

Rafael de Mattos Piccoli

**Repensando o Conceito de  
Hapticidade Através de  
Interações Químicas: Uma  
Abordagem Computacional**

Florianópolis

2017



Rafael de Mattos Piccoli

**Repensando o Conceito de  
Hapticidade Através de Interações  
Químicas: Uma Abordagem  
Computacional**

Dissertação submetida  
ao Programa de Pós-  
Graduação em Química  
para a obtenção do Grau  
de Mestre.

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - CFM

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto

Caramori

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Piccoli, Rafael de Mattos  
Repensando o Conceito de Hapticidade Através de  
Interações Químicas: Uma Abordagem Computacional /  
Rafael de Mattos Piccoli ; orientador, Prof. Dr.  
Giovanni Finoto Caramori, 2017.  
476 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e  
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,  
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

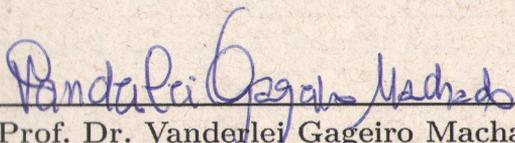
1. Química. 2. Ligações Químicas. 3.  
Organometálicos. 4. Hapticidade. 5. Scan da  
Densidade Eletrônica. I. Finoto Caramori, Prof. Dr.  
Giovanni . II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.  
Título.

Rafael de Mattos Piccoli

# **Repensando o Conceito de Hapticidade Através de Interações Químicas: Uma Abordagem Computacional**

Dissertação submetida  
ao Programa de Pós-  
Graduação em Química  
para a obtenção do Grau  
de Mestre.

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a  
obtenção do Título de "Mestre em Química", e aprovada  
em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação  
em Química. Florianópolis, 28 de junho de 2017:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado  
Coordenador do Programa de  
Pós-Graduação em Química

Banca Examinadora:

Giovanni F. Caramori

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori  
Orientador

Bruno Silveira de Souza

Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza  
UFSC

Bruno Szpoganicz

Prof. Dr. Bruno Szpoganicz  
UFSC

Robson da Silva Oliboni

Prof. Dr. Robson da Silva Oliboni  
UFPEL

Rosely Aparecida Peralta

Profa. Dra. Rosely Aparecida Peralta  
UFSC

Florianópolis  
2017

*Este trabalho é dedicado a minha mãe Eneli, ao meu pai Leonir, ao meu irmão Ricardo, minha irmã Raquel e minha sobrinha Letícia.*



# Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Giovanni Finoto Caramori pelos 7 anos de aprendizado e convívio, e também aos colegas do laboratório GEEM pelo convívio e compartilhamento do conhecimento.

Agradeço ao Departamento de Química da UFSC pela formação no curso de bacharelado em Química e pela excelência da minha formação no curso de Mestrado, assim como a qualidade da estrutura oferecida pelo programa de Pós-Graduação em Química.

Agradeço ao CENAPAD pela estrutura computacional oferecida, aos órgãos de fomento CNPq e CAPES pelas bolsas de mestrado concedidas.



*"Possibly I am a scientist because  
I was curious when I was young."*

(Linus Pauling)

Prêmio Nobel de Química

Prêmio Nobel da Paz



# Resumo

No presente estudo investigou-se a natureza das ligações químicas de Complexos Cíclicos Trinucleares (CTCs) sob a forma de dímeros e sanduíches, onde os compostos do tipo sanduíche correspondem a dímeros contendo um íon ou molécula intercalada entre dois monômeros posicionados face a face. A escolha dos CTCs deste estudo foi baseada na natureza dos íons ( $Au^+$  e  $Hg^+$ , que apresentam pronunciados efeitos relativísticos) e o *bulk* dos ligantes que formam o anel de nove membros, e também nos íons metálicos ( $Ag^+$  e  $Tl^+$ ) e pequenas moléculas aromáticas ( $C_6F_6$ ) intercalados para formar a estrutura do sanduíche. Estas características são responsáveis por fenômenos de luminescência e fosforescência, os quais estão associados à natureza das ligações químicas e ao grau de hapticidade. Observou-se que os CTCs coordenam estruturas pequenas, como íons e pequenas moléculas aromáticas, conforme a acidez ou a basicidade. Onde as interações vão além das interações metalofílicas reportadas na literatura e se estendem aos demais átomos, carbono e nitrogênio, que formam o anel de nove membros, e são descritas conforme o caráter eletrostático e covalente, levando em conta os efeitos de retrodoação, deslocalização, repulsão e dis-

persão eletrônica; os quais são importantes descritores para se definir as ligações químicas e se repensar o conceito de hapticidade, uma vez que a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) não reconhece descritores de ligações químicas para definir o grau de hapticidade. Como resultado, pode-se definir que os compostos do tipo sanduíche intercalados com os íons  $Ag^+$  e  $Tl^+$  são do tipo  $\sigma$ -bonded, e quando intercalados com hexafluorbenzeno são do tipo  $\pi$ -bonded. Propõe-se que a ordem de hapticidade e a natureza destas ligações, questionando-se também o que é necessário para se definir quando há uma ligação formal ou apenas uma interação. Neste sentido, concluiu-se que o caráter covalente e a magnitude energética das ligações são os principais descritores para diferenciar uma ligação de uma interação, e que a natureza dos ligantes e dos íons levam a distintas conformações estruturais e conseqüentemente diferentes graus de hapticidade.

**Palavras-chave:** Ligação Química. Organometálicos. Compostos Sanduíche. Hapticidade. Materiais. DFT. Efeitos Relativísticos. Complexos Trinucleares. NBO. EDA-NOCV. Análises topológicas.

# Abstract

The present study investigated the nature of chemical bonds of Cyclic Trinuclear Complexes in the form of dimers and sandwiches, where the sandwich-like compounds correspond to dimers containing an ion or molecule interspersed between two monomers positioned face-to-face, taking into account the nature of these structures in forming a nine membered heterocycle ring containing the Ag and Tl metals; and Au and Hg, which possess pronounced relativistic effects, responsible for the luminescence and phosphorescence phenomena, which are associated with the nature of the chemical bonds and the degree of hapticity. It was observed that CTCs are selective to coordinate small structures, such as ions and small aromatic molecules, depending on acidity or basicity; at where it was observed that the interactions go beyond the metallophilic interactions reported in the literature, and extend to the other atoms, carbon and nitrogen, which form the nine membered ring, and are described according to the electrostatic and covalent character, taking into account the effects of back-bonding, delocalization, repulsion and electronic dispersion; to define and rethink the concept of hapticity, since IUPAC does not recognizes chemical

bond descriptors to determine the degree of hapticity. As a result it can be defined that the sandwich-like compounds intercalated with the  $Ag^+$  e  $Tl^+$  ions are of the  $\sigma - bonded$  type, and when intercalated with hexafluorobenzene are of the type  $\pi - bonded$ ; proposing the order of hapticity and the nature of these chemical bonds, questioning what is needed to define when there is a formal chemical bond or an interaction. In this sense, it was concluded that the covalent character and the energetic magnitude of the chemical bonds are the main factors to differentiate a bond from an interaction.

**Keywords:** Chemical Bond. Organometallics. Sanduiched Compounds. Hapticity. Materials. DFT. Relativistic Effects. Trinuclear Complexes. NBO. EDA-NOCV. Topological Analysis.

# Lista de ilustrações

- Figura 1 – Modelo dos primeiros compostos do tipo sanduiche:  $Fe(\eta^5 - C_5H_5)_2$  (à esquerda) com hapticidade  $\eta^5$  e interações do tipo  $\pi$ , e  $Cr(\eta^6 - C_6H_6)_2$  (à direita) com hapticidade  $\eta^6$  e interações do tipo  $\delta$ .<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> . . . . . 82
- Figura 2 – Exemplo da estrutura de um CTC,  $[Ag_3(\mu - 3, 5 - (CF_3)_2 - pirazolato)_3]$ , onde observa-se um anel de nove membros formado por três ligantes ( $L$ ) exobidentados do tipo  $[\mu - 3, 5 - (CF_3)_2 - pirazolato]^-$  intercalados sob a forma de ponte com três íons  $Ag^+$ . . . . . 84
- Figura 3 – Estrutura do composto **d1**,  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil))_3)_2]$ , determinada por cristalografia de Raios-X, dimerizado (**d1-perfil**) e respectivo monômero (**d1-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>6, 7</sup> . . . . . 90

Figura 4 – Estrutura do composto  $[Ag_2(\mu-3, 5-(\textit{fenil})_2-pz)_2Au(\mu-C(\textit{EtO}) = N(\textit{p-toluil}))]_2$  determinada por difração de pó, dimerizado (**d2-perfil**) e respectivo monômero (**d2-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>8</sup> . . . . . 92

Figura 5 – Estrutura do composto  $[Ag(\mu-3, 5-(\textit{fenil})_2-pz)Au_2(\mu-C(\textit{EtO}) = N(\textit{p-toluil}))]_2$  determinada por difração de pó, dimerizado (**d3-perfil**) e respectivo monômero (**d3-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>8</sup> . . . . . 93

Figura 6 – Estruturas estrelada e eclipsada do dímero  $[Ag_3(\mu-3, 5-(CF_3)_2-pirazolato)_3]_2$ , **d4**, encontradas em uma mesma amostra (cristal) através da replicação da cela unitária, e determinada por cristalografia de raios-X.<sup>9</sup> . . . . . 95

Figura 7 – Estrutura do composto  $[Au_3(\mu-(C(EtO) = N(p-toluil))_3)_2-C_6F_6$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduiche com  $C_6F_6$  intercalado (**s1-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com  $C_6F_6$  (**s1-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>7</sup> . . . . . 97

Figura 8 – Estrutura do composto  $[Au_3(\mu-(C(EtO) = N(p-toluil))_3)_2Ag(I)$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduiche com o íon  $Ag^+$  intercalado (**s2-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Ag^+$  (**s2-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>10</sup> 99

Figura 9 – Estrutura do composto  $[Au_3(\mu-(C(EtO) = N(p-toluil))_3)_2Tl(I)$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduiche com o íon  $Tl^+$  intercalado (**s3-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Tl^+$  (**s3-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>10</sup> . . . . . 100

Figura 10 – Estrutura do composto  $[Au_3((\mu-3-(f\acute{e}nil)imidazolil))_3]_2Ag(I)$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduiche com o íon  $Ag^+$  intercalado (**s4-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Ag^+$  (**s4-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>10</sup> 103

Figura 11 – Estrutura do composto  $[Au_3((\mu-3-(f\acute{e}nil)imidazolil))_3]_2Tl(I)$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduiche com o íon  $Tl^+$  intercalado (**s5-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Tl^+$  (**s5-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>10</sup> 104

Figura 12 – Estrutura do composto  $[Hg_3(\mu-9,12-(Me)_2-C_2B_{10}H_8)_3]Cl^-$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduiche com o íon  $Cl^-$  intercalado (**s6-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Cl^-$  (**s6-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>11</sup> 106

Figura 13 – Estrutura do composto  $[Hg_3(\mu-9, 12-(Me)_2-C_2B_{10}H_8)_3]Br^-$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduiche com o íon  $Br^-$  intercalado (**s7-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Br^-$  (**s7-frontal**), onde os hidrogênios omitidos por clareza.<sup>11</sup> . . . . 107

Figura 14 – Estrutura do composto  $[Hg_3(\mu-9, 12-(Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]I^-$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduiche com o íon  $I^-$  intercalado (**s8-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $I^-$  (**s8-frontal**), hidrogênios omitidos por clareza.<sup>11</sup> . . . . . 108

Figura 15 – Notações  $\eta$  e  $\kappa$  para os compostos **(1)**  $(\eta^5-ciclopentadienil)(vinil)$ , **(2)**  $(\eta^5 - ciclopentadienil)(\eta^2 - eteno)$ , **(3)**  $(ciclopenta - 2, 4 - dien - 1 - il - \kappa C^1)(vinil)$  e **(4)**  $(ciclopenta - 2, 4 - dien - 1 - il - \kappa C^1)(\eta^2 - eteno)$ .117

Figura 16 – Notação  $\eta$  e nomenclatura para os modelos de compostos do tipo sanduiche: *bis*( $\eta^6$ –*benzeno*)*cromo*, à esquerda, e ( $\eta^7$ –*cicloheptatrienil*)( $\eta^5$ –*ciclopentadienil*)*nióbio*, à direita. . . 118

Figura 17 – Notação  $\eta$  para os modelos de compostos do tipo sanduiche: *dicarbonil*[(1–3– $\eta$ )–*ciclohepta*–2,4,6–*trien*–1–*il*]( $\eta^5$ –*ciclopentadienil*)*molibdenio*, à esquerda, e [(1,2,5,6– $\eta$ )–*ciclooctatetraeno*]( $\eta^5$ –*ciclopentadienil*)*cobalto*, à direita. . . 119

Figura 18 – Notações  $\eta$  e  $\kappa$  para os modelos de compostos **(1)** ( $\eta^4$ –*buta*–1,3–*dien*–1–*il*)*carbonil*( $\eta^5$ –*ciclopentadienil*)*cromo*, **(2)** [1–3– $\eta^3$ ]–*but*–2–*en*–1–*il*–4–*ilideno*)*carbonil*( $\eta^5$ –*ciclopentadienil*)*cromo* e **(3)** *dicarbonil*( $\eta^5$ –*ciclopentadienil*)(*ciclopenta*–2,4–*dien*–*il*– $\kappa C^1$ )*ferro*, onde neste último composto  $\eta^1$  é substituído pela notação  $\kappa C^1$ . . . . . 120

Figura 19 – Notação  $\eta$  para compostos com ligantes inorgânicos: *tricarbonil*( $\eta^6$  – *hexametilborazina*)*romo*, à esquerda, e (*pentametil*– $\eta^5$ –*ciclopentadienil*)( $\eta^5$ –*pentafofolil*)*ferro*, à direita. . . . 121

Figura 20 – Notação  $\eta$  para compostos com interações *side-on* do dihidrogênio ( $H - H$ ) e agósticas ( $C - H$ ): *pentacarbonil*( $\eta^2$ –*dihidrogênio*)*tungstênio*, à esquerda, e [(1–3– $\eta$ –*but*–2–*en*–1–*il*– $\eta^2$ – $C^4$ ,  $H^4$ )( $\eta^5$ –*ciclopentadienil*)*ferro*, à direita. . . . . 122

Figura 21 – Variação da hapticidade pelo processo *Ring Slippage*; os pontos indicam que para cada posição (ponto) que o metal se projeta sobre o anel ha um valor provável de hapticidade. que para o caso de dímeros de CTC, esta projeção (ponto) corresponde ao centro do anel de nove membros. . . 124

Figura 22 – Variação da hapticidade pelo processo *Ring Folding* leva a diferentes estados de spin, calculado com o funcional BP86, via DFT.<sup>12</sup> . . . . . 125

Figura 23 – Ilustração do efeito da contração relativística dos elétrons 6s de valência, a exemplo dos metais Au e Hg, pelo efeito de acoplamento vetorial entre orbitais s externos e orbitais s internos (*Core-orthogonalization effect*).<sup>13</sup> 156

Figura 24 – Ordem hierárquica das relações matemáticas que descrevem o método NBO. . . . . 160

Figura 25 – Interação entre orbitais naturais, doador  $\varepsilon_i$  e aceitador de elétrons  $\varepsilon_{j^*}$ , e respectiva variação da energia de interação de segunda ordem  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ .<sup>14</sup> 165

Figura 26 – MEP do composto  $[Au_3(\mu\text{-pirazolato})_3]$  otimizado com o nível de teoria BP86-D3BJ/Def2-TZVP, onde as regiões em vermelho correspondem a um potencial negativo e as regiões em azul a um potencial positivo sobre a superfície de van der Waals. . . . . 176

Figura 27 – Comprimentos de ligação, em Å, selecionados dos compostos **d1**,<sup>6, 7</sup> **d2**,<sup>8</sup> e **d3**,<sup>8</sup> determinados experimentalmente (valores entre parênteses) por técnicas de cristalografia de raios-X e de difração de pó, e otimizados via cálculos DFT/BP86 (valores fora dos parênteses). Os ligantes foram omitidos por motivo de clareza. . . . 191

Figura 28 – Comprimentos de ligação (em Å) selecionados dos compostos **s1**<sup>7</sup> e **s2**,<sup>10</sup> determinados experimentalmente (valores entre parênteses) por técnicas de cristalografia de raios-X e de difração de pó, e otimizados via cálculos DFT/BP86 (valores fora dos parênteses). Os ligantes foram omitidos por motivo de clareza. . . . . 192

|  |     |
|--|-----|
| Figura 29 – Comprimentos de ligação (em Å) selecionados dos compostos <b>s3</b> , <sup>10</sup> <b>s4</b> <sup>10</sup> e <b>s5</b> <sup>10</sup> determinados experimentalmente (valores entre parênteses) por técnicas de cristalografia de raios-X e de difração de pó, e otimizados via cálculos DFT/BP86 (valores fora dos parênteses). Os ligantes foram omitidos por motivo de clareza. . . . | 193 |
| Figura 30 – NBOs do composto <b>s4</b> , referente às interações laterais. . . . .   | 200 |
| Figura 31 – NBOs do composto <b>s5</b> , referente as interações laterais. . . . .   | 201 |
| Figura 32 – Comprimentos de ligação, em Å, selecionados dos compostos <b>s6</b> <sup>11</sup> e <b>s7</b> <sup>11</sup> determinados experimentalmente (valores entre parênteses) por técnicas de cristalografia de raios-X e otimizados via cálculos DFT/BP86 (valores fora dos parênteses). . . . .  | 205 |
| Figura 33 – Distância entre os centros dos dois anéis em dímeros, em Å, para os compostos <b>d1</b> , <b>d2</b> e <b>d3</b> ; os valores entre parênteses foram medidos experimentalmente. . . . .   | 208 |

- Figura 34 – Distância entre o centro dos anéis e os íons, em Å, para os compostos do tipo sanduíche: **s1**, **s2**, **s4** e **s5**; os valores entre parênteses se referem as estruturas determinadas experimentalmente. . . . . 209
- Figura 35 – Diferença de energia entre as estruturas estrelada e eclipsada do dímero  $[Ag_3(\mu-3,5-(CF_3)_2\text{-pirazolato})_3]_2$  obtidas experimentalmente via cristalografia de raios-x.<sup>9</sup> As energias destas estruturas foram obtidas via cálculos DFT (SARC-SVP / BP86-D3BJ / ZORA). . . . . 212
- Figura 36 – Orbitais Moleculares (MOs), HOMO e LUMO, dos compostos do tipo dímeros: **d1** (**36a**-HOMO, **36b**-LUMO e **36c**-LUMO+1), **d2** (**36d**-HOMO, **36e**-LUMO e **36f**-LUMO+1) e **d3** (**36g**-HOMO, **36h**-LUMO e **36i**-LUMO+1), energias em eV. . . . . 215
- Figura 37 – Orbitais Moleculares do composto do tipo sanduíche: **s1** (**37a**, **37b** e **37c**). Valores do GAP são apresentados entre parênteses e energias em eV. . . 219

|   |     |
|---|-----|
| Figura 38 – Energia dos Orbitais Moleculares. . .   | 221 |
| Figura 39 – Energia dos Orbitais Moleculares. . .   | 221 |
| Figura 40 – Orbitais Moleculares dos compostos do tipo sanduiche: <b>s2</b> ( <b>40a</b> , <b>40b</b> e <b>40c</b> ); e <b>s3</b> ( <b>40d</b> , <b>40e</b> , <b>40f</b> e <b>40g</b> ). Valores do GAP são apresentados entre parênteses e energias em eV. . .             | 223 |
| Figura 41 – Orbitais Moleculares dos compostos do tipo sanduiche: <b>s4</b> ( <b>41a</b> , <b>41b</b> e <b>41c</b> ); e <b>s5</b> ( <b>41d</b> , <b>41e</b> , <b>41f</b> e <b>41g</b> ). Valores do GAP são apresentados entre parênteses e energias em eV. . .             | 224 |
| Figura 42 – Orbitais Moleculares dos compostos do tipo sanduiche: <b>s6</b> ( <b>42a</b> , <b>42b</b> , <b>42c</b> e <b>42d</b> ) e <b>s7</b> ( <b>42e</b> , <b>42f</b> , <b>42g</b> e <b>42h</b> ). Valores do GAP são apresentados entre parênteses e energias em eV. . . | 226 |
| Figura 43 – NBOs do composto <b>d1</b> , interações do Au1 com Anel 2, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$<br>. . . . .   | 229 |
| Figura 44 – NBOs do composto <b>d1</b> , interações do Au6 com Anel 2, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$<br>. . . . .   | 232 |
| Figura 45 – NBOs do composto <b>d1</b> , interações do Au8 com Anel 2, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .  | 233 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 46 – NBOs do composto <b>d2</b> , interações do Au1 com Anel 2, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .  | 235 |
| Figura 47 – NBOs do composto <b>d2</b> , interações do Ag3 com Anel 2, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .  | 238 |
| Figura 48 – NBOs do composto <b>d2</b> , interações do Ag4 com Anel 2, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .  | 240 |
| Figura 49 – NBOs do composto <b>d3</b> , interações do Au1 com Anel 2, do tipo metal-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .                     | 242 |
| Figura 50 – NBOs do composto <b>d3</b> , interações do Au1 com Anel 2 do tipo metal-carbono e nitrogênio-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ . | 243 |
| Figura 51 – NBOs do composto <b>d3</b> , interações do Au2 com Anel 2, do tipo metal-metal e metal-carbono, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .     | 245 |
| Figura 52 – NBOs do composto <b>d3</b> , interações do Ag3 com Anel 2 do tipo metal-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .                      | 246 |
| Figura 53 – NBOs do composto <b>d3</b> , interações do Ag3 com Anel 2, do tipo nitrogênio-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .                | 247 |
| Figura 54 – NBOs do composto <b>s1</b> , Anel 1 - $C_6F_6$ , $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ em $kcal.mol^{-1}$ .  | 249 |

- Figura 55 – NBOs do composto **s1**, Anel 2 -  $C_6F_6$ ,  
 $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 250
- Figura 56 – NBOs do composto **s2**, interações  
 íon  $Ag^+$  - Anel 1 do tipo metal-metal,  
 $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 252
- Figura 57 – NBOs do composto **s2**, interações  
 íon  $Ag^+$  - Anel 1 do tipo metal-(metal-  
 carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . 253
- Figura 58 – NBOs do composto **s2**, interações  
 íon  $Ag^+$  - Anel 1 do tipo nitrogênio-  
 metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 254
- Figura 59 – NBOs do composto **s2**, interações  
 íon  $Ag^+$  - Anel 2 do tipo metal-metal,  
 $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 256
- Figura 60 – NBOs do composto **s2**, interações  
 íon  $Ag^+$  - Anel 2 do tipo metal-(metal-  
 carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . 258
- Figura 61 – NBOs do composto **s2**, interações do  
 íon  $Ag^+$  com Anel 2 do tipo nitrogênio-  
 metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 259
- Figura 62 – NBOs do composto **s3**, interações  
 íon  $Tl^+$  - Anel 1 do tipo metal-metal,  
 $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 261

- Figura 63 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 1 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 262
- Figura 64 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 1 do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 263
- Figura 65 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 265
- Figura 66 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 266
- Figura 67 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 268
- Figura 68 – NBOs do composto **s4**, interações do íon  $Ag^+$  com Anel 1 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 270
- Figura 69 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $Ag^+$  - Anel 1 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 271
- Figura 70 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $Ag^+$  - Anel 1 do tipo (nitrogênio-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 272

- Figura 71 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $Ag^+$  - Anel 2 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 274
- Figura 72 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $Ag^+$  - Anel 2 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . 276
- Figura 73 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $Ag^+$  - Anel 2 do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 277
- Figura 74 – NBOs do composto **s5**, interações do íon  $Tl^+$  com Anel 1 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 279
- Figura 75 – NBOs do composto **s5**, interações do íon  $Tl^+$  com Anel 1 do tipo (metal-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . 280
- Figura 76 – NBOs do composto **s5**, interações do íon  $Tl^+$  com Anel 1 do tipo (nitrogênio-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . 281
- Figura 77 – NBOs do composto **s5**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . . . . . 283
- Figura 78 – NBOs do composto **s5**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo (metal-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ . 285

|  |     |
|--|-----|
| Figura 79 – NBOs do composto <b>s5</b> , interações íon $Tl^+$ - Anel 2 do tipo nitrogênio-metal e (nitrogênio-carbono)-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ em $kcal.mol^{-1}$ . . . . .  | 286 |
| Figura 80 – NBOs do composto <b>s6</b> , interações íon $Cl^-$ - Anel 1 do tipo ânion-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ em $kcal.mol^{-1}$ . . . . .  | 288 |
| Figura 81 – NBOs do composto <b>s6</b> , interações do íon $Cl^-$ com Anel 2 do tipo ânion-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ em $kcal.mol^{-1}$ . . . . .   | 289 |
| Figura 82 – NBOs do composto <b>s7</b> , interações íon $Br^-$ - Anel 1 do tipo ânion-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ em $kcal.mol^{-1}$ . . . . .  | 291 |
| Figura 83 – NBOs do composto <b>s7</b> , interações íon $Br^-$ - Anel 2 do tipo ânion-metal, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$ em $kcal.mol^{-1}$ . . . . .  | 292 |
| Figura 84 – MEP dos compostos <b>d1 (84a)</b> , <b>s1 (84b)</b> , <b>s2 (84c)</b> , <b>s3 (84d)</b> , <b>s7</b> na visão de perfil ( <b>84e</b> ) e <b>s7</b> na visão frontal ( <b>84f</b> ), hidrogênios omitidos por clareza. . . . . | 297 |

Figura 85 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s1**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais com distâncias equivalentes (**P1-P5**), e distância total entre o  $C_6F_6$  e o Anel 2 de 3,067 Å. . . . . 304

Figura 86 – Variação da densidade eletrônica da estrutura do composto **s1**, **determinada por cristalografia de raios X**. Cinco cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1-P5**, e distância total entre o  $C_6F_6$  e o Anel 2 de 3,789 Å. . . . . 307

Figura 87 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s2**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Quatro cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1 - P4**, e distância total ( $Ag^+$  - Anel 1) de 1,899 Å. . . . . 310

Figura 88 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s3**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Quatro cortes transversais equidistâtes conforme os planos **P1 - P4**, e distância total (íon  $Tl^+$  - Anel 1) de 2,241 Å. . . . . 314

Figura 89 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s4**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Quatro cortes transversais equidistâtes conforme os planos **P1 -P4**, e distância total (íon  $Ag^+$  - Anel 1) de 1,837 Å. . . . . 317

Figura 90 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s5**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais equidistâtes conforme os planos **P1 - P5**, e distância total (íon  $Tl^+$  - Anel 2) de 2,221 Å. . . . . 319

- Figura 91 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s6**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais equidistâtes conforme os planos **P1 - P5**, e distância total (íon  $Cl^-$  - Anel 2) de 2,220 Å. . . . . 322
- Figura 92 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s7**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais equidistâtes conforme os planos **P1 - P5**, e distância total (íon  $Br^-$  - Anel 2) de 2,253 Å. . . . . 325
- Figura 93 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura determinada por cristalografia de raios-X** do composto **s8**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais equidistâtes conforme os planos **P1 - P5**, e distância total (íon  $I^-$  - Anel 2) de 2,451 Å. . . . . 327
- Figura 94 – Modelo de fragmentação de dímeros (94a) e sanduíches (94b) de CTCs, conforme o método EDA-NOCV. . . 332

|  |     |
|--|-----|
| Figura 95 – Hapticidade proposta para os com-<br>postos <b>d1</b> (95a), <b>d2</b> (95b) e <b>d3</b> (95c).  | 350 |
| Figura 96 – Hapticidade "η" proposta para os<br>compostos do tipo sanduíche <b>s1</b> , <b>s2</b> ,<br><b>s3</b> , <b>s4</b> e <b>s5</b> . . . . . | 353 |
| Figura 97 – Hapticidade "κ" proposta para os<br>compostos do tipo sanduíche <b>s6</b> e <b>s7</b> .  | 360 |



# Lista de tabelas

- Tabela 1 – Resultados obtidos pelo método EDA-NOCV ( $kcal\ mol^{-1}$ ), interação entre os **Fragmentos 1 e 2**, conforme as Figuras 94a e 94b. O termo  $\Delta E^{elstat}$  correspondem ao caráter eletrostático e o termo  $\Delta E^{orb}$  corresponde ao caráter covalente da interações. . . . 336
- Tabela 2 – Energia dos Orbitais Moleculares em eV, calculados via DFT. . . . . 386
- Tabela 3 – NBOs do composto d1,  $[Au_3(\mu - (C(=O)O) = N(p - toluid))_3]_2$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em ( $kcal.mol^{-1}$ ),  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em ( $a.u.$ ) e  $F_{(i,j)}$  em ( $a.u.$ ), conforme a notação do orbital (*ocup.*) $\overset{\%}{ATOMO}_{h\u00edbr.}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 388

Tabela 4 – NBOs do composto d2,  $[Ag_2(\mu - 3, 5-(fenil)_2-pz)_2Au(\mu-C(EtO) = N(p-toluil))]_2$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital (*ocup.*) $\hat{A}TOMO_{hibr.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 392

Tabela 5 – NBOs do composto d3,  $[Ag(\mu-3, 5-(fenil)_2 - pz)Au_2(\mu - C(EtO) = N(p-toluil))_2]_2$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital (*ocup.*) $\hat{A}TOMO_{hibr.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 397

Tabela 6 – NBOs do composto s1,  $[Au_3(\mu - (C(EO) = N(p - tolul))_3)_2 - C_6F_6, \Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital  $(ocup.)\text{ÁTOMO}_{híbr.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 402

Tabela 7 – NBOs do composto s2,  $[Au_3(\mu - (C(EO) = N(p - tolul))_3)_2 Ag(I), \Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital  $(ocup.)\text{ÁTOMO}_{híbr.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 405

Tabela 8 – NBOs do composto s3,  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluid))_3)_2]_2 Tl(I)$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital  $(ocup.)\acute{A}TOMO_{hibr.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 410

Tabela 9 – NBOs do composto s4,  $[Au_3((\mu - 3 - (fenil)imidazolil))_3)_2]_2 Ag(I)$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital  $(ocup.)\acute{A}TOMO_{hibr.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 415

Tabela 10 – NBOs do composto s5,  $[Au_3((\mu-3-(\text{fenil})\text{imidazolil}))_3]_2Tl(I)$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital  $(ocup.)\acute{A}TOMO_{h\acute{i}br.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 420

Tabela 11 – NBOs do composto s6,  $[Hg_3(\mu-9,12-(Me)_2-C_2B_{10}H_8)_3]Cl^-$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital  $(ocup.)\acute{A}TOMO_{h\acute{i}br.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 425

Tabela 12 – NBOs do composto **s7**,  $[Hg_3(\mu - 9, 12-(Me)_2-C_2B_{10}H_8)_3]Br^-$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em ( $kcal.mol^{-1}$ ),  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em ( $a.u.$ ) e  $F_{(i,j)}$  em ( $a.u.$ ), conforme a notação do orbital (*ocup.*) $\overset{\%}{\underset{hibr.}{\text{ÁTOMO}}}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA. . . . . 428

Tabela 13 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **d1**,  $[Au_3(\mu - C(EtO) = N(p - toluil))_3]_2$ . . . . . 432

Tabela 14 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **d2**,  $[Ag_2(\mu - 3, 5-(fenil)_2-pz)_2Au(\mu - C(EtO) = N(p - toluil))]_2$ . . . . . 435

Tabela 15 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **d3**,  $[Ag(\mu - 3, 5-(fenil)_2-pz)Au_2(\mu - C(EtO) = N(p - toluil))]_2$ . . . . . 439

Tabela 16 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **s1**,  $[Au_3(\mu - C(EtO) = N(p - toluil))_3]_2 - C_6F_6$ . 443

- Tabela 17 – Comprimentos e ordens de ligação  
(Wiberg) do composto **s2**,  $[Au_3(\mu - C(EO) = N(p - toluil))_3]_2Ag(I)$ . . . 447
- Tabela 18 – Comprimentos e ordens de ligação  
(Wiberg) do composto **s3**,  $[Au_3(\mu - C(EO) = N(p - toluil))_3]_2Tl(I)$ . . . 452
- Tabela 19 – Comprimentos e ordens de ligação  
(Wiberg) do composto **s4**,  $[Au_3((\mu - 3 - (fenil)imidazolil))_3]_2Ag(I)$ . . . . 457
- Tabela 20 – Comprimentos e ordens de ligação  
(Wiberg) do composto **s5**,  $[Au_3((\mu - 3 - (fenil)imidazolil))_3]_2Tl(I)$ . . . . 462
- Tabela 21 – Comprimentos e ordens de ligação  
(Wiberg) do composto **s6**,  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]Cl^-$ . . . . 467
- Tabela 22 – Comprimentos e ordens de ligação  
(Wiberg) do composto **s7**,  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]Br^-$ . . . 472



# Lista de abreviaturas e siglas

|      |  |
|------|--|
| AIM  | Átomos em Moléculas, do inglês Atoms in Molecules  |
| AOs  | Orbitais Atômicos, do inglês Atomic Orbitals   |
| BAB  | Sequência de Moléculas A e B, na Ordem $B - A - B$   |
| BLYP | Funcional de Troca Becke 88 e Correlação Lee-Yang-Parr, do inglês Becke 88 Exchange and Lee-Yang-Parr Correlation Functional |
| BO   | Ordem de Ligação, do inglês Bond Order   |
| BP86 | Funcional DFT de Troca de Becke e Correlação de Perdew, do inglês Becke Exchange and Perdew Correlation Functional           |
| CTCs | Complexos Cíclicos Trinucleares, do inglês Cyclic Trinuclear Complexes   |

|      |  |
|------|--|
| DKH2 | Hamiltoniano de Segunda Ordem Douglas-Kroll-Hess, do inglês Second Order Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian  |
| DNA  | Ácido Desoxirribonucleico, do inglês Deoxyribonucleic acid   |
| D3BJ | Correção de Dispersão de Grimme e Funções de Amortecimento de Beck-Johson, do inglês Grimme Dispersion Correction with Becke-Johnson Damping Functions |
| DFT  | Teoria do Funcional da Densidade, do inglês Density Functional Theory  |
| DZVP | Duplo-Zeta de Valência com Polarização, do inglês Double Zeta Valence plus Polarization  |
| ECP  | Potencial Efetivo de Carço, do inglês Effective Core Potential   |
| EDA  | Análise de Decomposição da Energia, do inglês Energy Decomposition Analysis  |

|       |  |
|-------|--|
| ELF   | Função de Localização dos Elétons, do inglês Electron Localization Function                        |
| EPR   | Ressonância Paramagnética de Elétons, do inglês Electron Paramagnetic Resonance                    |
| ER    | Interações Repulsivas, do inglês Repulsive Interactions  |
| ES    | Interações Eletrostáticas, do inglês Electrostatic Interactions                                    |
| ETS   | Estado de Transição Estendida, do inglês Extended Transition State                                 |
| GGA   | Aproximação Generalizada do Gradiente, do inglês Generalized Gradient Approximation                |
| GTO   | Orbitais do Tipo Gaussianas, do inglês Gaussian Type Orbitals                                      |
| H-GGA | Aproximação do Gradiente Híbrido Generalizado, do inglês Hybrid Generalized Gradient Approximation |

|         |   |
|---------|---|
| HOMO    | Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital                |
| IV      | Infravermelho, do inglês Infrared   |
| IUPAC   | União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry |
| KS      | Método Kohn-Sham, do inglês Kohn-Sham Method  |
| LDA     | Aproximação da Densidade Local, do inglês Local Density Approximation                                       |
| LMCT    | Transferência de Carga Ligante-Metal, do inglês Ligand-to-Metal Charge Transfer                             |
| LMMCT   | Transferência de Carga Ligante-Metal-Metal, do inglês Ligand-to-Metal-Metal Charge Transfer                 |
| LMO-EDA | Análise de Decomposição da Energia Através de Orbitais Moleculares Localizados, do inglês Localized Mole-   |

cular Orbital Energy Decomposition Analysis

|                  |   |
|------------------|---|
| LUMO             | Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| MEP              | Mapa do Potencial Eletrostático, do inglês Map of Electrostatic Potential                         |
| <i>meta</i> -GGA | Corrigido com <i>meta</i> -Gradiente, do inglês <i>meta</i> -Gradient Corrected                   |
| MLCT             | Transferência de Carga Metal-Ligante, do inglês Metal-to-Ligand Charge Transfer                   |
| MMLCT            | Transferência de Carga Metal-Metal-Ligante, do inglês Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer       |
| MOs              | Orbitais Moleculares, do inglês Molecular Orbitals  |
| NAOs             | Orbitais Naturais Atômicos, do inglês Natural Atomic Orbitals                                     |
| NBOs             | Orbitais Naturais de Ligação, do inglês Natural Bond Orbitals                                     |

|       |  |
|-------|--|
| NHOs  | Orbitais Naturais Híbridos, do inglês<br>Natural Hybrid Orbitals                             |
| NLMOs | Orbitais Naturais Moleculares Localizados, do inglês<br>Natural Localized Molecular Orbitals |
| NOCV  | Orbitais Naturais para Valência Química, do inglês<br>Natural Orbitals for Chemical Valence  |
| NPA   | Análise Populacional Natural, do inglês<br>Natural Population Analysis                       |
| OLED  | Diodos Orgânicos Emissores de Luz, do inglês<br>Organic Light-Emitting Diode                 |
| PBE   | Funcional Perdew-Burke-Erzerhoff, do inglês<br>Perdew-Burke-Erzerhoff Functional             |
| PCA   | Atração de Cargas Positivas, do inglês<br>Positive Charge Attraction                         |
| QTAIM | Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, do inglês<br>Quantum Theory of Atoms in Molecules    |

|      |   |
|------|---|
| QZV  | Valência Quadrupla Zeta, do inglês Quadruple Zeta Valence   |
| QZVP | Valência Quadrupla Zeta com Polarização, do inglês Quadruple Zeta Valence plus Polarization   |
| NMR  | Ressonância Magnética Nuclear, do inglês Nuclear Magnetic Resonance   |
| RI-J | Resolução por Aproximação da Identidade, do inglês Resolution of the Identity Approximation   |
| SAMs | Pequenas Moléculas Aromáticas, do inglês Small Aromatic Molecules   |
| SARC | Funções de Base Segmentadas e Relativisticamente Contraídas com Todos os Elétrons, do inglês Segmented All-electron Relativistically Contracted |
| SCF  | Campo Auto-Consistente, do inglês Self Consistent Field   |
| STO  | Orbitais do Tipo Slater, do inglês Slater Type Orbital  |

|        |  |
|--------|--|
| SVP    | Valência Simples com Polarização, do inglês Single Valence plus Polarization   |
| TD-DFT | Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, do inglês Time-Dependent Density Functional Theory                           |
| TS     | Estado de Transição, do inglês Transition State  |
| TZV    | Valência Tripla Zeta, do inglês Triple Zeta Valence  |
| TZVP   | Valência Tripla Zeta com Polarização, do inglês Triple Zeta Valence Plus Polarization  |
| TZ2P   | Valência Tripla Zeta com Polarização e Polarização para Hidrogênio, do inglês Triple Zeta Plus Polarization Plus Polarization to H |
| UV-VIS | Região Ultravioleta-Visível, do inglês Ultraviolet-visible   |
| vdW    | van der Waals  |

|       |  |
|-------|--|
| VSEPR | Teoria da Repulsão dos Pares de Elé-<br>trons da Camada de Valência, do in-<br>glês Valence Shell Electron Pair Re-<br>pulsion |
| WOLED | Diodos Orgânicos Emissores de Luz<br>Branca, do inglês White Organic Light-<br>Emitting Diodes                                 |
| XAS   | Espectroscopia de Absorção de Raios-<br>X, do inglês X-ray Absorption Spec-<br>troscopy  |
| ZORA  | Aproximação Relativística de Ordem<br>Zero, do inglês Zero Order Relativis-<br>tic Approximation                               |



# Lista de símbolos

|            |   |
|------------|---|
| $c$        | Velocidade da luz no vácuo                        |
| cal        | Caloria (4,184 J)                                 |
| $C^{ij}$   | Coefficiente de dispersão                         |
| Cp         | Ligante ciclopentadienil                          |
| D          | Correção de dispersão                             |
| $\vec{d}$  | Vetor unitário direcional                         |
| $d^{10}$   | Orbital $d$ totalmente preenchido                 |
| $e$        | Carga do próton ( $1,60217733 \times 10^{-19}$ C) |
| $E_{ele}$  | Energia eletrônica                                |
| $E_{nuc}$  | Energia nuclear                                   |
| $E_{XC}$   | Energia de troca e correlação                     |
| $E_{\phi}$ | Energia do sistema no estado fundamental          |
| $E_0$      | Energia do sistema no estado de menor energia     |

|                      |  |
|----------------------|--|
| $f_{damp}$           | Função de amortecimento  |
| $\hat{F}_\mu$        | Operador de Fock referente ao estado <i>não-perturbado</i>                     |
| $\hat{F}_\mu^{pert}$ | Operador de Fock referente ao estado <i>perturbado</i>                         |
| $\hat{H}_{ele}$      | Operador Hamiltoniano eletrônico   |
| $h_A$                | Orbital natural híbrido de A   |
| $h$                  | Constante de Plank ( $6,6260755 \times 10^{-34}$ J·s)                          |
| $\hbar$              | Constante de Plank sobre $2\pi$ , $h/2\pi$ ( $1,05457266 \times 10^{-34}$ J·s) |
| $\hat{H}$            | Operador Hamiltoniano  |
| $\hat{J}_r$          | Operador de Coulomb  |
| $K$                  | Unidade de temperatura da escala Kelvin  |
| $m$                  | Massa de uma partícula $m$   |
| $m_e$                | Massa do elétron ( $9,1093897 \times 10^{-31}$ kg)                             |
| $m_p$                | Massa do próton ( $1,6726231 \times 10^{-27}$ kg)                              |

|                   |   |
|-------------------|---|
| $M$               | Número de núcleos   |
| $mol$             | 1 mol = $6,0221 \cdot 10^{23}$ átomos contidos em 12 gramas de carbono 12 |
| $N$               | Número de elétrons  |
| $N_{at}$          | Número de átomos do sistema   |
| $q$               | Carga atômica   |
| $R_A$             | Raio atômico do átomo $A$   |
| $S_n$             | Fator de escalonamento global   |
| $\hat{T}$         | Operador de energia cinética  |
| $U'$              | Operação unitária de primeira ordem                                       |
| $U''$             | Operação unitária de segunda ordem  |
| $\hat{V}$         | Operador de energia potencial   |
| $V_{MEP}$         | Potencial eletrostático   |
| $V(x)$            | Energia potencial   |
| $Z_A$             | Número atômico ou carga atômica do átomo $A$                              |
| $\text{Å}$        | Ângstrom ( $1 \times 10^{-10}$ m)   |
| $\Delta E^{disp}$ | Componente de dispersão eletrônica  |

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| $\Delta E^{elstat}$                  | Componente eletrostática da energia de interação                       |
| $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ | Variação da energia de estabilização de segunda ordem                  |
| $\Delta E^{int}$                     | Energia de interação   |
| $\Delta E^{orb}$                     | Componente orbital da energia de interação                             |
| $\Delta E^{Pauli}$                   | Componente da repulsão de Pauli  |
| $\epsilon_i$                         | Energia do orbital (ligante) $i$                                       |
| $\epsilon_i - \epsilon_{j^*}$        | Diferença de energia entre os orbitais $\epsilon_i$ e $\epsilon_{j^*}$ |
| $\epsilon_{j^*}$                     | Energia do orbital (anti-ligante) $j^*$                                |
| $\eta^n$                             | Hapticidade de ordem $n$   |
| $\kappa^n$                           | Hapticidade para átomos não contíguos, de ordem $n$                    |
| $\lambda_A$                          | Coefficiente de normalização do orbital híbrido A                      |
| $\nu$                                | Velocidade da partícula  |
| $\pi$                                | Ligação $pi$   |

|                   |  |
|-------------------|--|
| $\rho(r)$         | Densidade eletrônica                     |
| $\sigma$          | Ligação <i>sigma</i>                     |
| $\psi(x)$         | Função de onda monoelétrica              |
| $\omega_{AB}$     | Ângulo de ligação entre os vetores A e B |
| $\nabla_{\rho}^2$ | Laplaciano da densidade eletrônica       |



# Sumário

|            |   |            |
|------------|---|------------|
|            | <b>Introdução . . . . .</b>                                       | <b>65</b>  |
|            | <b>Objetivos . . . . .</b>  | <b>71</b>  |
|            | <b>Objetivo Principal . . . . .</b>                               | <b>71</b>  |
|            | <b>Objetivos Específicos . . . . .</b>                            | <b>72</b>  |
| <b>I</b>   | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                      | <b>75</b>  |
| <b>1</b>   | <b>COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS . . . . .</b>                        | <b>77</b>  |
| <b>1.1</b> | <b>Organometálicos do Tipo Sanduíche</b>                          | <b>80</b>  |
| <b>1.2</b> | <b>Complexos Cíclicos Trinucleares . .</b>                        | <b>83</b>  |
| <b>1.3</b> | <b>Dímeros e Sanduíches de CTCs . .</b>                           | <b>85</b>  |
| <b>2</b>   | <b>LIGAÇÕES QUÍMICAS . . . . .</b>                                | <b>109</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Metalofilicidade . . . . .</b>                                 | <b>112</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Hapticidade: Definição e Propriedades Associadas . . . . .</b> | <b>113</b> |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>II</b>  | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA<br/>DOS MÉTODOS COMPUTA-<br/>CIONAIS</b> | <b>129</b> |
| <b>3</b>   | <b>EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER E<br/>A DFT . . . . .</b>               | <b>133</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Funcionais da Densidade Eletrônica</b>                         | <b>140</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Correções de Dispersão . . . . .</b>                           | <b>144</b> |
| <b>4</b>   | <b>FUNÇÕES DE BASE . . . . .</b>                                  | <b>149</b> |
| <b>5</b>   | <b>CORREÇÕES RELATIVÍSTICAS .</b>                                 | <b>153</b> |
| <b>6</b>   | <b>ORBITAIS NATURAIS DE LIGA-<br/>ÇÃO . . . . .</b>               | <b>159</b> |
| <b>7</b>   | <b>ANÁLISE DA DECOMPOSIÇÃO DA<br/>ENERGIA - EDA . . . . .</b>     | <b>167</b> |
| <b>7.1</b> | <b>EDA-NOCV . . . . .</b>   | <b>169</b> |
| <b>8</b>   | <b>ANÁLISES TOPOLÓGICAS . . .</b>                                 | <b>175</b> |
| <b>8.1</b> | <b>Mapa do Potencial Eletrostático . .</b>                        | <b>175</b> |
| <b>8.2</b> | <b>Scan da Densidade Eletrônica . . .</b>                         | <b>177</b> |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>III</b> | <b>MÉTODOS COMPUTACIONAIS</b>                          | <b>181</b> |
| <b>IV</b>  | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                         | <b>187</b> |
| 9          | OTIMIZAÇÃO DAS GEOMETRIAS                              | 189        |
| 10         | ORBITAIS MOLECULARES . . .                             | 213        |
| 11         | RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO NBO . . . . .           | 227        |
| 12         | RESULTADOS DO MEP . . . . .                            | 295        |
| 13         | RESULTADOS DO SCAN DA DENSIDADE ELETRÔNICA . . . . .   | 301        |
| 14         | RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO EDA-NOCV . . . . .      | 331        |
| 15         | NATUREZA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS E HAPTICIDADE . . . . . | 345        |
| 15.1       | Hapticidade dos Dímeros . . . . .                      | 345        |
| 15.2       | Hapticidade dos Sanduíches . . . . .                   | 349        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>V</b> | <b>CONCLUSÕES</b>  | <b>361</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>   | <b>367</b> |
|          | <b>APÊNDICES</b>   | <b>383</b> |
|          | <b>APÊNDICE A – ORBITAIS MOLE-<br/>CULARES - MOS</b>                       | <b>385</b> |
|          | <b>APÊNDICE B – ORBITAIS NATU-<br/>RAIS DE LIGAÇÃO<br/>- NBO . . . . .</b> | <b>387</b> |
|          | <b>APÊNDICE C – PARÂMETROS ES-<br/>TRUTURAIS . .</b>                       | <b>431</b> |

# Introdução

Os primeiros Complexos Cíclicos Trinucleares (CTCs - estruturas formadas por três ligantes exobidentados intercalados com três metais e ligados em forma de ponte) foram sintetizados na década de 70 e desde então despertam grande interesse por suas propriedades foto-físicas,<sup>15, 7</sup> tais como solvatocromismo,<sup>7</sup> vapocromismo<sup>7</sup> e termocromismo,<sup>8, 10</sup> de forma reversível, associadas à formação de agregados supramoleculares por efeito *stacking* ácido/base<sup>16, 7, 10</sup> de dímeros e sanduíches destes complexos organometálicos, os quais são sensíveis às condições físicas e químicas. Apresentam aplicações biológicas,<sup>17</sup> e principalmente no desenvolvimento de sensores e materiais emissores de luz, tal como OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). OLEDs são usados na construção de painéis digitais, em telas de televisão, monitores de computador, sistemas portáteis tal como telefones celulares (*Active-Matrix* OLED, AMOLED), tablets, dentre outros.

O grande interesse no estudo de estruturas do tipo dímeros e sanduíches consiste na complexidade de descrever as ligações químicas (hapto interações)

de estruturas análogas a do ferroceno,<sup>1, 2, 3</sup> tipo sanduíche, as quais contêm ligações entre um ou mais átomos metálicos e uma molécula como um todo; a exemplo do ferroceno tem-se dois ligantes ciclos dispostos face a face contendo um íon metálico intercalado.<sup>18</sup> No presente estudo foram selecionados CTCs que melhor representassem a formação de dímeros, polímeros e sanduíches, com características básicas, a exemplo dos sanduíches de CTCs contendo  $Au^+$  ( $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^0$ ) ou ácidas para o caso dos CTCs contendo átomos de  $Hg^{2+}$  ( $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^0$ ), considerando-se o *bulk* ou capacidade do ligante gerar efeito estérico neste tipo de agregados e que proporcionasse consequente variação da hapticidade com os cátions  $Ag^+$  ( $[Kr] 4d^{10}5s^0$ ) e  $Tl^+$  ( $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ ), ou ânions  $Cl^-$  ( $[Ne] 3s^23p^6$ )  $Br^-$  ( $[Ar] 3d^{10}4s^24p^6$ ) e  $I^-$  ( $[Kr] 4d^{10}5s^25p^6$ ), e também pequenas moléculas aromáticas SAMs (Small Aromatic Molecules) tal o como  $C_6F_6$  ( $\pi - \acute{a}cida$ ), capazes de se intercalar entre dois CTCs; e que em todos os casos apresentassem propriedades foto-físicas,<sup>19</sup> tal como luminescência ou fosforescência, sensíveis as condições físicas e químicas.<sup>20, 21</sup>

Por exemplo, derivados de carbeniotos<sup>22</sup> ganharam uma enorme gama de derivados,<sup>6, 7</sup> pois CTCs contendo ligantes carbeniotos são incolores quando

livres (não dimerizados ou coordenados), entretanto quando dimerizados ou solvatados formando sanduíches produzem importante fosforescência, fenômeno de solvolcromismo,<sup>23</sup> quando estes compostos interagem com solventes orgânicos (clorofórmio, acetona,  $C_6F_6$ , etc.), normalmente aceptores de elétrons, e sob a luz UV ou VIS. Onde o tempo de relaxação associado a fosforescência depende diretamente do tamanho do agregado formado, da concentração do solvente (solvolcromismo) e da temperatura (termocromismo),<sup>7</sup> fatores capazes de alterar a natureza de interações fracas. Atualmente, complexos organometálicos do tipo sanduíche são considerados a classe de compostos mais importante da química de organometálicos,<sup>5, 24</sup> e são frequentemente publicados artigos em jornais de alto fator de impacto.<sup>25, 26</sup> Entretanto, estes estudos não analisam pormenorizadamente o grau de hapticidade dos compostos mencionados.

A grande dificuldade em definir a natureza destas propriedades fundamenta-se no oráculo da ligação química, cerne ou eixo central da química como um todo, que utiliza-se da física e da matemática como ferramentas. Neste sentido, a necessidade e dificuldade de diferenciar ligações químicas de interações químicas (mais fracas) de dímeros e sanduíches de CTCs

com relação ao caráter eletrostático/covalente e magnitude energética, e conseqüentemente propor o grau de hapticidade é de fundamental importância para o desenvolvimento da química de organometálicos. Onde definir o grau de hapticidade e elucidar a natureza das ligações/interações químicas é de fundamental importância para se descrever variações de estados de spin<sup>12</sup> e propriedades foto-físicas<sup>15, 7</sup> envolvendo solvatação, uma vez que variação das distâncias entre dois CTCs leva a diferentes ordens de hapticidades e conseqüente variação de estados de spin devido a variação contribuição de orbitais  $z$  para estas ligações/interações químicas.<sup>7, 8, 10</sup> O presente estudo traz explicações obtidas através de cálculos computacionais e resultados experimentais sobre a natureza de interações químicas fracas em compostos organometálicos do tipo dímeros e sanduíches de CTCs com metais que apresentam efeitos relativísticos pronunciados do tipo Au e Hg, incluindo correções relativísticas e de dispersão para se descrever o caráter eletrostático/covalente para diferentes distâncias de interação, tal como nas interações de hidrogênio características de estruturas de DNA. Este estudo também propõe quais descritores são mais importantes para se definir uma interação química e diferenciá-la de uma ligação química. Para tal finalidade foram feitos

cálculos relativísticos *all-electron*, onde as estruturas otimizadas foram comparadas com as obtidas por cristalografia de raios-X. A função de onda dos compostos estudados foi determinada via teoria do funcional da densidade, com a qual determinou-se os orbitais moleculares (MOs), orbitais naturais de ligação (NBOs), mapas de potencial eletrostático e análise da densidade eletrônica. Além disso, a natureza física das interações químicas, incluindo suas magnitudes foi avaliada por meio da análise de decomposição de energia.



# Objetivos

O presente trabalho busca investigar a natureza física das interações e ligações químicas em complexos organometálicos do tipo CTCs. As ligações químicas investigadas se referem a interações ácido/base de dimerização e polimerização, e também nas interações destes tipos de agregados com solventes orgânicos (normalmente cíclicos e planares) ou íons, os quais levam a significantes modificações fotoquímicas na região do visível. Para o presente estudo utilizou-se métodos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar a natureza da ligação química, se são de fato ligações ou interações químicas e o quanto são significantes para definir o grau de hapticidade, uma vez que transições eletrônicas e variações de estados de spin são dependentes da natureza das ligações químicas.

## Objetivo Principal

Repensar o conceito de hapticidade devido à necessidade de incluir descritores de ligações químicas na definição do grau de hapticidade, diferenciando uma

ligação de uma interação, através das ferramentas da química computacional, para que através dos conceitos de ligação química possa definir com maior grau de precisão os modos de coordenação dos dímeros e sanduíches de complexos cíclicos trinucleares (CTCs), e como consequência, permitir que esta descrição possa ser estendida para se definir a hapticidade nos demais compostos organometálicos, tal como sanduíches, dímeros e demais estruturas com interações hauto.

## Objetivos Específicos

Otimizar a geometria das estruturas e comparar os valores calculados com dados experimentais e validar a metodologia empregada.

Calcular os NBOs para se obter uma descrição sobre as interações átomo-átomo entre dois CTCs ou entre dois CTCs e um íon/molécula intercalado, trazendo uma descrição segundo o modelo de Lewis e efeitos de retrodoação (característico de complexos organometálicos) e de deslocalização eletrônica, para propor o grau de hapticidade.

Através da análise da função de onda, calcular o mapa do potencial eletrostático e avaliar as alterações da superfície de van der Waals, quando um dímero inter-

---

cala um íon/molécula. Analisar a densidade eletrônica através de múltiplos cortes (scan) para se avaliar os caminhos de ligação através da polarização da nuvem eletrônica, o quanto está sendo compartilhado de densidade eletrônica e descrever o caráter ácido/base de cada um dos CTCs e o íon/molécula intercalados.

Fazer uma análise da decomposição de energia conforme o método EDA-NOCV, avaliando-se o caráter eletrostático ou covalente destas interações, qual a contribuição da repulsão eletrônica (definida pelo termo de Pauli) no sentido de desestabilizar o dímero/sanduíche, avaliar o quanto a dispersão eletrônica é significativa para estabilização da estrutura, uma vez que a dispersão de cargas é uma característica marcante dos metais. E por fim avaliar a magnitude da energia de interação total frente a diferentes íons/moléculas ou CTCs.

Para o presente estudo foram selecionadas as estruturas de dímeros que melhor representassem esta classe de CTCs, tomando como base a natureza do metal no complexo, o tipo de ligante, o tipo de íon ou molécula intercalado no sanduíche e as possíveis interações intermoleculares baseadas na escala de acidez/basicidade de Pearson.<sup>21</sup>



Parte I

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



# 1 Compostos Organometálicos

O estudo da química de organometálicos é relativamente recente, iniciando, em 1827, com a síntese do sal de Zeise. Posteriormente, em 1951, houve a comprovação da primeira estrutura organometálica (ferroceno) através da técnica de difração de raios-X.<sup>27</sup> Compostos organometálicos são em suma descritos por estruturas que contêm ligações *metal-carbono* e estão classificados na fronteira entre a química orgânica e inorgânica. A partir da década de 1950, principalmente após o desenvolvimento técnica de difração de raios-X, e em conjunto com outras técnicas tais como espectroscopia no infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (NMR), permitiu-se o desenvolvimento da química de organometálicos com novos tipos de reações, estruturas, aplicações práticas e de catálise industrial.<sup>27</sup>

O aprofundamento dos estudos sobre a natureza das ligações químicas ocorreu após a comprovação da estrutura do ferroceno. As características da estrutura do ferroceno - a alta estabilidade às reações químicas, o estado de oxidação do ferro e a planaridade do anel de

cinco membros (ligante ciclopentadienil) - desafiavam a descrição clássica do modelo de Lewis.

Estas características estruturais envolvendo conceitos sobre ligações químicas puderam ser descritas adequadamente somente 18 anos depois com os trabalhos de Cotton (1968) sobre a hapticidade.<sup>28</sup> A excitação da comunidade científica gerada em torno da síntese, caracterização e abordagens teóricas a respeito destas estruturas levou ao rápido desenvolvimento da química do bloco *d* com os trabalhos de Ernst Otto Fischer e Geoffrey Wilkinson, os quais foram agraciados com o Prêmio Nobel em 1973 "por seus trabalhos pioneiros realizados independentemente sobre a química dos compostos organometálicos, chamados sanduíche", e conseqüentemente no final da década de 1970 a química organometálica do bloco *f* se desenvolveu significativamente.<sup>27, 18</sup>

O crescente avanço e aplicações das reações de catálise trouxeram ainda mais interesse à química de organometálicos. Ainda em 1975, a maioria das sínteses orgânicas não utilizavam o emprego de metais de transição em qualquer fase. Por outro lado, atualmente catalisadores à base de metais são o cerne da química verde, pois ajudam a reduzir a formação de subprodutos indesejáveis.<sup>29</sup> Os catalisadores organometálicos têm uma longa história na indústria, tanto na

produção de compostos orgânicos e polímeros como na purificação de metais. A exemplo do refino do níquel em 1880, quando Ludwig Mond mostrou como o Ni bruto poderia ser purificado com CO para volatilizar o Ni na forma de  $Ni(CO)_4$ , e subsequentemente aquecê-lo para depositar Ni puro.<sup>30</sup> Uma aplicação catalítica datada da década de 1930 descrevia que  $Co_2(CO)_8$  provocava a hidroformilação, onde  $H_2$  e CO eram adicionados a uma olefina, tal como 1- ou 2-buteno, sob condições específicas para produzir n-pentanal ou n-pentanol. Catalisadores organometálicos são importantes também na produção de moléculas homoquirais, onde um racemato pode ser transformado em enantiômeros puros através do uso de catalisadores assimétricos, possuindo importantes aplicações na indústria farmacêutica.<sup>30, 31</sup> Outros exemplos de aplicação incluem a polimerização de alcenos para produção de polietilenos e polipropilenos, a hidrocianação do butadieno para a fabricação do nylon, a síntese do ácido acético a partir de metanol e CO,<sup>32</sup> a hidrosilação para produção de silicones,<sup>33</sup> dentre outros.<sup>30</sup> Recentes aplicações de complexos organometálicos estão sendo direcionadas para o desenvolvimento de materiais do tipo OLED (Organic Light-Emitting Diode) com aplicações por exemplo em telas de celulares,<sup>34, 35, 36, 37</sup> sendo produzidos desde 2008

pela Samsung utilizando-se complexos ciclometalados de Irídio, assim como complexos de Ru para fotossensores em células solares.<sup>30</sup> Na química de compostos bioinorgânicos caracterizam-se por apresentar um íon metálico coordenado por ligantes com grupos contendo O e N doadores, tal como grupos imidazol e acetato, pois metaloenzimas se ligam tipicamente através de grupos contendo N e O doadores. Exemplos recentes incluem metaloenzimas contendo ligantes com grupos CN e CO, a exemplo das enzimas do tipo hidrogenases. Neste mesmo caminho tem-se reportado também na literatura aplicações de compostos contendo ferroceno com propriedades antimaláricas e no diagnóstico por imagem, a exemplo da ferroquina.<sup>30</sup>

## 1.1 Organometálicos do Tipo Sanduíche

O ferroceno  $Fe(\eta^5 - C_5H_5)_2$  foi o primeiro composto do tipo sanduíche. Ele foi sintetizado por Miller e seus colaboradores,<sup>1</sup> Kealy e Pauson,<sup>2</sup> e posteriormente sua estrutura caracterizada por Fischer and Pfab,<sup>3</sup> tornou-se um marco no desenvolvimento da química de organometálicos. Desde muito tempo a natureza da ligação química do ferroceno foi motivo de grandes discussões, assim como suas propriedades físicas<sup>38</sup>

(principalmente magnéticas), reatividade<sup>38</sup> e aplicações biológicas.<sup>38</sup> Por se tratar na época de uma ligação ou de um modo de coordenação muito distinto, surgido antes mesmo do conceito de hapticidade ser cunhado por Cotton em 1968,<sup>28</sup> a predição correta da estrutura molecular e do caráter aromático do ferroceno foi proposta por Wilkinson *et al.* em 1957<sup>39</sup> onde, apesar de a molécula ser neutra, a descrição mais plausível de sua estrutura eletrônica predizia que os dois anéis aromáticos ligantes possuíam carga 1- e o ferro apresentava-se no estado de oxidação 2+, o que permite explicar a planaridade do ciclopentadienil (pois necessita ter carga 1- para manter a ressonância e estabilidade do anel) e as propriedades magnéticas características do Fe(II).<sup>1, 2, 3</sup> Atualmente, a estrutura do ferroceno está muito bem descrita na literatura,<sup>24</sup> servindo de suporte para a investigação feita no presente estudo. Posteriormente, em 1960, Fischer e Hafner sintetizaram o bis(benzeno)cromo,  $Cr(\eta^6 - C_6H_6)_2$ ,<sup>4</sup> primeiro composto do tipo sanduíche com metais e ligantes neutros, conforme a Figura 1.

Estudos mais recentes sobre a natureza das *haptic interações* nos compostos ferroceno e benzenocromo foram feitos por Rayón e Frenking,<sup>5</sup> onde concluíram que, através do método EDA-NOCV, estas haptic interações

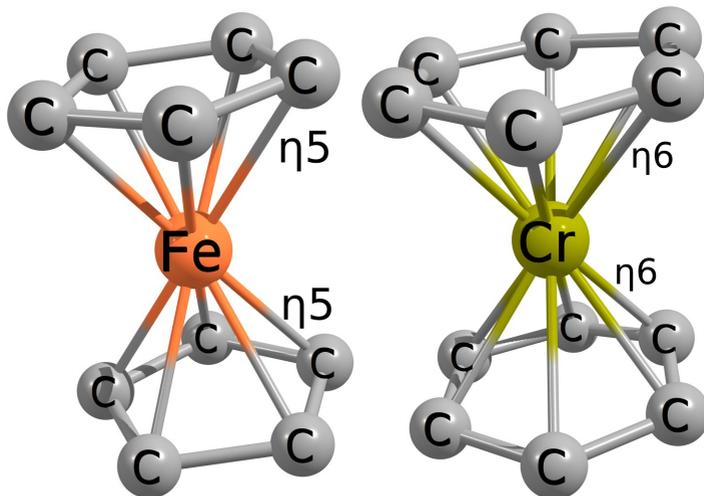


Figura 1 – Modelo dos primeiros compostos do tipo sanduiche:  $Fe(\eta^5 - C_5H_5)_2$  (à esquerda) com hapticidade  $\eta^5$  e interações do tipo  $\pi$ , e  $Cr(\eta^6 - C_6H_6)_2$  (à direita) com hapticidade  $\eta^6$  e interações do tipo  $\delta$ .<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup>

no composto bis(benzeno)cromo são majoritariamente covalentes (38% eletrostática e 62% covalente) e do tipo  $\delta$ . Para o caso do ferroceno foram feitos dois tipos de fragmentações, no primeiro caso os fragmentos como sendo carregados  $Fe^{2+}$  e  $(Cp)_2^-$  (Cp - *ligante ciclopentadienil*), (49% eletrostática e 51% covalente) e com energia de interação total  $\Delta E^{int} = -893,9 kcal.mol^{-1}$ , e no segundo caso ambos fragmentos como sendo neutros  $Fe^0$  e  $(Cp)_2^0$ , (45% eletrostática e 55% covalente) e com

energia de interação total  $\Delta E^{int} = -274,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e do tipo  $\pi$ .<sup>5</sup> O que se conclui neste estudo é que o alto valor da  $\Delta E^{int}$  para o composto com Fe(II) e o alto caráter covalente (48,9%), próximo do valor do caráter eletrostático, devem-se aos orbitais aceitadores do Fe(II) estarem em níveis de mais baixa energia, aumentando a força do efeito de doação de elétrons do ligante Cp para o metal Fe(II); este efeito é da mesma forma mais forte para ferroceno com fragmentos neutros do que para o bis(benzeno)cromo, também neutro.

## 1.2 Complexos Cíclicos Trinucleares

Desde sua descoberta por Vaughan (1970),<sup>40</sup> Complexos Cíclicos Trinucleares (CTCs) têm despertado grande interesse por suas propriedades espectroscópicas e aplicações em diversas áreas da química, tal como química ácido-base e aplicações em catálise,<sup>41</sup> formação de agregados supramoleculares<sup>16, 42</sup> e luminescência (solvoluminescência, vapoluminescência e termoluminescência, de forma reversível),<sup>10</sup> os quais estão relacionados com a natureza das ligações químicas pertencentes a esta classe de compostos.<sup>43</sup> As principais características desta classe de compostos são sua estrutura plana e o anel de nove membros, formado por três

metais, intercalados com três ligantes exobidentados (ligantes contendo uma parte interna e outra externa, em que dois átomos deste ligante podem doar elétrons através da parte externa para o átomo central coordenado), conforme a Figura 2.

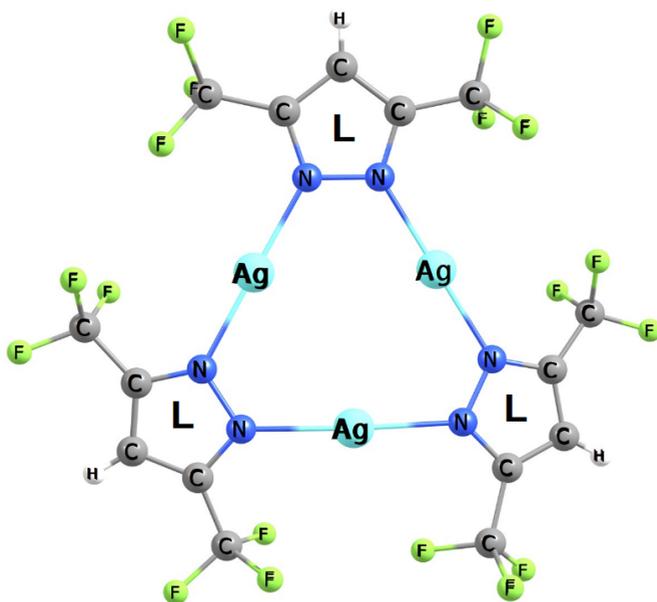


Figura 2 – Exemplo da estrutura de um CTC,  $[Ag_3(\mu-3,5-(CF_3)_2\text{-pirazolato})_3]$ , onde observa-se um anel de nove membros formado por três ligantes ( $L$ ) exobidentados do tipo  $[\mu-3,5-(CF_3)_2\text{-pirazolato}]^-$  intercalados sob a forma de ponte com três íons  $Ag^+$ .

Os metais empregados são normalmente os do

grupo 11 ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$  e  $Au^+$ ) e também  $Hg^{2+}$ , mais evidentes nas interações metal-metal (ex.:  $d^{10} - d^{10}$ , envolvendo problemas associados a dispersão e correlação eletrônica),<sup>44, 45</sup> e metal-ligante (ex.: ligações de caráter covalente e retrodoação), verificando-se em ambos os casos o fenômeno da luminescência. Os ligantes exobidentados empregados normalmente são heterociclos de cinco ou seis membros, carbeniados ou também carboranos,<sup>46</sup> os quais são de fundamental importância para descrever a natureza das interações nos seus respectivos agregados, uma vez que coordenam entre si ou coordenam íons ou moléculas de modos distintos, apresentando efeitos de deslocalização e de repulsão eletrônica (efeito estérico),<sup>16, 42, 15, 47</sup> associados aos fenômenos de luminescência e fosforescência, pois estes fenômenos dependem do tamanho do agregado formado,<sup>16, 48</sup> da configuração eletrônica dos átomos envolvidos e da natureza das interações formadas.<sup>10, 43, 44, 45</sup>

### 1.3 Dímeros e Sanduíches de CTCs

Assim como na química dos primeiros compostos do tipo sanduíche, o estudo de dímeros, polímeros e sanduíches de CTCs é de suma importância para o desenvolvimento de materiais emissores de luz, a exemplo

de cristais líquidos,<sup>16, 48</sup> como OLEDs,<sup>19</sup> característicos de dímeros e sanduíches e WOLED<sup>49</sup> (*White Organic Light-Emitting Diodes*), comum em estruturas poliméricas de quatro ou mais monômeros de CTCs.

Sintetizar moléculas específicas para produzir luminescência e fosforescência em determinados comprimentos de onda e em condições físicas específicas, apresentando alta seletividade frente a solventes orgânicos e íons (nos estados líquido e de vapor), é um grande desafio para compreender a química de organometálicos. Neste sentido, investigar a natureza das interações formadas nestes compostos e o grau de hapticidade é de grande importância para a compreensão dos fenômenos foto-físicos e das condições experimentais em que estes fenômenos ocorrem.

Observa-se que dois importantes fatores são fundamentais para a síntese racional de novas estruturas: a presença de um grupo cromóforo (ligante) e pouco impedimento estérico (normalmente a estrutura é planar), tal que permita a aproximação de diversos monômeros entre si. Este ajuste da distância entre dois ou mais CTCs, o alinhamento entre o centro dos anéis de nove membros de cada CTC, a conformação dos ligantes e as respectivas distorções que levam a perda da planaridade, acarretam variações da natureza das

interações formadas que descrevem a respectiva hapticidade. A variação da distância entre dois monômeros ou CTC-íon pode levar à uma variação das interações em termos energéticos e em termos de caráter eletrostático/covalente, da mesma forma que o desalinhamento entre os centros de dois CTCs (levando a interações com diferentes composições de orbitais híbridos) e a perda da planaridade (aumento ou diminuição das distâncias de interação entre os pares de átomos que definem o grau de hapticidade).

Estas variações de conformação estrutural são importantes para descrever a formação de agregados e conseqüentemente trazer explicações sobre a natureza das transições eletrônicas. Adicionalmente, a natureza do íon metálico intercalado entre os ligantes é de suma importância para se descrever a formação destes agregados,<sup>16, 48</sup> uma vez que as interações de dimerização se dão majoritariamente por interações metálicas (ou para os metais aqui empregados, interações metalofílicas), principalmente de metais com configurações  $d^{10}$  e camada fechada,<sup>44</sup> os quais formam orbitais híbridos do tipo  $sd$ , tais como  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^+$  e  $Hg^{2+}$ , com atenção especial  $Au^+$  o qual apresenta efeitos relativísticos bastante pronunciados (denominados de *gold maximum*), fundamentais em processos foto-físicos, e

para que apresentem baixa toxicidade, com possíveis aplicações biológicas,<sup>17, 49</sup> uma vez que inúmeras interações não covalentes envolvendo anéis aromáticos, tal como interações eletrostáticas *cátion/anel aromático* e demais ligações do tipo  $\pi$ -ácido/ $\pi$ -base são cruciais para o reconhecimento proteína-ligante e concomitantemente para o desenvolvimento de medicamentos.<sup>50</sup>

No presente estudo foram empregados apenas alguns tipos de CTCs, entretanto foram escolhidos aqueles que apresentassem características muito comuns aos compostos desta classe, tal como o tamanho e a natureza do ligante, o tipo de metal, o tipo de íon intercalado, dentre outras características que pudessem ser comparadas entre estes compostos selecionados. Neste sentido, foram empregados os CTCs com estrutura dimerizada: **d1** ( $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil)))_3]_2$ , conforme a Figura 3), **d2** ( $[Ag_2(\mu - 3, 5 - (fenil)_2 - pz)_2 Au(\mu - C(EtO) = N(p - toluil))]_2$ , conforme a Figura 4), **d3** ( $[Ag(\mu - 3, 5 - (fenil)_2 - pz) Au_2(\mu - C(EtO) = N(p - toluil))]_2$ , conforme a Figura 5) e **d4** ( $[Ag_3(\mu - 3, 5 - (CF_3)_2 - pirazolato)_3]_2$ , conforme a Figura 6), e também os CTCs com estrutura na forma de sanduíche: **s1** ( $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil)))_3]_2 - C_6F_6$ , conforme a Figura 7), **s2** ( $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil)))_3]_2 Ag(I)$ , conforme a Figura 8), **s3** ( $[Au_3(\mu -$

( $C(EtO) = N(p\text{-toluol})$ ) $_3$ ] $_2$ Tl(I), conforme a Figura 9), **s4** ( $[Au_3((\mu\text{-}3\text{-}(fenil)imidazolil))_3]_2$ Ag(I), conforme a Figura 10), **s5** ( $[Au_3((\mu\text{-}3\text{-}(fenil)imidazolil))_3]_2$ Tl(I), conforme a Figura 11), **s6** ( $[Hg_3(\mu\text{-}9, 12\text{-}(Me)_2\text{-}C_2B_{10}H_8)_3]$ Cl $^-$ , conforme a Figura 12), **s7** ( $[Hg_3(\mu\text{-}9, 12\text{-}(Me)_2\text{-}C_2B_{10}H_8)_3]$ Br $^-$ , conforme a Figura 13) e **s8** ( $[Hg_3(\mu\text{-}9, 12\text{-}(Me)_2\text{-}C_2B_{10}H_8)_3]$ I $^-$ , conforme a Figura 14), os quais serão apresentados a seguir.

O primeiro grupo de CTCs são aqueles formados pelo ligante carbeniato,  $[(C(EtO) = N(p\text{-toluol})]^{1-}$ , ligados em forma de ponte ( $\mu$ ) com íons  $Au^+$ , compreendendo os compostos **d1**, **s1**, **s2** e **s3**. A Figura 3 apresenta o dímero **d1**, formado por ligantes derivados de carbeniats, intercalados sob forma de ponte com íons  $Au^+$ .

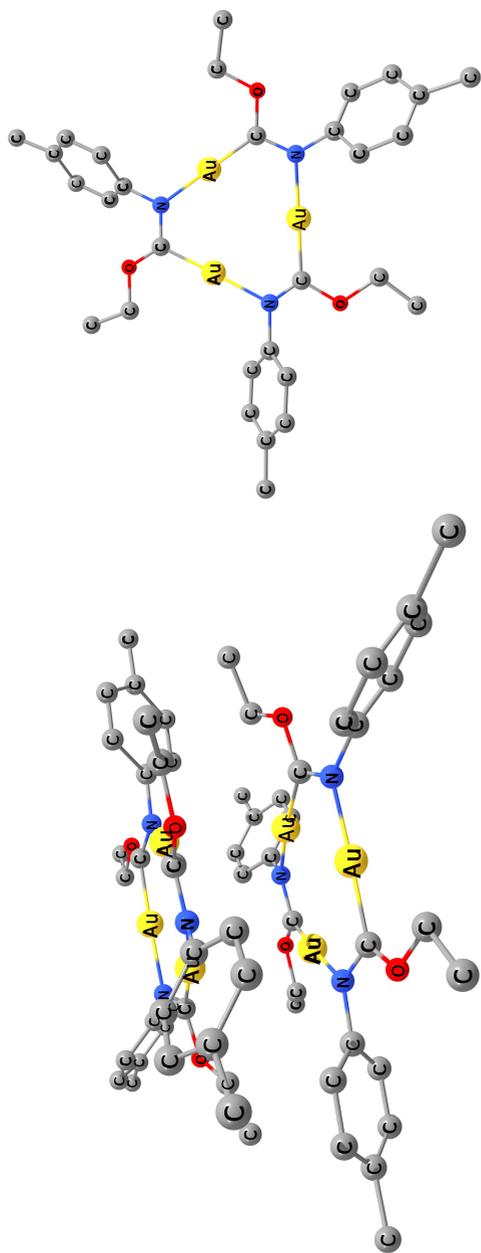


Figura 3 – Estrutura do composto **d1**,  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluid)))_3]_2$ , determinada por cristalografia de Raios-X, dimerizado (**d1-perfil**) e respectivo monômero (**d1-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>6, 7</sup>

Compostos organometálicos contendo misturas de metais (ligas metálicas) como centros de coordenação são relativamente raros, a exemplo dos compostos **d2** e **d3** apresentados nas Figuras 4 e 5, os quais são solúveis em solventes orgânicos e possuem propriedades catalíticas distintas. Eles possuem também capacidade para formar nanopartículas e apresentar forte luminescência dependente da temperatura (verde (298k) e amarelo (77k)), principalmente pela presença de ouro, neste caso como ligas de  $Ag^+ - Au^+$ , com interações metalofílicas. A intrigante síntese dos compostos **d2** e **d3** foi baseada na mistura, em proporções estequiométricas, do composto **d1** com o CTC  $[Ag_3(\mu - 3, 5 - (fenil)_2 - pz)_3]$ . O mecanismo proposto fundamenta-se na labilidade da ligação Au-N do composto **d1**, capaz de abrir o anel de nove membros e capturar ou trocar um ou dois átomos de prata trazendo consigo (mesma proporção de prata) um ligante pirazolato ( $[Ag(3, 5 - (fenil)_2 - pz)]_n$ ), dependendo das razões estequiométricas entre estes CTCs.<sup>8</sup>

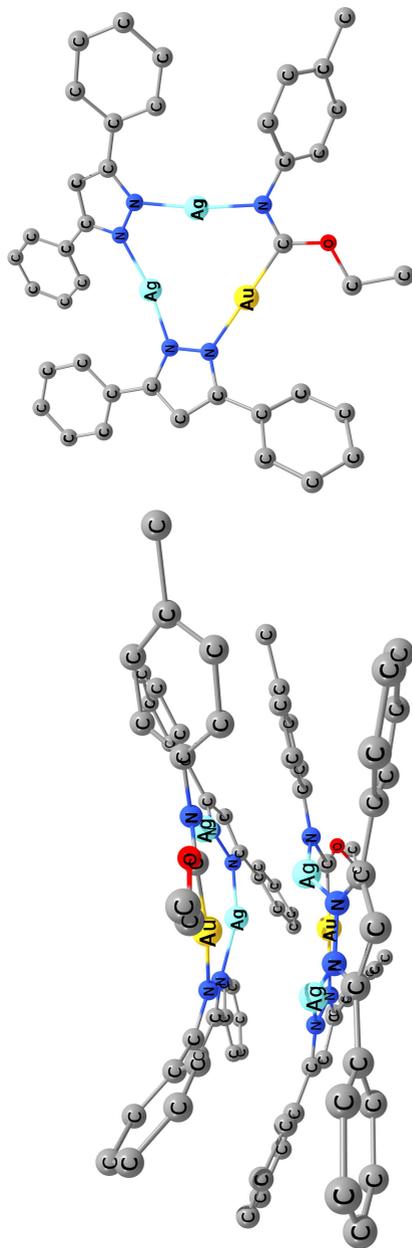


Figura 4 – Estrutura do composto  $[Ag_2(\mu - 3, 5 - (fenvil)_2 - pz)_2Au(\mu - C(EtO)N(toluid))]_2$  determinada por difração de pó, dimerizado (**d2-perfil**) e respectivo monômero (**d2-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>8</sup>

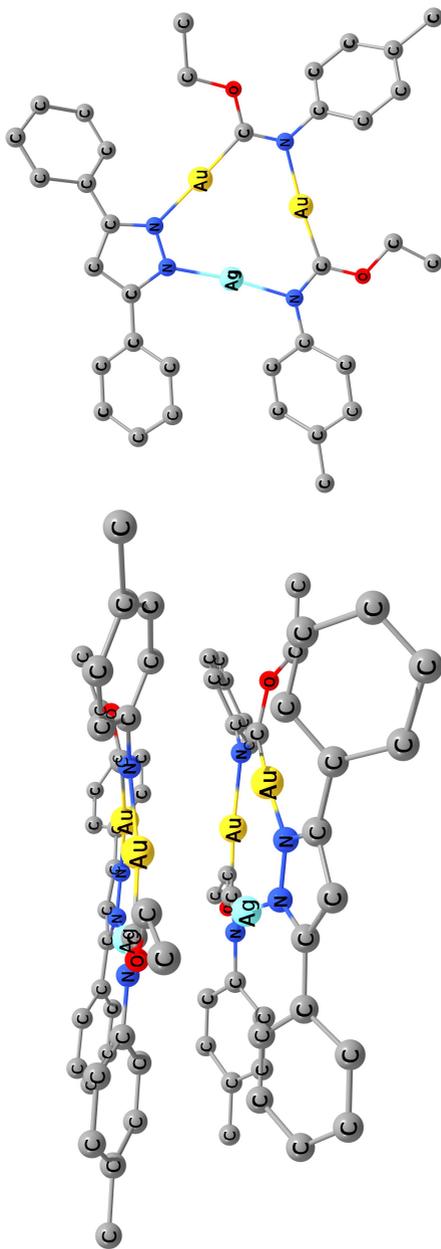


Figura 5 – Estrutura do composto  $[Ag(\mu - 3, 5 - (fenuil)_2 - pz)Au_2(\mu - C(EtO) = N(p - toluil))_2]_2$  determinada por difração de pó, dimerizado (**d3-perfil**) e respectivo monômero (**d3-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>8</sup>

No presente estudo também foram investigadas duas distintas conformações (estrelada e eclipsada), conforme a Figura 6, do CTC  $[Ag_3(\mu - 3,5 - (CF_3)_2 - \text{pirazolato})_3]_2$ , **d4**, presentes na estrutura resolvida de um cristal deste composto e determinadas por cristalografia de raios-X, onde foi realizado um cálculo *single point* destas duas estruturas e as respectivas energias comparadas.

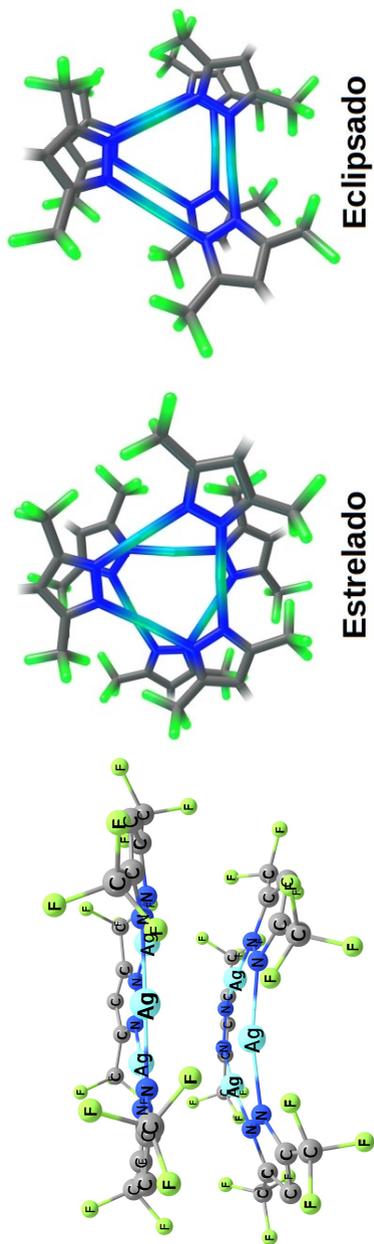


Figura 6 – Estruturas estrelada e eclipsada do dímero  $[Ag_3(\mu-3,5-(CF_3)_2-pirazolato)_3]_2$ , d4, encontradas em uma mesma amostra (cristal) através da replicação da cela unitária, e determinada por cristalografia de raios-X.<sup>9</sup>

A formação do composto sanduíche **s1**, conforme a Figura 7, dá-se com a ruptura das interações aurófilicas do dímero **d1** pela solvatação com o ácido hexafluorbenzeno ( $C_6F_6$ ), formando um *stacking* (ou empilhamento colunar) em unidades do tipo BAB (Base-Ácido-Base) que, quando expostos a radiação da luz UV-VIS, produzem forte luminescência. Conforme dados de termogravimetria, a desativação gradativa da luminescência ocorre com o aumento da temperatura e quando resfriado a temperaturas muito baixas, próximas de 77K, há um aumento da intensidade das bandas observadas.<sup>7, 19</sup> Além da luminescência poder ser desativada, ela pode sofrer variações de intensidade e mudança de cor quando o composto do tipo sanduíche é imerso em solvente orgânico (que é insolúvel), por exemplo dietil eter, perdendo sua cristalinidade. O pó resultante deste processo exibe fosforescência azul, indicando a liberação de  $C_6F_6$ . Estas observações experimentais sugerem a investigação da interação com vapores orgânicos (vaporocromismo), os quais são de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais semicondutores e sensores para a detecção de vapores orgânicos, devido à presença do centro de ouro (podendo também ser derivados de Cu e Ag).<sup>7</sup>

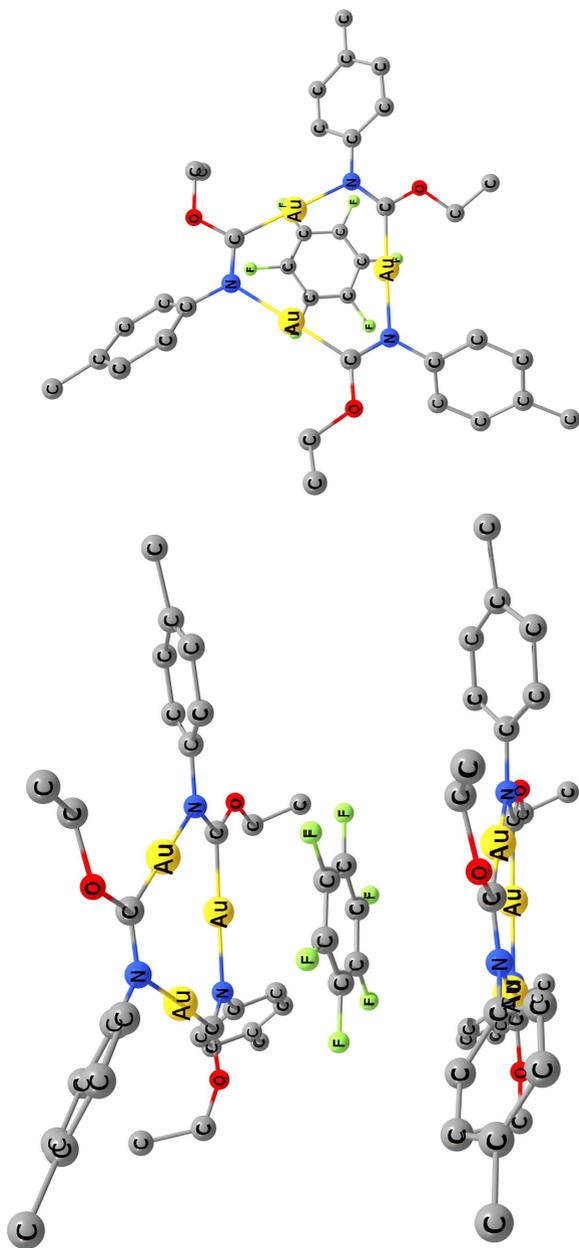


Figura 7 – Estrutura do composto  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil))_3)_2 - C_6F_6]$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduíche com  $C_6F_6$  intercalado (**s1-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com  $C_6F_6$  (**s1-frontal**), onde os hidrogénios foram omitidos por clareza.<sup>7</sup>

Compreender a natureza das fortes interações entre íons de camada fechada com  $Au^+$  em pequenos *clusters* (agregado molecular) de organometálicos tem sido um desafio para os campos da química teórica e experimental.<sup>44</sup> Estas interações metal-metal, ambos de camada fechada, foram denominadas por Vicente e colaboradores<sup>51</sup> como *loose clusters*, descritas por interações ou ligações entre centros metálicos  $d^{10}$ - $d^{10}$ . Partindo do conceito de *loose clusters*, os compostos do tipo sanduíche **s2**, **s3**, **s4** e **s5**, respectivamente Figuras 8, 9, 10 e 11, foram sintetizados com foco nas possíveis interações metálicas de camada fechada  $Ag^+$ - $Au^+$  e  $Tl^+$ - $Au^+$  para formar um cluster metálico heptanuclear com propriedades de luminescência, sendo estas interações oriundas do processo de doação de elétrons dos átomos de  $Au^+$  (base de Lewis) para o átomo central  $Ag^+$  ou  $Tl^+$  (ácidos de Lewis).<sup>10</sup>

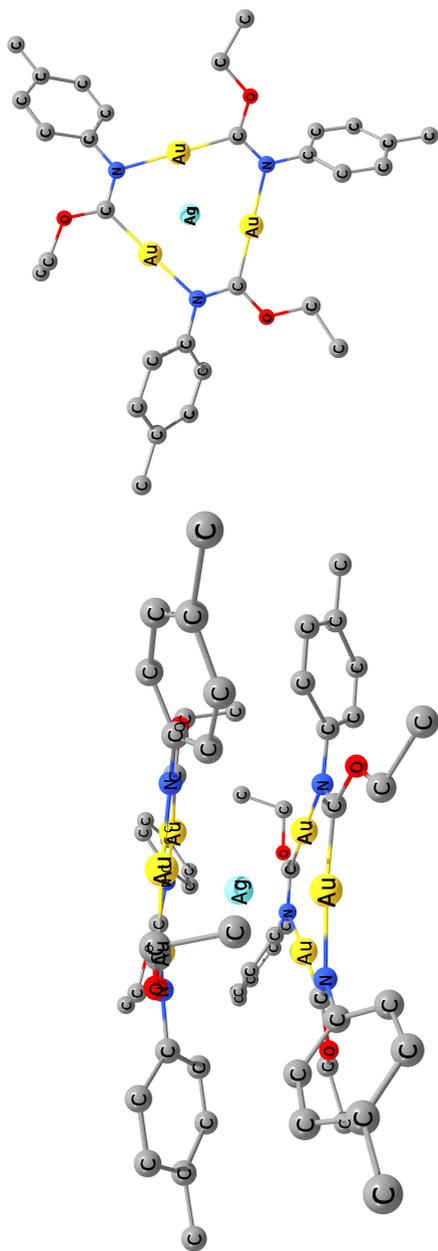


Figura 8 – Estrutura do composto  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluid))_3)_2Ag(I)]$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduíche com o íon  $Ag^+$  intercalado (**s2-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Ag^+$  (**s2-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>10</sup>

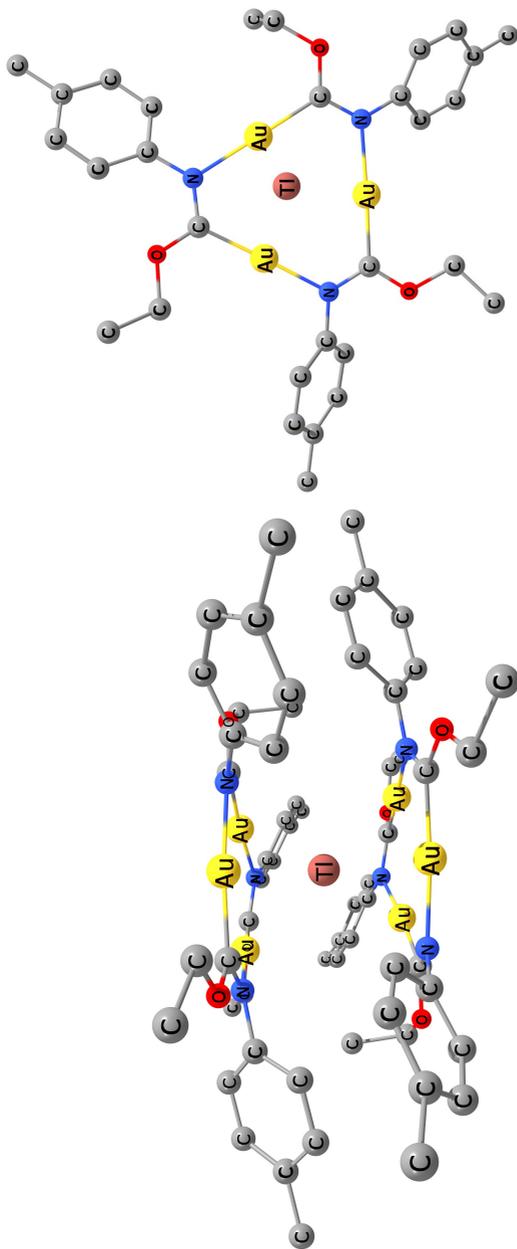


Figura 9 – Estrutura do composto  $[Au_3(\mu - C(EtO))_3]_2Tl(I)$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduíche com o íon  $Tl^+$  intercalado (**s3-perfl**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Tl^+$  (**s3-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>10</sup>

Como resultado da formação de sanduíches (B-A-B), reporta-se a formação de um empilhamento colunar chamado de *molecular stacking*, em cadeias lineares com dimensões indefinidas  $(B - A - B - B - A - B)_n$ , a princípio formadas somente pelos centros metálicos  $[(Au^+)_3 Ag^+ (Au^+)_3 (Au^+)_3 Ag^+ (Au^+)_3]_n$  ou  $[(Au^+)_3 Tl^+ (Au^+)_3 (Au^+)_3 Tl^+ (Au^+)_3]_n$ , as quais foram determinadas por cristalografia de raios-X.<sup>10</sup> Estudos computacionais baseados na DFT, tais como MEP (mapeamento do potencial eletrostático), PCA (atração de cargas positivas) e MOs (orbitais moleculares), apontam a seguinte escala relativa de ordem de basicidade para metais empregados em compostos do tipo CTCs:  $(Au^+ > Cu^+ > Ag^+)$ ; e para ligantes a *basicidade* -  $\pi$  segue-se na seguinte ordem: *imidazolil* > *piridil* > *carbeniato* > *pirazolato* > *triazolato*.<sup>20</sup> Esta ordem de basicidade- $\pi$  para os ligantes pode ser modulada pela inserção de grupos substituintes doadores ou retiradores de elétrons em posições específicas dos anéis ou carbeniato,<sup>52</sup> uma vez que o efeito de basicidade- $\pi$  dos três ligantes contribui doando elétrons para os três íon intercalados do CTC (neste caso  $Ag^+$ ,  $Au^+$  e  $Hg^{2+}$ ), e como consequência desta contribuição eletrônica para o centro metálico do CTC, mas também C e N, há uma influência direta nas interações dos dois CTC com os

íons hóspedes do sanduíche, tal como  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ .<sup>20</sup>

Como consequência da versatilidade em que ligantes e metais podem ser combinados para a construção de CTCs, através da química ácido/base proposta por Pearson, torna-se possível construir uma enorme gama de CTCs com hapticidades distintas e consequentemente distinta magnitude de fenômenos foto-físicos de vapocromismo, termocromismo e solvato-cromismo, por luminescência ou fosforescência, diretamente associados com o caráter das interações/ligações químicas.<sup>20, 52, 21, 28, 10, 19, 7</sup>

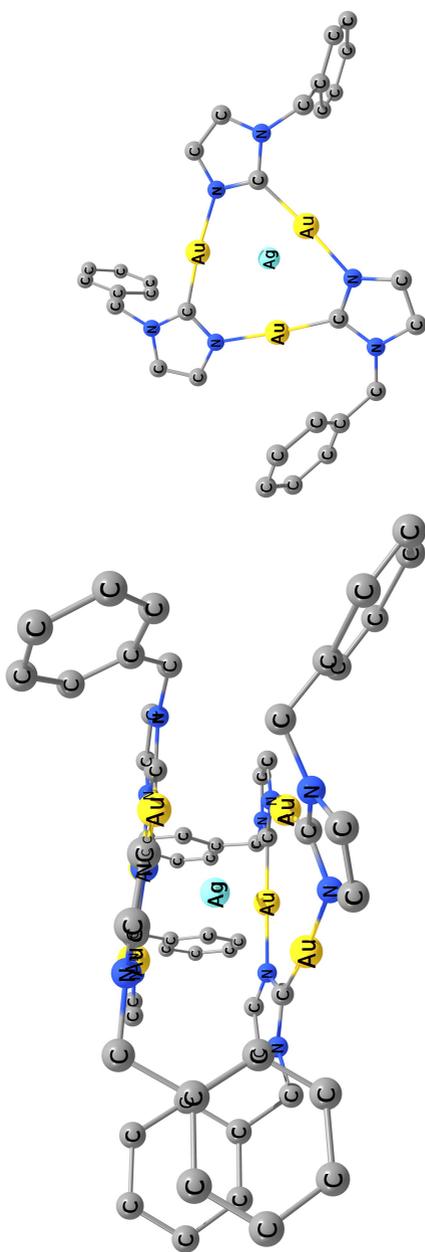


Figura 10 – Estrutura do composto  $[Au_3((\mu-3-(fenzil)imidazolil))_3]_2Ag(I)$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduíche com o íon  $Ag^+$  intercalado (**s4-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Ag^+$  (**s4-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>10</sup>

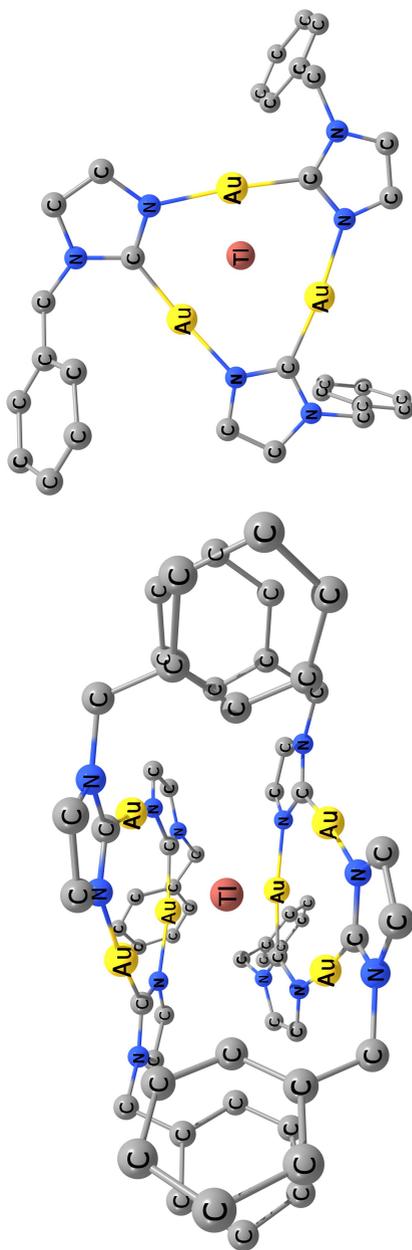


Figura 11 – Estrutura do composto  $[Au_3((\mu-3-(fenzil)imidazolil))_3]_2Tl(I)$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduíche com o íon  $Tl^+$  intercalado (**s5-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Tl^+$  (**s5-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>10</sup>

A busca por macrociclos com propriedades ácidas, que se comportam como hospedeiros de estruturas doadoras de elétrons, é de grande importância para o desenvolvimento da química de catálise e supramolecular, produção de sensores e estruturas de reconhecimento molecular. Como exemplo destas estruturas, mercuraboranos do tipo CTCs são formados por ligantes dodecarboranos dimetilados  $[9, 12 - (CH_3)_2 - C_2B_{10}H_8]^{2-}$  (gaiolas de boro exobidentadas com carga 2-), genericamente chamados de *carboranos*, e átomos de  $Hg^{2+}$ , e servem como macrociclos ácidos capazes de quelar íons haleto  $X^{1-}$  ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  ou  $I^-$ ), formando sanduíches coordenados em princípio com uma geometria octaédrica distorcida conforme as estruturas **s6**, **s7** e **s8**, apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14, ou até mesmo moléculas de benzeno e  $H_2O$ .<sup>11, 53</sup>

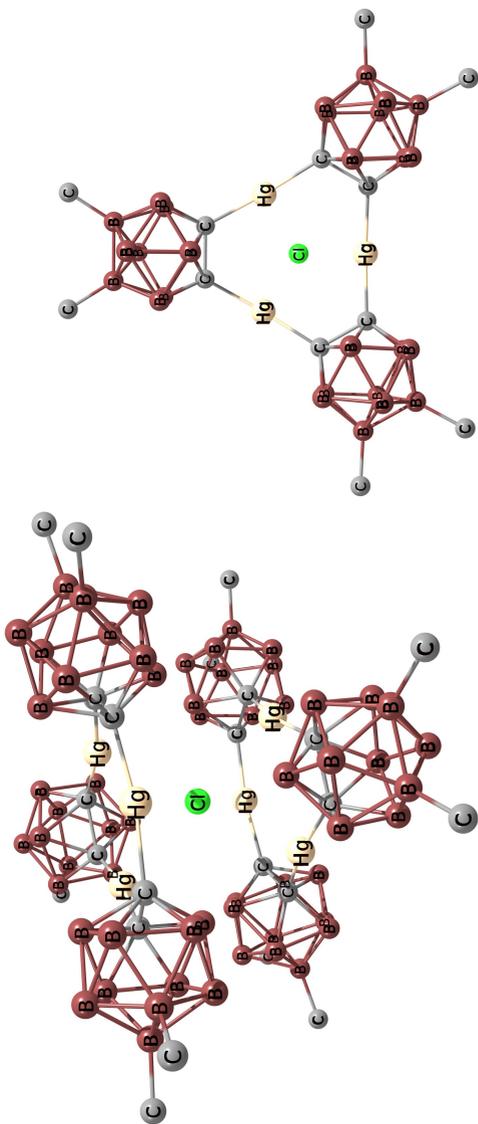


Figura 12 – Estrutura do composto  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]Cl^-$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduíche com o íon  $Cl^-$  intercalado (**s6-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $Cl^-$  (**s6-frontal**), onde os hidrogênios foram omitidos por clareza.<sup>11</sup>

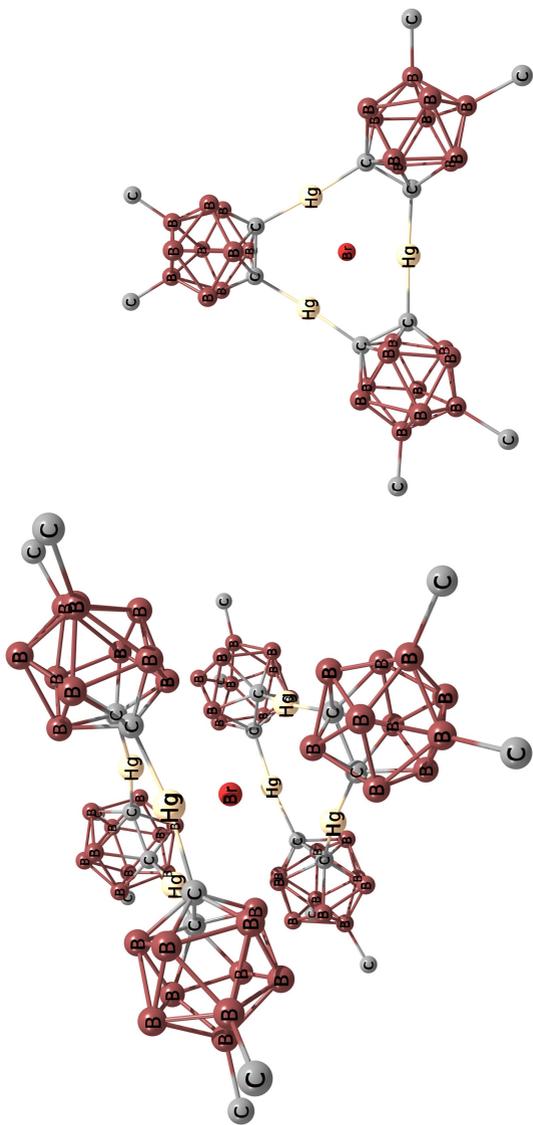


Figura 13 – Estrutura do composto  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]Br^-$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduÍche com o íon  $Br^-$  intercalado (**s7-perfil**) e o respectivo monÓmero interagindo com o íon  $Br^-$  (**s7-frontal**), onde os hidrogênios omitidos por clareza.<sup>11</sup>

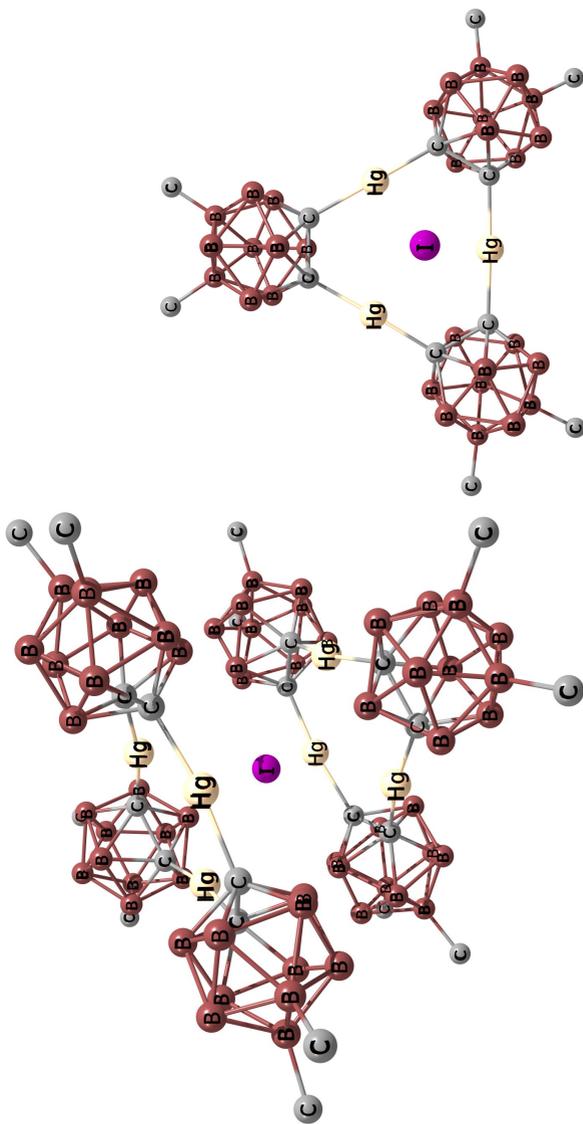
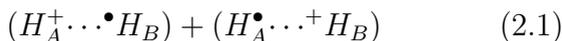


Figura 14 – Estrutura do composto  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]I^-$  determinada por cristalografia de Raios-X, formando um sanduíche com o íon  $I^-$  intercalado (**s8-perfil**) e o respectivo monômero interagindo com o íon  $I^-$  (**s8-frontal**), hidrogênios omitidos por clareza.<sup>11</sup>

## 2 Ligações Químicas

A ligação química consiste no fenômeno da interação entre dois ou mais átomos por forças que conferem a estes estabilidade energética suficiente para formar agregados, ou estruturas independentes com propriedades distintas, chamadas de moléculas.<sup>54</sup> De acordo com a definição proposta por Linus Pauling (1949), as ligações químicas essencialmente podem ser definidas como iônicas e de caráter eletrostático, covalentes ou metálicas. Em interações de caráter eletrostático, as forças de estabilização se originam de atrações coulombianas de baixa magnitude, devido a pouca diferença de carga entre os átomos, a exemplo da ligação de hidrogênio, entretanto, apesar do caráter eletrostático, as ligações iônicas são muito mais fortes do que as eletrostáticas devido ao excesso de carga elétrica e sinais opostos dos íons constituintes da espécie, como por exemplo NaCl, formado pelos íons  $Na^+$  e  $Cl^-$ .<sup>54</sup> De maneira distinta, as ligações covalentes são definidas essencialmente como ligações que envolvem o compartilhamento de pares de elétrons entre dois núcleos, podendo apresentar forte deslocalização eletrônica, na presença de mais de dois pares de elétrons.<sup>54</sup> A ligação metálica pode ser defi-

nida como uma ligação predominantemente eletrostática, com alta deslocalização eletrônica, que proporciona a capacidade de formar ligações químicas, ou interações nos mais diversos modos de coordenação e magnitude energética. Esta característica da ligação metálica leva ao restabelecimento efetivo de ligações após o rompimento destas, efeito que pode ser observado a olho nu e descrito pela maleabilidade característica dos metais. Outra característica importante das ligações metálicas é a de que metais puros, ligas metálicas ou compostos contendo metal são capazes de dispersar carga elétrica ao longo da estrutura, conferindo alta condutividade térmica e elétrica.<sup>54</sup> Ainda assim, as ligações químicas podem ser assistidas por efeitos de ressonância, evidenciados pela deslocalização eletrônica, que se baseia no princípio de que a predição da posição de um elétron é dada por uma função da probabilidade de distribuição eletrônica, e pode ser observada como a soma das diversas probabilidades de distribuição eletrônica de dado sistema. Por exemplo, o íon moléculas de  $H_2^+$  apresenta dois núcleos atômicos e um elétron compartilhado que pode ser representado pela combinação das estruturas da Equação 2.1.<sup>54</sup>



---

Contudo, esta é apenas uma representação pictórica do fenômeno da deslocalização eletrônica, onde a estabilidade do sistema não é dada por uma ou outra estrutura mas sim pela soma de ambas estruturas.<sup>54</sup>

Tomando como exemplo a ligação de hidrogênio e as características peculiares das ligações químicas mencionadas anteriormente, como o caráter eletrostático e covalente, a deslocalização eletrônica e até mesmo o efeito de retrodoação, característico de compostos organometálicos, torna-se curioso encontrar na literatura valores de ligações de hidrogênio, com as mais distintas características, como por exemplo: variarem na ordem de  $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , para o caso da ligação  $CN - HCN$ ;<sup>55</sup> e até  $93,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  para o caso da ligação no composto  $HF_2^-$  (apresentando forte caráter covalente, proposto pela ocupação de orbitais  $2s$ ).<sup>56</sup> Neste sentido, com o presente estudo cabe mais uma vez questionar a natureza das ligações químicas, questionar qual ou quais os critérios básicos para se distinguir quando há uma interação ou uma ligação química, e também definir com maior precisão a hapticidade.

## 2.1 Metalofilicidade

Fenômenos como a metalofilicidade necessitam ser levados em conta para se descrever ligações químicas em heterociclos contendo metais (alguns apresentando aromaticidade),<sup>57, 58</sup> pois assim como na ligação de hidrogênio as interações são normalmente fracas e de caráter eletrostático. A metalofilicidade, termo genérico aplicável a todos os metais, foi cunhado a partir do fenômeno chamado *aurofilicidade*,<sup>59</sup> ou a tendência que metais normalmente de camada fechada ( $Au^+$  ( $d^{10}$ ),  $Tl^+$  ( $d^{10}s^2$ ), etc.) tem de interagirem distintamente a ponto de formar ligações mais curtas ( $Au^+ - Au^+$ , por exemplo, com comprimentos menores do que a soma dos seus raios de van der Waals).<sup>60</sup> Neste sentido, é possível observar indiretamente o efeito da *ligação metalofílica mista* (mixed-metal metallophilic bonding),<sup>59</sup>  $Ag - Au - Ag$  do composto **d2** sobre a ligação  $N - Ag - N$ , onde o ângulo externo ao anel de nove membros é menor do que  $180^\circ$ ; efeito que normalmente se estende aos demais CTCs, e onde normalmente não há mistura de metais.<sup>59</sup> A natureza das interações metalofílicas é de caráter eletrostático, sendo descritas por grande dispersão de cargas (forças de van der Waals, uma vez que apresentam camada fechada por causa do estado de oxidação  $1+$ , ou  $2+v$  para o caso

dos átomos de Hg), capazes de transferir cargas para orbitais virtuais, sendo frequentemente associadas a efeitos relativísticos e conseqüentemente a fenômenos de luminescência, devido ao acoplamento spin-órbita e efeitos cinemáticos.<sup>59, 60, 44, 61, 19</sup>

## 2.2 Hapticidade: Definição e Propriedades Associadas

Em 1968 Francis Albert Cotton, especialista em cristalografia de raios-X e na determinação de estruturas contendo metais, propôs o termo *hapto* ou *to fasten* (que significa contato/cominação, ou afivelar) para nomear a interação de resíduos orgânicos com metais, aplicando-se a sistemas  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\delta$ , ou ambos, naquela época para se julgar ligações químicas e descrever estruturas indicando-se a conectividade entre átomos,<sup>28</sup> especialmente em sistemas que contêm interações fracas tais como estruturas supramoleculares e compostos organometálicos do tipo sanduíche, onde as interações não ocorrem apenas por pares de elétrons, mas pela maneira como os ligantes interagem com o átomo central.<sup>28, 62</sup>

Com relação a interações contendo diferentes tipos de átomos, particularmente quando nem todos os átomos de um anel estão envolvidos, o ponto ou os pon-

tos de conexão (interações ou ligações) com o metal são especificados utilizando-se a notação kappa ( $\kappa$ ). Logo o uso da notação  $\kappa$  vem a ser necessária para indicar a ligação de heteroátomos com o metal, e também para especificar a ligação de pontos específicos de um ligante a diferentes centros metálicos em complexos polinucleares. A notação eta ( $\eta$ ) é historicamente utilizada para especificar a quantidade de átomos contíguos ligados a um ou mais metais. A necessidade desta convenção surge naturalmente da necessidade de se descrever a ligação entre hidrocarbonetos insaturados e metais via elétrons  $\pi$ , e também utilizada quando há vários átomos contíguos envolvidos em *hapto* ligações com um ou mais átomos metálicos. Átomos contíguos que formam um ligante são frequentemente de um mesmo elemento, entretanto não necessitam ser de um mesmo elemento, podendo ser diferentes do carbono. Apesar de todas as conexões (ligações químicas) poderem ser expressas pela notação  $\kappa$  somente, no emprego da nomenclatura de organometálicos a notação  $\eta$  deve ser utilizada onde quer que haja átomos ligantes contíguos.<sup>63</sup> Apesar de historicamente a notação  $\eta$  ser utilizada para descrever interações entre sistemas  $\pi$  e um metal, a natureza das *hapto* interações no composto bis(benzeno)cromo (a princípio como sendo  $\pi$ ), descritas por Rayón,<sup>5</sup> são do

tipo  $\delta$ .

Na convenção kappa, a letra grega  $\kappa$  deve preceder o símbolo do elemento escrito em itálico para cada elemento do ligante que interage com um ou mais metais. Um número sobrescrito a direita deve ser inserido ao símbolo  $\kappa$  para indicar o número de ligações idênticas (similares ou de mesma ordem de magnitude) de um ligante com um ou mais centros metálicos; ainda assim, cada grupo de átomos não equivalentes do ligante que interage com o metal necessita ser escrito em itálico, precedido pela letra grega  $\kappa$ . A segunda forma de representar as conexões (ligações químicas) consiste em adicionar um número sobrescrito, correspondente à numeração convencional dos átomos do ligante para definir sem ambiguidade a identidade de cada átomo ligante. As notações mencionadas anteriormente devem ser colocadas após a porção que contém o nome do ligante, o qual possui uma funcionalidade em particular, tal como um grupo substituinte, anel ou cadeia ao qual o átomo ligante pertence. É importante ressaltar que, de acordo com as normas da IUPAC,<sup>63</sup> os critérios de ligação, ou os descritores das ligações químicas, não são levados em conta para definir ligações e são definidos independentemente de implicações teóricas. Por exemplo, a utilização dos prefixos  $\sigma$  e  $\pi$  não são recomendados

para nomenclatura. Eles se referem a simetria de orbitais e suas interações, as quais, de acordo com a IUPAC, são irrelevantes.<sup>63</sup>

A quantidade de átomos contíguos do ligante, que se coordenam ao metal são indicados por um número subscrito a direita do prefixo  $\eta$ , como por exemplo:  $\eta^3$  (lê-se *eta três* ou *trihapto*),  $\eta^4$  (lê-se *eta quatro* ou *tetrahapto*),  $\eta^5$  (lê-se *eta cinco* ou *pentahapto*), e assim por diante. A notação  $\eta$  é adicionada como um prefixo que precede o nome do ligante ou aporção do nome do ligante que mais apropriadamente indica esta conectividade.<sup>63</sup> Por exemplo, podemos tomar as quatro estruturas da Figura 15.

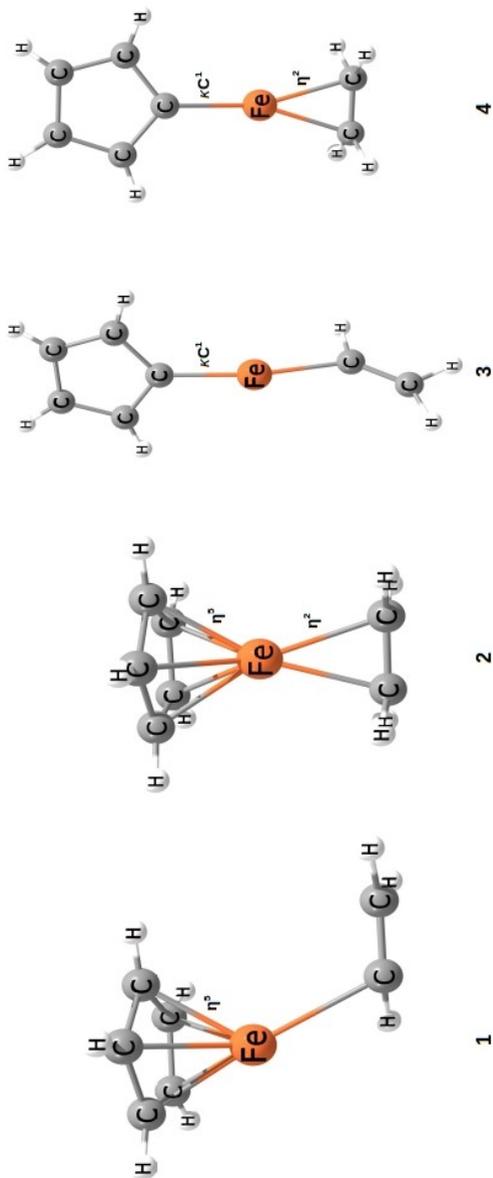


Figura 15 – Notações  $\eta$  e  $\kappa$  para os compostos **(1)** ( $\eta^5$  – ciclopentadienil)(vinil), **(2)** ( $\eta^5$  – ciclopentadienil)( $\eta^2$  – eteno), **(3)** (ciclopenta – 2, 4 – dien – 1 – il –  $\kappa C^1$ )(vinil) e **(4)** (ciclopenta – 2, 4 – dien – 1 – il –  $\kappa C^1$ )( $\eta^2$  – eteno).

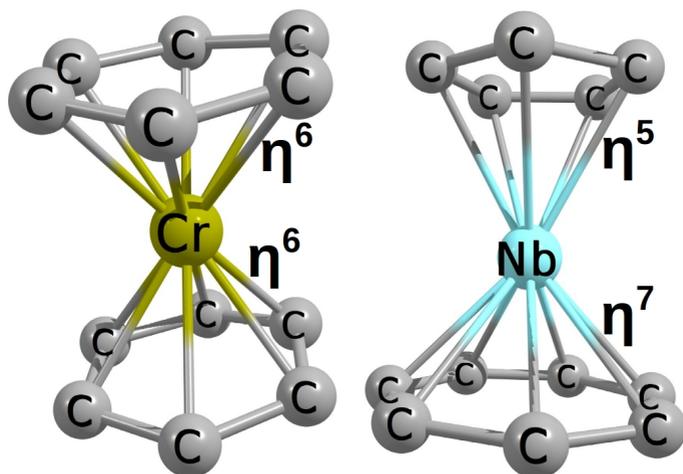


Figura 16 – Notação  $\eta$  e nomenclatura para os modelos de compostos do tipo sanduíche: *bis*( $\eta^6$  – benzeno)cromo, à esquerda, e ( $\eta^7$  – cicloheptatrienil)( $\eta^5$  – ciclopentadienil)nióbio, à direita.

Para compostos do tipo sanduíche a nomenclatura contendo a notação  $\eta$  pode ser escrita considerando-se ligantes ciclos, a exemplo dos compostos da Figura 16.

Conforme mencionado anteriormente, a exemplo de anéis que interagem parcialmente, a Figura 17 apresenta estruturas formadas por anéis grandes (mais de seis carbonos) interagindo com o metal, onde, devido ao tamanho, estes anéis apresentam certa flexi-

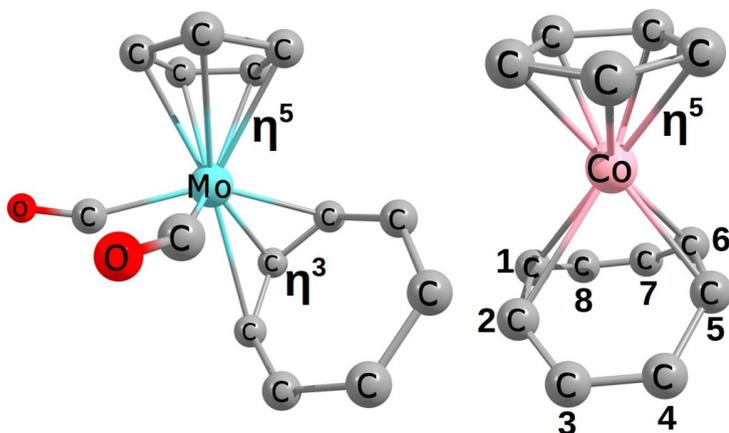


Figura 17 – Notação  $\eta$  para os modelos de compostos do tipo sanduiche: *dicarbonil*[(1 – 3 –  $\eta$ ) – *ciclohepta* – 2, 4, 6 – *trien* – 1 – *il*]( $\eta^5$  – *ciclopentadienil*)*molibidênio*, à esquerda, e [(1, 2, 5, 6 –  $\eta$ ) – *ciclooctatetraeno*]( $\eta^5$  – *ciclopentadienil*)*cobalto*, à direita.

bilidade capaz de proporcionar interações parciais e consequentemente diferentes hapticidades (ou modos de coordenação).<sup>63</sup>

A notação  $\kappa$  pode ser também inserida para designar hapticidades iguais a 1 ( $\eta^1$ ), incluir átomos interagentes com o metal os quais não estão conjugados com o sistema  $\pi$  (ou não são contíguos), descrever também heteroátomos e modos de coordenação para o caso de sistemas isoméricos, conforme a Figura 18.

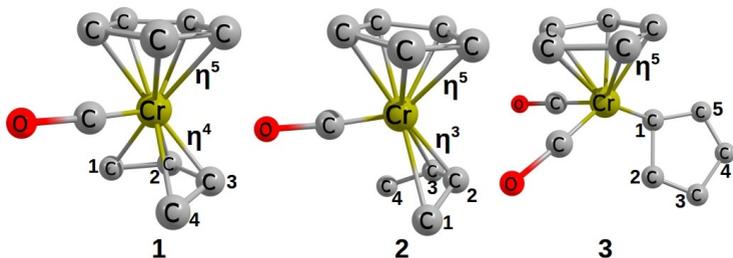


Figura 18 – Notações  $\eta$  e  $\kappa$  para os modelos de compostos (1) ( $\eta^4$  – *buta* – 1,3 – *dien* – 1 – *il*)*carbonil*( $\eta^5$  – *ciclopentadienil*)*romo*, (2) [*1* – 3 –  $\eta^3$ ) – *but* – 2 – *en* – 1 – *il* – 4 – *ilideno*]*carbonil*( $\eta^5$  – *ciclopentadienil*)*romo* e (3) *dicarbonil*( $\eta^5$  – *ciclopentadienil*)(*ciclopenta* – 2,4 – *dien* – *il* –  $\kappa C^1$ )*ferro*, onde neste último composto  $\eta^1$  é substituído pela notação  $\kappa C^1$ .

Conforme a Figura 18, a notação  $\kappa$  pode ser combinada com a notação  $\eta$ , onde o símbolo  $\eta$  deve preceder o nome do ligante e o símbolo  $\kappa$  no final do nome do ligante junto com o símbolo do átomo em itálico e a quantidade de átomos interagentes com o número sobrescrito a direita do símbolo  $\kappa$ .<sup>63</sup> A notação  $\eta$  pode ser estendida também à ligantes com sistemas  $\pi$ -coordenados que não contém átomos de carbono, chamados de ligantes inorgânicos, tais como ligantes derivados de borazinas e ciclopentafosfolil, a exemplo da

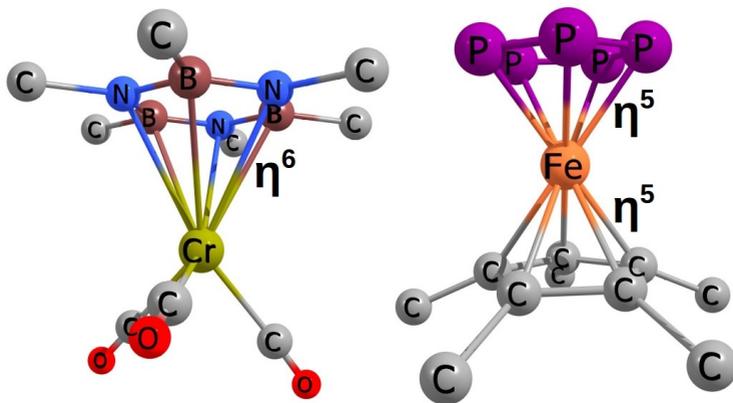


Figura 19 – Notação  $\eta$  para compostos com ligantes inorgânicos: *tricarbonil*( $\eta^6$  – *hexametilborazina*)*cromo*, à esquerda, e (*pentametil* –  $\eta^5$  – *ciclopentadienil*)( $\eta^5$  – *pentafosfolil*)*ferro*, à direita.

Figura 19.

Ainda assim, dois outros modos de coordenação, baseados em ligações  $\sigma$ , fazem da hapticidade um conceito ainda pouco definido e que carece urgentemente de mais atenção. A primeira delas é representada pelas interações *side-on* do dihidrogênio ( $H-H$ ) com o metal, e a segunda por interações agósticas de ( $C-H$ ) com o metal, ambas denotadas por  $\eta^2$ , conforme a Figura 20.

Desde os primeiros estudos de Basolo<sup>64</sup> (1966) e King<sup>65</sup> (1968), as variações das hapticidades entre  $\eta^5$  e  $\eta^3$  de compostos com o ligante ciclopentadienil, sem-

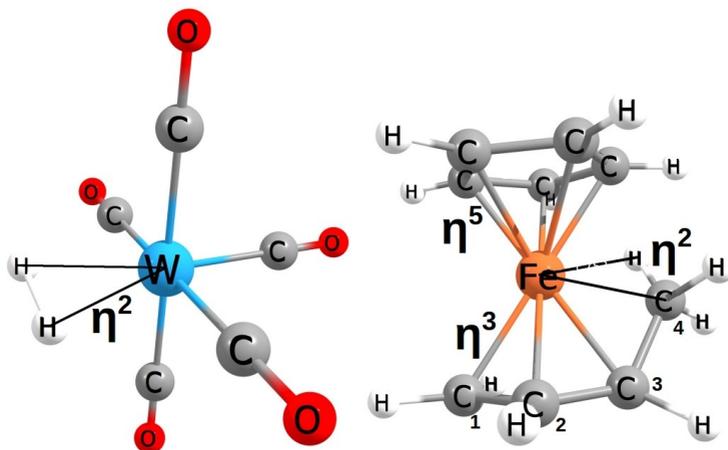


Figura 20 – Notação  $\eta$  para compostos com interações *side-on* do dihidrogênio ( $H - H$ ) e agósticas ( $C - H$ ): *pentacarbonil*( $\eta^2$  - *dihidrogênio*)*tungstênio*, à esquerda, e [(1 - 3 -  $\eta$  - *but* - 2 - *en* - 1 - *il* -  $\eta^2$  -  $C^4$ ,  $H^4$ )]( $\eta^5$  - *ciclopentadienil*)*ferro*, à direita.

pre foram um mito e tema de grandes controvérsias.<sup>66</sup> Atualmente sabe-se que para o ligante ciclopentadienil existem pelo menos 10 modos de coordenação com metais que podem ser interconvertidos através do processo denominado *Ring Slippage* (mudança no modo de coordenação sem a perda da planaridade do anel). Esta interconversão resulta em uma série propriedades químicas tais como: variação de  $\eta^5$  para  $\eta^3$  por foto indução, abstração de hidrogênios- $\alpha$  pela interconver-

ção de  $\eta^5$  em  $\eta^1$  produzindo um racemato, eliminação de hidrogênios- $\beta$  por fotoindução em uma reação que parte do ciclopentadienil com  $\eta^5$  passa por um estado de transição com  $\eta^3$  e retorna para  $\eta^5$ , clivagem de ligações ( $C-H$ ) e ( $C-C$ ) por foto indução de  $\eta^5 - C_5H_5$  em  $\eta^3 - C_5H_5$  e substituição e troca de ligantes.<sup>66</sup> Esta variação da hapticidade pelo processo *Ring Slippage*, conforme proposto por Cotton,<sup>28</sup> leva a diferentes projeções ou posicionamentos do anel sobre o metal, que como consequência leva a valores de hapticidades previsíveis conforme o anel se desloca, por exemplo, se o deslocamento se dá na direção de uma das ligações, a hapticidade assumirá valores pares e se o deslocamento for na direção de um dos átomos do anel a hapticidade assumirá valores ímpares,<sup>67</sup> conforme a Figura 21.

A partir do conhecimento da variação da hapticidade pode-se introduzir um novo conceito denominado *Haptotropic Shift* (movimento de *clusters* de átomos entre dois ligantes ou outros grupos, que leva a uma variação da contagem total de elétrons destes ligantes), processo pelo qual um centro metálico ajusta-se ao ligante pela adição ou remoção de elétrons, que pode ser dado não só por *Ring Slippage* mas também por *Ring Folding* (deformação do anel) os quais levam a diferentes hapticidades e propriedades químicas, tal como o *Efeito*

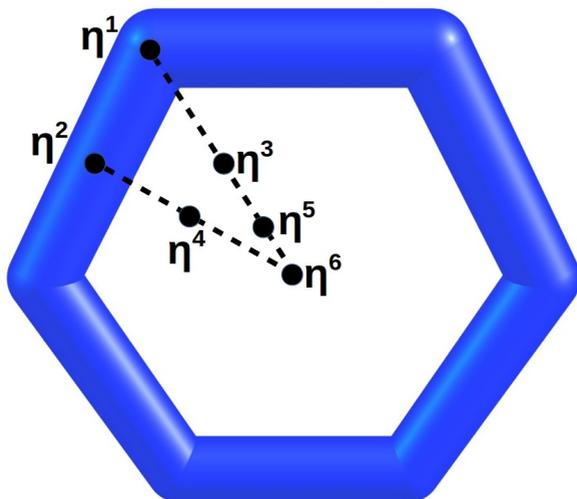


Figura 21 – Variação da hapticidade pelo processo *Ring Slippage*; os pontos indicam que para cada posição (ponto) que o metal se projeta sobre o anel ha um valor provável de hapticidade. que para o caso de dímeros de CTC, esta projeção (ponto) corresponde ao centro do anel de nove membros.

*Indenil*.<sup>66, 68</sup> O *Haptotropic Shift* (variação da hapticidade) em suma consiste em um efeito competitivo entre o quanto um anel pode descentralizar em relação ao outro (*Ring Slippage*) ou o quanto o anel pode se dobrar ou modificar sua conformação estrutural (*Ring Folding*) para se ajustar a uma nova configuração eletrônica, normalmente mais estável, em um processo que pode ser redox ou de excitação eletrônica (fotoinduzido), que

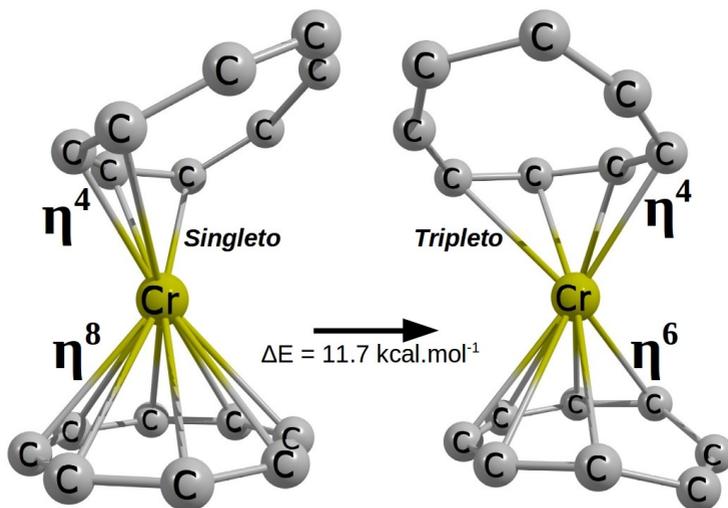


Figura 22 – Variação da hapticidade pelo processo *Ring Folding* leva a diferentes estados de spin, calculado com o funcional BP86, via DFT.<sup>12</sup>

leva em conta a geometria do complexo, o tamanho e o estado de oxidação do metal, e conseqüentemente a diferentes estados de spin associados a diferentes geometrias, normalmente variando entre os estados tripleto e singleto.<sup>69</sup> Como consequência do processo *Ring Folding* é possível observar variações da hapticidade para sistemas isoeletrônicos, por exemplo, para o composto  $(C_8H_8)_2Cr$  observa-se um aumento da energia em termos de mínimos globais (calculado com BP86) na ordem de  $+11,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  quando as estruturas saem da con-

formação  $(\eta^4 - C_8H_8)Cr(\eta^8 - C_8H_8)$  no estado singlete, e vão para a conformação  $(\eta^4 - C_8H_8)Cr(\eta^6 - C_8H_8)$  no estado tripleto,<sup>12</sup> conforme a Figura 22.

Alguns efeitos muito importantes estão associados ao processo de *Ring Folding*. O primeiro destes é o *efeito indenil*, mencionado anteriormente, onde o grupo indenil, formado pela fusão de um benzeno com um ciclopenteno, usualmente varia sua hapticidade entre  $\eta^5$  e  $\eta^3$  sob processo de redução do metal ou quando ocorre a adição de um ligante que contribui com aproximadamente dois elétrons para o metal. Neste caso, o excesso de densidade eletrônica no metal leva a clivagem de duas ligações *metal-carbono*, modificando a coordenação de pentahapto ( $\eta^5$ ) para trihapto ( $\eta^3$ ), gerando um aumento nas taxas de reação quando se utiliza complexos com indenil no lugar de análogos de ciclopentadienil. Esta estabilização é gerada devido ao estado trihapto ser relativamente estável como intermediário reativo na etapa determinante da reação, o que leva a diminuição da energia de ativação e consequente aumento da taxa de reação.<sup>70</sup> O segundo efeito consiste em mecanismos de reações redox associados a processos termodinâmicos de transferência de elétrons, onde observa-se inversões de potencial em experimentos de voltametria cíclica onde há uma variação da hapticidade em processos de

transferência de dois elétrons aparentemente em um só passo, que leva a uma reorganização eletrônica, onde mais uma vez se observa estados tripleto  $\eta^6 : \eta^6$  mais estáveis do que estados singletos, neste caso  $\eta^4 : \eta^6$  *ring slipped*.<sup>71</sup>



Parte II

FUNDAMENTAÇÃO  
TEÓRICA DOS MÉTODOS  
COMPUTACIONAIS



Para se compreender as origens e aplicações da química computacional faz-se necessário situar o leitor onde a química computacional está inserida na grande área da química. Esta última se subdivide em quatro grandes áreas: química orgânica, química inorgânica, química analítica e físico-química. Neste sentido, a físico-química é o ramo da química que estuda as propriedades de átomos e moléculas através dos princípios da física, onde dentre suas áreas destaca-se a química teórica. Esta tem por tarefa criar modelos matemáticos e tenta implementá-los computacionalmente, de modo a poder explicar e prever o comportamento de átomos e moléculas, bem como reproduzir e explicar observações experimentais. As duas principais teorias da física moderna que fundamentam a química teórica são a mecânica quântica desenvolvidas por Max Planck e a teoria da relatividade descrita inicialmente por Einstein que foi posteriormente aplicada a sistemas atômicos e moleculares por Dirac, nas quais se baseia a química quântica relativística, que busca prever, explicar e descrever a estrutura eletrônica e fenômenos físicos e químicos de átomos, moléculas e estruturas supramoleculares. A implementação computacional dos métodos matemáticos (a exemplo da equação de Schrödinger) da mecânica quântica e da teoria da relatividade associada

aos avanços da computação e aos modelos da química, como por exemplo o modelo de Lewis, leva à chamada química computacional, através da qual tornou-se possível calcular, com boa precisão, as energias relacionadas ao fenômeno da ligação química, ou seja, propriedades relacionadas às forças de interação entre dois ou mais átomos, em termos energéticos, as quais conferem a estes estabilidade suficiente para formar agregados, com propriedades distintas, as quais denominam-se moléculas. Estas propriedades estruturais podem ser ângulos e distâncias de ligação, energias de interação, distribuição de cargas, frequências vibracionais, dentre outras. A química teórica e química computacional tem como desafio propor modelos para explicar observações experimentais com maior ou menor grau de precisão. Neste sentido, lidam com uma quantidade significativa de equações e valores de energias que requerem aproximações para alcançar valores plausíveis e passíveis de serem comparados com resultados experimentais, tais como transições eletrônicas, mecanismos de reações, estabilidade térmica, dentre outras.

### 3 Equação de Schrödinger e a DFT

A equação de Schrödinger faz uma introdução dos aspectos fundamentais sobre a teoria da estrutura eletrônica, importantes para introduzir o leitor ao formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esta equação é utilizada para descrever um sistema através de uma função ou um conjuntos de funções ( $\psi = \psi_0, \dots, \psi_N$ ), e pode ser resolvida de forma dependente ou independente do tempo para resolver problemas de interesse químico. Por meio da operação diferencial de um hamiltoniano  $\hat{H}$  sobre a função de onda  $\psi$  é possível extrair qualquer informação sobre um sistema molecular contendo M núcleos (A,...,M) e N elétrons (i,...,N), conforme a Equação 3.1.<sup>72</sup>

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 -$$

$$- \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 descreve o Hamiltoniano para um sistema ausente de campos magnéticos. Da esquerda para a direita, os dois primeiros termos (com sinal negativo) correspondem a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro termo, também com sinal negativo, corresponde à energia de interação dos  $N$  elétrons com os  $M$  núcleos, a uma distância  $r$ ; os dois últimos termos, com sinal positivo, correspondem às energias de interação elétron-elétron e núcleo-núcleo. Na Equação 3.1 os termos com sinais negativos descrevem as interações atrativas, e os termos com sinais positivos descrevem as interações repulsivas. Quando o Hamiltoniano opera sobre a função de onda que descreve o sistema, ele devolve a mesma função de onda e a energia correspondente à propriedade descrita por este Hamiltoniano, conforme a Equação 3.2 (equação de Schrödinger).<sup>72</sup>

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.2)$$

Devido a massa do próton ser bem maior que a do elétron, aproximadamente 1800 vezes, a energia cinética dos elétrons em torno dos núcleos é muito maior do que a dos núcleos, ou seja, os núcleos por serem mais pesados se movem muito devagar em relação aos elétrons, e portanto podem ser considerados com fixos

ou imóveis, pela aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação dos núcleos-apertados. Como consequência desta aproximação é possível considerar que a energia cinética dos núcleos é zero e que a energia potencial núcleo-núcleo tem um valor constante, e portanto podemos reduzir o Hamiltoniano que descreve todo o sistema como um Hamiltoniano eletrônico descrito por  $\hat{H}_{ele}$ . A operação do  $\hat{H}_{ele}$  sobre uma função de onda que descreve o sistema eletrônico  $\psi_{ele}$  devolve como resultado a energia da estrutura eletrônica do sistema (molécula) e a função eletrônica  $\psi_{ele}$  conforme a Equação 3.3.<sup>72</sup>

$$\hat{H}_{ele}\psi_{ele} = E_{ele}\psi_{ele} \quad (3.3)$$

Sendo assim, o Hamiltoniano eletrônico pode ser simplificado nos operadores de energia cinética ( $\hat{T}$ ) e potencial ( $\hat{V}$ ) descritos pelas Equações 3.4, 3.5 e 3.6, abaixo:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.4)$$

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.6)$$

Logo, temos que o  $\hat{H}_{ele}$  pode ser simplificado sob a forma da Equação 3.7:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.7)$$

Com isso a solução da equação de Schrödinger com o  $\hat{H}_{ele}$  operando sobre a função de onda eletrônica  $\psi_{ele}$  traz energia referente a uma propriedade do sistema eletrônico  $E_{ele}$  e devolve a função de onda que descreve este sistema eletrônico, conforme a Equação 3.3. Esta equação depende somente das coordenadas dos elétrons, enquanto que as coordenadas nucleares entram apenas parametricamente, não sendo explicitadas na função de onda eletrônica e portanto são consideradas como sendo uma constante de energia de repulsão núcleo-núcleo ( $E_{nuc}$ ), Equação 3.8:<sup>72</sup>

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.8)$$

Além do potencial nuclear  $\hat{V}_{Ne}$  descrito pela Equação 3.5, um potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  é frequentemente descrito pela Teoria do Funcional da Densidade

(DFT), uma vez que o potencial exercido sobre os elétrons não depende somente do núcleo mas também de potenciais externos ao sistema, que podem ser elétricos ou magnéticos. A partir da Equação 3.3, temos agora uma equação resumida para se descrever a energia total do sistema molecular, Equação 3.9, incluindo a energia de repulsão núcleo-núcleo  $E_{nuc}$ .<sup>72</sup>

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{nuc} \quad (3.9)$$

Uma vez que a equação de Schrödinger só possui solução analítica para sistemas monoelétrônicos, pelo *princípio variacional* torna-se possível fazer aproximações para resolver sistemas contendo dois ou mais elétrons de maneira aproximada. Tomando-se agora a condição de ortonormalidade das funções  $\psi$  podemos rescrever a equação de Schrödinger. Seja a função de onda  $\psi_0$  que descreve um sistema no estado fundamental (de menor energia) descrito por  $E_0$ , podemos multiplicar a Equação 3.2 pelo complexo conjugado da função de onda que descreve este sistema no estado fundamental  $\psi_0^*$ , e obter uma expressão para a energia.

$$\hat{H}_0\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (3.10)$$

$$\psi_0^* \hat{H}_0 \psi_0 = \psi_0^* E_0 \psi_0 \quad (3.11)$$

Logo, integrando os dois lados da equação e isolando o termo de energia temos que:

$$\int \psi_0^* \hat{H}_0 \psi_0 = \int \psi_0^* E_0 \psi_0 \quad (3.12)$$

E portanto:

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H}_0 \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (3.13)$$

Na Equação 3.13 o produto das funções  $\psi_0^* \psi_0$  é igual a 1 devido a condição de normalização. Logo, pelo *princípio variacional* torna-se possível obter a energia aproximada  $E_\phi$  de um sistema descrito por um conjunto de funções  $\phi$ .

$$E_\phi = \frac{\int \phi_0^* \hat{H}_0 \phi_0 d\tau}{\int \phi_0^* \phi_0 d\tau} \quad (3.14)$$

Devido a aproximação descrita pela Equação 3.14, a energia do estado fundamental deverá ser sempre menor ou igual a energia calculada pelo método do *princípio variacional*, conforme a Equação 3.15.

$$E_0 \leq E_\phi \quad (3.15)$$

Em suma, em um processo de minimização da energia de um sistema eletrônico através da equação de Schrödinger, quanto mais próxima a função de onda  $\phi$  for da função que descreve o estado fundamental  $\psi_0$  mais próxima será a energia  $E_\phi$  da energia do sistema no estado fundamental  $E_0$ . Combinando-se agora as Equações 3.7, 3.14 e 3.15, e utilizando-se a notação de Dirac, cunha-se a expressão descrita pela Equação 3.16.

$$E_0 \leq E_\phi = \int \phi^*_0 \hat{H}_0 \phi_0 d\tau = \langle \phi^* | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \phi \rangle \quad (3.16)$$

A Equação 3.16 implica que para um sistema contendo  $N$  elétrons, com  $N \leq 2$ , descritos por um conjunto de funções  $\phi$ , sucessivas resoluções da equação de Schrödinger, em um processo de minimização da energia, a energia mínima de um sistema  $E_\phi$  calculada pelo método do *princípio variacional* devolverá uma função que será a melhor aproximação da função que descreve o sistema no estado fundamental  $\psi_0$ . Uma vez que a energia do sistema é determinada intrinsecamente pela quantidade de elétrons  $N$  e pelo potencial externo  $V_{ext}$  (descritos por  $Z_A$  e  $R_A$ ) podemos dizer que o Hamilto-

niano é dependente destas variáveis:  $\{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_0 \Rightarrow E_0$ . E portanto,  $N$  e  $V_{ext}$  determinam única e exclusivamente  $\psi_0$  e  $E_0$ , que em poucas palavras diz que: "A energia do estado fundamental é um funcional do número de elétrons  $N$  e do potencial nuclear  $V_{ext}$ ", conforme a Equação 3.17.<sup>72</sup>

$$E_0 = E[N, V_{ext}] \quad (3.17)$$

### 3.1 Funcionais da Densidade Eletrônica

Uma vez que a solução exata da equação de Schrödinger para sistemas multi-eletrônicos é aproximada e extremamente custosa devido ao tratamento da repulsão de Coulomb entre os elétrons, a DFT trata este problema resolvendo um sistema de elétrons como estes sendo não interagentes entre si. Entretanto, cada elétron tem sua densidade tratada como um todo. Neste sentido, o cálculo torna-se mais rápido do que nos métodos HF, tornando o método DFT uma ferramenta mais eficiente para se tratar sistemas grandes, na ordem de centenas de átomos. Na prática, as aproximações feitas são pequenas e estão relacionadas com a chamada energia de troca e correlação eletrônica (XC), e a qualidade dos resultados gerados depende destas aproximações,

com isto muito tem sido estudado para se desenvolver melhores funcionais de troca e correlação. Inúmeros funcionais têm sido criados para tratar este problema, contudo nenhum estudo sistemático há sido feito para se dizer precisamente qual funcional escolher para se iniciar um cálculo via DFT.<sup>73</sup> Portanto, em qualquer caso prático a escolha do funcional dependerá do sistema químico que está sendo tratado e da propriedade a ser descrita, onde é tomado como base trabalhos reportados na literatura, envolvendo átomos e geometrias o mais próximo possível do sistema a ser tratado. Devido a grande quantidade de ligações químicas e sistemas que podem ser formados, principalmente envolvendo metais, uma metodologia DFT específica ainda não pode ser proposta para se definir o nível de teoria a ser empregado. Por exemplo, a distribuição eletrônica de sistemas com ligações altamente deslocalizadas, quando comparada a sistemas com ligações localizadas, leva a uma melhor descrição de propriedades formais como cargas, comprimentos e ângulos de ligações, quando emprega-se funcionais que tratam melhor os efeitos de troca e correlação eletrônica. Três considerações são muito importantes:<sup>73</sup>

\* Todos os funcionais são aproximações;

\* Até o momento, não existe funcional calibrado

o suficiente para descrever qualquer propriedade;

\* Qualquer funcional pode, teoricamente, ser aplicado a qualquer problema de estrutura eletrônica (na prática isto não acontece pois depende de como foi escrito e implementado computacionalmente).

Em resumo, funcionais podem variar desde muito simples, apresentando pouca correlação com resultados experimentais, a muito complexos, com difícil convergência do campo auto-consistente (SCF) e alto custo computacional. Estas aproximações classificam, por ordem hierárquica de complexidade, os funcionais como degraus na seguinte ordem: LDA (Aproximação da densidade local), GGAs (Aproximações de gradiente generalizadas), meta-GGAs (Meta-aproximações de gradiente generalizadas) e híbridos. Como degrau mais baixo, o funcional LDA trata a energia de troca e correlação como sendo pontual e que a densidade eletrônica se comporta como um gás uniforme de elétrons. Este funcional foi empregado por um tempo na ciência dos materiais mas não descreve adequadamente grande parte dos problemas químicos. Ele normalmente superestima a energia de ligações químicas na ordem de  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$ . No degrau acima dos funcionais LDA encontram-se os funcionais GGAs, que empregam tanto a densidade como o seu gradiente da densidade em

cada ponto. Assim, com esta informação adicional (e um custo computacional extra referente ao gradiente), este funcional torna-se mais preciso do que o LDA. Na prática, o efeito mais importante consiste em reduzir o erro referente à energia de ligação ou de dissociação e geralmente descrevem melhor estados de transição (TS). Exemplos populares incluem PBE, BLYP, BP86, dentre outros. Em um degrau mais acima estão os funcionais meta-GGAs, que seguem a mesma lógica dos funcionais GGAs, entretanto incluem um termo dependente da densidade de energia cinética definida pelo método de Kohn-Sham. Por fim, no topo da complexidade dos funcionais de troca e correlação encontram-se os *funcionais híbridos*, os quais incluem a energia exata de troca na proporção de 20% através do método HF, que mimetiza os efeitos de correlação estática e melhoram o valor dos resultados associados ao funcional. Apesar da qualidade deste funcional, o custo computacional é alto em relação aos demais funcionais em razão de a energia de troca ser uma função não-local, dependendo não somente da densidade eletrônica mas também da matriz de densidade. Logo, aproximações adicionais, tal como RI-J, não podem ser exploradas adicionalmente através dos recursos computacionais, por exemplo para otimizar o processo de convergência do SCF. Outra

classe de funcionais altamente não-localizados (*Fully Non-local Functionals*), ainda pouco utilizada devido ao alto custo computacional, assemelha-se aos funcionais *híbridos* e incluem no cálculo orbitais não ocupados.<sup>73</sup>

## 3.2 Correções de Dispersão

A finalidade da correção de dispersão é descrever interações fracas do tipo van der Waals (dispersivas) entre átomos e moléculas, que consistem em um balanço entre interações eletrostáticas (ES) e de repulsão inter-eletrônica (ER). Juntas, elas controlam, por exemplo, estruturas do DNA, de proteínas e empacotamento cristalino, formação de agregados supramoleculares, sistemas *host-guest*, orientação de moléculas em superfícies ou filmes moleculares (a exemplo dos CTCs).

Contudo, apesar de os efeitos das interações ES e ER serem descritos pelos métodos HF e DFT, a dispersão, correspondente as interações de van der Waals, é puramente um efeito da correlação eletrônica, que é tratada de forma mais adequada pela DFT. A correção de dispersão (D) consiste em adicionar um potencial empírico da forma  $C_6R^{-6}$  na fórmula usual da energia total  $E^{DFT-D}$  descrita pela DFT, conforme

a Equação 3.18.<sup>74</sup>

$$E^{DFT-D} = E^{DFT} + E_{disp} \quad (3.18)$$

No termo da energia de dispersão, Equação 3.19,  $R_{ij}$  representa as distâncias inter-atômicas entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $C^{ij}$  os coeficientes de dispersão,  $N_{at}$  é o número de átomos do sistema e  $S_n$  é o fator de escalonamento global. É importante resaltar que a energia de dispersão é uma quantidade dependente do modelo a ser estudado e não possui um significado físico.<sup>74</sup>

$$E_{disp} = -S_n \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{damp}(R_{ij}) \quad (3.19)$$

Com a finalidade de evitar singularidades para pequenas interações,  $R_{ij}$ , e a dupla contagem dos efeitos de correlação em distâncias intermediárias, as funções de amortecimento  $f_{damp}(R_{ij})$  são utilizadas para determinar o alcance da correção de dispersão. Em outras palavras, esta função descreve o quanto de carga de um sistema, átomo ou molécula se dispersa sobre outro sistema, minimizando a energia total deste sistema. Neste sentido a função de amortecimento  $f_{damp}(R_{ij})$  pode ser

descrita pela Equação 3.20.

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left[ \frac{R_{ij}}{(s_{r,n} R_0^{ij})^{-\alpha_n}} \right]} \quad (3.20)$$

Na Equação 3.20, o termo  $S_{r,n}$  consiste no fator de escalonamento dependente da ordem  $n$  do raio de corte  $R_0^{ij}$  (refere-se ao limite da distância de propagação da dispersão). Este formalismo (DFT-D3) proposto por Chai e Head-Gordon,<sup>75</sup> vem a ser numericamente mais estável e conveniente para dispersões de maiores ordens, quando comparado com os formalismos propostos anteriormente: DFT-D1<sup>74</sup> e DFT-D2.<sup>76</sup>

Uma nova formulação para correção de dispersão, chamada de função de amortecimento Becke e Johnson *BJ-damping* foi proposta por Grimme e colaboradores,<sup>77</sup> e adicionada ao formalismo DFT-D3, agora denominado DFT-D3BJ. A finalidade de incluir a variante BJ consiste em descrever os sistemas com interações fracas, especialmente no caso de interações não covalentes, em que a correlação eletrônica é difícil de ser tratada. Neste formalismo, o ponto crucial consiste em tratar o comportamento da energia de dispersão assintoticamente (ou a forma do efeito de correlação) quando os átomos do sistema encontram-se muito próximos, em outras palavras,

no limite  $R_{ij} \rightarrow 0$ .<sup>77</sup> Levando em conta as Equações 3.19 e 3.20, Becke e Johnson (BJ) propuseram um novo formalismo para a função de damp, quando  $R_{ij} \rightarrow 0$ , para obter uma nova energia de dispersão ( $E_{disp}$ ) em correções de alta ordem (DFT-D3), conforme a Equação 3.21.<sup>77</sup>

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n + const.} \quad (3.21)$$

Portanto, o termo adicional BJ corresponde à adição de uma constante no termo que descreve a energia de dispersão para pares de átomos próximos (ou diretamente ligados). De acordo com a convergência da expansão multipolo da  $E_{disp}$ , a energia de dispersão deve ser aproximadamente uma constante finita com um valor referente a  $R_{ij} \rightarrow 0$ , em que a relação (de 2 elétrons) entre um sistema disperso entre dois átomos com um de um único átomo, neste caso  $2H \rightarrow He$ , seja de aproximadamente  $-8mE_h$ .<sup>78, 77</sup>

Estas correções de dispersão foram aplicadas à uma enorme gama de funcionais de troca e correlação, incluindo GGAs, meta-GGAs e híbridos.<sup>74, 76, 79, 77</sup>



## 4 Funções de Base

Um orbital molecular desconhecido pode ser descrito por uma função em um sistema de coordenadas que pode ser expandido por um conjunto completo de funções de base. Quando um conjunto finito de funções de base é utilizado, somente as componentes dos MOs ao longo deste eixo de coordenadas correspondente às funções de base selecionadas podem ser representadas. Quanto menor for este conjunto de funções de base pior será a representação do orbital molecular. Ainda assim, o tipo de função de base utilizado também influencia na qualidade dos resultados. Quanto melhor uma única função de base que descreve uma função desconhecida, poucas destas funções de base são necessárias para descrever adequadamente um sistema. Uma vez que o aumento da quantidade de funções de base leva a um aumento elevado do custo computacional (em um fator de  $M^4$ ), torna-se fundamental a escolha de um número mínimo de funções de base que descreva o sistema sem perder a qualidade dos resultados. Em cálculos *ab initio* normalmente utilizam-se dois tipos de funções de base: funções de Slater STO (*Slater Type Orbitals*) ou funções gaussianas GTO (*Gaussian Type*

*Orbitals*). A dependência exponencial de funções STO faz com que estas apresentem alto grau de convergência do campo auto consistente quando há um aumento do número de funções, entretanto cálculos envolvendo muitos núcleos não podem ser feitos analiticamente, e portanto funcionam muito bem para sistemas contendo poucos átomos e que necessitem alta qualidade dos resultados.<sup>80, 81</sup> Funções de base GTO são mais comuns em códigos computacionais pois possuem características como o formato da porção radial do orbital, principalmente próximas ao núcleo, que levam a uma redução rápida de distâncias e conseqüentemente redução do custo computacional.<sup>80</sup> Adicionalmente, uma das qualidades das funções de base GTOs, quando comparada com as STOs, é que o centro das funções de base GTOs não necessitam coincidir com o centro do núcleo e podem ser posicionadas, por exemplo, no centro de uma ligação ou entre átomos não ligados para se melhorar a qualidade do cálculo de interações de van der Waals.<sup>81</sup> Em geral, funções *mais apertadas*, ou menos difusas (com expoentes grandes) descrevem melhor ligações sigma (por exemplo  $C - H$ ), enquanto que funções de base mais difusas (com expoentes pequenos) podem ser utilizadas para se descrever ligações  $\pi$  (por exemplo  $C = N$ ), e complementarmente aumentando-se

a quantidade destas funções torna-se possível melhorar a descrição da distribuição dos elétrons nas diferentes direções (vetoriais) dos orbitais.<sup>81</sup>



## 5 Correções Relativísticas

A importância de correções relativísticas está fundamentada no fato de que muitos fenômenos químicos somente podem ser compreendidos à luz da teoria quântica relativística, uma vez que o mundo é melhor descrito pela relatividade de Einstein, onde a luz é uma constante finita  $c$ , não importando o seu referencial. Neste sentido, os efeitos relativísticos podem ser compreendidos como uma diferença entre os resultados obtidos a partir da equação de Schrödinger e da equação relativística de Dirac. Estes efeitos geralmente são observados nos elementos mais pesados da tabela periódica, onde os valores dos efeitos relativísticos aumentam aproximadamente com o quadrado do número atômico ( $Z^2$ ) e podem ser separados de maneira pragmática em: efeitos cinemáticos (ou escalares) e efeitos do acoplamento spin-órbita dos elétrons.<sup>82</sup> Como resultado, torna-se possível compreender uma série de fenômenos físicos e químicos tais como: explicar a voltagem da bateria automotiva de chumbo,<sup>83</sup> ligação quintupla do  $U_2$  (uma vez que o Cr apresenta-se no mesmo grupo e hibridiza orbitais de valência 3d e 4s, o U possui sete orbitais de valência 5f, cinco 6d, um 7s e três 7p em

níveis próximos de energia, capazes de se hibridizar devido a efeitos relativísticos),<sup>84</sup> contração lantanídica (incompleta blindagem do núcleo pelos orbitais f),<sup>85</sup> a cor do ouro em relação aos demais metais se refere a contração dos orbitais 6s, atribuída a correção massa-velocidade, que leva a uma maior estabilidade destes orbitais e transições eletrônicas para orbitais internos de menor energia (níveis de Fermi),<sup>61</sup> estado líquido do Hg na temperatura ambiente (devido a contração dos orbitais 6s, os elétrons nestes orbitais tornam-se mais difíceis de serem compartilhados para formar ligações químicas, sendo inertes, e portanto dois ou mais átomos de Hg podem formar ligações somente por interações de van der Waals).<sup>86, 87</sup>

Resumidamente, a equação de Dirac<sup>88</sup> foi baseada na *covariancia de Lorentz* (relação entre as velocidades de partículas em relação a velocidade da luz), na relatividade geral de Einstein e posteriormente na transformação da equação de segunda ordem de Klein-Gordon (primeira tentativa de se aplicar a relatividade a sistemas atômicos e moleculares) em uma equação de primeira ordem com relação ao espaço e o tempo.<sup>82</sup> Neste formalismo, a energia cinética  $T$  de uma partícula (por exemplo um elétron,  $m_e$ ) pode ser expressa como uma relação entre a massa desta partícula  $m$ , a

velocidade desta partícula  $\nu$  e a velocidade da luz  $c$ , conforme a Equação 5.1.

$$T = mc^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\nu^2}{c^2}}} - 1 \right) \quad (5.1)$$

A Equação 5.1 traz a informação fundamental para a compreensão da natureza dos efeitos relativísticos ou, em certos casos, contrações relativísticas, onde a relação entre velocidade desta partícula  $\nu$  e a velocidade da luz  $c$  (uma constante) descreve a magnitude deste efeito, ou seja, quanto maior for a velocidade desta partícula em relação a velocidade da luz maior será o efeito relativístico. Devido ao menor número de nós em orbitais  $s$  e  $p$  (funções mais esféricas) e ao potencial nuclear (maior em átomos mais pesados) a velocidade destes elétrons é maior, e portanto a força centrífuga é maior. Como resultado deste efeito os orbitais  $s$  e  $p$  mais internos tendem a expandir, levando a um acoplamento vetorial (*Core-orthogonalization effect*)<sup>13</sup> com os orbitais  $s$  e  $p$  mais externos, levando a efeitos indiretos na camada de valência, como por exemplo a transições eletrônicas para orbitais internos (*níveis de Fermi*), conforme a Figura 23.

De maneira oposta, os orbitais mais difusos, d e f, sofrem uma expansão e desestabilização.<sup>61, 82</sup> Em suma, os elétrons de valência são influenciados pelos elétrons próximos ao núcleo por transferência de momento, que se refletem na estrutura de valência e nas zonas de polarização.<sup>13</sup>

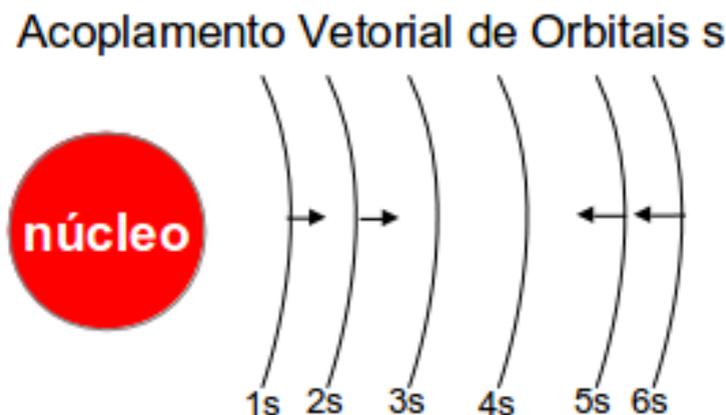


Figura 23 – Ilustração do efeito da contração relativística dos elétrons 6s de valência, a exemplo dos metais Au e Hg, pelo efeito de acoplamento vetorial entre orbitais s externos e orbitais s internos (*Core-orthogonalization effect*).<sup>13</sup>

Dentre as correções relativísticas popularmente empregadas está o uso de pseudo potenciais ECP, correções escalares de segunda ordem ZORA e DKH2, correções do tipo spin-órbita, utilização de bases relati-

---

vísticas e cálculos *full* relativísticos envolvendo quatro componentes.<sup>82</sup> No presente estudo foram utilizados pseudopotenciais ECP, funções de base relativísticas, e correções escalares de segunda ordem devido ao tamanho do sistema e ao alto custo computacional. Funções de base relativísticas necessitam ser pequenas o suficiente para minimizar o custo computacional gerado pelas integrais de dois elétrons (cálculos *ab initio* e DFT) e ainda assim manter a qualidade dos resultados. Os expoentes destas funções e seus respectivos coeficientes de contração são otimizados para o emprego das correções relativísticas de segunda ordem DKH2 e ZORA, populares em cálculos via DFT. Bases do tipo relativísticas possuem expoentes desenvolvidos a partir de expoentes advindos de cálculos atômicos com alto nível de teoria. As funções de base SARC, desenvolvidas por Pantazis,<sup>89</sup> apresentam maior flexibilidade do que as demais funções de base relativísticas na região de caroço, que no caso de pseudopotenciais ECP são substituídas por um potencial aproximado, permitindo melhor adaptação aos Hamiltonianos relativísticos, adicionalmente possuem funções de polarização para DFT.<sup>89</sup> Estas bases são importantes para descrever propriedades moleculares que dependem da densidade eletrônica próxima do núcleo, tais como: NMR, Mössbauer, EPR,

XAS; e também análises topológicas da densidade eletrônica com os métodos AIM e ELF (os quais são inviáveis quando utiliza-se ECP); e importantes para se tratar orbitais  $f$  no caso de lantanídeos e actinídeos.<sup>90</sup> Contudo, as funções de base SARC (de qualidade *triple- $\zeta$ -valence* com função de polarização - TZVP) podem ser combinadas com funções de base populares com qualidade do tipo *split-valence* (SV), *triple- $\zeta$ -valence* (TZV) e *quadruple- $\zeta$ -valence* (QZV) para metais de transição do terceiro período.<sup>89</sup>

Uma comparação entre duas funções de base relativísticas e não relativísticas,<sup>90, 89</sup> de qualidade *triple- $\zeta$ -valence* pode ser feita analisando-se a quantidade de funções contraídas e o tamanho dos expoentes destas funções, os quais conferem maior flexibilidade às bases relativísticas para se descrever principalmente orbitais  $s$  e  $p$ , conforme a Figura 23, em metais pesados.

## 6 Orbitais Naturais de Ligação

O Método NBO (Orbitais Naturais de Ligação) consiste em algoritmos matemáticos para analisar as funções de onda de um sistema e trazer as informações para uma linguagem mais simples, como a do modelo de Lewis. Este método é importante para determinar as estruturas de Lewis, cargas atômicas, ordens de ligação, tipo de ligação ( $\sigma$  ou  $\pi$ ), hibridização de orbitais, efeitos de ressonância, interações *doador-aceitador*, fazer correlações com métodos EDAs, dentre outras. As interações são *descritas* como de Lewis, quando a participação do orbital é maior do que 2,5%, para o caráter do orbital ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$ , ...,  $n$ ) ou *não descritas* pelo modelo de Lewis quando este percentual é menor do que 2,5%, o que permite realizar uma ponte entre conceitos modernos sobre as funções de onda e conceitos elementares sobre as ligações químicas e a teoria da ligação de valência.<sup>14</sup> A Figura 24, apresenta uma sequência dos acrônimos das relações matemáticas dos orbitais localizados e deslocalizados. As setas demonstram a ordem hierárquica das transformações unitárias que vão desde as funções

de base até orbitais moleculares (MO).<sup>14</sup>



Figura 24 – Ordem hierárquica das relações matemáticas que descrevem o método NBO.

A partir da obtenção dos NAOs (*Orbitais Naturais Atômicos*) torna-se possível obter-se os índices das ordens de ligação segundo o modelo de Wiberg,<sup>91</sup> que representam formalmente a quantidade de elétrons compartilhada para formar a ligação entre dois núcleos e obter as cargas naturais da análise populacional (NPA).<sup>92, 14</sup> No método NBO são feitas duas transformações unitárias sucessivas a partir dos MOs (transformações matemáticas que preservam o produto escalar, ou seja, o produto escalar de dois vetores, antes das transformações sucessivas é igual ao produto escalar após as transformações), levando a uma ortogonalização dos orbitais, no sentido inverso da ordem hierárquica das funções, para gerar os NLMOs e em seguida os NBOs.<sup>14</sup> Após a operação unitária  $U'$ , a função de onda total (função de onda que descreve todo o sistema) necessita apresentar-se de tal forma que satisfaça o *Princípio da Exclusão de Pauli*, em um determinante de Slater ou uma combinação linear de determinantes de Slater (con-

forme descrito anteriormente).<sup>93</sup> Em resumo, se dois elétrons são trocados de posição a função que descreve estes elétrons não é modificada por qualquer operação unitária  $U'$  sobre orbitais duplamente ocupados.

Em moléculas poliatômicas é possível discutir através do método NBO aspectos gerais sobre orbitais híbridos, geometrias moleculares e efeitos de acoplamento entre ligações (tais como efeito conjugativo e interações *doador-aceitador* de híbridos de ressonância) que pertencem ao domínio poliatômico. As equações básicas de hibridização de orbitais são descritas a partir do ângulo das ligações,  $\omega_{AB}$ . Por exemplo entre os átomos A e B, entre híbridos  $sp^\lambda$ , por exemplo, de distintos  $\lambda_A$  e  $\lambda_B$  como segue a Equação 6.1.

$$\cos(\omega_{AB}) = -\frac{1}{\sqrt{\lambda_A \cdot \lambda_B}} \quad (6.1)$$

Por exemplo, para um híbrido equivalente do tipo  $sp^3$ , temos  $\lambda_A = \lambda_B = 3$ , o qual corresponde ao ângulo de ligação de uma estrutura tetraédrica, como por exemplo metano, calculada abaixo, Equação 6.2.

$$\omega_{AB} = -\cos^{-1} \frac{1}{\sqrt{3 \cdot 3}} = 109,47^\circ \quad (6.2)$$

Da mesma forma que o híbrido  $sp^3$  foi calculado,

os híbridos  $sp$  e  $sp^2$  podem ser calculados. Entretanto, a Equação 6.1 também descreve ângulos de ligação idealizados para estruturas que não são equivalentes aos híbridos acima mencionados, para que desta forma possa prover racionalizações mais profundas de variações geométricas também idealizadas, ou seja, prover melhores explicações abordadas pela Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (VSEPR) proposta em 1957 por Ron Gillespie e Nyholm, teoria sobre a forma como as moléculas estão dispostas no espaço.<sup>94</sup>

Orbitais híbridos do tipo  $sp$ , por exemplo, são originados pela sobreposição de orbitais de valência, do tipo  $s$  com  $p$ . Por exemplo, para um átomo A, o híbrido  $h_A$ , que define o parâmetro de hibridização  $\lambda_A$ , é dado pela Equação 6.3.

$$h_A = c_{AO} \cdot s_A + c_{Ax} \cdot p_{Ax} + c_{Ay} \cdot p_{Ay} + c_{Az} \cdot p_{Az} \quad (6.3)$$

O parâmetro  $\lambda$  corresponde ao percentual do caráter  $s$  e  $p$  dos orbitais, entretanto pode também abranger os percentuais de ocupação dos orbitais de caráter  $d$  e  $f$ , e se este percentual de interação dos orbitais  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$  for superior a 2,5%, ele pode ser significativo para se descrever uma interação. Este caráter referente

a hibridização do orbital do átomo A pode ser calculado pela Equação 6.4.

$$\lambda_A = \frac{c_{AO}^2 + c_{AX}^2 + c_{AY}^2 + c_{AZ}^2}{a_{AO}^2} = \frac{\%p}{\%s} \quad (6.4)$$

Os coeficientes  $c$  referentes as componentes do orbital  $p$ , Equação 6.3, podem ser normalizados dividindo-os pelo  $\lambda$  do átomo A, para gerar os coeficientes normalizados  $d_A$  nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , conforme o conjunto de Equações 6.5.

$$d_{AX} = \frac{c_{AX}}{\lambda_A}; \quad d_{AY} = \frac{c_{AY}}{\lambda_A}; \quad d_{AZ} = \frac{c_{AZ}}{\lambda_A} \quad (6.5)$$

E portanto, o vetor unitário direcional  $\vec{d}$  para os orbitais híbridos  $h_A$  do átomo A pode ser dado pela Equação 6.6.

$$\vec{d} = d_{AX}\vec{X} + d_{AY}\vec{Y} + d_{AZ}\vec{Z} \quad (6.6)$$

A partir dos valores de  $\lambda$ , a ortonormalidade entre dois orbitais híbridos A e B, podem ser satisfeitas pelo teorema direcional de Coulson, conforme Equação 6.1, onde  $\vec{d}_A$  e  $\vec{d}_B$  representam os vetores uni-

tários direcionais que formam entre si o ângulo  $\omega_{AB}$ , conforme a Equação 6.7.

$$\cos(\omega_{AB}) = \vec{d}_A \cdot \vec{d}_B = -\frac{1}{\sqrt{\lambda_A \cdot \lambda_B}} \quad (6.7)$$

O formalismo do método NBO baseia-se na teoria da perturbação, onde a energia de perturbação  $\hat{F}_\mu^{(pert)}$  é representada pelo Hamiltoniano de Hartree-Fock (para os métodos Hartree-Fock) e se refere a diferença entre um estado perturbado,  $\hat{F}_\mu$ , menos um estado não-perturbado,  $\hat{F}_\mu^{(0)}$ ,<sup>14</sup> conforme a Equação 6.8.

$$\hat{F}_\mu^{(pert)} = \hat{F}_\mu - \hat{F}_\mu^{(0)} \quad (6.8)$$

Os orbitais ocupados são denotados por (i) e os orbitais não-ocupados são denotados por (j\*). A diferença entre os níveis de energia,  $\varepsilon$ , do doador(i) e do aceitador (j) é dada pelo termo  $\varepsilon_i - \varepsilon_{j^*}$ .<sup>14</sup> A Figura 25 apresenta uma relação entre os níveis de energias e a variação da energia de interação de segunda ordem  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ .

Conforme a Figura 25, a variação da energia de interação de segunda ordem  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  (após duas transformações unitárias) pode ser calculada, via métodos NBO, pela soma dos n termos da energia gerada pela

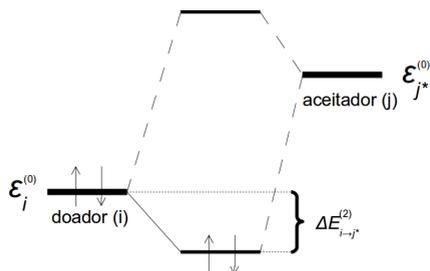


Figura 25 – Interação entre orbitais naturais, doador  $\varepsilon_i$  e aceitador de elétrons  $\varepsilon_{j^*}$ , e respectiva variação da energia de interação de segunda ordem  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ .<sup>14</sup>

perturbação, representada pelo Hamiltoniano de Fock, conforme a Equação 6.8, dividida pela diferença entre os níveis de energias dos orbitais doadores (i) e orbitais aceitadores ( $j^*$ ), conforme a Equação 6.9.

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -n_i^{(0)} \frac{\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{F} | \Phi_{j^*}^{(0)} \rangle^2}{\varepsilon_{j^*}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}} \quad (6.9)$$

Correlacionando a Figura 25 com a Equação 6.9, tem-se que  $n_i^{(0)} = 2$ , o que corresponde aos dois elétrons no orbital doador  $\varepsilon_i$ , representados pela Equação 6.10.

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -(2) \cdot \frac{\langle \Phi_i^{(0)} | \hat{F} | \Phi_{j^*}^{(0)} \rangle^2}{\varepsilon_{j^*}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}} \quad (6.10)$$



## 7 Análise da Decomposição da Energia - EDA

A descrição da interação entre átomos em moléculas pelas leis da física iniciou-se com o desenvolvimento da mecânica quântica, sendo que as primeiras aplicações em sistemas moleculares foram feitas posteriormente, em 1927, por Heitler e London.<sup>95</sup> Onde as propriedades das ligações passaram a ser discutidas em termos heurísticos de modelos de ligação que usualmente não se baseiam diretamente nas leis fundamentais da física mas sim em observações experimentais.<sup>96</sup> Como consequência, conceitos de ligação, como o do modelo de Lewis e a regra do octeto (1916), puderam ser descritos sob a luz da mecânica quântica por Linus Pauling.<sup>54</sup> Atualmente ainda é comum químicos utilizarem esta linguagem heurística na leitura de problemas relacionados com a estrutura de compostos, principalmente da espectroscopia. Uma forma de obter conclusões mais apuradas sobre a situação de ligações químicas está na utilização de métodos EDA, que tem por finalidade traduzir resultados de cálculos de química quântica em termos de caráter iônico ou covalente, aromaticidade,

doação e retrodoação, e hibridização de orbitais; e correlacionar estes resultados com outros métodos, tais como AIM e NBO.<sup>95, 97, 14</sup> O método EDA foi formulado inicialmente por Morokuma (1971) e Kitaura (1976),<sup>98, 99</sup> sendo posteriormente modificado por Ziegler e Rauk (1977);<sup>100, 101</sup> nesta modificação permitiu-se descrever a quantidade de carga de doação e retrodoação (*back-bonding*), para ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , em compostos organometálicos de níquel ( $Ni(CO)_3$ ) pelo método HFS-TS (*Hartree-Fock-Slater Transition-State Method*). As conclusões que Ziegler e Rauk (1977) chegaram foi que ligações  $\sigma$  e  $\pi$  diminuía consideravelmente as frequências vibracionais do grupo CO, mas que o efeito estérico (repulsão eletrônica) atuava no sentido oposto quando se adicionava um quarto ligante de diferentes naturezas. A partir deste ponto, várias metodologias foram desenvolvidas, principalmente depois que Hayes e Stone (1984) fizeram modificações no método EDA, incluindo no formalismo a análise dos orbitais moleculares localizados (LMO-EDA), o que permitiu realizar cálculos via DFT, e posterior desenvolvimento dos métodos Su-Li EDA<sup>102</sup> e EDA-NOCV<sup>103, 96</sup>. A aplicação dos métodos EDA propõe que a energia de interação total ( $\Delta E^{int}$ ) entre os fragmentos  $A$  e  $B$ , que compõem a molécula  $AB$ , pode ser determinada calculando-se a energia desta

molécula  $AB$  (em uma dada geometria) ( $\Delta E_{AB}^{KS}$ ) e subtraindo as energias de cada um destes  $n$  fragmentos (A e B) ( $\sum_{i=1}^n \Delta E_n^{KS}$ ), referentes a geometria da molécula  $AB$ , segundo o teorema de Khon-Shan (KS), conforme a Equação 7.1.

$$\Delta E^{int} = \Delta E_{AB}^{KS} - \sum_{i=1}^n \Delta E_n^{KS} \quad (7.1)$$

## 7.1 EDA-NOCV

De acordo com o formalismo do EDA-NOCV, a energia de interação entre dois ou mais fragmentos,  $\Delta E^{int}$ , é decomposta em termos matemáticos que trazem um significado físico, onde:  $\Delta E^{elstat}$ , corresponde a interações classicamente eletrostáticas entre os fragmentos interagentes, da geometria do complexo;  $\Delta E^{Pauli}$  representa a interação repulsiva de Pauli entre os orbitais ocupados dos fragmentos; e  $\Delta E^{orb}$  descreve não apenas as interações entre orbitais moleculares ocupados de um fragmento com os orbitais moleculares desocupados do outro fragmento (transferência de carga), mas também a mistura destes orbitais (vazios ou ocupados), que vão descrever a polarização dos orbitais. A energia de dispersão,  $\Delta E^{disp}$ , é adicionada intrinsecamente ao total de energia de interação,  $\Delta E^{int}$ , e descrita pelo funcional

(BP86-D3BJ), que inclui a correção de dispersão.<sup>74, 76</sup>

Neste sentido, o cálculo da energia de interação,  $\Delta E^{int}$ , entre os fragmentos preparados A e B na molécula AB, ou dos n fragmentos no caso de mais fragmentos, é descrito pela Equação 7.2.

$$\Delta E^{int} = \Delta E_{AB} - E_A - E_B \quad (7.2)$$

No primeiro passo de formação da ligação, os fragmentos distorcidos e com densidade de carga *congeladas*, e separados a uma distância infinita (onde não tenham qualquer interação entre si) são aproximados até a posição geométrica da molécula (neste estudo, para a estrutura de mínimo da supermolécula). Neste estado a função de onda que descreve o sistema da *pró-molécula* é dada pelo produto das funções  $\psi_A$  e  $\psi_B$  com energia  $\Delta \tilde{E}_{AB}^0$ , e densidades de carga  $\rho_A$  e  $\rho_B$ . Logo, a energia associada a este processo,  $\Delta \tilde{E}_{AB}^0$ , representa a variação da energia de interação eletrostática quando os dois fragmentos são combinados para formar a supermolécula, sem distorção da densidade eletrônica. A Equação 7.3, descreve a variação da energia de troca e correlação que é descrita pelo termo  $\Delta E_{XC}^0$ , de acordo

com o teorema de Khon-Shan.<sup>104, 100</sup>

$$\Delta \tilde{E}_{AB}^0 = \Delta E^{elstat} + \Delta E_{XC}^0 \quad (7.3)$$

A interação entre as densidades de cargas *congeladas* dos fragmentos A e B na geometria de equilíbrio da molécula AB vem a descrever a interação coulombica quasi-clássica,  $\Delta E^{elstat}$ , que, na maioria dos casos é atrativa (estabilizante), conforme a Equação 7.4.

$$\begin{aligned} \Delta E^{elstat} = & \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \int dr V_b(r) \rho_A(r) + \\ & + \int dr V_a(r) \rho_B(r) + \int \int dr_1 dr_2 \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}} \quad (7.4) \end{aligned}$$

Em uma segunda etapa do EDA temos que o produto das funções de onda normalizadas  $\psi_A$  e  $\psi_B$  não obedecem ao princípio da exclusão de Pauli e portanto estas funções necessitam ser antissimetrizadas e renormalizadas, através do operador  $\hat{A}$ , e da constante de normalização  $N$  para gerar um estado intermediário definido por  $\psi^0$ , Equação 7.5, com energia  $E^0$ .

$$\psi^0 = N \hat{A} \{ \psi_A \psi_B \} \quad (7.5)$$

Logo após as operações de antissimetrização e renormalização, a diferença energética entre  $E_{AB}^0$  e  $E^0$  pode ser definida como termo de troca e repulsão de Pauli,  $\Delta E^{Pauli}$ , Equação 7.6.

$$\Delta E^{Pauli} = E_{AB}^0 - E^0 \quad (7.6)$$

Na seguinte etapa, a função de onda  $\psi_{AB}^0$  que descreve cada fragmento isoladamente em seus respectivos estados de equilíbrio, é relaxada para resultar no estado final  $\psi_{AB}$  da molécula AB com energia  $E_{AB}$ , Equação 7.7. A estabilização energética proveniente desta mistura de orbitais contribui para se descrever o caráter covalente da ligação. O  $\Delta E^{orb}$  é definido pela Equação 7.7, e pode ser futuramente decomposto nas contribuições de cada representação irredutível  $\Gamma$  do grupo de ponto da molécula.

$$\Delta E^{orb} = \Delta E_{AB} - \Delta E_{AB}^0 \quad (7.7)$$

O termo da energia de interação para o termo orbital,  $\Delta E^{orb}$ , pode ser decomposto nas contribuições de orbitais pertencentes a diferentes representações irredutíveis  $\Gamma$  do grupo de ponto da molécula, neste caso

AB, Equação 7.8.

$$\Delta E^{orb} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\Gamma} \quad (7.8)$$

A soma dos termos  $\Delta E^{elstat}$ ,  $\Delta E^{Pauli}$  e  $\Delta E^{orb}$  resultam na energia total de interação,  $\Delta E^{int}$ , conforme a Equação 7.9.

$$\Delta E^{int} = \Delta E^{elstat} + \Delta E^{Pauli} + \Delta E^{orb} \quad (7.9)$$

Muitos questionamentos com relação à influência da dispersão sobre interações, especialmente em interações fracas, são feitos sobre os resultados de EDA. Por exemplo, se uma correção de dispersão é aplicada explicitamente, como sugerido por Grimme,<sup>74, 76</sup> os resultados do EDA permanecem inalterados e a correção de dispersão aparece como um termo extra. Portanto, a energia de interação total, descrita pelas  $n$  ligações químicas, entre os fragmentos A e B pode ser definida pela Equação 7.10.

$$\Delta E^{int} = \Delta E^{elstat} + \Delta E^{Pauli} + \Delta E^{orb} + \Delta E^{disp} \quad (7.10)$$

Por outro lado, se a correção de dispersão faz parte do funcional, então o resultado da energia de

interação do EDA será diferente, e esta variação provavelmente reduzirá o termo de repulção de Pauli  $\Delta E^{Pauli}$ .<sup>96</sup> Estas observações ainda são motivo de grandes discussões, principalmente sobre a magnitude da dispersão em sistemas grandes, deslocalizados e onde há interações fracas.

## 8 Análises Topológicas

### 8.1 Mapa do Potencial Eletrostático

O *Mapa do Potencial Eletrostático* (MEP) consiste no mapeamento da distribuição de cargas sobre a superfície de van der Waals de uma molécula. É uma quantidade observável, podendo ser calculado a partir de uma estrutura determinada por difração de raios-X, sendo obtido diretamente do cálculo da função de onda. A interpretação física consiste no aparecimento de um potencial positivo ou negativo ao redor da molécula quando se aproxima uma carga de prova, ocorrendo repulsão ou atração. O mapeamento do potencial é importante na elucidação de problemas de empacotamento cristalino, reatividade de moléculas, solvatação, reconhecimento molecular, polaridade e na predição de fenômenos moleculares, tais como interações fracas em sistemas biológicos.<sup>105</sup>

Formalmente, a interpretação matemática do potencial eletrostático no MEP,  $V_{MEP}$ , pela aproximação da carga de prova ao redor da molécula pode ser descrita como uma quantidade computada, exatamente,

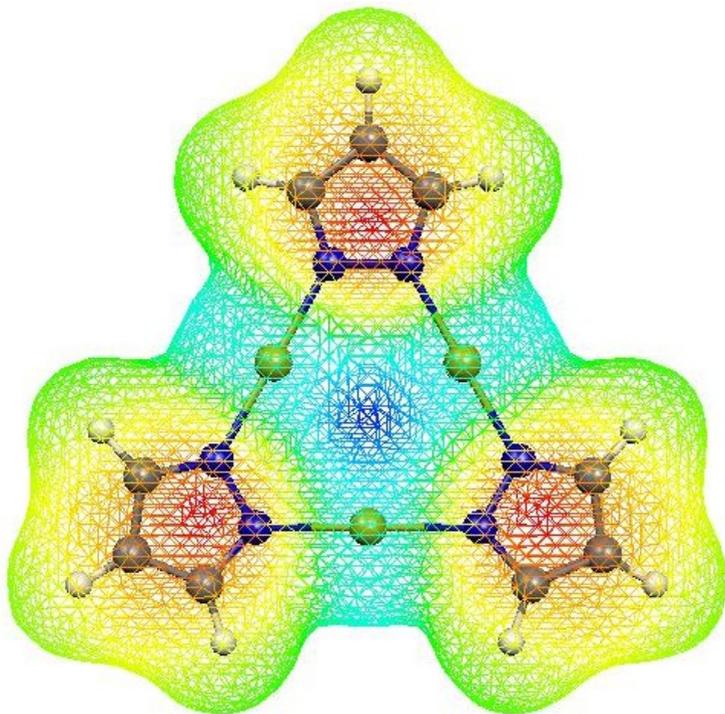


Figura 26 – MEP do composto  $[Au_3(\mu - \text{pirazolato})_3]$  otimizado com o nível de teoria BP86-D3BJ/Def2-TZVP, onde as regiões em vermelho correspondem a um potencial negativo e as regiões em azul a um potencial positivo sobre a superfície de van der Waals.

para qualquer posição  $\mathbf{r}$  do potencial eletrostático, como a soma das contribuições das funções de onda eletrônica (termo à direita) e do potencial do núcleo (termo

à esquerda); e  $\mathbf{Z}$  corresponde ao potencial nuclear do núcleo  $\mathbf{k}$ , conforme a Equação 8.1.<sup>80, 81</sup>

$$V_{MEP}(r) = \sum_k^{n\u00famero} \frac{Z_k}{|r - r_k|} - \int \psi(r') \frac{1}{|r - r'|} \psi(r') dr' \quad (8.1)$$

Este formalismo assume que não há polarização quando a carga de prova se aproxima, ou seja, ela apenas mede o potencial e não distorce a nuvem eletrônica. Por este motivo é considerada uma quantidade observável, mas que ainda é difícil de ser medida experimentalmente.

## 8.2 Scan da Densidade Eletrônica

A análise topológica da densidade eletrônica  $\rho(r)$  pode ser obtida experimentalmente por cristalografia de raios-X (sendo considerada como uma quantidade observável tal como o MEP)<sup>105, 80, 81, 106</sup> ou por cálculos teóricos e traz detalhada informação sobre a estrutura eletrônica de átomos e moléculas, principalmente quando estudam-se compostos contendo metais pesados ( $Z > 36$ ), pelos quais ainda são um desafio compreender

sua estrutura eletrônica tanto do ponto de vista experimental quanto computacional, pois envolvem efeitos relativísticos na ordem de 6% quando comparam-se cálculos relativísticos de quatro componentes com não-relativísticos para densidade eletrônica.<sup>13</sup>

A análise da distribuição da densidade eletrônica *estática* pode ser considerada como uma quantidade física observável e faz uma ponte entre experimento e teoria. Como por exemplo traz informações sobre estruturas pouco comuns envolvendo metais de transição, tal como interações fracas e que fogem ao modelo de Lewis e a teoria VSEPR e traz boa correlação entre cálculos teóricos e experimentos por técnicas envolvendo difração de raios-x.<sup>13</sup> Se por um lado, para o caso do estudo de metais pesados, as técnicas de difração de raios-x enfrentam problemas de extinção, espalhamento por difusão térmica, movimento térmico e desordem estrutural parcial,<sup>13</sup> cálculos teóricos enfrentam problemas de convergência do SCF e problemas envolvendo efeitos relativísticos tal com a correlação eletrônica, efeitos de acoplamento *spin-órbita*, problemas de dispersão de carga, alto custo computacional, dentre outros mencionados anteriormente, devido à grande quantidade de elétrons e configuração eletrônica distinta.

Para o caso de cálculos envolvendo metais pe-

sados é necessária a inclusão de efeitos relativísticos e que a função de onda seja *all-electron*, ou seja, que o cálculo da função de onda que descreve o sistema não utilize pseudo-potenciais pois os elétrons de valência são influenciados pelos elétrons próximos ao núcleo (*Core-orthogonalization effect*) por transferência de momento, que se refletem na estrutura de valência e nas zonas de polarização.<sup>13</sup> Reporta-se que efeitos de correlação eletrônica sobre a análise da densidade eletrônica são da ordem de variações de 5,9% da  $\rho(r)$  para interações *metal-carbono* e seguem a mesma ordem de magnitude dos efeitos relativísticos para uma série de compostos envolvendo os metais do grupo 10 (Ni, Pd e Pt).<sup>13</sup>

A grande sensibilidade das variações da densidade eletrônica de um sistema eletrônico permite descrever com grande precisão a topologia do caminho das ligações químicas. Para uma dada geometria de equilíbrio, o caminho de ligação é baseado nos pontos onde  $\rho(r)$  atinge valores máximos entre dois núcleos, que podem caracterizar a natureza das ligações como sendo covalentes, quando a densidade eletrônica está compartilhada entre os dois núcleos, ou eletrostática quando um dos núcleos retém a maior parte da densidade eletrônica ao longo do caminho de ligação; descrições mais apuradas podem também ser descritas pela teoria AIM

descrita por Bader.<sup>13, 97, 107, 108</sup>

Parte III

MÉTODOS  
COMPUTACIONAIS



As estruturas de todos os compostos do presente estudo foram otimizadas segundo a DFT em um cálculo *all electron*, empregando-se o funcional de troca e correlação BP86<sup>109, 110</sup> em conjunto com as funções de base de qualidade Def2-SVP<sup>111, 89</sup> para tratar os átomos pequenos de: F, C, N, B, Br, Cl, H e O. Para os átomos maiores e pesados: Ag, Au, Hg e Tl foram utilizadas funções de base relativísticas de qualidade triple- $\zeta$  do tipo SARC<sup>89</sup> (veja Anexo A) contendo mais funções contraídas para tratar orbitais mais esféricos, tais como  $s$  e  $p$ , cujos efeitos relativísticos são mais pronunciados. Em conjunto com todas as bases mencionadas, aplicaram-se correções relativísticas escalares de ordem zero do tipo ZORA.<sup>112</sup> Adicionalmente utilizou-se correções de dispersão de Grimme D3BJ<sup>79, 77</sup> no tratamento a dispersão de carga ao longo das estruturas (característica de compostos contendo metais), contribuindo para a minimização da energia no processo de convergência do campo auto-consistente SCF, principalmente devido à presença de interações fracas. Todas as geometrias das estruturas foram caracterizadas como um mínimo global na superfície de energia potencial pela ausência de valores imaginários nos modos vibracionais descritos pela matriz hessiana. Todos os cálculos de otimização das geometrias e de frequências vibracionais foram fei-

tos com a utilização do pacote de softwares Orca<sup>111, 113</sup> (versão 3.0.1).

Para todos os compostos, os cálculos dos NBOs foram feitos empregando-se funções de base do tipo Def2-SVP<sup>114, 115</sup> junto com o pseudo potencial ECP, o qual inclui correções relativísticas escalares de ordem zero aproximadas, e correções de dispersão de Grimme D3BJ.<sup>79, 116</sup> Estes cálculos foram feito utilizando-se os pacotes de software NBO 5.9.<sup>117</sup> e GAMESS-US.<sup>118</sup>

Os cálculos das funções de onda *all electron* foram realizados empregando-se o funcional BP86<sup>109, 110</sup> funções de base do tipo Def2-SVP<sup>114, 115</sup> para os átomos de F, C, N, H e O; e para o átomos pesados Ag, Au, Hg e Tl foram utilizadas funções de base relativísticas, de qualidade triple- $\zeta$  do tipo SARC.<sup>89</sup> Utilizaram-se também correções de dispersão de Grimme D3BJ<sup>79, 116</sup>, e os cálculos foram realizados com o pacote de software GAMESS-US.<sup>118</sup> A análise do MEP, a partir da função de onda, foi feita através do software MOLEKEL (versão 4.3).<sup>119, 120</sup> As análises da densidade eletrônica a partir da função de onda foram feitas utilizando-se o software Multiwfn<sup>106</sup> (versão 3.3.9).

Os cálculos com método EDA-NOCV foram realizados empregando-se o funcional BP86<sup>109, 110</sup> incluindo correções de dispersão de Grimme D3BJ<sup>79, 77</sup>,

---

junto ao conjunto de funções de base do tipo STO TZ2P,<sup>121</sup> onde aplicou-se correções relativísticas escalares de ordem zero do tipo ZORA.<sup>122</sup> Os cálculos foram feitos utilizando-se o pacote de software ADF2013.<sup>123, 124</sup>

As análises gráficas das estruturas e dos resultados dos cálculos acima mencionados foram feitas utilizando-se o software Chemcraft<sup>125</sup> (versão 1.8).



Parte IV

RESULTADOS E  
DISCUSSÕES



## 9 Otimização das Geometrias

De acordo com a metodologia computacional, as geometrias otimizadas dos compostos **d1**, **d2**, **d3**, **s1**, **s2**, **s3**, **s4**, **s5**, **s6** e **s7** correspondem às estruturas determinadas experimentalmente por cristalografia de raios-X ou por difração de pó, conforme as referências mencionadas anteriormente para cada composto. Os resultados obtidos dos parâmetros estruturais e das ordens de ligação encontram-se tabelados no Apêndice C.

Conforme a Figura 27a, a estrutura otimizada do composto **d1** apresenta uma distância média das ligações Au-Au na ordem de 3,263 Å, de acordo com o valor experimental de 3,271 Å, ligações Au-C com distância média calculada de 1,989 Å e de acordo com o valor médio de 1,953 Å reportado experimentalmente. Para interações Au-N a média das distâncias de ligação calculada (2,087 Å) está de acordo com a média da distância experimental, e ligações N=C com distâncias médias calculadas na ordem de 1,324 Å, em concordância com o valor médio experimental de 1,322

Å.

A Figura 27b, estrutura otimizada do composto **d1**, apresenta distâncias médias das ligações Au-Ag na ordem de 3,220 Å, de acordo com o valor experimental de 3,314 Å; ligação Ag-Ag apresentou distância calculada de 3,176 Å, de acordo com o valor experimental de 3,282 Å; para interações Au-C a média das distâncias de ligação calculada (2,004 Å) está de acordo com a média reportada experimentalmente de 1,959 Å, e ligações Au-N com distâncias médias calculadas na ordem de 2,061 Å, de acordo com a média experimental de 2,021 Å. Distâncias médias Ag-N calculadas (2,081 Å) de acordo com a média experimental (2,048 Å), distâncias médias N=C calculadas na ordem de 1,322 Å e de acordo com a média experimental de 1,338 Å; e por fim, as distâncias médias N=N calculadas ficaram na ordem de 1,359 Å, enquanto que o valor experimental médio foi de 1,338 Å.

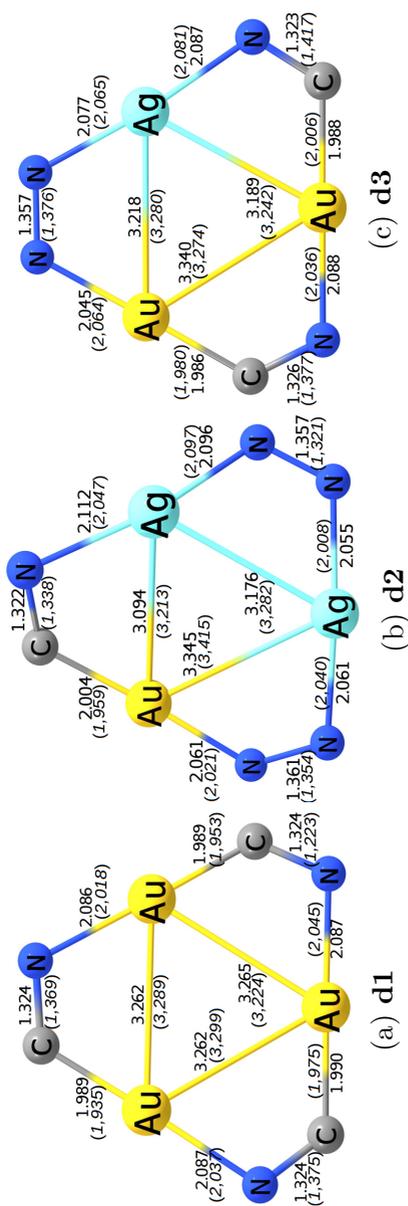


Figura 27 – Comprimentos de ligação, em Å, selecionados dos compostos **d1**,<sup>6</sup>, **d2**,<sup>7</sup> **d3**,<sup>8</sup> determinados experimentalmente (valores entre parênteses) por técnicas de cristalografia de raios-X e de difração de pó, e otimizados via cálculos DFT/BP86 (valores fora dos parênteses). Os ligantes foram omitidos por motivo de clareza.



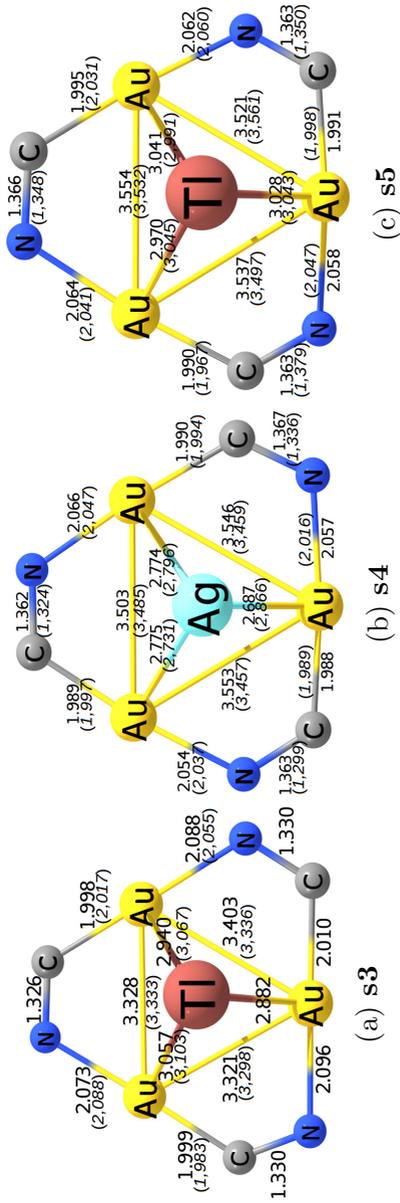


Figura 29 – Comprimentos de ligação (em Å) selecionados dos compostos **s3**,<sup>10</sup> **s4**<sup>10</sup> e **s5**<sup>10</sup> determinados experimentalmente (valores entre parênteses) por técnicas de cristalografia de raios-X e de difração de pó, e otimizados via cálculos DFT/BP86 (valores fora dos parênteses). Os ligantes foram omitidos por motivo de clareza.

Observa-se na Figura 27b que uma das ligações Au-Ag é um pouco menor do que o esperado, aproximadamente 0,2 Å menor, e deve-se à assimetria do anel de nove membros gerada pela ligação Au-C, a qual é relativamente menor do que as ligações Au-N e Ag-N e que pode ser observado nas respectivas ordens de ligação, conforme o Apêndice C.

A estrutura otimizada do composto **d3**, Figura 27c, apresenta distâncias médias das ligações Au-Ag na ordem de 3,204 Å, de acordo com o valor experimental de 3,261 Å; ligação Au-Au apresentou distância calculada de 3,340 Å, de acordo com o valor experimental de 3,274 Å; para interações Au-C a média das distâncias de ligação calculada (1,987 Å) está de acordo com a média reportada experimentalmente de 1,993 Å, e ligações Au-N com distâncias médias calculadas na ordem de 2,067 Å, de acordo com a média experimental de 2,050 Å. Distâncias médias Ag-N calculadas (2,082 Å) de acordo com a média experimental (2,073 Å), distâncias médias N=C calculadas na ordem de 1,325 Å e de acordo com a média experimental de 1,397 Å; e por fim, a distância N=N calculada ficou na ordem de 1,357 Å, enquanto que o valor experimental foi de 1,376 Å.

A estrutura do composto **s1**, Figura 28a, apresenta distâncias médias das ligações Au-Au na ordem de

3,310 Å, de acordo com o valor experimental de 3,302 Å; ligação Au-C apresentou distância média calculada de 1,988 Å, de acordo com o valor experimental de 1,987 Å; para interações Au-N a média das distâncias de ligação calculada (2,066 Å) está de acordo com a média reportada experimentalmente de 2,056 Å, e ligações N=C com distâncias médias calculadas na ordem de 1,325 Å, de acordo com a média experimental de 1,317 Å. Para o hexafluorbenzeno as distâncias médias C=C calculadas (1,400 Å) estão de acordo com a média experimental (1,380 Å); distâncias médias C-F calculadas foram da ordem de 1,337 Å e de acordo com a média experimental de 1,341 Å.

Observa-se na estrutura do composto **s1**, Figura 28a, que a média do comprimento das ligações C-F calculadas são ligeiramente menores do que o comprimento medido experimentalmente, devido ao cálculo da estrutura otimizada ter sido feito no vácuo. Para tal, propõe-se que isto ocorra devido a retirada de elétrons do anel benzênico pelos seis átomos substituintes de flúor (*acidez* –  $\pi$ ), ocorrendo em ambas estruturas, mas que consequentemente devido à estrutura otimizada do sanduíche apresentar uma distância média de coordenação  $CTC - C_6F_6 - CTC$  menor do que aquela medida experimentalmente, há uma maior doação de carga dos

CTCs para o  $C_6F_6$ , que devido à alta eletronegatividade dos átomos de flúor torna o comprimento da ligação C-F mais curta pelo aumento da densidade eletrônica nestas regiões.

A estrutura otimizada do composto **s2**, Figura 28b, apresenta distâncias médias das ligações Au-Au na ordem de 3,352 Å, de acordo com o valor experimental de 3,326 Å; ligação Au-C apresentou distância média calculada de 1,999 Å, de acordo com o valor experimental de 2,053 Å; para interações Au-N a média das distâncias de ligação calculada (2,077 Å) está de acordo com a média reportada experimentalmente de 2,136 Å, e ligações N=C com distâncias médias calculadas na ordem de 1,329 Å, de acordo com a média experimental de 1,245 Å.

A estrutura do composto **s2**, Figura 28b, apresenta distâncias médias Au-Ag calculadas na ordem de 2,723 Å, e um valor médio experimental de 3,093 Å. Esta diferença, na ordem de 0,3 Å, com relação ao valor experimental, deve-se ao fato de a estrutura ser otimizada no vácuo, não levando em conta fatores associados a efeitos de empacotamento cristalino, dentre outros fatores experimentais descritos na Seção 8.2.

O composto **s3**, Figura 29a, apresenta estruturas com distâncias médias otimizadas das ligações Au-Au

na ordem de 3,351 Å, estando de acordo com o valor experimental de 3,322 Å; ligação Au-C apresentou distância média calculada de 2,002 Å, de acordo com o valor experimental de 2,000 Å; para interações Au-N a média das distâncias de ligação calculada (2,086 Å) está de acordo com a média reportada experimentalmente de 2,088 Å. As distâncias médias Au-Tl calculadas (2,960 Å) estão de acordo com a média experimental (3,085 Å).

Com relação a média das interações Au-Tl, conforme Figura 29a, esta segue a mesma tendência discutida sobre o composto **s2**, entretanto é menor e com variação média de 0,1 Å, onde observa-se um valor médio de ordem de ligação para interações Au-Tl de 0,2267 e para a interação Au-Ag um valor médio de 0,1243, conforme o Apêndice C. Apesar da ordem de ligação ser maior e também o termo orbital, a repulsão de Pauli desestabiliza as ligações, e faz com que  $\Delta E_{S2}^{int} > \Delta E_{S3}^{int}$ , conforme os resultados obtidos pelo método EDA-NOCV. Adicionalmente, conforme os NBOs listados no Apêndice B, o caráter covalente pode também ser observado nas interações N-Tl serem mais efetivas do composto **s3**, e conforme os valores médios das ordens de ligação Ag-N (0,0149) e Tl-N (0,0439), vide Apêndice C. Contudo, esta mesma observação pode ser

vista comparando-se as interações Ag-C e Tl-C, pois o carbono estabiliza a estrutura sanduíche por efeito de deslocalização eletrônica através da doação de orbitais referentes a uma ligação  $\sigma(\text{Au} - \text{C})$ , conforme os NBOs listados no Apêndice B, e não através de um orbital atômico de cada átomo de carbono do anel de nove membros do composto **s3**.

A estrutura otimizada do composto **s4**, Figura 29b, apresenta distância média das ligações Au-Au na ordem de 3,534 Å, de acordo com o valor experimental de 3,467 Å; a ligação Au-C apresentou distância calculada de 1,989 Å, e de acordo com o valor experimental de 1,993 Å; para interações Au-N a média das distâncias de ligação calculada (2,059 Å) esta de acordo com a média reportada experimentalmente (2,033 Å), e as ligações N=C com distâncias médias calculadas na ordem de 1,364 Å, de acordo com a média experimental de 1,320 Å. A distância média Au-Ag calculada (2,745 Å) está em concordância com o valor médio experimental (2,798 Å).

Observa-se no composto **s4** um comportamento diferente daquele observado no composto **s2** (onde a média das interações Ag-Au apresentaram considerável diferença entre os valores teórico e experimental, 0,3 Å), que no caso do composto **s4** o ligante derivado

de imidazolil apresenta maior basicidade e portanto maior capacidade de doar elétrons do anel de nove membros para o íon  $Ag^+$ . Esta observação poderia ser comprovada quando se compara os valores médios das ordens de ligação Au-Ag dos compostos **s2** (0,1247) e **s4** (0,1215), entretanto, o que se observa é que de acordo com o termo de Pauli, descrito pelos resultados do método EDA-NOCV ( $\Delta E^{Pauli}$ ) para **s2** ( $\Delta E_{s2}^{Pauli} = 163,02 kcal.mol^{-1}$ ) e **s4** ( $\Delta E_{s4}^{Pauli} = 153,72 kcal.mol^{-1}$ ), há uma forte repulsão de Pauli que leva a uma diminuição da  $\Delta E^{int}$  de **s2** ( $-145,02 kcal.mol^{-1}$ ) eletrônica entre os dois fragmentos. Em **s4** adicionalmente há uma estabilização dos grupos substituintes fenil, pertencentes aos ligantes imidazolil, que interagem lateralmente por interações  $\pi - \pi$  entre os carbonos C=C dos dois grupos fenil de cada CTC (doação de um orbital natural  $\pi$  para um orbital natural  $\pi^*$ ) e interações  $\sigma - \pi$  referentes a interações entre um orbital natural  $\pi$  doando para um orbital natural  $\sigma^*$  conforme a Figura 30.

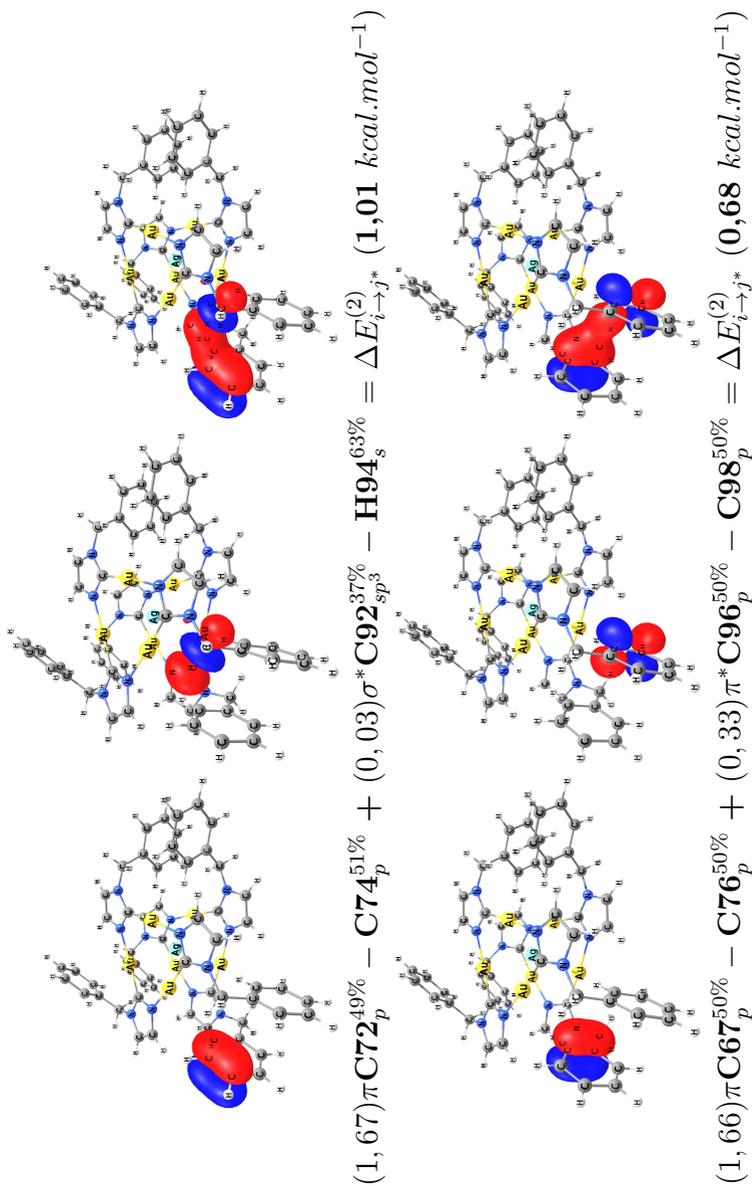


Figura 30 – NBOs do composto **s4**, referente às interações laterais.

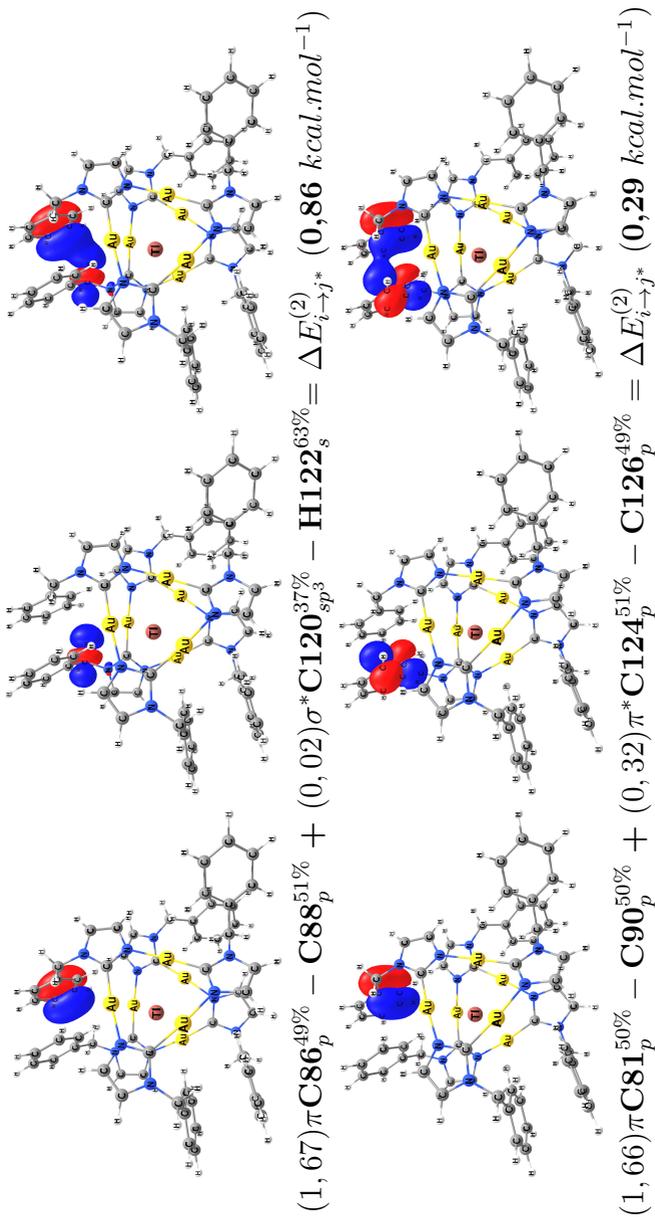


Figura 31 – NBOs do composto **55**, referente as interações laterais.

No sentido de se complementar as observações feitas anteriormente, devido a aromaticidade e poder de deslocalização de carga do ligante imidazolil (composto **s4**) em relação ao ligante carbeniato (composto **s2**) observa-se que o termo de dispersão ( $\Delta E^{disp}$ ), calculado pelo método EDA-NOCV, traz uma estabilização maior (de aproximadamente  $-14,00 kcal.mol^{-1}$ ) para o composto **s4** por efeito de dispersão eletrônica, que junto aos termos eletrostático ( $\Delta E^{elstat}$ ) e orbital ( $\Delta E^{orb}$ ) leva a uma maior estabilização da estrutura do sanduíche por minimização da energia e interação  $\Delta E^{int}$  (CTC- $Ag^+$ -CTC), ou seja,  $|\Delta E_{s2}^{int}| < |\Delta E_{s4}^{int}|$ , uma vez que o termo de Pauli é maior para **s2** ( $\Delta E_{s2}^{Pauli} > \Delta E_{s4}^{Pauli}$ ).

Este efeito de estabilização por dispersão, ao contrário do que foi observado pelos comprimentos e ordens de ligação próximos para a interação entre o átomo de Au e o íon  $Ag^+$  dos compostos **s2** e **s4**, pode ser corroborado pela existência de seis interações formadas pela doação de orbitais de ligações  $\sigma(N - C)$  para orbitais vazios do tipo  $sp$  do íon  $Ag^+$  (na ordem de  $2,33 kcal.mol^{-1}$ , cada uma) no composto **s4**, e que são inexistentes no composto **s2**. Este fato confirma portanto que a hapticidade nos CTCs podem ir além das interações metal-metal.

A estrutura otimizada do composto **s5**, Figura

29c, apresenta distância média das ligações Au-Au na ordem de 3,537 Å, de acordo com o valor experimental de 3,530 Å; ligação Au-C apresentou distância média calculada de 1,992 Å, de acordo com o valor experimental de 1,999 Å; para interações Au-N a média das distâncias de ligação calculada (2,061 Å) esta de acordo com a média reportada experimentalmente de 2,049 Å, e ligações N=C com distância média calculada na ordem de 1,364 Å, de acordo com a media experimental de 1,359 Å.

A distância média da ligação Au-Tl da estrutura otimizada foi de 3,013 Å, de acordo com o valor experimental de 3,026 Å. Da mesma forma em que se observa valores médios, teórico e experimental, de comprimentos de ligação Au-Ag muito próximos no composto **s4** é possível observar no composto **s5** que a média dos comprimentos de ligação Au-Tl varia muito pouco, e também pode ser explicada pela natureza do ligante (imidazolil) ser capaz de estabilizar o anel de nove membros, e conseqüentemente a estrutura do sanduíche, por efeito de deslocalização eletrônica e dispersão de carga. Como consequência deste efeito, para o composto **s5**, observa-se um aumento do valor médio das interações Au-Au, que normalmente são da ordem de 3,33 Å, mas que neste caso apresentam um valor médio de aproxi-

madamente 3,53 Å. Este aumento pode ser explicado pela alta densidade eletrônica (termo orbital), maior poder de polarizabilidade e maior efeito da repulsão de Pauli do íon  $Tl^+$  em relação ao íon  $Ag^+$ , e portanto pode-se concluir que o íon  $Ag^+$  é um ácido de Lewis relativamente mais duro do que o íon  $Tl^+$ .

Resultados obtidos pelo método EDA-NOCV, para os compostos **s2** e **s3**, também seguem esta mesma tendência, onde o composto com o íon  $Ag^+$  (**s2**) apresenta uma contribuição relativa do termo orbital menor ( $\Delta E_{s2}^{orb} = 43\%$ ) do que a do composto com o íon  $Tl^+$  ( $\Delta E_{s3}^{orb} = 48\%$ ). A Figura 31 apresenta o mesmo efeito de estabilização lateral entre os grupos fenil, que conforme os resultados dos NBOs no Apêndice B pode ser explicado por interações  $\pi - \pi$  entre os carbonos C=C dos dois grupos fenil de cada CTC (doação de um orbital natural  $\pi$  para um orbital natural  $\pi^*$ ) e interações  $\sigma - \pi$  referentes a interações entre um orbital natural  $\pi$  doando para um orbital natural  $\sigma^*$  conforme a Figura 31.

A estrutura otimizada do composto **s6** apresenta distância média das ligações Hg-Hg na ordem de 3,682 Å, de acordo com o valor experimental de 3,687 Å; a ligação Hg-C apresentou distância média calculada de 2,094 Å, e de acordo com o valor médio experimental

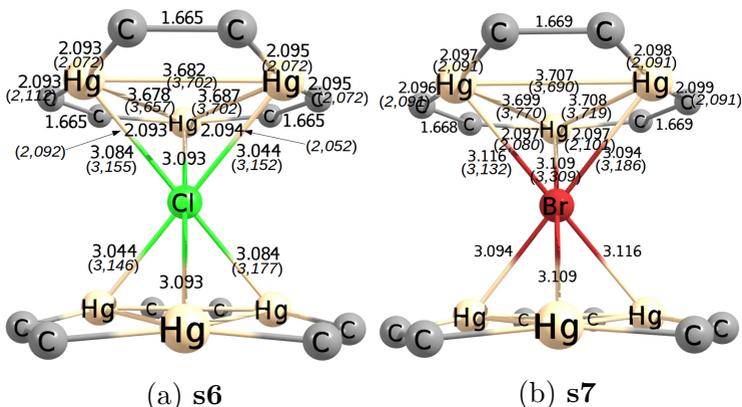


Figura 32 – Comprimentos de ligação, em Å, selecionados dos compostos **s6**<sup>11</sup> e **s7**<sup>11</sup> determinados experimentalmente (valores entre parênteses) por técnicas de cristalografia de raios-X e otimizados via cálculos DFT/BP86 (valores fora dos parênteses).

de 2,079 Å. A distância média de interação Hg-Cl na estrutura otimizada foi de 3,079 Å e está de acordo com a média reportada experimentalmente 3,157 Å, conforme Figura 32a.

Ainda assim, de acordo com a Figura 32a e discussão anterior, as médias das distâncias de ligação que formam o anel de nove membros sofrem menores variações entre os valores calculados e medidos experimentalmente (ligações Hg-Hg e Hg-C). Em contrapartida, as interações Hg-Cl apresentam maior discrepância en-

tre os valores calculados e medidos experimentalmente (aproximadamente 0,08 Å) por serem interações mais fracas em relação às interações que formam o anel de nove membros e conseqüentemente sofrem maiores desvios relacionados principalmente a parâmetros experimentais de cristalografia de raios x.

A estrutura otimizada do composto **s7** apresenta distância média das ligações Hg-Hg na ordem de 3,705 Å, de acordo com o valor experimental de 3,726 Å; a ligação Hg-C apresentou distância média calculada de 2,097 Å, e de acordo com o valor médio experimental de 2,091 Å. A distância média de interação Hg-Br na estrutura otimizada foi de 3,106 Å e esta de acordo com a média reportada experimentalmente 3,209 Å, conforme Figura 32b. Em geral as interações do composto **s7** seguem as mesmas observações feitas para o composto **s6**, entretanto apresentam uma variação um pouco maior e são da ordem de 0,1 Å entre os valores de otimização da geometria e experimental para a média das interações Hg-Br. Contudo, observa-se que as distâncias de ligação Hg-X (onde X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>) em geral seguem a mesma ordem de aumento do raio iônico destes haletos, conforme dados experimentais observa-se que o valor médio para a interação Hg-X segue a seguinte ordem: Cl<sup>-</sup> (3,157 Å) < Br<sup>-</sup> (3,209

Å) <  $I^-$  (3,259 Å).<sup>11</sup> É importante ressaltar que os resultados obtidos para o composto **s8** são baseados na estrutura determinada experimentalmente, e portanto não é discutida a otimização desta geometria.

Em geral, as estruturas dos CTCs apresentam simetria  $D_{3h}$  para ligantes simétricos (a exemplo do ligante pirazolato, composto **d4**), entretanto, quando os CTCs dimerizam tanto na estrutura otimizada quanto naquela determinada por técnicas de difração de raios X, sofrem distorções devido as interações metalofílicas (atrativas) e em contrapartida aos efeitos de repulsão e distorção dos ligantes para minimizar a energia de interação e estabilizar a formação do dímero ou sanduíche, que como consequência levam a perda da simetria  $D_{3h}$ , mas que em contrapartida demonstram a presença dos efeitos haptotrópicos (*haptotropic shift*), de desalinhamento dos anéis (*ring slippage*) e de dobra do anel (*ring folding*), sobre os anéis de nove membros dos CTCs, os quais são importantes para se trazer explicações sobre a natureza dos fenômenos foto-físicos, formação de mesofases<sup>16, 48</sup> e sobre a natureza da hapticidade destes compostos. Estas deformações podem ser observadas nas Figuras 33 e 34.

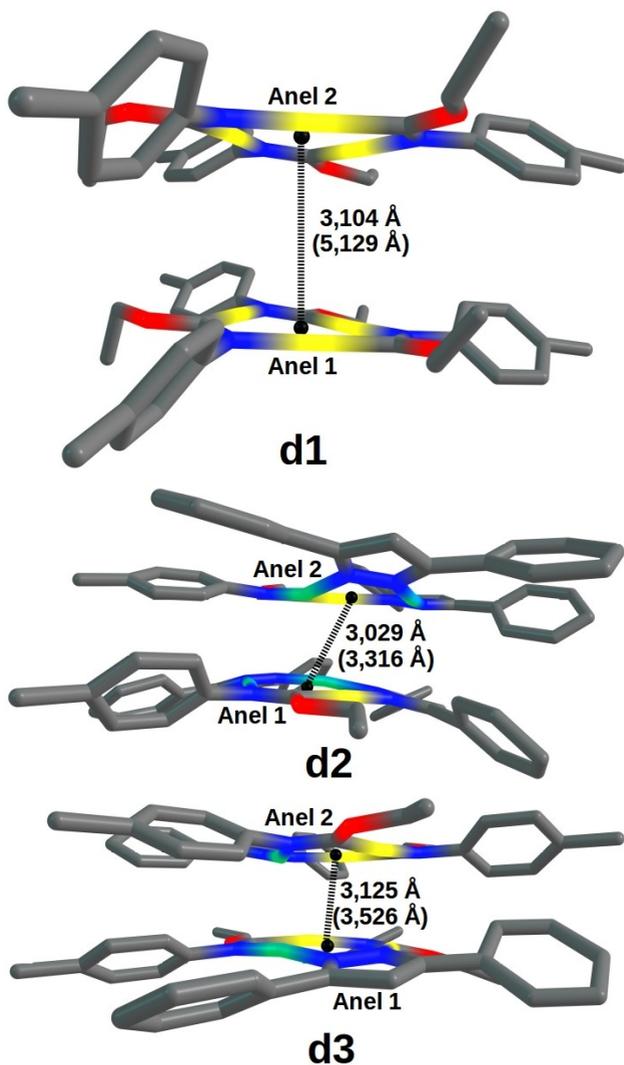


Figura 33 – Distância entre os centros dos dois anéis em dímeros, em Å, para os compostos **d1**, **d2** e **d3**; os valores entre parênteses foram medidos experimentalmente.

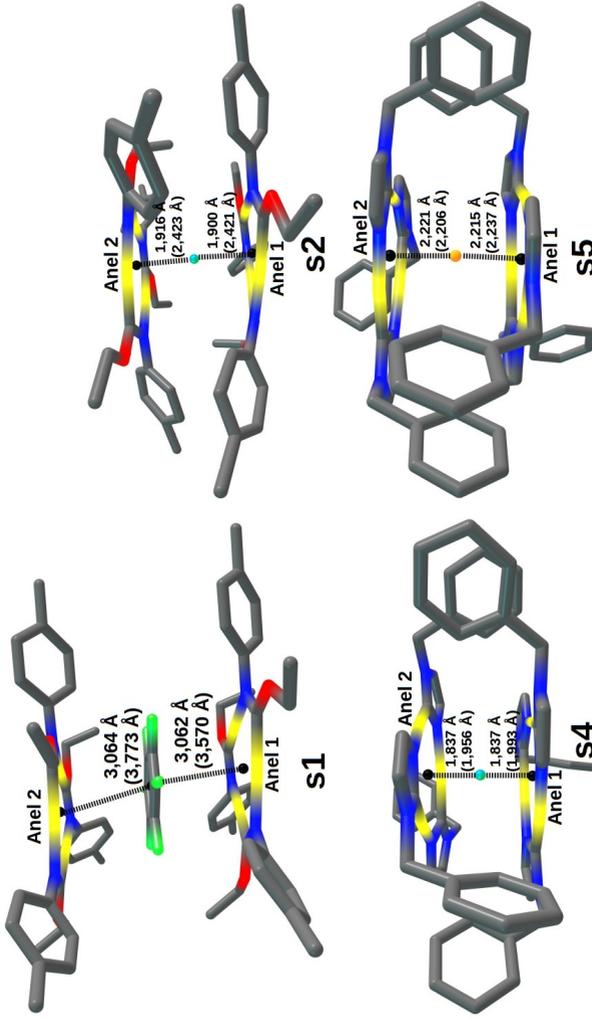


Figura 34 – Distância entre o centro dos anéis e os íons, em Å, para os compostos do tipo sanduíche: **s1**, **s2**, **s4** e **s5**; os valores entre parênteses se referem as estruturas determinadas experimentalmente.

Observa-se na Figura 33 que a estrutura do dímero **d1** apresenta uma leve distorção do anel 1 (*ring folding*) e torção dos grupos substituintes que levam a perda da planaridade do anel de nove membros; observa-se também que o centro dos anéis apresentam-se alinhados em uma conformação eclipsada. Os dímeros **d2** e **d3** apresentam-se em uma conformação aproximadamente estrelada, ambos com o anel de nove membros distorcido tipo *ring folding*. O composto **d2** apresenta em contrapartida um pequeno desalinhamento entre os centros dos anéis do tipo *ring slippage*, que pode levar a uma diminuição da hapticidade conforme a Figura 21, apresentada anteriormente; por outro lado o composto **d3** apresenta o centro dos anéis praticamente alinhados, com distorções no anel de nove membros e nos ligantes pelo processo de desalinhamento dos centros dos anéis (*ring slippage*).

Para a estrutura dos sanduíches, Figura 34, observa-se que **s1** apresenta um leve desalinhamento entre os centros (*ring slippage*), mas que em contrapartida não se observa distorções do anel de nove membros devido a grande distância entre os anéis. Propõe-se que a magnitude das interações e o grau de hapticidade sejam responsáveis pelos efeitos haptotrópicos (*ring slippage* e *ring folding*) e conseqüentemente estejam associadas aos

fenômenos de luminescência e fosforescência, uma vez que efeitos haptotrópicos podem levar a uma variação dos estados de spin do sistema, conforme o esquema apresentado pela Figura 22. As estruturas dos compostos **s2**, **s4** e **s5**, conforme a Figura 34, apresentam anéis com centros alinhados ao longo dos íons  $Ag^+$  e  $Tl^+$ , portanto, neste estado apresentam somente o efeito haptotrópico de distorção dos anéis (*ring folding*) devido a menor distância (ou comprimento das ligações) de coordenação.

O resultado dos cálculos *single point*, para as estruturas encontradas em uma mesma amostra através da replicação da cela unitária determinada por cristalografia de raios-X, podem ser representadas pela Figura 35, onde as estruturas dos dímeros de prata  $[Ag_3(\mu - 3, 5 - (CF_3)_2 - \text{pirazolato})_3]_2$  apresentam uma diferença de energia muito pequena entre as geometrias estrelada e eclipsada, com distâncias variando na ordem de 0,3 Å entre seus monômeros e distorções (ou perda da planaridade) do anel de nove membros que dependem da repulsão entre os ligantes dos dois monômeros. Estas características são responsáveis por grande parte dos fenômenos foto-físicos e pela formação de sólidos metaestáveis,<sup>16, 48, 9</sup> uma vez que assumem distintas conformações próximas em termos de energia, os quais

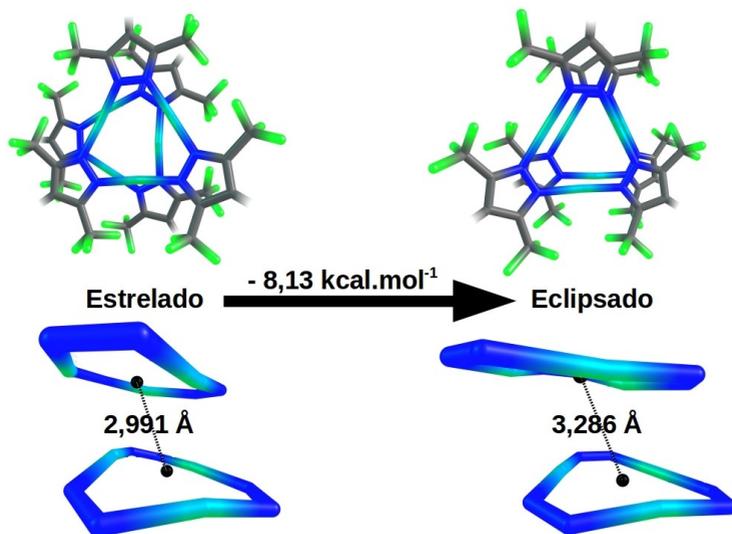


Figura 35 – Diferença de energia entre as estruturas estrelada e eclipsada do dímero  $[Ag_3(\mu - 3,5 - (CF_3)_2 - \text{pirazolato})_3]_2$  obtidas experimentalmente via cristalografia de raios-x.<sup>9</sup> As energias destas estruturas foram obtidas via cálculos DFT (SARC-SVP / BP86-D3BJ / ZORA).

dependem intrinsecamente das natureza das interações entre estes monômeros. Portanto observa-se que esta diferença em termos de energia é considerada pequena pois se refere as variações da conformação estrutural e da hapticidade.

## 10 Orbitais Moleculares

A partir da otimização das geometrias foram obtidas as energias e os respectivos orbitais moleculares dos compostos **d1**, **d2**, **d3**, **s1**, **s2**, **s3**, **s4**, **s5**, **s6** e **s7**.

Diante da necessidade de se incluir a variável *tempo* (TD-DFT) no cálculo DFT, não é seguro tecer conclusões a respeito da natureza das transições eletrônicas referentes aos processos de luminescência e fosforescência, pois estes processos físicos ocorrem em função do tempo, e sob determinadas condições físicas que alteram a natureza das interações tal como variações de estados de spin, e portanto para tal finalidade recomenda-se fazer um estudo a parte. Apesar de os orbitais moleculares (MOs) terem sido gerados através de cálculos DFT, ainda assim é possível ter um *insight* sobre a natureza das interações de dimerização e formação dos sanduíches, assim como propor as regiões e o tipo de processos de transferência de carga, pois é possível observar nas imagens gráficas a contribuição dos orbitais atômicos para os MOs.<sup>126, 48</sup> Observou-se que o  $GAP_{HOMO-LUMO}$  aumenta ou diminui diretamente à medida em que há variação na distância da

ligação entre dois monômeros.<sup>126</sup> Levando à variações das conformações estruturais (*ring slippage* e *ring folding*),<sup>126</sup> as quais estão intrinsecamente associadas à formação de interações ou ligações químicas e ao grau de hapticidade.

É possível observar também nos dímeros que de acordo com o HOMO dos compostos a seguir há uma contribuição significativa de orbitais do centro metálico e dos ligantes para formação do orbital molecular ocupado, conforme a Figura 36. Ou seja, propõe-se que há considerável contribuição dos ligantes para as interações que formam os dímeros e que a hapticidade vai além das interações metalofílicas.

Analisando-se as estruturas dos compostos **d1** e **d3**, é possível propor que o processo de transferência de carga ocorra do centro metálico (orbitais híbridos do tipo *sd*, onde situa-se a maior parte do HOMO) para os ligantes (HOMO→LUMO), em um processo do tipo MMLCT (metal-metal-to-ligand charge transfer), pois o LUMO encontra-se majoritariamente distribuído sobre os ligantes de ambos monômeros, conforme as Figuras 36 e 39.

Para o composto **d2**, conforme a Figura 36, propõe-se que ocorra o contrário, que a transferência de carga seja dos ligantes para o centro metálico, processo

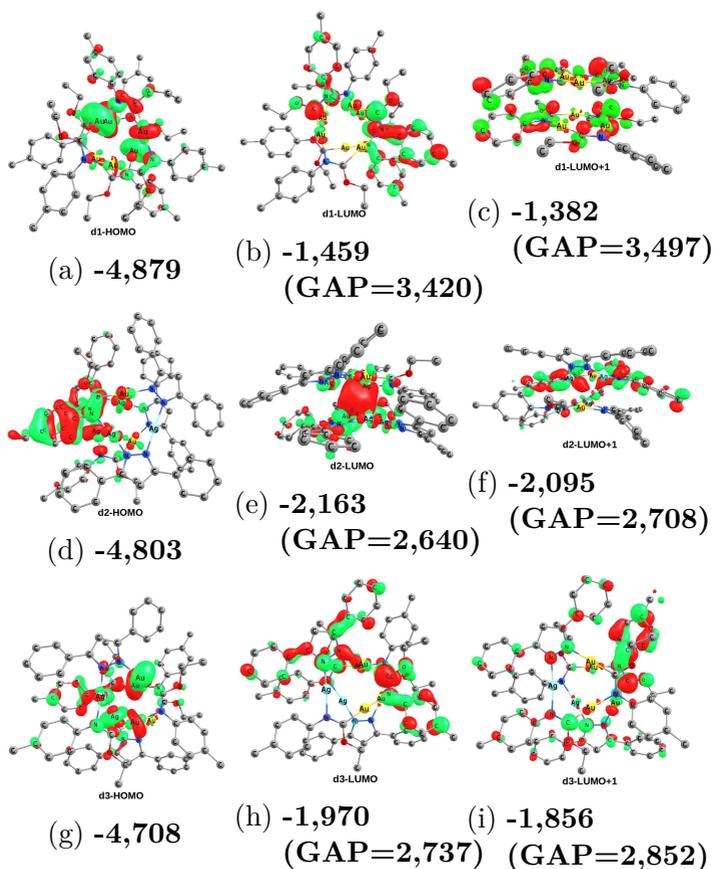


Figura 36 – Orbitais Moleculares (MOs), HOMO e LUMO, dos compostos do tipo dímeros: **d1** (**36a**-HOMO, **36b**-LUMO e **36c**-LUMO+1), **d2** (**36d**-HOMO, **36e**-LUMO e **36f**-LUMO+1) e **d3** (**36g**-HOMO, **36h**-LUMO e **36i**-LUMO+1), energias em eV.

denominado LMMCT (ligand-to-metal-metal charge transfer), que ocorra do HOMO que está distribuído sobre os ligantes para o LUMO (localizado majoritariamente sobre o centro metálico do dímero). Esta diferença em relação aos demais dímeros deve-se à maior quantidade de átomos de prata compondo o centro metálico, que ao contrário do composto **d3** (com mais átomos de ouro) é capaz de retirar densidade eletrônica por dois motivos: devido a prata ser relativamente mais dura e possuir orbitais atômicos anti-ligantes em níveis de mais baixa energia em relação aos átomos de ouro. Logo, o poder de atração e estabilização de carga no centro metálico são maiores. No Apêndice A encontram-se os valores referentes aos MOs e os respectivos GAPs de energia.

A Figura 38, apresenta o gráfico da energia dos orbitais moleculares dos compostos **d1**, **d2**, **d3**, **s1**, **s2**, **s3**, **s4**, **s5**, **s6** e **s7**. Propõe-se que para os compostos **s2**, **s3**, **s4** e **s5**, conforme a energia dos MOs apresentada na Figura 36, os processos de transferência de carga sejam do tipo LMMCT, e para os compostos contendo os íons  $Ag^+$  (compostos **s2** e **s4**) ocorram de uma mistura de orbitais  $\pi$  dos ligantes e orbitais  $Au_{sd}$  que compõe o HOMO para o LUMO, com forte contribuição de orbitais  $Ag_{s^*}^+$  e  $Au_{sd^*_{z^2}}$  dos dois centros metálicos

(um de cada monômero). Devido a simetria destes orbitais e os níveis de energia (conforme as Figuras 38, 39, 40 e 41), propõe-se que os GAPs de energia envolvidos nos processos LMMCT sejam  $GAP_{HOMO/LUMO}^{s2} = 2,248eV$  e  $GAP_{HOMO/LUMO}^{s4} = 2,403eV$ . Para os análogos contendo o íon  $Tl^+$  propõe-se que o processo de transferência de carga seja também do tipo LMMCT, com contribuição majoritária de orbitais  $\pi$  dos ligantes e orbitais  $Au_d$  para o HOMO, e o LUMO destes dois compostos (**s3** e **s5**) apresentam também contribuições de orbitais atômicos dos átomos de ouro, mas também uma forte contribuição de orbitais  $Tl_{p_x}^+$  e  $Tl_{p_y}^+$ , onde conforme a simetria destes orbitais  $p_x^*$  (LUMO) e  $p_y^*$  (LUMO+1) (Figuras 40 e 41) e a proximidade de energia entre LUMO e LUMO+1 propõe-se que o processo de transferência de carga ocorra de HOMO para LUMO+1, apresentando GAPs de energia na seguinte ordem:  $GAP_{HOMO/LUMO}^{s3} = 2,806eV$  e  $GAP_{HOMO/LUMO}^{s5} = 3,333eV$ . Para o caso de LUMO+2 a contribuição do íon  $Tl^+$  é de orbitais do tipo  $p_z^*$ , devido a uma maior diferença em termos de energia LUMO+1/LUMO+2 em relação a LUMO/LUMO+1. Em outras palavras, o que se propõe é que LUMO ( $p_x^*$ ) e LUMO+1 ( $p_y^*$ ) estejam em níveis de mais baixa energia, e próximos entre si, em relação a LUMO+2 (com

grande contribuição de orbitais  $p_z^*$  do íon  $Tl^+$ ).

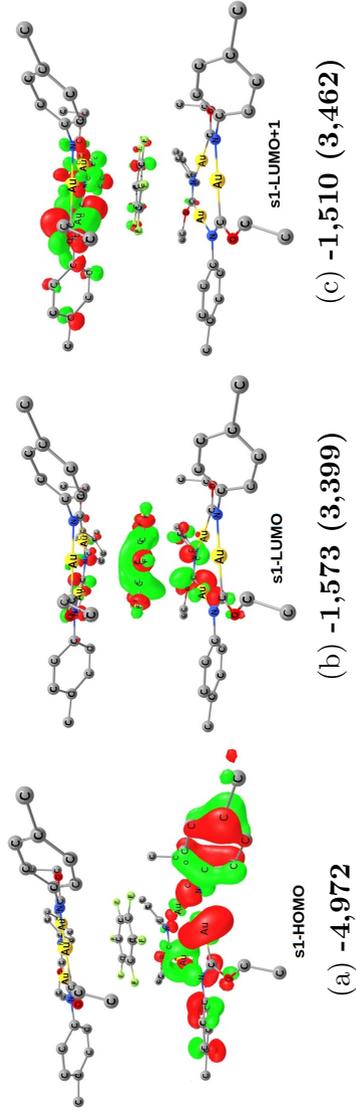


Figura 37 – Orbitais Moleculares do composto do tipo sanduiche: **s1 (37a, 37b e 37c)**. Valores do GAP são apresentados entre parênteses e energias em eV.

Para o composto **s1** (Figura 37) observa-se uma proximidade de energia entre LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 e deve-se a natureza das ligações fracas que formam este sanduíche serem fracas, e conseqüentemente levarem a distâncias variáveis e com energias próximas, conforme será visto a seguir nos resultados obtidos pelo método EDA-NOCV. Propõe-se com os resultados obtidos por estes MOs que o processo de transferência de carga seja do tipo MMLCT, de orbitais  $\pi$  dos ligantes e orbitais  $Au_{sd}$  que compõe o HOMO para orbitais  $\pi^*$  do  $C_6F_6$ . É importante considerar que um processo de transferência de carga neste composto pode levar a variação das distâncias de ligação e na hapticidade e conseqüentemente variações de estados de spin, e portanto uma cálculo do tipo TD-DFT incluindo efeitos do tipo *spin-órbita* faz-se necessário para se obter maiores conclusões.

As proposições feitas para o composto **d2** podem também ser observadas nos compostos **s2**, **s3**, **s4** e **s5**, conforme as Figuras 40 e 41; onde observa-se que o HOMO está majoritariamente distribuído sobre os ligantes e o LUMO localizado sobre o centro metálico, principalmente aqueles que contem centros metálicos mais ácidos e duros (a exemplo dos compostos com o íon  $Ag^+$ ), os quais são capazes de estabilizar a carga em

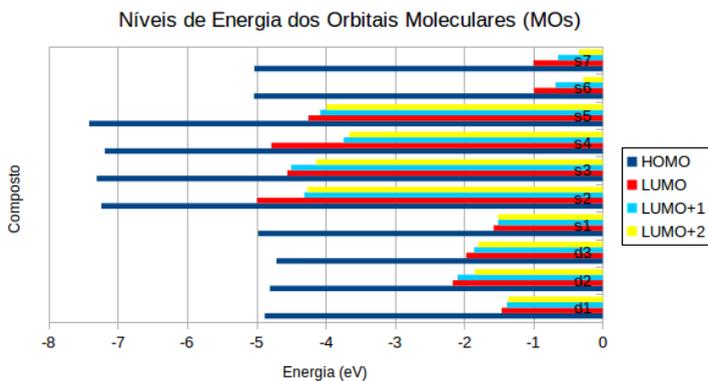


Figura 38 – Energia dos Orbitais Moleculares.

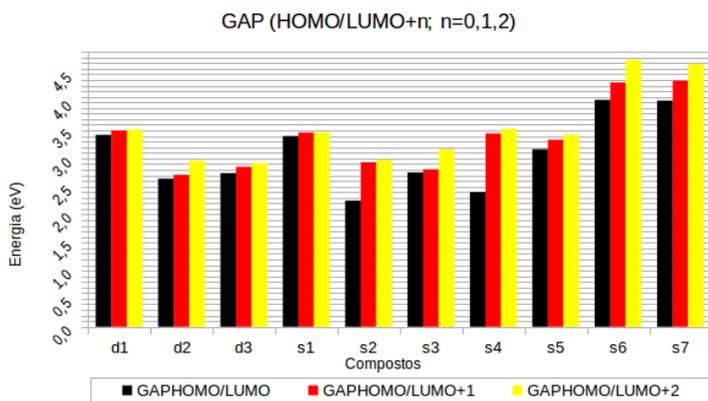


Figura 39 – Energia dos Orbitais Moleculares.

um processo de transferência de carga do tipo LMMCT (*ligand-to-metal-metal charge transfer*), e que para o caso do composto **s1** ocorra do centro metálico de ouro ( $Au_{sd_z^2}$ ) para orbitais  $\pi^*$  do  $C_6F_6$ .

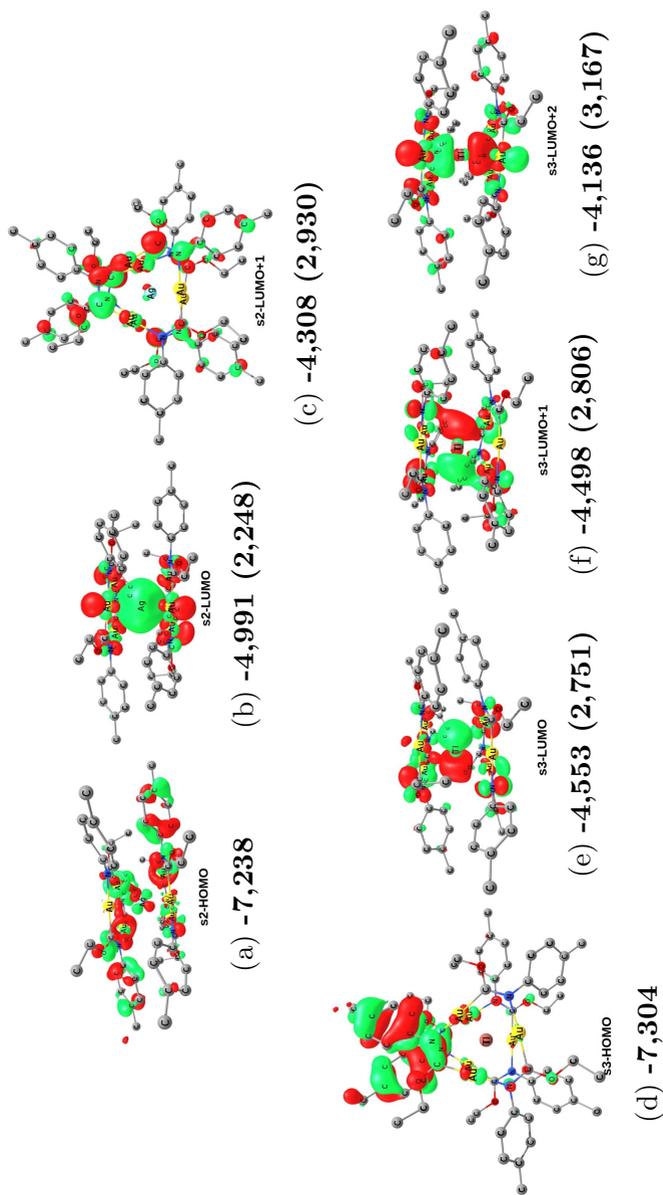


Figura 40 – Orbitais Moleculares dos compostos do tipo sanduiche: **s2** (40a, 40b e 40c); e **s3** (40d, 40e, 40f e 40g). Valores do GAP são apresentados entre parênteses e energias em eV.

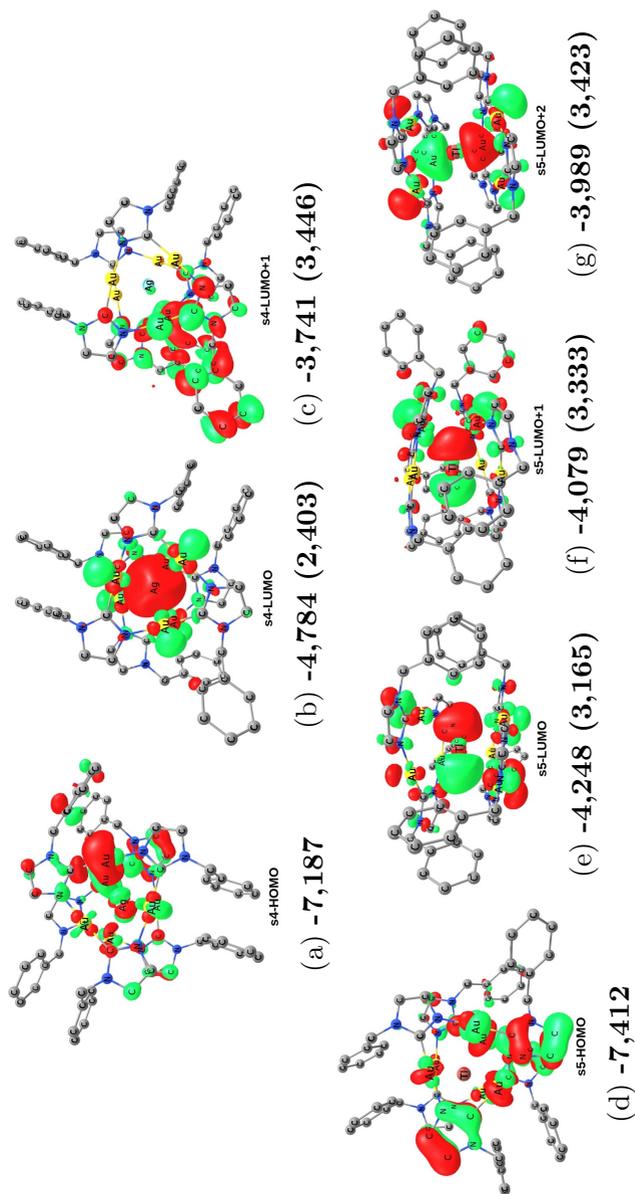


Figura 41 – Orbitais Moleculares dos compostos do tipo sanduíche: **s4** (41a, 41b e 41c); e **s5** (41d, 41e, 41f e 41g). Valores do GAP são apresentados entre parênteses e energias em eV.

A Figura 42 apresenta os MOs dos compostos **s6** e **s7**, nos quais é possível observar no HOMO que a densidade eletrônica encontra-se distribuída ao longo dos ligantes carboranos, caracterizado que o processo de transferência de carga seja do tipo LMMCT; uma vez que o LUMO dos compostos **s6** e **s7** apresentam grande contribuição de orbitais atômicos anti-ligantes dos metais (Hg) e dos íons haleto  $Cl^-$  e  $Br^-$ ; observa-se também que para o composto **s7** o HOMO apresenta grande contribuição de orbitais ocupados do íon  $Br^-$  devido a este ser maior em relação ao íon  $Cl^-$ . Apesar de LUMO+1, conforme a Figura 42, estar distribuído na mesma região que o LUMO (ao longo do centro metálico) a diferença de energia entre LUMO e LUMO+1 é relativamente grande e portanto propõe-se que os GAPs de energia para um processo tipo LMMCT seja  $GAP_{HOMO/LUMO}^{s6} = 4,044eV$  e  $GAP_{HOMO/LUMO}^{s7} = 4,030eV$ . Observa-se também que nos compostos **s6** e **s7** os átomos de Hg (relativamente ácidos) não contribuem significativamente para a formação do HOMO, mas que, entretanto, LUMO e LUMO+1 dos compostos **s6** e **s7** apresentam forte contribuição dos orbitais anti-ligantes dos átomos de Hg, caracterizando que os processos de transferência de carga sejam do tipo LMMCT (HOMO para LUMO+1).

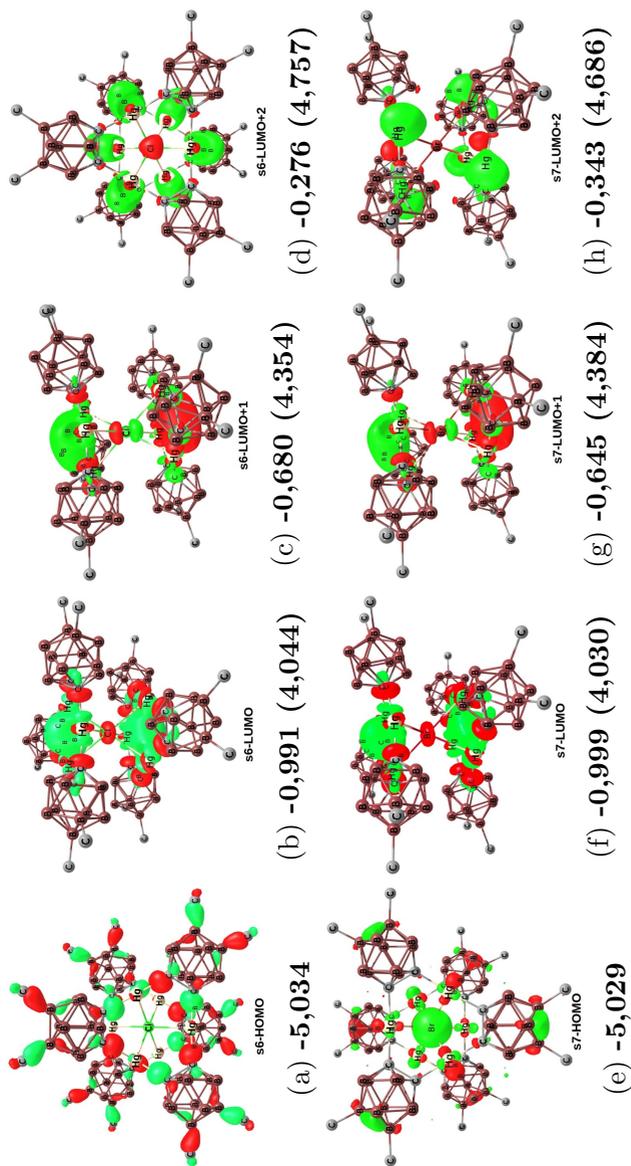


Figura 42 – Orbitais Moleculares dos compostos do tipo sanduíche: **s6** (42a, 42b, 42c e 42d) e **s7** (42e, 42f, 42g e 42h). Valores do GAP são apresentados entre parênteses e energias em eV.

# 11 Resultados obtidos pelo método NBO

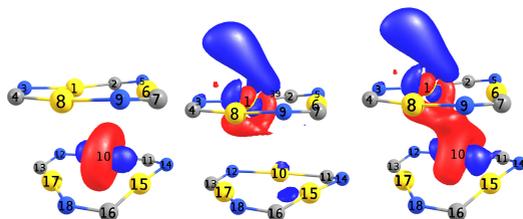
## NBOs do composto **d1**

Objetivando obter maiores esclarecimentos sobre a hapticidade, a natureza das interações nos dímeros **d1**, **d2** e **d3** foram feitas levando-se em conta apenas as interações de cada um dos três metais de um monômero de CTC, independente do restante da estrutura, com o anel de nove membros do segundo monômero de CTC.

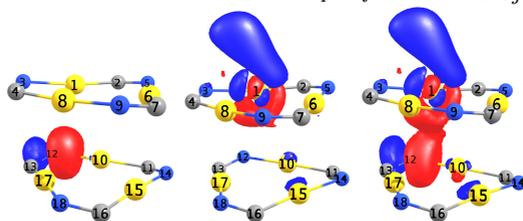
De acordo com a Tabela 3 do Apêndice B, para o composto **d1** ( $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil))_3)_2]$ ) foram descritas apenas as interações dos átomos de ouro: Au1, Au6 e Au8, do Anel 1 com o Anel 2. Neste sentido a Figura 43 apresenta as interações do Au1 com o Anel 2, as quais são descritas por interações: Au1-Au10 (*aurofílica*), Au1-N12 (*metal-N*), Au1-Au15 (*aurofílica*) e Au1-(Au10-C11) (*metal-C deslocalizada*). A estabilização do dímero pelo átomo Au1 é descrita primeiramente pela retrodoação (backbonding) do Au10, com  $\Delta E^{(2)} = 4,74 \text{ kcal mol}^{-1}$  e também por efeito de doação Au1→Au10, com  $\Delta E^{(2)} = 3,76 \text{ kcal mol}^{-1}$  (con-

forme a Tabela 3 do Apêndice B); e também por efeito de deslocalização eletrônica pela conjugação Au10-C11, formando um orbital  $\sigma^*$  parcialmente ocupado capaz de aceitar elétrons de um orbital híbrido  $sd^4$  (20% de caráter  $s$  e 80% de caráter  $d$ ) do Au1. O Au15 estabiliza o sistema, neste caso, por receber elétrons do Au1 em orbitais híbridos com alto caráter  $p_z^*$ . Pelos valores apresentados na Tabela 3 do Apêndice B e de acordo com a Figura 43, propõe-se que a hapticidade do Au1 em relação ao Anel 2 seja  $\eta^3, \kappa Au15$ , estabilizada majoritariamente por interações aurofílicas, e com contribuições adicionais de interações Au-N e Au-C; a estabilização destas interações que descrevem a hapticidade entre o Au1 e o Anel 2 seguem a seguinte ordem, conforme  $\Delta E^{(2)}$ : Au10 (doação, deslocalização e retrodoação) > N12 (doação) > Au15 (doação) > C11 (deslocalização). O posicionamento do anel de um CTC em relação ao outro e as alterações conformacionais que levam a perda da planaridade do CTC (*ring slippage* e *ring folding*) fazem com que o Au1 interaja preferencialmente com estes átomos, nas respectivas ordens de magnitude.

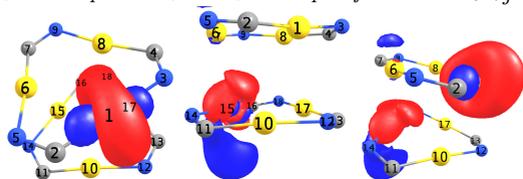
De acordo com a Figura 44, observa-se que o Au15 faz uma retrodoação de um orbital híbrido  $sd^4$  para um orbital  $p_z^*$  (91% de caráter  $p$ ) do Au6, com uma estabilização  $\Delta E^{(2)} = 5,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ , e adicional



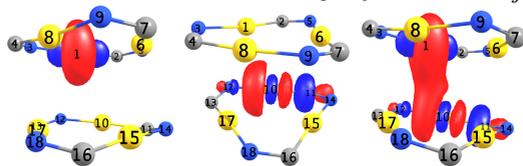
$$(1, 96)\mathbf{Au10}_{sd^4} + (0, 01)\mathbf{Au1}_{p^{29}df^2} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*} = 4,74$$



$$(1, 68)\mathbf{N12}_{sp^4} + (0, 01)\mathbf{Au1}_{p^{29}df^2} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*} = 2,25$$



$$(1, 96)\mathbf{Au1}_{sd^4} + (0, 01)\mathbf{Au15}_{p^{14}df^2} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*} = 2,04$$



$$(1, 96)\mathbf{Au1}_{sd^4} + (0, 29)\sigma^*[\mathbf{Au10}_{s^4d}^{70\%} - \mathbf{C11}_{sp^2}^{30\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*} = 1,88$$

Figura 43 – NBOs do composto **d1**, interações do Au1 com Anel 2,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)*}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

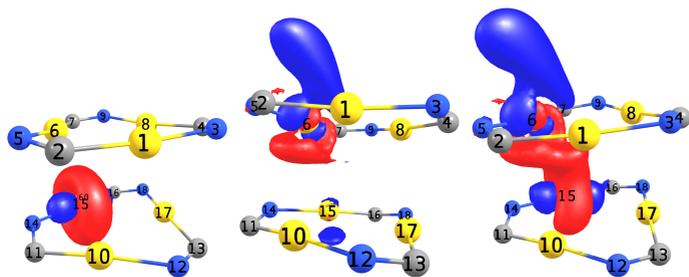
doação Au6→Au15 com uma  $\Delta E^{(2)} = 4,21 \text{ kcal mol}^{-1}$ , conforme a Tabela 3 do Apêndice B, de um orbital híbrido  $sd^4$  do Au6 para um orbital  $p$  do Au15. O segundo átomo que mais contribui para a hapticidade é o Au17, pela aceitação de elétrons em orbitais  $p_z^*$  doados pelo Au6, para gerar uma  $\Delta E^{(2)} = 2,17 \text{ kcal mol}^{-1}$ . O C16, conforme a Figura 44, contribui por efeito de deslocalização eletrônica através da aceitação de elétrons em NOs referentes a uma ligação  $\sigma^*$ , advinda de um NO doador de uma ligação  $\sigma$  que gera uma  $\Delta E^{(2)} = 1,86 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Uma segunda estabilização com  $\Delta E^{(2)} = 2,03 \text{ kcal mol}^{-1}$  ocorre por efeito deslocalização eletrônica pela doação de NOs híbridos  $Au6_{sd^4}$  para NOs da ligação  $\sigma^*(Au15 - C16)$ , conforme a Tabela 3 do Apêndice B. A seguinte estabilização vem da doação de NOs  $Au6_{sd^4}$  para NOs aceitadores do Au17 (82% p) e com  $\Delta E^{(2)} = 2,17 \text{ kcal mol}^{-1}$  e estabilização adicional desta ligação (Au6-Au17) por retrodoação com  $\Delta E^{(2)} = 1,86 \text{ kcal mol}^{-1}$ , conforme a Tabela 3 do Apêndice B.

Portanto, a contribuição do Au6 para a estabilização do dímero ocorre pela coordenação descrita por hapticidade  $\eta^2, \kappa Au17$ , pelos efeitos de doação, retrodoação e deslocalização eletrônica, e segue a seguinte ordem de contribuição atômica: Au15 (doação, des-

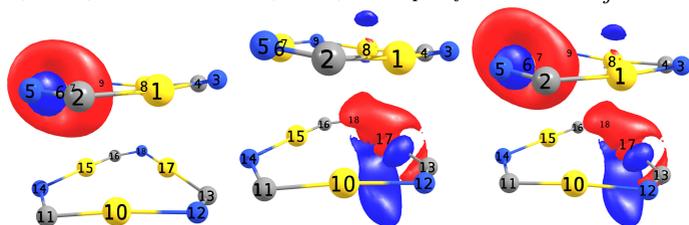
localização e retrodoação) > Au17 (doação) > C16 (deslocalização).

O Au8, conforme a Figura 45, estabiliza o sistema por doação e retrodoação (backbonding) para o Au17, com  $\Delta E^{(2)}$  de 5,12 e 5,48  $kcal\ mol^{-1}$  respectivamente; a segunda estabilização vem da doação de NOs híbridos  $N18_{sp^4}$  para orbitais  $Au8$  (82%  $p_z^*$ ) (aceitação de elétrons do nitrogênio) que estabilizam o dímero com  $\Delta E^{(2)} = 2,40\ kcal\ mol^{-1}$ . A terceira estabilização se origina da doação de NOs híbridos  $Au8_{sd^4}$  para NOs com 82% de caráter  $p_z^*$  do Au10, que gera uma  $\Delta E^{(2)} = 2,37\ kcal\ mol^{-1}$ , e apresenta um efeito de retrodoação na ordem de 1,75  $kcal\ mol^{-1}$ , conforme a Tabela 3 do Apêndice B. A quarta estabilização se origina por efeito de deslocalização eletrônica, que se dá pela contribuição de 30% do carbono C13 para os NOs aceitadores da ligação  $\sigma^*(C13 - Au17)$ , os quais recebem elétrons dos NOs híbridos  $Au8_{sd^4}$  para estabilizar o dímero com  $\Delta E^{(2)} = 2,29\ kcal\ mol^{-1}$ , e efeito adicional de deslocalização eletrônica pela doação dos NOs  $\sigma(Au8 - C4)$ , com 70% de contribuição do C4, para estabilização com  $\Delta E^{(2)} = 1,95\ kcal\ mol^{-1}$ , conforme a Tabela 3 do Apêndice B.

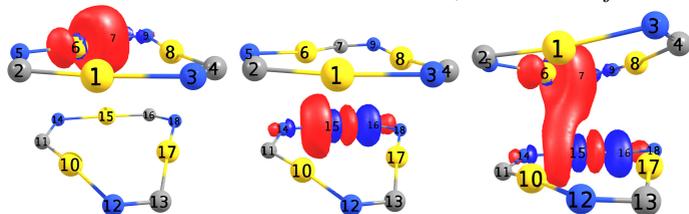
Portanto, propõe-se que a hapticidade do Au8 em relação ao Anel 2 seja  $\eta^3, \kappa Au10$ ; com contribuições descritas pelos NBOs na seguinte ordem: Au17 (por do-



$$(1, 96)\text{Au15}_{sd^4} + (0, 01)\text{Au6}_{p^{29}df^2} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 5,00$$



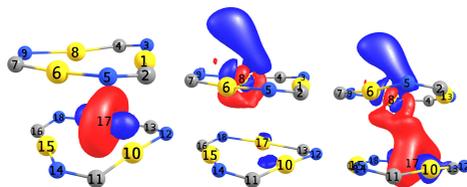
$$(1, 96)\text{Au6}_{sd^4} + (0, 01)\text{Au17}_{p^{14}df^2} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,17$$



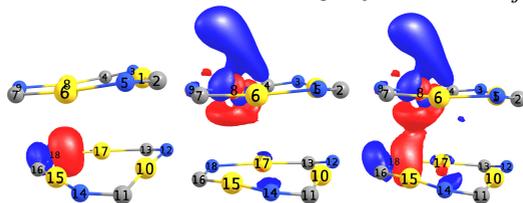
$$(1, 96)\sigma[\text{Au6}_{s^4d}^{30\%} - \text{C7}_{sp^2}^{70\%}] +$$

$$(0, 29)\sigma^*[\text{Au15}_{s^4d}^{70\%} - \text{C16}_{sp^2}^{30\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,86$$

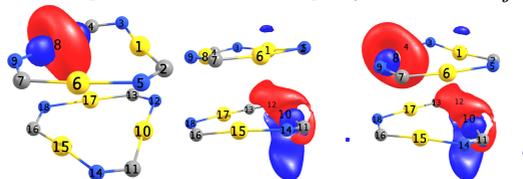
Figura 44 – NBOs do composto **d1**, interações do Au6 com Anel 2,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .



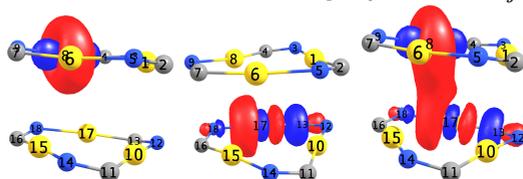
$$(1, 96)\text{Au}17_{sd^4} + (0, 01)\text{Au}8_{p^{29}df^2} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 5,48$$



$$(1, 68)\text{N}18_{sp^4} + (0, 01)\text{Au}8_{p^{29}df^2} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,40$$



$$(1, 96)\text{Au}8_{sd^4} + (0, 01)\text{Au}10_{p^{14}df^2} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,37$$



$$(1, 96)\text{Au}8_{sd^4} + (0, 29)\sigma^*[\text{C}13_{sp^2}^{30\%} - \text{Au}17_{s^4d}^{70\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,29$$

Figura 45 – NBOs do composto **d1**, interações do Au8 com Anel 2,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

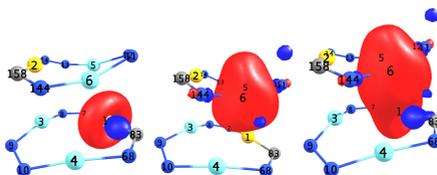
ação, retrodoação e efeitos de deslocalização eletrônica) > Au10 (por doação e retrodoação) > N18 (doação) > C13 (efeito de deslocalização eletrônica).

Portanto, pode-se concluir que a contribuição apenas do centro metálico do Anel 1 para os átomos do Anel 2, conforme a Tabela 3 do Apêndice B, segue a seguinte ordem: Au8 ( $\eta^3, \kappa Au10$ ) > Au1 ( $\eta^3, \kappa Au15$ ) > Au6 ( $\eta^2, \kappa Au17$ ), conforme a ordem de hapticidade, as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ) e os efeitos de retrodoação e deslocalização. É importante ressaltar que de acordo com os resultados dos NBOs não há interações significativas dos átomos externos ao anel de nove membros, e que os átomos correspondentes à parte externa dos ligantes contribuem significativamente para o efeito de repulsão inter-eletrônica (por efeito estérico).

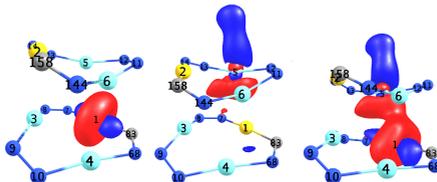
### NBOs do composto **d2**

Para o composto **d2** ( $[Ag_2(\mu - 3, 5 - (fenil)_2 - pz)_2 Au(\mu - C(EtO) = N(p - toluil))]_2$ ) foram consideradas as interações entre o centro metálico do Anel 1 (Au1, Ag3, e Ag4) e o Anel 2.

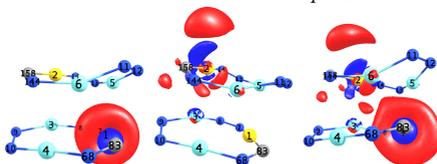
De acordo com a Figura 46, observa-se que a estabilização do dímero ocorre pela doação de NOs  $Au1_{sd^4}$  (descrito como um par isolado pois a ocupação



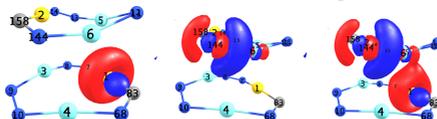
$$(1, 93)\mathbf{Au1}_{sd^4} + (0, 42)\mathbf{Ag6}_{s^{16}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 18,82$$



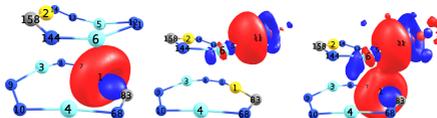
$$(1, 93)\mathbf{Au1}_{sd^4} + (0, 01)\mathbf{Ag5}_{p^{17}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 10,48$$



$$(1, 93)\mathbf{Au1}_{sd^4} + (0, 00)\mathbf{Au2}_{s^3p} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 11,36$$



$$(1, 93)\mathbf{Au1}_{sd^4} + (0, 01)\mathbf{N144}_{sp^7} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,56$$



$$(1, 93)\mathbf{Au1}_{sd^4} + (0, 01)\mathbf{N11}_{s^3p^{29}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,49$$

Figura 46 – NBOs do composto **d2**, interações do Au1 com Anel 2,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

é de 1,93) para os NOs aceitadores  $Ag6_{s^{16}d}$ ,  $Ag5_{p^{17}d}$ ,  $Au2_{s^3p}$ ,  $N144_{sp^7}$  e  $N11_{s^3p^{29}d}$ , com as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 18,82(6,50); 10,48(1,22); 11,36(6,30); 1,56(1,49) e 1,49(1,67)  $kcal\ mol^{-1}$ , onde os valores entre parênteses correspondem ao efeito de retrodoação (backbonding) conforme os NBOs descritos na Tabela 4 do Apêndice B.

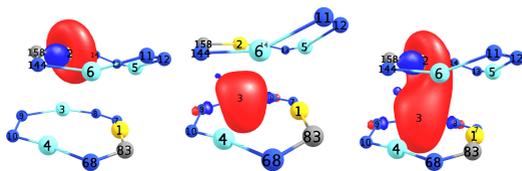
Adicionalmente, conforme a Tabela 4 do Apêndice B, os NOs doadores da ligação  $\sigma(Au1 - C83)$  doam elétrons para os NOs vazios  $Au2$  (95% de caráter  $p_z^*$ ),  $Ag5$  e  $Ag6$  (semi-ocupados e aproximadamente 93% de caráter  $s^*$ ), e as três energias  $\Delta E^{(2)}$  respectivamente de: 1,78; 1,31 e 10,17  $kcal\ mol^{-1}$  conferindo estabilidade ao dímero por efeito de deslocalização eletrônica. Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre  $Au1$  e o segundo CTC seja  $\eta^3, \kappa^2 Au2, Ag5$ , e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem:  $Au6$  (doação, retrodoação e deslocalização) >  $Au2$  (doação, retrodoação e deslocalização) >  $Ag5$  (doação, retrodoação e deslocalização) >  $N11$  (doação e retrodoação) >  $N144$  (doação e retrodoação).

As interações entre  $Ag3$  e o Anel 2 podem ser descritas pela prata aceitar elétrons, onde o NO da ligação  $\sigma(Au2 - C158)$  doa elétrons para NOs  $Ag3_{s^{11}d}$  semi-ocupados, com  $\Delta E^{(2)} = 7,04\ kcal\ mol^{-1}$ , estabi-

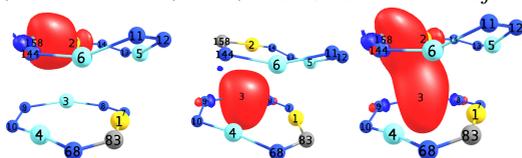
lizando o sistema por deslocalização, principalmente devido ao C158 contribuir com 69% de orbitais  $sp^2$  para esta ligação, conforme a Figura 47. A interação mais forte se dá pela doação de NOs  $Au2_{sd^4}$  (base) para NOs semi-ocupados  $Ag3_{s^{11}d}$  que geram uma estabilização com  $\Delta E^{(2)} = 13,10 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Outras interações mais fracas também contribuem para se descrever a natureza desta hapticidade, que são as doações dos NOs  $N14_{sp^2}$  e  $Ag6_{s^4d}$  para os NOs da Ag3, com respectivas  $\Delta E^{(2)}$  de 2,28 e  $1,66 \text{ kcal mol}^{-1}$ , conforme a Figura 47.

Observa-se que a interação Ag3-(Au2-C158) apresenta uma estabilização adicional de  $1,86 \text{ kcal mol}^{-1}$  por efeito de deslocalização eletrônica, conforme a Tabela 4 do Apêndice B. Portanto, conforme estes NBOs propõe-se que a hapticidade seja  $\eta^3, \kappa Ag6$ ; e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au2 (doação, retrodoação e deslocalização) > C158 (doação, retrodoação e deslocalização) > N14 (doação) > Ag6 (doação).

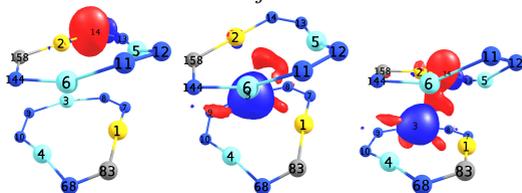
As interações entre Ag4 e o Anel 2 podem ser descritas pela prata aceitar elétrons em NOs  $Ag4_{d^{29}d}$  (97% p) vazios, dos NOs doadores  $Ag6_{sd^{16}}$ ,  $Au2_{sd^4}$  e  $N11_{sp^2}$  com  $\Delta E^{(2)}$  respectivamente de 5,52; 5,20 e  $1,79 \text{ kcal mol}^{-1}$ , conforme a Figura 48. Uma estabilização adicional ocorre pelas retrodoações  $Ag4 \rightarrow Au2$  e  $Ag4 \rightarrow Ag6$ ,



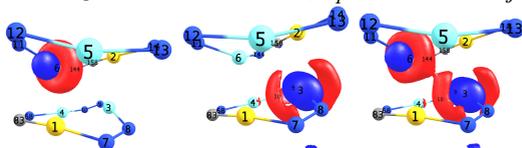
$$(1, 93)\text{Au}2_{sd^4} + (0, 43)\text{Ag}3_{s^{11}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 13,10$$



$$(1, 94)\sigma[\text{Au}2_{s^4d}^{31\%} - \text{C}158_{sp^2}^{69\%}] + (0, 43)\text{Ag}3_{s^{11}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 7,04$$



$$(1, 71)\text{N}14_{sp^2} + (0, 00)\text{Ag}3_{s^{19}p^{16}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,28$$

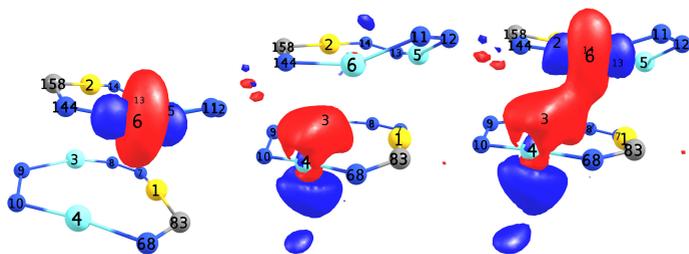


$$(1, 97)\text{Ag}6_{sd^{16}} + (0, 00)\text{Ag}3_{s^4d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,66$$

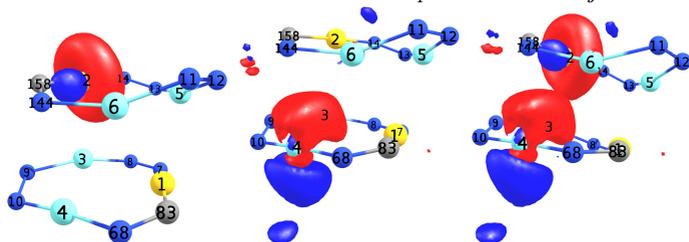
Figura 47 – NBOs do composto **d2**, interações do Ag3 com Anel 2,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

---

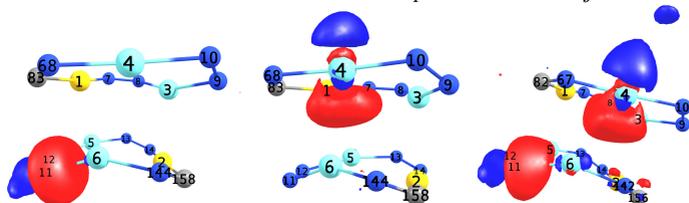
com as respectivas  $\Delta E^{(2)}$  de 1,43 e 2,51  $kcal\ mol^{-1}$ , conforme a Tabela 4 do Apêndice B. Portanto, conforme estes NBOs propõe-se que a hapticidade seja  $\eta^2, \kappa Au2$ ; e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Ag6 (doação e retrodoação) > Au2 (doação e retrodoação) > N11 (doação).



$$(1, 97)\text{Ag}6_{sd^{16}} + (0, 01)\text{Ag}4_{p^{29}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 5,52$$



$$(1, 93)\text{Au}2_{sd^4} + (0, 01)\text{Ag}4_{p^{29}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 5,20$$



$$(1, 82)\text{N}11_{sp^2} + (0, 01)\text{Ag}4_{p^{29}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,79$$

Figura 48 – NBOs do composto **d2**, interações do Ag4 com Anel 2,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

### NBOs do composto **d3**

Para o composto **d3** ( $[Ag(\mu - 3, 5 - (fenil)_2 - pz)Au_2(\mu - C(EO) = N(p - toluid))_2]_2$ ) foram consideradas as interações entre o centro metálico do Anel 1 (Au1, Au2 e Ag3) e o Anel 2.

De acordo com as Figuras 49 e 50, observa-se que a estabilização do dímero ocorre pela doação de NOs  $Au1_{sd^4}$  (descrito como um par isolado pois a ocupação é de 1,96) para os NOs aceitadores  $Au80_p$ ,  $C137_p$ ,  $Au81_{sp^{2s}}$  e  $Ag82_{p^{19d}}$ , com as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 22,42 (19,00); 2,79 (1,88); 2,40 (1,00) e 3,23 (2,29)  $kcal\ mol^{-1}$ , onde os valores entre parênteses correspondem a retrodoação (backbonding) conforme os NBOs descritos na Tabela 5 do Apêndice B. Observa-se que o C137 e o Au80 (Anel 2) contribuem também com o efeito de deslocalização eletrônica. O Au1 também forma uma quinta interação que se dá pela doação dos NOs  $N87_{sp^4}$ , com uma  $\Delta E^{(2)} = 3,42\ kcal\ mol^{-1}$ .

Portanto, propõe-se que a hapticidade seja  $\eta^3$ ,  $\kappa^2 Au81, Au82$ ; e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au80 (doação, retrodoação e deslocalização) > C137 (doação, retrodoação e deslocalização) > Ag82 (doação e retrodoação) > Au81 (doação e retrodoação) > N87 (doação).

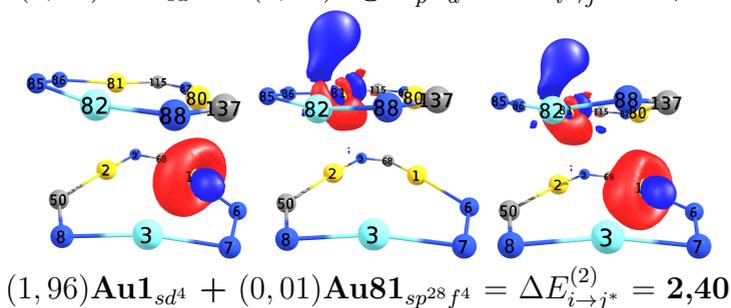
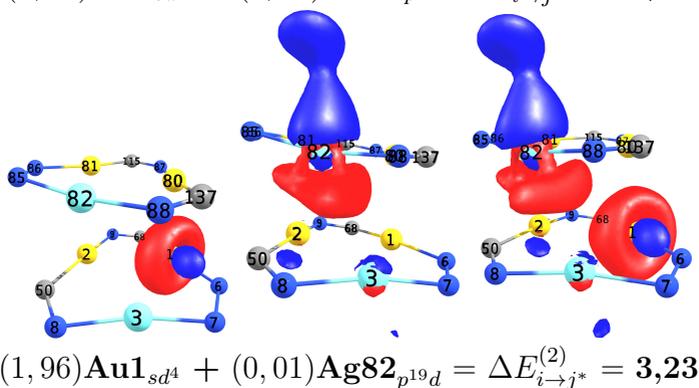
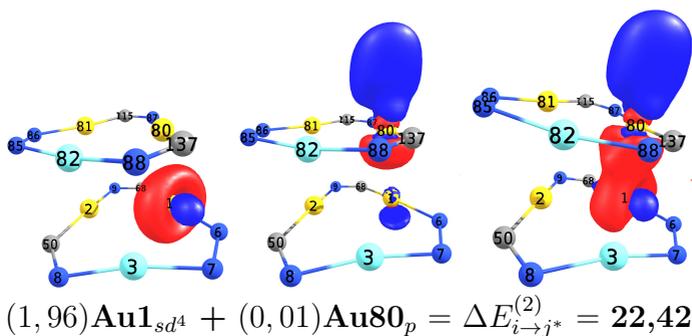


Figura 49 – NBOs do composto **d3**, interações do Au1 com Anel 2, do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

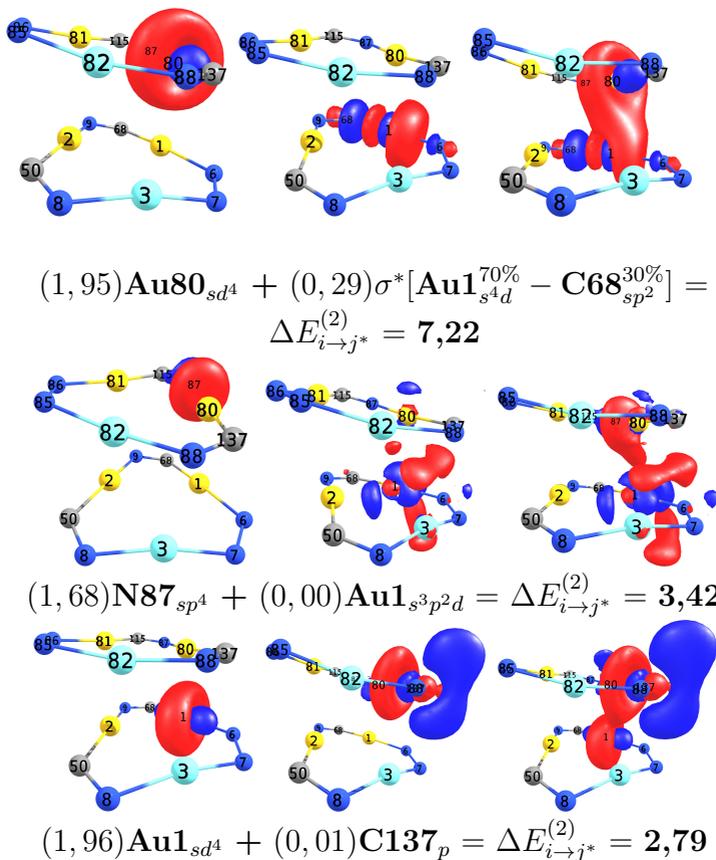
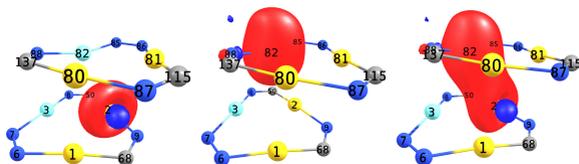


Figura 50 – NBOs do composto **d3**, interações do Au1 com Anel 2 do tipo metal-carbono e nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

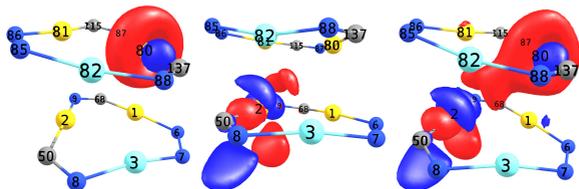
De acordo com a Figura 51, observa-se que a estabilização do dímero **d3** ocorre pela doação de NOs  $Au2_{sd^4}$  (descrito como um par isolado pois a ocupação é de 1,95) para o NO aceitador  $Ag82_{s_{12}d}$  com  $\Delta E^{(2)} = 8,21 \text{ kcal mol}^{-1}$ , as outras duas interações de estabilização se originam da doação dos NOs  $Au80_{sd^4}$  e  $Au81_{sd^4}$  para o NO vazio  $Au2_{sp^{16}d^2f}$  (80% de caráter p) gerando estabilização com  $\Delta E^{(2)}$  respectivamente de 3,09 e 2,85  $\text{kcal mol}^{-1}$ . A Ag82 adicionalmente estabiliza por efeito de retrodoação ( $\Delta E^{(2)} = 3,65 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), e o Au81 por efeito de deslocalização eletrônica ( $\Delta E^{(2)} = 1,38 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), conforme os NBOs descritos na Tabela 5 do Apêndice B.

Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade seja  $\kappa^2 Au80, Au81; \kappa Ag82$ ; e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Ag82 (doação e retrodoação) > Au80 (doação e retrodoação) > Au81 (doação e deslocalização).

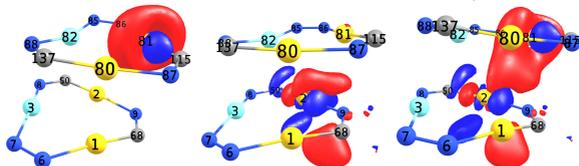
As Figuras 52 e 53 apresentam interações da Ag3 com o Anel 2, onde observa-se que a estabilização do dímero **d3** ocorre pelos NOs da Ag3 aceitarem elétrons (em orbitais com caráter majoritariamente  $p_z^*$ ) dos NOs doadores  $Au80_{sd^4}$ ,  $Au81_{sd^4}$ ,  $Ag82_{sd^{13}}$ ,  $N85_{sp^2}$  e  $N88_{sp^4}$  gerando estabilizações com  $\Delta E^{(2)}$  respectivamente de 1,60; 1,05; 3,98; 1,81 e 1,63  $\text{kcal mol}^{-1}$ ; onde



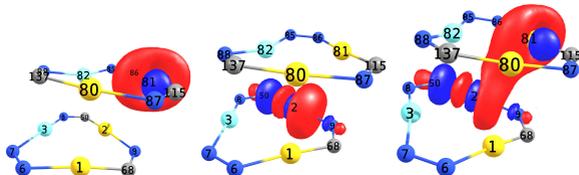
$$(1, 95)\text{Au}2_{sd^4} + (0, 42)\text{Ag}82_{s^{12}d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 8,21$$



$$(1, 95)\text{Au}80_{sd^4} + (0, 00)\text{Au}2_{sp^{16}d^2f} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 3,09$$



$$(1, 96)\text{Au}81_{sd^4} + (0, 00)\text{Au}2_{sp^{16}d^2f} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,85$$



$$(1, 96)\text{Au}81_{sd^4} + (0, 29)\sigma^*[\text{Au}2_{s^4d}^{70\%} - \text{C}50_{sp^2}^{30\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,38$$

Figura 51 – NBOs do composto **d3**, interações do Au2 com Anel 2, do tipo metal-metal e metal-carbono,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

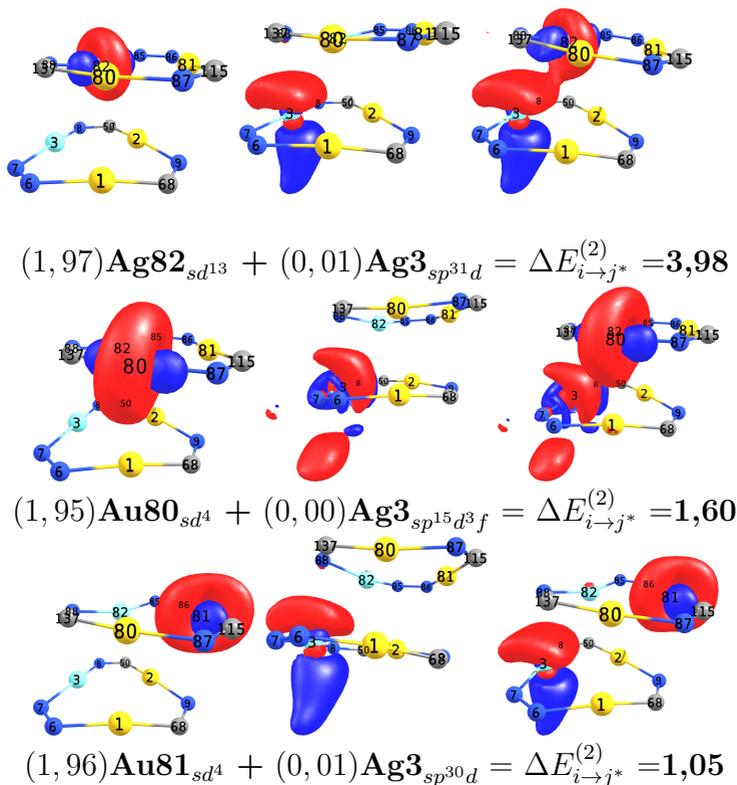


Figura 52 – NBOs do composto **d3**, interações do Ag3 com Anel 2 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

a Ag82 adicionalmente estabiliza por efeito de retrodoação ( $\Delta E^{(2)} = 1,64 kcal mol^{-1}$ ), conforme os NBOs descritos na Tabela 5 do Apêndice B.

Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade seja  $\eta^3, \kappa^2 Au80, Au81$ ; e que a contribuição de cada

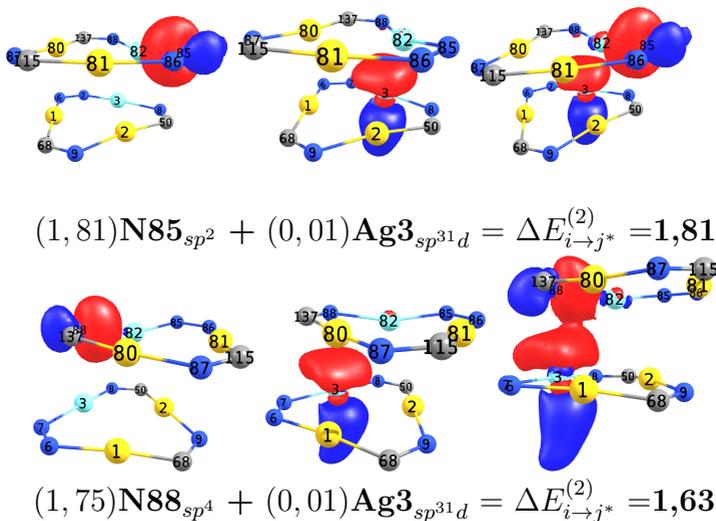


Figura 53 – NBOs do composto **d3**, interações do Ag3 com Anel 2, do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

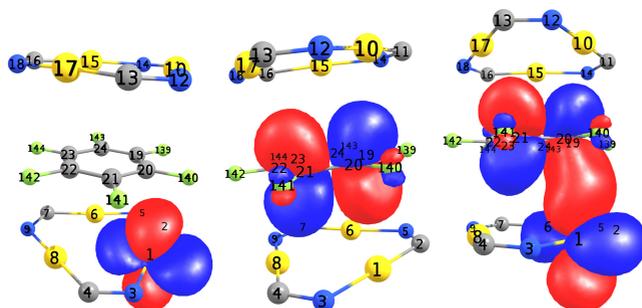
átomo seja na seguinte ordem: Ag82 (doação e retrodoação) > N85 (doação) > N88 (doação) > Au80 (doação) > Au81 (doação).

### NBOs do composto **s1**

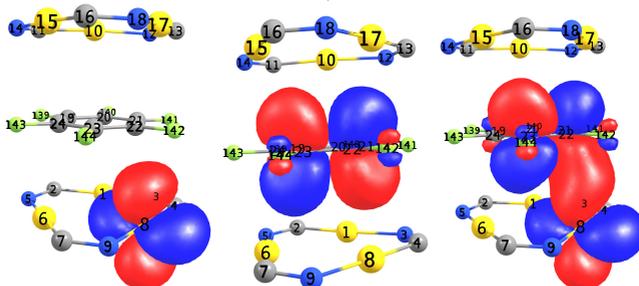
Para o  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil))_3)_2 - C_6F_6$  (composto **s1**) foram consideradas as interações dos centros metálicos dos Aneis 1 e 2 com o hexafluorbenzeno ( $C_6F_6$ ). De acordo com as Figuras 54 e 55, observa-se que a estabilização do composto do tipo sanduíche ocorre pela doação dos seis NOs (três de cada

CTC)  $Au1_d$ ,  $Au8_d$  e  $Au6_d$  (Anel 1),  $Au10_d$ ,  $Au17_d$  e  $Au15_d$  (Anel 2), descritos como pares isolados de orbitais  $d$ , devido a ocupação de 1,99 elétrons. Esta doação dos átomos de ouro apenas é feita para os NOs aceitadores semi-ocupados  $\pi^*$  das ligações C=C do  $C_6F_6$ , com as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 0,43; 0,42 e 0,43  $kcal\ mol^{-1}$  (Anel 1) e 0,48; 0,50 e 0,51  $kcal\ mol^{-1}$  (Anel 2), conforme os NBOs descritos na Tabela 6 do Apêndice B.

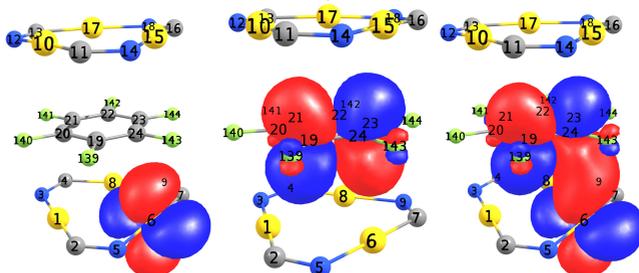
Observa-se que estes seis NBOs apresentam efeito de deslocalização eletrônica pois estes elétrons se distribuem ao longo de três centros. Neste sentido, propõe-se que a ordem de hapticidade seja  $\eta^2$ , mas que neste caso sejam seis hapticidades distintas, de mesma ordem de magnitude e referentes a interação de cada átomo de ouro com um par de carbonos do  $C_6F_6$ .



$$(1,99)\text{Au}1_d + (0,47)\pi^*[\text{C}20_p^{49\%} - \text{C}21_p^{51\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 0,43$$

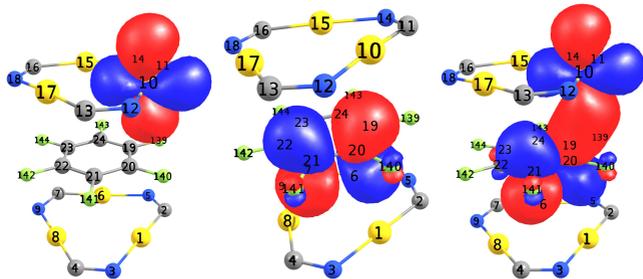


$$(1,99)\text{Au}8_d + (0,47)\pi^*[\text{C}22_p^{49\%} - \text{C}23_p^{51\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 0,42$$

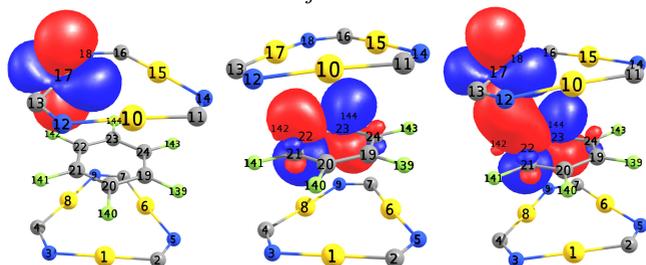


$$(1,99)\text{Au}6_d + (0,47)\pi^*[\text{C}19_p^{49\%} - \text{C}24_p^{51\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 0,43$$

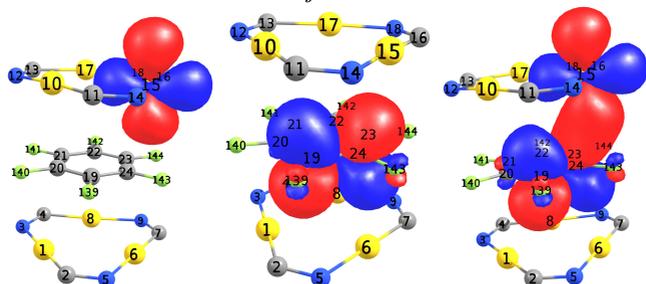
Figura 54 – NBOs do composto **s1**, Anel 1 -  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1, 99)\text{Au}10_d + (0, 47)\pi^*[\text{C}20_p^{49\%} - \text{C}21_p^{51\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 0,48$$



$$(1, 99)\text{Au}17_d + (0, 47)\pi^*[\text{C}22_p^{49\%} - \text{C}23_p^{51\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 0,50$$



$$(1, 99)\text{Au}15_d + (0, 47)\pi^*[\text{C}19_p^{51\%} - \text{C}24_p^{49\%}] = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 0,51$$

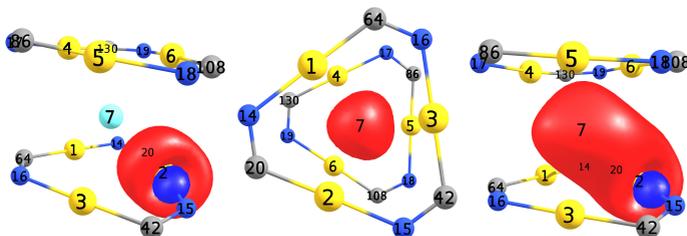
Figura 55 – NBOs do composto s1, Anel 2 -  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

## NBOs do composto **s2**

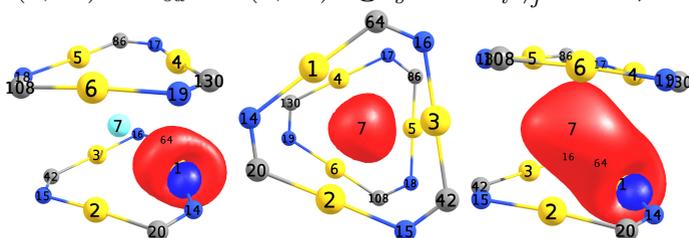
Para o  $[Au_3(\mu-(C(EtO) = N(p-toluil))_3)_2Ag(I)$  (composto **s2**) foram consideradas as interações entre os Anéis 1 e 2, e o íon  $Ag^+$ . A Figura 56 apresenta as interações metalofílicas Au-Ag, que se dão pela doação dos NOs  $Au1_{sd^4}$ ,  $Au2_{sd^4}$  e  $Au3_{sd^4}$  (referentes a pares isolados) para NOs semi-ocupados  $Ag7_s$  (orbitais  $s^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 36,80; 37,60 e 40,54  $kcal mol^{-1}$ .

A Figura 57 apresenta as interações (Au-C) $\rightarrow$ Ag, caracterizando efeito de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\sigma(Au1_{s^4d} - C64_{sp^2})$ ,  $\sigma(Au2_{s^4d} - C20_{sp^2})$  e  $\sigma(Au3_{s^4d} - C42_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Ag7_s$  (orbitais  $s^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 25,09; 21,07 e 22,94  $kcal mol^{-1}$ .

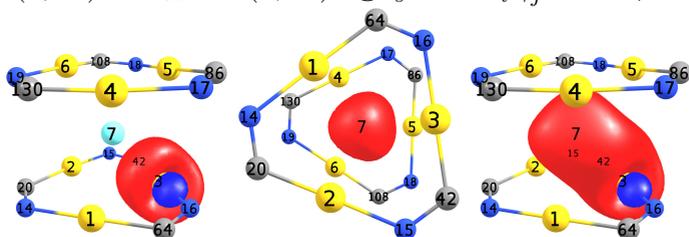
A Figura 58 apresenta as interações N $\rightarrow$ Ag, que se dão pela doação dos NOs  $N14_{sp^4}$ ,  $N15_{sp^4}$  e  $N16_{sp^4}$  (referentes a pares isolados com 80% de caráter  $p^*$ ) para NOs semi-ocupados  $Ag7_p$  (orbitais  $p^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 1,98; 2,12 e 1,43  $kcal mol^{-1}$ .



$$(1, 91)\text{Au}2_{sd^4} + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 37,60$$

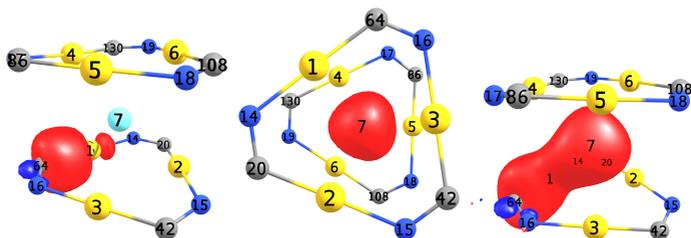


$$(1, 91)\text{Au}1_{sd^4} + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 36,80$$

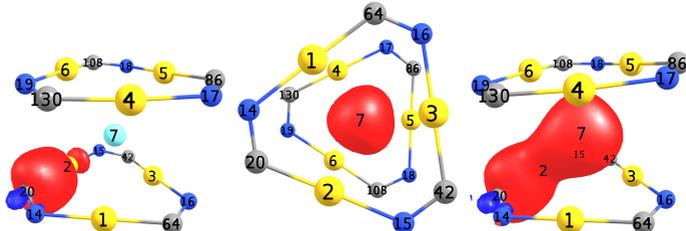


$$(1, 91)\text{Au}3_{sd^4} + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 40,54$$

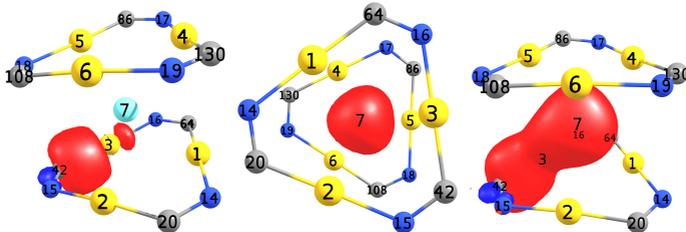
Figura 56 – NBOs do composto **s2**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 1 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1, 93)\sigma[\text{Au}1_{s^4d}^{30\%} - \text{C}64_{sp^2}^{70\%}] + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 25,09$$

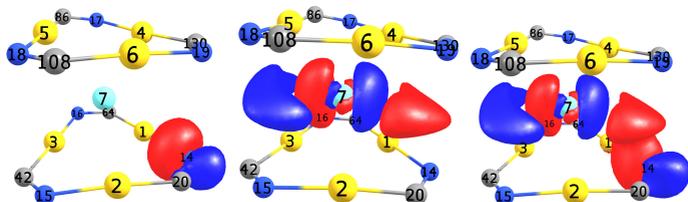


$$(1, 94)\sigma[\text{Au}2_{s^4d}^{31\%} - \text{C}20_{sp^2}^{69\%}] + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 21,07$$

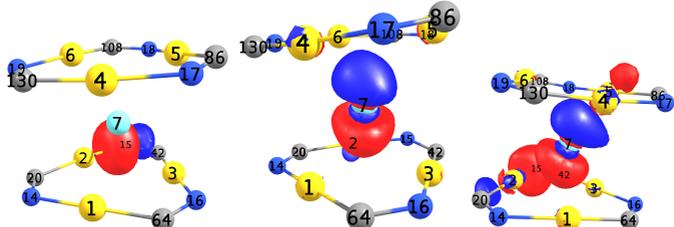


$$(1, 93)\sigma[\text{Au}3_{s^4d}^{30\%} - \text{C}42_{sp^2}^{70\%}] + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 22,94$$

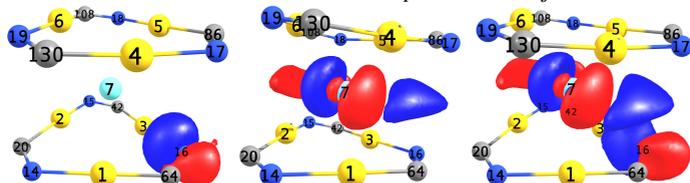
Figura 57 – NBOs do composto **s2**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 1 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1, 66)\text{N14}_{sp^4} + (0, 00)\text{Ag7}_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,98$$



$$(1, 66)\text{N15}_{sp^4} + (0, 01)\text{Ag7}_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,12$$



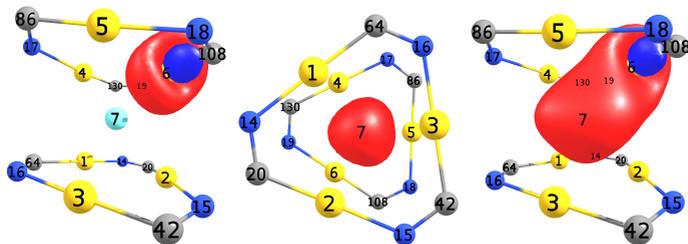
$$(1, 66)\text{N16}_{sp^4} + (0, 00)\text{Ag7}_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,43$$

Figura 58 – NBOs do composto **s2**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 1 do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

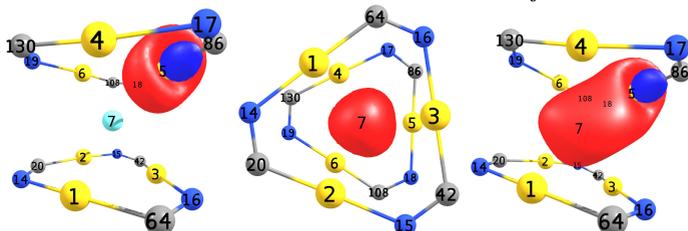
Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 1 e o íon  $Ag^+$  seja  $\eta^9$ , e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au3 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au2 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au1 (doação, retrodoação e deslocalização) > C64 (doação, retrodoação e deslocalização) > C42 (doação, retrodoação e deslocalização) > C20 (doação, retrodoação e deslocalização) > N15 (doação) > N14 (doação) > N16 (doação). Os efeitos de retrodoação (backbonding) não foram mencionados nas discussões acima, mas são da ordem de  $1,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ , e são apresentados na Tabela 7 do Apêndice B.

A Figura 59 apresenta as interações metalofílicas Au-Ag, que se dão pela doação dos NOs  $Au4_{sd^4}$ ,  $Au5_{sd^4}$  e  $Au6_{sd^4}$  (referentes a pares isolados) para NOs semi-ocupados  $Ag7_s$  (orbitais  $s^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 35,61; 39,15 e 39,49  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

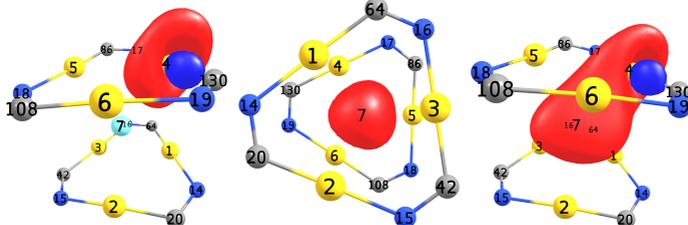
A Figura 60 apresenta as interações (Au-C)→Ag, caracterizando efeito de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\sigma(Au4_{s^4d} - C130_{sp^2})$ ,  $\sigma(Au5_{s^4d} - C86_{sp^2})$  e  $\sigma(Au6_{s^4d} - C108_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Ag7_s$  (orbitais  $s^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 23,49; 21,46 e 26,26  $\text{kcal}$



$$(1, 91)\text{Au}6_{sd^4} + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 39,49$$



$$(1, 91)\text{Au}5_{sd^4} + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 39,15$$



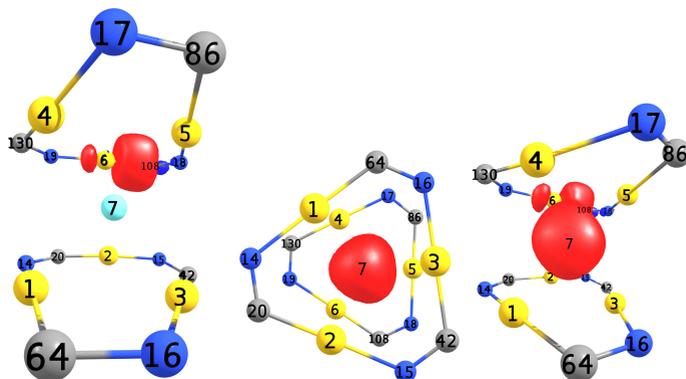
$$(1, 91)\text{Au}4_{sd^4} + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 35,61$$

Figura 59 – NBOs do composto **s2**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 2 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

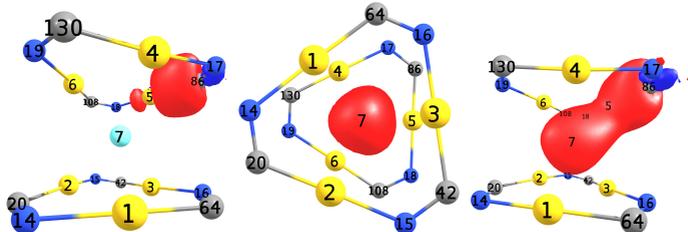
$mol^{-1}$ .

A Figura 61 apresenta as interações  $N \rightarrow Ag$ , que se dão pela doação dos NOs  $N17_{sp^4}$ ,  $N18_{sp^4}$  e  $N19_{sp^4}$  (referentes a pares isolados com 80% de caráter  $p$ ) para NOs semi-ocupados  $Ag7_p$  (orbitais  $p^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 1,87; 1,55 e 2,55  $kcal mol^{-1}$ .

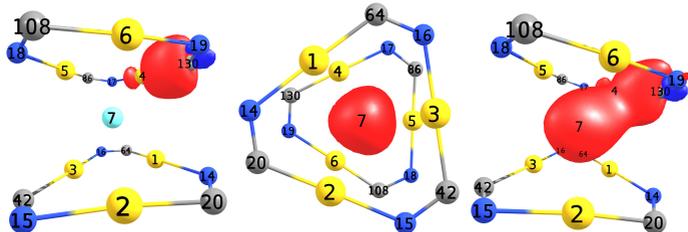
Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 2 e o íon  $Ag^+$  seja  $\eta^9$ , e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au6 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au5 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au4 (doação, retrodoação e deslocalização) > C108 (doação, retrodoação e deslocalização) > C130 (doação, retrodoação e deslocalização) > C86 (doação, retrodoação e deslocalização) > N19 (doação) > N17 (doação) > N18 (doação). Os efeitos de retrodoação (backbonding) não foram mencionados nas discussões acima, mas são da ordem de 1,30  $kcal mol^{-1}$ , e são apresentados na Tabela 7 do Apêndice B.



$$(0, 30)\sigma[\text{Au}6_{s^4d}^{69\%} - \text{C}108_{sp^2}^{31\%}] + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 26,26$$

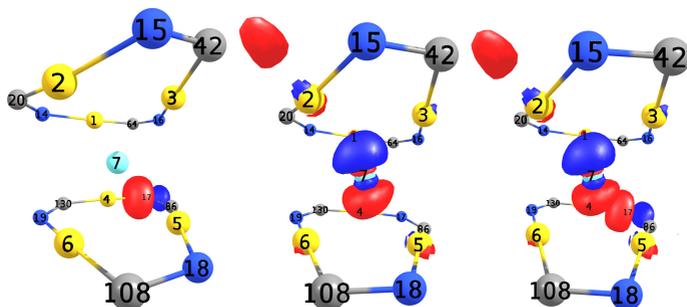


$$(0, 30)\sigma[\text{Au}5_{s^4d}^{69\%} - \text{C}86_{sp^2}^{31\%}] + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 21,46$$

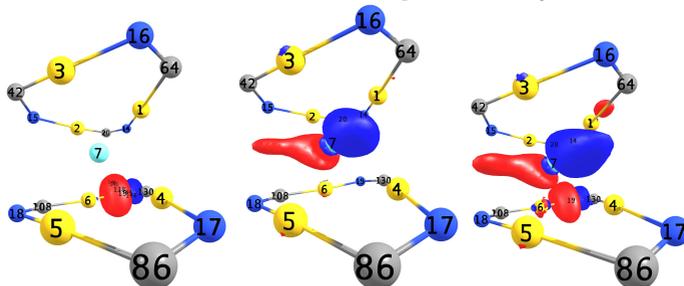


$$(0, 31)\sigma[\text{Au}4_{s^4d}^{70\%} - \text{C}130_{sp^2}^{30\%}] + (0, 69)\text{Ag}7_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 23,49$$

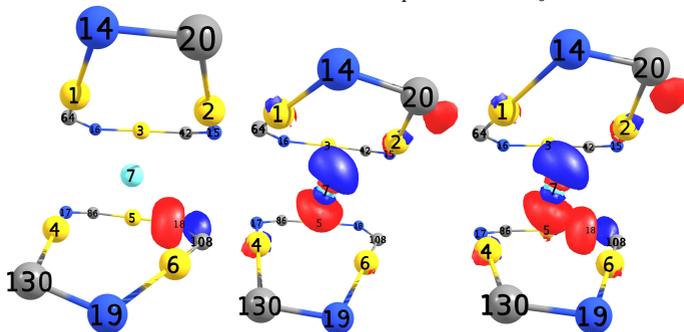
Figura 60 – NBOs do composto **s2**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 2 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1, 67)\text{N}17_{sp^4} + (0, 01)\text{Ag}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,87$$



$$(1, 67)\text{N}19_{sp^4} + (0, 01)\text{Ag}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,55$$



$$(1, 67)\text{N}18_{sp^4} + (0, 01)\text{Ag}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,55$$

Figura 61 – NBOs do composto **s2**, interações do íon  $\text{Ag}^+$  com Anel 2 do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

### NBOs do composto **s3**

Para o  $[Au_3(\mu-(C(EtO) = N(p-toluil))_3)_2Tl(I)$  (composto **s3**) foram consideradas as interações entre os Anéis 1 e 2, e o íon  $Tl^+$ .

A Figura 62 apresenta as interações metalofílicas Au-Tl, que se dão pela doação dos NOs  $Au1_{sd^4}$ ,  $Au2_{sd^4}$  e  $Au3_{sd^4}$  (referentes a pares isolados) para NOs semi-ocupados  $Tl7_p$  (orbitais  $p^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 43,79; 36,95 e 49,07  $kcal\ mol^{-1}$ .

A Figura 63 apresenta as interações (Au-C) $\rightarrow$ Tl, caracterizando efeito de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\sigma(Au1_{s^4d} - C64_{sp^2})$ ,  $\sigma(Au2_{s^4d} - C20_{sp^2})$  e  $\sigma(Au3_{s^4d} - C42_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Tl7_p$  (orbitais  $p^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 56,18; 35,05 e 48,93  $kcal\ mol^{-1}$ .

A Figura 64 apresenta as interações N $\rightarrow$ Tl, que se dão pela doação dos NOs  $N14_{sp^4}$ ,  $N15_{sp^4}$  e  $N16_{sp^4}$  (referentes a pares isolados com 80% de caráter  $p$ ) para NOs semi-ocupados  $Tl7_p$  (orbitais  $p^*$  puros) e NOs vazios  $Tl7_{sd^2}$ , que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 1,98; 0,92 e

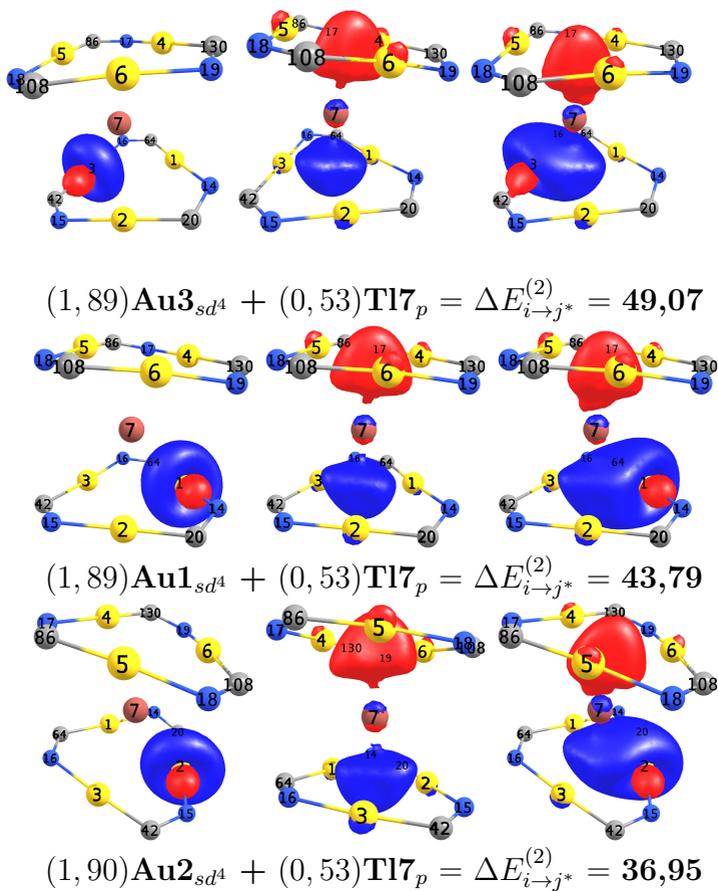
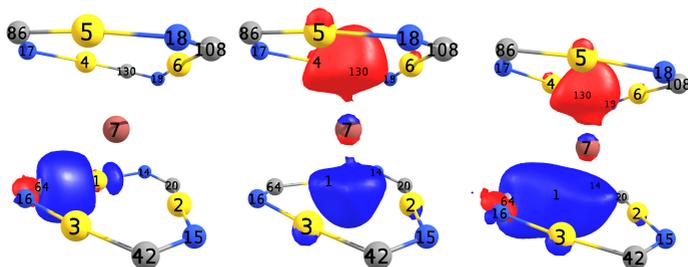
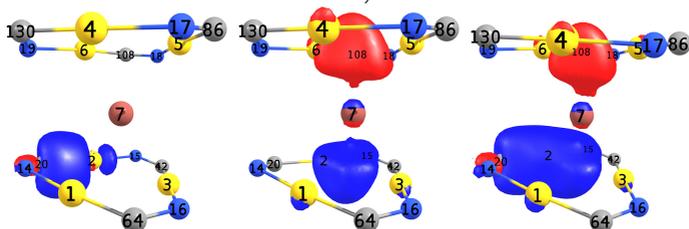


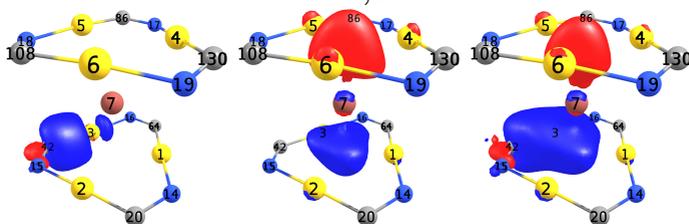
Figura 62 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 1 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .



$$(1, 89)\sigma[\text{Au}1_{s^4d}^{29\%} - \text{C}64_{sp^2}^{71\%}] + (0, 53)\text{TI}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 56,18$$



$$(1, 91)\sigma[\text{Au}2_{s^4d}^{30\%} - \text{C}20_{sp^2}^{30\%}] + (0, 53)\text{TI}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 35,05$$



$$(1, 91)\sigma[\text{Au}3_{s^4d}^{30\%} - \text{C}42_{sp^2}^{70\%}] + (0, 53)\text{TI}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 48,93$$

Figura 63 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $\text{TI}^+$  - Anel 1 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

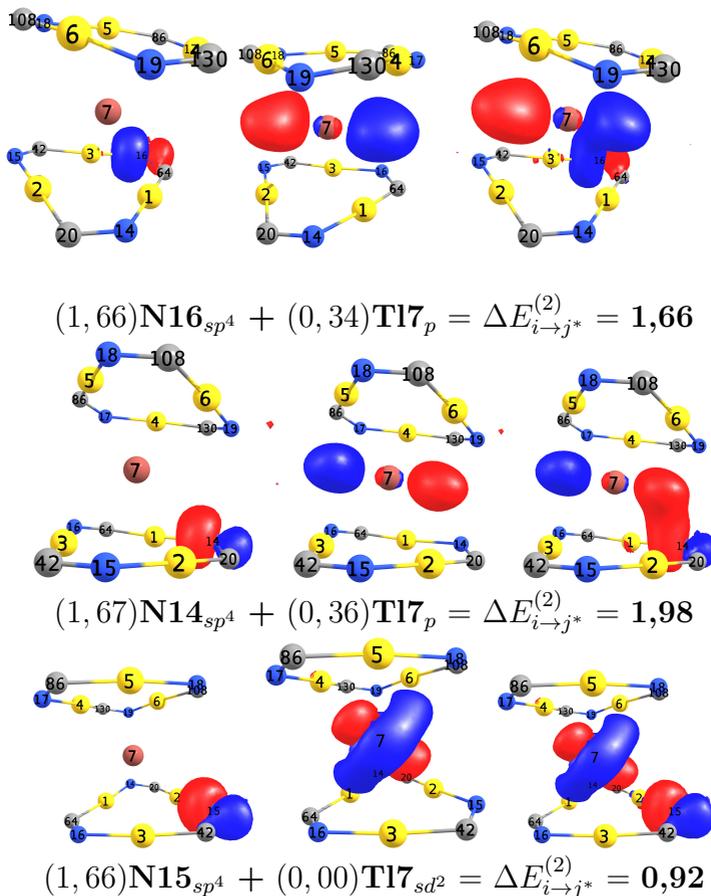


Figura 64 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 1 do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

1,66  $kcal mol^{-1}$ .

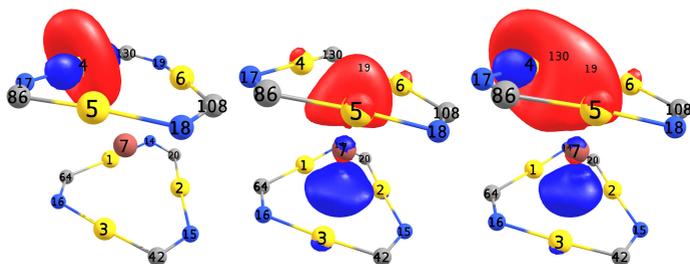
Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 1 e o íon  $Tl^+$  seja  $\eta^9$ , e que a contribuição

de cada átomo seja na seguinte ordem: Au3 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au1 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au2 (doação, retrodoação e deslocalização) > C64 (doação, retrodoação e deslocalização) > C42 (doação, retrodoação e deslocalização) > C20 (doação, retrodoação e deslocalização) > N14 (doação) > N16 (doação) > N15 (doação). Os efeitos de retrodoação (backbonding) não foram mencionados nas discussões acima, entretanto variam de 2,00 a 3,00 *kcal mol<sup>-1</sup>*, e são apresentados na Tabela 8 do Apêndice B.

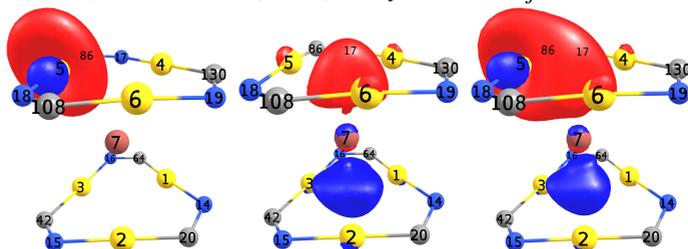
A Figura 65 apresenta as interações metalofílicas Au-Tl, que se dão pela doação dos NOs  $Au4_{sd^4}$ ,  $Au5_{sd^4}$  e  $Au6_{sd^4}$  (referentes a pares isolados) para NOs semi-ocupados  $Tl7_p$  (orbitais  $p^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 36,46; 49,55 e 43,65 *kcal mol<sup>-1</sup>*.

A Figura 66 apresenta as interações (Au-C)→Tl, caracterizando os efeitos de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\sigma(Au4_{s^4d} - C130_{sp^2})$ ,  $\sigma(Au5_{s^4d} - C86_{sp^2})$  e  $\sigma(Au6_{s^4d} - C108_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Tl7_p$  (orbitais  $p^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 34,46; 49,94 e 56,17 *kcal mol<sup>-1</sup>*.

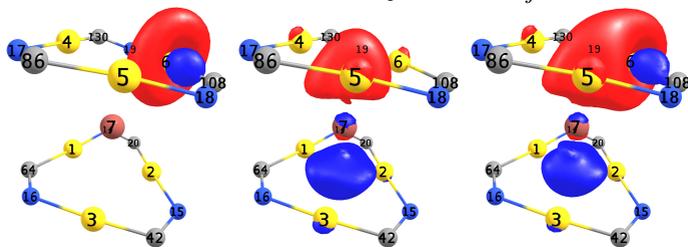
A Figura 67 apresenta as interações N→Tl, que



$$(1, 90)\text{Au}4_{sd^4} + (0, 53)\text{Tl}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 36,46$$

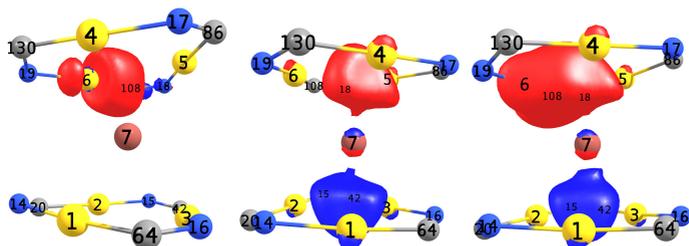


$$(1, 89)\text{Au}5_{sd^4} + (0, 53)\text{Tl}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 49,55$$

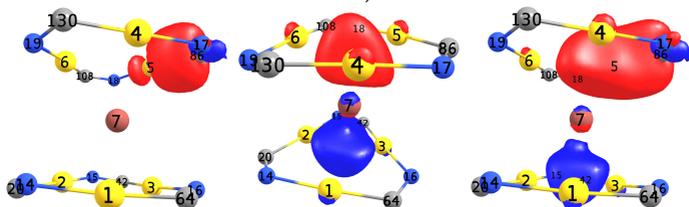


$$(1, 89)\text{Au}6_{sd^4} + (0, 53)\text{Tl}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 43,65$$

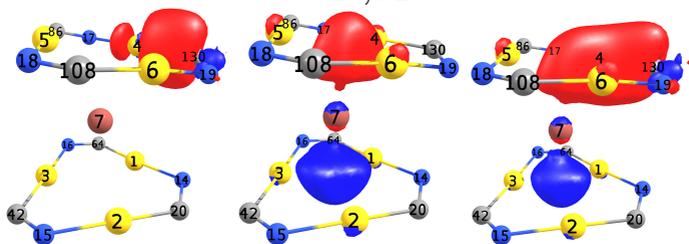
Figura 65 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .



$$(1, 89)\sigma[\text{Au}6_{s^4d}^{29\%} - \text{C}108_{sp^2}^{71\%}] + (0, 53)\text{Tl}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 56,17$$



$$(1, 91)\sigma[\text{Au}5_{s^4d}^{30\%} - \text{C}86_{sp^2}^{70\%}] + (0, 53)\text{Tl}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 49,94$$



$$(1, 91)\sigma[\text{Au}4_{s^4d}^{30\%} - \text{C}130_{sp^2}^{70\%}] + (0, 53)\text{Tl}7_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 34,46$$

Figura 66 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $\text{Tl}^+$  - Anel 2 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

se dão pela doação dos NOs  $N17_{sp^4}$ ,  $N18_{sp^4}$  e  $N19_{sp^4}$  (referentes a pares isolados com 80% de caráter  $p$ ) para NOs vazios  $Tl7_{sd^2}$  e semi-ocupados  $Tl7_p$  (orbitais  $p^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 0,91; 1,67 e 1,97  $kcal\ mol^{-1}$ .

Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 2 e o íon  $Tl^+$  seja  $\eta^9$ , e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au5 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au6 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au4 (doação, retrodoação e deslocalização) > C108 (doação, retrodoação e deslocalização) > C86 (doação, retrodoação e deslocalização) > C130 (doação, retrodoação e deslocalização) > N19 (doação) > N18 (doação) > N17 (doação). Os efeitos de retrodoação (backbonding) não foram mencionados nas discussões acima, variam na ordem de 2,00 a 3,00  $kcal\ mol^{-1}$ , e são apresentados na Tabela 8 do Apêndice B.

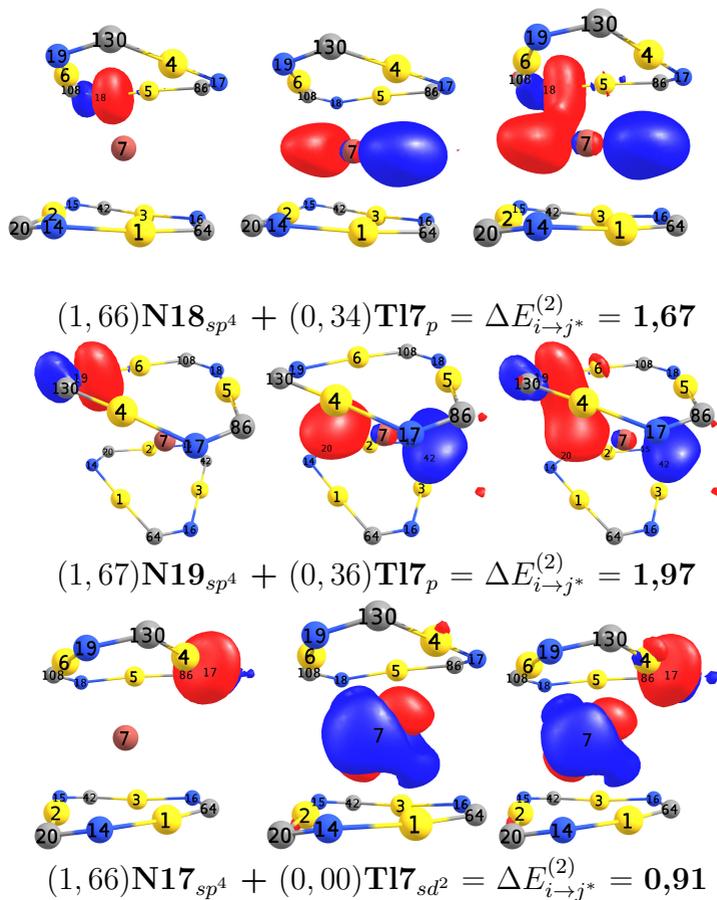


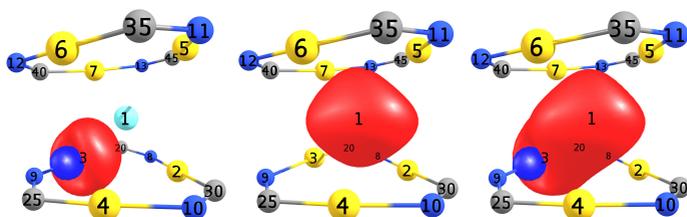
Figura 67 – NBOs do composto **s3**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

### NBOs do composto s4

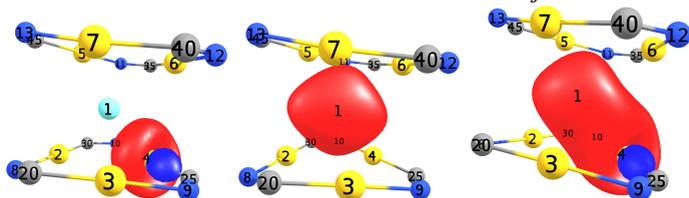
Para o  $[Au_3((\mu-3-(f\acute{e}nil)imidazolil))_3]_2Ag(I)$  (composto s4) foram consideradas as interações entre os Anéis 1 e 2 e o íon  $Ag^+$ . A Figura 68 apresenta as interações metalofílicas Au-Ag, que se dão pela doação dos NOs  $Au2_{sd^4}$ ,  $Au3_{sd^4}$  e  $Au4_{sd^4}$  (referentes a pares isolados) para NOs semi-ocupados  $Ag1_s$  (orbital  $s^*$  puro), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 33,68; 38,84 e 38,54  $kcal\ mol^{-1}$ .

A Figura 69 apresenta as interações (Au-C) $\rightarrow$ Ag, caracterizando efeito de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\sigma(Au2_{s^4d} - C30_{sp^2})$ ,  $\sigma(Au3_{s^4d} - C20_{sp^2})$  e  $\sigma(Au4_{s^4d} - C25_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Ag1_s$  (orbital  $s^*$  puro), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 27,09; 27,85 e 22,35  $kcal\ mol^{-1}$ .

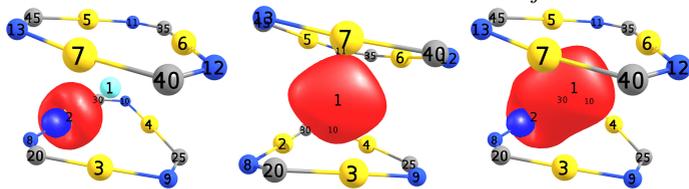
A Figura 70 apresenta as interações (N-C) $\rightarrow$ Ag, caracterizando os efeitos de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\sigma(N10_{sp^2} - C30_{sp^2})$ ,  $\sigma(N9_{sp^2} - C25_{sp^2})$  e  $\sigma(N8_{sp^2} - C20_{sp^2})$  para NOs vazios  $Ag1_{sp}$ , que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 1,45; 3,23 e 2,31  $kcal\ mol^{-1}$ .



$$(1, 91)\text{Au}3_{sd^4} + (0, 67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 38,84$$



$$(1, 91)\text{Au}4_{sd^4} + (0, 67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 38,54$$



$$(1, 91)\text{Au}2_{sd^4} + (0, 67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 33,68$$

Figura 68 – NBOs do composto **s4**, interações do íon  $\text{Ag}^+$  com Anel 1 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

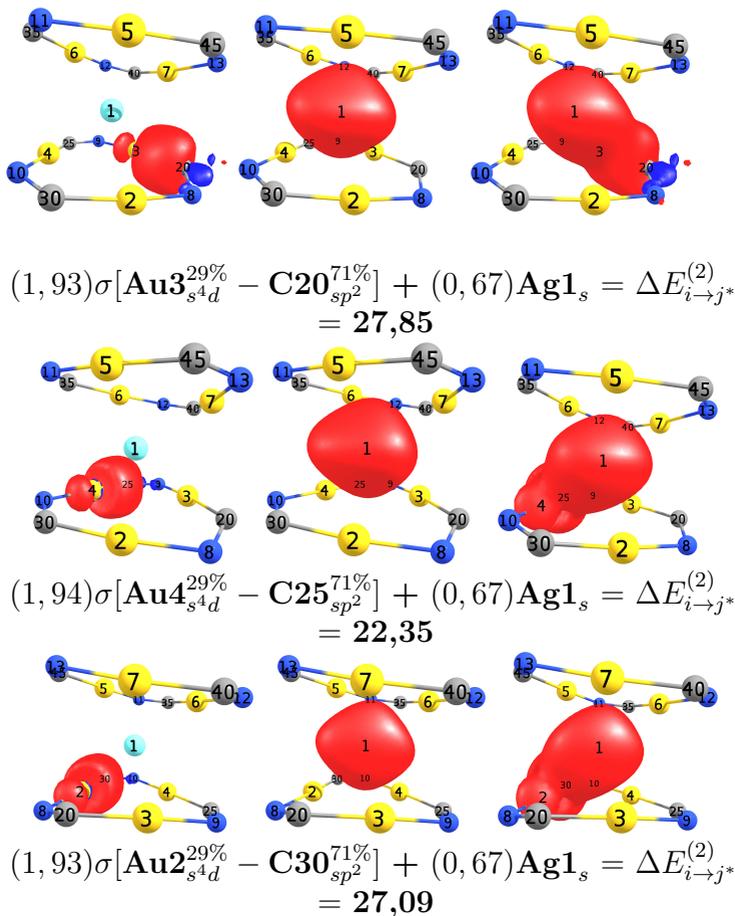
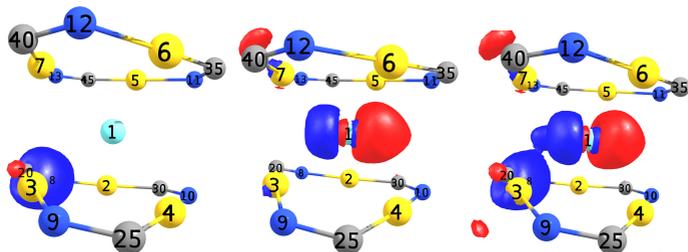
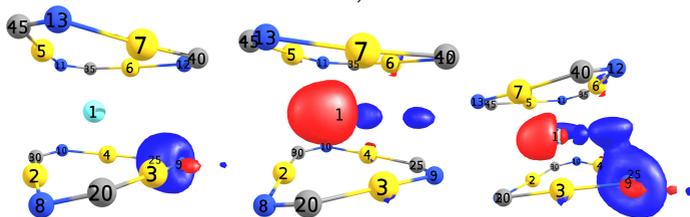


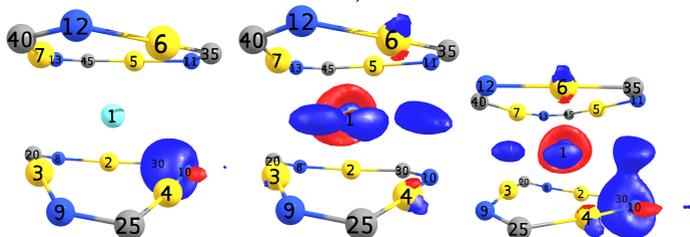
Figura 69 – NBOs do composto s4, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 1 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1, 98)\sigma[\text{N}8_{sp^2}^{63\%} - \text{C}20_{sp^2}^{37\%}] + (0, 01)\text{Ag}1_{sp} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,31$$



$$(1, 98)\sigma[\text{N}9_{sp^2}^{63\%} - \text{C}25_{sp^2}^{37\%}] + (0, 01)\text{Ag}1_{sp} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 3,23$$



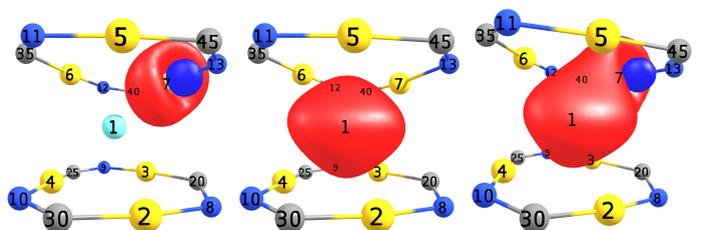
$$(1, 98)\sigma[\text{N}10_{sp^2}^{63\%} - \text{C}30_{sp^2}^{37\%}] + (0, 01)\text{Ag}1_{sp} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,45$$

Figura 70 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 1 do tipo (nitrogênio-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

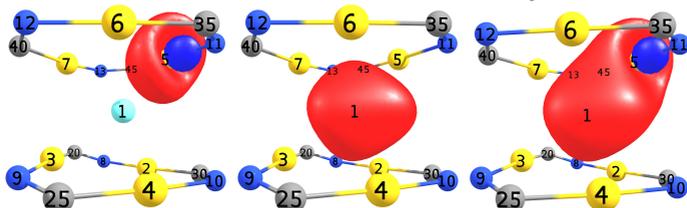
Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 1 e o íon  $Ag^+$  seja  $\eta^9$ , e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au3 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au4 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au2 (doação, retrodoação e deslocalização) > C20 (doação, retrodoação e deslocalização) > C30 (doação, retrodoação e deslocalização) > C25 (doação, retrodoação e deslocalização) > N9 (doação, retrodoação e deslocalização) > N8 (doação, retrodoação e deslocalização) > N10 (doação, retrodoação e deslocalização). Os efeitos de retrodoação (backbonding) não foram mencionados nas discussões acima, entretanto variam de 1,00 a 2,00  $kcal\ mol^{-1}$ , e são apresentados na Tabela 9 do Apêndice B.

A Figura 71 apresenta as interações metalofílicas Au-Ag, que se dão pela doação dos NOs  $Au5_{sd^4}$ ,  $Au6_{sd^4}$  e  $Au7_{sd^4}$  (referentes a pares isolados) para NOs semi-ocupados  $Ag1_s$  (orbitais  $s^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 42,18; 34,50 e 44,48  $kcal\ mol^{-1}$ .

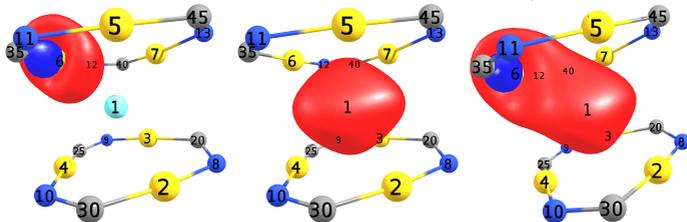
A Figura 72 apresenta as interações (Au-C)→Ag, caracterizando efeito de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\sigma(Au5_{s^4d} - C45_{sp^2})$ ,  $\sigma(Au6_{s^4d} - C35_{sp^2})$  e  $\sigma(Au7_{s^4d} - C40_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Ag1_s$  (orbitais  $s^*$  pu-



$$(1, 91)\text{Au}7_{sd^4} + (0, 67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 44,48$$



$$(1, 90)\text{Au}5_{sd^4} + (0, 67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 42,18$$



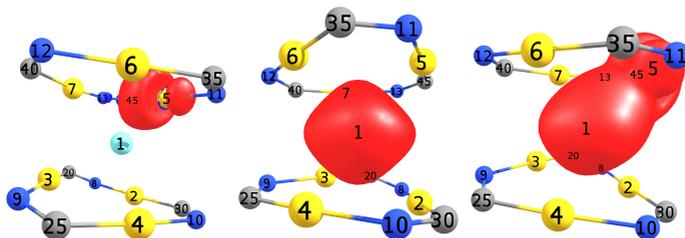
$$(1, 92)\text{Au}6_{sd^4} + (0, 67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 34,50$$

Figura 71 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 2 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

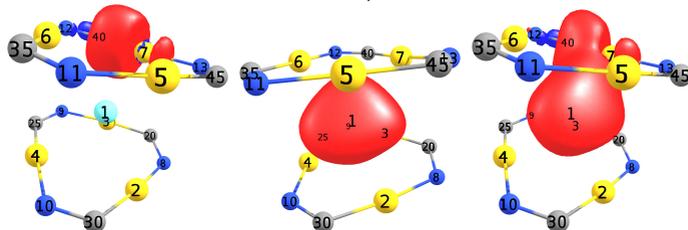
ros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 26,61; 24,68 e 22,93 *kcal mol*<sup>-1</sup>.

A Figura 73 apresenta as interações N→Ag, que se dão pela doação dos NOs  $N11_{sp^3}$ ,  $N12_{sp^3}$  e  $N13_{sp^3}$  (referentes a pares isolados com 75% de caráter *p*) respectivamente para NOs vazios  $Ag1_{sp^3}$ ,  $Ag1_{sp^{10}}$  e  $Ag1_{sp^7}$ , que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 2,63; 2,01 e 2,90 *kcal mol*<sup>-1</sup>.

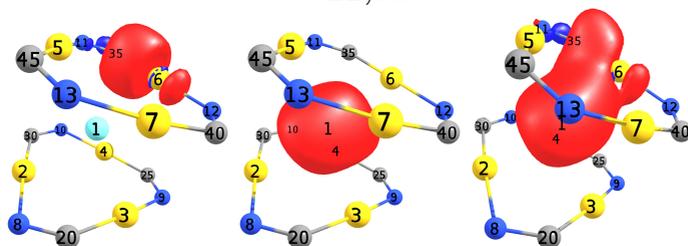
Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 2 e o íon  $Ag^+$  seja  $\eta^9$ , e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au7 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au5 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au6 (doação, retrodoação e deslocalização) > C45 (doação, retrodoação e deslocalização) > C35 (doação, retrodoação e deslocalização) > C40 (doação, retrodoação e deslocalização) > N11 (doação, retrodoação e deslocalização) > N13 (doação, retrodoação e deslocalização) > N12 (doação, retrodoação e deslocalização). Os efeitos de retrodoação (backbonding) não foram mencionados nas discussões acima para todos os átomos, entretanto variam de 1,00 a 2,00 *kcal mol*<sup>-1</sup>, e são apresentados na Tabela 9 do Apêndice B.



$$(1,93)\sigma[\text{Au}5_{s^4d}^{29\%} - \text{C}45_{sp^2}^{71\%}] + (0,67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 26,61$$

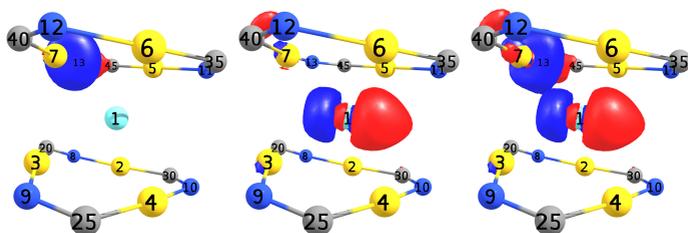


$$(1,93)\sigma[\text{Au}7_{s^4d}^{28\%} - \text{C}40_{sp^2}^{72\%}] + (0,67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 22,93$$

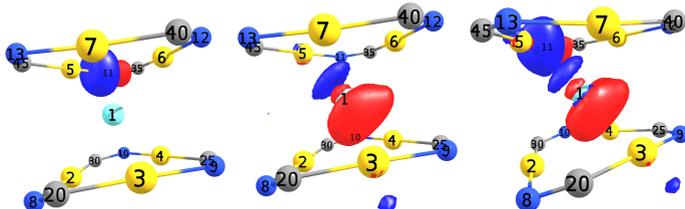


$$(1,93)\sigma[\text{Au}6_{s^4d}^{29\%} - \text{C}35_{sp^2}^{71\%}] + (0,67)\text{Ag}1_s = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 24,68$$

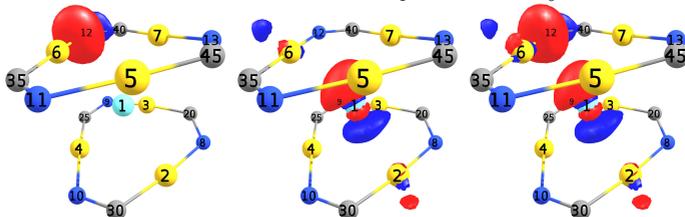
Figura 72 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 2 do tipo metal-(metal-carbono),  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1,70)\text{N13}_{sp^3} + (0,01)\text{Ag1}_{sp^7} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,63$$



$$(1,69)\text{N11}_{sp^3} + (0,01)\text{Ag1}_{sp^3} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,90$$



$$(1,70)\text{N12}_{sp^3} + (0,01)\text{Ag1}_{sp^{10}} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 2,01$$

Figura 73 – NBOs do composto **s4**, interações íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 2 do tipo nitrogênio-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

### NBOs do composto **s5**

Para o  $[Au_3((\mu-3-(\textit{fenil})\textit{imidazolil}))_3]_2Tl(I)$  (composto **s5**) foram consideradas as interações entre os Anéis 1 e 2, e o íon  $Tl^+$ .

A Figura 74 apresenta as interações metalofílicas Au-Tl, que se dão pela doação dos NOs  $Au2_{sd^4}$ ,  $Au3_{sd^4}$  e  $Au4_{sd^4}$  (referentes a pares isolados) para NOs semi-ocupados  $Tl1_p$  (orbital  $p^*$  puro), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 45,30; 33,47 e 32,69  $kcal\ mol^{-1}$ .

A Figura 75 apresenta as interações (Au-C) $\rightarrow$ Tl, caracterizando efeito de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes às ligações  $\sigma(Au2_{s^4d} - C30_{sp^2})$ ,  $\sigma(Au3_{s^4d} - C20_{sp^2})$  e  $\sigma(Au4_{s^4d} - C25_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Tl1_p$  (orbital  $p^*$  puro), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 37,43; 41,97 e 30,60  $kcal\ mol^{-1}$ .

A Figura 76 apresenta as interações (N-C) $\rightarrow$ Tl, caracterizando efeito de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\pi(N8_p - C20_p)$ ,  $\sigma(N10_{sp^2} - C25_{sp^2})$  e  $\sigma(N12_{sp^2} - C30_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Tl1_p$  e NOs vazios  $Tl1_{s^6d}$ , que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 1,10; 0,46 e 0,38  $kcal\ mol^{-1}$ .

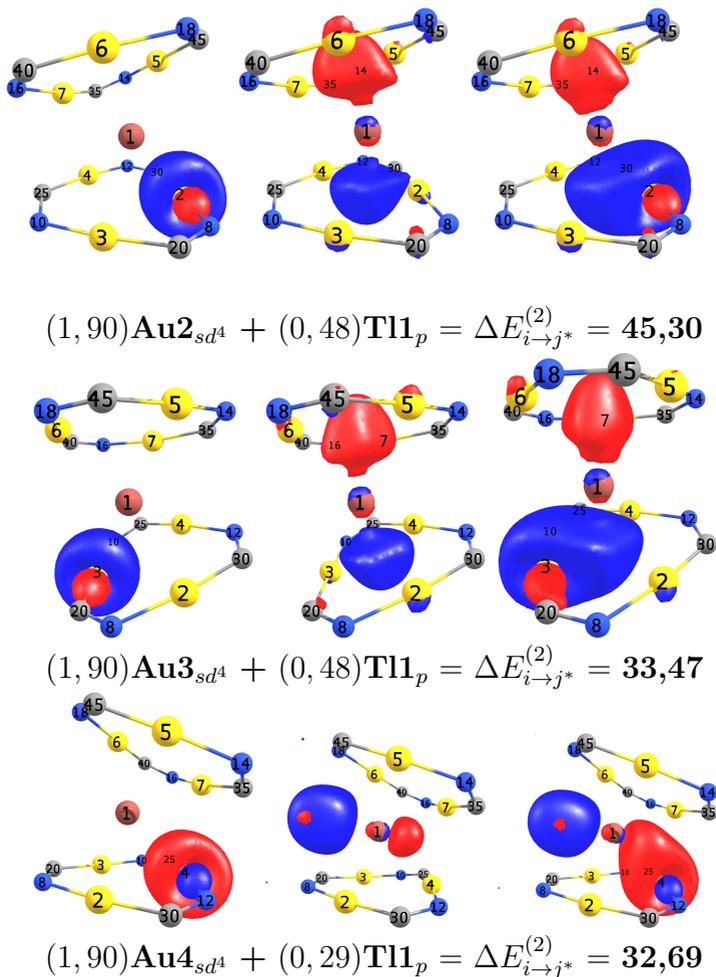
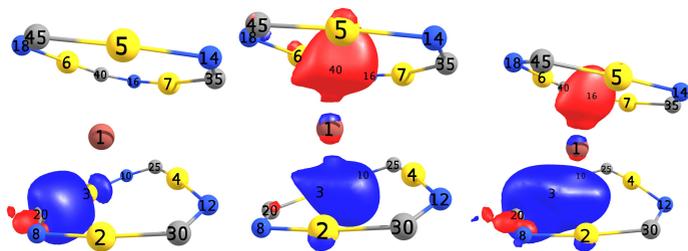
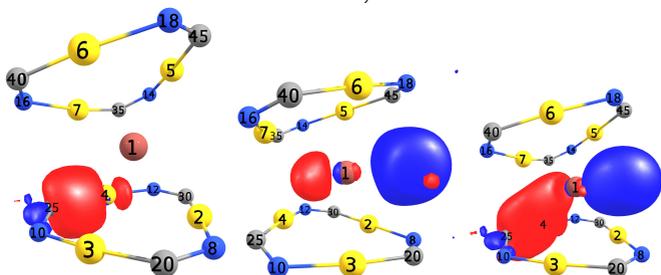


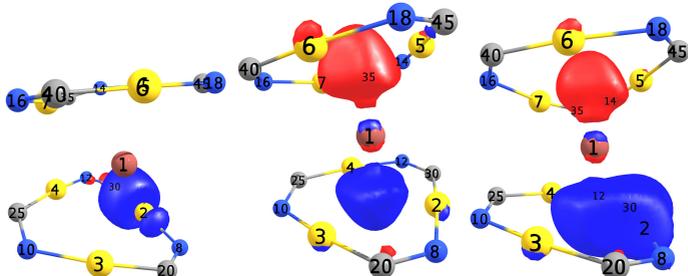
Figura 74 – NBOs do composto **s5**, interações do íon  $\text{TI}^+$  com Anel 1 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1, 90)\sigma[\text{Au}3_{s^4d}^{28\%} - \text{C}20_{sp^2}^{72\%}] + (0, 48)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 41,97$$

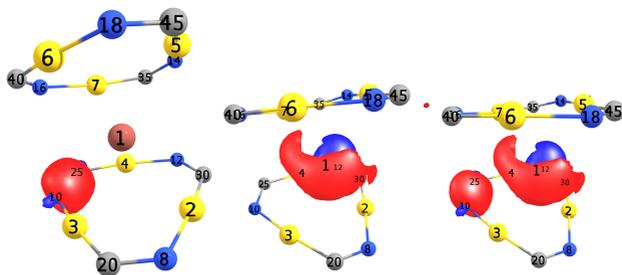


$$(1, 90)\sigma[\text{Au}4_{s^4d}^{28\%} - \text{C}25_{sp^2}^{72\%}] + (0, 29)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 30,60$$

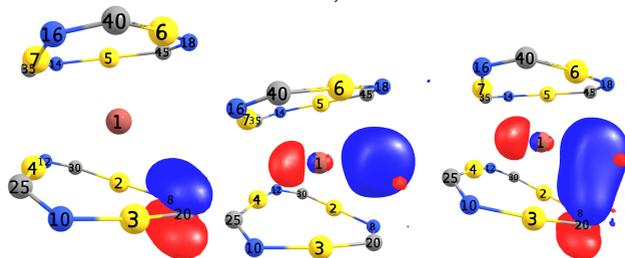


$$(1, 91)\sigma[\text{Au}2_{s^4d}^{28\%} - \text{C}30_{sp^2}^{72\%}] + (0, 48)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 37,43$$

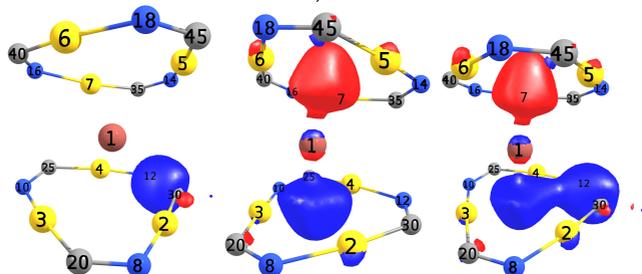
Figura 75 – NBOs do composto **s5**, interações do íon  $Tl^+$  com Anel 1 do tipo (metal-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .



$$(1, 98)\sigma[\text{N10}_{sp^2}^{63\%} - \text{C25}_{sp^2}^{37\%}] + (0, 00)\text{Tl1}_{s^6d} = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 0,46$$



$$(1, 87)\pi[\text{N8}_p^{67\%} - \text{C20}_p^{33\%}] + (0, 29)\text{Tl1}_p = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 1,10$$



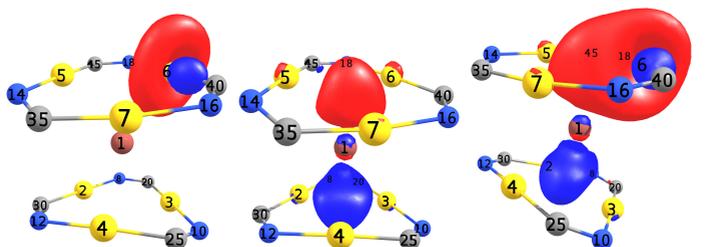
$$(1, 98)\sigma[\text{N12}_{sp^2}^{63\%} - \text{C30}_{sp^2}^{37\%}] + (0, 48)\text{Tl1}_p = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 0,38$$

Figura 76 – NBOs do composto **s5**, interações do íon  $Tl^+$  com Anel 1 do tipo (nitrogênio-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

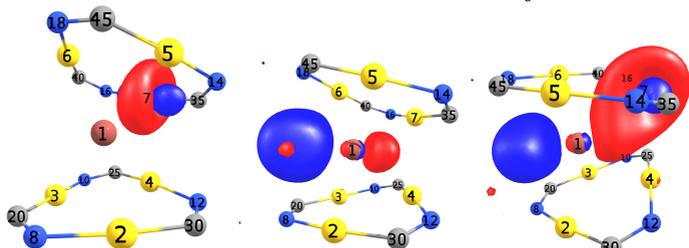
Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 1 e o íon  $Tl^+$  seja  $\eta^9$ , e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au2 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au3 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au4 (doação, retrodoação e deslocalização) > C20 (doação, retrodoação e deslocalização) > C30 (doação, retrodoação e deslocalização) > C25 (doação, retrodoação e deslocalização) > N8 (doação, retrodoação e deslocalização) > N12 (doação, retrodoação e deslocalização) > N10 (doação, retrodoação e deslocalização). Os efeitos de retrodoação (backbonding) não foram mencionados nas discussões acima, entretanto variam de 1,00 a 3,00  $kcal\ mol^{-1}$ , e são apresentados na Tabela 10 do Apêndice B.

A Figura 77 apresenta as interações metalofílicas Au-Tl, que se dão pela doação dos NOs  $Au5_{sd^4}$ ,  $Au6_{sd^4}$  e  $Au7_{sd^4}$  (referentes a pares isolados) para NOs semi-ocupados  $Tl1_p$  (orbitais  $p^*$  puros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 29,97; 48,83 e 30,13  $kcal\ mol^{-1}$ .

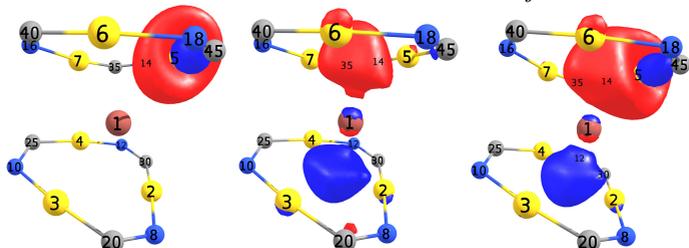
A Figura 78 apresenta as interações (Au-C) $\rightarrow$ Tl, caracterizando efeito de deslocalização eletrônica, que se dão pela doação dos NOs referentes as ligações  $\sigma(Au5_{s^4d} - C45_{sp^2})$ ,  $\sigma(Au6_{s^4d} - C40_{sp^2})$  e  $\sigma(Au7_{s^4d} - C35_{sp^2})$  para NOs semi-ocupados  $Tl1_p$  (orbitais  $p^*$  pu-



$$(1, 90)\text{Au}6_{sd^4} + (0, 48)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 48,83$$



$$(1, 89)\text{Au}7_{sd^4} + (0, 29)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 30,13$$



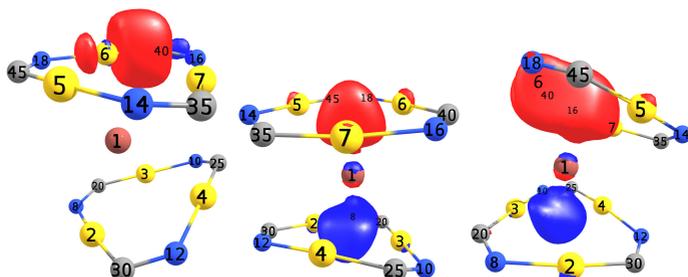
$$(1, 90)\text{Au}5_{sd^4} + (0, 48)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 29,97$$

Figura 77 – NBOs do composto **s5**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo metal-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

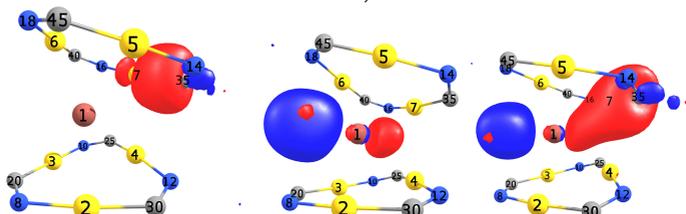
ros), que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 38,41; 41,45 e 24,70 *kcal mol*<sup>-1</sup>.

A Figura 79 apresenta as interações (N-C)→Tl e N→Tl, que se dão pela doação dos NOs  $\pi(N18_p - C45_p)$  e  $N16_{sp^3}$ , para NOs semi-ocupados  $Tl1_p$  (orbitais *p* puros), e geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 1,07 e 0,89 *kcal mol*<sup>-1</sup>. O nitrogênio N14 não apresentou NBOs com  $\Delta E^{(2)}$  significativo devido a sua distância com relação ao íon  $Tl1^+$ .

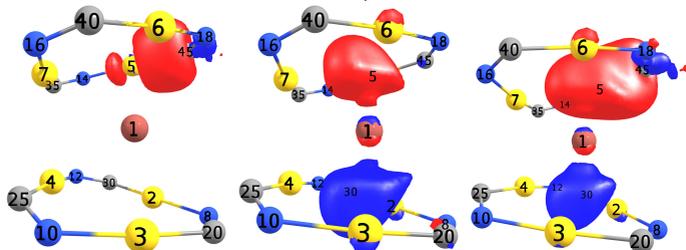
Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 2 e o íon  $Tl^+$  seja  $\eta^8$ , e que a contribuição de cada átomo seja na seguinte ordem: Au6 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au5 (doação, retrodoação e deslocalização) > Au7 (doação, retrodoação e deslocalização) > C40 (doação, retrodoação e deslocalização) > C45 (doação, retrodoação e deslocalização) > C35 (doação, retrodoação e deslocalização) > N18 (doação, retrodoação e deslocalização) > N16 (doação, retrodoação e deslocalização). Os efeitos de retrodoação (backbonding) não foram mencionados nas discussões acima, entretanto variam de 2,00 a 3,00 *kcal mol*<sup>-1</sup>, e são apresentados na Tabela 10 do Apêndice B.



$$(1, 91)\sigma[\text{Au}6_{s^4d}^{28\%} - \text{C}40_{sp^2}^{72\%}] + (0, 48)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 41,45$$

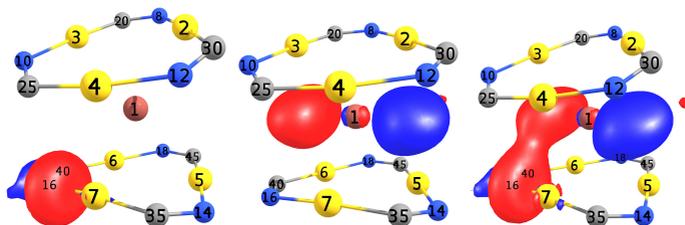


$$(1, 91)\sigma[\text{Au}7_{s^4d}^{27\%} - \text{C}35_{sp^2}^{73\%}] + (0, 29)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 24,70$$

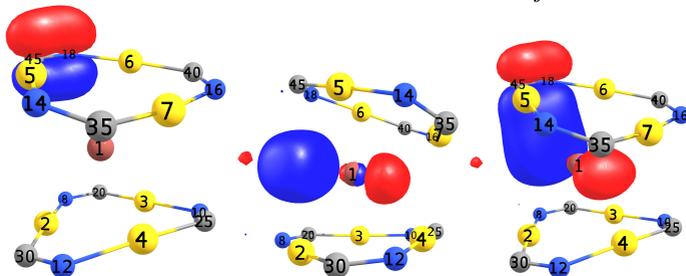


$$(1, 90)\sigma[\text{Au}5_{s^4d}^{28\%} - \text{C}45_{sp^2}^{72\%}] + (0, 48)\text{Tl}1_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 38,41$$

Figura 78 – NBOs do composto **s5**, interações íon  $\text{Tl}^+$  - Anel 2 do tipo (metal-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1, 69)\text{N16}_{sp^3} + (0, 35)\text{Tl1}_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 0,89$$



$$(1, 87)\pi[\text{N18}_p^{67\%} - \text{C45}_p^{33\%}] + (0, 29)\text{Tl1}_p = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 1,07$$

Figura 79 – NBOs do composto **s5**, interações íon  $Tl^+$  - Anel 2 do tipo nitrogênio-metal e (nitrogênio-carbono)-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .

### NBOs do composto **s6**

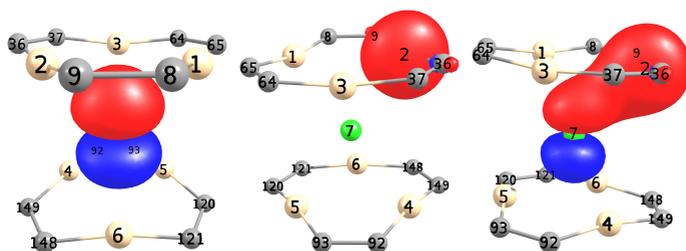
Para o  $[Hg_3(\mu-9, 12-(Me)_2-C_2B_{10}H_8)_3]Cl^-$  (composto **s6**) foram consideradas as interações entre os Anéis 1 e 2 e o íon  $Cl^-$ .

A Figura 80 apresenta as interações Cl-Hg referentes ao Anel 1, que se dão pela doação do NO  $Cl7_p$

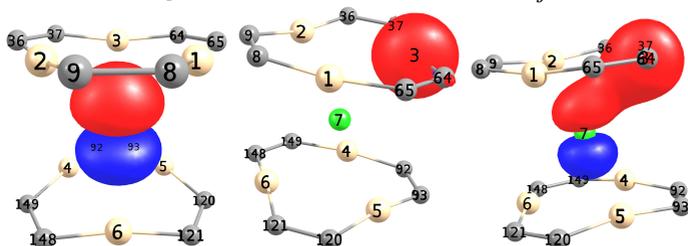
(orbital  $p$  puro, referente a pares isolados), para NOs semi-ocupados  $Hg1_{s,s_d}$ ,  $Hg2_{s,s_d}$  e  $Hg3_{s,s_d}$ , que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 3,49 (0,28); 4,41 (0,47) e 3,70 (0,29)  $kcal\ mol^{-1}$ , onde os valores entre parênteses correspondem aos efeitos de retrodoação, conforme a Tabela 11 do Apêndice B.

A Figura 81 apresenta as interações Cl-Hg referentes ao Anel 2, que se dão pela doação do NO  $Cl7_p$  (orbital  $p$  puro, referente a pares isolados), para NOs semi-ocupados  $Hg4_{s,s_d}$ ,  $Hg5_{s,s_d}$  e  $Hg6_{s,s_d}$ , que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 3,49 (0,28); 4,41 (0,47) e 3,69 (0,29)  $kcal\ mol^{-1}$ , onde os valores em parênteses correspondem aos efeitos de retrodoação, conforme a Tabela 11 do Apêndice B.

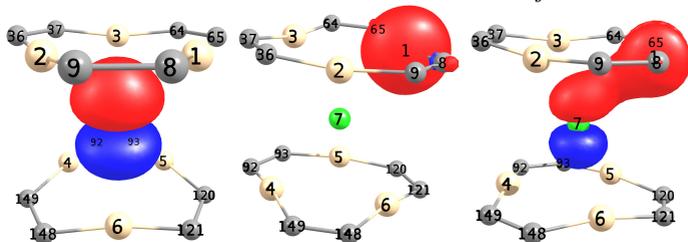
Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 1 e o íon  $Cl^-$  seja  $\kappa^3Hg1, Hg2, Hg3$ ; e também entre o Anel 2 e o íon  $Cl^-$  seja  $\kappa^3Hg4, Hg5, Hg6$ , ao qual a contribuição de cada átomo de Hg seja de mesma ordem devido a alta simetria da estrutura do sanduíche, na forma estrelada. As estabilizações das interações Hg-Cl tem como natureza os efeitos de doação e retrodoação.



$$(1, 89)Cl17_p + (0, 85)Hg2_{s8d} = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 4,41$$



$$(1, 89)Cl17_p + (0, 85)Hg3_{s8d} = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 3,70$$



$$(1, 89)Cl17_p + (0, 85)Hg1_{s8d} = \Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = 3,49$$

Figura 80 – NBOs do composto **s6**, interações íon  $Cl^-$  - Anel 1 do tipo ânion-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$  em  $kcal.mol^{-1}$ .



### NBOs do composto **s7**

Para o  $[Hg_3(\mu-9, 12-(Me)_2-C_2B_{10}H_8)_3]Br^-$  (composto **s7**) foram consideradas as interações entre os Anéis 1 e 2 e o íon  $Br^-$ .

A Figura 82 apresenta as interações Br-Hg referentes ao Anel 1, que se dão pela doação do NO  $Br2_p$  (orbital  $p$  puro, referente a pares isolados), para NOs semi-ocupados  $Hg1_{s,s_d}$ ,  $Hg3_{s,s_d}$  e  $Hg4_{s,s_d}$ , que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 5,36 (0,36); 5,09 (0,56) e 5,20 (0,46)  $kcal\ mol^{-1}$ , onde os valores entre parênteses correspondem aos efeitos de retrodoação, conforme a Tabela 12 do Apêndice B.

A Figura 83 apresenta as interações Br-Hg referentes ao Anel 2, que se dão pela doação do NO  $Br2_p$  (orbital  $p$  puro, referente a pares isolados), para NOs semi-ocupados  $Hg89_{s,s_d}$ ,  $Hg90_{s,s_d}$  e  $Hg91_{s,s_d}$ , que geram as respectivas energias de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ): 5,36 (0,36); 5,74 (0,56) e 5,20 (0,46)  $kcal\ mol^{-1}$ , onde os valores entre parênteses correspondem aos efeitos de retrodoação, conforme a Tabela 12 do Apêndice B.

Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade entre o Anel 1 e o íon  $Br^-$  seja  $\kappa^3Hg1, Hg3, Hg4$ ; e tam-

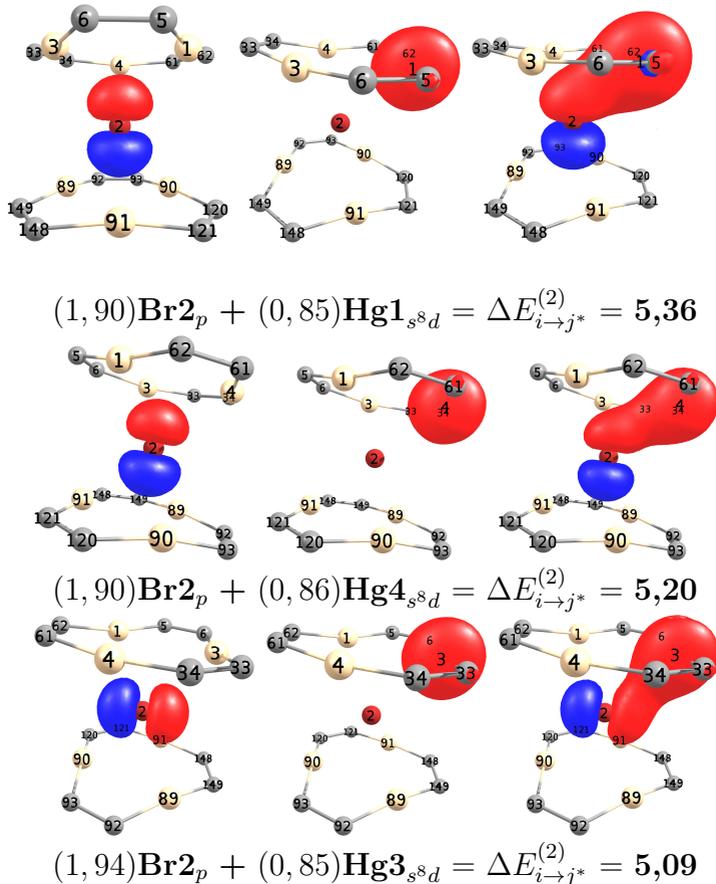
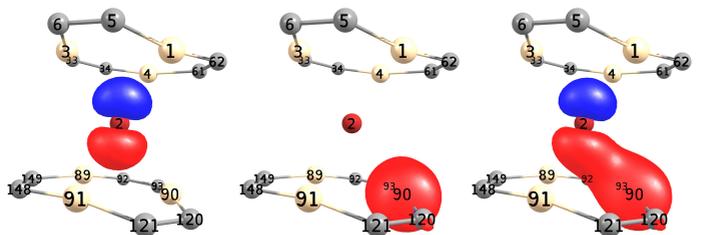
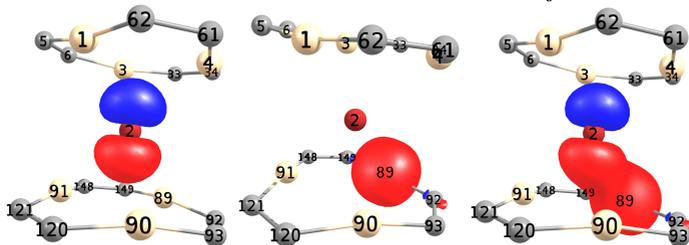


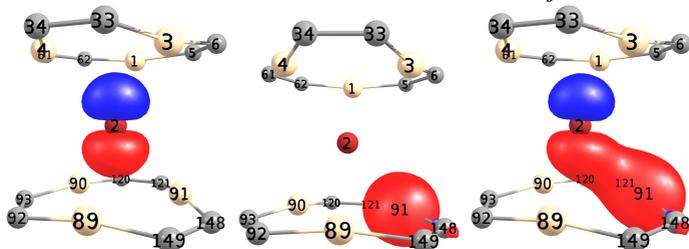
Figura 82 – NBOs do composto **s7**, interações íon  $\text{Br}^-$  - Anel 1 do tipo ânion-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .



$$(1, 90)\text{Br}2_p + (0, 85)\text{Hg}90_{s8d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 5,74$$



$$(1, 90)\text{Br}2_p + (0, 85)\text{Hg}89_{s8d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 5,36$$



$$(1, 90)\text{Br}2_p + (0, 86)\text{Hg}91_{s8d} = \Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = 5,20$$

Figura 83 – NBOs do composto **s7**, interações íon  $\text{Br}^-$  - Anel 2 do tipo ânion-metal,  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$  em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

bém entre o Anel 2 e o íon  $Br^-$  seja  $\kappa^3Hg89$ ,  $Hg90$ ,  $Hg91$ , ao qual a contribuição de cada átomo de Hg seja de mesma ordem devido a alta simetria da estrutura do sanduíche, na forma estrelada. As estabilizações das interações Hg-Br tem como natureza os efeitos de doação e retrodoação.



## 12 Resultados do MEP

O mapa do potencial eletrostático gerado, conforme as Figuras 84a - 84f, baseia-se na superfície de van der Waals gerada a partir de cada átomo e em uma expansão multipolo das cargas atômicas. Neste sentido a Figura 84 apresenta uma comparação entre as estruturas dos compostos **d1** e **s1**, ou seja, conforme descrições experimentais o composto **d1** é capaz de intercalar uma enorme gama de íons ou pequenas moléculas aromáticas, que no presente estudo temos a estrutura intercalada do hexafluorbenzeno, composto **s1**; sabe-se que as interações que formam este último composto são relativamente fracas (conforme os resultados dos NBOs) e de natureza eletrostática (conforme será visto mais adiante nos resultados obtidos pelo método EDA-NOCV), o que vem a explicar a natureza do efeito de vapocromismo e a reversibilidade deste processo. Neste sentido, uma vez que estes compostos formam sólidos e filmes finos, capazes de incorporar outros compostos, a informação que o MEP traz é a de que quando o hexafluorbenzeno se intercala na estrutura do composto **d1** para formar o composto **s1**, as características da distribuição de cargas são preservadas, ou

seja, conforme a vista superior destes dois compostos observa-se claramente regiões azuis e verdes preservadas em torno da superfície de van der Waals, quando saímos da estrutura do composto **d1** para **s1**. Isto implica que no processo de exposição do composto **d1** ao vapor de hexafluorbenzeno a estrutura do sólido é pouco ou praticamente inalterada, pois as interações laterais das demais estruturas que formam o retículo cristalino são pouco alteradas, e como consequência pode resultar em boa resistência deste material a sucessivas exposições a vapores, sem alterações significantes da estrutura. Estas mesmas observações também poderão ser feitas a seguir na discussão dos resultados da análise da densidade eletrônica.

A Figura 84 também traz as mesmas conclusões feitas a respeito dos compostos **d1** e **s1**, onde as superfícies e as distribuições de cargas são pouco alteradas quando se intercala íons  $Ag^+$  ou  $Tl^+$ ; entretanto a diferença mais significativa entre as estruturas da Figura 84 é que nas estruturas **s2** e **s3** a superfície de cargas é positiva (apesar das cores dos gradientes serem parecidas), e que deve-se a uma alteração na distribuição de cargas do respectivo dímero quando este incorpora os íons  $Ag^+$  ou  $Tl^+$  no processo de solvatocromismo. É importante ressaltar que esta distribuição de cargas

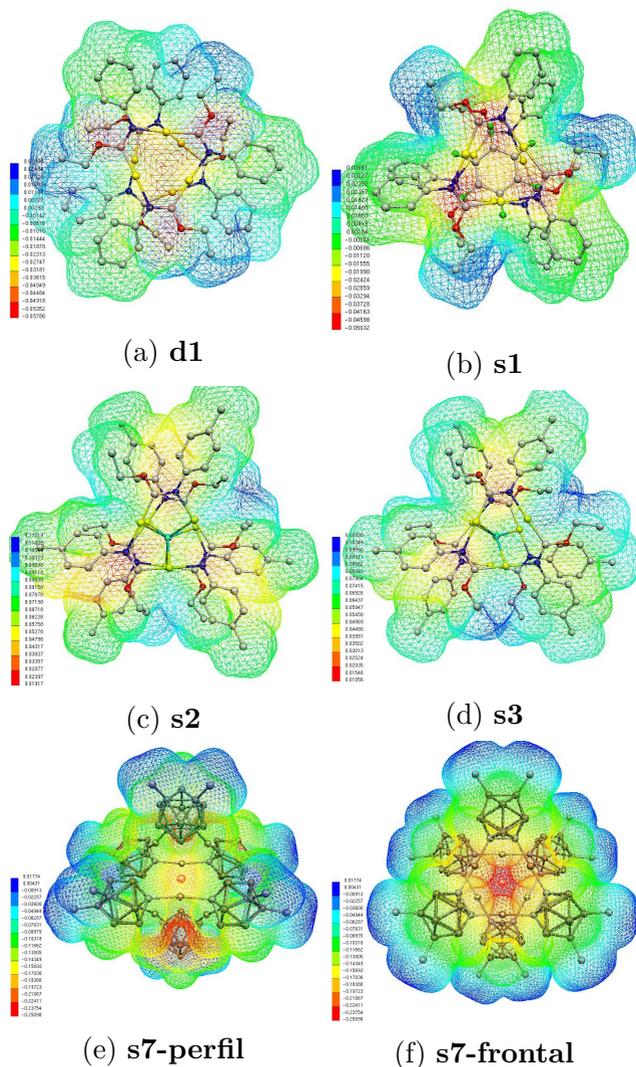


Figura 84 – MEP dos compostos **d1** (84a), **s1** (84b), **s2** (84c), **s3** (84d), **s7** na visão de perfil (84e) e **s7** na visão frontal (84f), hidrogênios omitidos por clareza.

positivas observada na superfície de van der Waals dos compostos **s2** e **s3** é estabilizada por contra-íons que se mantêm afastados da estrutura do sanduíche.<sup>8</sup>

A Figura 84f apresenta duas vistas distintas do composto **s7**, a vista de perfil da estrutura molecular à esquerda apresenta maior potencial eletrostático em um canal que se forma entre os dois centros metálicos de  $Hg_3$ , as regiões em azul correspondem a um pequeno potencial positivo (conforme diagrama de cores), correspondente aos hidrogênios omitidos da estrutura. É possível também observar pela superfície de van der Waals entre os dois CTCs que o íon  $Br^-$  fica aprisionado entre os ligantes carboranos, o qual poderá ser vista também nos resultados obtidos sobre a densidade eletrônica. A visão frontal, ou vista superior da estrutura apresenta claramente três canais oriundos de cada CTC, ou regiões, com coloração entre amarelo (próximo aos átomos de Hg) e vermelho (centro), que correspondem a distribuição de cargas do íon  $Br^-$  na direção dos átomos de Hg. Esta expansão vetorial das cargas do íon  $Br^-$  correspondem a mesma direção da polarização da densidade eletrônica (conforme veremos a seguir) e corresponde às três interações de cada CTC conforme os resultados obtidos pelo método NBO para se descrever os modos de coordenação de cada CTC, referente aos

átomos de mercúrio ligados ao íon  $Br^-$ .

No próximo capítulo será apresentado o scan da densidade eletrônica, o qual complementarará os resultados obtidos pelos NBOs neste capítulo. O scan da densidade eletrônica apresenta as regiões onde há variações da densidade eletrônica ao longo dos planos  $P_n$  indicando os caminhos de ligação e corroborando os resultados apresentados nesta seção.



## 13 Resultados do Scan da Densidade Eletrônica

O scan da densidade eletrônica pode ser comparado com aqueles feitos para diagnóstico médico, tal como tomografia computadorizada Multi-slice, ressonância magnética nuclear, cintilografia Multi-slice, onde são feitos múltiplos cortes transversais ao longo de um eixo determinado para avaliar variações de densidade de tecidos. Esta análise se difere de uma análise do tipo scan pois não são feitas alterações estruturais, tais como variações de distâncias e ângulos de ligação; e que no caso da análise das múltiplas camadas a estrutura eletrônica, função de onda e demais parâmetros são inalterados, sendo feitos apenas cortes para se gerar superfícies bidimensionais que trazem o mapa da densidade eletrônica local naquele plano de corte. Analisando-se os diferentes planos gerados torna-se possível descrever os caminhos de ligação e o quanto de densidade eletrônica esta sendo compartilhado entre os núcleos, o qual é fundamental para avaliar ligações químicas quanto ao caráter eletrostático/covalente.

No presente estudo foram realizados cálculos

da função de onda *all-electron*, incluindo correções relativísticas e de dispersão para descrever a densidade eletrônica da estrutura dos compostos **s1**, **s2**, **s3**, **s4**, **s5**, **s6**, **s7** e **s8**; dentre estes compostos, as densidades eletrônicas dos compostos **s1** e **s8**, conforme as Figuras 86 e 93, foram calculadas a partir das estruturas determinadas por cristalografia de raios-X,<sup>7, 11</sup> e portanto são consideradas observações experimentais. Com isto, é possível fazer comparações entre os valores calculados e aqueles medidos experimentalmente, de forma a auxiliar na validação dos cálculos de estrutura eletrônica, e trazer explicações mais apuradas sobre variações estruturais sob diferentes condições físicas, conforme mencionado anteriormente.

No presente estudo, considerou-se que a natureza das interações formadoras desta classe de dímeros e sanduíches são fracas, majoritariamente de caráter eletrostático (conforme resultados da análise EDA-NOCV apresentada na Tabela 1), com ordens de ligação menores do que 1,0000 (descritas no Apêndice C), pelo fato de também apresentarem caráter covalente (compartilhamento de elétrons entre dois ou mais centros) e polarizabilidade dos orbitais, a análise da densidade eletrônica foi feita considerando-se um intervalo de corte de 0,000 a 0,450 elétrons para todos os compostos,

tomando-se como referencial a distribuição de densidade do gás de Fermi (sistema ou conjunto de partículas (férmions) independentes, livres de potencial e descritos a uma temperatura finita,  $\Delta T \rightarrow 0\text{K}$ ).

A Figura 85 corresponde a estrutura eletrônica do composto **s1**, otimizada via cálculos DFT, que apresenta uma distância de 3,067 Å entre um dos monômeros e o hexafluorbenzeno ( $C_6F_6$ ) por onde foram feitos cinco cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes aos planos paralelos: P1, P2, P3, P4 e P5, com distâncias médias entre si de aproximadamente 0,767 Å. O plano P1 corta transversalmente a molécula de  $C_6F_6$ , onde observa-se a alta densidade eletrônica dos átomos de flúor, e a linha azul correspondente a superfície de van der Waals (vdw - indicada em todas as imagens por uma seta de cor branca), a qual neste caso apresenta mais distante do que supostamente seria a superfície somente do  $C_6F_6$ , pois conformação dos ligantes derivados do carbeniato leva a um aprisionamento do  $C_6F_6$  pelo aumento da densidade ao redor.

No corte do plano P2, um pouco mais acima, torna-se possível visualizar este efeito de aprisionamento do  $C_6F_6$ , onde observa-se o aumento da densidade eletrônica dos ligantes (setas amarelas) devido as suas conformações na estrutura otimizada; observa-se também

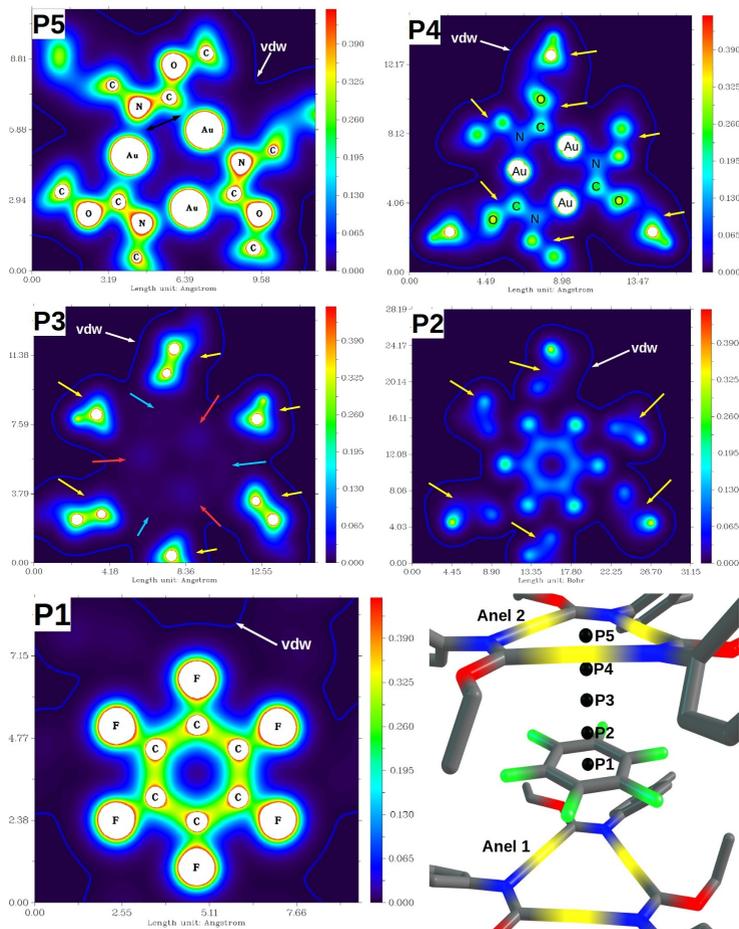


Figura 85 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s1**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais com distâncias equivalentes (**P1-P5**), e distância total entre o  $C_6F_6$  e o Anel 2 de 3,067 Å.

uma diminuição considerável da densidade eletrônica do  $C_6F_6$ , principalmente no anel benzênico. Entre P2 e P3, observa-se o desaparecimento da densidade eletrônica do  $C_6F_6$  e aparecimento da densidade dos átomos de Au, que são relativamente básicos e mais polarizáveis (indicados pelas setas vermelhas); observa-se também uma continuidade da superfície de *vdw* passando por P2, indicando a conjugação entre o  $C_6F_6$  e os CTCs. Em P4 é possível observar que os três pontos de densidade indicados no plano P3 correspondem aos átomos de Au, a coloração branca dos átomos de outro indicam que a densidade eletrônica naquele ponto é maior do que 0,450. Em P4 observa-se a densidade eletrônica correspondente ao anel de nove membros e a superfície *vdw* também chamada de *superfície – acessível* ao solvente e interações. No plano P5, plano que aproximadamente corta o plano do CTC, uma vez que pode haver distorções do anel de nove membros, é possível observar algumas características das ligações que formam o anel do CTC; a seta preta traz uma comparação entre as ligações Au-N e Au-C, onde, de acordo com resultados prévios,<sup>127</sup> observa-se maior compartilhamento da densidade eletrônica sobre o domínio da ligação Au-C, do que na ligação Au-N.

O compartilhamento da densidade eletrônica

Au-C corresponde a um maior caráter covalente das ligações, oriundo dos efeitos de doação e principalmente retrodoação (backbonding) conforme resultados de NBO e EDA.<sup>127</sup> Apesar de o átomo de N possuir maior densidade eletrônica, conforme o plano P5 da Figura 85, não é capaz de compartilhar estes elétrons com os átomos de Au, tornando a ligação mais lábil e de maior caráter eletrostático. Estas explicações sobre a natureza distinta das interações metal-N e metal-C auxiliam na compreensão das reações de formação dos compostos **d2** e **d3**, onde são misturadas proporções estequiométricas de CTCs formados por Au ou Ag, e que devido ao rompimento das ligações metal-N, por serem mais lábeis, formam-se CTCs com misturas de metais e ligantes.

A Figura 86 corresponde a estrutura eletrônica do composto **s1**, determinada por cristalografia de raios-X, que apresenta uma distância de 3,789 Å entre um dos monômeros e o hexafluorbenzeno ( $C_6F_6$ ) por onde foram feitos cinco cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes aos planos paralelos: P1, P2, P3, P4 e P5, com distâncias médias entre si de aproximadamente 0,947 Å.

A Figura 86 traz aproximadamente as mesmas observações feitas a respeito da densidade eletrônica apresentada na Figura 85, entretanto a Figura 86 apre-

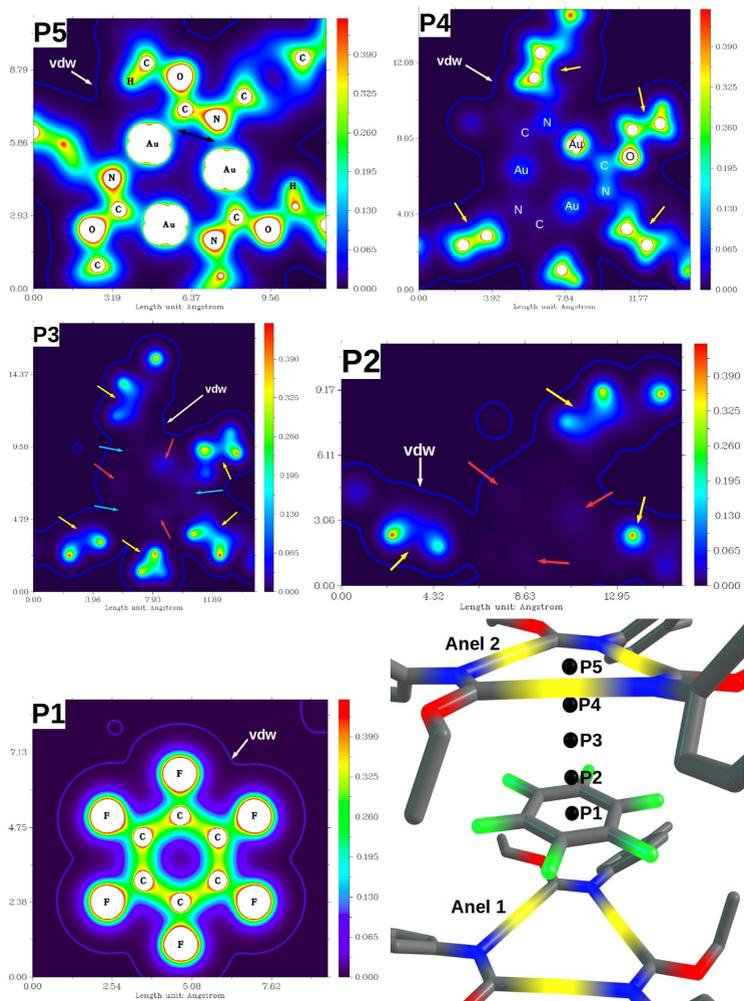


Figura 86 – Variação da densidade eletrônica da estrutura do composto **s1**, determinada por cristalografia de raios X. Cinco cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1-P5**, e distância total entre o  $C_6F_6$  e o Anel 2 de 3,789 Å.

sentada em P1 uma superfície de van der Waals muito menor do que P1 da Figura 85, e deve-se a estrutura determinada experimentalmente apresentar uma distância aproximadamente 0,722 Å menor do que aquela otimizada via cálculos DFT. A explicação para esta diferença está no fato de que a estrutura otimizada foi calculada no vácuo e a zero kelvin, e a segunda foi determinada experimentalmente a 298,15 kelvin, e devido a esta apresentar-se contida no arranjo de um retículo cristalino, sofre influência das estruturas vizinhas. O terceiro ponto que distingue estas estruturas é que uma vez que as interações que formam este tipo de sanduíche são fracas (e estão relacionadas propriedades foto-físicas tal como vapocromismo e solvatocromismo) sofrem maiores variações conforme as condições físicas em que foram medidas ou calculadas.

Entretando, conforme os resultados da otimização das geometrias, ambas estruturas apresentam o  $C_6F_6$  e seus respectivos monômeros de CTC com distâncias muito próximas e dentro de um intervalo confiável para valores médios de distâncias de ligação desta classe de compostos, conforme as respectivas referências mencionadas na parte de revisão da literatura e discussão das geometrias. Devido às distâncias entre P1 e P2 serem maiores na estrutura do composto determinado

experimentalmente observa-se que P2 já não apresenta densidade eletrônica referente ao  $C_6F_6$ , e que em contra partida observa-se o aparecimento de três centros de densidade eletrônica (setas vermelhas) que se devem a polarização da densidade eletrônica dos átomos de Au (base) na direção do anel benzênico ( $\pi$  - ácido), correspondente a uma interação ácido/base.

A Figura 87 corresponde à estrutura eletrônica do composto **s2**, otimizada via cálculos DFT, que apresenta uma distância de 1,899 Å entre um dos monômeros e o íon  $Ag^+$ , por onde foram feitos quatro cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes aos planos paralelos: P1, P2, P3 e P4, com distâncias médias entre si de aproximadamente 0,633 Å.

Conforme a Figura 87 o plano P1 apresenta o íon  $Ag^+$  no centro da estrutura e três regiões (setas vermelhas) ao redor indicando densidade eletrônica sendo compartilhada com a prata; as setas amarelas indicam a presença dos ligantes aprisionando o íon  $Ag^+$ , a superfície de van der Waals indicada pela seta branca corrobora com esta observação.

No plano P2 observa-se um aumento das três regiões indicadas pelas setas vermelhas em P1, as quais possivelmente se devem à polarização da nuvem eletrônica dos átomos de Au. Há também em P2 o apa-

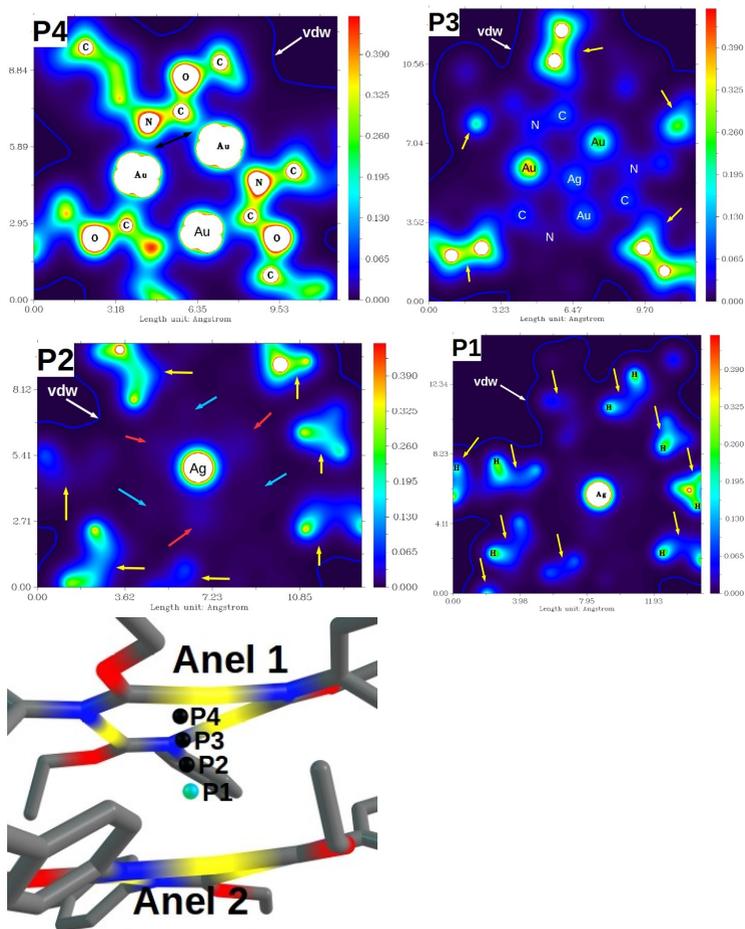


Figura 87 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s2**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Quatro cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1 - P4**, e distância total ( $Ag^+$  - Anel 1) de 1,899 Å.

recimento de outras três regiões indicadas pelas setas azuis, possivelmente por contribuição dos átomos de carbono dos ligantes (interações Au-C) para estabilização do sanduíche. Este fato observado em P2 pode ser corroborado pelos resultados dos NBOs, mencionados anteriormente, e também pelos resultados obtidos pelo método EDA-NOCV onde se observa uma energia de interação total ( $\Delta E^{int}$ ) consideravelmente maior para os compostos intercalados com íons (**s2** e **s3**) do que para o composto **s1**, onde conforme os NBOs há somente interações fracas entre os átomos de ouro e os carbonos do  $C_6F_6$ , sem a participação dos ligantes.

O plano P3 confirma as observações feitas para o plano P2, indicando que a contribuição para a formação do sanduíche se dá majoritariamente pela polarização da nuvem eletrônica dos átomos de ouro, que pode ser comprovada pelos resultados dos NBOs através da alta energia de estabilização de segunda ordem, primeiramente referentes aos efeitos de doação, e em seguida aos efeitos de retrodoação, os quais incluem átomos de carbono por efeito de deslocalização eletrônica. Ainda conforme os NBOs discutidos anteriormente para **s2**, devido a esta contribuição de deslocalização ser mais significativa para os átomos de carbono do que para os átomos de nitrogênio, propõe-se que o aparecimento

das densidades eletrônicas indicadas pelas setas azuis no plano P2 sejam contribuições dos átomos de carbono (70%) ligados aos átomos de ouro (30%), descritas por orbitais naturais como uma ligação  $\sigma$  – *doadora*.

O plano P4 corta o plano do CTC, e não apresenta densidade eletrônica no centro aurofílico advinda do íon  $Ag^+$ ; mais uma vez a seta de cor preta indica maior compartilhamento de elétrons do carbono com o ouro do que nitrogênio com ouro. Comparando-se as ligações Au-C e Au-N nos planos P3 e P4, aparentemente em P3 o nitrogênio compartilha mais densidade eletrônica do que o carbono com o ouro, esta observação em P3 se difere daquela feita em P4 devido ao nitrogênio apresentar maior densidade eletrônica ao redor de seu núcleo (e na direção do eixo z, perpendicular ao plano do CTC) em relação ao carbono, mas que conforme mencionado anteriormente o átomo de nitrogênio apesar de possuir maior densidade eletrônica não é capaz de compartilhá-la como o carbono, principalmente por backbonding.

A Figura 88 corresponde a estrutura eletrônica do composto **s3**, otimizada via cálculos DFT, que apresenta uma distância de 2,241 Å entre um dos monômeros e o íon  $Tl^+$ , por onde foram feitos quatro cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes

---

aos planos paralelos: P1, P2, P3 e P4, com distâncias médias entre si de aproximadamente 0,747 Å.

No plano P1 do composto **s3** observa-se que não há três regiões de densidade (indicadas por setas vermelhas), conforme descrito anteriormente no plano P1 do composto **s2**; propõe-se que esta ausência destas três regiões de densidade eletrônica no plano P1 do composto **s3** deva-se ao fato de que, apesar de o íon  $Tl^+$  ser ácido em relação aos átomos de ouro há um efeito de repulsão eletrônica (conforme resultados obtidos pelo método EDA-NOCV), que se origina da interação entre orbitais semi-ocupados doadores e principalmente aceitadores conforme os resultados obtidos pelo método NBO, e logo não se observa da mesma forma que em **s2**. Estas mesmas conclusões podem ser feitas comparando-se P1 dos compostos **s4** e **s5**, e portanto é um efeito oriundo da natureza do metal.

O plano P2 da Figura 88 agora apresenta as três regiões de densidade eletrônica evidentes, mas que ainda assim com menor intensidade do que no plano P2 do composto **s2**, seguindo as mesmas tendências descritas para P1 de ambos compostos. Em P2 as setas amarelas indicam as densidades eletrônicas referentes as conformações dos ligantes, que conforme mencionado anteriormente, aprisionam o íon central  $Tl^+$ . P2 apre-

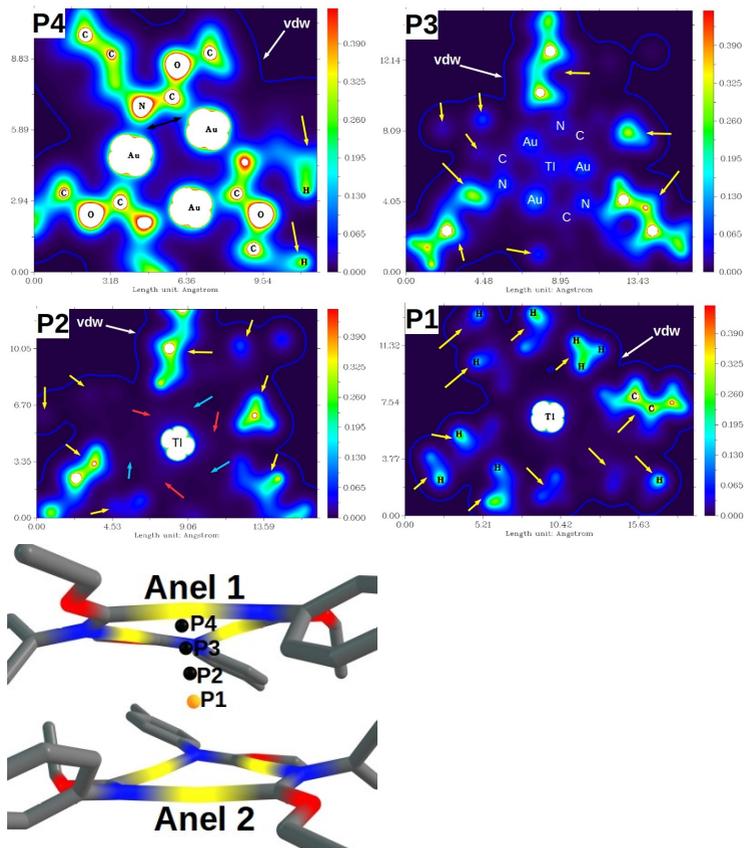


Figura 88 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s3**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Quatro cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1** - **P4**, e distância total (íon  $Tl^+$  - Anel 1) de 2,241 Å.

senta setas vermelhas referente as contribuições dos átomos de ouro e setas azuis referentes as contribuições dos átomos de carbono, contribuições dos nitrogênios não são observadas neste plano.

O plano P3 apresenta as densidades eletrônicas referentes aos átomos do anel de nove membros; e que ainda assim, observa-se um compartilhamento da densidade eletrônica entre os átomos de ouro e o íon  $Tl^+$ , corroborando com os resultados dos NBOs, onde indica-se que os maiores valores das energias de estabilização de segunda ordem são para as interações Au-Tl, que se dão através de NOs aceitadores do tipo " $p_z$ ", ou seja perpendiculares ao plano dos CTCs, conforme Figura 62; ainda em P3, as setas amarelas indicam as densidades dos ligantes e e setas brancas a continuidade da superfície de van der Waals. P4 novamente apresenta a seta de cor preta que indica maior contribuição de densidade eletrônica dos átomos de carbono para formar uma ligação sigma com o ouro, em relação aos átomos de nitrogênio, conforme discutindo anteriormente.

A Figura 89 corresponde a estrutura eletrônica do composto **s4**, otimizada via cálculos DFT, que apresenta uma distância de 1,837 Å entre um dos monômeros e o íon  $Ag^+$ , por onde foram feitos quatro cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes

aos planos paralelos entre si: P1, P2, P3 e P4, e com distâncias médias entre si de aproximadamente 0,612 Å. O plano P1 apresenta as três regiões de densidade eletrônica (indicadas pelas setas vermelhas) oriundas da polarização da nuvem eletrônica dos três átomos de ouro do CTC, conforme discutido anteriormente para o plano P1 do composto **s2**.

No plano P2 observa-se que o aparecimento da densidade eletrônica adicional dos grupos imidazolil junto ao anel de nove membros, esta relacionada com uma menor distância de interação íon-CTC para os compostos com o ligante imidazolil (**s4** e **s5**) em relação aos compostos com o ligante carbeniato (**s2** e **s3**), ou seja, há uma dependência da natureza do ligante que forma o CTC, e que pode ser vista comparando-se os resultados da  $\Delta E^{int}$  de **s2** e **s3**, com **s4** e **s5**, conforme os resultados obtidos pelo método EDA-NOCV.

Uma importante consideração pode ser feita no plano P3 do composto **s4** (indicado pela seta cor de rosa), diferente dos compostos **s2**, **s3** e **s5**, observa-se que a densidade eletrônica no centro do anel apresenta uma deformação da densidade eletrônica dos átomos de ouro no sentido do íon  $Ag^+$ . E também indica que devido a densidade eletrônica referente ao íon central (prata) ser menor, conseqüentemente há uma menor

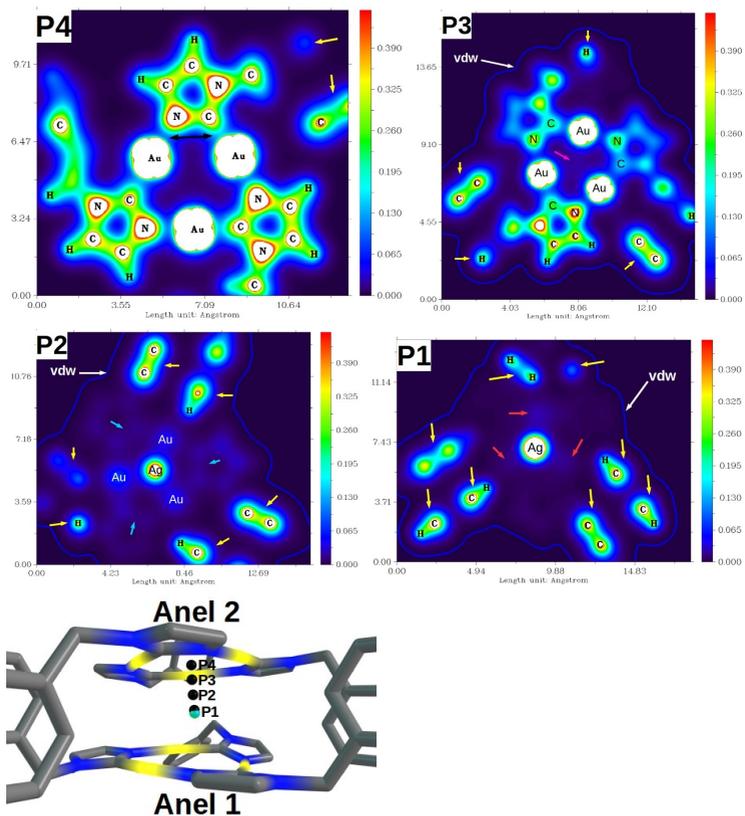


Figura 89 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s4**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Quatro cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1 -P4**, e distância total (íon  $\text{Ag}^+$  - Anel 1) de 1,837 Å.

repulsão de Pauli, e devido a natureza da interação ser majoritariamente eletrostática e não covalente, o resultado é uma maior energia de interação (valor mais negativo) entre o íon e os CTCs, conforme os resultados obtidos pelo método EDA-NOCV.

Ainda assim, em P3 as setas amarelas apresentam as densidades eletrônicas dos grupos substituintes, e a seta branca indica a superfície de van der Waals. O plano P4 corta o plano desta molécula, a seta de cor preta traz novamente uma comparação entre o caráter covalente dos átomos de C e N, quando ligados ao átomo de Ouro, sendo mais covalente para o carbono quando ligando ao ouro, conforme discutido anteriormente; ainda assim, em P4 não se observa a superfície de van der Waals pois esta se encontra fora do raio de corte em que foi feito este plano.

A Figura 90 corresponde a estrutura eletrônica do composto **s5**, otimizada via cálculos DFT, que apresenta uma distância de 2,221 Å entre um dos monômeros e o íon  $Tl^+$ , por onde foram feitos cinco cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes aos planos paralelos entre si: P1, P2, P3, P4 e P5, e com distâncias médias entre si de aproximadamente 0,555 Å.

O plano P1 apresenta-se distinto das demais es-

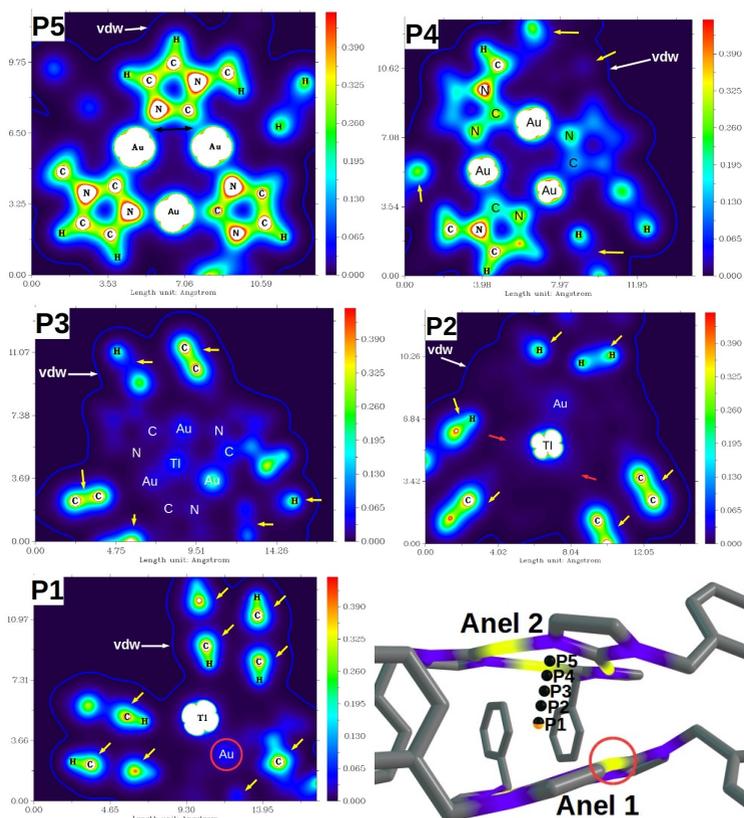


Figura 90 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s5**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1** - **P5**, e distância total (íon  $Tl^+$  - Anel 2) de 2,221 Å.

truturas, pois a densidade eletrônica de um dos átomos de ouro, circulada em vermelho, refere-se ao átomo de ouro do Anel 1; que se dá por uma distorção conformacional da geometria pelo processo "Ring Folding". Observa-se também duas regiões referentes as ligações C-H, que são referentes aos quatro grupos fenil que se interagem externamente aos Anéis de nove membros conforme resultados dos NBOs discutidos na seção referente a otimização das geometrias, e podem ser observados ao longo dos demais planos. Já em P2, observa-se a densidade eletrônica dos átomos de ouro; P3 apresenta as densidades eletrônicas dos átomos de ouro e do íon  $Tl^+$ , indicando o compartilhamento de elétrons e ao mesmo tempo aumento da repulsão inter-eletrônica; observa-se ainda em P3 que as densidades eletrônicas das ligações duplas e C-H, referentes aos grupos substituintes, aos quais observou-se interações discutidas anteriormente.

P4 apresenta a densidade do CTC e ausência da densidade eletrônica do íon  $Tl^+$  no centro do anel de nove membros, interações referentes aos grupos referidos grupos substituintes ainda são observadas e a superfície de van der Waals, indicada pela seta de cor branca, demonstra também que o íon encontra-se aprisionado; P5 apresenta o relativo maior caráter covalente

da ligação Au-C em relação a ligação Au-N, e também mais uma vez que a densidade eletrônica dos átomos de N são superiores, mas que em contrapartida não compartilham tanto a densidade eletrônica quanto os átomos de carbono.

A Figura 91 corresponde a estrutura eletrônica do composto **s6**, otimizada via cálculos DFT, que apresenta uma distância de 2,220 Å entre um dos monômeros e o íon  $Cl^-$ , por onde foram feitos cinco cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes aos planos paralelos entre si: P1, P2, P3, P4 e P5, e com distâncias médias entre si de aproximadamente 0,555 Å.

O plano P1 corta transversalmente o íon  $Cl^-$  e três hidrogênios de cada CTC intercalados entre si, demonstrando maior simetria com relação aos compostos com ligantes derivados de carbeniato e derivados de imidazolil. P1 indica também que o íon  $Cl^-$  encontra-se aprisionado entre os dois CTCs, que pode ser indicado pela presença de hidrogênios e da superfície de van der Waals (indicada pela seta branca). Em P2 observa-se o aparecimento da densidade eletrônica dos átomos de mercúrio, devido a sua alta densidade eletrônica a aproximadamente três planos acima, observa-se que não há densidade eletrônica compartilhada ao longo do caminho

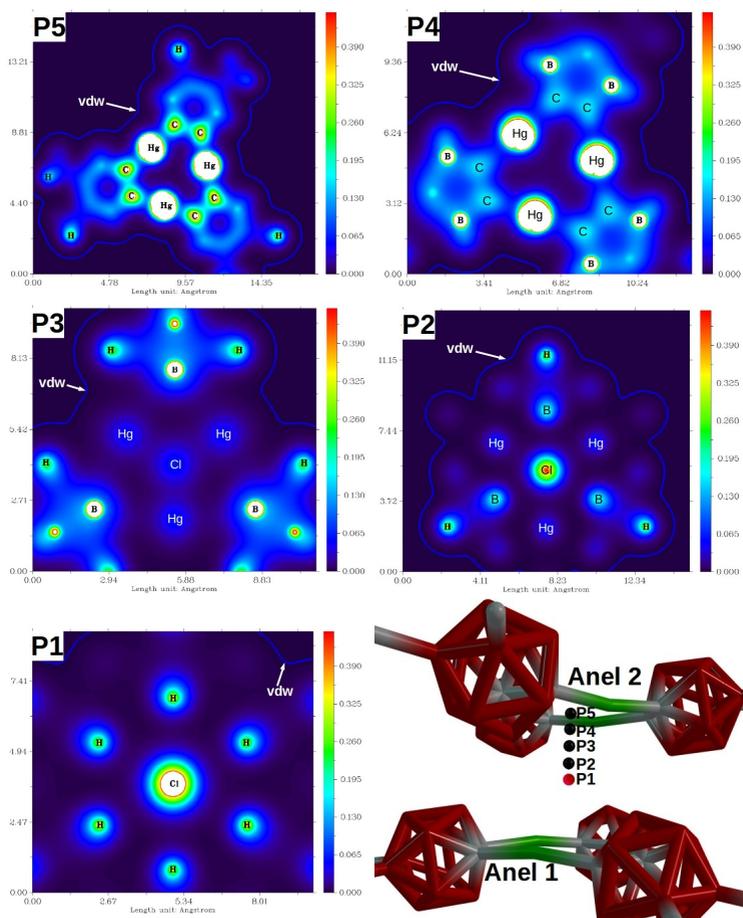


Figura 91 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s6**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1 - P5**, e distância total (íon Cl<sup>-</sup> - Anel 2) de 2,220 Å.

das ligações Hg-Cl indicando o forte caráter eletrostático destas ligações, a densidade eletrônica dos átomos de boro também podem ser observadas neste plano, entretanto não há indícios de formação de ligação com o íon  $Cl^-$ .

Comparando-se P3 com os demais planos é possível observar que P3 apresenta um ponto crítico de ligação, onde há uma máxima aproximação entre as nuvens eletrônicas dos átomos de Hg e a do íon  $Cl^-$ , que pelo baixo compartilhamento destes elétrons indica-se o alto caráter eletrostático destas interações. Em P4 não se observa mais a densidade eletrônica referente ao íon  $Cl^-$  no centro do anel de nove membros. O plano P5 corta transversalmente o CTC derivado de carborano apresentando um forte compartilhamento de elétrons nas ligações C-C e Hg-C, pois Hg esta em estado de oxidação 2+ e o carborano no estado de oxidação 2-, e a relativa baixa densidade eletrônica dos átomos de boro.

A Figura 92 corresponde a estrutura eletrônica do composto **s7**, otimizada via cálculos DFT, que apresenta uma distância de 2,253 Å entre um dos monômeros e o íon  $Br^-$ , por onde foram feitos cinco cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes aos planos paralelos entre si: P1, P2, P3, P4 e P5, e com

distâncias médias entre si de aproximadamente 0,563 Å.

O plano P1 corta transversalmente o íon  $Br^-$  e três hidrogênios de cada CTC intercalados entre si, demonstrando maior simetria com relação aos compostos com ligantes derivados de carbeniato e derivados de imidazolil. Observa-se agora que distintamente do composto **s6**, é possível visualizar que há três hidrogênios ligeiramente acima do plano de corte do íon  $Br^-$  e três hidrogênios abaixo, pelas distintas magnitudes dos dois grupos de três hidrogênios intercalados, conforme a estrutura da molécula. P1 indica também que o íon  $Br^-$  encontra-se aprisionado entre os dois CTCs, ao qual pode ser indicado pela presença destes hidrogênios. Observa-se também, conforme P1 dos compostos **s6**, **s7** e **s8**, que a densidade eletrônica do íon  $Cl^-$  é menor do que a densidade eletrônica do íon  $Br^-$ , que por sua vez é menor do que a densidade eletrônica do íon  $I^-$ , de acordo com a periodicidade dos halogênios.

Em P2 há o aparecimento da nuvem eletrônica dos átomos de mercúrio, devido a polarização da sua densidade eletrônica localizada a três planos acima, onde observa-se que não há densidade eletrônica compartilhada ao logo do caminho das ligações Hg-Br, e que esta aproximação entre as nuvens eletrônicas seja

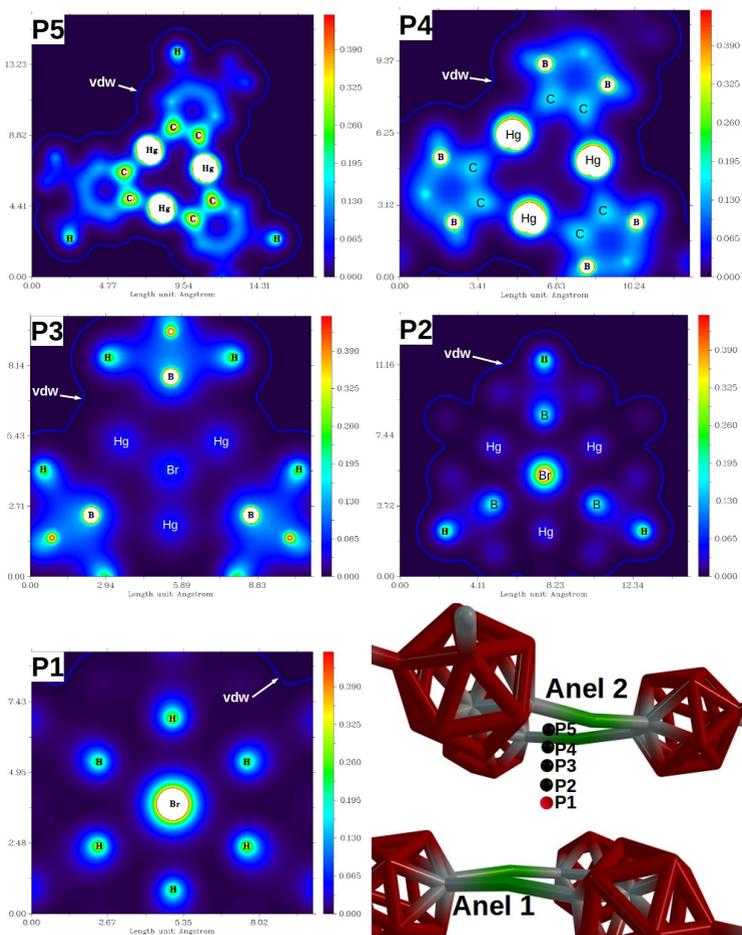


Figura 92 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura otimizada** do composto **s7**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1** - **P5**, e distância total (íon  $Br^-$  - Anel 2) de 2,253 Å.

menor do que no composto **s6**, indicando o forte caráter eletrostático destas ligações; a densidade eletrônica dos átomos de boro também podem ser observadas neste plano, entretanto não há indícios de formação de ligação com o íon  $Br^-$ .

Comparando-se P3 com os demais planos é possível observar que P3 apresenta um ponto crítico de ligação, onde há uma máxima aproximação entre das nuvens eletrônicas dos átomos de Hg e a do íon  $Br^-$ , que pelo baixo compartilhamento destes elétrons indica-se o alto caráter eletrostático destas interações. Em P4 não se observa mais a densidade eletrônica referente ao íon  $Br^-$  no centro do anel de nove membros. O plano P5 também corta transversalmente o CTC derivado de carborano, apresentando um forte compartilhamento de elétrons nas ligações C-C e Hg-C, e a relativa baixa densidade eletrônica dos átomos de boro.

A Figura 93 corresponde a estrutura eletrônica do composto **s8**, otimizada via cálculos DFT, que apresenta uma distância de 2,451 Å entre um dos monômeros e o íon  $I^-$ , por onde foram feitos cinco cortes transversais ao longo do eixo principal, correspondentes aos planos paralelos entre si: P1, P2, P3, P4 e P5, e com distâncias médias entre si de aproximadamente 0,613 Å.

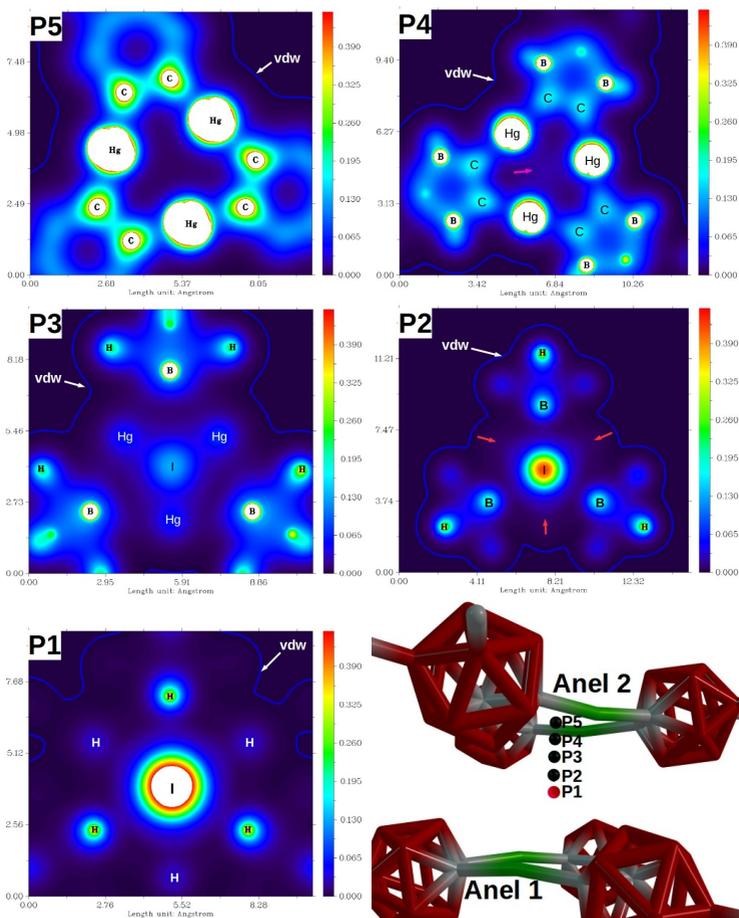


Figura 93 – Variação da densidade eletrônica da **estrutura determinada por cristalografia de raios-X** do composto **s8**, calculada via DFT (SARC-SVP / BP86 / D3BJ). Cinco cortes transversais equidistantes conforme os planos **P1 - P5**, e distância total (íon  $I^-$  - Anel 2) de 2,451 Å.

O plano P1 corta transversalmente o íon  $I^-$  e três hidrogênios de um CTC. Observa-se também que distintamente do composto **s6**, é possível visualizar que há três átomos de hidrogênio acima do plano de corte do íon  $I^-$  e três átomos de hidrogênio abaixo, pelas distintas magnitudes dos dois grupos de três átomos de hidrogênio intercalados, conforme a estrutura da molécula. P1 indica também que o íon  $I^-$  encontra-se aprisionado entre os dois CTCs, ao qual pode ser indicado pela presença destes hidrogênios e da superfície de van der Waals. Observa-se também, conforme P1 dos compostos **s6**, **s7** e **s8**, que a densidade eletrônica do íon  $Cl^-$  é menor do que a densidade eletrônica do íon  $Br^-$ , que por sua vez é menos do que a densidade eletrônica do íon  $I^-$ , de acordo com a periodicidade dos halogênios.

Em P2 o aparecimento da nuvem eletrônica dos átomos de mercúrio é mais sutil devido ao íon  $I^-$  ser maior e possuir menor eletronegatividade, e portanto menor polarização da nuvem eletrônica dos átomos de Hg, localizados a três planos acima. Comparando-se P3 com os demais planos é possível observar que P3 apresenta pontos críticos de ligação, onde há uma máxima aproximação entre as nuvens eletrônicas dos átomos de Hg e a do íon  $I^-$ , onde observa-se uma

grande aproximação entre as nuvens eletrônicas Hg-I; esta aproximação, de acordo com os resultados obtidos pelo método EDA-NOCV, não gera um aumento do caráter covalente (observando pelo termo orbital), mas devido a natureza eletrostática das interações, tem-se em contra-partida um aumento considerável da repulsão eletrônica, a qual diminui a magnitude da energia de interação de segunda ordem; estas observações podem ser feitas comparando-se os resultados obtidos pelo método EDA-NOCV para os compostos **s6**, **s7** e **s8**, especialmente os termos eletrostático, de repulsão de Pauli e de interação total.

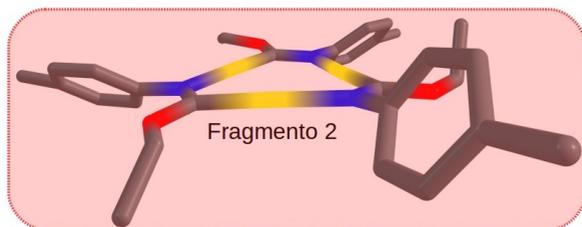
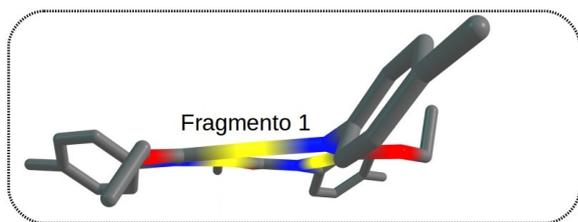
Em P4 observa-se uma pequena região com densidade eletrônica indicada pela seta cor de rosa, que propõe-se que seja advinda do íon  $I^-$ , quando compara-se P4 dos compostos **s6** e **s7**, e pode ser atribuída ao íon  $I^-$  ser maior e apresentar maior poder de polarizabilidade da nuvem eletrônica. O plano P5 também corta transversalmente o CTC derivado de carborano, apresentando um forte compartilhamento de elétrons nas ligações C-C e Hg-C, e a relativa baixa densidade eletrônica dos átomos de boro.



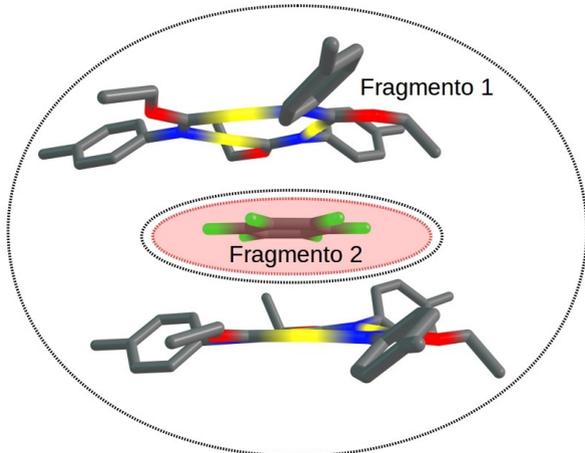
# 14 Resultados obtidos pelo método EDA-NOCV

A análise feita no presente estudo com o método EDA-NOCV baseou-se na fragmentação descrita conforme as Figuras 94a e 94b, e os respectivos resultados são apresentados na Tabela 1. Conforme as Figuras 94a e 94b, a primeira fragmentação, Figura 94a, que apresenta as interações entre dois monômeros (para o caso dos dímeros  $d$ ), a segunda fragmentação, Figura 94b, corresponde à interação de um dímero na geometria do respectivo sanduíche (Fragmento 1) com o recheio deste mesmo sanduíche,  $C_6F_6$  ou íon (Fragmento 2). Na Tabela 1 o termo de repulsão de Pauli ( $\Delta E^{Pauli}$ ) é um valor positivo pois sua contribuição é normalmente desestabilizante para a interação entre os Fragmentos 1 e 2. Os demais valores assumem valores de energia negativos pois se referem a interações estabilizantes.

Em geral, observa-se nos resultados obtidos pelo método EDA-NOCV que o termo de Pauli é dominante com relação a todos os demais termos, o que indica



(a) **d1** ( $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil)))_3]_2$ )



(b) **s1** ( $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil)))_3]_2 - C_6F_6$ )

Figura 94 – Modelo de fragmentação de dimeros (94a) e sanduíches (94b) de CTCs, conforme o método EDA-NOCV.

que a repulsão inter-eletrônica, principalmente relacionada com a natureza dos ligantes e ao íon/molécula intercalado nos sanduíches são fatores importantes no planejamento de novas estruturas de CTCs. Conforme os resultados obtidos pelo método NBO, propõe-se que a repulsão de Pauli tenha origem na interação entre orbitais ocupados ou semi-ocupados e sua respectiva magnitude energética, ou seja, a magnitude da energia de interação de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ) associada à doação de um orbital natural ocupado (totalmente ocupado ou semi-ocupado) para um orbital natural aceitador obrigatoriamente semi-ocupado leva a uma estabilização que pode ser descrita pelo termo orbital do EDA-NOCV ( $\Delta E^{orb}$ ), mas que, em contrapartida, devido ao orbital natural aceitador ser semi-ocupado (conter elétrons), há uma interação desestabilizadora que pode ser descrita pelo termo de Pauli.

Conforme a Tabela 1, observa-se que, devido ao termo de Pauli possuir maior magnitude em relação aos demais termos, este influencia consideravelmente na energia de interação total ( $\Delta E^{int}$ ), salvo os compostos **s1** e **s1-RX** (**s1-RX** corresponde a estrutura do composto **s1** determinada por cristalografia de raios-X), onde observa-se que quanto maior o termo de Pauli menor é a energia de interação total. Para os com-

postos **s1** e **s1-RX**, a diferença entre as energias de interação total ( $\Delta E^{int}$ ) para a estrutura otimizada e aquela determinada experimentalmente é praticamente insignificante, apesar de as distâncias CTC- $C_6F_6$ -CTC serem muito diferentes uma da outra (0,700 Å e 0,500 Å, respectivamente conforme a Figura 34). Esta diferença pode ser explicada pela considerável diminuição do termo de Pauli (reduzido à 24% do valor da estrutura otimizada) e diminuição relativa dos termos estabilizantes ( $\Delta E^{elstat}$  à 27%,  $\Delta E^{orb}$  à 30% e  $\Delta E^{disp}$  à 65%, aproximadamente).

Outro ponto que corrobora com os resultados obtidos pelo método NBO é que o aumento destas distâncias, ao mesmo tempo que diminui a repulsão de Pauli aumenta o termo orbital em termos de percentual para os compostos **s1** e **s1-RX**. Observando-se a Figura 34, devido as energias de interação total ( $\Delta E^{int}$ ) serem muito próximas, propõe-se que as distâncias entre os anéis CTC- $C_6F_6$ -CTC, o alinhamento entre os centros destes anéis (*ring slippage*) e a flexibilidade (ou conformação dos ligantes e anéis, *ring folding*) sejam fatores diretamente associados entre si e susceptíveis a condições físicas, os quais inter-convertem os termos energéticos descritos pelo EDA-NOCV, assim como podem trazer explicações para a magnitude da  $\Delta E^{int}$ .

Para os dímeros **d2** e **d3**, apesar de não serem isoeletrônicos, observa-se que **d2** apresenta um alto termo de repulsão de Pauli, que pode ser explicado pelo tamanho dos ligantes ou pelo efeito estérico (cada um contendo dois grupos fenil) e em contrapartida a uma maior energia de interação (de forte caráter eletrostático), os quais levam a grandes distorções estruturais, conforme as estruturas apresentadas nas Figuras 4 e 5.

Tabela 1 – Resultados obtidos pelo método EDA-NOCV ( $kcal\ mol^{-1}$ ), interação entre os **Fragmentos 1 e 2**, conforme as Figuras 94a e 94b. O termo  $\Delta E^{elstat}$  corresponde ao caráter eletrostático e o termo  $\Delta E^{orb}$  corresponde ao caráter covalente da interações.

| Composto     | $\Delta E^{Pauli}$ | $\Delta E^{elstat}$ | $\Delta E^{orb}$ | $\Delta E^{disp}$ | $\Delta E^{int}$ |
|--------------|--------------------|---------------------|------------------|-------------------|------------------|
| <b>d1</b>    | 155,97             | -90,44 (70%)        | -39,30 (30%)     | -100,98           | -74,75           |
| <b>d1-RX</b> | 10,98              | -1,34 (28%)         | -3,47 (72%)      | -32,04            | -25,88           |
| <b>d2</b>    | 195,40             | -122,81 (71%)       | -51,02 (29%)     | -121,70           | -100,13          |
| <b>d3</b>    | 157,93             | -97,73 (70%)        | -41,58 (30%)     | -104,87           | -86,24           |
| <b>s1</b>    | 109,82             | -61,30 (72%)        | -24,24 (28%)     | -60,80            | -36,51           |
| <b>s1-RX</b> | 26,94              | -16,71 (69%)        | -7,43 (30%)      | -39,43            | -36,63           |
| <b>s2</b>    | 163,02             | -158,82 (57%)       | -120,93 (43%)    | -28,28            | -145,02          |
| <b>s3</b>    | 191,96             | -134,09 (52%)       | -123,99 (48%)    | -29,69            | -95,80           |
| <b>s4</b>    | 153,72             | -156,46 (57%)       | -118,17 (43%)    | -27,97            | -148,90          |
| <b>s5</b>    | 162,08             | -118,39 (51%)       | -113,31 (49%)    | -28,94            | -98,55           |
| <b>s6</b>    | 118,85             | -139,59 (67%)       | -68,82 (33%)     | -19,96            | -109,50          |
| <b>s7</b>    | 182,73             | -190,24 (72%)       | -74,93 (28%)     | -25,89            | -108,30          |
| <b>s8</b>    | 216,62             | -213,46 (74%)       | -75,92 (26%)     | -33,29            | -106,02          |

Observa-se nos resultados dos NBOs que o composto **d2**, com maior termo de Pauli, apresenta em suas interações de maior energia de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ) orbitais aceitadores com maior ocupação aproximadamente 0,42 para o composto **d2** e 0,29 para o composto **d3**. Para ambos **d2** e **d3**, o caráter é majoritariamente eletrostático (70%) do que covalente (30%). Para o composto **d2**, apesar da presença dos grupos substituintes fenil ligados nas posições 3 e 5 do ligante pirazolato gerarem considerável efeito estérico e repulsão inter-eletrônica, este ligante ( $\mu - 3,5 - (fenil)_2 - pirazolato$ ) é capaz de dispersar a carga por efeito de deslocalização eletrônica e consequentemente levar ao alto valor do termo de dispersão eletrônica observado na Tabela 1. O segundo ponto que pode levar ao aumento do termo de dispersão está na interações face a face entre anéis, conforme as Figuras 94a e 94b, onde se observa que os dímeros **d1**, **d2** e **d3**, e os sanduíches **s1** e **s1-RX**, apresentam os maiores valores para o termo de dispersão ( $\Delta E^{disp}$ ).

Comparando-se os resultados obtidos pelo método EDA-NOCV dos dímeros e sanduíches com o CTC [ $Au_3(\mu - (C(EO) = N(p - toluil))_3$ ] (**d1**, **s1**, **s1-RX**, **s2** e **s3**), é possível observar que quanto menor é o tamanho do íon ou molécula intercalado maior será a

energia de interação total ( $\Delta E^{int}$ ). A discrepância observada para o dímero **d1** deve-se ao fato da formação de interações majoritariamente aurofílicas (conforme resultados dos NBOs), as quais são mais energéticas e curtas devido aos efeitos relativísticos que ocorrem em geral pela doação de NOs híbridos *d* (80%) para orbitais  $p_z^*$  vazios.

Com relação aos sanduíches **s1**, **s1-RX**, **s2** e **s3**, observa-se que o maior caráter covalente ( $\% \Delta E^{orb}$ ) está relacionado às interações com os íons  $Ag^+$  e  $Tl^+$ , pois conforme os resultados obtidos pelo método NBO apresentam doação e retrodoação mais energéticas, assim como doação feita por orbitais sigma, correspondendo ao efeito de deslocalização eletrônica.

Comparando-se os efeitos dos ligantes derivados de carbeinato ou imidazol e dos íons  $Ag^+$  ou  $Tl^+$  nos compostos **s2**, **s3**, **s4** e **s5**, observa-se que os compostos com íons  $Tl^+$  (**s3** e **s5**) apresentam maior repulsão eletrônica, descrita pelo termo de Pauli, e que por este termo ser de maior magnitude, influencia diretamente nas energias de interação total ( $\Delta E^{int}$ ).

Propõe-se, conforme os NBOs, que o termo de Pauli deva ser oriundo da alta energia de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ) associada a orbitais aceitadores estarem semi-ocupados. É importante ressaltar que

a energia de estabilização de segunda ordem ( $\Delta E^{(2)}$ ) não traz uma descrição direta da magnitude energética das ligações envolvidas na hapticidade, mas descreve os tipos de orbitais híbridos envolvidos, a relativa magnitude das interações (é possível diferenciar quais átomos interagem mais fortemente), apresenta a ocupação destes orbitais, os quais são importantes para se ter um *insight* sobre a repulsão de Pauli, e descreve os efeitos de retrodoação (backbonding) e deslocalização eletrônica (em sistemas sigma ou pi deslocalizados).

Observa-se que os compostos com o íon  $Tl^+$  apresentam maior caráter covalente (descrito por aproximadamente 48% de termo orbital), até mesmo em relação aos demais compostos, mas que conforme mencionado anteriormente a interação entre orbitais semi-ocupados leva ao considerável aumento do termo de Pauli e portanto não implicam diretamente no aumento da energia de interação total. Em contrapartida, o íon  $Ag^+$ , menor e mais duro, apresenta interações com maior contribuição eletrostática e por possuir menor raio iônico, apresenta interações de segunda ordem menos energéticas envolvendo orbitais aceitadores semi-ocupados, conforme o método NBO, e conferindo menor repulsão eletrônica. Logo, a natureza das interações dos compostos envolvendo o íon  $Ag^+$  são mais energéticas em

relação àquelas como íon  $Tl^+$ , pois apresentam menor repulsão de Pauli e são de maior caráter eletrostático, apesar de os compostos **s2**, **s3**, **s4** e **s5** apresentarem alto grau de covalência, >40%, que pode ser descrito através dos NBOs pelos efeitos de doação e retrodoação.

Observa-se que o termo de dispersão eletrônica (ou o quanto de carga de um fragmento se dispersa sobre o outro fragmento) é maior para os compostos com o íon  $Tl^+$ , e propõe-se que seja devido ao maior poder de polarizabilidade e conforme os NBOs apresenta efeitos de deslocalização eletrônica (interações entre três centros) mais energéticas, as quais indicam maior compartilhamento de carga entre os Fragmentos 1 e 2. Esta estabilização por dispersão não é tão significativa para a energia total de interação, pois é muito menor do que os demais termos. Comparando-se os ligantes derivados dos íons carbeniato e imidazolato, estes apresentam valores de energia próximos entre si, salvo uma pequena discrepância para o termo de repulsão de Pauli, a qual pode ser explicada novamente pelos orbitais aceitadores semi-ocupados apresentarem maior ocupação para o caso dos compostos com o ligante carbeniato (**s2** e **s3**) em relação aos análogos com os ligantes imidazolato (**s4** e **s5**). Neste sentido, comparando-se os compostos com o íon  $Ag^+$  entre si e também com o íon  $Tl^+$  entre

si, observa-se que as energias de interação total são aproximadamente  $-3,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ , mais estabilizantes para os compostos com o ligante derivado de imidazolato, o que é pouco significativo. Portanto a natureza do íon intercalado é mais relevante do que a natureza dos ligantes para a se explicar a formação de ligações (hapticidade) que estabilizam o sanduíche.

Para os compostos **s6**, **s7** e **s8**, novamente observa-se a seletividade dos CTCs para intercalar íons pequenos; onde as energias de interação total ( $\Delta E^{int}$ ) são mais estabilizantes para os haletos menores (menor raio iônico), pois mais uma vez o termo de maior magnitude (repulsão de Pauli,  $\Delta E^{Pauli}$ ) é o que gera maior desestabilização, chegando a ser aproximadamente duas vezes maior para o composto com  $I^-$  em relação ao  $Cl^-$ . Observa-se que o grau de covalência aumenta quanto menor o íon, possivelmente devido à diminuição da repulsão eletrônica, e que apesar deste grau de covalência a natureza das ligações Hg-haleto, que formam o sanduíche, são majoritariamente de caráter eletrostático.

Conforme os resultados dos NBOs e análises da densidade eletrônica, o grau de hapticidade é oriundo apenas de interações Hg-haleto, fato que pode ser corroborado pelo impedimento estérico que os carbonos sofrem por estarem inseridos na estrutura de gaiola do

ligante carborano. Observa-se que assim como nos compostos **s1**, **s2** e **s3**, quanto maior a estrutura do *hóspede* intercalado, maior o poder de dispersão de carga, que para o caso dos compostos **s6**, **s7** e **s8**, seguem a ordem de tamanho do raio iônico do halogênio. Apesar da discrepância dos valores de repulsão de Pauli para estes três compostos, a repulsão é contrabalanceada por um aumento dos termos  $\Delta E^{elstat}$  e  $\Delta E^{orb}$  que leva a valores próximos de energia de interação total ( $\Delta E^{int}$ ).

Em geral, observa-se que a natureza das interações de formação destes dímeros e sanduíches é de natureza majoritariamente eletrostática, porém estas interações apresentam forte caráter covalente (conforme valores do termo orbital,  $\Delta E^{orb}$ ), uma média de 35% de caráter covalente, mas que pode alcançar percentuais de covalência de 26% à 48%, o que é bastante significativo para ligações descritas como fracas; o aumento deste caráter covalente possivelmente deve estar relacionado aos efeitos de retrodoação, mais relevantes onde há interações envolvendo átomos de carbono, conforme resultados obtidos pelo método NBO. Pode-se afirmar também que, em geral, a diminuição da repulsão de Pauli (em certos casos pelo aumento das distâncias, compostos **s1** e **s1-RX** em termos de percentual; e também compostos **s6**, **s7** e **s8**) leva a um aumento do

termo orbital, que pode ser observado nos resultados da análise da densidade eletrônica, conforme os planos P2 e P3 destes compostos, e suas respectivas distâncias CTC-íon-CTC (conforme a análise das geometrias apresentados no Apêndice C).

No caso dos sanduíches, para melhor visualizar a magnitude da interação entre um CTC e o íon ou molécula hóspede basta dividir os valores obtidos na Tabela 1 e obter os valores médios referentes à natureza destas interações.



# 15 Natureza das Ligações Químicas e Hapticidade

## 15.1 Hapticidade dos Dímeros

Conforme os resultados obtidos pelo método NBO, observa-se que o composto **d1** apresenta interações descritas pelas  $\Delta E^{(2)}$  em geral mais fracas do que nos compostos **d2** e **d3**, onde estas energias variam aproximadamente em termos de orbital na ordem de 2,00 a 5,00  $kcal.mol^{-1}$ , que se dão primariamente por interações aurofílicas envolvendo orbitais naturais ocupados com simetria  $d_{z^2}$  de um átomo de ouro para orbitais vazios  $p_z^*$  de átomos de ouro do segundo monômero, com aproximadamente 5,00  $kcal.mol^{-1}$ . As interações da ordem de 2,00  $kcal.mol^{-1}$  referem-se a interações, ou contribuições, dos ligantes para estabilização da estrutura do dímero, e que conforme a análise feita dos orbitais moleculares, são de grande importância para se explicar os processos de transferência de carga. O composto **d2** apresenta as interações de segunda or-

dem de maior magnitude, para o caso dos dímeros, que apresenta inúmeras interações metalofílicas (Au-Ag) e aurofílicas na ordem de 20,00; 10,00 e 5,00  $kcal.mol^{-1}$ , além das interações N-metal e C-metal que também conferem estabilidade, conforme mencionado anteriormente. O composto **d3** interagem mais fracamente do que o composto **d2**, que se dá por interações de segunda ordem mais fracas do que no composto **d2**, conforme os resultados obtidos pelo método NBO, através de interações aurofílicas (de orbitais naturais ocupados com simetria  $d_{z^2}$  para orbitais vazios  $p_z^*$ ) com menor magnitude em relação ao dímero **d2**, assim como interações metalofílicas (Au-Ag); as interações Au-C e Au-N seguem a mesma ordem de grandeza dos compostos **d1** e **d3**. Conforme definido anteriormente, foram investigadas somente as hapticidades entre os três átomos metálicos de um CTC com todo o outro CTC, onde as ordens de hapticidade que serão descritas a seguir, observa-se que três átomos metálicos (conforme a definição de hapticidade) levam a distintas ordens de hapticidades: 11 ligações para o composto **d1**, 12 ligações para o composto **d2** e 13 ligações para o composto **d3**.

A análise da decomposição de energia corrobora com os resultados obtidos pelo método NBO, onde as

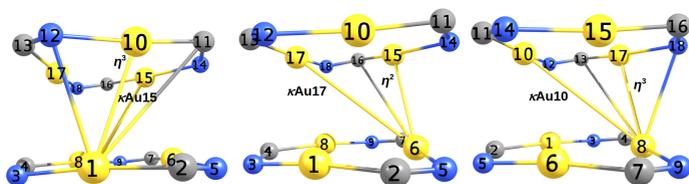
energias de interação total ( $\Delta E^{(int)}$ ) também descrevem **d1** como mais fracas, em seguida **d3** e a mais forte **d2**, conforme a Tabela 1. Observa-se que apesar das interações em **d2** serem mais energéticas, o termo de repulsão é também alto ( $195,00 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ); esta repulsão de Pauli elevada é explicada pelos NBOs através das interações de doação de NOs ocupados, com elevada energia de segunda ordem (conforme as Figuras 46 e 47), para orbitais semi-ocupados, aceitadores de elétrons, onde esta parcial ocupação destes orbitais interagindo com orbitais ocupados doadores leva ao elevado termo de repulsão, como consequência aumenta a dispersão de cargas para minimizar os efeitos da repulsão de Pauli. Estas mesmas observações podem ser feitas para o composto **d3** e **d1**, onde **d3** apresenta o segundo maior termo de repulsão de Pauli, o qual apresenta apenas três interações entre orbitais ocupados doadores e semi-ocupados aceitadores, e de menor magnitude energética em relação ao composto **d2**. Com relação a **d1**, há apenas duas interações entre os NOs ocupados e semi-ocupados, e que são de pequena ordem de magnitude (aproximadamente  $2,00 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), as quais, da mesma forma se refletem no termo de repulsão de Pauli (menor) e de dispersão (menor), em relação aos dímeros **d2** e **d3**.

De acordo com o resultados obtidos pelo método NBO, para o composto **d1**, propõe-se que a ordem de hapticidade referente a interação entre os três metais de um monômero em relação ao segundo monômero (para o caso de dímeros) seja:  $\eta^3, \kappa Au15$  referente ao Au1 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au10 > N12 > Au15 > C11;  $\eta^2, \kappa Au17$  referente ao Au6 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au15 > Au17 > C16; e  $\eta^3, \kappa Au10$  referente ao Au8 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au17 > Au10 > N18 > C13; conforme a Figura 95a. É importante ressaltar que a notação  $\kappa^n$  se refere aos átomos não contíguos, ou seja, não conjugados aos átomos adjacentes; os átomos contíguos são denotados pela notação  $\eta^n$ , onde  $n$  denota o grau de hapticidade, que para a notação  $\kappa^n$   $n$  corresponde aos átomos coordenados independentemente, que são descritos pela respectiva numeração apresentada nas figuras. Propõe-se que a ordem de hapticidade para o composto **d2**, referente a interação entre os três metais de um monômero em relação ao segundo monômero seja:  $\eta^3, \kappa^2 Au2, Ag5$  referente ao Au1 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au6 > Au2 > Ag5 > N11 > N144;  $\eta^3, \kappa Ag6$  referente a Ag3 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au2 > C158 > N14 >

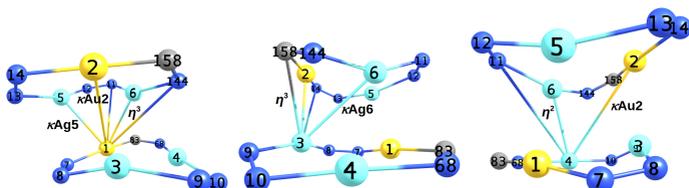
Ag6; e  $\eta^2, \kappa Au2$  referente a Ag4 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Ag6 > Au2 > N11; conforme a Figura 95b. Propõe-se que a ordem de hapticidade para o composto **d3**, referente a interação entre os três metais de um monômero em relação ao segundo monômero seja:  $\eta^3; \kappa^2 Au81, Au82$  referente ao Au1 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au80 > C137 > Ag82 > Au81 > N87;  $\kappa^2 Au80, Au81; \kappa Ag82$  referente a Au2 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Ag82 > Au80 > Au81; e  $\eta^3; \kappa^2 Au80, Au81$  referente a Ag3 e com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Ag82 > N85 > N88 > Au80 > Au81; conforme a Figura 95c.

## 15.2 Hapticidade dos Sanduíches

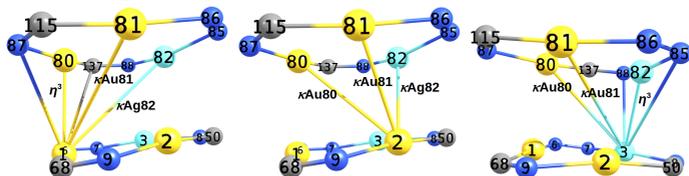
Para o composto **s1** a análise da densidade eletrônica indica que há uma polarização notável da densidade eletrônica do centro metálico para o  $C_6F_6$ , notada entre os planos P2 e P3, conforme a Figura 85. Esta polarização não leva ao compartilhamento efetivo de elétrons, não é observada nos valores das ordens de ligação, mas são descritas por doze interações muito fracas (duas de cada átomo de ouro para dois carbonos, 72% de caráter eletrostático e 28% de caráter covalente



(a) Composto **d1**, hapticidades referentes as interações com Au1, Au6 e Au8.



(b) Composto **d2**, hapticidades referentes as interações com Au1, Ag3 e Ag4.



(c) Composto **d3**, hapticidades referentes as interações com Au1, Au2 e Ag3.

Figura 95 – Hapticidade proposta para os compostos **d1** (95a), **d2** (95b) e **d3** (95c).

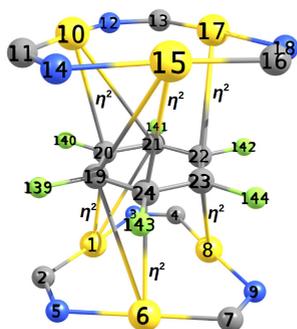
conforme o resultado obtido pelo método EDA-NOCV) de doação dos átomos ouro para os átomos de carbono conforme os resultados dos NBOs e que levam a serem observadas experimentalmente nos resultados obtidos por cristalografia de raios-X. São portanto ligações muito fracas e que descrevem a labilidade do  $C_6F_6$  frente as condições experimentais mencionadas anteriormente.

Comparado-se os resultados obtidos da análise da densidade eletrônica para os compostos **s1** e **s1-RX** observa-se em **s1-RX** a densidade eletrônica do centro metálico já aparece em P2 e não em P3 conforme o composto **s1** (geometria otimizada), o que pode parecer contraditório pois as distâncias  $CTC - C_6F_6 - CTC$  são muito maiores em **s1-RX** do que em **s1**, mas que é explicado pelos resultados obtidos pelo método EDA-NOCV, onde a variação destas distâncias não altera significativamente a ordem de magnitude da interação mas sim a natureza das interações Au-C que passam a ser mais covalentes com o aumento das distâncias  $CTC - C_6F_6 - CTC$  pois há uma diminuição do termo de repulsão de Pauli, a qual permite que a densidade eletrônica seja mais compartilhada sobre o domínio das ligações para o composto **s1-RX** do que para o composto **s1**. Propõe-se também que as interações

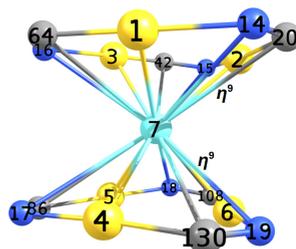
$CTC - C_6F_6 - CTC$  ocorrem majoritariamente por doação de elétrons do CTC para a molécula  $C_6F_6$ , ou seja, que o hexaflúorbenzeno seja o ácido de Lewis e o CTC a base de Lewis.

Propõe-se que a ordem de hapticidade para o composto **s1**, referente a interação de três átomos de ouro do Anel 1 com a molécula  $C_6F_6$  seja:  $\eta^2$ ;  $\eta^2$  e  $\eta^2$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au1  $\cong$  Au6  $\cong$  Au8; e referente a interação dos outros três átomos de ouro do Anel 2 com a molécula  $C_6F_6$  seja:  $\eta^2$ ;  $\eta^2$  e  $\eta^2$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au10  $\cong$  Au15  $\cong$  Au17; conforme a Figura 96a.

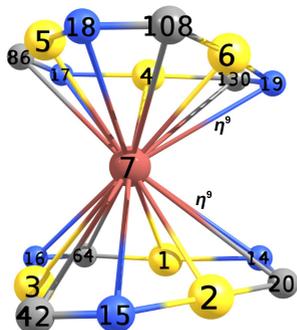
De acordo com a análise da densidade eletrônica do composto **s2**, conforme a Figura 87, observa-se que a natureza das interações  $CTC - Ag^+ - CTC$  se dão primariamente pela polarização da nuvem eletrônica dos átomos de ouro (conforme P1), em seguida conforme P2 pela polarização dos orbitais e efeito de retrodoação dos átomos de carbono para a prata, que conferem caráter covalente; e por último a contribuição dos átomos de nitrogênio podem ser observadas em P3, as quais podem ser consideradas mais lábeis por serem de menor ordem de magnitude e não apresentarem os efeitos de retrodoação e deslocalização eletrônica, conforme os resultados obtidos pelo método NBO. Propõe-se também que con-



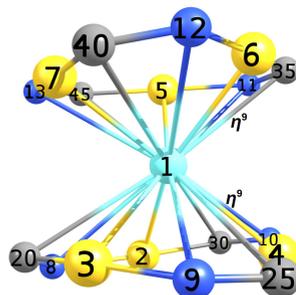
(a) s1



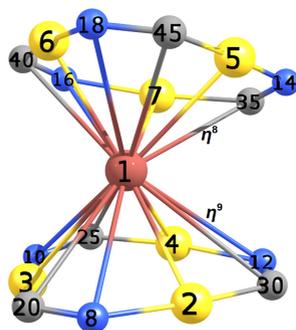
(b) s2



(c) s3



(d) s4



(e) s5

Figura 96 – Hapticidade "η" proposta para os compostos do tipo sanduíche s1, s2, s3, s4 e s5.

forme a Figura 87, as interações  $CTC - Ag^+ - CTC$  ocorrem majoritariamente por doação de elétrons do CTC para o íon  $Ag^+$ , ou seja, que a prata seja o ácido de Lewis e o CTC a base de Lewis.

Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade para o composto **s2**, referente a interação do Anel 1 com o íon  $Ag^+$  seja  $\eta^9$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Au3 > Au2 > Au1 > C64 > C42 > C20 > N15 > N14 > N16$ ; e referente a interação do Anel 2 com o íon  $Ag^+$  seja  $\eta^9$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Au6 > Au5 > Au4 > C108 > C130 > C86 > N19 > N17 > N18$ ; conforme a Figura 96b.

De acordo com a análise da densidade eletrônica do composto **s3**, conforme a Figura 88, observa-se que a natureza das interações  $CTC - Ag^+ - CTC$  se dão primariamente pela polarização da nuvem eletrônica dos átomos de ouro observadas em P2 e não da mesma forma que em P1 do composto **s2**, corroborando com os resultados obtidos pelo método EDA-NOCV onde  $\Delta E^{(int)}$  é maior para o composto **s2** do que para **s3**, pois se as interações de maior magnitude (conforme NBOs) são oriundas de interações Au-íon, uma vez que a densidade do ouro compartilhada com o íon prata foi observada em P1 no caso do composto **s2** e a densidade

do ouro compartilhada com o íon Tl foi observada em P2 no caso do composto **s3**. Em seguida, conforme P2, observa-se a contribuição dos átomos de carbono doando para a prata, pela polarização dos orbitais, e com efeito de retrodoação, conforme os NBOs, conferindo caráter covalente; e por último a contribuição dos átomos de nitrogênio podem ser observadas em P3, as quais podem ser consideradas mais lábeis por serem de menor ordem de magnitude e não apresentarem os efeitos de retrodoação e deslocalização eletrônica, conforme os resultados obtidos pelo método NBO. É importante ressaltar que mesmo observando que os átomos de nitrogênio apresentam maior densidade eletrônica em relação aos átomos de carbono, conforme P3, átomos de nitrogênio não são capazes de realizar retrodoação como átomos de carbono, e portanto apesar desta maior densidade eletrônica em P3, não compartilham elétrons por retrodoação e portanto não são observados em P2 (resultados dos NBOs seguem estas mesmas conclusões). Propõe-se também que conforme a Figura 88, as interações  $CTC - Tl^+ - CTC$  ocorrem majoritariamente por doação de elétrons do CTC para o íon  $Tl^+$ , ou seja, que a prata seja o ácido de Lewis e o CTC a base de Lewis.

Portanto, propõe-se que a ordem de hapticidade

para o composto **s3**, referente a interação do Anel 1 com o íon  $Tl^+$  seja  $\eta^9$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Au3 > Au1 > Au2 > C64 > C42 > C20 > N14 > N16 > N15$ ; e referente a interação do Anel 2 com o íon  $Tl^+$  seja  $\eta^9$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Au5 > Au6 > Au4 > C108 > C86 > C130 > N19 > N18 > N17$ ; conforme a Figura 96c.

De acordo com a análise da densidade eletrônica do composto **s4**, conforme a Figura 89, observa-se que a natureza das interações  $CTC - Ag^+ - CTC$  se dão primariamente pela polarização da nuvem eletrônica dos átomos de ouro (conforme P1) na direção do íon  $Ag^+$ , em seguida conforme P2 observa-se que a densidade eletrônica apresenta-se distribuída ao longo do anel de nove membros mais uniformemente, devido a natureza do ligante imidazolil (maior deslocalização de cargas em relação ao ligante carbeniato); contudo, assim como nos compostos **s2** e **s3** observa-se uma maior contribuição dos átomos de carbono em relação aos átomos de nitrogênio, conforme P2, e que segue os resultados obtidos pelo método NBO. Propõe-se também que conforme a Figura 89, as interações  $CTC - Ag^+ - CTC$  ocorrem majoritariamente por doação de elétrons do CTC para o íon  $Ag^+$ , ou seja, que neste caso a prata seja o ácido

de Lewis e o CTC a base de Lewis.

Propõe-se que a ordem de hapticidade para o composto **s4**, referente a interação do Anel 1 com o íon  $Ag^+$  seja  $\eta^9$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Au3 > Au4 > Au2 > C20 > C30 > C25 > N9 > N8 > N10$ ; e referente a interação do Anel 2 com o íon  $Ag^+$  seja  $\eta^9$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Au7 > Au5 > Au6 > C45 > C35 > C40 > N11 > N13 > N12$ ; conforme a Figura 96d.

De acordo com a análise da densidade eletrônica do composto **s5**, conforme a Figura 90, observa-se que devido a distorção conformacional (*ring folding*) leva a distintas ordens de magnitudes das interações. Observa-se que a natureza das interações  $CTC - Tl^+ - CTC$  se dão primariamente pela polarização da nuvem eletrônica dos átomos de ouro (conforme P2) na direção do íon  $Tl^+$ , em seguida conforme P3 observa-se que a densidade eletrônica apresenta-se distribuída ao longo do anel de nove membros mais uniformemente, devido a natureza do ligante imidazolil (maior deslocalização de cargas em relação ao ligante carbeniato); contudo, assim como nos compostos **s2**, **s3** e **s4** observa-se uma maior contribuição dos átomos de carbono em relação aos átomos de nitrogênio, neste caso para **s5** conforme P3, e que segue os resultados obtidos pelo método NBO.

Devido a esta distorção conformacional (*ring folding*) observa-se por um lado o aumento da contribuição de um dos átomos de ouro (Au6-Tl1) e por outro lado a inexistência da ligação Tl1-N14, conforme os resultados obtidos pelo método NBO, a qual leva a um grau de hapticidade  $\eta^8$  com relação a um dos monômeros e o íon  $Tl^+$ . Propõe-se também que conforme a Figura 90, as interações  $CTC - Tl^+ - CTC$  ocorram majoritariamente por doação de elétrons do CTC para o íon  $Tl^+$ , ou seja, que o íon  $Tl^+$  seja o ácido de Lewis e o CTC a base de Lewis.

Propõe-se que a ordem de hapticidade para o composto **s5**, referente a interação do Anel 1 com o íon  $Tl^+$  seja  $\eta^9$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au2 > Au3 > Au4 > C20 > C30 > C25 > N8 > N12 > N10; e referente a interação do Anel 2 com o íon  $Tl^+$  seja  $\eta^8$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude: Au6 > Au5 > Au7 > C40 > C45 > C35 > N18 > N16; conforme a Figura 96e.

De acordo com a análise da densidade eletrônica do composto **s6**, conforme a Figura 91, observa-se que a natureza das interações  $CTC - Cl^- - CTC$  se dão primariamente pela polarização da nuvem eletrônica do íon  $Cl^-$  na direção dos átomos de mercúrio desde P1 até P3, a qual pode também ser observada pelas

três interações de doação do íon  $Cl^-$  para os átomos de Hg, conforme os resultados obtidos pelo método NBO. Propõe-se também que conforme a Figura 91, as interações  $CTC - Cl^- - CTC$  ocorrem majoritariamente por doação de elétrons do íon  $Cl^-$  para o CTC, ou seja, que o CTC seja o ácido de Lewis e o íon  $Cl^-$  a base de Lewis. Propõe-se que a ordem de hapticidade para o composto **s6**, referente a interação do Anel 1 com o íon  $Cl^-$  seja  $\kappa^3Hg1, Hg2, Hg3$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Hg1 \cong Hg2 \cong Hg3$ ; e referente a interação do Anel 2 com o íon  $Cl^-$  seja  $\kappa^3Hg4, Hg5, Hg6$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Hg4 \cong Hg5 \cong Hg6$ ; conforme a Figura 97a.

De acordo com a análise da densidade eletrônica do composto **s7**, conforme a Figura 92, observa-se que a natureza das interações  $CTC - Br^- - CTC$  se dão primariamente pela polarização da nuvem eletrônica do íon  $Br^-$  na direção dos átomos de mercúrio desde P1 até P3, a qual pode também ser observada pelo MEP e pelas três interações de doação do íon  $Br^-$  para os átomos de Hg, conforme os resultados obtidos pelo método NBO. Propõe-se também que conforme a Figura 92, as interações  $CTC - Br^- - CTC$  ocorrem majoritariamente por doação de elétrons do íon  $Br^-$

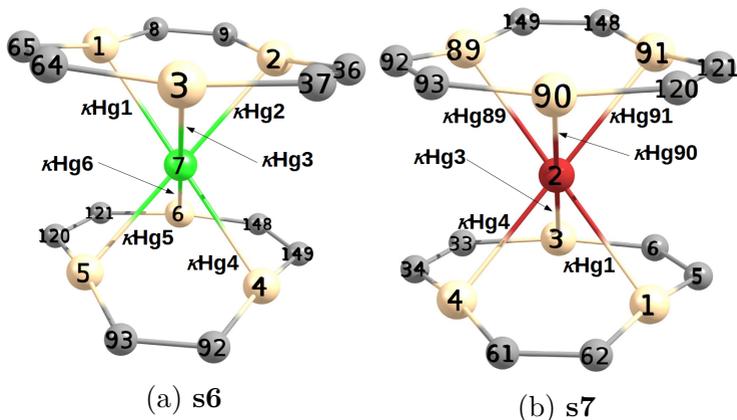


Figura 97 – Hapticidade "κ" proposta para os compostos do tipo sanduíche **s6** e **s7**.

para o CTC, ou seja, que o CTC seja o ácido de Lewis e o íon  $Br^-$  a base de Lewis.

Propõe-se que a ordem de hapticidade para o composto **s7**, referente a interação do Anel 1 com o íon  $Br^-$  seja  $\kappa^3Hg1, Hg3, Hg4$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Hg1 \cong Hg3 \cong Hg4$ ; e referente a interação do Anel 2 com o íon  $Br^-$  seja  $\kappa^3Hg89, Hg90, Hg91$ , com a seguinte ordem hierárquica de magnitude:  $Hg89 \cong Hg90 \cong Hg91$ ; conforme a Figura 97b.

Parte V

CONCLUSÕES



Conclui-se que as estruturas otimizadas apresentam geometrias de acordo com os valores experimentais e dentro de um intervalo de 95% de confiança, justificando os valores calculados e a qualidade da metodologia empregada. Em geral, CTCs são seletivos a coordenar estruturas pequenas conforme observa-se nas superfícies de van der Waals e distribuição de cargas obtidas pelo MEP. Preferencialmente coordenam íons (cátions ou ânions) devido ao maior grau de hapticidade, formado por interações dos íons com os metais, em seguida com átomos de carbono e por último com átomos de nitrogênio (interações mais eletrostáticas e lábeis) em termos de magnitude energética e caráter covalente; que conforme os resultados obtidos pelo método NBO são do tipo  $\sigma$  – *bonded*. O fato de sanduíches contendo íons apresentarem maior grau de hapticidade e formarem ligações mais fortes explica o fato de possuírem importantes propriedades de solvatocromismo e termocromismo, que se dão principalmente por hibridizações envolvendo orbitais do tipo *s* e orbitais com componentes *z*, os quais levam a variações significativas nas distâncias entre os CTCs. Para o caso da coordenação de pequenas moléculas aromáticas (SAMs), a exemplo do  $C_6F_6$ , apesar de o grau de hapticidade ser significativo não há interações metálicas (quando

comparado com interações CTC-íon-CTC), que neste caso levam a interações mais fracas, observadas pela  $\Delta E^{int}$  conforme o método EDA-NOCV, que se devem a interações de orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  com orbitais do sistema aromático ( $\pi^* - bonded$ ), que neste caso explicam o porque do  $C_6F_6$  preferencialmente possui os efeitos de vapocromismo e solvatocromismo, são altamente sensíveis a temperatura e concentração do vapor, possuindo luminescência que pode ser facilmente ativada e desativada devido a barreira energética ser muito pequena, de apenas  $10,75 \text{ kcal mol}^{-1}$  (quando compara-se a  $\Delta E^{int}$  dos compostos **d1-RX** e **s1-RX**), conforme a Tabela 1. Esta diferença de  $10,75 \text{ kcal mol}^{-1}$  esta relacionada com a fosforescência (azul, e mais energética) do composto **d1-RX**, devido as interações aurofílicas, que quando expostas ao vapor de hexafluorbenzeno (**s1-RX**) levam a transições eletrônicas em comprimentos de onda mais elevados (menos energéticos), ambas do tipo MMLCT. No mesmo sentido o vapocromismo não deva ocorrer para os compostos **s2** e **s3** pois esta barreira energética é maior.

A interação de orbitais doadores ocupados/semi-ocupados com orbitais naturais semi-ocupados está diretamente associada ao termo de Pauli (EDA-NOCV) e a relativa magnitude energética desta interação de se-

gunda ordem. Para todos os compostos o termo de Pauli é o de maior contribuição para se descrever a energia de interação total. Propõe-se que o caráter covalente e eletrostático das interações de dimerização e formação dos sanduíches, em termos de percentual, se interconvertam conforme varia-se estas distâncias, neste caso tratadas como ligações fracas. O contrário é normalmente observado em ligações fortes, múltiplas, e de alto caráter covalente. A assim como afetam os termos de Pauli e de dispersão eletrônica, onde o aumento da repulsão leva a uma dispersão de carga eletrônica minimizando a energia de interação total, quando compara-se os compostos **d1/d1-RX** e **s1/s1-RX** (otimizada/experimental). Com isto torna-se necessário especificar o estado físico e as condições experimentais que estes compostos se encontram para se obter resultados plausíveis sobre as distâncias de ligação e conseqüentemente determinar a natureza das ligações e da hapticidade.

Efeitos como os de dispersão de cargas e deslocalização eletrônica normalmente envolvem três ou mais átomos e são o grande desafio para se definir formalmente uma ligação entre dois átomos em termos de energia e conseqüentemente definir a hapticidade. Neste sentido, valores experimentais referentes a magnitude de ligações químicas entre dois átomos, compreendidos

entre um intervalo de energia (como mencionado sobre a ligação de hidrogênio) são fundamentais para se comparar com valores calculados e propor que haja uma interação estável o suficiente para contribuir com o grau de hapticidade.

No sentido de avaliar resultados obtidos através de cálculos computacionais, a magnitude energética e o grau de covalência são os primeiros critérios a serem avaliados para determinar o grau de hapticidade e portanto, descritores de ligações químicas como a magnitude energética e o grau de covalência necessitam ser incluídos na descrição formal do grau de hapticidade conforme as recomendações da IUPAC.

# Referências

- 1 MILLER, S. A.; TEBBOTH, J. A.; TREMAINE, J. F. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Royal Society of Chemistry (RSC), p. 632, 1952.
- 2 KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. *Nature*, Springer Nature, v. 168, n. 4285, p. 1039–1040, dec 1951.
- 3 FISCHER, E. O.; PFAB, W. *Zeitschrift fur Naturforschung B*, Walter de Gruyter GmbH, v. 7, n. 7, jan 1952.
- 4 FISCHER, E. O.; KRIEBITZSCH, N. *Zeitschrift fur Naturforschung B*, Walter de Gruyter GmbH, v. 15, n. 7, jan 1960.
- 5 RAYON, V. M.; FRENKING, G. *Organometallics*, American Chemical Society (ACS), v. 22, n. 16, p. 3304–3308, aug 2003.
- 6 TIRIPICCHIO, A.; CAMELLINI, M. T.; MINGHETTI, G. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 171, n. 3, p. 399–406, 1979.
- 7 RAWASHDEH-OMARY, M. A.; OMARY, M. A.; FACKLER, J. P.; GALASSI, R.; PIETRONI, B. R.; BURINI, A. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 39, p. 9689–9691, 2001.

- 8 MOHAMED, A. A.; BURINI, A.; FACKLER, J. P. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 14, p. 5012–5013, 2005.
- 9 DIAS, H. V. R.; GAMAGE, C. S. P.; KELTNER, J.; DIYABALANAGE, H. V. K.; OMARI, I.; EYOBO, Y.; DIAS, N. R.; ROEHR, N.; MCKINNEY, L.; POTH, T. *Inorganic Chemistry*, v. 46, n. 8, p. 2979–2987, 2007.
- 10 BURINI, A.; BRAVI, R.; FACKLER, J. P.; GALASSI, R.; GRANT, T. A.; OMARY, M. A.; PIETRONI, B. R.; STAPLES, R. J. *Inorganic Chemistry*, American Chemical Society (ACS), v. 39, n. 15, p. 3158–3165, jul 2000.
- 11 LEE, H.; KNOBLER, C. B.; HAWTHORNE, M. F. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 123, n. 35, p. 8543–8549, 2001.
- 12 FENG, H.; WANG, H.; XIE, Y.; KING, R. B.; SCHAEFER, H. F. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 695, n. 22, p. 2461–2468, 2010.
- 13 EICKERLING, G.; MASTALERZ, R.; HERZ, V.; SCHERER, W.; HIMMEL, H.-J.; REIHER, M. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 3, n. 6, p. 2182–2197, 2007.
- 14 GLENDENING, E. D.; LANDIS, C. R.; WEINHOLD, F. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley-Blackwell, v. 2, n. 1, p. 1–42, jun 2011.

- 15 OMARY, M. A.; MOHAMED, A. A.; RAWASHDEH-OMARY, M. A.; FACKLER, J. P. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier BV, v. 249, n. 13-14, p. 1372–1381, 2005.
- 16 BURINI, A.; MOHAMED, A. A.; FACKLER, J. P. *Comments on Inorganic Chemistry*, v. 24, n. 5-6, p. 253–280, sep 2003.
- 17 ABDOU, H. E.; MOHAMED, A. A.; FACKLER, J. P.; BURINI, A.; GALASSI, R.; LUZURIAGA, J. M. L. de; OLMOS, M. E. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253, n. 11-12, p. 1661–1669, jun 2009.
- 18 WILKINSON, E. O. F. e G. *The Nobel Prize in Chemistry 1973*. 1973. Acesso em 11/01/2017. Disponível em: <<http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/1973/>>.
- 19 RAWASHDEH-OMARY, M. A. *Comments on Inorganic Chemistry*, v. 33, n. 3-4, p. 88–101, 2012.
- 20 CUNDARI, S. M. T. e T. R.; OMARY, M. A. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 5, p. 1669–1675, 2008.
- 21 PEARSON, R. G. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.
- 22 MINGHETTI, G.; BONATI, F. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 11, n. 5, p. 429–429, 1972.

- 23 VICKERY, J. C.; OLMSTEAD, M. M.; FUNG, E. Y.; BALCH, A. L. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 36, n. 11, p. 1179–1181, 1997.
- 24 ELSCHENBROICH, C. *Organometallics*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2006. ISBN 3527293906.
- 25 CHIRIK, P. J. (Ed.). *Organometallics*. April 2017. 1453-1672 p. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/toc/orgnd7/current>>.
- 26 •. *Most Cited Journal of Organometallic Chemistry Articles*: The most cited articles published since 2012, extracted from scopus. 2017. Disponível em: <<https://www.journals.elsevier.com/journal-of-organometallic-chemistry/most-cited-articles>>.
- 27 ATKINS, D. S. e P. *Química Inorgânica (Em Portuguese do Brasil)*. 4. ed. [S.l.]: Bookman, 2008. ISBN 8577801993.
- 28 COTTON, F. A. *Journal of the American Chemical Society*, v. 90, n. 22, p. 6230–6232, 1968.
- 29 ORCHIN, M. *Journal of Chemical Education*, v. 66, n. 7, p. 586, 1989.
- 30 CRABTREE, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 6. ed. [S.l.]: Wiley, 2014. ISBN 978-1118138076.
- 31 KIM, K.; SEO, J. S.; WHANG, D.; LEE, H.; JUN, S. I.; OH, J.; JEON, Y. J. *Nature*, v. 404, n. 6781, p. 982–986, 2000.

- 32 SINGH, A. D.; KRASE, N. W. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 27, n. 8, p. 909–914, 1935.
- 33 LEWIS JUDITH STEIN, Y. G. R. E. C. L. N.; HUTCHINS, G. *Platinum Metals Rev.*, 1997.
- 34 KORDT, P.; HOLST, J. J. M. van der; HELWI, M. A.; KOWALSKY, W.; MAY, F.; BADINSKI, A.; LENNARTZ, C.; ANDRIENKO, D. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 13, p. 1955–1971, 2015.
- 35 KAMTEKAR, K. T.; MONKMAN, A. P.; BRYCE, M. R. *Advanced Materials*, v. 22, n. 5, p. 572–582, 2010.
- 36 DANDRADE, B. W.; FORREST, S. R. *Advanced Materials*, v. 16, n. 18, p. 1585–1595, 2004.
- 37 CHANG, Y.-L.; LU, Z.-H. *Journal of Display Technology*, v. 9, n. 6, p. 459–468, jun 2013.
- 38 COLEÇÃO de artigos da edição especial de celebração dos 50 anos da primeira síntese do ferroceno. *J. Organomet. Chem.*, v. 637–639, n. •, p. 1–875, Dezembro 2001.
- 39 WILKINSON, G.; ROSENBLUM, M.; WHITING, M. C.; WOODWARD, R. B. *Journal of the American Chemical Society*, v. 74, n. 8, p. 2125–2126, 1952.
- 40 VAUGHAN, L. G. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 92, n. 3, p. 730–731, 1970.

- 41 DIAS, H. R.; GAMAGE, C. S. P. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 13, p. 2192–2194, 2007.
- 42 LEHN, J. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 99, n. 8, p. 4763–4768, apr 2002.
- 43 CARAMORI, G. F.; PICCOLI, R. M.; SEGALA, M.; MUNOZ-CASTRO, A.; GUAJARDO-MATURANA, R.; ANDRADA, D. M.; FRENKING, G. *Dalton Trans.*, v. 44, n. 1, p. 377–385, 2015.
- 44 PYYKKO, P. *Chemical Reviews*, v. 97, n. 3, p. 597–636, 1997.
- 45 PYYKKO, P.; MENDIZABAL, F. *Chemistry - A European Journal*, v. 3, n. 9, p. 1458–1465, 1997.
- 46 AULLON, G.; LAGUNA, A.; OLIVA, J. M. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 41, n. 46, p. 14146, 2012.
- 47 KOVACS, A.; FRENKING, G. *Organometallics*, American Chemical Society (ACS), v. 18, n. 5, p. 887–894, 1999.
- 48 BARBERA, J.; ELDUQUE, A.; GIMENEZ, R.; ORO, L. A.; SERRANO, J. L. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 35, n. 2324, p. 2832–2835, 1996.
- 49 NI, W.-X.; LI, M.; ZHENG, J.; ZHAN, S.-Z.; QIU, Y.-M.; NG, S. W.; LI, D. *Angewandte Chemie*, v. 125, n. 50, p. 13714–13718, 2013.

- 50 OBST, U.; BANNER, D. W.; WEBER, L.; DIEDERICH, F. *Chemistry and Biology*, v. 4, n. 4, p. 287–295, apr 1997.
- 51 VICENTE, J.; CHICOTE, M. T.; LAGUNAS, M. C. *Inorganic Chemistry*, v. 32, n. 17, p. 3748–3754, 1993.
- 52 DIAS, H. V. R.; DIYABALANAGE, H. V. K.; ELDABAJA, M. G.; ELBJEIRAMI, O.; RAWASHDEH-OMARY, M. A.; OMARY, M. A. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 20, p. 7489–7501, 2005.
- 53 LEE, H.; KNOBLER, C. B.; HAWTHORNE, M. F. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 40, n. 16, p. 3058–3060, 2001.
- 54 PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. [S.l.]: Cornell University Press, 1949. ISBN 0801403332.
- 55 LARSON, J. W.; MCMAHON, T. B. *Inorganic Chemistry*, v. 23, n. 14, p. 2029–2033, 1984.
- 56 EMSLEY, J. *Chemical Society Reviews*, v. 9, n. 1, p. 91, 1980.
- 57 MASUI, H. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 219–221, p. 957–992, 2001.
- 58 FEIXAS, F.; MATITO, E.; POATER, J.; SOLA, M. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 3, n. 2, p. 105–122, 2012.

- 59 SCHMIDBAUR, H.; SCHIER, A. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 9, p. 1931, 2008.
- 60 PYYKKO, P. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 63, n. 1, p. 45–64, 2012.
- 61 PYYKKO, P. Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 88, n. 3, p. 563–594, 1988.
- 62 LEIGH, J. *Principles of Chemical Nomenclature: A Guide to IUPAC Recommendations 2011 Edition (International Union of Pure and Applied Chemistry)*. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2011. ISBN 978-1-84973-007-5.
- 63 CONNELLY R. M. HARTSHORN, T. D. A. T. H. N. G. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 2005*. 1. ed. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 9780854044382.
- 64 SCHUSTER-WOLDAN, H. G.; BASOLO, F. *Journal of the American Chemical Society*, v. 88, n. 8, p. 1657–1663, 1966.
- 65 KING, R. B. *Inorganic Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 90–94, jan 1968.
- 66 CONNOR, J. M. O.; CASEY, C. P. *Chemical Reviews*, v. 87, n. 2, p. 307–318, 1987.
- 67 FALCETO, A.; CARMONA, E.; ALVAREZ, S. *Organometallics*, v. 33, n. 22, p. 6660–6668, 2014.

- 68 VEIROS, L. F. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 587, n. 2, p. 221–232, 1999.
- 69 VEIROS, L. F. *Organometallics*, v. 19, n. 26, p. 5549–5558, 2000.
- 70 CALHORDA, M. J.; ROMÃO, C. C.; VEIROS, L. F. *Chemistry – A European Journal*, v. 8, n. 4, p. 868–875, 2002.
- 71 LORD, R. L.; SCHAUER, C. K.; SCHULTZ, F. A.; BAIK, M.-H. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 45, p. 18234–18242, 2011.
- 72 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2015. ISBN 978-3527303724.
- 73 KING, R. B.; CRABTREE, R. H.; LUKEHART, C. M.; ATWOOD, D. A.; SCOTT, R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 2006.
- 74 GRIMME, S. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Blackwell, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004.
- 75 CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 10, n. 44, p. 6615, 2008.
- 76 GRIMME, S. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Blackwell, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.
- 77 GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley-Blackwell, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, mar 2011.

- 78 KOIDE, A. A new expansion for dispersion forces and its application. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 9, n. 18, p. 3173, 1976.
- 79 GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- 80 CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. [S.l.]: Wiley, 2007. ISBN 978-0470091814.
- 81 JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. [S.l.]: Wiley, 2013. ISBN 978-0470011867.
- 82 REIHER, M.; WOLF, A. *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2009. ISBN 3527312927.
- 83 AHUJA, R.; BLOMQUIST, A.; LARSSON, P.; PYYKKO, P.; ZALESKI-EJGIERD, P. Relativity and the lead-acid battery. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 106, p. 018301, Jan 2011.
- 84 GAGLIARDI, L.; ROOS, B. O. *Nature*, Springer Nature, v. 433, n. 7028, p. 848–851, 2005.
- 85 MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. *Inorganic Chemistry (2nd Edition)*. [S.l.]: Prentice Hall College Div, 1998. ISBN 0138418918.
- 86 NORRBY, L. J. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 68, n. 2, p. 110, 1991.

- 87 COTTON, F. A.; WILKINSON, S. G. *Basic Inorganic Chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc, 1976. ISBN 0471175579.
- 88 DIRAC, P. A. M. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press (CUP), v. 26, n. 03, p. 376, 1930.
- 89 PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.-Y.; LANDIS, C. R.; NEESE, F. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 6, p. 908–919, 2008.
- 90 PANTAZIS, D. A. Sarc all-electron scalar relativistic basis sets. Disponível em: <<http://www.dpantazis.org/sarc.html>>. Acesso em: 02 dez 2016.
- 91 WIBERG, K. *Tetrahedron*, v. 24, n. 3, p. 1083–1096, 1968.
- 92 REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. *The Journal of Chemical Physics*, v. 83, n. 2, p. 735–746, 1985.
- 93 LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 7. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2013. ISBN 9780321803450.
- 94 GILLESPIE, R. J.; NYHOLM, R. S. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 11, n. 4, p. 339, 1957.
- 95 HEITLER, W.; LONDON, F. *Zeitschrift für Physik*, v. 44, n. 6-7, p. 455–472, 1927.

- 96 HOPFFGARTEN, M. von; FRENKING, G. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 43–62, 2011.
- 97 BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*. [S.l.]: Clarendon Press, 1994. ISBN 0198558651.
- 98 MOROKUMA, K. *The Journal of Chemical Physics*, v. 55, n. 3, p. 1236, 1971.
- 99 KITAURA, K.; MOROKUMA, K. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 10, n. 2, p. 325–340, 1976.
- 100 ZIEGLER, T.; RAUK, A. *Theoretica Chimica Acta*, v. 46, n. 1, p. 1–10, 1977.
- 101 ZIEGLER, T.; RAUK, A. *Inorganic Chemistry*, v. 18, n. 7, p. 1755–1759, jul 1979.
- 102 LI, P. S. e H. *The Journal of Chemical Physics*, v. 131, n. 1, p. 014102, 2009.
- 103 BICKELHAUPT, F. M.; BAERENDS, E. J. Wiley-Blackwell, p. 1–86.
- 104 MITORAJ, M. P.; MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 5, n. 4, p. 962–975, 2009.
- 105 FERENCZY, G. N.-S. e G. G. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 4, p. 829–847, 1995.
- 106 LU, T.; CHEN, F. *Journal of Computational Chemistry*, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2011.

- 107 KUMAR, P. S. V.; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V. *Journal of Chemical Sciences*, v. 128, n. 10, p. 1527–1536, 2016.
- 108 CARBO-DORCA XAVIER GIRONES, P. G. M. R. *Fundamentals of Molecular Similarity (Mathematical and Computational Chemistry)*. [S.l.]: Springer, 2010. ISBN 1441933441.
- 109 BECKE, A. D. *Phys. Rev. A*, v. 38, p. 3098–3100, 1988.
- 110 PERDEW, J. P. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 8822–8824, 1986.
- 111 NEESE, F. The orca program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
- 112 WULLEN, C. van. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 2, p. 392–399, 1998.
- 113 VALEEV, E. F. *A library for the evaluation of molecular integrals of many-body operators over Gaussian functions*. 2014. Disponível em: <<http://libint.valeyev.net/>>.
- 114 ANDRAE, D.; HUERMANN, U.; DOLG, M.; STOLL, H.; PREU, H. *Theoretica Chimica Acta*, v. 77, n. 2, p. 123–141, 1990.
- 115 METZ, B.; STOLL, H.; DOLG, M. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 7, p. 2563–2569, 2000.

- 116 PEVERATI, R.; BALDRIDGE, K. K. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 12, p. 2030–2048, 2008.
- 117 GLENDENING J. K. BADENHOOP, A. E. R. J. E. C. J. A. B. C. M. M. E. D.; WEINHOLD, F. *NBO 5.9*. 2011. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI. Disponível em: <<http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>>.
- 118 SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A. *Journal of Computational Chemistry*, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.
- 119 LUTHI, S. P. e H. P. Molekel: An interactive molecular graphics tool. *CHIMIA*, v. 54, p. 766–770, 2000.
- 120 FLUKIGER H.P. LUTHI, S. P. J. W. P. *MOLEKEL 4.3*. [S.l.].
- 121 LENTHE, E. V.; BAERENDS, E. J. *Journal of Computational Chemistry*, v. 24, n. 9, p. 1142–1156, 2003.
- 122 LENTHE, E. van; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, n. 6, p. 4597–4610, 1993.
- 123 VELDE, G. te; BICKELHAUPT, F. M.; BAERENDS, E. J.; GUERRA, C. F.; GISBERGEN, S.

J. A. van; SNIJDERS, J. G.; ZIEGLER, T. *Journal of Computational Chemistry*, v. 22, n. 9, p. 931–967, 2001.

124 GUERRA, C. F.; SNIJDERS, J. G.; VELDE, G. te; BAERENDS, E. J. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, v. 99, n. 6, p. 391–403, 1998.

125 ANDRIENKO, G. A. 2016. Versão 1.8. Disponível em: <<http://http://www.chemcraftprog.com/index.html>>.

126 MCDOUGALD, R. N.; CHILUKURI, B.; JIA, H.; PEREZ, M. R.; RABAA, H.; WANG, X.; NESTEROV, V. N.; CUNDARI, T. R.; GNADE, B. E.; OMARY, M. A. *Inorganic Chemistry*, v. 53, n. 14, p. 7485–7499, 2014.

127 10<sup>th</sup> CONGRESS OF THE WORLD ASSOCIATION OF THEORETICAL AND COMPUTATIONAL CHEMISTS - WATOC. *Dimerization of Cyclic Trinuclear Complexes: A Structural Insight*.



# Apêndices



# APÊNDICE A – Orbitais Moleculares - MOs

Tabela 2 – Energia dos Orbitais Moleculares em eV, calculados via DFT.

| Composto  | HOMO   | LUMO   | LUMO+1 | LUMO+2 | GAP   | GAP <sub>+1</sub> | GAP <sub>+2</sub> |
|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|-------------------|-------------------|
| <b>d1</b> | -4,879 | -1,459 | -1,382 | -1,366 | 3,420 | 3,497             | 3,513             |
| <b>d2</b> | -4,803 | -2,163 | -2,095 | -1,845 | 2,640 | 2,708             | 2,958             |
| <b>d3</b> | -4,708 | -1,970 | -1,856 | -1,793 | 2,738 | 2,852             | 2,915             |
| <b>s1</b> | -4,972 | -1,573 | -1,510 | -1,510 | 3,399 | 3,462             | 3,462             |
| <b>s2</b> | -7,238 | -4,991 | -4,308 | -4,261 | 2,247 | 2,930             | 2,977             |
| <b>s3</b> | -7,304 | -4,553 | -4,498 | -4,136 | 2,751 | 2,806             | 3,168             |
| <b>s4</b> | -7,187 | -4,784 | -3,741 | -3,660 | 2,403 | 3,446             | 3,527             |
| <b>s5</b> | -7,412 | -4,248 | -4,079 | -3,989 | 3,164 | 3,333             | 3,423             |
| <b>s6</b> | -5,034 | -0,991 | -0,680 | -0,276 | 4,043 | 4,354             | 4,758             |
| <b>s7</b> | -5,029 | -0,999 | -0,645 | -0,343 | 4,030 | 4,384             | 4,686             |

# APÊNDICE B – Orbitais Naturais de Ligação - NBO

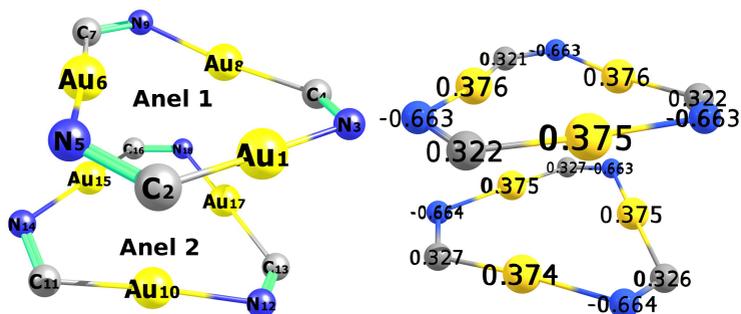


Tabela 3 – NBOs do composto d1,  $[Au_3(\mu - (C(EO) = N(p - toluit))_3)_2, \Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1}), E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital (*ocup.*)**ÁTOMO**<sub>libr.</sub><sup>%</sup>. A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>                             | <b>Aceitador (j)</b>  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|---|------------------|---------------------|-------------|
| <b>Au1 (Anel 1) → Anel 2</b>                  |   |                  |                     |             |
| (1, 96) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 01) <b>Au10</b> <sub>p<sup>14</sup>df<sup>2</sup></sub>   | 3,76             | 2,75                | 0,092       |
| (1, 96) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 01) <b>Au15</b> <sub>p<sup>14</sup>df<sup>2</sup></sub>   | 2,04             | 2,79                | 0,068       |
| Deslocalização                                |   |                  |                     |             |
| (1, 96) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 29) $\sigma^*$ <b>Au10</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>70%</sup> – <b>C11</b> <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>30%</sup> | 1,88             | 0,40                | 0,026       |
| Retrodoação                                   |   |                  |                     |             |
| (1, 96) <b>Au10</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 01) <b>Au1</b> <sub>p<sup>29</sup>df<sup>2</sup></sub>  | 4,74             | 4,31                | 0,129       |
| Continuação na próxima página.                |   |                  |                     |             |

Tabela 3 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)  | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|---|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 96)Au15 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 00)Au1 <sub>s<sup>9</sup>p<sup>3</sup>d</sub>   | 1,78             | 3,97                | 0,076       |
| (1, 68)N12 <sub>sp<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Au1 <sub>p<sup>29</sup>df<sup>2</sup></sub>  | 2,25             | 4,38                | 0,097       |
| <b>Au6 (Anel 1) → Anel 2</b>  |   |                  |                     |             |
| (1, 96)Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Au17 <sub>p<sup>14</sup>df<sup>2</sup></sub>   | 2,17             | 2,90                | 0,071       |
| (1, 96)Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Au15 <sub>p<sup>14</sup>df<sup>2</sup></sub>   | 4,21             | 2,79                | 0,097       |
| Deslocalização  |   |                  |                     |             |
| (1, 96) $\sigma$ Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>30%</sup> – C7 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>70%</sup> | (0, 29) $\sigma^*$ Au15 <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>70%</sup> – C16 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>30%</sup> | 1,86             | 0,60                | 0,032       |
| (1, 96)Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 29) $\sigma^*$ Au15 <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>70%</sup> – C16 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>30%</sup> | 2,03             | 0,40                | 0,027       |
| Retrodoação   |   |                  |                     |             |
| (1, 96)Au17 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 00)Au6 <sub>s<sup>8</sup>p<sup>2</sup>d</sub>   | 1,89             | 3,97                | 0,078       |
| (1, 96)Au15 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 01)Au6 <sub>p<sup>29</sup>df<sup>2</sup></sub>  | 5,00             | 4,43                | 0,134       |
| <b>Au8 (Anel 1) → Anel 2</b>  |   |                  |                     |             |
| Continuação na próxima página.  |   |                  |                     |             |

Tabela 3 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)  | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|---|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 96)Au8 <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Au17 <sub>p<sup>14</sup>df<sup>2</sup></sub>   | 5,12             | 2,90                | 0,110       |
| (1, 96)Au8 <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Au10 <sub>p<sup>14</sup>df<sup>2</sup></sub>   | 2,37             | 2,75                | 0,073       |
| Retrodoação   |   |                  |                     |             |
| (1, 96)Au17 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 01)Au8 <sub>p<sup>29</sup>df<sup>2</sup></sub>  | 5,48             | 4,58                | 0,143       |
| (1, 96)Au10 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 00)Au8 <sub>s<sup>8</sup>p<sup>2</sup>d</sub>   | 1,75             | 4,06                | 0,076       |
| (1, 68)N18 <sub>sp<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Au8 <sub>p<sup>29</sup>df<sup>2</sup></sub>  | 2,40             | 4,65                | 0,103       |
| Deslocalização  |   |                  |                     |             |
| (1, 96) $\sigma$ Au8 <sup>30%</sup> <sub>s<sup>4</sup>d</sub> – C4 <sup>70%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> | (0, 29) $\sigma$ C13 <sup>30%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> – Au17 <sup>70%</sup> <sub>s<sup>4</sup>d</sub> | 1,95             | 0,60                | 0,033       |
| (1, 96)Au8 <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 29) $\sigma$ C13 <sup>30%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> – Au17 <sup>70%</sup> <sub>s<sup>4</sup>d</sub> | 2,29             | 0,40                | 0,029       |

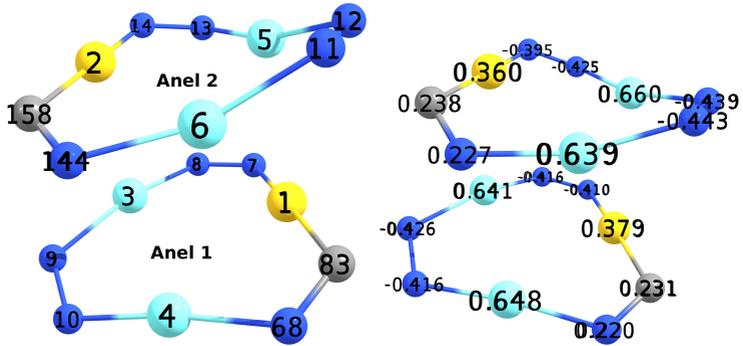


Tabela 4 – NBOs do composto d2,  $[Ag_2(\mu - 3, 5 - (fenil)_2 - pz)_2Au(\mu - C(ETO) = N(p - tolit))]_2$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital (*ocup.*)**ÁTOMO**<sub>litr.</sub><sup>%</sup>. A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>                            | <b>Aceitador (j)</b>                                       | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|--|------------------|---------------------|-------------|
| <b>Au1 (Anel 1) → Anel 2</b>                 |  |                  |                     |             |
| Doação                                       |  |                  |                     |             |
| (1, 93) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 00) <b>Au2</b> <sub>s<sup>3</sup>p</sub>               | 11,36            | 6,89                | 0,254       |
| (1, 93) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 01) <b>Ag5</b> <sub>p<sup>17</sup>d</sub>              | 10,48            | 3,89                | 0,183       |
| (1, 93) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 42) <b>Ag6</b> <sub>s<sup>16</sup>d</sub>              | 18,82            | 0,40                | 0,085       |
| (1, 93) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 01) <b>N144</b> <sub>sp<sup>7</sup></sub>              | 1,56             | 1,52                | 0,044       |
| (1, 93) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 01) <b>N11</b> <sub>s<sup>3</sup>p<sup>29</sup>d</sub> | 1,49             | 1,48                | 0,043       |

Continuação na próxima página.

Tabela 4 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|--|------------------|---------------------|-------------|
| Deslocalização   |  |                  |                     |             |
| $(1, 94)\sigma\text{Au1}_{s^4d}^{30\%} - \text{C83}_{sp^2}^{70\%}$ | $(0, 00)\text{Au2}_{sp^{18}}$  | 1,78             | 4,67                | 0,083       |
| $(1, 94)\sigma\text{Au1}_{s^4d}^{30\%} - \text{C83}_{sp^2}^{70\%}$ | $(0, 42)\text{Ag5}_{s^{11}d}$  | 1,31             | 0,48                | 0,025       |
| $(1, 94)\sigma\text{Au1}_{s^4d}^{30\%} - \text{C83}_{sp^2}^{70\%}$ | $(0, 42)\text{Ag6}_{s^{16}d}$  | 10,17            | 0,61                | 0,077       |
| Retrodoação  |  |                  |                     |             |
| $(1, 93)\text{Au2}_{sd^4}$   | $(0, 01)\text{Au1}_p$  | 6,30             | 6,93                | 0,189       |
| $(1, 82)\text{N11}_{sp^2}$   | $(0, 01)\text{Au1}_p$  | 1,67             | 7,05                | 0,101       |
| $(1, 97)\text{Ag6}_{sd^{16}}$                                      | $(0, 01)\text{Au1}_p$  | 6,50             | 6,92                | 0,191       |
| $(1, 96)\text{Ag5}_{sd^{16}}$                                      | $(0, 30)\sigma^*\text{Au1}_{s^4d}^{70\%} - \text{C83}_{sp^2}^{30\%}$ | 1,22             | 0,43                | 0,022       |
| $(1, 76)\text{N144}_{sp^4}$  | $(0, 01)\text{Au1}_p$  | 1,49             | 6,98                | 0,097       |
| <b>Ag3 (Anel 1) <math>\rightarrow</math> Anel 2</b>                |  |                  |                     |             |
| Doação   |  |                  |                     |             |
| Continuação na próxima página.                                     |  |                  |                     |             |

Tabela 4 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)  | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|---|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 97)Ag3 <sub>sd</sub> <sup>13</sup>  | (0, 01)Au2 <sub>sp</sub> <sup>31</sup>  | 7,60             | 4,68                | 0,169       |
| Retrodoação   |   |                  |                     |             |
| (1, 94) $\sigma$ Au2 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>31%</sup> – C158 <sub>sp</sub> <sup>69%</sup> | (0, 43)Ag3 <sub>s</sub> <sup>11d</sup>  | 7,04             | 0,49                | 0,058       |
| (1, 93)Au2 <sub>sd</sub> <sup>4</sup>   | (0, 43)Ag3 <sub>s</sub> <sup>11d</sup>  | 13,10            | 0,29                | 0,061       |
| (1, 97)Ag6 <sub>sd</sub> <sup>16</sup>  | (0, 00)Ag3 <sub>s</sub> <sup>4d</sup>   | 1,66             | 4,41                | 0,077       |
| (1, 71)N14 <sub>sp</sub> <sup>2</sup>   | (0, 00)Ag3 <sub>s</sub> <sup>19,p</sup> <sup>16d</sup>  | 2,28             | 5,98                | 0,113       |
| Deslocalização  |   |                  |                     |             |
| (1, 97)Ag3 <sub>sd</sub> <sup>13</sup>  | (0, 30) $\sigma^*$ Au2 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>69%</sup> – C158 <sub>sp</sub> <sup>31%</sup> | 1,86             | 0,41                | 0,026       |
| Ag4 (Anel 1) → Anel 2   |   |                  |                     |             |
| Doação  |   |                  |                     |             |
| (1, 96)Ag4 <sub>sd</sub> <sup>12</sup>  | (0, 01)Au2 <sub>sp</sub> <sup>31</sup>  | 1,43             | 4,68                | 0,074       |
| (2, 00)Ag4 <sub>s</sub>   | (0, 42)Ag6 <sub>s</sub> <sup>16d</sup>  | 2,51             | 3,68                | 0,096       |
| Continuação na próxima página.  |   |                  |                     |             |

Tabela 4 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)                     | Aceitador (j)                  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| Retrodoação                    |                                |                  |                     |             |
| (1, 97) $\text{Ag6}_{sd^{16}}$ | (0, 01) $\text{Ag4}_{p^{29}d}$ | 5,52             | 5,30                | 0,154       |
| (1, 93) $\text{Au2}_{sd^4}$    | (0, 01) $\text{Ag4}_{p^{29}d}$ | 5,20             | 5,30                | 0,151       |
| (1, 82) $\text{Ni1}_{sp^2}$    | (0, 01) $\text{Ag4}_{p^{29}d}$ | 1,79             | 5,43                | 0,092       |
| Deslocalização                 |                                |                  |                     |             |
| -                              | -                              | -                | -                   | -           |

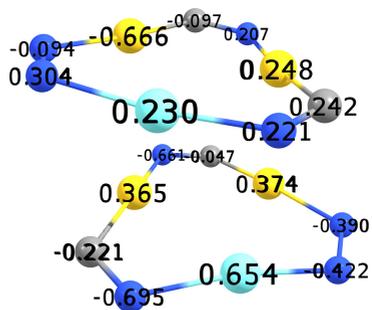
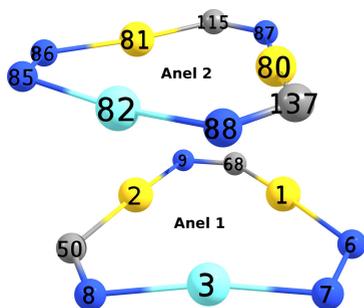


Tabela 5 – NBOs do composto d3,  $[Ag(\mu - 3, 5 - (fenil)_2 - pz)Au_2(\mu - C(EO) = N(p - toluid))_2, \Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital (*ocup.*) $\overset{\%}{\text{ÁTOMO}}_{\text{híbr.}}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>                            | <b>Aceitador (j)</b>  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|---|------------------|---------------------|-------------|
| <b>Au1 (Anel 1) → Anel 2</b>                 |   |                  |                     |             |
| Doação                                       |   |                  |                     |             |
| (1, 96) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 01) <b>Au80</b> <sub>p</sub>                            | 22,42            | 5,18                | 0,307       |
| (1, 96) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 01) <b>C137</b> <sub>p</sub>                            | 2,79             | 2,31                | 0,072       |
| (1, 96) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 01) <b>Au81</b> <sub>sp<sup>2s</sup>f<sup>4</sup></sub> | 2,40             | 2,17                | 0,065       |
| (1, 96) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> | (0, 01) <b>Ag82</b> <sub>p<sup>19d</sup></sub>              | 3,23             | 7,40                | 0,139       |
| Deslocalização                               |   |                  |                     |             |
| Continuação na próxima página.               |   |                  |                     |             |

Tabela 5 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)                                      | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|--|------------------|---------------------|-------------|
| $(1, 96)\sigma_{s^4d}^{30\%} - C68_{sp^2}^{70\%}$  | $(0, 29)\sigma_{s^4d}^{69\%} - C137_{sp^2}^{31\%}$ | 1,93             | 0,62                | 0,033       |
| $(1, 96)Au1_{sd^4}$                                | $(0, 29)\sigma_{s^4d}^{69\%} - C137_{sp^2}^{31\%}$ | 6,99             | 0,41                | 0,051       |
| $(1, 95)\sigma_{s^4d}^{31\%} - C137_{sp^2}^{69\%}$ | $(0, 29)\sigma_{s^4d}^{70\%} - C68_{sp^2}^{30\%}$  | 1,88             | 0,61                | 0,032       |
| $(1, 95)Au80_{sd^4}$                               | $(0, 29)\sigma_{s^4d}^{70\%} - C68_{sp^2}^{30\%}$  | 7,22             | 0,41                | 0,052       |
| Retrodoação  |  |                  |                     |             |
| $(1, 95)Au80_{sd^4}$                               | $(0, 01)Au1_{s^2p^{30}d}$                          | 19,00            | 5,19                | 0,283       |
| $(1, 96)Au81_{sd^4}$                               | $(0, 00)Au1_{s^6p^{26}d}$                          | 1,00             | 4,01                | 0,057       |
| $(1, 97)Ag82_{sd^{13}}$                            | $(0, 00)Au1_{s^6p^{26}d}$                          | 2,29             | 4,00                | 0,086       |
| $(1, 68)N87_{sp^4}$                                | $(0, 00)Au1_{s^3p^2d}$                             | 3,42             | 4,94                | 0,126       |
| Au2 (Anel 1) $\rightarrow$ Anel 2                  |  |                  |                     |             |
| Doação   |  |                  |                     |             |
| $(1, 95)Au2_{sd^4}$                                | $(0, 00)Au80_{s^5pd}$                              | 2,53             | 5,75                | 0,109       |
| Continuação na próxima página.                     |  |                  |                     |             |

Tabela 5 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)                             | Aceitador (j)  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|--|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 95)Au2 <sub>sd</sub> <sup>4</sup>  | (0, 42)Ag82 <sub>s<sup>12</sup>d</sub>   | 8,21             | 0,32                | 0,051       |
| Retrodoação                            |  |                  |                     |             |
| (1, 95)Au80 <sub>sd</sub> <sup>4</sup> | (0, 00)Au2 <sub>sp<sup>16</sup>d<sup>2</sup>f</sub>  | 3,09             | 2,09                | 0,073       |
| (1, 96)Au81 <sub>sd</sub> <sup>4</sup> | (0, 00)Au2 <sub>sp<sup>16</sup>d<sup>2</sup>f</sub>  | 2,85             | 2,10                | 0,070       |
| (1, 97)Ag82 <sub>sd<sup>13</sup></sub> | (0, 00)Au2 <sub>p<sup>30</sup>d</sub>  | 3,65             | 5,46                | 0,127       |
| Deslocalização                         |  |                  |                     |             |
| (1, 96)Au81 <sub>sd</sub> <sup>4</sup> | (0, 29)σ*Au2 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>70%</sup> – C50 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>30%</sup> | 1,38             | 0,41                | 0,023       |
| Ag3 (Anel 1) → Anel 2                  |  |                  |                     |             |
| Doação                                 |  |                  |                     |             |
| (2, 00)Ag3 <sub>s</sub>                | (0, 42)Ag82 <sub>s<sup>12</sup>d</sub>   | 1,64             | 3,60                | 0,077       |
| Retrodoação                            |  |                  |                     |             |
| (1, 95)Au80 <sub>sd</sub> <sup>4</sup> | (0, 00)Ag3 <sub>sp<sup>15</sup>d<sup>3</sup>f</sub>  | 1,60             | 2,20                | 0,054       |
| Continuação na próxima página.         |  |                  |                     |             |

Tabela 5 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)                             | Aceitador (j)                          | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|--|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 96)Au81 <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Ag3 <sub>sp<sup>30d</sup></sub> | 1,05             | 2,47                | 0,046       |
| (1, 97)Ag82 <sub>sd<sup>13</sup></sub> | (0, 01)Ag3 <sub>sp<sup>31d</sup></sub> | 3,98             | 2,47                | 0,089       |
| (1, 81)N85 <sub>sp<sup>2</sup></sub>   | (0, 01)Ag3 <sub>sp<sup>31d</sup></sub> | 1,81             | 2,60                | 0,064       |
| (1, 75)N88 <sub>sp<sup>4</sup></sub>   | (0, 01)Ag3 <sub>sp<sup>31d</sup></sub> | 1,63             | 2,54                | 0,061       |

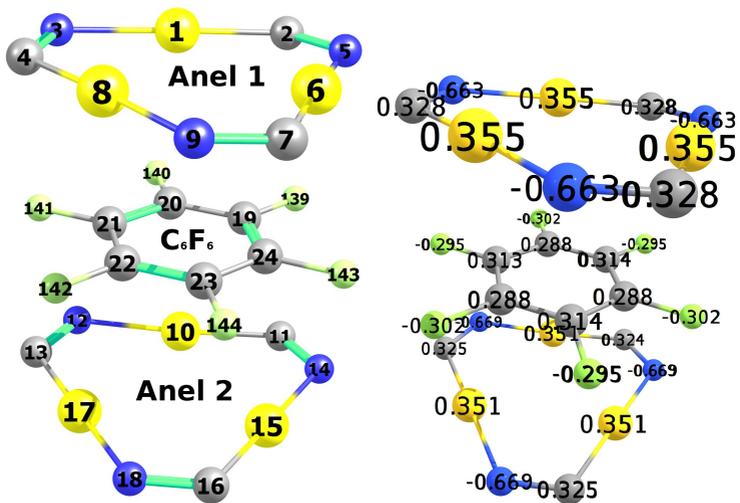


Tabela 6 – NBOs do composto s1,  $[Au_3(\mu - (C(EO) = N(p - toluid))_3)_2 - C_6F_6, \Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital (*ocup.*) $\hat{A}TOMO_{hibr.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>               | <b>Aceitador (j)</b>  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---------------------------------|---|------------------|---------------------|-------------|
| <b>Anel1</b>                    |   |                  |                     |             |
| (1, 99) <b>Au1<sub>d</sub></b>  | (0, 47) $\pi^*$ <b>C20<sub>p</sub><sup>49%</sup></b> – <b>C21<sub>p</sub><sup>51%</sup></b> | 0,43             | 0,21                | 0,010       |
| (1, 99) <b>Au8<sub>d</sub></b>  | (0, 47) $\pi^*$ <b>C22<sub>p</sub><sup>49%</sup></b> – <b>C23<sub>p</sub><sup>51%</sup></b> | 0,42             | 0,21                | 0,010       |
| (1, 99) <b>Au6<sub>d</sub></b>  | (0, 47) $\pi^*$ <b>C19<sub>p</sub><sup>49%</sup></b> – <b>C24<sub>p</sub><sup>51%</sup></b> | 0,43             | 0,21                | 0,010       |
| <b>Anel2</b>                    |   |                  |                     |             |
| (1, 99) <b>Au10<sub>d</sub></b> | (0, 47) $\pi^*$ <b>C20<sub>p</sub><sup>49%</sup></b> – <b>C21<sub>p</sub><sup>51%</sup></b> | 0,48             | 0,21                | 0,010       |
| (1, 99) <b>Au17<sub>d</sub></b> | (0, 47) $\pi^*$ <b>C22<sub>p</sub><sup>49%</sup></b> – <b>C23<sub>p</sub><sup>51%</sup></b> | 0,50             | 0,21                | 0,010       |

Continuação na próxima página.

Tabela 6 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)               | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--------------------------|---|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 99)Au15 <sub>d</sub> | (0, 47) $\pi^*$ C19 <sub>p</sub> <sup>51%</sup> – C24 <sub>p</sub> <sup>49%</sup> | 0,51             | 0,21                | 0,011       |

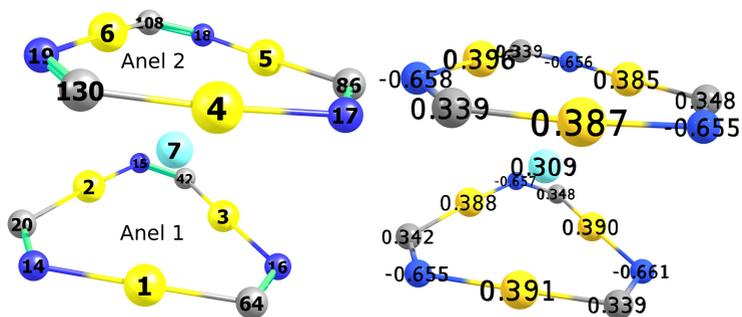


Tabela 7 – NBOs do composto s2,  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluid))_3)_2Ag(I), \Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital (*occup.*) $\overset{\%}{\text{ÁTOMO}}_{\text{híbr.}}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>  | <b>Aceitador (j)</b>            | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|---------------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| <i>Ane11</i> $\rightarrow$ $Ag^+$  |                                 |                  |                     |             |
| <i>Au</i> $\rightarrow$ $Ag^+$ (Metálica)  |                                 |                  |                     |             |
| (1, 91) $\sigma$ <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 69) <b>Ag7</b> <sub>s</sub> | 36,80            | 0,59                | 0,157       |
| (1, 91) $\sigma$ <b>Au2</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 69) <b>Ag7</b> <sub>s</sub> | 37,60            | 0,59                | 0,159       |
| (1, 91) $\sigma$ <b>Au3</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>  | (0, 69) <b>Ag7</b> <sub>s</sub> | 40,54            | 0,59                | 0,164       |
| <i>(Au - C)</i> $\rightarrow$ $Ag^+$ (Deslocalização)  |                                 |                  |                     |             |
| (1, 93) $\sigma$ <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>30%</sup> - <b>C64</b> <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>70%</sup> | (0, 69) <b>Ag7</b> <sub>s</sub> | 25,09            | 0,79                | 0,151       |

Continuação na próxima página.

Tabela 7 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|---|------------------|---------------------|-------------|
| $(1, 94)\sigma_{s^4d}^{31\%} - \mathbf{C20}_{sp^2}^{69\%}$ | $(0, 69)\mathbf{Ag7}_s$   | 21,07            | 0,79                | 0,139       |
| $(1, 93)\sigma_{s^4d}^{30\%} - \mathbf{C42}_{sp^2}^{70\%}$ | $(0, 69)\mathbf{Ag7}_s$   | 22,94            | 0,79                | 0,145       |
| $N \rightarrow Ag^+$ (Doação)                              |   |                  |                     |             |
| $(1, 66)\mathbf{N14}_{sp^4}$                               | $(0, 00)\mathbf{Ag7}_p$   | 1,98             | 3,91                | 0,086       |
| $(1, 66)\mathbf{N15}_{sp^4}$                               | $(0, 01)\mathbf{Ag7}_p$   | 2,12             | 15,26               | 0,175       |
| $(1, 66)\mathbf{N16}_{sp^4}$                               | $(0, 00)\mathbf{Ag7}_p$   | 1,43             | 4,31                | 0,077       |
| $Ag^+ \rightarrow (Au - C)$ (Retrodoação)                  |   |                  |                     |             |
| $(2, 00)\mathbf{Ag7}_s$                                    | $(0, 31)\sigma^* \mathbf{Au1}_{s^4d}^{70\%} - \mathbf{C64}_{sp^2}^{30\%}$ | 1,27             | 3,73                | 0,067       |
| $(2, 00)\mathbf{Ag7}_s$                                    | $(0, 30)\sigma^* \mathbf{Au2}_{s^4d}^{69\%} - \mathbf{C20}_{sp^2}^{31\%}$ | 1,27             | 3,74                | 0,067       |
| $(2, 00)\mathbf{Ag7}_s$                                    | $(0, 30)\sigma^* \mathbf{Au3}_{s^4d}^{69\%} - \mathbf{C42}_{sp^2}^{31\%}$ | 1,34             | 3,74                | 0,069       |
| $Ane12 \rightarrow Ag^+$                                   |   |                  |                     |             |
| $Ag^+ \rightarrow Au$ (Metálica)                           |   |                  |                     |             |
| Continuação na próxima página.                             |   |                  |                     |             |

Tabela 7 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)  | Aceitador (j)           | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|-------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 91)Au4 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>4</sup></sub>  | (0, 69)Ag7 <sub>s</sub> | 35,61            | 0,59                | 0,155       |
| (1, 91)Au5 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>4</sup></sub>  | (0, 69)Ag7 <sub>s</sub> | 39,15            | 0,59                | 0,162       |
| (1, 91)Au6 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>4</sup></sub>  | (0, 69)Ag7 <sub>s</sub> | 39,49            | 0,59                | 0,162       |
| $(Au - C) \rightarrow Ag^+ \text{ (Deslocalização)}$  |                         |                  |                     |             |
| (0, 31) $\sigma$ Au4 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>4</sup></sub> <sup>70%</sup> – C130 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>30%</sup> | (0, 69)Ag7 <sub>s</sub> | 23,49            | 0,79                | 0,146       |
| (0, 30) $\sigma$ Au5 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>4</sup></sub> <sup>69%</sup> – C86 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>31%</sup>  | (0, 69)Ag7 <sub>s</sub> | 21,46            | 0,79                | 0,140       |
| (0, 30) $\sigma$ Au6 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>4</sup></sub> <sup>69%</sup> – C108 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>31%</sup> | (0, 69)Ag7 <sub>s</sub> | 26,26            | 0,79                | 0,154       |
| $N \rightarrow Ag^+ \text{ (Doação)}$   |                         |                  |                     |             |
| (1, 67)N17 <sub>sp<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Ag7 <sub>p</sub> | 1,87             | 15,26               | 0,165       |
| (1, 67)N18 <sub>sp<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Ag7 <sub>p</sub> | 1,55             | 15,26               | 0,150       |
| (1, 67)N19 <sub>sp<sup>4</sup></sub>  | (0, 01)Ag7 <sub>p</sub> | 2,55             | 6,21                | 0,123       |
| $Ag^+ \rightarrow (Au - C) \text{ (Retrodoação)}$   |                         |                  |                     |             |
| Continuação na próxima página.  |                         |                  |                     |             |

Tabela 7 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)              | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|-------------------------|---|------------------|---------------------|-------------|
| (2, 00)Ag7 <sub>s</sub> | (0, 31) $\sigma^*$ Au4 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>70%</sup> – C130 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>30%</sup> | 1,20             | 3,73                | 0,065       |
| (2, 00)Ag7 <sub>s</sub> | (0, 30) $\sigma^*$ Au5 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>69%</sup> – C86 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>31%</sup>  | 1,24             | 3,74                | 0,066       |
| (2, 00)Ag7 <sub>s</sub> | (0, 30) $\sigma^*$ Au6 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>69%</sup> – C108 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>31%</sup> | 1,30             | 3,74                | 0,067       |

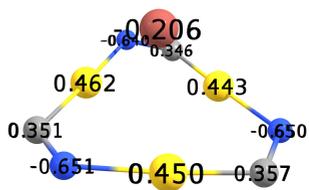
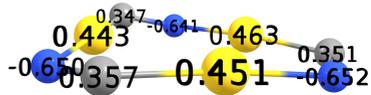
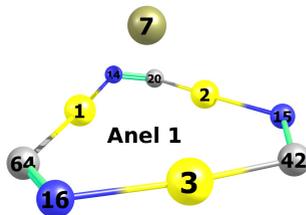
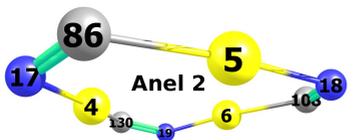


Tabela 8 – NBOs do composto s3,  $[Au_3(\mu - (C(EO) = N(p - toluit))_3]_2Tl(I)$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital (*ocup.*) $\overset{\%}{\text{ÁTOMO}}_{\text{híbr.}}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>  | <b>Aceitador (j)</b>             | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|----------------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| <i>Ane11</i> $\rightarrow$ <i>Tl</i> <sup>+</sup>  |                                  |                  |                     |             |
| <i>Au</i> $\rightarrow$ <i>Tl</i> <sup>+</sup> (Metálica)  |                                  |                  |                     |             |
| (1, 89) <b>Au1</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 53) <b>Tl17</b> <sub>p</sub> | 43,79            | 2,47                | 0,331       |
| (1, 90) <b>Au2</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 53) <b>Tl17</b> <sub>p</sub> | 36,95            | 2,48                | 0,305       |
| (1, 89) <b>Au3</b> <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 53) <b>Tl17</b> <sub>p</sub> | 49,07            | 2,47                | 0,350       |
| <i>(Au - C)</i> $\rightarrow$ <i>Tl</i> <sup>+</sup> (Deslocalização)  |                                  |                  |                     |             |
| (1, 89) $\sigma$ <b>Au1</b> <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>29%</sup> - <b>C64</b> <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>71%</sup> | (0, 53) <b>Tl17</b> <sub>p</sub> | 56,18            | 2,65                | 0,388       |

Continuação na próxima página.

Tabela 8 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|--|------------------|---------------------|-------------|
| $(1, 91)\sigma\text{Au}2_{s^4d}^{30\%} - \text{C}20_{sp^2}^{30\%}$ | $(0, 53)\text{TI}7_p$  | 35,05            | 2,67                | 0,310       |
| $(1, 91)\sigma\text{Au}3_{s^4d}^{30\%} - \text{C}42_{sp^2}^{70\%}$ | $(0, 53)\text{TI}7_p$  | 48,93            | 2,66                | 0,365       |
| $N \rightarrow Tl^+$ (Doação)                                      |  |                  |                     |             |
| $(1, 67)\text{N}14_{sp^4}$   | $(0, 36)\text{TI}7_p$  | 1,98             | 0,65                | 0,032       |
| $(1, 66)\text{N}15_{sp^4}$   | $(0, 00)\text{TI}7_{sd^2}$   | 0,92             | 2,87                | 0,050       |
| $(1, 66)\text{N}16_{sp^4}$   | $(0, 34)\text{TI}7_p$  | 1,66             | 0,64                | 0,029       |
| $Tl^+ \rightarrow (Au - C)$ (Retrodoação)                          |  |                  |                     |             |
| $(1, 94)\text{TI}7_s$  | $(0, 30)\sigma^*\text{Au}1_{s^4d}^{71\%} - \text{C}64_{sp^2}^{29\%}$ | 3,95             | 0,69                | 0,050       |
| $(1, 94)\text{TI}7_s$  | $(0, 30)\sigma^*\text{Au}2_{s^4d}^{70\%} - \text{C}20_{sp^2}^{30\%}$ | 2,76             | 0,66                | 0,041       |
| $(1, 94)\text{TI}7_s$  | $(0, 29)\sigma^*\text{Au}3_{s^4d}^{70\%} - \text{C}42_{sp^2}^{30\%}$ | 3,24             | 0,70                | 0,045       |
| $Ane12 \rightarrow Tl^+$   |  |                  |                     |             |
| $Tl^+ \rightarrow Au$ (Metálica)                                   |  |                  |                     |             |
| Continuação na próxima página.                                     |  |                  |                     |             |

Tabela 8 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)                         | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|---------------------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 90)Au4 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 53)TI17 <sub>p</sub>              | 36,46            | 2,48                | 0,303       |
| (1, 89)Au5 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 53)TI17 <sub>p</sub>              | 49,55            | 2,47                | 0,352       |
| (1, 89)Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 53)TI17 <sub>p</sub>              | 43,65            | 2,47                | 0,330       |
| $(Au - C) \rightarrow Tl^+$ (Deslocalização)   |                                       |                  |                     |             |
| (1, 91) $\sigma$ Au4 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>30%</sup></sub> - C130 <sub>sp<sup>2</sup>70%</sub> | (0, 53)TI17 <sub>p</sub>              | 34,46            | 2,67                | 0,307       |
| (1, 91) $\sigma$ Au5 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>30%</sup></sub> - C86 <sub>sp<sup>2</sup>70%</sub>  | (0, 53)TI17 <sub>p</sub>              | 49,94            | 2,66                | 0,368       |
| (1, 89) $\sigma$ Au6 <sub>s<sup>4</sup>d<sup>29%</sup></sub> - C108 <sub>sp<sup>2</sup>71%</sub> | (0, 53)TI17 <sub>p</sub>              | 56,17            | 2,65                | 0,388       |
| $N \rightarrow Tl^+$ (Doação)  |                                       |                  |                     |             |
| (1, 66)N17 <sub>sp<sup>4</sup></sub>   | (0, 00)TI17 <sub>sd<sup>2</sup></sub> | 0,91             | 2,87                | 0,050       |
| (1, 66)N18 <sub>sp<sup>4</sup></sub>   | (0, 34)TI17 <sub>p</sub>              | 1,67             | 0,64                | 0,029       |
| (1, 67)N19 <sub>sp<sup>4</sup></sub>   | (0, 36)TI17 <sub>p</sub>              | 1,97             | 0,65                | 0,032       |
| $Tl^+ \rightarrow (Au - C)$ (Retrodoação)  |                                       |                  |                     |             |
| Continuação na próxima página.   |                                       |                  |                     |             |

Tabela 8 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)              | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|-------------------------|---|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 94)Tl7 <sub>s</sub> | (0, 29) $\sigma^*$ Au4 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>70%</sup> – C130 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>30%</sup> | 2,62             | 0,66                | 0,040       |
| (1, 94)Tl7 <sub>s</sub> | (0, 29) $\sigma^*$ Au5 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>70%</sup> – C86 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>30%</sup>  | 3,15             | 0,70                | 0,045       |
| (1, 94)Tl7 <sub>s</sub> | (0, 30) $\sigma^*$ Au6 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>71%</sup> – C108 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>29%</sup> | 3,79             | 0,69                | 0,049       |

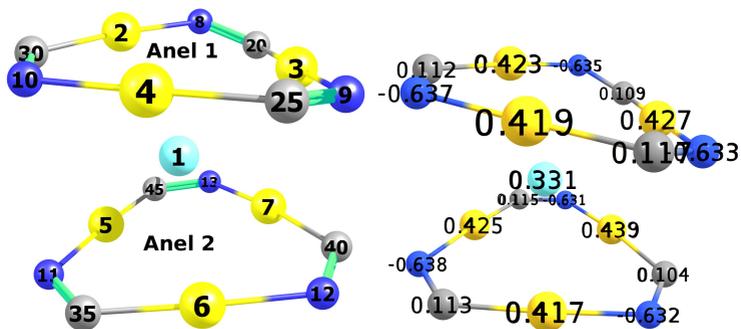


Tabela 9 – NBOs do composto  $s4$ ,  $[Au_3((\mu - 3 - (fenil)imidazolil)_3)_2Ag(I), \Delta E^{(2)}$  em  $(kcal.mol^{-1})$ ,  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em  $(a.u.)$  e  $F_{(i,j)}$  em  $(a.u.)$ , conforme a notação do orbital  $(ocup.)\text{ÁTOMO}_{híbr.}^{\%}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| Doador (i)  | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|---|------------------|---------------------|-------------|
| <b>Au <math>\rightarrow</math> Ag (Anel 1)</b>          |   |                  |                     |             |
| (1, 91)Au2 $_{sd^4}$                                    | (0, 67)Ag1 $_s$   | 33,68            | 0,69                | 0,161       |
| (1, 91)Au3 $_{sd^4}$                                    | (0, 67)Ag1 $_s$   | 38,84            | 0,69                | 0,173       |
| (1, 91)Au4 $_{sd^4}$                                    | (0, 67)Ag1 $_s$   | 38,54            | 0,69                | 0,172       |
| <b>Ag <math>\rightarrow</math> Anel 1 (Retrodoação)</b> |   |                  |                     |             |
| (2, 00)Ag1 $_s$   | (0, 28) $\sigma^*$ Au2 $_{sd}^{71\%} - C30_{sp^2}^{29\%}$ | 0,97             | 3,78                | 0,058       |
| (2, 00)Ag1 $_s$   | (0, 28) $\sigma^*$ Au3 $_{sd}^{71\%} - C20_{sp^2}^{29\%}$ | 1,19             | 3,79                | 0,065       |
| Continuação na próxima página.                          |   |                  |                     |             |

Tabela 9 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|--|------------------|---------------------|-------------|
| (2, 00)Ag1 <sub>s</sub>  | (0, 28) $\sigma^*$ Au4 <sub>s<sup>4d</sup></sub> <sup>71%</sup> – C25 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>29%</sup> | 1,24             | 3,77                | 0,066       |
| Au-C → Ag (Deslocalização)   |  |                  |                     |             |
| (1, 93) $\sigma$ Au2 <sub>s<sup>4d</sup></sub> <sup>29%</sup> – C30 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>71%</sup> | (0, 67)Ag1 <sub>s</sub>  | 27,09            | 0,89                | 0,166       |
| (1, 93) $\sigma$ Au3 <sub>s<sup>4d</sup></sub> <sup>29%</sup> – C20 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>71%</sup> | (0, 67)Ag1 <sub>s</sub>  | 27,85            | 0,89                | 0,168       |
| (1, 94) $\sigma$ Au4 <sub>s<sup>4d</sup></sub> <sup>29%</sup> – C25 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>71%</sup> | (0, 67)Ag1 <sub>s</sub>  | 22,35            | 0,90                | 0,151       |
| N-C → Ag (Deslocalização)  |  |                  |                     |             |
| (1, 98) $\sigma$ N10 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>63%</sup> – C30 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>37%</sup> | (0, 01)Ag1 <sub>sp</sub>   | 1,45             | 7,20                | 0,091       |
| (1, 98) $\sigma$ N9 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>63%</sup> – C25 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>37%</sup>  | (0, 01)Ag1 <sub>sp</sub>   | 3,23             | 7,21                | 0,136       |
| (1, 98) $\sigma$ N8 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>63%</sup> – C20 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>37%</sup>  | (0, 01)Ag1 <sub>sp</sub>   | 2,31             | 7,16                | 0,115       |
| N → Ag (Doação)  |  |                  |                     |             |
| (1, 70)N8 <sub>sp<sup>3</sup></sub>  | (0, 01)Ag1 <sub>sp<sup>10</sup></sub>  | 2,55             | 8,83                | 0,145       |
| (1, 69)N9 <sub>sp<sup>3</sup></sub>  | (0, 01)Ag1 <sub>p<sup>2e</sup>d</sub>  | 2,04             | 7,04                | 0,116       |
| Continuação na próxima página.   |  |                  |                     |             |

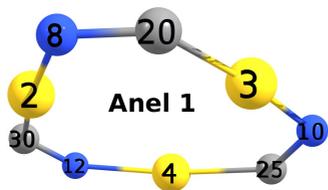
Tabela 9 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|---|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 69)N10 <sub>sp<sup>3</sup></sub>   | (0, 01)Ag1 <sub>sp</sub>  | 2,15             | 6,82                | 0,117       |
| <b>Au → Ag (Anel 2)</b>  |   |                  |                     |             |
| (1, 90)Au5 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 67)Ag1 <sub>s</sub>   | 42,18            | 0,69                | 0,180       |
| (1, 92)Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 67)Ag1 <sub>s</sub>   | 34,50            | 0,69                | 0,164       |
| (1, 91)Au7 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 67)Ag1 <sub>s</sub>   | 44,48            | 0,67                | 0,183       |
| <b>Ag → Anel 2 (Retrodoação)</b>   |   |                  |                     |             |
| (2, 00)Ag1 <sub>s</sub>  | (0, 28) $\sigma$ *Au5 <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>71%</sup> – C45 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>29%</sup> | 1,33             | 3,78                | 0,068       |
| (2, 00)Ag1 <sub>s</sub>  | (0, 28) $\sigma$ *Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>71%</sup> – C35 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>29%</sup> | 1,00             | 3,76                | 0,059       |
| (2, 00)Ag1 <sub>s</sub>  | (0, 28) $\sigma$ *Au7 <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>72%</sup> – C40 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>28%</sup> | 1,30             | 3,79                | 0,068       |
| <b>Au-C → Ag (Deslocalização)</b>  |   |                  |                     |             |
| (1, 93) $\sigma$ Au5 <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>29%</sup> – C45 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>71%</sup> | (0, 67)Ag1 <sub>s</sub>   | 26,61            | 0,90                | 0,165       |
| (1, 93) $\sigma$ Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub> <sup>29%</sup> – C35 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>71%</sup> | (0, 67)Ag1 <sub>s</sub>   | 24,68            | 0,89                | 0,158       |

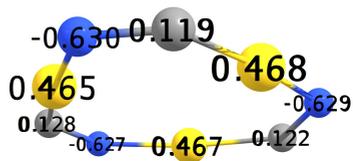
Continuação na próxima página.

Tabela 9 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|---|------------------|---------------------|-------------|
| $(1, 93)\sigma\text{Au}7_{s^4d}^{28\%} - \text{C40}_{sp^2}^{72\%}$     | $(0, 67)\text{Ag}1_s$   | 22,93            | 0,89                | 0,153       |
| N-C $\rightarrow$ Ag (Deslocalização)                                  |   |                  |                     |             |
| $(1, 98)\sigma\text{N13}_{sp^2}^{63\%} - \text{C45}_{sp^2}^{37\%}$     | $(0, 01)\text{Ag}1_{sp^3}$                                      | 1,78             | 8,81                | 0,112       |
| $(1, 98)\sigma\text{N12}_{sp^2}^{63\%} - \text{C40}_{sp^2}^{37\%}$     | $(0, 01)\text{Ag}1_{p^{26}d}$                                   | 2,22             | 7,43                | 0,115       |
| $(1, 98)\sigma\text{N11}_{sp^2}^{63\%} - \text{C35}_{sp^2}^{37\%}$     | $(0, 01)\text{Ag}1_{sp^3}$                                      | 1,25             | 8,80                | 0,094       |
| N $\rightarrow$ Ag (Doação)  |   |                  |                     |             |
| $(1, 70)\text{N13}_{sp^3}$   | $(0, 01)\text{Ag}1_{sp^7}$                                      | 2,63             | 6,77                | 0,129       |
| $(1, 70)\text{N12}_{sp^3}$   | $(0, 01)\text{Ag}1_{sp^{10}}$                                   | 2,01             | 8,84                | 0,129       |
| $(1, 69)\text{N11}_{sp^3}$   | $(0, 01)\text{Ag}1_{sp^3}$                                      | 2,90             | 8,42                | 0,151       |
| Interações laterais entre os grupos fenil pertencente aos anéis 1 e 2. |   |                  |                     |             |
| $(1, 67)\pi\text{C72}_p^{49\%} - \text{C74}_p^{51\%}$                  | $(0, 03)\sigma^*\text{C92}_{sp^3}^{37\%} - \text{H94}_s^{63\%}$ | 1,01             | 0,60                | 0,024       |
| $(1, 66)\pi\text{C67}_p^{50\%} - \text{C76}_p^{50\%}$                  | $(0, 33)\pi^*\text{C96}_p^{50\%} - \text{C98}_p^{50\%}$         | 0,68             | 0,23                | 0,011       |



1



-0.095

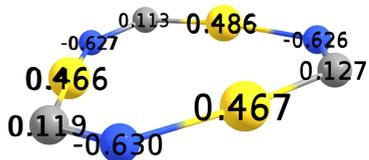
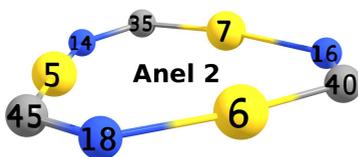


Tabela 10 – NBOs do composto  $s5$ ,  $[Au_3((\mu - 3 - (fenil)imidazolil))_3]_2Tl(I)$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em ( $kcal.mol^{-1}$ ),  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em ( $a.u.$ ) e  $F_{(i,j)}$  em ( $a.u.$ ), conforme a notação do orbital (*ocup.*)**ÁTOMO**<sub>n<sup>orb.</sup></sub>. A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>                                       | <b>Aceitador (j)</b>  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|---|------------------|---------------------|-------------|
| <b>Au <math>\rightarrow</math> Tl (Anel 1)</b>          |   |                  |                     |             |
| (1, 90) <b>Au2</b> <sub><i>s</i>d<sup>4</sup></sub>     | (0, 48) <b>Tl1</b> <sub><i>p</i></sub>  | 45,30            | 1,93                | 0,293       |
| (1, 90) <b>Au3</b> <sub><i>s</i>d<sup>4</sup></sub>     | (0, 48) <b>Tl1</b> <sub><i>p</i></sub>  | 33,47            | 1,93                | 0,252       |
| (1, 90) <b>Au4</b> <sub><i>s</i>d<sup>4</sup></sub>     | (0, 29) <b>Tl1</b> <sub><i>p</i></sub>  | 32,69            | 0,57                | 0,128       |
| <b>Tl <math>\rightarrow</math> Anel 1 (Retrodoação)</b> |   |                  |                     |             |
| (1, 95) <b>Tl1</b> <sub><i>s</i></sub>                  | (0, 00) <b>Au2</b> <sub><i>s</i><sup>4</sup><i>p</i><sup>18</sup><i>d</i><sup>3</sup><i>f</i></sub> | 3,14             | 2,73                | 0,084       |
| (1, 95) <b>Tl1</b> <sub><i>s</i></sub>                  | (0, 00) <b>Au3</b> <sub><i>s</i><sup>5</sup><i>p</i><sup>3</sup><i>d</i><sup>2</sup></sub>          | 1,85             | 40,24               | 0,247       |

Continuação na próxima página.

Tabela 10 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)  | Aceitador (j)  | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|--|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 95)Tl1 <sub>s</sub>   | (0, 00)Au4 <sub>s</sub> p <sup>10</sup> df <sup>15</sup> | 3,05             | 15,60               | 0,197       |
| <b>Au-C → Tl (Deslocalização)</b>   |  |                  |                     |             |
| (1, 91)σAu2 <sup>28%</sup> <sub>s<sup>4</sup>d</sub> – C30 <sup>72%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> | (0, 48)Tl1 <sub>p</sub>                                  | 37,43            | 2,13                | 0,281       |
| (1, 90)σAu3 <sup>28%</sup> <sub>s<sup>4</sup>d</sub> – C20 <sup>72%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> | (0, 48)Tl1 <sub>p</sub>                                  | 41,97            | 2,12                | 0,296       |
| (1, 90)σAu4 <sup>28%</sup> <sub>s<sup>4</sup>d</sub> – C25 <sup>72%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> | (0, 29)Tl1 <sub>p</sub>                                  | 30,60            | 0,77                | 0,144       |
| <b>N-C → Tl (Deslocalização)</b>  |  |                  |                     |             |
| (1, 87)πN8 <sup>67%</sup> <sub>p</sub> – C20 <sup>33%</sup> <sub>p</sub>                            | (0, 29)Tl1 <sub>p</sub>                                  | 1,10             | 0,61                | 0,024       |
| (1, 98)σN10 <sup>63%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> – C25 <sup>37%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> | (0, 00)Tl1 <sub>s<sup>6</sup>d</sub>                     | 0,46             | 4,34                | 0,040       |
| (1, 98)σN12 <sup>63%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> – C30 <sup>37%</sup> <sub>sp<sup>2</sup></sub> | (0, 48)Tl1 <sub>p</sub>                                  | 0,38             | 2,45                | 0,031       |
| <b>N → Tl (Doação)</b>  |  |                  |                     |             |
| (1, 69)N8 <sub>sp<sup>3</sup></sub>   | (0, 29)Tl1 <sub>p</sub>                                  | 1,27             | 0,69                | 0,026       |
| (1, 69)N10 <sub>sp<sup>3</sup></sub>  | (0, 29)Tl1 <sub>p</sub>                                  | 0,51             | 0,69                | 0,017       |

Continuação na próxima página.

Tabela 10 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)   | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|---|------------------|---------------------|-------------|
| (1, 69)N12 <sub>sp<sup>3</sup></sub>   | (0, 35)Tl1 <sub>p</sub>   | 1,04             | 0,73                | 0,025       |
| <b>Au → Tl (Anel 2)</b>  |   |                  |                     |             |
| (1, 90)Au5 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 48)Tl1 <sub>p</sub>   | 29,97            | 1,93                | 0,239       |
| (1, 90)Au6 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 48)Tl1 <sub>p</sub>   | 48,83            | 1,93                | 0,304       |
| (1, 89)Au7 <sub>sd<sup>4</sup></sub>   | (0, 29)Tl1 <sub>p</sub>   | 30,13            | 0,56                | 0,122       |
| <b>Tl → Anel 2 (Retrodoação)</b>   |   |                  |                     |             |
| (1, 95)Tl1 <sub>s</sub>  | (0, 00)Au5 <sub>s<sup>3</sup>p<sup>12</sup>d<sup>4</sup>f</sub> | 1,81             | 2,52                | 0,061       |
| (1, 95)Tl1 <sub>s</sub>  | (0, 00)Au6 <sub>s<sup>4</sup>p<sup>16</sup>d<sup>2</sup>f</sub> | 2,97             | 2,84                | 0,083       |
| (1, 95)Tl1 <sub>s</sub>  | (0, 00)Au7 <sub>s<sup>2</sup>p<sup>5</sup>f</sub>               | 2,39             | 9,34                | 0,135       |
| <b>Au-C → Tl (Deslocalização)</b>  |   |                  |                     |             |
| (1, 90) $\sigma$ Au5 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>28%</sup> – C45 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>72%</sup> | (0, 48)Tl1 <sub>p</sub>   | 38,41            | 2,12                | 0,283       |
| (1, 91) $\sigma$ Au6 <sub>s<sup>4</sup>d</sub> <sup>28%</sup> – C40 <sub>sp<sup>2</sup></sub> <sup>72%</sup> | (0, 48)Tl1 <sub>p</sub>   | 41,45            | 2,13                | 0,295       |
| Continuação na próxima página.   |   |                  |                     |             |

Tabela 10 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)   | Aceitador (j)         | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--|-----------------------|------------------|---------------------|-------------|
| $(1, 91)\sigma\text{Au}7_{s^4d}^{27\%} - \text{C}35_{sp^2}^{73\%}$   | $(0, 29)\text{TI}1_p$ | 24,70            | 0,77                | 0,130       |
| N-C $\rightarrow$ TI (Deslocalização)  |                       |                  |                     |             |
| $(1, 87)\pi\text{N}18_p^{67\%} - \text{C}45_p^{33\%}$  | $(0, 29)\text{TI}1_p$ | 1,07             | 0,61                | 0,024       |
| $(1, 98)\sigma\text{N}14_{sp^2}^{63\%} - \text{C}35_{sp^2}^{37\%}$   | $(0, 00)\text{TI}1_s$ | 0,48             | 4,25                | 0,040       |
| $(1, 98)\sigma\text{N}16_{sp^2}^{63\%} - \text{C}40_{sp^2}^{37\%}$   | $(0, 00)\text{TI}1_s$ | 0,35             | 4,25                | 0,035       |
| N $\rightarrow$ TI (Doação)  |                       |                  |                     |             |
| $(1, 69)\text{N}18_{sp^3}$   | $(0, 29)\text{TI}1_p$ | 1,51             | 0,69                | 0,029       |
| $(1, 69)\text{N}16_{sp^3}$   | $(0, 35)\text{TI}1_p$ | 0,89             | 0,73                | 0,023       |
| $(1, 69)\text{N}14_{sp^3}$   | $(0, 00)\text{TI}1_p$ | 0,54             | 3,86                | 0,044       |
| Interações laterais entre os grupos fenil pertencente aos anéis 1 e 2.   |                       |                  |                     |             |
| $(1, 67)\pi\text{C}86_p - \text{C}88_p^{51\%} - (0, 02)\sigma^*\text{C}120_{sp^3}^{37\%} - \text{H}122_s^{63\%}$ |                       | 0,86             | 0,60                | 0,022       |
| $(1, 66)\pi\text{C}81_p^{50\%} - \text{C}90_p^{50\%} - (0, 32)\pi^*\text{C}124_p^{51\%} - \text{C}126_p^{49\%}$  |                       | 0,29             | 0,23                | 0,007       |

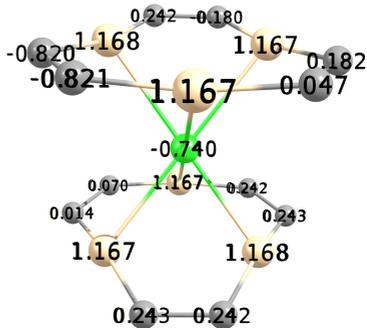
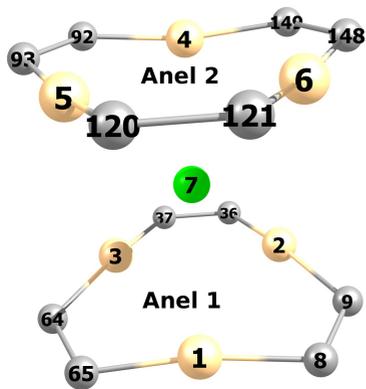


Tabela 11 – NBOs do composto s6,  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]Cl^-$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em ( $kcal.mol^{-1}$ ),  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em ( $a.u.$ ) e  $F_{(i,j)}$  em ( $a.u.$ ), conforme a notação do orbital (*ocup.*) $\overset{\%}{\text{ÁTOMO}}_{\text{híbr.}}$ . A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>            | <b>Aceitador (j)</b>      | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| <b>Anel 1</b>                |                           |                  |                     |             |
| <b>Cl → Hg (Doação)</b>      |                           |                  |                     |             |
| (1, 89)Cl17 <sub>p</sub>     | (0, 85)Hg1 <sub>s,d</sub> | 3,49             | 0,11                | 0,022       |
| (1, 89)Cl17 <sub>p</sub>     | (0, 85)Hg2 <sub>s,d</sub> | 4,41             | 0,11                | 0,025       |
| (1, 89)Cl17 <sub>p</sub>     | (0, 85)Hg3 <sub>s,d</sub> | 3,70             | 0,11                | 0,023       |
| <b>Hg → Cl (Retrodoação)</b> |                           |                  |                     |             |
| (0, 85)Hg1 <sub>s,d</sub>    | (0, 00)Cl7 <sub>d</sub>   | 0,28             | 1,25                | 0,025       |

Continuação na próxima página.

Tabela 11 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)                          | Aceitador (j)                       | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| (0, 85)Hg2 <sub>s<sub>d</sub></sub> | (0, 00)Cl7 <sub>d</sub>             | 0,47             | 1,26                | 0,033       |
| (0, 85)Hg3 <sub>s<sub>d</sub></sub> | (0, 00)Cl7 <sub>d</sub>             | 0,29             | 1,25                | 0,026       |
| <b>Anel 2</b>                       |                                     |                  |                     |             |
| <b>Cl → Hg (Doação)</b>             |                                     |                  |                     |             |
| (1, 89)Cl7 <sub>p</sub>             | (0, 85)Hg4 <sub>s<sub>d</sub></sub> | 3,49             | 0,11                | 0,022       |
| (1, 89)Cl7 <sub>p</sub>             | (0, 85)Hg5 <sub>s<sub>d</sub></sub> | 4,41             | 0,11                | 0,025       |
| (1, 89)Cl7 <sub>p</sub>             | (0, 85)Hg6 <sub>s<sub>d</sub></sub> | 3,69             | 0,11                | 0,023       |
| <b>Hg → Cl (Retrodoação)</b>        |                                     |                  |                     |             |
| (0, 85)Hg4 <sub>s<sub>d</sub></sub> | (0, 00)Cl7 <sub>d</sub>             | 0,28             | 1,25                | 0,025       |
| (0, 85)Hg5 <sub>s<sub>d</sub></sub> | (0, 00)Cl7 <sub>d</sub>             | 0,47             | 1,26                | 0,033       |
| (0, 85)Hg6 <sub>s<sub>d</sub></sub> | (0, 00)Cl7 <sub>d</sub>             | 0,29             | 1,25                | 0,026       |

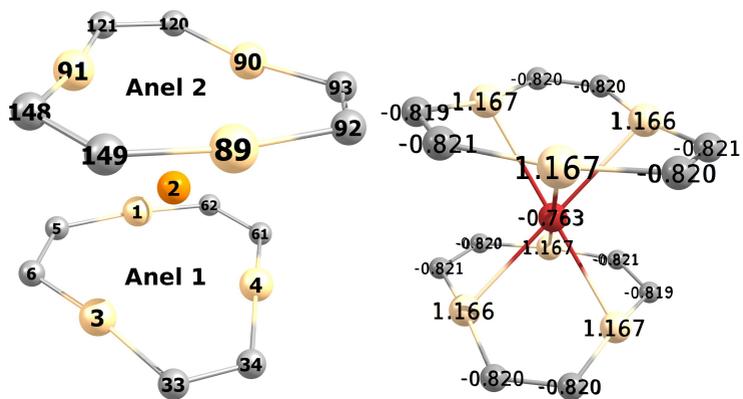


Tabela 12 – NBOs do composto s7,  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]Br^-$ ,  $\Delta E^{(2)}$  em ( $kcal.mol^{-1}$ ),  $E_{(j)} - E_{(i)}$  em ( $a.u.$ ) e  $F_{(i,j)}$  em ( $a.u.$ ), conforme a notação do orbital (*ocup.*)**ÁTOMO**<sub>n<sup>orb.</sup></sub>. A estrutura à esquerda apresenta a numeração correspondente a cada átomo deste NBO e, à direita, as respectivas cargas naturais referentes a análise populacional NPA.

| <b>Doador (i)</b>                             | <b>Aceitador (j)</b>                          | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|---|---|------------------|---------------------|-------------|
| <b>Anel 1</b>                                 |   |                  |                     |             |
| <b>Br → Hg (Doação)</b>                       |   |                  |                     |             |
| (1, 90) <b>Br</b> <sub>p</sub>                | (0, 85) <b>Hg</b> 1 <sub>s<sup>s</sup>d</sub> | 5,36             | 0,11                | 0,027       |
| (1, 94) <b>Br</b> <sub>p</sub>                | (0, 85) <b>Hg</b> 3 <sub>s<sup>s</sup>d</sub> | 5,09             | 0,09                | 0,025       |
| (1, 90) <b>Br</b> <sub>p</sub>                | (0, 86) <b>Hg</b> 4 <sub>s<sup>s</sup>d</sub> | 5,20             | 0,11                | 0,027       |
| <b>Hg → Br (Retrodoação)</b>                  |   |                  |                     |             |
| (0, 85) <b>Hg</b> 1 <sub>s<sup>s</sup>d</sub> | (0, 00) <b>Br</b> 2 <sub>d</sub>              | 0,36             | 1,21                | 0,028       |

Continuação na próxima página.

Tabela 12 – Continuação da página anterior.

| Doador (i)                           | Aceitador (j)                        | $\Delta E^{(2)}$ | $E_{(j)} - E_{(i)}$ | $F_{(i,j)}$ |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| (0, 85)Hg3 <sub>s<sub>d</sub></sub>  | (0, 00)Br2 <sub>d</sub>              | 0,56             | 1,22                | 0,036       |
| (0, 86)Hg4 <sub>s<sub>d</sub></sub>  | (0, 00)Br2 <sub>d</sub>              | 0,46             | 1,21                | 0,032       |
| <b>Anel 2</b>                        |                                      |                  |                     |             |
| <b>Br → Hg (Doação)</b>              |                                      |                  |                     |             |
| (1, 90)Br2 <sub>p</sub>              | (0, 85)Hg89 <sub>s<sub>d</sub></sub> | 5,36             | 0,11                | 0,027       |
| (1, 90)Br2 <sub>p</sub>              | (0, 85)Hg90 <sub>s<sub>d</sub></sub> | 5,74             | 0,11                | 0,028       |
| (1, 90)Br2 <sub>p</sub>              | (0, 86)Hg91 <sub>s<sub>d</sub></sub> | 5,20             | 0,11                | 0,027       |
| <b>Hg → Br (Retrodoação)</b>         |                                      |                  |                     |             |
| (0, 85)Hg89 <sub>s<sub>d</sub></sub> | (0, 00)Br2 <sub>d</sub>              | 0,36             | 1,21                | 0,028       |
| (0, 85)Hg90 <sub>s<sub>d</sub></sub> | (0, 00)Br2 <sub>d</sub>              | 0,56             | 1,22                | 0,036       |
| (0, 86)Hg91 <sub>s<sub>d</sub></sub> | (0, 00)Br2 <sub>d</sub>              | 0,46             | 1,21                | 0,032       |



# APÊNDICE C

## – Parâmetros Estruturais

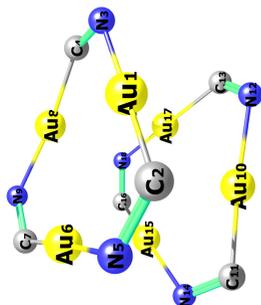


Tabela 13 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **d1**,  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluil))_3)_2]$ .

| Anel 1                         |                 |          |                   |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Au1-Au6                        | 3,25210         | 3,33324  | 0,0136            |
| Au1-Au8                        | 3,24976         | 3,30039  | 0,0136            |
| Au6-Au8                        | 3,25027         | 3,27536  | 0,0137            |
| Au1-C2                         | 1,98426         | 1,98791  | 0,7197            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 13 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au1-N3                         | 2,08821         | 2,04858  | 0,3091            |
| Au6-C7                         | 1,98433         | 1,99794  | 0,7188            |
| Au6-N5                         | 2,08671         | 2,05660  | 0,3097            |
| Au8-C4                         | 1,98411         | 1,97481  | 0,7192            |
| Au8-N9                         | 2,08721         | 2,06409  | 0,3091            |
| C4-N3                          | 1,32808         | 1,31817  | 1,4648            |
| C2-N5                          | 1,32827         | 1,31437  | 1,4646            |
| C7-N9                          | 1,32812         | 1,31799  | 1,4651            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Au10-Au15                      | 3,26546         | 3,33324  | 0,0130            |
| Au10-Au17                      | 3,26162         | 3,27536  | 0,0131            |
| Au15-Au17                      | 3,26246         | 3,30039  | 0,0131            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 13 – Continuação da página anterior.

| Ligação  | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|----------|-----------------|----------|-------------------|
| Au10-C11 | 1,98943         | 1,99794  | 0,7160            |
| Au10-N12 | 2,08627         | 2,05660  | 0,3023            |
| Au15-C16 | 1,98983         | 1,98791  | 0,7153            |
| Au15-N14 | 2,08705         | 2,04858  | 0,3019            |
| Au17-C13 | 1,98892         | 1,97481  | 0,7155            |
| Au17-N18 | 2,08693         | 2,06409  | 0,3018            |
| N12-C13  | 1,32410         | 1,31437  | 1,4863            |
| C11-N14  | 1,32407         | 1,31799  | 1,4870            |
| N18-C16  | 1,32389         | 1,31817  | 1,4876            |

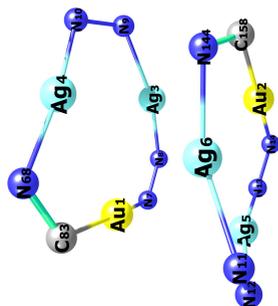


Tabela 14 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **d2**,  $[Ag_2(\mu - 3, 5 - (fenvi)_2 - pz)_2 Au(\mu - C(ETO)(\mu - toluit))]_2$ .

| Anel 1  |                 |          |                   |
|---------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Au1-Ag3 | 3,34701         | 3,40445  | 0,0215            |
| Au1-Ag4 | 3,17945         | 3,26709  | 0,0263            |
| Ag3-Ag4 | 3,20410         | 3,28504  | 0,0260            |

Continuação na próxima página.

Tabela 14 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au1-N7                         | 2,04856         | 2,00493  | 0,3287            |
| Au1-C83                        | 1,99780         | 1,95808  | 0,6742            |
| Ag3-N8                         | 2,06149         | 1,99508  | 0,2898            |
| Ag3-N9                         | 2,07105         | 2,04971  | 0,2800            |
| Ag4-N10                        | 2,05138         | 2,10534  | 0,3102            |
| Ag4-N68                        | 2,06984         | 2,08916  | 0,2794            |
| N7-N8                          | 1,35787         | 1,42711  | 1,2178            |
| N9-N10                         | 1,35886         | 1,35990  | 1,2420            |
| N68-C83                        | 1,32196         | 1,35365  | 1,5226            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Au2-Ag5                        | 3,34533         | 3,41526  | 0,0214            |
| Au2-Ag6                        | 3,09443         | 3,21251  | 0,0425            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 14 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ag5-Ag6                        | 3,17589         | 3,28250  | 0,0333            |
| Au2-N14                        | 2,06077         | 2,02082  | 0,3267            |
| Au2-C158                       | 2,00378         | 1,95941  | 0,6792            |
| Ag5-N12                        | 2,05505         | 2,00822  | 0,2853            |
| Ag5-N13                        | 2,06095         | 2,04036  | 0,2886            |
| Ag6-N11                        | 2,09602         | 2,09673  | 0,2371            |
| Ag6-N144                       | 2,11177         | 2,04742  | 0,2313            |
| N11-N12                        | 1,35709         | 1,32116  | 1,2397            |
| N13-N14                        | 1,36101         | 1,35421  | 1,2223            |
| N144-C158                      | 1,32204         | 1,33821  | 1,5073            |
| <b>Anel 1 - Anel 2</b>         |                 |          |                   |
| Au1-Au2                        | 4,55155         | 4,39264  | 0,0033            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 14 – Continuação da página anterior.

| Ligação | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|---------|-----------------|----------|-------------------|
| Au1-Ag5 | 3,20135         | 3,62377  | 0,0273            |
| Au1-Ag6 | 2,97524         | 3,31207  | 0,0644            |
| Ag3-Au2 | 2,90241         | 3,08152  | 0,0512            |
| Ag3-Ag5 | 4,26446         | 4,88036  | 0,0028            |
| Ag3-Ag6 | 3,67987         | 4,46221  | 0,0174            |
| Ag4-Au2 | 4,87541         | 4,59808  | 0,0023            |
| Ag4-Ag5 | 5,53292         | 5,84507  | 0,0015            |
| Ag4-Ag6 | 3,26633         | 3,58089  | 0,0265            |

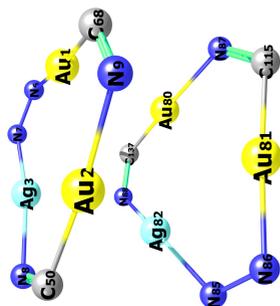


Tabela 15 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **d3**,  $[Ag(\mu - 3, 5 - (fenvil)_2 - pz)Au_2(\mu - C(EtO)N(p - toluid))_2]_2$ .

| Anel 1                         |                 |          |                   |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Au1-Au2                        | 3,29666         | 3,27436  | 0,0124            |
| Au1-Ag3                        | 3,28120         | 3,28028  | 0,0250            |
| Au2-Ag3                        | 3,17772         | 3,24249  | 0,0283            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 15 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au1-N6                         | 2,05357         | 2,06422  | 0,3253            |
| Au1-C68                        | 1,98386         | 1,98029  | 0,7084            |
| Au2-N9                         | 2,09221         | 2,03553  | 0,3044            |
| Au2-C50                        | 1,99440         | 2,00564  | 0,6975            |
| Ag3-N7                         | 2,05545         | 2,06502  | 0,2903            |
| Ag3-N8                         | 2,07805         | 2,08060  | 0,2723            |
| N6-N7                          | 1,35487         | 1,37585  | 1,2298            |
| N8-C50                         | 1,32643         | 1,41704  | 1,4968            |
| N9-C68                         | 1,32528         | 1,37672  | 1,4764            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Au80-Au81                      | 3,34007         | 3,34130  | 0,0115            |
| Au80-Ag82                      | 3,18900         | 3,21699  | 0,0314            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 15 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au81-Ag82                      | 3,21828         | 3,24570  | 0,0327            |
| Au80-N87                       | 2,08805         | 2,06489  | 0,3002            |
| Au80-C137                      | 1,98802         | 1,97088  | 0,7088            |
| Au81-N86                       | 2,04538         | 2,00156  | 0,3356            |
| Au81-C115                      | 1,98625         | 1,97014  | 0,0254            |
| Ag82-N85                       | 2,07651         | 2,08274  | 0,2615            |
| Ag82-N88                       | 2,08653         | 2,05723  | 0,2596            |
| N85-N86                        | 1,35723         | 1,40670  | 1,2239            |
| N87-C115                       | 1,32569         | 1,39269  | 1,4847            |
| N88-C137                       | 1,32338         | 1,38249  | 1,5051            |
| <b>Anel 1 - Anel 2</b>         |                 |          |                   |
| Au1-Au80                       | 2,98490         | 3,33537  | 0,0328            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 15 – Continuação da página anterior.

| Ligação  | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|----------|-----------------|----------|-------------------|
| Au1-Au81 | 4,73351         | 5,01772  | 0,0013            |
| Au1-Ag82 | 4,50538         | 4,79188  | 0,0022            |
| Au2-Au80 | 4,12844         | 4,34834  | 0,0027            |
| Au2-Au81 | 3,45393         | 3,84465  | 0,0118            |
| Au2-Ag82 | 3,10991         | 3,42589  | 0,0411            |
| Ag3-Au80 | 4,24231         | 4,53400  | 0,0021            |
| Ag3-Au81 | 5,61498         | 5,98315  | 0,0012            |
| Ag3-Ag82 | 3,39460         | 3,85976  | 0,0175            |

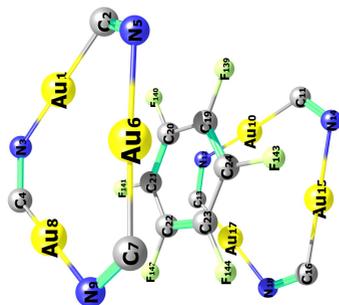


Tabela 16 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **sI**,  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluid))_3)_2 - C_6F_6]$ .

| Anel 1                         |                 |          |                   |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Au1-Au6                        | 3,29658         | 3,33324  | 0,0124            |
| Au1-Au8                        | 3,29872         | 3,30039  | 0,0123            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 16 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au6-Au8                        | 3,29461         | 3,27536  | 0,0125            |
| Au1-C2                         | 1,98559         | 1,98791  | 0,7235            |
| Au1-N3                         | 2,07015         | 2,04858  | 0,3197            |
| Au6-N5                         | 2,07042         | 2,05660  | 0,3197            |
| Au6-C7                         | 1,98553         | 1,99794  | 0,7235            |
| Au8-C4                         | 1,98543         | 1,97481  | 0,7238            |
| Au8-N9                         | 2,07009         | 2,06409  | 0,3196            |
| C2-N5                          | 1,32593         | 1,31437  | 1,4908            |
| N3-C4                          | 1,32600         | 1,31817  | 1,4902            |
| C7-N9                          | 1,32585         | 1,31799  | 1,4907            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Au10-Au15                      | 3,30908         | 3,33324  | 0,0118            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 16 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au10-Au17                      | 3,30943         | 3,30039  | 0,0118            |
| Au15-Au17                      | 3,31096         | 3,27536  | 0,0118            |
| Au10-C11                       | 1,98777         | 1,98791  | 0,7186            |
| Au10-N12                       | 2,06616         | 2,04858  | 0,3202            |
| Au15-N14                       | 2,06727         | 2,05660  | 0,3200            |
| Au15-C16                       | 1,98801         | 1,99794  | 0,7180            |
| Au17-C13                       | 1,98797         | 1,97481  | 0,7181            |
| Au17-N18                       | 2,06616         | 2,06409  | 0,3202            |
| C11-N14                        | 1,32545         | 1,31437  | 1,4888            |
| N12-C13                        | 1,32533         | 1,31817  | 1,4892            |
| C16-N18                        | 1,32524         | 1,31799  | 1,4896            |
| $C_6F_6$                       |                 |          |                   |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 16 – Continuação da página anterior.

| Ligação         | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|-----------------|-----------------|----------|-------------------|
| <b>C19-C20</b>  | 1,40194         | 1,37309  | 1,3174            |
| <b>C20-C21</b>  | 1,39737         | 1,36292  | 1,3349            |
| <b>C21-C22</b>  | 1,40194         | 1,40155  | 1,3172            |
| <b>C22-C23</b>  | 1,39760         | 1,36833  | 1,3346            |
| <b>C23-C24</b>  | 1,40195         | 1,38039  | 1,3174            |
| <b>C24-C19</b>  | 1,39761         | 1,38270  | 1,3345            |
| <b>C19-F139</b> | 1,33178         | 1,33844  | 0,9080            |
| <b>C20-F140</b> | 1,34138         | 1,33944  | 0,8928            |
| <b>C21-F141</b> | 1,33217         | 1,34918  | 0,9073            |
| <b>C22-F142</b> | 1,34137         | 1,32288  | 0,8931            |
| <b>C23-F144</b> | 1,33210         | 1,33867  | 0,9074            |
| <b>C24-F143</b> | 1,34139         | 1,35593  | 0,8929            |



Tabela 17 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au1-C64                        | 2,00614         | 2,05115  | 0,6705            |
| Au1-N14                        | 2,07368         | 2,13049  | 0,3152            |
| Au2-N15                        | 2,07049         | 2,07712  | 0,3105            |
| Au2-C20                        | 1,99584         | 2,10144  | 0,6812            |
| Au3-C42                        | 1,99449         | 2,08598  | 0,6847            |
| Au3-N16                        | 2,07688         | 2,18164  | 0,3072            |
| N14-C20                        | 1,32822         | 1,23449  | 1,4915            |
| N15-C42                        | 1,32715         | 1,29385  | 1,4909            |
| N16-C64                        | 1,33226         | 1,20728  | 1,4622            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Au4-Au5                        | 3,35834         | 3,35694  | 0,0103            |
| Au4-Au6                        | 3,37650         | 3,31543  | 0,0099            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 17 – Continuação da página anterior.

| Ligação                            | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|------------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au5-Au6                            | 3,32059         | 3,30686  | 0,0113            |
| Au4-N17                            | 2,07270         | 2,12812  | 0,3135            |
| Au4-N130                           | 2,00342         | 2,03901  | 0,6734            |
| Au5-N18                            | 2,07853         | 2,15803  | 0,3055            |
| Au5-C86                            | 1,99269         | 2,03950  | 0,6869            |
| Au6-N19                            | 2,07849         | 2,12201  | 0,3116            |
| Au6-C108                           | 2,00086         | 2,08032  | 0,6748            |
| N17-C86                            | 1,32683         | 1,31420  | 1,4945            |
| N18-C108                           | 1,32994         | 1,15722  | 1,4699            |
| N19-C130                           | 1,33119         | 1,26469  | 1,4666            |
| <b>Anel 1 – <math>A_g^+</math></b> |                 |          |                   |
| Ag7-Au1                            | 2,71306         | 3,10520  | 0,1209            |
| Continuação na próxima página.     |                 |          |                   |

Tabela 17 – Continuação da página anterior.

| Ligação                         | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|---------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ag7-Au2                         | 2,75380         | 3,06749  | 0,1211            |
| Ag7-Au3                         | 2,69604         | 3,09612  | 0,1330            |
| Ag7-N14                         | 3,48273         | 3,78801  | 0,0136            |
| Ag7-N15                         | 3,44202         | 3,73741  | 0,0157            |
| Ag7-N16                         | 3,23653         | 3,52636  | 0,0184            |
| Ag7-C20                         | 3,49985         | 3,79699  | 0,0218            |
| Ag7-C42                         | 3,48285         | 3,88140  | 0,0231            |
| Ag7-C64                         | 3,28597         | 3,65273  | 0,0261            |
| <i>Ag</i> <sup>+</sup> – Anel 2 |                 |          |                   |
| Ag7-Au4                         | 2,74754         | 3,07149  | 0,1172            |
| Ag7-Au5                         | 2,73606         | 3,10829  | 0,1246            |
| Ag7-Au6                         | 2,68523         | 3,09530  | 0,1312            |
| Continuação na próxima página.  |                 |          |                   |

Tabela 17 – Continuação da página anterior.

| Ligação  | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|----------|-----------------|----------|-------------------|
| Ag7-N17  | 3,52507         | 3,75211  | 0,0135            |
| Ag7-N18  | 3,29694         | 3,54869  | 0,0168            |
| Ag7-N19  | 3,36654         | 3,81627  | 0,0145            |
| Ag7-C86  | 3,55378         | 3,79910  | 0,0212            |
| Ag7-C108 | 3,32027         | 3,58184  | 0,0273            |
| Ag7-C130 | 3,37367         | 3,78034  | 0,0243            |

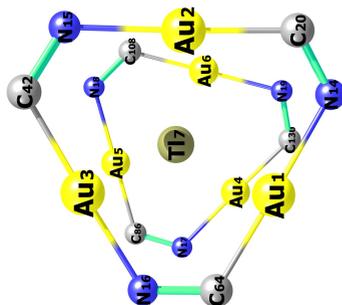


Tabela 18 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **s3**,  $[Au_3(\mu - (C(EtO) = N(p - toluid))_3)_2TI(I)]$ .

| Anel 1                         |                 |          |                   |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Au1-Au2                        | 3,31620         | 3,1089   | 0,0065            |
| Au1-Au3                        | 3,40764         | -        | 0,0056            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 18 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au2-Au3                        | 3,32302         | -        | 0,0064            |
| Au1-C64                        | 2,01102         | -        | 0,6423            |
| Au1-N14                        | 2,09746         | 2,061    | 0,2919            |
| Au2-N15                        | 2,07423         | 2,047    | 0,2976            |
| Au2-C20                        | 2,00001         | 1,999    | 0,6622            |
| Au3-C42                        | 1,99682         | 1,967    | 0,6651            |
| Au3-N16                        | 2,08733         | 2,041    | 0,2872            |
| N14-C20                        | 1,32957         | 1,349    | 1,4664            |
| N15-C42                        | 1,32554         | -        | 1,4918            |
| N16-C64                        | 1,33002         | -        | 1,4705            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Au4-Au5                        | 3,32828         | -        | 0,0064            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 18 – Continuação da página anterior.

| Ligação                           | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|-----------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au4-Au6                           | 3,32110         | -        | 0,0065            |
| Au5-Au6                           | 3,40261         | -        | 0,0056            |
| Au4-N17                           | 2,07281         | -        | 0,2979            |
| Au4-N130                          | 1,99945         | -        | 0,6630            |
| Au5-N18                           | 2,08754         | -        | 0,2875            |
| Au5-C86                           | 1,99753         | -        | 0,6641            |
| Au6-N19                           | 2,09611         | -        | 0,2925            |
| Au6-C108                          | 2,01046         | -        | 0,6424            |
| N17-C86                           | 1,32555         | -        | 1,4913            |
| N18-C108                          | 1,33005         | -        | 1,4701            |
| N19-C130                          | 1,32955         | -        | 1,4667            |
| <b>Anel 1 – <math>Tl^+</math></b> |                 |          |                   |
| Continuação na próxima página.    |                 |          |                   |

Tabela 18 – Continuação da página anterior.

| Ligação                         | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|---------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Tl7-Au1                         | 2,88021         | 2,9905   | 0,2423            |
| Tl7-Au2                         | 3,05275         | 3,0433   | 0,2100            |
| Tl7-Au3                         | 2,94526         | 3,0448   | 0,2277            |
| Tl7-N14                         | 3,56248         | -        | 0,0435            |
| Tl7-N15                         | 3,63895         | -        | 0,0394            |
| Tl7-N16                         | 3,36318         | -        | 0,0483            |
| Tl7-C20                         | 3,71983         | -        | 0,0009            |
| Tl7-C42                         | 3,68106         | -        | 0,0005            |
| Tl7-C64                         | 3,41675         | -        | 0,0002            |
| <i>Tl</i> <sup>+</sup> – Anel 2 |                 |          |                   |
| Tl7-Au4                         | 3,05679         | 3,0184   | 0,2097            |
| Tl7-Au5                         | 2,93990         | 3,024    | 0,2288            |
| Continuação na próxima página.  |                 |          |                   |

Tabela 18 – Continuação da página anterior.

| Ligação  | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|----------|-----------------|----------|-------------------|
| Tl7-Au6  | 2,88178         | 2,9711   | 0,2426            |
| Tl7-N17  | 3,63348         | -        | 0,0395            |
| Tl7-N18  | 3,35610         | -        | 0,0484            |
| Tl7-N19  | 3,56033         | -        | 0,0438            |
| Tl7-C86  | 3,66919         | -        | 0,0568            |
| Tl7-C108 | 3,41161         | -        | 0,0743            |
| Tl7-C130 | 3,71788         | -        | 0,0507            |

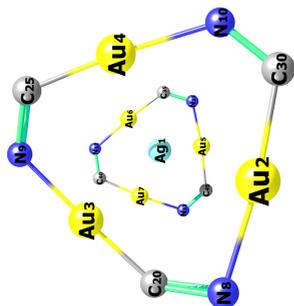


Tabela 19 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto  $s4$ ,  $[Au_3(\mu - 3 - (fenil)imidazolil))_3]_2Ag(I)$ .

| Anel 1                         |                 |          |                   |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Au2-Au3                        | 3,52153         | 3,43351  | 0,0083            |
| Au2-Au4                        | 3,51372         | 3,51149  | 0,0087            |
| Au3-Au4                        | 3,51268         | 3,45143  | 0,0079            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 19 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au2-C30                        | 1,98633         | 1,99981  | 0,6573            |
| Au2-N8                         | 2,06547         | 2,02225  | 0,3285            |
| Au3-N9                         | 2,05553         | 2,03423  | 0,3297            |
| Au3-C20                        | 1,98823         | 1,97668  | 0,6453            |
| Au4-C25                        | 1,98835         | 2,01003  | 0,6551            |
| Au4-N10                        | 2,05677         | 2,03189  | 0,3278            |
| N8-C20                         | 1,36393         | 1,32198  | 1,3461            |
| N9-C25                         | 1,36217         | 1,33585  | 1,3503            |
| N10-C30                        | 1,36623         | 1,32238  | 1,3388            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Au5-Au6                        | 3,54641         | 3,45884  | 0,0086            |
| Au5-Au7                        | 3,55317         | 3,45653  | 0,0087            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 19 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au6-Au7                        | 3,50283         | 3,48513  | 0,0081            |
| Au5-N11                        | 2,05715         | 2,01622  | 0,3278            |
| Au6-N12                        | 2,06642         | 2,04738  | 0,3272            |
| Au7-N13                        | 2,05424         | 2,03682  | 0,3301            |
| Au5-C45                        | 1,98759         | 1,98897  | 0,6524            |
| Au6-C35                        | 1,99000         | 1,99388  | 0,6575            |
| Au7-C40                        | 1,98892         | 1,99711  | 0,6436            |
| N11-C35                        | 1,36685         | 1,33600  | 1,3377            |
| N12-C40                        | 1,36177         | 1,32416  | 1,3545            |
| N13-C45                        | 1,36284         | 1,29931  | 1,3503            |
| <b>Anel 1 – Ag<sup>+</sup></b> |                 |          |                   |
| Ag1-Au2                        | 2,76414         | 2,80059  | 0,1248            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 19 – Continuação da página anterior.

| Ligação                         | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|---------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ag1-Au3                         | 2,71446         | 2,92211  | 0,1167            |
| Ag1-Au4                         | 2,73493         | 2,74681  | 0,1215            |
| Ag1-N8                          | 3,46570         | 3,55133  | 0,0105            |
| Ag1-N9                          | 3,45268         | 3,50742  | 0,0104            |
| Ag1-N10                         | 3,22652         | 3,12068  | 0,0185            |
| Ag1-C20                         | 3,26125         | 3,55094  | 0,0344            |
| Ag1-C25                         | 3,45523         | 3,49923  | 0,0236            |
| Ag1-C30                         | 3,23049         | 3,15578  | 0,0370            |
| <i>Ag</i> <sup>+</sup> – Anel 2 |                 |          |                   |
| Ag1-Au5                         | 2,68667         | 2,86581  | 0,1379            |
| Ag1-Au6                         | 2,77363         | 2,79630  | 0,1156            |
| Ag1-Au7                         | 2,77450         | 2,73118  | 0,1130            |
| Continuação na próxima página.  |                 |          |                   |

Tabela 19 – Continuação da página anterior.

| Ligação | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|---------|-----------------|----------|-------------------|
| Ag1-N11 | 3,24439         | 3,35591  | 0,0193            |
| Ag1-N12 | 3,53003         | 3,44068  | 0,0089            |
| Ag1-N13 | 3,38530         | 3,43794  | 0,0122            |
| Ag1-C35 | 3,26742         | 3,32379  | 0,0319            |
| Ag1-C40 | 3,45625         | 3,30549  | 0,0220            |
| Ag1-C45 | 3,34465         | 3,49871  | 0,0303            |

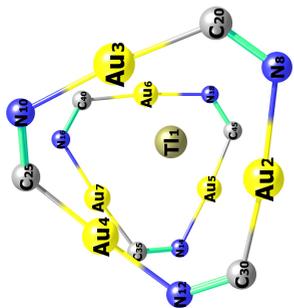


Tabela 20 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **s5**,  $[Au_3(\mu-3-(fenil)imidazolil))_3]_2TI(I)$ .

| Anel 1                         |                 |          |                   |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Au2-Au3                        | 3,55394         | 3,56099  | 0,0041            |
| Au2-Au4                        | 3,53711         | 3,53167  | 0,0042            |
| Au3-Au4                        | 3,52099         | 3,49712  | 0,0042            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 20 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au2-C30                        | 1,98965         | 2,03140  | 0,6361            |
| Au2-N8                         | 2,06390         | 2,06005  | 0,3170            |
| Au3-N10                        | 2,06208         | 2,04742  | 0,3249            |
| Au3-C20                        | 1,99541         | 1,99829  | 0,6292            |
| Au4-C25                        | 1,99096         | 1,96706  | 0,6259            |
| Au4-N12                        | 2,05811         | 2,04117  | 0,3181            |
| N8-C20                         | 1,36589         | 1,34958  | 1,3389            |
| N10-C25                        | 1,36276         | 1,37891  | 1,3467            |
| N12-C30                        | 1,36278         | 1,34840  | 1,3491            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Au5-Au6                        | 3,56213         | 3,50428  | 0,0041            |
| Au5-Au7                        | 3,51251         | 3,57324  | 0,0045            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 20 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Au6-Au7                        | 3,54638         | 3,51883  | 0,0043            |
| Au5-N14                        | 2,06302         | 2,07060  | 0,3239            |
| Au6-N18                        | 2,06492         | 2,03291  | 0,3153            |
| Au7-N16                        | 2,05473         | 2,05258  | 0,3214            |
| Au5-C45                        | 1,99597         | 2,01461  | 0,6299            |
| Au6-C40                        | 1,98992         | 1,98643  | 0,6345            |
| Au7-C35                        | 1,98929         | 2,00765  | 0,6229            |
| N14-C35                        | 1,36163         | 1,31419  | 1,3549            |
| N16-C40                        | 1,36247         | 1,37311  | 1,3497            |
| N18-C45                        | 1,36601         | 1,35366  | 1,3390            |
| <b>Anel 1 – Tl<sup>+</sup></b> |                 |          |                   |
| Tl1-Au2                        | 2,96987         | 2,99064  | 0,2148            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 20 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Tl1-Au3                        | 3,04075         | 3,04330  | 0,2061            |
| Tl1-Au4                        | 3,02836         | 3,04478  | 0,1992            |
| Tl1-N8                         | 3,40501         | 3,42749  | 0,0432            |
| Tl1-N10                        | 3,76679         | 3,70076  | 0,0270            |
| Tl1-N12                        | 3,66156         | 3,56290  | 0,0306            |
| Tl1-C20                        | 3,38947         | 3,42144  | 0,0747            |
| Tl1-C25                        | 3,62236         | 3,63250  | 0,0646            |
| Tl1-C30                        | 3,62996         | 3,58194  | 0,0610            |
| <i>Tl<sup>+</sup> – Anel 2</i> |                 |          |                   |
| Tl1-Au5                        | 3,04480         | 3,01841  | 0,2043            |
| Tl1-Au6                        | 2,94061         | 3,02395  | 0,2205            |
| Tl1-Au7                        | 3,06910         | 2,97100  | 0,2053            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 20 – Continuação da página anterior.

| Ligação | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|---------|-----------------|----------|-------------------|
| T11-N14 | 3,80848         | 3,57991  | 0,0251            |
| T11-N16 | 3,66471         | 3,58140  | 0,0317            |
| T11-N18 | 3,38309         | 3,48807  | 0,0446            |
| T11-C35 | 3,70076         | 3,52094  | 0,0596            |
| T11-C40 | 3,60320         | 3,63225  | 0,0639            |
| T11-C45 | 3,38309         | 3,46209  | 0,0753            |

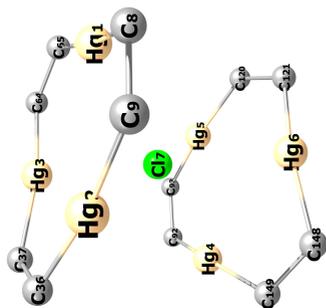


Tabela 21 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **s6**,  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]Cl^-$ .

| Anel 1                         |                 |          |                   |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Hg1-Hg2                        | 3,68730         | 3,70200  | 0,00160           |
| Hg1-Hg3                        | 3,67823         | -        | 0,00170           |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 21 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Hg2-Hg3                        | 3,68184         | 3,65700  | 0,00160           |
| Hg1-C8                         | 2,09355         | 2,07000  | 0,45380           |
| Hg1-C65                        | 2,09327         | -        | 0,45350           |
| Hg2-C9                         | 2,09546         | 2,05000  | 0,45240           |
| Hg2-C36                        | 2,09500         | 2,07000  | 0,45250           |
| Hg3-C37                        | 2,09326         | -        | 0,45400           |
| Hg3-C64                        | 2,09313         | -        | 0,45290           |
| C8-C9                          | 1,66535         | -        | 0,70330           |
| C36-C37                        | 1,66522         | -        | 0,70310           |
| C64-C65                        | 1,66456         | -        | 0,70410           |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Hg4-Hg5                        | 3,68722         | 3,70200  | 0,00160           |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 21 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Hg4-Hg6                        | 3,67819         | -        | 0,00170           |
| Hg5-Hg6                        | 3,6818          | 3,65100  | 0,00160           |
| Hg4-C92                        | 2,09349         | -        | 0,45380           |
| Hg4-C149                       | 2,09324         | -        | 0,45350           |
| Hg5-C93                        | 2,09537         | 2,0700   | 0,45240           |
| Hg5-C120                       | 2,09493         | 2,0900   | 0,45250           |
| Hg6-C121                       | 2,09324         | 2,1100   | 0,45400           |
| Hg6-C148                       | 2,09313         | -        | 0,45290           |
| C92-C93                        | 1,66535         | -        | 0,70330           |
| C120-C121                      | 1,66522         | -        | 0,70310           |
| C148-C149                      | 1,66455         | -        | 0,70410           |
| <b>Anel 1 – C1-</b>            |                 |          |                   |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 21 – Continuação da página anterior.

| Ligação                         | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|---------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| C17-Hg1                         | 3,09347         | 3,14600  | 0,03250           |
| C17-Hg2                         | 3,04431         | 3,17700  | 0,03580           |
| C17-Hg3                         | 3,08386         | -        | 0,03320           |
| C17-C8                          | 3,85105         | -        | 0,00910           |
| C17-C9                          | 3,83003         | -        | 0,00980           |
| C17-C36                         | 3,82832         | -        | 0,00980           |
| C17-C37                         | 3,84206         | -        | 0,00930           |
| C17-C64                         | 3,87284         | -        | 0,00910           |
| C17-C65                         | 3,87651         | -        | 0,00900           |
| <i>Cl</i> <sup>-</sup> – Anel 2 |                 |          |                   |
| C17-Hg4                         | 3,09332         | 3,15200  | 0,03250           |
| C17-Hg5                         | 3,04421         | 3,15500  | 0,03580           |
| Continuação na próxima página.  |                 |          |                   |

Tabela 21 – Continuação da página anterior.

| Ligação  | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|----------|-----------------|----------|-------------------|
| C17-Hg6  | 3,08391         | -        | 0,03320           |
| C17-C92  | 3,85082         | -        | 0,00910           |
| C17-C93  | 3,82983         | -        | 0,00980           |
| C17-C120 | 3,82828         | -        | 0,00980           |
| C17-C121 | 3,84208         | -        | 0,00930           |
| C17-C148 | 3,87283         | -        | 0,00910           |
| C17-C149 | 3,87645         | -        | 0,00900           |

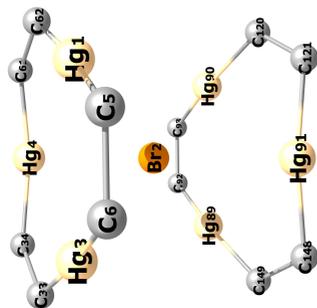


Tabela 22 – Comprimentos e ordens de ligação (Wiberg) do composto **s7**,  $[Hg_3(\mu - 9, 12 - (Me)_2 - C_2B_{10}H_8)_3]Br^-$ .

| Anel 1                         |                 |          |                   |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
| Hg1-Hg3                        | 3,70759         | 3,69000  | 0,0015            |
| Hg1-Hg4                        | 3,69892         | 3,71900  | 0,0015            |
| Hg3-Hg4                        | 3,70651         | 3,77000  | 0,0015            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 22 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Hg1-C5                         | 2,09677         | 2,09000  | 0,4531            |
| Hg1-C62                        | 2,09695         | 2,08000  | 0,4527            |
| Hg3-C6                         | 2,09867         | 2,09000  | 0,4524            |
| Hg3-C33                        | 2,09840         | 2,09000  | 0,4523            |
| Hg4-C34                        | 2,09652         | 2,09000  | 0,4534            |
| Hg4-C61                        | 2,09646         | 2,10000  | 0,4526            |
| C5-C6                          | 1,66899         | -        | 0,7008            |
| C33-C34                        | 1,66856         | -        | 0,7012            |
| C61-C62                        | 1,66823         | -        | 0,7015            |
| <b>Anel 2</b>                  |                 |          |                   |
| Hg89-Hg90                      | 3,70752         | -        | 0,0015            |
| Hg89-Hg91                      | 3,69895         | -        | 0,0015            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 22 – Continuação da página anterior.

| Ligação                        | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|--------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Hg90-Hg91                      | 3,70654         | -        | 0,0015            |
| Hg89-C92                       | 2,09675         | -        | 0,4531            |
| Hg89-C149                      | 2,09696         | -        | 0,4527            |
| Hg91-C121                      | 2,09652         | -        | 0,4534            |
| Hg91-C148                      | 2,09645         | -        | 0,4526            |
| Hg90-C93                       | 2,09867         | -        | 0,4524            |
| Hg90-C120                      | 2,09840         | -        | 0,4523            |
| C92-C93                        | 1,66899         | -        | 0,7008            |
| C120-C121                      | 1,66855         | -        | 0,7012            |
| C148-C149                      | 1,66822         | -        | 0,7015            |
| Anel 1 – Br <sup>-</sup>       |                 |          |                   |
| Br2-Hg1                        | 3,10898         | 3,18600  | 0,0321            |
| Continuação na próxima página. |                 |          |                   |

Tabela 22 – Continuação da página anterior.

| Ligação                         | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|---------------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| Br2-Hg3                         | 3,09370         | 3,30900  | 0,0330            |
| Br2-Hg4                         | 3,11569         | 3,13200  | 0,0317            |
| Br2-C5                          | 3,86628         | -        | 0,0094            |
| Br2-C6                          | 3,85946         | -        | 0,0096            |
| Br2-C33                         | 3,86411         | -        | 0,0096            |
| Br2-C34                         | 3,87190         | -        | 0,0093            |
| Br2-C61                         | 3,88285         | -        | 0,0093            |
| Br2-C62                         | 3,87877         | -        | 0,0094            |
| <i>Br</i> <sup>-</sup> – Anel 2 |                 |          |                   |
| Br2-Hg89                        | 3,10898         | -        | 0,0321            |
| Br2-Hg90                        | 3,09380         | -        | 0,0330            |
| Br2-Hg91                        | 3,11586         | -        | 0,0317            |
| Continuação na próxima página.  |                 |          |                   |

Tabela 22 – Continuação da página anterior.

| Ligação  | Comprimento (Å) | Exp. (Å) | Ordem de Ligação* |
|----------|-----------------|----------|-------------------|
| Br2-C92  | 3,86626         | -        | 0,0094            |
| Br2-C93  | 3,85948         | -        | 0,0096            |
| Br2-C120 | 3,86421         | -        | 0,0096            |
| Br2-C121 | 3,87202         | -        | 0,0093            |
| Br2-C148 | 3,88293         | -        | 0,0093            |
| Br2-C149 | 3,87882         | -        | 0,0094            |