



UNIVERSIDAD DE CHILE

**Estudio teórico de interacciones débiles  
en complejos supramoleculares de Oro(I)**

**Tesis**

**Entregada A La  
Universidad De Chile  
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos  
Para Optar Al Grado De  
Magíster en Ciencias Químicas**

**Facultad De Ciencias**

**Por**

**Dina Nicol Lara Burgos**

**Marzo / 2024**

**Director de Tesis: Dr. Fernando Mendizábal  
Emaldia**

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por la candidata.

Dina Nicol Lara Burgos

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día .....

Director de Tesis:

Dr. Fernando Mendizabal .....

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Álvaro Aliaga .....

Dr. Pablo Jaque .....

Dr. Carlos Cárdenas .....

“...Supongo que así funcionan las cosas en el mundillo académico: un día la agonía se apodera de ti y al siguiente te inunda el éxtasis...”  
- La química del amor, Ali Hazelwood



Dina Lara nació el 19 de junio de 1997. Curso su enseñanza básica en la Escuela Republica de Ecuador y la enseñanza media en el Colegio Regina Pacis. En el año 2016 ingreso a estudiar a la Universidad de Chile a la carrera de Licenciatura en ciencias con mención en Química, de la que egreso en 2021, con una tesis de pregrado titulada “Captura de CO<sub>2</sub> antropogénico utilizando benzoatos de fosfonio” con los doctores Rodrigo Ormazabal y Renato Contreras, la cual aprobó con éxito y obtuvo su licenciatura. Luego, en el año 2022, ingreso al programa de magister en química de la misma universidad, y desde el mismo año se encuentra trabajando en su tesis titulada “Estudio teórico de interacciones débiles en complejos supramoleculares de oro(I) con el Dr. Fernando Mendizabal.

## AGRADECIMIENTOS

Mi primer agradecimiento es para el Dr. Fernando Mendizabal, quien me recibió en su laboratorio sin conocerme y me entregó la confianza de trabajar en esta tesis en mis propios plazos y términos.

Agradezco a Daniel Santibáñez, sin él esta tesis no vería la luz, literalmente. Tuvo una paciencia infinita para enseñarme a usar los programas y estuvo ahí cada vez que yo no sabía por qué salía un error y la frustración me ganaba.

A mis padres les agradezco su apoyo constante, nunca me dejaron sola y me escucharon incluso cuando no entendían de lo que estaba hablando, mi papá siempre se ocupa de ir a buscarme al paradero cuando llegaba tarde y mi mamá siempre se encarga de que no falten las papas fritas en las noches más largas, cada uno expresando a su forma su cariño.

A mi mejor amiga, Fernanda Molina, le agradezco su apoyo incondicional en todo momento, sus llamadas interminables y su ayuda cuando la tecnología me superaba. A mis amigas del ciclobutano, Carolina, Sabrina y Valentina agradezco el estar siempre que se les necesita, aunque sea a la distancia, voy a guardar los mejores recuerdos de cada una y también de las alegrías y sustos compartidos a lo largo de los años.

También agradezco al proyecto Fondecyt 1220087 por el financiamiento de esta investigación.

Dina Lara Burgos

## INDICE DE CONTENIDOS

1.Introducción .....	1
1.1Hipótesis .....	9
1.2Objetivos.....	10
1.2.1Objetivo General .....	10
1.2.2Objetivo Especifico .....	10
2.Metodología.....	12
3.Resultados y discusión .....	16
3.1 Sistema (AuCl ... L) .....	16
3.1.1 Parámetros de optimización.....	16
3.1.2 Análisis de descomposición de energía.....	19
3.1.3 Análisis de orbital natural e índices de Wiberg.....	21
3.1.4 Análisis de interacciones no covalentes e Isosuperficies .....	23
3.2 Sistema trans ... (AuX) <sub>2</sub> .....	25
3.2.1 Parámetros de optimización.....	25
3.2.2 Análisis de descomposición de energía.....	28
3.2.3 Análisis de orbital natural e índices de Wiberg .....	31
3.2.4 Análisis de interacciones no covalentes e Isosuperficies .....	34
3.3 . Sistema AuPh(CNPh) <sub>n</sub> (n = 1,2).....	35
3.3.1 Parámetros de optimización.....	35
3.3.2 Propiedades ópticas: Espectros de absorción .....	38
3.3.3 Efectos aurofílicas y propiedades ópticas .....	44
3.4 Sistema (CAuP) <sub>2</sub> ... X) .....	46

3.4.1 Parámetros de optimización.....	46
3.4.2 Análisis de orbital natural e índices de Wiberg.....	50
3.4.3 Análisis de interacciones no covalentes e Isosuperficies.....	52
3.4.4 Espectros UV-Vis.....	54
4.Conclusiones .....	58
5.Bibliografía .....	62
Anexo.....	65

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Complejos estudiados .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 2.</b> Barra de colores y su interpretación, tanto para los gráficos NCI como para las Isosuperficies.....	14
<b>Figura 3.</b> Geometrías optimizadas para todos los modelos, con el siguiente código de colores: gris= Carbono, blanco= Hidrogeno, amarillo= Oro y verde=Cloro.....	17
<b>Figura 4.</b> Gráficos EDA para todos los modelos en el siguiente orden: a) $AuCl \cdots bzn$ , b) $AuCl \cdots C_2H_2$ , c) $AuCl \cdots C_2H_4$ y d) $AuCl \cdots C_2H_6$ .....	21
<b>Figura 5.</b> Isosuperficies y NCI para: a) $AuCl \cdots bzn$ , b) $AuCl \cdots C_2H_2$ , c) $AuCl \cdots C_2H_4$ y d) $AuCl \cdots C_2H_6$ . (isovalor=0.25) .....	25
<b>Figura 6.</b> Conformación para los modelos $trans \cdots (AuX)_2$ (X = F, Cl, Br, I).....	26
<b>Figura 7.</b> Gráficos de descomposición de energía por modelo: a) $trans \cdots (AuF)_2$ , b) $trans \cdots (AuCl)_2$ , c) $trans \cdots (AuBr)_2$ y d) $trans \cdots (AuI)_2$ .....	30
<b>Figura 8.</b> Isosuperficies y NCI para: a) $trans \cdots (AuF)_2$ , b) $trans \cdots (AuCl)_2$ , c) $trans \cdots (AuBr)_2$ y d) $trans \cdots (AuI)_2$ . (isovalor=0.25) .....	35
<b>Figura 9.</b> Sistemas en estudio en el siguiente orden: (1) $AuPh(CNPh)(1)$ , (2) $AuPhCNPh_2$ Ily y (3) $AuPh(CNPh)_2$ Ib . .....	36
<b>Figura 10.</b> Espectros UV-Vis del Modelo 1, para los métodos: (a) CC2 y (b) B3LYP. ....	39
<b>Figura 11.</b> Orbitales involucrados en la transición más probable para el modelo 1 en el método CC2.....	40
<b>Figura 12.</b> Espectros UV-Vis para el modelo 2, para los métodos: (a) CC2 y (b) B3LYP ...	42
<b>Figura 13.</b> Espectros UV-Vis para el modelo 3, para los métodos: (a) CC2 y (b) B3LYP....	42
<b>Figura 14.</b> Orbitales involucrados en la transición más probable, para el modelo 2, con el método CC2.....	43
<b>Figura 15.</b> Orbitales involucrados en la transición más probable, para el modelo 3, con el método CC2.....	43

<b>Figura 16.</b> Geometrías optimizadas para todos los modelos, con el siguiente Código de colores: gris = Carbono, blanco= Hidrogeno, naranja= Fosforo, amarillo= Oro, verde= Cloro, celeste= Flúor, verde oliva= Azufre.....	47
<b>Figura 17.</b> Isosuperficies (isovalor= 0.5), NCI para el modelo $(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$ y NCI centrado en la interacción Au-Au.....	52
<b>Figura 18.</b> Isosuperficies (isovalor= 0.5), NCI para el modelo $(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$ y NCI centrado en la interacción Au-Au.....	53
<b>Figura 19.</b> Isosuperficies (isovalor= 0.25), NCI para el modelo $(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$ y NCI centrado en la interacción Au-Au.....	53
<b>Figura 20.</b> Isosuperficies (isovalor= 0.25), NCI para el modelo $(CPAu)_2 \cdots Cl_2$ y NCI centrado en la interacción Au-Au.....	54
<b>Figura 21.</b> Espectros UV-Vis para todos los modelos en el siguiente orden: (a) $(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$ , (b) $(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$ , (c) $(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$ , (d) $(CPAu)_2 \cdots Cl_2$ .....	56
<b>Figura 22.</b> Orbitales involucrados en la interacción más probable de la fuerza del oscilador más alta para cada modelo, en el siguiente orden: (a) $(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$ , (b) $(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$ , (c) $(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$ , (d) $(CPAu)_2 \cdots Cl_2$ .....	57

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Distancias verticales de equilibrio ( $R_{\perp}$ (pm)) y sus correspondientes energías de interacción (Kcal/mol) para todos los niveles de teoría seleccionados. ....	18
<b>Tabla 2.</b> energías obtenidas en el EDA (en Kcal/mol) para todos los modelos. El Código es: ( $\Delta E_{elst}$ ): energía electrostática, ( $\Delta E_{Pauli}$ ): energía de repulsión de Pauli, ( $\Delta E_{Pol}$ ): polarización, ( $\Delta E_{corr}$ ): correlación mp2-ccsd(t) según corresponda el método, ( $\Delta E_{int}$ ): energía total de interacción mp2/ccsd(t) y ( $\Delta E_{int HF}$ ): energía total de interacción a nivel Hartree-fock. ....	20
<b>Tabla 3.</b> Principales parámetros obtenidos del análisis NBO con el método MP2. ....	22
<b>Tabla 4.</b> principales parámetros de optimización para todos los modelos, incluye el método de obtención, las distancias de equilibrio Au-Au (pm), X-Au (pm), y el ángulo diedro Au-Au-X (con X como el halógeno) y las energías de interacción (Kcal/mol) encontradas en todos los métodos. ....	27
<b>Tabla 5.</b> principales parámetros del EDA (en Kcal/mol) obtenidos para todos los modelos con los métodos MP2 y CCSD(T), con el siguiente código: ( $\Delta E_{elst}$ )= energía electrostática, ( $\Delta E_{Pauli}$ ) = energía de repulsión de Pauli, ( $\Delta E_{Pol}$ ) = polarización, ( $\Delta E_{corr}$ ) = correlación, ( $\Delta E_{int}$ ) = energía total de interacción, ( $\Delta E_{int HF}$ ) = energía de interacción a nivel Hartree-fock. ....	29
<b>Tabla 6.</b> Parámetros encontrados para todos los modelos con el análisis NBO, con el método MP2. ....	32
<b>Tabla 7.</b> Cargas de los átomos de oro y halógenos en los correspondientes dímeros y el cambio de carga en los átomos de oro y halógeno ( $\Delta(Au)$ y $\Delta(X)$ ) entre el dimer y monómero. ....	32
<b>Tabla 8.</b> Algunos parámetros optimizados para ambos modelos, incluye las distancias de equilibrio Au-Au y C-H (pm) y las respectivas energías de interacción $\Delta E_{int}$ (kcal/mol). ....	37
<b>Tabla 9.</b> Fuerzas más altas (a) obtenidas para el oscilador en cada método con su correspondiente energía y contribuciones ( $ \text{coeff.} ^2 \times 100$ ) (b), así como también el tipo de transición asociada, para el modelo 1. ....	39

<b>Tabla 10.</b> Fuerzas más altas (a) obtenidas para el oscilador en cada método con su correspondiente energía y contribuciones ( $ \text{coeff.} ^2 \times 100$ ) (b), así como también el tipo de transición asociada, para los modelos 2 y 3, y sus respectivas energías experimentales. ....	41
<b>Tabla 11.</b> Distancia Au-Au optimizadas, en pm, para los modelos 2 y 3 en los estados $S_0, S_1$ y $T_1$ . Además, las energías de las transiciones, en eV y longitudes de onda en nm para los procesos de absorción $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow T_1$ y para el proceso de emisión $T_1 \rightarrow S_0$ , en los modelos 2 y 3.....	45
<b>Tabla 12.</b> Algunos parámetros para los modelos propuestos en todos los métodos, incluye las distancias de equilibrio Au-Au (pm) y los ángulos fosforo carbono fosforo (P-C-P) y oro carbono oro (Au-C-Au). ....	49
<b>Tabla 13.</b> Principales parámetros obtenidos del análisis NBO, con el método MP2. ....	51
<b>Tabla 14.</b> Índices de Wiberg para todos los modelos, con método MP2. <sup>a</sup> WBI entre los átomos de carbono e hidrogeno del vértice, <sup>b</sup> WBI entre los átomos de fosforo y el átomo de carbono del vértice, <sup>c</sup> WBI entre los átomos de carbono y flúor/ cloro/ hidrogeno de los grupos arilo, <sup>d</sup> WBI entre los átomos de carbono de los grupos arilo, <sup>e</sup> WBI entre los átomos de oro y los átomos de carbono de los grupos arilo o el átomo de cloro. ....	52
<b>Tabla 15.</b> Fuerzas más altas obtenidas para el oscilador (a), longitud de onda asociada a cada fuerza (b), orbitales de salida y llegada de la transición a la que corresponden estas fuerzas y su correspondiente contribución en esta transición ( $c = \text{coeff}^2 \times 100$ ) .....	55

## RESUMEN

Entendemos a la química de sistemas complejos como parte de la química supramolecular, en la que se describen propiedades generadas por la interacción no covalente (NCI) de los distintos componentes del sistema. Las interacciones aurofílicas son el tipo de NCI de nuestro interés, en particular la interacción inter e intramolecular de moléculas inorgánicas basadas en complejos de transición generados por NCI con centros de interacción oro-oro. Planteamos construir los modelos teóricos de cuatro complejos de oro con distintas geometrías y composición, y a través de la química cuántica estudiar cada una de las interacciones que forman las INC, además de explicar y comprender las propiedades ópticas y electrónicas de los sistemas.

Utilizamos los programas Gaussian y Turbomole para la construcción de modelos, optimización de geometrías y análisis NBO e WBI, a niveles de teoría Hartree-Fock y post-Hartree Fock, Gamess para el análisis EDA, los programas Multiwfn, GNUplot y el visualizador Vmd para el NCI, además de la obtención de espectros UV-Vis para comparación con bandas experimentales.

Concluimos, que complejos conformados por interacciones débiles intermoleculares, intramoleculares e interacciones entre átomos de oro y una nube  $\pi$ , demuestran que la existencia de la interacción aurofílica depende de la geometría de los complejos, el

análisis EDA encontró que los términos polarización, correlación y electrostáticos son los responsables de la estabilización de los complejos, el análisis NBO mostro que la interaccion donor- aceptor va desde un orbital enlazante de un oro hacia un orbital de carácter antienlazante del otro oro (indistinguibles entre sí), los WBI encontraron que la interaccion entre los oros es no covalente, finalmente, el análisis NCI, encontró en todos los casos que la interaccion entre los oros es atractiva

## SUMMARY

We understand the chemistry of complex systems as part of supramolecular chemistry, in which properties are generated by the non-covalent interaction (NCI) of the different components of the system described. Auophilic interactions are the type of NCI of our interest, particularly the inter- and intramolecular interaction of inorganic molecules based on transition complexes generated by NCI with gold-gold interaction centers. We propose to build theoretical models of four gold complexes with different geometries and compositions and, through quantum chemistry, study each of the interactions that form the INCs, in addition to explaining and understanding the optical and electronic properties of the systems.

We use the Gaussian and Turbomole programs for model construction, geometry optimization and NBO and WBI analysis, at the Hartree-Fock and post-Hartree Fock theory levels, Gamess for EDA analysis, the Multiwfn, GNUplot programs and the Vmd viewer for the NCI, in addition to obtaining UV-Vis spectra for comparison with experimental bands.

We conclude that complexes made up of weak intermolecular and intramolecular interactions and interactions between gold atoms and a  $\pi$  cloud demonstrate that the auophilic interaction depends on the geometry of the complexes. The EDA analysis found that polarization, correlation, and electrostatics stabilize the complexes. The NBO

analysis showed that the donor-acceptor interaction goes from a bonding orbital of one gold to an antibonding orbital of the other gold (indistinguishable from each other), and the WBI found that the interaction between the golds is non-covalent. Finally, the NCI analysis found that the interaction between the golds was attractive in all cases.

## 1. INTRODUCCIÓN

La química es la rama de la ciencia que se encarga de la estructura y transformación de la materia y su unidad fundamental es el átomo. La química molecular se encarga del estudio de las entidades -moléculas- que se obtienen mediante la combinación entre átomos, siendo el concepto de enlace un punto central. La química supramolecular, entonces, se encarga de cómo las moléculas interactúan entre ellas. El premio nobel de química de 1987, el profesor Jean-Marie Lehn, en una entrevista para la revista de la universidad autónoma de Barcelona, realizó una analogía entre la química y la sociedad, dijo que: "...A menudo digo que las moléculas son como las personas, así la química molecular, trata de personas. Entonces la química supramolecular se ocupa de la sociedad..." (1).

Más específicamente, la química supramolecular es el estudio de sistemas compuestos por más de un tipo de moléculas y, es de importancia, el cómo se organizan espacialmente a partir de fuerzas intermoleculares débiles. Históricamente, surge del aporte de diversos científicos, van der Waals en 1873 fue el primero en realizar una contribución al postular la existencia de las fuerzas intermoleculares, le sigue Fischer en 1894, que plantea que las interacciones enzima-sustrato siguen una especie de relación esquemática del tipo "llave- cerradura". Posteriormente, el término supramolecular

parte desde la definición de Jean-Marie Lehn de supermolécula, en la que se refiere a un sistema bien definido compuesto de muchos componentes químicos. La evidencia de que las moléculas podían formar complejos incluso más grandes hace que esta rama crezca y se reconoce la idea de que existe algo superior que concierne a las supermolécula, el ámbito supramolecular (2). Y es desde este nuevo enfoque de la química que surgen áreas nuevas como nanoquímica, la nanociencia y la nanotecnología (3).

La química de sistemas complejos es parte de la química supramolecular, cuyo enfoque es describir las propiedades que se generan cuando distintos componentes interactúan y que no se presentan cuando estos están por separado (4). La interacción entre los componentes no es a través de un enlace covalente, sino que a través de las denominadas interacciones no covalentes (NCI) (3). Las NCI son un concepto central en la química supramolecular y han hecho que esta rama de la química alcance nuevos niveles de complejidad inspirándose en los sistemas biológicos y sus procesos, así, juegan un rol clave en la química de sistemas, el reconocimiento molecular y el empaquetamiento de cristales. Además, como interacción deben caracterizarse completamente en términos de su significado energético, direccionalidad y aditividad (5,6).

Como interacción, las NCI, actúan a distancias que fluctúan entre 200-400 pm, lo que hace innecesaria la superposición orbital, y por lo tanto no forman un enlace covalente, siendo las fuerzas de atracción entre las moléculas que forman al sistema las relacionadas con las propiedades eléctricas del complejo que se forma (7,8). Las interacciones no

covalentes se forman por la interacción entre multipolos permanentes, entre un multipolo permanente y un multipolo inducido, y entre un multipolo instantáneo y un multipolo inducido (7), que contribuyen con los siguientes términos a la energía de interacción total: energía electrostática (elst), termino inductivo (ind), intercambio de Pauli-repulsivo (Pauli) y la correlación electrónica (corr) (9). La energía de estabilización total en un sistema supramolecular con estas interacciones está entre 1-100 kJ/mol. Y las vuelve a diferenciar de un enlace covalente, tomando, por ejemplo, la energía del enlace de la molécula de  $H_2$  que es de 400 kJ/mol) (8-10).

Para los sistemas supramoleculares, las NCI pueden participar en la formación y estabilización de sistemas (3), y no son solo puentes de hidrogeno, sino que también son otras interacciones como enlaces alcalinos y alcalinotérreos, enlaces triel, tetrel, pnictogen, calcógenos, halógenos, y aerogeneos, e interacciones metalofílicas (6).

Las interacciones metalofílicas son interacciones atractivas metal-metal entre cationes que tienen configuraciones electrónicas  $d^8$ ,  $d^{10}$  y  $s^2$ . Nos interesan particularmente, las interacciones del tipo oro-oro, conocidas como interacciones aurofílicas, que presentan distancias típicas de interacción entre los 2.50 a 3.50 Å (250-300 pm), y que, además, tienen una energía similar a la de los enlaces de hidrógeno (20-50 kJ/mol) para el oro(I). La energía que va disminuyendo cuando se trata de otros metales, como, por ejemplo, plata(I), cobre(I) y platino(II) (11,12,13).

Inicialmente, se entendía que el origen de estas interacciones era principalmente la correlación electrónica, pero también contribuyen otros términos como la interacción electrostática y la inducción (13). Hoy se sabe que teóricamente las interacciones metalofílicas son un tipo de interacción atractiva que contribuyen con dos términos a la distancia de equilibrio (dispersión e iónico), que está fuertemente dominada por una repulsión de Pauli a corta distancia, que se ve acentuada por la interacción orbital entre los centros metálicos (13,14,15). Hay que considerar también los efectos relativistas, que para casos en que se involucren átomos de Pt, Au, Ti, Hg, Pb y Bi, contribuyen entre un 20-30% a la energía de interacción (8). La aurofilicidad juega un rol crucial en la química estructural, fotofísica y catalítica de los complejos de oro (13).

En particular, nos interesa la asociación de moléculas inorgánicas basadas en complejos de transición generados por NCI con centros de interacción oro-oro. Las asociaciones de moléculas pueden ser a través de interacciones intra e intermoleculares, lo que puede llevar a la formación de dímeros, oligómeros, cadenas, clúster y nanopartículas. La amplia variedad de estructuras que pueden formarse permite disponer de una diversidad de estados excitados, que hacen que los complejos tengan propiedades electrónicas y luminiscentes interesantes. Así, en el caso del oro, la formación de interacciones atractivas aurofílicas reduce la brecha entre los niveles de energía de los estados de transición y aumenta la probabilidad de dicha transición (16).

Nos interesa evaluar la capacidad de los átomos para formar complejos inorgánicos aplicados al contexto de la química supramolecular. El objetivo es el diseño y fabricación

de complejos, para ello es necesario comprender las fuerzas y energías supramoleculares de los compuestos en estudio, cuyo comportamiento se verá reflejado en las propiedades ópticas y electrónicas. La comprensión de estos sistemas vendrá de la observación de la literatura disponible, estructuras y patrones, junto con el cálculo de las energías de interacción intra e intermoleculares, utilizando niveles de Teoría Post Hartree-Fock (MP2, CCSD(T)) y niveles de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) (PBE, TPSS), en los que utilizo el término corrección de dispersión de Grimme (GD-3(BJ)).

El método Hartree-Fock es un procedimiento empleado para resolver, aproximadamente, la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo para átomos y moléculas, considerando los núcleos como si estuvieran fijos con respecto a sus electrones. Sin embargo, al ser una aproximación que no considera la correlación electrónica, la energía obtenida con este método es superior a la verdadera energía del estado basal de un átomo o molécula dada. A pesar de los aportes de este método, hoy en día se utilizan métodos post Hartree-Fock que corrigen aportes energéticos que no son considerados en el estado fundamental HF (17).

Los métodos post Hartree Fock reportan resultados más precisos que los obtenidos a nivel HF siempre que se utilicen bases grandes con costos computacionales mayores. Sin embargo, para sistemas grandes el costo computacional aumenta, lo que limita sus aplicaciones a moléculas pequeñas. En particular, la teoría de perturbación de Moller-Plesset (MP2) aplica los principios de la teoría general de perturbaciones a los cálculos de correlación electrónica, y a diferencia del método HF, puede llegar a describir a las

fuerzas de dispersión de London. Sin embargo, las energías de interacción obtenidas a nivel MP2 están sobreestimadas y tiende a acortar las distancias de equilibrio. El método de coupler cluster con Simple, Doble y Triple excitación (CCSD(T)) utilizan una expansión de Taylor para expresar la función de onda, de manera que recupera más energía que con los métodos MP2 y converge de forma más rápida a mayor costo computacional. En general un cálculo a nivel CCSD incluye cerca del 90% de la energía de correlación. Sin embargo, esta limitado al tamaño de los sistemas, ya que para moléculas grandes tiende a no converger su geometría (17,18,19).

Los métodos DFT permiten obtener información sobre la energía, estructura y propiedades de los sistemas en su estado basal a un menor costo computacional, se basa en la descripción de la energía no como un funcional de la función de onda, sino que como un funcional de la densidad electrónica. Los métodos DFT presentan tres problemas: el primero es la incapacidad del método de mejorar sistemáticamente sus resultados. Segundo es que posee fallas para describir características como las interacciones débiles ( les tiende a dar carácter covalente, este error disminuye con funcionales híbridos y aumenta con funcionales puros). Finalmente, el tercero, es una teoría exacta que solo se puede aplicar de forma aproximada, por lo que se obtienen resultados menos precisos (17,20).

Los modelos de sistemas considerados en este trabajo se encuentran en la Figura 1.

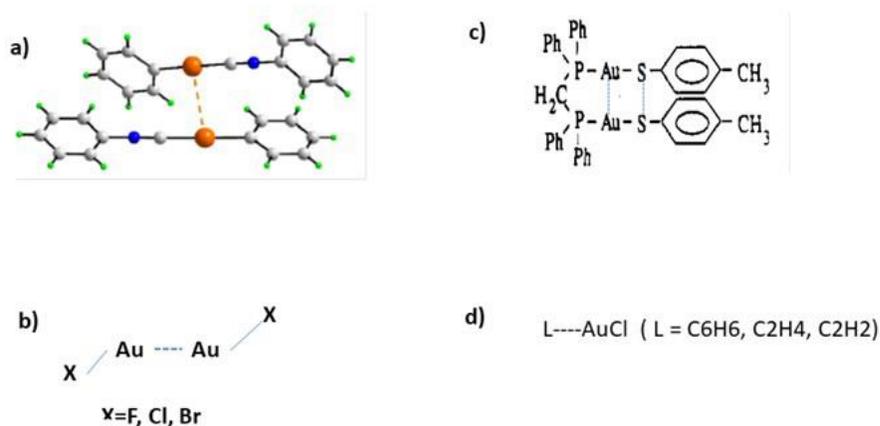


Figura 1: Complejos estudiados.

Para el caso 1(a), se da la formación de complejos polimórficos del tipo  $[AuPh(CNPh)]$  ( $Ph = C_6H_5$ ) (21). Si el sistema se somete a una cristalización rápida, se genera un compuesto con estructura triclinica sin interacciones aurofílicas, y por lo tanto no exhibe propiedades luminiscentes. Sin embargo, si el sistema es sometido a un proceso de evaporación lenta, se obtiene un complejo polimorfo tetragonal de oro estabilizado por  $Au(I)-Au(I)$  ( $d^{10} - d^{10}$ ) sin soporte con una distancia oro-oro de 318 pm. Además, se ha observado que, si el sistema se somete a estímulos mecánicos externos, como a una alta presión del material, el sistema emitirá de azul a amarillo verdoso. Por lo que buscamos con este sistema hacer el estudio teórico del sistema y comparar con los resultados experimentales reportados.

En la literatura se encuentran reportados, experimental y teóricamente, sistemas del tipo  $[E\{X(SiMe_3)_2\}_2]_2$  ( $E = Ge, Sn, Pb; X = -CH, N$ ) (22,23), estos complejos presentan geometrías del tipo *trans*, en la que resalta la importancia de los componentes electrostáticos (50%), seguidos de los términos orbital y de dispersión en una interacción

atractiva (23). La dispersión es fundamental en la estabilización de estos complejos, y en el caso del Pb, tiene un efecto sobre la interacción de los centros metálicos. En la literatura también se encuentran sistemas como  $Au_2F_2$  y  $Au_2Cl_2$  (24,25). En base a estos resultados, proponemos estudiar un complejo formado por dímeros del tipo oro-halógeno con estructura trans (1(b))  $Au_2X_2$  ( $X = F, Cl, Br$  y  $I$ ), esto porque el oro (I) es un átomo de capa cerrada, al igual que los elementos del grupo 14 (Ge, Sn y Pb), por lo que es de esperarse que los complejos propuestos exhiban un comportamiento similar.

Hay un gran número de sistemas de oro que presentan interacciones intramoleculares, y muchos de ellos, han demostrado ser sensibles al autoensamblaje cuando se someten a estímulos químicos, provocando cambios en sus propiedades de luminiscencia (26), entre ellos se han reportado una serie de complejos dinucleares de tiofosfina y oro (I) ( $[Au_2(P^{\wedge}P)(SR)_2]$ ) (27,28). En esta última clase de complejos, se encuentran, además de las interacciones Au—Au, interacciones S---S, que están presentes junto al ligando dppm, y asociadas con transiciones de transferencia de carga ligando metal de las energías más bajas. Con estos antecedentes proponemos hacer un estudio teórico de una variación de este sistema, del tipo  $(CAuP)_2X$  ( $X = Cl_2, C_6Cl_5, C_6F_5, C_6H_5, SC_6H_5$ ) (1c).

Se han caracterizado una serie de complejos  $B - MX$  ( $B = N_2, C_2H_2, C_2H_4, (CH_2)_3, H_2O, H_2S, PH_3, NH_3$ ), ( $M = Cu, Ag, Au$ ), ( $X = F, Cl, Br$ ) por medio de espectroscopia rotacional y cálculos ab initio. Se encontró que el complejo  $B - MX$  es isomorfo con los enlaces de hidrogeno o halógenos y que exhiben propiedades similares con el enlace de

hidrógeno, con una interacción  $B - MX$  no covalente (29). Además, se ha investigado la naturaleza de la interacción metal- $\pi$  y los efectos sinérgicos con otra interacción no covalente. Se demostró que estas interacciones están gobernadas por las energías electrostáticas y de polarización (30,31,32). También se han caracterizado sistemas del tipo Benceno---AuX, en los que se estudiaron benceno y derivados de él, con X=F, Cl, Br, CN, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> (6). Se obtuvo una variación de la energía entre -6.6 a -34.8 kcal/mol, y que la polarización tiene un efecto importante en la interacción  $\pi$ -AuX, donde hay una transferencia de carga significativa del orbital  $\pi$  (C-C) ocupado al orbital libre del Au o al orbital antienlazante de Au-X en la formación del enlace metal-X. Con estas ideas es que se propone el último sistema en estudio (1(d)),  $AuCl \cdots L$  ( $L = bzn, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6$ ), en los que se centra la atención en cómo cambia la naturaleza de la interacción a medida que cambia la densidad electrónica del enlace C-C.

### 1.1 Hipótesis

De acuerdo con la literatura, las NCI incluyen los enlaces halógenos, atracciones metalofílicas, apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , puentes de calcógeno, entre muchas otras, que producen sistemas complejos con propiedades ópticas y eléctricas muy particulares y si estas interacciones no estuvieran presentes el sistema se comportaría como si estuviera formado por moléculas aisladas. La química cuántica es el área que provee las herramientas para la comprensión, diseño y predicción de las propiedades químicas deseadas, como, por ejemplo, la absorción y emisión de energía.

A partir de esta información proponemos la siguiente hipótesis de trabajo:

*“la naturaleza de las interacciones intra- e intermoleculares entre los fragmentos que forman los complejos supramoleculares son las responsables de las propiedades ópticas y electrónicas del sistema supramolecular”*

## **1.2 Objetivos**

**1.2.1 Objetivo general:** el principal propósito de esta investigación es construir modelos teóricos (a través de la química cuántica a nivel molecular) para estudiar sistemas complejos supramoleculares que nos permitan estudiar cada una de las interacciones que forman las NCI; explicar y comprender las propiedades ópticas y electrónicas de los sistemas antes mencionados.

**1.2.2 Objetivos específicos:** podemos mencionar cuatro objetivos específicos de la presente tesis, estos son:

1-. Optimizar el sistema químico en estudio y la estructura electrónica, además de completar la caracterización de las estructuras agregadas supramoleculares que serán fundamentales.

2-. Lograr caracterizar las interacciones, sus energías, y las regiones donde se producen los efectos estructurales y electrónicos.

3-. Identificar el tipo de interacción presente en el sistema, además de comprender e interpretar la información obtenida desde los análisis de energía de interacción y NCI.

4-. Comparar los resultados obtenidos con los valores reportados en la literatura, en los casos en que si lo están.

## 2-. METODOLOGÍA

Las optimizaciones de geometría se realizaron con los programas Gaussian 16 (33) y Turbomole V7.3 (34), utilizando las bases y pseudopotenciales Stuttgart (35), a los niveles de teoría post Hartree-Fock (MP2, SCS-MP2, CCSD(T) y CC2) (35,36) y niveles DFT (PBE, TPSS y B3LYP) (37,38,39) con el uso de la corrección de dispersión de Grimme (DFT-D3(BJ)) (40), utilizando el error de superposición de bases cuando corresponda. En el caso de las optimizaciones con Turbomole, se utiliza un criterio de convergencia ( $d_{\text{encov}} = 0.1 \times 10^{-10}$ ) y se hace uso de la aproximación de resolución de la identidad (RI).

El análisis de descomposición de energía (EDA) (41) se hace con el programa Gamess (42), utilizando solo los niveles de energía MP2 y CCSD(T). Se realiza solo para los sistemas que presentan interacciones intermoleculares, considerando el error de superposición de bases. La energía de interacción total ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) se obtiene tal como se expresa en la ecuación 1.

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elst}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{pol}} + \Delta E_{\text{corr}} \quad (\text{ec.1})$$

El término  $\Delta E_{\text{elst}}$  es la energía electrostática que se da entre los fragmentos, la energía de repulsión de Pauli ( $\Delta E_{\text{Pauli}}$ ) es la suma de los términos de intercambio del tipo Hartree-fock ( $\Delta E_{\text{ex}}$ ) y el término de repulsión ( $\Delta E_{\text{rep}}$ ) que surge de la ortogonalización

de los orbitales, el término de la polarización ( $\Delta E_{pol}$ ) se debe a la relajación orbital, incluye los efectos de polarización electrónica dentro de cada fragmento y el efecto de transferencia de carga entre fragmentos. Por último, el término de la correlación ( $\Delta E_{corr}$ ) o dispersión como se refiere el programa, surge de los cálculos con métodos post Hartree-Fock, es la diferencia entre las energías de interacción post Hartree-Fock y Hartree-Fock, mostrando la contribución de la correlación dinámica a la energía de interacción total (43). El análisis no es posible de realizar para los métodos DFT-D3, ya que el programa no los incluye.

El análisis de los orbitales de enlace natural (NBO) (44) se realizó con Gaussian, y los índices de Wiberg (WBI) (45,46) se obtuvieron con Turbomole, en ambos casos, el nivel de teoría utilizado fue MP2. El análisis NBO se basa en un método para transformar de manera óptima una función de onda dada en una forma localizada, correspondiente a los elementos de un centro (pares solitarios) y dos centros (enlaces) de la estructura tradicional del enlace químico de Lewis. En el análisis, el conjunto de bases de orbitales atómicos de entrada se transforma en orbitales de enlace natural (NBO) a través de orbitales atómicos naturales (NAO) y orbitales híbridos naturales (NHO). Los orbitales NBO que se obtienen a través de este método corresponden a la imagen actualmente utilizada de la estructura de Lewis. Para los efectos de este trabajo, desde la información entregada de este análisis, solo se utilizan los orbitales involucrados en las energías de estabilización más altas encontradas, para cada interacción (47).

El análisis de interacciones no covalentes (NCI) (48) y las Isosuperficies se obtienen con el programa Multiwfn 3.7 (49), en el caso de las Isosuperficies, la visualización y renderización se realizó con el programa VMD 1.9. 3. (50), y la coloración del mapa NCI se realiza con el programa GNUplot V5.5 (51).

El método de análisis NCI o método de gradiente de densidad reducida (RDG) es un método de estudio de interacciones débiles y puede considerarse una extensión de la teoría AIM de Bader para la visualización de los peaks y las Isosuperficies. Según la teoría, las fuerzas de interacción débil tienen una correlación positiva con la densidad de electrones ( $\rho$ ) en la región correspondiente al estudio, así las regiones de interacciones de van der Waals tienen un  $\rho$  muy pequeño, mientras que las regiones correspondientes a un efecto estérico fuerte o una interacción débil atractiva evidente (como, por ejemplo, enlaces de H o enlaces de halógenos) siempre tienen un  $\rho$  relativamente grande (52) (ver figura 2).

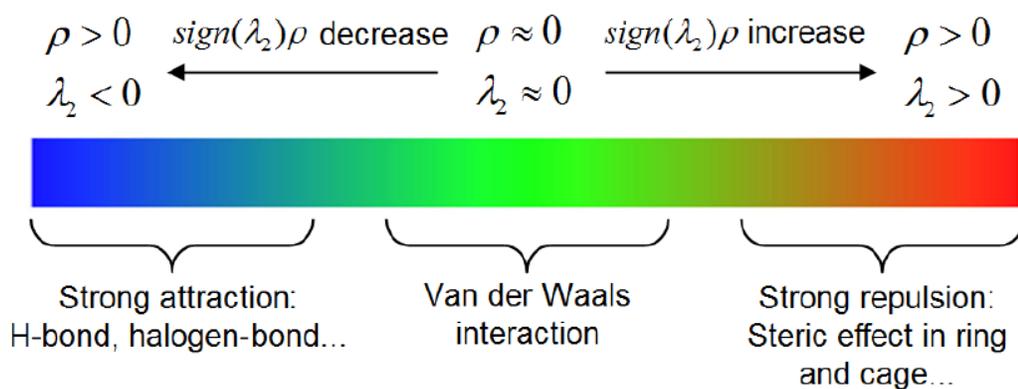


Figura 2: barra de colores y su interpretación, tanto para los gráficos NCI como para las Isosuperficies

Los espectros y los orbitales involucrados en las interacciones se obtuvieron con Turbomole y su visualizador Tmolex (53). Se obtuvieron para todos los sistemas utilizando el nivel de teoría PBE-D3(BJ) y las geometrías del método CCSD(T), utilizando las mismas bases y pseudopotenciales que en la optimización. Cualquier variación a esta metodología generalizada, será mencionada en la sección Resultados.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Sistema ( $AuCl \cdots L$ ), ( $L = \text{Benceno}, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6$ )

##### 3.1.1. parámetros de optimización

La Figura 3 muestra la geometría optimizada de todos los modelos utilizados en este sistema. En la Tabla 1 están reportados los principales parámetros de optimización utilizando los niveles de teoría HF, MP2, PBE-D3, CCSD(T), M06-L y TPSS-D3, donde las distancias de equilibrio ( $R_{\perp}$ ) corresponden a la distancia vertical entre el fragmento de Oro-Cloro y el enlace Carbono-Carbono de los distintos modelos propuestos.

En la figura S1 del anexo se encuentran las curvas de energía total para todos los modelos, que demuestran que a todos los niveles de teoría se encuentra un mínimo de energía. A excepción de los modelos  $AuCl \cdots Bzn$  y  $AuCl \cdots C_2H_6$  en los que no fue posible encontrar un mínimo de energía con el método CCSD(T).

Es necesario mencionar que el objetivo de este sistema era estudiar la interacción entre un fragmento Oro-Cloro con distintos tipos de enlaces (simple, doble, triple y un enlace resonante), objetivo que no se logró en el modelo  $AuCl \cdots C_2H_6$  (Figura 3 (d)), ya que, al optimizar esta última representación del sistema, el fragmento Au-Cl se desplazó hacia

uno de los carbonos del fragmento  $C_2H_6$ , razón por la cual este sistema es el que presenta las más bajas energía de interacción y las distancias más cortas (en este caso  $Au-Cl \cdots C$ ) en todos los niveles de teoría utilizados.

En adelante, nos referimos a un enlace resonante como aquel que se puede encontrar en la molécula de benceno, como una situación intermedia entre un enlace C-C simple y doble.

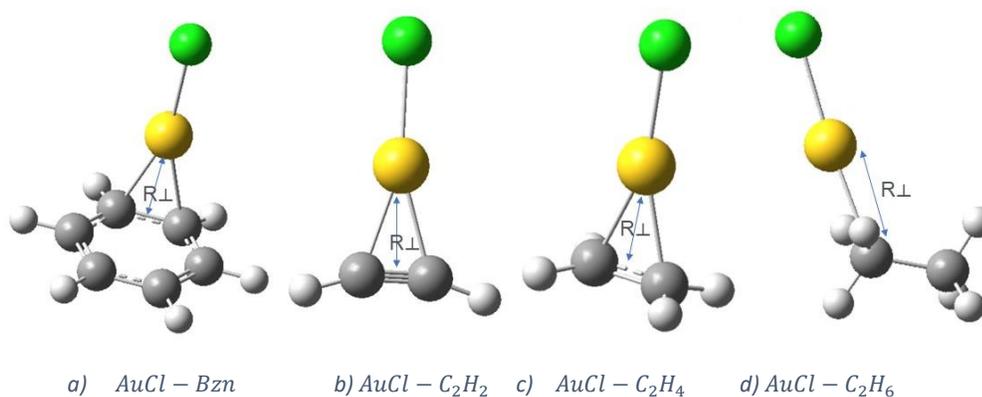


Figura 3: geometrías optimizadas para todos los modelos, con el siguiente Código de colores: gris= Carbono, blanco= Hidrogeno, amarillo= Oro y verde= Cloro.

En cuanto a los sistemas que si poseen una nube  $\pi$  (Figura 3 (a), (b) y (c)), en general no siguen una tendencia en cuanto a las distancias entre el enlace y el fragmento  $Au-Cl$ . Las longitudes son todas similares y están en un rango de 183 a 225 pm. Sin embargo, en todos los niveles de teoría las distancias del modelo  $AuCl \cdots Bzn$  son ligeramente mayores que la de los otros modelos. Por otro lado, la energía de interacción entre el fragmento de Oro-Cloro y el enlace carbono-carbono, aumenta en el siguiente orden:  $AuCl \cdots Bzn > AuCl \cdots C_2H_2 > AuCl \cdots C_2H_4$ .

Cabe mencionar, que en todos los modelos las energías de interacción a nivel MP2 muestran valores más altos. Están en un rango de -26.3 a -59.6 kcal/mol dando energías sobreestimadas. Las energías de interacción obtenidas con los métodos DFT-D3 son similares. El método que mejor describirá al sistema será el CCSD(T) que tiene energías que fluctúan entre -19.5 a -44.6 kcal/mol.

Tabla 1: Distancias verticales de equilibrio ( $R_{\perp}$  (pm)) y sus correspondientes energías de interacción (Kcal/mol) para todos los niveles de teoría seleccionados.

Modelo	Método	$R_{\perp}$ (pm)	$\Delta E_{int}$ (kcal/mol)
AuCl...Bzn	HF	183	-17.2
	MP2	209	-45.7
	PBE	211	-41.0
	CCSD(T)	225	-31.4
	M06L	215	-33.1
	TPSS	211	-40.9
AuCl... C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	HF	225	-23.7
	MP2	199	-55.1
	PBE	198	-54.0
	CCSD(T)	203	-41.6
	M06L	205	-46.9
	TPSS	201	-53.7
AuCl... C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HF	219	-27.8
	MP2	197	-59.6
	PBE	200	-55.1
	CCSD(T)	212	-44.7
	M06L	200	-48.5
	TPSS	203	-54.5
AuCl... C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	HF	131	-6.0
	MP2	131	-26.4
	PBE	140	-24.6
	CCSD(T)	131	-19.5
	M06L	131	-17.9
	TPSS	132	-22.3

El modelo AuCl...Bzn con el nivel de teoría M06-L se encuentra reportado en la literatura por Aiting Shang (6). La energía de interacción reportada es de -29.9 kcal/mol y la

distancia vertical de equilibrio es de 212 pm, valores muy similares a los resumidos en la Tabla 1. Todas las energías de interacción recabadas con todos los niveles de teoría son de carácter atractivo, las mayores contribuciones a esta energía se verán en la siguiente sección, donde se realiza el EDA.

### 3.1.2 Análisis de descomposición de energía

La Tabla 2 resume los principales resultados obtenidos para el análisis de descomposición de energía (EDA) para todos los modelos con los niveles de teoría post Hartree-Fock, MP2 y CCSD(T). Se encuentran reportados los porcentajes de las contribuciones de cada término a la energía de interacción total. Cabe mencionar que no fue posible obtener este análisis con el nivel de teoría CCSD(T) para los modelos  $AuCl \cdots Bzn$ ,  $AuCl \cdots C_2H_6$  ya que no se pudo obtener un mínimo de energía con ellos.

Analizando los resultados, se obtiene que nuevamente la energía de interacción total del sistema  $AuCl \cdots C_2H_6$  es la de menor magnitud, y como se mencionó en la sección anterior, el fragmento Au-Cl se desplazaba hacia uno de los carbonos del fragmento  $C_2H_6$ , por lo tanto, forzamos al fragmento de oro a mantenerse en una geometría que no es un mínimo, pero si es útil para estudiar la interacción del fragmento de oro con un enlace del tipo simple.

Tabla 2: energías obtenidas en el EDA (en Kcal/mol) para todos los modelos. El Código es: ( $\Delta E_{elst}$ ): energía electrostática, ( $\Delta E_{Pauli}$ ): energía de repulsión de Pauli, ( $\Delta E_{Pol}$ ): polarización, ( $\Delta E_{corr}$ ): correlación mp2-ccsd(t) según corresponda el método, ( $\Delta E_{int}$ ): energía total de interacción mp2/ccsd(t) y ( $\Delta E_{int HF}$ ): energía total de interacción a nivel Hartree-fock.

Modelo	Método	$\Delta E_{elst}^a$	$\Delta E_{Pauli}^a$	$\Delta E_{Pol}^a$	$\Delta E_{corr}^a$	$\Delta E_{int}$
<i>AuCl</i> ... <i>Bzn</i>	HF	-29.8(47%)	+46.2	-33.4(53%)		-17.0
	MP2	-60.3(36%)	+124.3	-75.6(45%)	-32.3(19%)	-43.9
	CCSD(T)	---	---	---	---	---
<i>AuCl</i> ... <i>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	HF	-45.8(48%)	+70.7	-48.8(52%)		-23.9
	MP2	-75.8(38%)	+146.8	-99.2(49%)	-25.5(13%)	-53.7
	CCSD(T)	-67.5(41%)	+122.8	-83.4(51%)	-13.9(8%)	-42.0
<i>AuCl</i> ... <i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	HF	-49.9(47%)	+77.3	-55.3(53%)		-27.9
	MP2	-77.2(38%)	+147.0	-98.9(48%)	-28.7(14%)	-57.6
	CCSD(T)	-69.0(41%)	+124.0	-84.6(50%)	-15.1(9%)	-44.7
<i>AuCl</i> ... <i>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></i>	HF	-36.4(48%)	+71.3	-40.15(52%)		-5.2
	MP2	-36.3(38%)	+71.3	-40.2(41%)	-20.2(21%)	-25.5
	CCSD(T)	---	---	---	---	---

<sup>a</sup> porcentajes obtenidos con la suma de las contribuciones estabilizantes, de la siguiente forma:

$$\Delta E_{elst} + \Delta E_{Pol} + \Delta E_{corr}$$

Considerando entonces la geometría forzada del sistema con enlace simple y solo los resultados obtenidos con el método MP2, las energías de interacción totales aumentan en el siguiente orden: *AuCl* ... *C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>*, *AuCl* ... *Bzn*, *AuCl* ... *C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>* y *AuCl* ... *C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*. Es decir, la energía de interacción va aumentando cuando el enlace Carbono-Carbono cambia de simple, a un enlace resonante, a un enlace triple y, finalmente, a uno doble.

Por otro lado, analizando las contribuciones estabilizantes, los más relevantes son los términos electrostáticos y la polarización, siendo este último término el que aporta ligeramente más a las contribuciones estabilizantes (entre 41.5% a 50.6 %) dejando así a la correlación electrónica con una contribución menor pero relevante en la estabilización de los modelos propuestos (entre un 8.4% a 21%). Estas tendencias se cumplen para todos los modelos en ambos niveles de teoría estudiados. Estos resultados se encuentran se muestran gráficamente en la Figura 4.

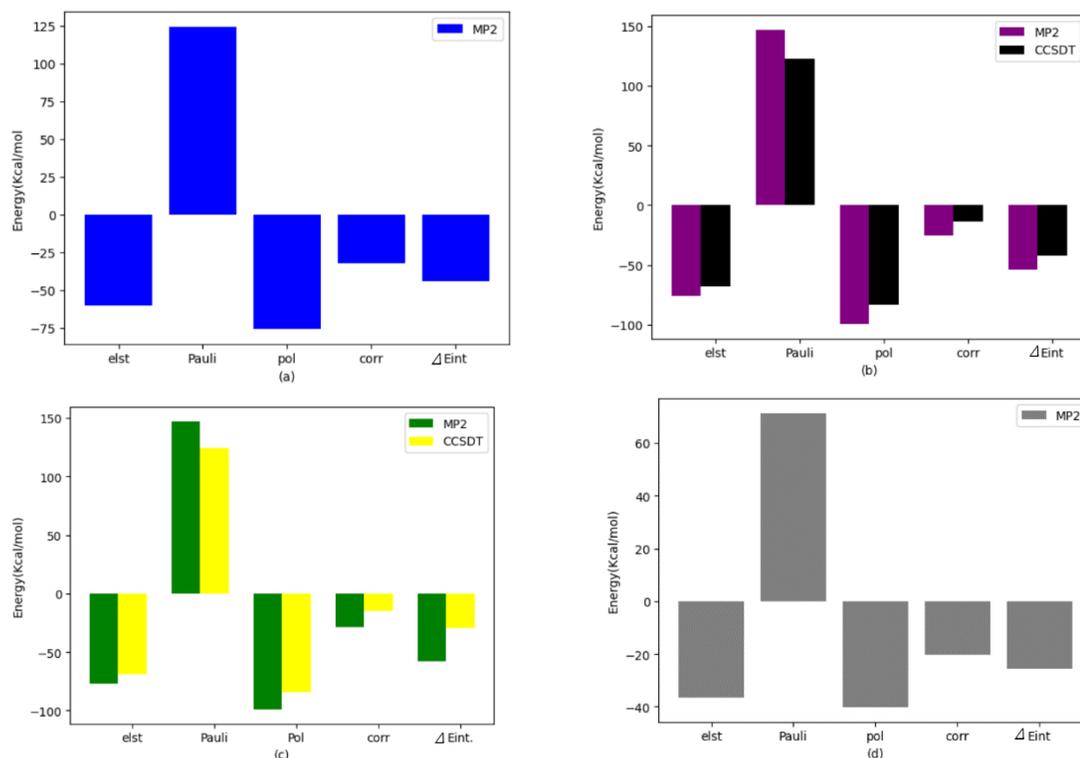


Figura 4: gráficos EDA para todos los modelos en el siguiente orden: a)  $AuCl - bzn$ , b)  $AuCl - C_2H_2$ , c)  $AuCl - C_2H_4$  y d)  $AuCl - C_2H_6$ .

En los complejos estudiados, a nivel Hartree-Fock se obtienen energías de interacción de carácter atractivo. Así, como se había propuesto en la sección anterior, la interacción entre los modelos  $AuCl \cdots L$  es de tipo atractiva con altas contribuciones de los términos de polarización y electrostático, y en menor medida la contribución de la correlación electrónica, las que estabilizan a los complejos propuestos.

#### 4.1.3 Análisis de orbital natural (NBO) e índices de Wiberg

En la Tabla 3 se encuentran resumidos los principales parámetros del análisis NBO y los índices de Wiberg obtenidos para los modelos propuestos, utilizando el nivel de teoría MP2. Los índices de Wiberg permiten obtener los órdenes de enlaces, y en estos modelos, corroborar el orden de enlace entre los átomos de carbono que fluctúan entre

1.05 para el enlace simple, 1.17 para en enlace resonante ,1.40 para el enlace doble, y 2.14 para el enlace triple. En el caso de los índices para el fragmento Au-Cl los WBI están en un rango de 0.82 a 0.88, que se condice con que el tipo de enlace en este fragmento es simple. La fuerte interacción orbital entre las moléculas que forman los modelos propuestos tiende a reducir el orden de enlace C-C, lo que se expresa en la diferencia entre los WBI de los monómeros y de los complejos formados. El complejo AuCl... C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> se deforma, el átomo de Oro interactúa con uno de los átomos de Carbono, y el WBI Carbono-Carbono no varía.

Tabla 3: principales parámetros obtenidos del análisis NBO con el método MP2.

Modelos	Orbital donador	Orbital aceptor	E <sup>a</sup>	WBI(C-C) <sup>b</sup>	WBI(C-C)	WBI (Au-C)	WBI(Au-Cl)
AuCl...Bzn	BD(C-C)	LP*(Au)	179.6	1.43	1.17	0.55	0.82
	LP(Au)	BD*(C-C)	45.9				
AuCl... C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	BD(C-C)	LP*(Au)	111.0	3.0	2.14	0.71	0.87
	LP(Au)	BD*(C-C)	73.5				
AuCl... C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	BD(C-C)	LP*(Au)	114.2	2.03	1.40	0.70	0.86
	LP(Au)	BD*(C-C)	76.8				
AuCl... C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	BD(C-C)	LP*(Au)	0.08	1.05	1.05	0.41	0.88
	LP(Au)	BD*(C-C)	1.55				

<sup>a</sup> energías de estabilización en Kcal/mol.

<sup>b</sup> WBI(C-C) para los C-C de los monómeros de benceno (bzn), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

<sup>c</sup> WBI para un fragmento de Au-Cl es 0.91

El análisis NBO explica el proceso de formación de complejos a partir de las contribuciones orbitales y la transferencia de carga entre las moléculas que forman el complejo AuCl ... L (54). A partir de esta definición se explica la formación de los complejos AuCl ... L. La primera transferencia de carga involucra la donación de electrones π desde el orbital ocupado C-C (BD (C-C) de los distintos tipos de enlace) hacia

un orbital vacío del oro ( $LP^*(Au)$ ). Por otro lado, la transferencia de carga en el sentido inverso ocurre desde un orbital 5d lleno del Oro hacia un orbital antienlazante ( $\pi^*$ ) Carbono-Carbono ( $LP(Au) \rightarrow BD^*(C-C)$ ). La primera interacción orbital contribuye más a la estabilidad del complejo que la segunda interacción (la composición orbital de cada orbital involucrado se encuentra en la Tabla S1 del anexo).

Se obtuvieron también los índices de Wiberg entre el átomo de Oro y ambos Carbonos con los que podría interactuar el átomo de Oro, ya que el fragmento Au-Cl se encuentra situado equidistante entre los átomos de Carbono (ver Figura 3). Los resultados indican que estos índices están en un rango de 0.41 a 0.71 lo que sugiere un cierto carácter covalente en la interacción sobre todo en los modelos con enlace doble y triple en que el índice de Wiberg está cercano a 1 indicando un enlace simple.

Para los modelos  $AuCl \cdots Bzn$ ,  $AuCl \cdots C_2H_2$  y  $AuCl \cdots C_2H_4$ , el WBI es el mismo sin distinción entre los átomos de carbono. Mientras que para el modelo  $AuCl \cdots C_2H_6$ , como el fragmento Au-Cl se desplaza hacia uno de los átomos de Carbono solo se obtiene el índice para ese átomo de Carbono y el átomo de Oro no interactúa con el otro Carbono.

### **3.1.4 Análisis de interacciones no covalentes (NCI) e Isosuperficies**

La Figura 5 muestra las Isosuperficies y el análisis de interacciones no covalentes para el sistema  $AuCl \cdots L$ . En esta ocasión los cálculos se centraron en la interacción entre los Carbonos y el átomo de Oro, dando como resultado en todos los complejos formados, Isosuperficies de color azul, indicativas de una interacción fuerte y atractiva (de acuerdo

con la escala de la Figura 2), que se condice con que el término de polarización es el de mayor contribución a la energía de interacción y con carácter parcialmente covalente encontrado a través de los índices de Wiberg.

El análisis de gradiente de densidad reducida (RDG) muestra una interacción atractiva entre la nube  $\pi$  y el átomo de Au (en el modelo  $AuCl \cdots bzn$ ). Para el modelo  $AuCl \cdots C_2H_6$  se observa la interacción entre un átomo de Carbono y el átomo de Oro de un color azul verdoso que describe una interacción atractiva no covalente. Esto condice con que ambos modelos presentan las contribuciones más altas del término de correlación electrónica en el análisis EDA.

El mismo análisis de descomposición de energía demostró que la mayor contribución a la energía de interacción viene desde el término de polarización que se ve reflejado en la isosuperficie y en el RDG con el color azul. El mismo análisis también mostro un alto valor para la repulsión de Pauli que se muestra de un color rojo en las Isosuperficies y es solo posible de percibir (una pequeña "mancha") en el modelo  $AuCl \cdots C_2H_4$  y está claramente representada en el RDG.

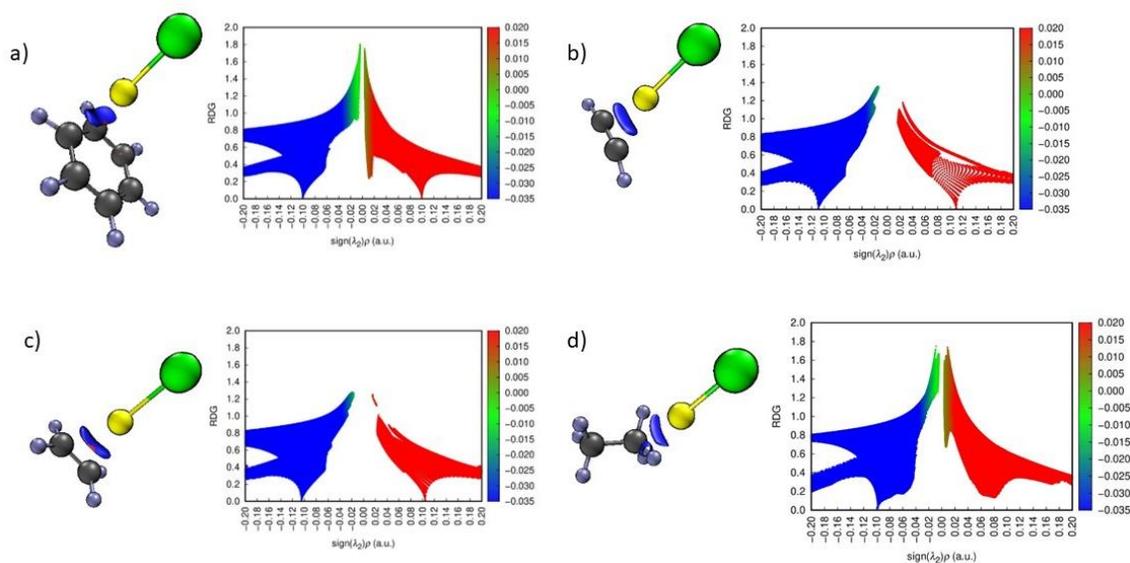


Figura 5: Isosuperficies y NCI para: a)  $AuCl - bzn$ , b)  $AuCl - C_2H_2$ , c)  $AuCl - C_2H_4$  y d)  $AuCl - C_2H_6$ . (isovalor=0.25)

## 3.2. Sistema *trans* ... $(AuX)_2$ ( $X = F, Cl, Br, I$ )

### 3.2.1 Parámetros de optimización

En la Figura 6 se encuentran la geometría utilizada para los modelos del sistema *trans* ...  $(AuX)_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ), así como también en la Tabla 4 se encuentran los principales parámetros de optimización de los modelos utilizando los niveles de teoría MP2, CCSD(T), PBE y TPSS. En la Figura S6 del anexo se encuentran las curvas de energía total para todos los modelos que demuestran que se obtuvo un mínimo de energía a todos los niveles de teoría utilizados.

Cabe mencionar que en ninguno de los modelos convergió la geometría cuando se realizó a nivel HF, lo que muestra, en primera instancia, el carácter repulsivo de la interacción Oro-Oro.

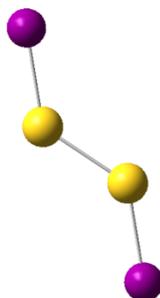


Figura 6: conformación para los modelos *trans*  $\cdots (\text{AuX})_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

En general, la energía de interacción disminuye a medida que aumenta el tamaño del átomo, mientras que las distancias Oro-Oro y Oro-halógeno aumentan a medida que se baja por el grupo de la Tabla periódica. Sin embargo, en todos los parámetros los valores con el método MP2 dan distintos de los otros valores esto porque el método MP2 tiende a sobreestimar la energía de interacción y a disminuir la distancia Oro-Oro. Por otro lado, el método CCSD(T) provee una mejor descripción del sistema. Se obtienen menores energías de interacción y distancias Oro-Oro más largas que las encontradas a nivel MP2 (para todos los modelos) aunque a un mayor costo computacional. En cuanto a los parámetros obtenidos con los métodos DFT son comparables a los valores obtenidos con CCSD(T) solo después de agregar la corrección de dispersión (D3). Esto demuestra que los métodos DFT-D3 son precisos en la reproducibilidad de los parámetros obtenidos con métodos de mayor nivel de teoría, pero a un menor costo computacional, aunque se

obtengan energías de interacción sobrestimadas en comparación con los métodos post Hartree-Fock. Estudiando el sistema a nivel Hartree-Fock se obtiene que la interacción es del tipo repulsiva.

Tabla 4: principales parámetros de optimización para todos los modelos, incluye el método de obtención, las distancias de equilibrio Au-Au (pm), X-Au (pm), y el ángulo diedro Au-Au-X, (con X como el halógeno) y las energías de interacción (Kcal/mol) encontradas en todos los métodos.

Modelo	Método	Au-Au	X-Au	Au-Au-X°	$\Delta E_{int}$
<i>trans</i> ... (AuF) <sub>2</sub>	HF <sup>a</sup>	244	190	139.3	+10.0
	MP2	237	187	139.3	-27.8
	CCSD(T)	244	190	139.3	-22.6
	PBE-D3(BJ)	248	192	139.6	-35.8
	TPSS-D3(BJ)	247	191	139.5	-35.7
<i>trans</i> ... (AuCl) <sub>2</sub>	HF <sup>a</sup>	249	222	137.1	+9.2
	MP2	242	217	136.4	-23.8
	CCSD(T)	249	222	137.1	-18.5
	PBE-D3(BJ)	253	245	136.2	-29.5
	TPSS-D3(BJ)	252	225	135.9	-29.4
<i>trans</i> ... (AuBr) <sub>2</sub>	HF <sup>a</sup>	251	234	134.6	+7.8
	MP2	244	229	134.0	-24.4
	CCSD(T)	251	234	134.6	-18.4
	PBE-D3(BJ)	254	236	134.8	-28.5
	TPSS-D3(BJ)	254	237	134.4	-28.6
<i>trans</i> ... (AuI) <sub>2</sub>	HF <sup>a</sup>	253	252	132.1	+6.4
	MP2	246	246	131.6	-24.7
	CCSD(T)	253	252	132.1	-18.0
	PBE-D3(BJ)	256	254	133.0	-27.1
	TPSS-D3(BJ)	256	254	132.3	-27.4

<sup>a</sup> Geometrías obtenidas a nivel CCSD(T). No fue posible obtener un mínimo a nivel HF.

Las distancias Au-Au varían entre 237 y 256 pm, y son distancias cortas en comparación a las distancias de van der Waals Au-Au reportadas a partir de los datos de estructura cristalina obtenidos de complejos que involucran interacciones aurofilicas que oscilan entre los 280 y 350 pm (55).

Las energías de interacción, por otro lado, oscilan entre los -17.8 y -22.6 kcal/mol en CCSD(T) mientras que a nivel DFT-D3 varían entre -27.1 y -35.8 kcal/mol, comparados con los modelos teóricos informados (56,57) centrados en las energías de unión de las interacciones aurofílicas, la fuerza de la interacción Au-Au esta entre los 5-25 kcal/mol, un rango superior a las energías obtenidas para nuestros modelos.

Con base en estos resultados, se infiere la existencia de una combinación de fuerzas físicas que provocarían las cortas distancias Au-Au a pesar de las bajas energías de interacción. Se sugiere entonces que la naturaleza de la interacción aurofílica en el sistema *trans* – (AuX)<sub>2</sub> debe deberse a una combinación de diversas contribuciones de fuerzas no covalentes. La naturaleza de tales contribuciones será estudiada en la sección 3.2.2.

### 3.2.2 Análisis de descomposición de energía

Los resultados del análisis de descomposición de energía obtenido para todos los modelos con los niveles de teoría MP2, CCSD(T) y HF se encuentran resumidos en la Tabla 5. El análisis permite descomponer la energía en cuatro contribuciones físicas, que son: interacción electrostática ( $\Delta E_{elst}$ ), repulsión de Pauli ( $\Delta E_{Pauli}$ ), polarización ( $\Delta E_{pol}$ ), la correlación ( $\Delta E_{corr}$ ), y la energía de interacción total ( $\Delta E_{int}$ ).

Tabla 5: principales parámetros del EDA (en Kcal/mol) obtenidos para todos los modelos con los métodos MP2 y CCSD(T), con el siguiente código: ( $\Delta E_{elst}$ )= energía electrostática, ( $\Delta E_{Pauli}$ ) = energía de repulsión de Pauli, ( $\Delta E_{Pol}$ ) = polarización, ( $\Delta E_{corr}$ )= correlación, ( $\Delta E_{int}$ ) = energía total de interacción, ( $\Delta E_{int HF}$ ) = energía de interacción a nivel Hartree-fock.

modelo	método	$\Delta E_{elst}^a$	$\Delta E_{Pauli}$	$\Delta E_{Pol}^a$	$\Delta E_{corr}^a$	$\Delta E_{int}$
trans-(AuF) <sub>2</sub>	HF <sup>b</sup>	-8.2 (20%)	+51.2	-33.2(80%)		+10.0
	MP2	-13.9(15%)	+68.3	-42.6(45%)	-37.5(40%)	-25.3
	CCSD(T)	-8.1 (11%)	+51.2	-33.1(46%)	-30.8(43%)	-20.9
trans-(AuCl) <sub>2</sub>	HF <sup>b</sup>	-7.3 (20%)	+45.2	-28.7(80%)		+9.2
	MP2	-12.3(15%)	+59.0	-35.0(43%)	-34.0(42%)	-22.2
	CCSD(T)	-7.3 (12%)	+45.2	-28.7(46%)	-26.9(43%)	-17.7
trans-(AuBr) <sub>2</sub>	HF <sup>b</sup>	-8.9 (25%)	+44.0	-27.3(75%)		+7.8
	MP2	-13.8 (18%)	+57.3	-33.2 (41%)	-33.3 (41%)	-22.9
	CCSD(T)	-8.9 (15%)	+44.0	-27.3 (44%)	-25.5 (41%)	-17.7
trans-(AuI) <sub>2</sub>	HF <sup>b</sup>	-10.3(28%)	+42.8	-26.1(72%)		+6.4
	MP2	-14.9 (19%)	+55.5	-31.5 (40%)	-32.2 (41%)	-23.1
	CCSD(T)	-10.3 (18%)	+42.8	-26.1 (43%)	-23.7 (39%)	-17.3

<sup>a</sup> porcentajes obtenidos con la suma de las contribuciones estabilizantes, de la siguiente forma:

$$\Delta E_{elst} + \Delta E_{Pol} + \Delta E_{corr}$$

<sup>b</sup> energías obtenidas utilizando la geometría CCSD(T)

Desde los resultados del análisis, se observa que la energía de interacción total va disminuyendo a medida que aumenta el tamaño del halógeno, relación que se da en todos los niveles de teoría. El valor de la contribución de la repulsión de Pauli tiene signo positivo, y por tanto es una contribución desestabilizante, y disminuye a medida que disminuye la electronegatividad del halógeno.

En cuanto a las contribuciones estabilizantes, las más relevantes son los términos de polarización, correlación y electrostático. En todos los casos presentan porcentajes similares y son los que más aportan con estabilizar el sistema. Aunque, hay una ligera preponderancia del término de polarización, cuyo origen es la relajación orbital y la transferencia de carga entre los fragmentos. El término electrostático también coopera con la estabilización del sistema, aunque con un aporte entre el 11 a 19 % dependiendo

del modelo y del nivel de teoría que se utiliza. Estos resultados también se muestran en la Figura 7.

En general, la suma de los términos electrostáticos, de polarización y repulsión de Pauli, a nivel Hartree-Fock siempre da una interacción repulsiva. Por tanto, los cálculos a nivel HF sugieren que el componente covalente producido por la superposición orbital no es suficiente para generar un complejo estable debido a la alta contribución de la repulsión de Pauli. Luego, cuando se incluye el término de correlación electrónica, la interacción entre los dímeros se vuelve favorable.

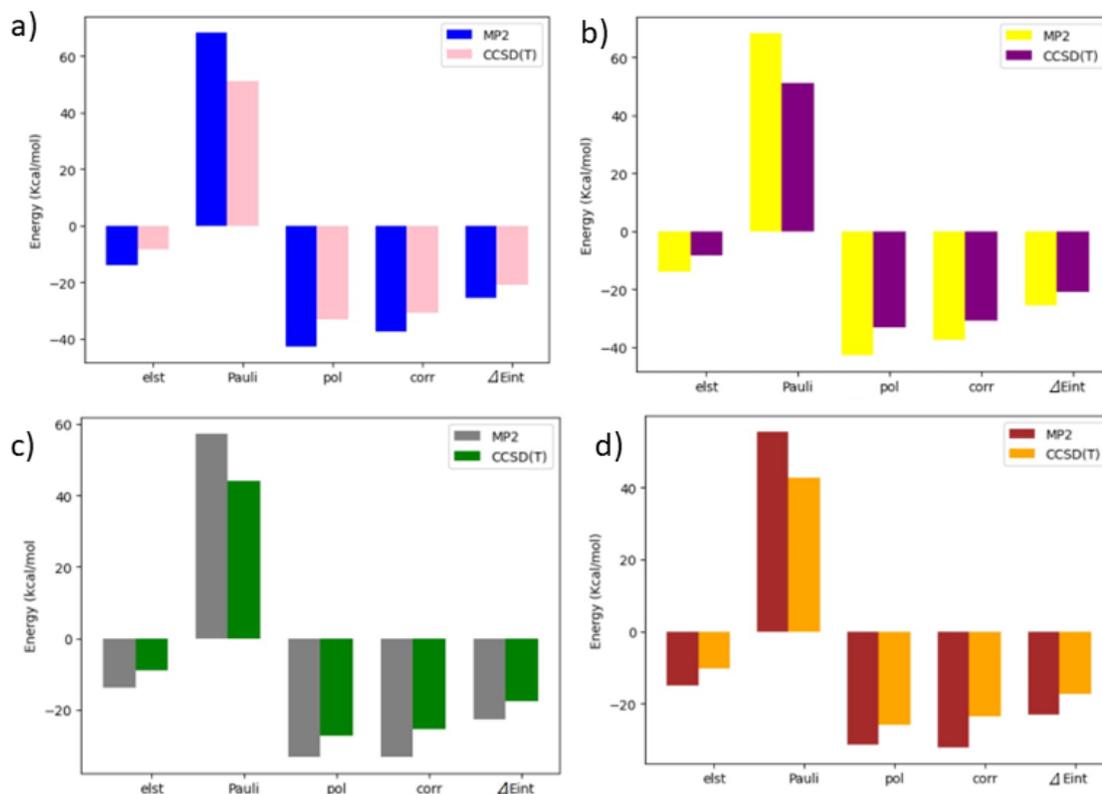


Figura 7: gráficos de descomposición de energía por modelo: a) *trans* –  $(AuF)_2$ , b) *trans* –  $(AuCl)_2$ , c) *trans* –  $(AuBr)_2$ , y d) *trans* –  $(AuI)_2$ .

Todas las fuerzas de dispersión se deben a que los efectos de correlación electrónica contribuyen al origen de la interacción no covalente (58). Lo que se confirma con los cálculos a nivel Hartree-Fock en todos los modelos, el carecer de correlación electrónica conduce a una interacción repulsiva entre los monómeros (dan energías de interacción positivas).

La comparación entre los métodos Hartree-Fock y post Hartree-Fock permitió determinar que la naturaleza atractiva de la interacción proviene de la contribución de la correlación electrónica, y es este mismo término el que contiene las fuerzas dominantes asociadas con la interacción Au-Au, exponiendo el término de correlación electrónica como la fuerza impulsora para formar el dímero.

### **3.2.3 Análisis de orbital natural (NBO) e índices de Wiberg (WBI)**

En la Tabla 6 se enlistan los principales parámetros obtenidos del análisis NBO y los respectivos índices de Wiberg para las interacciones Au-Au y Au-X (X=F, Cl, Br y I).

Debido a las cortas distancias Au-Au y Au-X encontradas en los modelos propuestos (y listadas en la Tabla 4), es que se obtienen los índices de Wiberg con el propósito de explorar el grado de covalencia de estas interacciones. Los WBI son parámetros relacionados con la densidad electrónica entre átomos que también permite determinar los órdenes de enlaces dentro de una determinada molécula. En los modelos propuestos estos índices se obtuvieron solo al nivel de teoría MP2, encontrándose que los índices fluctúan para la interacción Au-Au entre 0.18 y 0.32, demostrando que no existe un

enlace formal entre los átomos de oro en los modelos propuestos. Sin embargo, estos valores no son cero lo que sugiere una pequeña contribución de carácter covalente a esta interacción aurofílica. Por otro lado, para la interacción Au-X los valores de los WBI son más elevados y varían entre 0.92 y 1.31, mostrando un carácter covalente en la interacción Oro-halógeno que no es vista en la interacción Oro-Oro. Como los fragmentos son iguales, los WBI son los mismos entre Au-X en ambos dímeros.

Tabla 6: parámetros encontrados para todos los modelos con el análisis NBO, con el método MP2.

Modelo	Orbital donador	Orbital aceptor	E (kcal/mol)	WBI (Au-X)	WBI(Au-Au)
trans... (AuF) <sub>2</sub>	LP(Au1)	LP*(Au3)	57.67	0.92	0.20
trans... (AuCl) <sub>2</sub>	LP(Au1)	LP*(Au3)	42.77	0.95	0.32
trans... (AuBr) <sub>2</sub>	LP(Au1)	LP*(Au3)	35.95	1.27	0.18
trans... (AuI) <sub>2</sub>	LP(Au1)	LP*(Au3)	25.13	1.31	0.18

Las cargas efectivas de los átomos de Oro y los halógenos de los modelos propuestos se calcularon a partir del método de análisis de población natural (NPA) y se encuentran disponibles en la Tabla 7. Se puede observar una carga positiva elevada en el Oro y una carga negativa de la misma magnitud en los halógenos. Esta magnitud disminuye del Flúor al Yodo debido a las diferencias de electronegatividad. Según esto, el modelo *trans* ... (AuX)<sub>2</sub> muestra un alto carácter iónico proveniente de sus átomos constituyentes (59).

Tabla 7: Cargas de los átomos de oro y halógenos en los correspondientes dímeros y el cambio de carga en los átomos de oro y halógeno ( $\Delta(\text{Au})$  y  $\Delta(\text{X})$ ) entre el dímero y monómero.

Modelo	q(Au)	q(X)	$\Delta(\text{Au})$	$\Delta(\text{X})$
trans... (AuF) <sub>2</sub>	+0.715	-0.715	-0.081	+0.081
trans... (AuCl) <sub>2</sub>	+0.568	-0.568	-0.120	+0.120
trans... (AuBr) <sub>2</sub>	+0.446	-0.446	-0.129	+0.129
trans... (AuI) <sub>2</sub>	+0.338	-0.338	-0.145	+0.145

Desde el mismo análisis NBO, se obtienen los orbitales involucrados en las interacciones y sus respectivas energías, resultados también mostrados en la Tabla 6. En ella se encuentra que la interacción LP(Au1)-LP\*(Au3) es la que representa la energía más alta entre todas las interacciones Au-Au proporcionadas por el análisis. La notación LP significa “par solitario de valencia” mientras que LP\* implica un “orbital que no es de Lewis (antienlazante)”. Además, la energía obtenida es la misma que si se analiza la interacción en el sentido contrario, es decir, desde LP(Au3)-LP\*(Au1).

El análisis NBO explica el proceso de formación de un complejo a partir de la contribución orbital y la transferencia de carga entre moléculas. La Tabla 7 muestra la carga de los átomos en los monómeros y dímeros y la Tabla 6 entrega las interacciones orbitales donante-aceptor de mayor energía encontradas, de las cuales son todas de carácter atractivas. En cuanto a las composiciones orbitales, se encuentran en la Tabla S5 del anexo y en ellas se observa que las composiciones de LP y LP\* son similares. Por lo tanto, la interacción ocurre entre un orbital “*d*” y uno “*p*”. La interacción dador-aceptor ocurre entre un par libre centrado en uno de los fragmentos y se deslocaliza hacia el otro fragmento Oro-halógeno. En cuanto a la energía de la deslocalización, esta aumenta a medida que aumenta la electronegatividad, por lo que la energía tiende a disminuir a medida que disminuye la electronegatividad del halógeno, y es la misma tendencia que cuando se observaron las energías de interacción totales en la Tabla 4. Dado que los fragmentos son iguales, quien participe como orbital donante y aceptor es indistinguible.

### 3.2.4 Análisis de interacciones no covalentes (NCI) e Isosuperficies.

La Figura 8 muestra las Isosuperficies y NCI para todos los modelos propuestos en este trabajo. Como los resultados son similares para todos los modelos, el análisis será generalizado.

Los cálculos estuvieron centrados en la interacción Au-Au, donde se puede distinguir una superficie de color azul. Los resultados indican que la interacción es fuerte y atractiva (como se indica en la Figura 2), consistente con las energías de interacción calculadas para todos los modelos (Tabla 4). El análisis del gradiente de densidad reducida (RDG) muestra una interacción atractiva entre los átomos de Oro, representados en el gráfico a través de un color azul verdoso. Esta atracción suele estar asociada con interacciones no covalentes, lo que se esperaba de una interacción donde el término de dispersión juega un papel importante. Además, esta la presencia del término de polarización según el análisis EDA (sección 3.2.2). Así, se ven ejemplificadas gráficamente ambas interacciones no covalentes más relevantes según el EDA.

En el análisis EDA también se obtuvo un alto valor para el término de repulsión de Pauli que en las Isosuperficies se ve reflejado en el color rojo de los bordes. Estas interacciones pueden resultar de las cercanías de las densidades electrónicas de ambos monómeros.

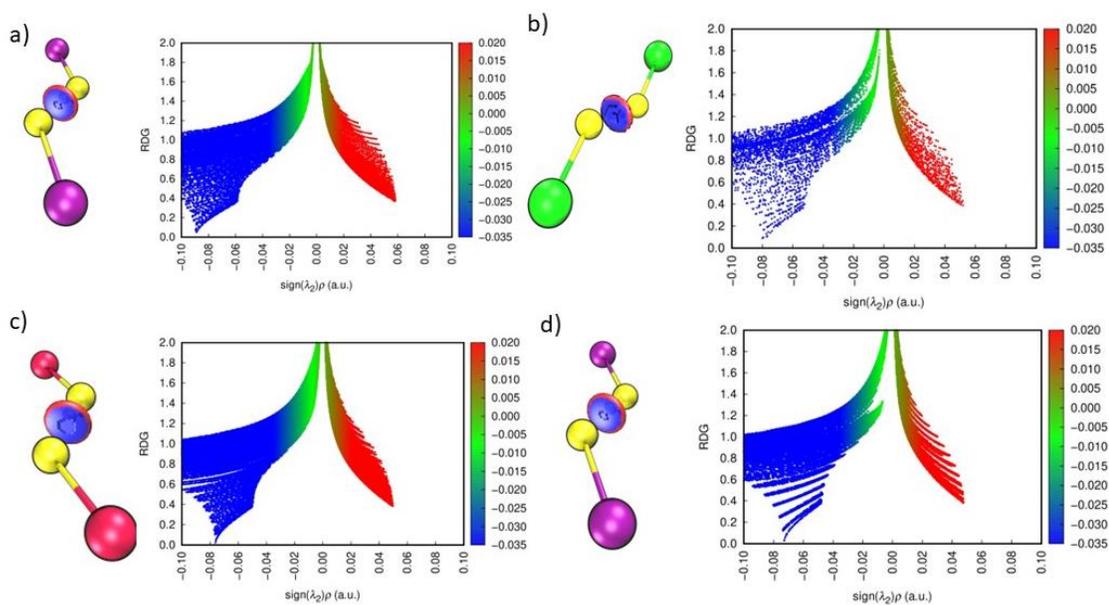


Figura 8: Isosuperficies y NCI para: a)  $\text{trans} - (\text{AuF})_2$ , b)  $\text{trans} - (\text{AuCl})_2$ , c)  $\text{trans} - (\text{AuBr})_2$ , y d)  $\text{trans}(\text{AuI})_2$ . (isovalor=0.25)

### 3.3. Sistema $[\text{AuPh}(\text{CNPh})]_n$ ( $n = 1, 2$ )

#### 3. 3.1 Parámetros de optimización

En la Figura 9 se encuentran las geometrías optimizadas para los modelos propuestos para el estudio del sistema  $[\text{AuPh}(\text{CNPh})]_n$  ( $n = 1, 2$ ), donde el monómero (1) es el que ha sido utilizado para modelar las geometrías de los modelos (2) y (3) que simulan las atracciones aurofílicas Au-Au y C-H/ $\pi$  (respectivamente) de las geometrías experimentales (60). Por otro lado, la Tabla 8 resume los parámetros de optimización encontrados para el monómero y los dímeros a nivel de teoría MP2, SCS-MP2, B3LYP-D3, PBE-D3 y TPSS-D3.

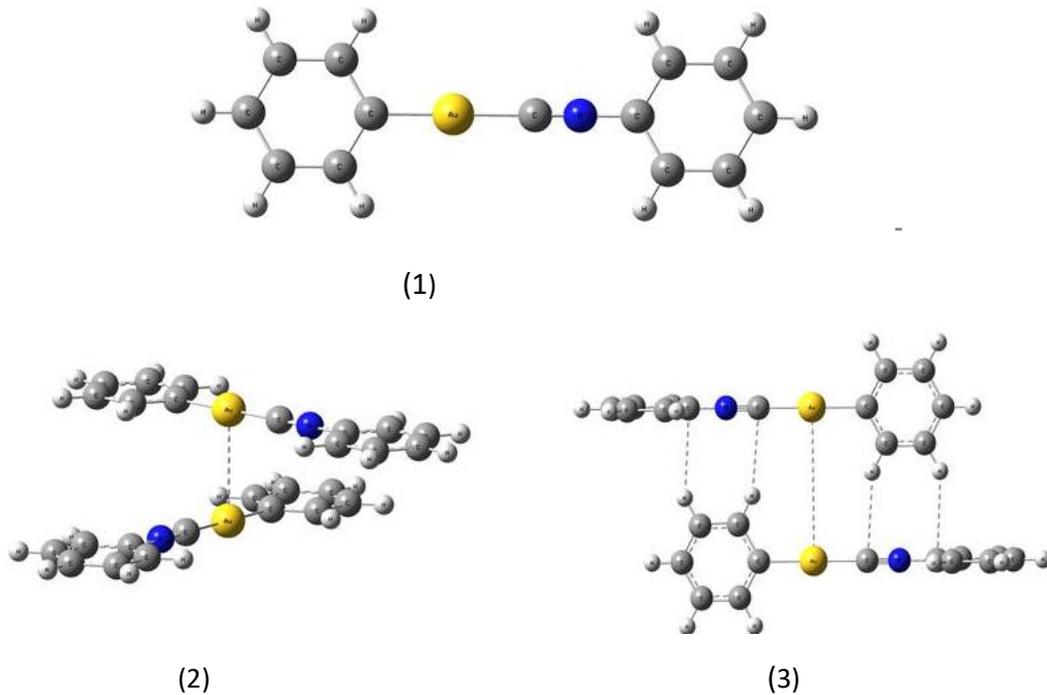


Figura 9: sistemas en estudio en el siguiente orden: (1)  $[AuPh(CNPh)](1)$ , (2)  $[AuPh(CNPh)]_2 II_y$  y (3)  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b$ .

Dados los parámetros resumidos en la Tabla 9, se observa que para todos los niveles de teoría las distancias Au-Au son más cortas para el modelo  $II_y$  que para el modelo  $I_b$ . Sin embargo, las distancias Au-Au son similares y están en un rango de 299 a 325.6 pm para el modelo  $II_y$  y entre 512 a 526 pm para el modelo  $I_b$ , y las distancias más largas son obtenidas para el método SCS-MP2. Solo el primer modelo presenta distancias comunes encontradas en interacciones aurofílicas. Los resultados reportados en este estudio para todos los métodos están al mismo nivel que los reportados en la literatura tanto para las energías de interacción como para los parámetros geométricos (61,62). Está reportado que el método MP2 tiende a sobreestimar la energía de interacción y a acortar las

distancias Au-Au (11,63). El método SCS-MP2 proporciona una mejor descripción del sistema, con menor energía de interacción y distancias Au-Au más largas que las obtenidas a nivel MP2. Esta tendencia se puede observar en todos los dímeros a partir de sus energías de interacción y parámetros geométricos. Por otro lado, las distancias C-H obtenidas con los distintos métodos son similares entre sí, y al contrario de las distancias Au-Au, es el modelo  $I_b$  el que tiene las distancias más cortas.

Tabla 8: Algunos parámetros optimizados para ambos modelos, incluye las distancias de equilibrio Au-Au y C-H (pm) y las respectivas energías de interacción  $\Delta E_{int}$  (kcal/mol).

Modelo	Método	Au-Au	C-H/ $\pi$	$\Delta E_{int}$
$[AuPh(CNPh)]_2 I_y$	MP2	305.2	375.9	-8.1
	SCS-MP2	325.6	392.7	-4.6
	B3LYP-D3(BJ)	299.1	375.9	-11.7
	PBE-D3(BJ)	300.6	375.9	-7.2
	TPSS-D3(BJ)	298.9	375.9	-9.2
$[AuPh(CNPh)]_2 I_b$	MP2	514.2	299.4	-5.9
	SCS-MP2	526.6	311.7	-4.4
	B3LYP-D3(BJ)	511.8	299.4	-6.9
	PBE-D3(BJ)	512.5	299.4	-6.1
	TPSS-D3(BJ)	512.4	299.4	-6.5
$[AuPh(CNPh)]_2 I_y$	Exp.	317.7		
$[AuPh(CNPh)]_2 I_b$	Exp.	573.3		

La novedad en estos resultados proviene de los valores obtenidos con el método SCS-MP2, que genera una precisión similar a CCSD(T) pero con un menor costo computacional. Para los cálculos DFT-D3(BJ), se ha demostrado que no existen diferencias significativas entre estas metodologías. Solo después de que se incluyeron las correcciones de dispersión (D3), la energía de interacción, las distancias Au-Au y C-H/ $\pi$  fueron comparables a las obtenidas en el nivel MP2. En cuanto a las energías, están en el rango de las encontradas en sistemas con interacciones no covalentes.

### 3.3.2 Propiedades ópticas: espectros de absorción

A continuación, se obtuvieron los espectros UV-Vis con los niveles de teoría SCS-CC2 y CC2, las energías de excitación de los modelos fueron calculadas con los funcionales B3LYP, PBE, TPSS todos con la corrección -D3 con el objetivo de comparar su desempeño con respecto a los resultados a nivel SCS-CC2 y CC2. Calculamos las transiciones espín-singlete permitidas para estos sistemas en función de las estructuras del estado fundamental de los dímeros  $[AuPh(CNPh)]_2$ .

La Tabla 9 resume los principales parámetros de los espectros mostrados en la Figura 10 para el monómero (modelo 1), y considerando las fuerzas del oscilador más altas para cada uno de los métodos DFT se encuentra que todos son comparables a las energías obtenidas con CC2. En cuanto a las fuerzas del oscilador, se reportan las transiciones más probables en cada nivel de teoría que son muy similares para todos los niveles DFT.

En cuanto a las transiciones, en el método CC2 es del tipo  $MLMLCT(\pi^*_{Ph+d_{xz}}) \rightarrow \pi^*_{CNPh} + d_{xz}$  al igual que las transiciones con mayor energía para los métodos DFT, mientras que las próximas energías más altas tienen transiciones del tipo  $MLLCT(\pi^*_{Ph+d_{xz}}) \rightarrow \pi^*_{CNPh+Ph}$ ). Respecto al modelo 1, las transiciones se generan entre el oro y los ligandos, ya que es solo la unidad básica y produce una banda de longitud de onda corta.

Tabla 9: fuerzas más altas (a) obtenidas para el oscilador en cada método con su correspondiente energía y contribuciones ( $\text{coeff.}^2 \times 100$ ) (b), así como también el tipo de transición asociada, para el modelo 1.

Modelo	Método	$f^a$	$\lambda(\text{nm})$	Orb. salida	Orb. llegada	Contribución <sup>b</sup> (%)
[AuPh(CNPh)]	CC2	0.6829	288	43	44	83
	B3LYP	0.3881	273	43	47	70
		0.2240	463	43	44	98
	PBE	0.3702	274	43	47	70
		0.2249	462	43	44	98
	TPSS	0.3828	269	43	47	70
0.2266		451	43	44	99	

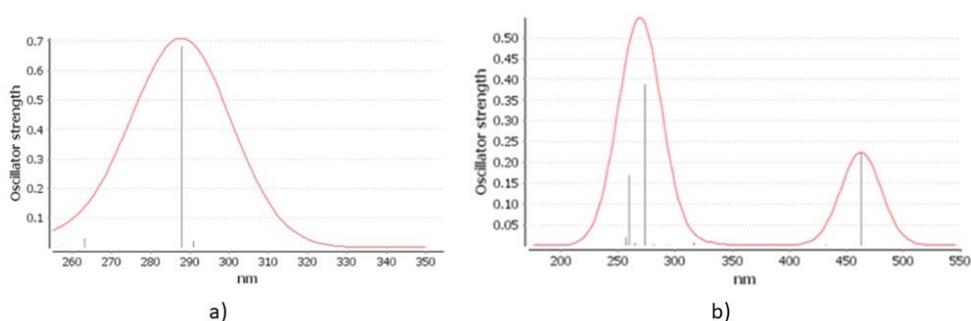


Figura 10: espectros UV-Vis del Modelo 1, para los métodos: (a) CC2 y (b) B3LYP.

La Figura 11 muestra los orbitales asociados a la transición más probable para el método CC2 que es el que coincide con los resultados experimentales, mientras que la Figura S9 del anexo muestra los orbitales, esta vez, para el nivel B3LYP-D3. En ambos casos se encuentran involucrados los mismos orbitales de salida y llegada (43  $\rightarrow$  44, homo  $\rightarrow$  lumo), por lo que se observa que la carga se mueve desde el átomo de oro y el anillo unido a él hacia el otro anillo aromático con el grupo -CN.

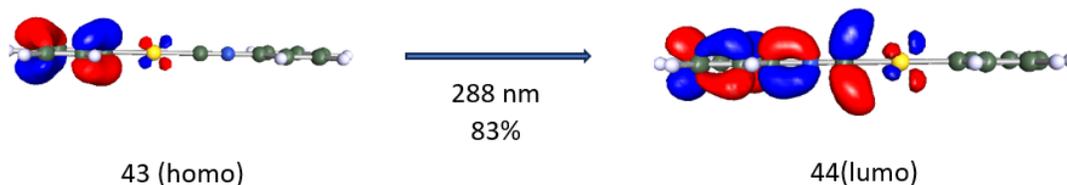


Figura 11: orbitales involucrados en la transición más probable para el modelo 1 en el método CC2.

Luego, la Tabla 10 enumera las transiciones permitas para los dímeros de los modelos  $[AuPh(CNPh)]_2 I_{I_y}(2)$  y  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b(3)$ . Los espectros simulados de ambos modelos se muestran en las Figuras 12 y 13 para los niveles CC2 y B3LYP-D3. Los parámetros son obtenidos a los niveles de teoría CC2, SCS-CC2, y los niveles DFT con dispersión D3 (B3LYP, PBE, TPSS). En la discusión de las propiedades de los estados excitados solo consideramos las fuertes transiciones obtenidas en los cálculos teóricos, y los estados se identificas fácilmente comparando las energías de excitación con las calculadas en los otros niveles de teoría. Las transiciones correspondientes a los modelos  $[AuPh(CNPh)]_2 I_{I_y}(2)$  y  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b(3)$  se encuentran en las Tablas S8 y S9 del anexo, respectivamente.

Tabla 10 : fuerzas más altas (a) obtenidas para el oscilador en cada método con su correspondiente energía y contribuciones (  $\text{coeff.}^2 \times 100$ ) (b), así como también el tipo de transición asociada, para los modelos 2 y 3, y sus respectivas energías experimentales.

Modelo	método	f	$\lambda(\text{nm})$	Orb. Salida	Orb. llegada	Contribución (%)	
$[\text{AuPh}(\text{CNPh})]_2 I_{Iy}$	CC2	0.1387	378	86	87	44	
				84	87	19	
	SCS-CC2	0.1655	320	86	87	30	
				82	87	26	
	B3LYP	0.1066	460	84	88	50	
				83	87	26	
		0.0973	463	85	82	62	
	PBE	0.1015	459	84	88	49	
				83	87	32	
		0.0955	463	85	88	64	
				84	88	19	
	TPSS	0.1049	445	84	88	50	
				83	87	30	
		0.0995	448	85	88	63	
	$[\text{AuPh}(\text{CNPh})]_2 I_b$	CC2	0.7984	255	85	90	26
85					92	25	
86					90	17	
SCS-CC2		0.7906	244	85	90	27	
				85	92	26	
				86	90	15	
B3LYP		0.2766	239	85	91	32	
				85	92	32	
PBE		0.2572	329	85	92	34	
				85	91	30	
TPSS		0.2304	321	85	92	27	
				85	91	23	
$[\text{AuPh}(\text{CNPh})]_2 I_{Iy}$		Exp.		432			
$[\text{AuPh}(\text{CNPh})]_2 I_{Iy}$		Exp.		390			
$[\text{AuPh}(\text{CNPh})]_2 I_b$		Exp.		315			

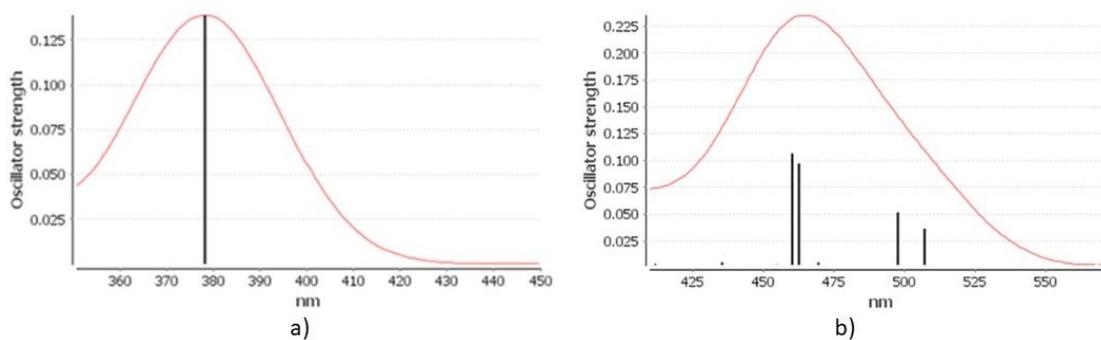


Figura 12: espectros UV-Vis para el modelo 2, para los métodos: (a) CC2 y (b) B3LYP.

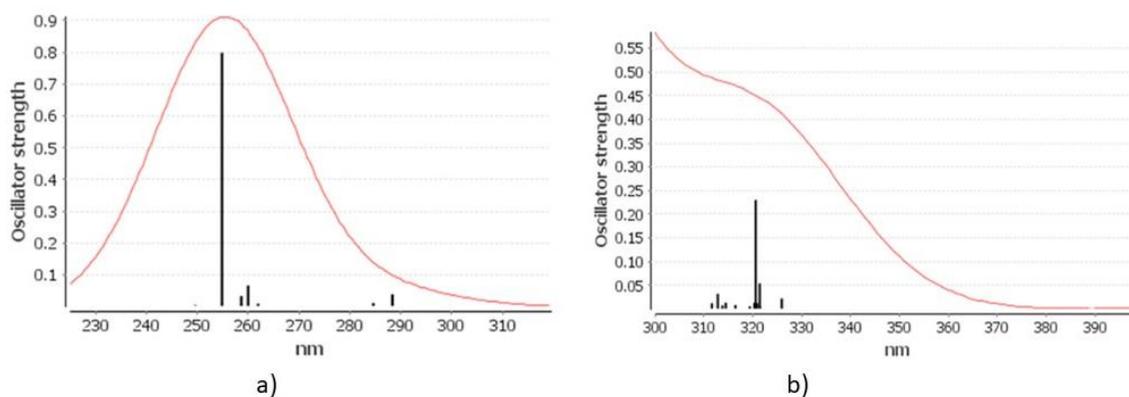


Figura 13: espectros UV-Vis para el modelo 3, para los métodos: (a) CC2 y (b) B3LYP.

Las Figuras 14 y 15 muestran los orbitales moleculares más importantes que describen las transiciones electrónicas reportadas en la Tabla 10 para el nivel de teoría CC2 con sus respectivas energías y probabilidad de ocurrir, para los modelos  $[AuPh(CNPh)]_2 I_{I_y}$  (2) y  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b$  (3). Mientras que las Figuras S10 y S11 del anexo muestra los orbitales correspondientes al método B3LYP.

Los complejos de oro muestran un espectro experimental con una banda característica a 432 nm ( $I_{I_y}$ ) y 315 nm ( $I_b$ ) en estado sólido. Cuando hemos utilizado los modelos de los dímeros, podemos observar que las bandas de absorción teóricas están en el mismo

rango con respecto al espectro experimental. Los espectros calculados muestran una transición principal según el tipo de modelo. El modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 I_{II_y}$  (2) se acerca al valor experimental en los niveles DFT (B3LYP a 460nm, PBE a 459nm y TPSS a 445nm). Sin embargo, para CC2 y SCS-CC2, los orbitales ocupados y vacíos están más separados energéticamente que a nivel DFT. El modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 I_{II_y}$  (2) reportado describe dos bandas principales a 399nm y 387nm a nivel B3LYP. Por otro lado, esta situación se repite para el modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b$  (3). La banda principal en B3LYP es de 239nm, PBE es de 329nm y TPSS es de 321nm, muy cerca de la banda experimental de 315nm. Se encuentra nuevamente que en CC2 y SCS-CC2, la banda principal esta sobreestimada. Respecto al modelo teórico  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b$  publicado, los valores de su banda principal están en 302nm y 335nm en el nivel B3LYP.



Figura 14: Orbitales involucrados en la transición más probable, para el modelo 2, con el método CC2.

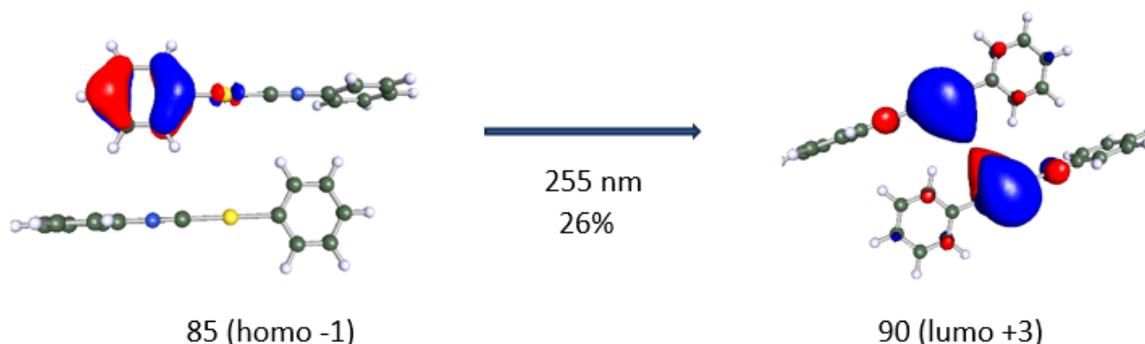


Figura 15: orbitales involucrados en la transición más probable, para el modelo 3, con el método CC2.

El modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 II_y$  (2) tiene una transición principal en los niveles CC2 y B3LYP que se atribuye a una transferencia de carga de ligando de metal a ligando de metal (MMCT), centrada principalmente entre los átomos de Oro, Fenil y CN-Fenil desde los orbitales antienlazante a los orbitales enlazantes. Los orbitales moleculares activos en la transición electrónica se muestran en la Figura 14. Por otro lado, el modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b$  (3) muestra que se generan transiciones entre ligandos con bajo aporte de Oro. Los orbitales moleculares activos en la transición electrónica se muestran en la Figura 15.

### 3.3.3 Efectos aurofílicas y propiedades ópticas.

En la mayoría de los complejos se considera que las interacciones aurofílicas son las principales responsables de las características espectroscópicas, que se ha demostrado que dependen en gran medida de la distancia Au-Au (53). Esto se demostró en la sección anterior. Las energías de emisión obtenidas y las distancias Au-Au en el estado fundamental y los estados de excitación ( $S_1$  y  $T_1$ ) de los dímeros 2 y 3 se listan en la Tabla 11. En ambos modelos se observa que, al pasar del estado fundamental al estado excitado, en los diferentes métodos DFT, la distancia Au-Au disminuye. Para el caso del modelo 2, dicha disminución de la distancia Au-Au es más relevante, ya que en el estado excitado se genera un enlace covalente.

Para el dímero  $[AuPh(CNPh)]_2 II_y$  (2), las energías de emisión  $S_1 \rightarrow S_0$  y  $T_1 \rightarrow S_0$  son muy cercanas en entre los tres métodos. Las magnitudes de la banda de emisión  $T_1 \rightarrow S_0$

reproducen así la banda experimental a 2.19 eV (567nm). Esto confirmaría que el proceso fotofísico sería con un cambio de espín. El mismo análisis para el modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b$  (3) no se puede realizar porque no se puede inferir la emisión debido a que las magnitudes son muy similares entre  $T_1 \rightarrow S_0$  y  $S_1 \rightarrow S_0$ . Ambas bandas de emisión están en las magnitudes de la banda experimental ( 2.53 eV y 2.72 eV).

Tabla 11: distancia Au-Au optimizadas, en pm, para los modelos 2 y 3 en los estados  $S_0, S_1$  y  $T_1$ . Además, las energías de las transiciones, en eV y longitudes de onda en nm para los procesos de absorción  $S_0 \rightarrow S_1$  y  $S_0 \rightarrow T_1$  y para el proceso de emisión  $T_1 \rightarrow S_0$ , en los modelos 2 y 3.

Modelo	método	Au-Au ( $S_0$ )	Au-Au ( $S_1$ )	Au-Au ( $T_1$ )	$S_1 \rightarrow S_0$ eV (nm)	$T_1 \rightarrow S_0$ eV (nm)
$[AuPh(CNPh)]_2 II_y$	B3LYP-D3	300.6	273.1	279.3	1.86(667)	2.15(576)
	PBE-D3	300.6	275.6	280.6	1.83(677)	2.14(579)
	TPSS-D3	298	271.7	278.3	1.89(655)	2.17(572)
	Exp. <sup>a</sup>					
$[AuPh(CNPh)]_n I_b$	B3LYP-D3	512.0	506.0	503.4	3.02(407)	3.03(409)
	PBE-D3	512.5	507.4	503.9	3.13(396)	3.03(409)
	TPSS-D3	512.4	507.4	503.9	3.13(396)	3.12(398)
	Exp. <sup>b</sup>					

<sup>a</sup>  $[AuPh(CNPh)]_n II_y$  banda de emisión experimental a 2.19 eV (567nm)

<sup>b</sup>  $[AuPh(CNPh)]_n I_b$  banda de emisión experimental a 2.53 eV (490nm), 2.72 eV (460nm).

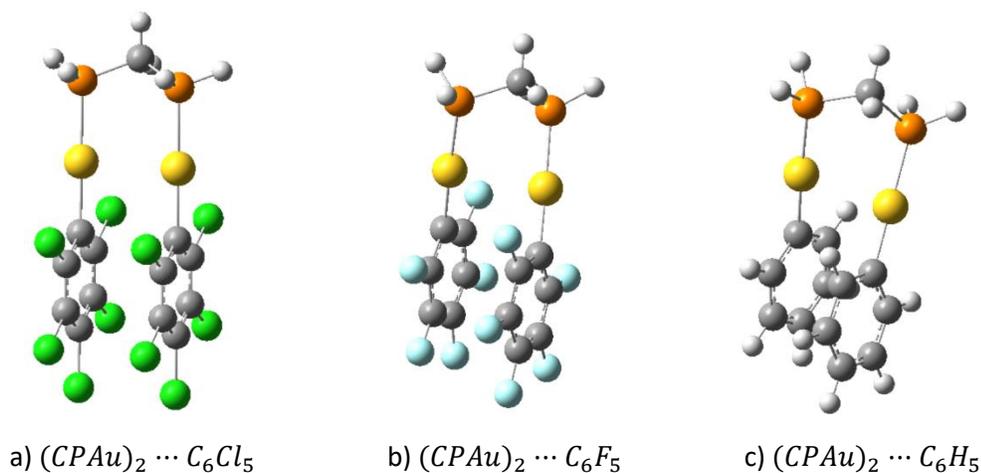
En resumen, teniendo en cuenta las secciones anteriores, aunque la interacción aurofílica no es relevante para estimar las propiedades electrónicas directas, son principalmente la distancia de equilibrio en el estado fundamental y el primer estado electrónico las que definen las propiedades ópticas de los complejos estudiados.

### 3.4. Sistema $(CAuP)_2 \cdots X$ ( $X = C_6Cl_5, C_6F_5, C_6H_5, Cl_2$ y $SC_6H_5$ )

#### 3.4.1 Parámetros de optimización

El siguiente sistema en estudio presenta interacción del tipo intramolecular entre centros de Oro. Todos los modelos considerados en este sistema se encuentran en la Figura 16. Sus correspondientes parámetros de optimización están resumidos en la Tabla 12, a los niveles de teoría MP2, PBE-D3, CCSD(T) y TPSS-D3.

Antes de analizar los parámetros de optimización es necesario considerar el caso del modelo  $(CPAu)_2 \cdots SC_6H_5$  (16e). La geometría mostrada en la Figura 16 corresponde a la geometría optimizada a nivel MP2. Con este modelo se buscaba obtener como cambiaba la interacción Oro-Oro con la presencia de átomos de azufre. Sin embargo, al encontrar un mínimo de energía, con los métodos DFT y CCSD(T), el modelo se deformó por completo, de tal forma que no se encuentra una interacción aurofílica, y el modelo queda descartado de este estudio.



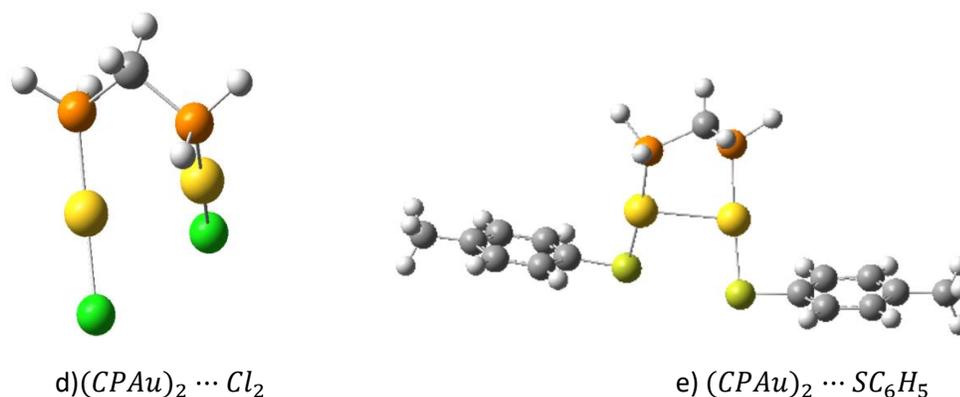


Figura 16: geometrías optimizadas para todos los modelos, con el siguiente Código de colores: gris = Carbono, blanco= Hidrogeno, naranja= Fosforo, amarillo= Oro, verde= Cloro, celeste= Flúor, verde oliva= Azufre.

Otro aspecto para considerar es que, al ser una interacción intramolecular, nos vamos a enfocar en el estudio de la distancia entre los átomos de Oro. Para el resto de los modelos, si fue posible converger su geometría. La optimización de geometrías en este sistema se realizó con Turbomole, utilizando un criterio de convergencia de  $10^{-10}$ . De esta forma, las distancias Oro-Oro están en un rango de 278 a 457 pm (distancias que están aproximadamente dentro del rango de interacciones no covalentes, pero mayores a las obtenidas para interacciones aurofílicas típicas, como se menciona en la introducción). Las distancias son similares entre los modelos con distintos niveles de teoría.

Además, la Tabla 12 permite comparar los resultados obtenidos con los valores experimentales para estructuras del estado sólido (64). Las distancias experimentales para las distancias Au-Au van desde 302 a 470 pm. Para los modelos  $(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$  y  $(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$  los valores experimentales y teóricos son comparables solo a niveles

de teoría DFT agregado la corrección de dispersión, mientras que las distancias obtenidas con Turbomole demuestran estar sobreestimadas y las obtenidas a nivel MP2 están infravaloradas. En cambio, para el modelo  $(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$  (Figura 16c), las distancias Au-Au obtenidas están subestimadas con respecto a las distancias experimentalmente encontradas, a todos los niveles de teoría. Finalmente, para el modelo  $(CPAu)_2 \cdots Cl_2$  (Figura 16d), la única distancia comparable a la experimental es la obtenida con el método TPSS-D3, mientras que a los otros niveles de teoría los valores obtenidos están muy lejanos de los reportados.

Destaca entre las distancias de equilibrio obtenidas para todos los modelos, a nivel de teoría MP2, que todas las distancias entre los átomos de oro son similares (entre 278 y 290 pm) y que las distancias entre los grupos arilo son similares también (en un rango de 312 a 326 pm) independiente de los grupos arilo que estén unidos a los átomos de oro (ver Figura S12 del anexo).

Tabla 12: Algunos parámetros para los modelos propuestos en todos los métodos, incluye las distancias de equilibrio Au-Au (pm) y los ángulos fosforo carbono fosforo (P-C-P) y oro carbono oro (Au-C-Au°).

modelo	método	Au-Au	P-C-P°	Au-C-Au°
$(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$	MP2	278	109.0	68.1
	PBE-D3(BJ)	307	109.6	52.4
	CCSD(T)	408	114.6	67.8
	TPSS-D3(BJ)	299	109.6	51.3
	Exp.	302	113.2	
$(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$	MP2	280	108.9	66.7
	PBE-D3(BJ)	315	109.5	64.01
	CCSD(T)	388	114.4	64.6
	TPSS-D3(BJ)	304	109.4	65.0
	Exp.	319	114.6	
$(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$	MP2	280	108.0	48.6
	PBE-D3(BJ)	325	110.1	55.0
	CCSD(T)	303	108.0	48.6
	TPSS-D3(BJ)	316	108.0	48.6
	Exp.	470	116.6	
$(CPAu)_2 \cdots Cl_2$	MP2	290	106.1	51.6
	PBE-D3(BJ)	457	108.1	83.1
	CCSD(T)	311	108.8	52.7
	TPSS-D3(BJ)	342	106.0	60.3
	Exp.	353	115.2	

Por otro lado, se reportan los ángulos fosforo-carbono-fosforo (P-C-P°), que varían entre 106.1 y 114.6°, además de los valores experimentales, encontrándose que los valores

teóricos son similares a los experimentales para todos los niveles de teoría. Los ángulos oro-carbono-oro (Au-C-Au°) fluctúan entre 48.3 y 83.1°, para ellos no existen resultados empíricos.

### 3.4.2 Análisis de orbital natural (NBO) e índices de Wiberg

La Tabla 13 resume los resultados obtenidos para el análisis NBO, en la que se reportan las energías de interacción más altas encontradas que involucran los átomos del vértice y a los átomos de Oro.

En todos los modelos, la interacción entre los Oros involucra pasar desde un orbital LP de un Oro hacia un orbital LP antienlazante del otro Oro con energías de estabilización (por interacciones dador-aceptor) en general muy bajas. Las energías están en un rango de 11.9 a 27.1 kcal/mol, aumentando en el siguiente orden:  $(CPAu)_2 \cdots Cl_2$ ,  $(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$ ,  $(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$  a  $(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$ . Además, según la Tabla S10 del anexo, en la que están las composiciones orbitales, la interacción entre los átomos de oro ocurre desde un orbital “d” al “p” en todos los modelos.

En cuanto a las otras interacciones, todas involucran interacciones Fosforo-Oro-Carbono que van desde un orbital LP del Fosforo hacia un orbital BD\* (antienlazante) del par Oro -Carbono, siendo este último el que está enlazado inmediatamente al Carbono. Las energías van desde los 192.15 a los 205.45 kcal/mol. En el caso del modelo  $(CPAu)_2 \cdots Cl_2$ , la interacción encontrada es la Oro-Fosforo-Cloro, que van desde un orbital BD hacia un orbital antienlazante BD\* y es una interacción de cuatro centros, que

tienen energías entre los 35.5 y los 40.0 kcal/mol, que son menores a las energías encontradas para las interacciones de tres centros.

Tabla 13: principales parámetros obtenidos del análisis NBO, con el método MP2.

Modelo	Orbital donador	Orbital aceptor	E(kcal/mol)
$(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$	LP(P4)	BD*(Au10-C12)	194.4
	LP(P7)	BD*(Au11-C18)	201.4
	BD(Au11-C18)	LP*(Au10)	33.3
	LP(Au11)	LP*(Au10)	27.1
$(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$	LP(P7)	BD*(Au10-C12)	205.5
	LP(P4)	BD*(Au11-C18)	198.5
	BD(Au10-C12)	LP*(Au11)	26.5
	LP(Au10)	LP*(Au11)	24.3
$(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$	LP(P7)	BD*(Au10-C12)	199.3
	LP(P4)	BD*(Au11-C23)	192.2
	LP(Au10)	LP*(Au11)	21.7
$(CPAu)_2 \cdots Cl_2$	BD(Au11-Cl13)	BD*(P4-Au11)	40.0
	BD(Au10-Cl12)	BD*(P7-Au10)	40.0
	BD(P4-Au11)	BD*(Au11-Cl13)	35.5
	LP(Au10)	LP*(Au11)	11.9

Los índices de Wiberg correspondientes al sistema  $(CAuP)_2 \cdots X$  se encuentran reportados en la Tabla 14, los índices C-H, P-C, Au-P, C-X, C-C y Au-X son todos ordenes de enlaces correspondientes a un enlace simple como se esperaba a partir de los modelos diseñados. Sin embargo, los índices Oro-Oro son considerablemente menores (entre 0.05 y 0.16), por lo tanto, no hay enlace formal entre ellos, pero si una interacción del tipo no covalente.

Tabla 14: índices de Wiberg para todos los modelos, con método MP2. <sup>a</sup> WBI entre los átomos de carbono e hidrogeno del vértice, <sup>b</sup> WBI entre los átomos de fosforo y el átomo de carbono del vértice, <sup>c</sup> WBI entre los átomos de carbono y flúor/ cloro/ hidrogeno de los grupos arilo, <sup>d</sup> WBI entre los átomos de carbono de los grupos arilo, <sup>e</sup> WBI entre los átomos de oro y los átomos de carbono de los grupos arilo o el átomo de cloro.

Modelo	Au-Au	C-H <sup>a</sup>	P-C <sup>b</sup>	Au-P	C-X <sup>c</sup>	C-C <sup>d</sup>	Au-X <sup>e</sup>
(CPAu) <sub>2</sub> ⋯ C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	0.06	0.95	1.01	0.77	0.99	1.36	0.91
(CPAu) <sub>2</sub> ⋯ C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	0.05	0.95	1.01	0.75	0.88	1.41	0.89
(CPAu) <sub>2</sub> ⋯ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.16	0.95	1.02	0.75	0.97	1.41	1.08
(CPAu) <sub>2</sub> ⋯ Cl <sub>2</sub>	0.1	0.95	1.00	1.04	---	---	0.84

### 3.4.3. Analisis de interacciones no covalentes (NCI) e isosuperficie

En las Figuras 17 a la 20 se encuentran las respectivas isosuperficies y graficas RDG centradas en todo el modelo y centradas en la interaccion Au-Au. Para los modelos (CAuP)<sub>2</sub> ⋯ C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> y (CAuP)<sub>2</sub> ⋯ C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> las isosuperficies fueron obtenidas a un isovalor de 0.5 y en ellas se pueden observar superficies azules, rojas y verdes. Las isosuperficies azules, indicativas de interacciones fuertes aparecen principalmente en las zonas de enlace Carbono-halogeno y Carbono-Hidrógeno. Además aparecen mezcladas con isosuperficies rojas, indicativas de que existe una fuerte repulsion, principalmente entre los elementos del anillo y del vertice en ambos modelos mencionados. De igual forma, se observa una isosuperficie entre los atomos de Oro de color verde, indicativas de interacciones del tipo no covalentes atractivas.

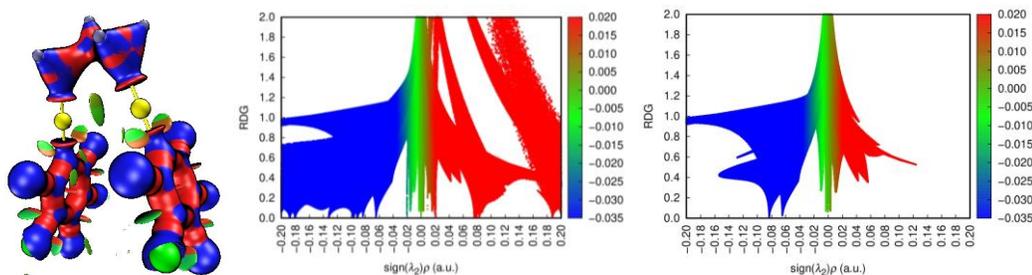


Figura 17: Isosuperficies (isovalor= 0.5), NCI para el modelo (CAuP)<sub>2</sub> ⋯ C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub> y NCI centrado en la interacción Au-Au.

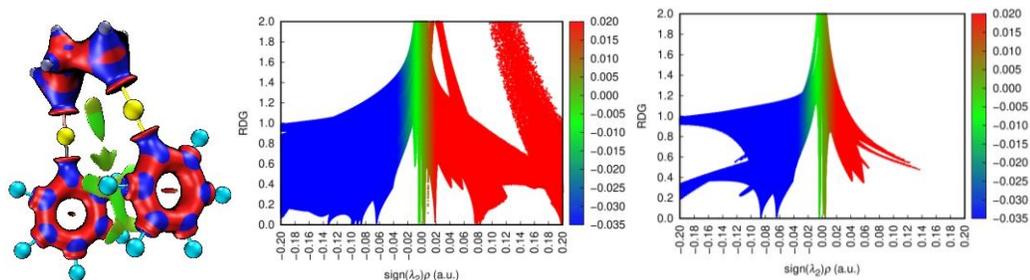


Figura 18: Isosuperficies (isovalor= 0.5), NCI para el modelo  $(CAuP)_2 \cdots C_6F_5$  y NCI centrado en la interacción Au-Au.

En cambio, las Isosuperficies de los modelos  $(CAuP)_2 \cdots C_6H_5$  y  $(CAuP)_2 \cdots Cl_2$  fueron obtenidas a un isovalor de 0.25. En ellas se observan Isosuperficies de color azul, en las zonas de enlace covalente en las que la interacción es fuerte, misma isosuperficie que es observada entre los átomos de oro y que en la RDG centrada en los átomos de oro se ve de un color azul verdoso a zonas de  $\rho$  cercanas a cero. También, en ambos modelos se observa una pequeña isosuperficie roja, indicativa de una repulsión fuerte entre los átomos de fósforo. Además, en el modelo  $(CAuP)_2 \cdots C_6H_5$  es posible observar una isosuperficie café que corresponde a la zona de repulsión, probablemente asociada al efecto estérico de repulsión entre los anillos.

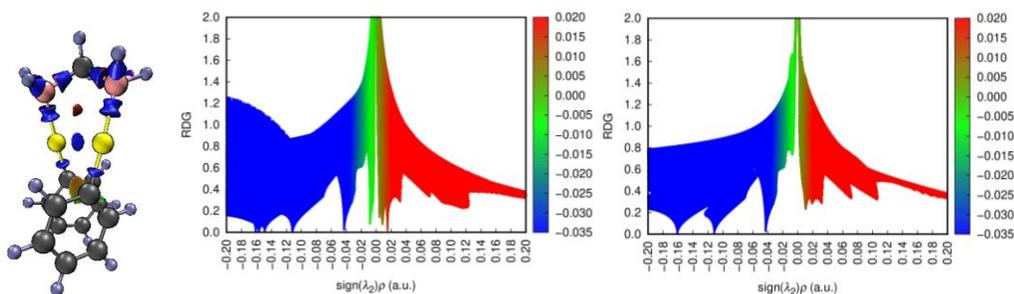


Figura 19: Isosuperficies (isovalor= 0.25), NCI para el modelo  $(CAuP)_2 \cdots C_6H_5$  y NCI centrado en la interacción Au-Au.

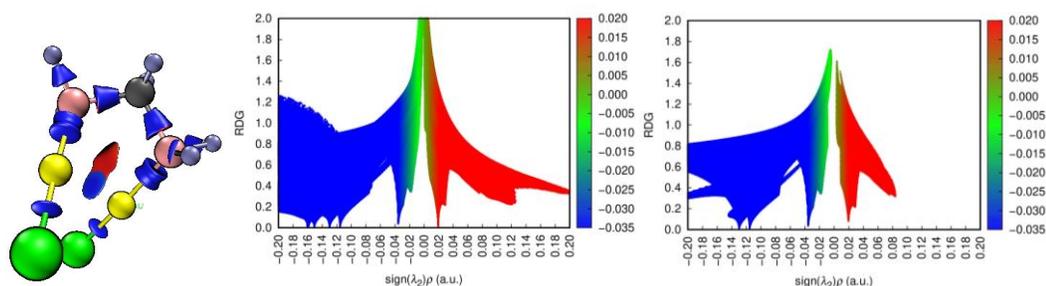


Figura 20: Isosuperficies (isovalor= 0.25), NCI para el modelo  $(CAuP)_2 \cdots Cl_2$  y NCI centrado en la interacción Au-Au.

### 3.4.4 Espectros UV-Vis

A continuación, la Tabla 15 resume los principales parámetros de los espectros obtenidos para todos los modelos del sistema  $(CAuP)_2 \cdots X$  y que se encuentran descritas en la Figura 21. Cabe mencionar, que en general, las fuerzas del oscilador son pequeñas, comparadas, por ejemplo, con las fuerzas para los modelos con interacciones intermoleculares (secciones 3.1 y 3.2)

En el espectro del modelo  $(CAuP)_2 \cdots C_6Cl_5$  aparecen dos peaks de baja energía a 278.9 y 378 nm respectivamente; mientras que experimentalmente el peaks correspondiente a la absorción aparece a los 295 nm, y es comparable con el peak A. En el siguiente modelo, el  $(CAuP)_2 \cdots C_6F_5$ , se lograron identificar tres peaks de 252.5, 319.0 y 390 nm respectivamente. Experimentalmente, para este modelo, está un peak de 266 nm, comparable, nuevamente con el peak A. Para el modelo  $(CAuP)_2 \cdots C_6H_5$  se logran observar tres peaks a los 281.1, 363.9 y 472.6 nm. En este caso, no aparecen espectros reportados bajo las mismas condiciones que los espectros anteriormente nombrados. Finalmente, en el modelo  $(CPAu)_2 \cdots Cl_2$ , se obtienen cuatro peaks A, B, C y D a 236.0,

261.4, 294.8 y 359.8 nm respectivamente. Sin embargo, los peaks A y C se muestran poco resueltos, por lo que solo están bien definidos los peaks de baja energía correspondientes a los 261.4 y 359.8 nm. Al igual que los casos anteriores, el peak A es comparable con el peak experimental encontrado a los 240 nm. En resumen, todos los espectros obtenidos son comparables con las bandas encontradas experimentalmente, con diferencias mínimas de energía.

Tabla 15: fuerzas más altas obtenidas para el oscilador (a), longitud de onda asociada a cada fuerza (b), orbitales de salida y llegada de la transición a la que corresponden estas fuerzas y su correspondiente contribución en esta transición ( $c = |\text{coef}|^2 \times 100$ )

Modelo	peaks	$f^a$	$\lambda(\text{nm})$	Orbital salida	Orbital llegada	Contribución (%)
$(CAuP)_2 \cdots C_6Cl_5$	A	0.068	278.8	83	92	59.0
				85	94	10.4
				86	93	9.7
	B	0.055	378.2	85	89	97.8
$(CAuP)_2 \cdots C_6F_5$	B	0.062	319.04	84	89	97.7
	C	0.059	390.38	86	89	67.7
				85	89	30.4
	A	0.027	252.47	84	92	75.6
$(CAuP)_2 \cdots C_6H_5$	B	0.083	363.9	58	61	75.5
				55	59	11.2
				58	62	6.0
	A	0.042	281.1	57	63	53.0
				58	67	31.0
	C	0.028	472.6	58	59	95.8
$(CPAu)_2 \cdots Cl_2$	C	0.087	294.8	36	38	40.0
				32	37	38.3
	B	0.078	261.4	32	38	49.0
				33	39	25.5
				35	39	16.0
	A	0.041	236.0	32	40	37.5
				31	37	34.2
	D	0.011	359.8	36	37	94.0

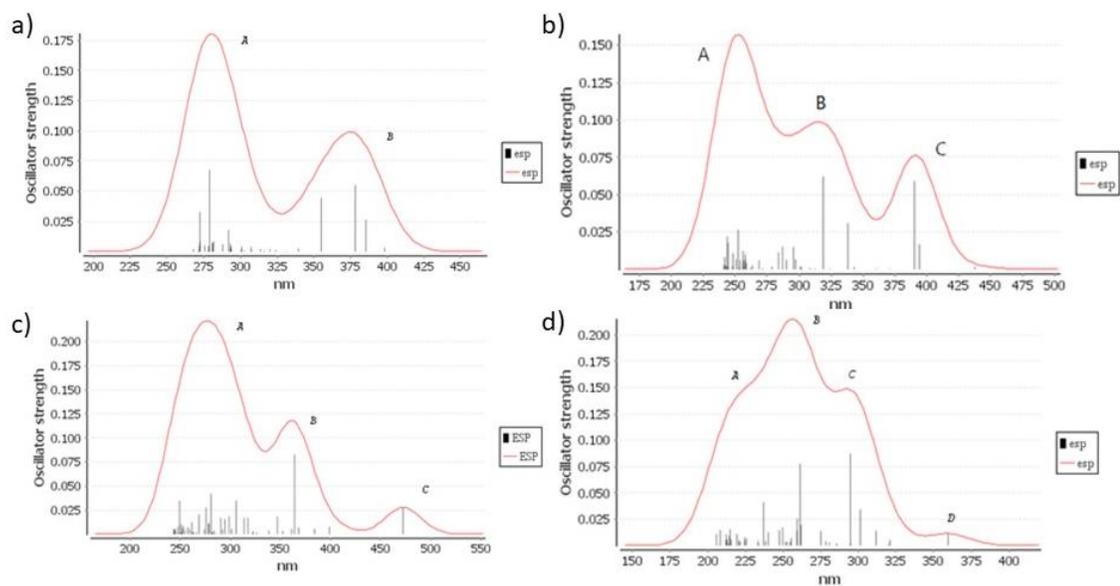


Figura 21: Espectros UV-Vis para todos los modelos en el siguiente orden: (a)  $(CPAu)_2 - C_6Cl_5$ , b)  $(CPAu)_2 - C_6F_5$ , c)  $(CPAu)_2 - C_6H_5$ , d)  $(CPAu)_2 - Cl_2$ .

En la Figura 22 se encuentran los orbitales de salida y llegada para las transiciones más probables reportadas en la Tabla 15. Todas las transiciones tienen en común que los orbitales moleculares de salida son antienlazante alrededor de los átomos de Oro y los orbitales de llegada son enlazantes alrededor de los átomos de Oro y los átomos del vértice.

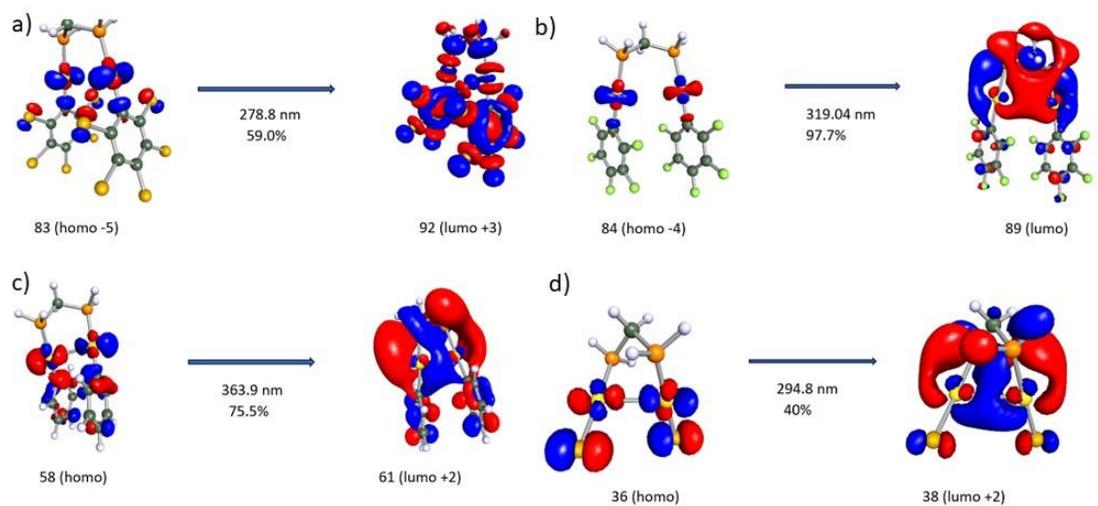


Figura 22: orbitales involucrados en la interacción más probable de la fuerza del oscilador más alta para cada modelo, en el siguiente orden: (a)  $(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$ , (b)  $(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$ , (c)  $(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$ , (d)  $(CPAu)_2 \cdots Cl_2$ .

#### 4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos y discutidos en la sección 3, podemos concluir en esta tesis los siguientes puntos:

Los complejos  $(AuCl \cdots L)$  ( $L = \text{Benceno}, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6$ ) están enfocados en la interacción de los distintos tipos de enlace (simple, doble, triple y resonante) con un fragmento Au-Cl. Se obtuvo que las distancias verticales entre los enlaces y el átomo de Oro son cortas, cercanas a las distancias de un enlace covalente, por lo que se obtuvo el análisis EDA para caracterizar qué tipo de interacción es la que mantiene estable al sistema, encontrándose que la mayor contribución a la estabilidad de los complejos formados es la de los términos de polarización y electrostáticos, además de que los WBI confirmaron un cierto carácter covalente en la interacción estudiada. El análisis NCI confirmó que la interacción entre el átomo de Oro y la nube  $\pi$ , es del tipo fuerte y atractiva, observándose isosuperficies de color azul. A excepción del modelo  $AuCl \cdots C_2H_6$  en que se deformó, no hay interacción entre el enlace simple y el átomo de Oro, si no que entre uno de los átomos de Carbono y el átomo de Oro, de igual forma la isosuperficie entre ellos es de color azul, lo que indica que se da entre ellos una interacción fuerte y atractiva. Finalmente, de los espectros UV-Vis obtenidos para todos los modelos, se encuentra que son energéticamente comparables con un espectro del

del fragmento Au-Cl, con las bandas correspondientes a las fuerzas del oscilador más altas, corridas hacia menores energías.

El sistema *trans* ...  $(AuX)_2$  ( $X = F, Cl, Br$  y  $I$ ) se centró en la interacción Au-Au. Se encontró que la distancia entre los átomos de Oro es inusualmente corta, cercana a la distancia dada en un enlace covalente, pero con un carácter covalente muy bajo. Los análisis EDA y de NCI confirman que los términos dominantes en la interacción aurofílica eran la polarización y la correlación electrónica, y por lo demás tenían magnitudes similares. Desde el mismo análisis EDA resulta que el término electrostático también aportaba en la atracción entre los átomos de oro. Los índices de Wiberg y el análisis NBO mostraron un pequeño carácter covalente entre los átomos de oro, pero no lo suficiente para explicar la estabilidad de los dímeros. Por lo tanto, se concluye que es una suma de interacciones atractivas entre los átomos de Oro de los dímeros estudiados lo que le confiere estabilidad a la molécula, y es lo que diferencia a los dímeros de una interacción aurofílica clásica.

El sistema  $[AuPh(CNPh)]_n$  ( $n = 1,2$ ) fue utilizado para realizar el estudio teórico de complejos reportados experimentalmente. Se encontró que el modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 II_2$  (2) presentaba distancias Au-Au correspondientes a interacciones aurofílicas. Los resultados reportados a todos los niveles de teoría están en línea con los resultados experimentales para las energías de interacción y parámetros geométricos. El estudio demostró que los resultados obtenidos a nivel SCS-MP2 son similares a los resultados a nivel CCSD(T). Se analizaron los espectros UV-Vis y se compararon con las

bandas experimentales. Para el monómero, las transiciones se generan entre el oro y los ligandos, produciendo una banda de longitud de onda corta. El modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 II_y$  (2) presenta transiciones atribuibles a transferencias de carga centradas en los átomos de oro, grupo fenil y el grupo CN-fenil, en cambio, el modelo  $[AuPh(CNPh)]_2 I_b$  (3) presenta transiciones entre ligando con bajo aporte del oro. Con el análisis de las propiedades ópticas se obtiene que los modelos 2 y 3 reducen la distancia Au-Au al pasar del estado fundamental al excitado. El modelo 2 genera un enlace covalente en el estado excitado. Las propiedades ópticas de los complejos estudiados están definidas por las distancias de equilibrio en el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado.

El sistema  $(CAuP)_2 \cdots X$  ( $X = C_6Cl_5, C_6F_5, C_6H_5, Cl_2$  y  $SC_6H_5$ ) está orientado en el estudio intramolecular entre los átomos de Oro en modelos con distintos grupos arilo, átomos de Cloro y átomos de Azufre unidos a un grupo arilo. Para el resto de los modelos se encontraron distancias de equilibrio Au-Au, que están aproximadamente cercanas a las distancias de interacciones no covalentes, pero mayores a las distancias de interacciones aurofílicas típicas, y en general, las distancias obtenidas son comparables solo a ciertos niveles de teoría con los valores experimentales. El análisis NBO demostró que la interacción va desde un orbital LP de un Oro hacia un orbital del mismo tipo pero antienlazante del otro Oro (y según la composición orbital, la interacción va desde un orbital d a uno p), con energías de estabilización en general bajas. Además, se reportaron interacciones de tres y cuatro centros donde se involucraban los átomos de Oro. En

cuanto a los WBI, para todos los átomos se confirmó que formaban un enlace simple, mientras que el índice entre los Oros es muy bajo, en conformidad con una interacción aurofílica. En cuanto al análisis NCI, para los modelos  $(CAuP)_2 \cdots C_6Cl_5$ ,  $(CAuP)_2 \cdots C_6F_5$ , la interacción es del tipo no covalente y atractiva, mientras que para los modelos  $(CAuP)_2 \cdots C_6H_5$  y  $(CAuP)_2 \cdots Cl_2$  la interacción aurofílica es del tipo atractiva y fuerte. Finalmente, los espectros obtenidos son comparables con los experimentales y los orbitales obtenidos demuestran que luego de las transiciones, los orbitales se deslocalizan entre los átomos de Oro y los átomos del vértice de las moléculas.

Se analizaron interacciones débiles intermoleculares  $([AuPh(CNPh)]_n$  y *trans*  $\cdots (AuX)_2$ ), intramoleculares  $(CAuP)_2 \cdots X$ ) y entre átomos de Oro y una nube  $\pi$  ( $AuCl \cdots L$ ) centrados en la interacción aurofílica a distintos niveles de teoría. Quedo demostrado que la existencia de la interacción aurofílica depende de la geometría de los complejos, que los términos de polarización, correlación electrónica y electrostático dominan en la estabilización de los sistemas con interacciones intermoleculares y que se requiere de una alta densidad electrónica para que exista interacción Oro-nube  $\pi$ . Finalmente, las interacciones aurofílicas resultantes en todos los complejos son fuertes y de naturaleza atractivas.

## 5. BIBLIOGRAFIA

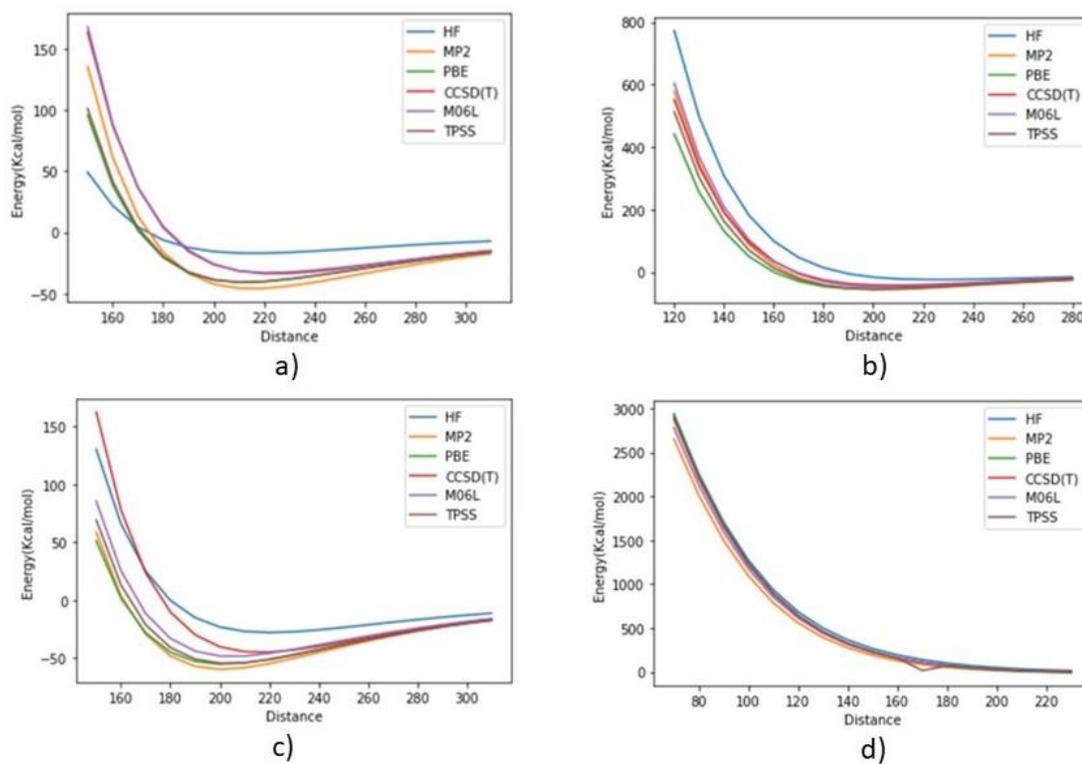
- 1-. Carandell, M. (2023). Química supramolecular con Jean-Marie Lehn. UAB divulga. <https://www.uab.cat/web?cid=1096481466568&pagename=UABDivulga%2FPage%2FemplatePageDetallArticleInvestigar&param1=1345645461918>
- 2-. Sánchez-Migallón Alises, M. (2022). Sobre la Química Supramolecular. Breve revisión y repaso de las aplicaciones actuales. DOI: 10.13140/RG.2.2.34985.67680
- 3-. Proyecto de tesis
- 4-. Mendizabal, F. and S. Miranda-Rojas (2022). "Closed-shell  $d^{10}$ - $d^{10}$  in  $[\text{AuCl}(\text{CNR})]_n$  and  $[\text{AuCl}(\text{CO})]_n$  ( $n = 1, 2$ ;  $R = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{Cy}$ ) complexes: quantum chemistry study of their electronic and optical properties."
- 5-. Guevara-Vela, J. M., et al. (2022). "Stronger-together: the cooperativity of aurophilic interactions." *Chemical Communications* **58**(9): 1398-1401.
- 6-. A., Li, X., Zeng, Y., Meng, L., & Zhang, X. (2022). Theoretical investigation on the nature of substituted benzene... AuX interactions: covalent or noncovalent?. *New Journal of Chemistry*, *46*(7), 3315-3324.
- 7-. A.J. Misquita "Intermolecular Interactions" in Handbook of Computational Chemistry, J. Leszczynski et al (eds), Springer International Publishing Switzerland **2017**, pp. 295-335.
- 8-. D. Braga, F. Grepioni. *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 601.
- 9-. M. Waller, S. Grimme "Weak Intermolecular Interactions" in Handbook of Computational Chemistry, J. Leszczynski et al (eds), Springer International Publishing Switzerland **2017**, pp. 593-619.
- 10-. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. d'Agostino. *Eur. J. Inorg. Chem.* **32** (2018) 3597.
- 11-. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal. *Chem. Eur. J.* **3** (1997) 1451.
- 12-. P. Castro-Latorre, S. Miranda-Rojas, F. Mendizabal. *RSC Adv.*, **10** (2020) 3895.
- 13-. Müller, F., Ertl, M., Neumann, B., Stammer, H. G., Mix, A., Monkowius, U., & Mitzel, N. W. (2022). Noncovalent Synergy: Aurophilicity and Aryl Stacking in Bis (gold (I) aryl)-dmpm Complexes. *Inorganic chemistry*, *61*(29), 11325-11334.
- 14-. F. Biedermann and H.-J. Schneider. *Chem. Rev.* **116** (2016) 5216.
- 15-. B. Wong, H.-L. Wong, Y.-C. Wong, M.-Y. Chan, V. W.-i-W. Yam. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016)1.
- 16-. J. Muñiz, C. Wang, P. Pyykkö. *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 368.
- 17-. Movilla, S. (2014). Estudio químico cuantico de isómeros conformacionales de alquilresocin[4]areno en vacío y en solución usando métodos ab initio y DFT [tesis presentado para optar al grado de químico] Universidad de los Andes.
- 18-. Rao, L., et al. (2009). "Performance of Several Density Functional Theory Methods on Describing Hydrogen-Bond Interactions." *Journal of Chemical Theory and Computation* **5**(1): 86-96. DOI: 10.1021/ct800237n

- 19-. J. Stanton, J. Gauss, M. Harding, y P. S. et al., CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package, for the current version, see <http://www.cfour.de>.
- 20-. Zhang, G. and C. B. Musgrave (2007). "Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations." *The Journal of Physical Chemistry A* **111**(8): 1554-156.
- 21-. X.-X. Lu, C-K. Li, E.C.-C. Cheng, N. Zhu, V.W-W. Yam. *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2225.
- 22-. R. Sedlak, O.A. Stasyuk, C. Fonseca-Guerra, J. Rezac, A. Ruzicka. *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016) 1696.
- 23-. J.-D. Guo, D.J. Liptrot, S. Nagase, P.P. Power. *Chem. Sci.* 6 (2015) 6235.
- 24-. P. Schwerdtfeger, J.S. McFeaters, M.J. Liddell, J. Hrusak, H. Schwarz. *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 245.
- 25-. A. Schulz, M. Hargittai. *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3657.
- 26-. C.-L. Margaret Yeung and V. W.-W. Yam. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4192.
- 27-. R. Narayanaswamy, et al. *Inorg. Chem.* 32 (1993) 2506.
- 28-. William B. Jones, et al. *Inorg. Chem.* 34(1995) 1996.
- 29-. N.R. Walker and A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 19332.
- 30-. M. Gao, J. cheng, X. Yang, W. Li, B. Xiao and Q. Li, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 054308
- 31-. Y. Wei, J. Cheng, W. Li and Q. Li, *RSC. Adv.*, 2017, 7, 46321-46328.
- 32-. M. Gao, Q. Li, W. Li and J. Cheng, *ChemPhysChem.* 2015, **16**, 1008-1016.
- 33-. Turbomole: ab initio program, R. Ahlrichs et al. *Chem. Phys. Letters* 162 (1989) 165.
- 34-. Gaussian09: M.J. Frisch et al, Pittsburgh, PA, 2003.
- 35-. C. Hättig, F. Weigend. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 5154.
- 36-. R. Send, D. Sundholm. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2862
- 37-. J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865-3869.
- 38-. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 194101-194118.
- 39-. A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, 38, 3098-3100.
- 40-. S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* 32, 1456-1465 (2011).
- 41-. Tang, Z.; Song, Y.; Zhang, S.; Wang, W.; Wu, Y.; Wu, D.; Wu, W.; Su, P. XEDA, a fast and multipurpose energy decomposition analysis program. *J. Comput. Chem.* 2021, 42, 2341-2351.
- 42-. Gamess V.30: Giuseppe M., et al. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *J. Chem. Phys.* 21 April 2020; 152 (15): 154102. doi.org/10.1063/5.0005188
- 43-. Lara, D., et al. (2023). "Is there a Covalent Au(I)-Au(I) Bond in the trans-(AuX)<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I) Structure? A Post-Hartree-Fock and Density Functional Theory Study." *Inorganic Chemistry*.  
Doi: 10.1021/acs.inorgchem.3c01547
- 44-. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 735-746.
- 45-. Wiberg, K. B. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO Method to the Cyclopropylcarbanyl and Cyclobutyl Cation and to Bicyclobutane. *Tetrahedron* 1968, 24, 1083-1096.

- 46-** Mayer, I. Bond Order and Valence Indices: A Personal Account. *J. Comput. Chem.* 2007, **28**, 204–221
- 47-** HZ + AS. (22 de enero de 2007). Natural Bond Orbital (NBO) Analysis. <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/pop/nbo2.html>
- 48-** *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6498 (2010).
- 49-** Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *J. Comput. Chem.* **33**, 580-592 (2012) DOI: 10.1002/jcc.22885
- 50-** Theoretical and Computational Biophysics Group. (27 de noviembre 2016). VMD'S user guide. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- 51-** Williams, T., Kelley, C. (2004). GNUplot 5.5, an interactive plotting program. User manual. <http://sourceforge.net/projects/gnuplot>
- 52-** Tian Lu, Feiwu Chen, Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, *J. Comput. Chem.* **33**, 580-592 (2012) DOI: 10.1002/jcc.22885 (last updated: 21 Abril 2021).
- 53-** Turbomole Program Package for ab initio Electronic Structure Calculations User's Manual (14 Julio 2019)
- 54-** M.J.S. Deward and G.P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 783-791.
- 55-** Pyykko, P. Theoretical chemistry of gold. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, **43**, 4412–4456.
- 56-** Pyykko, P.; Li, J.; Runeberg, N. Predicted ligand dependence of the Au (I) · · · Au (I) attraction in (X AuPH)<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.* 1994, **218**, 133–138.
- 57-** Castro-Latorre, P.; Miranda-Rojas, S.; Mendizabal, F. Theoretical exploration of the forces governing the interaction between gold–phthalocyanine and gold surface clusters. *RSC Adv.* 2020, **10**, 3895–3901.
- 58-** Autschbach, J.; Srebro, M. Delocalization Error and “Functional Tuning” in Kohn-Sham Calculations of Molecular Properties”. *Acc. Chem. Res.* 2014, **47**, 2592–2602.
- 59-** Pyykko, P. Additive Covalent Radii for Single-, Double-, and Triple-Bonded Molecules and Tetrahedrally Bonded Crystals: A Summary. *J. Phys. Chem. A* 2015, **119**, 2326–2337.
- 60-** R.L. White-Morris, M.M. Olmstead, A.L. Balch, O. Elbjeirami and M.A. Omary, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6741-6748.
- 61-** R.L. White-Morris, M.M. Olmstead, A.L. Balch, O. Elbjeirami and M.A. Omary, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6741-6748.
- 62-** P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* 1982, **37b**, 823-824.
- 63-** Mendizabal, F.; Miranda-Rojas, S.; Barrientos, L. A comparative study between post-Hartree–Fock methods and density functional theory in closed-shell aurophilic attraction. *Comput. Theor. Chem.* 2015, **1057**, 74–79.
- 64-** Müller, F., et al. (2022). "Noncovalent Synergy: Aurophilicity and Aryl Stacking in Bis(gold(I)aryl)-dmpm Complexes." *Inorganic Chemistry* **61**(29): 11325-113.

## ANEXO

### 3.1 Sistema $AuCl \cdots L$



**Figura S1:** curvas de energía potencial para todos los modelos, en el siguiente orden: a)  $AuCl \cdots Bzn$ , b)  $AuCl \cdots C_2H_2$ , c)  $AuCl \cdots C_2H_4$  y d)  $AuCl \cdots C_2H_6$ .

**Tabla S1:** composición orbital (en términos de porcentajes (%)) para los orbitales dador-aceptor encontradas en el análisis NBO.

Modelo	Orbital donor/aceptor	Orbital "s"	Orbital "p"	Orbital "d"	Orbital "f"	Orbital "g"
<i>AuCl ... Bzn</i>	BD/BD*	1.7	98.1	0.2		
	LP*	86.8	2.8	10.2	0.1	0.09
	LP	0.0	0.04	99.9	0.04	0.02
<i>AuCl ... C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	BD/BD*	8.4	91.3	0.23		
	LP*	12.7	83.6	1.9	1.8	0.02
	LP	0.0	0.4	99.5	0.2	0.03
<i>AuCl ... C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	BD/BD*	5.1	94.6	0.3		
	LP*	13.1	83.1	1.8	1.9	0.07
	LP	0.0	0.3	99.6	0.1	0.03
<i>AuCl ... C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></i>	BD/BD*	31.2	68.7	0.1		
	LP*	0.02	91.3	3.3	4.8	0.55
	LP	0.1	0.2	99.7	0.02	0.03

### Espectros UV-VIS

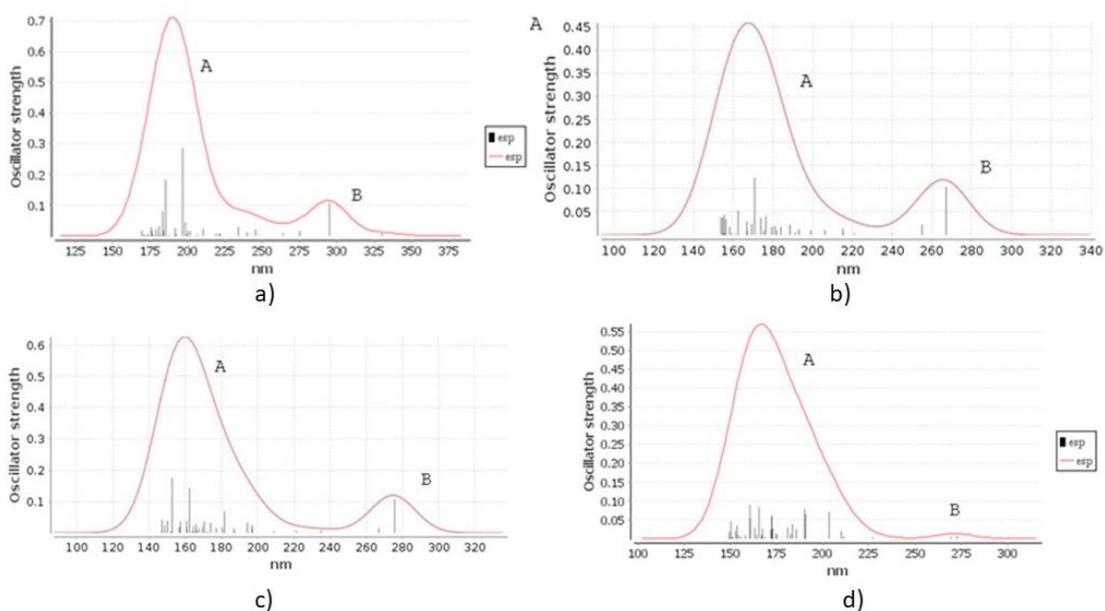
A continuación, la Tabla S2 resume los principales parámetros relacionados a los espectros de todos los modelos propuestos para el sistema Au-Cl...L, espectros que se encuentran en la Figura S2. Destacar que la obtención de estos espectros está centrada en la interacción entre los átomos de carbono y el átomo de oro del fragmento Au-Cl.

La tabla reporta las fuerzas del oscilador más encontradas en cada peak observado en los espectros, los valores para la fuerza del oscilador (para los peaks A) están en un rango de 0.09 para en enlace simple, 0.12 para el enlace triple, 0.17 para en enlace doble y 0.28 para el enlace resonante. En cuanto a las energías de estas mismas fuerzas, fluctúan entre los 160 a los 196.3 nm. Los peaks B tienen fuerzas de 0.000097, 0.008, 0.10 y 0.11 con energías de 318, 272, 267 y 275 nm para los modelos *AuCl ... Bzn*, *AuCl ... H<sub>6</sub>*, *AuCl ... C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>* y *AuCl ... C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*, respectivamente, donde coincide que el peak de menor fuerza es el que tiene mayor energía.

En las Figuras S4 y Tabla S3 se encuentra el espectro obtenido para un fragmento *Au – Cl* en el que aparecen dos bandas (F) a los 160 nm y (G) a los 414 nm, y esta última es la banda asociada a la interacción del oro. En los espectros de los modelos propuestos, todos tienen una banda común entre los 250 y los 325 nm, por lo que el peak de interacción del oro se corrió hacia zonas de menor energía. Los peaks A y F son energéticamente similares, lo que hace a el espectro del fragmento Au-Cl y a los espectros de los modelos propuestos, energéticamente comparables.

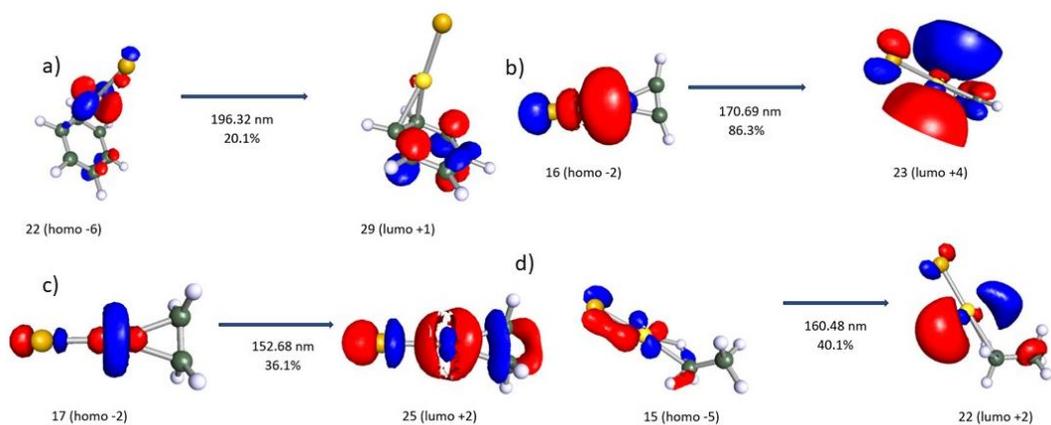
**Tabla S2:** fuerzas más altas obtenidas para el oscilador (a), longitud asociada a cada fuerza (b), orbitales de salida y llegada de la transición a la que corresponden estas fuerzas y su correspondiente contribución en esta transición ( $c = |coeff|^2 \times 100$ )

Modelo	peaks	$f^a$	$E^b$ (nm)	Orb. salida	Orb. llegada	contribucion <sup>c</sup>
<i>AuCl ... Bzn</i>	A	0.287	196.32	22	29	20.1
				26	32	19.1
				26	31	10.7
				23	30	10.0
	0.184	185.04	26	32	62.8	
			27	35	13.1	
B	$0.97 \times 10^{-4}$	317.91	27	30	99.6	
<i>AuCl ... C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></i>	A	0.124	170.69	16	23	86.3
	B	0.105	267.03	17	19	93.0
<i>AuCl ... C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></i>	A	0.175	152.68	17	25	36.1
				14	23	19.8
				16	23	11.0
	0.143	162.36	18	27	55.5	
			14	21	21.0	
	B	0.107	275.81	18	20	93.6
<i>AuCl ... C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></i>	A	$0.90 \times 10^{-1}$	160.48	15	22	40.1
				19	29	15.8
				13	21	10.1
	B	$0.80 \times 10^{-2}$	272.70	20	21	98.9

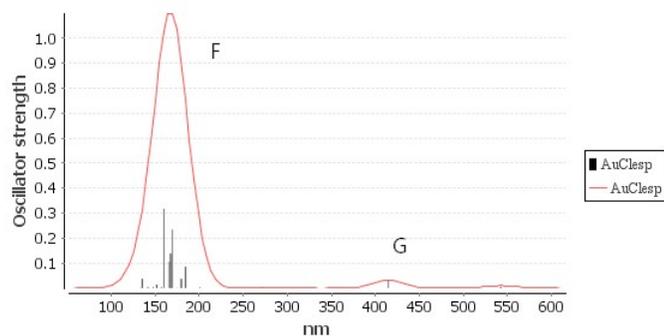


**Figura S2:** espectros UV-Vis de todos los modelos en el siguiente orden: a)  $AuCl \cdots bzn$ , b)  $AuCl \cdots C_2H_2$ , c)  $AuCl \cdots C_2H_4$  y d)  $AuCl \cdots C_2H_6$ .

En la Figura S4 se encuentran los orbitales más importantes de las transiciones de la Tabla S2. En todos los casos antes de la transición, los orbitales están bien localizados alrededor del átomo de oro y, una vez ocurrida la transición, los orbitales se observan bien definidos alrededor de la nube  $\pi$  (ubicada entre los átomos de carbono) y entre la nube  $\pi$  y el átomo de oro del fragmento oro-cloro. A excepción del modelo  $AuCl - C_2H_6$  en que, luego de la transición, los orbitales se ven definidos alrededor del átomo de oro



**Figura S3:** orbitales de salida y llegada, con su respectiva energía y contribución, para todos los modelos en el siguiente orden: a)  $AuCl \cdots bzn$ , b)  $AuCl \cdots C_2H_2$ , c)  $AuCl \cdots C_2H_4$  y d)  $AuCl \cdots C_2H_6$ .

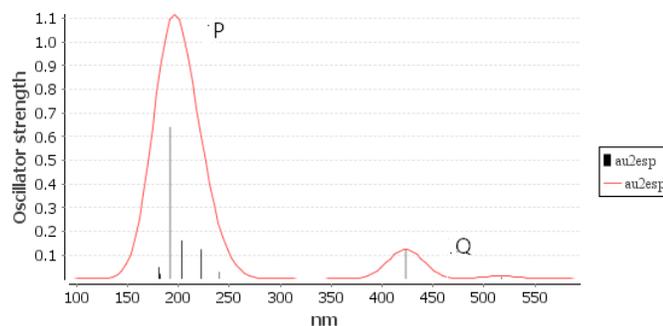


**Figura S4:** espectro fragmento de Au-Cl.

**Tabla S3:** fuerzas más altas obtenidas para el oscilador (a), energía asociada a cada fuerza (b), orbitales de salida y llegada de la transición a la que corresponden estas fuerzas y su correspondiente contribución en esta transición ( $c = |coeff|^2 \times 100$ ).

Modelo	peaks	$f^a$	$E^b$ (nm)	Orb. salida	Orb. llegada	contribucion <sup>c</sup>
$Au - Cl$	F	0.32	160.1	11	18	33.5
				6	14	18.5
	G	0.030	414.0	11	14	98.5

## Espectro UV-Vis Au-Au.

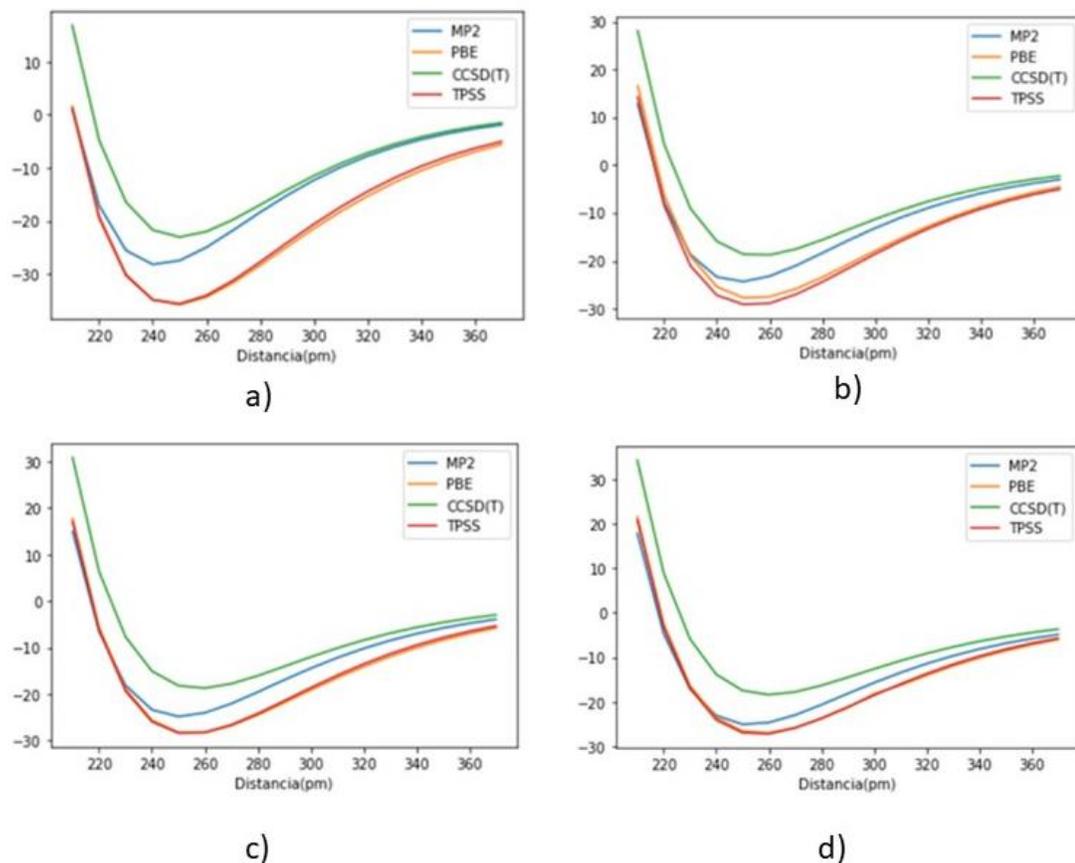


**Figura S5:** espectro UV-VIS de un fragmento Au-Au.

**Tabla S4:** parámetros relacionados al espectro de un fragmento Au-Au. fuerzas más altas obtenidas para el oscilador (a), longitud de asociada a cada fuerza (b), orbitales de salida y llegada de la transición a la que corresponden estas fuerzas y su correspondiente contribución en esta transición ( $c = |coef|^2 \times 100$ )

Modelo	peaks	$f^a$	$\lambda^b$ (nm)	Orb. salida	Orb. llegada	contribucion <sup>c</sup>
$Au_2$	P	0.64	191.9	9	20	61.4
	Q	0.12	423.1	16	20	96.0

### 3.2 Sistema *trans* ... (AuX)<sub>2</sub>:



**Figura S6:** curvas de energía potencial para todos los modelos en el siguiente orden: a) *trans* ... (AuF)<sub>2</sub>, b) *trans* ... (AuCl)<sub>2</sub>, c) *trans* ... (AuBr)<sub>2</sub>, y d) *trans* ... (AuI)<sub>2</sub>.

**Tabla S5:** composición orbital (en términos de porcentajes (%)) para los orbitales dador-aceptor encontradas en el análisis NBO, con el método MP2.

Modelo	Orbital donor/aceptor	Orbital "s"	Orbital "p"	Orbital "d"	Orbital "f"	Orbital "g"
<i>trans</i> ... (AuF) <sub>2</sub>	LP	13.2	0.6	86.2	0.1	0.01
	LP*	2.9	92.5	1.3	2.9	0.5
<i>trans</i> ... (AuCl) <sub>2</sub>	LP	7.5	0.4	92.1	0.04	0.02
	LP*	3.6	94.3	0.8	1.2	0.11
<i>trans</i> ... (AuBr) <sub>2</sub>	LP	5.9	0.3	93.8	0.03	0.02
	LP*	3.6	94.6	0.7	1.2	0.1
<i>trans</i> ... (AuI) <sub>2</sub>	LP	4.2	0.2	95.6	0.9	0.04
	LP*	3.3	95.1	0.7	0.03	0.02

## **Espectros UV-Visible**

La Tabla S6 muestra los parámetros relacionados a los espectros obtenidos para todos los modelos estudiados y que se encuentran en la Figura S7 . Cabe mencionar que todos los cálculos estuvieron centrados en la interacción entre los átomos de oro.

En cuanto a los resultados resumidos en la Tabla S6, se están reportando los valores más altos para la fuerza del oscilador en cada peaks identificado en los espectros de la Figura S7. Los valores de la fuerza del oscilador fluctúan entre 0.0017- 0.41, y se cumple que a menor fuerza del oscilador mayor es la anergia asociada a esa fuerza.

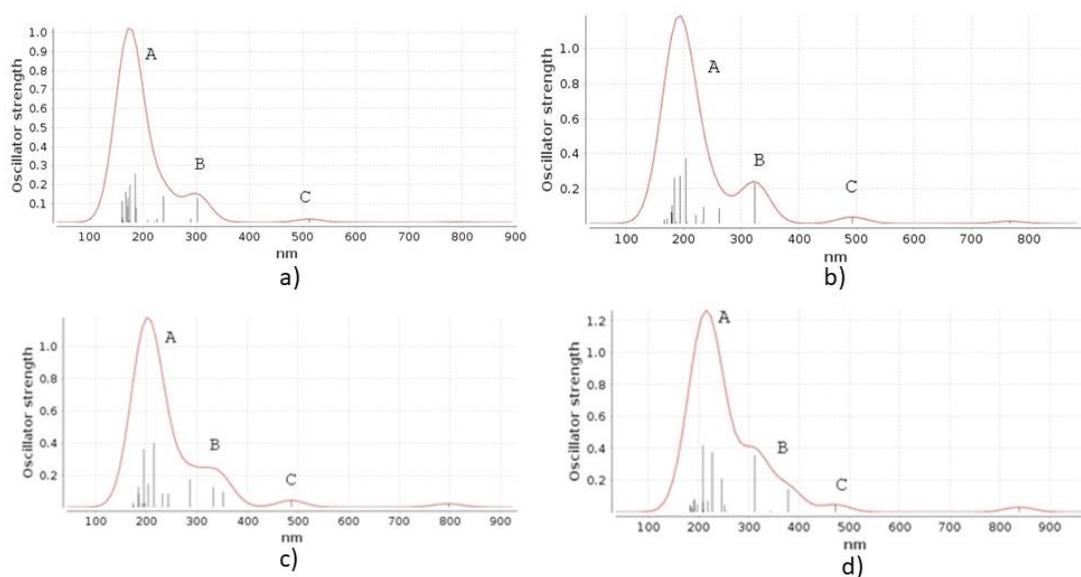
En los espectros de todos los modelos es posible distinguir tres peaks: A corresponde al de mayor fuerza del oscilador, aparece para todos los modelos, con energías muy similares (185 a 214 nm). B tiene fuerza intermedia entre A y C, en general no está bien definido, se encuentra entre los 285-340 nm. C corresponde a la banda de interacción del oro que aparece en estos modelos, entre los 471 -512 nm, presenta la menor fuerza de los tres peaks, pero la mayor energía.

El espectro de un fragmento oro-oro (Tabla S4 y Figura S5) presenta dos peak, P y Q, de energías 191.9 y 423.1, respectivamente. Comparando este espectro con los obtenidos para los modelos propuestos, encontramos que los peaks A y P son energéticamente similares, mientras que, C obtiene más energía y por lo tanto aparece más corrido a la derecha que Q, probablemente por los halógenos añadidos en la formación de los dímeros. Se puede inferir, que es la presencia de los halógenos los responsables de que

en los espectros de *trans* ... (AuX)<sub>2</sub> aparezca un peak B que en el espectro del fragmento Au-Au no se encuentra.

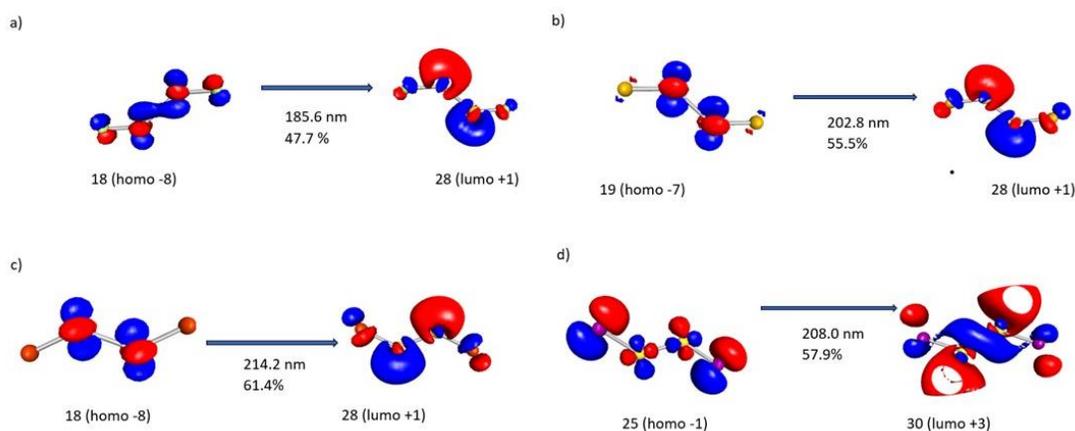
**Tabla S6:** fuerzas más altas obtenidas para el oscilador (a), longitud de onda asociada a cada fuerza (b), orbitales de salida y llegada de la transición a la que corresponden estas fuerzas y las correspondientes contribuciones de estos orbitales ( $c = |coeff|^2 \times 100$ )

Modelo	peaks	$f^a$	$\lambda^b$ (nm)	Orb. salida	Orb. llegada	contribucion <sup>c</sup>
<i>trans</i> ... (AuF) <sub>2</sub>	A	0.26	185.6	18a	28a	47.7
				26a	29a	11.9
				12a	27a	11.3
		0.20	175.3	25a	31a	42.1
				12a	27a	39.9
	B	0.13	302.7	19a	27a	61.5
				16a	27a	16.6
	C	0.02	512.3	22a	27a	79.1
				19a	27a	16.7
<i>trans</i> ... (AuCl) <sub>2</sub>	A	0.37	202.8	19a	28a	55.5
				26a	29a	12.9
				12a	27a	64.8
		0.27	193.2	25a	30a	21.2
				16a	27a	92.0
	B	0.002	329.1	18a	27a	68.0
				22a	27a	80.4
	C	0.037	492.6	18a	27	14.7
<i>trans</i> ... (AuBr) <sub>2</sub>	A	0.40	214.2	18a	28a	61.4
				21a	28a	12.1
				25a	30a	62.3
		0.36	194.6	12a	27a	18.5
				23a	28a	81.5
	B	0.17	285.8	26a	28a	99.7
				0.002	340.1	22a
	C	0.04	486.0	19a	27a	16.7
<i>trans</i> ... (AuI) <sub>2</sub>	A	0.42	208.0	25a	30a	57.9
				12a	27a	22.4
				0.38	226.2	18a
				21a	28a	12.8
				19a	27a	60.2
	B	0.14	377.7	22a	27a	15.4
				22a	27a	68.6
	C	0.047	471.9	19a	27a	27.4



**Figura S7:** espectros UV-Vis para: a) *trans* ... ( $AuF$ )<sub>2</sub>, b) *trans* ... ( $AuCl$ )<sub>2</sub>, c) *trans* ... ( $AuBr$ )<sub>2</sub>, y d) *trans* ... ( $AuI$ )<sub>2</sub>

La Figura S8, muestra los orbitales moleculares más importantes de la Tabla S. En todos los casos se observa que los orbitales moleculares de llegada son de carácter enlazante alrededor de los átomos de oro.



**Figura S8:** orbitales de salida y llegada, con su correspondiente energía y contribución para a) *trans* ... ( $AuF$ )<sub>2</sub>, b) *trans* ... ( $AuCl$ )<sub>2</sub>, c) *trans* ... ( $AuBr$ )<sub>2</sub>, y d) *trans* ... ( $AuI$ )<sub>2</sub>

### 3.3 Sistema $[AuPh(CNPh)]_n$ ( $n = 1, 2$ ):

**Tabla S7:** tipos de transiciones para el modelo 1 con su correspondiente nivel de teoría.

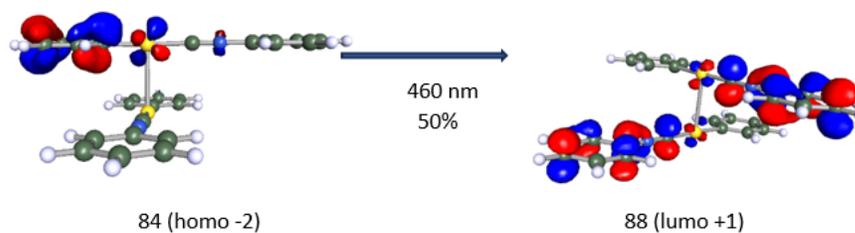
Modelo	método	Tipo de transición
[AuPh(CNPh)]	CC2	MLMLCT( $\pi^*_{Ph+d_{xz}}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh + d_{xz}}$
	B3LYP	MLLCT( $\pi^*_{Ph+d_{xz}}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh+Ph}$
		MLMLCT( $\pi^*_{Ph+d_{xz}}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh + d_{xz}}$
	PBE	MLLCT( $\pi^*_{Ph+d_{xz}}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh+Ph}$
		MLMLCT( $\pi^*_{Ph+d_{xz}}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh + d_{xz}}$
	TPSS	MLLCT( $\pi^*_{Ph+d_{xz}}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh+Ph}$
MLMLCT( $\pi^*_{Ph+d_{xz}}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh + d_{xz}}$		



**Figura S9:** orbitales involucrados en la transición más probable para el modelo 1 a nivel de teoría B3LYP.

**Tabla S8:** tipos de transiciones y su correspondiente nivel de teoría, encontradas para el modelo 2.

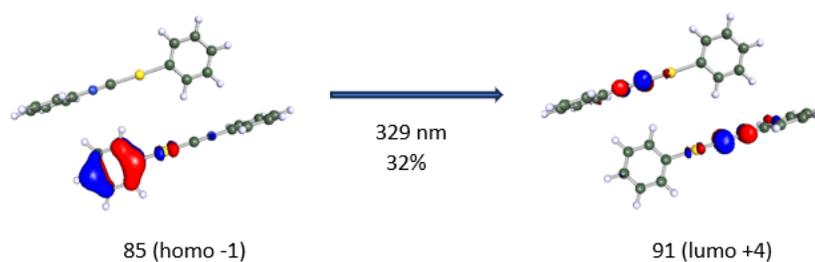
Modelo	método	Tipo de transición
$[AuPh(CNPh)]_2 II_y$	CC2	MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{xz}$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{z2}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{xz}$
	SCS-MP2	MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{xz}$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{z2}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{xz}$
	B3LYP	MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		LMLCT( $\pi^*_{Ph}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
	PBE	MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		LMLCT( $\pi^*_{Ph}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
	TPSS	MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		LMLCT( $\pi^*_{Ph}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$
		MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + d_{yz}$



**Figura S10:** orbitales involucrados en la transición más probable, para el modelo 2, con el método B3LYP.

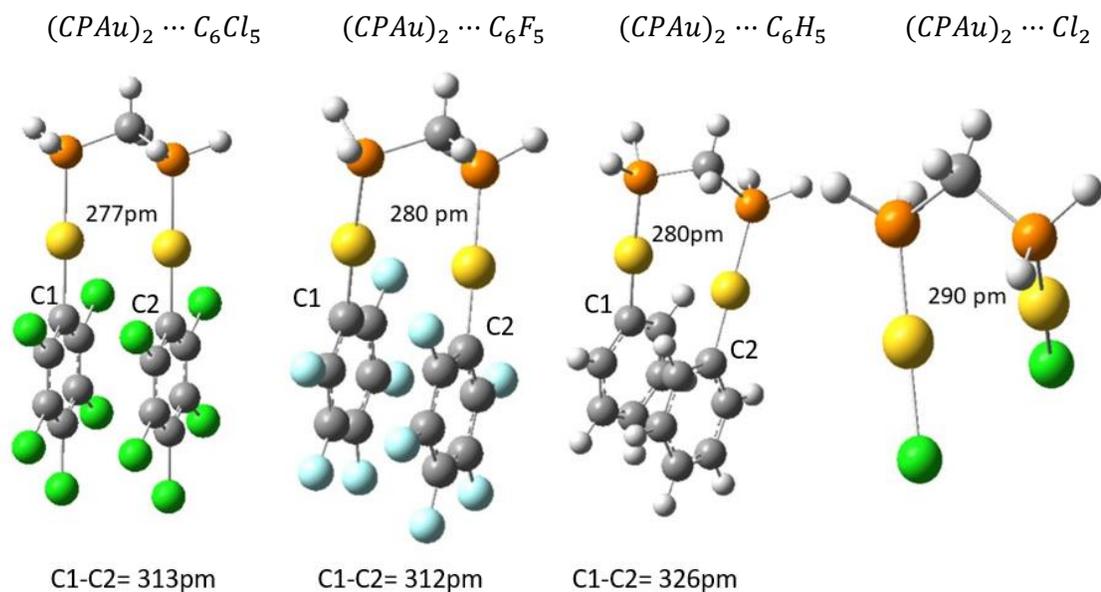
**Tabla S9:** tipos de transiciones para el modelo 3 con sus correspondientes niveles de teoría.

Modelo	método	Tipo de transición
$[AuPh(CNPh)]_2 II_b$	CC2	MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + Au(p_{yz})$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + Au(p_{yz})^*$
		MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + Au(p_{yz})$
	SCS-CC2	MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + Au(p_{yz})$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + Au(p_{yz})^*$
		MLMLCT( $\pi^*_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CNPh} + Au(p_{yz})$
	B3LYP	MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CN} + d_{yz}^*$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CN} + d_{yz}^*$
	PBE	MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CN} + d_{yz}^*$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CN} + d_{yz}^*$
	TPSS	MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CN} + d_{yz}^*$
		MLMLCT( $\pi_{Ph}+d_{yz}$ ) $\rightarrow$ $\pi^*_{CN} + d_{yz}^*$



**Figura S11:** orbitales involucrados en la transición más probable, para el modelo 3, con el método B3LYP.

### 4.3 Sistema $(CAuP)_2 \cdots X$



**Figura S12:** distancias de equilibrio carbono -carbono y Au-Au obtenidas a nivel MP2.

**Tabla S10:** composición orbital (en términos de porcentajes (%)) para los orbitales dador- aceptor encontradas en el análisis NBO.

modelo	Orbital donor/aceptor	Orbital "s"	Orbital "p"	Orbital "d"	Orbital "f"	Orbital "g"
$(CPAu)_2 \cdots C_6Cl_5$	LP	10.2	0.1	89.6	0.01	0.01
	LP*	0.2	99.4	0.3	0.07	0.01
$(CPAu)_2 \cdots C_6F_5$	LP	10.8	0.1	89.1	0.01	0.01
	LP*	0.3	99.2	0.4	0.06	0.01
$(CPAu)_2 \cdots C_6H_5$	LP	11.3	0.1	88.6	0.01	0.01
	LP*	0.3	98.9	0.7	0.21	0.02
$(CPAu)_2 \cdots Cl_2$	LP	7.0	0.1	92.9	0.02	0.03
	LP*	0.1	97.1	1.9	0.7	0.13