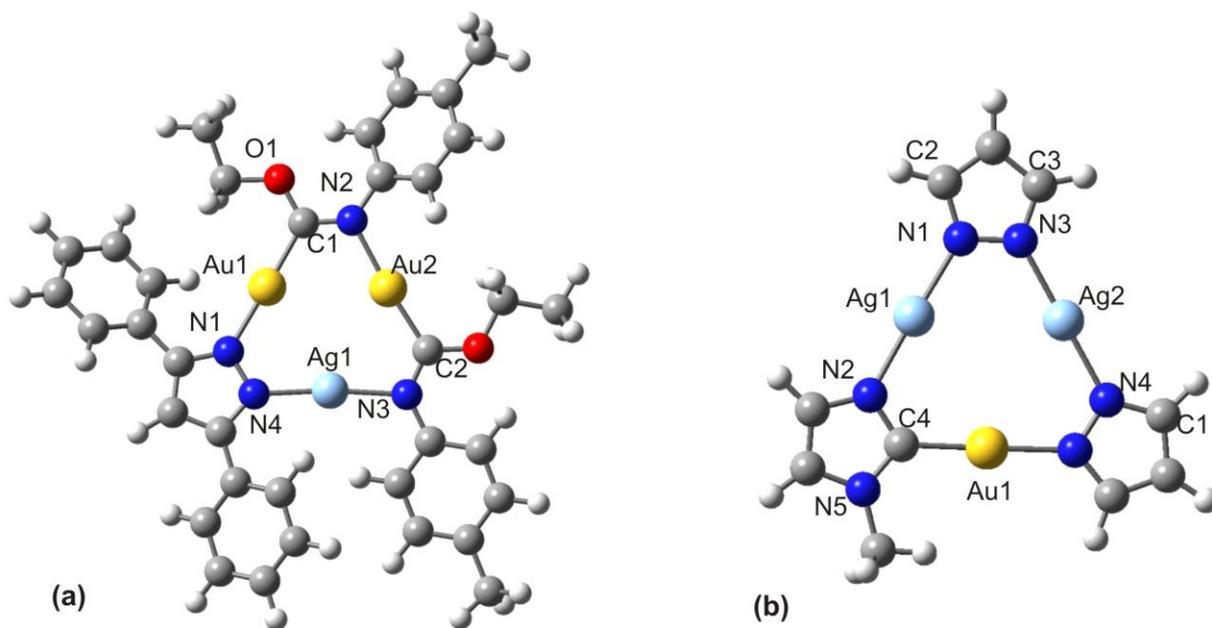


Fig.6.1. (a) Representación estructural del complejo **6**. (b) Modelo simplificado del complejo **7**.

Los cálculos del estado base al nivel del funcional híbrido B3LYP indican que la longitud de enlace Au2-Ag1 de 3.347Å está en acuerdo con la encontrada experimentalmente (3.242Å). Por otra parte, las longitudes de enlace Au1 – Au2 y Au1 – Ag1 difieren por 19 y 17 pm, respectivamente. Se ha establecido que la teoría de funcionales de la densidad no es un método adecuado para modelar la interacción aureofílica, ya que se requiere de métodos que incluyan dispersión electrónica como es el caso de MP2. Sin embargo; en estudios recientes realizados por el grupo de Wang *et al.*[92], la interacción aureofílica puede ser modelada con DFT, a reserva de escoger adecuadamente el funcional para estudiar tal interacción. En tales estudios encontraron que el funcional X α con $\alpha=0.7$ (SLDF) y el funcional de intercambio de Vosko, Wilk y Nusair (SVLDF) reproducen la atracción aureofílica satisfactoriamente, y los resultados obtenidos son compatibles con los encontrados al nivel MP2.

Tabla 6.1. Parámetros estructurales optimizados del complejo **6**

Bond length	Experimental(Å)	B3LYP	SLDF	SVLDF
Au1 – Au2	3.274	3.463	3.305	3.225
Au1 – Ag1	3.280	3.455	3.314	3.248
Au2 – Ag1	3.242	3.347	3.178	3.127
Au1 – C1	1.980	2.028	1.980	1.957
Au1 – N1	2.064	2.083	2.031	2.004
Au2 – C2	2.006	2.030	1.985	1.961
Au2 – N2	2.035	2.109	2.068	2.046
Ag1 – N3	2.081	2.143	2.073	2.044
Ag1 – N4	2.064	2.133	2.049	2.020
N1 – N4	1.376	1.385	1.368	1.346
C1 – O1	1.344	1.372	1.360	1.342
N3 – C2	1.417	1.317	1.320	1.302
N2 – C3	1.477	1.447	1.423	1.400
Bond angles(°)				
C1 – Au1 – N1	177.6	177.9	178.2	178.0
Ag1 – Au2 – Au1	60.4	61.0	61.5	61.5
Au2 – Ag1 – Au1	60.3	61.2	61.2	60.8
Au2 – Au1 – Ag1	59.3	57.9	57.4	57.8
N4 – Ag1 – N3	173.77	178.0	174.5	174.2
Dihedral angles				
C1-Au2-N3-Ag1	12.147	-1.546	-3.65	-7.4
N2-Au1-N4-Ag1	1.621	-7.878	-8.19	-9.4

Tomando en cuenta lo anterior, en el presente estudio se incorporó el uso de los funcionales SLDF y SVLDF para la optimización del complejo **6**. En la Tabla 6.1 se muestran los parámetros estructurales del estado base del complejo **6** obtenidos con los funcionales ya mencionados. Encontramos que con el funcional SLDF, la longitud de enlace Au-Au y Au1-Ag1 calculadas difieren sólo por 3 pm de las longitudes experimentales, y la distancia Au2 –Ag1 es subestimada ligeramente por 6 pm.

Resultados equivalentes fueron encontrados al usar el funcional SVLDF, el cual subestima ligeramente la distancia metal- metal encontrada experimentalmente. Estos resultados están de acuerdo con la propuesta hecha por Wang *et al* [92], la cual señala como se mencionó anteriormente, que las interacciones aureofílicas pueden ser modeladas con funcionales de la densidad locales.

Por otra parte, las distancias de enlace metal – N calculadas con cada uno de los funcionales arriba señalados está de acuerdo con los resultados experimentales. Las diferencias observadas tienen que ver con que las longitudes experimentales se obtuvieron en estado sólido, mientras que las calculadas en el presente trabajo fueron encontradas en fase gaseosa. Además, los ángulos de enlace calculados en el estado base son compatibles con los del experimento. En cuanto a los dihedrales calculados con cada uno de los diferentes funcionales, se observa que en todos los casos los ángulos son pequeños, lo cual indica que la molécula presenta una estructura casi plana en la región del anillo formado por los centros metálicos.

La estructura molecular del complejo **7** fue simplificada, ya que el costo computacional es muy elevado al nivel de MP2: Los fenilos que actúan como ligantes en el complejo fueron sustituidos por átomos de H . En este caso se buscó hacer una comparación cuantitativa de los resultados encontrados con Teoría de Perturbaciones y DFT. La geometría del complejo **7** fue completamente optimizada usando el método MP2 y al nivel de los funcionales SLDF, SVLDF y B3LYP. Los parámetros estructurales de la geometría del estado base son presentados en la Tabla 6.2. En el complejo **7**, no existen interacciones Au – Au, sin embargo; detectamos la presencia de una interacción débil entre los cationes de Ag(I) que componen el anillo, debido a que la distancia de enlace es menor que la suma de los radios de van der Waals para la plata. Las longitudes de enlace Au1 – Ag1 y Ag1 – Ag2 calculadas en el estado base con el método MP2, sobreestima por 13 y 18 pm, respectivamente, la longitud encontrada experimentalmente, mientras que la distancia Au1 – Ag2 varía solo por 2 pm. Las longitudes de enlace metal – N, así como las C – N están en razonable acuerdo con las encontradas en la celda cristalina.

Los ángulos de enlace no experimentan cambios significativos, excepto el N2 – Ag1 – N1 que es 10° mayor al ser calculada con el método MP2. Los ángulos dihedrales indican que en el estado base, la molécula tiende a la planaridad, a diferencia que en la celda cristalina, donde el anillo trimetálico del complejo **7** está ligeramente desviado del plano.

Para esta optimización, con el funcional B3LYP se obtienen resultados equivalentes a los de MP2. En cuanto a los resultados con los funcionales SLDF y SVLDF encontramos que las longitudes de enlace metal-metal están de acuerdo con las experimentales; esto es, la longitud Au1 – Ag1 solo varía por 1 y 9 pm respecto a la experimental de acuerdo con SLDF y SVLDF, respectivamente. Al igual que en los otros métodos computacionales, el

resto de los parámetros estructurales se reproducen satisfactoriamente, y observamos que el complejo **7** se estabiliza al alcanzar la planaridad.

En estado sólido, el complejo **7** presenta interacciones intermoleculares de capa cerrada metal-metal entre los cationes de Au(I) y Ag(I). Por esta razón, se llevó a cabo la optimización de la geometría del dímero del complejo **7** partiendo de la estructura encontrada en la celda cristalina. Considerando el alto costo computacional para tal optimización con el método MP2, solo se realizó este cálculo al nivel Funcionales de la Densidad, usando B3LYP y SVLDF. Los parámetros estructurales resultantes se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.2. Parámetros estructurales optimizados del complejo **7**

Enlace (Å)	Experimental	MP2	B3LYP	SLDA	SVLDF
Au1 – Ag1	3.384	3.515	3.522	3.360	3.290
Au1 – Ag2	3.531	3.548	3.566	3.437	3.380
Ag1 – Ag2	3.352	3.540	3.520	3.364	3.306
Au1 – N5	2.060	2.082	2.077	2.026	2.000
Au1 – C1	1.994	2.026	2.015	1.970	1.945
Ag1 – N1	2.086	2.135	2.110	2.028	2.003
Ag1 – N2	2.100	2.138	2.112	2.030	2.005
Ag2 – N3	2.067	2.135	2.107	2.026	2.000
Ag2 – N4	2.073	2.134	2.107	2.028	2.002
C1 – N4	1.355	1.379	1.363	1.360	1.341
N1 – C2	1.345	1.383	1.360	1.357	1.340
N3 – C3	1.356	1.383	1.359	1.357	1.340
N5 – C4	1.358	1.380	1.358	1.356	1.338
C1 – N6	1.359	1.393	1.381	1.374	1.356
Ángulos de enlace (grad)					
Au1 – Ag1 – Ag2	63.2	60.4	60.8	61.5	61.7
N2 – Ag1 – N1	170.3	180.0	179.4	177.4	176.7
N4 – Ag2 – N3	177.0	178.0	176.7	179.2	179.5
N5 – Au1 – C1	174.8	179.1	177.3	178.1	178.6
Ángulos dihedrales (grad)					
N1-Ag2-N4-Au1	-15.341	1.13	0.297	-0.027	0.034
N3-Ag1-N2-Au1	5.078	1.059	0.361	0.013	0.036

Las distancias de enlace intermoleculares son claramente reproducibles por el funcional SVLDF; B3LYP sobreestima la interacción de capa cerrada sobre todo en las longitudes de enlace Ag(I)-Ag(I).

Por otra parte, se realizó un mapeo de la separación intermolecular Au-Ag y la energía de interacción y considerando el BSSE, tal cálculo se realizó al nivel MP2 y como comparación se hizo un mapeo al nivel de Hartree-Fock.

Tabla 6.3. Longitudes de enlace del dímero del complejo **7**

Longitud de enlace	Experimental	B3LYP	SVLDF
Au1 – Ag1	3.384	3.522	3.269
Au1 – Ag2	3.531	3.561	3.399
Ag1 – Ag2	3.352	3.508	3.268
Au2 – Ag3	3.384	3.521	3.269
Au2 – Ag4	3.531	3.561	3.399
Ag3 – Ag4	3.352	3.509	3.268
Ag1 – Au2	3.142	4.411	3.000
Au1 – Ag3	3.142	4.410	3.000
Ag2 – Ag4	3.486	4.580	3.332

Los resultados graficados se muestran en la Fig. 6.2, donde podemos apreciar que existe un mínimo a 3.1 Å de separación intermolecular; es decir, existe un enlace que corresponde a una interacción de capa cerrada y es consistente con los resultados encontrados con funcionales de la densidad. La energía de interacción de esta configuración geométrica es de 32.7 kcal/mol, la cual es mucho más alta que la energía de interacción aureofílica (5-15 kcal/mol); debido a que en este caso la interacción es del tipo metalofílica.

El mismo mapeo de la energía de interacción fue calculado al nivel de Hartree-Fock: En este caso no existe un mínimo y la curva es meramente repulsiva, por lo que no existe un estado ligado para el sistema con este método. Lo anterior está de acuerdo con los resultados de Pyykkö, que indican que las interacciones de capa cerrada están íntimamente ligadas con los efectos de dispersión electrónica, los cuales están incorporados de manera explícita en el método MP2. Hartree-Fock no incluye los efectos de correlación electrónica.

Cálculo de estados excitados

De acuerdo al estudio experimental hecho por Mohamed *et al.* [96], los complejos **6** y **7** presentan luminiscencia luego de ser irradiados con una lámpara UV; el compuesto **6** emite luz verde, mientras que el compuesto **7** emite en el naranja con un máximo de emisión centrado en aproximadamente 460 nm, dando lugar a una estructura *vibrónica* que tentativamente corresponden a los modos vibracionales C=N y N=N; la emisión presentada por **7** corresponde a una excitación típica de los pirazolatos de Au(I) con un corrimiento de Stokes considerable, ya que la absorción se encuentra centrada alrededor de los 275 nm.

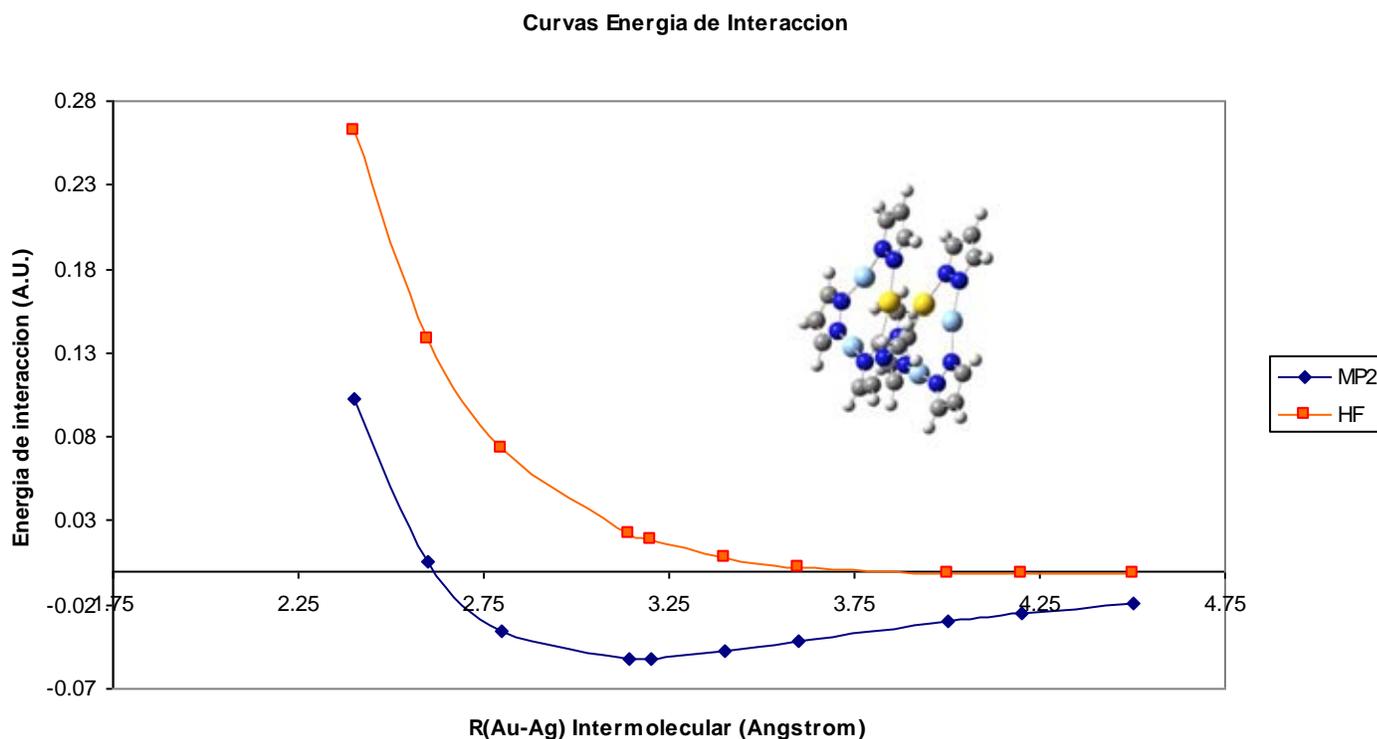


Fig.6.2. Curvas de Energías de interacción. Los círculos y los cuadros corresponden al mapeo realizado con los métodos MP2 y HF, respectivamente.

Para comprender la naturaleza de las interacciones en estados excitados que dan origen a la luminiscencia observada en el complejo **7**, se llevaron a cabo cálculos de estados excitados usando el método CIS con singuletes y tripletes partiendo de la estructura del estado base del monómero calculada con el método MP2 y el funcional SLDF.

En la Tabla 6.4 se presentan las cuatro primeras excitaciones en estado de singulete, calculadas a partir de la geometría del estado base calculada con el método SLDF y MP2; el primer estado excitado, centrado en 197.6 nm (198.4 nm para la geometría con MP2) se puede interpretar como la transición que da lugar a la banda de absorción observada experimentalmente en 275 nm. El primer estado excitado corresponde a la transición con la fuerza del oscilador mayor ($f=0.36$ y 0.39), por lo que puede ocurrir con mayor probabilidad. Una de las excitaciones con mayor coeficiente CI involucra los siguientes orbitales moleculares: 85a (HOMO) \rightarrow 87a (LUMO+1).

Tabla 6.4. Excitaciones en estado singulete del complejo **7**.

Estado Excitado	Multiplicidad	Energía(eV)	Longitud de onda(nm)	<i>f</i>
1	Singulete	6.27 (6.25)	197.6 (198.4)	0.3589 (0.3890)
2	Singulete	6.55 (6.47)	189.4 (191.7)	0.0057 (0.0013)
3	Singulete	6.62 (6.51)	187.2 (190.4)	0.0007 (0.0039)

En esta tabla, los valores en paréntesis corresponden a los calculados a partir de la geometría optimizada con MP2.

Análisis de la banda de absorción

Para el estudio de la banda de absorción, consideraremos la geometría obtenida con el método MP2. De acuerdo al análisis de población electrónica, el HOMO está formado principalmente por orbitales d_{xz} centrados en el átomo de Au y en el átomo Ag2, éstos representan un 6 y un 1% de la carga total en este orbital molecular. Por otra parte, en los ligantes de pirazolato (Pz) se aloja un 93% de la población electrónica total.

De acuerdo a la representación espacial del LUMO + 1 (ver Fig.6.3), podemos determinar hacia donde se está transfiriendo la carga en el estado excitado, esto es; la carga emigra hacia los orbitales 6p de los centros metálicos en el LUMO + 1. De esta forma, esta transición es del tipo LMCT, i.e.; la absorción es producida por una transferencia de carga que va desde los ligantes de pirazolato y se dirige hacia los centros metálicos. Además, de acuerdo al análisis de población electrónica, un ligero carácter intrametálico también está involucrado.

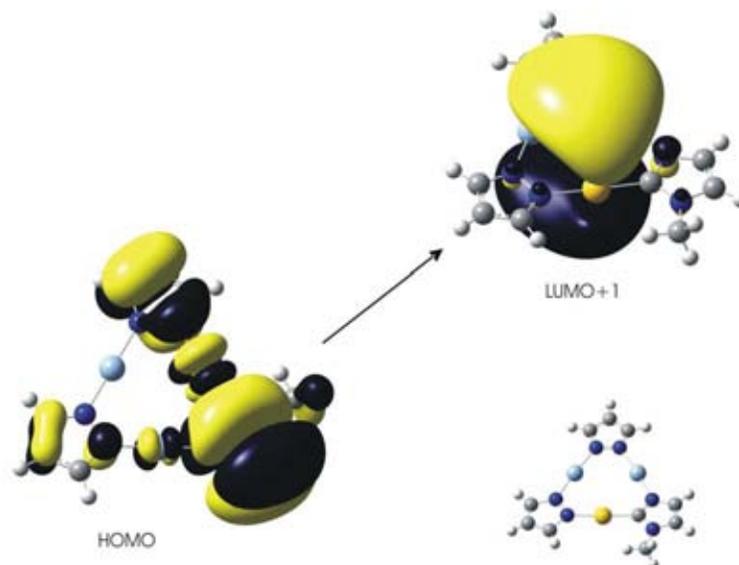


Fig. 6.3 Orbitales moleculares involucrados en la transición que da origen a la banda de absorción

Optimización del triplete excitado

De acuerdo a los resultados experimentales encontrados por el grupo de Mohamed, el estado excitado que da lugar a la luminiscencia encontrada para el complejo **7**, proviene de un estado *vibrónico*, donde la configuración geométrica se altera en el estado excitado. Para modelar este tipo de interacción, se calculó la geometría del estado base del triplete excitado de menor energía, de esta manera podremos elucidar si el cambio de geometría en el estado excitado es responsable de la luminiscencia observada en el estudio experimental. En la Tabla 6.5, se muestran los parámetros estructurales de la geometría del estado base del triplete.

Partiendo del estado base calculado con cualquiera de los dos métodos computacionales, encontramos que la geometría optimizada en el estado base del triplete es esencialmente la misma. Las longitudes de enlace metal-metal experimentan un relajamiento de 3.3 a 3.6 Å, además; la distancia N5-C4 también se expande ligeramente.

Los ángulos de enlace permanecen sin modificaciones en el estado excitado, a excepción del ángulo N2 – Ag1 – N1, el cual deja de ser lineal para alcanzar un ángulo de 176°. Respecto a los dihedrales, observamos que el complejo **7** presenta una geometría más plana en el estado excitado que en el estado base, este comportamiento se observa en los dos cálculos realizados.

Tabla 6.5. Parámetros estructurales optimizados con el método CIS

Longitud de enlace	CIS//MP2	MP2	CIS//SLDF	SLDF
Au1 – Ag1	3.636	3.515	3.636	3.360
Au1 – Ag2	3.661	3.548	3.660	3.437
Ag1 – Ag2	3.640	3.540	3.639	3.364
Au1 – N5	2.079	2.082	2.078	2.026
Au1 – C1	2.058	2.026	2.058	1.970
Ag1 – N1	2.197	2.135	2.197	2.028
Ag1 – N2	2.189	2.138	2.189	2.030
Ag2 – N3	2.196	2.135	2.196	2.026
Ag2 – N4	2.189	2.134	2.189	2.028
C1 – N4	1.341	1.379	1.341	1.360
N1 – C2	1.336	1.383	1.336	1.357
N3 – C3	1.336	1.383	1.336	1.357
N5 – C4	1.462	1.380	1.462	1.356
C1 – N6	1.363	1.393	1.363	1.374
Bond angles				
Au1 – Ag1 – Ag2	60.4	60.4	60.4	61.5
N2 – Ag1 – N1	176.0	180.0	176.0	177.4
N4 – Ag2 – N3	174.3	178.0	174.3	179.2
N5 – Au1 – C1	177.0	179.1	177.0	178.1
Dihedral angles				
N1-Ag2-N4-Au1	0.378	1.13	-0.005	-0.027
N3-Ag1-N2-Au1	0.172	1.059	0.013	0.013

Considerando la geometría optimizada usando CIS//MP2, se llevó a cabo el análisis vibracional en el estado excitado y se encontró que todas las frecuencias son positivas, de lo que se puede inferir que la estructura optimizada corresponde a un mínimo. Se calcularon los estados excitados mezclando tanto estados en singulete como en triplete. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.6: El primer estado excitado corresponde a un triplete que no aparece en el cálculo de estados excitados a partir de la geometría del estado base y se encuentra centrado a 438 nm; esto corresponde al espectro de emisión observado experimentalmente, el cual presenta un máximo a aproximadamente 460nm.

Tabla 6.6. Estados excitados a partir de la geometría optimizada del triplete.

Multiplicidad	Energía(eV)	λ (nm)	f
Triplete	2.83	438.0	0.0
Triplete	4.34	285.5	0.0
Triplete	4.37	283.5	0.0
Triplete	4.74	261.7	0.0
Triplete	5.28	234.8	0.0
Triplete	5.33	232.6	0.0
Triplete	5.57	222.6	0.0
Triplete	5.87	211.3	0.0

Como es bien sabido, el estado de triplete corresponde a una transición prohibida, sin embargo; podemos considerar que una vez que el sistema es excitado de un estado de singulete en el estado base a un estado excitado en singulete ($S_0 \rightarrow S_1$), el sistema debe regresar de nueva cuenta al estado base original, de esta forma, el complejo experimenta un “cruce de intersistemas” (*intersystem-crossing*), acompañado de un cambio en la geometría molecular, en donde el compuesto decae a un estado en triplete (T_1) que es de menor energía que el del singulete excitado S_1 para finalmente regresar al estado base ($T_1 \rightarrow S_0$). Tomando en cuenta la expansión de coeficientes CI, obtenemos la siguiente expresión:

$$\varphi(T_1) = 0.009\phi_{85 \rightarrow 87} + 0.481\phi_{85 \rightarrow 96} + 0.349\phi_{84 \rightarrow 96} + \dots \quad (\text{ec. 6.1})$$

En donde el MO 85 se trata del HOMO, esto es; la de-excitación LUMO+1 \rightarrow HOMO presenta un coeficiente CI menor que el resto de las interacciones. En este caso, la interacción más favorable corresponde a una de-excitación LUMO+10 \rightarrow HOMO, la cual no se puede interpretar como una probable transición en la naturaleza, debido a la gran cantidad de energía liberada. Tomando en cuenta lo anterior, consideraremos la transición LUMO+1 \rightarrow HOMO como la responsable de la fosforescencia observada experimentalmente. Los MO's involucrados en tal transición se presentan en la Fig. 6.4.

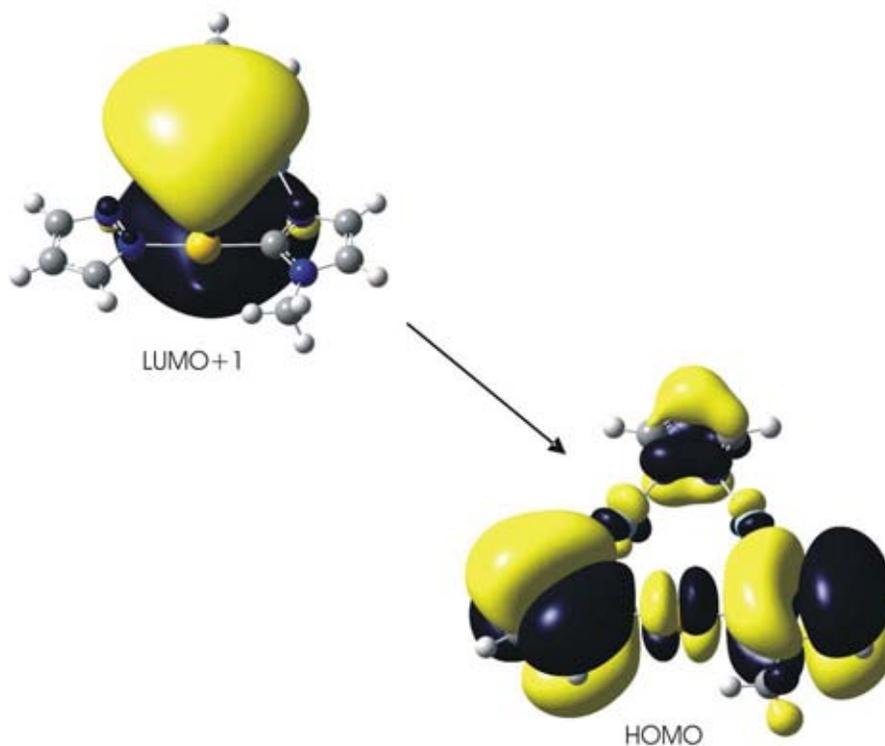


Fig. 6.4 Transición de 1-electrón con $|\text{coeficiente-CI}|=0.009$. La geometría fue optimizada en el estado excitado con CIS

El análisis de población electrónica para el HOMO en la geometría optimizada del estado excitado, se encontró que al igual que en la geometría del estado base, un 93% de la carga electrónica reside en los ligandos de pirazolato, además de que un 6% de la carga se localiza en los átomos metálicos. Por su parte, el LUMO se encuentra formado de los orbitales 6p de los átomos de Au y Ag, por lo que la transferencia de carga comienza desde los centros metálicos y se dirige a los ligandos de pirazolato; es decir, la fosforescencia puede ser asignada a una Transferencia de Carga del Metal a Ligante (MLCT).

Los cálculos anteriores indican que el relajamiento de las longitudes metal-metal son las que dan origen a la presencia de la luminiscencia observada en el complejo **7**; ya que al no considerarse la optimización del triplete, no existiría el surgimiento del estado excitado de baja energía.

Conclusiones

Se realizó el estudio teórico de los compuestos trinucleares **6** y **7** de Au(I) y Ag(I): El cálculo de la geometría del estado base para ambos monómeros indica la presencia de las interacciones intramoleculares Au(I) – Au(I) en el caso del complejo **6**, así como las interacciones mezcladas Au(I) – Ag(I) dentro de la molécula. Las longitudes metal-metal encontradas corresponden a una interacción de tipo aureofílico y en el caso general (Au-Ag) a una interacción metalofílica, ya que estas distancias se encuentran por debajo de la suma de los radios de van der Waals. Para el estudio del complejo **7**, se consideró un modelo simplificado para optimizar recursos computacionales: Las interacciones metalofílicas intramoleculares están presentes al ser modeladas tanto con Teoría de Perturbaciones (MP2), como con Funcionales de la Densidad. El resto de los parámetros estructurales son consistentes con los encontrados en la celda cristalina. Además, los compuestos **6** y **7** presentan una estructura plana en el estado base. Para las optimizaciones con DFT, las geometrías obtenidas con B3LYP presentan ligeras sobreestimaciones en las longitudes metal-metal; las optimizaciones calculadas con los funcionales SLDF y SVLDF muestran mejores resultados para las interacciones metálicas. Los parámetros estructurales de las geometrías encontradas con MP2 en algunos casos sobreestiman significativamente las longitudes metal-metal experimentales.

Considerando la geometría optimizada del dímero del complejo **7**, las interacciones intermoleculares mezcladas metal-metal son reproducidas satisfactoriamente usando el funcional de la densidad SVLDF, mientras que la geometría calculada con B3LYP no está de acuerdo con los parámetros estructurales encontrados en el experimento.

Las propiedades luminiscentes del complejo **7** pueden ser explicadas a partir de las transferencias de carga que toman lugar en los orbitales moleculares de frontera, de acuerdo a cálculos de estados excitados con el método CIS. Las bandas de absorción y de emisión son producidas por transferencias de carga del tipo LMCT y MLCT, respectivamente. La banda de emisión encontrada teóricamente fue calculada a partir de la geometría optimizada en el estado de triplete de menor energía y corresponde a una expansión de coeficientes CI, los cuales son pequeños para las transiciones alrededor de los orbitales de frontera. Esto podría estar asociado con que la banda de emisión está íntimamente relacionada con las interacciones intermoleculares metal-metal además de las contribuciones intrametálicas observadas.

5.7 Estudio teórico del compuesto $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$ (8)

El compuesto de Au tipo sándwich $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$ fue completamente optimizado usando el método computacional MP2, empleando los conjuntos base B2 y B3 descritos anteriormente; para tal optimización no se usó constricciones en la simetría molecular. Por otra parte, el complejo satisface la regla de los 18 electrones. De esta forma, la estructura optimizada resultante se trata de un mínimo verdadero (ver Fig. 7.1), ya que el análisis de frecuencias vibracionales indica que todas las frecuencias son reales. Los parámetros optimizados se presentan en la Tabla 7.1; así, la estructura calculada es un cúmulo de 3 átomos de Au, donde cada átomos de Au se encuentra enlazado a un átomo de cloro, el compuesto formado se encuentra rodeado por la parte superior e inferior por dos ligantes de cicloheptatrienilo, comúnmente llamados tropilio (Tr). Los anillos de Tr presentan una geometría alternada y eclipsada usando los conjuntos base B1 y B2, respectivamente.

Los anillos de Tr se encuentran ligeramente desviados del plano y se encuentran enlazados a la capa de Au central, debido a que las longitudes de enlace Au – C se encuentran en el intervalo desde 2.28 hasta 2.37 Å (al nivel computacional MP2/B1), y desde los 2.20 hasta los 2.30 Å al nivel computacional MP2/B2. Longitudes de enlace similares han sido reportadas en el complejo análogo tipo sándwich $[\text{Pd}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^-$ [89]. Las longitudes de enlace Au – Au dentro del cúmulo de Au central se encuentran en el intervalo de los 2.83 hasta los 2.96 Å al nivel computacional MP2/B1 y desde los 2.71 hasta los 2.82 Å al nivel computacional MP2/B2. Tales longitudes de enlace son menores que la suma de los radios de van der Waals, que se encuentran en los 3.60 Å. Lo anterior podría estar asociado con la presencia de interacciones aureofílicas dentro del cúmulo central.

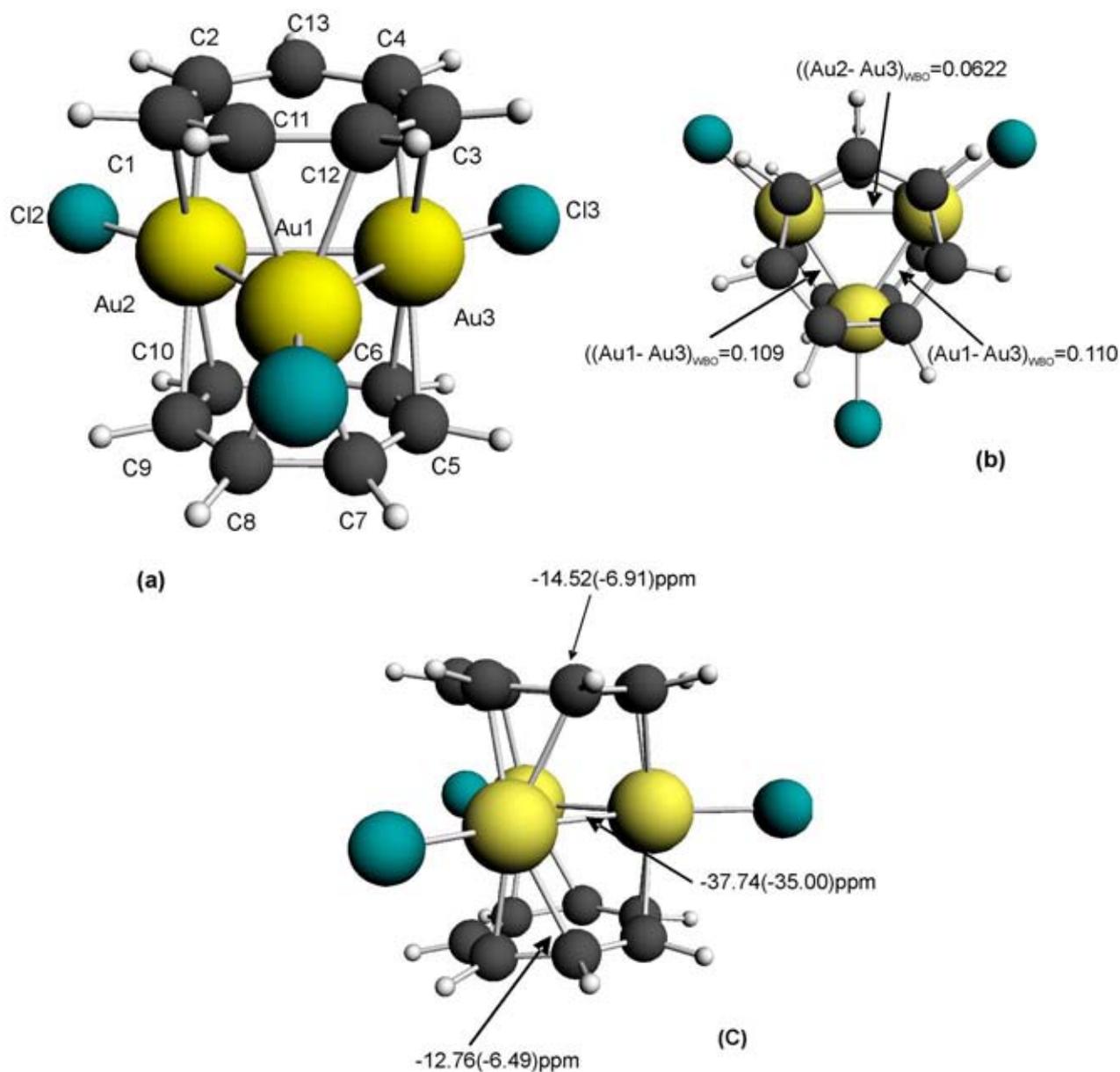


Fig. 7.1. (a) Geometría del estado base del complejo 8; (b) Vista superior del complejo 8 órdenes de enlace de Wiberg calculados al nivel computacional MP2/B1 (c) vista lateral del complejo 8 y los valores NICS calculados con el método computacional MP2/B1; los valores en paréntesis fueron obtenidos al nivel computacional VWN/TZP

Tabla 7.1. Longitudes de enlace optimizadas del complejo **8** (Å)

Enlace	Longitud MP2/B1	Longitud MP2/B2	Longitud X Alpha/TZP	Longitud VWN/TZP	Longitud VBP/TZP
Au1 – Au2	2.828	2.710	2.769	2.751	2.924
Au1 – Au3	2.826	2.687	2.758	2.752	2.779
Au2 – Au3	2.968	2.817	3.027	2.970	3.166
Au1 – C11	2.182	2.217	2.230	2.214	2.286
Au1 – C12	2.697	2.247	2.245	2.244	2.326
Au1 – C7	2.332	2.255	2.235	2.224	2.303
Au1 – C8	2.345	2.301	2.238	2.228	2.289
Au2 – C1	2.644	2.198	2.370	2.364	2.631
Au2 – C2	2.277	2.840	2.279	2.241	2.409
Au2 – C9	2.606	2.577	2.342	2.316	2.543
Au2 – C10	2.370	2.264	2.294	2.266	2.436
Au3 – C3	2.610	2.213	2.314	2.307	2.336
Au3 – C4	2.292	2.776	2.316	2.267	2.704
Au3 – C5	2.610	2.611	2.326	2.334	2.331
Au3 – C6	2.360	2.256	2.306	2.257	2.690
Au1 – Cl1	2.434	2.369	2.332	2.320	2.383
Au2 – Cl2	2.410	2.321	2.315	2.311	2.325
Au3 – Cl3	2.410	2.321	2.317	2.312	2.325

Para entender la naturaleza del enlace del complejo bajo estudio, la población electrónica de los fragmentos que forman el complejo fueron calculadas en estado de singulete al nivel computacional MP2/B1 para ser comparadas con el complejo total $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$, el cual también tiene multiplicidad de singulete.

El fragmento de Au_3 se calculó con carga +3 para preservar el estado de oxidación del Au(I) que fue adoptado en el complejo total. En la Tabla 7.2 se presenta la población de carga del fragmento Au_3^{+3} , en donde la población orbital s para los átomos Au2 y Au3 (ver Fig. 7.1) es de alrededor de 2.8e (electrones), mientras que para el átomo Au1 ésta es menor y resulta ser igual a 2.3e. Además, la estructura de capa cerrada $5d^{10}$ de los átomos de oro sufren algunos cambios: Los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2 presentan una población

Tabla 7.2. Poblaciones de carga de acuerdo al método NBO

Análisis de Población NBO									
	Poblaciones de carga de Au ₃ ³⁺			Poblaciones de [Au ₃ Cl ₃]			Poblaciones de [Au ₃ Cl ₃] ^{2*}		
	Au1	Au2	Au3	Au1	Au2	Au3	Au1	Au2	Au3
s	2.274	2.780	2.781	3.024	2.565	2.577	2.553	2.608	2.608
p _x	2.045	2.022	2.021	2.025	2.019	2.018	2.084	2.035	2.035
p _y	2.012	2.046	2.046	2.020	2.036	2.035	2.044	2.036	2.037
p _z	2.008	2.007	2.007	2.015	2.013	2.012	2.016	2.012	2.012
d _{xy}	1.928	2.048	2.049	1.905	1.964	1.966	1.977	1.961	1.963
d _{xz}	1.991	1.991	1.991	1.974	1.988	1.986	1.956	1.942	1.937
d _{yz}	1.997	1.998	1.997	1.997	1.997	1.997	1.907	1.985	1.983
d _{x²-y²}	1.990	1.688	1.660	1.832	1.645	1.643	1.956	1.950	1.949
d _{z²}	1.997	1.300	1.325	1.988	1.974	1.974	1.687	1.735	1.742
Población orbital total d	9.903	9.025	9.022	9.696	9.568	9.566	9.483	9.573	9.574

electrónica de 1.7 y 1.3e, respectivamente, en los átomos Au2 y Au3. El rompimiento de la estructura d¹⁰ en los átomos de Au nos lleva a una interacción del tipo d – d que se combina con el orbital s y se mezclan alrededor del átomo Au1, lo cual da como consecuencia el enlace observado en el fragmento Au₃⁺³. Lo anterior también puede ser deducido de la representación espacial de los orbitales moleculares de frontera, los cuales se presentan en la Fig. 7.2: El HOMO se encuentra constituido principalmente de la combinación de los orbitales s y d_{z²} de los átomos de oro. El LUMO está compuesto de orbitales d_{z²} de anti-enlace que se encuentran localizados en los átomos Au2 y Au3, con una menor contribución del orbital d_{xz} localizado en el átomo Au1.

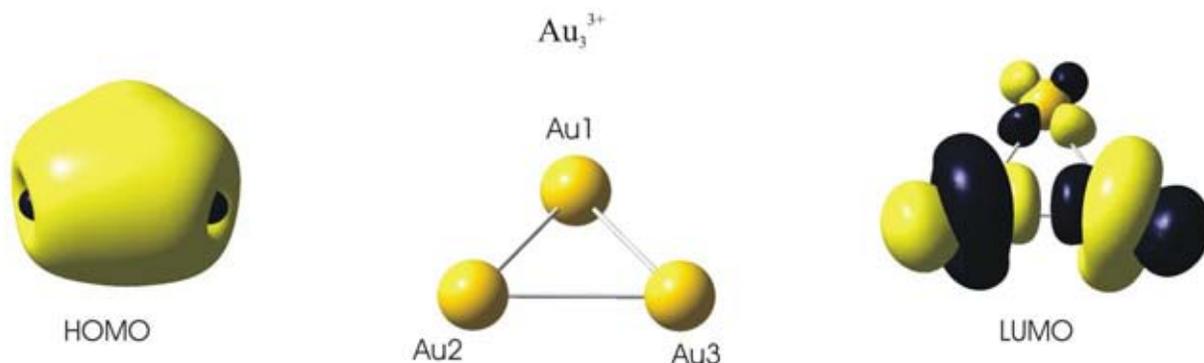


Fig. 7.2. Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera para el fragmento molecular Au_3^{3+} .

El fragmento $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ se calculó en estado de singulete, la población orbital para este fragmento también muestra el llenado del orbital s y la estructura electrónica $5d^{10}$ de los átomos de Au es claramente reducida hasta los 9.6e (ver Tabla 7.2). En particular, lo anterior es observado en el orbital $d_{x^2-y^2}$ de los tres átomos de Au, en donde una población orbital de 1.8e para el átomo Au1 y una población de 1.6e para los átomos Au2 y Au3 es observada. Tal distribución electrónica produce un enlace d – d, donde se encuentra involucrada una mezcla de orbitales s.

En consecuencia, los orbitales moleculares para el fragmento $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ son esencialmente los mismos que los del fragmento Au_3^{3+} ; el HOMO está compuesto de orbitales s con una mezcla de los orbitales d_z^2 de los átomos de Au, por otra parte, el LUMO también presenta una configuración de antienlace de los orbitales d_z^2 de los átomos Au2 y Au3 con una combinación de los orbitales p_x de los átomos de Cl. Lo anterior indica que los enlaces Au – Au provienen de una interacción d – d, donde los enlaces s – s se encuentra también involucrados.

En el complejo total $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$, la población electrónica s es ligeramente más pequeña que la encontrada en el fragmento $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ (ver Tabla 7.2); en este caso, las poblaciones electrónicas $d_{x^2-y^2}$ para los tres átomos de Au son casi 2.0e, sin embargo, la población electrónica d_z^2 es aproximadamente 1.7e. Esto indica que los orbitales d_z^2 participan en una interacción enlazante en el complejo total, lo cual es diferente al enlace en el fragmento $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$.

De acuerdo a la configuración electrónica de los átomos de Au en el complejo total, se observa que la estructura de capa cerrada $5d^{10}6s^0$ se rompe y toma la siguiente configuración: $5d^{9.43}6s^{0.55}6p^{0.15}7s^{0.01}6d^{0.06}7p^{0.01}$, $5d^{9.52}6s^{0.61}6p^{0.09}7s^{0.01}6d^{0.05}7p^{0.01}$ y $5d^{9.52}6s^{0.61}6p^{0.09}7s^{0.01}6d^{0.05}7p^{0.01}$, para los átomos Au1, Au2 y Au3, respectivamente. Esto

muestra que el llenado parcial de la capa 6s es también el responsable del enlace aureofílico en el cúmulo central.

La interacción aureofílica se analizó considerando la relación empírica propuesta por Herschbach y Laurie (ver ec. A.5, del Apéndice 1) [98], la cual es válida en el intervalo [247-355] pm.

La $k_{\text{Au-Au}}$ calculada en el complejo trinuclear de Au(I) resultó ser 0.35 N/cm al nivel computacional MP2/B1. Cuando este valor es sustituido en la ec. A.5, se obtiene 298.1 pm para la longitud de enlace Au – Au, lo cual se encuentra en razonable acuerdo con la distancia calculada de 283 pm.

Los resultados encontrados indican que el enlace aureofílico se forma en el anillo trinuclear de Au(I). Lo anterior es respaldado por los órdenes de enlace de Wiberg[88] calculados en el presente trabajo (éstos son presentados en la Fig. 7.1): Todos los órdenes de enlace de Wiberg son diferentes de cero y mayores de 0.06; lo cual indica la presencia de un enlace aureofílico en el anillo de Au.

Para analizar el mecanismo que se encuentra detrás del enlace encontrado entre los ligantes de Tr y el anillo trinuclear, se llevó a cabo un estudio CDA (*Charge Decomposition Analysis*, Análisis de Descomposición de Carga), el cual se realizó a partir de la estructura optimizada con el método MP2. Los resultados obtenidos con CDA muestran que la cantidad de donación de carga desde los ligantes de Tr hasta el cúmulo central de Au es pequeña comparada con la retro-donación desde el fragmento $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ a los ligantes de Tr. El HOMO-3, HOMO-5 y HOMO-6 (Orbitales Moleculares 99, 97 y 96, respectivamente) pueden ser considerados las contribuciones al carácter donador; ya que estos orbitales moleculares donan 0.679e dentro de la región de enlace desde los ligantes de Tr. Sumando sobre todas las contribuciones de los orbitales moleculares ocupados a la donación, se obtiene un total de -7.38e, lo que indica que no se encuentra involucrado un carácter donativo significativo en el enlace del complejo **8**. Lo anterior puede ser corroborado a partir de los diagramas de densidad electrónica del HOMO-3, HOMO-5 y HOMO-6, los cuales se muestran en la Fig. 7.3. Estos orbitales moleculares no muestran una contribución de carga significativa en la región de enlace, debido a que la carga se encuentra principalmente en los átomos de Cl.

Por otra parte, la retro-donación es mucho más fuerte en el complejo **8**, ya que de acuerdo a los resultados CDA, se transfiere un total de +2.62e a la región de enlace desde el anillo de Au. La retro-donación puede ser interpretada a partir de los orbitales moleculares de alta energía, en los cuales la contribución es mucho mayor, tales como son el HOMO-9, HOMO-10 y HOMO-11; en estos orbitales moleculares una contribución de carga significativa está presente en la región de enlace (ver Fig. 7.3).

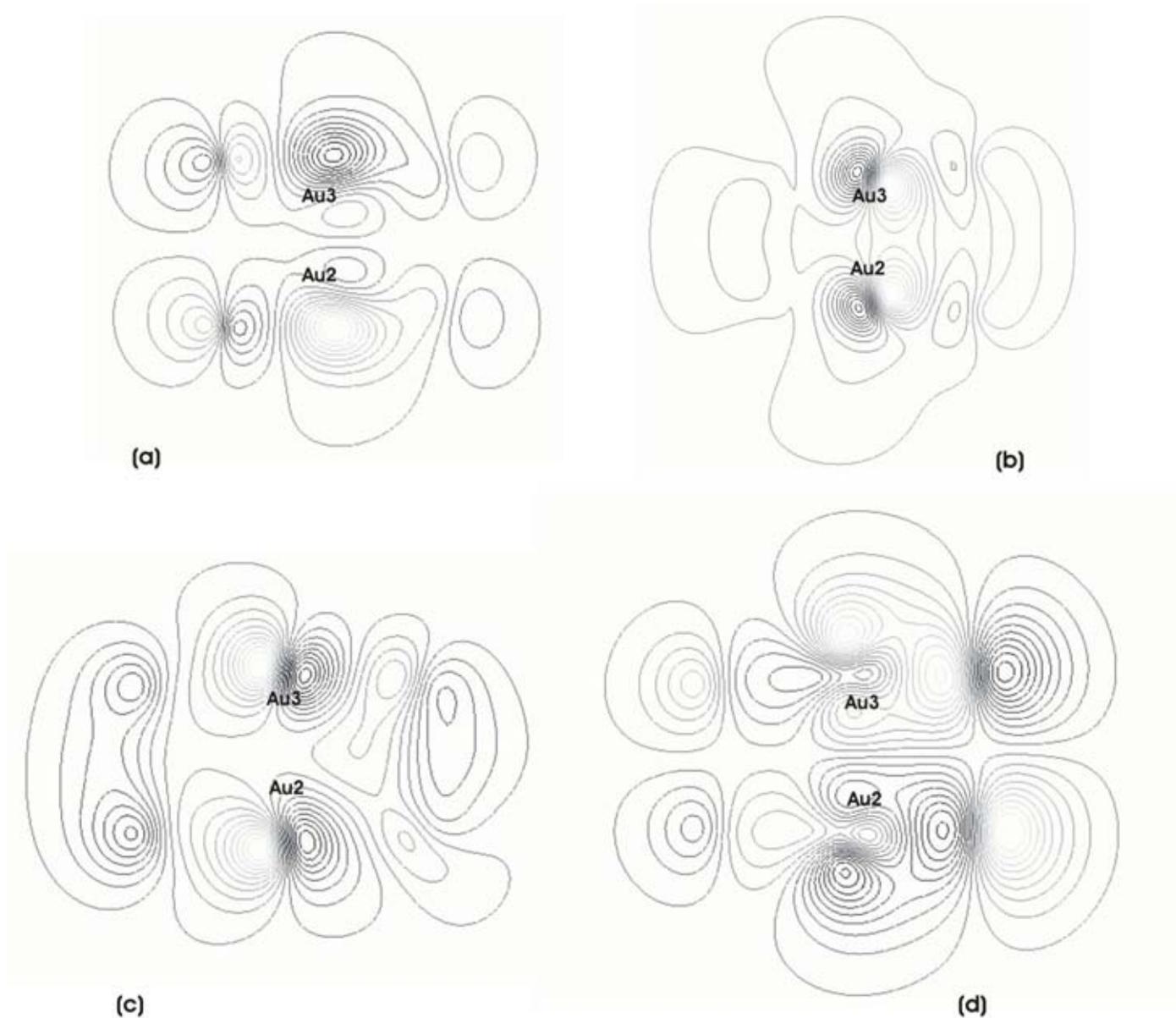


Fig. 7.3. Diagramas de algunos de los orbitales moleculares del complejo **8** al nivel computacional MP2/B1. Los diagramas se encuentran sobre la dirección perpendicular al plano de la monocapa de Au: (a) HOMO-3; (b) HOMO-5, (c) HOMO-9; (d) HOMO-10.

El término de polarización repulsiva en el análisis CDA no puede ser ignorado, ya que se obtiene un total de +2.447e; esta contribución se puede interpretar como la cantidad de carga que permanece en la región de traslape de los orbitales moleculares ocupados de los fragmentos donador-aceptor, lo cual da como resultado la ligera deformación en la estructura plana de los ligantes de Tr, tal y como se puede observar en la Fig. 7.1.

Por otra parte, la brecha HOMO-LUMO que fue reportada por Murahashi *et al.* [89] para el complejo $[\text{Pd}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^-$ es de 3.0 eV al nivel computacional B3LYP/TZVP; mientras que la brecha calculada en este trabajo para el complejo **8** al nivel computacional B3LYP/TZVP//MP2/B1 es de 2.5 eV, lo cual es indicativo que este complejo tendría una mayor reactividad. Considerando que el complejo de paladio presenta propiedades catalíticas, se esperaría un comportamiento análogo del compuesto **8**, debido a que el tamaño de la brecha es comparable a la del compuesto de paladio.

Se calcularon susceptibilidades magnéticas para encontrar los NICS (*Nuclear Independent Chemical Shift*, Método de corrimiento químico independiente nuclear) de acuerdo con el método desarrollado por Schleyer [84]. Los cálculos de NICS se llevaron a cabo en el centro de los ligantes de Tr y en el centro geométrico de la monocapa de $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$. Estos valores se encuentran reportados en la Fig. 7.1; en donde los valores de NICS en el centro de los ligantes de Tr indican aromaticidad y los valores de NICS en el centro del cúmulo $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ muestran un fuerte carácter aromático. Debido a que el valor del NICS en el centro del compuesto es mayor que los calculados en el centro del anillo, se puede esperar la estabilidad y carácter aromático del compuesto total.

El carácter aromático del compuesto **8** también fue estudiado con el *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity* (HOMA, Modelo de Aromaticidad del Oscilador Armónico) [85], el cual es uno de los principales modelos geométricos y se usó para cuantificar el carácter aromático de los anillos de Tr (el modelo teórico por medio del cual se encuentra fundamentado HOMA se describe en el Apéndice 1, sección A1.2.7). Las constantes $R_{\text{opt},j}$ y α para el enlace C – C [85] son de $R_{\text{opt},j} = 1.397\text{\AA}$ y $\alpha = 257.7\text{\AA}^{-1}$; tales parámetros fueron empleados en el cálculo del carácter aromático de los ligantes de Tr.

El valor HOMA del benceno se usó como punto de referencia para ser comparado con los valores calculados de HOMA para los fragmentos de Tr. De acuerdo con HOMA, el benceno es 100% aromático; por lo que un valor más pequeño indica un decremento en el carácter aromático. Los valores de HOMA muestran que los ligantes de Tr superior e inferior tienen un 82 y un 81%, respectivamente, del carácter aromático del benceno.

Resultados obtenidos con ADF

Es conocido que los efectos de dispersión electrónica gobiernan las interacciones aureofílicas y los métodos computacionales como MP2 reproducen adecuadamente este tipo de enlace; sin embargo, recientemente Wang *et al.* [92] han mostrado que con el uso de funcionales de la densidad locales se obtienen longitudes de enlace de equilibrio razonables y energías de enlace donde las interacciones de capa cerrada entre cationes de Au(I) están involucradas. De esta forma, se consideró el uso de funcionales de la densidad locales para los cálculos de estructura electrónica en el presente trabajo.

Se obtuvieron optimizaciones de la geometría con DFT usando los funcionales $X\alpha$ /TZP, VWN/TZP y VBP/TZP. Las longitudes de enlace optimizadas se presentan en la Tabla 7.1: Las longitudes de enlace Au – Au se encuentran en el intervalo de las interacciones aureofílicas; en donde se obtuvieron enlaces aureofílicos ligeramente más fuertes que los encontrados al nivel computacional MP2. Las longitudes Au – C promedian 2.273 Å al nivel computacional VWN/TZP; i.e., las distancias entre el cúmulo de Au central y el ligante superior de Tr (ver Fig. 7.1); mientras que las distancias Au – C entre el compuesto de Au y el Tr inferior promedian 2.271 Å. Además, los ligantes de Tr también experimentan una ligera desviación del plano, lo cual es consistente con los resultados encontrados con el método computacional MP2.

Para entender la interacción entre los ligantes de Tr y el compuesto de Au, se realizó un análisis de descomposición de energía de acuerdo a la técnica desarrollada por Ziegler [97]; en la cual la energía es particionada en 3 contribuciones: La energía de repulsión de Pauli, la atracción electrostática y la relajación orbital. Para calcular los primeros dos términos, el compuesto de Au(I) y los ligantes de Tr se toman como dos fragmentos por separado, en donde los orbitales moleculares permanecen sin cambio, la repulsión de Pauli se refiere al incremento en la energía cinética de electrones sin apareamiento, y es consecuencia del principio de Pauli (E_{Pauli}). La atracción electrostática es la interacción de traslape electrostático (E_{elec}); si se suman los dos últimos términos, se obtiene la energía estérica.

Finalmente, la relajación orbital se obtiene al mezclar los orbitales moleculares ocupados y desocupados de los fragmentos del complejo de Au(I) y los ligantes de Tr; en este paso, la transferencia de carga y las contribuciones de polarización están involucradas: El primer término proviene de la población electrónica transferida de los orbitales ocupados de un fragmento a los orbitales virtuales del otro fragmento; en el último término, la transferencia viene de los orbitales ocupados de un fragmento hacia sus propios orbitales virtuales. La descomposición de la energía total del complejo **8** se muestra en la Tabla 7.3: El término de atracción electrostática resulta ser menor que la repulsión de Pauli dando como resultado una energía estérica repulsiva de +413 kcal/mol. El complejo total se enlaza cuando la relajación orbital se encuentra involucrada, con una contribución de -587 kcal/mol provenientes de la mezcla orbital. La suma de todos los términos induce una energía total estabilizada de -174 kcal/mol.

Tabla 7.3. Descomposición de la energía de enlace del complejo **8** usando ZORA al nivel VWN

Contribución a la energía	kcal/mol
Energía de repulsión de Pauli (1)	+995.57
Atracción electrostática	-582.32
Energía estérica	+413.25
Relajación orbital(2)	-587.39
Energía total de enlace	-174.14

Cargas de Mülliken

Es conocido que el análisis de población de Mülliken no da como resultado valores absolutos confiables; sin embargo, se reportan los resultados obtenidos con este método ya que la tendencia relativa está de acuerdo con los valores dados por el método NBO, los cuales fueron presentados para la geometría del estado base encontrada con MP2. La población de Mülliken para los átomos de Au y sus orbitales de valencia correspondientes al nivel computacional VWN/TZP se presentan en la Tabla 7.4. Los orbitales de valencia 6s y 6p se encuentran poblados en un intervalo de 0.65 a 0.77 electrones, mientras que el orbital 5d presenta un hueco de alrededor de 0.60e. El rompimiento de la estructura electrónica de capa cerrada de los cationes de Au(I) indica la presencia de enlace aureofílico, en donde los orbitales de valencia Au6s y Au6p se encuentran parcialmente llenos. Lo anterior, se encuentra de acuerdo con los resultados encontrados con el método NBO al nivel computacional MP2/B1.

Por otra parte, se consideró otro criterio para probar la confiabilidad de DFT en el estudio de las interacciones aureofílicas; esto es, la diferencia entre la densidad electrónica molecular y la suma de las densidades del estado base atómicas; i.e., $\Delta\rho = \rho_{mol} - \sum \rho_{atom}$.

Tabla 7.4. Poblaciones de Mülliken y cargas
de los átomos de Au en el complejo **8**

Atomo	Au6s	Au6p	Au5d	Au5f	Q_{Au}
Au1	0.76	0.65	-0.62	0.0008	0.21
Au2	0.75	0.77	-0.67	0.001	0.15
Au3	0.76	0.65	-0.62	0.0008	0.21

En la Fig. 7.4 se presenta un diagrama de la diferencia de densidades en el plano del Au_3Cl_3 . La distribución de densidad nos brinda una manera de interpretar la naturaleza química de las interacciones de enlace y de no-enlace; $\Delta\rho$ se usa para detallar esa información. En la Fig. 7.4 se muestra un incremento en la densidad electrónica que alcanza un intervalo de +0.0067 hasta +0.047 $e/\text{\AA}^3$, y es observada en la región de traslape entre los átomos de Au, lo que indica que se encuentra presente una interferencia orbital proveniente de los orbitales de valencia parcialmente llenos 6s y 6p, lo cual induce un enlace covalente débil.

Además, se realizaron cálculos de NICS al nivel computacional VWN/TZP en los mismos lugares donde se calcularon con MP2 (ver Fig. 7.1). Los valores de NICS en los ligante de Tr son más pequeños que los encontrados en la monocapa de Au(I), lo cual es indicativo de un fuerte carácter aromático en la molécula completa. Estos resultados están en acuerdo con los encontrados al nivel computacional MP2/B1.

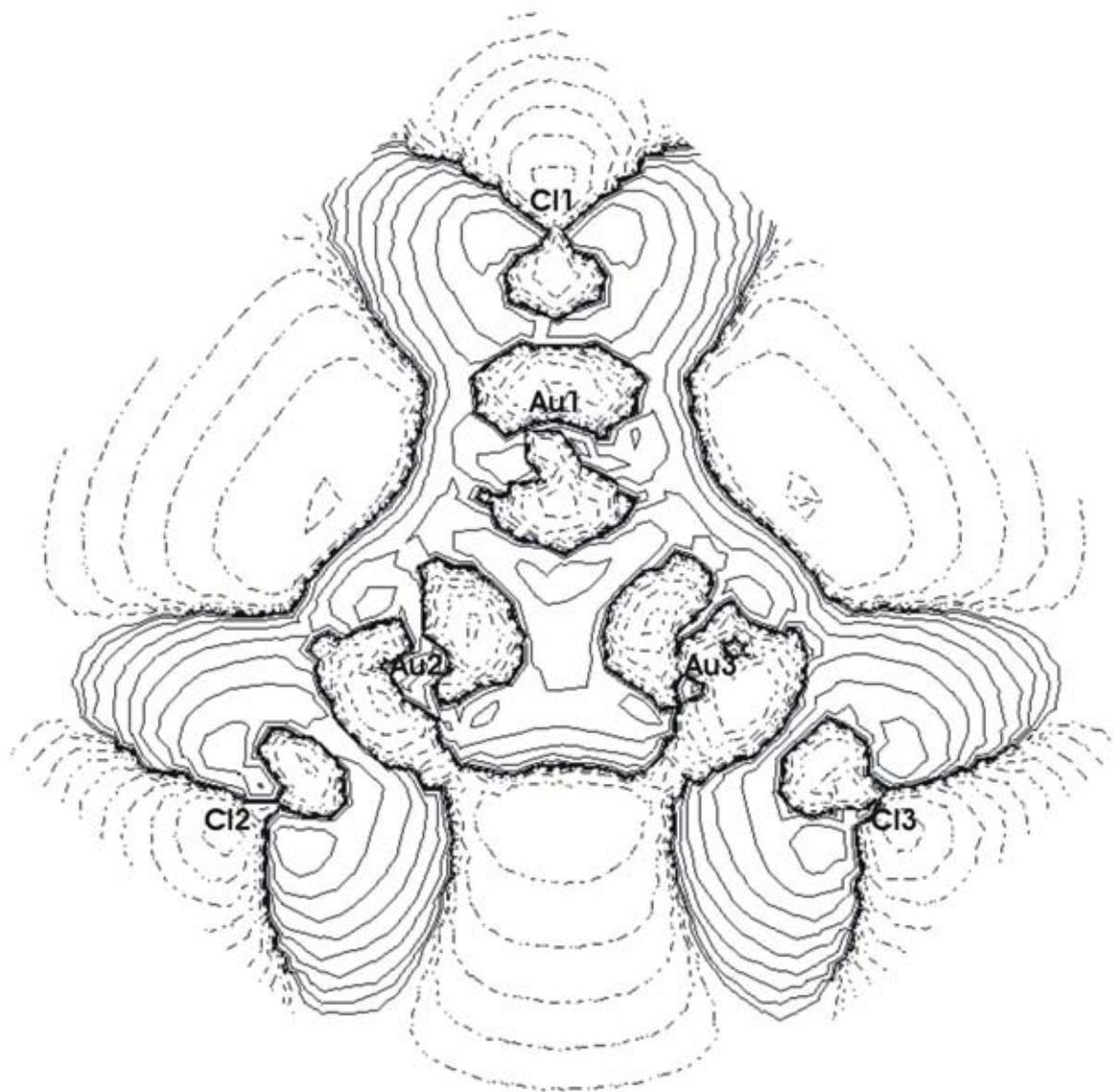


Fig. 7.4 . Diagrama de la densidad de diferencia electrónica ($\Delta\rho$) del compuesto **8** en el plano de la monocapa Au_3Cl_3

Conclusiones

La existencia del complejo tipo sándwich con una monocapa de Au(I) $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$ ha sido predicha al nivel ab-initio de teoría y al nivel escalar relativista con DFT. El enlace entre los ligantes de Tr^+ y la monocapa de Au está principalmente gobernado por una retro-donación electrónica proveniente de la monocapa de Au central que se dirige a los ligantes de Tr^+ con ligeras contribuciones que se originan de la donación electrónica. Las longitudes de enlace Au – Au dentro de la monocapa de Au central se encuentran en el intervalo de las interacciones aureofílicas; este tipo de enlace se encuentra gobernado por una interacción del tipo d – d en donde el orbital 5d se vacía parcialmente y se rompe la estructura de capa cerrada de los cationes de Au(I), esto da como consecuencia el llenado parcial de las capas 6sp, contribuyendo al surgimiento del enlace aureofílico. La estabilización total del complejo **8** se puede inferir a partir de la interacción aureofílica fuerte observada en la monocapa metálica, además del fuerte carácter aromático en toda la molécula.

La densidad de diferencia química entre los átomos de Au interactuantes dentro del anillo, revelan que la interacción aureofílica contiene un enlace débil covalente Au – Au que puede ser adjudicado al rompimiento de la estructura de capa cerrada 5d del Au y el llenado parcial de las capas 6sp de los átomos de Au, de acuerdo con la población orbital de Mülliken al nivel computacional VWN/TZP. El incremento observado en la densidad de interferencia del traslape en la región entre los centros metálicos se puede considerar como suficiente para reproducir energías de correlación electrónica razonables. En consecuencia, el uso de DFT se puede considerar una alternativa viable para el estudio de la atracción aureofílica, debido a que la dispersión electrónica no es el único factor involucrado en la interacción.

Conclusiones

Conclusiones

Los cálculos realizados al nivel de teoría de funcionales de la densidad, muestra que el uso de funcionales híbridos tales como B3LYP y MPW1B95 reproducen el enlace aureofílico intramolecular cerca de la distancia de enlace en equilibrio que se observa experimentalmente; y en algunos casos, la interacción intermolecular también puede ser reproducida, debido a que en esos sistemas, los efectos de dispersión electrónica involucrados son más fuertes. En consecuencia, tales funcionales pueden ser usados como métodos alternativos al método MP2 en el estudio de las interacciones aureofílicas.

Por otra parte, los cálculos hechos con funcionales locales de la densidad como el funcional X Alfa (SLDF) y el funcional de Vosko, Wilk y Nusair (SVLDF) indican que éstos reproducen con un margen de error menor al de los funcionales híbridos, el enlace aureofílico, por lo que pueden usarse como un método alternativo para el estudio de la aureofilicidad de mayor confiabilidad a la de los funcionales híbridos.

Considerando las geometrías del estado base de los sistemas estudiados, encontramos que la atracción aureofílica es reproducida con Teoría de Funcionales de la Densidad debido a que la dispersión electrónica no es el único efecto involucrado en el fenómeno, ya que el enlace aureofílico está relacionado con el rompimiento en la estructura de capa cerrada de los átomos de Au, en donde los orbitales 5d de los átomos de Au que se encuentran formalmente llenos comienzan a vaciarse y los orbitales 6s y 6p que se encuentran vacíos, se llenan parcialmente.

Por otra parte, al comparar la interacción aureofílica con otros tipos de enlace; se observa que los átomos de Au del cúmulo de Au₂ interactúan a través de un enlace similar al enlace covalente, ya que en compuestos covalentes, el orden de enlace se encuentra a la misma magnitud; y en lo que respecta al cúmulo de Au₂₀, el orden de enlace de Wiberg es menor y la naturaleza del enlace tiende a ser de tipo metálica. En los enlaces aureofílicos, los órdenes de enlace son menores que en el Au₂ y Au₂₀, por lo que este tipo de interacción resulta ser más débil que los enlaces covalente y metálico.

Para el cálculo de estados excitados, el método TDDFT al nivel del funcional híbrido B3LYP resultó ser en la mayoría de los casos más confiable que el método CIS al ser usado con los sistemas dinucleares analizados en el presente trabajo. La luminiscencia observada en los compuestos estudiados es originada por transferencias de carga del tipo:

LL-MCT, MLCT y MMCCT; en el primer caso, las transferencias de carga van del ligante del compuesto a los átomos metálicos donde el carácter intraligante es significativo; en el segundo caso, las transferencias de carga se originan desde de los centros metálicos a los ligantes; y en el última situación, la transferencia de carga se origina en los átomos de Au

localizados en el centro del anillo. En todos los casos, las transferencias de carga son generadas principalmente en los orbitales moleculares de frontera.

En particular, las interacciones en las que se encuentran involucradas transferencias de carga del tipo LMCT, el enlace aureofílico se fortalece significativamente en el estado excitado debido al acumulamiento de carga en la región intermedia que separa a los cationes de Au.

Las interacciones aureofílicas de tipo intermolecular son reproducidas usando DFT; lo anterior, escogiendo apropiadamente el funcional de la densidad adecuado para el respectivo sistema molecular. El enlace aureofílico intermolecular es también modelado con MP2 por medio de mapeos en la superficie de energía potencial, en los que la energía de enlace se encuentra dentro del intervalo de la energía del tipo aureofílica.

Conclusiones sobre el compuesto 1.

Se llevaron a cabo optimizaciones de la geometría molecular del complejo **1** usando tres diferentes métodos computacionales. El cálculo obtenido con el método B3LYP es una geometría del estado base que corresponde adecuadamente a los parámetros encontrados en el experimento; la longitud de enlace Au – Au resultó ser más larga que la esperada a 3.12Å. Por otra parte, la geometría calculada con el método MP2, es la que reproduce adecuadamente la interacción aureofílica encontrada en el experimento; además, el funcional híbrido MPW1B95 reproduce resultados que son consistentes con los encontrados con B3LYP y MP2, por lo que el método computacional MPW1B95 podría representar una alternativa para el estudio de las interacciones aureofílicas.

Lo anterior se deduce al considerar que las interacciones aureofílicas están íntimamente relacionadas con los efectos de dispersión que pueden ser tratados tanto con el método MP2 como con el funcional MPW1B95. Los cálculos de energías de interacción para el dímero del complejo **1** indican que existe un enlace intermolecular débil, el cual se encuentra dentro del rango de las interacciones aureofílicas, con una energía que es comparable a la de los enlaces de hidrógeno.

La banda de emisión encontrada corresponde a una interacción del tipo LL-MCT, la cual toma lugar desde los átomos de azufre y fósforo y se dirige hacia los átomos de oro; los resultados encontrados son consistentes con los datos experimentales y de esta forma los resultados implican que una interacción LL-MCT es la responsable de la transición que da origen a la fosforescencia observada en el experimento.

Conclusiones sobre el compuesto 2.

El complejo dinuclear **2** presenta interacción aureofílica intramolecular al ser modelado al nivel computacional MP2. La interacción intermolecular es reproducida al realizar un mapeo sobre la superficie de energía potencial, en donde se encontró un mínimo que corresponde a una longitud de enlace intermolecular consistente con el experimento; en esta interacción se encuentra involucrada una mezcla de orbitales d en el HOMO localizados en la región intermedia entre las dos moléculas. La banda de emisión calculada teóricamente es del tipo MLCT donde el carácter intraligante no puede ser despreciado.

Conclusiones sobre el compuesto 3.

El complejo **3** presenta interacciones intra e intermolecular del tipo aureofílicas, las cuales fueron encontradas al nivel del funcional híbrido B3LYP, éstas pueden ser asignadas en parte a la hibridación de los orbitales formalmente llenos 5d y los vacíos 6s de los átomos de Au. Las bandas de absorción y de emisión observadas experimentalmente se pueden explicar en términos de interacciones del tipo intraligante, en las que se transfiere carga electrónica desde los fenilos hasta el tiouracilato; tales excitaciones se podrían producir en una interacción de tipo intermolecular que daría origen al tribocromismo observado.

Conclusiones sobre el compuesto 4.

El complejo **4** forma parte de una limitada serie de complejos en los que la interacción Au(I)-Au(III) se encuentra presente; la geometría optimizada para esta estructura reproduce satisfactoriamente las longitudes de enlace entre los cationes de Au. La interacción formada es más débil que la interacción aureofílica encontrada en la serie de compuestos reportada en este trabajo. En uno de los enlaces, la interacción aureofílica está presente; sin embargo, en el enlace mezclado Au(I)-Au(III) esta interacción está casi ausente. El funcional B3LYP posee la suficiente correlación electrónica para describir estos enlaces débiles de manera confiable. Los cálculos de estados excitados revelan la ausencia de propiedades luminiscentes en el complejo.

Conclusiones sobre el compuesto 5.

El complejo **5** representa un caso particular en el que un compuesto que contiene interacciones aureofílicas se encuentra coordinado con uno de los precursores del ADN. La presencia de uno de los iones encontrados experimentalmente que se coordinan con los átomos de Au, induce la interacción aureofílica observada en el complejo. Por otra parte, la banda de absorción es reproducida a partir de la geometría experimental por una transferencia de carga originada en el ligante guaninato. Además, la banda de emisión es producida por una transferencia de carga del tipo ILMCT, centradas en el mismo ligante, en las que el carácter intrametálico de la transferencia de carga también se encuentra relacionado.

Conclusiones sobre los compuestos 6 y 7.

Se realizó el estudio teórico de los compuestos trinucleares **6** y **7** de Au(I) y Ag(I): El cálculo de la geometría del estado base para ambos monómeros indica la presencia de las interacciones intramoleculares Au(I) – Au(I) en el caso del complejo **6**, así como las interacciones mezcladas Au(I) – Ag(I) dentro de la molécula. Las longitudes metal-metal encontradas corresponden a una interacción de tipo aureofílico y en el caso general (Au-Ag) a una interacción metalofílica, ya que estas distancias se encuentran por debajo de la suma de los radios de van der Waals. Para el estudio del complejo **7**, se consideró un modelo simplificado para optimizar recursos computacionales: Las interacciones metalofílicas intramoleculares están presentes al ser modeladas tanto con Teoría de Perturbaciones (MP2), como con Funcionales de la Densidad. Además, los compuestos **6** y **7** presentan una estructura plana en el estado base. Las optimizaciones calculadas con los funcionales SLDF y SVLDF muestran mejores resultados para las interacciones metálicas. Considerando la geometría optimizada del dímero del complejo **7**, las interacciones intermoleculares mezcladas metal-metal son reproducidas satisfactoriamente usando el funcional de la densidad SVLDF, mientras que la geometría calculada con B3LYP no está de acuerdo con los parámetros estructurales encontrados en el experimento.

Las propiedades luminiscentes del complejo **7** pueden ser explicadas a partir de las transferencias de carga que toman lugar en los orbitales moleculares de frontera, de acuerdo a cálculos de estados excitados con el método CIS. Las bandas de absorción y de emisión son producidas por transferencias de carga del tipo LMCT y MLCT, respectivamente. Esto podría estar asociado con que la banda de emisión está íntimamente relacionada con las interacciones intermoleculares metal-metal además de las contribuciones intrametálicas observadas.

Conclusiones sobre el compuesto **8**.

La existencia del complejo tipo sándwich con una monocapa de Au(I) $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$ ha sido predicha al nivel ab-initio de teoría y al nivel escalar relativista con DFT. El enlace entre los ligantes de Tr^+ y la monocapa de Au está principalmente gobernado por una retro-donación electrónica proveniente de la monocapa de Au central que se dirige a los ligantes de Tr^+ con ligeras contribuciones que se originan de la donación electrónica. Las longitudes de enlace Au – Au dentro de la monocapa de Au central se encuentran en el intervalo de las interacciones aureofílicas. La estabilización total del complejo **8** se puede inferir a partir de la interacción aureofílica fuerte observada en la monocapa metálica, además del fuerte carácter aromático en toda la molécula.

El incremento observado en la densidad de interferencia del traslape en la región entre los centros metálicos se puede considerar como suficiente para reproducir energías de correlación electrónica razonables. En consecuencia, el uso de DFT se puede considerar una alternativa viable para el estudio de la atracción aureofílica, debido a que la dispersión electrónica no es el único factor involucrado en la interacción.

Trabajo Futuro

Los resultados encontrados en este trabajo abren nuevas interrogantes en la química computacional de los compuestos de coordinación y compuestos organometálicos en los que se encuentran involucradas interacciones de tipo aureofílicas, a las que se les asocia propiedades luminiscentes. En lo que respecta al cálculo de la geometría molecular en el estado base con la metodología DFT, es necesario continuar investigando cuales son los funcionales de la densidad viables para reproducir la longitud de enlace aureofílica en su distancia de equilibrio.

Por otra parte, es conocido que los efectos de spin-órbita no son importantes en el cálculo del estado base en compuestos de Au(I); sin embargo, sería interesante cuantificar su influencia en el cálculo de estados excitados, por lo que se llevarán a cabo cálculos DFT Dependiente del Tiempo en sistemas análogos a los expuestos en este trabajo para verificar la importancia de estos efectos y su posible influencia en las bandas de absorción y emisión que presentan experimentalmente.

Se tiene contemplado el estudio de compuestos con más de 3 átomos de Au (con interacciones aureofílicas y luminiscencia), como es el caso del sistema sintetizado recientemente: 2,3,4,6-tetra-O-acetilo-b-1-d-tioglucopiranosato-S Au(I), el cual es de gran importancia, ya que es uno de los precursores de la droga para tratamiento anti-artrítico Auranofina, en la que aún es incierto el mecanismo con el cual interaccionan los átomos de Au con las articulaciones del cuerpo. Además, en lo que respecta a la búsqueda de complejos nuevos en los que esté presente la interacción aureofílica, se llevará a cabo el cálculo del estado base donde el cúmulo de Au_3 ó cúmulos con un mayor número de átomos estén presentes.

Referencias

Referencias

1. J. Rose, I. P. Grant, N. C. Pyper, *J. Phys. B* 11 (1978) 1171.
2. J. P. Desclaux, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* 39 (1976) 300.
3. P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
4. H. Schmidbaur, *Gold Bull.* 33 (2000) 1.
5. H. Schmidbaur, *Chem.Soc.Rev.* 24 (1995) 391.
6. P. Bishop, P. Marsh, A. K. Brisdon, B. J. Brisdon y M. F. Mahon, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 675 (1998).
7. W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Organomet.* 15 (1996) 5445.
8. S. S. Tang, C.-P. Chang, I.J.B. Lin, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Inorg.Chem.* 36 (1997) 2294.
9. J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, *Inorg.Chem.* 34 (1995) 6330.
10. W. E. van Zyl, J. M. López-de-Luzuriaga y J. P. Fackler Jr., *J.Mol.Struc.* 516 (2000) 99.
11. M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J.Am.Chem.Soc.* 120 (1998) 1329.
12. L.E.Sansores, R.Salcedo, A.Martínez, *J.Mol.Struc.(Theochem)* 530 (2000) 125.
13. C. F. Shaw, III M. T. Coffey, J. Klingbeil, C. K. Mirabelli, *J.Am.Chem.Soc.* 110 (1988) 729.
14. R. Narayanaswamy, M. A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M. E. Kerr, D. M. Ho, R. C. Elder, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg.Chem.* 32 (1993) 2506.
15. J. Rehr, E. Zaremba, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 2062.
16. A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2074.
17. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
18. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749.
19. K. Burdett, O. Eisenstein, W. B. Schweizer, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3261.
20. M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* 478 (1994) 37.

21. P. Pyykkö , Y.-F. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 604.
22. P. Pyykkö , N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1451.
23. A. A. Bagatur'yants, A. A. Safonov, H. Stoll, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 3096.
24. P. Pyykkö , F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1458.
25. P.J. Hay, *New J. Chem.* 15 (1991) 735.
26. P.J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
27. D. Andrae, U. HUSSERMANN, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77 (1990) 123.
28. P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 1762.
29. W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 612.
30. J. Li, P. Pyykkö , *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 586.
31. N. Runeberg, P. Pyykkö , *Int. J. Quantum Chem.* 66 (1998) 131.
32. K. Doll, P. Pyykkö , H. Stoll, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 2339.
33. N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7210.
34. P. Schwerdtfeger, H. L. Hermann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1334.
35. P. Pyykkö , J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* 218 (1994) 133.
36. J. Li, P. Pyykkö , *Inorg. Chem.* 32 (1993) 2630.
37. P. Pyykkö , K. Angermaier, B. Assmann, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1889.
38. H. Schmidbaur, H. Beruda, E. Zeller, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 87 (1994) 245.
39. P. Pyykkö , T. Tamm, *Organometallics* 17 (1998) 4842.
40. H. Schmidbaur, O. Steigelmann, *Z. Naturforsch. B* 47 (1992) 1721.
41. Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749.
42. P. Pyykkö , W. Schneider, A. Bauer, A. Bayler, H. Schmidbaur, *Chem. Commun.* (1997) 1111.

43. S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, F. Mendizabal, *Organometallics* 20 (2001) 4812.
44. F. Mendizabal, G. Zapata-Torres, C. Olea-Azar, *Chem. Phys. Lett.* 382 (2003) 92.
45. E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* 66 (2000) 636.
46. O. Crespo, A. Laguna, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, P. G. Jones, M. Teichert, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 4786.
47. E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. L. de Luzuriaga, F. Mendizabal, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 456.
48. P. Pyykkö, N. Runeberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1812.
49. J. J. Rehr, E. Zaremba, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 2062.
50. B. A. Hess, U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 1809.
51. P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3018.
52. M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* 478 (1994) 37.
53. W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Organometallics* 15 (1996) 5445.
54. Z. Assefa, F. DeStefano, M. A. Garepapaghi, J. H. LaCasce, Jr., S. Ouellete, M. R. Corson, J. K. Nagle, H.H. Patterson, *Inorg.Chem.*30 (1991) 2868.
55. E.J. Fernandez, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykko, D. Sundholm, *J.Am.Chem.Soc.* 122 (2000) 7287.
56. H.-X. Zhang, C.-M. Che, *Chem.Eur.J.* 7 (2001) 4887.
57. E. J. Fernandez, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Pérez, M. E. Olmos, *Inorg.Chem.*41 (2002) 1056.
58. Q.-J. Pan, H.-X. Zhang, *Chem.Phys.*119 (2003) 4346.
59. L.E. Sansores, R. Salcedo, A. Martínez, *J.Mol.Struc.(Theochem)*, 677 (2004) 145.
60. F. Mendizabal, C. Olea-Azar, *Int. J. Quantum Chem.* 103 (2005) 34.

-
61. Serrano-Andrés, L.J., Merchán, M., *Mol. Struct. (TheoChem)*. 729 (2005) 99
62. Harris D.C., Bertolucci M.D.; *Symmetry and Spectroscopy (An introduction to vibrational and electronic spectroscopy)*. New York, Dover Pub., (1989)
63. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
64. C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
65. S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
66. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829.
67. F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1057.
68. E. van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 6505.
69. H. Fang, S.-G. Wang, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1562.
70. (a) G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6081;
(b) G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 2193.
71. M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4439.
72. J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 135.
73. E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.
74. Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W.

- Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
75. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
76. R. Gaspar, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, 3 (1954) 263.
77. K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 2466.
78. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
79. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 2547.
80. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
81. G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
82. G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. P. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
83. (a) E. Van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9783. (b) E. Van Lenthe, *Int. J. Quantum. Chem.* 57 (1996) 281. (c) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 8943.
84. P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. v. E. Hommes, *J. Am.*

- Chem. Soc. 118 (1996) 6317.
85. (a) T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33 (1993) 70.
86. C. Fonseca-Guerra, J. G. Snijders, G. Te Velde y E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391.
87. ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
88. K.B. Wiberg, *Tetrahedron* 24 (1968) 1083.
89. T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, *Science* 313 (2006) 1104.
90. K.H. Leung, D.L. Philips, M.-C. Tse, C.-M. Che, V.M. Miskowski, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4799.
91. Y. Lee, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc. (Communication)*, 125 (2003) 7778.
92. S.-G. Wang, W. H. E. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1266.
93. S. Canales, O. Crespo, C. Gimeno, P. Jones, A. Laguna, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 7234.
94. E. Colacio, O. Crespo, R. Cuesta, R. Kivekäs, A. Laguna, *J. Inorg. Bio.* 98 (2004) 595.
95. Q.-J. Pan, H.-X. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* 23 (2003) 4202.
96. A. Mohamed, R. Galassi, F. Papa, A. Burini, J.P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7770.
97. a) T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* 46 (1977) 1. (b) T. Ziegler, A. Rauk,

- E. J. Baerends, *Theor Chim Acta* 43 (1977) 261.
98. P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 97 (1997) 597.
99. M. Bardají, A. Laguna, *J.Chem. Ed.* 76 (1999) 201.
100. P. Pyykkö, *Chem.Rev.* 88 (1988) 563.
101. P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*30(1991) 604.
102. N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *J.Chem.Phys.*110 (1999) 7210.
103. P. Schwerdtfeger, *Heter.Chem.*13 (2002) 578.
104. P. Pyykkö y F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3018.
105. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*,136 (1964) B864.
106. Parr,R.G., Yang W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*,Oxford University Press, 1989.
107. (a) Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6908;
(b) Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 4209.
108. B. J. Lynch, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 8996.
109. B. J. Lynch, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 1384.
110. R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem.Phys.Lett.* 256 (1996) 454.
111. C. Jamorski, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J.Chem.Phys.* 104 (1996) 5134.
112. S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9352.
113. Salcedo R., *Materiales Avanzados*, 2 (2004) 9.
114. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*
74 (1952) 2125.

-
115. V. Beck, D. O'Hare, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 3920.
116. T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima, K. Kaya, *Organometallics* 18 (1999) 1430.
117. (a) N. Mireles, L. E. Sansores, A. Martínez, R. Salcedo, *Int. J. Quantum Chem.* 94 (2003) 51. (b) N. Mireles, R. Salcedo, L. E. Sansores, A. Martínez, *Int. J. Quantum Chem.* 80 (2000) 258.
118. J. K. Burdett, E. Canadell, *Organometallics* 4 (1985) 805.
119. L. E. Sansores, R. Salcedo, A. Martínez, N. Mireles, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 763 (2006) 7.
120. P. Pyykkö, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 43 (2004) 4412.
121. J. Muñiz, L.E. Sansores, A. Martínez, R. Salcedo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 820 (2007) 141.
122. J. Muñiz, L.E. Sansores, A. Martínez, R. Salcedo, *J. Mol. Mod.* 14 (2008) 417
123. J. Muñiz, L.E. Sansores, *Materiales Avanzados* 5(9) (2007) 15.
124. Ilya G. Kaplan, *Intermolecular interactions: Physical picture, computational methods and Model potentials.* John Wiley & sons, Ltd. (2006).
125. (a) F. London, *Zs. Phys. Chem. B* 11 (1930) 222, (b) F. London, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937) 8.

Apéndice 1

Métodos Teóricos

Apéndice 1

Métodos Teóricos

A1.1 Metodología

De acuerdo a la teoría desarrollada para este problema, y considerando los trabajos anteriores como antecedente, proponemos el uso de los siguientes métodos computacionales para el desarrollo del presente trabajo.

A1.1.1 Método de Funcionales de la Densidad (DFT)

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Consideremos un sistema electrónico descrito por el siguiente hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

donde

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

es el potencial externo que actúa sobre el electrón i , que es el potencial debido a los núcleos con cargas Z_{α} y N es el número de electrones del sistema. En estas ecuaciones se emplean unidades atómicas. En el sistema descrito por el hamiltoniano anterior tanto la energía del estado base y la función de onda del estado base, son determinadas al minimizar el funcional de la energía $E[\psi]$ dado por la siguiente ecuación:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Así como considerar la siguiente condición $E[\psi] \geq E_0$ (A1.1)

La cual indica que cualquier energía calculada usando una ψ es una cota superior de la energía del estado base E_0 . La minimización completa del funcional $E[\psi]$ con respecto a todas las funciones de onda dará el estado base ψ_0 y la energía $E[\psi_0]=E_0$.

Para un sistema de N electrones, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ completamente determina el hamiltoniano; de esta forma N y $v(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades del estado base. Esto se debe a que $v(\mathbf{r})$ define toda la geometría nuclear de una molécula, que junto con el número de electrones determina todas las propiedades electrónicas. La teoría de funcionales de la densidad se fundamenta en los teoremas de Hohenberg-Kohn que son enunciados a continuación.

Primer teorema

En lugar de N y $v(\mathbf{r})$, el primer teorema de Hohenberg-Kohn [105] garantiza el uso de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como una variable básica. El teorema establece:

El potencial externo $v(\mathbf{r})$ se determina, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Ya que ρ determina el número de electrones, entonces también determina la función de onda del estado base ψ y el resto de las propiedades electrónicas del sistema.

Se hace notar que $v(\mathbf{r})$ no está sujeto a potenciales coulombianos ■ .

De esta forma, ρ determina N y v , y por lo tanto todas las propiedades del estado base: La energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$ y la energía total $E[\rho]$ que la escribimos como E_v para hacer explícita la dependencia de v :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (\text{A1.2})$$

donde V_{ne} y V_{ee} son los potenciales núcleo-electrón y electrón-electrón, respectivamente.

Además, $F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, es el funcional de Hohenberg-Kohn. Por otra parte, podemos escribir:

$$V_{ee} = J[\rho] + \text{término no-clásico}$$

donde $J[\rho]$ es el término clásico de repulsión. El término no-clásico es la mayor parte de la energía de correlación-intercambio.

Segundo teorema

Para una función de prueba $\tilde{\rho}(r)$ tal que $\tilde{\rho} \geq 0$ y que $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$, tendremos que:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$$

donde $E_v[\rho]$ es el funcional de energía de la ec. A1.2 ■.

$F_{HK}[\rho]$ se define independientemente del potencial externo $v(r)$; esto significa que $F_{HK}[\rho]$ es un funcional universal de $\rho(r)$. Una vez que tenemos la forma explícita (aproximada ó exacta) para $F_{HK}[\rho]$, podemos aplicar este método a cualquier sistema.

A1.1.1.1 Método de Kohn-Sham

Debido a que los teoremas de Hohenberg-Kohn no especifican como calcular E_0 de ρ_0 , ni como calcular ρ_0 sin tener función de onda, Kohn y Sham [106] (KS) encontraron un método para encontrar ρ_0 y E_0 de ρ . Debido a que el término F_{HK} de la ec.(A1.1) no está determinado, el método de KS debe ser aproximado.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio(denotado por el subíndice s) de n electrones no interactuantes que experimentan el mismo potencial externo $v_s(r_i)$, donde $v_s(r_i)$ es tal que hace la densidad de probabilidad electrónica del estado base $\rho_s(r)$ del sistema de referencia igual a la densidad electrónica exacta del estado base $\rho_0(r)$, i.e.

$$\rho_s(r) = \rho_0(r).$$

Para tal fin, Kohn y Sham reescribieron la ec.(A1.2) de la siguiente manera:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (A1.3)$$

E_{xc} es el funcional de energía de correlación intercambio dado por la siguiente expresión:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Donde $\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho]$, es la diferencia en la energía cinética electrónica promedio del estado base entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes. También definimos el funcional ΔV_{ee} como:

$$\Delta V_{ee}[\rho] \equiv V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2, \text{ donde } r_{12} \text{ es la distancia entre dos puntos}$$

determinados. La integral es la expresión clásica para la energía de repulsión electrostática interelectrónica considerando que los electrones están inmersos en una distribución continua de carga de densidad ρ .

Los funcionales ΔT y ΔV_{ee} no están determinados.

La ec.(A1.3) se resuelve usando los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} , los cuales son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes. Estos no tienen significado físico, sólo permiten que el estado base ρ sea calculado de la ecuación:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{\text{KS}}|^2 \quad (\text{A1.4})$$

Ahora bien, de la misma manera que el segundo teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que podemos encontrar la energía del estado base variando ρ para minimizar el funcional $E_v[\rho]$, podemos variar los orbitales de KS que determinan ρ por la ec.(A1.4).

El problema en el método de Kohn-Sham es que no se conoce la forma de $E_{xc}[\rho]$, el funcional de correlación intercambio, por lo que se deben introducir aproximaciones para su determinación. Los métodos para describir $E_{xc}[\rho]$ son:

Aproximación de Densidad Local (LDA), Aproximación de Densidad de spin local (LSDA) y Aproximación de Gradiente Corregido(GGA).

Las aproximaciones LDA y LSDA se basan en el modelo del gas de electrones uniforme, el cual es adecuado para un sistema donde ρ varía lentamente con la posición.

Para la aproximación LDA, el funcional de correlación-intercambio está dado por:

$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr$, con $\varepsilon_{xc}(\rho)$ la energía de correlación más la de intercambio en el gas de electrones. El funcional LDA es función solo de ρ , mientras que el funcional para la aproximación LSDA es función de ρ^α y ρ^β , i.e.; la densidad de electrones con spin α y spin β , respectivamente.

Los funcionales que corrigen los LSDA son los GGA que incluyen los gradientes de ρ^α y ρ^β , y están dados por la siguiente ecuación:

$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla \rho^\alpha(r), \nabla \rho^\beta(r)) dr$, donde f es alguna función de las densidades de spin y sus gradientes.

A1.1.1.2 Funcionales usados en el presente estudio teórico

1. Funcional B3LYP

Los funcionales híbridos son funcionales de correlación–intercambio que mezclan el funcional de intercambio E_x de la teoría de Hartree-Fock(a diferencia de que los orbitales usados son los de Kohn-Sham)con los funcionales de gradiente corregido E_x y E_c .

A lo largo del proyecto de investigación usaremos el funcional B3LYP (Becke3LYP), donde LYP se refiere a los autores (Lee, Yang y Parr) y el 3 indica un funcional con tres parámetros (dados a continuación). Este funcional está definido por:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exact} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}$$

donde E_{xc}^{exact} representa el ya mencionado funcional de intercambio de la teoría de Hartree-Fock, E_x^{B88} es el funcional de Becke de 1988, E_c^{VWN} es el funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair y E_c^{LYP} es el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr.

Para obtener un buen ajuste a las energías de atomización experimentales se usan los ya mencionados 3 parámetros de ajuste empíricos: $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$.

2. Funcional X α

Este funcional se adoptó en Teoría de Funcionales de la Densidad y consiste en formar un promedio ponderado de las cargas de intercambio, ponderadas y promediadas, sobre las diferentes funciones de onda electrónica en un punto dado del espacio; Slater [75,76] establece un campo potencial promediado en el cual se puede considerar que todos los electrones se mueven; lo cual está de acuerdo con la teoría de bandas aplicada a sólidos, en la que se asume que todos los electrones se mueven en el mismo campo. Posteriormente, se puede sustituir la carga de intercambio promedio por el valor correspondiente, la cual debería tener el gas de electrones libres cuya densidad local es igual a la densidad de carga total en la posición en cuestión, esto resulta en una expresión muy simple para el campo potencial promedio, el cual se sigue comportando cualitativamente como en el método de HF. Este campo simplificado puede ser aplicado a problemas de estructura atómica, en moléculas y sólidos.

3. Funcional de Vosko Wilk Nusair (VWN)

En el desarrollo de este funcional de la densidad, Vosko, Wilk y Nusair [78] evaluaron varias formas aproximadas para la energía de correlación por partícula del gas de electrones homogéneo que han fueron usadas en aplicaciones del tipo LDA (*Local Spin Density Approximaton*, que se refiere a la aproximación de densidad de spin local) para el funcional de energía de correlación-intercambio. Los autores calcularon la energía de correlación RPA (Random Phase Approximation, Aproximación de fase aleatoria) como una función

de la densidad electrónica y de esta forma mostraron las insuficiencias de la aproximación usual para interpolar entre los estados para- y ferro-magnético, y encontraron una nueva fórmula de interpolación. Los autores usaron la técnica de aproximación tipo Padé para interpolar con exactitud los resultados obtenidos con el método de Monte-Carlo para estados para- y ferro-magnéticos encontrados por Ceperley y Alder dentro de un intervalo importante de densidades para átomos, moléculas y metales. Tomando en cuenta lo anterior, los autores producen una energía de correlación para una gas de electrones homogéneo con spin polarizado con un error máximo estimado de 1 mRy, para de esta manera determinar confiablemente la magnitud de las correcciones no-locales para la aproximación de densidad de spin local en sistemas reales.

4. Potencial de intercambio de gradiente corregido (GGA); Funcional de Becke (B) de 1988

Este funcional de la densidad fue propuesto por Becke [79] como un sistema para la descomposición de funciones moleculares en componentes de un solo centro; de esta forma, el problema de la integración en tres dimensiones en sistemas moleculares se reduce a la suma de un solo centro; en donde las integraciones de tipo atómicas que son tratadas usando técnicas numéricas estándar en coordenadas esféricas polares.

5. Potencial de correlación de Perdew de gradiente corregido no-local

Este funcional de la densidad está basado en el funcional de la densidad de Langreth y Mehl [80], el cual fue desarrollado para la energía de correlación de un sistema electrónico. Perdew mejoró el desempeño del funcional LM de las siguientes 2 maneras: La primera es la separación *natural* entre la correlación y el intercambio, de tal forma que la expansión del gradiente de densidad de cada uno se recupera en el límite. La segunda consiste en que se construyen los efectos de inhomogeneidad más allá de la llamada aproximación de fase aleatoria (random-phase approximation). Los resultados numéricos para átomos, iones positivos y superficies están cerca de las energías de correlación exactas, con mejoras sobre la aproximación original LM para iones y superficies.

6. Funcional MPW1B95

El funcional MPW1B95 forma parte de la aproximación de gradiente generalizado (GGA), la construcción de este funcional de la densidad se basa en el funcional de intercambio modificado de Perdew y Wang (MPW), Así como en el funcional de correlación de Becke de 1995 (B95). Zhao *et al.* [107] desarrolló el meta funcional de la densidad híbrido (HMDFT, Hybrid Meta Density Funcioanal Theory methods) llamado MPW1B95. Este funcional de la densidad se optimizó considerando una base de datos representativa de 6 energías de atomización (AE6). Esta base de datos consiste de las energías de atomización del SiH₄, S₂, SiO, C₃H₄ (propino), C₂H₂O₂ (glioxal) y C₄H₈ (ciclobutano) [108]. Este conjunto de energías de atomización se desarrolló de tal forma que su desempeño en esta base de datos sea indicativa del desempeño en una base de datos muchos más grande que 109 moléculas [109].

Zhao encontró que este funcional es óptimo cuando es implementado para el cálculo de potenciales de ionización, afinidades electrónicas, barreras de potencial, geometrías en estados de transición, enlaces de hidrógeno e interacciones débiles del tipo van der Waals y aplicaciones generales en termoquímica

A1.1.2 Teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden (MP2)

Además del método DFT, también se utilizará el método MP2 [64] para modelar los complejos que presentan aureofilicidad, ya que como lo mencionamos anteriormente, es un fenómeno ocasionado por efectos dispersivos (fortalecido por los efectos relativistas), por lo que es necesaria la implementación de cálculos que incluyan efectos de correlación electrónica.

Cualitativamente, la teoría de perturbaciones Møller-Plesset incorpora excitaciones mayores a la teoría de Hartree-Fock como una corrección no-iterativa y por lo tanto incluyendo los efectos de correlación electrónica. Este método integra técnicas del área físico matemática conocida como teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, la cual se refiere a un conjunto de métodos aproximados que describen un sistema cuántico en términos de un sistema simple.

La idea del método es incorporar gradualmente un hamiltoniano “perturbante” que representa una interacción débil con el sistema. Si la interacción es muy grande, las

diferentes cantidades físicas asociadas con el sistema perturbado (i.e. sus niveles de energía y eigenestados) estarán continuamente siendo generados desde el sistema simple.

Inicialmente, se divide el hamiltoniano en dos partes:

$$H = H_0 + \lambda V$$

de tal forma que H_0 se resuelva exactamente. λV es una perturbación aplicada a H_0 , una corrección que se asume es pequeña con respecto a éste (V no es la energía potencial). La suposición de que V es una perturbación pequeña a H_0 sugiere que la función de onda perturbada y la energía pueden ser expresadas como una serie de potencias en V . La manera usual de hacer lo anterior es en términos del parámetro λ .

De esta forma, la función de onda perturbada y la energía se sustituyen en la ecuación de Schrödinger:

$$(H_0 + \lambda V)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots)$$

Después de expandir los productos, podemos igualar los coeficientes en cada lado de la ecuación para cada potencia de λ , lo cual nos lleva a una serie de relaciones que representan sucesivamente órdenes más altos de perturbación y por métodos de álgebra lineal encontramos sucesivamente las correcciones a la energía.

En la teoría de perturbaciones Møller-Plesset, H_0 se define como la suma de los operadores de Fock de un electrón:

$$H_0 = \sum_i F^i$$

El determinante de Hartree-Fock y todos los determinantes sustituidos son eigenfunciones de H_0 ; éstas son las soluciones a la parte del hamiltoniano dividido, para el cual tenemos una solución. De esta forma:

$$H_0 \psi_s = E_s \psi_s$$

para todas las funciones de onda sustituidas. Así, se obtiene el primer término en la expansión de la energía $E^{(0)}$.

A continuación, se calcula el segundo término $E^{(1)}$. Finalmente, se utilizan los valores obtenidos de $E^{(0)}$ y $E^{(1)}$ para encontrar el término corregido $E^{(2)}$, el cual está dado por la siguiente expresión:

$$E^{(2)} = \sum_r \frac{\langle \psi^{(0)} | V | \psi_r \rangle \langle \psi_r | V | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_r} = - \sum_r \left(\frac{|\langle \psi^{(0)} | V | \psi_r \rangle|^2}{E_r - E^{(0)}} \right)$$

en donde ψ_t representa una función de onda arbitraria y E_t sus eigenvalores. Además, $\psi^{(0)}$ son las eigenfunciones de la energía $E^{(0)}$. Esta es la corrección a segundo orden de la energía mediante el método de Møller-Plesset, también conocido como MP2.

El numerador y el denominador en la expresión final son siempre cantidades positivas; en el caso del denominador sabemos esto porque $E^{(0)}$ es el eigenvalor de menor energía del sistema no perturbado (el denominador se reduce a una diferencia en las energías orbitales).

Además, el numerador será diferente de cero solo para sustituciones dobles. Se sabe que las sustituciones simples hacen esta expresión cero por el teorema de Brillouin.

Sustituciones triples y superiores también dan cero debido a que el hamiltoniano contiene solo términos de uno y dos electrones (físicamente esto significa que todas las interacciones entre electrones ocurren en pares). Así, el valor de $E^{(2)}$, la primera perturbación a la energía de Hartree-Fock, siempre será negativo. Reducir el valor de la energía es lo que la corrección exacta debería hacer, aunque la corrección de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset es capaz de sobre corregirla, ya que no es variacional (y correcciones de orden mayor pueden ser positivas). Por medio de un proceso similar pero más elaborado, las correcciones a la energía a tercer y cuarto orden pueden ser deducidas (MP3 Y MP4, respectivamente). Como estas últimos métodos demandan un tiempo computacional mucho mayor que MP2, no serán implementados en el presente trabajo.

A1.1.2.1 Interacciones dispersivas

Las interacciones dispersivas fueron definidas por London en 1930 [125]; la energía de dispersión se determina por las fluctuaciones mecánico-cuánticas de la densidad electrónica; estas fluctuaciones son las responsables de la redistribución de la densidad electrónica en átomos y moléculas. Así, una distribución instantánea de carga, correspondiente a un momento dipolar instantáneo (y dipolos de orden mayor) de la molécula, induce un momento multipolar en la otra. La interacción de estos momentos define la energía de dispersión.

La energía de dispersión puede ser calculada como la diferencia entre la energía de polarización y la energía de inducción. Cuando las moléculas se encuentran en el estado base, esta energía posee signo negativo; es decir, corresponde a una atracción. Las fuerzas

de dispersión atractivas son llamadas fuerzas de van der Waals, ya que fue van der Waals quien introdujo las fuerzas atractivas entre moléculas en su ecuación de estado.

En sus estudios, London mostró [125] que el término dipolo-dipolo en la energía de dispersión se puede presentar como un cambio debido a la interacción dipolo-dipolo en la energía de vibración del punto cero del campo eléctrico creado por las vibraciones del punto cero de los momentos dipolares fluctuantes de los átomos interactuantes (ó moléculas). De esta forma, las vibraciones de punto cero corresponden a fenómenos cuánticos y el mecanismo de London refleja la naturaleza cuántica de la interacción dispersiva.

La energía de dispersión se puede expresar en términos de la siguiente expansión, escrita como una serie de coeficientes de dispersión C_n [124];

$$E_{disp}^{(2)} = -\sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}$$

Para la interacción entre átomos, la serie anterior solo contiene potencias pares de n . El primer término, que es proporcional a $1/R^6$, corresponde a la interacción dipolo-dipolo, el segundo término, que es proporcional a $1/R^8$ corresponde a la interacción dipolo-cuadrupolo; mientras que el tercer término son las interacciones dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo. Por otra parte, si consideramos moléculas interactuantes, la serie anterior puede contener términos impares.

A1.1.3 Método de Interacción de configuraciones (CIS)

El método CIS [72] lo usaremos para el cálculo de estados excitados para las moléculas que presentan propiedades de luminiscencia, ya que las líneas en el espectro de emisión representan estados excitados de la molécula en cuestión.

Los métodos CI consideran que la función de onda exacta ψ no puede ser expresada como un solo determinante, tal y como lo asume la teoría de Hartree-Fock. CI construye otros determinantes reemplazando uno o más orbitales ocupados dentro del determinante de Hartree-Fock con un orbital virtual. En una *sustitución simple*, un orbital virtual ϕ_a reemplaza un orbital ocupado ϕ_i dentro del determinante. Esto es equivalente a excitar un electrón a un orbital con energía más alta. De manera similar, en una *sustitución doble*, dos orbitales ocupados son reemplazados por orbitales virtuales:

$$\phi_b \leftarrow \phi_i \text{ y } \phi_c \leftarrow \phi_j; \text{ por ejemplo, donde } \Psi_{ia} = |\phi_1, \dots, \phi_i, \phi_{a+1}, \dots, \phi_{i-1}, \dots, \phi_a, \dots, \phi_n|$$

De la misma manera, las *sustituciones triples* intercambiarían tres orbitales y así sucesivamente. CI resuelve la ecuación de Schrödinger dentro de la aproximación Born-Oppenheimer.

El término *configuración* describe la combinación lineal de determinantes de Slater usados para la función de onda; en términos de una especificación de ocupación de orbitales, *interacción* se refiere a la mezcla de diferentes configuraciones electrónicas (estados).

Las funciones de onda CIS para los estados excitados más bajos de una molécula, se calculan de la siguiente manera: Se escoge una geometría molecular fija. Por lo general, ésta es la geometría optimizada del estado base encontrada usando una base y método determinados, ó puede ser la geometría del estado base experimental. Posteriormente, se calcula una función de onda en el estado base Φ_0 con un determinante SCF (self-consistent-field), con una base que incluya funciones difusas.

De este cálculo se obtiene un conjunto de orbitales virtuales, cuyo tamaño depende de la base usada.

Ahora bien, sea ψ_i^a una función de onda para un estado excitado construida a partir de un determinante de Slater en el que el orbital ocupado i en Φ_0 se reemplaza por el orbital virtual a . A continuación, se forma la función variacional lineal CIS dada por:

$$\psi_{CIS} = \sum_a \sum_i c_{ia} \psi_i^a$$

Donde todas las sumas van sobre los orbitales ocupados y virtuales, c_{ia} es un coeficiente variacional. Se usa el método lineal variacional para encontrar las raíces de más baja energía (donde se usa el hamiltoniano molecular electrónico para evaluar los elementos de matriz correspondientes a la geometría del estado base escogido). Posteriormente, se encuentran los coeficientes que van con cada raíz; los cuales son llamados coeficientes CI, que al ser elevados al cuadrado nos dan la probabilidad de ocurrencia de la excitación en cuestión. Cada una de estas raíces es una aproximación a la energía de un estado electrónico excitado a la geometría molecular fija que fue escogida para el cálculo. Es importante mencionar que la función de onda CIS incluye solo una cantidad reducida de correlación electrónica.

A1.1.4 Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT)

La Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) es una extensión [71] de la teoría de Funcionales de la densidad de Hohenberg-Kohn-Sham, la cual es independiente del tiempo. TDDFT se utiliza para realizar cálculos de estados excitados en moléculas. La teoría TDDFT considera un sistema inicialmente en su estado

base estacionario, el cual está sujeto a una perturbación dependiente del tiempo la cual modifica su potencial externo v . Se puede derivar un principio de acción estacionario análogo al principio de mínima energía de la teoría de Hohenberg-Kohn, y éste puede ser usado para derivar la ecuación dependiente del tiempo de Kohn-Sham (ec. A1.5) junto con las condiciones apropiadas para la representación de v .

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r,t) + \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} dr' + v_{xc}^\sigma(r,t) \right] \psi_{j\sigma}(r,t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{j\sigma}(r,t) \quad (\text{A1.5})$$

(en unidades atómicas). La densidad de carga dependiente del tiempo está dada por la suma de las densidades orbitales.

v_{xc}^σ es la derivada del funcional de correlación-intercambio A_{xc} , esto es:

$$v_{xc}^\sigma[\rho](r,t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r,t)} \cong \frac{\delta E_{xc}[\rho_t]}{\delta \rho_t(r)} = v_{xc}[\rho_t](r),$$

El funcional A_{xc} no se conoce y se aproxima por E_{xc} (es un funcional dependiente del tiempo análogo al funcional independiente del tiempo en la teoría de Kohn-Sham), el cual es una función de ρ_t a un tiempo fijo t . Estos cálculos se basan en la aproximación adiabática que consiste en usar el mismo potencial de correlación-intercambio de la teoría independiente del tiempo, pero evaluada usando la densidad de carga al tiempo t .

La aproximación adiabática funciona adecuadamente cuando se usa junto con funcionales estándar [71]. Bauernschmitt *et al* [110] encontraron que TDDFT es compatible con los siguientes funcionales: El funcional local de Vosko-Wilk-Nusair (S-VWN), el funcional de gradiente corregido B-LYP (Becke, Lee, Yang y Parr), el funcional B-P (Becke-Perdew) y el funcional híbrido B3LYP.

Al aplicar el método TDDFT a diferentes modelos moleculares, Bauernschmitt *et al*. [110] encontraron que el funcional que mejor se ajusta a los datos experimentales para los estados excitados de los modelos moleculares es el funcional B3LYP.

Otra de las variables usadas en esta teoría es la polarizabilidad dinámica $\bar{\alpha}(\omega)$, la cual describe la respuesta del momento dipolar para un campo eléctrico dependiente del tiempo. $\bar{\alpha}(\omega)$ puede ser calculada de la respuesta de la densidad de carga obtenida de la teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo. Esto permite la determinación del espectro de excitación electrónica en la aproximación dipolar usual.

$\bar{\alpha}(\omega)$ está dada por la siguiente ecuación:

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (\text{A1.6})$$

Donde la suma se realiza sobre los I estados del sistema. Los polos de la polarizabilidad dinámica determinan las energías de excitación, ω_I , definidas por $\omega_I = E_I - E_0$. Los residuos, f_I , determinan las intensidades del oscilador correspondientes.

La exploración de la estructura de polos demuestra que las energías de transición pueden ser obtenidas al resolver un problema de eigenvalores dado por la siguiente ecuación:

$$\Omega \hat{F}_I = \omega_I^2 \hat{F}_I \quad (\text{A1.7})$$

con Ω operador [111]. Las fuerzas del oscilador (*oscillator strength*) f_I , se obtienen de los eigenvalores \hat{F}_I .

Por otra parte, el método TDDFT produce densidades de transición, en vez de funciones de onda de N electrones para los estados excitados, por lo que una asignación completa de las transiciones obtenidas típicamente, requiere de alguna aproximación adicional. Esto es, las ecuaciones TDDFT que han sido derivadas entran en un formalismo estricto de Funcionales de la Densidad y nunca se refieren a la función de onda. Por lo que para asignar las excitaciones después de que han sido calculadas es estrictamente necesario hacer una aproximación de la función de onda. Para tal fin, se introduce la función de onda Ψ_I , la cual representa el I -ésimo estado excitado y tiene la forma:

$$\Psi_I = \sum_{ij\sigma}^{f_{i\sigma} > f_{j\sigma}} \sqrt{\frac{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}}{\omega_I}} F_{ij\sigma}^I \hat{a}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \Phi + \dots$$

En donde Φ es el determinante que forma los orbitales de Kohn-Sham ocupados en el estado base. Los operadores $\hat{a}_{j\sigma}^\dagger$ y $\hat{a}_{i\sigma}$ son los operadores de creación y aniquilación que se refieren a la representación orbital molecular de Kohn-Sham.

Esta aproximación se usa con el propósito de asignar los estados correspondientes a las energías de transición y las intensidades del oscilador obtenidos al resolver el problema de eigenvalores (ec. A1.7).

Las ecuaciones finales son simples para tratarse numéricamente, y se resuelven rutinariamente para un sistema con un gran número de átomos. Estos electrones sienten un potencial efectivo, el potencial Kohn-Sham dependiente del tiempo. La forma exacta de este potencial no se conoce, por lo que tiene que ser aproximada. El método es general y puede ser aplicado esencialmente a cualquier sistema. Sin embargo, existen dos regímenes: Si el potencial dependiente del tiempo es débil, es suficiente con regresar a la teoría de respuesta lineal para estudiar el sistema, de esta manera es posible calcular el espectro de

absorción óptica. Por otra parte, si el potencial dependiente del tiempo es fuerte, se requiere una solución completa a las ecuaciones de Kohn-Sham. De esta forma, TDDFT puede calcular espectros de de fotoabsorción ya sea propagando las ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo o usando teoría de respuesta lineal.

A1.1.5 Método NBO

El método NBO fue desarrollado por Weinhold [73] en el que los orbitales naturales son los únicos orbitales que la función de onda considera como óptimos para su propia descripción. De esta forma los orbitales naturales $\{\Theta_i\}$ de una función de onda se definen como los eigenorbitales del operador de densidad reducido Γ , de la siguiente manera:

$$\Gamma \Theta_k = p_k \Theta_k \quad (\text{A1.8})$$

Donde p_k representa la población electrónica de la eigenfunción y Γ es la proyección de un electrón de la distribución de probabilidad $|\psi|^2$ de N electrones. De esta forma, los orbitales naturales $\{\Theta_i\}$ serán eigenorbitales de la función de onda y serán intrínsecos (“naturales”) a la descripción de la densidad electrónica y otras propiedades de un electrón de la función de onda ψ ; además, los orbitales naturales forman un conjunto ortonormal completo.

La construcción de los orbitales naturales de enlace se basa en los orbitales atómicos naturales (NAO) $\{\Theta_k^{(A)}\}$, que se tratan de orbitales localizados en un centro que pueden ser descritos como los orbitales naturales de un átomo A efectivos en el ambiente molecular. Así, los orbitales naturales de enlace (NBO) se encuentran localizados en uno, dos ó más centros, y describen el patrón de enlace molecular del tipo Lewis de los pares electrónicos (ó de electrones individuales en el caso de capa abierta). Los NBO representan un conjunto ortonormal de orbitales localizados de “ocupación máxima” cuyos $N/2$ miembros (ó N miembros en el caso de capa abierta) dan la descripción más precisa posible, del tipo Lewis, de la densidad total de N electrones. El programa NBO busca todas las formas posibles de dibujar los enlaces y los pares solitarios de tal forma que exista máxima ocupación (el porcentaje más alto de la densidad electrónica total) en los $N/2$ orbitales naturales de enlace del tipo Lewis. Los orbitales naturales de enlace determinan la representación natural de la estructura de Lewis localizada en la función de onda; mientras que los orbitales naturales de enlace que nos son del tipo Lewis completan la expansión de la base y describen los efectos de deslocalización residual; i.e., todo lo que sale de una estructura de Lewis localizada. De esta forma, la relación que guardan los NBOs y los conceptos de estructura de Lewis, consiste en que los primeros dan una descripción del tipo de enlace de valencia de la función de onda.

Los datos que el programa NBO necesita para comenzar el cálculo es únicamente la función de onda molecular ψ , a través de su operador de densidad reducido de primer orden Γ . Por otra parte, los NBOs están compuestos de orbitales híbridos naturales $\{h_A\}$, los cuales cumplen con la siguiente relación:

$$h_A = \sum_k a_k \Theta_k^{(A)} \quad (\text{A1.9})$$

La cual se trata de una combinación lineal de orbitales naturales en un centro dado. Los orbitales híbridos naturales forman un conjunto completo ortonormal que se extiende en el espacio base completo. Los orbitales naturales de enlace se dividen en NBOs de núcleo, no-enlazantes y enlazantes; los primeros tienen un carácter de orbital natural casi puro; los NBOs no-enlazantes son llamados de par solitario y se encuentran localizados en un centro, estos orbitales se encuentran compuestos de orbitales naturales híbridos. Finalmente, los NBOs de enlace son combinaciones lineales normalizadas de 2 orbitales híbridos de enlace (h_A, h_B), los cuales corresponden a la formulación clásica de enlace orbital de Mulliken y Lennard-Jones:

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \quad (\text{A1.10})$$

Donde a_A y a_B son los coeficientes de polarización que cumplen con la condición:

$$a_A^2 + a_B^2 = 1$$

A1.1.6 Método CDA

El método CDA (*Charge Decomposition Analysis*), Análisis de Descomposición de Carga [112] consiste en el análisis de las interacciones donador-aceptor en un complejo dado. El Análisis de Descomposición de Carga(CDA) construye la función de onda del complejo en términos de la combinación lineal de los orbitales de los fragmentos donador y aceptor(LCFO). De esta forma, se calculan tres términos para cada orbital LCFO del complejo: (i) La donación de carga d dada por la mezcla de los orbitales ocupados del donador y los orbitales desocupados del aceptor; (ii) La retro-donación b está dada por la mezcla de los orbitales ocupados del aceptor y los orbitales desocupados del donador; (iii) el agotamiento de carga de la zona traslapante (polarización de carga) r dada por la mezcla de los orbitales ocupados del donador y del aceptor.(Fig. A1.1) La suma de estas tres contribuciones da la cantidad total de donación, retro-donación y polarización de carga en el complejo.

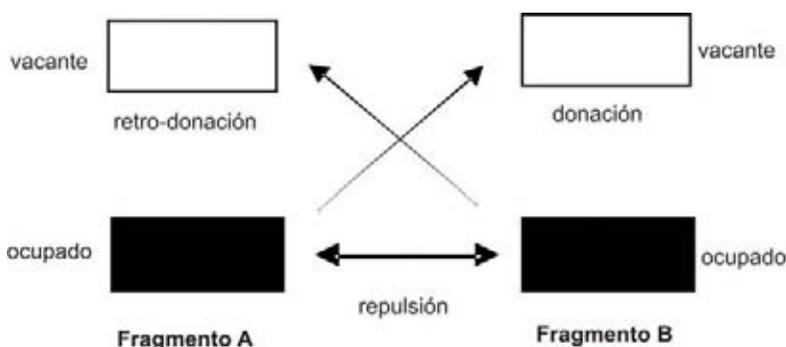


Fig. A1.1 Representación esquemática de los 3 componentes de la función de onda LCFO

A1.1.7 Método HOMA

El método HOMA (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*), que se refiere al modelo de aromaticidad basado en la aproximación del oscilador armónico [85] es uno de los principales modelos geométricos para cuantificar la aromaticidad. Este modelo fue adoptado para cuantificar el carácter aromático de los ligantes de ciclohepatatrienilo del compuesto **8**. Si consideramos anillos heterocíclicos, la definición de HOMA está dada por:

$$HOMA = 1 - \frac{1}{n} \alpha \sum (R_{opt,j} - R_{ij})^2$$

donde n es el número de todos los enlaces, j representa el tipo de enlace, α se trata de un factor de normalización que toma en cuenta un valor de HOMA = 0 para la estructura hipotética de Kekulé y considera HOMA = 1 si el complejo es perfectamente aromático; i.e., un compuesto con todos los enlaces del tipo j -ésimo igual a la longitud óptima $R_{opt,j}$, mientras que para el benceno el valor de HOMA es de 0.988; finalmente, $R_{i,j}$ es la i -ésima longitud de enlace del tipo j -ésimo. Las constantes $R_{opt,j}$ y α para el enlace carbono-carbono [85] es de $R_{opt,j} = 1.397 \text{ \AA}$ y $\alpha = 257.7 \text{ \AA}^{-1}$. Estos parámetros se emplearon en el cálculo del carácter aromático de los ligantes de Tr.

El valor de HOMA para el benceno será usado como punto de referencia. El valor de HOMA para el benceno es 100% aromático, por lo que un valor más pequeño es indicativo de un carácter aromático mayor.

A1.1.8 Método NICS

Schleyer *et al.* [84] propuso el método de NICS (*NuclearIndependent Chemical Shift*) como un parámetro para medir la aromaticidad en un compuesto. NICS por sus siglas en inglés significa Desplazamiento Químico Nuclear Independiente. El método consiste [113] en colocar un átomo “fantasma” en el centro del anillo a estudiar, tal estructura debe ser optimizada para después realizar un cálculo de propiedades magnéticas. Ahora bien, el desplazamiento químico en espectros de resonancia magnética correspondiente a los átomos de hidrógeno que están sustituidos en el anillo que se está analizando, se encuentra

anormalmente desplazado a campos muy altos respecto del patrón de tetrametil-silano, considerando la desprotección generada por la presencia del campo magnético inducido.

El resultado de lo anterior es un desplazamiento químico en el centro del anillo junto con los valores isotrópico y anisotrópico del desplazamiento.

El resultado que se obtiene para el átomo fantasma es el valor del NICS (cambiando el signo de dicho valor). De esta forma, el NICS será un índice de aromaticidad en el que un valor negativo se refiere a aromaticidad y uno positivo a antiaromaticidad.

A1.1.9 Error de Superposición de Bases

El Error de Superposición de Bases (BSSE, *Basis Set Superposition Error*) surge al realizar un cálculo de energías de interacción para un dímero. La energía de interacción intermolecular se define como la diferencia de la energía total de la supermolécula y las energías de las moléculas constituyentes. Si consideramos un sistema de dos moléculas

$$E_{\text{int}} = E(AB) - [E(A) + E(B)]$$

el cálculo de la energía de interacción presenta un defecto, que se encuentra conectado con una inconsistencia en el conjunto base que da lugar a un incremento de la energía de interacción intermolecular. Ahora bien, si consideramos el problema en el caso del dímero AB, podemos definir la energía de interacción en la aproximación estándar como:

$$E_{\text{int}}^{\text{St}}(R) = E^{AB}(R) - [E^A(\{A\}, \infty) + E^B(\{B\}, \infty)] \quad (\text{A1.11})$$

donde R es la separación entre monómeros en el dímero AB y $E^A(\{A\}, \infty)$ indica que la energía del monómero se calcula a una separación infinita (para un monómero aislado) usando el conjunto base $\{A\}$ del monómero. Como la base $\{AB\}$ del dímero es más grande que la de los monómeros, entonces se produce una estabilización artificial en la curva de energía potencial del dímero. Para corregir este error, Boys y Bernardi sugirieron que la base supermolecular se usa para todos los términos en la ec. A1.11. A esta aproximación se le llama función *counterpoise* [124]; la cual se designa por la abreviación CP:

$$E_{\text{int}}^{\text{CP}}(R) = E^{AB}(R) - [E^A(\{AB\}, R) + E^B(\{AB\}, R)]$$

Donde $E^A(\{AB\}, R)$ es la energía del monómero A calculada usando el conjunto base del dímero $\{AB\}$. Esto significa que A se calcula usando no solo su conjunto base $\{A\}$, sino un conjunto de orbitales fantasma $\{B\}$ localizados en el conjunto de B a una distancia R . En la práctica, este cálculo es idéntico al cálculo del dímero, excepto que las cargas nucleares se ponen en cero para todos los núcleos que pertenecen a B y el número apropiado de electrones se restan de este cálculo.

De esta forma, el procedimiento CP incrementa una estabilidad "extra" al cálculo de los monómeros que son consistentes con el cálculo del dímero. El error en la ecuación A1.11, que es causado por la inconsistencia en las bases se le llama error de superposición de bases (BSSE, por sus siglas en inglés). Se define como la siguiente diferencia:

$$BSSE = E_{\text{int}}^{\text{CP}} - E_{\text{int}}^{\text{St}} = [E^A(\{A\}, \infty) + E^B(\{B\}, \infty)] - [E^A(\{AB\}, R) + E^B(\{AB\}, R)]$$

donde $E_{\text{int}}^{\text{CP}}$ y $E_{\text{int}}^{\text{St}}$ corresponden a la energía de interacción con la corrección CP y con la aproximación estándar, respectivamente. Finalmente, la magnitud del BSSE disminuye a medida que el tamaño de la base incrementa.

Apéndice 2

Coordenadas cartesianas de las geometrías en el estado base de los complejos bajo estudio

Apéndice 2

Coordenadas cartesianas de las geometrías en el estado base de los complejos bajo estudio

1. Complejo $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$ (1)

C	-1.63569000	-0.07500900	-4.74762800
Au	-1.58481400	-0.02258400	-0.03578900
Au	1.58481400	0.02258400	0.03578900
P	-0.07780700	-1.67218000	2.42689800
P	0.07780700	1.67218000	-2.42689800
S	-1.87125700	-1.96855400	1.22798600
S	1.87125700	1.96855400	-1.22798600
S	1.80045900	-1.90648000	1.33839300
S	-1.80045900	1.90648000	-1.33839300
C	-0.08708400	-2.85709400	3.86145800
C	0.08708400	2.85709400	-3.86145800
C	0.60131700	-4.08694700	3.78598600
C	-0.60131700	4.08694700	-3.78598600
C	0.53739500	-4.98267000	4.87527000
C	-0.53739500	4.98267000	-4.87527000
C	-0.22035400	-4.65397300	6.02117200
C	0.22035400	4.65397300	-6.02117200
C	-0.91511500	-3.42443700	6.08201200
C	0.91511500	3.42443700	-6.08201200
C	-0.85572300	-2.52170900	5.00019700
C	0.85572300	2.52170900	-5.00019700
O	-0.30594100	-0.11042900	3.18046900
O	0.30594100	0.11042900	-3.18046900
C	0.89839800	0.71184000	3.60128900
C	-0.89839800	-0.71184000	-3.60128900
C	1.63569000	0.07500900	4.74762800
C	2.93806600	-0.28905400	4.67159400
C	-2.93806600	0.28905400	-4.67159400
H	-1.18763700	4.33742000	-2.90093800
H	-1.07225500	5.93174500	-4.82547300
H	0.26948000	5.34968700	-6.85963400
H	1.50402100	3.17170300	-6.96459100
H	1.38571300	1.56990500	-5.03364500
H	-1.55209600	-0.85843100	-2.72845500
H	-0.42170100	-1.66252500	-3.86533400
H	-1.07118200	0.06973400	-5.67105700
H	-3.51000500	0.16676700	-3.75115200
H	-3.46222200	0.72559000	-5.52055300
H	1.18763700	-4.33742000	2.90093800
H	1.07225500	-5.93174500	4.82547300
H	-0.26948000	-5.34968700	6.85963400
H	-1.50402100	-3.17170300	6.96459100
H	-1.38571300	-1.56990500	5.03364500
H	0.42170100	1.66252500	3.86533400
H	1.55209600	0.85843100	2.72845500
H	1.07118200	-0.06973400	5.67105700
H	3.46222200	-0.72559000	5.52055300
H	3.51000500	-0.16676700	3.75115200

2. Complejo [Au₂(dmpm)(i – mnt)] (2)

Au	0.00216300	1.31048800	-0.41701200
Au	0.26244900	-1.65410600	-0.00615300
S	-1.88408800	0.57223100	-1.70716700
S	-2.11019500	-2.08410400	0.10125500
P	1.96769600	1.84998400	0.86350100
P	2.61300000	-1.13251100	-0.01120000
C	2.99908700	0.27665700	1.21407000
C	-2.68704000	-0.38579000	-0.31735000
C	-3.78685300	0.14030800	0.31755000
C	-4.30091900	1.45470500	0.00382200
C	-4.47726100	-0.57365900	1.36897900
N	-4.73775400	2.55935900	-0.19666100
N	-5.06944100	-1.12698800	2.26022600
C	3.20944200	3.03478300	0.06313600
C	1.68999900	2.57145800	2.59031900
C	3.86328800	-2.46677000	0.47323200
C	3.25110600	-0.47604600	-1.66598300
H	2.73047200	-0.08818000	2.21562800
H	4.07271300	0.51877700	1.19711300
H	4.08205800	3.16161700	0.71699300
H	3.52213100	2.63184500	-0.90647500
H	2.71945300	4.00279500	-0.09336200
H	2.65041400	2.69819800	3.10603500
H	1.18701000	3.54052300	2.49224100
H	1.04461000	1.88846000	3.15450800
H	4.88393200	-2.06406000	0.44028600
H	3.63190200	-2.82103300	1.48416200
H	3.77205900	-3.30367300	-0.22918500
H	4.28667400	-0.12323300	-1.56927600
H	3.20391600	-1.28481000	-2.40489400
H	2.59167200	0.33599500	-1.99530900

3. Complejo [Au₂(μ-Me-TU) (μ-dppm)] (3)

Au	-1.47991736	0.84229322	-0.23377312
Au	-0.27432206	-1.87008780	-0.46025656
S	-2.39010098	-2.39977303	-1.46284929
P	0.65120828	1.79731764	0.25068348
P	1.86290116	-1.19306221	0.47398071
N	-3.35917284	0.03833345	-0.40365702
N	-4.86500589	-1.78972714	-0.69654922
O	-3.95280998	1.14481816	1.68107734
H	-4.05686607	0.30173995	2.17504045
C	-3.66616227	-1.24961863	-0.74606503
C	-5.92170350	-0.98697078	-0.25052896
C	-5.73025601	0.28531146	0.18655287
H	-6.55779694	0.90149051	0.52032693
C	-4.36798585	0.87729612	0.25480028
C	-7.27185506	-1.64707912	-0.30877105
H	-8.06460635	-0.98122455	0.04594333
H	-7.27412476	-2.55941140	0.29980412
H	-7.49761949	-1.95421214	-1.33703332
C	1.75112743	0.56619528	1.21122601
H	2.75010379	0.98579495	1.35478380
H	1.26912354	0.46106240	2.18729444
C	0.50289283	3.21896906	1.47702374
C	1.53452414	4.15223606	1.66374540
H	2.43897717	4.10125708	1.06694372
C	1.38704897	5.17466522	2.60732363
H	2.18377088	5.89866799	2.74529731
C	0.21195953	5.26834204	3.36343094
C	-0.81967993	4.34280750	3.17081840
C	-0.68236559	3.31759104	2.22654026
C	1.67494167	2.41562320	-1.19307253
C	3.06747119	2.58283534	-1.12550821
C	3.76832003	3.07750324	-2.23104530
C	3.08359544	3.40870634	-3.40621331
C	1.69650365	3.23773640	-3.47868547
C	0.99209064	2.73953016	-2.37692734
C	3.26804234	-1.11135215	-0.77675479
C	4.61289316	-1.06507754	-0.37699206
C	5.62516119	-0.99473939	-1.34053607
C	5.29914959	-0.97420423	-2.70256192
C	3.95921263	-1.02943212	-3.10168205
C	2.94249704	-1.10191024	-2.14207885
C	2.51281798	-2.21465498	1.91040492
C	3.31883188	-1.67432905	2.92579983
C	3.77761660	-2.49183383	3.96576199
C	3.43588471	-3.84865202	3.99572631
C	2.62824285	-4.38831151	2.98781989
C	2.16295326	-3.57436842	1.94931481
H	0.09853358	6.06474979	4.09192485
H	-1.73777122	4.41858535	3.74363818
H	-1.49936505	2.61774241	2.06741482
H	3.61755109	2.31643909	-0.22912895
H	4.84523521	3.19736580	-2.17497342
H	3.62955292	3.79122270	-4.26241867
H	1.16221289	3.48376806	-4.39016753
H	-0.08137294	2.58972430	-2.43738439
H	4.87617749	-1.10748669	0.67491081
H	6.66429153	-0.96712937	-1.02829012
H	6.08651369	-0.92574916	-3.44783980
H	3.70177355	-1.02346692	-4.15545983
H	1.90328630	-1.15657172	-2.45106105
H	3.58633073	-0.62268458	2.92192686
H	4.39600225	-2.06782603	4.75029674
H	3.79019804	-4.47946888	4.80430304
H	2.35064338	-5.43666508	3.01307282
H	1.51773185	-3.98802592	1.18037915
H	-4.31449157	1.89294464	-0.14594720

4. Complejo [Au₄(C₆F₅)₆(μ -SePh)₂(μ -dppf)] (4)

Au	-5.80120900	1.04483800	0.84200800
Au	-3.73440100	-1.80951900	0.19679300
Se	-5.54601700	-1.32520700	1.93149600
Au	5.35364500	1.41801100	-0.99205500
Au	5.28635100	-1.66560400	0.96178100
Se	6.97473300	-0.59056300	-0.61364000
Fe	0.62877800	-2.53148200	0.83841100
P	-2.05974500	-2.24290400	-1.47270400
P	3.70264500	-2.45241700	2.59902100
C	-0.59516200	-3.11821300	-0.77361100
C	-0.67435500	-4.09150000	0.28933200
H	-1.56726200	-4.34915600	0.83880100
C	0.63792400	-4.62358200	0.49467100
H	0.91539400	-5.35754700	1.23492000
C	1.52720200	-3.97918500	-0.43115500
H	2.59038000	-4.14323100	-0.50590500
C	0.77403900	-3.05115500	-1.21609600
H	1.16819100	-2.40206600	-1.97963400
C	2.01043300	-1.81113900	2.23042400
C	1.73092400	-0.77051700	1.27030200
H	2.44065700	-0.31699100	0.59935500
C	0.33852500	-0.47017800	1.34605600
H	-0.17961100	0.25709100	0.74331500
C	-0.25220800	-1.30977400	2.34716600
H	-1.29504600	-1.32303900	2.61981100
C	0.77229500	-2.14143600	2.89826800
H	0.63829200	-2.88471300	3.66786900
C	-1.45376200	-0.73576500	-2.40397700
C	-1.73928900	0.54630600	-1.91379700
H	-2.30482400	0.67469400	-0.99907800
C	-1.30298700	1.67408700	-2.62125800
H	-1.53336600	2.66157700	-2.24033500
C	-0.58556400	1.51696400	-3.81261100
H	-0.25502900	2.39160500	-4.36373100
C	-0.30410100	0.23491600	-4.30379400
H	0.24994700	0.10891200	-5.22863200
C	-0.74149300	-0.89479200	-3.60401000
H	-0.53558300	-1.88314500	-3.99996800
C	-2.74888900	-3.38195500	-2.80108900
C	-2.17084600	-4.62548100	-3.08754600
H	-1.28896600	-4.95821100	-2.55114200
C	-2.73876000	-5.44183500	-4.07563400
H	-2.28939200	-6.40416800	-4.29886400
C	-3.87639100	-5.01905300	-4.77156500
H	-4.31344800	-5.65514400	-5.53446100
C	-4.45105700	-3.77370400	-4.48354800
H	-5.33371900	-3.43448300	-5.01502300
C	-3.89027700	-2.95387500	-3.50012000
H	-4.33800300	-1.98957700	-3.28737000
C	-5.81058300	2.91030600	-0.04106100
C	-4.63841100	3.45158600	-0.55298400
C	-4.60024900	4.68848800	-1.19099100
C	-5.77433000	5.42522200	-1.31560600
C	-6.96480100	4.91496400	-0.80408100
C	-6.96757300	3.66872700	-0.17834300
F	-8.17408800	3.19058300	0.30125300
F	-8.12645600	5.64202300	-0.92674200
F	-5.75901500	6.64898400	-1.94092600
F	-3.41682000	5.17880300	-1.69772300
F	-3.43634600	2.76151000	-0.42781500
C	-4.61510000	1.78866000	2.39647500
C	-3.25278600	1.54735600	2.50530100
C	-2.47430500	2.03677400	3.55059100

C	-3.07668400	2.81082800	4.53814400
C	-4.44170700	3.07936300	4.46501700
C	-5.18161600	2.56431600	3.40238200
F	-2.60151300	0.75915400	1.54793300
F	-1.12579100	1.75425000	3.62213000
F	-2.32889600	3.30311800	5.58228400
F	-5.03930200	3.84220800	5.44263000
F	-6.54012400	2.84993000	3.36163500
C	-7.00644600	0.30805200	-0.68793700
C	-8.37791900	0.14818400	-0.52223500
C	-9.19569900	-0.39191000	-1.51277400
C	-8.63025900	-0.79847000	-2.71928900
C	-7.26051300	-0.65390100	-2.91827000
C	-6.48312200	-0.09653600	-1.90718800
F	-8.96925700	0.49900400	0.68198800
F	-10.54851100	-0.54553000	-1.30984000
F	-9.41768800	-1.34990300	-3.70404900
F	-6.68390800	-1.08079600	-4.10161900
F	-5.10824800	0.02079100	-2.14628700
C	-7.08029200	-2.41446400	1.34237500
C	-8.30164100	-2.21977900	2.00018200
H	-8.39576600	-1.45637800	2.76377700
C	-9.40904300	-3.00170900	1.65336000
H	-10.35607000	-2.83942700	2.15683400
C	-9.29727100	-3.98066900	0.65905300
H	-10.15817100	-4.58365500	0.39035700
C	-8.07264800	-4.17667300	0.01052800
H	-7.97741400	-4.93449100	-0.76050600
C	-6.96187600	-3.39388300	0.34938600
H	-6.01584900	-3.54818100	-0.15786300
C	4.12771400	-1.80909800	4.31356000
C	4.89888600	-2.58511800	5.19305500
H	5.21554500	-3.58442200	4.91474300
C	5.25776000	-2.06654500	6.44251500
H	5.84984400	-2.66935400	7.12338600
C	4.85724500	-0.77666700	6.80998700
H	5.13937900	-0.37565700	7.77783000
C	4.10239100	0.00070200	5.92397500
H	3.80856700	1.00839700	6.19281000
C	3.73628800	-0.51047700	4.67353000
H	3.17005900	0.10744900	3.98620700
C	3.61775700	-4.31743600	2.76861800
C	4.29353600	-5.12442200	1.84128200
H	4.88489100	-4.66428600	1.05572400
C	4.21446200	-6.51979900	1.93395600
H	4.74233800	-7.13759600	1.21516200
C	3.46298100	-7.11260100	2.95473200
H	3.40321300	-8.19341500	3.02814300
C	2.79821100	-6.30910200	3.89068900
H	2.22622900	-6.76561300	4.69179600
C	2.87669000	-4.91494700	3.80249300
H	2.37896200	-4.30258800	4.54672300
C	4.08235700	3.03671400	-1.12622000
C	2.70611300	2.89269100	-1.00840400
C	1.83832600	3.98019100	-1.07947700
C	2.35739600	5.25622100	-1.28057400
C	3.73355200	5.43032400	-1.40385500
C	4.57416600	4.32148400	-1.32302100
F	2.14799700	1.63133000	-0.82668800
F	0.47675000	3.80579200	-0.95407400
F	1.51469300	6.33893100	-1.35560600
F	4.24808400	6.69075000	-1.59943800
F	5.93792100	4.53130300	-1.43100500
C	4.59275200	0.74356700	-2.80886200
C	3.72994500	-0.34028800	-2.88640900
C	3.13832100	-0.74917000	-4.07589700
C	3.39817200	-0.04396300	-5.24550000

C	4.26767800	1.04306500	-5.21375100
C	4.84863200	1.41174500	-4.00121100
F	3.41942800	-1.07304600	-1.73799400
F	2.27661000	-1.83290200	-4.10580000
F	2.77502800	-0.40821700	-6.41963900
F	4.52974400	1.74181600	-6.37058200
F	5.69368500	2.51311300	-4.00122700
C	6.04852900	2.15636700	0.83314100
C	5.27508800	2.10244900	1.98454200
C	5.68894100	2.64412000	3.19817200
C	6.93767900	3.25488200	3.27625000
C	7.74710700	3.31883500	2.14427800
C	7.29127200	2.77065600	0.94646300
F	4.02080900	1.48538100	1.94411000
F	4.88290900	2.58120500	4.31744800
F	7.37006600	3.79029800	4.46694900
F	8.98346700	3.91761900	2.22519000
F	8.12338900	2.84718300	-0.15892800
C	6.96811700	-1.67909000	-2.25604400
C	7.88534500	-1.32460900	-3.25433900
H	8.53682300	-0.46822200	-3.11698000
C	7.95874800	-2.07941800	-4.43054500
H	8.66823200	-1.79973900	-5.20229700
C	7.12353800	-3.18867400	-4.60855100
H	7.18277100	-3.77345000	-5.52046700
C	6.21204900	-3.54080900	-3.60662000
H	5.56004100	-4.39828500	-3.73934700
C	6.13068500	-2.78592300	-2.42974500
H	5.41300200	-3.05034300	-1.66214400

5. Complejo [Au₂(μ-G)(μ-dmpe)] (5)

Au	0.01940200	0.99946900	0.07145700
Au	-1.57790100	-1.64418000	-0.01611700
Br	2.20790100	3.04377500	-0.30586500
P	-1.84441800	2.46597200	0.25772000
P	-3.85641700	-0.98160200	-0.20148300
K	6.59608200	-0.73011700	-0.03361100
N	4.03898400	-0.68962500	-0.01236300
N	3.52912600	1.45152100	-0.14529800
C	3.00202300	0.19868100	-0.06155100
N	1.67333100	-0.23025500	-0.01382100
C	1.51651000	-1.60662800	0.06359100
C	2.55995600	-2.53590000	0.12279100
O	4.97568700	-2.78263100	0.14217200
C	3.91608100	-2.05963900	0.09141000
N	2.04066600	-3.83264000	0.19730600
C	0.72613200	-3.66376800	0.18044600
H	-0.00011200	-4.45927500	0.22324600
N	0.33439100	-2.31990000	0.09835500
C	-1.61467900	3.68516700	1.67773100
H	-2.40781000	4.43894400	1.67997100
H	-1.61427800	3.13855200	2.62363600
H	-0.64070400	4.16434800	1.55517500
C	-2.06757400	3.59573200	-1.23744400
H	-1.10737600	4.07710800	-1.43687200
H	-2.34239200	3.00434900	-2.11374400
H	-2.83300500	4.35257600	-1.04125300
C	-4.94356300	-1.38752300	1.28594500
H	-5.97494600	-1.07024700	1.10572100
H	-4.91402400	-2.46642900	1.45449700
H	-4.55098600	-0.88943900	2.17514400
C	-4.78549600	-1.76588100	-1.64245400
H	-5.81797100	-1.40552400	-1.67840900
H	-4.27240000	-1.51953500	-2.57477000
H	-4.77849800	-2.85094700	-1.51753500
C	-3.61166700	1.82198300	0.58336500
H	-4.24773400	2.71278600	0.65962000
H	-3.59506600	1.35408500	1.57356200
C	-4.18440600	0.87459800	-0.48823300
H	-5.27541400	0.98388300	-0.53410100
H	-3.79633000	1.10788100	-1.48560800

6.1 Complejo [Au(carb)₂-Ag(μ -3,5-Ph₂pz)]₂ (6)

Au	1.10756800	1.49990300	-0.06266300
Au	0.91948600	-1.71856800	0.02287000
Ag	-1.73601900	-0.06818200	-0.02165000
O	-0.77906100	-4.04762100	-0.10381600
O	3.96678200	1.06647100	-0.07956700
N	-0.57337500	2.59004200	-0.03297200
N	-1.74971100	1.94901000	0.09255400
N	-1.92825400	-2.10039900	-0.12996000
N	2.76418900	-0.83552200	0.06990400
C	-2.15092500	4.12614500	0.13942000
H	-2.65785100	5.07271400	0.19624800
C	-0.79012900	3.92167700	-0.00896500
C	0.26825300	4.88512600	-0.10598200
C	1.43179100	4.61328000	-0.81299300
H	1.51894000	3.66226000	-1.33018600
C	2.45009700	5.53820400	-0.86970500
H	3.35141000	5.31024000	-1.42654500
C	2.31566600	6.75928800	-0.24004200
H	3.11345700	7.48832000	-0.28812600
C	1.15234700	7.04814700	0.44523100
H	1.03860500	8.00352900	0.94003700
C	0.13903700	6.11919200	0.51466600
H	-0.76117900	6.33009800	1.07854900
C	-2.72904100	2.86622300	0.20029200
C	-4.11202800	2.50957400	0.33304100
C	-5.09793500	3.38078700	-0.10798200
C	-6.42805300	3.04343300	-0.00498200
C	-6.79794000	1.82552500	0.53109300
C	-5.82595600	0.95392700	0.97902800
C	-4.49531500	1.29904500	0.89295200
C	-3.20049000	-2.66678400	-0.20596000
C	-4.25452800	-1.79265900	-0.43442100
C	-5.55200600	-2.23572000	-0.48709000
C	-5.85330500	-3.57784600	-0.32175600
C	-4.79986500	-4.44746100	-0.09479800
C	-3.49423900	-4.01642000	-0.03903700
C	-7.24198500	-4.06685100	-0.41020100
C	-0.77427500	-2.70156400	-0.07483200
C	0.47211000	-4.75008400	-0.05887400
C	0.18596300	-6.17225800	-0.36205700
C	3.88435700	-1.67148400	0.14224000
C	3.71768900	-2.90498200	0.75419500
C	4.75602600	-3.80089000	0.83128000
C	5.99714000	-3.50381700	0.29400300
C	6.15248100	-2.27443900	-0.32482000
C	5.12510700	-1.36318900	-0.39904700
C	2.76803300	0.46541500	-0.03307700
C	4.01308100	2.50050400	-0.16591100
C	5.41698400	2.91634600	0.05531500
C	7.12229000	-4.45160300	0.39996500
H	-4.80460800	4.32051400	-0.55941900
H	-7.18440400	3.73194000	-0.35788200
H	-7.84390700	1.55873200	0.60328600
H	-6.09971300	-0.00438300	1.40247500
H	-3.73198300	0.62986100	1.27967700
H	-4.03492800	-0.73606300	-0.56526500
H	-6.35038400	-1.52216700	-0.65878300

H	-5.01274900	-5.50096000	0.04532600
H	-2.68718900	-4.70967500	0.13512700
H	-7.95845200	-3.29599300	-0.12444400
H	-7.49317800	-4.37285800	-1.42990700
H	0.90748700	-4.61640900	0.93677100
H	-0.50127900	-6.59663200	0.37002200
H	1.10612500	-6.75598300	-0.34416800
H	2.74343500	-3.13837600	1.17377100
H	4.60778700	-4.75633600	1.32045300
H	7.11250700	-2.02498800	-0.76127700
H	5.27139300	-0.40408200	-0.86943900
H	3.32725800	2.92479500	0.57502700
H	5.76398000	2.59778700	1.03761900
H	5.49538700	4.00256300	-0.00021200
H	7.77472400	-4.20406800	1.24215700
H	7.74495000	-4.44051400	-0.49576800
H	6.07811200	2.48557900	-0.69660600
H	3.64384900	2.79664200	-1.15327900
H	6.77328500	-5.47277600	0.55516600
H	1.15836600	-4.29438500	-0.78082700
H	-0.26343600	-6.27097800	-1.34968600
H	-7.40452100	-4.93436100	0.23055900

6.2 Complejo [Au(TRbz)-Ag₂(μ-3,5-Ph₂pz)₂]₂ (7)

Au	-1.52479600	0.55418700	0.00012300
Ag	1.76008300	1.26236400	0.00014800
N	-0.92298100	2.48865400	0.00001500
C	-0.72374700	4.72186900	-0.00053100
H	-0.96230800	5.78619700	-0.00076700
Ag	0.81270300	-1.96533000	0.00007700
N	0.41733000	2.78514700	0.00002900
C	-1.62242900	3.65014800	-0.00033700
N	3.17018400	-0.19570300	-0.00001300
N	2.78923300	-1.51811600	0.00009200
N	-1.17159500	-2.38384300	-0.00020200
N	-3.30944500	-1.89272800	-0.00008100
C	0.54743200	4.13554400	-0.00028100
C	5.03554500	-1.44912600	-0.00036600
H	6.08363800	-1.75117500	-0.00054800
C	4.52659700	-0.14597700	-0.00024900
C	3.91079300	-2.28154000	-0.00010300
C	-2.04878300	-1.34513600	0.00000800
C	-1.87788600	-3.57560200	-0.00041400
H	-1.38191600	-4.54652900	-0.00045400
C	-3.21849500	-3.27617000	-0.00036300
H	-4.10092700	-3.91690300	-0.00038000
C	-4.53945600	-1.13490800	-0.00001000
H	-4.27487000	-0.05932400	-0.00082700
H	-5.14124800	-1.35530500	0.90383500
H	3.84120100	-3.37090800	-0.00005400
H	5.04775500	0.81322700	-0.00034600
H	1.53604800	4.59821400	-0.00031400
H	-5.14200400	-1.35652200	-0.90304600
H	-2.71393700	3.63910100	-0.00037700

7. Complejo $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$ (8)

Au	-1.70680300	-0.00207200	0.15283000
Au	0.69052900	1.48285900	-0.06520200
Au	0.68565300	-1.48582500	-0.09100100
Cl	-4.11092600	0.00869100	0.53029600
Cl	2.90213500	2.40420600	-0.30454400
Cl	2.90731000	-2.37488300	-0.36637500
C	-1.24733800	-0.05347600	2.28496600
C	-0.60282900	1.25718900	2.22943900
C	0.80904500	1.57287500	2.20668100
C	1.89821700	0.67775700	2.59709900
C	1.91560100	-0.70866200	2.59083500
C	0.84986800	-1.62465200	2.19129200
C	-0.56731600	-1.34664000	2.19401300
C	-1.97871600	-0.69626900	-2.05713400
C	-1.96872200	0.76638500	-2.04693400
C	-0.84020000	1.63793900	-2.16840400
C	0.55739300	1.31239900	-2.42484000
C	1.13031000	0.02036000	-2.64171800
C	0.54267500	-1.26915500	-2.43655400
C	-0.86013100	-1.58070000	-2.19041100
H	-2.24763300	-0.07334800	2.73338900
H	-1.28487700	2.11096500	2.31812600
H	1.02518900	2.63750200	2.34913900
H	2.81765100	1.18571800	2.89635200
H	2.84736100	-1.19595100	2.88607800
H	1.09480100	-2.68625700	2.30572700
H	-1.22825200	-2.21941500	2.25066200
H	-2.97067300	-1.15670200	-2.09187900
H	-2.95494300	1.23988800	-2.06613500
H	-1.08006800	2.70617600	-2.20811200
H	1.17938800	2.15920200	-2.72965100
H	2.17952700	0.01544300	-2.95266300
H	1.15331700	-2.11856800	-2.75687200
H	-1.11369800	-2.64503600	-2.24710400

Apéndice 3

Glosario de acrónimos usados en el presente trabajo

Apéndice 3

Glosario de acrónimos usados en el presente trabajo

Acrónimo	Significado
ADF	Código computacional <i>Amsterdam Density Functional</i>
B3LYP	Funcional de Lee Yang y Parr con tres parámetros de ajuste
CCSD(T)	<i>Couple Cluster</i> (Cúmulos acoplados con singuletes, dobles y tripletes)
CIS	Interacción de Configuraciones con singuletes y tripletes
ECP	Potencial de Núcleo Efectivo
HOMA	Modelo de Aromaticidad del Oscilador Armónico
ILMCT	Transferencia de Carga Intraligante
LANL2DZ	Pseudopotencial del Laboratorio de los Alamos
LMCT	Transferencia de Carga del ligante al metal
LMP2	Teoría de Perturbaciones Local
MLCT	Transferencia de Carga del Metal al ligante
MMCT	Transferencia de Carga Centrada en los metales
MP2	Møller-Plesset a segundo orden
MP3	Møller-Plesset a tercer orden
MP4	Møller-Plesset a cuarto orden
MP4	Møller-Plesset a cuarto orden
MPW1B95	Funcional de Trular-Zhao
NICS	Método de corrimiento químico independiente nuclear
PP	Pseudopotenciales
SLDF	Funcional X Alfa
SVLDF	Funcional de Vosko, Wilk y Nusair
TDDFT	Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo
TZVP	Conjunto base tipo Triple- ζ con funciones polarizadas
SLDF	Funcional X Alfa
SVLDF	Funcional de Vosko, Wilk y Nusair

Apéndice 4

Artículos publicados

Electronic structure and luminescence of $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$ complex

Jesús Muñiz*, Luis Enrique Sansores, Ana Martínez, Roberto Salcedo

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, México DF 04510, Mexico

Received 14 February 2007; received in revised form 14 May 2007; accepted 18 June 2007

Available online 29 June 2007

Abstract

The complex $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$ (**1**) presents an Au(I)–Au(I) intramolecular and intermolecular bonding with luminescence properties. To understand the nature of these features, fully optimized geometries were obtained by three computational methods, DFT/B3LYP, MPW1B95 and MP2. An Au(I)–Au(I) intramolecular bond was found in the ground state, at the three levels of theory, exhibiting an aurophilic interaction between the two gold atoms. Two molecules of the complex were optimized using DFT/B3LYP, in order to analyze the intermolecular interaction between them. The resulting intermolecular bonding distance between the two adjacent gold atoms on each molecule is 3.16 Å, indicating a strong aurophilic attraction. Time dependent calculations indicate that the first excited state with nonzero oscillator strength is a singlet, with an excitation energy equal to 3.16 eV. This should correspond to the absorption band seen experimentally at 3.10 eV. The lowest energy emission of (**1**) was obtained at 2.73 eV, which corresponds to the emission peak resulting from phosphorescence and located at 2.53 eV. This transition comes from an excited electron on the p orbitals of the ligands that is transferred to the d orbitals of the gold atoms on the HOMO. This interaction may be attributed to Ligand to Ligand–Metal Charge Transfer (LL–MCT).

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Aurophilic interactions; TD DFT; Triplet; LL–MCT

1. Introduction

Gold(I) compounds have a wide range of applications, such as the incorporation of these complexes in the design of electronic and sensor devices [1–3], photographic emulsions [4–6], biosensors [7], photocatalysts [8], gold-based drugs for anti-arthritis treatment [9–12] and chemotherapy. As an example, the oral drug, Auranofin, which is used in the treatment of rheumatoid arthritis, has a neutral Au(I) thiolate complex, where the bond between Au(I) and one cysteine of the protein is emphasized to exert the therapeutic action [10–12]. A deeper understanding of the features of these compounds, which are related to their electronic structure and excited state properties, is of great impor-

tance, since the chemistry of most Au(I) compounds is ruled by a phenomenon termed *aurophilicity*, which has its origins in relativistic and correlation effects [13–17]. Aurophilicity is characterized by a bond length contraction between two or more gold atoms inside the molecule, showing intramolecular interaction [18,19], and is also observed between gold atoms on adjacent molecules, presenting intermolecular interaction. The aurophilic interaction has also been studied, by Hoffmann et al. [20–24], Evans and Mingos [25], Burdett et al. [26] and Cui and Kertesz [27], in theoretical works at the one-electron level of extended Hückel molecular orbital theory. Those authors studied several closed-shell complexes where the Au(I)–Au(I), Cu(I)–Cu(I), In(I)–In(I), Tl(I)–Tl(I) and Pt(0)–Pt(0) interactions are present.

It was found that an orbital mixing of the nd and $(n+1)s$ and p orbitals is responsible for the closed-shell attraction, where the HOMO and LUMO interactions play

* Corresponding author. Tel.: +52 55 55 50 1935; fax: +52 55 56 16 07 54.

E-mail address: jesus@iim.unam.mx (J. Muñiz).

an important role. In particular, the Au–Au interaction comes from the mixing of the filled 5d orbital and the empty 6s and 6p shells.

Aurophilic compounds show a weak attractive Au(I)··Au(I) interaction, with a dissociation energy of 5–15 kcal/mol [28–30], comparable with the dissociation energy of hydrogen bonds. When the aurophilic interaction energy dominates the energies associated with crystal packing effects, weak interactions will be present in the crystalline solid [30]. A major feature of these types of complexes is their luminescence properties, which in most instances appears to be governed by aurophilic interactions, although there are some examples where the opposite seems to be the case. The complex under study is [AuS₂–PPh(OCH₂CH=CH₂)₂] (1), a neutral eight-membered, metallocyclic, dinuclear gold(I) compound [30], which can be seen in Fig. 1.

It has an elongated chair conformation with a weak transannular gold–gold (~3.1 Å) interaction.

The synthesis of complex 1 was reported by van Zyl et al. [30]. X-ray studies reveal the presence of intra and intermolecular Au··Au interactions in the solid state. Spectroscopic measurements reveal that the complex is luminescent at room temperature and at 77 K. An absorp-

tion band is located at 400 nm (3.10 eV). At room temperature, an emission band is located at 443 nm (2.80 eV), while at 77 K, two peaks in the emission band were reported: at 445 nm (2.79 eV), and at 491 nm (2.53 eV). The high energy band appears to result from fluorescence, and the lower energy band from phosphorescence.

Experimental results suggest that the emission spectra is produced by an excitation originating from an orbital on the sulfur atom of the ligand, and not from a π orbital of the phenyl group. This is assumed from the comparison with analogue dinuclear Au(I) systems [30,31] that also contain phenyl groups. A significant change in the energies of the emission bands of these complexes is observed. An excitation emanating from the phenyl groups would be expected if the emission energy of both compounds were similar. Due to the large difference in the emission energies of the two compounds, the authors attributed the emission to a charge transfer process from the Ligand to the Metal (LMCT process), similar to other dinuclear Au(I) compounds bonded to sulfur, which present a transition associated with a sulfur to the metal-based orbital in the excited state. The spectroscopic properties of compound 1 are related to the presence of aurophilic interactions, i.e., the aurophilic attraction produces, as a result, the luminescence observed in this complex.

Theoretical studies directed toward understanding the aurophilic interaction and luminescence properties of compound 1 are not available. The aim of this work is to arrive at an understanding of the bonding properties of complex 1, and the nature of the electronic transitions involved in the absorption and emission bands observed in the experiment, by using electronic structure calculations.

2. Computational methods

The optimized geometries were obtained with the B3LYP functional [32], which combines the exact Hartree-Fock exchange with the Lee, Yang and Parr correlation functional that includes the most important correlation effects. Geometry optimizations of complex 1 were also performed, using two different approaches: The Zhao–Truhlar hybrid meta functional MPW1B95 [33], which was developed in order to produce a better performance where weak interactions are involved, and the MP2 (Møller–Plesset second order perturbation) method [34], which accounts for explicit dispersion effects. Basis set superposition errors were calculated using the counterpoise method [35]. The pseudopotential LANL2DZ [36], with 19 valence electrons, was used for the Au atoms in order to include relativistic effects. The Stuttgart small-core pseudorelativistic effective core potential [37] with 19 valence electrons was also used for Au, with the optimized contracted Gaussian basis set of Schäfer et al. [38]: The valence triple- ζ plus one polarization type, TZVP. This basis set was augmented with two additional f-type polarization functions ($\alpha_f = 0.2, 1.19$), which were calculated by Pyykkö et al. [39]. The former function is a diffuse f orbital

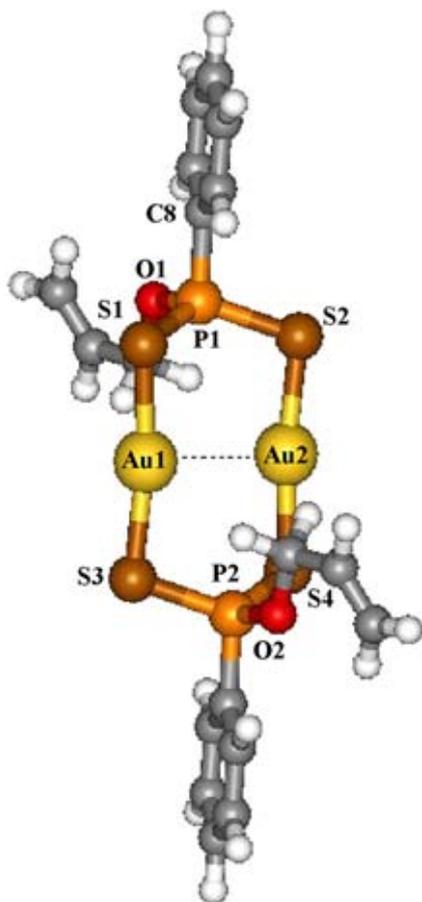


Fig. 1. Complex 1 after geometry optimization with the B3LYP/B1 computational method.

necessary for the intermolecular interaction, and the latter, important for the Au d^{10} correlation, is a compact f orbital which acts as a polarization function in intermolecular bonding.

A third basis set was employed, where the relativistic effective core potential from the Stuttgart group was also used, and for the valence electrons, the TZVP universal [40] basis set of Au, optimized for DF calculations, including the two additional f-type polarization functions ($\alpha_f = 0.2, 1.19$). A treatment on spin-orbit effects is not included here, since it is known that they are not important to Au(I) systems [41,42].

The basis sets for the calculations where the basis TZVP universal for Au and the 6-31++G(2d2f, p) [43] for the rest of the atoms are used will be referred to as B1; those computations where the basis TZVP for Au and the 6-31++G(2d2f, p) are employed will be denoted by B2. Finally, the basis sets for the calculations where we used the pseudopotential LANL2DZ for Au and the basis 6-31++G** for the rest of the atoms will be denoted by B3.

Time independent excited state calculations were performed by the Time Dependent DFT method (TD DFT) [44], at the B3LYP/B1 level. Charge calculations were carried out in accordance with the NBO method [45]. All calculations were performed with the GAUSSIAN 03 code [46].

3. Results and discussion

Full geometry optimizations were performed on complex **1** using three different computational methods: DFT/B3LYP/B1, MP2/B2 and DFT/MPW1B95/B3. The most important bond lengths and angles obtained in the calculations are presented in Table 1. The calculated Au–Au distance at the B3LYP/B1 level is 3.30 Å, which is in close agreement with the experimental value of 3.12 Å. The Au–Au distance found by this method corresponds

to a weak metal–metal interaction, and is below the van der Waals radii of 3.6 Å.

The DFT/B3LYP/B1 optimized geometry is shown in Fig. 1. It was found that the ground state of complex **1** has a C_i symmetry. The central ring is planar and the phenyl groups are out of the plane. There is very good agreement between experimental and theoretical results. A vibrational frequency calculation of the optimized structure was carried out and no imaginary frequencies were obtained, indicating that a true minimum was found.

The optimized geometry given by the MP2/B2 computational method is consistent with that obtained with B3LYP/B1. The Au–Au distance, obtained by MP2/B2, is 3.17 Å (Table 1), which is 0.13 Å shorter than that found by the DFT/B3LYP/B1 method. This difference was to be expected, since the B3LYP method underestimates the dispersion forces, while the MP2 method explicitly treats this type of interaction. The Au–S bond lengths present no important differences between both methods and only slight deviations are found in the C–O bond distances. The most significant differences in the structural parameters are found in the P–S–Au bond angles, which appear to be, 8° smaller than those found when using B3LYP/B1.

According to the results in Table 1, the bond angles calculated by B3LYP/B1 are in better agreement with experiment than the bond angles obtained with MP2/B2.

A minimum energy structure was also obtained using the Zhao–Truhlar functional MPW1B95/B3. The Au–Au distance is 3.33 Å, which is 0.16 Å longer than the distance returned by the MP2 method. This result is consistent with the supposition that this functional properly describes the van der Waals-type forces [33]. The other bond lengths are in agreement with those returned by the B3LYP and MP2 computational methods. The calculated bond angles with the MPW1B95 functional are similar to the results obtained by the MP2 method, only with slight deviations in the S–Au–S bond angles.

Atomic charges (Natural Bond Orbital, NBO), are reported in Table 2. They were calculated using the three different computational methods described above. As may be seen in Table 2, the gold atoms are positively charged, while the sulfur atoms are negatively charged. It may be inferred that the electrons at the sulfur atoms are shared with the original 6s and 6p empty orbitals of the Au(I) atoms. This tendency is observed at the three

Table 1
Bond lengths and angles of complex **1** calculated by DFT/B3LYP/B1, MP2/B2 and DFT/MPW1B95/B3 computational methods

	Computational method			Experiment
	B3LYP/B1	MP2/B2	MPW1B95/B3	
Bond lengths (Å)				
Au1–Au2	3.30	3.17	3.33	3.12
Au1–S1	2.39	2.34	2.40	2.29
Au1–S3	2.38	2.34	2.40	2.30
P1–S2	2.18	2.18	2.13	1.99
P1–S1	2.17	2.18	2.14	2.01
P1–O1	1.74	1.75	1.72	1.58
O2–C5	1.47	1.52	1.47	1.36
P1–C8	1.85	1.86	1.83	1.73
Bond angle (°)				
S1–P1–S2	116.5	114.8	117.7	117.3
Au1–S1–P1	101.8	96.3	98.0	101.7
P1–S2–Au2	102.8	94.8	97.7	104.1
S3–Au1–S1	170.5	167.6	171.5	172.3

Table 2
Atomic charges for complex **1** at the ground state using the NBO method

Atom	B3LYP/B1	MP2/B2	MPW1B95/B3
Au1	0.36	0.49	0.39
Au2	0.36	0.49	0.39
S1	−0.52	−0.60	−0.55
S2	−0.51	−0.58	−0.51
P1	1.28	1.39	1.29
O1	−0.77	−0.88	−0.79
Ph1	−0.17	−0.23	−0.20
Dipole (debyes)	0.0	0.0	0.0

computational levels. As a consequence, the closed-shell electronic configuration $5d^{10} 6s^0$ of Au(I) changes in the complex to $5d^{9.77} 6s^{0.84} 6p^{0.02}$, $5d^{9.82} 6s^{0.67} 6p^{0.01} 5f^{0.01} 6d^{0.01}$ and $5d^{9.80} 6s^{0.78} 6p^{0.01} 7p^{0.02} 6d^{0.01}$ configurations, using DFT/B3LYP/B1, MP2/B2 and DFT/MPW1B95/B3 methods, respectively, and according to the NBO calculations. The open-shell electronic configuration of Au may be interpreted as one of the main driving forces behind auriphilic attraction in complex **1**.

Wiberg bond orders [47] were computed by the three different computational methods presented earlier, in order to obtain a qualitative picture for bonding interaction between the two Au(I) atoms. This calculation has proven to produce reasonable results when implemented on transition metal complexes [48]. The Au–Au Wiberg bond order given by B3LYP/B1, MP2/B2 and MPW1B95/B3 are 0.0407, 0.0184 and 0.0206, respectively. These results indicate the existence of a weak Au–Au bonding interaction, which is certainly formed in the ring of complex **1**, and which may be addressed to the auriphilic attraction.

Vibrational frequencies for the ground state geometry of complex **1** were performed by B3LYP/B1, MP2/B2 and MPW1B95/B3 computational methods. The B3LYP value for the Au–Au stretching frequency $\nu(\text{Au}_2)$ amounts to 53.29 cm^{-1} , which is consistent with the value of 57.03 cm^{-1} computed with MP2, and 48.29 cm^{-1} found with MPW1B95. These results are comparable in magnitude to Resonance Raman frequencies obtained by experiment on similar binuclear Au(I) systems [49], such as $[\text{Au}_2(\mu\text{-dcpm})_2]^{2+}$, where the auriphilic interaction is also present, and a value of 88 cm^{-1} was reported.

From the ground state geometry given by the DFT/B3LYP/B1 method, spatial representations of the frontier molecular orbitals are shown in Fig. 2. The HOMO – 1 has the a_g irreducible representation. The main contribution is from the d_{xz} orbitals of the gold atoms with an antibonding configuration, and the p_z orbitals of the sulfur atoms. The HOMO belongs to the irreducible representation a_u , and its contribution is mainly located on the gold and sulfur atoms with d_z^2 and $p_{x,z}$, respectively. The d_z^2 orbitals are in an antibonding configuration. The LUMO belongs to the a_g irreducible representation, and its main contribution is located at the center of the ring.

In order to understand the emission and absorption spectra of the compound, the implementation of a Time Dependent DFT calculation for one of the units of complex **1** was carried out at the B3LYP/B1 computational level. This calculation was performed from the corresponding ground state geometry. These results are reported in Table 3. It was found that the first excited state with a non-zero oscillator strength is a singlet with an A_u symmetry, and that it has an energy of 3.16 eV. There is a very good agreement between this value and the absorption band observed experimentally at 3.10 eV.

The most important contribution to this excitation comes from a transition between the HOMO and LUMO, which corresponds to the transition with the highest

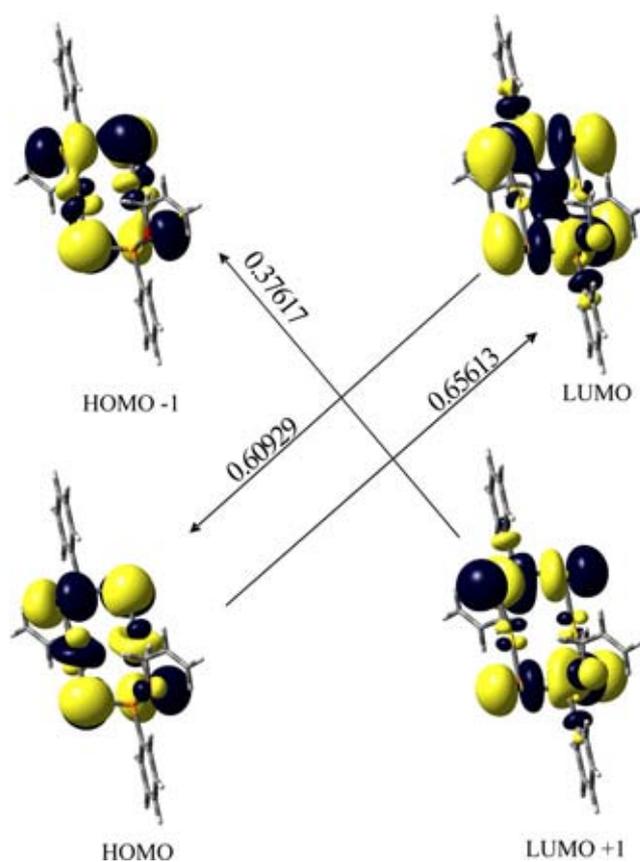


Fig. 2. Spatial representation of the frontier molecular orbitals of the complex **1** at the ground state using B3LYP/B1. The single electron transition in TD DFT calculation for the 393 nm absorption of complex (**1**) and the single electron transitions with $|\text{CI-coefficient}| > 0.1$ in the TD DFT calculations for the 453 nm phosphorescence of complex (**1**).

Table 3

Excitation energies, wavelengths (λ) and oscillator strengths (f) of the excited states of complex **1** obtained by the TD DFT/B3LYP computational method

	Energy (eV)	λ (nm)	f	E (eV) Experimental
B3LYP/B1				
Triplet	2.73	453	0.00	2.53
Triplet	2.79	444	0.00	2.80
Singlet	3.16	393	0.0031	3.10 ^a
Triplet	3.23	384	0.00	
Singlet	3.29	377	0.00	
Triplet	3.33	372	0.00	
Triplet	3.42	363	0.00	
Singlet	3.60	344	0.00	
Singlet	3.64	341	0.0015	
Singlet	3.64	341	0.00	

^a This experimental energy corresponds to the absorption spectra, the rest of the experimental energies correspond to emission.

CI-coefficient. The corresponding molecular orbitals are shown in Fig. 2. Considering the shape of the orbitals involved in this transition, the HOMO has a $5d_z^2\sigma^*$ character on gold atoms, and the LUMO is a metal–metal bonding type orbital with a p character. Therefore, the metal–metal bond order would increase upon electronic

transition, and the Au–Au aurophilic interaction would also be strengthened in the excited state.

According to TD DFT calculations, the lowest energy emission for **1** is a triplet that was obtained at 453 nm. This value is comparable with the phosphorescence observed experimentally at 491 nm. This excited state is generated from a $^3A_g \rightarrow ^1A_u$ transition.

The density diagrams of the frontier molecular orbitals for the transition under study are presented in Fig. 2. It is possible to use these diagrams to explain the $^3A_g \rightarrow ^1A_u$ transition process. Only the single-electron transitions with the most significant CI-coefficients are depicted. The main de-excitation corresponds to a LUMO \rightarrow HOMO transition, which has the largest CI-coefficient. In the LUMO, an electron is transferred to the p orbitals of the S atoms, and, in the HOMO, the electron occupies the $5d_{z^2}\sigma^*$ antibonding orbitals.

According to Population Analysis, the contribution of the gold atoms to the occupied orbital is 22%, while, for S atoms, it is 73%. Hence, the intraligand character cannot be neglected.

In the one-electron transition with the smaller CI-coefficient, the de-excitation comes from the LUMO + 1 to the HOMO – 1. In this case, the same tendency is observed; the electron is excited to the p orbitals of the S atom in

the LUMO + 1, while, in the HOMO – 1, the electron occupies the $5d_{xz}\sigma^*$ antibonding orbitals. The contribution of the gold and sulfur atoms to the HOMO – 1 is 12% and 84%, respectively. Therefore, the phosphorescence of complex **1** may be assigned to a Ligand to Ligand–Metal Charge Transfer (LL–MCT), which is in agreement with the results found in experiment [30].

In order to understand the intermolecular bonding of compound **1**, a geometry optimization for two molecules of the complex was performed using the DFT/B3LYP/B3 computational method. The structure of the ground state of the dimer is shown in Fig. 3, where the ligands of the complex have been omitted for purposes of clarity. The molecules are almost perpendicular to each other and show a strong intermolecular aurophilic interaction. The bond length between adjacent gold atoms is 3.16 Å (Fig. 3), while, for a weak interaction, this bond distance is 3.6 Å. This is in agreement with the experimental result where an intermolecular Au \cdots Au distance of 3.10 Å was found. A vibrational frequency calculation was also performed using the optimized structure of the two interacting molecules, and no imaginary frequencies were found. This indicates the existence of a true minimum.

The Au \cdots Au intermolecular interaction can also be interpreted from the spatial representation of the HOMO

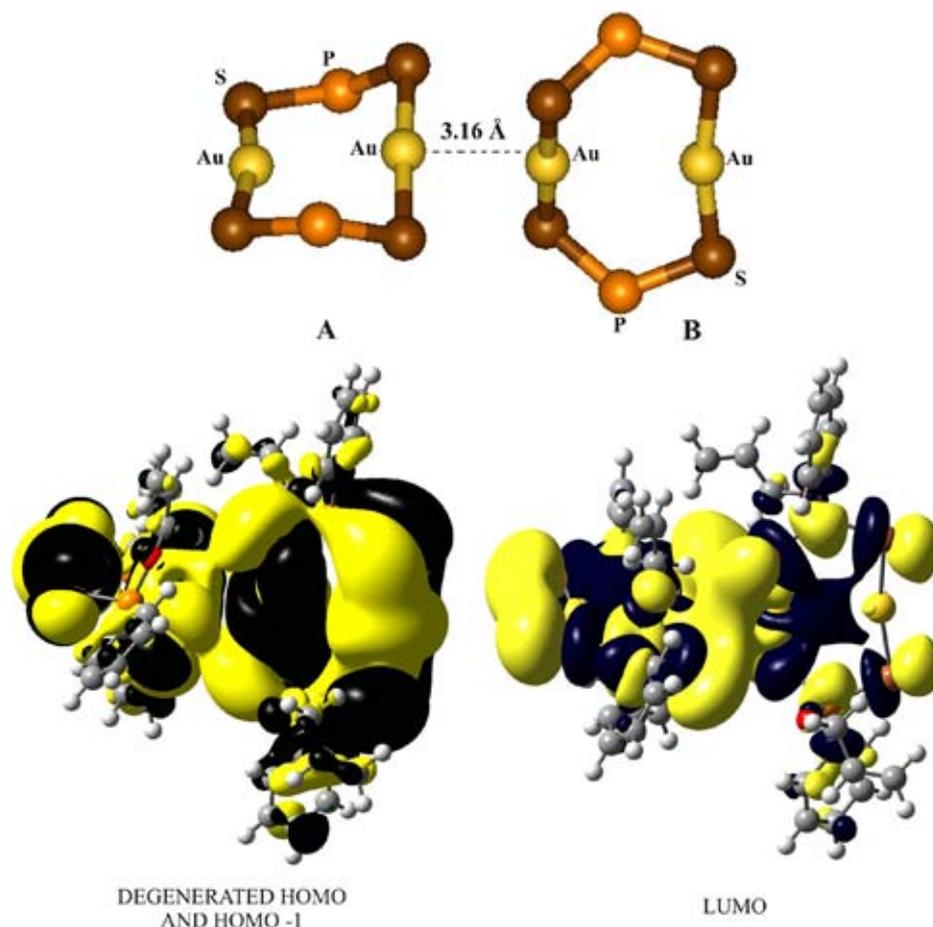


Fig. 3. Dimer of compound (**1**) after geometry optimization at the B3LYP/B3 computational level. The ligands of the dimer have been omitted for clarity.

Table 4

Interaction energies (kcal/mol) for the dimer of compound **1** computed by the B3LYP and MP2//B3LYP computational methods

Computational method	B3LYP/B1//B3LYP/B3	MP2/B2//B3LYP/B3
E_0	11.33	23.21
$E_0 + \text{BSSE}$	11.05	12.72

and LUMO (see Fig. 3). The HOMO (−6.20 eV) has a contribution of d_z^2 orbitals of the gold atoms, and sp orbitals located at the sulfur atoms and mainly distributed in molecule **B**. The HOMO is degenerated with the HOMO − 1 (−6.20 eV), which has a large contribution located on molecule **A**, and the four electrons from the degenerated HOMO and HOMO − 1 interact on both molecules **A** and **B** (Fig. 3). These molecular orbitals present a significant charge distribution in the intermediate region of molecules **A** and **B**. This interaction may be attributed to the stacking of the compound in the solid state phase. The LUMO is distributed on the two molecules, with a larger contribution on molecule **A**, and evidences a participation from the p_x and p_z orbitals of the sulfur, and the d_z^2 of the gold atoms, between both molecules.

Interaction energy calculations for the dimer of complex **1** (see Fig. 3) were carried out by B3LYP/B1//B3LYP/B3 and MP2/B2//B3LYP/B3 computational methods. These calculations are shown in Table 4, with and without BSSE corrections. The BSSE corrections were computed using the counterpoise (CP) method. The B3LYP binding energy is within the range of weak van der Waals dispersion energies. This quantity is comparable to that obtained when taking into account the BSSE correction, which gives a value of 11.05 kcal/mol. MP2 calculations not using the CP method overestimate the binding energy. The MP2 value of 12.72 kcal/mol, accounts for the BSSE correction. This energy and that computed by the B3LYP method accurately reproduce the well-known aurophilic interaction energy, which ranges from 5 to 15 kcal/mol[28–30].

4. Conclusion

Full geometry optimizations of compound **1** were carried out by three different computational methods; reaching ground states that are in good agreement with the structural features of the complex. The three different methods for computing the Au–Au bond distances produced three different results. B3LYP calculations yield a ground state geometry that is in close agreement with the structural parameters found in experiment. The Au–Au bond length appears to be somewhat longer than the expected value of 3.12 Å. The MP2 optimized geometry is that which accurately reproduces the aurophilic interaction found experimentally. The MPW1B95 density functional produces results that are consistent with MP2 values. The MPW1B95 computational method could represent an alternative for studying aurophilic interactions. This may be deduced from the fact that aurophilic interac-

tions are intimately related to the dispersion effects that can be treated by both, the MP2 method and the MPW1B95 functional. Interaction energy calculations for the dimer of complex **1** indicate that there is a weak intermolecular bond, and that it is in the range of aurophilic interactions, with an energy that is also comparable to the weak hydrogen bonding.

One of the principal mechanisms responsible for the aurophilic interaction observed in compound **1** may be attributed to the filling of the empty 6s and 6p shells, and the formation of an open-shell structure of the Au(I) atoms. Hence, the aurophilic interaction of complex **1** is not only influenced by dispersion, but also by the breaking of the closed-shell structure of the Au(I) atoms. As a consequence, DFT represents a reliable choice for reproducing aurophilic attraction, since orbital mixing is also important and contributions in this type of interaction are not limited to dispersion.

Excited state calculations reveal that the absorption band may be attributed to a transition from the singlet ground state to a singlet excited state. The bonding nature of the orbitals involved in this transition may be responsible for a strengthening of the Au–Au aurophilic interaction in the excited state. The phosphorescence found in the experiment may be attributed to a transition coming from an electron triggered to the LUMO in the excited state and subsequently transferred to the HOMO. This emission peak corresponds to an LL–MCT interaction, taking place from the sulfur and phosphorus atoms to the gold atoms. This is consistent with the experimental data. These results imply that an LL–MCT interaction is mainly responsible for the transition that gives rise to phosphorescence.

Acknowledgments

The authors thank the Impulsa Project, PUNTA, PAEP-UNAM, PAPIIT-IN107807 and DGSCA-UNAM for providing computing time. J. Muñiz acknowledges the financial support of the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), under fellowship No. 180250.

References

- [1] M.A. Mansour, W.B. Connick, R.J. Lachicotte, H.J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1329.
- [2] J.C. Vickery, M.M. Olmstead, E.Y. Fung, A.L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1179.
- [3] W.H. Chan, T.C.W. Mak, C.M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 14 (1998) 2275.
- [4] J.C. Deaton, US Patent 5,049,485 (Eastman Kodak Company), Photographic Silver Halide Material Comprising Gold Compound, 1991.
- [5] R. Lok, W.W. White, US Patent 5,700,631 (Eastman Kodak Company), Photographic Element Containing New Gold(I) Compounds, 1997.
- [6] K.J. Lushington, H.J. Gysling, US Patent 5,759,761 (Eastman Kodak Company), Gold Chemical Sensitizers for Silver Halides, 1998.
- [7] R. Blonder, S. Levi, G. Tao, I. Ben-Dov, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10467.

- [8] M.O. Wolf, M.A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 1845.
- [9] P.J. Sadler, *Adv. Inorg. Chem.* 36 (1991) 1.
- [10] A.G. Quiroga, J.M. Pérez, I. López-Solera, J.R. Masaguer, A. Luque, P. Román, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.* 41 (1998) 1399.
- [11] E.J. Corey, M.M. Mahrota, A.U. Khan, *Science* 236 (1987) 68.
- [12] C.K. Mirabelli, R.K. Jonson, D.T. Hill, L.F. Faucette, G.R. Girard, G.Y. Kuo, C.M. Sung, S.T. Crooke, *J. Med. Chem.* 29 (1986) 218.
- [13] J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 586.
- [14] P. Pyykkö, L. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* 218 (1994) 133.
- [15] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 97 (1997) 597.
- [16] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 41 (2002) 3573.
- [17] P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 42 (2003) 1892.
- [18] L.E. Sansores, R. Salcedo, H. Flores, A. Martínez, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 530 (2000) 125.
- [19] L.E. Sansores, R. Salcedo, A. Martínez, *Mol. Struct. (Theochem)* 677 (2004) 145.
- [20] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 749.
- [21] P.K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
- [22] C. Janiak, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5924.
- [23] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2074.
- [24] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [25] D.G. Evans, D.M.P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 389.
- [26] J.K. Burdett, O. Eisenstein, W.B. Schweizer, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3261.
- [27] C.X. Cui, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 256.
- [28] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995) 391.
- [29] D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 5 (1996) 561.
- [30] W.E. van Zyl, J.M. López-de-Luzuriaga, J.P. Fackler Jr., *J. Mol. Struct.* 516 (2000) 99.
- [31] W.E. van Zyl, R.J. Staples, J.P. Fackler Jr., *Inorg. Chem. Commun.* 1 (1998) 51.
- [32] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [33] (a) Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6908;
(b) Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 4209.
- [34] C. Möller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [35] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553.
- [36] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [37] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77 (1990) 123.
- [38] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829.
- [39] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1451.
- [40] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1057.
- [41] E. van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 6505.
- [42] H. Fang, S.-G. Wang, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1562.
- [43] (a) G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6081;
(b) G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 2193.
- [44] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4439.
- [45] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.
- [46] M.J. Frisch, et al., *Gaussian 03, Revision B.05 and D.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [47] K.B. Wiberg, *Tetrahedron* 24 (1968) 1083.
- [48] T. Murahashi, M. Fujimoto, M. Oka, Y. Hashimoto, T. Uemura, Y. Tatsumi, Y. Nakao, A. Ikeda, S. Sakaki, H. Kurosawa, *Science* 313 (2006) 1104.
- [49] K.H. Leung, D.L. Phillips, M.-C. Tse, C.-M. Che, V.M. Miskowski, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4799.

Theoretical study of the novel sandwich compound $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$

Jesús Muñiz · Luis Enrique Sansores · Ana Martínez · Roberto Salcedo

Received: 27 September 2007 / Accepted: 8 February 2008 / Published online: 15 March 2008
© Springer-Verlag 2008

Abstract A theoretical study of a sandwich compound with a metal monolayer sheet between two aromatic ligands is presented. A full geometry optimization of the $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^{2+}$ (1) compound, which is a triangular gold(I) monolayer sheet capped by chlorines and bounded to two cycloheptatrienyl (Tr) ligands was carried out using perturbation theory at the MP2 computational level and DFT. Compound (1) is in agreement with the 18–electron rule, the bonding nature in the complex may be interpreted from the donation interaction coming from the Tr rings to the Au array, and from the back-donation from the latter to the former. NICS calculations show a strong aromatic character in the gold monolayer sheet and Tr ligands; calculations done with HOMA, also report the same aromatic behavior on the cycloheptatrienyl fragments giving us an insight on the stability of (1). The Au–Au bond lengths indicate that an intramolecular aurophilic interaction among the Au(I) cations plays an important role in the bonding of the central metal sheet.

Keywords Aurophilic interactions · Monolayer sheet · NICS calculations

Introduction

The study of metallocenes has been widely explored since the discovery of ferrocene [1]. Metallocenes form sandwich compounds where a metal atom is surrounded by two

aromatic carbocyclic ligands (benzene, cyclopentadienyl), which in some cases possess catalytic properties. Although several such complexes have been achieved [2], only a small group of sandwich compounds with a metal monolayer sheet between the two carbocyclic ligands has been synthesized. For instance, $\text{Ni}_3(\text{benzene})_2$ was found in $\text{Ni}_n(\text{benzene})_m$ clusters in gas phase using laser vaporization [3]. Theoretical studies based on the density functional theory have been carried out to test the stability of sandwich compounds with a transition metal atom [4, 5] and also, extended-Hückel theory has been used to predict the existence of sandwich compounds with a metal monolayer sheet [6]. More recently [7], the synthesis of the discrete metal monolayer sandwich compounds $[\text{Pd}_3(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Cl}_3][\text{PPh}_4]$ and $[\text{Pd}_5(\text{naphthalene})_2(\text{toluene})][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]_2$ (4–toluene), with $\text{B}(\text{Ar}_f)_4 = \text{B}[3,5(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ have been reported. The first of these two compounds is a tripalladium complex capped by chlorines between two cycloheptatrienyl ligands, which has shown promising catalytic properties. The second one is a pentapalladium sheet with a triangle-trapezoid geometry between two naphthalene rings. Both compounds have been studied by DF theory considering the simplified models $[\text{Pd}_3\text{Tr}_2\text{Cl}_3]^-$ and $[\text{Pd}_5(\text{naphthalene})_2]^{2+}$. It was found that there is an electron donation from the ligands to the metal sheets and then a back-donation from the metal species to the ligands.

The finding of the Pd compounds has opened a new field in the search of other metal elements that can be used in the monolayer metal sandwich chemistry, since these molecular systems can be the building blocks of bulk systems like unsaturated hydrocarbons adsorbed on metallic surfaces [7].

The chemistry of sandwich compounds can be extended to gold monolayer sheets, since gold has shown to be a flexible metal when coordinated with other gold atoms [8], giving rise to a phenomenon termed aurophilicity. Auro-

J. Muñiz (✉) · L. Enrique Sansores · A. Martínez · R. Salcedo
Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70–360,
México, México DF 04510, México
e-mail: jesus@iim.unam.mx

philicity has been the subject of several experimental and theoretical works [8–11]. It is mainly characterized by an Au–Au bond length contraction ranging from 300 to 360 pm; this bond length is smaller than the van der Waals radii for gold. The aurophilic bonding energy is like the strongest hydrogen bonds or the weakest covalent bonds, i.e., the aurophilic interaction energy ranges from (5–15) kcal mol⁻¹ [12–14]. Theoretical studies have also been carried out to show that the aurophilic interaction is originated by relativistic and correlation effects [15–18].

The synthesis of a sandwich compound with a gold monolayer sheet has not been reported and a theoretical study of such kind of compounds is not available. The aim of this work is to calculate by quantum methods, the geometry and electronic structure of a novel sandwich compound with a monolayer sheet, as well as to predict the existence of possible catalytic properties of the compound.

Computational method

The geometry optimization was performed with the MP2 computational method [19], which accounts for explicit dispersion effects. LANL2DZ small-core pseudopotential with 19 valence electrons was used for the Au atoms to include relativistic effects [20]. The Stuttgart small-core pseudorelativistic effective core potential [21] with 19 valence electrons was also used for Au, with the optimized contracted Gaussian basis set of Schäfer et al. [22]: The valence triple- ζ plus one polarization type, TZVP. This basis set was augmented with two additional f-type polarization functions ($\alpha_f=0.2, 1.19$), which were calculated by Pyykkö et al. [23]. The former function is a diffuse f orbital necessary for the intermolecular interaction, and the latter, important for the Au d¹⁰ correlation, is a compact f orbital which acts as a polarization function in intramolecular bonding. The basis sets for the calculations where LANL2DZ basis set for Au and the 6–31 ++G** [24, 25] for the other atoms are used will be referred to as B1; those computations where the basis TZVP for Au and the 6–31 ++G** are employed will be denoted by B2. Charge calculations were carried out in accordance with the NBO method [26].

The geometry of complex 1 was also fully optimized by DF Theory using the following approaches: (a) The $X\alpha$ exchange potential given by Slater [27–29], considering the parameter $\alpha=0.7$, (b) the functional suggested by Vosko, Wilk and Nusair (VWN), including a correction on local correlation [30], and (c) The VWN functional combined with the gradient corrected exchange potential of Becke of 1988 [31], given in accordance with GGA, and the Perdew's non-local correlation potential of 1986 [32], which is defined with a gradient correction. The latter approach will be denoted as VBP.

In all DFT calculations, the inner core shells were kept fixed to reduce the computational cost [33]. The shell [1s²] was frozen for C, [1s²–2p⁶] for Cl and [1s²–4d¹⁰] for Au. The Dirac method [34] was applied to compute the atomic core orbitals; once obtained, they were kept unrelaxed in compound (1).

In the chemistry of gold, specifically the aurophilic interaction, relativistic effects play an important role. Therefore, in all DFT computations, the scalar relativistic zero-order regular approximation (ZORA) [35, 36] was used, where an average of the spin-orbit splittings is taken into account. Explicit spin-orbit effects were not considered since they are not important on Au(I) systems [37]. All calculations were performed using a Slater type orbital basis set: The high quality triple- ζ plus one polarization basis set (STO–TZP). The aromatic character of compound (1) was quantified by NICS calculations in accordance with Schleyer's method [38] and HOMA [39]. MP2 and DFT calculations were performed using GAUSSIAN 03 [40] and the Amsterdam density functional package (ADF 2006) [34, 41, 42], respectively.

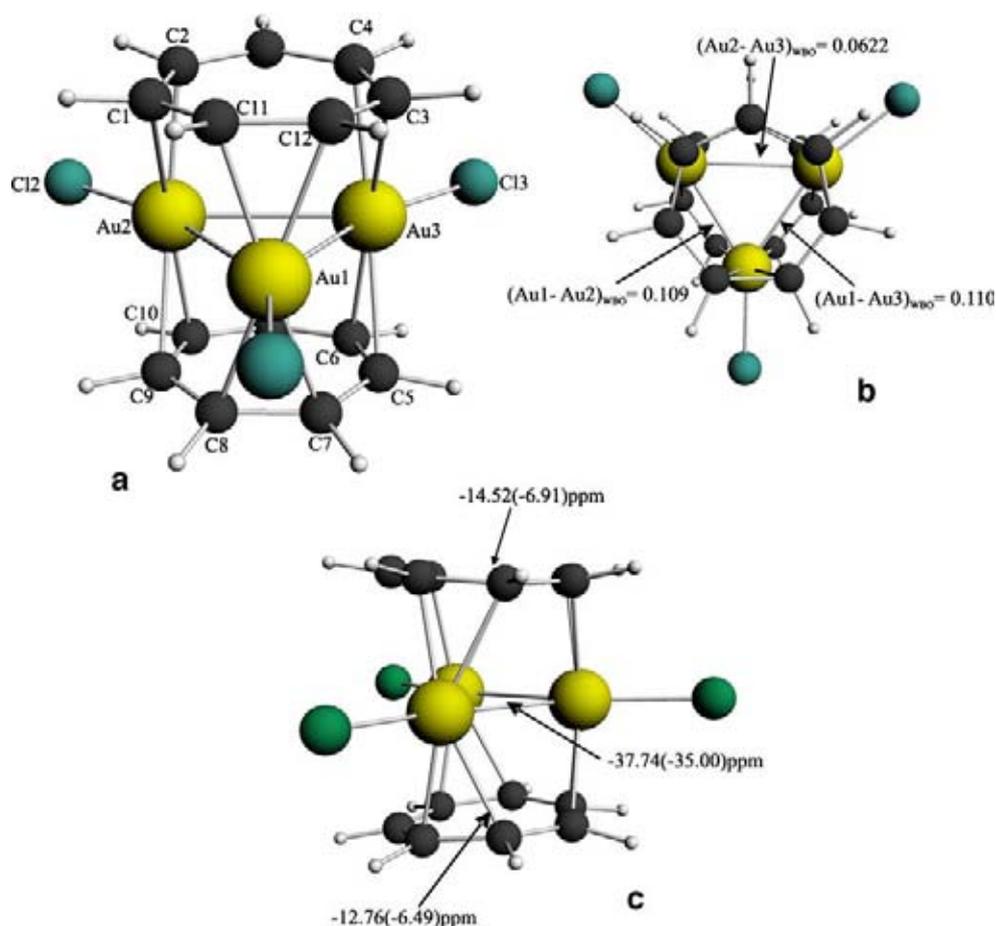
Results and discussion

Structural description

The gold sandwich compound [Au₃Cl₃Tr₂]²⁺ was fully optimized by the MP2 computational method with the B1 and B2 basis sets, using no symmetry constraints; the complex is in agreement with the 18-electron rule. The optimized structure (see Fig. 1) is a true minimum since a vibrational analysis revealed that all frequencies are real. The optimized parameters are presented in Table 1; the calculated structure is a trigold cluster, where every gold is bonded to a chlorine atom, which is sandwiched by two tropylium (Tr) rings. The Tr rings present a staggered and eclipsed geometry using the B1 and B2 basis sets, respectively. Both rings are slightly deviated from the plane; the tilt angles of the upper (Tr1) and lower (Tr2) tropylium rings with respect to the [Au₃Cl₃] fragment are reported in Table 1. The rings are certainly bound to the central gold sheet, since the Au–C bond distances range from 228 to 237 pm (at the MP2/B1 level), and from 220 to 230 pm (at the MP2/B2 level). Similar bond lengths have been reported in the analogous [Pd₃Cl₃Tr₂]⁻ [7] sandwich compound. The Au–Au bond lengths inside the gold central cluster (283–296 pm at the MP2/B1 level and 271–282 pm at the MP2/B2 level) are smaller than the van der Waals bond distance of 360 pm. This could be associated with the presence of aurophilic interactions inside the central cluster.

The aurophilic interaction has been analyzed considering the empirical relation proposed by Herschbach and Laurie [43], where the force constants (in N/cm) and the Au–Au

Fig. 1 (a) Ground state geometry of complex **1**; (b) Top view of compound **1** and Wiberg bond orders computed with the MP2/B1 computational method; (c) Lateral view of compound **1** and NICS values calculated with the MP2/B1 method; the values in parenthesis were obtained at the VWN/TZP level



bond lengths (in pm) are related by the following expression; which works in the range [247–355]pm

$$R_{\text{Au-Au}} = 268 \text{ pm} + 29 \cdot \ln([N/\text{cm}]/k_{\text{Au-Au}}) \quad (1)$$

where $R_{\text{Au-Au}}$ and $k_{\text{Au-Au}}$ are the Au–Au bond distances and the Au–Au force constants, respectively. The calculated $k_{\text{Au-Au}}$ on the trigold(I) complex amounts to 0.35 N/cm at the MP2/B1 level. When this value is given in Eq. (1), a value of 298.1 pm for the Au–Au distance is returned, in reasonable agreement with the calculated distance of 283 pm. This indicates that an aurophilic bonding is certainly formed on the trigold(I) ring of complex (1). The latter assumption can also be supported by the Wiberg bond order [44] results (see Fig. 1); this scheme is handled in the current work since it has shown to be reliable when implemented on transition metal complexes [7]. From Fig. 1, all the Wiberg bond orders are non-zero and greater than 0.06; this can also be addressed to the presence of an aurophilic bonding on the Au ring, since the computed bond order in the $(\text{Au}^+)_2$ cation is zero.

It is known that dispersion effects rule the aurophilic interactions and ab initio correlation corrected methods such as MP2 adequately reproduce the aurophilic bonding; nevertheless, it has been recently shown by Wang et al. [45] that the use of local density functional methods gives

reasonable equilibrium bond lengths and bond energies where the closed-shell Au(I) interactions are involved. Taking the latter into account, the use of local density functionals for the electronic structure calculations was considered in the present work.

Full geometry optimizations obtained with DFT at the $X\alpha$ /TZP, VWN/TZP and VBP/TZP levels were also performed. Optimized bond lengths are presented in Table 1: The Au–Au bond lengths are in the range of aurophilic interactions; slightly stronger aurophilic bonds than those found at the MP2 level were obtained. The Au–C bond lengths distances average 227.3 pm at the VWN/TZP level, i.e., the distances between the central gold cluster and the upper Tr ligand, while the average Au–C distances between the trigold compound and the lower Tr ligand amounts to 227.1 pm. The Tr ligands also underwent a slight deviation from the plane, which is consistent with the results found by the MP2 computational method.

Charge distribution

In order to understand the bonding nature of the complex under study, the electron populations of the building fragments were calculated at singlet state at the MP2/B1 level to

Table 1 Optimized bond lengths (pm) and tilt angles (deg) of compound **1**

Bond	Bond distance MP2/B1	Bond distance MP2/B2	Bond distance X Alpha/TZP	Bond distance VWN/TZP	Bond distance VBP/TZP
Au1 – Au2	282.8	271.0	276.9	275.1	292.4
Au1 – Au3	282.6	268.7	275.8	275.2	277.9
Au2 – Au3	296.8	281.7	302.7	297.0	316.6
Au1 – C11	218.2	221.7	223.0	221.4	228.6
Au1 – C12	269.7	224.7	224.5	224.4	232.6
Au1 – C7	233.2	225.5	223.5	222.4	230.3
Au1 – C8	234.5	230.1	223.8	222.8	228.9
Au2 – C1	264.4	219.8	237.0	236.4	263.1
Au2 – C2	227.7	284.0	227.9	224.1	240.9
Au2 – C9	260.6	257.7	234.2	231.6	254.3
Au2 – C10	237.0	226.4	229.4	226.6	243.6
Au3 – C3	261.0	221.3	231.4	230.7	233.6
Au3 – C4	229.2	277.6	231.6	226.7	270.4
Au3 – C5	261.0	261.1	232.6	233.4	233.1
Au3 – C6	236.0	225.6	230.6	225.7	269.0
Au1 – C11	243.4	236.9	233.2	232.0	238.3
Au2 – C12	241.0	232.1	231.5	231.1	232.5
Au3 – C13	241.0	232.1	231.7	231.2	232.5
¹ [Au ₃ Cl ₃]-Tr1	227.4	222.2	219.9	212.2	227.4
¹ [Au ₃ Cl ₃]-Tr2	238.1	214.0	221.3	201.6	234.0
Tilt Angles					
[Au ₃ Cl ₃]-Tr1	9.2	18.8	5.1	4.7	9.4
[Au ₃ Cl ₃]-Tr2	5.5	2.8	4.2	3.1	9.5

¹ These bond lengths correspond to the distance between the geometrical centers of the [Au₃Cl₃] fragment and the Tr ligands

be compared with the total [Au₃Cl₃Tr₂]²⁺ compound, which has also singlet multiplicity. The Au₃ fragment was calculated with charge +3 to preserve the Au(I) oxidation state that was adopted in the total complex. Table 2 shows the charge population of the Au₃⁺³ fragment, the s orbital population for Au2 and Au3 atoms (see Fig. 1) is about 2.8e, while for the Au1 atom it is smaller and equal to 2.3e. Further, the 5d¹⁰ closed shell structure of the gold atoms underwent some changes: The d_{x²-y²} and d_{z²} orbitals present an electron population of 1.7 and 1.3e, respectively, in the Au2 and Au3 atoms. The breaking of the d¹⁰ structure in the gold atoms leads to a d–d interaction that combines with the s orbital mixing in the Au1 atom, and gives as a consequence the bonding observed in the Au₃⁺³ fragment. The latter can also be inferred from the spatial representation of the frontier molecular orbitals, which are depicted in Fig. 2: The HOMO is mainly made of the combination of the s and d_{z²} orbitals of gold. The LUMO is composed of antibonding d_{z²} orbitals located at the Au2 and Au3 atoms, with a smaller contribution of a d_{xz} orbital on the Au1 atom.

The fragment [Au₃Cl₃] was also calculated on singlet state, the orbital population for this fragment also shows a filling of the s orbitals and the 5d¹⁰ electronic structure of the Au atoms is clearly reduced to about 9.6e (see Table 2). This is specifically observed on the d_{x²-y²} orbital of the three gold atoms, where an orbital population of 1.8e for the

Au1 atom and an orbital population of 1.6e for the Au2 and Au3 atoms is observed. This electron distribution also leads to a d–d bonding, where a mixing of s orbitals is involved.

Consequently, the frontier MO's for the [Au₃Cl₃] fragment are essentially the same than those of the Au₃⁺³; the HOMO is composed of s orbitals with a mixing of the d_{z²} orbitals of the Au atoms, while the LUMO also presents an antibonding configuration of the d_{z²} orbitals of the atoms Au2 and Au3 with a combination of the p_x orbitals of the Cl atoms. This indicates that the Au–Au bonds present in the complex come from a d–d interaction where an s–s bonding interaction is also involved.

In the [Au₃Cl₃Tr₂]²⁺ total complex, the s electron population is slightly smaller than that found in the [Au₃Cl₃] fragment (see Table 2); in this case, the d_{x²-y²} electron populations for the three Au atoms is almost 2.0e, but the d_{z²} electron population is about 1.7e. This indicates that the d_{z²} orbitals participate in a bonding interaction in the total complex, which is different to the bonding in the [Au₃Cl₃] fragment.

According to the electron configuration of the Au atoms in the total complex, it is observed that the 5d¹⁰6s⁰ closed shell structure is broken and goes to a 5d^{9.43}6s^{0.55}6p^{0.15}7s^{0.01}6d^{0.06}7p^{0.01}, 5d^{9.52}6s^{0.61}6p^{0.09}7s^{0.01}6d^{0.05}7p^{0.01} and 5d^{9.52}6s^{0.61}6p^{0.09}7s^{0.01}6d^{0.05}7p^{0.01} electronic configurations for the Au1, Au2 and Au3 atoms, respectively. This

Table 2 Charge population according to NBO and Mülliken methods

	NBO population analysis								
	Charge population of Au ₃ ³⁺			Charge population of [Au ₃ Cl ₃]			Charge population of [Au ₃ Cl ₃ Tr ₂] ²⁺		
	Au1	Au2	Au3	Au1	Au2	Au3	Au1	Au2	Au3
S	2.274	2.780	2.781	3.024	2.565	2.577	2.553	2.608	2.608
p _x	2.045	2.022	2.021	2.025	2.019	2.018	2.084	2.035	2.035
p _y	2.012	2.046	2.046	2.020	2.036	2.035	2.044	2.036	2.037
p _z	2.008	2.007	2.007	2.015	2.013	2.012	2.016	2.012	2.012
d _{xy}	1.928	2.048	2.049	1.905	1.964	1.966	1.977	1.961	1.963
d _{xz}	1.991	1.991	1.991	1.974	1.988	1.986	1.956	1.942	1.937
d _{yz}	1.997	1.998	1.997	1.997	1.997	1.997	1.907	1.985	1.983
d _{x²-y²}	1.990	1.688	1.660	1.832	1.645	1.643	1.956	1.950	1.949
d _{z²}	1.997	1.300	1.325	1.988	1.974	1.974	1.687	1.735	1.742
Total orbital d population	9.903	9.025	9.022	9.696	9.568	9.566	9.483	9.573	9.574
Mülliken charge population of [Au ₃ Cl ₃ Tr ₂] ²⁺									
	Au1	Au2	Au3						
6s	0.76	0.75	0.76						
6p	0.65	0.77	0.65						
5d	-0.62	-0.67	-0.62						
5f	0.0008	0.001	0.0008						
Q _{Au}	0.21	0.15	0.21						

shows that the partial filling of the 6s shell is also the responsible for the aurophilic bonding in the central cluster.

Mülliken charges It is known that Mülliken population analysis gives no reliable absolute values; nevertheless, we report the results obtained from this approach at the VWN/TZP level, since the relative trend is in good agreement with the values given by the NBO method which were presented for the MP2 ground state geometry. The Mülliken population for the Au atoms and their corresponding valence orbitals at the VWN/TZP level are presented in Table 2. The valence 6s and 6p shells are populated from 0.65 to 0.77 electrons, while the 5d shell presents a hole of about 0.60 e. The breaking of the closed shell electronic structure of the Au(I) cations is indicative of the presence of aurophilic bonding, where the empty Au6s and Au6p valence orbitals appear partially filled. The latter is in

agreement with the results found with the NBO formalism at the MP2/B1 level.

We also considered another criterion to test the reliability of DFT on the study of aurophilic interactions; the difference between the molecular electron density and the sum of the atomic ground state densities, i.e., $\Delta\rho = \rho_{mol} - \sum \rho_{atom}$. A contour diagram of the density difference on the Au₃ plane is depicted in Fig. 3. The density distribution gives us an insight of the chemical nature on the bonding and non-bonding interactions, $\Delta\rho$ is used to highlight that information in more detail. An electronic density increasing (see Fig. 3) that ranges from +0.0067 to +0.047 e/Å³ is observed in the overlapping region among the Au atoms, indicating that an orbital interference coming from the partial filling of the valence 6s and 6p shells is present, which induces a weak covalent bonding.

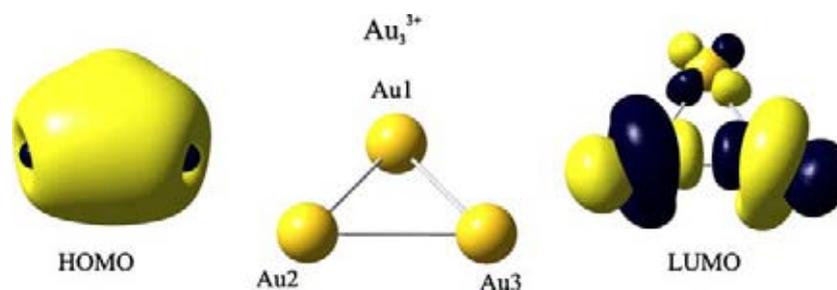


Fig. 2 Spatial representation of the frontier molecular orbitals for the fragment molecule Au₃³⁺

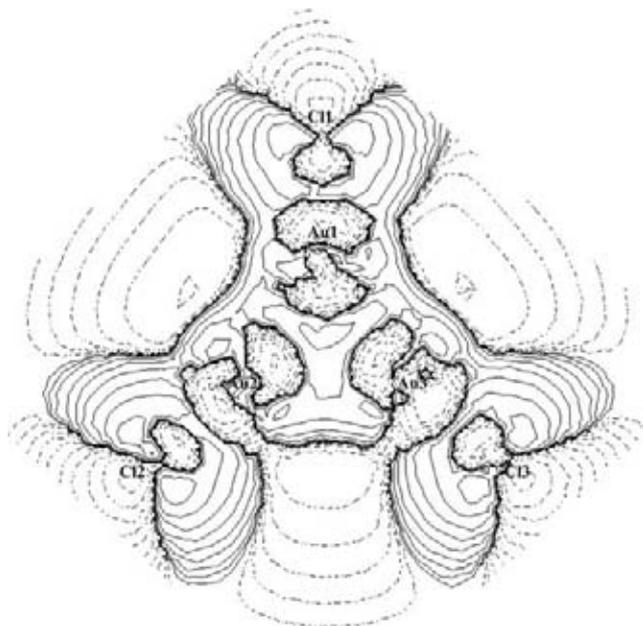


Fig. 3 Contour plot of the electronic difference density ($\Delta\rho$) of compound **1** in the plane of the Au_3Cl_3 monolayer sheet. The solid lines represent regions where the electron density is increased, while the dashed lines represent regions where the density is decreased

Donation and back-donation interactions

A CDA study (charge decomposition analysis) [46] has been carried out on the MP2 optimized geometry. This analysis gives us a picture of the donor-acceptor interactions partitioning into two fragments the complex under study. The method builds the wave function of the complex considering the linear combination of the donor and acceptor fragment orbitals (LCFO). CDA returns the following contributions: Charge donation from the occupied orbitals of the donor to the unoccupied orbitals of the acceptor, back-donation from the occupied orbitals of the acceptor to the unoccupied orbitals of the donor, and the repulsive polarization; which accounts for the charge removed from the overlapping area of the occupied orbitals of the donor and acceptor fragments.

The CDA results show that the amount of charge donation from the Tr ligands to the gold central cluster is small compared to the back-donation from the $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ fragment to the Tr ligands. The HOMO-3, HOMO-5 and HOMO-6 (Molecular Orbitals 99, 97 and 96, respectively) can be considered the most important contributions to the donating character; since those MO's donate 0.679e into the bonding region from the Tr ligands. Summing over all the contributions from the occupied MO's to the donation interaction, a total of -7.38e is obtained, which indicates that no significant donating character is involved in the bonding of complex (1). This assumption can be corroborated from the contour diagrams depicted in Fig. 4 of the HOMO-3, HOMO-5 and HOMO-6, that do not show a

significant charge contribution in the bonding region, since the charge mainly resides on the Cl atoms.

On the other hand, the back-donation is much stronger in complex (1), since according to the CDA results, a total of $+2.62\text{e}$ is transferred into the bonding region from the gold ring. The back donation interaction may be addressed to the highest-energy MO's where the contribution is larger, such as HOMO-9, HOMO-10 and HOMO-11; in these MO's a large charge contribution in the bonding region is present, as seen on Fig. 4. The repulsive polarization term in the CDA analysis can not be neglected: A total value of $+2.447\text{e}$ is returned; this contribution can be interpreted as the amount of charge that remains in the overlapping region of the occupied MO's of the donor-acceptor fragments, giving as a result the slight deformation on the planarity of the Tr ligands, as seen from the lateral view in Fig. 1.

Bonding energy

The bonding among the Tr ligands and the trigold(I) compound was also studied using DFT with the VWN functional. The latter was carried out with an energy decomposition analysis according to the technique developed by Ziegler [47, 48]; the energy is partitioned in three contributions: The Pauli repulsion energy, the electrostatic attraction and the orbital relaxation. To compute the first two terms, the trigold(I) compound and the Tr ligands are taken as two separate fragments, where their MO's remain unchanged, the Pauli repulsion refers to the increment in kinetic energy of uncoupled electrons, resulting from the Pauli principle (E_{Pauli}). The electrostatic attraction is the attractive electrostatic overlap interaction (E_{elec}); when summing over the last two terms, the steric energy term is returned.

Finally, the orbital relaxation is obtained by mixing the occupied and unoccupied MO's of the trigold(I) and Tr ligands fragments; at this step, the charge transfer and the polarization contributions are involved: The former term comes from the electronic population transferred from the occupied orbitals of one fragment to the virtual orbitals of the other fragment; in the latter term, the transference comes from the occupied orbitals of one fragment to its own virtual orbitals. The energy break-down of complex (1) is presented in Table 3. The electrostatic attraction is overcome by the Pauli repulsion giving as a result a repulsive steric energy of $+413\text{ kcal mol}^{-1}$. The whole complex becomes bound when the orbital relaxation is involved, with a contribution of $-587\text{ kcal mol}^{-1}$ coming from orbital mixing. The sum of all terms induces a stabilized total energy that amounts to $-174\text{ kcal mol}^{-1}$.

On the other hand, the HOMO-LUMO gap reported by Murahashi et al. [7] for the $[\text{Pd}_3\text{Cl}_3\text{Tr}_2]^-$ compound amounts to 3.0 eV at the B3LYP/TZVP level of theory; while the gap calculated in this work for complex (1) at the

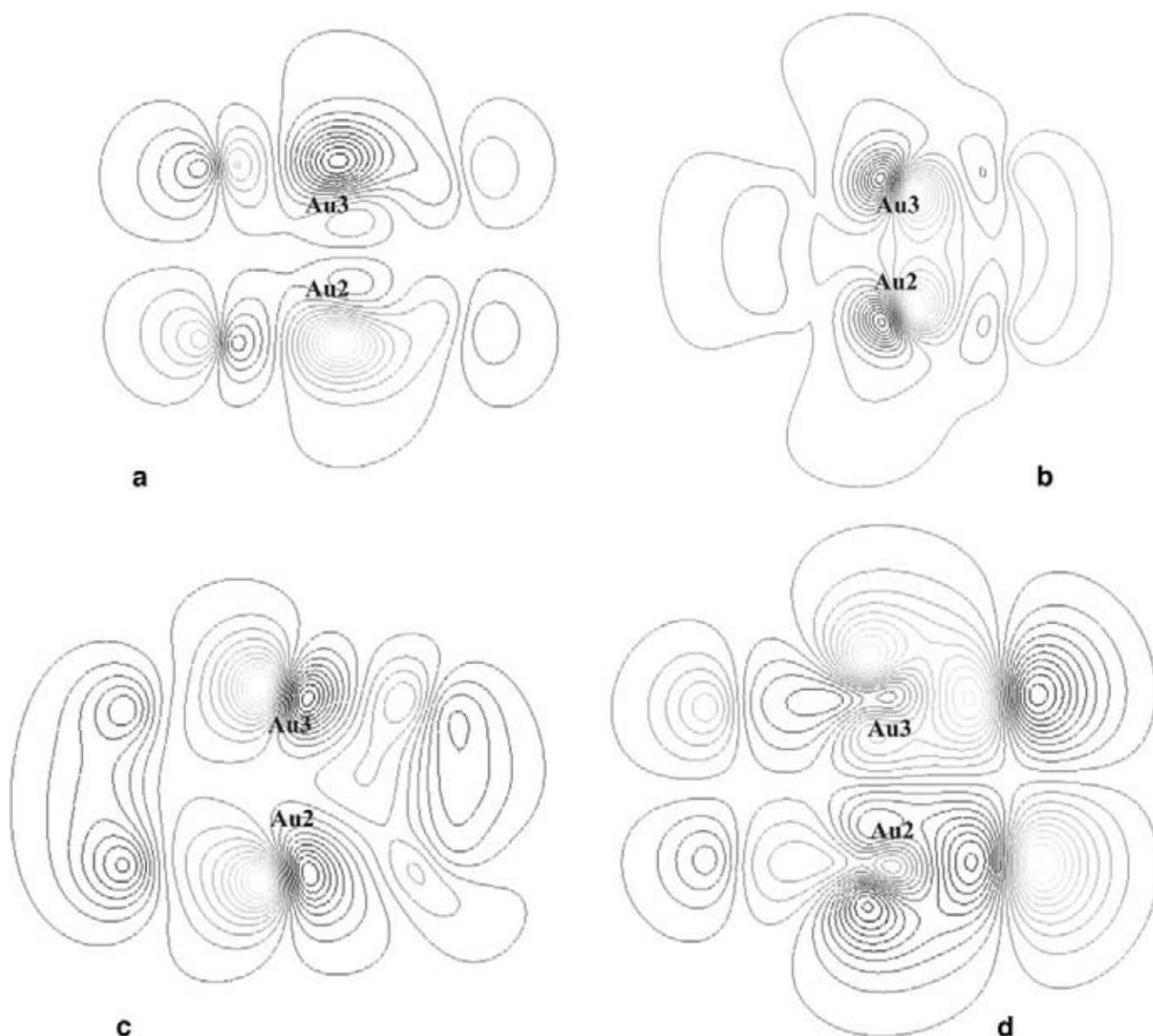


Fig. 4 Contour plots of some orbitals of compound **1** at MP2/B1. The plots lie on the perpendicular direction to the plane of the gold monolayer sheet: (a) HOMO-3; (b) HOMO-5, (c) HOMO-9; (d) HOMO-10

B3LYP/TZVP//MP2/B1 level is 2.5 eV, indicating that it would have a higher reactivity. Considering that the Palladium complex presents catalytic properties, an analogous behavior would be expected from the gold sandwich

compound, since the gap size is comparable to that of the Pd compound.

Aromaticity

Magnetic shieldings were computed to find the nuclear independent chemical shift (NICS) in accordance to the Schleyer's method [38]. NICS calculations were performed at the center of the Tr ligands and at the center of the $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ monolayer sheet considering the MP2/B1 ground state geometry. Those values are reported in Fig. 1; the NICS values at the center of the Tr ligands indicate aromaticity, the NICS value at the center of the $[\text{Au}_3\text{Cl}_3]$ cluster shows a stronger aromatic character. Since the NICS

Table 3 Bond energy decomposition of complex **1** using ZORA at the VWN level

Energy contribution	kcal mol ⁻¹
Pauli repulsion energy(1)	+995.57
Electrostatic attraction	-582.32
Steric energy	+413.25
Orbital relaxation(2)	-587.39
Total bonding energy	-174.14

value at the center of the compound is greater than those at the center of the rings, the stability and aromatic character of the full compound may be expected.

The aromatic behavior of complex (1) was also studied using the harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA) [39], which is one of the main geometric models. It was adopted to quantify the aromatic character of the cycloheptatrienyl ligands. If we consider heterocyclic rings, the definition of HOMA is given by:

$$HOMA = 1 - \frac{1}{n} \alpha \sum (R_{opt,j} - R_{ij})^2$$

where n is the number of all bonds, j represents bond type, α is a normalization factor that takes into account a value of HOMA=0 for the hypothetical Kekulé structure and HOMA=1 if the complex is perfectly aromatic, i.e., a compound with all bonds of j th type equal to the optimal length $R_{opt,j}$, while for benzene the HOMA is 0.988; finally, $R_{i,j}$ is the i th bond distance of j th type. The constants $R_{opt,j}$ and α for the carbon-carbon bond [39] amounts to $R_{opt,j}=1.397 \text{ \AA}$ and $\alpha=257.7 \text{ \AA}^{-1}$; these parameters were employed in the calculation of the aromatic character of the Tr ligands.

The HOMA value for benzene was used as a reference point to be compared with the calculated HOMA values for the Tr fragments. In accordance with HOMA, benzene is 100% aromatic, and a smaller value is indicative of a decreasing on the aromatic character. The HOMA values indicate that the upper and lower Tr ligands have an 82 and an 81%, respectively, of the aromatic character of benzene. These results are in agreement with those found with the NICS values at the center of the cycloheptatrienyl ligands.

On the other hand, NICS calculations were performed at the VWN/TZP computational level at exactly the same locations as those computed by the MP2 computational method (see Fig. 1). The NICS values on the Tr ligands are smaller than that on the trigold(I) sheet, which gives a strong aromatic character to the whole molecule. These results are in good agreement with those found at the MP2/B1 level.

Conclusions

The existence of the sandwich compound with an Au monolayer sheet $[\text{Au}_3\text{Tr}_2\text{Cl}_3]^{2+}$ has been predicted at the ab-initio level of theory and at the scalar relativistic DFT. The bonding between the Tr^+ ligands and the gold monolayer sheet is mainly governed by an electron back-donation interaction coming from the central gold sheet to the Tr^+ ligands with slight contributions originating from electron donation. The Au–Au bond lengths inside the central gold

sheet are in the range of aurophilic interactions; such bonding is ruled by a d–d interaction where the 5 d shell is no longer inert and the closed-shell structure of the Au(I) cations is broken, triggering the partial filling of the 6sp shell, contributing to the rise of the aurophilic bonding. The overall stabilization of complex (1) can be inferred from the strong aurophilic interaction observed in the metal sheet and from the strong aromatic character in the whole molecule.

A chemical difference density of about $+0.047 \text{ e/\AA}^3$ among the interacting gold atoms inside the ring, revealed that the aurophilic interaction contains a weak covalent Au–Au bonding; the latter can also be addressed to the breaking of the closed Au 5d shell and the partial filling of the Au 6sp shell, according to Mülliken orbital populations at the VWN/TZP level. The observed increasing on overlap interference density at the region among the metal centers may be considered as enough to reproduce reasonable electron correlation energies. Consequently, the use of DFT may be considered a reliable choice for the study of the aurophilic attraction, since dispersion is not the only phenomenon involved in the interaction.

Acknowledgements The authors wish to thank the Impulsa Project, PUNTA, PAEP-UNAM, PAPIIT-IN107807 and DGSCA – UNAM for providing computing time. J. Muñiz acknowledges the financial support of the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), under fellowship No. 180250.

References

1. Wilkinson G, Rosenblum M, Whiting MC, Woodward RB (1952) *J Am Chem Soc* 74:2125–2126
2. Beck V, O'Hare D (2004) *J Organomet Chem* 689:3920–3938
3. Kurikawa T, Takeda H, Hirano M, Judai K, Arita T, Nagao S, Nakajima A, Kaya K (1999) *Organometallics* 18:1430–1438
4. Mireles N, Sansores LE, Martínez A, Salcedo R (2003) *Int J Quantum Chem* 94:51–56
5. Mireles N, Salcedo R, Sansores LE, Martínez A (2000) *Int J Quantum Chem* 80:258–263
6. Burdett JK, Canadell E (1985) *Organometallics* 4:805–815
7. Murahashi T, Fujimoto M, Oka M, Hashimoto Y, Uemura T, Tatsumi Y, Nakao Y, Ikeda A, Sakaki S, Kurosawa H (2006) *Science* 313:1104–1107
8. Pyykkö P (1997) *Chem Rev* 97:597–636
9. Sansores LE, Salcedo R, Flores H, Martínez A (2000) *J Mol Struct (Theochem)* 530:125–129
10. Muñiz J, Sansores LE, Martínez A, Salcedo R (2007) *J Mol Struct (Theochem)* 820:141–147
11. Sansores LE, Salcedo R, Martínez A (2004) *J Mol Struct (Theochem)* 677:145–151
12. Schmidbaur H (1995) *Chem Soc Rev* 24:391–400
13. Mingos DMP (1996) *J Chem Soc, Dalton Trans* 5:561–566
14. van Zyl WE, López-de-Luzuriaga JM, Fackler Jr JP (2000) *J Mol Struct* 516:99–106
15. Li J, Pyykkö P (1992) *Chem Phys Lett* 197:586–590
16. Pyykkö P, Li L, Runeberg N (1994) *Chem Phys Lett* 218:133–138
17. Pyykkö P (2002) *Angew Chem Int Ed Engl* 41:3573–3578

18. Schwerdtfeger P (2003) *Angew Chem Int Ed Engl* 42:1892–1895
19. Møller C, Plesset MS (1934) *Phys Rev* 46:618–622
20. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:299–310
21. Andrae D, Haeussermann U, Dolg M, Stoll H, Preuss H (1990) *Theor Chim Acta* 77:123–141
22. Schäfer A, Huber C, Ahlrichs RJ (1994) *Chem Phys* 100:5829
23. Pyykkö P, Runeberg N, Mendizabal F (1997) *Chem Eur J* 3:1451–1457
24. Petersson GA, Al-Laham MA (1991) *J Chem Phys* 94:6081–6090
25. Petersson GA, Bennett A, Tensfeldt TG, Al-Laham MA, Shirley WA, Mantzaris J (1988) *J Chem Phys* 89:2193–2218
26. NBO Version 3.1, Glendening ED, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F
27. Slater JC (1951) *Phys Rev* 81:385–390
28. Gaspar R (1954) *Acta Phys Acad Sci Hung* 3:263–286
29. Schwarz K (1972) *Phys Rev B* 5:2466–2468
30. Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) *Can J Phys* 58:1200–1211
31. Becke AD (1988) *J Chem Phys* 88:2547–2553
32. Perdew JP (1986) *Phys Rev B* 33:8822–8824
33. Te Velde G, Baerends EJ (1992) *J Comput Phys* 99:84–98
34. Te Velde G, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Guerra CF, Van Gisbergen SJA, Snijders JG, Ziegler T (2001) *J Comput Chem* 22:931–967
35. van Lenthe E, Baerends EJ, Snijders JG (1994) *J Chem Phys* 101:9783–9792
36. (a) van Lenthe E (1996) *Int J Quantum Chem* 57:281–293 (b) van Lenthe E, Ehlers AE, Baerends EJ (1999) *J Chem Phys* 110:8943–8953
37. van Lenthe E, Snijders JG, Baerends EJ (1996) *J Chem Phys* 105:6505–6516
38. Schleyer PvR, Maerker C, Dransfeld A, Jiao H, Hommes NJvE (1996) *J Am Chem Soc* 118:6317–6318
39. Krygowski TM (1993) *J Chem Inf Comput Sci* 33:70–78
40. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven Jr T, Kudin KN, Burant JC, Millam M, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels D, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck D, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) *Gaussian 03, Revision D.01*. Gaussian Inc, Wallingford CT
41. Fonseca-Guerra C, Snijders JG, Te Velde G, Baerends EJ (1998) *Theor Chem Acc* 99:391–403
42. ADF2006.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
43. Herschbach DR, Laurie VW (1961) *J Chem Phys* 35:458–464
44. Wiberg KB (1968) *Tetrahedron* 24:1083–1096
45. Wang S-G, Schwarz WHE (2004) *J Am Chem Soc* 126:1266–1276
46. Dapprich S, Frenking G (1995) *J Phys Chem* 99:9352–9362
47. Ziegler T, Rauk A (1977) *Theor Chim Acta* 46:1–10
48. Ziegler T, Rauk A, Baerends EJ (1977) *Theor Chim Acta* 43:261–271