



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Daniel Fernando Coimbra

**Estudo da Natureza das Ligações Metal-Metal e Metal-Ligante em Clusters Trinucleares
e Tetranucleares Heterometálicos de Íons Cobre(I), Prata(I) e Ouro(I)**

Florianópolis

2020

Daniel Fernando Coimbra

Estudo da Natureza das Ligações Metal-Metal e Metal-Ligante em Clusters Trinucleares e Tetranucleares Heterometálicos de Íons Cobre(I), Prata(I) e Ouro(I)

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Química
Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra

Coimbra, Daniel Fernando

Estudo da natureza das ligações metal-metal e metal ligante em clusters trinucleares e tetranucleares heterometálicos de íons cobre(I), prata(I) e ouro(I) / Daniel Fernando Coimbra ; orientador, Giovanni Finoto Caramori, 2020.

94 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Química. 2. clusters heterometálicos. 3. metais de cunhagem. 4. DFT. 5. EDA-NOCV. I. Caramori, Giovanni Finoto. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Daniel Fernando Coimbra

Estudo da Natureza das Ligações Metal-Metal e Metal-Ligante em Clusters Trinucleares e Tetranucleares Heterometálicos de Íons Cobre(I), Prata(I) e Ouro(I)

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Maximiliano Segala, Dr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina/Campus Blumenau

Prof. Adolfo Horn Junior, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Química.

Prof. Marcus Cesar Mandolesi Sá, Dr.

Coordenador do Programa de Pós-Graduação

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro e competência.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela excelência no ensino.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori, pelos ensinamentos, paciência e confiança, durante esses anos de convivência e de constante aprendizado.

Aos membros da banca pelas contribuições e disposição de seu tempo e conhecimento em prol deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Renato L. T. Parreira (Unifran-SP) pela infraestrutura computacional e *softwares*.

Ao colega Alexandre O. Ortolan pelo apoio inestimável e contribuição na obtenção dos resultados e auxílio nos cálculos de EDA-NOCV.

Aos amigos David E. P. Fonseca e Samuel Velasco pelo companheirismo e pelas infundáveis reflexões sobre a vida, o universo e tudo mais.

Aos meus pais por todo o apoio e confiança.

Agradeço também a todos os colegas e amigos do GEEM.

RESUMO

Clusters triangulares e quadrados de metais de cunhagem contendo complexos de molibdênio foram estudados com técnicas de modelagem computacional. Foram empregados métodos de mecânica quântica *ab initio* e *DFT* para elucidar sua estrutura, estabilidade de diferentes conformeros e a magnitude e natureza física das interações metal-metal e metal-ligante presentes. Foi realizado um estudo comparativo utilizando-se de funcionais *DFT* de diferentes naturezas para a descrição da geometria do composto $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$. Os resultados indicam que a natureza do funcional, bem como a utilização de métodos de correção de dispersão, influenciam significativamente na capacidade de um funcional produzir parâmetros geométricos condizentes com a estrutura cristalográfica do composto. Compostos quadrados são mais estáveis energeticamente que compostos triangulares, e compostos de cobre são mais estáveis que seus homólogos de prata e ouro. A estrutura eletrônica e a natureza das interações foram investigadas por meio da Análise de Decomposição de Energia, EDA-NOCV. Os resultados indicam que as interações metal-metal e metal-ligante são fortemente estabilizantes em todos os compostos investigados. Os termos eletrostáticos e orbitais são os principais contribuintes para a estabilidade das interações. Interações Ag-Mo são menos covalentes que interações Au-Mo e Cu-Mo.

Palavras-chaves: *clusters* heterometálicos, metais de cunhagem, *DFT*, EDA-NOCV.

ABSTRACT

Triangular and square clusters of coinage metals containing molybdenum complexes were studied with computational modeling techniques. Ab initio quantum mechanics and DFT methods were employed to examine their structure, conformer stability and the magnitude and physical nature of metal–metal and metal–ligand interactions present. A comparative benchmark study was done utilizing DFT functionals of varying nature for the description of the geometry of silver compound $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$. Results indicate that the nature of the density functional, as well as the use of dispersion correction methods, significantly influence the ability of a density functional to produce geometric parameters in agreement with the crystallographic structure of the compound. Square clusters are more energetically stable than triangular clusters, and copper clusters are more stable than their silver and gold homologues. The electronic structure and the nature of interactions in square and triangular clusters was investigated by Energy Decomposition Analysis, EDA-NOCV. Results indicate that metal–metal and metal–ligand interactions are strongly stabilizing in all investigated clusters. Electrostatic and orbital terms are the main contributing terms to the stability of the interactions. Ag–Mo interactions are less covalent than Au–Mo and Cu–Mo interactions.

Keywords: heterometallic clusters, coinage metals, DFT, EDA-NOCV.

Índice de figuras

- Figura 1: Exemplos de complexos lineares de ouro e interações metalofílicas observadas na célula cristalina, a) Complexos de (piperidina)AuCl encontrados na forma de tetrâmeros, b) Complexos de (H₃CNC)AuCN agregados em forma de folha. Adaptado da ref. (SCHMIDBAUR; SCHIER, 2008) com permissão de The Royal Society of Chemistry.....28
- Figura 2: Complexos triangulares e quadrados de metais de transição contendo metais de cunhagem obtidos por diversos autores, desde 1984. Referências no texto.....32
- Figura 3: Estrutura dos complexos triangulares, de Cu (esquerda), e quadrados, de Ag (direita), obtidos por Sculfort. São exibidos a estrutura completa (cima) e vistas superior (baixo, esquerda) e inferior (baixo, direita) com apenas os átomos de metal que compõe a estrutura central visíveis. Adaptado da ref. (SCULFORT et al., 2009) com permissão de John Wiley and Sons.....33
- Figura 4: Estrutura do complexo quadrado de Au obtidos por Sculfort. São exibidos a estrutura completa (*esquerda*) e vistas superior (*cima, direita*) e inferior (baixo, *esquerda*) com apenas os átomos de metal que compõe a estrutura central visíveis. Adaptado da ref. (SCULFORT et al., 2009) com permissão de John Wiley and Sons.....34
- Figura 5: Representação esquemática das estruturas investigadas para os clusters (1a-3e) [MMoCp(CO)₃]_n (n=3 ou 4).....35
- Figura 6: Geometria do composto [AgMoCp(CO)₃]₄, obtido por cristalografia de raios-X por Sculfort e colegas, e comprimentos de ligação selecionados, em Å. Alguns átomos foram omitidos para melhor clareza.....45
- Figura 7: Geometria do composto [AgMoCp(CO)₃]₄ obtida com o método B3PW91-D3/def2-TZVP.....49
- Figura 8: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos 1a e 1b. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e *lateral* da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (*roxo*), Cu (laranja).....50
- Figura 9: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos 1c-e. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e *lateral* da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (*roxo*), Cu (laranja).....51
- Figura 10: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os

compostos 2a e 2b. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (*roxo*), Ag (azul).....53

Figura 11: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos 2c-e. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (*roxo*), Ag (azul).....54

Figura 12: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos 3a e 3b. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (*roxo*), Au (amarelo).....55

Figura 13: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos 3c-e. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (*roxo*), Au (amarelo).....56

Figura 14: Esquemas de fragmentação utilizados na análise EDA: EF1, em que $[M_n]^{n+} \leftrightarrow n \cdot [MoCp(CO)_3]^{-1}$ ($n=3,4$) são os fragmentos interagentes; EF2, em que $[MoCp(CO)_3]^{-1} \leftrightarrow [M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$, ($n=3,4$) são os fragmentos; e EF3, em que $[M(MoCp(CO)_3)_2]^{-1} \leftrightarrow [M_2(MoCp(CO)_3)]^{+1}$ e $[M(MoCp(CO)_3)_2]^{-1} \leftrightarrow [M_3(MoCp(CO)_3)_2]^{+1}$ como fragmentos interagentes para compostos triangulares e quadrados, respectivamente. Todos os fragmentos são de camada fechada.....60

Figura 15: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol⁻¹) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ e $[M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) nos complexos (a) 3b e (b) 3e. Superfícies em vermelho representam aumento de densidade eletrônica, e em azul diminuição. O corte utilizado foi de 0,003.....65

Figura 16: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol⁻¹) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ e $[M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) no composto 1b. O corte utilizado foi de 0,003.....79

Figura 17: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol⁻¹) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ e $[M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) no composto 1e. O corte utilizado foi de 0,003.....80

Figura 18: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol⁻¹) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ (n=3 ou 4) no composto 2b. O corte utilizado foi de 0,003.....81

Figura 19: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol⁻¹) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ (n=3 ou 4) no composto 2e. O corte utilizado foi de 0,003.....82

Figura 20: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol⁻¹) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ (n=3 ou 4) no composto 3b. O corte utilizado foi de 0,003.....83

Figura 21: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol⁻¹) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ (n=3 ou 4) no composto 3e. O corte utilizado foi de 0,003.....84

Índice de tabelas

Tabela 1: Parâmetros selecionados para as geometrias calculadas do composto $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$. Comprimentos de ligação, $R(\text{X}-\text{Y})$, em Å. Ângulos de ligação, $\angle(\text{X}-\text{Y}-\text{Z})$, em graus. Ângulo diedro, $\Theta(\text{Ag}-\text{Ag}-\text{Ag}-\text{Ag})$, em graus.....46

Tabela 2: Parâmetros selecionados para as geometrias otimizadas dos compostos 1a-3e. Comprimento de ligação, $R(\text{M}-\text{Mo})$ e $R(\text{M}-\text{Mo})$, em Å. Ângulo Diedro, $\Theta(\text{M}_4)$, em graus. Energias relativas $\Delta E/n$ (kcal mol^{-1}).....57

Tabela 3: Análise de Decomposição de Energia (kcal mol^{-1}), dos compostos 1a-3e usando esquema de fragmentação EF1, considerando $[\text{M}_n]^{n+}$ e $n \cdot [\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ ($n=3$ ou 4) como fragmentos interagentes (1) e (2). Todos os termos de energia são exibidos como $\Delta E/n$ e termos de carga de Hirshfeld (u.a.) como q/n62

Tabela 4: Análise de Decomposição de Energia (kcal mol^{-1}), dos compostos 1a-3e usando esquema de fragmentação EF2, considerando $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$, ($n=3$ ou 4) como fragmentos interagentes (1) e (2). Todos os termos de energia são exibidos como $\Delta E/n$ e termos de carga de Hirshfeld (u.a.) como q/n63

Tabela 5: Análise de Decomposição de Energia (kcal mol^{-1}), dos compostos 1b-3b e 1e-3e usando esquema de fragmentação EF3, considerando $[\text{M}(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_2]^{-1} \leftrightarrow [\text{M}_2(\text{MoCp}(\text{CO})_3)]^{+1}$ e $[\text{M}(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_2]^{-1} \leftrightarrow [\text{M}_3(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_2]^{+1}$ como fragmentos interagentes (1) e (2) para complexos triangulares e quadrados, respectivamente. Análise de carga de Hirshfeld (u.a.) também é exibida como (q1) e (q2).....64

Tabela 6: Cargas naturais (u.a.) para cada metal e seus ligantes nos compostos triangulares, 1a-b, 2a-b, 3a-b.....66

Tabela 7: Cargas naturais (u.a.) para cada metal e seus ligantes nos compostos quadrados, 1c-e, 2c-e, 3c-e.....67

Lista de abreviaturas e símbolos

CCSD(T)	<i>Coupled Cluster Singles and Doubles with Triples correction</i>
Cp	Ânion ciclopentadienila (C ₅ H ₅ ⁻)
D3	Correções de dispersão de Grimme (versão 3)
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DLPNO-CCSD	<i>Domain-based Local Pair Natural Orbitals CCSD</i>
ECP	<i>Effective Core Potential</i>
EESO	<i>Energia de estabilização de segunda ordem</i>
EDA	Energy Decomposition Analysis
EDA-NOCV	<i>Energy Decomposition Analysis – Natural Orbitals for Chemical Valence</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HF	Hartree-Fock
NBO	Natural Bond Orbitals
MP2	<i>Second order Møller–Plesset perturbation theory</i>
SCS-MP2	<i>Spin-Component Scaled MP2</i>
TZVP	Triple Zeta Valence Polarization
ZORA	<i>Zeroth Order Regular Approximation</i>
ρ	Densidade eletrônica
∇	Gradiente (operador derivada primeira)
∇^2	Laplaciano (operador derivada segunda)

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	xi
RESUMO.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	28
2. OBJETIVOS.....	36
2.1. Gerais.....	36
2.2. Específicos.....	36
3. METODOLOGIA.....	37
3.1. Benchmark – Avaliação de métodos DFT.....	37
3.2. Principais aproximações usadas no benchmark.....	38
3.3. Análise de Decomposição de Energia.....	40
3.4. Orbitais Naturais de Ligação.....	41
3.5. Métodos computacionais.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1. Benchmark.....	44
4.2. Geometria dos clusters.....	50
4.3. Análise de Decomposição de Energia.....	59
4.4. Orbitais Naturais de Ligação.....	66
5. CONCLUSÕES.....	70
6. BIBLIOGRAFIA.....	72
ANEXO A – CANAIS DE DEFORMAÇÃO DE DENSIDADE.....	79
ANEXO B – PRODUÇÃO CIENTÍFICA PUBLICADA.....	85

1. Introdução

Em seu estado de oxidação +1 de camada fechada, os metais do Grupo XI, ouro, prata e cobre, apresentam configuração eletrônica $3d^{10}$, $4d^{10}$ e $5d^{10}$, respectivamente. Dessa forma, seria esperado que estes íons apresentassem reatividade limitada à formação de ligações iônicas ou de coordenação com ligantes aniônicos ou neutros. Especialmente a interação entre cátions destes metais seria esperada como sendo repulsiva por razões puramente eletrostáticas (PYYKKÖ, 1997). Entretanto, examinando-se as estruturas de complexos lineares [L-Au-L'] (Figura 1), obtidas por difração de raios-X, observa-se a existência de interações entre os átomos Au, com distâncias $\text{Au}\cdots\text{Au}$ ($3,00 \pm 0,25 \text{ \AA}$) significativamente menores do que a soma dos raios de van der Waals (RÖSCH et al., 1989; SCHMIDBAUR, 1990; SCHMIDBAUR et al., 1988; SCHMIDBAUR; GRAF; MÜLLER, 1988). Esta observação indica a existência de interações estabilizadoras entre os íons Au^+ , que não são de natureza covalente ou iônicas. Schmidbaur denominou este tipo de interação como “aurofilicidade” (SCHERBAUM et al., 1988). Compostos de Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , Hg^{2+} e Pt^{2+} exibem interações semelhantes à aurofilicidade, embora mais fracas, e esta interação metal-metal foi generalizada com o termo “metalofilicidade” (PYYKKÖ, 1997; SCHMIDBAUR; SCHIER, 2015a, 2015b).

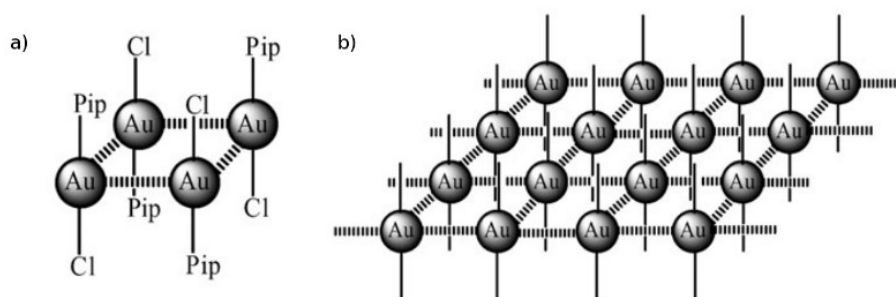


Figura 1: Exemplos de complexos lineares de ouro e interações metalofílicas observadas na célula cristalina, a) Complexos de (piperidina)AuCl encontrados na forma de tetrâmeros, b) Complexos de $(\text{H}_3\text{CNC})\text{AuCN}$ agregados em forma de folha. Adaptado da ref. (SCHMIDBAUR; SCHIER, 2008) com permissão de The Royal Society of Chemistry.

A natureza das interações metalofílicas tem origem na correlação eletrônica. Diversos trabalhos foram feitos sobre a natureza das interações aurofílicas, estudadas principalmente em dímeros de ouro, Au_2 ($^3\Sigma_u^+$), e de complexos mononucleares de ouro como $[\text{X-M-L}]_2$, com $\text{M}=\text{Au}$, Ag ou Cu , $\text{L}=\text{PH}_3$, PR_3 , NR_3 ou NHC e $\text{X}=\text{H}$, Cl ou CH_3 . Sabe-se atualmente que cálculos de estrutura eletrônica a partir do método HF (*Hartree-Fock*) exibem uma interação totalmente repulsiva para modelos de interação metalofílica (O'GRADY; KALTSOYANNIS, 2004; PYYKKÖ; LI; RUNEBERG, 1994; PYYKKÖ; ZHAO, 1991). A inclusão de correlação eletrônica pelo método MP2 (*Second order Møller-Plesset perturbation theory*) entretanto superestima a magnitude das interações metalofílicas (LIU et al., 2011). Um estudo recente sobre dímeros de fórmula $[\text{Cl-Au-X}]_2$, com $\text{X}=\text{PH}_3$, $\text{C}(\text{PH}_3)_2$ e outros NHCs , observou que o método SCS-MP2 (*Spin-Component Scaled MP2*) apresenta resultados tão bons quanto cálculos CCSD(T) para a descrição das interações de dispersão entre centros de Au (ANDREJIC; MATA, 2013). É importante salientar que mesmo quando interações aurofílicas são evidentes, interações de dispersão entre ligantes ou ouro-ligante podem exercer um papel equivalente ou maior na estabilização de complexos de dímeros e outros agregados (GRIMME, 2014).

F. Cotton foi o primeiro pesquisador a definir o que seriam *clusters* metálicos: compostos contendo um grupo finito de átomos de metal mantidos unidos inteiramente ou, pelo menos, de maneira significativa, por ligações diretamente entre os átomos de metal ainda que átomos de não-metais possam estar intimamente associados com o cluster (COTTON, 1966). Os metais de cunhagem, Cu , Ag , Au , com sua particular afinidade oriunda da metalofilicidade, são especialmente interessantes como componentes de *clusters*, como de fato observa-se pelo grande número e pela rica e extensa química dos *clusters* de ouro conhecidos atualmente (SILVESTRU; LAGUNA, 2009).

A presença de mais de um centro metálico em proximidade é particularmente

interessante do ponto de vista da catálise (BUCHWALTER; ROSÉ; BRAUNSTEIN, 2015; LIDDLE, 2015; SILVESTRU; LAGUNA, 2009), uma vez que a presença de dois centros catalíticos, iguais ou distintos, próximos entre si favorece efeitos cumulativos (POWERS; UYEDA, 2017) ou sinérgicos (BRAUNSTEIN; ORO; RAITHBY, 1999). De fato o tópico de catálise multimetálica baseia-se na ação combinada de múltiplos centros metálicos em uma transformação química em que interações diretas metal-metal provêm condições favoráveis para a ocorrência de um aumento das propriedades catalíticas (BUCHWALTER; ROSÉ; BRAUNSTEIN, 2015).

Coffey, Lewis e Nyholm reportaram, em 1964, os primeiros exemplos de complexos que continham uma ligação metal-metal envolvendo íons d^{10} do grupo 11 (Cu, Ag ou Au) e outro metal de transição, na forma de carbonilo complexos de Mn, Fe, Co e W (COFFEY; LEWIS; NYHOLM, 1964). Braunstein sintetizou o primeiro complexo contendo uma ligação $Pt^{II}-Au^I$, $[PtCl(AuPPh_3)_2(PEt_3)_2]^+$, que também apresentava uma unidade Au-Au inédita (BRAUNSTEIN et al., 1984). Galassi e colaboradores obtiveram o complexo $[Cp(CO)_2(PMe_3)Mo(AuPPh_3)_2]^+[BF_4]^-$ que apresenta um átomo de molibdênio ligado a uma unidade Au_2 (GALASSI et al., 1997). Braunstein obteve complexos envolvendo ligações Fe-Au que apresentavam unidades Au_2 e Au_3 (BRAUNSTEIN et al., 1998). As interações $d^{10}-d^{10}$ nestes complexos influenciam em propriedades como luminescência, catálise, condutividade, magnetismo, eletroquímica e despertam o interesse pela pesquisa experimental e teórica de *clusters* de íons d^{10} de cobre (CARVAJAL; NOVOA; ALVAREZ, 2004; GRUNDY; DONNADIEU; MATHEY, 2006; POBLET; BÉNARD, 1998), prata (BAYLER et al., 1996; LIU; CHEN; JIN, 2007; ZHAO; MAK, 2004) e ouro (DOERRER, 2008; KATZ; SAKAI; LEZNOFF, 2008; PYYKKÖ, 2008; SCHMIDBAUR; SCHIER, 2008).

Klüfers (KLÜFERS, 1984a) reportou, em 1984, a estrutura cristalográfica de um complexo de fórmula $[AgCo(CO)_4]$ cuja estrutura apresenta quatro átomos de Ag formando

um quadrado central Ag_4 plano, e em cada aresta do quadrado encontra-se um átomo de Co ligado a dois átomos de Ag e formando um segundo quadrado, mais externo, de átomos de Co numa configuração de quadrado frequência 2 ou “quadrado-em-um-quadrado” (Figura 2d) para a estrutura Ag_4Co_4 . O mesmo autor também reportou (KLÜFERS, 1984b) o complexo homólogo de cobre contendo a unidade Cu_4Co_4 (Figura 2a). Doyle e colaboradores reportaram (DOYLE; ERIKSEN; VAN ENGEN, 1986; DOYLE; HEATON; OCCHIELLO, 1985) um complexo contendo a unidade Cu_3Fe_3 , na forma de triângulo frequência 2 ou “triângulo-em-um-triângulo” (Figura 2b), isto é, apresentando um triângulo central Cu_3 com cada aresta ocupada por um grupo $\text{Fe}(\text{CO})_4$ formando um segundo triângulo Fe_3 com cada átomo de Fe ligado a dois átomos de Cu. Outros complexos similares foram reportados com estruturas centrais Ag_3Rh_3 (OTT; VENANZI, 1985) (Figura 2e), Cu_3Os_3 (LEMMEN; HUFFMAN; CAULTON, 1986) (Figura 2c), Ag_3Nb_3 e Ag_3Ta_3 (CALDERAZZO et al., 1989) (Figura 2f), e Au_3Nb_3 (ANTINOLO et al., 1990) (Figura 2h). Albano e colaboradores reportaram complexos quadrados com unidades Ag_4Fe_4 (ALBANO et al., 1994) (Figura 2g) e Au_4Fe_4 (ALBANO et al., 1995) (Figuras 2i e 2j) que completam uma série homóloga de carbonilocomplexos junto com o *cluster* triangular Cu_3Fe_3 anteriormente relatado.

Sculfort e colaboradores (SCULFORT et al., 2009, p.) relataram a síntese de uma série de *clusters* heterometálicos de fórmula geral $[\text{MMoCp}(\text{CO})_3]_n$ de diferentes nuclearidades (n) e contendo metais de cunhagem (Figuras 3 e 4). Quando o metal M utilizado é prata ou ouro, são obtidos *clusters* de nuclearidade 4, em que os átomos do metal M formam um quadrado central (*core* M_4) cujas laterais são coordenadas por um átomo de molibdênio formando um segundo quadrado. Quando o metal M é cobre o *cluster* obtido apresenta nuclearidade 3, em que a geometria formada pelos átomos do metal M é a de um triângulo central (*core* M_3) circunscrito em um triângulo de átomos de molibdênio (Figuras 3 e 4). Dessa maneira, observa-se que a natureza do metal M influencia diretamente a geometria do *cluster* obtido.

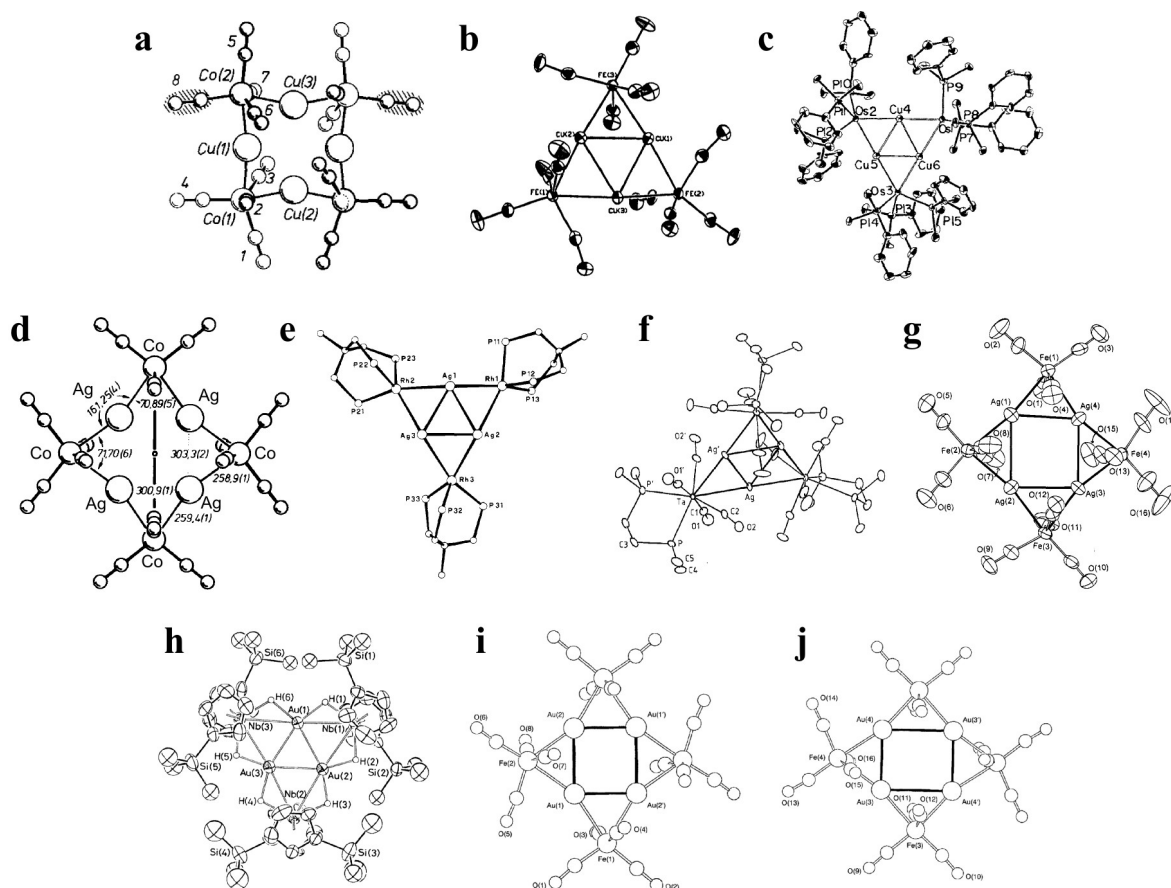


Figura 2: Complexos triangulares e quadrados de metais de transição contendo metais de cunhagem obtidos por diversos autores, desde 1984. Referências no texto.

Neste mesmo trabalho os autores realizaram cálculos DFT (*Density Functional Theory*) para os complexos sintetizados, mas não obtiveram sucesso em reproduzir as distorções de geometria observadas nas estruturas cristalográficas. Ainda assim, os autores realizaram um detalhado estudo dos possíveis conformeros dos complexos em questão, do papel da repulsão estérica entre os ligantes na estabilidade dos complexos e da estabilidade relativa entre as geometrias hipotéticas triangulares e quadradas. Os autores afirmam que a formação de estruturas quadradas para Ag e Au são favorecidas devido às interações metalofílicas diagonais, isto é, entre átomos não diretamente ligados.

Em um trabalho posterior, Sculfort e colaboradores (SCULFORT; WELTER; BRAUNSTEIN, 2010) obtiveram uma série de complexos lineares de forma $[M'-M-M']$, em que $M=Cu^+$, Ag^+ , Au^+ e $M'=[MoCp(CO)_3]$, e demonstraram que estes podem ser convertidos

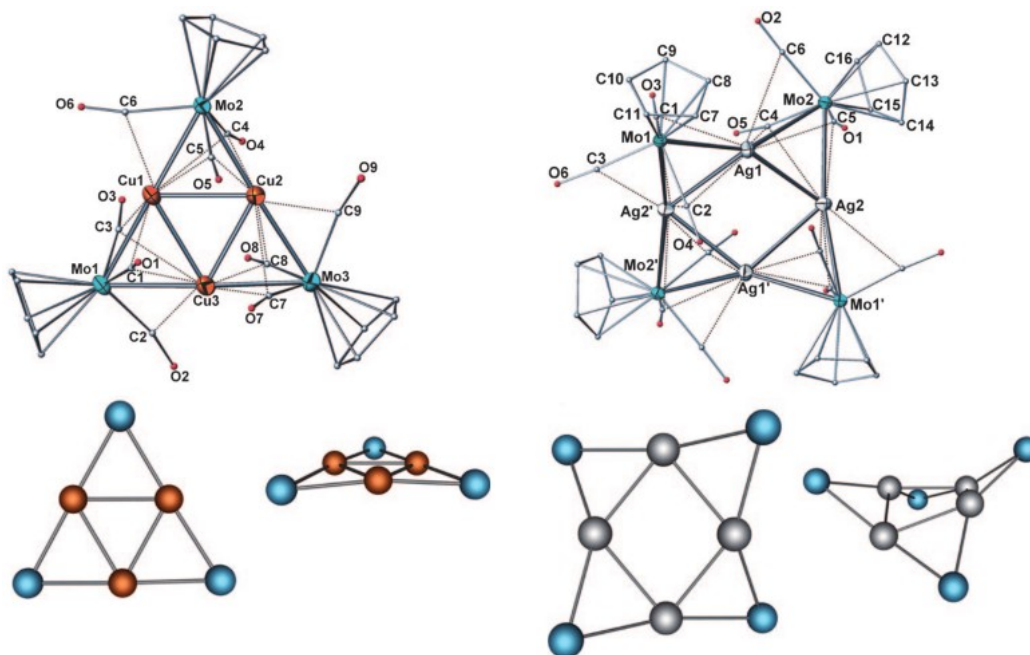


Figura 3: Estrutura dos complexos triangulares, de Cu (esquerda), e quadrados, de Ag (direita), obtidos por Sculfort. São exibidos a estrutura completa (cima) e vistas superior (baixo, esquerda) e inferior (baixo, direita) com apenas os átomos de metal que compõe a estrutura central visíveis. Adaptado da ref. (SCULFORT et al., 2009) com permissão de John Wiley and Sons.

nos respectivos complexos triangulares (Cu) e quadrados (Ag, Au) de maneira reversível apenas controlando a estequiometria dos reagentes. No mesmo trabalho os autores também relatam a obtenção de complexos mistos, contendo três diferentes metais, de fórmulas $[\text{CuAg}_3\{\text{MoCp}(\text{CO})_3\}_4]$ e $[\text{CuAu}_3\{\text{MoCp}(\text{CO})_3\}_4]$ análogos aos complexos quadrados $[\text{M}_4\{\text{MoCp}(\text{CO})_3\}_4]$ relatados anteriormente.

Em um artigo recente, Croizat e colaboradores (CROIZAT et al., 2016) obtiveram uma série homologa aos complexos $[\text{MMoCp}(\text{CO})_3]_n$ em que ao invés do ligante Cp é utilizado $\text{C}_5\text{H}_4\text{NMe}_2$. Os complexos $[\text{MMo}(\text{CpNMe}_2)(\text{CO})_3]_n$ obtidos apresentam as mesmas nuclearidades em função do metal de cunhagem empregado (Cu^+ : $n=3$; Ag^+ ou Au^+ : $n=4$), entretanto o complexo contendo Ag^+ não apresenta nenhuma distorção de seu core, exibindo uma estrutura Ag_4 planar.

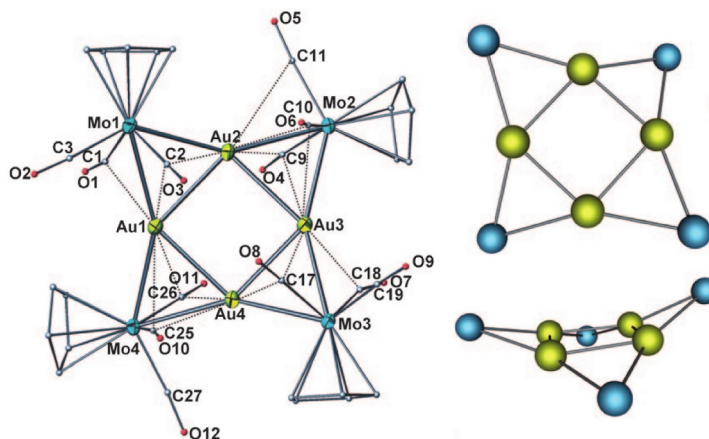


Figura 4: Estrutura do complexo quadrado de Au obtidos por Sculfort. São exibidos a estrutura completa (**esquerda**) e vistas superior (**cima, direita**) e inferior (**baixo, esquerda**) com apenas os átomos de metal que compõe a estrutura central visíveis. Adaptado da ref. (SCULFORT *et al.*, 2009) com permissão de John Wiley and Sons.

Dessa forma, este trabalho visa reexaminar a descrição da geometria dos complexos $[\text{MMoCp}(\text{CO})_3]_n$, assim como estender e aprofundar os estudos iniciados por Sculfort e colaboradores sobre a influência da natureza do metal de cunhagem na estrutura e propriedades eletrônicas destes complexos. Assim como estudar o efeito da natureza do metal na nuclearidade observada e na natureza física das ligações metal–metal e metal–ligante.

Assim, os compostos estudados neste trabalho, de fórmula $[\text{MMoCp}(\text{CO})_3]_n$ ($n=3$ ou 4), são representados na Figura 5. Para os *clusters* triangulares, **1a-b**, **2a-b** e **3a-b**, foram consideradas duas conformações distintas, de simetria C_S e C_{3h} , que diferem pela orientação dos ligantes coordenados ao átomo de Mo, conforme apresentado na Figura 5. Enquanto que para os *clusters* quadrados **1c-e**, **2c-e** e **3c-e**, foram considerados três conformações distintas, de simetrias C_2 , D_2 e S_4 , conforme a Figura 5. Nos complexos **1-3** são adotados respectivamente os metais $M = \text{Cu}$, Ag ou Au em seus estados de oxidação +1.

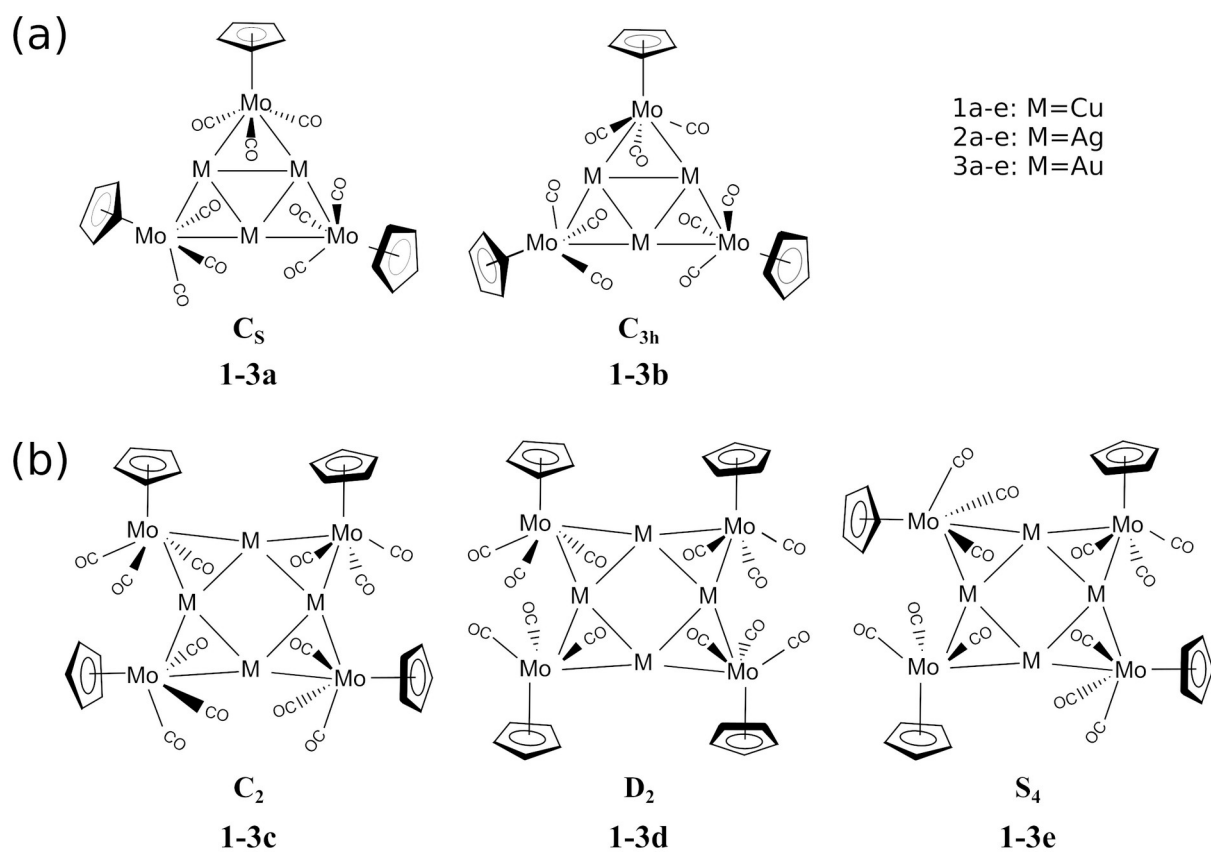


Figura 5: Representação esquemática das estruturas investigadas para os clusters (1a-3e) $[M\text{MoCp}(\text{CO})_3]_n$ ($n=3$ ou 4).

2. Objetivos

2.1. Gerais

Este trabalho visa estudar a estrutura eletrônica de uma série de compostos de metais de cunhagem, cobre, prata e ouro, de diferentes nuclearidades contendo ligantes baseados em complexos de molibdênio. Para tal foram empregadas técnicas de modelagem computacional por métodos de mecânica quântica DFT para elucidar sua estrutura e a magnitude e natureza física das interações presentes.

O estudo destes compostos tem como principais objetivos ampliar o conhecimento sobre a natureza das interações predominantes nos referidos complexos, assim como auxiliar na compreensão das forças envolvidas na formação e estabilidade de compostos similares ou análogos e seu uso na formação de estruturas supramoleculares.

2.2. Específicos

Avaliar e selecionar um método computacional geral adequado para a descrição correta da geometria dos compostos, visto que estes apresentam interações reconhecidas como sendo de difícil reprodução.

Obter e examinar a estrutura dos complexos triangulares $[M\text{MoCp}(\text{CO})_3]_3$ e quadrados $[M\text{MoCp}(\text{CO})_3]_4$ para os metais M de cunhagem, Cu, Ag e Au, considerando seus possíveis confôrmeros (Figura 5).

Examinar a magnitude e natureza física das interações metal-metal, metal-ligante, assim como seu papel na estrutura, orbitais moleculares e na estabilidade de diferentes compostos. Examinar o papel das interações metalofílicas, de dispersão e de repulsão na estabilidade das formas triangulares ou quadradas dos compostos.

3. Metodologia

3.1. *Benchmark – Avaliação de métodos DFT*

Diferentes funcionais DFT, abaixo descritos, foram avaliados em sua capacidade de reproduzir a geometria reportada na literatura do composto selecionado. Este procedimento é necessário devido à presença de interações de difícil reprodução nos compostos a serem estudados. O composto $[\text{Ag}_4(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_4]$ (**2e**) (Figura 5) foi selecionado para esta avaliação visto que cálculos DFT já reportados na literatura não foram capazes de reproduzir corretamente sua geometria.

Os funcionais selecionados para serem avaliados foram BP86 (BECKE, 1988; PERDEW, 1986), B3LYP (BECKE, 1993a; STEPHENS et al., 1994), B3PW91 (PERDEW et al., 1992), PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999), TPSSh (STAROVEROV et al., 2003). Foram selecionados funcionais de natureza diversificada incluindo funcionais GGA (BP86, PBE), híbridos (B3LYP, B3PW91, PBE0) e híbrido meta-GGA (TPSSh). Foram incluídos também as versões destes funcionais com correções de dispersão. Efeitos relativísticos sobre os metais de transição foram considerados por duas metodologias diferentes: a Aproximação Regular de Ordem Zero (ZORA) (VAN LENTHE; SNIJDERS; BAERENDS, 1996); ou Potenciais Efetivos de Carço (ECP). Funções de base gaussianas de qualidade triple- ζ , def2-TZVP, foram empregadas em todos casos.

A necessidade de verificar diversos funcionais se justifica por estes serem tipicamente desenvolvidos pra reproduzir uma propriedade específica, frequentemente a energia, o que não garante que eles apresentem bons resultados para outras propriedades.

Dessa forma, as aproximações e métodos mencionados foram combinados baseados em uma expectativa de qualidade crescente, de maneira que os resultados obtidos possam ser

comparados em função do custo computacional envolvido.

As diferentes metodologias utilizadas foram:

- **D0ECP**: foram utilizados os funcionais DFT apresentados acima, sem correções de dispersão, em conjunto com as funções de base def2-TZVP (WEIGEND; AHLRICHS, 2005) e um pseudopotencial de caroço (ECP) (ANDRAE et al., 1990; WEIGEND; AHLRICHS, 2005) para substituir os elétrons mais internos dos metais Au (ECP-60 (ANDRAE et al., 1990), 60 elétrons removidos), Mo e Ag (ECP-28 (ANDRAE et al., 1990), 28 elétrons removidos). A notação “D0” é usada para salientar a ausência de quaisquer correções de dispersão.
- **D3ECP**: foi utilizada a mesma metodologia do item **D0ECP**, mas foram incluídas as correções de dispersão de Grimme (D3).
- **D3ZORA**: foi utilizado o método ZORA para consideração de efeitos relativísticos, além das correções de dispersão de Grimme. Foram empregadas funções de base SARC (*Segmented All-electron Relativistically Contracted*) (PANTAZIS et al., 2008), versões recontraídas das funções def2-TZVP.
- Dois métodos *ab initio*, DLPNO-CCSD e SCSMP2, também foram utilizados. Entretanto, ambos apresentaram problemas de convergência para as funções de onda e geometria dos sistemas estudados. Em conjunto com o extenso tempo de cálculo observado, considerou-se o uso destes métodos inviável para este estudo e os métodos foram descartados.

3.2. Principais aproximações usadas no benchmark

Os pseudopotenciais de caroço (ECP) são um conjunto de potenciais repulsivos que substituem os elétrons mais internos de um átomo. São desenvolvidos de forma a reproduzir o efeito dos elétrons internos sobre os demais elétrons, propiciando redução do custo (tempo)

computacional com resultados de qualidade equivalente. As funções de base desenvolvidas para uso com ECP são menores pois não precisam reproduzir os elétrons da região descrita pelo ECP, o que contribui para a redução de custo mas também pode significar uma menor flexibilidade na descrição dos orbitais. Os ECPs utilizados foram parametrizados de forma a incluir efeitos relativísticos.

A Aproximação Regular de Ordem Zero (ZORA) é um método utilizado para incluir efeitos relativísticos na resolução do problema eletrônico por meio de uma modificação no operador Hamiltoniano. O método consiste, em sua essência, em substituir o operador de energia cinética não relativístico, Equação (1), pelo operador energia cinética ZORA (VAN LENTHE; SNIJDERS; BAERENDS, 1996, p.; VAN WÜLLEN, 1998), Equação (2). As funções de base empregadas precisam ser capazes de descrever tanto elétrons de regiões mais internas como elétrons de valência, requerendo um maior número de primitivas quando comparadas às funções empregadas em conjunto com um ECP resultando em custo computacional mais elevado.

$$T = -\frac{1}{2} \nabla^2 \quad (1)$$

$$T^{ZORA} = \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \mathbf{p} \quad (2)$$

As correções de dispersão de Grimme (GRIMME, 2011; GRIMME et al., 2010; GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011) (D3) são um método desenvolvido para a inclusão de efeitos de dispersão de média e longa distância que não estão presentes nos funcionais DFT puros, ou estão presentes de forma limitada em alguns funcionais. As correções dependem do funcional e da natureza dos átomos, sendo computadas para cada par de átomos presentes na molécula ou sistema e aplicadas na forma de uma adição na energia total do sistema e em seu gradiente.

3.3. Análise de Decomposição de Energia

A natureza das interações metal–metal, e metal–ligante foi analisada aplicando a Análise de Decomposição de Energia combinada com Orbitais Naturais para Valência Química (EDA-NOCV) (BICKELHAUPT; BAERENDS, 2000; ZIEGLER; RAUK, 1979a, 1979b) implementada no programa ADF (v,2016) (E. J. BAERENDS et al., 2016; FONSECA GUERRA et al., 1998; TE VELDE et al., 2001). A técnica de EDA examina a formação de uma interação química entre dois fragmentos moleculares quaisquer, realizando a decomposição dessa interação instantânea e sua energia em componentes físicos distintos. Não existe uma maneira única ideal de realizar tal decomposição e, portanto, diversas abordagens de EDA vem sendo utilizadas com sucesso dentre as quais destacam-se os métodos de Kitaura–Morokuma (KITAURA; MOROKUMA, 1976), Su-Li EDA (SU; LI, 2009), GKS-EDA (SU et al., 2014) e SAPT (JEZIORSKI; MOSZYNSKI; SZALEWICZ, 1994).

A técnica de EDA-NOCV considera a formação de uma molécula AB , cuja função de onda correspondente é Ψ_{AB} e sua energia E_{AB} , como resultado de interações entre os fragmentos A^0 e B^0 no seu estado fundamental geométrico e eletrônico, descritos por Ψ_A^0 e Ψ_B^0 e com energias E_A^0 e E_B^0 . Em uma primeira etapa, os fragmentos são distorcidos até a geometria e estado eletrônico adotados pela molécula AB , descritas por Ψ_A e Ψ_B com energias E_A e E_B . A energia dessa etapa é descrita pela Eq. 3.

$$\Delta E^{prep} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0 \quad (3)$$

A interação instantânea entre os fragmentos preparados, A e B na molécula AB fornece a energia de interação, ΔE^{int} , Eq. 4.

$$\Delta E^{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (4)$$

As energias de interação e de preparação podem ser relacionadas com a energia de dissociação da ligação, D_e , definida pelo sinal oposto, Eq. 5.

$$-D_e = \Delta E^{\text{int}} + \Delta E^{\text{prep}} \quad (5)$$

A energia de interação ΔE^{int} pode então ser decomposta em suas componentes, Eq. 6:

$$\Delta E^{\text{int}} = \Delta E^{\text{elstat}} + \Delta E^{\text{Pauli}} + \Delta E^{\text{orb}} + \Delta E^{\text{disp}} \quad (6)$$

A energia de dispersão, ΔE^{disp} , pode ou não estar presente dependendo do tratamento de dispersão incluído no funcional DFT ou por métodos de correção de dispersão. O termo eletrostático ΔE^{elstat} origina na mudança das interações eletrostáticas entre as densidades de carga dos fragmentos na formação da molécula. O termo de Pauli, ΔE^{Pauli} , origina na mudança das interações eletrônicas repulsivas na formação da molécula. Finalmente, o termo orbital, ΔE^{orb} , origina nas interações ligantes na relaxação e mistura de orbitais na formação da molécula.

3.4. Orbitais Naturais de Ligação

A estrutura eletrônica dos compostos foi analisada pelo método NBO (*Natural Bond Orbitals*) (WEINHOLD; LANDIS, 2001). O método NBO se baseia na aplicação de uma transformação unitária aos orbitais moleculares canônicos de maneira a maximizar a ocupação entre pares de átomos. Desta forma obtém-se orbitais maximamente localizados sobre ligações, que são representativos da perspectiva de ligação química doador→aceitador definida por Lewis. Assim, as propriedades moleculares são expressas em termos de uma

estrutura de Lewis natural, em correspondência às estruturas clássicas dos diagramas de Lewis. Ou seja, os orbitais moleculares, cuja natureza pode envolver misturas complicadas, são transformados para serem mais similares a combinações dos orbitais moleculares do átomo de hidrogênio, comumente utilizados como modelos para facilitar a compreensão de sua natureza. A análise dos NBOs permite elucidar as interações estabilizadoras e desestabilizadoras que contribuem para a formação da ligação química. A técnica de Análise de População Natural (NPA) realiza o particionamento da densidade eletrônica molecular em regiões bem definidas que podem ser associadas a átomos distintos, provendo informação sobre a carga eletrônica resultante em determinado átomo que pode ser interpretada de maneira condizente com a intuição química. A técnica NPA é parte integrante do método NBO.

3.5. Métodos computacionais

As estruturas dos compostos **1a-3e** (Figura 5) foram otimizadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional B3PW91 (PERDEW et al., 1992) selecionado na avaliação acima descrita. Efeitos relativísticos escalares para os metais de transição e interações de dispersão de van der Waals foram considerados conforme a metodologia **DFTD3+ECP**, descrita acima, Seção 3.1. Foram empregadas funções de base gaussianas de qualidade triple- ζ , def2-TZVP (WEIGEND; AHLRICHS, 2005). Cálculos de frequências vibracionais foram realizados para a caracterização das estruturas como sendo pontos de mínimo na superfície de energia potencial utilizando o nível de teoria previamente selecionado. Todos os cálculos de otimização de geometria e frequências foram realizados no pacote ORCA (NEESE, 2008). Nenhuma restrição de simetria foi aplicada.

Devido a problemas de convergência para alguns compostos, foram incrementados os parâmetros Grid n e GridX n (de $n=4$ para $n=6$). Estes parâmetros alteram as configurações de

integração do *software*, principalmente a quadratura numérica (Lebedev590), aumentando o número de pontos a serem usados nos cálculos de integrais e melhorando a acurácia do cálculo.

A Análise de Decomposição de Energia (EDA) (BICKELHAUPT; BAERENDS, 2000; ZIEGLER; RAUK, 1979a, 1979b), análise de cargas de Hirshfeld (GUERRA et al., 2004; HIRSHFELD, 1977; WIBERG; RABLEN, 1993) e o esquema ETS-NOCV (MITORAJ; MICHALAK; ZIEGLER, 2009) foram realizados no *software* ADF (Amsterdam Density Functional) (v,2016) (E. J. BAERENDS et al., 2016; FONSECA GUERRA et al., 1998; TE VELDE et al., 2001) usando o funcional híbrido B3PW91 (BECKE, 1993b; PERDEW, 1986), com correções de dispersão de Grimme e damping de Becke-Johnson (GRIMME, 2011; GRIMME et al., 2010; GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011), D3(BJ). Funções de base de qualidade triple-zeta, TZ2P, foram usados em conjunto com um Hamiltoniano ZORA (LENTHE; BAERENDS; SNIJDERS, 1993, p. 199; VAN LENTHE; SNIJDERS; BAERENDS, 1996).

As análises NBO e NPA foram realizadas no *software* NBO 5.9 em conjunto com GAMESS-US 2016 (GORDON; SCHMIDT, 2005; SCHMIDT et al., 1993). Foram empregadas funções de base gaussianas de qualidade single- ζ split-valence, def2-SVP, (WEIGEND; AHLRICHS, 2005) e o funcional B3PW91.

4. Resultados e Discussão

4.1. Benchmark

Sculfort e colaboradores (SCULFORT et al., 2009) reportaram em seu estudo que o composto $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$ apresenta uma distorção geométrica do seu *core* Ag_4 , fugindo de uma situação totalmente planar entre estes átomos. Em um estudo teórico utilizando-se do funcional híbrido B3LYP os autores relatam que o método não foi capaz de reproduzir as distorções observadas na geometria obtida por cristalografia de raios-X. Com base nestes relatos decidimos realizar uma avaliação de diferentes métodos, abaixo elencados, e funcionais DFT para reproduzir a geometria do composto $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$.

Os resultados obtidos para as otimizações de geometria do composto $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$ estão apresentados na Tabela 1. A geometria experimental obtida por cristalografia de raios-X por Sculfort e colaboradores (SCULFORT et al., 2009) é exibida na Figura 6. Observa-se na Figura 6 que as ligações $\text{Ag}-\text{Ag}$ possuem diferentes comprimentos, sendo duas delas de 2,841 Å e outras duas de 2,900 Å. Essa diferença também resulta em ângulos $\text{Ag}-\text{Ag}-\text{Ag}$ diferentes, com valores de 75,9° e 100,2°. Para todas as geometrias calculadas foram observados comprimentos de ligação $\text{Ag}-\text{Ag}$ iguais entre si para um mesmo método, assim como ângulos $\text{Ag}-\text{Ag}-\text{Ag}$ iguais ou muito próximos a 90°. Verifica-se, portanto, que nenhum método foi capaz de reproduzir fidedignamente esta característica observada na estrutura experimental. Essa deficiência pode ser explicada pela tendência do método DFT de produzir densidades ligeiramente mais deslocalizadas do que a densidade real, devido à ausência de efeitos de correlação de longo alcance (YARKONY, 1995).

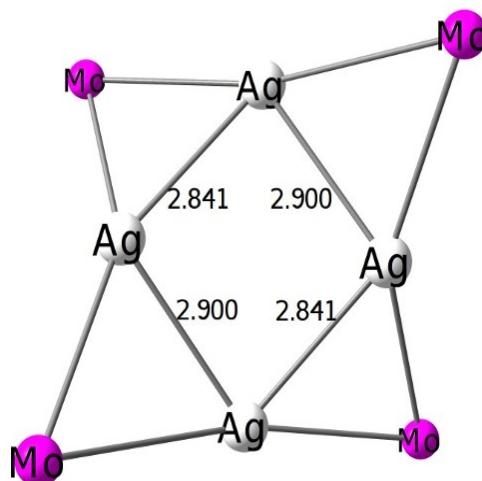


Figura 6: Geometria do composto $[AgMoCp(CO)_3]_4$, obtido por cristalografia de raios-X por Sculfort e colegas, e comprimentos de ligação selecionados, em Å. Alguns átomos foram omitidos para melhor clareza.

De maneira geral, todos os métodos utilizados produziram comprimentos de ligação Ag–Ag e Ag–Mo e ângulos Ag–Ag–Ag condizentes com as médias observadas para a estrutura experimental, com variações que podem ser consideradas pequenas. Os funcionais usados na metodologia **D0ECP** apresentam os maiores comprimentos de ligação para Ag–Ag e Ag–Mo, sendo PBE0 o que exibe os maiores valores. Nota-se que os funcionais GGA puros, BP86 e PBE, apresentam ligações mais curtas, enquanto os demais funcionais, híbridos, apresentam ligações mais alongadas. Isto sugere que a percentagem de troca de Hartree-Fock no funcional afeta os comprimentos de ligações Ag–Ag tornando-as mais alongadas, visto que os funcionais TPSSh, B3LYP/B3PW91, PBE0 apresentam respectivamente 10%, 20% e 25% de troca exata. Todos os funcionais sem correções de dispersão produzem ligações Ag–Mo mais longas do que a média experimental.

Tabela 1: Parâmetros selecionados para as geometrias calculadas do composto $[AgMoCp(CO)_3]_4$. Comprimentos de ligação, $R(X-Y)$, em Å. Ângulos de ligação, $\angle(X-Y-Z)$, em graus. Ângulo diedro, $\Theta(Ag-Ag-Ag-Ag)$, em graus.

Método	R(Ag–Ag)	R(Ag–Mo)	$\angle(Ag1-Ag2-Ag3)$	$\Theta(Ag-Ag-Ag-Ag)$
<i>exp</i>	2,870 ^a	2,849 ^a	88,1 ^a	20,8 / 21,2
D0ECP				
BP86	2,869	2,886	90,0	1,2
PBE	2,879	2,869	90,0	0,3
B3LYP	2,943	2,933	89,9	4,6
B3PW91	2,953	2,877	89,8	7,2
PBE0	2,966	2,856	89,7	7,8
TPSSH	2,876	2,858	89,7	8,4
D3ECP				
BP86-D3	2,780	2,844	89,8	6,6
PBE-D3	2,841	2,838	89,9	5,0
B3LYP-D3	2,910	2,878	88,4	19,0
B3PW91-D3	2,864	2,826	88,2	20,1
PBE0-D3	2,924	2,829	88,9	15,8
TPSSH-D3	2,823	2,821	89,0	15,3
D3ZORA				
BP86-D3	2,779	2,849	89,7	8,0
PBE-D3	2,838	2,843	90,0	2,9
B3LYP-D3	2,840	2,885	89,9	3,8
B3PW91-D3	2,797	2,849	89,1	13,4
PBE0-D3	2,841	2,845	89,6	6,9
TPSSH-D3	2,804	2,818	89,7	6,7

^a média

Os resultados obtidos pela metodologia **D3ECP** mostram que para um mesmo funcional a introdução das correções de dispersão levam a um significativo encurtamento das ligações Ag–Ag e Ag–Mo em todos os casos, quando comparado a **D0ECP**. A influência da percentagem de troca exata não é tão clara para os funcionais com correções de dispersão, pois para cada funcional são utilizados diferentes valores de parâmetros na correção D3 de Grimme, mas ainda assim verifica-se uma tendência em que funcionais GGA puros exibem ligações mais curtas enquanto funcionais híbridos tendem a produzir ligações mais alongadas. Entretanto, observa-se que somente o funcional B3PW91-D3 produz comprimentos de ligação mais próximos à média experimental, enquanto os demais funcionais exibem ligações exageradamente curtas ou longas quando comparados ao B3PW91-D3.

A utilização do método ZORA, na metodologia **D3ZORA**, produz comprimentos de ligação Ag–Ag significativamente mais curtos que para **D3ECP**, sendo que todos os funcionais produzem ligações mais curtas do que a média experimental. Para as ligações Ag–Mo observa-se a tendência oposta, em que **D3ZORA** produz comprimentos de ligações próximos a média experimental enquanto **D3ECP** produz valores menores para a maioria dos funcionais. Ao considerar o conjunto de seis funcionais utilizados, verifica-se que estes produzem comprimentos de ligação bem mais consistentes entre si, com menores desvios, quando é utilizado o método ZORA, sendo que mesmo funcionais híbridos que apresentavam os maiores desvios como PBE0-D3 passam a apresentar valores muito próximos ao de funcionais GGA.

O principal motivo da escolha do composto $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$ para este *benchmark* de funcionais foi a distorção observada do *core* Ag_4 com relação a uma estrutura totalmente planar, característica única para este composto dentre os sintetizados por Sculfort e colaboradores. Para avaliar a magnitude dessa distorção foi utilizado o diedro, ou ângulo diedral, formado por quatro átomos de prata, que fornece o ângulo entre dois eixos de ligação

e é de 0° para uma estrutura totalmente planar. A estrutura obtida experimentalmente exibe valores de $20,8^\circ$ e $21,2^\circ$, dependendo da sequência de átomos de Ag. Para a metodologia **D0ECP** o maior diedro observado é de $8,4^\circ$ para TPSSH com os demais funcionais híbridos apresentando os maiores diedros enquanto funcionais GGA são mais próximos de uma situação totalmente planar. A inclusão de correções de dispersão, **D3ECP**, aumenta significativamente os valores obtidos, sendo que os funcionais GGA puros continuam a apresentar os menores diedros. Os funcionais híbridos B3LYP-D3 e B3PW91-D3 apresentam os maiores valores de diedro, respectivamente $19,0^\circ$ e $20,1^\circ$, e são os que mais se aproximam do resultado experimental. Quando é utilizada a metodologia **D3ZORA** a maior distorção geométrica é observada para B3PW91-D3 com um diedro de apenas $13,4^\circ$, sendo que os demais funcionais apresentam diedros menores do que para a metodologia **D3ECP**, com resultados entre $2,9^\circ$ e $8,0^\circ$.

Dessa forma, observa-se que na metodologia **D0ECP** as ligações são muito longas e o *core* Ag_4 é quase plano, na metodologia **D3ZORA** as ligações são muito curtas e o *core* Ag_4 distorce menos do que nos resultados experimentais e somente a metodologia **D3ECP** produz resultados em que ambos os parâmetros estão de acordo com o esperado. Do ponto de vista puramente técnico, esperava-se que a metodologia ZORA produzisse os melhores resultados, uma vez que os efeitos relativísticos são incluídos no Hamiltoniano de maneira explícita e ainda que sejam desconsiderados efeitos de maior ordem estes tem pouco peso para a otimização de geometria. O sucesso da metodologia **D3ECP** sugere um cancelamento de erros fortuito em favor do sistema analisado, mas também demonstra a qualidade do conjunto de funções de base e pseudopotenciais desenvolvidos por Weigend e Ahlrichs. (WEIGEND; AHLRICHS, 2005)

Com base nos resultados e na discussão apresentada determinou-se que o funcional B3PW91-D3, seguindo a metodologia **D3ECP**, foi o mais adequado para a otimização de

geometria do composto $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$ (Figura 7) e por isso foi escolhido para os demais cálculos a serem realizados.

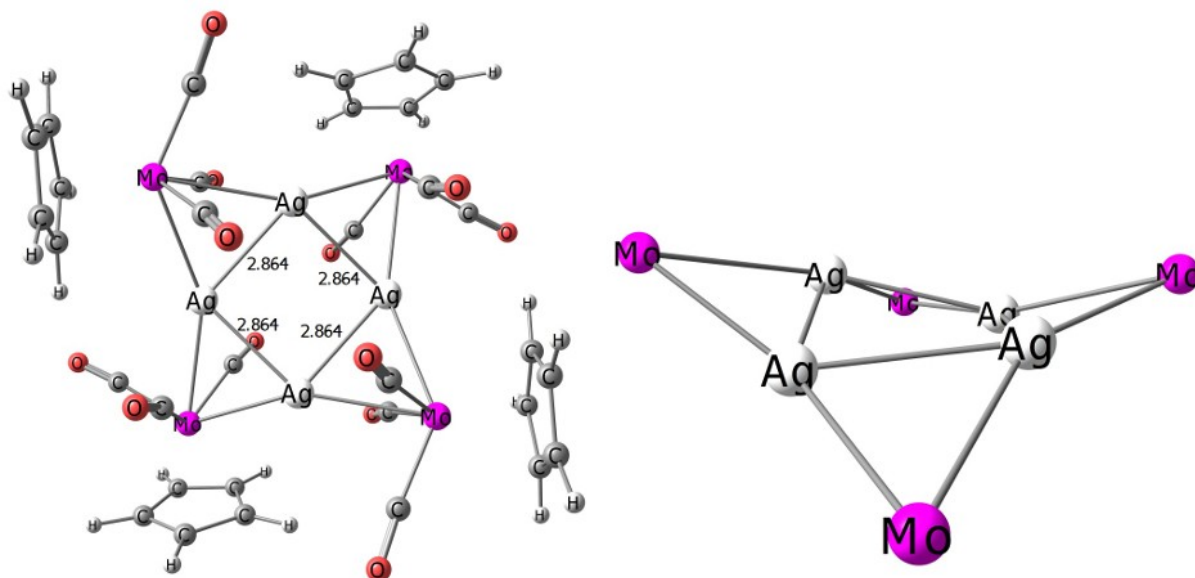


Figura 7: Geometria do composto $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$ obtida com o método B3PW91-D3/def2-TZVP.

4.2. Geometria dos clusters

As geometrias otimizadas dos compostos **1a-3e** são exibidas nas Figuras 8-13. Os principais parâmetros geométricos para os compostos **1a-3e** estão resumidos na Tabela 2.

A geometria dos compostos **1a** e **1b** é exibida na Figura 8. Os compostos **1a** e **1b** adotam simetria C_s e C_{3h} , respectivamente, e o composto **1b** é 2,94 kcal mol⁻¹ mais estável que **1a**. Os compostos são conformeros em que apenas uma das unidades [MoCp(CO)₃] é rotacionada, resultando em uma orientação distinta para o ligante ciclopentadienila e os ligantes CO desta unidade no composto **1a** quando comparado a **1b**. Em cada unidade [MoCp(CO)₃] um dos ligantes CO interage apenas com o metal Mo (Mo–C=1,97 Å), enquanto que outros dois ligantes CO interagem simultaneamente com um metal Cu exibindo ligações Cu–C de 2,25 Å e Mo–C de 1,98 Å.

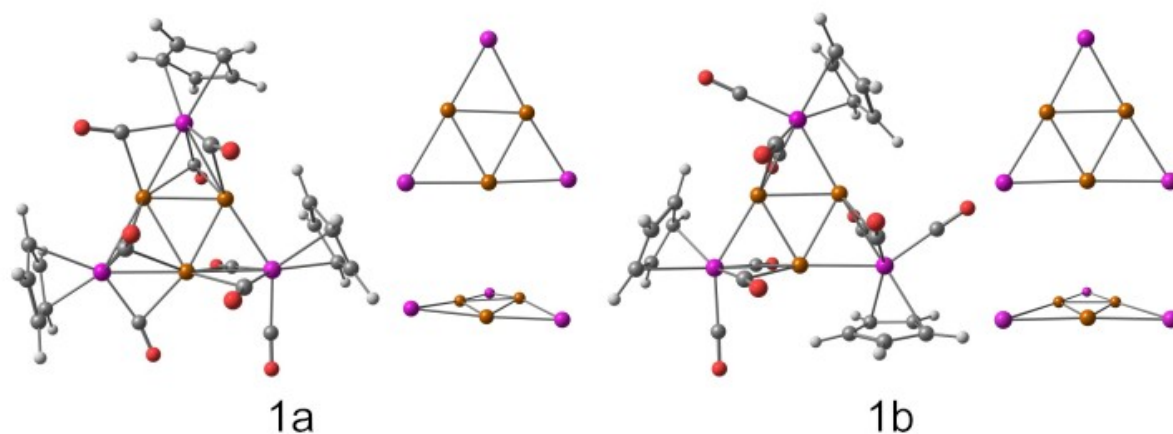


Figura 8: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos **1a** e **1b**. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (roxo), Cu (laranja).

Ambos **1a** e **1b** apresentam uma unidade central Cu₃Mo₃ triangular e planar. Os comprimentos de ligação Cu–Cu são de 2,520 ± 0,014 Å para **1b** e 2,596 ± 0,138 Å para **1a**, sendo que a pequena distorção observada em **1a** é atribuível a repulsão entre unidades

[MoCp(CO)₃] próximas entre si. Os comprimentos de ligação Cu–Cu obtidos para **1a** e **1b** são ligeiramente mais curtas do que o reportado por Sculfort (SCULFORT et al., 2009), entre 2,6167–2,6594 Å para complexos triangulares de Cu. Os comprimentos de ligação Cu–Mo são 2,633 e 2,641 Å para **1a** e **1b** respectivamente, e são muito próximos aos reportados por Sculfort (SCULFORT et al., 2009), entre 2,6194–2,6685 Å. Os ângulos Mo–Cu–Mo são entre 168° e 176° para **1a** e 176° e 177° para **1b**.

A geometria dos compostos **1c-e** é exibida na Figura 9. Os compostos **1c-e** adotam simetria C_2 , D_2 e S_4 respectivamente, sendo que **1e** é o mais estável dentre eles, seguido por **1d** e **1c** que são 1,00 e 2,28 kcal mol⁻¹ mais altos em energia, respectivamente. Os três compostos, **1c-e**, são confôrmers e diferem essencialmente pelas orientações das unidades [MoCp(CO)₃], conforme Figura 5, e seus efeitos na estrutura otimizada.

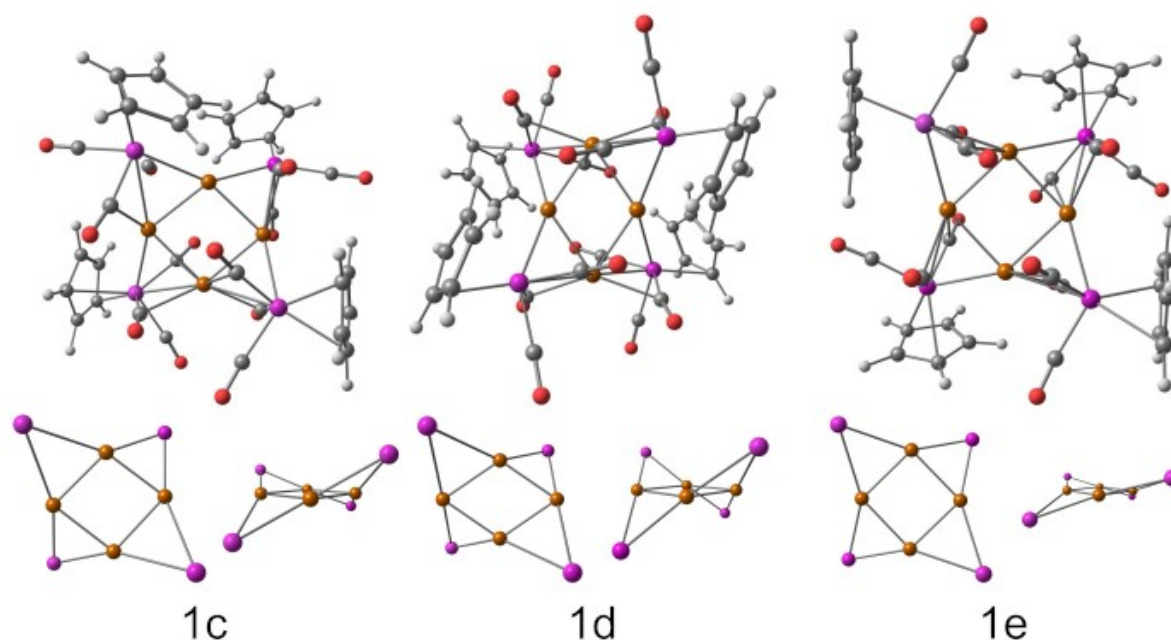


Figura 9: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos **1c-e**. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (roxo), Cu (laranja).

Enquanto os compostos triangulares **1a-b** adotam uma estrutura planar em sua unidade central Cu_3Mo_3 , nos compostos quadrados **1c-e** apenas a unidade Cu_4 é planar, exibindo $\Theta(\text{Cu}_4)$ de $0,7^\circ$, $0,0^\circ$ e $1,9^\circ$, respectivamente. Os átomos de Mo da unidade Cu_4Mo_4 estão localizados acima e abaixo do plano Cu_4 , conforme vista lateral apresentada na Figura 9. O ângulo entre a unidade Cu_4 e o plano Cu_2Mo pode ser estimado usando o ângulo diedro $\Theta(\text{Cu-Cu-Mo-Cu})$, ou simplificadaamente $\Theta(\text{M}_3\text{Mo})$, cujos valores são de $58,6^\circ$, $45,2^\circ$ e $35,7^\circ$, respectivamente, que sugere uma maior repulsão entre unidades $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ quando comparado aos compostos **1a** e **1b**, e que é acomodada pela distorção da unidade Cu_4Mo_4 central. Os comprimentos de ligação Cu-Cu são $2,537 \pm 0,065$, $2,484 \pm 0,000$ e $2,553 \pm 0,023$ Å para **1c-e** respectivamente, e são similares aos encontrados em **1a-b**. É interessante notar que enquanto as unidades Cu_4 são aproximadamente quadradas em **1c** e **1e**, no composto **1d** esta unidade tem forma de losango, com ângulo menor de $68,8^\circ$ e maior de $111,2^\circ$. Os ângulos Mo-Cu-Mo são entre $146-160^\circ$, $150-179^\circ$ e $151-152^\circ$ para **1c-e**, respectivamente.

A geometria dos compostos **2a** e **2b** é exibida na Figura 10. Os compostos **2a** e **2b** também adotam simetria C_s e C_{3h} respectivamente e o composto **2b** é $3,18 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que **2a**. Os compostos são homólogos de **1a** e **1b** cujo metal $\text{M}=\text{Cu}$ foi substituído por Ag. Em ambos **2a** e **2b** a unidade central Ag_3Mo_3 é planar. Os comprimentos de ligação Ag-Ag são de $2,906 \pm 0,130$ Å para **2a** e $2,873 \pm 0,013$ Å para **2b**, sendo que é observada em **2a** uma pequena distorção similar a que havia em **1a**. Os comprimentos de ligação Ag-Ag obtidos são similares aos reportados por Sculfort (SCULFORT et al., 2009), $2,8408-2,8999$ Å, para os complexos quadrados de Ag. Comprimentos de ligação Ag-Mo são $2,855$ e $2,827$ Å para **2a** e **2b** respectivamente, e são próximos aos reportados por Sculfort (SCULFORT et al., 2009), entre $2,8216-2,8750$ Å. Os ângulos Mo-Ag-Mo são entre 175° e 177° para **2a** e 178° e 179° para **2b**.

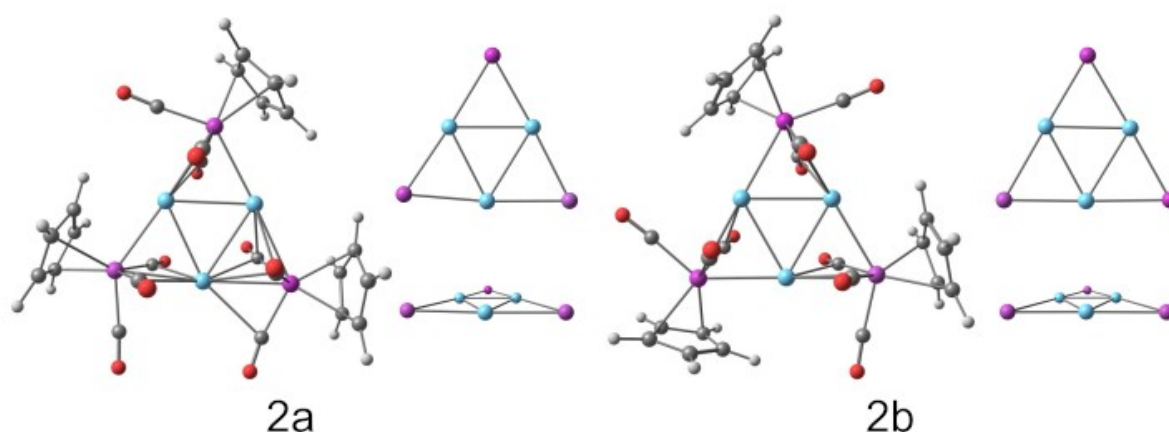


Figura 10: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos **2a** e **2b**. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (roxo), Ag (azul).

A geometria dos compostos **2c-e** é exibida na Figura 11. Os compostos **2c-e** adotam simetria C_2 , D_2 e S_4 respectivamente. Os compostos **2d** e **2e** diferem em energia por apenas $0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto o erro usualmente estimado para cálculos de energia por DFT é tido como próximo de $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, o que torna impossível estabelecer definitivamente um deles como sendo o conformero de menor energia. O composto **2e** é $6,68 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais alto em energia que **2d**. Os conformeros **2c-e** são homólogos de **1c-e** cujo metal $M=\text{Cu}$ foi substituído por Ag.

Embora nenhum dos compostos apresente uma unidade Ag_4Mo_4 planar, ambos **2c** e **2d** exibem um quadrado central Ag_4 planar, com $\Theta(\text{Ag}_4)$ de $3,0^\circ$ e $0,0^\circ$ respectivamente. Para o composto **2e** observa-se uma distorção na geometria do quadrado central Ag_4 cujo $\Theta(\text{Ag}_4)$ é de $11,2^\circ$, mas que é menor do que a observada na estrutura reportada por Sculfort (SCULFORT et al., 2009), de $21,0^\circ$. Os ângulos diedros $\Theta(\text{Ag}_3\text{Mo})$ para os compostos **2c-e** são, respectivamente, de $38,3^\circ$, $44,3^\circ$ e $60,2^\circ$, sendo relativamente similares aos de **1c-e** ($35,7$ – $58,6^\circ$). Os comprimentos de ligação Ag–Ag são $2,820 \pm 0,081$, $2,796 \pm 0,000$ e $2,791 \pm 0,001$ Å para **2c-e** respectivamente, e são ligeiramente menores que os encontrados em **2a-b** ($2,873$ –

2,906 Å). Assim como em **1d**, o composto **2d** apresenta uma unidade Ag_4 com forma de losango, com ângulo menor de $67,0^\circ$ e maior de $113,0^\circ$, enquanto **2c** e **2e** são quadradas. Os ângulos Mo–Ag–Mo são entre $144\text{--}166^\circ$, $152\text{--}173^\circ$ e $168\text{--}169^\circ$ para **1c-e**, respectivamente.

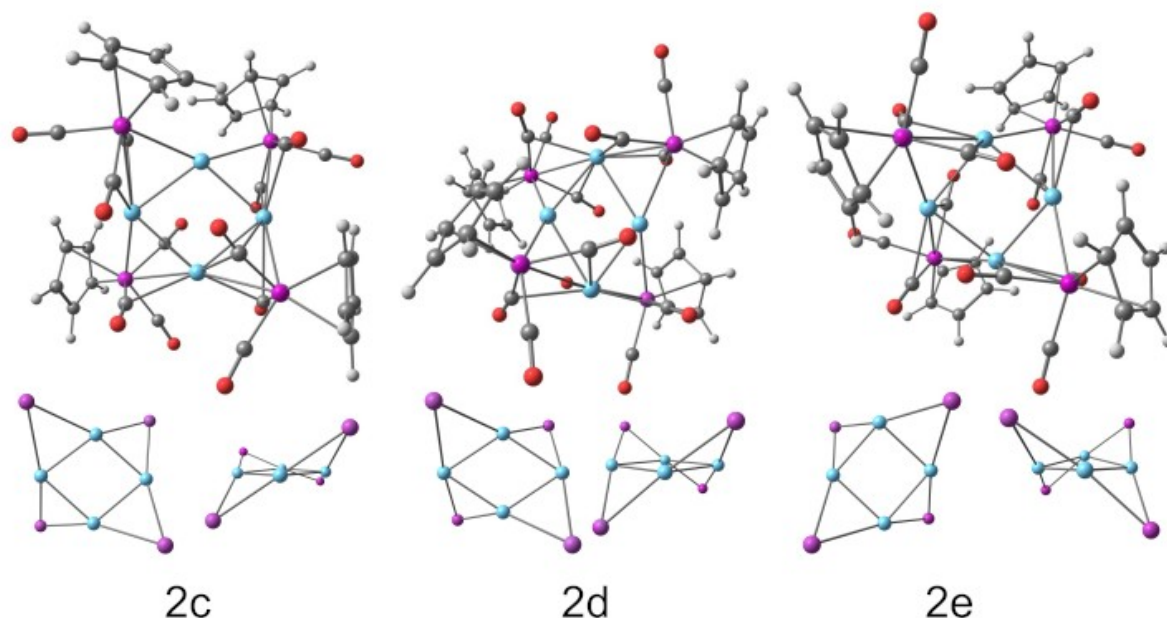


Figura 11: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos **2c-e**. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (roxo), Ag (azul).

A geometria dos compostos **3a** e **3b** é exibida na Figura 12. Os compostos **3a** e **3b** adotam simetria C_s e C_{3h} , respectivamente, e o composto **3b** é $3,69 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que **3a**. Os compostos são homólogos de **1a** e **1b** cujo metal $M=\text{Cu}$ foi substituído por Au. Em ambos **3a** e **3b** a unidade central Au_3Mo_3 é planar. Os comprimentos de ligação Au–Au são de $3,014 \pm 0,252 \text{ Å}$ para **3a** e $2,923 \pm 0,040 \text{ Å}$ para **3b**, sendo que **3a** apresenta uma distorção similar a constatada em **1a**. Os comprimentos de ligação Au–Au são ligeiramente maiores que os reportados por Sculfort (SCULFORT et al., 2009), $2,7417\text{--}2,8030 \text{ Å}$, para os complexos quadrados de Au. Comprimentos de ligação Au–Mo são $2,803$ e $2,805 \text{ Å}$ para **3a** e **3b**, respectivamente, e são próximos aos reportados por Sculfort (SCULFORT et al., 2009), entre

2,7975–2,8527 Å. Os ângulos Mo–Au–Mo são entre 169° e 179° para **3a** e 176° e 178° para **3b**.

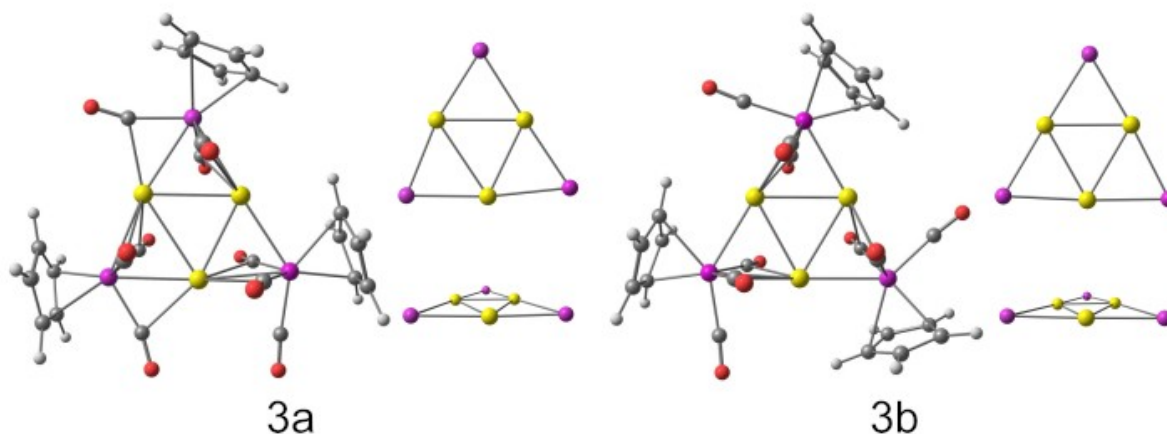


Figura 12: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos **3a** e **3b**. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (roxo), Au (amarelo).

A geometria dos compostos **3c-e** é exibida na Figura 13. Os compostos **3c-e** também adotam simetria C_2 , D_2 e S_4 , respectivamente, sendo que **3e** é o mais estável dentre eles, seguido por **3d** e **3c** que são 1,64 e 3,56 kcal mol⁻¹ mais altos em energia, respectivamente. Os conformeros **3c-e** são homólogos de **1c-e** cujo metal M=Cu foi substituído por Au. Nenhum dos compostos de Au apresenta uma unidade Au₄Mo₄ planar, sendo que **3c** e **3d** exibem um quadrado central Au₄ planar, com $\Theta(\text{Au}_4)$ de 0,1°. Assim como visto para **2e**, observa-se no composto **3e** uma distorção na geometria do quadrado central Au₄ em que o $\Theta(\text{Au}_4)$ é igual a 10,4°, sendo que não foi observada distorção similar na estrutura reportada por Sculfort (SCULFORT et al., 2009) para o quadrado de Au. Os ângulos diedros $\Theta(\text{Au}_3\text{Mo})$ para os compostos **3c-e** são, respectivamente, de 50,3°; 55,0° e 38,8°, sendo todos similares aos de **1c-e** (35,7–58,6°). Os comprimentos de ligação Au–Au são 2,798 ± 0,058, 2,791 ± 0,001 e 2,800 ± 0,001 Å para **3c-e**, respectivamente, e são similares aos reportados por Sculfort (SCULFORT et al., 2009), 2,7417–2,8030 Å, embora ligeiramente menores que os

encontrados em **3a-b** (2,923–3,014 Å). Diferente de **1d** e **2d**, o composto **3d** não exibe uma unidade Au₄ com forma de losango, e todos **3c-e** são aproximadamente quadrados. Os ângulos Mo–Au–Mo são entre 148–168°, 163–176° e 156–157° para **1c-e**, respectivamente.

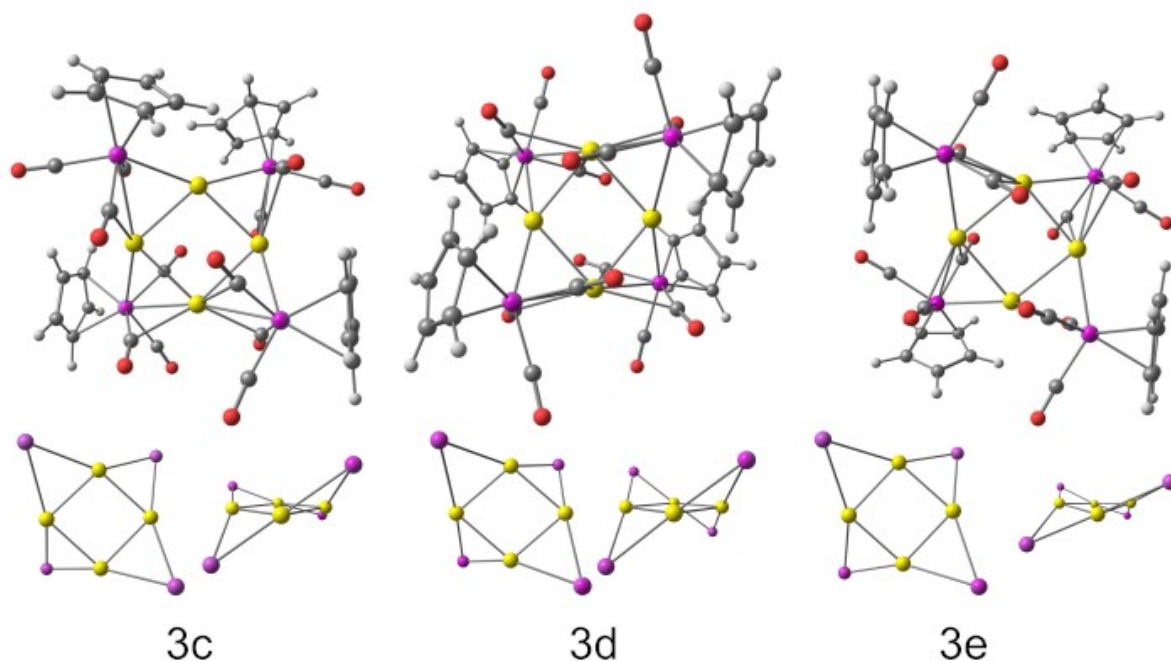


Figura 13: Geometria otimizada pelo modelo B3PW91-D3/def2-TZVP para os compostos **3c-e**. São exibidos a estrutura completa e vistas superior e lateral da parte central. Esquema de cores representando tipos de átomos: H (branco), C (cinza), O (vermelho), Mo (roxo), Au (amarelo).

A Tabela 2 exibe os principais parâmetros geométricos para os compostos **1a-3e**, bem como a energia relativa para cada série (**1a-e**, **2a-e**, **3a-e**). Para comparar efetivamente compostos triangulares e quadrados com um mesmo metal, $\Delta E/n$ é utilizado ($n=3$ ou 4) de maneira que a mesma unidade equivalente [MMoCp(CO)₃] é comparada em todos os casos. Compostos homólogos (por exemplo **1b**, **2b** e **3b**) adotam todos uma mesma simetria ainda que nenhuma restrição tenha sido aplicada.

Tabela 2: Parâmetros selecionados para as geometrias otimizadas dos compostos **1a-3e**. Comprimento de ligação, $R(M-Mo)$ e $R(M-Mo)$, em Å. Ângulo Diedro, $\Theta(M_4)$, em graus. Energias relativas $\Delta E/n$ (kcal mol⁻¹).

Composto	Simetria	R(M-M)	R(M-Mo)	$\Theta(M_4)$	$\Delta E/n$
1a	C_S	2,596 ±0,138	2,633 ±0,042		3,85
1b	C_{3h}	2,520 ±0,014	2,641 ±0,021		2,87
1c	C_2	2,537 ±0,065	2,626 ±0,083	0,7	0,57
1d	D_2	2,484 ±0,000	2,683 ±0,075	0,0	0,25
1e	S_4	2,553 ±0,023	2,633 ±0,022	1,9	0,00
2a	C_S	2,906 ±0,130	2,855 ±0,082		5,81
2b	C_{3h}	2,873 ±0,013	2,827 ±0,080		4,75
2c	C_2	2,820 ±0,081	2,830 ±0,111	3,0	1,67
2d	D_2	2,796 ±0,000	2,854 ±0,022	0,0	0,00
2e	S_4	2,791 ±0,001	2,852 ±0,062	11,2	0,10
3a	C_S	3,014 ±0,252	2,803 ±0,056		7,02
3b	C_{3h}	2,923 ±0,040	2,805 ±0,073		5,79
3c	C_2	2,798 ±0,058	2,812 ±0,077	0,1	0,89
3d	D_2	2,791 ±0,001	2,823 ±0,002	0,1	0,41
3e	S_4	2,800 ±0,001	2,809 ±0,052	10,4	0,00

Os complexos triangulares, **1-3a** e **1-3b**, apresentam a unidade central M_3Mo_3 planar em todos os casos, sendo a orientação das unidades $[MMoCp(CO)_3]$ determinantes para a estrutura do confôrmeros Para todos os metais, $M=Cu, Ag$ e Au , a estrutura de menor energia é a do confôrmero **b**. A unidade $[MMoCp(CO)_3]$ é significativamente menos estabilizada nos compostos triangulares quando comparada aos compostos quadrados, apesar da menor repulsão estérica entre unidades nos compostos triangulares. Compostos quadrados, **1-3c**,

1-3d e **1-3e**, apresentam o confôrmero **e** como sendo o de menor energia exceto para Ag, em que **2d** e **2e** são muito próximos em energia para distinguir o menor.

Os compostos quadrados, **1-3c**, **1-3d** e **1-3e**, apresentam apenas a unidade central M_4 aproximadamente planar, enquanto que os átomos de Mo estão acima e abaixo do plano M_4 , levando a uma distorção da geometria do composto como um todo quando comparado as configurações iniciais exibidas na Figura 5. Apesar disto as geometrias obtidas possuem a mesma simetria que a estrutura inicial. Os compostos quadrados de Ag e Au (**2c-3c**, **2d-3d**, **2e-3e**) apresentam ligações M–M de comprimento similar, enquanto compostos de Cu, (**1c**, **1d**, **1e**) exibem ligações Cu–Cu mais curtas, conforme esperado para o átomo Cu menor. Para os compostos triangulares (**1a-1b**, **2a-2b**, **3a-3b**), observa-se ligações Au–Au maiores que Ag–Ag, enquanto ligações Cu–Cu são ainda mais curtas.

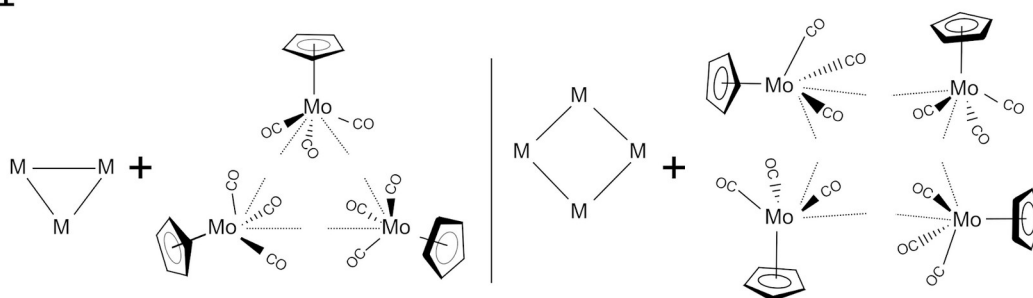
4.3. *Análise de Decomposição de Energia*

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho múltiplas técnicas de decomposição de energia foram empregadas. A Análise de Decomposição de Energia de Su-Li (Su-Li EDA ou LMOEDA) (SU; LI, 2009) e a Análise de Decomposição de Energia Kohn-Sham Generalizada (GKS-EDA) (SU et al., 2014) ambas implementadas no programa GAMESS-US, foram utilizadas em conjunto com diferentes conjuntos de parâmetros técnicos de acurácia e de auxílio a convergência disponíveis. Entretanto, em diversos casos não foram obtidas as convergências da estrutura eletrônica de um dos fragmentos ou da molécula, de maneira que não foi possível utilizar estes resultados. A técnica EDA-NOCV (*Energy Decomposition Analysis – Natural Orbitals for Chemical Valence*) implementada no programa ADF (*Amsterdam Density Functional*) não apresentou problemas de convergência para nenhum dos compostos, e seus resultados são aqui apresentados. Ainda que as decomposições feitas pelas diferentes técnicas sejam diferentes, os *insights* obtidos da natureza física da interação são similares, de maneira que não há prejuízo na substituição de uma técnica por outra similar.

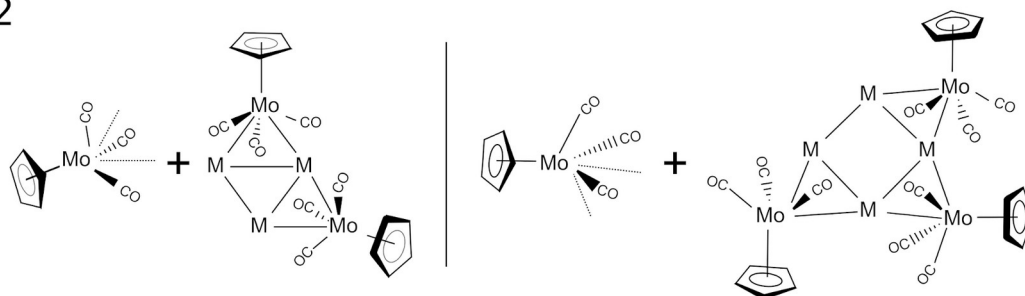
A Análise de Decomposição de Energia permite obter e decompor a energia de interação entre fragmentos de uma molécula. Para tal, faz-se necessário definir a maneira que será realizada esta fragmentação a fim de resgatar o fenômeno de interesse. Foram considerados três esquemas de fragmentação, **EF1**, **EF2** e **EF3**, (Figura 14) para descrever as interações metal–ligante e metal–metal nos compostos **1a-3e**.

No esquema **EF1**, a unidade central $[M_n]^{n+}$ compõe um fragmento enquanto o outro fragmento interagente contém todas n unidades $[MoCp(CO)_3]^{-1}$. Neste caso, para que as interações em compostos triangulares e quadrados possam ser comparadas os resultados são apresentados como uma fração de n , $\Delta E/n$, de maneira que as energias sejam proporcionais a

EF1



EF2



EF3

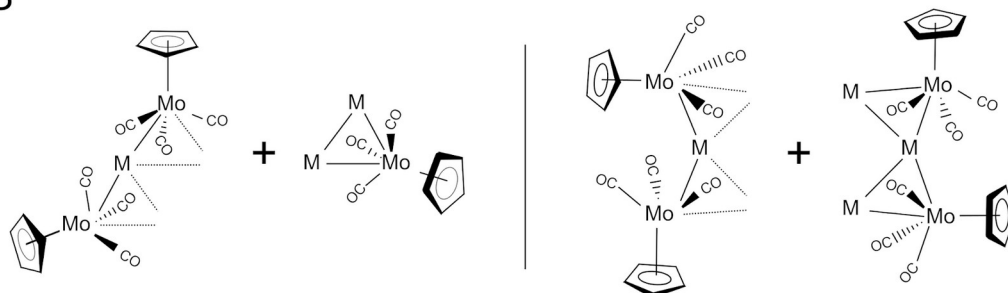


Figura 14: Esquemas de fragmentação utilizados na análise EDA: **EF1**, em que $[M_n]^{n+} \leftrightarrow n \cdot [MoCp(CO)_3]^{-1}$ ($n=3,4$) são os fragmentos interagentes; **EF2**, em que $[MoCp(CO)_3]^{-1} \leftrightarrow [M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$, ($n=3,4$) são os fragmentos; e **EF3**, em que $[M(MoCp(CO)_3)_2]^{-1} \leftrightarrow [M_2(MoCp(CO)_3)]^{+1}$ e $[M(MoCp(CO)_3)_2]^{-1} \leftrightarrow [M_3(MoCp(CO)_3)_2]^{+1}$ como fragmentos interagentes para compostos triangulares e quadrados, respectivamente. Todos os fragmentos são de camada fechada.

interação de uma unidade $[MoCp(CO)_3]^{-1}$. No esquema **EF2**, uma unidade $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ compõe um fragmento interagindo com o restante da estrutura, $[M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$ ($M=Cu, Ag$ e Au , $n=3,4$). No esquema **EF3**, um fragmento é sempre composto de uma unidade $[Mo(L)-M-Mo(L)]^{-1}$ $L=[Cp(CO)_3]$ enquanto o outro fragmento contém o restante da estrutura. Apenas os conformêros de menor energia, **1b-3b** e **1e-3e**, foram considerados no esquema **EF3**. Em todos os casos são considerados fragmentos de camada fechada.

A Tabela 3 apresenta os resultados para o EDA com o esquema **EF1** e as cargas de Hirshfeld de cada fragmento. As energias de interação total ΔE^{int} para todos os compostos são altamente estabilizantes. As ligações mais estáveis são observadas para os compostos contendo Au, **3a-e**, seguidos pelos de Cu, **1a-e** e Ag, **2a-e**, sendo que esta tendência é relacionada aos termos de interação eletrostática, ΔV^{elstat} , e orbital, ΔE^{oi} , que são de maior magnitude para Au quando comparados aos compostos de Cu e Ag. As maiores contribuições destes dois termos ligantes são refletidas nas ligações Au–Mo que são mais curtas do que seria esperado. Considerando que os raios de van der Waals para Au e Ag são 2,3 e 1,7 vezes o de Cu, esperar-se-ia que as ligações Au–Mo fossem proporcionalmente maiores que Ag–Mo, entretanto estas são cerca de 2,8 Å para ambos Ag e Au a 2,6 Å para Cu.

Os compostos quadrados, **c-e**, exibem termos ΔE^{int} significativamente mais estabilizantes que compostos triangulares, **a-b**, de mesmo metal, indicando a ocorrência de um efeito aditivo ao ir $n=3$ para $n=4$ aumentando uma unidade $[\text{MMoCp}(\text{CO})_3]$. A maior magnitude do termo ΔE^{int} é observada também para os termos ΔV^{elstat} e ΔE^{oi} nos compostos quadrados e deve-se a contribuição das unidades M^+ e $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ adicionais. Os compostos **1-3a** apresentam ΔE^{int} ligeiramente mais estabilizantes que seus confôrmeros **b**, enquanto que para os compostos quadrados as interações mais estabilizantes são para o confôrmero **d**. As cargas de Hirshfeld indicam que os fragmentos são mais polarizados nos compostos de Cu, **1-e**, do que nos compostos de Ag e Au, nesta sequência.

A Tabela 4 apresenta os resultados para o EDA com o esquema **EF2** e as cargas de Hirshfeld de cada fragmento. As energias de interação ΔE^{int} também são bastante estabilizantes em todos os casos, embora em menor magnitude do que para **EF1**. As interações mais estabilizantes são observadas para os compostos de Cu, **1a-e**, em contraste com os resultados de **EF1** que mostram as interações dos compostos de Au como as mais

estabilizadas. A magnitude de ΔE^{int} está relacionada aos valores de ΔV^{elstat} e ΔE^{oi} que são maiores para os compostos de Cu. Compostos triangulares também apresentam interações mais estabilizantes que os compostos quadrados. Dessa forma, a dissociação de uma unidade $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ é mais energeticamente favorável em um composto quadrado, **c-e**, do que em um composto triangular, **a-b**. O termo de dispersão ΔE^{disp} é maior em magnitude para compostos quadrados do que para compostos triangulares, e sua contribuição para a interação total é maior em **EF2** do que em **EF1**. As cargas obtidas são menores em magnitude quando comparadas as em **EF1**, devido a elevada diferença de cargas dos fragmentos em **EF1**.

*Tabela 3: Análise de Decomposição de Energia (kcal mol^{-1}), dos compostos **1a-3e** usando esquema de fragmentação **EF1**, considerando $[M_n]^{n+}$ e $n \cdot [\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ ($n=3$ ou 4) como fragmentos interagentes (1) e (2). Todos os termos de energia são exibidos como $\Delta E/n$ e termos de carga de Hirshfeld (u.a.) como q/n .*

Comp.	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔV^{elstat}	ΔE^{oi}	ΔE^{disp}	q_1	q_2
1a	-398,8	151,5	-361,7 (65%)	-179,3 (32%)	-14,1 (3%)	0,739	-0,740
1b	-395,4	138,6	-346,8 (64%)	-177,2 (33%)	-15,0 (3%)	0,706	-0,707
1c	-464,7	135,9	-390,9 (65%)	-198,8 (33%)	-15,9 (3%)	0,687	-0,687
1d	-468,2	114,6	-377,6 (64%)	-193,5 (33%)	-16,6 (3%)	0,657	-0,657
1e	-465,3	130,3	-389,6 (65%)	-195,2 (33%)	-15,6 (3%)	0,679	-0,679
2a	-367,4	128,1	-340,6 (69%)	-139,7 (28%)	-16,5 (3%)	0,663	-0,663
2b	-366,8	128,0	-338,5 (68%)	-141,1 (28%)	-16,7 (3%)	0,659	-0,659
2c	-431,8	126,3	-380,6 (68%)	-161,3 (29%)	-17,8 (3%)	0,648	-0,648
2d	-433,9	119,1	-375,9 (68%)	-160,2 (29%)	-18,6 (3%)	0,641	-0,640
2e	-433,6	119,1	-375,9 (68%)	-159,9 (29%)	-18,5 (3%)	0,643	-0,643
3a	-406,9	204,1	-403,1 (66%)	-192,2 (31%)	-17,4 (3%)	0,574	-0,573
3b	-406,3	185,0	-385,6 (65%)	-189,3 (32%)	-18,1 (3%)	0,529	-0,529
3c	-471,3	185,8	-425,0 (64%)	-214,7 (33%)	-19,3 (3%)	0,537	-0,537
3d	-471,4	177,1	-420,7 (65%)	-209,8 (32%)	-19,8 (3%)	0,527	-0,527
3e	-471,0	179,8	-422,0 (65%)	-211,5 (32%)	-19,1 (3%)	0,527	-0,528

Tabela 4: Análise de Decomposição de Energia (kcal mol^{-1}), dos compostos **1a-3e** usando esquema de fragmentação **EF2**, considerando $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$, ($n=3$ ou 4) como fragmentos interagentes (1) e (2). Todos os termos de energia são exibidos como $\Delta E/n$ e termos de carga de Hirshfeld (u.a.) como q/n .

Comp.	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔV^{elstat}	ΔE^{oi}	ΔE^{disp}	q_1	q_2
1a	-262,4	495,5	-406,3 (53%)	-327,7 (43%)	-26,7 (4%)	-0,345	0,345
1b	-238,7	381,8	-348,3 (56%)	-246,1 (39%)	-28,9 (5%)	-0,437	0,437
1c	-228,9	355,1	-315,3 (54%)	-236,6 (40%)	-35,1 (6%)	-0,322	0,322
1d	-226,3	302,6	-284,3 (53%)	-211,3 (40%)	-36,6 (7%)	-0,369	0,370
1e	-230,3	353,7	-314,4 (54%)	-238,6 (41%)	-34,2 (6%)	-0,367	0,367
2a	-226,7	332,0	-309,2 (55%)	-226,9 (40%)	-24,5 (4%)	-0,418	0,417
2b	-226,0	326,8	-308,6 (56%)	-221,2 (40%)	-24,8 (4%)	-0,438	0,438
2c	-214,9	277,9	-262,5 (53%)	-201,8 (41%)	-30,5 (6%)	-0,315	0,316
2d	-218,3	282,0	-267,4 (53%)	-202,1 (40%)	-33,1 (7%)	-0,359	0,360
2e	-221,2	283,0	-271,3 (54%)	-203,3 (40%)	-31,7 (6%)	-0,372	0,373
3a	-236,9	450,6	-361,0 (52%)	-303,2 (44%)	-25,2 (4%)	-0,404	0,405
3b	-218,7	334,2	-311,5 (56%)	-217,3 (39%)	-26,2 (5%)	-0,499	0,500
3c	-207,4	300,1	-274,5 (54%)	-203,9 (40%)	-31,4 (6%)	-0,367	0,367
3d	-211,5	297,5	-280,8 (55%)	-197,6 (39%)	-32,9 (6%)	-0,446	0,445
3e	-208,3	294,8	-276,7 (55%)	-197,5 (39%)	-31,2 (6%)	-0,434	0,433

A Tabela 5 apresenta os resultados para o EDA com o esquema **EF3** e as cargas de Hirshfeld de cada fragmento. A fragmentação empregada no esquema **EF3** visa avaliar as contribuições para interações $\text{M} \leftrightarrow \text{M}$ que não são resgatadas nos esquemas **EF1** e **EF2**. Os compostos de Cu, **1b** e **1e**, apresentam energias de interação ΔE^{int} muito similares para compostos triangulares ou quadrados. A interação é composta majoritariamente pelo termo ΔV^{elstat} e em menor grau pelo termo ΔE^{oi} , em ambos os casos. A contribuição de ΔE^{disp} é a menor dentre todos os termos, sendo maior para **1e**, enquanto que as contribuições de ΔV^{elstat} e ΔE^{oi} são maiores para **1b**. Os compostos quadrados, **2e** e **3e**, exibem ΔE^{int} de

maior magnitude que os respectivos compostos triangulares, **2b** e **3b**. Em todos os casos a contribuição de ΔV^{elstat} é a mais significativa, seguida de ΔE^{oi} .

*Tabela 5: Análise de Decomposição de Energia (kcal mol⁻¹), dos compostos **1b-3b** e **1e-3e** usando esquema de fragmentação **EF3**, considerando $[M(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_2]^{-1} \leftrightarrow [M_2(\text{MoCp}(\text{CO})_3)]^{+1}$ e $[M(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_2]^{-1} \leftrightarrow [M_3(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_2]^{+1}$ como fragmentos interagentes (1) e (2) para complexos triangulares e quadrados, respectivamente. Análise de carga de Hirshfeld (u.a.) também é exibida como (q1) e (q2).*

Comp.	ΔE^{int}	ΔE^{Pauli}	ΔV^{elstat}	ΔE^{oi}	ΔE^{disp}	q ₁	q ₂
1b	-188,9	243,8	-276,0 (63%)	-126,2 (29%)	-36,3 (8%)	-0,528	0,527
1e	-189,7	241,0	-268,6 (62%)	-121,7 (28%)	-46,0 (11%)	-0,514	0,515
2b	-169,1	206,1	-248,5 (66%)	-97,2 (26%)	-32,3 (9%)	-0,522	0,522
2e	-177,3	229,9	-262,6 (64%)	-98,6 (24%)	-49,4 (12%)	-0,506	0,508
3b	-187,7	290,1	-305,6 (64%)	-140,8 (29%)	-34,5 (7%)	-0,347	0,347
3e	-190,4	325,9	-331,5 (64%)	-143,4 (28%)	-44,9 (9%)	-0,350	0,350

O termo ΔE^{oi} pode ser desmembrado em diferentes canais de deformação de densidade $\Delta\rho_i$, cada qual associada a uma respectiva energia orbital $\Delta E_{\text{oi},i}$ (kcal mol⁻¹) e uma estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.). A Figura 15 exibe os principais canais de deformação de densidade para a interação $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1} \leftrightarrow [\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ (n=3 ou 4) nos compostos **3b** e **3e**. Os canais $\Delta\rho_1$, e $\Delta\rho_2$, estão relacionados com a interação dos orbitais moleculares $4d(\text{Mo}) + \pi(\text{CO})$ para os orbitais $6s(\text{Au})$ e representação uma doação do fragmento aniônico $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ para a unidade Au_n no fragmento $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$. O canal $\Delta\rho_4$ exibe a interação de retrodoação dos orbitais $5d(\text{Au})$ do para os orbitais moleculares $\pi^*(\text{CO}) + 4d(\text{Mo}) + \sigma(\text{CH})$ do fragmento $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$. Além da doação e retrodoação os demais canais de deformação de densidade também exibem outras contribuições menores para a estabilização orbital. Os compostos de prata e cobre também exibem interações similares envolvendo os orbitais $5s(\text{Ag})$ e $4d(\text{Ag})$, para **2b** e **2e**, e $3d(\text{Cu})$ e $4s(\text{Cu})$, para **1b** e **1e**. As Figuras 16-21 (Anexo) exibem os demais canais de deformação de densidade para os compostos **1-3b** e **1-3e**.

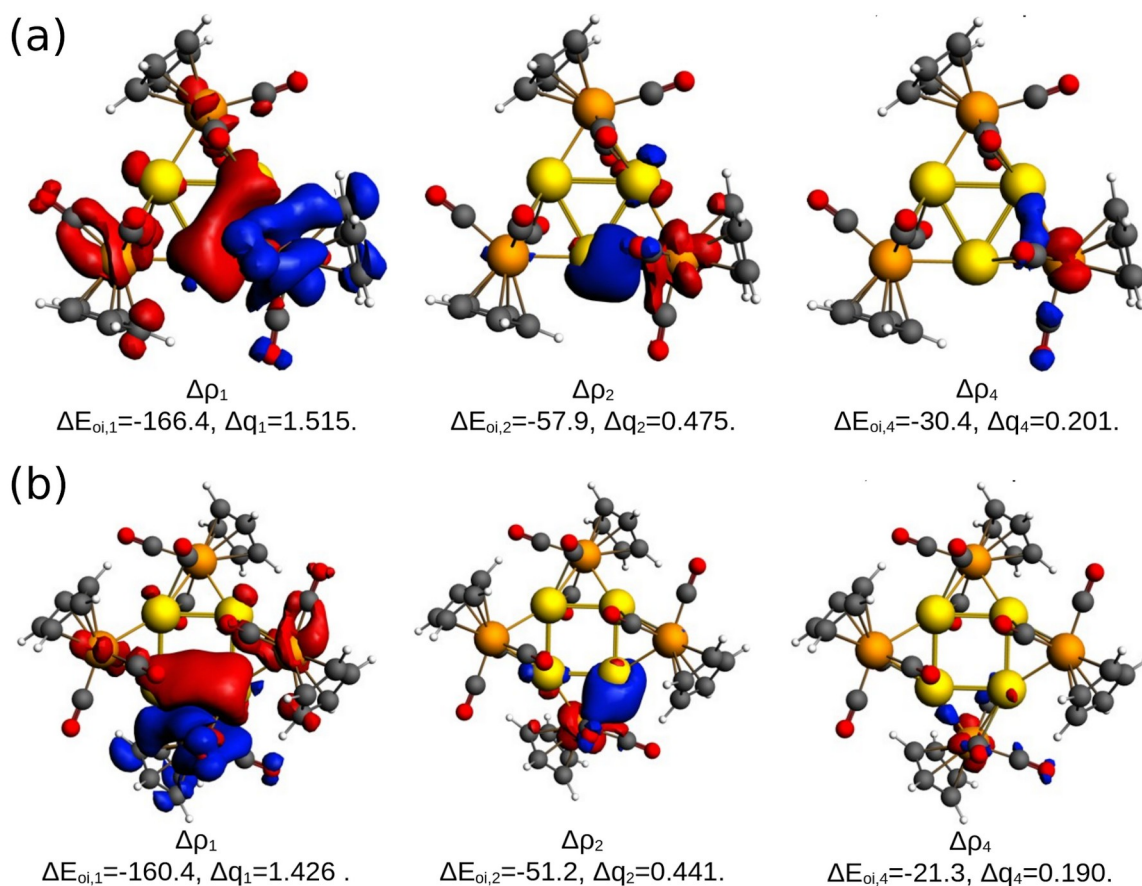


Figura 15: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol^{-1}) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) nos complexos (a) **3b** e (b) **3e**. Superfícies em vermelho representam aumento de densidade eletrônica, e em azul diminuição. O corte utilizado foi de 0,003.

4.4. Orbitais Naturais de Ligação

As cargas NPA (*Natural Population Analysis*) para os compostos **1a-3e** são apresentadas nas Tabelas 6 e 7. Em todos os casos o metal M apresenta carga positiva, em concordância com a carga formal +1 atribuída aos íons M^+ . Os íons Cu^+ apresentam as maiores cargas positivas (0,57–0,75 u.a.), enquanto os íons Au^+ apresentam as menores cargas positivas (0,28–0,54 u.a.) e os íons Ag^+ exibem valores intermediários (0,46–0,66 u.a.). Dessa maneira, as cargas nos íons M^+ são inversamente proporcionais ao tamanho dos íons, com o menor íon Cu^+ exibindo a maior carga e o maior íon Au^+ exibindo a menor carga.

Os átomos de Mo sempre exibem carga negativa, entre -0,49 e -0,69 u.a., assim como os ligantes Cp, entre -0,02 e -0,12 u.a.. A carga em Mo reflete a maior densidade eletrônica no metal como efeito dos ligantes Cp e CO. A carga nos ligantes CO é sempre próxima de neutra, mas com valores tanto negativos como positivos, entre -0,14 e +0,16 u.a..

Tabela 6: Cargas naturais (u.a.) para cada metal e seus ligantes nos compostos triangulares, 1a-b, 2a-b, 3a-b.

Átomo/Grupo	1a	1b	2a	2b	3a	3b
M	0,75	0,69	0,56	0,57	0,48	0,41
M	0,69	0,70	0,51	0,57	0,34	0,41
M	0,75	0,69	0,65	0,57	0,55	0,41
Mo	-0,51	-0,67	-0,61	-0,62	-0,49	-0,60
CO	-0,12	-0,02	0,01	0,01	0,01	0,05
CO	-0,04	-0,02	0,01	0,01	0,03	0,04
CO	-0,04	0,12	0,10	0,11	-0,03	0,12
Cp	-0,10	-0,11	-0,09	-0,08	-0,05	-0,03
Mo	-0,69	-0,67	-0,56	-0,62	-0,61	-0,60
CO	0,01	-0,02	-0,01	0,01	0,06	0,12

Átomo/Grupo	1a	1b	2a	2b	3a	3b
CO	0,16	-0,02	0,05	0,10	0,15	0,05
CO	0,00	0,12	0,00	0,01	0,04	0,04
Cp	-0,12	-0,11	-0,08	-0,07	-0,04	-0,03
Mo	-0,54	-0,67	-0,63	-0,62	-0,52	-0,61
CO	-0,03	-0,02	0,02	0,01	0,03	0,13
CO	-0,01	-0,02	0,13	0,10	0,01	0,05
CO	-0,08	0,12	0,02	0,01	0,04	0,05
Cp	-0,08	-0,11	-0,07	-0,07	-0,01	-0,03

Nos compostos quadrados os confôrmeros **e** exibem cargas iguais para cada um de seus íons M^+ , enquanto os confôrmeros **c** e **d** apresentam variações de cargas em acordo com suas respectivas geometrias. A distorção da unidade M_4 nos compostos **2e** e **3e** não é particularmente refletida nas cargas dos íons M^+ . As cargas para um mesmo metal M são bastante similares compostos quadrados ou triangulares, sendo que para **3e** e **3b** estas são iguais. A maior carga observada para os íons Cu^+ em conjunto com o menor tamanho do íon são uma possível causa para que somente a forma triangular **1b** tenha sido observada experimentalmente.

Tabela 7: Cargas naturais (u.a.) para cada metal e seus ligantes nos compostos quadrados, 1c-e, 2c-e, 3c-e.

Átomo/Grupo	1c	1d	1e	2c	2d	2e	3c	3d	3e
M	0,67	0,57	0,66	0,55	0,46	0,55	0,42	0,28	0,41
M	0,64	0,73	0,67	0,48	0,66	0,55	0,29	0,54	0,41
M	0,68	0,57	0,67	0,56	0,46	0,55	0,42	0,28	0,41
M	0,74	0,73	0,66	0,63	0,66	0,55	0,53	0,54	0,41
Mo	-0,59	-0,65	-0,63	-0,59	-0,61	-0,61	-0,55	-0,59	-0,59

Átomo/Grupo	1c	1d	1e	2c	2d	2e	3c	3d	3e
CO	0,14	0,00	0,09	0,12	0,02	0,13	0,13	0,03	0,12
CO	-0,01	0,15	-0,02	0,03	0,13	0,01	0,00	0,15	0,07
CO	-0,14	-0,04	-0,02	-0,04	-0,03	-0,02	0,03	0,03	0,02
Cp	-0,11	-0,10	-0,08	-0,10	-0,07	-0,07	-0,06	-0,03	-0,03
Mo	-0,60	-0,65	-0,62	-0,59	-0,61	-0,61	-0,57	-0,59	-0,59
CO	0,13	0,00	0,08	0,12	0,02	0,13	0,13	0,03	0,12
CO	-0,13	0,15	-0,04	-0,04	0,13	-0,02	0,03	0,15	0,02
CO	0,01	-0,04	-0,03	0,03	-0,03	0,01	0,02	0,03	0,07
Cp	-0,10	-0,10	-0,08	-0,09	-0,07	-0,07	-0,06	-0,03	-0,03
Mo	-0,64	-0,65	-0,62	-0,61	-0,61	-0,61	-0,61	-0,59	-0,59
CO	0,14	0,00	0,08	0,13	0,02	0,13	0,15	0,03	0,12
CO	-0,01	0,15	-0,05	0,00	0,13	-0,02	0,02	0,15	0,02
CO	-0,05	-0,04	0,00	0,01	-0,03	0,01	0,07	0,03	0,07
Cp	-0,09	-0,10	-0,08	-0,06	-0,07	-0,07	-0,02	-0,03	-0,03
Mo	-0,64	-0,65	-0,63	-0,61	-0,61	-0,61	-0,61	-0,59	-0,59
CO	0,13	0,00	0,10	0,12	0,02	0,13	0,15	0,03	0,12
CO	-0,06	0,15	0,00	0,00	0,13	0,01	0,07	0,15	0,07
CO	0,00	-0,04	-0,05	0,01	-0,03	-0,02	0,02	0,03	0,02
Cp	-0,09	-0,10	-0,08	-0,06	-0,07	-0,07	-0,02	-0,03	-0,03

O método NBO (*Natural Bond Orbitals*) possibilita a determinação de um conjunto de orbitais maximamente localizados entre átomos (NBOs) que representam uma estrutura de Lewis para a configuração nuclear e eletrônica do composto. O programa NBO determina variacionalmente o padrão de ligações ideal, a partir de todas as possíveis estruturas de Lewis, maximizando a ocupação dos NBOs ligantes. A partir dos NBOs é possível determinar as energias de estabilização de segunda ordem (EESO) que indicam e quantificam interações do

tipo doador→ aceitador entre NBOs ocupados e vazios.

Para todos os compostos, **1a-3e**, foram observadas interações com valores não-naturais de EESO. Pode-se destacar, por exemplo, a interação $4s(\text{Mo})\rightarrow 5s^*(\text{Ag})$ de $3178,64 \text{ kcal mol}^{-1}$ em **2b** ou $4s(\text{Mo})\rightarrow sp^*(\text{C}_{\text{Cp}})$ de $656,22 \text{ kcal mol}^{-1}$ em **1a**, assim como outras interações nos demais compostos. Dessa forma, verifica-se que as estruturas de Lewis determinadas pelo programa não correspondem a uma estrutura eletrônica fisicamente razoável para os compostos estudados. Estruturas envolvendo metais de transição e que apresentam significativa deslocalização eletrônica são notavelmente problemáticas para o programa NBO. Sendo assim não foi possível prosseguir com a análise dos NBOs para os compostos **1a-3e**.

5. Conclusões

O processo de *benchmark* indicou que o método DFT B3PW91-D3/def2-TZVP é o mais adequado, dentre os examinados, para descrever a geometria dos compostos estudados incluindo as distorções observadas na unidade Ag_4 da estrutura reportada na literatura. Foram obtidas as geometrias otimizadas de compostos triangulares e quadrados de cobre, prata e ouro. Os comprimentos de ligação, ângulos e demais parâmetros geométricos estão de acordo com o esperado para compostos reportados na literatura e os métodos computacionais empregados foram validados como sendo adequados para descrição destes compostos.

As estabilidades relativas dos compostos foram comparadas com base em sua energia eletrônica, sendo que compostos triangulares de simetria C_{3h} e compostos quadrados de simetria S_4 foram identificados como os mais estáveis. A comparação das energias relativas $\Delta E/n$ para a unidade $[MMoCp(CO)_3]$ sugerem que há uma competição de forças entre adotar uma unidade central planar M_nMo_n e estabilizar as unidades $[MMoCp(CO)_3]^{-1}$.

A Análise de Decomposição de Energia foi aplicada nos compostos **1a-3e** utilizando três diferentes esquemas de fragmentação. As energias de interação total indicam que as ligações metal–ligante e metal–metal são estáveis em todos os casos. A maior contribuição na formação das ligações é eletrostática, seguida pela contribuição orbital. A contribuição da dispersão é menor em magnitude mas ainda significativa.

As interações entre fragmentos $[M_n]^{n+}$ e $n \cdot [MoCp(CO)_3]^{-1}$ ($n=3$ ou 4) no esquema **EF1** indicam que os compostos de ouro apresentam as interações mais estabilizantes, seguidos pelos de cobre e prata. Enquanto que no esquema **EF2** as interações entre $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ e $[M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$, ($n=3$ ou 4) indicam uma maior estabilidade para os compostos de cobre, seguido dos de ouro e prata. As energias de interação obtidas pelo esquema **EF3** indicam que as ligações metal–metal nos compostos quadrados de ouro e prata são mais

estabilizantes que nos compostos triangulares, enquanto que para os compostos de cobre as energias são similares entre si.

As cargas NPA calculadas são bastante condizentes com as cargas esperadas para os compostos e refletem características geométricas destes. As cargas também são condizentes com o destacado caráter eletrostático nas interações M–Mo.

6. Bibliografia

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1 abr. 1999.

ALBANO, V. G. et al. Synthesis, Chemical Characterization, and Bonding Analysis of the $[\text{Ag}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{3-}$, $[\text{Ag}_4\{\mu_2\text{-Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{4-}$, and $[\text{Ag}_5\{\mu_2\text{-Fe}(\text{CO})_4\}_2\{\mu_3\text{-Fe}(\text{CO})_4\}_2]^{3-}$ Cluster Anions. X-ray Structural Determination of $[\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}]_4[\text{Ag}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}]$ and $[\text{NEt}_4]_3[\text{Ag}_5\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}]$. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 23, p. 5320–5328, 1 nov. 1994.

ALBANO, V. G. et al. Synthesis of $[\text{AuFe}_2(\text{CO})_8]^{3-}$ and $[\text{Au}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}]^{4-}$: X-ray structure of the $[\text{Au}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}]^{4-}$ cluster anion in its $[\text{NEt}_4]^+$ salt. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 4, p. 433–434, 1 jan. 1995.

ANDRAE, D. et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. **Theoretica chimica acta**, v. 77, n. 2, p. 123–141, 1 mar. 1990.

ANDREJIĆ, M.; MATA, R. A. Study of ligand effects in aurophilic interactions using local correlation methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 41, p. 18115–18122, 1 out. 2013.

ANTINOLO, A. et al. Preparation, X-ray crystal and electronic structure of the novel raft cluster $[\text{NbAuH}_2\{\text{C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)\}_2]^{3-}$. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 1, p. 17–19, 1 jan. 1990.

BAYLER, A. et al. Gold Is Smaller than Silver. Crystal Structures of $[\text{Bis}(\text{trimesitylphosphine})\text{gold}(\text{I})]$ and $[\text{Bis}(\text{trimesitylphosphine})\text{silver}(\text{I})]$ Tetrafluoroborate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 29, p. 7006–7007, 1 jan. 1996.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 15 jan. 1993a.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1 abr. 1993b.

BICKELHAUPT, F. M.; BAERENDS, E. J. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In: LIPKOWITZ, K. B.; BOYD, D. B. (Eds.). **Reviews in Computational Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2000. p. 1–86.

BRAUNSTEIN, P. et al. Synthesis of the First Pt-Au Cluster by an Unexpected H^\oplus -Substitution at $\text{trans-PtH}(\text{Cl})\text{L}_2$. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 4, p. 304–305, 1 abr. 1984.

BRAUNSTEIN, P. et al. Heterometallic Borole Complexes of Iron and Gold. **Organometallics**, v. 17, n. 11, p. 2177–2182, 1 maio 1998.

BRAUNSTEIN, P.; ORO, L. A.; RAITHBY, P. R. (EDS.). **Metal clusters in chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

BUCHWALTER, P.; ROSÉ, J.; BRAUNSTEIN, P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 1, p. 28–126, 14 jan. 2015.

CALDERAZZO, F. et al. Stabilization of Niobium(0) and Tantalum(0) in Mixed Metal Clusters containing Silver Atoms. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 28, n. 4, p. 471–472, 1 abr. 1989.

CARVAJAL, M. A.; NOVOA, J. J.; ALVAREZ, S. Choice of Coordination Number in d10 Complexes of Group 11 Metals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 5, p. 1465–1477, 1 fev. 2004.

COFFEY, C. E.; LEWIS, J.; NYHOLM, R. S. 339. Metal–metal bonds. Part I. Compounds of gold(0) with the carbonyls of manganese, iron, and cobalt. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 1741–1749, 1 jan. 1964.

COIMBRA, D. F. et al. Shedding light on the bonding situation of triangular and square heterometallic clusters: computational insight. **New Journal of Chemistry**, 24 fev. 2020.

COTTON, F. A. Transition-metal compounds containing clusters of metal atoms. v. 20, n. 3, p. 389–401, 1 jan. 1966.

CROIZAT, P. et al. Hexa- and Octanuclear Heterometallic Clusters with Copper–, Silver–, or Gold–Molybdenum Bonds and d10–d10 Interactions. **Organometallics**, v. 35, n. 23, p. 3949–3958, 12 dez. 2016.

DOERRER, L. H. METALLOPHILIC INTERACTIONS IN DOUBLE SALTS: TOWARD 1D METAL ATOM CHAINS. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 3–4, p. 93–127, 25 ago. 2008.

DOYLE, G.; ERIKSEN, K. A.; VAN ENGEN, D. Mixed copper/iron clusters. The preparation and structure of the large planar cluster anions, $\text{Cu}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{123}^-$ and $\text{Cu}_5\text{Fe}_4(\text{CO})_{163}^-$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 3, p. 445–451, 1 fev. 1986.

DOYLE, G.; HEATON, B. T.; OCCHIELLO, E. Multinuclear NMR studies on mixed copper/iron carbonyl clusters. **Organometallics**, v. 4, n. 7, p. 1224–1225, 1 jul. 1985.

E. J. BAERENDS et al. **ADF2016**. [s.l.] SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands., 2016.

FONSECA GUERRA, C. et al. Towards an order-N DFT method. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 99, n. 6, p. 391–403, 1 nov. 1998.

GALASSI, R. et al. $\text{H}^+/\text{AuPPh}_3^+$ Exchange for the Hydride Complexes $\text{CpMoH}(\text{CO})_2(\text{L})$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{CO}$). Formation and Structure of $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Mo}(\text{AuPPh}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 14, p. 3001–3007, 1 jul. 1997.

GORDON, M. S.; SCHMIDT, M. W. GAMESS a decade later. In: **Theory and applications of computational chemistry: the first forty years**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2005.

p. 1167–1189.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 16 abr. 2010.

GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011.

GRIMME, S. Dispersion Interaction and Chemical Bonding. In: FRENKING, G.; SHAIK, S. (Eds.). . **The Chemical Bond**. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 477–500.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011.

GRUNDY, J.; DONNADIEU, B.; MATHEY, F. The α -Iminophospholide Ligands. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, p. 7716–7717, 1 jun. 2006.

GUERRA, C. F. et al. Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 189–210, 2004.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica Chimica Acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.

JEZIORSKI, B.; MOSZYNSKI, R.; SZALEWICZ, K. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, p. 1887–1930, nov. 1994.

KATZ, M. J.; SAKAI, K.; LEZNOFF, D. B. The use of aurophilic and other metal–metal interactions as crystal engineering design elements to increase structural dimensionality. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1884–1895, 15 ago. 2008.

KITAURA, K.; MOROKUMA, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 325–340, 1 mar. 1976.

KLÜFERS, P. Die Kristallstruktur von AgCo(CO)₄. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 166, n. 1–4, p. 143–152, 1984a.

KLÜFERS, P. Preparation and Crystal Structure of CuCo(CO)₄: A Carbonylheterometal Complex Containing a Cu₄Co₄-Ring. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 4, p. 307–308, 1 abr. 1984b.

LEMMEN, T. H.; HUFFMAN, J. C.; CAULTON, K. G. Synthesis of [Cu₃Os₃H₉(PMe₂Ph)₉], a Bimetallic Raft, by Reductive Elimination of Alcohol or H₂. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 25, n. 3, p. 262–264, 1 mar. 1986.

LENTHE, E. VAN; BAERENDS, E. J.; SNIJDERS, J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 6, p. 4597–4610, 15 set. 1993.

LIDDLE, S. T. (ED.). **Molecular metal-metal bonds: compounds, synthesis, properties.** Weinheim: Wiley-VCH, 2015.

LIU, B.; CHEN, W.; JIN, S. Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence of New Silver Aggregates Containing Short Ag–Ag Contacts Stabilized by Functionalized Bis(N-heterocyclic carbene) Ligands. **Organometallics**, v. 26, n. 15, p. 3660–3667, 1 jul. 2007.

LIU, R.-F. et al. Auophilic Interactions from Wave Function, Symmetry-Adapted Perturbation Theory, and Rangehybrid Approaches. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, n. 8, p. 2399–2407, 9 ago. 2011.

MITORAJ, M. P.; MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, n. 4, p. 962–975, 14 abr. 2009.

NEESE, F. **ORCA – an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package.** University of Bonn: [s.n.].

O'GRADY, E.; KALTSOYANNIS, N. Does metallophilicity increase or decrease down group 11? Computational investigations of $[\text{Cl-M-PH}_3]_2$ (M=Cu, Ag, Au, [111]). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 4, p. 680–687, 10 fev. 2004.

OTT, J.; VENANZI, L. M. Formation of a planar hexametalllic cluster containing a triangle of silver atoms within a triangle of rhodium atoms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 6, p. 1760–1761, 1 mar. 1985.

PANTAZIS, D. A. et al. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 6, p. 908–919, 1 jun. 2008.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 15 jun. 1986.

PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, 15 set. 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996.

POBLET, J.-M.; BÉNARD, M. Cuprophilicity, a still elusive concept: a theoretical analysis of the ligand-unsupported CuI–CuI interaction in two recently reported complexes. **Chemical Communications**, v. 0, n. 11, p. 1179–1180, 1 jan. 1998.

POWERS, I. G.; UYEDA, C. Metal–Metal Bonds in Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 2, p. 936–958, 3 fev. 2017.

PYYKKÖ, P. Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 97, n. 3, p. 597–636, 1 maio 1997.

PYYKKÖ, P. Theoretical chemistry of gold. III. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1967–1997, 15 ago. 2008.

PYYKKÖ, P.; LI, J.; RUNEBERG, N. Predicted ligand dependence of the Au(I)...Au(I) attraction in (XAuPH₃)₂. **Chemical Physics Letters**, v. 218, n. 1, p. 133–138, 4 fev. 1994.

PYYKKÖ, P.; ZHAO, Y. Ab initio Calculations on the (ClAuPH₃)₂ Dimer with Relativistic Pseudopotential: Is the “Aurophilic Attraction” a Correlation Effect? **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 30, n. 5, p. 604–605, 1 maio 1991.

RÖSCH, N. et al. Aurophilicity as Concerted Effect: Relativistic MO Calculations on Carbon-Centered Gold Clusters. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 28, n. 10, p. 1357–1359, 1 out. 1989.

SCHERBAUM, F. et al. “Aurophilicity” as a Consequence of Relativistic Effects: The Hexakis(triphenylphosphaneaurio)methane Dication [(Ph₃PAu)₆C]₂[⊕]. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 11, p. 1544–1546, 1 nov. 1988.

SCHMIDBAUR, H. et al. Polyauroiomethane Compounds. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 3, p. 419–421, 1 mar. 1988.

SCHMIDBAUR, H. The fascinating implications of new results in gold chemistry. **Gold Bulletin**, v. 23, n. 1, p. 11–21, 1990.

SCHMIDBAUR, H.; GRAF, W.; MÜLLER, G. Weak Intramolecular Bonding Relationships: The Conformation-Determining Attractive Interaction between Gold(I) Centers. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 3, p. 417–419, 1 mar. 1988.

SCHMIDBAUR, H.; SCHIER, A. A briefing on aurophilicity. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1931–1951, 15 ago. 2008.

SCHMIDBAUR, H.; SCHIER, A. Argentophilic Interactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 3, p. 746–784, 12 jan. 2015a.

SCHMIDBAUR, H.; SCHIER, A. Mercurophilic Interactions. **Organometallics**, v. 34, n. 11, p. 2048–2066, 8 jun. 2015b.

SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1 nov. 1993.

SCULFORT, S. et al. Two-Dimensional Triangular and Square Heterometallic Clusters: Influence of the Closed-Shell d₁₀ Electronic Configuration. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 51, p. 9663–9667, 14 dez. 2009.

SCULFORT, S.; WELTER, R.; BRAUNSTEIN, P. Heterometallic Chains and Clusters with Gold-Transition Metal Bonds: Synthesis and Interconversion. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 5, p. 2372–2382, 1 mar. 2010.

SILVESTRU, C.; LAGUNA, A. The Chemistry of Gold–Metal Bonds. In: **PATAI'S Chemistry of Functional Groups**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

STAROVEROV, V. N. et al. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 23, p. 12129–12137, 2 dez. 2003.

STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1 nov. 1994.

SU, P. et al. Energy Decomposition Scheme Based on the Generalized Kohn–Sham Scheme. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 13, p. 2531–2542, 3 abr. 2014.

SU, P.; LI, H. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 1, p. 014102-014102–15, 2 jul. 2009.

TE VELDE, G. et al. Chemistry with ADF. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 931–967, 15 jul. 2001.

VAN LENTHE, E.; SNIJDERS, J. G.; BAERENDS, E. J. The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin–orbit coupling in closed shell molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 15, p. 6505–6516, 15 out. 1996.

VAN WÜLLEN, C. Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 2, p. 392–399, 29 jun. 1998.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 30 ago. 2005.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. NATURAL BOND ORBITALS AND EXTENSIONS OF LOCALIZED BONDING CONCEPTS. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 2, n. 2, p. 91–104, 1 maio 2001.

WIBERG, K. B.; RABLEN, P. R. Comparison of atomic charges derived via different procedures. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 12, p. 1504–1518, 1993.

YARKONY, D. R. Exchange-Correlation Approximations in Density Functional Theory. In: **Modern Electronic Structure Theory**. Advanced Series in Physical Chemistry. [s.l.] World Scientific Publishing Company, 1995. v. 2p. 1043.

ZHAO, X.-L.; MAK, T. C. W. Silver cages with encapsulated acetylenediide as building blocks for hydrothermal synthesis of supramolecular complexes with n-cyanopyridine and pyridine-n-carboxamide (n = 3, 4). **Dalton Transactions**, v. 0, n. 20, p. 3212–3217, 13 out. 2004.

ZIEGLER, T.; RAUK, A. Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as σ donors and π acceptors. A theoretical study by the Hartree-Fock-Slater transition-state method. **Inorg. Chem.**, v. 18, n. 7, p. 1755–1759, 1979a.

ZIEGLER, T.; RAUK, A. A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1558–1565, 1 jun. 1979b.

Anexo A – Canais de deformação de densidade

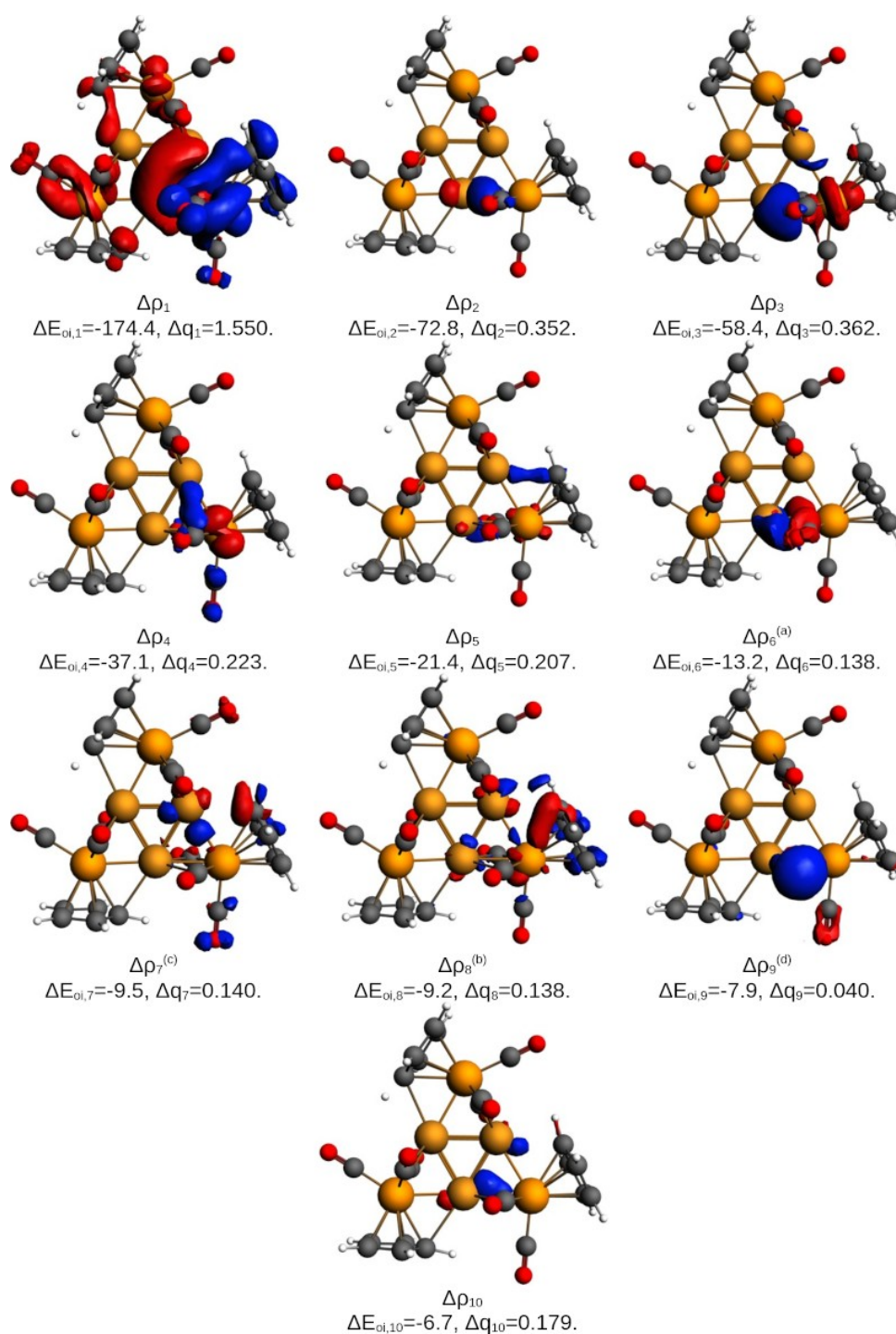


Figura 16: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol^{-1}) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^-$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) no composto **1b**. O corte utilizado foi de 0,003.

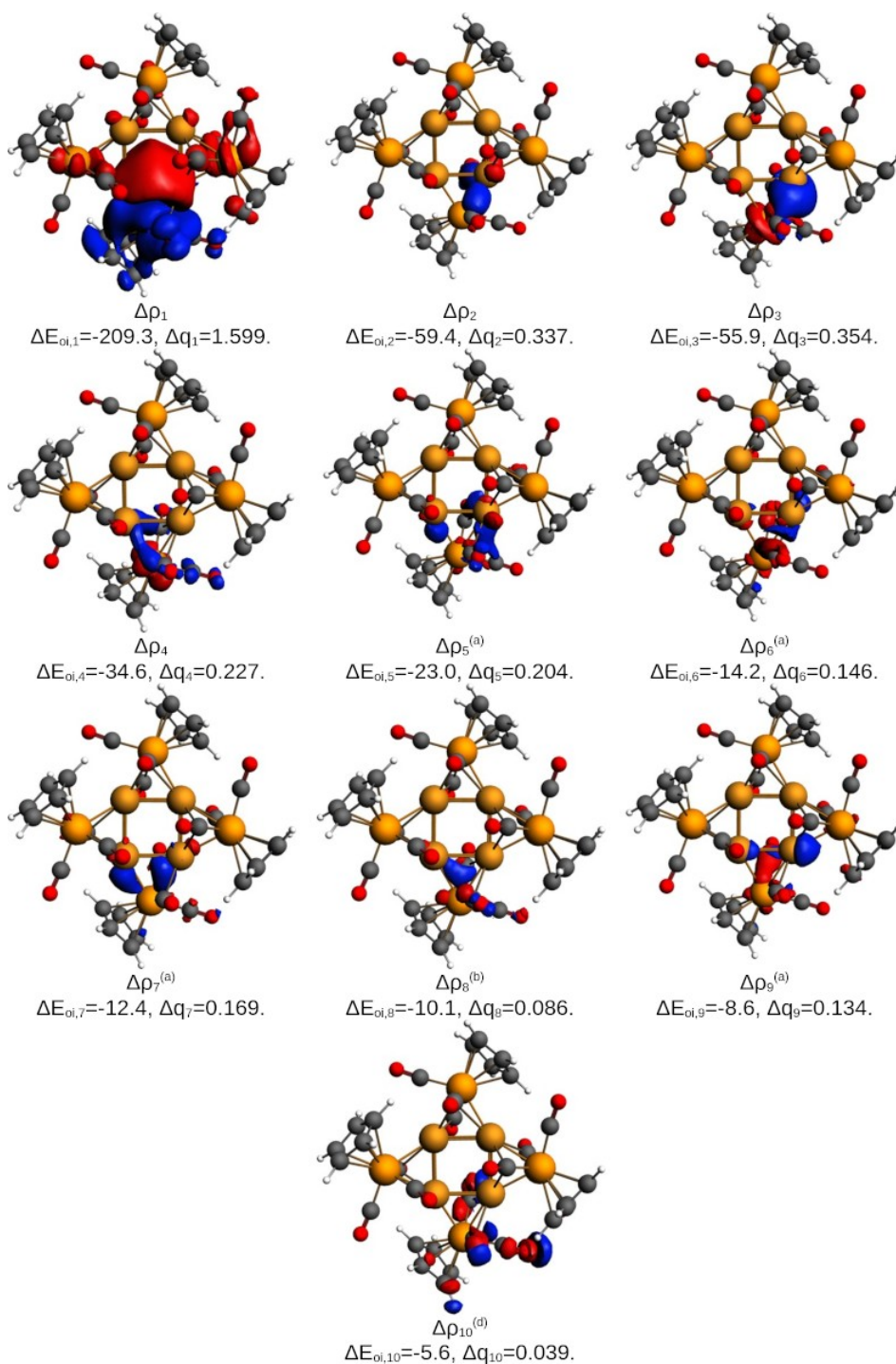


Figura 17: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol^{-1}) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) no composto **1e**. O corte utilizado foi de 0,003.

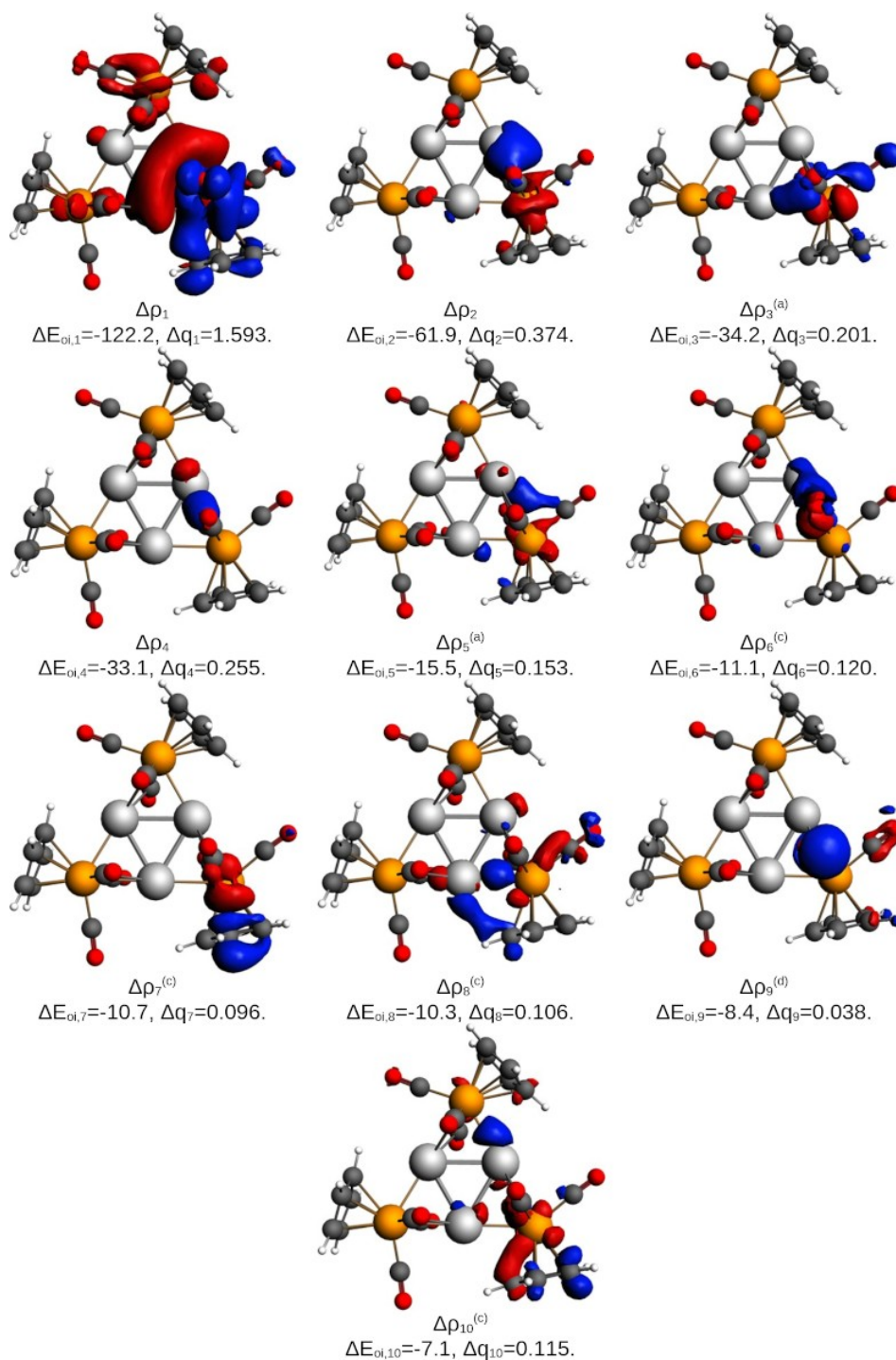


Figura 18: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol^{-1}) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) no composto **2b**. O corte utilizado foi de 0,003.

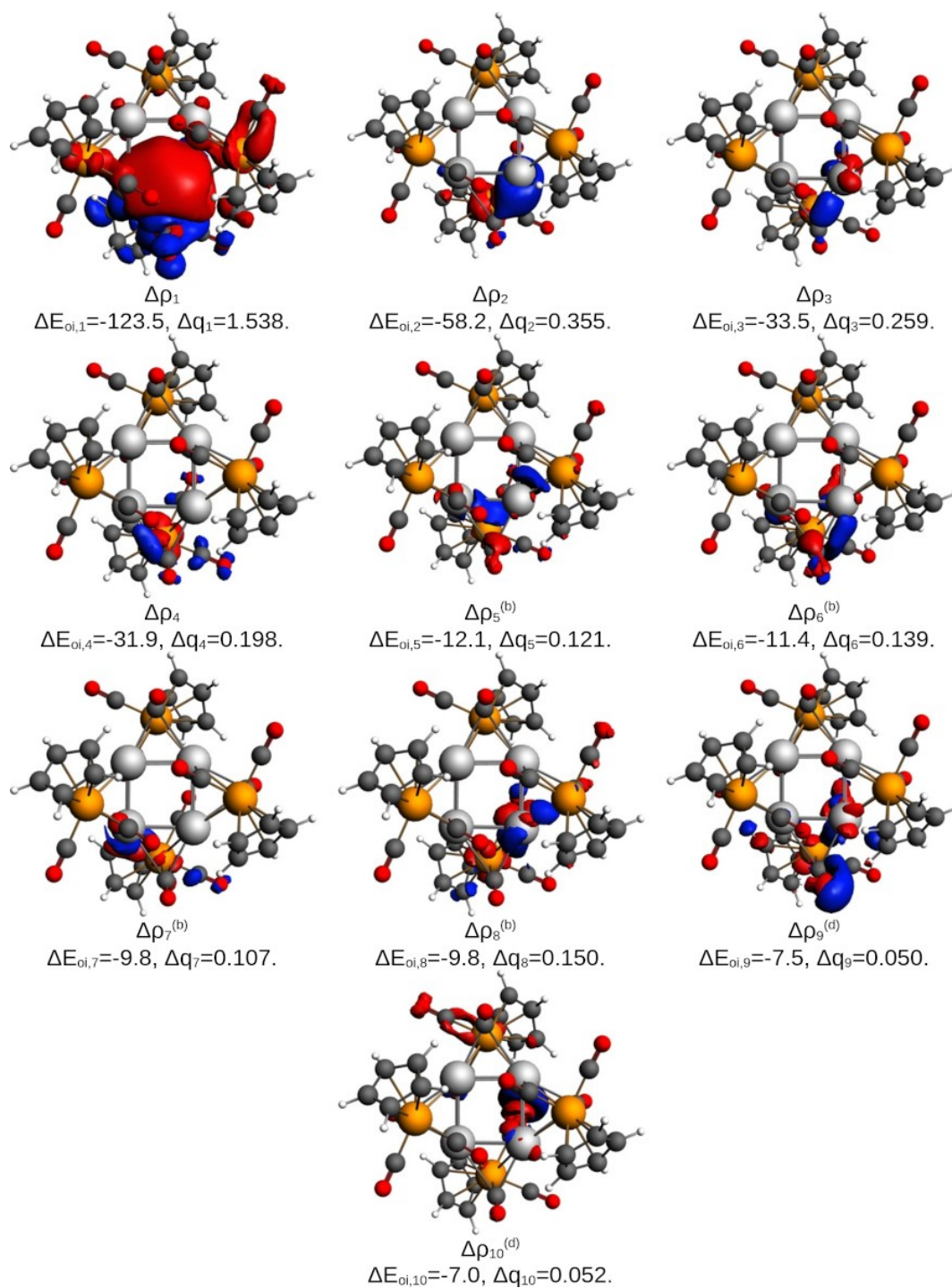


Figura 19: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol^{-1}) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) no composto **2e**. O corte utilizado foi de 0,003.

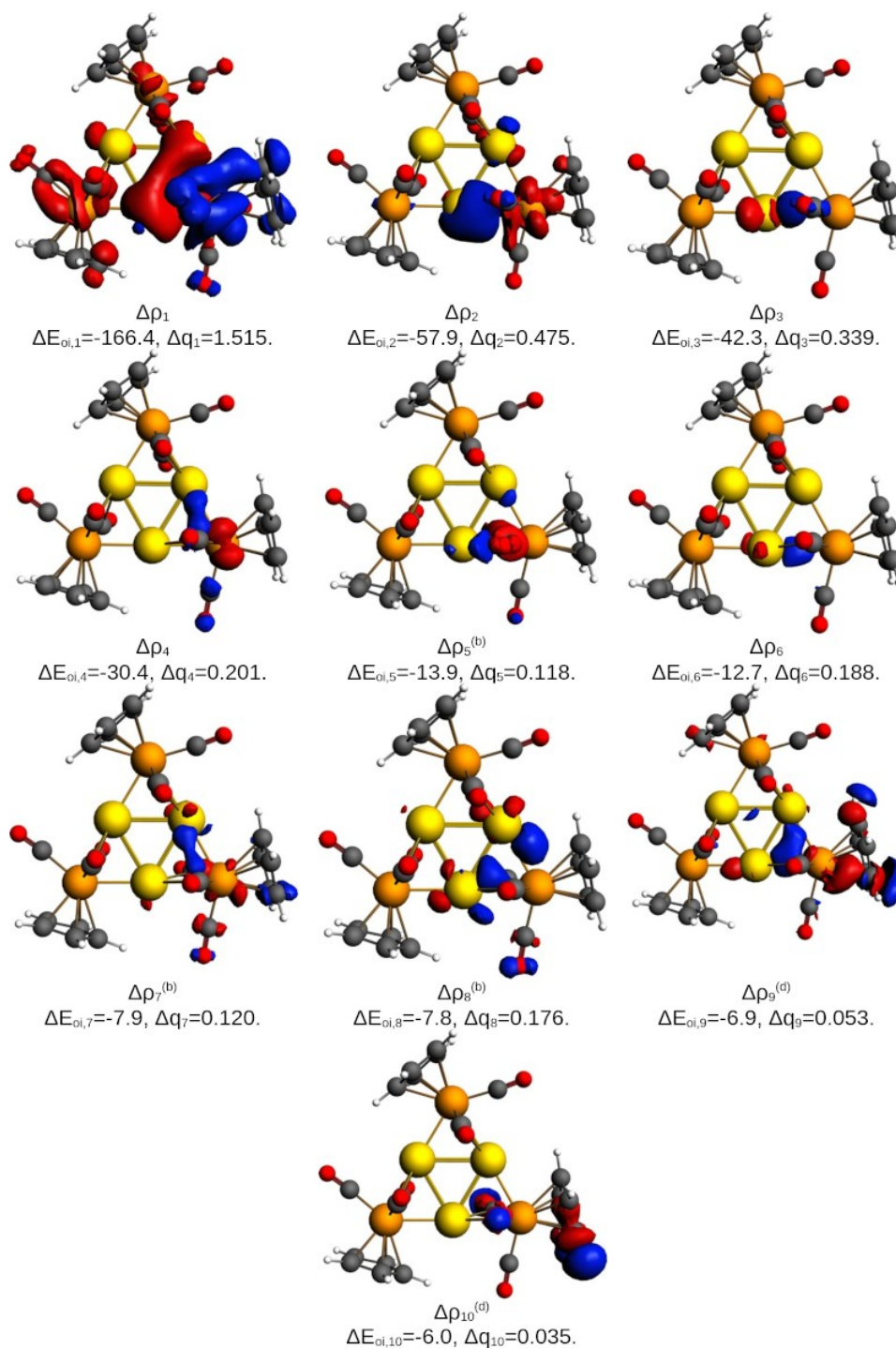


Figura 20: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol^{-1}) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) no composto **3b**. O corte utilizado foi de 0,003.

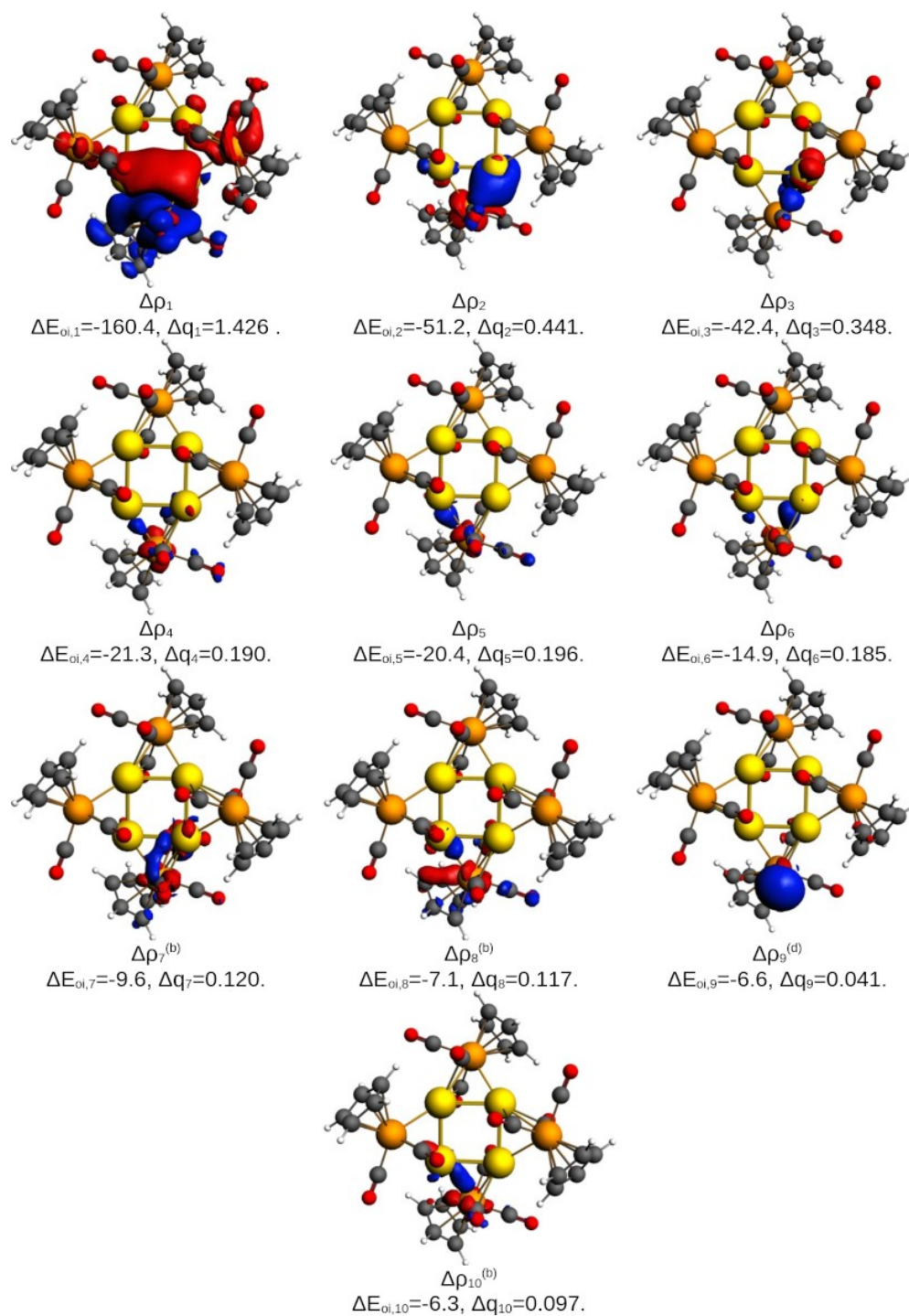


Figura 21: Canais de deformação de densidade, $\Delta\rho_i$, suas respectivas energias orbitais $\Delta E_{oi,i}$ (kcal mol^{-1}) e estimativa da transferência de carga, Δq_i (u.a.) mais relevantes para descrição da interação entre os fragmentos $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]^{-1}$ e $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_3)_{n-1}]^{+1}$ ($n=3$ ou 4) no composto **3e**. O corte utilizado foi de 0,003.

Anexo B – Produção científica publicada

Reproduzido de Ref. (COIMBRA et al., 2020) com permissão de Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) e The Royal Society of Chemistry.

COIMBRA, D. F. et al. Shedding light on the bonding situation of triangular and square heterometallic clusters: computational insight. **New Journal of Chemistry**, 24 fev. 2020.

<https://doi.org/10.1039/C9NJ05968G>

Cite this: *New J. Chem.*, 2020, 44, 5079

Shedding light on the bonding situation of triangular and square heterometallic clusters: computational insight†

Daniel F. Coimbra,^a Alexandre O. Ortolan,^b Renato P. Orenha,^a Vanessa B. da Silva,^a Renato L. T. Parreira,^b and Giovanni F. Caramori^{a*}

The motivation of this paper is to provide a comprehensive computational study of a series of heterometallic clusters (1a–3e) $[\text{MMoCp}(\text{CO})_3]_n$ ($M = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+ \text{ or } \text{Au}^+, n = 3 \text{ or } 4$); ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), seeking to clarify the effect of the coinage metal employed on the nuclearity observed, as well as to examine the role of metalophilicity in the cluster stability. A DFT benchmark revealed that the best results are obtained by using the D3ECP model, more specifically with the B3PW91-D3 functional. The calculated structures reproduce the experimentally observed distortion of the Ag_3 core adequately, with bond lengths close to experimental values. Energy decomposition analysis, employing three different fragmentation schemes, revealed that the bonding situation is mainly modulated by electrostatic interactions, followed by orbital contributions, while the presence of dispersion is small, but not negligible. The EDA results for FSIII reveal that for the copper complexes the interaction energies are very similar for both the triangular and square cores, while for the complexes containing square metallic cores of silver or gold, they are much more stabilizing than for the triangular analogues. The density flow channels indicated that the orbital stabilization in the gold complexes is mainly from $4d(\text{Mo}) + \pi(\text{CO}) \rightarrow 6s(\text{Au})$ donations and $5d(\text{Au}) \rightarrow \pi^*(\text{CO}) + 4d(\text{Mo}) + \sigma(\text{CH})$ back-donations. The inner-fragment polarization also contributes to the bonding stabilization.

Received 1st December 2019,
Accepted 23rd February 2020

DOI: 10.1039/c9nj05968g

rsc.li/njc

Introduction

Coinage metal ions (Cu^+ , Ag^+ and Au^+) would be expected to have limited reactivity, restricted to the formation of ionic bonds or coordination with anionic or neutral ligands. In fact, interactions between cations of these metals would be simply expected to be repulsive for merely electrostatic reasons.¹ However, crystallographic structures of linear complexes $[\text{L}-\text{Au}-\text{L}]$ reveal interactions between Au^+ ions, whose Au^+-Au^+ distances ($3.00 \pm 0.25 \text{ \AA}$) are significantly smaller than the sum of the van der Waals radii.^{2–5} Such findings suggest the existence of stabilizing interactions between Au^+ ions that are neither covalent nor ionic in nature. Schmidbaur called them aurophilicity.⁶ Similarly, compounds containing ions such as Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , and Pt^{2+} also display interactions analogous to aurophilicity,

although weaker, which were termed metalophilicity,^{1,7–9} which is an electron correlation effect, and it is enhanced by relativistic effects.¹

Metalophilicity is a crucial point and should be adequately taken into account when studying systems containing multiple metal atoms, the so-called metal clusters, as coined by Cotton^{10–12} to classify compounds containing a finite group of metallic atoms held together entirely, or at least, by metal–metal bonds, even though non-metals may also be associated with the cluster. Coffey, Lewis and Nyholm provided, in the sixties, the first examples of complexes containing metal–metal bonds between d^{10} ions of group 11 and other transition metals in the form of carbonyl complexes of Mn, Fe, Co and W.¹⁴

Braunstein and coworkers have pioneered studies on the synthesis and structures of metallic clusters containing intramolecular $d^{10}-d^{10}$ metalophilic interactions.^{15–18} In 2009 they reported the synthesis of a series of heterometallic clusters containing d^{10} metal ions bound to Mo, $[\text{MMoCp}(\text{CO})_3]_n$ ($M = \text{Cu}^+, n = 3$; $M = \text{Ag}^+, \text{Au}^+, n = 4$; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), in which the nuclearity depends on the nature of the coinage metal employed (Fig. 1).¹³ Crystallographic data unveiled that in clusters containing Cu^+ , the triangular metallic core M_3 is bridged by three metalloligands $\mu\text{-}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$, and the central cluster Cu_3Mo_3 forms an almost planar arrangement (Fig. 2). On the other hand,

^a Department of Chemistry, Federal University of Santa Catarina – UFSC, Campus Trindade, C.P. 476, Florianópolis, SC, 88040-900, Brazil.
E-mail: giovanni.caramori@ufsc.br; Tel: +55-48-3721-3644

^b Núcleo de Pesquisa em Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade de Franca, Franca, SP, 14404-600, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available: Selected geometric parameters, density-flow channels of FSI fragmentation, and cartesian coordinates of complexes 1a–3e. See DOI: 10.1039/c9nj05968g

‡ All authors contributed equally to this work.

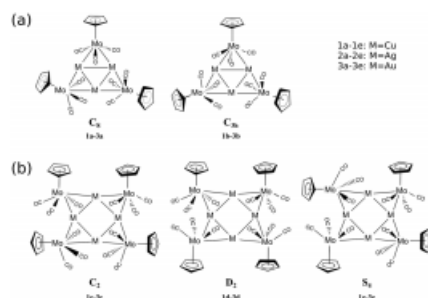


Fig. 1 Schematic representation of the possible structures of heterometallic clusters (1a–3e) $[MMoCp(CO)_3]_n$ ($M = Cu^+, Ag^+$ or Au^+ , $n = 3$ or 4); ($Cp = \eta^5-C_5H_5$). For the sake of clarity, H atoms from Cp groups are omitted.

when $M = Ag^+$ or $M = Au^+$, a square metallic core M_4 is observed, which is bridged by four μ - $[MoCp(CO)_3]$ metalloligands, but the central cluster, Ag_4Mo_4 or Au_4Mo_4 , is totally distorted from planarity (Fig. 2). In the same paper¹⁵ the authors performed DFT calculations for the synthesized complexes but were unsuccessful in reproducing the distortions in silver or gold clusters, in disagreement with crystallographic structures. They carried out a detailed study of the possible conformers, addressing the role of steric repulsion between ligands in the stability of the complexes, as well as the relative stability between the proposed triangular and square hypothetical geometries. They claimed, based on their calculations, that the formation of square metallic cores for Ag^+ and Au^+ stems from the diagonal metallophilic interactions between non-bonded atoms.

The motivation of this study is to provide a comprehensive computational study in which a series of metallic clusters (1a–3e) $[MMoCp(CO)_3]_n$ ($M = Cu^+, Ag^+$ or Au^+ , $n = 3$ or 4); ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) is investigated (Fig. 1), seeking to clarify the effect of the coinage metal employed on the nuclearity observed, as well as to examine the role of metallophilicity in the cluster stability. We employed an extensive combination of density functionals, basis sets, and dispersion and relativistic

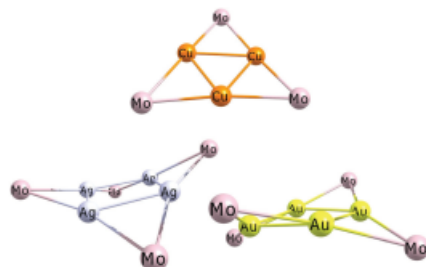


Fig. 2 Schematic representation of planar and distorted metal cores.

corrections, which allowed us to reproduce the experimental structures, in which deviations from planarity of the central cluster were observed.¹⁵ Our study provides unique physical reasoning on the nature of the metal–ligand and metal–metal interactions by means of energy decomposition analysis employing three different fragmentation schemes.

Computational methods

In order to assess the effect of dispersion and relativistic corrections a benchmark was performed for the square structure silver complex $[AgMoCp(CO)_3]_4$ of S_4 symmetry (2e) using the following set of functionals BP86,^{19,20} PBE,²¹ PBE0,²² B3LYP,^{23,24} B3PW91,²⁵ and TPSSH.²⁶ Resolution of Identity²⁷ was used with the default DFT integration grids (Gridn and GridXn, $n = 4$). The choice of basis sets and relativistic approximations was also considered alongside this. Three different levels of theory were considered: (i) the def2-TZVP²⁸ basis set with standard ECP^{28,29} for transition metals, in which relativistic effects are included using the ECP parametrization in conjunction with the selected functional; (ii) the aforementioned basis set with the dispersion corrected D3BJ^{30–32} DFT functional; and (iii) the Zeroth Order Regular Approximation³³ (ZORA) to treat relativistic effects along with the all-electron SARC basis set³⁴ derived from def2-TZVP. These methods are henceforth referred to as D0ECP, D3ECP, and D3ZORA, respectively. Complex 2e was selected for the benchmark because of the geometrical distortion of the silver core, Ag_4 , away from planarity, found in the crystal structure reported by Sculfort,¹⁵ which was not reproduced in their calculations with the B3LYP functional and 6-311G** basis set with SDD ECPs for metal atoms. Therefore, based on the benchmark results, structures of all complexes were optimized using the B3PW91²⁵ functional with Grimme's D3 dispersion correction^{30,31} and Becke–Johnson damping.³² The Ahlrichs def2-TZVP(f) basis²⁸ set, as implemented in the Orca³⁵ package v4.0.1, was used in conjunction with ECPs^{28,29} for Ag, Au and Mo atoms. The Resolution of Identity²⁷ approach was used throughout along with improved DFT integration grids (Gridn and GridXn, $n = 6$). An increased integration grid was necessary for obtaining convergence. No symmetry constraints were applied.

The nature of the metal–ligand interaction was investigated with canonical Energy Decomposition Analysis (EDA).^{36–38} In the EDA scheme, the total interaction energy (ΔE_{int}) is decomposed into meaningful physical contributions, the Pauli repulsion (ΔE_{Pauli}), electrostatic (ΔE_{elstat}), orbital interaction (ΔE_{oi}) and dispersion (ΔE_{disp}) energy terms (eqn (1)). ΔE_{int} is related to the bond dissociation energy through the preparation energy (ΔE_{prep}), which accounts for the geometrical deformation of the individual fragments. Further details about the EDA methodology are found in the literature.^{36,39,40}

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{oi} + \Delta E_{disp} \quad (1)$$

EDA,^{36–38} Hirshfeld charge analysis,^{41–43} and ETS-NOCV analysis⁴⁴ were performed in ADF (v.2016) software,^{45–47} with the hybrid B3PW97 exchange–correlation functional,^{48,49} with

Grimme's empirical dispersion correction and Becke–Johnson damping functions, D3(BJ).^{30–32} The relativistically optimized triple-zeta quality TZ2P basis set³⁰ was also employed in conjunction with a scalar ZORA Hamiltonian.^{33,31} The ETS-NOCV⁴⁴ scheme combines the Extended Transition State³² and the Natural Orbitals for Chemical Valence³³ methods. ETS-NOCV was used to obtain further details of the nature of the ΔE_{oi} term. In ETS-NOCV, ΔE_{oi} is decomposed into pairwise contributions of the interacting fragment orbitals, leading to the deformation density $\Delta\rho(r)$, the difference between the densities of the fragments before and after the bond formation. $\Delta\rho(r)$ is therefore expressed in terms of the complementary eigenfunction pairs (Ψ_{-i}, Ψ_i) and their eigenvalues, ν_i (eqn (2)). $\Delta\rho_i(r)$ estimates the symmetry and the direction of the electron flow. The total orbital interaction, ΔE_{oi} , is further obtained similarly from the pairwise orbital interaction energy, $\Delta E_{\text{oi},i}$, associated with $\Delta\rho_i(r)$ (eqn (3)).

$$\Delta\rho(r) = \sum_{i=1}^{M/2} \nu_i [-\Psi_{-i}^2(r) + \Psi_i^2(r)] = \sum_{i=1}^{M/2} \Delta\rho_i(r) \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{oi}} = \sum_i \Delta E_{\text{oi},i} = \sum_{i=1}^{M/2} \nu_i [-F_{-i}^{\text{TS}} + F_i^{\text{TS}}] \quad (3)$$

Results and discussion

DFT benchmarking

The silver complex $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$ (**2e**) was employed as a reference for the benchmark because of the nonplanar arrangement of its Ag_4 core, which contrasts with the remaining complexes. Calculations by Sculfort using B3LYP just provided a planar core, but X-ray crystallography data reveal a significant distortion away from planarity.¹⁵ The results reported in Table 1 show that the non-planarity of the silver core (see $\theta(\text{Ag}_4)$ values) can be recovered using the appropriate level of theory. In fact, it can be seen that for the non-dispersion-corrected calculations, D0ECP, all functionals provide nearly planar configurations, with only the hybrid functionals presenting some distortion of the core, up to 8.4° for TPSSh. The bond lengths are very close to experimental values for the GGA functionals, but elongated for all hybrid functionals, except TPSSh, suggesting that by increasing the amount of HF exchange, longer Ag–Ag bond lengths and slightly more distorted cores are obtained.

On the other hand, the inclusion of a bunch of dispersion-corrected -D3 functionals, such as D3ECP, affects the results in a significant way. All structures present shorter bond lengths (when compared to D0ECP) and increased $\theta(\text{Ag}_4)$ dihedral angles. The GGA functionals remain closer to planarity with up to 6.6° for BP86. Both the B3LYP and B3PW91 functionals present dihedrals close to the experimental average of 21.0°, respectively 19.0° and 20.1°. The bond lengths with B3PW91 are also closer to the experimental average values than with the remaining functionals.

The replacement of the ECP basis set by an all electron basis, in D3ZORA, surprisingly led to mixed results. The bond lengths

Table 1 Geometric parameters of the metal core of complex $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$ (**2e**). Bond lengths, $R(\text{Ag}–\text{Ag})$ and $R(\text{Ag}–\text{Mo})$ (Å). Bond angles, $\angle(\text{Ag}–\text{Ag}–\text{Ag})$, and dihedral angles, $\theta(\text{Ag}–\text{Ag}–\text{Ag}–\text{Ag})$ shortened as $\theta(\text{Ag}_4)$, (degrees)

Method	$R(\text{Ag}–\text{Ag})$	$R(\text{Ag}–\text{Mo})$	$\angle(\text{Ag}–\text{Ag}–\text{Ag})$	$\theta(\text{Ag}_4)$
Exp. ^a	2.870	2.849	88.1	20.8/21.2
D0ECP				
BP86	2.869	2.886	90.0	1.2
PBE	2.879	2.869	90.0	0.3
B3LYP	2.943	2.933	89.9	4.6
B3PW91	2.953	2.877	89.8	7.2
PBE0	2.966	2.856	89.7	7.8
TPSSh	2.976	2.858	89.7	8.4
D3ECP				
BP86-D3	2.780	2.844	89.8	6.6
PBE-D3	2.841	2.838	89.9	5.0
B3LYP-D3	2.910	2.878	88.4	19.0
B3PW91-D3	2.864	2.826	88.2	20.1
PBE0-D3	2.924	2.829	88.9	15.8
TPSSh-D3	2.823	2.821	89.0	15.3
D3ZORA				
BP86-D3	2.779	2.849	89.7	8.0
PBE-D3	2.838	2.843	90.0	2.9
B3LYP-D3	2.840	2.885	89.9	3.8
B3PW91-D3	2.797	2.849	89.1	13.4
PBE0-D3	2.841	2.845	89.6	6.9
TPSSh-D3	2.804	2.818	89.7	6.7

^a Average experimental data from ref. 15–17.

are nearly unchanged for the GGA functionals but shorter for most of the hybrid functionals, except for B3PW91-D3, which gave elongated bond lengths. A larger dihedral angle is observed for BP86-D3 (8.0°) while all other functionals presented smaller values with large differences to both experimental and D3ECP values. This benchmark allows us to conclude that the best results are obtained with the D3ECP methodology and specifically with the B3PW91-D3 functional. The calculated structure reproduces well the experimental distortion of the Ag_4 core, with bond lengths close to experimental values. Despite the fact that it is not an extensive benchmark, as a preliminary selection we found that the results with the B3PW91-D3 functional improve the computational description of the complex $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$, **2e**, and since coinage metals are used, it can be safely extended to describe the remaining complexes studied in this work.

The benchmark was performed using DFT integration grids (Grid n and GridX n , $n = 6$) and an RI grid of Grid n and GridX n , $n = 4$. When performing the optimization of the other compounds we experienced difficulty converging some structures. Therefore, the RI grid parameter was improved to GridX n , $n = 6$. The geometry of the benchmark complex, $[\text{AgMoCp}(\text{CO})_3]_4$, **2e**, was also re-optimized with the new parameters and a slightly different structure was obtained. The resulting structure is similar to the previous one with S_4 symmetry, but with mostly the Cp ligand orientation changed and the angle of Mo to the Ag_4 plane decreased, giving an overall impression of a corkscrew-like twisting, but keeping the S_4 symmetry. The distortion of the central Ag_4 core is also present but the dihedral angle is reduced from 20.7° to 11.2°. Overall, our findings highlight a somewhat flat potential energy surface, PES, for these complexes, which is totally in line with the non-directional interactions expected between closed-shell metal ions.

Table 2 Selected geometric parameters of the calculated (B3PW91-D3) structures of complexes $[MMoCp(CO)_3]_n$ ($M = Cu^+, Ag^+$ or Au^+ , $n = 3$ or 4); ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) (1a–3e). Bond lengths, $R(M-M)$ and $R(M-Mo)$ (Å). Dihedral angles $\theta(M_4)$ (degrees). Relative energies as $\Delta E/n$ (kcal mol $^{-1}$)

Comp.	Sym.	$R(M-M)$	$R(M-Mo)$	$\theta(M_4)$	$\Delta E/n$
1a	C_3	2.596 ± 0.138	2.633 ± 0.042	—	3.85
1b	C_{3h}	2.520 ± 0.014	2.641 ± 0.021	—	2.87
1c	C_2	2.537 ± 0.065	2.626 ± 0.083	0.7	0.57
1d	D_2	2.484 ± 0.000	2.683 ± 0.075	0.0	0.25
1e	S_4	2.553 ± 0.023	2.633 ± 0.022	1.9	0.00
2a	C_3	2.906 ± 0.130	2.855 ± 0.082	—	5.81
2b	C_{3h}	2.873 ± 0.013	2.827 ± 0.080	—	4.75
2c	C_2	2.820 ± 0.081	2.830 ± 0.111	3.0	1.67
2d	D_2	2.796 ± 0.000	2.854 ± 0.022	0.0	0.00
2e	S_4	2.791 ± 0.001	2.852 ± 0.062	11.2	0.10
3a	C_3	3.014 ± 0.252	2.803 ± 0.056	—	7.02
3b	C_{3h}	2.923 ± 0.040	2.805 ± 0.073	—	5.79
3c	C_2	2.798 ± 0.058	2.812 ± 0.077	0.1	0.89
3d	D_2	2.791 ± 0.001	2.823 ± 0.002	0.1	0.41
3e	S_4	2.800 ± 0.001	2.809 ± 0.052	10.4	0.00

Selected parameters for compounds 1a–3e are presented in Table 2. Relative energies are presented as $\Delta E/n$ to allow for comparison of structures with the same metal but different nuclearity. Nearly all complexes present a planar metallic core M_n , $n = 3$, $n = 4$, with only 2e and 3e showing a distortion away from planarity. All triangular complexes (1a–1b, 2a–2b, and 3a–3b) have coplanar central clusters M_nMo_n (Fig. 3). The orientation of the Cp ligands results in two distinct conformations, a and b, with C_3 and C_{3h} symmetry, respectively (Fig. 1 and 3).

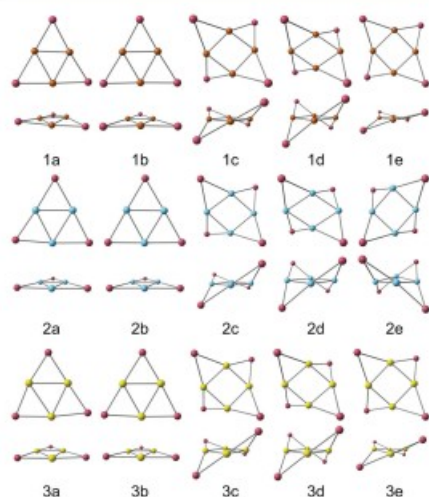


Fig. 3 Top and side views of the central clusters M_nMo_n of complexes 1a–3e.

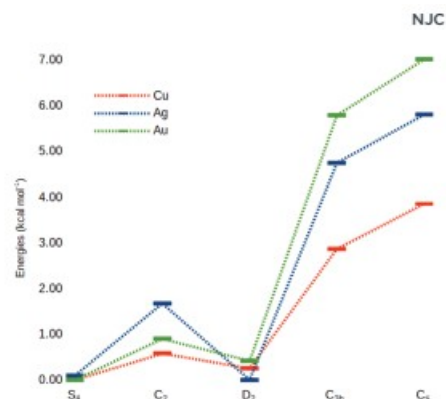


Fig. 4 Comparison of relative energies of the hypothetical monomer $[MMoCp(CO)_3]$ for complexes 1a–3e as $\Delta E/n$ (kcal mol $^{-1}$).

The complexes containing square metallic cores M_4 (1c–3c, 1d–3d, and 1e–3e) do not exhibit planar central cluster M_4Mo_4 , and the Mo atoms assume an out-of-plane orientation to the metallic core M_4 , with two opposing Mo atoms sitting above and two below the plane (Fig. 2 and 3). Three distinct conformations are shown for the complexes with square cores, C_2 , D_2 , and S_4 symmetry depending on the orientation of the Cp ligands. The square complexes of Ag and Au (2c–3c, 2d–3d, and 2e–3e) all show very similar M–M bond lengths, while the Cu analogs (1c, 1d, and 1e) present shorter M–M bond lengths. For the triangular complexes (1a–1b, 2a–2b, and 3a–3b), the Au–Au bonds are longer than Ag–Ag, while the Cu–Cu bonds are still shorter. Complexes with D_2 symmetry (1d, 2d, and 3d) have all M–M bond lengths equal, while all C_2 complexes (1c, 2c, and 3c) present a longer pair and a shorter pair of M–M bonds.

The Mo–Mo bond angles are all near linear (169–179°) (Table S1, ESI†) in the complexes containing triangular cores, while in the complexes with square metallic cores, the Mo–Mo bond angles deviate from linearity, becoming bent inwards with the lowest angle equal to 150°. The relative energies, $\Delta E/n$, for complexes 1a–3e are shown in Fig. 4 and Table 2. The energies of complexes containing the same metals (Cu, Ag or Au) are shown relative to the lowest energy compound for that metal. The hypothetical monomer $[MMoCp(CO)_3]$ is significantly less stabilized in the triangular complexes, despite the expected lower steric repulsion. The square complexes with S_4 symmetry are the most stabilized, with only Ag showing both 2d and 2e indistinguishably close in energy. The $\Delta E/n$ values also reveal that of the complexes containing a triangular central cluster, the copper analogs are the most stable ones, followed by silver and gold, respectively. Such findings are totally in line with the $R(M-M)$ bond distances for both such symmetries, C_3 and C_{3h} .

Bonding analysis

To shed light on the nature of metal–ligand and metal–metal interactions, canonical energy decomposition analysis (EDA)^{16–18}

coupled with the ETS-NOCV scheme was performed.⁴⁴ In EDA, ΔV_{elstat} accounts for the electrostatic interactions between the fragments; ΔE_{Pauli} corresponds to the repulsive interactions between the occupied orbitals of the interacting fragments; ΔE_{orb} describes the stabilization that stems from the interaction between occupied molecular orbitals of one fragment and the unoccupied orbitals of the other, as well as the inner-fragment polarization; and the ΔE_{disp} term is Grimme's empirical dispersion correction for the long-range dispersion effects.

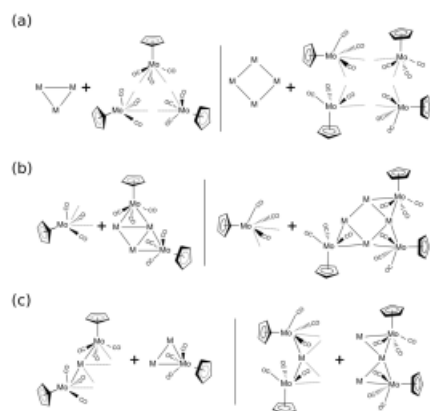


Fig. 5 Fragmentation schemes employed to perform EDA analysis: (a) FSI scheme, in which $[M_n]^{n+} \leftrightarrow n[\text{MoCp}(\text{CO})_2]^{-1}$ ($n = 3, 4$) are the interacting fragments, (b) FSII scheme, in which $[\text{M}(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_n]^{+1}$ ($n = 3, 4$) are used as fragments, and (c) FSIII scheme, which uses $[\text{M}(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_n]^{+1} \leftrightarrow [\text{M}_2(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_2]^{+1}$ and $[\text{M}(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_2]^{-1} \leftrightarrow [\text{M}_2(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_2]^{+1}$ as interacting fragments for triangular and square complexes, respectively. All interacting fragments are closed-shell.

Three different fragmentation schemes were employed to describe both metal–ligand and metal–metal bonding situations, here called FSI, FSII, and FSIII (Fig. 5). In the FSI scheme, the central $[M_n]^{n+}$ coinage metallic core and all $n[\text{MoCp}(\text{CO})_2]^{-1}$ metalloligands were considered as interacting fragments. In the FSII scheme, one $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]^{-1}$ ligand was considered as a fragment interacting with the remaining structure $[\text{M}_n(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_{n-1}]^{+1}$ ($M = \text{Cu, Ag, Au}$, $n = 3, 4$). In the FSIII scheme, which was performed only for triangular C_{3h} (1b–3b) and square S_4 (1e–2e) complexes (Fig. 1 and 5), *i.e.* only for the lowest energy conformations in each group, the interacting fragments hold charges of the same magnitude, but with opposite signs (-1 and $+1$). In the FSIII scheme, the fragments $[\text{M}(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_2]^{-1}$ and $[\text{M}_2(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_2]^{+1}$ are employed for triangular complexes, while $[\text{M}(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_2]^{-1}$ and $[\text{M}_3(\text{MoCp}(\text{CO})_2)_3]^{+1}$ are used for square complexes. In all fragmentation schemes the fragments are considered as closed-shell.

The EDA results for fragmentation schemes FSI–FSIII are summarized in Tables 3–5, respectively. The results for FSI fragmentation are shown proportional to the hypothetical monomer $[\text{M}(\text{MoCp}(\text{CO})_2)]$, that is the EDA values are divided by n to be proportional to each ligand and are thus comparable to the values obtained in the FSII scheme. In all cases, the total interaction energy (ΔE_{int}) indicates a very stabilizing metal–ligand situation. The FSI fragmentation leads to more stabilizing ΔE_{int} than the FSII counterpart since it involves the simultaneous interaction of three or four $(\text{MoCp}(\text{CO})_2)^{-1}$ ligands with the central metallic core, $[M_n]^{n+}$, indicating an additive effect in the overall structure stabilization. In all metal clusters, the bonding is mainly electrostatic (64–69%), followed by a significant contribution of orbital interactions (28–33%). Dispersion interactions are also present, but contribute to a lesser extent to ΔE_{int} , from 3–7%. Despite the closed-shell nature of the interacting fragments in both schemes, very significant contributions of ΔE_{orb} and ΔV_{elstat} are observed, with only a minor contribution of ΔE_{disp} to the total bonding interaction. All ΔE_{int} values reported herein are BSSE corrected. Nevertheless, the BSSE correction in all complexes corresponds to about 1% of the total

Table 3 Energy decomposition analysis (kcal mol^{-1}) of complexes 1a–3e using the FSI fragmentation scheme, in which $[M_n]^{n+}$ and $n[\text{MoCp}(\text{CO})_2]^{-1}$ ($n = 3, 4$) are considered as interacting fragments (1) and (2), respectively. All energy terms are shown as $\Delta E/n$ and charge terms as q/n . Hirshfeld charge analysis (a.u.) of both fragments is also included as q_1 and q_2

Comp.	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{disp}	q_1	q_2
1a	−398.8	151.5	−361.7 (65%)	−179.3 (32%)	−14.1 (3%)	0.739	−0.740
1b	−395.4	138.6	−346.8 (64%)	−177.2 (33%)	−15.0 (3%)	0.706	−0.707
1c	−464.7	135.9	−390.9 (65%)	−198.8 (32%)	−15.9 (3%)	0.687	−0.687
1d	−468.2	114.6	−377.6 (64%)	−193.5 (33%)	−16.6 (3%)	0.657	−0.657
1e	−465.3	130.3	−389.6 (65%)	−195.2 (32%)	−15.6 (3%)	0.679	−0.679
2a	−367.4	128.1	−340.6 (69%)	−139.7 (28%)	−16.5 (3%)	0.663	−0.663
2b	−366.8	128.0	−338.5 (68%)	−141.1 (29%)	−16.7 (3%)	0.659	−0.659
2c	−431.8	126.3	−380.6 (68%)	−161.3 (29%)	−17.8 (3%)	0.648	−0.648
2d	−433.9	119.1	−375.9 (68%)	−160.2 (29%)	−18.6 (3%)	0.641	−0.640
2e	−433.6	119.1	−375.9 (68%)	−159.9 (29%)	−18.5 (3%)	0.643	−0.643
3a	−406.9	204.1	−403.1 (66%)	−192.2 (31%)	−17.4 (3%)	0.574	−0.573
3b	−406.3	185.0	−385.6 (65%)	−189.3 (32%)	−18.1 (3%)	0.529	−0.529
3c	−471.3	185.8	−425.0 (64%)	−214.7 (33%)	−19.3 (3%)	0.537	−0.537
3d	−471.4	177.1	−420.7 (65%)	−209.8 (32%)	−19.8 (3%)	0.527	−0.527
3e	−471.0	179.8	−422.0 (65%)	−211.5 (32%)	−19.1 (3%)	0.527	−0.528

Table 4 Energy decomposition analysis (kcal mol⁻¹) of complexes 1a–3e using the FSII fragmentation scheme, in which [MoCp(CO)₃]⁻¹ and [M_n(MoCp(CO)₃)_{2n-1}]⁺¹ (n = 3, 4) are considered as interacting fragments (1) and (2), respectively. Hirshfeld charge analysis (a.u.) of both fragments is also included as q₁ and q₂

Comp.	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elstat}	ΔE_{oi}	ΔE_{disp}	q ₁	q ₂
1a	-264.4	495.5	-406.3 (53%)	-327.7 (43%)	-26.7 (4%)	-0.345	0.345
1b	-238.7	381.8	-348.3 (56%)	-246.1 (39%)	-28.9 (5%)	-0.437	0.437
1c	-228.9	355.1	-315.3 (54%)	-236.6 (40%)	-35.1 (6%)	-0.322	0.322
1d	-226.3	302.6	-284.3 (53%)	-211.3 (40%)	-36.6 (7%)	-0.369	0.370
1e	-230.3	353.7	-314.4 (54%)	-238.6 (41%)	-34.2 (6%)	-0.367	0.367
2a	-226.7	332.0	-309.2 (55%)	-226.9 (40%)	-24.5 (4%)	-0.418	0.417
2b	-226.0	326.8	-308.6 (56%)	-221.2 (40%)	-24.8 (4%)	-0.438	0.438
2c	-214.9	277.9	-262.5 (53%)	-201.8 (41%)	-30.5 (6%)	-0.315	0.316
2d	-218.3	282.0	-267.4 (53%)	-202.1 (40%)	-33.1 (7%)	-0.359	0.360
2e	-221.2	283.0	-271.3 (54%)	-203.3 (40%)	-31.7 (6%)	-0.372	0.373
3a	-236.9	450.6	-361.0 (52%)	-303.2 (44%)	-25.2 (4%)	-0.404	0.405
3b	-218.7	334.2	-311.5 (56%)	-217.3 (39%)	-26.2 (5%)	-0.499	0.500
3c	-207.4	300.1	-274.5 (54%)	-203.9 (40%)	-31.4 (6%)	-0.367	0.367
3d	-211.5	297.5	-280.8 (55%)	-197.6 (39%)	-32.9 (6%)	-0.446	0.445
3e	-208.3	294.8	-276.7 (55%)	-197.5 (39%)	-31.2 (6%)	-0.434	0.433

Table 5 Energy decomposition analysis (kcal mol⁻¹) of complexes 1b–3b and 1e–3e using the FSIII fragmentation scheme, in which [M(MoCp(CO)₃)₂]⁻¹ ↔ [M₂(MoCp(CO)₃)₂]⁺¹ and [M(MoCp(CO)₃)₂]⁻¹ ↔ [M₃(MoCp(CO)₃)₂]⁺¹ are considered as interacting fragments (1) and (2) for triangular and square complexes, respectively. Hirshfeld charge analysis (a.u.) of both fragments is also included as q₁ and q₂

Comp.	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔV_{elstat}	ΔE_{oi}	ΔE_{disp}	q ₁	q ₂
1b	-188.9	243.8	-276.0 (63%)	-126.2 (29%)	-36.3 (8%)	-0.528	0.527
1e	-189.7	241.0	-268.6 (62%)	-121.7 (28%)	-46.0 (11%)	-0.514	0.515
2b	-169.1	206.1	-248.5 (66%)	-97.2 (26%)	-32.3 (9%)	-0.522	0.522
2e	-177.3	229.9	-262.6 (64%)	-98.6 (24%)	-49.4 (12%)	-0.506	0.508
3b	-187.7	290.1	-305.6 (64%)	-140.8 (29%)	-34.5 (7%)	-0.347	0.347
3e	-190.4	325.9	-331.5 (64%)	-143.4 (28%)	-44.9 (9%)	-0.350	0.350

interaction energy, as a result of the Slater-type TZ2P basis set employed.

The FSI fragmentation scheme (Table 3) reveals that the total interaction energy values for all metal clusters are highly stabilizing. The most stable bond situation is observed for gold, followed by copper and silver metal clusters. This trend in the magnitude of the total bonding stabilization is related to larger electrostatic and orbital interaction bonding components for gold when compared with its copper and silver counterparts. The larger values of the ΔV_{elstat} and ΔE_{oi} contributions to ΔE_{int} are related to the shorter gold–molybdenum distances. Although the gold and silver atoms have estimated vdW radii 2.3 and 1.7 times larger than the copper atom, the M–Mo bonding distances in these complexes are about 2.6 Å (M = Cu) and 2.8 Å (M = Ag, Au) (see previous sections about geometries). It is also observed that the silver complexes show a slightly less covalent bonding than the gold and copper analogues, with a higher contribution of ΔV_{elstat} and lower ΔE_{oi} . The ΔE_{int} values ranged from -366.8 to -471.4 kcal mol⁻¹ in 2b and 3d. ΔV_{elstat} ranged from -425.0 (3c) to -338.5 kcal mol⁻¹ (2b). Following the magnitude of the ΔE_{oi} term, a larger Pauli repulsion term, ΔE_{Pauli} , and a larger ΔE_{int} in the gold/copper/silver systems are observed. The $\Delta E_{\text{oi}}/\Delta E_{\text{Pauli}}$ energy term ranged from -214.7/185.8 to -139.7/128.1 kcal mol⁻¹ in 3e and 2a, respectively.

In general, for the FSI fragmentation scheme (Table 3), complexes containing M₄Mo₄ clusters have a more stabilizing ΔE_{int} than their triangular M₃Mo₃ counterparts, also indicating an additive effect, in line with the relative energy profiles (Fig. 4). In the M₃Mo₃ complexes, the most stable situation is found in clusters with C_s symmetry (1a, 2a, and 3a). In the M₄Mo₄ systems, the clusters with D₂ symmetry have slightly more stabilizing ΔE_{int} values than the S₄ analogues. In the gold complexes, the magnitude of ΔE_{int} decreases from the D₂ conformer to the C₂ and then the S₄ conformers, 3e and 3e, whereas in the silver and copper analogs, the total interaction is more stabilizing in the S₄ conformers (1d and 2d) than the C₂ (1c and 2c) counterparts. This large interaction magnitude in the M₄Mo₄ clusters results from larger ΔV_{elstat} and ΔE_{oi} contributions. These large electrostatic and orbital interactions are given by the extra M' and (MoCp(CO)₃)⁻¹ units. The bonding in the M₃Mo₃ complexes, 1a–3b, is controlled by the ΔV_{elstat} term. In the M₄Mo₄ systems, the Pauli repulsion, ΔE_{Pauli} , tends to decrease when compared with M₃Mo₃, while ΔE_{oi} and ΔE_{disp} become slightly more stabilizing. The ΔE_{int} values ranged from -471.4 (3d) to -431.8 kcal mol⁻¹ (2c) in M₄Mo₄ and from -406.9 (3a) to -366.8 kcal mol⁻¹ (2b) in the M₃Mo₃ metal clusters counterparts. $\Delta V_{\text{elstat}}/\Delta E_{\text{oi}}$ ranged from -425.0/-214.7 (3c) to 375.9/-159.9 kcal mol⁻¹ (2e/2e) and

from $-403.1/192.2$ (3a) to $-338.5/-139.7$ kcal mol $^{-1}$ (2b/2a) in the M_4Mo_4 and M_3Mo_3 complexes, respectively.

For the **FSII** fragmentation (Table 4), the ΔE_{int} values, although with a lower magnitude than in the **FSI** scheme, are still very stabilizing. In contrast with the **FSI** fragmentation scheme, in which the gold clusters showed the larger magnitude of ΔE_{int} , in the **FSII** scheme, the most stable bonding situation was observed for the copper clusters. In **FSII** fragmentation, the M_3Mo_3 clusters resulted in larger ΔE_{int} than their M_4Mo_4 counterparts, also in contrast to the larger stabilization of M_4Mo_4 in the **FSI** scheme. This large stabilization in the **FSII** scheme for the copper complexes, especially in the M_3Mo_3 structures, stems from the large ΔV_{elect} and ΔE_{orb} . These findings unveil that it is energetically favorable for a third metalloligand $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ to coordinate with a triangular core already attached to two other metalloligands compared to a fourth $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ interacting with a square cluster already coordinated with three metalloligands.

In **FSI**, the interacting fragments have electronic configurations that are farther from the one acquired when the final cluster is formed. On the other hand, in fragmentation **FSII**, the structure of one of the fragments is already very close to that of the whole cluster. In the **FSII** scheme, ΔE_{int} ranged from -262.4 to -207.4 kcal mol $^{-1}$ in the 1a and 3c metal clusters, respectively. $\Delta V_{elect}/\Delta E_{orb}$ ranged from $-315.3/-238.6$ kcal mol $^{-1}$ (1c/1e) to $-262.5/-197.5$ kcal mol $^{-1}$ (2c/3e) in M_4Mo_4 and from $-406.3/-327.7$ kcal mol $^{-1}$ (1a) to $-308.6/-217.3$ kcal mol $^{-1}$ (2b/3b) in the M_3Mo_3 metal cluster counterparts. The EDA using the **FSII** fragmentation scheme also shows that the interactions of $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ with the remaining $[M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$ moiety provide more stabilization for triangular ($n = 3$) than for square complexes ($n = 4$), independently of the coinage metal employed.

The **FSIII** fragmentation was performed for the most stable structures (those belonging to point groups C_{3h} and S_6 , respectively, Fig. 1 and 4) in order to evaluate, even partially, the energetic contributions comprising the metal-metal interactions for both nuclearities. The EDA results for **FSIII** (Table 5) unveil that for complexes 1b and 1e, where $M = Cu^+$, the interaction energies are very similar for both the triangular and square cores, 188.9 and -189.7 kcal mol $^{-1}$, respectively. In both cases, the interaction is more electrostatic (62–63%) than orbital (28–29%), while the dispersion contribution covers only 8–11% of the total interaction energy. In fact, electrostatic and orbital interactions are more stabilizing in 1b than in 1e. The amount of charge transferred in both cases is similar. The dispersion contribution is slightly larger in 1e than in 1b. Concerning complexes containing silver (2b–2e) or gold (3b–3e), the EDA results show that the bonding situation for complexes containing square metallic cores Ag_4 , 2e or Au_4 , 3e is much more stabilizing than for triangular analogues 2b or 3b. Such differences are controlled by an interplay between electrostatic and orbital contributions, which are more significant in square than in triangular complexes.

ETS-NOCV⁴⁴ analysis was employed in conjunction with the EDA scheme to provide further insight into the orbital interaction term. ETS-NOCV decomposes the total deformation

density (ρ) related to ΔE_{int} into deformation density flow channels ($\Delta\rho_i$). Each $\Delta\rho_i$ also estimates the energy ($\Delta E_{orb,i}$) and charge transfer (Δq_i) related to the density flow, providing useful information related to the involved bonding scheme. Selected density deformation isosurfaces for complexes 3b ($\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, and $\Delta\rho_3$) and 3c ($\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, and $\Delta\rho_3$) are shown in Fig. 6, and for the remaining complexes in Fig. S1–S30 (ESI†).

The main density flow channels are related to both charge donation from the $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ ligands to the $[M_n(MoCp(CO)_3)_{n-1}]^{+1}$ and back-donation from the cationic fragment into the metalloligand fragment $[MoCp(CO)_3]^{-1}$. These charge reorganizations are depicted in the selected density flow channels for 3b and 3c (Fig. 6). The first and second density flow channels in Fig. 6(a) and (b) ($\Delta\rho_1$ and $\Delta\rho_2$) are related to donation from the $4d(Mo) + \pi(CO)$ molecular orbitals to the $6s(Au)$ gold orbitals and represent the donation from the ligand to the cationic fragment. The fourth and the fifth density channels, $\Delta\rho_4$ (Fig. 6(a)) and $\Delta\rho_5$ (Fig. 6(b)), depict the back-donation from the $5d(Au)$ orbitals to the anionic metalloligand $\pi^*(CO) + 4d(Mo) + \sigma(CH)$ molecular orbital in the $[MoCp(CO)_3]^{-1}$ fragment. The $\Delta\rho_2$ of 3b and the $\Delta\rho_2$ and $\Delta\rho_3$ of 3c are also related to charge donation from the ligand to the central cluster. Besides the charge donation and back-donation, the ETS-NOCV density flow channels also indicate the inner-fragment polarization contributing to the orbital stabilization. The complexes of silver and copper coinage metals also presented similar charge reorganization features, but involving the $3d(Cu)$ and $4s(Cu)$ copper and the $5s(Ag)$ and $4d(Ag)$ silver orbitals.

In summary, three fragmentation schemes (**FSI**, **FSII** and **FSIII**) were employed in the EDA analysis to verify the physical nature of the metal–ligand and metal–metal bonding situation in these complexes. The total interaction energy indicates a very

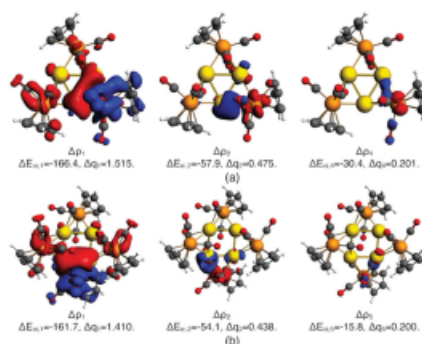


Fig. 6 Selected density flow channels ($\Delta\rho_i$) of **FSII** fragmentation, describing the orbital interactions in 3b and 3c, with their respective energy, $\Delta E_{orb,i}$ (kcal mol $^{-1}$), and charge transfer estimation, Δq_i (a.u.). Red and blue surfaces indicate the electron density inflow and outflow, respectively. Contour value 1.0×10^{-5} a.u.

stable situation. The FSI scheme leads to interaction with a larger magnitude than its FSII counterpart, largely because of a higher charge difference between fragments in the FSI scheme (see Hirshfeld charge values in Tables 3–5). The bonding situation in all systems is mainly electrostatic, with a significant orbital component. Dispersion interactions contribute to a lesser extent. The EDA results for FSIII reveal that for the copper complexes the interaction energies are very similar for both the triangular and square cores, while for the complexes containing square metallic cores of silver or gold, they are much more stabilizing than for the triangular analogues. The BSSE correction in all cases is very small. In the FSI scheme, the most stable bonding situation is observed for the gold complexes containing the Au₄Mo₄ moiety, followed by copper and silver metal clusters. On the other hand, in the FSII fragmentation scheme, the most considerable stabilization was observed for the M₃Mo₃ complexes with copper, followed by the gold and silver metal analogues. The density flow channels indicated that the orbital stabilization in the gold complexes is mainly from 4d(Mo) + π(CO) → 6s(Au) donations and 5d(Au) → π*(CO) + 4d(Mo) + σ(CH) back-donations. The inner-fragment polarization also contributes to the bonding stabilization.

Concluding remarks

A comprehensive computational study on a series of heterometallic clusters (1a–3e) [MMoCp(CO)₃]_n (M = Cu⁺, Ag⁺ or Au⁺, n = 3 or 4); (Cp = η⁵-C₅H₅) is performed, seeking to clarify the effect of the coinage metal employed on the nuclearity observed, as well as to examine the role of metalphilicity in the cluster stability.

The DFT benchmark revealed that the best results are obtained by using the D3ECP model, more specifically with the B3PW91-D3 functional. The calculated structures reproduce the experimentally observed distortion of the Ag₄ core adequately, with bond lengths close to experimental values. Energy decomposition analysis, employing three different fragmentation schemes, revealed that the bonding situation is mainly modulated by electrostatic interactions, followed by orbital contributions, while the presence of dispersion is small, but not negligible.

The fragmentation schemes (FSI, FSII and FSIII) employed in the EDA analysis provided deeper insight into the nature of the metal–ligand and metal–metal bonding situations in these complexes. The FSI scheme leads to interaction with a larger magnitude than its FSII counterpart largely because of a higher charge difference between fragments in the FSI scheme. The EDA using the FSII fragmentation scheme also shows that the interactions of [MoCp(CO)₃]^{−1} with the remaining [M_n(MoCp(CO)₃)_{n−1}]⁺¹ moiety provide more stabilization for triangular (n = 3) than for square complexes (n = 4), independently of the coinage metal employed. The bonding in all systems is mainly electrostatic, with a significant orbital component. Dispersion interactions contribute to a lesser extent. The EDA results for FSIII reveal that for the copper complexes the interaction energies are very similar for both the triangular and square cores, while for the

complexes containing square metallic cores of silver or gold, they are much more stabilizing than for the triangular analogues. The BSSE correction in all cases is very small. The density flow channels indicated that the orbital stabilization in the gold complexes is mainly from 4d(Mo) + π(CO) → 6s(Au) donations and 5d(Au) → π*(CO) + 4d(Mo) + σ(CH) back-donations. The inner-fragment polarization also contributes to the bonding stabilization.

We envisage that the findings highlighted here contribute to a more rational design of heterometallic clusters of coinage metal ions.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

AOO thanks CNPq for his PhD scholarship (grant 142339/2015-6). DFC thanks CNPq for his PhD scholarship (grant 141205/2015-6). GFC thanks CNPq (grant 311963/2017-0) for the research fellowship. RPO thanks FAPESP (grant 2017/24856-2), RLTP thanks FAPESP (grant 2011/07623-8) and CAPES (Science without Borders program, grant 88881.068346/2014-01) for financial support.

References

- 1 P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 597–636.
- 2 H. Schmidbaur, W. Graf and G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 417–419.
- 3 H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber and G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 419–421.
- 4 N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis and H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, 28, 1357–1359.
- 5 H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 1990, 23, 11–21.
- 6 F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger and H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1544–1546.
- 7 H. Schmidbaur and A. Schier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54, 746–784.
- 8 H. Schmidbaur and A. Schier, *Organometallics*, 2015, 34, 2048–2066.
- 9 G. F. Caramori, R. M. Piccoli, M. Segala, A. Muñoz Castro, R. Guajardo-Maturana, D. M. Andrada and G. Frenking, *Dalton Trans.*, 2014, 44, 377–385.
- 10 J. A. Bertrand, F. A. Cotton and W. A. Dollase, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 1166–1171.
- 11 F. A. Cotton and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 10–17.
- 12 F. A. Cotton and J. T. Mague, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1094–1098.
- 13 F. A. Cotton, *Q. Rev., Chem. Soc.*, 1966, 20, 389–401.
- 14 C. E. Coffey, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1741–1749.
- 15 S. Sculfort, P. Croizat, A. Messaoudi, M. Bénard, M.-M. Rohmer, R. Welter and P. Braunstein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 9663–9667.

- 16 S. Sculfort, R. Welter and P. Braunstein, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2372–2382.
- 17 S. Sculfort and P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2741–2760.
- 18 P. Croizat, S. Sculfort, R. Welter and P. Braunstein, *Organometallics*, 2016, **35**, 3949–3958.
- 19 A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At, Mol, Opt. Phys.*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 20 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1986, **33**, 8822–8824.
- 21 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 22 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 23 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372–1377.
- 24 P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.
- 25 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1992, **46**, 6671–6687.
- 26 V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12129–12137.
- 27 F. Neese, F. Wennmo, A. Hansen and U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 98–109.
- 28 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 29 D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuß, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 123–141.
- 30 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 31 S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 211–228.
- 32 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 33 E. van Lenthe, J. G. Snijders and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 6505–6516.
- 34 D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 908–919.
- 35 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73–78.
- 36 F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends, *Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 1–86.
- 37 T. Ziegler and A. Rauk, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1755–1759.
- 38 T. Ziegler and A. Rauk, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1558–1565.
- 39 M. v. Hopffgarten and G. Frenking, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 43–62.
- 40 G. Frenking and F. M. Bickelhaupt, *The Chemical Bond*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014, pp. 121–157.
- 41 F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta*, 1977, **44**, 129–138.
- 42 K. B. Wiberg and P. R. Rablen, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1504–1518.
- 43 C. F. Guerra, J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends and F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 189–210.
- 44 M. P. Mitoraj, A. Michalak and T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 962–975.
- 45 E. J. Baerends, T. Ziegler, A. J. Atkins, J. Autschbach, D. Bashford, O. Baseggio, A. Bérces, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, C. Daul, D. P. Chong, D. V. Chulhai, L. Deng, R. M. Dickson, J. M. Dieterich, D. E. Ellis, M. van Faassen, A. Ghysels, A. Giammona, S. J. A. van Gisbergen, A. Goetz, A. W. Götz, S. Gusarov, F. E. Harris, P. van den Hoek, Z. Hu, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, L. Joubert, J. W. Kaminski, G. van Kessel, C. König, F. Kootstra, A. Kovalenko, M. Krykunov, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S. M. Morton, J. Neugebauer, V. P. Nicu, L. Noodleman, V. P. Osinga, S. Patchkowskii, M. Pavanello, C. A. Peoples, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, H. Ramanantoanina, P. Ramos, W. Ravenek, J. I. Rodriguez, P. Ros, R. Rütger, P. R. T. Schipper, D. Schlöns, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J. S. Seldenthuis, M. Seth, J. G. Snijders, M. Solà, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, V. Tognetti, P. Vermooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. M. van Wezenbeek, G. Wiesnekker, S. K. Wolff, T. K. Woo and A. L. Yakovlev, *ADF2016, SCM, Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 2016, <https://www.scm.com>.
- 46 G. t. Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. v. Gisbergen, J. G. Snijders and T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 931–967.
- 47 C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde and E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, 1998, **99**, 391–403.
- 48 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 49 J. P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1986, **33**, 8800–8802.
- 50 E. V. Lenthe and E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 1142–1156.
- 51 E. Van Lenthe, E. Baerends and J. Snijders, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 9783–9792.
- 52 T. Ziegler and A. Rauk, *Theor. Chim. Acta*, 1977, **46**, 1–10.
- 53 A. Michalak, M. Mitoraj and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 1933–1939.