



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

“Relación entre Aurofilicidad, Estructura y Luminiscencia
en Complejos Dinucleares de Au(I)
con Difosfinas Puente y Ligantes Tiolato”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. SOLEDAD BETANZOS LARA



TUTOR: DR. HUGO TORRENS MIQUEL
AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Investigación original llevada a cabo en la
Facultad de Química de la
Universidad Nacional Autónoma de México
y en la Escuela de Química e Ingeniería Química de
Queen's University Belfast, Reino Unido de Gran Bretaña e
Irlanda del Norte.



DEDICADA A MI MAMÁ, MI COMPAÑERITA...

Para mis hermanas Paula y Rosaura,
para Augusto, Julieta,
Lalito (alias BEBOTE),
personita aún desconocida
y por supuesto para Tóbal.
Para los cuñados Arnulfo y Lalo,
para el resto de la familia y
para los buenos amigos.

*“Nada de lo que sucede
se olvida aunque
tú no puedas
recordarlo”.*

AGRADECIMIENTOS

A la **UNAM** por ser mi casa durante más de 8 años, por moldear mi personalidad, darme educación de calidad y brindarme la oportunidad de expandir mis horizontes.

Al **Dr. Hugo Torrens Miquel** por permitirme formar parte de su grupo de trabajo y dejarme tomar tantas libertades para aprender y crecer. A los amigos en el laboratorio 209 de la Facultad de Química por su sincera amistad.

A la **Dra. Cristina Lagunas Castedo** en Queen's University Belfast por aceptarme en su círculo de investigación y ayudar a adaptarme a la vida en Irlanda del Norte. Gracias a todos los verdaderos amigos hechos dentro y fuera del laboratorio 1073 en Belfast por su apoyo.

A cada uno de los **miembros del Jurado** por sus valiosas aportaciones a mi trabajo de investigación:

Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Dra. Marta Elena Sosa Torres

Dr. Jesús Valdés Martínez

Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández

Al **CONACyT** y a la **DGEP** por ayudar a financiar mis estudios dentro y fuera de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A todas las personas que colaboran dentro del **Programa de Posgrado en Ciencias Químicas**.

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**INTRODUCCIÓN****ANTECEDENTES**

Generalidades del Fósforo

Generalidades del Azufre

Propiedades Químicas del Azufre

Tiolatos Metálicos

Generalidades del Oro

Compuestos Químicos Representativos de Oro

Efectos Relativistas en la Química del Oro

Aurofilicidad: Un Enfoque Estructural

Propiedades Ópticas de Complejos de Au(I): Relación entre Aurofilicidad y

Luminiscencia

OBJETIVOS**EXPERIMENTAL****MÉTODO DE SÍNTESIS (PRIMERA PARTE)****SÍNTESIS DE MATERIAS PRIMAS**

REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS con $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2$

REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2$

MÉTODO DE SÍNTESIS (SEGUNDA PARTE)**SÍNTESIS DE MATERIAS PRIMAS**

REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON EL 2-PIRIDINTIOLATO

REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON EL 4-PIRIDINTIOLATO

REACCIÓN DE $[\text{Au}_2(n\text{-pyS})_2(\mu\text{-difosfina})]$ CON METALES

RESULTADOS Y DISCUSIÓN (PRIMERA PARTE)

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ^1H

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ^{31}P

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ^{19}F

Espectrometría de Masas

Espectroscopía de IR

Propiedades Ópticas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN (SEGUNDA PARTE)

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ^1H

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ^{31}P

Reacciones con Metales: Ag(I), Zn(II) y Cu(I)

Difracción de Rayos-X de Monocristal

CONCLUSIONES

REFERENCIAS

ANEXOS

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

biphep	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenil
bipy	Bipiridina
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butilo
<i>t</i> -Bu	<i>ter</i> -Butilo
Cp	Ciclopentadienilo
Cy	Ciclohexil
CT	Transferencia de Carga
dbf	Dibenzofurano
dbfphos	4,6-bis(difenilfosfino)dibenzofurano
D.e.	Desviación estándar
dpe	Difeniléter
dpephos	bis[2-(difenilfosfino)feniléter]
dppa	bis(difenilfosfino)acetileno
dppb	1,2-bis(difenilfosfino)benceno
dppe	<i>cis</i> -1,2-bis(difenilfosfino)etileno
dppm	bis(difenilfosfino)metano
dppp	bis(difenilfosfino)propano
dpppn	1,5-bis(difenilfosfino)pentano
dpph	1,6-bis(difenilfosfino)hexano
Et	Etilo
IL	Intraligante
λ_{ABS}	Longitud de onda de absorción
λ_{EM}	Longitud de onda de emisión
λ_{EXC}	Longitud de onda de excitación
λ_{MAX}	Máximo valor de longitud de onda de emisión/excitación
LLCT	Transferencia de Carga Ligante a Ligante
LMCT	Transferencia de Carga Ligante a Metal
LMMCT	Transferencia de Carga Ligante a Enlace Metal-Metal
MC	Centrada en el Metal
MLCT	Transferencia de Carga Metal a Ligante
MMCT	Transferencia de Carga Metal a Metal
MMLCT	Transferencia de Carga Metal-Metal a Ligante
μ	Momento Dipolar
Me	Metilo
tht	Tetrahidrotiofeno
pdma	<i>o</i> -fenilenbis(dimetilarsina)
Pr	Propilo
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propilo
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Propilo
py	Piridina
<i>n</i> -pyS	<i>n</i> -piridintiolato (<i>n</i> = 2 ó 4)
sh	Hombro
Ph	Fenilo
xant	9,9'-dimetilxanteno
xantphos	9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación trata sobre la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas de dos familias de compuestos de coordinación de oro(I) y su relación con las interacciones aurofílicas (Au---Au).

La primera de estas familias comprende 7 nuevos complejos dinucleares de Au(I) con difosfinas puente como ligantes, las cuales exhiben diferentes ángulos de mordida y flexibilidades relativas [**dppm**: bis(difenilfosfino)metano, **dppb**: 1,2-bis(difenilfosfino)benceno y **biphep**: 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenil]. Adicionalmente, se emplearon tiolatos fluorados como co-ligantes [SC_6F_5 , $m-SC_6H_4F$ y $m-SC_6H_4CF_3$] que permiten estudiar la influencia de los factores estéricos y electrónicos en las propiedades ópticas de los compuestos.

Por su parte, la segunda de las familias comprende 6 nuevos complejos dinucleares de Au(I) con difosfinas puente que permiten ejercer un control sobre las distancias Au---Au {**dpephos**: bis[2-(difenilfosfino)feniléter], **xantphos**: 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno y **dbfphos**: 4,6-bis(difenilfosfino)dibenzofurano} junto con *n*-piridintiolatos [$n = 2$ ó 4] que presentan una versatilidad coordinativa adicional, la cual fue explorada haciendo reaccionar los compuestos de Au(I) con otros metales [Cu(I), Ag(I) y Zn(II)].

De esta manera, el capítulo 1 incluye antecedentes generales sobre las fosfinas, los tiolatos y los compuestos de oro. Adicionalmente, se describen las principales características de complejos de Au(I) haciendo especial hincapié en las propiedades ópticas y la naturaleza de la relación entre la aurofilicidad y la luminiscencia.

A continuación, en el capítulo 2 se presentan los objetivos generales y las metas particulares de este trabajo de investigación para proseguir con el capítulo 3 y la descripción técnica del instrumental, equipo de laboratorio y reactivos empleados.

Posteriormente, en el capítulo 4 se detalla el método sintético aplicado en la obtención de los complejos de Au(I) así como los primeros resultados de su caracterización por técnicas tradicionales en Química Sintética.

En el capítulo 5 se incluye una amplia descripción y discusión de los resultados obtenidos que llevan finalmente a las conclusiones en el capítulo 6.

La sección de **Anexos** incluye la colección completa de espectros y datos de cristalografía de difracción de rayos-X.

1. ANTECEDENTES

1.1. Generalidades del Fósforo.

El descubrimiento del fósforo se atribuye usualmente al alquimista alemán Henning Brand, quien en 1669 lo obtuvo al destilar orina. La sustancia obtenida brillaba en la oscuridad y se inflamaba al exponerse al aire por lo que fue subsecuentemente nombrada "fósforo" (del lat. *phosphorus*) que significa portador *de luz*.¹

El fósforo se presenta en la naturaleza en tres formas alotrópicas diferentes: fósforo ordinario o blanco, fósforo rojo y fósforo negro. De las tres, solamente el blanco y el rojo tienen importancia a nivel comercial.

El fósforo ordinario recién preparado es blanco volviéndose amarillo pálido al exponerse a la luz del sol. Es un sólido ceroso, cristalino y translúcido que resplandece débilmente con aire húmedo y resulta fuertemente venenoso, figura 1.

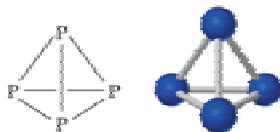


Figura 1.
Estructura del fósforo blanco u ordinario.

Adicionalmente, a una temperatura de 34°C el fósforo blanco arde en el aire espontáneamente y debe almacenarse bajo agua, en la cual es insoluble, no así en disolventes orgánicos en donde es ligeramente soluble y muy soluble en disulfuro de carbono. Tiene un punto de fusión de 44.1°C y un punto de ebullición de 280°C y se prepara comercialmente calentando fosfato de calcio con arena (dióxido de silicio) y coque en un horno eléctrico.

Por otro lado, el fósforo blanco al calentarse en ausencia de aire a una temperatura de entre 230 y 300°C se transforma en fósforo rojo, un polvo microcristalino no venenoso que sublima a 416°C y tiene una densidad relativa de 2.34, figura 2.

Asimismo, el fósforo negro se obtiene calentando fósforo blanco a 200°C bajo presión y tiene una densidad relativa de 2.69, figura 3.



Figura 2.
Estructura del fósforo rojo.



Figura 3.
Estructura del fósforo negro.

Por otra parte, el fósforo se halla ampliamente distribuido en la naturaleza y ocupa el lugar 11 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. No se da en estado puro, sino que se encuentra principalmente en forma de fosfatos. También se presenta en estado combinado en suelos fértiles y en aguas naturales. Adicionalmente, es un elemento muy importante en la fisiología de los seres vivos pues está presente en todos los huesos de los animales en forma de fosfato cálcico.²

1.2. Propiedades Químicas del Fósforo.

El fósforo cuyo símbolo químico es P, número atómico 15 y peso atómico 30.97 uma es un elemento no metálico y pertenece al grupo 15 de la tabla periódica de los elementos químicos. Junto con los otros cuatro elementos de este grupo: nitrógeno, arsénico, antimonio y bismuto es usualmente denominado *Níctido*.

El isótopo más estable de ³¹P posee un espín nuclear de ½ y constituye el 100% de las especies naturales abundantes. Se le conocen además varios isótopos que sin embargo no son estables, tabla 1.³

Núclido	Z	N	Masa isotópica (uma)	Vida Media	Espín Nuclear	Abundancia Natural
P-26	15	11	26.01178	43.7 ms	(3+)	
P-27	15	12	26.999230	260 ms	1/2+	
P-29	15	14	28.9818006	4.142 s	1/2+	
P-30	15	15	29.9783138	2.498 min	1+	
P-31	15	16	30.97376163	ESTABLE	1/2+	100%
P-32	15	17	31.97390727	14.263 d	1+	
P-33	15	18	32.9717255	25.34 d	1/2+	
P-35	15	20	34.9733141	47.3 s	1/2+	

Tabla 1.
Isótopos representativos del Fósforo.

Por otro lado, la configuración electrónica del átomo de fósforo es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; estos tres electrones no apareados en el orbital 3p externo están disponibles para formar un enlace químico. Así, el fósforo puede ser trivalente o pentavalente al usar tres o cinco electrones de capa de valencia para compartirlos con los electrones de otros átomos, esquema 1.⁴

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑				
1s ²	2s ²	2p ⁶			3s ²	3p ³			3d			

Esquema 1.

Configuración electrónica del átomo de fósforo.

En la gran mayoría de sus compuestos el fósforo puede formar de entre tres a cinco enlaces covalentes con otros átomos y de entre ellos los compuestos tetracoordinados son tanto los más numerosos como los más importantes tecnológicamente hablando.

Asimismo, se conocen también un importante número de compuestos mono, di y hexa coordinados de fósforo y en algunos pocos casos puede formar un tipo de enlace químico con alrededor de 10 vecinos cercanos.

Por otra parte, es conocido que la tendencia de los elementos del grupo 15 para formar iones positivos incrementa con el aumento en el peso atómico. Este hecho se manifiesta a través de sus valores de potencial de ionización que son menores a medida que el peso atómico de los elementos aumenta, tabla 2.⁵

La formación de iones negativos ocurre con mayor frecuencia en los compuestos de los elementos más ligeros de la familia 15. Así, el nitrógeno es suficientemente electronegativo para formar enlaces de hidrógeno fuertes mientras que aquéllos que involucran al átomo de fósforo son muy débiles y casi no ocurren (al igual que los de As, Sb y Bi).

	N	P	As	Sb	Bi
X⁺	14.5	10.9	10.5	8.5	8.0
X²⁺	29.5	19.6	20.1	18.0	16.6
X³⁺	47.4	30.0	28.5	24.7	25.4
X⁴⁺	77.0	51.0	49.9	44.0	45.1
X⁵⁺	97.4	65.0	62.5	55.5	55.7

Tabla 2.

Potenciales de Ionización (eV) para los elementos del grupo 15.

Una comparación entre los valores de los radios iónicos y electronegatividades de Pauling característicos para estos elementos se muestran a continuación, tabla 3.⁶

	Número Atómico	Peso Atómico	Configuración electrónica	Electronegatividad de Pauling	r^{5+}	r^{3-}	r
N	7	14.0067	$[2\text{He}]2s^22p^3$	3.0	0.11	1.71	1.5
P	15	30.9738	$[10\text{Ne}]3s^23p^3$	2.1	0.34	2.12	1.9
As	33	74.9216	$[18\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	2.0	0.47	2.22	2.0
Sb	51	121.75	$[36\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	1.8	0.62	2.45	2.2
Bi	83	208.98	$[54\text{Xe}]5d^{10}6s^26p^3$	1.8	0.74	---	---

Tabla 3.

Parámetros atómicos de los elementos del grupo 15.

1.3. Estereoquímica de los Compuestos de Fósforo.

Las conformaciones estereoquímicas comunes de los compuestos de fósforo tri, tetra, penta y hexa coordinados se ilustran en los haluros de la figura 4.

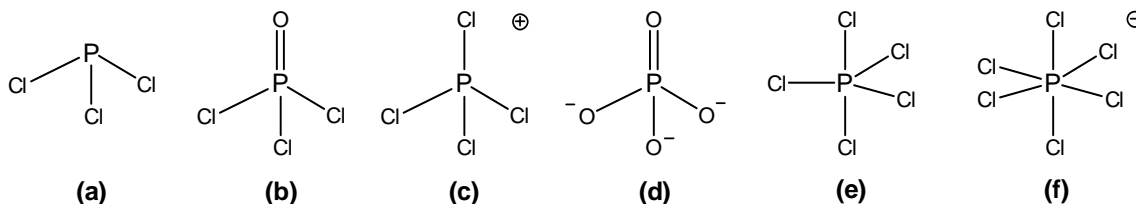


Figura 4.

Compuestos de fósforo con números de coordinación 3, 4, 5 y 6.

La estructura piramidal del tricloruro de fósforo PCl_3 (a) es común a todos los compuestos trivalentes de fósforo mientras que, por su parte, el oxicloruro de fósforo tetraédrico POCl_3 (b), los iones $[\text{PCl}_4]^+$ (c) y $[\text{PO}_4]^{3-}$ (d) junto con la bipirámide trigonal de pentacloruro de fósforo PCl_5 (e) representan estereotipos de los arreglos espaciales adoptados por los compuestos pentavalentes de fósforo.

Por su parte, el ión hexaclorofosfonio $[\text{PCl}_6]^-$ (f) está basado en una configuración de seis enlaces y representa a un grupo de compuestos relativamente pequeño. Adicionalmente, pueden encontrarse dos átomos unidos al P en el ión $[\text{PH}_2]^-$ (g), en moléculas como $\text{F}_3\text{CP}=\text{CF}_2$ (h) y el fosforín $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ (i), figura 5.

Los compuestos monocoordinados de fósforo están representados por $P\equiv CH$ (l), P_2 en fase vapor (j) y varias moléculas inestables pero espectroscópicamente detectables como PH, PN (k) y PO.⁷

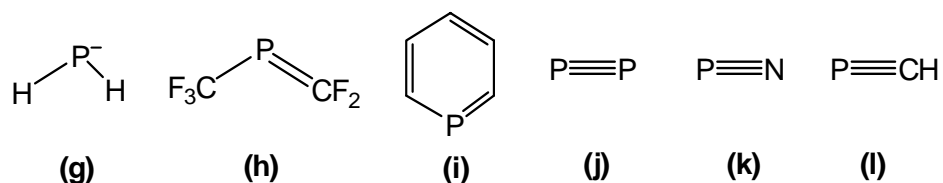


Figura 5.

Compuestos de fósforo con números de coordinación 1 y 2.

1.4. Generalidades de las Fosfinas.

El término fosfina es el nombre común más utilizado para el hidruro de fósforo (PH_3), también conocido con el nombre IUPAC de fosfano y ocasionalmente fosfamina. Es un gas incoloro, inflamable, con un p.eb. de $-88^\circ C$ a presión estándar.⁸

La fosfina pura es inodora pero la denominada de “grado técnico” posee un desagradable olor a ajo ocasionado por la presencia de la fosfina sustituida o difosfina (P_2H_4). Es altamente tóxica en relativamente bajas concentraciones, por lo que es empleada para el control de plagas por fumigación.

Para su uso en agricultura suele venderse en forma de tabletas de fosfuros de aluminio, de calcio o de zinc los cuales reaccionan con el agua del ambiente o los ácidos estomacales al ser ingeridos por roedores u otros animales para dar lugar a la fosfina; es usada también como agente dopante en la industria de semiconductores.⁹

El PH_3 es una molécula piramidal con simetría C_{3v} . La longitud del enlace P-H es de 1.42Å y los ángulos de enlace H-P-H son de 93.5° , figura 6.

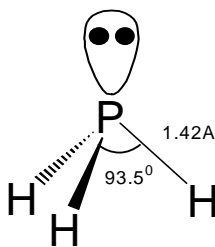


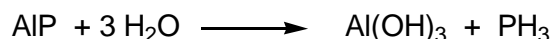
Figura 6.

Ángulos y distancias de enlace en PH_3 .

El bajo momento dipolar y los ángulos de enlace prácticamente ortogonales en PH_3 indican que los enlaces P-H son completamente del tipo $p_\sigma(\text{P}) - s_\sigma(\text{H})$ y los pares electrónicos libres del átomo de fósforo ocupan el orbital 3s y están más cercanos a él. Esta estructura electrónica conlleva a una deficiencia de nucleofilicidad y una inhabilidad para formar enlaces de hidrógeno.¹⁰

1.4.1. Síntesis de Fosfinas Sustituidas: Primarias (PH_2R), Secundarias (PHR_2) y Terciarias (PR_3).

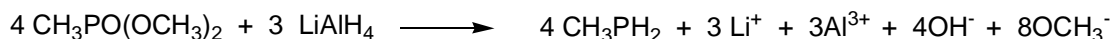
La fosfina PH_3 se puede sintetizar fácilmente por medio de la hidrólisis del fosfuro de aluminio, esquema 2.¹¹



Esquema 2.
Síntesis de la fosfina PH_3 .

Las fosfinas primarias RPH_2 , son usualmente sintetizadas por medio de la reducción de RPX_2 , $\text{RP}(\text{S})\text{X}_2$, $\text{RP}(\text{O})_2$, etc. empleando LiAlH_4 preferentemente como agente reductor.¹² La alquilación de NaPH_2 también resulta útil sin embargo es menos atractiva debido a que involucra la previa síntesis y manipulación de PH_3 .

En este contexto, la metilfosfina CH_3PH_2 , se obtiene con mejores rendimientos por medio de la reducción del di-metilmetilfosfonato en dioxano con LiAlH_4 ¹³ esquema 3, mientras que la fenilfosfina se obtiene reduciendo el PHCl_2 con agentes reductores fuertes como el LiAlH_4 .¹⁴



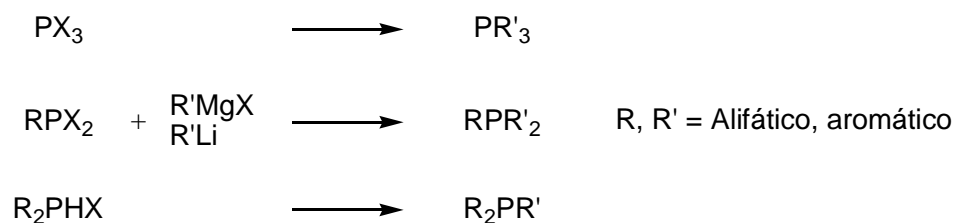
Esquema 3.
Síntesis de la metilfosfina.

Por otro lado, las fosfinas secundarias R_2PH , se pueden obtener fácilmente también a través de la reducción de R_2PX , $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{X}$, $\text{R}_2\text{P}(\text{O})$, etc. empleando especies reductoras como el LiAlH_4 .¹⁵

Otros métodos involucran en la primera fase la hidrólisis del correspondiente fosfuro MPR_2 y la subsecuente alquilación e hidrólisis del MPRH obtenido.

De esta manera, la difenilfosfina puede ser fácilmente sintetizada a partir de PPh_3 por medio de la ruptura de un grupo fenilo con Li/THF o Na/Amoniac o líquido y la subsiguiente hidrólisis del fosfuro resultante.¹⁶

Por otra parte, el método sintético más general de fosfinas terciarias es la reacción de PX_3 , RPX_2 o R_2PX con reactivos de Grignard o compuestos organolitados para formar PR'_3 , RPR'_2 y $\text{R}_2\text{PR}'$ respectivamente, así como la reacción de RX con fosfuros alcalinos, esquema 4.¹⁷



Esquema 4.

Método general para la síntesis de fosfinas trisustituídas.

Generalmente estos métodos presentan pocos problemas y los productos son fácilmente purificables por medio de una destilación bajo nitrógeno o al vacío.

De este modo, la trimetilfosfina se prepara convenientemente ya sea a partir de CH_3MgI o CH_3Li y PCl_3 y debido a su elevada inflamabilidad y bajo punto de ebullición ($37\text{-}39^\circ\text{C}$) debe ser almacenada en forma de $\text{AgI.P(CH}_3)_3$, $\text{AgNO}_3.\text{P(CH}_3)_3$ o $\text{InCl}_3[\text{P(CH}_3)_3]_2$.¹⁸

Adicionalmente, muchas otras trialquilfosfinas pueden sintetizarse a partir de la misma ruta con reactivos de Grignard, tabla 4.

Fosfina	Punto de ebullición ($^\circ\text{C}$)
Et_3P	127
$(n\text{-Pr})_3\text{P}$	85-57
$(i\text{-Pr})_3\text{P}$	81
$(n\text{-Bu})_3\text{P}$	129
Cy_3P	p.f. 76-78

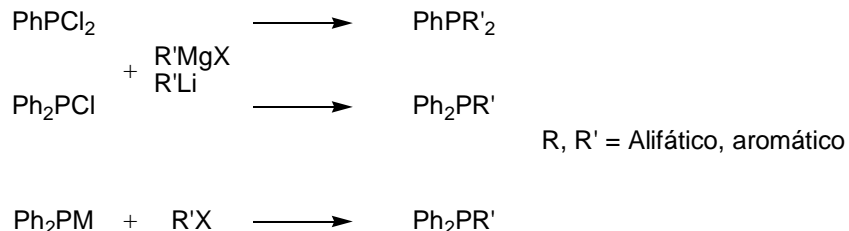
Tabla 4.

Puntos de ebullición y fusión de algunas trialquilfosfinas.

Las alquifosfinas ramificadas y las de bajo peso molecular se oxidan fácilmente al aire mientras que las arilfosfinas terciarias son sólidos estables a la atmósfera y se pueden sintetizar a partir de la ruta con reactivos de Grignard, aunque en el caso de la trifenilfosfina se prefiere el empleo de reactivos litiados.¹⁹

Las alquifosfinas mixtas no son empleadas comúnmente como ligantes pero sus análogas, las alquilarilfosfinas (aril generalmente fenilo) han sido ampliamente estudiadas ya que resultan mejores donadoras que las triarílicas y menos sensibles al aire que las trialquílicas (aunque moderadamente oxidables).

La síntesis mayormente empleada de fosfinas trisustituidas es a partir de $R'MgX$ o $R'Li$ y $PhPCl_2$ o Ph_2PCl ; así como a partir de $MPPh_2$ y $R'X$, esquema 5.²⁰



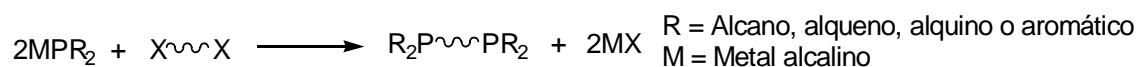
Esquema 5.
Método de obtención de trifosfinas mixtas.

Adicionalmente, las fosfinas voluminosas sustituidas con grupos *t*-Bu empleadas en el estudio de reacciones de metalación interna, son obtenidas generalmente por rutas similares a las anteriores, a pesar de que la $P(t\text{-Bu})_3$ por sí misma no puede ser sintetizada por la ruta que ocupa reactivos de Grignard (probablemente debido al impedimento estérico del complejo activado) por lo que puede obtenerse a partir de *t*-BuLi y $(t\text{-Bu})_2PCl$.²¹

Resulta destacado mencionar también que bajo las rutas sintéticas antes descritas se ha reportado también las síntesis de fosfinas ópticamente activas.²²

1.4.2. Síntesis de Difosfinas

El método sintético más ampliamente utilizado para la síntesis de difosfinas es a partir de la reacción de fosfuros de metales alcalinos con grupos di-haloalcano y di-alquenos, esquema 6.



Esquema 6.

Síntesis de difosfinas a partir de fosfuros metálicos y grupos di-halogenados.

Existen algunos pocos casos en los que esta reacción falla o da rendimientos bajos, pero en general los rendimientos son elevados y al evitar el empleo de un exceso del di-haloalcano (que origina la sal de fosfonio), el producto obtenido es de alta pureza. La reacción debe llevarse a cabo bajo atmósfera anhidra y libre de oxígeno en THF, amoniaco líquido o dioxano y el producto debe ser purificado por medio de una recristalización o una destilación.²³

Los bis(difenilfosfino)alcanos, $\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, se pueden sintetizar fácilmente haciendo reaccionar $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ y LiPPh_2 en THF donde $n = 1, 2$ ó 3 . Para $n = 2$ el ligante puede obtenerse también por medio de la adición catalizada por base de PPh_2 a $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}$, sin embargo, debido a que la difenilvinilfosfina es mucho más difícil de sintetizar que el LiPPh_2 este método permanece como el ejemplo más sencillo de una reacción *prototipo* de extrema utilidad en la síntesis de ligantes multidentados.²⁴

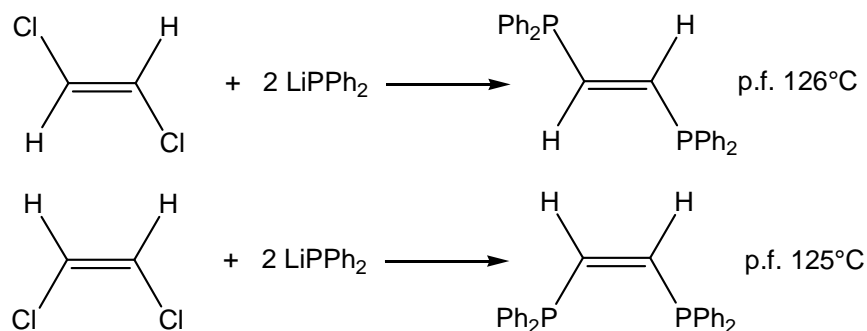
Los ligantes obtenidos son en su mayoría estables al aire y son sólidos blancos cristalinos, tabla 5.

Difosfina	Punto de Fusión (°C)
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	120-121
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	140-142
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	62

Tabla 5.

Puntos de fusión de algunos bis(difenilfosfino)alcanos comunes.

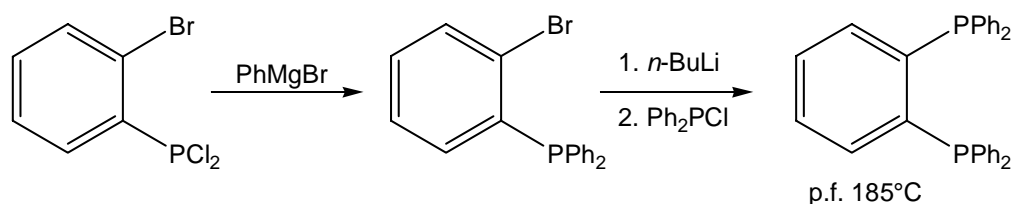
Por otra parte, tanto el *cis*- como el *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$ pueden obtenerse a partir del *cis*- y del *trans*- $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ y LiPPh_2 respectivamente, siendo la sustitución completamente estereoespecífica, esquema 7.²⁵



Esquema 7.
Síntesis del cis- y del trans-1,2-bis(difenilfosfino)etileno.

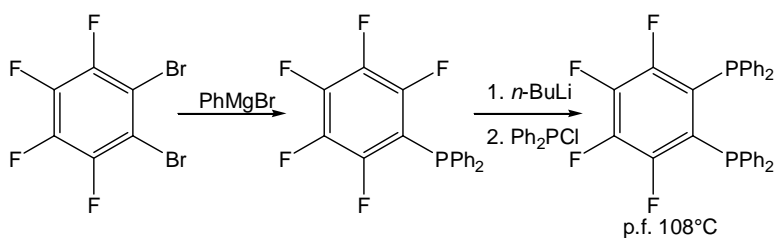
Análogamente, la adición de PPh_2 a $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$ catalizada con Kt-BuO origina el *trans*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$.²⁶

Por su parte, la *p*-fenilenbis(difenilfosfina) se obtiene en altos rendimientos a partir de MPPh_2 y ya sea el *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ o el *Nap*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, esquema 8, a diferencia del isómero *orto*- que se obtiene en bajos rendimientos a partir del *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$.²⁷



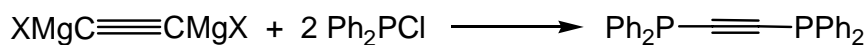
Esquema 8.
Síntesis de la p-fenilenbis(difenilfosfina).

De igual manera, el análogo tetrafluorofenil se obtiene a partir del *o*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{Br}$, esquema 9.²⁸

**Esquema 9.**

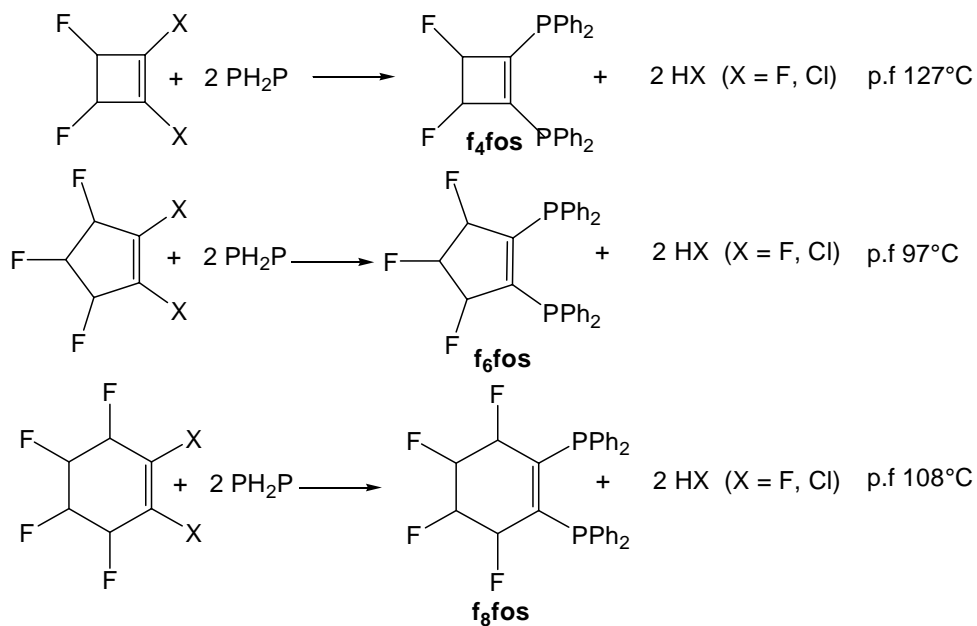
Síntesis del 1-((2-(difenilfosfino)-3,4,5,6-tetrafluorofenil)(fenil)fosfino)benzeno.

Similarmente, el bis(difenilfosfino)acetileno se prepara a partir del $\text{XMgC}\equiv\text{CMgX}$ y PPh_2Cl , esquema 10.²⁹

**Esquema 10.**

Síntesis del bis(difenilfosfino)acetileno.

Adicionalmente, los ligantes fluoroalíclicos $f_4\text{fos}$, $f_6\text{fos}$ y $f_8\text{fos}$ se obtienen a partir de la reacción de adición-eliminación de PPh_2 a la clorofluoroolefina apropiada, esquema 11.³⁰

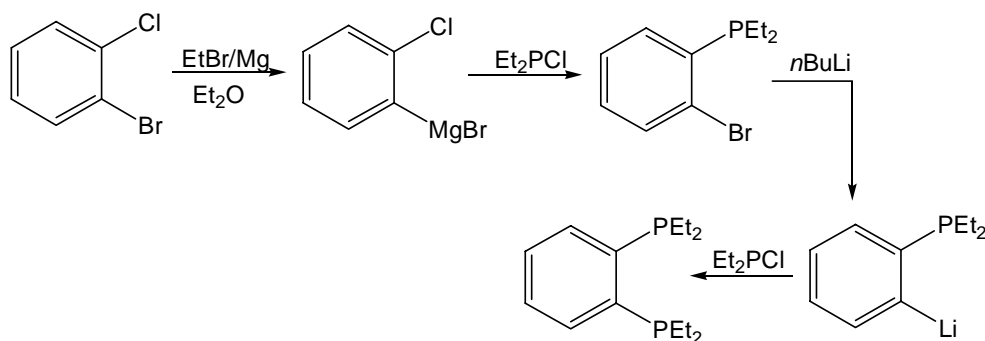
**Esquema 11.**

Síntesis de los ligantes fluoroalíclicos $f_4\text{fos}$, $f_6\text{fos}$ y $f_8\text{fos}$.

Las difosfinas alquilsustituidas son usualmente muy sensibles al aire, pirofóricas y líquidas. La ruta más general de síntesis es a partir de MPR_2 y un dihaluro orgánico; a partir de este método se han preparado difosfinas del tipo $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PMe}_2$ con $n = 2, 3$ y $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}$.³¹

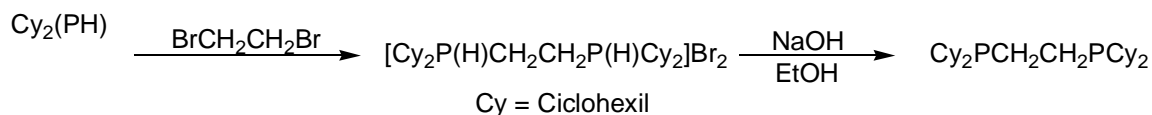
El análogo vinílico, la *cis*- $\text{MePCH}=\text{CHPMe}_2$ parece ser que aún no ha sido sintetizada, sin embargo la *o*-fenilenbis(difenilfosfina) se ha obtenido con rendimientos relativamente bajos a partir de $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}_2$ y NaPMe_2 en dioxano o amoniaco líquido.

La síntesis original que ha sido empleada para análogos etílicos es complicada y da bajos rendimientos, esquema 12.³²



Esquema 12.
Síntesis de la o-fenilenbis(difenilfosfina).

En algunos casos, como el del 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano es posible emplear para su obtención la hidrólisis básica de una sal de fosfonio, esquema 13.³³



Esquema 13.
Síntesis del 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano.

Finalmente, las difosfinas del tipo $\text{RR}'\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}'\text{R}$ pueden obtenerse como una mezcla de estereoisómeros a partir de la reacción de $\text{RR}'\text{M}$ y $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{X}$. Su forma ópticamente activa se prepara por medio de la reducción electrolítica de la sal de fosfonio.³⁴

Adicionalmente, las difosfinas del tipo $R_2P(CH_2)_nPR'_2$ han sido poco estudiadas a pesar de que son sintéticamente asequibles por las mismas rutas empleadas para preparar ligantes híbridos del tipo $R_2P(CH_2)_nER_n$.³⁵

1.4.3. Síntesis de Complejos Metálicos de Fosfinas Terciarias PR_3 .

Las fosfinas sustituidas son fáciles de sintetizar y sus atributos estéricos y electrónicos son igualmente controlables, razón por la cual son además excelentes ligantes para los metales de transición. Esta facilidad para moldear el volumen de la fosfina ligante permite modular a su vez la reactividad del complejo metálico.

En términos generales, las fosfinas más grandes aceleran reacciones cuyo primer paso involucra la disociación de la misma, mientras que las fosfinas pequeñas se utilizan en aquellos casos donde la disociación representa un problema.

En este contexto, el término ángulo de cono (Θ) de una fosfina coordinada a un centro metálico se emplea para indicar la cantidad de *espacio* que el ligante ocupa alrededor del metal. Este tamaño o volumen estérico del ligante se determina a partir de modelos simples de esferas en 3D de las fosfinas, figura 7.³⁶



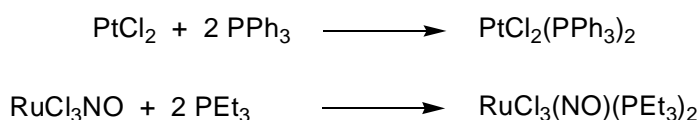
Figura 7.
Ángulo de cono de fosfinas metálicas.

Algunos ángulos de cono para fosfinas comunes se muestran en la tabla 6.³⁷ De esta manera, los complejos de organofosfinas representan el grupo conocido más grande de compuestos de coordinación metal-fósforo. Los más numerosos entre ellos corresponden a los complejos de $-PPh_3$, todos ellos conteniendo por lo menos un enlace M-P y generalmente son compuestos no iónicos.³⁸ Pueden sintetizarse en la mayoría de las ocasiones simplemente mezclando cantidades estequiométricas de la sal metálica y de la fosfina, esquema 14.³⁹

Fosfina	Ángulo de Cono
PH ₃	87°
PF ₃	104°
P(OMe) ₃	107°
PMe ₃	118°
PMe ₂ Ph	122°
PEt ₃	132°
PPh ₃	145°
PCy ₃	170°
P(t-Bu) ₃	182°
P(mesityl) ₃	212°

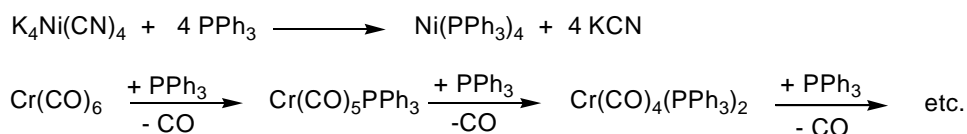
Tabla 6.

Ángulo de cono de algunas fosfinas comunes.

**Esquema 14.**

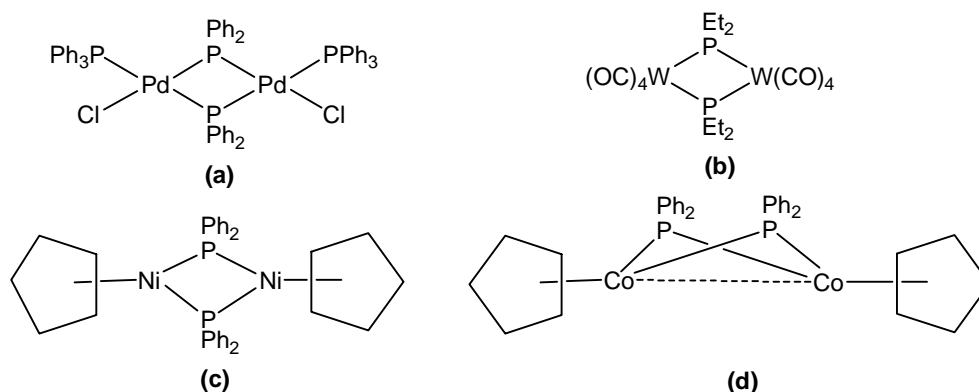
Síntesis general de complejos metálicos con fosfinas terciarias.

Para la síntesis de complejos metálicos de fosfinas terciarias suelen emplearse también las reacciones de desplazamiento, sin embargo, generalmente conllevan a la obtención de una serie de derivados de los cuales el producto final representa el de desplazamiento completo, esquema 15.⁴⁰

**Esquema 15.**

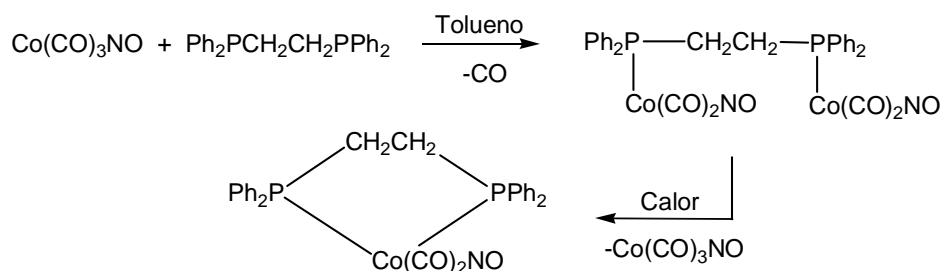
Reacción de desplazamiento para la síntesis de complejos metálicos con fosfinas terciarias.

Por otro lado, las fosfinas por sí mismas pueden actuar como grupos puente. Las distancias interatómicas obtenidas a partir de análisis de estructuras cristalinas de compuestos dinucleares indican que adicionalmente pueden existir interacciones metal-metal (**d**), figura 8.⁴¹

**Figura 8.**

Compuestos metálicos con fosfinas puente.

Adicionalmente, las polifosfinas con cadenas alquílicas $[R_2P(CH_2)_nR_2P]$ actúan como ligantes multidentados y generalmente forman anillos quelato (en función de la estequiometría) conformados por carbono, fósforo y un átomo metálico. Pueden ser sintetizados por métodos análogos a los empleados para obtener derivados monodentados, esquema 16. En primer lugar se obtiene un complejo lineal que al aumentar la temperatura evoluciona al derivado cíclico.⁴²

**Esquema 16.**

Síntesis de compuestos metálicos con difosfinas.

En la mayoría de los casos, la longitud de la cadena alquílica parece no afectar en gran medida los ángulos de enlace (**a-c**) pero sí juega un papel importante en la obtención de isómeros *cis* o *trans* (**d-e**), figura 9.

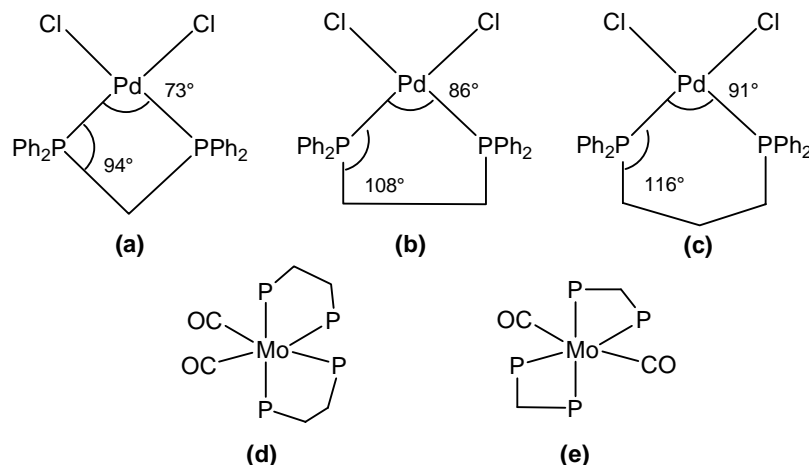


Figura 9.
Versatilidad de las difosfinas con cadenas alquílicas como ligantes.

1.4. Generalidades del Azufre.

También llamado “*piedra inflamable*”, el azufre se caracteriza por ser insípido, inodoro y de color amarillo pálido. Se le reconoce desde tiempos prehistóricos y ya aparecía en la Biblia y en otros escritos antiguos. Debido a su inflamabilidad, los alquimistas lo consideraron como un elemento esencial de la combustión.

Todas las formas del azufre son insolubles en agua y las formas cristalinas son solubles en disulfuro de carbono. Cuando el azufre ordinario se funde, forma un líquido de color de paja que se oscurece al calentarse, alcanzando finalmente su punto de ebullición. Si el azufre fundido se enfría lentamente, sus propiedades físicas varían en función de la temperatura, la presión y el método de enfriamiento.⁴³

Por otro lado, el azufre puede presentarse en varias formas alotrópicas que incluyen los líquidos S_λ y S_μ así como diversas variedades sólidas cuyas formas más familiares son el azufre rómbico y el azufre monoclinico, siendo la primera la más estable.

Ocupa el lugar 16 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre y se encuentra ampliamente distribuido tanto en estado libre como combinado con otros elementos. Se halla en numerosos sulfuros metálicos, como el sulfuro de plomo o galena $[\text{PbS}]$, el cinabrio $[\text{HgS}]$ y la piritita de hierro $[\text{FeS}_2]$ entre otros. También se encuentra combinado con otros elementos formando sulfatos.

Adicionalmente, está presente en una gran variedad de proteínas como los aminoácidos cisteína, metionina, homocisteína y taurina contienen azufre, al igual que numerosas enzimas, haciéndolo necesario para los organismos vivos ya que también los enlaces disulfuro entre polipéptidos son vitales para la estructura y ensamblaje de las proteínas, figura 10.

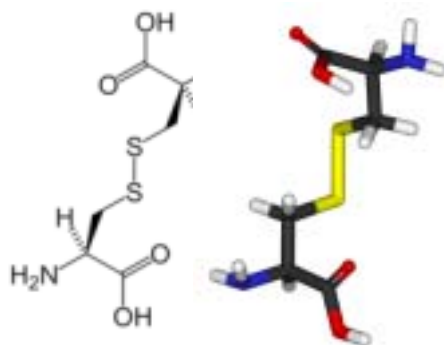


Figura 10.

Enlaces disulfuro en un par de aminoácidos: cisteínas.

La aplicación más importante del azufre es en la fabricación de compuestos como ácido sulfúrico, sulfitos, sulfatos y dióxido de azufre. En medicina, ha cobrado gran relevancia por la extensión del uso de las sulfamidas y su utilización en numerosas pomadas tópicas. Se emplea también para fabricar fósforos, caucho vulcanizado, tintes y pólvora.

1.5. Propiedades Químicas del Azufre.

De símbolo S, el azufre es un elemento no metálico que se encuentra en el grupo 16 de la tabla periódica de los elementos químicos. Su número atómico es 16 y su masa atómica es de 32.066 uma.

El isótopo más estable de ^{32}S posee 16 neutrones y constituye el 95.02% de las especies naturales abundantes. Se conocen varios isótopos más que poseen menor estabilidad, tabla 7.⁴⁴

Núcleo	Abundancia Natural %	Vida Media	Modo de decaimiento	Energía de decaimiento (MeV)	Producto de Decaimiento
^{32}S	95.02	ESTABLE			
^{33}S	0.75	ESTABLE			
^{34}S	4.21	ESTABLE			
^{35}S	Sintético	87.32 d	β^-	0.167	^{35}Cl
^{36}S	0.02	ESTABLE			

Tabla 7.
Isótopos representativos del azufre.

La configuración electrónica del átomo de azufre es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, estos cuatro electrones en el orbital 3p externo están disponibles para formar enlaces químicos, esquema 17.

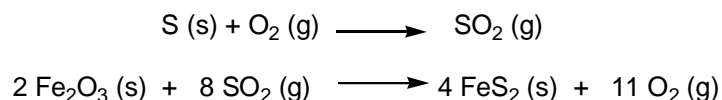
Por esta razón, el azufre puede presentar los estados de oxidación de 2, 4 y 6 como en los compuestos sulfuro de hierro [FeS], dióxido de azufre [SO₂] y sulfato de bario [BaSO₄], respectivamente.

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑				
1s ²	2s ²	2p ⁶			3s ²	3p ⁴		3d				

Esquema 17.
Configuración electrónica del átomo de azufre.

En este contexto, el azufre se combina con hidrógeno y con elementos metálicos por calentamiento formando sulfuros de los cuales el más común es el sulfuro de hidrógeno [H₂S], un gas venenoso e incoloro con olor fétido.

El azufre también se combina con el cloro en diversas proporciones para formar cloruros [S₂Cl₂, SCl₂]. Al arder en presencia de aire se combina con oxígeno y forma dióxido de azufre, SO₂, un gas incoloro con un característico olor sofocante, esquema 18.



Esquema 18.
Síntesis de cloruros y óxidos de azufre.

Con aire húmedo se oxida lentamente a ácido sulfúrico y es un componente básico de otros ácidos, como el ácido tiosulfúrico [H₂S₂O₃] y el ácido sulfuroso [H₂SO₃]. Este último tiene dos hidrógenos reemplazables y forma dos clases de sales: sulfitos y sulfitos ácidos. En disolución, los sulfitos ácidos o bisulfitos de los metales alcalinos como el bisulfito de sodio [NaHSO₃] actúan como ácidos. Las disoluciones de sulfitos comunes como sulfito de sodio [Na₂SO₃] y sulfito de potasio [K₂SO₃] son ligeramente alcalinas.⁴⁵

1.6. Tiolatos Metálicos.

Los tiolatos metálicos han sido estudiados desde los primeros inicios de la química de coordinación. Sin embargo, en los últimos tiempos dos factores han sido responsables del gran incremento en los reportes en esta área: el primero de ellos ha sido el descubrimiento de que la coordinación de iones metálicos a través de tiolatos y sulfuros están presentes en muchas metaloenzimas.

Algunos ejemplos incluyen: nitrogenasas, molibdo-oxidadas, metalotioneínas, ferredoxinas y hemocianinas, figura 11.⁴⁶



Figura 11.
Sitio activo de la ferredoxina de Azotobacter Vinelandii.
Cúmulo de Fe-S (rojo: Fe, amarillo: S).

El segundo factor ha sido el acceso a la cristalografía de rayos-X de monocristal para resolver estructuras aunado al empleo de otros métodos como análisis elemental, espectrometría de masas y análisis espectroscópicos.⁴⁷

Por otra parte, el empleo de tiolatos *no clásicos* en la química de coordinación permite modificar de manera muy importante tanto las propiedades químicas como físicas de los complejos así formados.

En este contexto, la fluoración de ligantes tiolatos comunes permite obtener compuestos con propiedades electrónicas que difieren significativamente de sus análogos no fluorados así como con mayor estabilidad térmica, resistencia a la oxidación del centro metálico y mayor compatibilidad en medios ácidos.⁴⁸

Adicionalmente, la incorporación de grupos electronegativos dentro del anillo aromático de un bencentiolato reduce la disponibilidad del par libre del átomo de azufre para coordinarse al mismo tiempo que facilita la retrodonación desde el metal hasta el azufre. Es conocido además que ambos efectos combinados disminuyen el efecto *trans* del ligante dentro de la esfera de coordinación.⁴⁹

Además, los tiolatos bencenfluorados tienden a formar complejos con nuclearidad reducida como consecuencia de la sustitución sucesiva de protones por átomos de flúor. De esta manera, al introducir grupos electroattractores se reduce la basicidad del átomo de azufre mediante la polarización de la densidad electrónica, la cual se dirige ahora hacia el grupo bencilo fluorado.⁵⁰

Es un fenómeno bien conocido que también se puede ejercer un control preciso de las propiedades estéricas y electrónicas de los fluorobencentiolatos al variar tanto el número como la posición de los átomos de flúor sustituyentes, figura 12.⁵¹

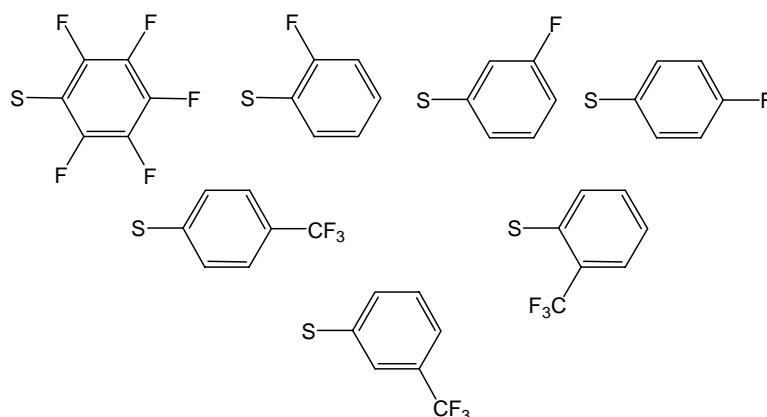


Figura 12.
Fluorobencentiolatos representativos.

1.7.1. Complejos Mononucleares con Tiolatos Monodentados.

Para compuestos monoméricos que contienen predominantemente ligantes tiolatos, las especies más estudiadas son las tetracoordinadas, mientras que las pentacoordinadas permanecen como un reto sintético complicado.

Asimismo, el fracaso en preparar especies octaédricas es reflejo tanto de las interacciones estéricas generadas por los grupos tiolato alquílicos y/o arílicos como de la relativamente fácil formación del disulfuro con la concomitante reducción del centro metálico u otros grupos susceptibles, razón por la cual existen poco ejemplos de este tipo de especies. Algunos complejos representativos se muestran en la tabla 8.

Complejo	Estructura
$[M(\text{SPh})_4]^{2-}$	M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) Tetraedro distorsionado
$[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2, 2, 3, 6\text{-Me}_3)_4]^-$	Tetraedro distorsionado
$[\text{Mo}(\text{S}t\text{-Bu})_4]$	Tetraedro distorsionado
$[\text{MO}(\text{SPh})_4]^-$	M = Mo(V), W(V), Re(V) Pirámide de base cuadrada
$[\text{MO}(\text{SPh})_4(\text{NO})]^-$	Bipirámide Trigonal
$[\text{Mo}(\text{NNMe}_2)\text{O}(\text{SPh})_3]^-$	Bipirámide Trigonal distorsionada

Tabla 8.

Complejos representativos de tiolatos monodentados mononucleares.

Los complejos del tipo $[\text{Fe}(\text{SR})_4]^{2-}$ (R = arilo o alquilo) son muy sensibles al aire y pueden ser obtenidos a partir de la reacción de sales de Fe(II) con un exceso del tiolato en metanol.⁵² La reacción es altamente dependiente de la cantidad de tiol empleado, de manera que los complejos $[\text{Fe}_2(\text{SR})_6]^{2-}$, $[\text{Fe}_4(\text{SR})_{10}]^{2-}$ y $[\text{Fe}_3\text{Cl}_6(\text{SR})_3]^{3-}$ se obtienen con 3, 2.5 y 1 equivalentes del tiolato.⁵³

Tanto los tioles alquílicos como el tiofenol reducen las sales de Fe(III) a Fe(II), pero la introducción de un sustituyente *o*-metilo estabiliza el complejo de Fe(III) de manera que el $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2, 2, 3, 6\text{-Me}_3)_4]^-$ puede ser aislado.⁵⁴

Para los metales del grupo 6 se ha reportado el complejo monomérico tetracoordinado de $[\text{Mo}(\text{St-Bu})_4]$ obtenido a partir de la reacción de MoCl_4 con LiSt-Bu en 1,2-dimetoxietano. La estructura de rayos-X muestra que el complejo tiene una geometría tetraédrica distorsionada y a pesar de que el complejo es extremadamente reactivo no se han reportado aductos simples penta ni hexacoordinados, figura 13.⁵⁵

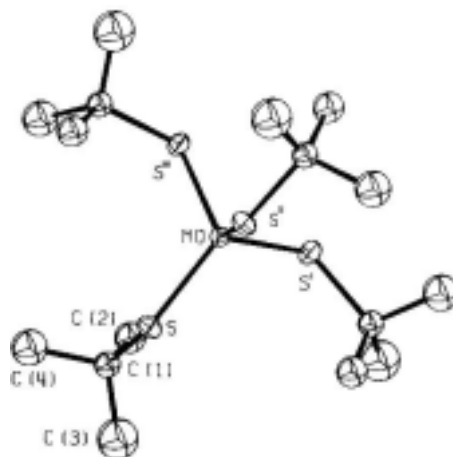


Figura 13.
Estructura cristalina de $[\text{Mo}(\text{St-Bu})_4]$.

Por otra parte, el anión $[\text{MoO}(\text{SPh})_4]^-$ de Mo(V) puede ser preparado a partir de la reacción de precursores de Mo(VI) o Mo(V) con el tiolato correspondiente y es aislado como la sal de $[\text{PPh}_4]^+$, siendo un compuesto de color azul brillante moderadamente sensible al aire con una geometría de pirámide de base cuadrada, figura 14.⁵⁶

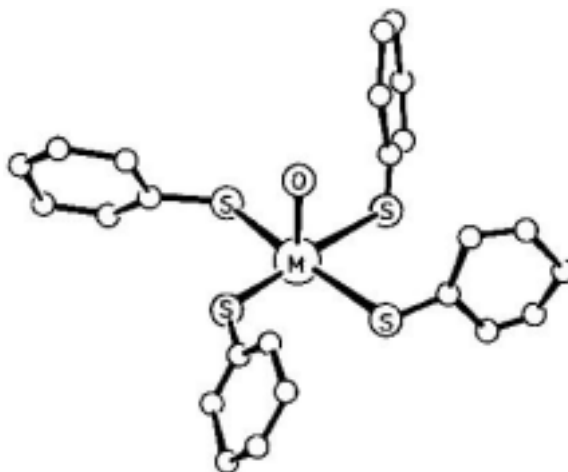


Figura 14.
Estructura cristalina de $[\text{MoO}(\text{SPh})_4]$.

Adicionalmente, empleando un exceso de 1,2-dimetilhidracina puede eliminarse PhSH de $[\text{MoO}(\text{SPh})_4]^-$ con la oxidación simultánea del metal y la correspondiente deshidrogenación de la hidracina para dar lugar al complejo de Mo(VI), $[\text{Mo}(\text{NNMe}_2)\text{O}(\text{SPh})_3]^-$, este complejo es también monomérico y posee una geometría de bipirámide trigonal altamente distorsionada, figura 15.⁵⁷

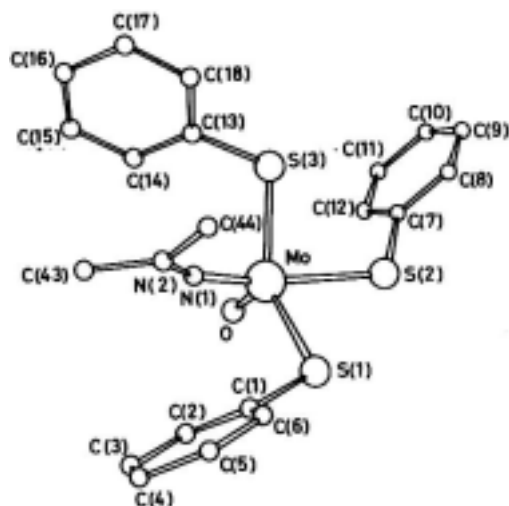


Figura 15.
Estructura cristalina de $[\text{Mo}(\text{NNMe}_2)\text{O}(\text{SPh})_3]^-$.

1.7.2. Di- μ^2 -Tiolatos Puente.

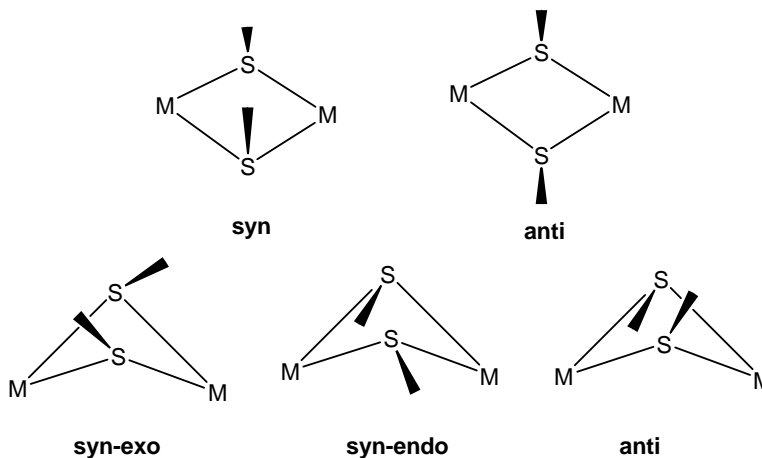
Una característica dominante de los tiolatos metálicos es su alta tendencia de utilizar un par electrónico no compartido adicional para formar complejos dinucleares. Se han reportado un vasto número de este tipo de compuestos y algunos ejemplos representativos se muestran en la tabla 9.

Complejo	Estructura
$[\text{Fe}_2(\text{SR})_6]^{2-}$	Tetraédrica alrededor del Fe Puente Di- μ^2 -SR
$[\text{Ni}_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$	Tetraédrica alrededor del Ni Puentes mercapturo
$[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-N}_3)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^-$	Dímero asimétrico Puentes mercapturo y de N_3
$[\text{Cu}_4(\text{SPh})_6]^{2-}$	Tetraedro distorsionado alrededor del Cu
$[\text{M}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$	M = Fe(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) M_4S_6 caja tipo <i>adamantina</i>
$[\text{M}_5(\text{SPh})_7]^{2-}$	M = Cu, Ag Átomos metálicos a través del borde del tetraedro
$[\text{M}_6(\text{SPh})_8]^{2-}$	M = Cu, Ag Dos bordes del tetraedro puenteados por los átomos metálicos
$[\text{Ni}_6(\text{SEt})_{12}]$	Plano cuadrado alrededor del Ni Molécula tipo <i>corona</i>
$[\text{Ag}_{12}(\text{SPh})_{16}]^{4-}$	Dos unidades de $\text{Ag}_6(\text{SPh})_8$ unidas por Ag

Tabla 9.

Tiolatos metálicos μ^2 -puente representativos.

En principio los complejos de tiolatos μ^2 -puente del tipo $\text{M}(\mu^2\text{-SR})_2\text{M}$ pueden existir como cinco isómeros diferentes, figura 16.⁵⁸

**Figura 16.**

Isómeros geométricos para sistemas $\text{M}(\mu^2\text{-SR})_2\text{M}$.

Las diferencias estructurales dependen tanto de que el anillo MS_2M sea plano o esté plegado como de la disposición de los sustituyentes. El isómero *syn-exo* es poco frecuente mientras que ejemplos de los otros cuatro ya han sido reportados.

Por otro lado, los complejos μ^2 -puente no tienen que ser necesariamente homonucleares ya que se han reportado ejemplos de sistemas metálicos mixtos como el $[\textit{t}\text{-BuNC})_4\text{Mo}(\mu\text{-S}\textit{t}\text{-Bu})_2\text{CuBr}]$ preparado a partir de $[\text{Mo}(\text{S}\textit{t}\text{-Bu})_4]$ y $[\text{CuBr}(\text{CN}\textit{t}\text{-Bu})_3]$.⁵⁹ Las estructuras cristalinas para estos compuestos muestran una geometría octaédrica distorsionada alrededor del Mo y plana trigonal para el Cu. El sistema Cu_2Mo es aproximadamente plano y tanto el isómero *syn* como el *anti* han sido estructuralmente caracterizados. Adicionalmente los estudios de RMN de ^1H muestran que estos conformeros presentan un equilibrio rápido de interconversión en disolución alrededor de 70°C .⁶⁰

Asimismo, la capacidad de formar puentes no está restringida a tiolatos monodentados y existen numerosos ejemplos de complejos polinucleares con ligantes bi-, tri- y tetradentados y los complejos puentes no son siempre simétricos.

A pesar de que los complejos monoméricos tetraédricos de Fe(II), Zn(II) y Cd(II) se forman con altas relaciones molares de aril tiolatos, se ha reportado que a menores concentraciones suelen obtenerse complejos de estequiometría $[\text{M}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$.⁶¹ Estos complejos poseen estructuras tipo *adamantina* como se muestra para las especies de Fe(II) en la figura 17.⁶²

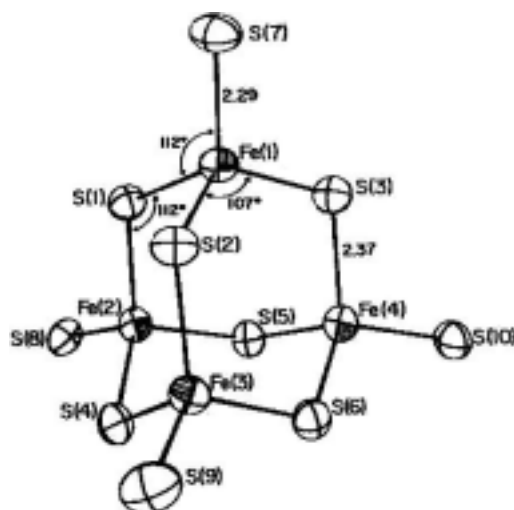


Figura 17.
Estructura cristalina de $[\text{Fe}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$.
Grupos fenilo omitidos para mayor claridad.

Esta corresponde a la estructura más frecuentemente encontrada en cúmulos de tiolatos metálicos, los cuales son estereoquímicamente *no rígidos* de manera que se encuentra que $[\text{Fe}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ y $[\text{Co}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$ sufren un rápido intercambio de iones metálicos. El complejo de Fe sufre una reacción cuantitativa extremadamente interesante con azufre elemental para dar $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ que ilustra la facilidad con que se pueden generar cúmulos biológicamente importantes.⁶³

1.7.3. Tri- μ^2 -Tiolatos Puente.

Los complejos con tres tiolatos μ^2 puente son menos comunes que los derivados doblemente puenteados y que las especies con dos tiolatos y un ligante aniónico que forme parte de la unidad puente.

Los puentes triples de μ^2 -tiolatos están usualmente acompañados por enlaces metal-metal. Así, el complejo $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\mu^2\text{-SEt})_3(\text{SMe}_2)_2]$ ha sido sintetizado a partir de $[\text{WCl}_4(\text{SMe}_2)_2]$ y dos equivalentes de Me_3SiSEt en diclorometano. La difracción de rayos-X del monocristal muestra una estructura dinuclear con tres μ^2 -tiolatos puente con distancias W-W de 2.50 Å asimétricamente dispuestos con los dos átomos de S con una separación S-S de alrededor de 3Å, figura 18. Esto se atribuye a una disminución de la simetría impuesta por la coordinación asimétrica de los dos átomos metálicos.⁶⁴

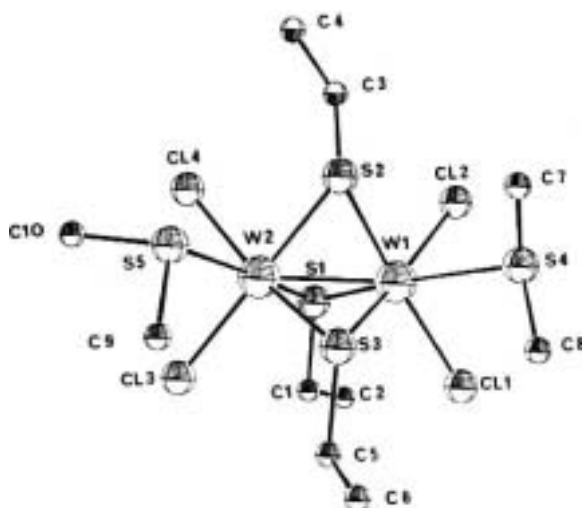


Figura 18.
Estructura cristalina de $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\mu^2\text{-SEt})_3(\text{SMe}_2)_2]$.

1.7.4. μ^3 -Tiolatos Puente.

El átomo de azufre en un tiolato μ^2 -puente posee un par de electrones disponibles para donar a un tercer átomo metálico y crear un tiolato μ^3 -puente.

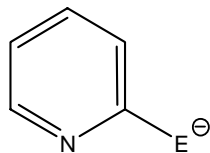
Este sistema puente puede ser simétrico como en $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe})\}_4]$ con distancias promedio Re-S de 2.50 Å y en donde todos los ángulos Re-S-Re son aproximadamente iguales de manera que los azufres pueden considerarse con una geometría tetraédrica.⁶⁵ Sin embargo, las distancias metal-azufre no son iguales como es el caso de complejos asimétricos como $[\{\text{ZnMe}(\text{S}^i\text{-Pr})\}_8]$ en donde las distancias Zn-S son de 2.46, 2.49 y 2.35 Å.⁶⁶

El complejo trinuclear de $[\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{H}(\text{SMe})]$ también contiene un grupo μ^3 -SMe pero el enlace a un átomo de Os puede romperse fácilmente con otros ligantes donadores simples.⁶⁷ En este caso el ligante μ^3 impone un tipo de instauración coordinativa en el complejo por virtud de su fácil conversión a un puente μ^2 .

1.7.5. Piridíntiolatos.

En años recientes ha habido un resurgimiento en la química de tiones heterocíclicas que contienen grupos cromóforos activos del tipo $-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{S}) \leftrightarrow \text{N}=\text{C}(-\text{SH})$, debido a que este tipo de ligantes ofrecen diferentes posibilidades de interacción metal-ligante y debido a sus roles dentro de importantes procesos bioquímicos.⁶⁸ Adicionalmente, su empleo en la síntesis y el estudio de la reactividad de complejos di- y polinucleares ha cobrado considerable interés debido a su potencial empleo en catálisis y ciencia de materiales.⁶⁹

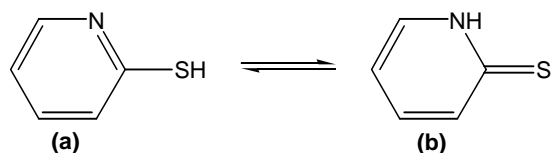
Entre los ligantes puente bidentados que han mostrado ser muy efectivos para construir moléculas que cubran este perfil, los piridín-2-calcogenolatos constituyen una de las familias más importantes de esta clase de ligantes, figura 19.



E = O, S, Se, Te

Figura 19.
Piridín-2-calcogenolatos.

Dentro de esta familia el 2-piridíntiolato ha sido extensamente empleado para estabilizar complejos metálicos homo- y heterodinucleares,⁷⁰ ya que es un ligante muy versátil que puede adoptar variadas formas de coordinación que están ya bien establecidas. Puede coordinarse bajo la forma de tiolato **(a)** [tiol desprotonado] o bajo la forma tautomérica de tiona **(b)**, esquema 19.⁷¹



Esquema 19.

Equilibrio tautomérico del piridín-2-tiol

(a) Tiol, (b) Tiona.

La forma de tiolato ofrece una riqueza coordinativa aún más extensa, ya que puede actuar como ligante monodentado a través del átomo de azufre [S- η^1] **(a)**, como agente quelatante bidentado [NS- η^2] **(b)** o bien como puente bidentado [NS- η^2] **(c)** y/o en combinaciones de ellos **(d)**, figura 20.⁷²

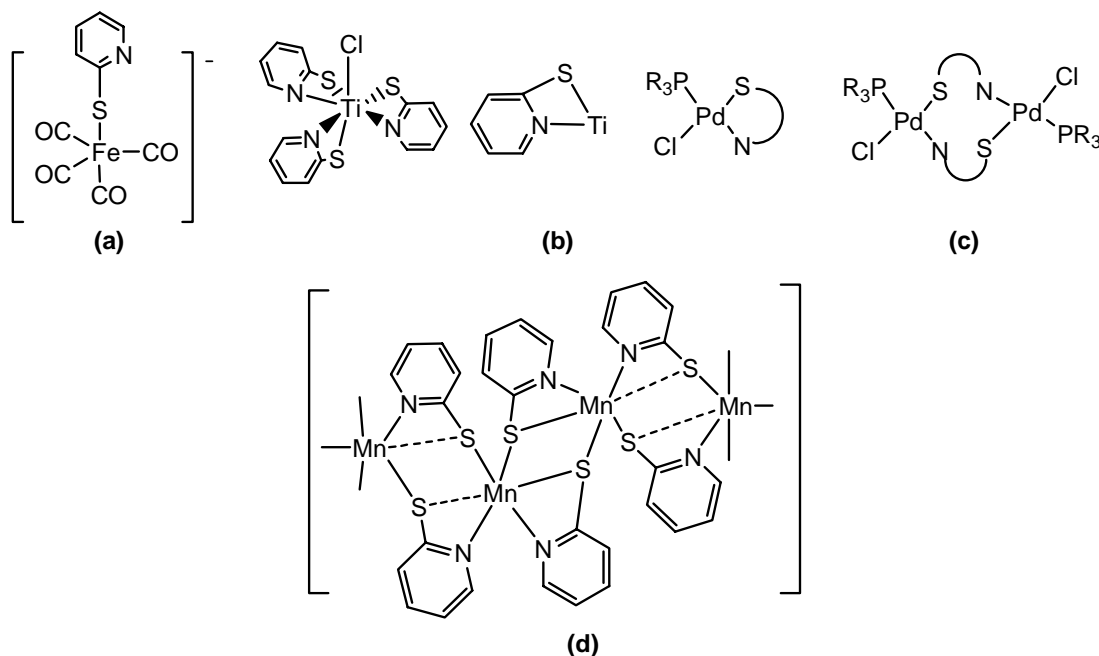


Figura 20.

Modos de coordinación del ligante piridín-2-tiolato.

Adicionalmente, se han encontrado complejos en los cuales existen equilibrios rápidos de interconversión entre los diferentes modos de coordinación del piridín-2-tiolato.⁷³

1.8. Generalidades del Oro.

El oro ha atraído a los seres humanos de todas las culturas y civilizaciones desde tiempos inmemoriales. Durante al menos tres milenios ha sido reconocido como el “*Rey de los Metales*” o como el más “*noble*” de ellos, en referencia a su excelente resistencia a la corrosión y a la oxidación.⁷⁴

De símbolo Au (del latín *aurum*) el oro es un elemento metálico, denso y blando de aspecto amarillo brillante. Es clasificado como un metal de transición dentro de la tabla periódica de los elementos químicos y su número atómico es 79.

El oro puro es el más maleable y dúctil de todos los metales, adicionalmente es uno de los más blandos y es un buen conductor eléctrico y térmico. Como otros metales, finamente pulverizado presenta un color negro y en suspensión coloidal su color varía entre el rojo rubí y el púrpura. Tiene un p.f. de 1,064°C, un p.eb. 2,970°C y una densidad relativa de 19.3; su masa atómica es 196.967 uma.

Es un metal muy inactivo ya que no le afectan el aire, la humedad, ni la mayoría de los disolventes y sólo es soluble en agua de cloro, *agua regia* o una mezcla de agua y cianuro de potasio. Asimismo, los cloruros y cianuros son compuestos importantes del oro.⁷⁵

Por otra parte, el oro se encuentra en la naturaleza en las vetas de cuarzo y en los depósitos de aluviones secundarios como metal en estado libre o combinado. Está distribuido por casi todas partes, aunque en pequeñas cantidades, ocupando el lugar 75 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre y casi siempre se encuentra combinado con cantidades variables de plata.

En el agua de mar se encuentra en una proporción de 5 a 250 partes en masa por cada 100 millones de partes de agua. Aunque la cantidad total de oro en el agua marina rebasa los 9.000 millones de toneladas, el costo de su extracción superaría su valor real.⁷⁶

Por otro lado, el empleo del oro para propósitos medicinales se remonta a la antigua Arabia, India y China, donde las prescripciones de preparaciones áuricas para el tratamiento de una gran variedad de enfermedades eran un fenómeno muy común.⁷⁷ Recientemente los compuestos de oro han encontrado utilidad clínica principalmente como agentes antiartríticos (*Crisoterapia*).

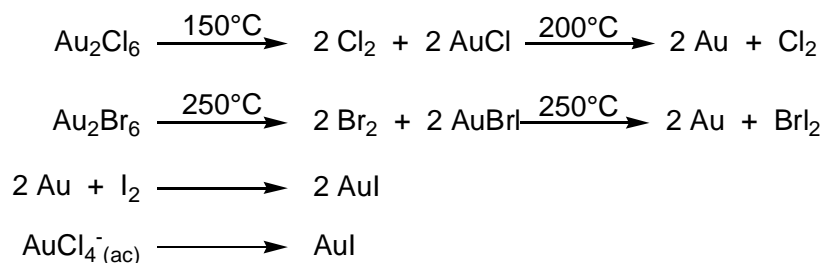
De manera adicional, las exploraciones e investigaciones continúan ahora encaminadas al potencial empleo de los compuestos de oro para el tratamiento de cáncer, como agente antiviral (VIH y malaria) así como para el tratamiento de asma bronquial.⁷⁸ Dentro del contexto de la naciente nanotecnología, el oro está siendo aprovechado debido a sus inusuales propiedades ópticas con particular aplicación en el diseño racional de sensores ópticos a nivel molecular.⁷⁹

1.9. Compuestos Químicos Representativos de Oro.

1.9.1. Halogenuros de Oro.

Dentro de los haluros de oro(I) únicamente la estructura del AuF es desconocida en estado sólido y su estabilidad puede ser examinada a través de un ciclo de Born-Haber asumiendo que posea la misma celda iónica que el AgF (el AuF ha sido generado en fase gaseosa a partir de Au⁺ y CH₃COF).⁸⁰

Por otra parte el AuCl, AuBr y AuI pueden ser preparados al calentar cuidadosamente Au₂X₆ (X = Cl, Br) o en el caso de AuI a través de una síntesis directa, esquema 20.



Esquema 20.
Síntesis de haluros de oro (I).

Los tres haluros de oro(I), AuX [X = Cl, Br, I] poseen una estructura de zigzag con una coordinación lineal para el átomo de Au, figura 21.⁸¹

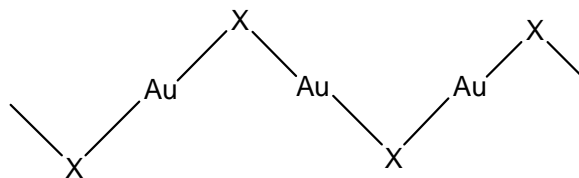


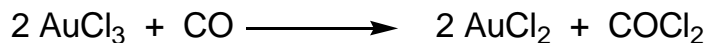
Figura 21.
Estructura de los haluros de oro(I) en estado sólido.

Los ángulos y distancias de enlace para los correspondientes haluros de oro(I) se muestran en la tabla 10.

Compuesto	Ángulo de enlace Au-X-Au (°)	Distancia de enlace Au-X (Å)
AuCl	93	2.36
AuI	72	2.62
AuBr	93 ó 72	2.40-2.44

Tabla 10.
Valores de ángulos y distancias de enlaces para los haluros de oro(I).

Por otro lado, el compuesto de la forma AuCl₂ de color negro posee un estado de oxidación mixto Au^I₂Au^{III}Cl₈ y puede prepararse a partir de la reacción de CO con un exceso de AuCl₃ en SOCl₂, esquema 21.⁸²



Esquema 21.
Síntesis de AuCl₂.

Los átomos de oro(I) poseen una geometría de coordinación lineal mientras que los de oro(III) son planos cuadrados, figura 22.

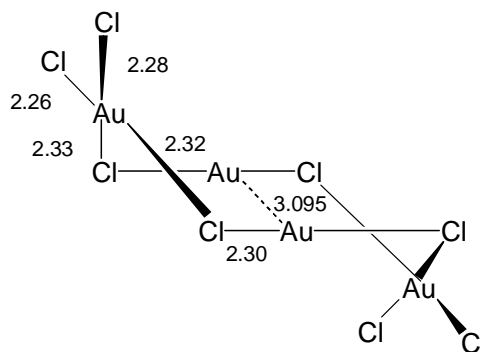
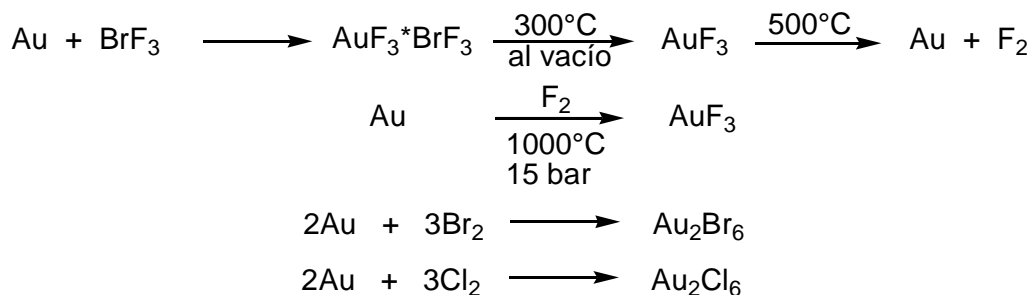


Figura 22.
Estructura del haluro mixto $Au_2^I Au_2^{III} Cl_8$.

En este contexto existen varias rutas de síntesis para trihaluros de oro, esquema 22.



Esquema 22.
Síntesis de trihaluros de oro.

Este tipo de trihaluros en general exhiben dos tipos de estructuras. Ambas involucran átomos de oro tetracoordinados que dan lugar al diamagnetismo esperado para sistemas d^8 planos cuadrados.

Por su parte, el AuF_3 cuenta con una estructura helicoidal puenteadada por átomos de flúor y resulta ser un fuerte agente fluorante, figura 23.⁸³

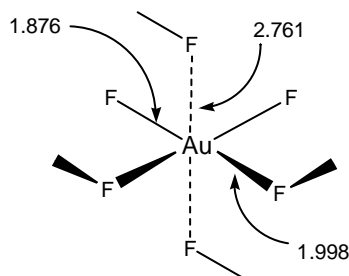


Figura 23.
Estructura de AuF_3 .

Por otra parte, el cloruro y el bromuro son estructuras diméricas Au_2X_6 con distancias de enlace Au-Cl terminal de 2.243-2.249Å y del enlace puente 2.334Å, figura 24.

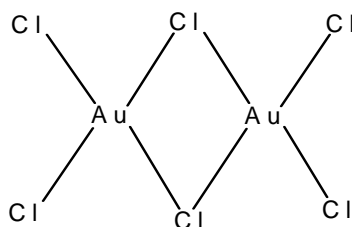


Figura 24.
Estructura del Au_2Cl_6 .

Algunos ligantes pueden romper los puentes y formar aductos $AuX_3.L$ mientras que otros pueden reducirlos a especies de oro(I).⁸⁴

1.9.2. Complejos de Oro(I).

1.9.2.1. Complejos con Ligantes donadores por Oxígeno.

Existen pocos estudios en relación a la química de este tipo de ligantes con oro. En la mayoría de los complejos reportados se hace énfasis en la intervención de otros ligantes *soporte* como en $Au(OSiMe_3)(PPh_3)$ y $Au(OCOR)(PPh_3)$, no obstante hay evidencia sustancial para la formación del enlace Au-O en el complejo $[(Ph_3P)Au]_3O^+$, figura 25.⁸⁵

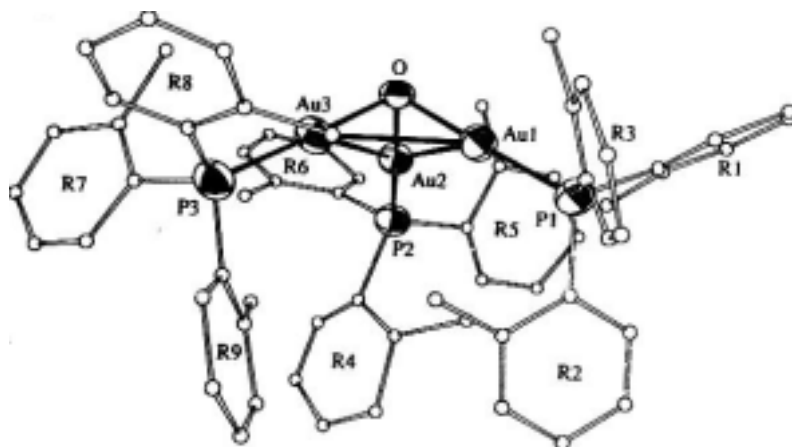


Figura 25
Complejo de oro (I) con enlace Au-O.

1.9.2.2. Complejos con Ligantes donadores por Nitrógeno.

El catión *blando* Au^+ forma relativamente pocos complejos con este tipo de ligantes en comparación con los de las fosfinas.⁸⁶

Se conocen complejos de oro(I) con aminas, nitrilos y diazoles como el $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ y el $\text{Au}(\text{RCN})_2^+$ que han sido escasamente estudiados.

Adicionalmente, se han reportado algunos alcóxidos de oro(I) estables al calor e insensibles a la atmósfera del tipo $\text{Au}(\text{OR}')(\text{PR}_3)$ donde $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cp}$ y $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CF}_3$ o $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$.⁸⁷

En el primer complejo la distancia de enlace Au-N es de 2.01-2.03 Å,⁸⁸ mientras que el segundo complejo ha sido empleado como una fuente lábil para otros compuestos de oro, figura 26.⁸⁹

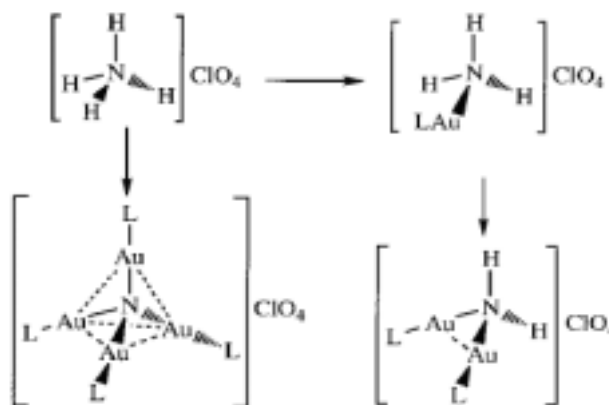


Figura 26.
Síntesis de $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2\text{L}]^+$ intermediario con $\text{L} = \text{NH}_3$.

Por otra parte, el complejo de $\text{AuCl}(\text{piperidina})$ es un monómero que presenta asociación tetrámera muy débil en contraste con el compuesto de $\text{AuX}(\text{py})$ [$\text{py} = \text{piridina}$] con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ que está formado por fragmentos de $[\text{Aupy}_2]^+[\text{AuX}_2]^-$ y que adoptan una estructura en forma de cadena en el estado sólido (con presencia de interacciones Au-Au) que sugiere un balance proporcional de los factores que rigen la obtención de estructuras moleculares y/o iónicas.⁹⁰

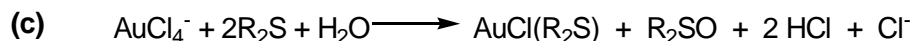
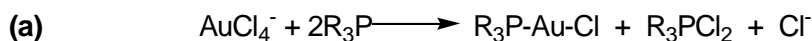
1.9.2.3. Complejos con Ligantes Fosfinas Terciarias y Arsinas.

Los complejos de oro(I) con fosfinas y arsinas han sido exhaustivamente estudiados desde inicios de los 70's. De la misma forma, se ha explorado la posibilidad de encontrar especies con números de coordinación de 2 y 4, en los cuales sin embargo, el empleo de ligantes voluminosos es menos socorrido que con los complejos isoelectrónicos de Pd o Pt de la forma $M(PR_3)_2$, ya que en los compuestos de oro los números de coordinación dependen tanto de factores estéricos como electrónicos.⁹¹

El material de partida usual para la síntesis de complejos de oro(I) con fosfinas terciarias o arsinas es el $AuCl_4^-$ que puede ser reducido con la fosfina correspondiente, esquema 23 (a).

Otro método menos costoso involucra la reducción *in situ* del $AuCl_4^-$ por medio del 2,2'-tiodietanol o (bis-2-hidoxietilsulfuro), esquema 23 (b).

Estos complejos de oro(I) pueden obtenerse también a través de la síntesis de un complejo aislable que posea un ligante débilmente coordinado como el tht (tetrahidrotiofeno), el cual reaccionará posteriormente con la fosfina terciaria deseada (o arsina), esquema 23 (c).



Esquema 23.

Síntesis de complejos de oro (I) con fosfinas terciarias.

1.9.2.4. Complejos de estequiometría 1:1.

Numerosos estudios de difracción de rayos-X de monocristal muestran una geometría lineal en compuestos del tipo $(Ph_3P)AuX$ donde $X = Cl, Br, I, NO_3, SCN, Ph, R, CN, Me, CF_3, OCOMe, OCOF_3, S_2CNEt_2, S_2COMe, OCOPh, NMe_3$; así como del tipo R_3PAuCl donde $R_3 = Cp_3, PhCp_2, Me_3P, Et_3P, Cl_3P, (PhO)_3P, (toluyl)_3P$ y $Pr_3PAuC_5H_5$ y Ph_3AsAuX donde $X = Cl, Br$.⁹² En todos estos complejos el ligante X es monodentado (incluidos los ligantes nitrato y ditio, así como el ciclopentadienil- η^1).

En la tabla 11 se pone de manifiesto la influencia *trans* del ligante X sobre la longitud del enlace Au-P en algunos de estos compuestos, la cual depende más del átomo donador situado sobre X que de el átomo X por sí mismo. Se observa además que las longitudes de enlace siguen una tendencia que concuerda con los órdenes del efecto *trans* (los datos de las desviaciones estándar para los valores de longitudes de enlace son coherentes con el análisis y pueden ser consultados en las referencias correspondientes).⁹³

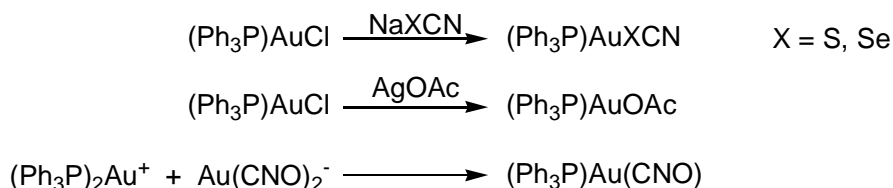
Átomo Donador	X	Au-P (Å)	Átomo Donador	X	Au-P (Å)
O	NO ₃	2.199	C	CNO	2.274
	OCOMe	2.207		C ₆ F ₅	2.270
	OCOFC ₃	2.208		C≡CC ₆ F ₅	2.274
	OCOCHCl ₂	2.210		Me	2.279
	OCO <i>i</i> -Pr	2.213		CN	2.278
	SO ₄	2.216		(2,6-MeO) ₂ Ph	2.284
N	OCOCH(OH)Me	2.219	P	CF ₃	2.285
	NCO	2.222		Ph	2.296
Cl	NMe ₃	2.231 (sal de ClO ₄)	PPh ₃	PPh ₃	2.295 [sal de C(CN) ₃]
					Cl
Br	Br	2.252		PPh ₃	2.312 (sal de PF ₆)
I	I	2.249		PPh ₃	2.325 (disolución)
S	SCN	2.252			
	SPh	2.259			
	S ₂ COEt	2.260			
	S ₂ COMe	2.261			
	S ₂ CPh	2.263-2.269			

Tabla 11.

Longitud de enlace Au-P en complejos dicoordinados del tipo (Ph₃P)AuX

Una clase análoga de compuestos puede ser preparada por medio de una reacción de metátesis o de redistribución, esquema 24.

Por otro lado, el complejo PF₃AuCl obtenido a partir de Au₂Cl₆ y PF₃ en SOCl₂ tiene una presión de vapor de 10⁻⁴ mbar a temperatura ambiente, por lo que se ha propuesto su empleo como precursor de láseres CVD.⁹⁴

**Esquema 24.**

Reacción de metátesis y de redistribución en la síntesis de complejos de Au(I).

1.9.2.5. Complejos con más de una Fosfina.

Los complejos con relaciones fosfina/metal de 2:1, 3:1 y 4:1 han sido sintetizados alterando la estequiometría de la mezcla de reacción. El compuesto que se obtiene en disolución depende en gran medida del ángulo de cono de la fosfina.

De esta manera, la $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ y la $\text{P}(\text{Cp})_3$ forman únicamente complejos 2:1, mientras que con la $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ se obtienen compuestos 3:1 y con la PEt_3 se pueden obtener incluso los respectivos 4:1.

Por otra parte, la estequiometría del complejo aislado en el estado sólido depende de factores tales como las propiedades de coordinación del anión y de la relación de tamaño entre el catión y el anión. De este modo, el $(\text{PPh}_3)_2\text{Au}(\text{SCN})$ es un compuesto tricoordinado mientras que si se utiliza la triciclohexilfosfina se obtiene un complejo dicoordinado, $(\text{Cy}_3\text{P})\text{Au}^+\text{SCN}^-$.

Asimismo, se han determinado otras numerosas estructuras de compuestos dicoordinados lineales de oro(I) como los que se muestran en la tabla 12.⁹⁵

Complejo de Oro(I)	X
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Au}]^+[\text{X}]^-$	$\text{NO}_3, \text{PF}_6, \text{C}(\text{CN})_3$
$[(\text{PCy}_3)_2\text{Au}]^+[\text{X}]^-$	$\text{NCS}, \text{PF}_6, \text{Cl}$
$[(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{Au}]^+[\text{X}]^-$	PF_6
$[(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Au}]^+[\text{X}]^-$	BPh_4

Tabla 12.

Complejos dicoordinados lineales de Oro(I).

Por otro lado, se conocen también los compuestos tricoordinados del tipo $(PPh_3)_2AuX$ con $X = Cl, Br, I, NCS$ y el $[(PPh_3)Au]^+[X]^-$ con $X = BPh_4$ así como los tetracoordinados del tipo $(PPh_3)_3AuX$ con $X = Cl$ y SCN ; el $[(PPh_2Me)_4Au]^+[PF_6]^-$, el $[(PPh_3)_4Au]^+[BPh_4]^-$ y el $[(SbPh_3)_4Au]^+[ClO_4]^-$.

Los compuestos tricoordinados son: (a) esencialmente trigonales cuando todos los ligantes son iguales o (b) ligeramente distorsionados cuando los efectos estéricos obligan a que el ángulo P-Au-P exceda los 120° .⁹⁶ Por su parte, los complejos 4:1 presentan geometrías tetraédricas distorsionadas.⁹⁷

Asimismo, se han sintetizado complejos tricoordinados con ligantes mixtos como el $[(PPh_3)Au(bipy)]^+$ que presentan una coordinación bidentada altamente asimétrica, figura 27.⁹⁸

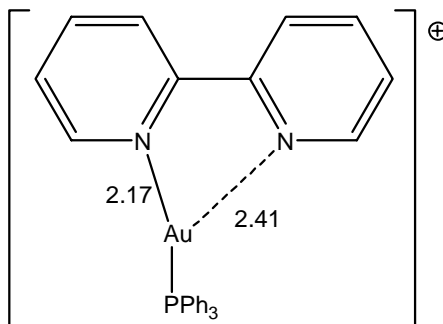


Figura 27.
Coordinación asimétrica del $[(PPh_3)Au(bipy)]^+$.

Adicionalmente, se han establecido algunas tendencias en relación a las distancias de enlace Au-X y Au-P en complejos del tipo $(PPh_3)_nAuX$, tabla 13.

$(PPh_3)_nAuCl$			$(PPh_3)_nAuSCN$			$(PPh_3)_2AuX$		
<i>n</i>	Au-P (Å)	Au-Cl (Å)	<i>n</i>	Au-P (Å)	Au-S (Å)	X	Au-P (Å)	Au-X (Å)
1	2.235	2.279	1	2.252	2.304	Cl	2.27	2.533
2	2.27	2.533	2	2.348	2.469	Br	2.323	2.625
3	2.41	2.71	3	2.396	2.86	I	2.333	2.754

Tabla 13.
Ángulos de enlace (Å) para los complejos $(PPh_3)_nAuX$ y $(PPh_3)_2AuX$.

Las longitudes de enlace Au-Cl varían más con cambios en los números de coordinación de lo que las longitudes Au-P lo hacen y son por tanto, más sensibles al decremento en el carácter s a medida que los orbitales híbridos usados por el átomo de oro cambian de sp a sp^3 .

Por otro lado, las fosfinas o arsinas multidentadas forman también complejos de oro(I) del tipo $[\text{Au}(\text{L-L})_2]^+$ y han sido estructuralmente caracterizados para una gran variedad de L-L, entre las que se incluyen la diars u o-fenilenbis(dimetilarsina), la dppe o bis(difenilfosfino)etano y la bis(difenilfosfino)(metil)fenilarsina entre otros, figura 28.⁹⁹

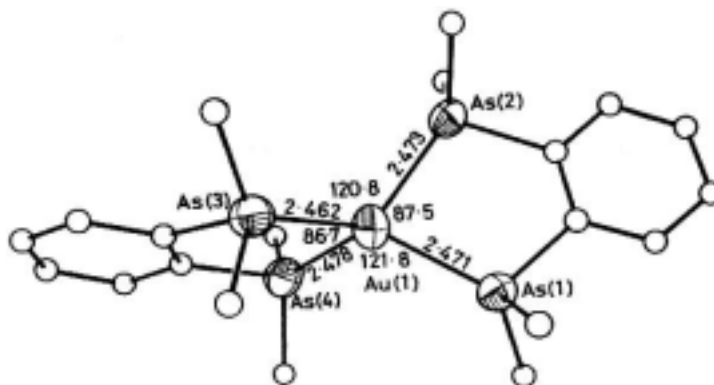


Figura 28.
Estructura cristalina del catión $[\text{Au}(\text{pdma})_2]^+$.

Por otra parte, los derivados de oro(I) con ligantes difosfinas pueden actuar ya sea en un modo quelatante y típicamente de la forma $[\text{Au}(\text{PR}_2\text{ZPR}_2)_2]^+$ con $\text{Z} = \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_n, \text{NH}$, entre otros o bien en forma de puente. Esta última modalidad usualmente origina especies dinucleares de la forma $[(\text{AuX})_2(\mu\text{-PR}_2\text{ZPR}_2)]$ y $[\text{Au}_2(\mu\text{-R}_2\text{ZPR}_2)_2]^{2+}$.¹⁰⁰

Mucho menos común es la formación de polímeros $\{[\text{Au}(\mu\text{-PR}_2\text{ZPR}_2)]_n\}^{n+}$ e incluso la obtención de catenanos o metalocriptandos, figura 29, la cual involucra un método de síntesis sumamente delicado.^{101,102}

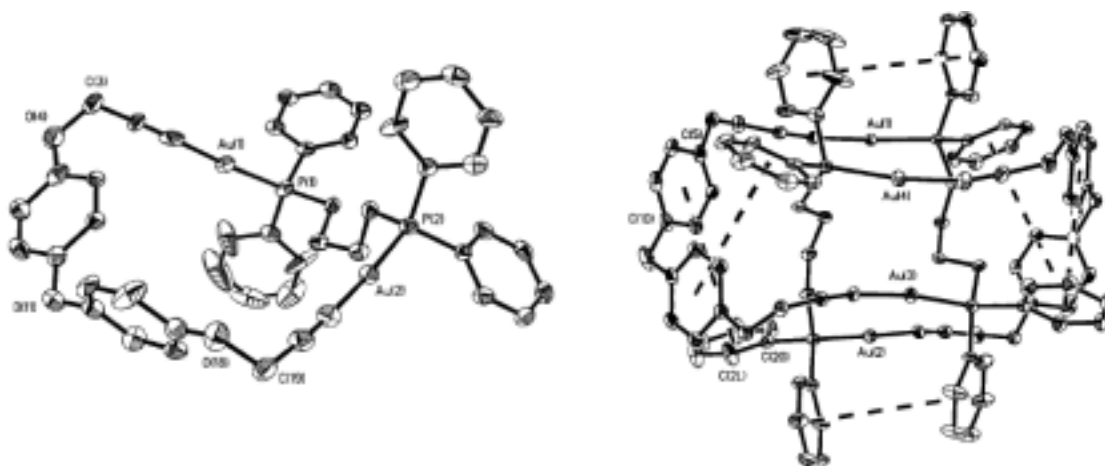


Figura 29.
Catenanos y Rotaxanos de oro(I).

1.9.2.6. Complejos con Ligantes donadores por S.

Los complejos de oro(I) con ligantes donadores por azufre más importantes son los tiolatos con la fórmula general $[\text{Au}(\text{SR})]_n$ ampliamente usados para el tratamiento de la artritis reumatoide.¹⁰³

Recientemente se han desarrollado estudios de EXAFS y Mössbauer en estos compuestos encontrándose en todos ellos una coordinación diagonal del átomo de oro con distancias de enlace Au-S de aproximadamente 2.30Å y son, por lo tanto polímeros unidos por puentes tiolato, figura 30.¹⁰⁴

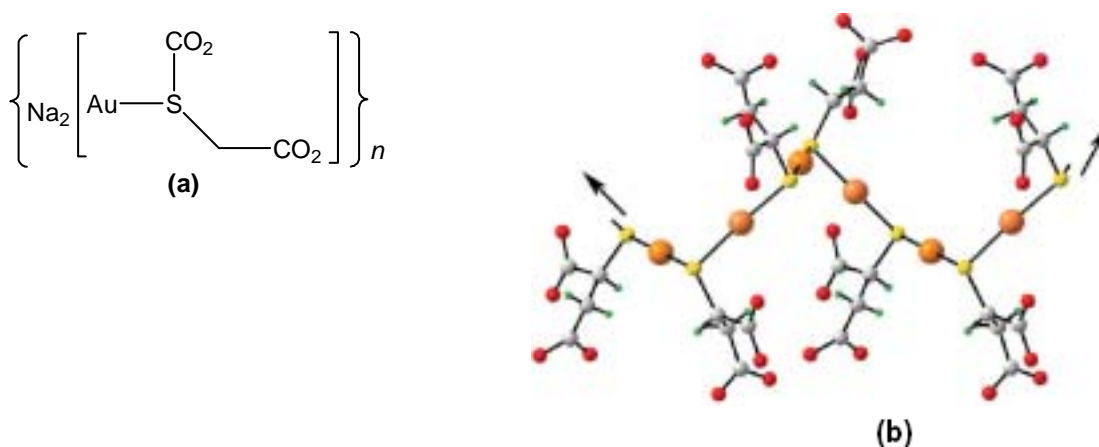
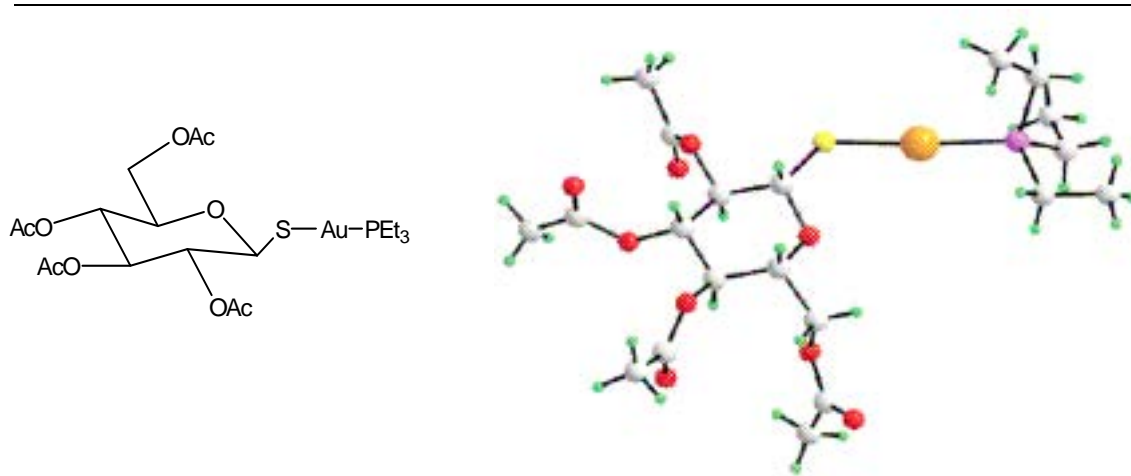


Figura 30.

(a) Aurotiomolato de sodio, (b) Estructura del dianión polimérico de $[\text{Na}_2\text{Cs}(\text{H})][\{\text{Au}(\text{SCH}(\text{CO}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\}_2]$, un análogo del aurotiomolato de sodio.
anaranjado: Au, amarillo: S, rojo: O, gris: C, verde: H.

Por otra parte, se han sugerido estructuras hexaméricas para algunos complejos con sustituyentes alquilo grandes. Cuando se emplea $\text{R} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$, se obtiene un anillo de Au_6S_6 de doce miembros (soluble en disolventes orgánicos) en conformación de silla. Adicionalmente, el $\text{Au}(\text{SH})_2^-$ puede obtenerse a partir de $\text{Au}(\text{acac})_2^-$ y H_2S , donde las distancias de enlace Au-S son de 2.277-2.297Å.¹⁰⁵

La reacción con fosfinas da lugar a compuestos monoméricos del tipo R_3PAuSR , como el tetra-acetil tioglucosa trietilfosfina oro(I) [auranofin] presente en el célebre medicamento antiartrítico conocido comercialmente bajo el nombre de Aktiil[®], Crisinor[®], Crisofin[®], etc., figura 31.¹⁰⁶

**Figura 31.**

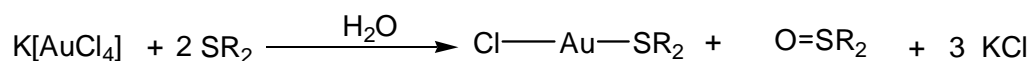
Estructura cristalina del auranofin.

anaranjado: Au, amarillo: S, morado: P, rojo: O, gris: C, verde: H.

Asimismo, el anión en $[\text{Ph}_4\text{As}]^+[\text{Au}(\text{SPh})_2]^-$ contiene átomos de oro diagonalmente coordinados con distancias de enlace Au-S de 2.262-2.271 Å, mientras que en $\text{Au}(\text{SR})_2^-$ con $\text{R} = 2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ la distancia correspondiente es de 2.288 Å.¹⁰⁷ En el complejo $[\text{PhAs}]^+[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ se encuentra una coordinación lineal de S-Au-S (mas no Au-S-C), así como en complejos relacionados de fosfinas del tipo $(\text{R}_3\text{P})_n\text{AuSCN}$. Adicionalmente, los sulfatos y tiosulfatos se coordinan a través del azufre en complejos como $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que posee un átomo de oro dicoordinado.

Por otra parte, de entre los ligantes neutros, los tioéteres forman complejos importantes del tipo $\text{AuCl}(\text{SR}_2)$ donde $\text{SR}_2 = \text{Me}_2\text{S}, \text{Et}_2\text{S}, \text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ que son además sintéticamente útiles debido a que el sulfuro puede ser fácilmente reemplazable por donadores fuertes.

De esta manera se han sintetizado compuestos como $\text{AuX}(\text{tht})$; cuando $\text{X} = \text{I}$ se encuentra una especie $[\text{Au}(\text{tht})_2]^+[\text{AuI}_2]^-$ mientras que el cloruro y el bromuro son especies neutras. El material de partida usual es el AuCl_4^- que puede ser reducido con el tioéter correspondiente (ver sección 1.9.1.) esquema 25.

**Esquema 25.**

Síntesis de $\text{AuX}(\text{SR}_2)$.

Los ligantes ditiolatos bidentados originan complejos como el $\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)$ con $\text{R} = \text{Et}$, Pr o Bu y como el $\text{Au}(\text{S}_2\text{PR}_2)$ con $\text{R} = \text{Pr}$, los cuales poseen estructuras diméricas cuya base son anillos de ocho miembros con coordinación lineal S-Au-S y distancias cortas Au-Au del orden de $3.0\text{-}3.4\text{\AA}$; a su vez, estas unidades se asocian para formar cadenas, figura 32.¹⁰⁸

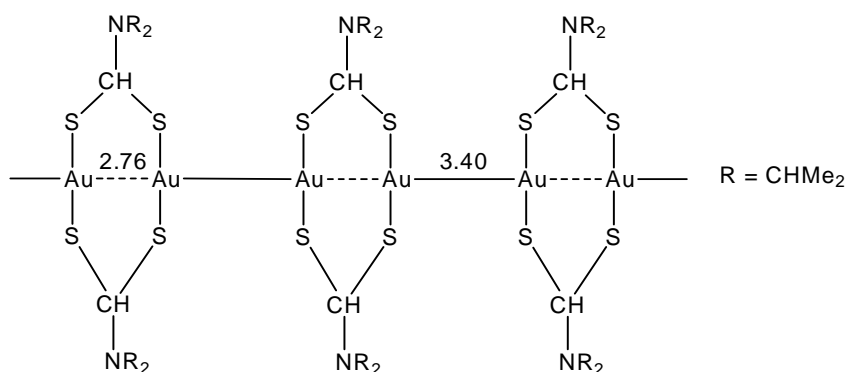


Figura 32.
Estructura dimérica de $\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)$ asociándose en cadenas.

1.10. Efectos Relativistas en la Química del Oro.

Es conocido que para todos aquéllos átomos con números atómicos elevados, las propiedades de los electrones de valencia se modifican.¹⁰⁹

De esta manera, el oro muestra una clara preferencia tanto por enlaces cortos y fuertes [que sugieren una relación pequeña de radios atómico/iónico y una alta electronegatividad] como por números de coordinación bajos (2 y 4).

Igualmente, los átomos de oro tienen acceso también a varios números de oxidación más altos (Au^{2+} , Au^{3+} , Au^{5+}) así como más bajos (Au^-), los cuales no se presentan ni en la química de la plata ni en la del mercurio.¹¹⁰

Asimismo, los cationes de oro en estado de oxidación +1 son más pequeños que los correspondientes de plata. El radio covalente del oro +1 es más pequeño que el de la plata por cerca de 0.09\AA .¹¹¹

Este fenómeno se explica tomando en cuenta que bajo la influencia de una incrementada carga nuclear puntual, los electrones s que están más próximos al núcleo en átomos con altos números atómicos son atraídos con mayor intensidad, de manera que alcanzan velocidades que se acercan a la velocidad de la luz y en consecuencia la *masa relativista* del electrón se incrementa en gran medida con efectos que aplican también para los radios de los orbitales de estos átomos (Teoría de la Relatividad de Einstein), figura 33.¹¹²

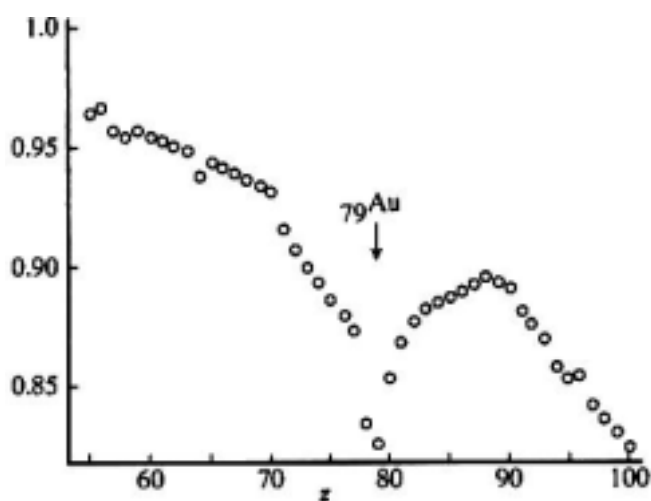


Figura 33.

Contracción relativista ($r_{rel}/r_{no\ rel}$) para los orbitales 6s de los elementos pesados en función de su número atómico (Z).

En la figura 33 se ha trazado el valor de la relación del radio relativista de los electrones de valencia sobre su radio no relativista como función del número atómico para algunos elementos pesados. Es claro que esta relación se aleja grandemente de la unidad a medida que el valor de Z aumenta y que $r_{rel}/r_{no\ rel}$ alcanza un pronunciado valor mínimo para el oro (Z=79).¹¹³

El efecto relativista generalmente se caracteriza por la presencia de tres *síntomas* interrelacionados:

- a). Contracción de los orbitales ns y, en menor grado, los np.
- b). Acoplamiento espín-órbita.
- c). Expansión de los orbitales (n-1)d.

Dos ejemplo clásicos e indicativos de la existencia de este fenómeno son, en primer lugar, la disponibilidad del estado de oxidación Au(III) y aún de estados de oxidación mayores debidos a la expansión de los orbitales 5d y, en segundo lugar, la pronunciada tendencia del Au(I) a formar complejos dicoordinados lineales a través de una eficiente hibridación *sp* o *sd*. De la misma forma, tanto la elevada afinidad electrónica de Au(0) como la contracción de su estado 6s (de baja energía) son la base para explicar el fuerte enlace existente en la molécula de Au₂ y la destacada estabilidad de los aniones Au⁻.¹¹⁴

Otra consecuencia del efecto relativista es el color del oro, ya que presenta una absorción comenzando en 2.4 eV, atribuída a la transición desde la banda 5d hasta el nivel de Fermi (esencialmente la banda 6s). En consecuencia, refleja la luz roja y amarilla y fuertemente absorbe el azul y el violeta.¹¹⁵

Cálculos recientes han demostrado que como consecuencia de estos cambios drásticos los electrones 5d¹⁰ de capa cerrada para los estado de oxidación Au(0) u Au(I) pueden *separarse y movilizarse* para su empleo en el enlace químico.¹¹⁶

En consecuencia, a través de la capa 5d¹⁰ el átomo de oro puede interactuar con otros elementos en moléculas y con otros átomos de oro para formar cúmulos. De la misma forma, los centros de Au(I) tienden a acercarse lo más posible generando distancias Au-Au entre 2.7 y 3.3Å que son aún más cortas que aquéllas que se encuentran en el oro metálico. Este fenómeno fue denominado *Atracción Auofilica* o *Auofilicidad* por Hubert Schmidbaur en 1989.¹¹⁷

1.11. Auofilicidad: Un Enfoque Estructural.

1.11.1. Auofilicidad Intermolecular.

Una gran variedad de complejos de oro poseen interacciones Au-Au inusualmente cortas en el estado sólido. El agregamiento de complejos lineales dicoordinados de Au(I) L-Au-X sigue un patrón estructural completamente diferente del de los complejos análogos de metales más ligeros (Cu, Ag): mientras que éstos últimos forman dímeros y oligómeros con el ligante X cercano al centro metálico, la oligomerización de compuestos de oro esta gobernada por un acercamiento muy próximo de los átomos metálicos, figura 34.¹¹⁸

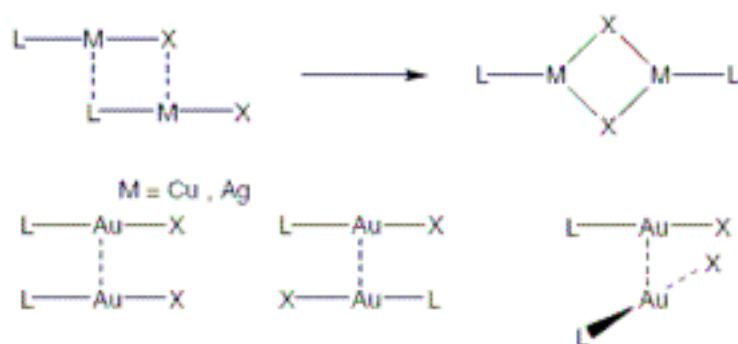


Figura 34.

Arriba: Agregación de complejos L-M-X con M= Cu (I), Ag (I).
Abajo: Interacción aurofílica en dímeros de complejos L-Au-X.

Este acercamiento puede ocurrir con los ejes moleculares en posición paralela, antiparalela o perpendicular, pero en todos los casos los contactos Au-Au representan la distancia más corta entre los componentes moleculares. Las distancias de interacción Au-Au son típicamente de 2.8-3.3 Å, muy por debajo de la suma de sus radios de van der Waals (3.6Å).

Datos individuales de valores de energía de enlace aurofílico comprenden un intervalo de entre 5-15kcal/dímero dependiendo de la naturaleza de los ligantes L y X, por lo que son razonablemente equiparables a las energías del enlace de hidrógeno.¹¹⁹

Aún más sorprendente resulta el hecho de que esta atracción aurofílica ha sido detectada entre componentes de igual carga eléctrica (dos cationes o dos aniones) para los que se esperaría una repulsión electrostática. Esta observación indica que el enlace Au-Au se impone frente a fuerzas repulsivas, figura 35.¹²⁰

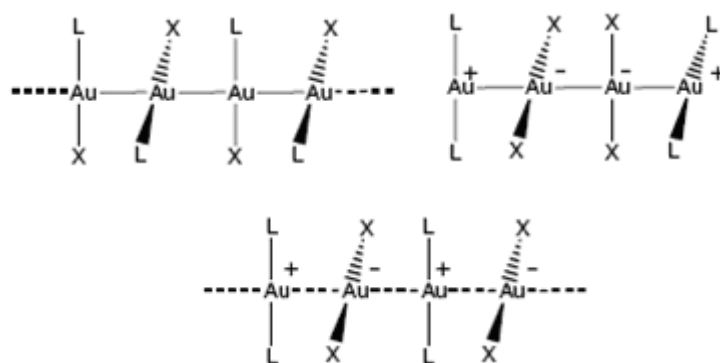


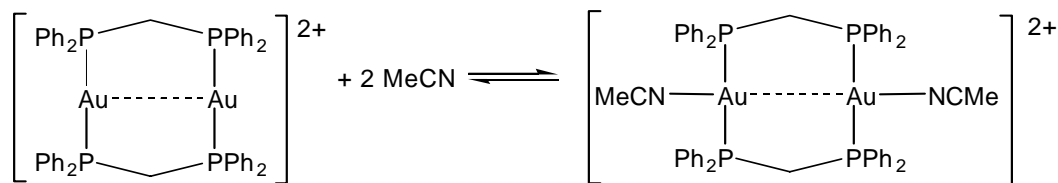
Figura 35.

Agregación de complejos heterolépticos de Au(I) L-Au-X y $[L-Au-L]^+[X-Au-X]^-$.

La agregación a través del enlace aurofílico no está restringida a la formación de dímeros, ya que puede llevar a la obtención de trímeros, tetrámeros, cadenas unidimensionales e incluso capas bidimensionales de monómeros así como de redes tridimensionales de monómeros asociados exclusivamente vía interacciones Au-Au. En ciertos sistemas se han encontrado una alternancia entre enlaces fuertes (cortos) y débiles (largos) en el estado sólido.

Adicionalmente, en casos selectos se ha detectado agregación en disolución donde las interacciones se mantienen aún en contra de la tendencia esperada de los componentes monoméricos de completar la esfera de solvatación.

Asimismo, ha sido observado que un complejo dado que posea una estructura con interacciones aurofílicas en el cristal muy probablemente también la poseerá en los cristales de la fase solvatada, de manera que las cadenas no se interrumpen por las moléculas de disolvente sino que se asocian alrededor de ellas sin romper las interacciones aurofílicas, esquema 26.¹²¹



Esquema 26.

Interacciones aurofílicas en presencia de moléculas de disolvente.

Por otro lado, la mayoría de los complejos que presentan contactos Au-Au muestran también fuerte luminiscencia que es atribuida a las transiciones electrónicas entre estados, cuya energía está fuertemente dominada por los enlaces aurofílicos.¹²²

Particularmente en estudios recientes, este fenómeno se ha atribuido a la estabilización del estado excitado como consecuencia del elongamiento del enlace aurofílico.¹²³ A pesar de que existe una abundantísima cantidad de ejemplos, es aún difícil hacer asignaciones definitivas de los efectos fotofísicos con base en las estructuras específicas de los complejos.

1.11.2. Aurofilicidad Intramolecular.

En todos los casos donde un heteroátomo pequeño X actúa como puente entre dos átomos de oro, se ha encontrado que el ángulo de enlace Au-X-Au es extremadamente corto provocando a su vez un contacto Au-Au directo también corto de aproximadamente 3Å en promedio.¹²⁴

La ganancia en energía asociada al establecimiento de enlace aurofílico se ha asociado a la inducción y soporte de la formación de cúmulos de átomos de oro alrededor de un centro de nucleación X dado.¹²⁵ Las interacciones aurofílicas intramoleculares se han encontrado también en algunos complejos dinucleares del tipo $(\text{AuX})_2$ donde X es un ligante quelatante como el ditiocarbamato, la fosfina iluro $[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2]$ o fosfinas bidentadas, figura 36.¹²⁶

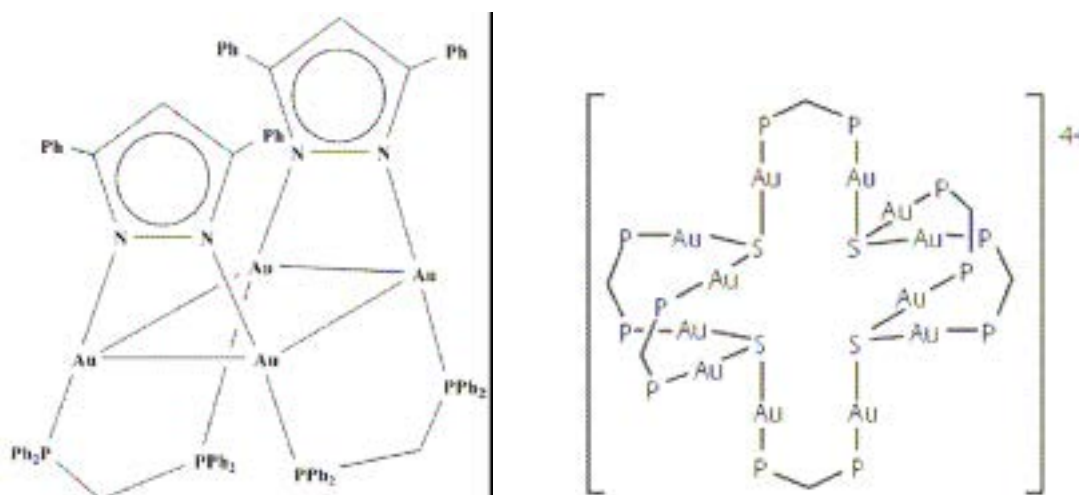


Figura 36.
Interacciones aurofílicas Intramoleculares.

Actualmente existen muchos debates en relación a los factores que dominan la aparición y fuerza de las interacciones aurofílicas inter e intramoleculares.¹²⁷

Se ha encontrado que las interacciones son fácilmente reversibles bajo la acción de la temperatura y muy sensibles a muchos otros efectos cuando existen situaciones de competencia como por ejemplo, el impedimento estérico de los sustituyentes cercanos, las fuerzas de empaquetamiento en el cristal, la concentración y solvatación en disolución, cambio en el estado de agregación molecular, entre otros.¹²⁸

En este contexto, resulta de gran importancia en particular el efecto estérico del grupo SR con R = grupo orgánico, en su sustitución por ligantes X en complejos del tipo XAuPR_3' , ya que el adecuado manejo de estos efectos resulta en una técnica estratégica muy empleada para inducir y reforzar la aurofilicidad en derivados de este tipo.¹²⁹

Adicionalmente, la presencia de contactos aurofílicos puede reconocerse no sólo a través de las cortas distancias metal-metal, de las inusuales conformaciones y configuraciones de las moléculas sino también a través de estudios de espectroscopías Raman y de absorción y emisión electrónica.

1.12. Propiedades Ópticas de Complejos de Au(I): Relacion entre Aurofilicidad y Luminiscencia.

Muchas especies enlazadas a través de interacciones Au-Au muestran una intensa fotoluminiscencia en la región del UV/vis en el estado sólido. Este efecto puede desaparecer en disolución a pesar de que existen numerosos casos favorables donde la luminiscencia se mantiene al menos en altas concentraciones en un disolvente adecuado.¹³⁰

La asignación de la luminiscencia a transiciones específicas no es siempre precisa pero existe un número creciente de ejemplos en los que es suficientemente claro que el enlace Au-Au es el responsable de las transiciones relevantes, de manera que la luminiscencia se ha convertido en una herramienta de diagnóstico importante de la aurofilicidad.¹³¹

En el ión libre de Au(I) los orbitales frontera son los 5d llenos, seguidos de los 6s y 6p vacíos, mientras que en complejos de Au(I) las transiciones de baja energía centradas en el metal $[5d \rightarrow 6s]$ así como $[5d \rightarrow 6p]$ son factibles. De esta manera, se han reportado absorciones triplete $[d \rightarrow s]$ para el compuesto $[\text{AuCl}_2]^-$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 246\text{nm}$ al igual que para $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 250\text{nm}$.¹³²

Sin embargo, $[\text{AuCl}_2]^-$ exhibe una banda de emisión a 687nm en etanol mientras que el $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$ sólido muestra una fosforescencia con $\lambda_{\text{MAX}} = 663\text{nm}$ asignada a transiciones MC a temperatura ambiente.

Adicionalmente, el complejo $[\text{Au}(\text{TPA})\text{Cl}]$ con TPA = 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantato, también presenta una emisión en estado sólido a temperatura ambiente con $\lambda_{\text{MAX}} = 643\text{nm}$ que se asume proveniente de un estado triplete $[d \rightarrow s]$.¹³³

En otros casos, las transiciones $[d \rightarrow p]$ MC son mas bajas en energía que las correspondientes $[d \rightarrow s]$. Tal estabilización de los orbitales 6p del oro puede lograrse empleando ligantes π aceptores, de tal manera que varios complejos tricoordinados de Au(I) con fosfinas ligantes como $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 512\text{nm}$ y el $[\text{Au}_2(\text{dcpe})_3]^{2+}$ con $\text{dcpe} = \text{bis}(\text{d ciclohexilfosfinoetano})$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 508\text{nm}$ son luminiscentes a temperatura ambiente en acetonitrilo y se considera que emiten desde tripletes $[d \rightarrow p]$.¹³⁴

Adicionalmente, debido a que la especie de Au(I) puede actuar tanto como un agente reductor como un oxidante, pueden ocurrir transiciones LMCT y MLCT a energías razonablemente bajas. Los complejos que contienen un mayor número de ligantes reductores muestran transiciones LMCT a mayores longitudes de onda que se encuentran usualmente mezcladas con transiciones MC de la misma simetría.

Este tipo de absorciones han sido identificadas también en algunos complejos azida del tipo $[\text{Au}(\text{N}_3)_2]^-$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 218\text{nm}$, así como yoduro y tiolato $[\text{Au}(\text{SH})_2]^-$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 250\text{nm}$.¹³⁵ De hecho, una gran variedad de complejos tiolatos de Au(I) han sido reportados con emisiones desde estado triplete del tipo LMCT/MC, como el $[\text{Au}(\text{TPA})(\text{SPh})]$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 596\text{nm}$ a 77K.

Algunos complejos polinucleares también emiten desde estados triplete LMCT como el $[\text{Au}_2(\text{dppe})(p\text{-tiocresolato})_2]$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 495\text{nm}$.¹³⁶

Por otra parte, los complejos con ligantes π aceptores como las fosfinas, los cianuros o los isocianuros presentan bandas de absorción debidas a MLCT. Algunos ejemplos son el $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 240\text{nm}$, el $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 235\text{nm}$ y el $[\text{Au}(\text{PEt}_3)_2]$ con $\lambda_{\text{MAX}} = 251\text{nm}$.¹³⁷

De igual manera, se encuentra que estas transiciones pueden estar mezcladas con las correspondientes MC $[d \rightarrow p]$ en donde los orbitales moleculares del aceptor están compuestos de orbitales π^* del ligante y por orbitales p del átomo de oro. Muchos complejos de fosfinas han mostrado exhibir fosforescencia desde estado MLCT o LMCT/MC.

De modo muy interesante se han encontrado una serie de complejos tiolatos aniónicos del tipo $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{R})_2]$ que exhiben luminiscencia en estado sólido que se origina a transiciones MLCT y no de LMCT que suele ser la asignación usual para la emisión de derivados con grupos tiolatos.¹³⁸

En algunos complejos la transición de menor energía es de naturaleza IL o LLCT; por ejemplo el $[\text{Au}(\text{C} \equiv \text{CPh})_2]^-$ muestra fosforescencia con $\lambda_{\text{MAX}} = 450\text{nm}$ que se origina desde el estado $\pi\pi^*$ del ligante acetiluro. Menos común resulta atribuir el origen de la luminiscencia a transiciones LLCT como es el caso de complejos del tipo $[\text{Au}_2\text{I}_2(\mu\text{-dppm})]$ y $\text{Au}_2\text{I}_2(\mu\text{-tppm})]$ los cuales exhiben bandas de emisión atribuidas a transiciones LLCT.¹³⁹

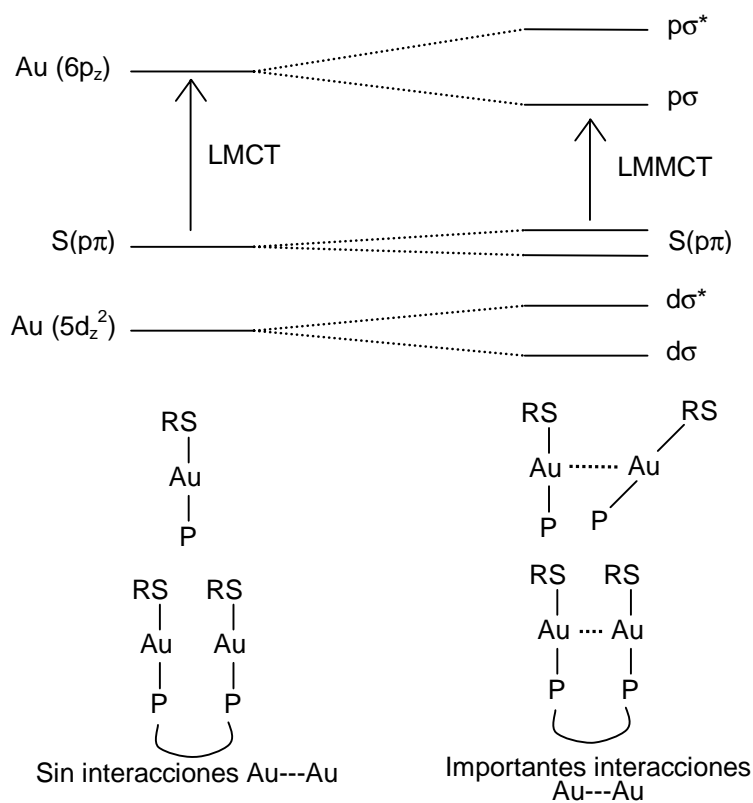
Por otra parte, Bruce y colaboradores¹⁴⁰ han estudiado los espectros electrónicos de una serie de complejos dinucleares de Au(I) del tipo $[\text{Au}_2\text{L}_n(\mu\text{-difosfina})]$ conteniendo ligantes monotiolatos ($n = 2$) o ditiolatos ($n = 1$).

En general, el espectro de absorción de estos complejos muestra transiciones IL de alta energía con $\lambda_{\text{MAX}} = 260\text{-}285\text{nm}$ y bandas de baja energía a $300\text{-}330\text{nm}$ asignadas a transiciones LMCT $[\text{S} \rightarrow \text{Au}]$, con la excepción del miembro más pequeño de la serie para el cual la transición de más baja energía está significativamente desplazada hacia el rojo con $\lambda_{\text{MAX}} = 357\text{nm}$.

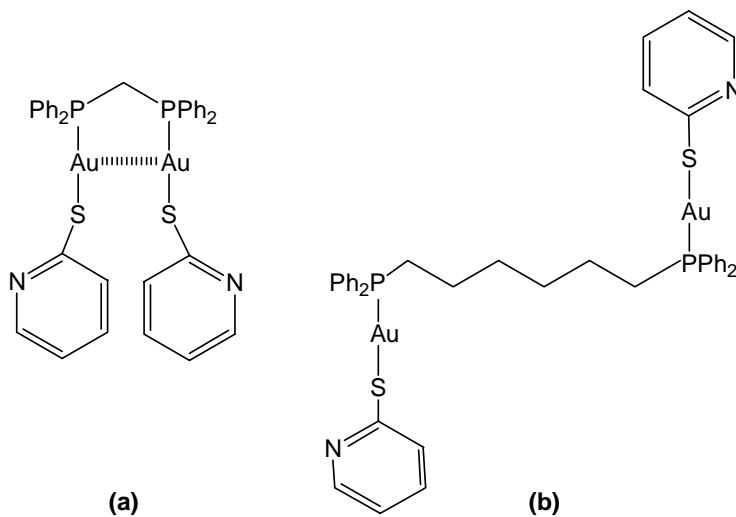
Los autores atribuyen este comportamiento a la presencia de contactos Au---Au intramoleculares, los cuales son más ocurrentes en complejos con difosfinas más pequeñas. De esta manera, las interacciones desestabilizan los orbitales del átomo de azufre y estabilizan al orbital 6p vacío del átomo de oro (con la simetría adecuada para formar un enlace σ), figura 37.

Sin embargo, los contactos Au---Au intermoleculares encontrados en las estructuras en estado sólido de dos de los derivados de cadena abierta, parecen no ejercer influencia en las propiedades ópticas de los complejos. Asimismo, no existe evidencia de que estas interacciones intermoleculares se mantengan en disolución.

Más recientemente, Tzeng y colaboradores¹⁴¹ reportaron las estructuras cristalinas y propiedades ópticas de complejos del tipo $[(\text{AuSN})_2(\mu\text{-difosfina})]$ donde SN representa al 2-piridíntiolato y la difosfina puede ser **(a)** dppm o **(b)** dppe, figura 38.

**Figura 37.**

Representación esquemática de los niveles de energía de orbitales de tiolatos de oro con mono- y difosfinas en presencia y ausencia de interacciones Au---Au.

**Figura 38.**

Esatruectura Molecular de (a) [(AuSN)₂(μ-dppm)] y (b) [(AuSN)₂(μ-dpph)].

Los estudios de difracción de rayos-X demuestran que mientras para el compuesto **(a)** existe un contacto aurofilico de 3.05\AA , para el compuesto **(b)** no se encuentran interacciones Au---Au, sin embargo se pudo establecer una relación entre los espectros de emisión de los compuestos con la presencia de interacciones Au---Au. De esta manera, a temperatura ambiente, el compuesto **(a)** presenta una emisión de baja energía a 660nm así como una emisión débil de alta energía a 496nm en estado sólido. Sin embargo, el complejo **(b)** presenta únicamente una banda fuerte de alta energía a 482nm. Así, la emisión de baja energía en **(a)** es asignada a transiciones MC mientras que las emisiones de alta energía tanto en **(a)** como en **(b)** se atribuyen a transiciones LMCT/LMMCT [S→Au].

La naturaleza emisiva de algunos de estos compuestos los vuelven apropiados para su uso en sensores selectivos hacia materiales orgánicos e inorgánicos mientras que a partir de algunos otros, es posible obtener información acerca de la estructura electrónica responsable por ejemplo, de sus características de conducción.¹⁴²

El entendimiento de la fotofísica y fotoquímica de este tipo de sustancias permitirá el diseño de complejos con un apropiado conjunto de ligantes para aplicaciones individuales.

Consecuentemente, áreas como la microelectrónica y la medicina podrían beneficiarse del creciente desarrollo en este campo, donde las necesidades de materiales optoelectrónicos para una gran variedad de aplicaciones se incrementan cada día.¹⁴³

2. OBJETIVOS

Objetivos Generales

El objetivo principal de este proyecto de investigación es obtener un mejor entendimiento sobre la naturaleza del fenómeno de aurofilicidad y los factores que influyen sobre él.

Asimismo, se busca poder aplicar el conocimiento adquirido sobre éste fenómeno en el diseño racional de compuestos y materiales cuyas estructuras y propiedades puedan ser ajustadas a necesidades e intereses particulares.

Adicionalmente, se desea evaluar la importancia que tienen los contactos Au---Au en disolución y en estado sólido sobre las propiedades medibles de los compuestos de Au(I), principalmente su comportamiento luminiscente y su potencial uso como sensores ópticos.

Metas Particulares

Para llevar al cabo los objetivos generales antes planteados, se estudiarán dos familias de compuestos dinucleares de Au(I) en las cuales se consiga variar sistemáticamente la distancia entre los metales, así como los efectos estéricos y electrónicos.

En este contexto, se emplearán diversas difosfinas puente y tiolatos co-ligantes fluorados y piridínicos que permitan incluir una variación de los factores electrónicos así como la explotación del potencial para coordinar centros metálicos adicionales.

Finalmente, siempre que sea posible se estudiarán las propiedades ópticas de los complejos en detalle y se correlacionarán con sus estructuras tomando en cuenta en particular las distancias entre los átomos de Au (contactos aurofílicos).

3. EXPERIMENTAL

Todos los reactivos y disolventes empleados en la síntesis de los complejos fueron adquiridos de Aldrich y/o Strem Chemicals y usados sin purificación previa, a menos que se especifiquen otras condiciones.

- Facultad de Química, UNAM

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un espectrofotómetro Nicolet Avatar FT-IR. Por su parte, los espectros de Masas fueron obtenidos con un espectrómetro Jeol JMSSX102A de geometría inversa. Para los estudios de Análisis Elemental se empleó un equipo Fisons Instrument EA 1108 mientras que para los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (empleando como referencia externa 85% de H_3PO_4) y ^{19}F fueron adquiridos en un equipo Varian Unity Inova 300 a temperatura ambiente en disolución de CDCl_3 , a no ser que se especifiquen otras condiciones. Finalmente, los espectros de absorción electrónica fueron adquiridos en un espectrómetro de UV/vis Shimadzu UV 160U.

- Escuela de Química e Ingeniería Química, QUB

Para la síntesis de los ligantes difosfinas dpephos, xantphos y dbfphos se siguieron los métodos reportados en la literatura.

Los espectros de RMN de ^1H , de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (empleando como referencia externa 85% de H_3PO_4) y ^{19}F fueron adquiridos en un equipo Bruker Advance DPX 300 a temperatura ambiente en disolución de CDCl_3 , a no ser que se especifiquen otras condiciones. Los espectros de absorción electrónica fueron adquiridos en un espectrómetro de UV/vis Perkin Elmer Lambda 800. Por su parte, los espectros de emisión fueron resueltos en un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer Lambda S55 equipado con un fotomultiplicador R928 y un aditamento para baja temperatura. Para las mediciones de luminiscencia en disolución de CH_2Cl_2 , el disolvente empleado fue previamente desgasificado y la concentración empleada de las disoluciones fue de ca. 10^{-3}M . Finalmente, la difracción de rayos-X de monocristal se llevó a cabo empleando un difractor Nonius Kappa CCD en la Escuela de Química de la Universidad de Southampton bajo el auspicio de "EPSRC National Crystallography Service

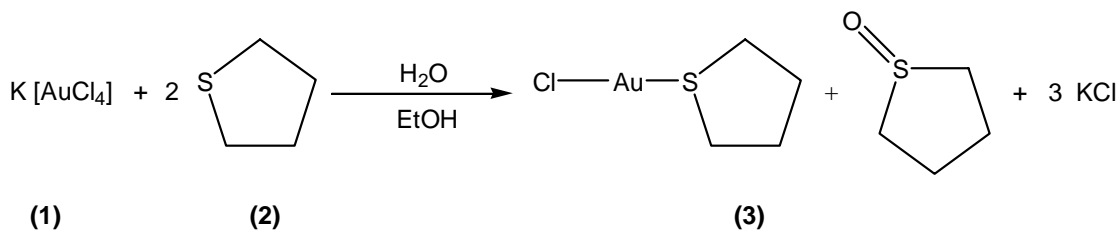
4. MÉTODO DE SÍNTESIS

PRIMERA PARTE

4.1. SÍNTESIS DE MATERIAS PRIMAS

4.1.1. Síntesis de [AuCl(tht)]

A una disolución de $K[AuCl_4]$ **(1)** (5.1g, 13.4 mmol) en una mezcla de etanol (150mL) y agua destilada (10mL) con agitación constante, se agregó lentamente tetrahidrotiofeno **(2)** (2.36mL, 2.68 mmol) permitiéndole reaccionar durante 25 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se separó por filtración al vacío; la fase sólida se lavó sucesivamente con porciones de alcohol etílico y agua destilada (3 x 20mL) para obtener el [AuCl(tht)] **(3)** (4.1g, 95% de rendimiento) como sólido blanco, esquema 27.

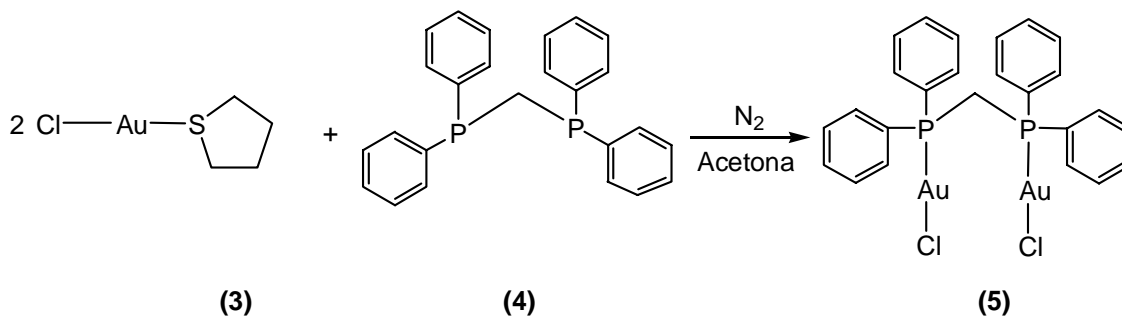


Esquema 1.
Síntesis de [AuCl(tht)].

4.1.2. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})]$

A una disolución de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (**3**) (0.15g, 0.47mmol) en acetona (100mL) se agregó una disolución de bis(difenilfosfino)metano (**4**) (0.1g, 0.23mmol) en acetona (50mL) con agitación constante permitiéndole reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo separando la mezcla por filtración al vacío; la fase sólida se lavó sucesivamente con porciones de alcohol etílico (3 x 20mL) para obtener el $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})]$ (**5**) (0.14g, 70% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 28.



Esquema 2.
Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})]$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 3.63 [t, $^2\text{J}(\text{PH})=11.1\text{Hz}$, 2H, CH_2], 5.30 (s, 4H, CH_2Cl_2), 7.40-7.55 (m, 12H, C_6H_5), 7.61-7.70 (m, 8H, C_6H_5).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 22.50 (s).

EM (FAB+): m/Z 849.

FTIR ν (cm^{-1}): 514.06, 692.08, 1102.14, 1434.75, 2895.44

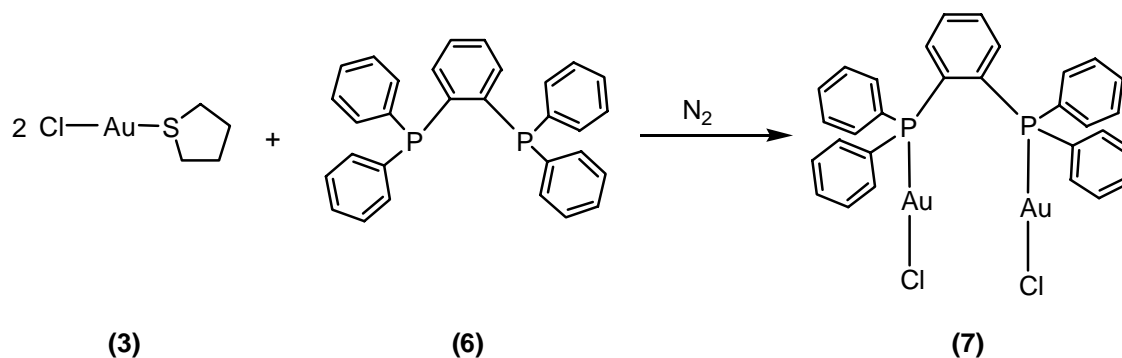
Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{P}_2$ C: 31.82%, H: 2.57%

Encontrado C: 31.45%, H: 2.67%

4.1.3. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppb})]$

A una disolución de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (**3**) (0.15g, 0.47mmol) en acetona (100mL) se agregó una disolución de bis(difenilfosfino)benceno (**6**) (0.092g, 0.23mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo separando la mezcla por filtración al vacío; la fase sólida se lavó sucesivamente con porciones de alcohol etílico (3 x 20mL) para obtener el $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppb})]$ (**7**) (0.19g, 95% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 29.



Esquema 3.
Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppb})]$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 7.16-7.25 (m, 2H, C_6H_5), 5.30 (s, 2H, CH_2Cl_2), 7.37-7.43 (m, 16H, C_6H_5), 7.48-7.56 (m, 6H, C_6H_5).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 23.17 (s).

EM (FAB+): m/Z 911.

FTIR ν (cm^{-1}): 558.13, 690.07, 747.23, 1097.06, 1435.14, 3052.05

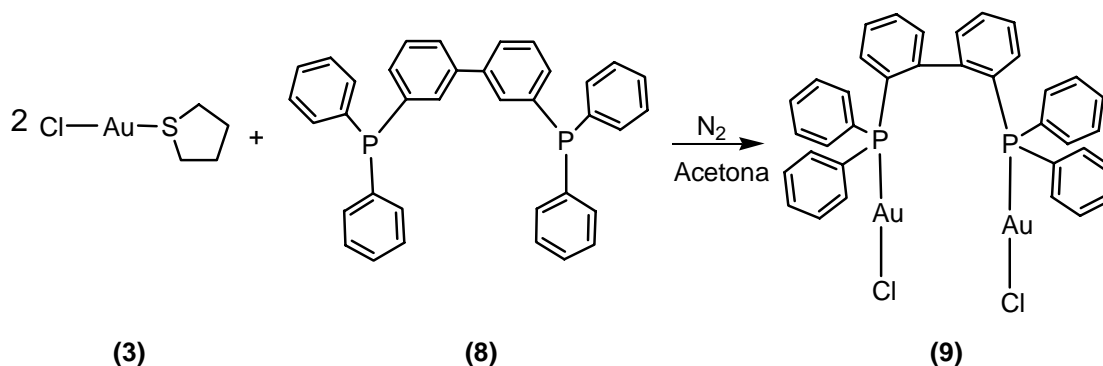
Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{Cl}_4\text{P}_2$ C: 37.37%, H: 2.63%

Encontrado C: 37.33%, H: 2.77%

4.1.4. Síntesis de $[Au_2Cl_2(\mu\text{-biphep})]$

A una disolución de $[AuCl(tht)]$ (**3**) (0.15g, 0.47 mmol) en etanol (100mL) se agregó una disolución de 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenil (**8**) (0.092g, 0.23 mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo separando la mezcla por filtración al vacío; la fase sólida se lavó sucesivamente con porciones de alcohol etílico (3 x 20mL) para obtener el $[Au_2Cl_2(\mu\text{-biphep})]$ (**9**) (0.18g, 90% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 30.



Esquema 4.
Síntesis de $[Au_2Cl_2(\mu\text{-biphep})]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 5.30 (s, 6H, CH_2Cl_2), 6.30-6.34 (m, 2H, biphe), 6.98-7.04 (m, 2H, biphe), 7.19-7.23 (m, 2H, biphe), 7.38-7.61 (m, 19H, C_6H_5), 7.74-7.82 (m, 4H, biphe).

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 25.19 (s).

EM (FAB+): m/Z 987.

FTIR ν (cm^{-1}): 502.49, 692.70, 1099.50, 1435.41, 3050.60

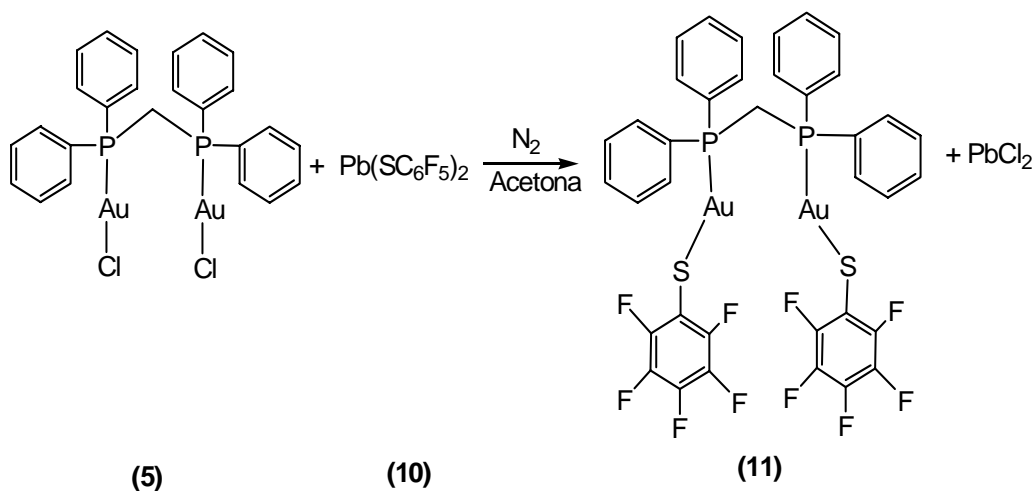
Análisis Elemental. calc. para $C_{39}H_{34}Au_2Cl_8P_2$ C: 37.71%, H: 2.76%

Encontrado C: 38.23%, H: 2.81 %

4.2. REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON $Pb(SC_6F_5)_2$

4.2.1. Síntesis de $[Au_2(SC_6F_5)_2](\mu-dppm)$

A una suspensión de $[Au_2Cl_2(\mu-dppm)]$ (**5**) (0.15g, 0.17mmol) en acetona (50mL) se agregó una disolución de pentafluorobencentiolato de plomo(II) (**10**) (0.10g, 0.17mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 48 horas a temperatura ambiente y monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, se detuvo la reacción separando la mezcla por filtración al vacío; la fase líquida se llevó a sequedad por evaporación a presión reducida, obteniéndose el $[Au_2(SC_6F_5)_2](\mu-dppm)$ (**11**) (0.10g, 50% de rendimiento) como aceite anaranjado, esquema 31.



Esquema 5.
Síntesis de $[Au_2(SC_6F_5)_2](\mu-dppm)$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 4.49 [t, $^2J(PH)=12Hz$, 2H, CH_2], 7.32-7.53 (m, 12H, C_6H_5), 7.75-7.85 (m, 8H, C_6H_5).

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 32.91 (s).

RMN ^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$) δ_F ppm: -166 (m, $2F_{meta}$, C_6F_5), -163 (m, F_{para} , C_6F_5), -133 (m, $2F_{orto}$, C_6F_5).

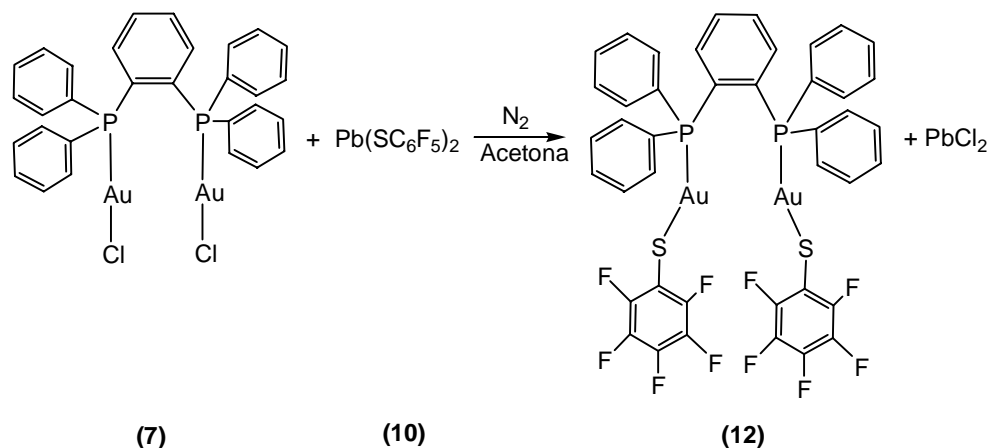
EM (FAB+): m/Z 1175.

FTIR ν (cm^{-1}): 510.22, 740.02, 855.14, 971.81, 1079.44, 1098.63, 1477.88, 1507.39, 1618.32, 2917.88

Análisis Elemental. calc. para $C_{37}H_{22}Au_2P_2S_2F_{10}$ C: 37.77%, H: 1.88%, S: 5.45%
Encontrado C: 37.63%, H: 1.76%, S: 6.25%

4.2.2. Síntesis de $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppb)]$

A una suspensión de $[Au_2Cl_2(\mu-dppb)]$ (**7**) (0.15g, 0.16mmol) en acetona (50mL) se agregó una disolución de pentafluorobencentiolato de plomo(II) (**10**) (0.10g, 0.16mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 48 horas a temperatura ambiente y monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, se detuvo la reacción separando la mezcla por filtración al vacío; la fase líquida se llevó a sequedad por evaporación a presión reducida, obteniéndose el $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppb)]$ (**12**) (0.13g, 65% de rendimiento) como aceite anaranjado, esquema 32.



Esquema 6.
Síntesis de $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppb)]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 7.32-7.41 (m, 2H, C_6H_4), 7.47-7.50 (m, 16H, C_6H_5), 7.57-7.60 (m, 4H, C_6H_5), 7.72-7.78 (m, 2H, C_6H_4).

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 30.05 (s).

RMN ^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$) δ_F ppm: -166.07 (m, 2 F_{meta}), -165.56 (m, F_{para}), -133.33 (m, 2 F_{orto}).

EM (FAB+): m/Z 1238.

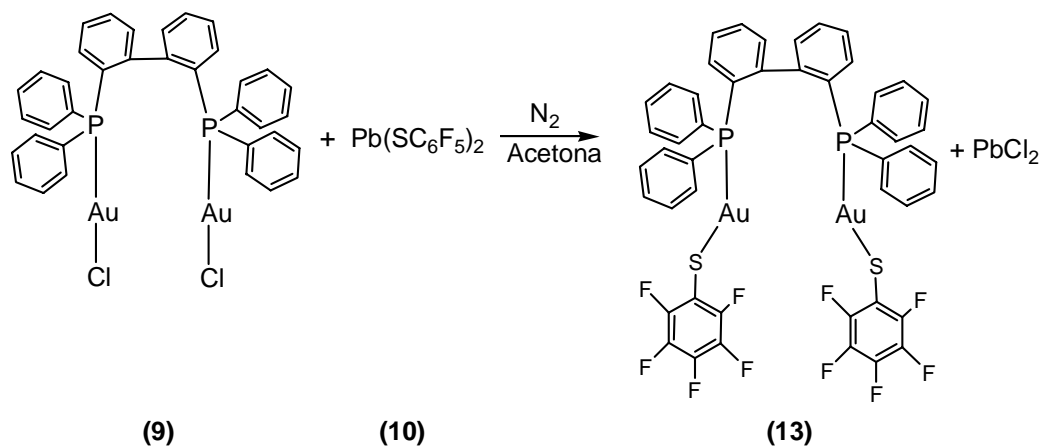
FTIR ν (cm^{-1}): 551.77, 692.59, 739.28, 855.45, 972.13, 1096.55, 1478.50, 1506.03

Análisis Elemental. calc. para $C_{42}H_{24}Au_2P_2S_2F_{10}$ C: 40.71%, H: 1.93%, S: 5.17%

Encontrado C: 40.35%, H: 1.84%, S: 5.02%

4.2.3. Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-biphep})]$

A una suspensión de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-biphep})]$ (**9**) (0.16g, 0.16mmol) en acetona (50mL) se agregó una disolución de pentafluorobencentiolato de plomo(II) (**10**) (0.10g, 0.16mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 48 horas a temperatura ambiente y monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, se detuvo la reacción separando la mezcla por filtración al vacío; la fase líquida se llevó a sequedad por evaporación a presión reducida, obteniéndose el $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-biphep})]$ (**13**) (0.10g, 47% de rendimiento) como sólido blanco, esquema 33.



Esquema 7.
Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 6.26-6.30 (m, 2H, biphe), 6.95-7.11 (m, 4H, biphe), 7.29-7.34 (m, 2H, biphe), 7.49-7.71 (m, 16H, C_6H_5), 7.97-8.04 (m, 4H, C_6H_5).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 37.80 (s).

RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3) δ_{F} ppm: -161.50 (m, 2F_{meta}), -160.60 (m, F_{para}), -128.20 (m, 2F_{orto}).

EM (FAB+): m/Z 1314

FTIR ν (cm^{-1}): 502.29, 692.99, 749.13, 853.40, 971.05, 1476.13, 1505.17

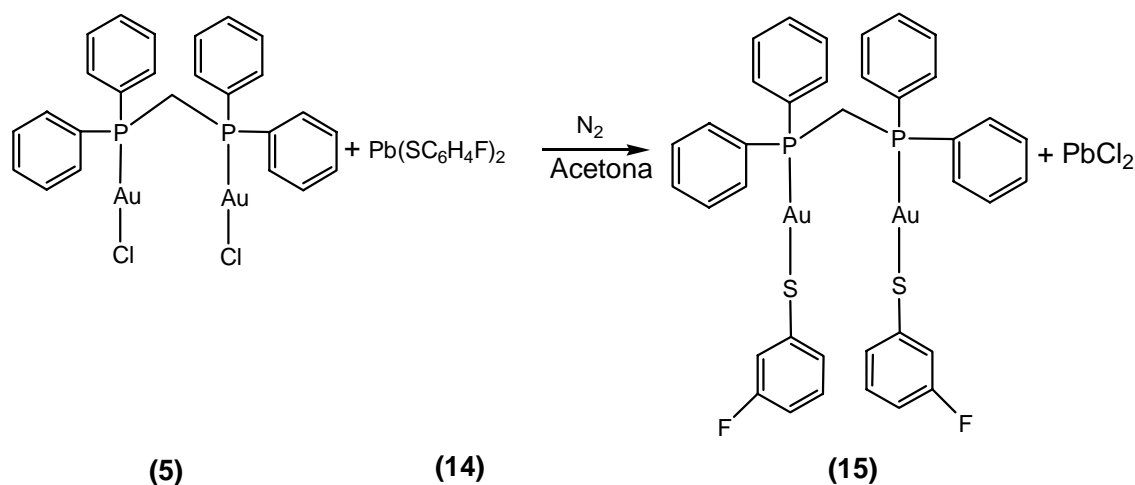
Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{F}_{10}$ C: 43.83%, H: 2.13%, S: 4.87%

Encontrado C: 43.85%, H: 2.12%, S: 4.80%

4.3. REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON $Pb(m-SC_6H_4F)_2$

4.3.1. Síntesis de $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-dppm)]$

A una suspensión de $[Au_2Cl_2(\mu-dppm)]$ (**5**) (0.18g, 0.22mmol) en acetona (50mL) se agregó una disolución de *m*-fluorobencentiolato de plomo(II) (**14**) (0.10g, 0.22mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 48 horas a temperatura ambiente y monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, se detuvo la reacción separando la mezcla por filtración al vacío; la fase líquida se llevó a sequedad por evaporación a presión reducida, obteniéndose el $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-dppm)]$ (**15**) (0.12g, 52% de rendimiento) como aceite amarillo, esquema 34.



Esquema 8.

Síntesis de $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-dppm)]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 3.89 [t, $^2J(PH)=11.4$ Hz, 2H, CH_2], 7.07-7.12 (m, 4H, C_6H_4F), 7.18-7.26 (m, 8H, C_6H_5), 7.34-7.39 (m, 4H, C_6H_5), 7.42-7.71 (m, 8H, C_6H_5), 7.74-7.67 (m, 4H, C_6H_4F).

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 30.47 (s).

RMN ^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$) δ_F ppm: -114.88 (m, 2F).

EM (FAB+): m/Z 1032.

FTIR ν (cm^{-1}): 680.52, 773.09, 874.78, 1058.49, 1255.06, 1464.70, 1568.55, 1592.31

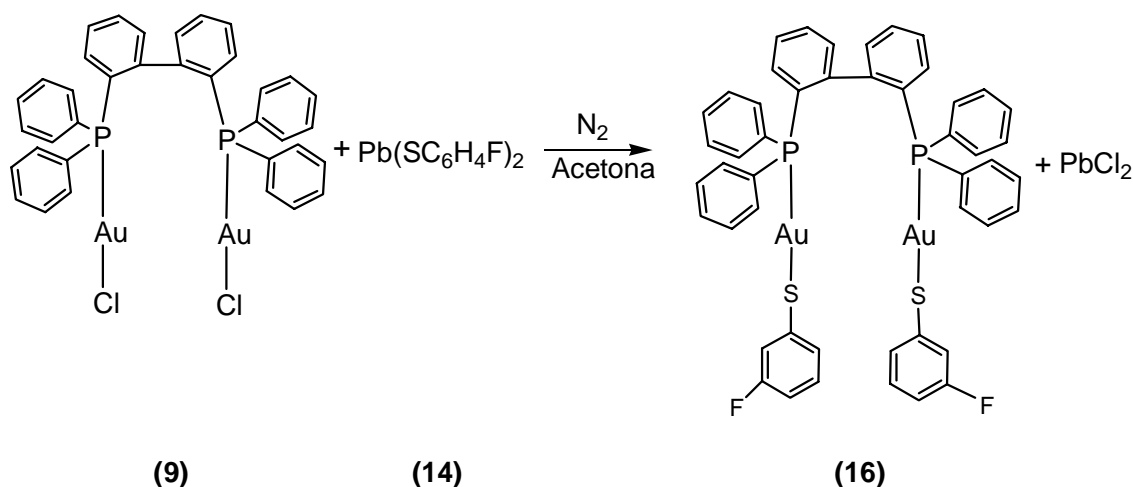
Análisis Elemental. calc. para $C_{37}H_{30}Au_2P_2S_2F_2$ C: 43.02%, H: 2.90%, S: 6.20%

Encontrado C: 38.65%, H: 2.50%, S: 9.72%

4.3.2. Síntesis de $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-biphep)]$

A una suspensión de $[Au_2Cl_2(\mu-biphep)]$ (**9**) (0.20g, 0.22mmol) en acetona (50mL) se agregó una disolución de *m*-fluorobencentiolato de plomo(II) (**14**) (0.10g, 0.21mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 48 horas a temperatura ambiente y monitoreándose por cromatografía en capa fina.

Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, se detuvo la reacción separando la mezcla por filtración al vacío; la fase líquida se llevó a sequedad por evaporación a presión reducida, obteniéndose el $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-biphep)]$ (**16**) (0.11g, 42% de rendimiento) como aceite amarillo, esquema 35.



Esquema 9.
Síntesis de $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-biphep)]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 6.22-6.26 (m, 2H, biphe), 6.56-6.62 (m, 2H, C_6H_4F), 6.89-6.97 (m, 4H, biphe), 7.00-7.04 (m, 2H, C_6H_4F), 7.09-7.15 (m, 4H, C_6H_4F), 7.18-7.26 (m, 8H, C_6H_5), 7.34-7.58 (m, 12H, C_6H_5), 7.83-7.90 (m, 2H, biphe).

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 33.57 (s)

RMN ^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$) δ_F ppm: -115.24 (m, 1F)

EM (FAB+): m/Z 1170.

FTIR ν (cm^{-1}): 691.13, 1119.00, 1319.15, 1435.65, 1572.82

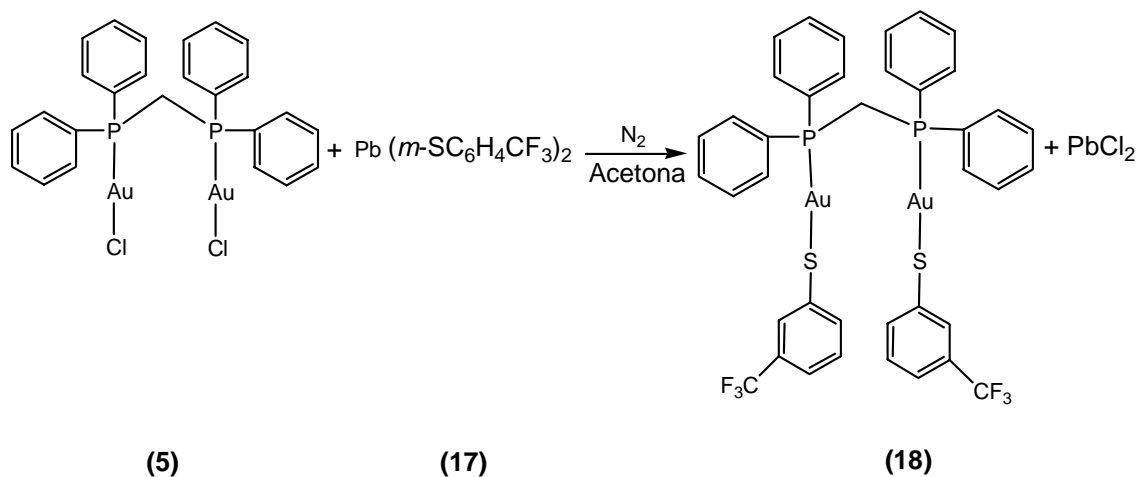
Análisis Elemental. calc. para $C_{48}H_{36}Au_2P_2S_2F_2$ C: 49.23%, H: 3.07%, S: 5.47%

C: 44.19%, H: 2.77%, S: 7.02%

4.4. REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON $Pb(m-SC_6H_4CF_3)_2$

4.4.1. Síntesis de $[Au_2(m-SC_6H_4CF_3)_2(\mu-dppm)]$

A una suspensión de $[Au_2Cl_2(\mu-dppm)]$ (**5**) (0.21g, 0.25mmol) en acetona (50mL) se agregó una disolución de *m*-trifluorometilbencentiolato de plomo (II) (**17**) (0.10g, 0.25mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 48 horas a temperatura ambiente y monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, se detuvo la reacción separandola mezcla por filtración al vacío; la fase líquida se llevó a sequedad por evaporación a presión reducida, obteniéndose el $[Au_2(m-SC_6H_4CF_3)_2(\mu-dppm)]$ (**18**) (0.045g, 45% de rendimiento) como aceite amarillo, esquema 36.



Esquema 10.

Síntesis de $[Au_2(m-SC_6H_4CF_3)_2(\mu-dppm)]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 3.78 (t, $^2J(PH)=11.1$ Hz, 2H, CH_2), 7.10-7.22 (m, 4H, $C_6H_4-CF_3$), 7.28-7.36 (m, 8H, C_6H_5), 7.38-7.48 (m, 4H, C_6H_5), 7.56-7.66 (m, 8H, C_6H_5), 7.68-7.72 (m, 2H, $C_6H_4-CF_3$), 7.80-7.84 (m, 2H, $C_6H_4-CF_3$).

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 30.52 (s).

RMN ^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$) δ_F ppm: -63.09 (s).

EM (FAB+): m/Z 1131.

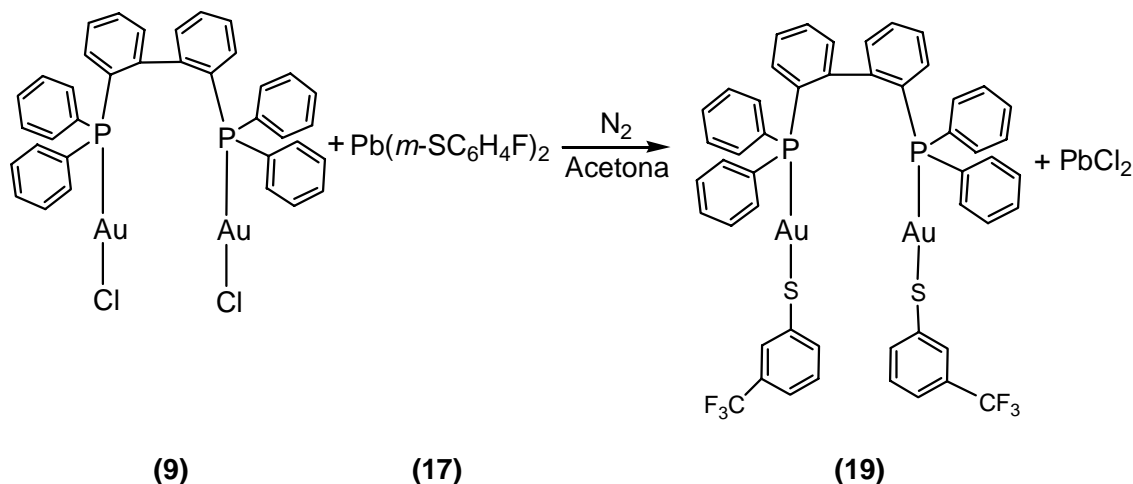
FTIR ν (cm^{-1}): 691.02, 1119.88, 1318.76, 1434.98, 1574.07

Análisis Elemental. calc. para $C_{39}H_{30}Au_2P_2S_2F_6$ C: 41.36%, H: 2.67%, S: 5.66%

Encontrado C: 41.27%, H: 2.73%, S: 7.06%

4.4.2. Síntesis de $[Au_2(m-SC_6H_4CF_3)_2(\mu-biphep)]$

A una suspensión de $[Au_2Cl_2(\mu-biphep)]$ (**9**) (0.21g, 0.25mmol) en acetona (50mL) se agregó una disolución de *m*-trifluorometilbencentiolato de plomo (II) (**17**) (0.10g, 0.25mmol) en acetona (50mL) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 48 horas a temperatura ambiente y monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, se detuvo la reacción separandola mezcla por filtración al vacío; la fase líquida se llevó a sequedad por evaporación a presión reducida, obteniéndose el $[Au_2(m-SC_6H_4CF_3)_2(\mu-dppm)]$ (**19**) (0.04g, 43% de rendimiento) como aceite amarillo, esquema 37.



Esquema 11.

Síntesis de $[Au_2(m-SC_6H_4CF_3)_2(\mu-dppm)]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 6.21-6.25 (m, 2H, biphe), 6.85-6.91 (m, 2H, $C_6H_4CF_3$), 7.04-7.14 (m, 8H, biphe/ $C_6H_4CF_3$), 7.36-7.62 (m, 20H, C_6H_5), 7.64, 7.80 (m, 2H, $C_6H_4CF_3$), 7.82-7.98 (m, 2H, $C_6H_4CF_3$).

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 33.58 (s).

RMN ^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$) δ_F ppm: -63.15(s), -62.68 (s).

EM (FAB+): m/Z 1270.

FTIR ν (cm^{-1}): 507.49, 706.66, 1118.24, 1319.48, 1435.39, 1477.51, 1571.64

Análisis Elemental. calc. para $C_{50}H_{36}Au_2P_2S_2F_2$ C: 47.24%, H: 2.84%, S: 5.04%

Encontrado C: 44.97%, H: 2.61%, S: 6.35%

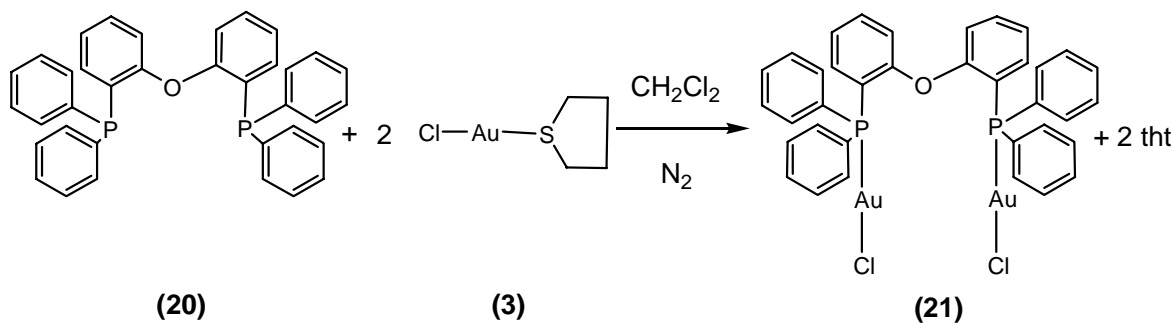
SEGUNDA PARTE

4.5. SÍNTESIS DE MATERIAS PRIMAS

4.5.1. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dpephos})]$

Siguiendo los métodos similares a los descritos en la literatura, a una disolución de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (**3**) (0.10g, 0.31 mmol) en diclorometano seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó bis-[2-(difenilfosfino)fenileter] (**20**) (0.084g, 0.16 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo una mezcla de dietiléter / acetona (9:1) para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**21**) (0.097g, 61% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 38.



Esquema 12.
Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dpephos})]$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 5.30 (s, 2H, CH_2Cl_2), 6.71 (m, 2H, dpe), 7.09-7.60 (m, 26H, C_6H_5). *El compuesto cristaliza con una molécula de diclorometano.*

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 22.44 (s).

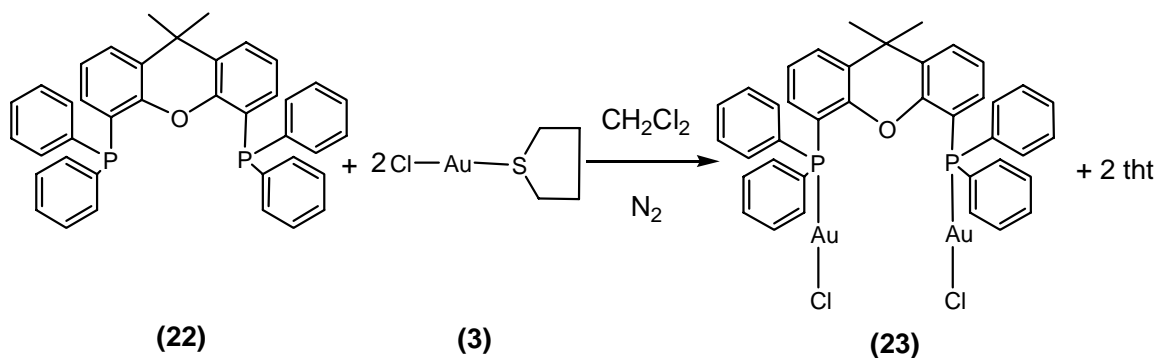
Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{Cl}_4\text{OP}_2$ C: 40.83%, H: 2.78%

Encontrado C: 40.63%, H: 2.40%

4.5.2. Síntesis de $[Au_2Cl_2(\mu\text{-xantphos})]$

A una disolución de $[AuCl(tht)]$ (**3**) (0.10g, 0.31 mmol) en diclorometano seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno] (**22**) (0.10g, 0.173 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo una mezcla de dietiléter / acetona (9:1) para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[Au_2Cl_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**23**) (0.09g, 50% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 39.



Esquema 13.
Síntesis de $[Au_2Cl_2(\mu\text{-xantphos})]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 1.58 (s, 3H, CH_3), 1.69 (s, 3H, CH_3), 5.30 (s, 2H, CH_2Cl_2), 6.40-6.52 (m, 2H, xant), 7.06-7.10 (m, 2H, xant), 7.20-7.41 (m, 20H, C_6H_5), 7.60 (m, 2H, xant). *El compuesto cristaliza con una molécula de diclorometano.*

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 24.79 (s).

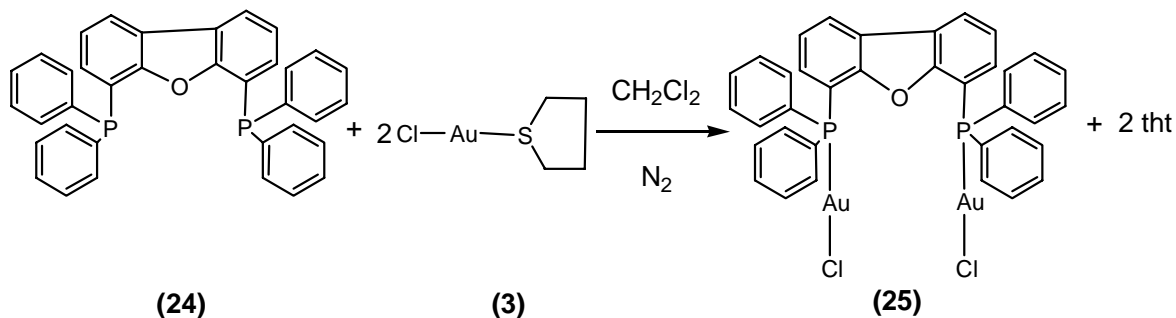
Análisis Elemental. Calc. para $C_{40}H_{34}Au_2Cl_4OP_2$ C: 42.58%, H: 3.03%

Encontrado C: 42.86%, H: 3.02%

4.5.3. Síntesis de $[Au_2Cl_2(\mu\text{-dbfphos})]$

A una disolución de $[AuCl(\text{tht})]$ (**3**) (0.10g, 0.31 mmol) en diclorometano seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó 4,6-bis(difenilfosfino)dibenzofurano (**24**) (0.10g, 0.173 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante dos horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo una mezcla de dietiléter / acetona (9:1) para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[Au_2Cl_2(\mu\text{-dbfphos})]$ (**25**) (0.07g, 91% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 40.



Esquema 14.
Síntesis de $[Au_2Cl_2(\mu\text{-dbfphos})]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 5.30 (s, 2H, CH_2Cl_2), 7.06 (dd, 2H, dbf), 7.41 (t, 2H, dbf), 7.61-7.46 (m, 20H, C_6H_5), 8.17 (d, 2H, dbf). *El compuesto cristaliza con una molécula de diclorometano.*

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 25.20 (s).

Análisis Elemental. Calc. para $C_{37}H_{28}Au_2Cl_4OP_2$ C: 40.90%, H: 2.59%

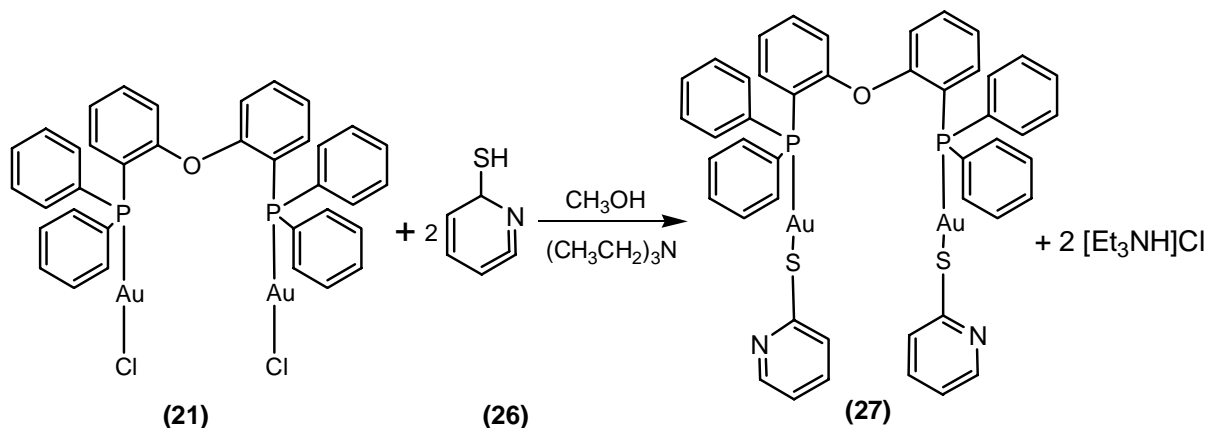
Encontrado C: 40.79%, H: 2.42%

4.6. REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON EL 2-PIRIDINTIOLATO

4.6.1. Síntesis de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$

A una disolución de 2-piridintiolato (**26**) (0.02g, 0.20 mmol) y un exceso de trietilamina en metanol seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**21**) (0.10g, 0.10 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo una mezcla de dietiléter / acetona (9:1) para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) (0.08g, 76% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 41.



Esquema 15.
Síntesis de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 6.69-6.82 (m, 2H, dpe/py), 7.00-7.08 (m, 4H, py), 7.12-7.60 (m, 26H, C_6H_5), 8.16-8.24 (m, 2H, py).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 29.80 (s).

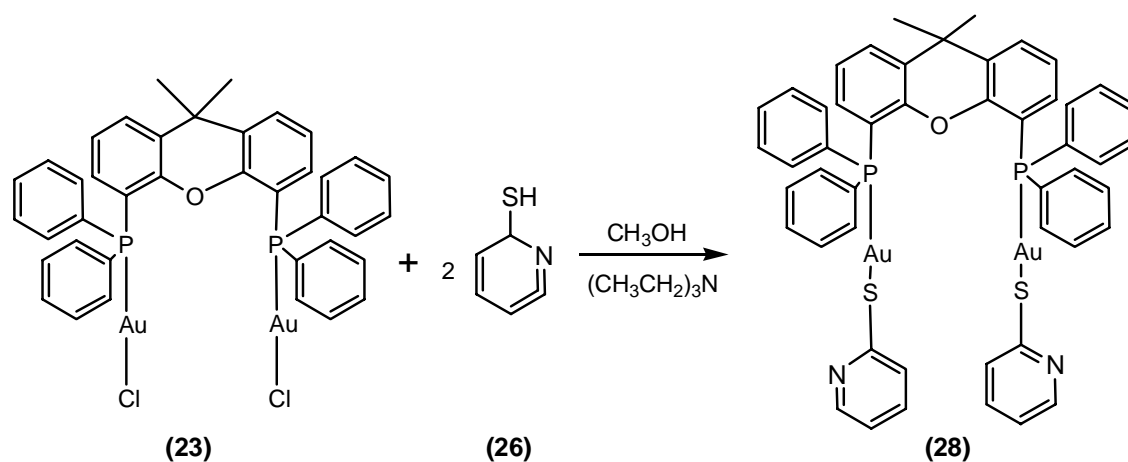
Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{OP}_2\text{S}_2\text{N}_2$ C: 47.92%, H: 3.12%, N: 2.44%

Encontrado C: 47.74%, H: 3.05%, N: 2.67%

4.6.2. Síntesis de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$

A una disolución de 2-piridintiolato (**26**) (0.02g, 0.20 mmol) y un exceso de trietilamina en metanol seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**23**) (0.10g, 0.10 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo una mezcla de dietiléter / acetona (9:1) para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) (0.09g, 79% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 42.



Esquema 16.
Síntesis de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 1.64 (s, 3H, CH_3), 1.68 (s, 3H, CH_3), 6.41-6.50 (m, 2H, xant), 6.64-6.71 (m, 2H, py), 6.98-7.10 (m, 4H, xant), 7.16-7.40 (m, 20H, C_6H_5), 7.52-7.64 (m, 4H, xant/py), 8.06-8.16 (m, 2H, py).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 29.75 (s).

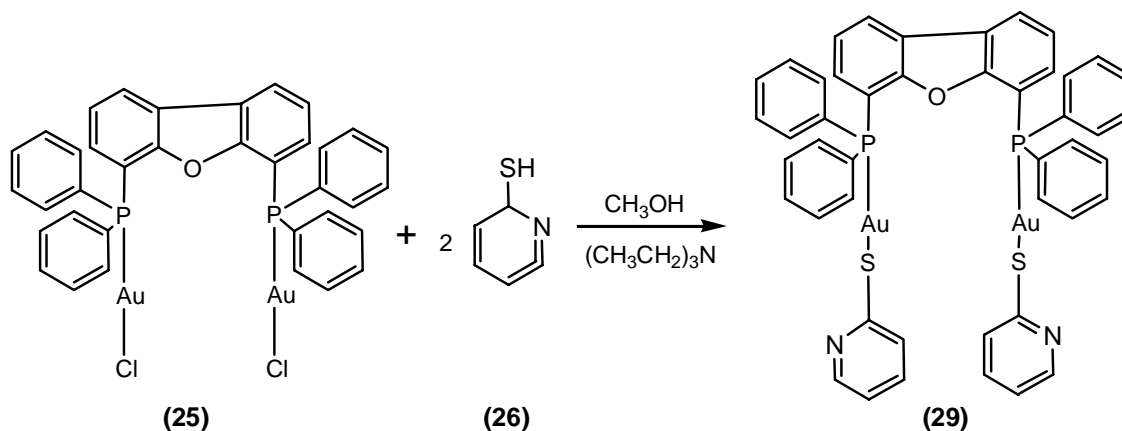
Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{Au}_2\text{OP}_2\text{N}_2\text{S}_2$ C: 49.33%, H: 3.55%, N: 2.35%

Encontrado C: 48.69%, H: 3.12%, N: 2.47%

4.6.3. Síntesis de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$

A una disolución de 2-piridintiolato (**26**) (0.02g, 0.20 mmol) y un exceso de trietilamina en metanol seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dbfphos})]$ (**25**) (0.10g, 0.10 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo una mezcla de dietiléter / acetona (9:1) para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$ (**29**) (0.07g, 67% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 43.



Esquema 17.
Síntesis de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 6.82-6.88 (m, 2H, dbf), 7.09-7.18 (m, 2H, py), 7.22-7.32 (m, 2H, py), 7.34-7.58 (m, 22H, C_6H_5), 7.60-7.79 (m, 2H, dbf), 8.10-8.18 (m, 2H, py), 8.24-8.32 (m, 2H, py).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 31.77 (s).

Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{Au}_2\text{OP}_2\text{S}_2\text{N}_2$ C: 48.00%, H: 2.96%, N: 2.43%

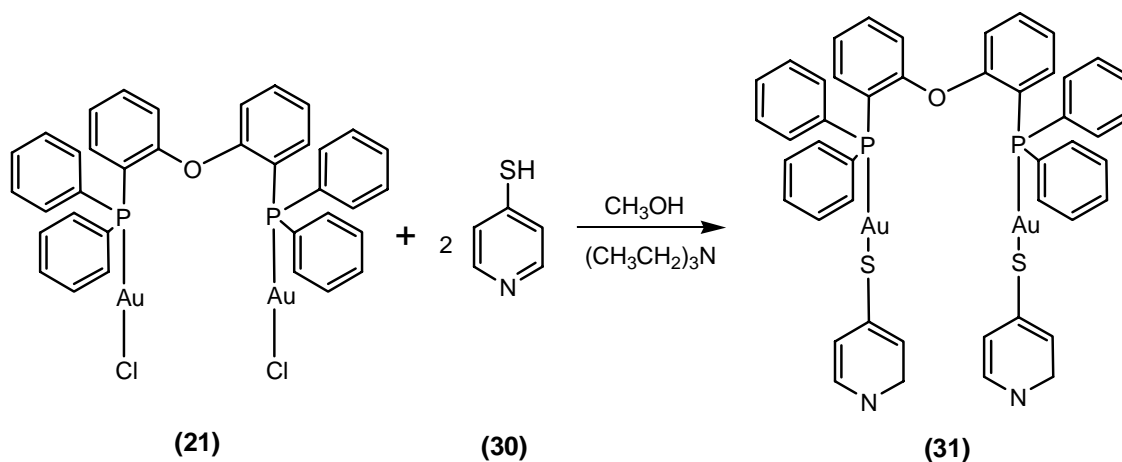
Encontrado C: 47.81%, H: 2.87%, N: 2.86%

4.7. REACCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS CON EL 4-PIRIDINTIOLATO

4.7.1. Síntesis de $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$

A una disolución de 4-piridintiolato (**30**) (0.02g, 0.20 mmol) y un exceso de trietilamina en metanol seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $[Au_2Cl_2(\mu-dpephos)]$ (**21**) (0.10g, 0.10 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo una mezcla de dietiléter / acetona (9:1) para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**31**) (0.10g, 87% de rendimiento) como cristales amarillos, esquema 44.



Esquema 18.
Síntesis de $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H ppm: 6.71-6.79 (m, 2H, dpe), 6.90-7.16 (m, 4H, py), 7.21-7.59 (m, 26H, C₆H₅), 8.00-8.06 (m, 4H, py)

RMN ³¹P (121 MHz, CDCl₃) δ_P ppm: 29.33 (s).

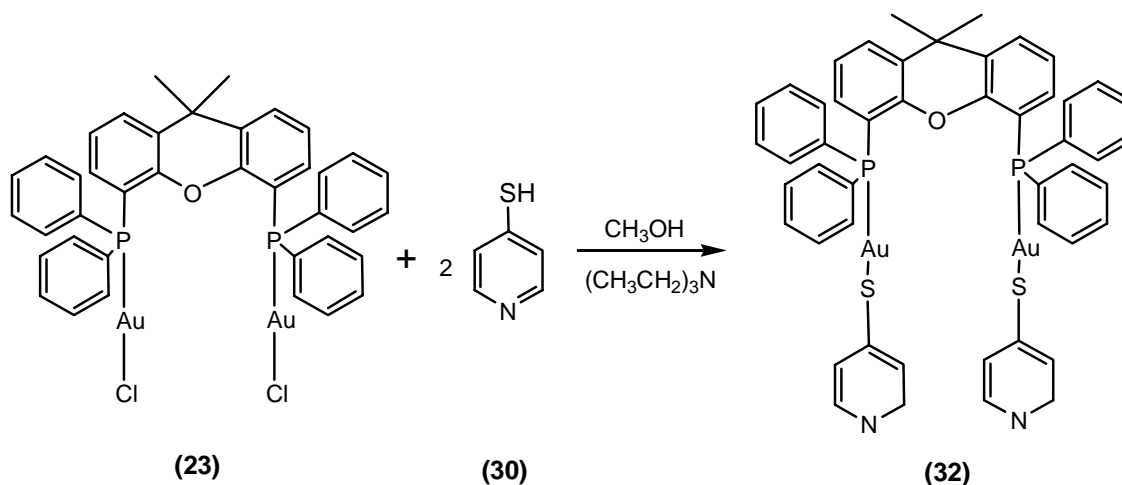
Análisis Elemental. calc. para C₄₆H₃₆Au₂OP₂S₂N₂ C: 47.92%, H: 3.12%, N: 2.44%

Encontrado C: 47.93%, H: 3.16%, N: 2.30%

4.7.2. Síntesis de $[Au_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$

A una disolución de 4-piridintiolato (**30**) (0.02g, 0.20 mmol) y un exceso de trietilamina en metanol seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $[Au_2Cl_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**23**) (0.10g, 0.10 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo una mezcla de dietiléter / acetona (9:1) para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[Au_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**) (0.09g, 81% de rendimiento) como cristales blancos, esquema 45.



Esquema 19.
Síntesis de $[Au_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ_H ppm: 1.69 (s, 3H, CH_3), 1.74 (s, 3H, CH_3), 6.39-6.51 (m, 2H, xant), 7.02-7.16 (m, 2H, xant), 7.18-7.34 (m, 22H, C_6H_5/py), 7.36-7.50 (m, 2H, xant), 7.60-7.77 (m, 2H, xant), 7.80-7.96 (m, 4H, py).

RMN ^{31}P (121 MHz, $CDCl_3$) δ_P ppm: 29.83 (s).

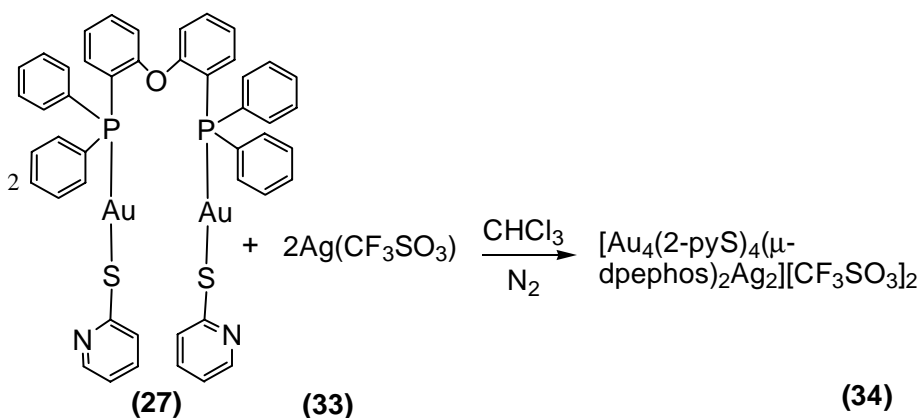
Análisis Elemental. calc. para $C_{49}H_{40}Au_2OP_2N_2S_2$ C: 49.33%, H: 3.55%, N: 2.35%
Encontrado C: 48.67%, H: 3.36%, N: 2.39%

4.8. REACCIÓN DE $[\text{Au}_2(n\text{-pyS})_2(\mu\text{-difosfina})]$ CON Ag(I) , Zn(II) o Cu(I)

4.8.1. Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$

A una disolución de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) (0.10g, 0.10 mmol) en cloroformo seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (**33**) (0.04g, 0.20 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 20 minutos a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo dietiléter para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-dpephos})_2\text{Ag}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**34**) (0.03g, 62% de rendimiento) como sólido grisáceo, esquema 46.



Esquema 20.

Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 6.10-6.30 (br, 4H, dpe), 6.73-6.86 (br, 4H, py), 6.90-7.12 (br, 8H, py), 7.16-7.80 (br, 52H, C_6H_5), 8.60-8.80 (br, 4H, py).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 25.00-28.00 (b)

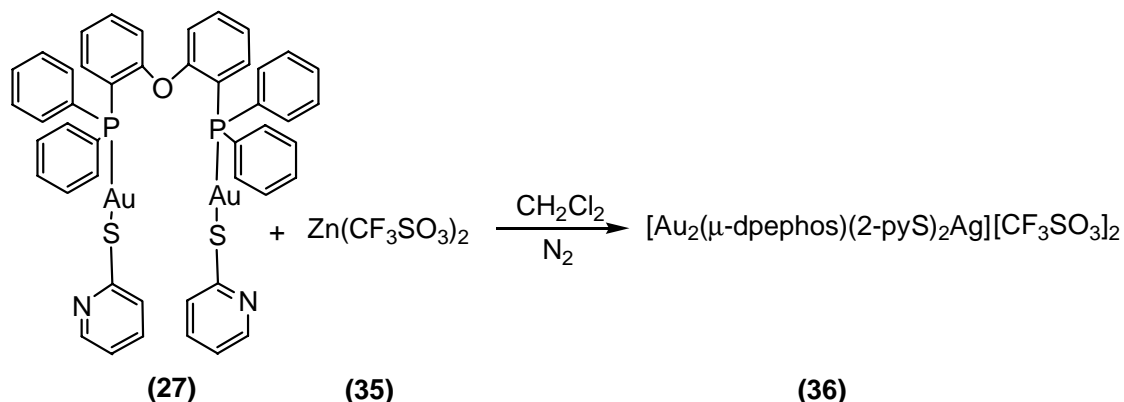
RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3) δ_{F} ppm: -78.16 (s)

No fue posible obtener un buen Análisis Elemental.

4.8.2. Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

A una disolución de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) (0.10g, 0.10 mmol) en diclorometano seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (**35**) (0.03g, 0.10 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 20 minutos a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo dietiléter para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[\text{Au}_2(\mu\text{-dpephos})(2\text{-pyS})_2\text{Zn}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**36**) (0.11g, 74% de rendimiento) como sólido blanco, esquema 47.



Esquema 21.

Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 6.80-6.92 (m, 2H, dpe), 7.06-7.18 (m, 2H, py), 7.30-7.86 (m, 30H, $\text{C}_6\text{H}_5/\text{py}$), 8.18-8.28 (m, 2H, py).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 27.00 (s).

RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3) δ_{F} ppm: -78.57 (s)

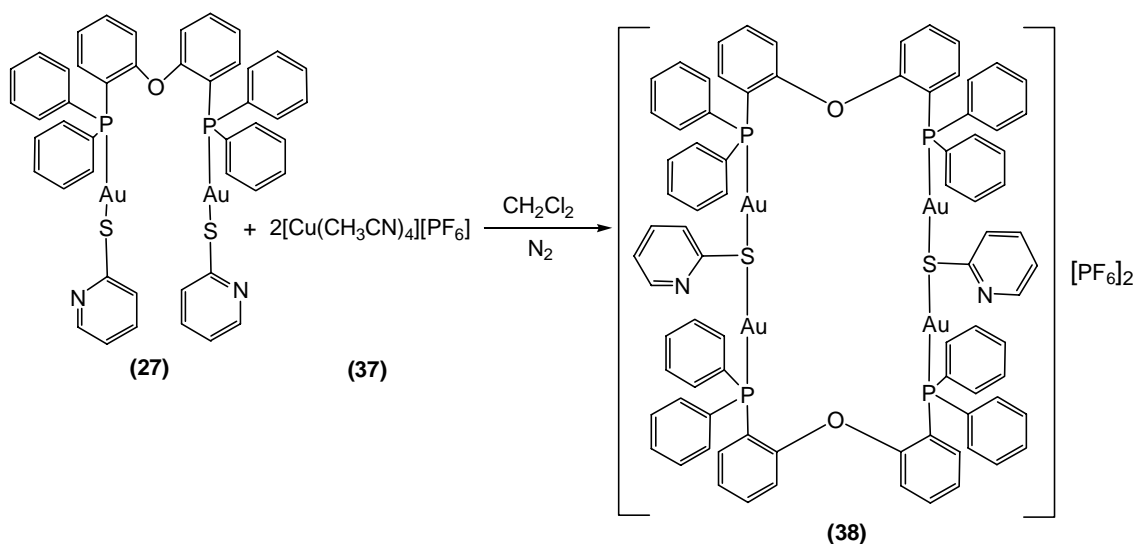
Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{Au}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_4\text{Zn}$ C: 37.97%, H: 2.52%, N: 1.84%

Encontrado C: 37.79%, H: 2.70%, N: 1.70%

4.8.3. Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$

A una disolución de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) (0.10g, 0.10 mmol) en diclorometano seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (**37**) (0.03g, 0.10 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 20 minutos a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo dietiléter para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[\text{Au}_4(\mu^2\text{-}2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$ (**38**) (0.14g, 62% de rendimiento) como cristales amarillos, esquema 48.



Esquema 22.

Síntesis de $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 6.54-6.90 (br, 6H, dpe/py), 6.92-7.22 (br, 4H, py), 7.24-7.92 (br, 52H, C_6H_5), 8.40-8.74 (br, 2H, py).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 25.13 (s)

RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3) δ_{F} ppm: -74.32 (d, $^1J_{\text{PF}}=706.72\text{Hz}$)

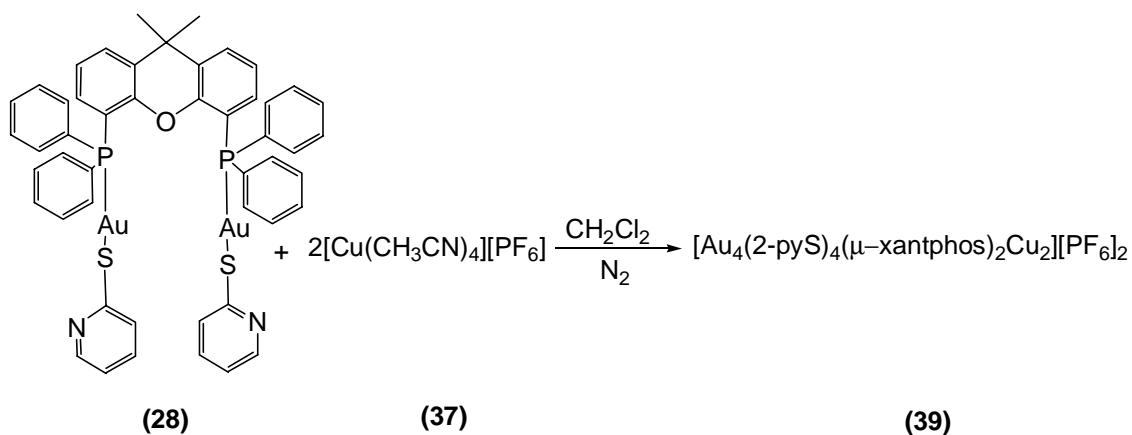
Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{82}\text{H}_{65}\text{Au}_4\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_6\text{S}_2$ C: 41.41%, H: 2.73%, N: 1.17%

Encontrado C: 41.51%, H: 2.71%, N: 1.16%

4.8.4. Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$

A una disolución de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) (0.10g, 0.10 mmol) en diclorometano seco (20mL) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (**37**) (0.03g, 0.10 mmol) con agitación constante, permitiéndole reaccionar durante 20 minutos a temperatura ambiente.

La reacción se detuvo evaporando el disolvente y añadiendo dietiléter para precipitar el producto, el cual se filtró al vacío y se lavó sucesivamente con porciones de dietiléter (3 x 5mL) para obtener el $[\text{Au}_4(\mu^2\text{-2-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})_2\text{Cu}_2][\text{PF}_6]_2$ (**39**) (0.21g, 76% de rendimiento) como cristales amarillos, esquema 49.



Esquema 23.
Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 1.71-1.82 (s, 12H, CH_3), 6.36-6.52 (m, 4H, xant), 6.90-7.03 (m, 4H, xant/py), 7.08-7.32 (m, 40H, C_6H_5) 7.34-7.46 (m, 12H, xant/py), 7.65-7.75 (m, 4H, py), 8.18-8.32 (m, 4H, py).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: 24.00-27.00 (br)

RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3) δ_{P} ppm: -74.04 (d, $^1J_{\text{PF}}=706.72\text{Hz}$)

Análisis Elemental. calc. para $\text{C}_{49}\text{H}_{40}\text{Au}_2\text{CuF}_6\text{N}_2\text{OP}_3\text{S}_2$

C: 41.98%, H: 2.91%, N: 2.00%

Encontrado C: 41.72%, H: 2.91%, N: 2.04%

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PRIMERA PARTE

A continuación se presenta una amplia discusión de los resultados obtenidos de las reacciones de síntesis así como de los detalles de caracterización de la primera familia de complejos dinucleares de Au(I) que comprende difosfinas puente como ligantes [**dppm**: bis(difenilfosfino)metano, **dppb**: 1,2-bis(difenilfosfino)benceno y **biphep**: 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenil] y tiolatos fluorados como co-ligandos [SC_6F_5 , $m-SC_6H_4F$ y $m-SC_6H_4CF_3$].

5.1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear 1H .

El espectro de RMN- 1H de las estructuras propuestas de los compuestos de Au(I) con diversos tiolatos fluorados presenta de manera general señales correspondientes a los protones aromáticos en la región entre 6.8-8.0 ppm, siendo en algunos casos la señal a menor frecuencia a 6.7-6.8 ppm la que corresponde a los protones en posición *-orto* a los átomos de fósforo dentro de la estructura orgánica de la fosfinas.

5.1.1. Derivados de dppm

En la figura 39 a continuación se muestra la estructura propuesta para el compuesto $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppm)]$ (**11**) con base en el espectro de RMN- 1H como ejemplo representativo de los derivados de dppm.

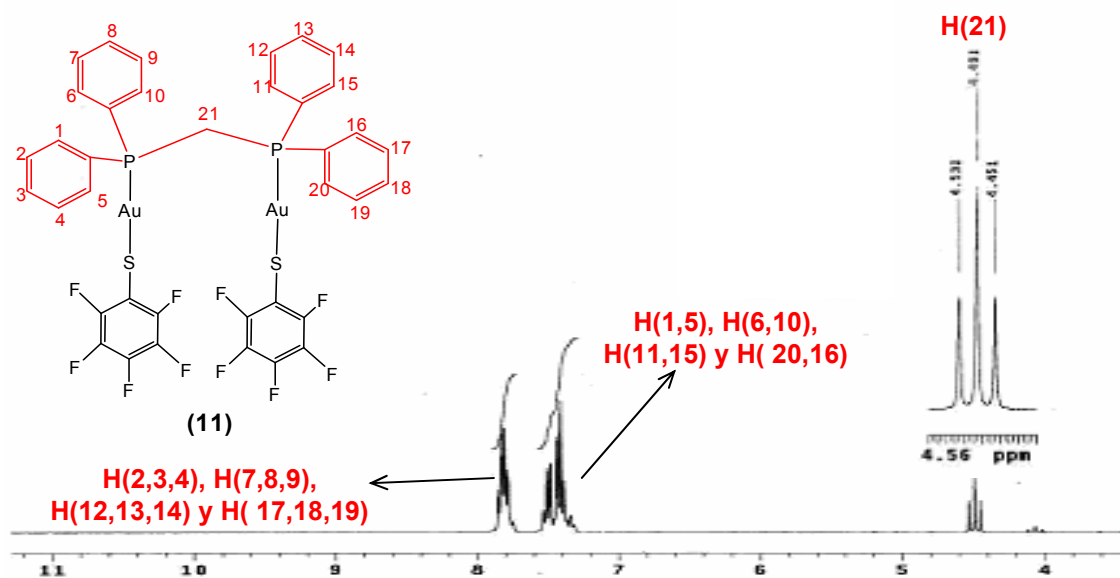


Figura 1.
Espectro de RMN- 1H de $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppm)]$ complejo (**11**).

En el espectro de RMN-¹H del complejo [Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppm)] (**11**) en disolución de (CD₃)₂CO a temperatura ambiente puede observarse un triplete alrededor de 4.55 ppm perteneciente a los protones H(21) del grupo metileno (-CH₂) dentro de la estructura orgánica de la dppm con un valor de ²J(PH)=12Hz.

Se puede observar esta misma señal a ca. 3.90 y 3.70 ppm en los complejos [Au₂(SC₆H₄F)₂(μ-dppm)] (**15**) y [Au₂(SC₆H₄CF₃)₂(μ-dppm)] (**18**), respectivamente.

En comparación con la materia prima de partida el complejo [Au₂Cl₂(μ-dppm)] (**5**) (ca. 3.63 ppm) este triplete se observa considerablemente desplazado hacia menor campo en todos los derivados fluorados al sustituir el ligante Cl⁻ por el tiolato, siendo más evidente en el complejo con SC₆F₅ (**11**). Este comportamiento está en concordancia con el tremendo efecto de *protección* que ejerce sobre estos protones la cercanía de las nubes electrónicas de los 5 átomos de F así como los electrones π.

Por otro lado, para todos los compuestos fluorados derivados de [Au₂(SR)₂(μ-dppm)] con R = C₆F₅ (**11**), *m*-C₆H₄F (**15**) y *m*-C₆H₄CF₃ (**18**) se observa un multiplete característico entre ca. 7.30-7.56 ppm asignado al conjunto de protones aromáticos en posición *-orto* al átomo de fósforo de los sustituyentes fenilos, figura 39.

Adicionalmente, la señal esperada para del resto de estos protones aromáticos se encuentra contenidas en los multipletes alrededor de 7.8 ppm.

5.1.2. Derivado de dppb

En la figura 40 a continuación se muestra la estructura propuesta del compuesto [Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppb)] (**12**) con base en su espectro de RMN-¹H.

De manera similar a su análogo con biphep, el espectro de RMN-¹H en disolución de (CD₃)₂CO a temperatura ambiente del compuesto [Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppb)] (**12**) muestra una señal ancha centrada en ca. 7.35 ppm que se asigna a los protones aromáticos H(1,4) del anillo de benceno de la dppb.

Asimismo, los protones H(2,3) se presentan tentativamente como otra señal ancha a ca. 7.75 ppm mientras que el resto de los protones aromáticos de los anillos de fenilo de la difenilfosfina se encuentran contenidos en los dos multipletes a 7.45 y 7.65 ppm.

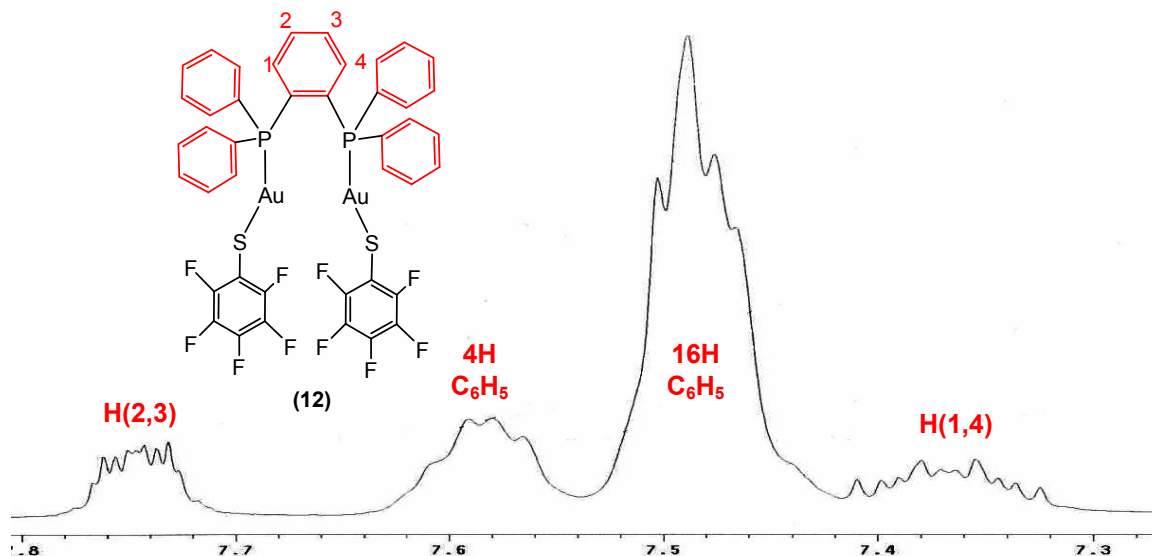


Figura 2.
Detalle del espectro de RMN-¹H del complejo $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu\text{-dppb})]$ (**12**) en la región de protones aromáticos.

5.1.3. Derivados de biphep

En el espectro de RMN-¹H en disolución de CDCl₃ o (CD₃)₂CO de los compuestos derivados de biphep (**13**), (**16**) y (**19**) puede observarse un multiplete a menor frecuencia ca. 6.10-6.40 ppm asignado a los protones H(4,8) en posición *orto*- al átomo de fósforo pertenecientes al esqueleto orgánico del difenilo. Como ejemplo representativo se muestra en la figura 41 la estructura propuesta del complejo $[Au_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-biphep})]$ (**16**) con base en su espectro de RMN-¹H.

Adicionalmente, en esta misma región del espectro de RMN-¹H pueden identificarse las señales de los protones aromáticos de los ligandos tiolatos fluorados. De modo general, tanto para el compuesto $[Au_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-biphep})]$ (**16**) como para el $[Au_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\mu\text{-biphep})]$ (**19**) se observa un multiplete característico alrededor de 6.6 y 6.88 ppm, respectivamente correspondiente a los protones H(4',8') en posición *orto* al átomo de azufre.

Finalmente, entre ca. 7.0-7.26 y 7.40-7.60 ppm para (**16**) y (**19**), respectivamente se observa un conjunto de multipletes asignados al grupo de protones aromáticos de los sustituyentes fenilos dentro de la difenilfosfina.

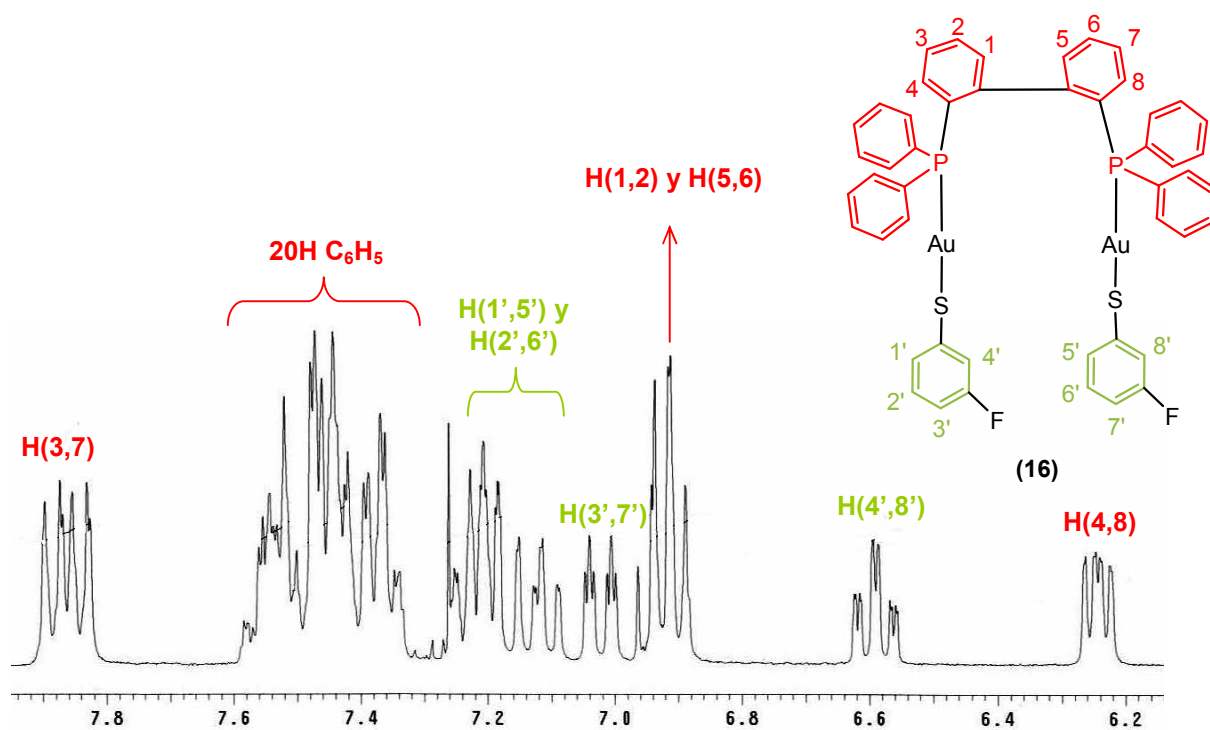


Figura 3.

Detalle del espectro de RMN-¹H del complejo $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-biphep)]$ (**16**) en la región de protones aromáticos.

5.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ³¹P.

Para todos los derivados de Au(I) con ligantes tiolatos fluorados sintetizados se observa en la región entre 30 y 37 ppm las señales correspondientes a los átomos de fósforo de la difosfinas puente como singuletes únicos, siendo ésta la región usual para alquil o arilfosfinas coordinadas a Au(I),¹⁴⁴ figura 42.

En general, se encuentra que las estructuras propuestas para los derivados con la difosfina ligante **biphep**: $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-biphep)]$ (**16**), $[Au_2(m-SC_6H_4CF_3)_2(\mu-biphep)]$ (**19**) y $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-biphep)]$ (**13**) presentan las señales de ³¹P con los mayores desplazamientos químicos a 33.57-37.80 ppm; seguidas de los complejos con **dppm**: $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-dppm)]$ (**15**), $[Au_2(m-SC_6H_4CF_3)_2(\mu-dppm)]$ (**18**) y $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppm)]$ (**11**) a 30.47-32.91 ppm y finalmente el complejo con **dppb** $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppb)]$ (**12**) a 30.05 ppm. Adicionalmente, dentro de estos conjuntos se observa otra tendencia en el desplazamiento químico que obedece tentativamente a la naturaleza del tiolato empleado, siguiendo un orden: $SC_6F_5 > m-SC_6H_4CF_3 > m-SC_6H_4F$.

De esta manera, se sugiere que entre mayor es el número de sustituyentes fluorados en el anillo aromático del ligante tiolato mayor es el desplazamiento químico de la señal de ^{31}P de los complejos obtenidos. Este fenómeno es indicativo de que este elemento tan electronegativo influye fuertemente en el ambiente electrónico de la molécula siendo además que los desplazamientos químicos en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dependen de otros factores como el número de coordinación y la geometría alrededor del átomo de fósforo, que en estos casos se propone permanecen sin cambios.

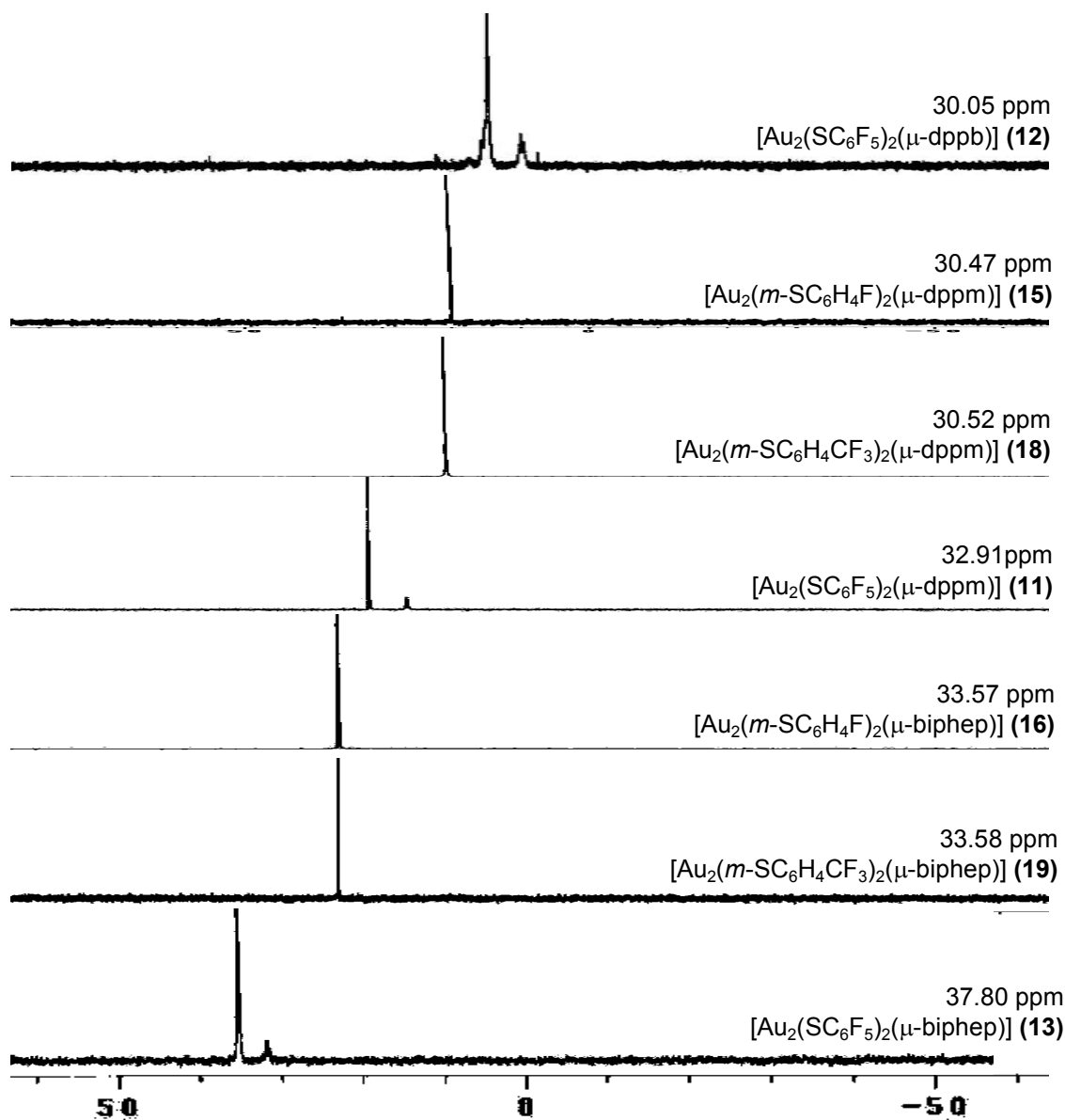


Figura 4.
 Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
 de los compuestos $[\text{Au}_2(\text{SR})_2(\mu\text{-diphos})]$; diphos = dppm, dppb ó biphep;
 $R = \text{C}_6\text{F}_5$, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ ó $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.

5.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ^{19}F .

Todos los compuestos dinucleares de Au(I) fueron además caracterizados por medio de RMN- ^{19}F . En la figura 43 se muestra la estructura propuesta para el compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppm})]$ (**11**) con base en su espectro de RMN- ^{19}F en disolución de $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a temperatura ambiente como ejemplo representativo de los complejos derivados de SC_6F_5 .

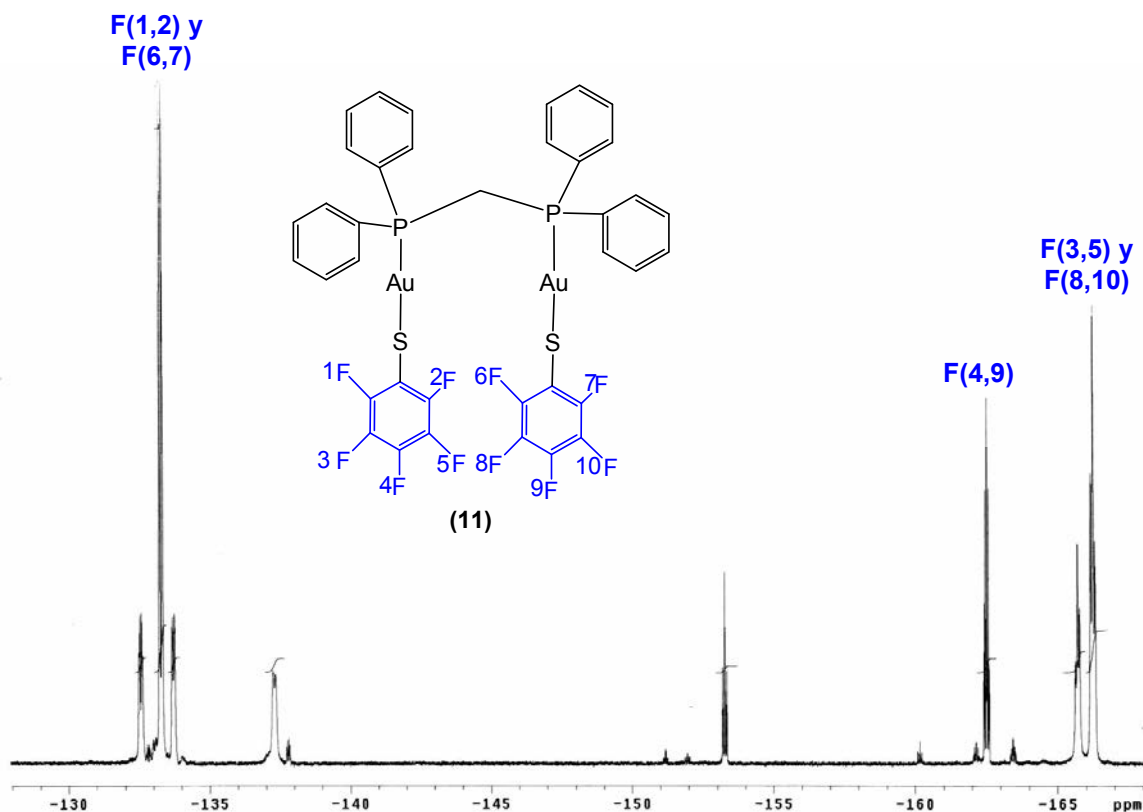


Figura 5.
Espectro de RMN- ^{19}F del complejo $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppm})]$ (**11**).

Para los tres complejos pueden observarse en general tres multipletes a ca. -166, -163 y -133 ppm que corresponden a las señales de los átomos de F_{para} , F_{meta} y F_{orto} , respectivamente sin embargo estas señales aparecen a menor campo en el complejo $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-biphep})]$ (**13**) debido al efecto de *protección* añadido que provocan los anillos de bifenilo.

Adicionalmente pueden observarse otras señales de menor intensidad que corresponden a impurezas provenientes del tiolato de partida $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ que no pudieron ser eliminadas por técnicas de purificación comunes (columna cromatográfica).

De aquí se explica también que el resultado de los análisis elementales no coincide en algunos casos con el valor exacto calculado sino que se ve sensiblemente disminuido al contener trazas del tiolato de plomo(II) original.

Por otra parte, en el espectro de RMN- ^{19}F a temperatura ambiente de los complejos derivados del tiolato $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$ pueden identificarse multipletes alrededor de -114.88 ppm, figura 44.

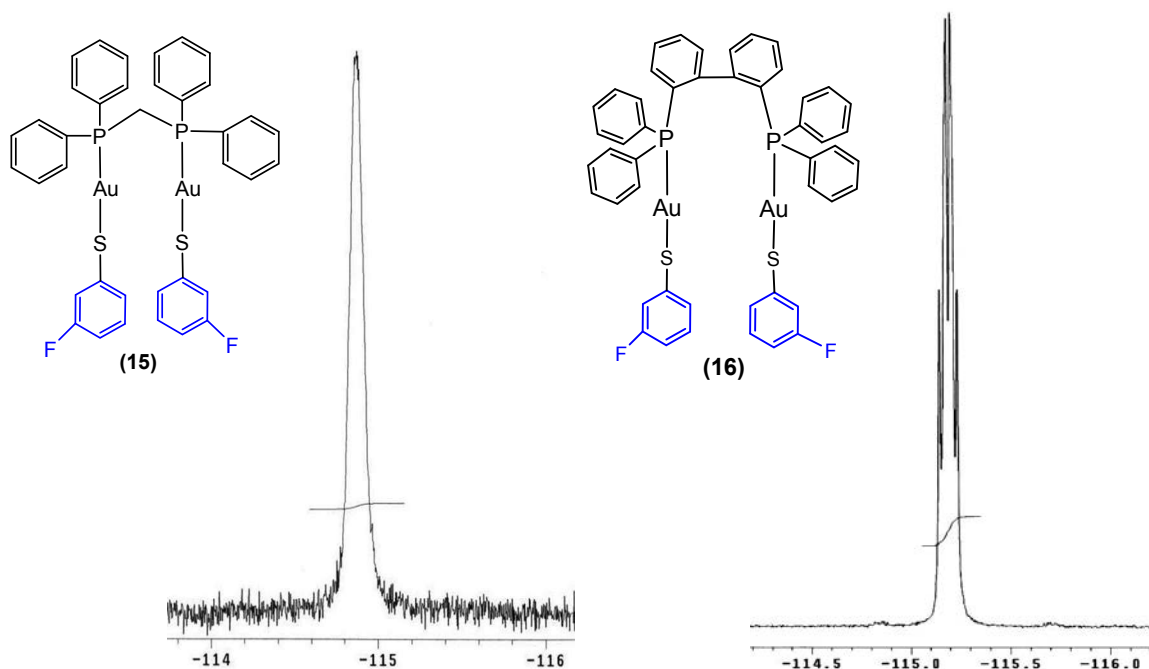


Figura 6.

Espectros de RMN- ^{19}F de los complejos $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppm})]$ (15) izq. y $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-biphep})]$ (16) der.

Finalmente, para los derivados del tiolato $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ puede observarse un comportamiento diferente para cada compuesto. Mientras que para el complejo $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\mu\text{-dppm})]$ (18) se observa un singulete para ambos tiolatos a ca. -63.09 ppm, para el complejo $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\mu\text{-biphep})]$ (19) se observan dos singuletes a -63.15 y -62.68 ppm respectivamente, indicativo de que el ambiente electrónico correspondiente a los dos ligantes tiolatos no es el mismo, figura 45.

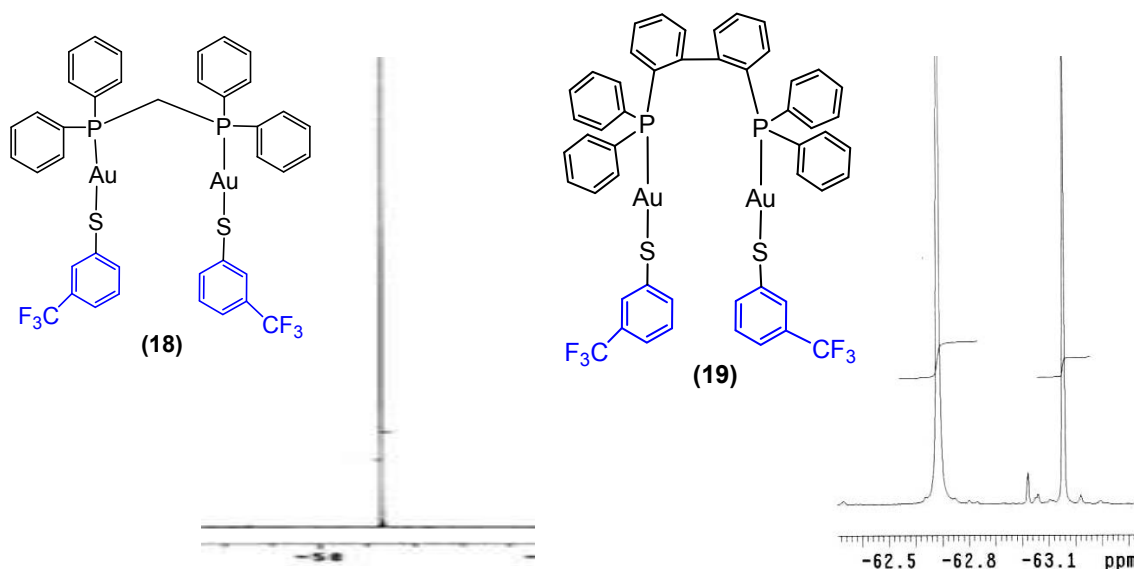


Figura 7.

Espectros de RMN- ^{19}F de los complejos $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\mu\text{-dppm})]$ (18) izq. y $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\mu\text{-biphep})]$ (19) der.

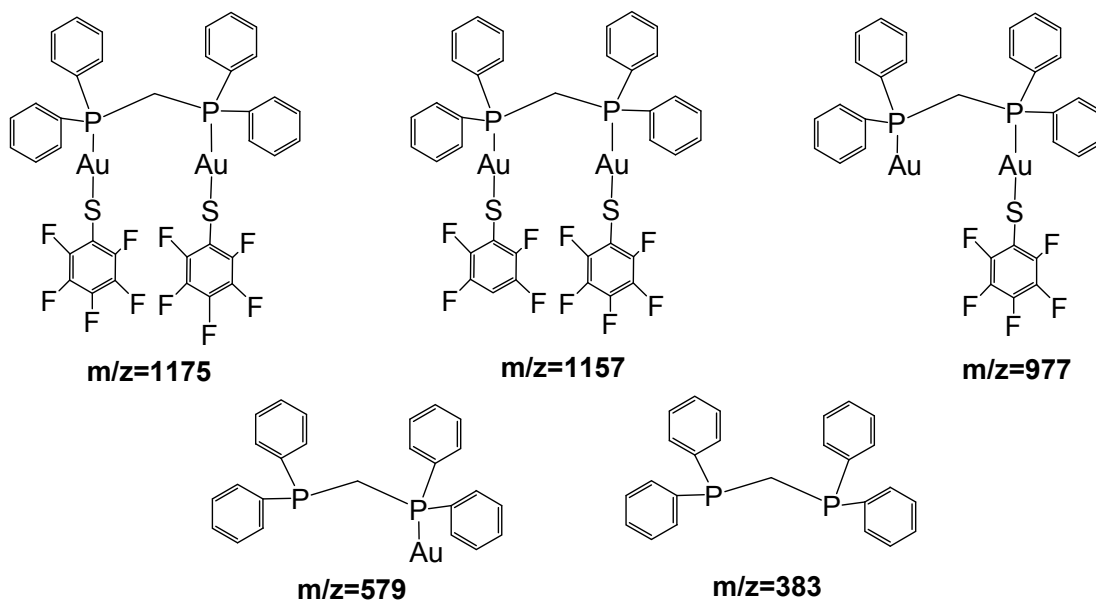
5.4. Espectrometría de Masas.

Se encontró que el análisis de los patrones de fragmentación de los compuestos dinucleares de Au(I) sintetizados puede clasificarse con base en el tipo de tiolato fluorado que contengan los derivados correspondientes.

Como ejemplo representativo del grupo de compuestos con ligantes pentafluorobencentiolatos, se muestran en el esquema 50 las estructuras propuestas de los fragmentos característicos para el complejo (11).

Se sugiere que en general los complejos $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppm})]$ (11), $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppb})]$ (12) y $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-biphep})]$ (13) al ser introducidos a la cámara del espectrómetro sufren una ruptura inmediata debido a que la aparición del ión molecular es en muy escasa abundancia; así en el ejemplo representado se observa un fragmento de 1175 unidades de masa en carga (m/z) coincidente con la masa esperada para el complejo (11) con una intensidad menor al 1%.

La primera pérdida importante observada es de 19 unidades que se presume corresponde al átomo de F en la posición *-para* con respecto al átomo de S dando lugar a un fragmento de 1157 m/z con ca. 25% de abundancia.



Esquema 1.

Fragmentos de baja relación m/z propuestos a partir de la ruptura del complejo $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppm)]$ (11).

Por otro lado, como se muestra en la figura 46 el pico base del espectro es un fragmento de 977 m/z y 100% de abundancia que se podría obtener con la pérdida de una unidad completa de SC_6F_4 .

Asimismo, se propone que si un fragmento de mayor estabilidad pierde una unidad de $Au(SC_6F_5)$ y un ligante SC_6F_5 da lugar a una estructura de 579 m/z que podría finalmente perder el único átomo de Au restante generando el fragmento con 383 m/z, esquema 50.

Adicionalmente, es un fenómeno bien conocido que los compuestos de Au(I) dicoordinados tienden a agregarse formando cadenas, dímeros, oligómeros o incluso polímeros uni-y multidimensionales vía contactos directos Au---Au.ⁱ

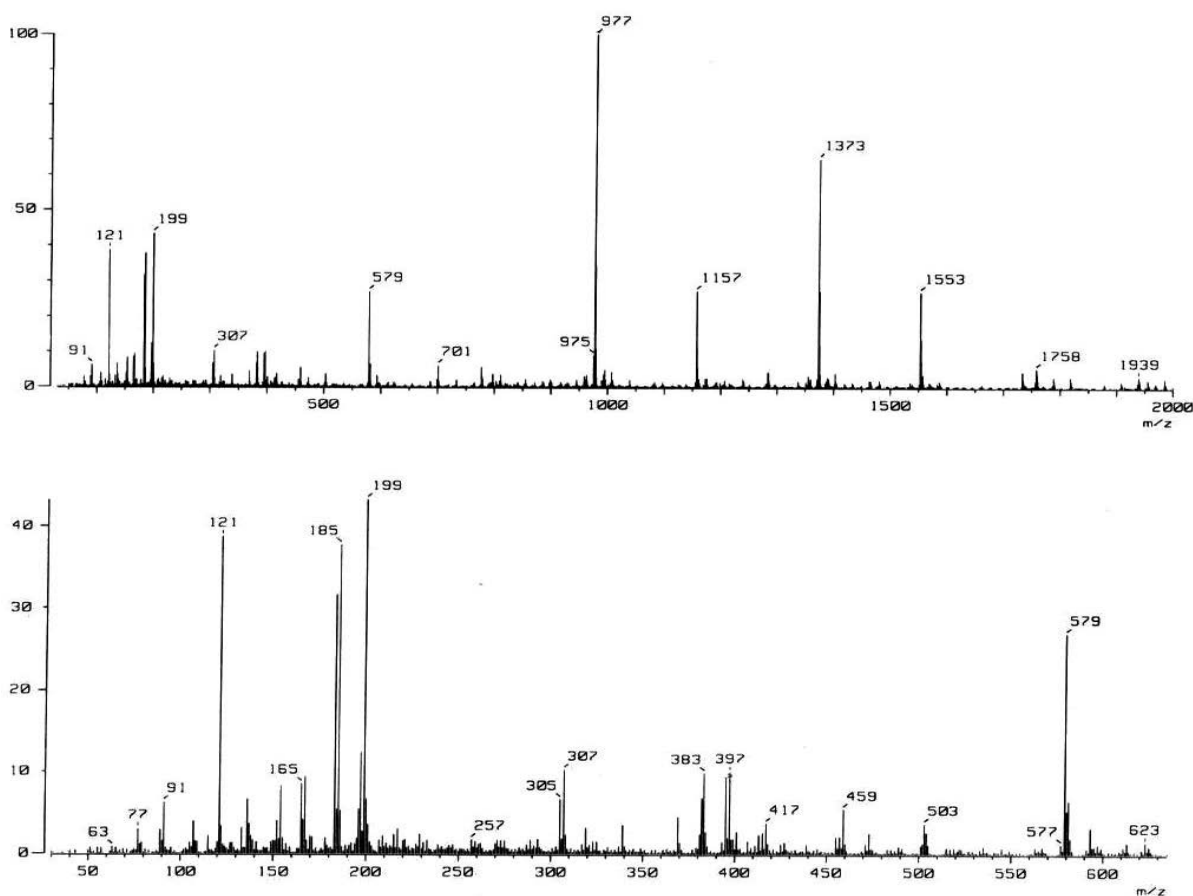
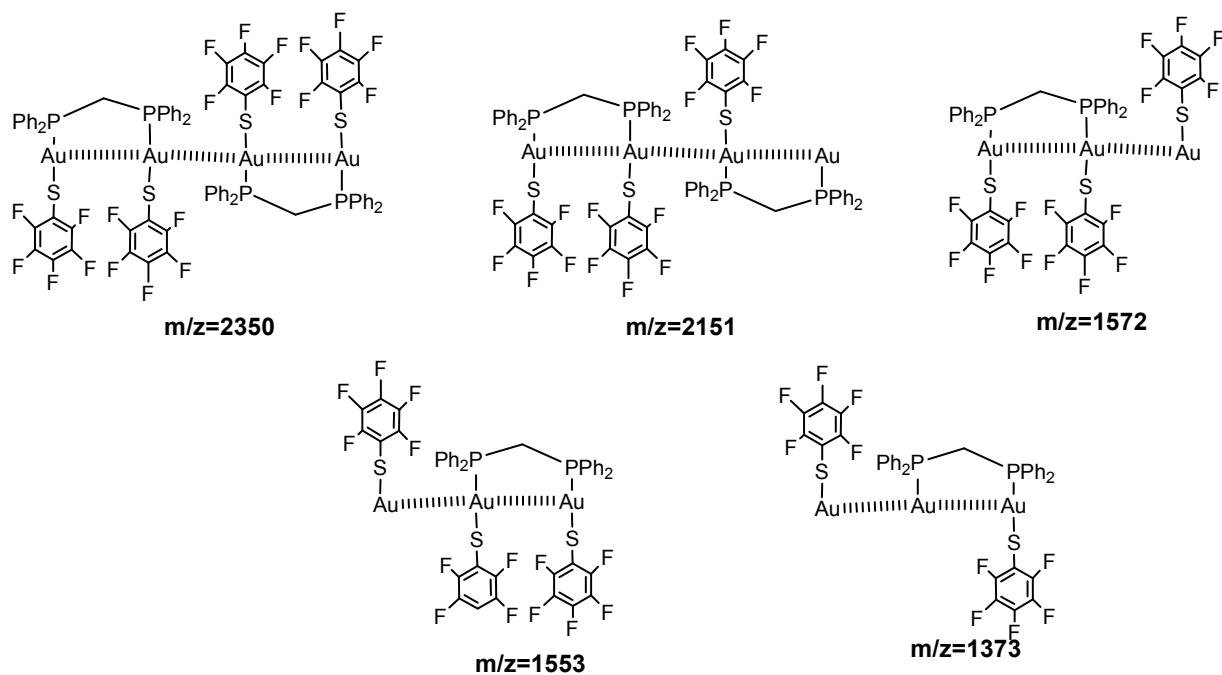


Figura 8.
Espectro de Masas del complejo $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppm)]$ (**11**).

Para las estructuras propuestas de los complejos $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppm)]$ (**11**), $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppb)]$ (**12**) y $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-biphep)]$ (**13**) este fenómeno tan característico queda evidenciado presumiblemente a través de su patrón de fragmentación. En este respecto, en el espectro de Masas del complejo (**11**) pueden observarse también fragmentos de elevada relación m/z que corresponden a rupturas provenientes de estructuras diméricas, esquema 51.

Por otra parte, se sugiere que tanto los complejos (**15**) y (**16**) que contienen al tiolato ligante ($m-SC_6H_4F$) así como los complejos (**18**) y (**19**) con el tiolato ($m-SC_6H_3CF_3$) presentan un patrón de fragmentación muy similar caracterizado por la ausencia del ión molecular o su aparición en una muy baja abundancia así como por un pico base del espectro donde el fragmento más abundante parece haber sufrido la pérdida inicial de una unidad tiolato completa.



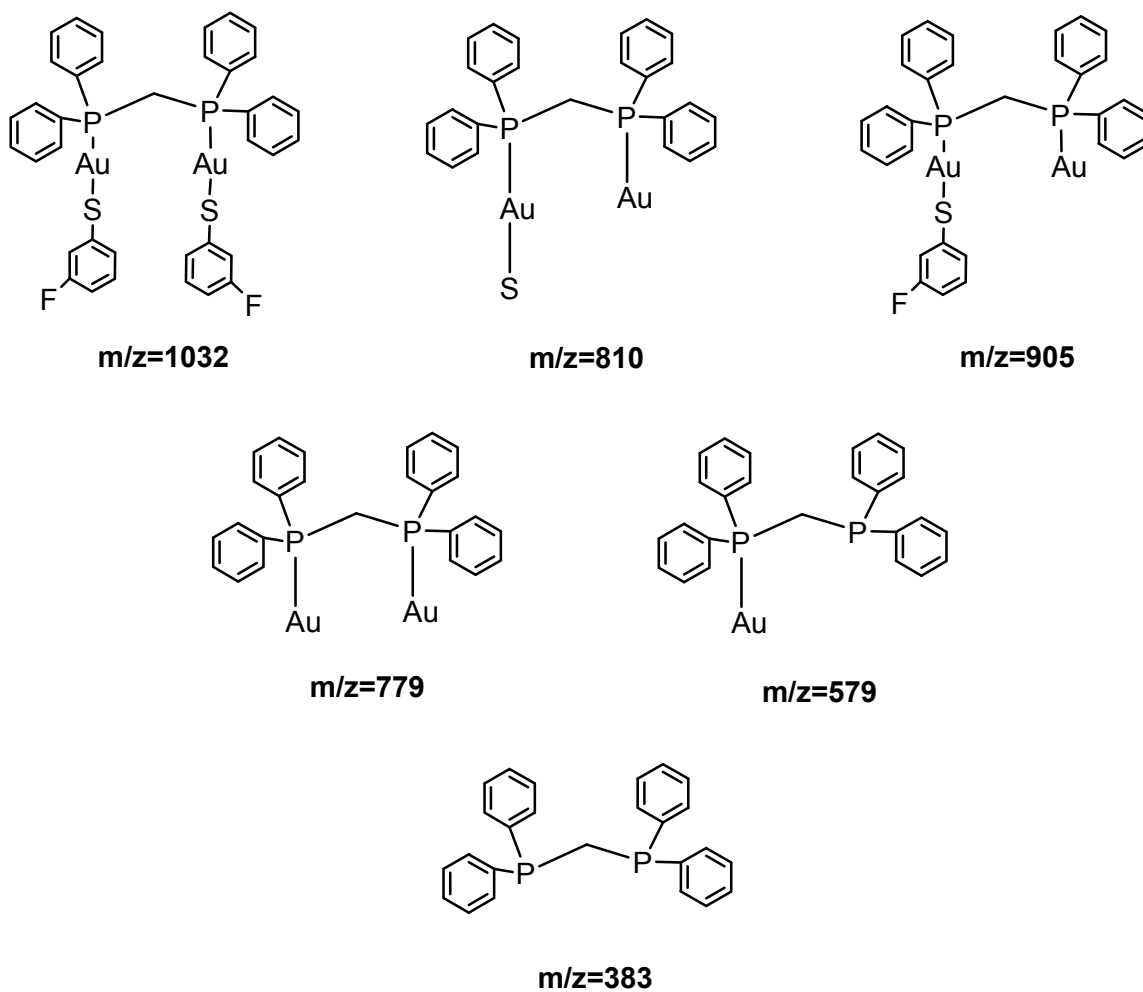
Esquema 2.

Fragmentos de elevada relación m/z propuestos a partir de la ruptura del complejo $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppm)]$ (11)

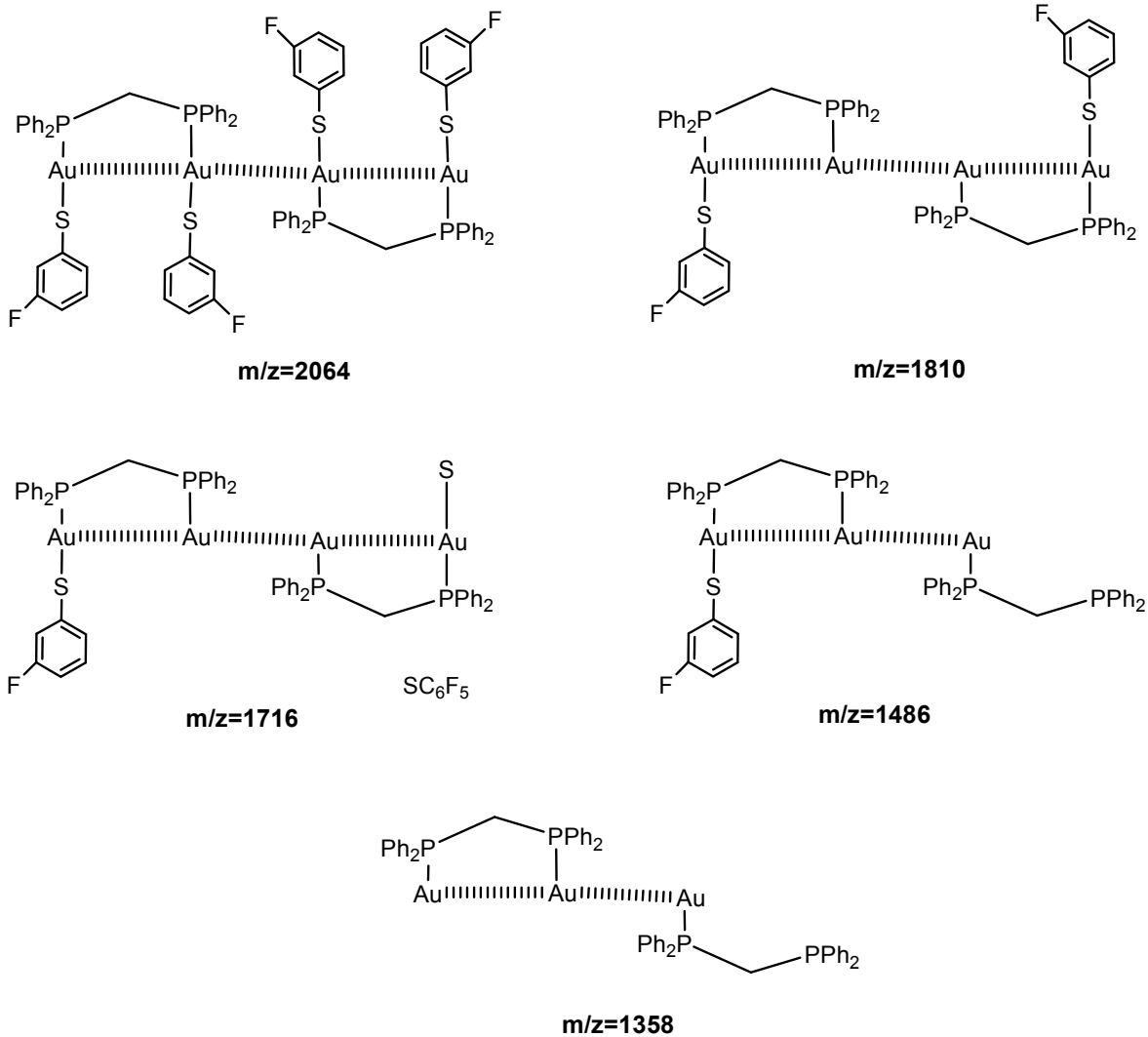
En el esquema 52 se muestra como ejemplo representativo, el patrón de fragmentación más probable para el complejo $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-dppm)]$ (15).

Asimismo, en el espectro de Masas de estos derivados pueden observarse fragmentos de elevada relación m/z que corresponden a rupturas provenientes nuevamente de estructuras diméricas, esquema 53.

Se ha tomado como ejemplo representativo al complejo $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-dppm)]$ (15).

**Esquema 3.**

Fragmentos de baja relación m/z propuestos a partir de la ruptura del complejo $[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-dppm)]$ (15).



Esquema 4.

Fragmentos de elevada relación m/z propuestos a partir de la ruptura del complejo complejo $[Au_2(m-SC_6H_4F)(\mu-dppm)]$ (15).

5.4. Espectroscopía de IR.

Existen numerosos reportes de estudios de complejos de difosfinas coordinadas a Au(I) debido a que estas moléculas estabilizan los contactos Au---Au favoreciendo la formación de una gran variedad de especies.ⁱⁱ

Adicionalmente, las difosfinas poseen la versatilidad para coordinarse a un centro metálico ya sea a través de uno sólo de los átomos de fósforo o bien a través de los dos. En este contexto se llevó a cabo un análisis cuidadoso del espectro de IR de todos los compuestos sintetizados para determinar la presencia de alguna frecuencia característica que indicara directamente el modo de coordinación en las diferentes especies.

La comparación de los espectros de los 7 complejos sintetizados con el de las difosfinas libres correspondientes muestra la presencia de una nueva banda de absorción a ca. $1087\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ característica de los átomos de fósforo tetravalentes coordinados a metal con al menos un sustituyente fenilo.ⁱⁱⁱ

En la figura 47 se muestra como ejemplo representativo el espectro de IR del compuesto $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppm})]$ (**15**).

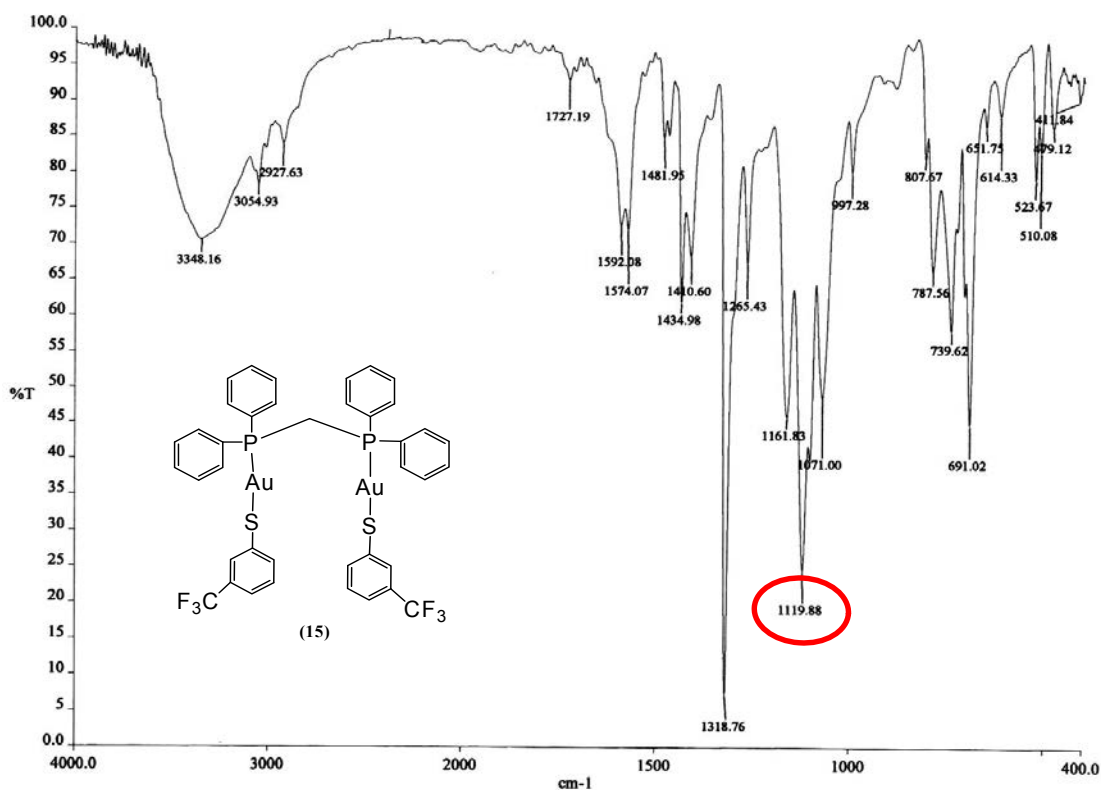


Figura 9.
Espectro de IR del complejo $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppm})]$ (**15**).

Adicionalmente, en los espectros de IR de todos los complejos obtenidos pueden observarse frecuencias de vibración características que se han sido asignado tentativamente como sigue: alrededor de 1080 cm^{-1} se encuentra la vibración S-C de los átomos en el ligante SC_6F_5 mientras que la vibración C-F se observa como un doblete a 1480 y 1506 cm^{-1} , respectivamente.

Por otro lado, para los complejos con ligantes $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$ se observan bandas de vibración S-C a ca. 1057 cm^{-1} y los dobletes C-F respectivos aparecen alrededor de 1570 y 1591 cm^{-1} .

Finalmente, para los complejos coordinados a tiolatos $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ las bandas de vibración S-C y C-F se observan a 1070 y 1319 cm^{-1} , respectivamente.

En la tabla 14 se muestran los datos espectroscópicos de vibración en el IR de los complejos $[\text{Au}_2(\text{SR})_2(\mu\text{-diphos})]$ con diphos = dppm, dppb y biphep; R = C_6F_5 , $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ y $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.

Compuesto	μ -difosfina	Tiolato	Frecuencia Característica ν / cm^{-1}
(11)	[dppm]	$[\text{SC}_6\text{F}_5]$	1079.44 (S-C), 1098.63 (P-Au), 1477.88 (C-F), 1507.39 (C-F)
(12)	[dppb]	$[\text{SC}_6\text{F}_5]$	1076.59 (S-C), 1097.26 (P-Au), 1476.13 (C-F), 1505.17 (C-F)
(13)	[biphep]	$[\text{SC}_6\text{F}_5]$	1079.22 (S-C), 1096.55 (P-Au), 1478.50 (C-F), 1506.03 (C-F)
(15)	[dppm]	$[m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}]$	1058.49 (S-C), 1099.37 (P-Au), 1568.55 (C-F), 1592.31 (C-F)
(16)	[biphep]	$[m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}]$	1057.47 (S-C), 1098.80 (P-Au), 1566.90 (C-F), 1590.93 (C-F)
(18)	[dppm]	$[m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3]$	1071.00 (S-C), 1119.88 (P-Au), 1318.76 (C-F)
(19)	[biphep]	$[m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3]$	1070.20 (S-C), 1118.24 (P-Au), 1319.48 (C-F)

Tabla 1.
Valores espectroscópicos de vibración en el IR
de los complejos $[\text{Au}_2(\text{SR})_2(\mu\text{-diphos})]$ con diphos = dppm, dppb y biphep;
R = C_6F_5 , $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ y $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.

5.5. Propiedades Ópticas

5.5.1. Espectros de Absorción Electrónica en el UV/vis.

La mayor parte de los complejos dinucleares de Au(I) con difosfinas puente y tiolatos fluorados sintetizados mostraron ser altamente insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos tradicionales y en consecuencia resultó complicada la obtención exitosa de sus espectros de absorción electrónica.

Sin embargo, en la tabla 15 se muestran los valores espectroscópicos y fotofísicos obtenidos para los compuestos $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppm})]$ (**11**) y $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppb})]$ (**12**) en disolución de CH_2Cl_2 a temperatura ambiente.

Compuesto	Disolución de CH_2Cl_2
	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ [$\epsilon \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
(11)	235 (sh), 280 (sh), 307 [4.90, 2.72]
(12)	250 (sh), 290 (sh), 330(sh) [8.50, 4.50, 1.50]

Tabla 2.
Valores espectroscópicos y fotofísicos de la absorción electrónica de los complejos (**11**) y (**12**).

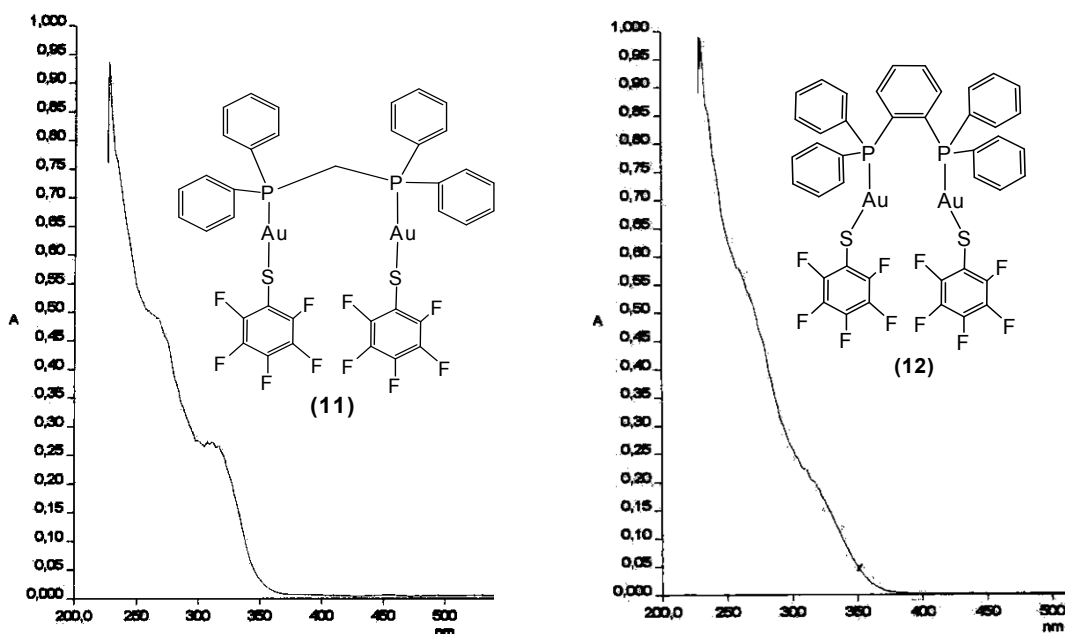


Figura 10.
Espectros de absorción electrónica de los complejos $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-diphos})]$ (diphos = dppm y dppb) en disolución 10^{-4} M de CH_2Cl_2 desgasificado a 298K.

Se observa que los espectros de absorción de los derivados de dppm y dppb con SC_6F_5 medidos en CH_2Cl_2 desgasificado a temperatura ambiente son similares entre sí y exhiben de manera general tres bandas de absorción anchas no estructuradas a ca. 230-250, 280-300nm y 310-350nm, figura 48.

Las bandas de alta energía (AE) centradas alrededor de 250nm y longitudes de onda menores *p.e.j.* compuesto (**11**) se asignan a transiciones $[\pi \rightarrow \pi^*]$ localizadas en los grupos aromáticos de las difenilfosfinas correspondientes, con base en el trabajo de Bruce y colaboradores.^{iv}

Asimismo, los hombros de absorción a longitudes de onda mayores ca. 285nm se asignan a transiciones $[\sigma \rightarrow a_\pi]$ intraligante **IL** características de grupos difosfinas que involucran la promoción de uno de los electrones del fósforo comprometido en el enlace σ con el metal hacia un orbital vacío π de antienlace situado en el anillo de fenilo de la difenilfosfina.

Por su parte, las bandas de absorción alrededor de 320nm se sugiere se originan a partir de una transición **IL** proveniente del SC_6F_5 . Sin embargo, cabe la posibilidad de que una transición de transferencia de carga ligante-a-metal $[\text{S} \rightarrow \text{Au}]$ **LMCT** se encuentre también contenida en esta banda dada la mejor capacidad donadora σ de los tiolatos perfluorados comparada con el grupo cloro presente en los compuestos de partida.

Adicionalmente, se ha sugerido la existencia de bandas de absorción debidas a transiciones centradas en el metal **MC** en esta misma zona del espectro. Por ejemplo, el compuesto $[\text{8-QNS}(\text{AuPPh}_3)_2] \cdot \text{BF}_4$ (8-QNS = quinolina-8-tiolato) presenta una banda a 320nm que se relaciona con transiciones de transferencia de carga ligante-a-enlace-metal/metal **LMMCT** provocadas por contactos aurofílicos $[5d(d\sigma^*) \rightarrow 6p(p\sigma)]$.^v Sin embargo, con los datos estructurales que se tienen para los compuestos estudiados no se pueden hacer asignaciones definitivas en este respecto.

SEGUNDA PARTE

A continuación se presenta una amplia discusión de los resultados obtenidos de las reacciones de síntesis así como de los detalles de la caracterización de la segunda de las familias que comprende 6 nuevos complejos dinucleares de Au(I) con difosfinas puente {**dpephos**: bis[2-(difenilfosfino)feniléter], **xantphos**: 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno y **dbfphos**: 4,6-bis(difenilfosfino)dibenzofurano} junto con *n*-piridintiolatos [*n* = 2 ó 4] cuya versatilidad coordinativa adicional fue explorada haciendo reaccionar los compuestos de Au(I) con otros metales como Cu(I), Ag(I) y Zn(II).

5.7. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ^1H .

Los espectros de RMN- ^1H de los compuestos de Au(I) con *n*-mercaptopiridinas [*n* = 2 ó 4] presentan de manera general las señales correspondientes a los protones aromáticos en la región entre 6.6-8.4 ppm, siendo en la mayoría de los casos la señal a menor frecuencia a 6.7-6.8 ppm la relacionada a los protones en posición *-orto* a los átomos de fósforo dentro de la estructura orgánica de las difosfinas y en casi todos los casos es posible asignarlas con claridad.

Por su parte, los protones piridínicos en posición *-orto* al átomo de nitrógeno en los ligantes tiolato suelen aparecer a mayor frecuencia mientras que la asignación concluyente de señales para el resto de los protones en estos ligantes no resulta tan evidente en la mayoría de los compuestos.

5.7.1. Derivados de dpephos

En la figura 49 se muestra el espectro del compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**31**). Un análisis detallado del espectro revela la existencia de un sistema ddd para los protones H(4,8) del esqueleto orgánico de dpephos entre 6.7-6.8 ppm con valores de constantes de acoplamiento de $^3\text{J}(\text{HH})=7.91$, $^4\text{J}(\text{HH})=1.69$ y $^3\text{J}(\text{PH})=11.49\text{Hz}$, figura 50.

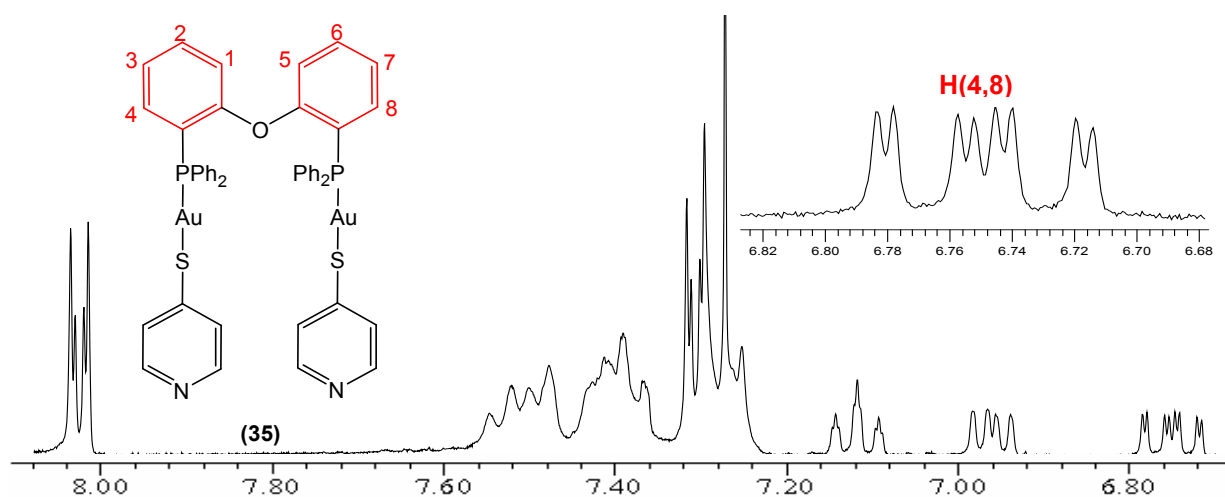


Figura 11.
Detalle del espectro de RMN-¹H de $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ compuesto (31) en la región de protones aromáticos.

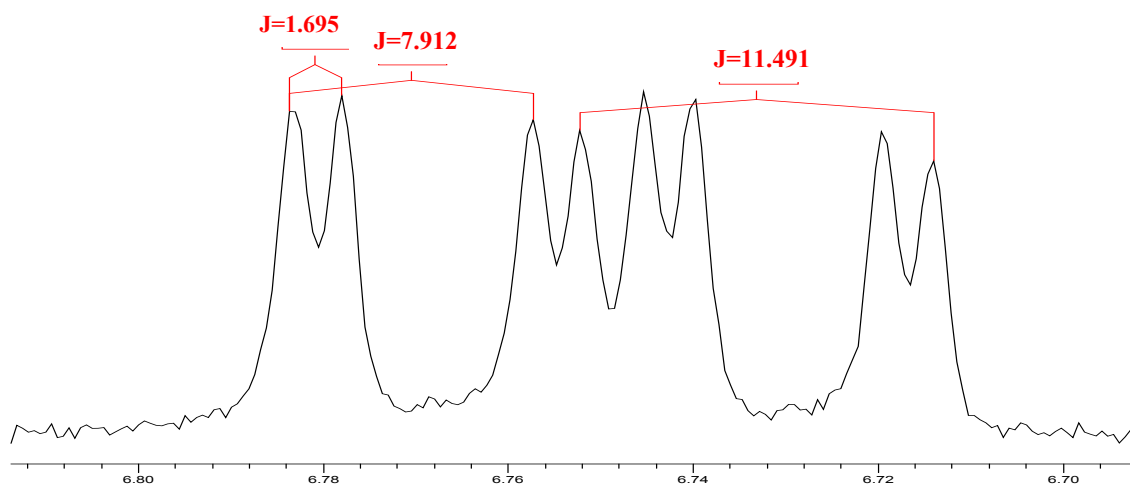


Figura 12.
Sistema de espín ddd para los protones H(4,8) del ligante dpephos en el compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (31).

Por otro lado, con los datos que se obtuvieron para el compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (27) no puede hacerse una asignación concluyente para las señales de los protones característicos H(4,8) en posición *-orto* al átomo de fósforo dentro del ligante dpephos ni así para todas las señales correspondientes a los protones de los grupos piridinas de los ligantes tiolato, debido a que estas señales aparecen ubicadas en la misma región del espectro entre 6.69-6.82 ppm, figura 51.

Sin embargo, con respecto a los ligantes tiolatos se presume que las señales de los protones piridínicos H(2',6') deben estar contenidas en la región del espectro a mayor campo (menor desplazamiento químico) como se esperaría por estar rodeados de un ambiente menos rico en densidad electrónica que el resto de los protones análogos.

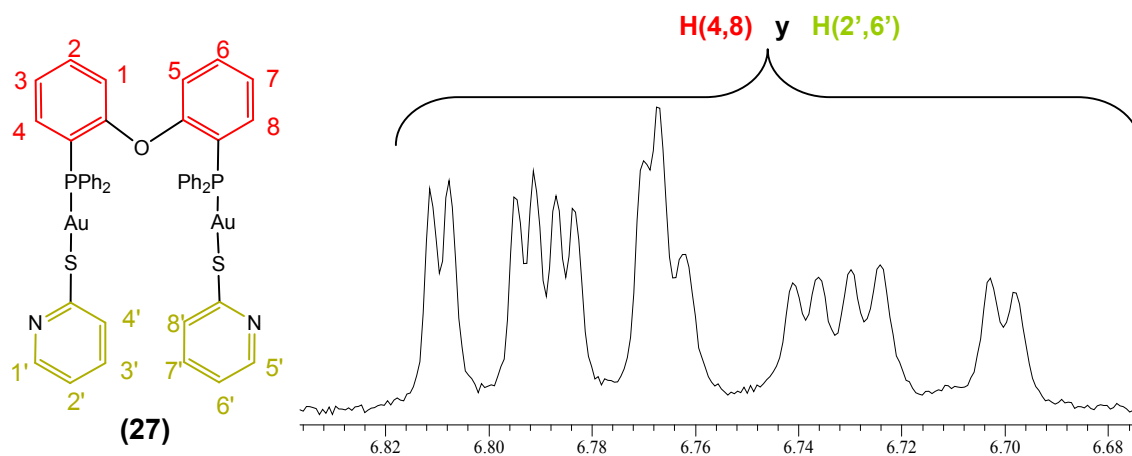


Figura 13.

Sistemas de espín probables para los protones H(4,8) del ligante dpephos y protones H(2',6') del ligante 2-pyS en el compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (27).

En este mismo contexto, para el compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (27) el multiplete a 7.06 ppm podría asignarse tentativamente a los protones H(3',7') y/o H(4',8') del ligante 2-pyS mientras que la señal más desplazada a 8.20 ppm debe corresponder a los protones H(1',5') en posición *orto* al N de la piridina, figura 52.

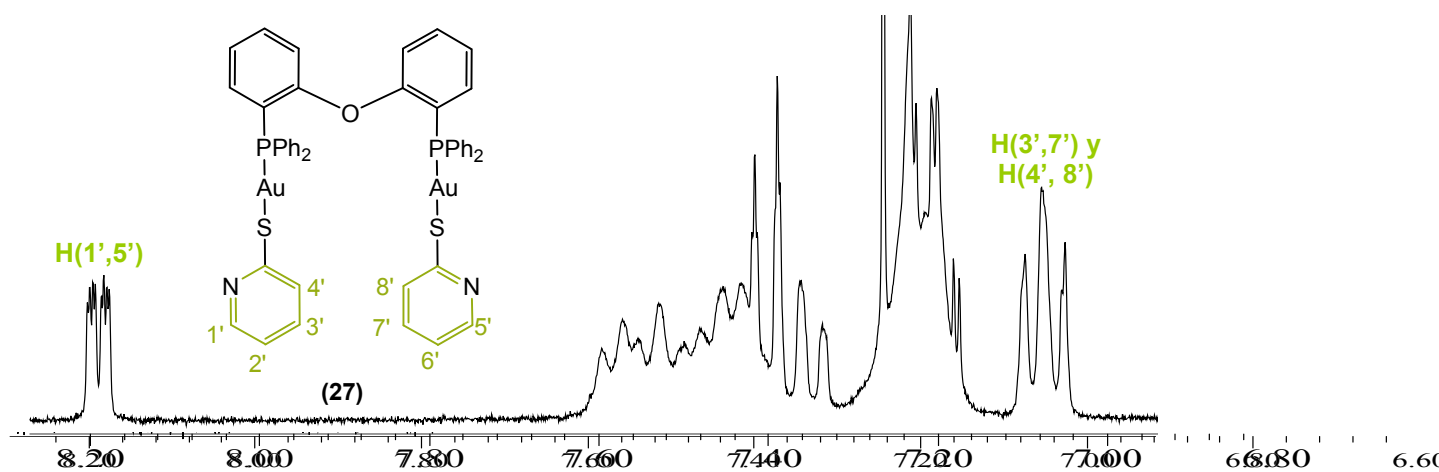


Figura 14.

Sistema de espín propuesto para los protones H(3',7'), H(4',8') y H(1',5') del ligante 2-pyS en el compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (27).

Por otra parte, se encuentra nuevamente que para el compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**31**) no pueden asignarse de manera definitiva las señales para todos los protones aromáticos de la piridina en el ligante 4-pyS, figura 53.

Sin embargo, se sugiere tentativamente que el par de multipletes a 6.95 y 7.12 ppm pueden corresponder o bien a los protones $\text{H}(1',5')$ y $\text{H}(2',6')$ del ligante 4-pyS o bien al conjunto de protones aromáticos restantes del esqueleto orgánico de dpephos.

De esta manera, la señal más desplazada en 8.02 ppm debe corresponder al conjunto de protones $\text{H}(3',4')$ y $\text{H}(7',8')$ más cercanos al átomo de nitrógeno. Esta observación está además en concordancia con la estructura cristalina obtenida para (**31**) en la que se aprecia un ambiente electrónico diferente para cada uno de los protones contenidos en este ligante (más adelante se amplía la discusión de las estructuras cristalinas).

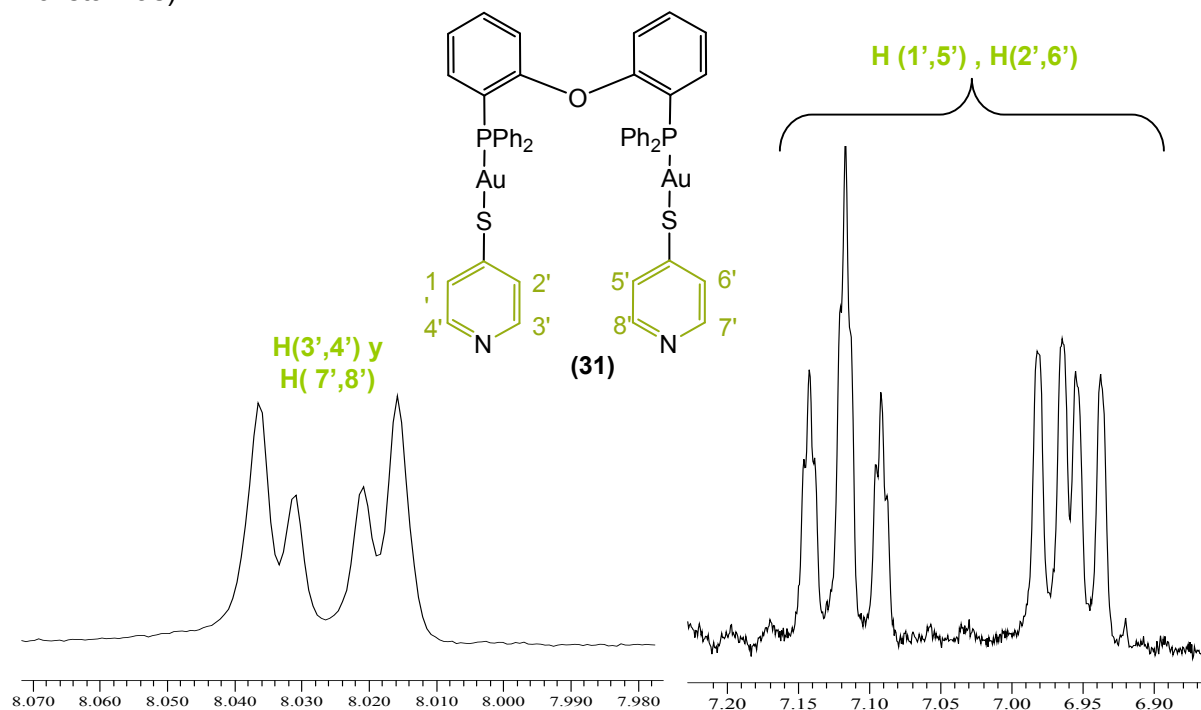


Figura 15.

*Sistema de espín para los protones $\text{H}(1',5')$, $\text{H}(2',6')$, $\text{H}(3',4')$ y $\text{H}(7',8')$ del ligante 4-pyS en el compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**31**).*

5.7.2. Derivados de xantphos.

En la figura 54 se muestra como ejemplo representativo de los derivados de xantphos el espectro del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) con detalle ampliado de la región de los protones aromáticos.

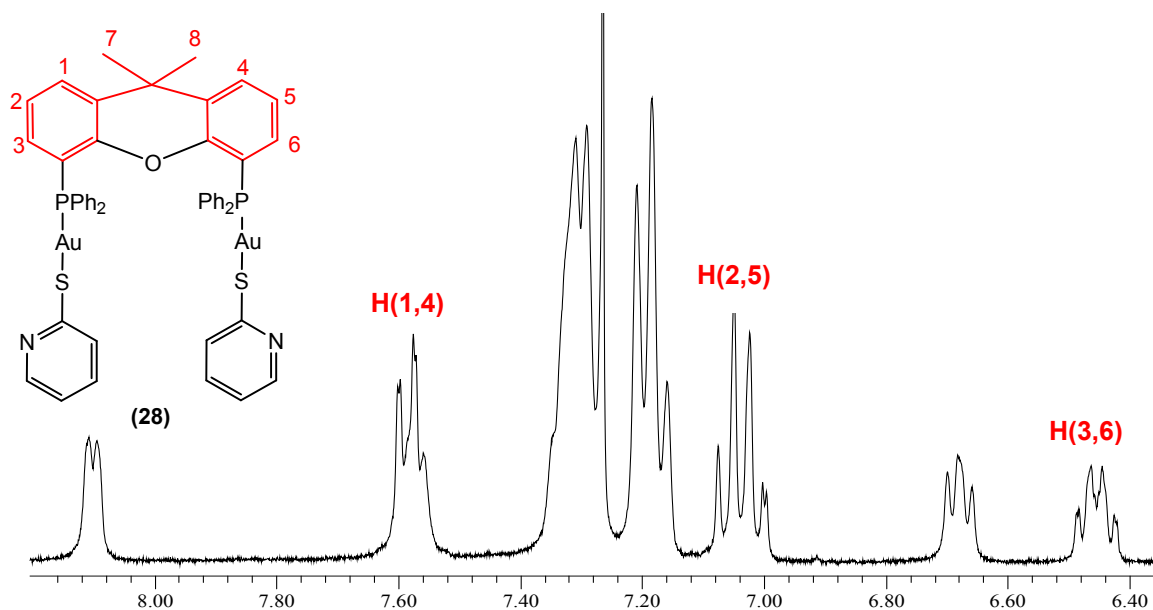


Figura 16.
Detalle del espectro de RMN- ^1H de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) en la región de los protones aromáticos.

Con un desplazamiento químico entre 6.42-6.45 ppm se presume se encuentra el multiplete correspondiente a los protones H(3,6) en posición *orto* al átomo de fósforo dentro de la estructura del xanteno de ambos derivados de xantphos: $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) y $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**), figuras 54 y 56.

Adicionalmente puede distinguirse entre 6.98-7.10 ppm la señal correspondiente a los protones H(2,5) del esqueleto orgánico del xanteno para el compuesto (**28**) mientras que el multiplete análogo para el compuesto (**32**) se aprecia en la señal alrededor de 7.10 ppm en las figuras 54 y 56, respectivamente.

Finalmente, la señal alrededor de 7.6 ppm para el compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) corresponde a los protones H(1,4) del grupo xanteno, figura 54.

Por otra parte, se sugiere que las señales de los protones aromáticos H(2',6') de los dos ligantes 2-pyS en el compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) se observan como un multiplete con desplazamiento químico de 6.70 ppm mientras que los protones aromáticos H(3',7') y H(4',8') de la piridina pueden encontrarse dentro del multiplete con desplazamiento químico de 7.58 ppm. El multiplete que aparece a 8.1 ppm se asigna tentativamente al sistema de acoplamiento de los protones H(1',5') del ligante 2-pyS, figura 55.

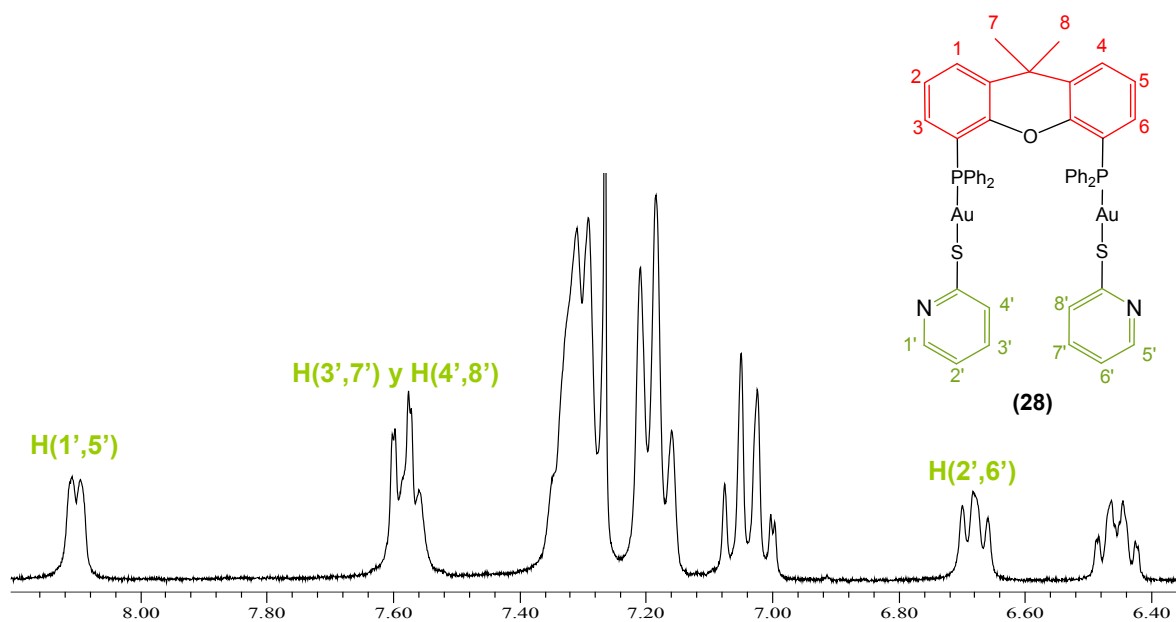


Figura 17.
Detalle del espectro de RMN^{-1}H de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) en la región de los protones aromáticos.

Por otro lado, se encuentra nuevamente que las señales de los protones aromáticos de los piridíntiolatos en el compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**) pueden encontrarse superpuestos en la misma región, figura 56.

Se sugiere que el sistema de acoplamiento de los protones H(1',5') y H(2',6') del ligante mercaptopiridina se corresponde con la señal ancha a ca. 7.20 ppm; mientras que las señales de los protones aromáticos H(1,4) del esqueleto orgánico del xanteno se asignan tentativamente dentro de la señal ancha alrededor de 7.70 ppm. Por último, el multiplete a menor campo ca. 8.1 ppm se asigna al sistema de acoplamiento de los protones H(3',4') y H(7',8') en posición *orto*- al N de la piridina en el ligante 4-pyS, figura 56.

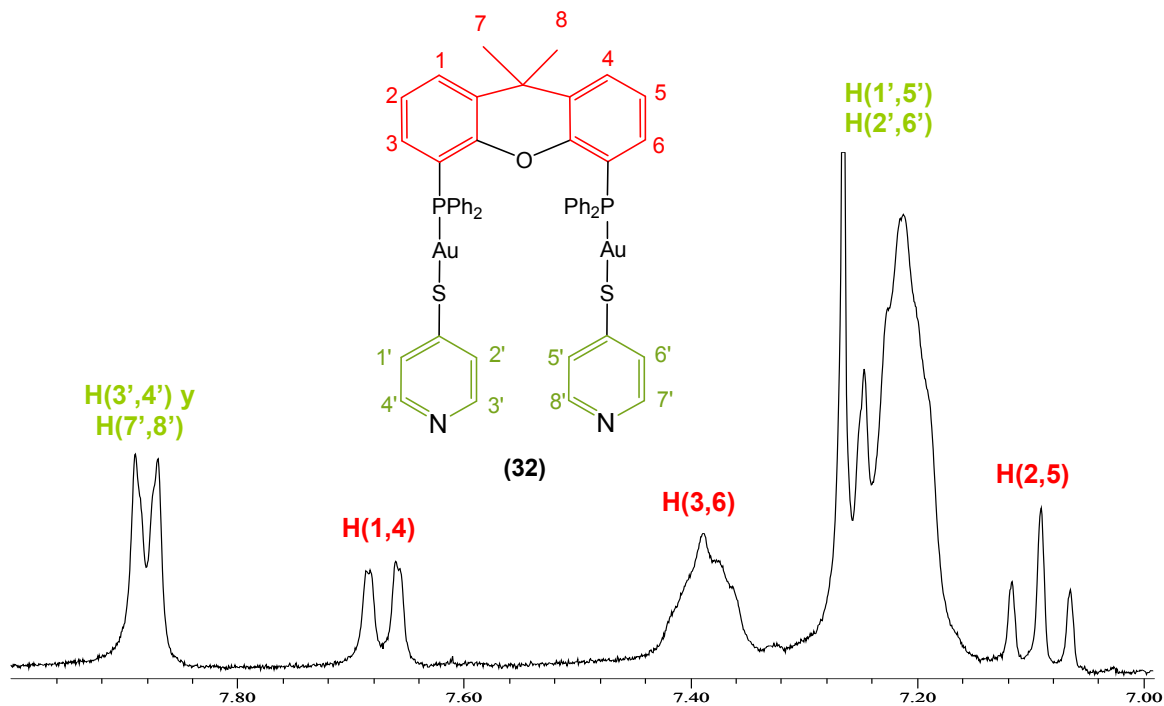


Figura 18.

Detalle del espectro de RMN-¹H de [Au₂(4-pyS)₂(μ-xantphos)] (32) en la región de los protones aromáticos.

Adicionalmente, en la región del espectro a mayor campo pueden observarse un par de singletes a 1.64 y 1.68 ppm para el complejo [Au₂(2-pyS)₂(μ-xantphos)] (28) y a 1.67 y 1.73 ppm para el complejo [Au₂(4-pyS)₂(μ-xantphos)] (32) correspondientes a los grupos metilo de la estructura de xanteno de la fosfina ligante, figura 57.

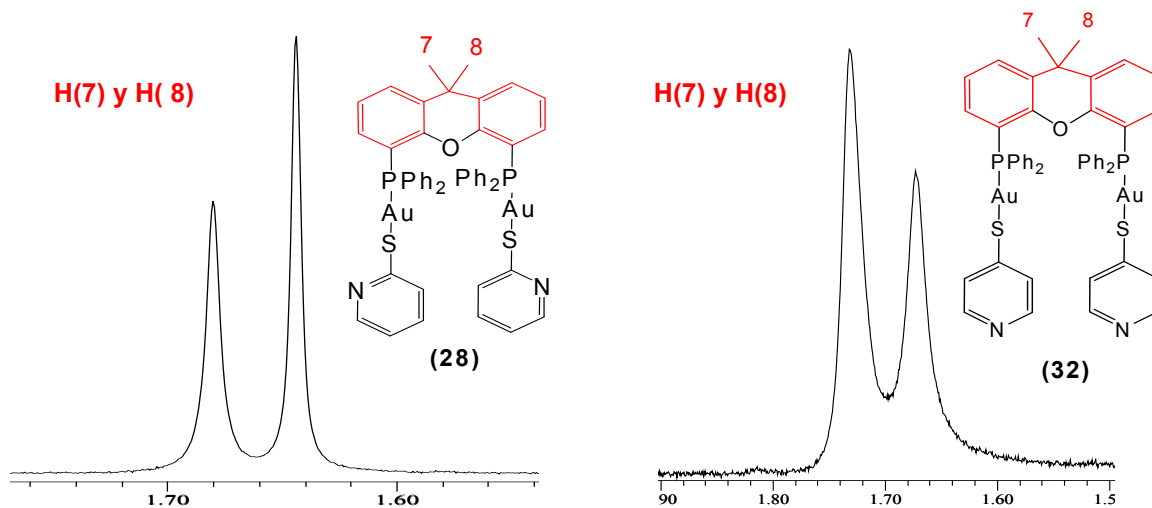


Figura 19.

Detalle del espectro de RMN-¹H de [Au₂(n-pyS)₂(μ-xantphos)]; n = 2 compuesto (28) y n = 4 compuesto (32) en la región de los protones alifáticos.

El hecho de que se pueda hacer una clara diferenciación entre los sustituyentes metilo se explica nuevamente con base en la estructura cristalina obtenida por medio de difracción de rayos-X de monocristal, la cual revela que se tienen diferentes ambientes electrónicos para cada uno de los grupos metilo como consecuencia del predominio del contacto Au---Au, el cual debe conservarse aún en disolución de CDCl_3 restringiendo así de manera importante la movilidad de la molécula; se incluye en capítulos posteriores un análisis más detallado de las estructuras cristalinas.

5.7.3. Derivado de dbfphos.

En el espectro de RMN^{-1}H en disolución de CDCl_3 del compuesto **(29)** puede observarse un multiplete a 6.82 ppm asignado a los protones H(3,6) en posición *orto*- al átomo de fósforo pertenecientes al esqueleto orgánico del dibenzofurano. En este contexto, los protones H(2,5) se encuentran tentativamente contenidos en el conjunto de señales entre 7.30-7.80 ppm mientras que dentro del multiplete a 7.65 ppm se ubican los respectivos protones H(1,4), figura 58.

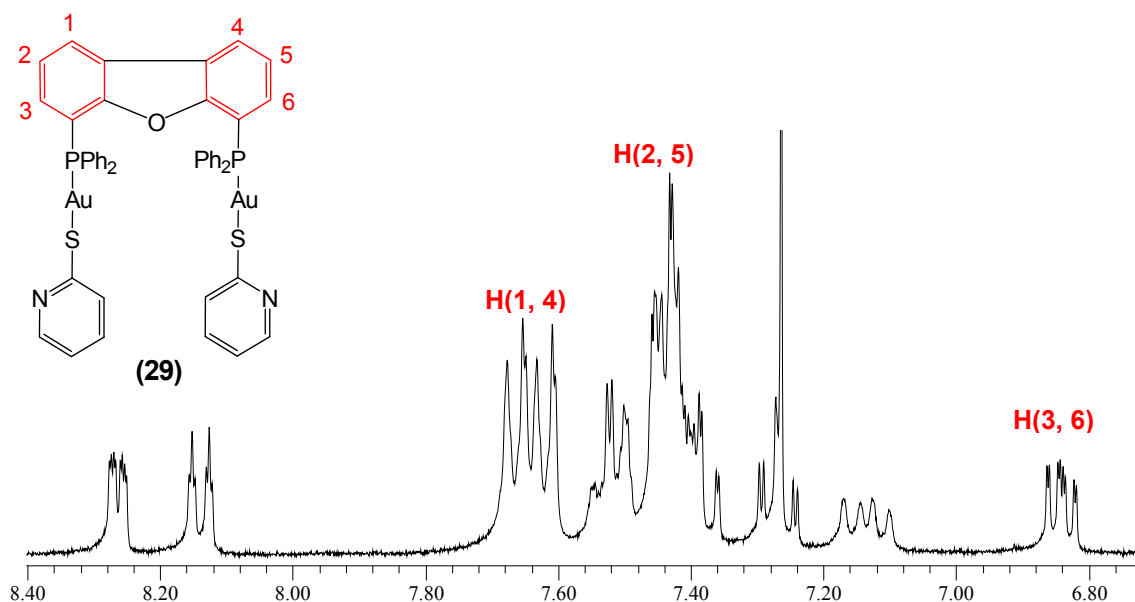


Figura 20.
Detalle del espectro de RMN^{-1}H de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$ **(29)**
en la región de los protones aromáticos.

Por otra parte, aunque las asignaciones en la zona aromática no están del todo claras se precisa de manera tentativa que el resto de los multipletes a ca. 7.12 y 7.30ppm deben corresponder a los protones aromáticos H(2',6') y H(3',7') de las dos mercaptopiridinas sustituyentes por ser los grupos con menor desplazamiento químico esperado y finalmente alrededor de 8.10 y 8.30 ppm se observan dos multipletes que se sugiere podrían corresponder a las señales de acoplamiento de los protones H(4',8') y H(1',5') de la mercaptopiridina, figura 59.

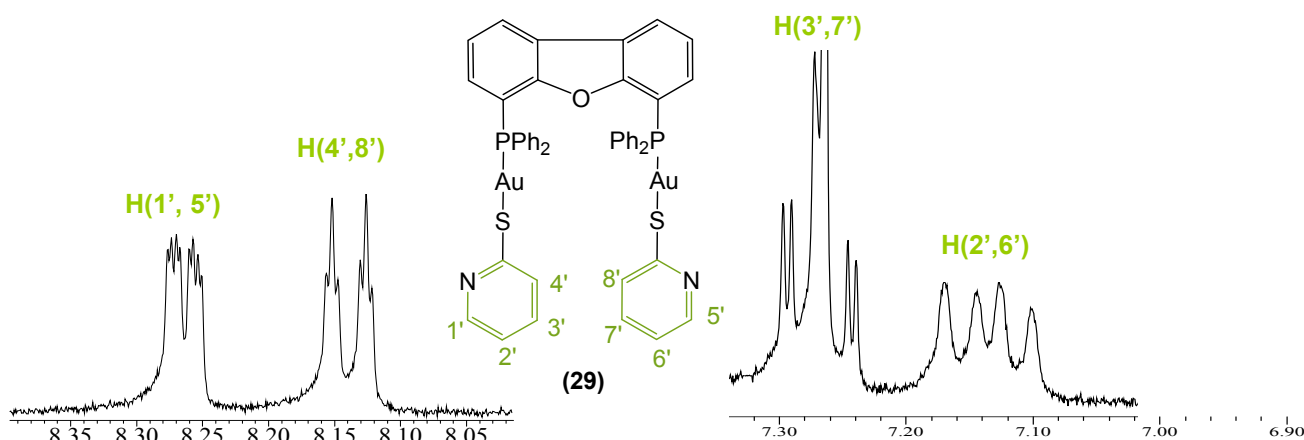


Figura 21.
Detalle del espectro de RMN-¹H de [Au₂(2-pyS)₂(μ-dbfphos)] (**29**) en la región de los protones aromáticos.

5.8. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ³¹P.

Para todos los derivados de Au(I) sintetizados se sugiere que en la región entre 25 y 29 ppm pueden encontrarse las señales -generalmente singletes únicos- que corresponden a los átomos de fósforo de las difosfinas puente.

De esta manera para los derivados de dpephos (**27**) y (**31**) puede observarse una señal única a 29.80 y 29.33 ppm respectivamente, siendo ésta la región usual para alquil o arilfosfinas coordinadas a Au(I).^{vi}

Por otra parte, el complejo derivado de xantphos (**32**) muestra una señal única a 29.85 ppm mientras que su análogo (**28**) muestra a temperatura ambiente una señal ancha entre 25-29 ppm que a temperaturas menores (243-283K) se define en dos singletes: el primero a 25.85 y el segundo a 29.75 ppm. A 223K se observa un tercer singlete a 27.47 ppm, figura 60.

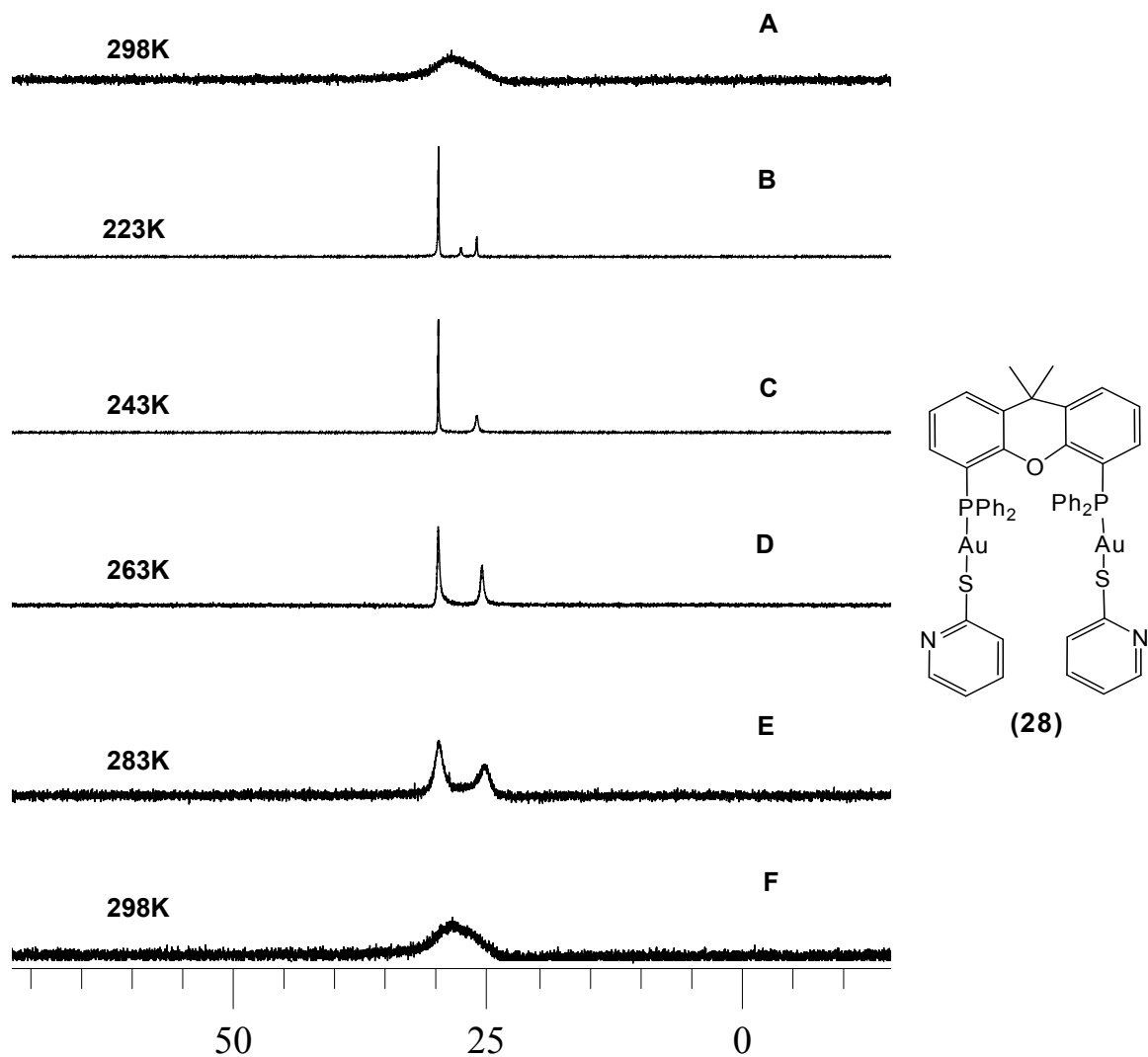
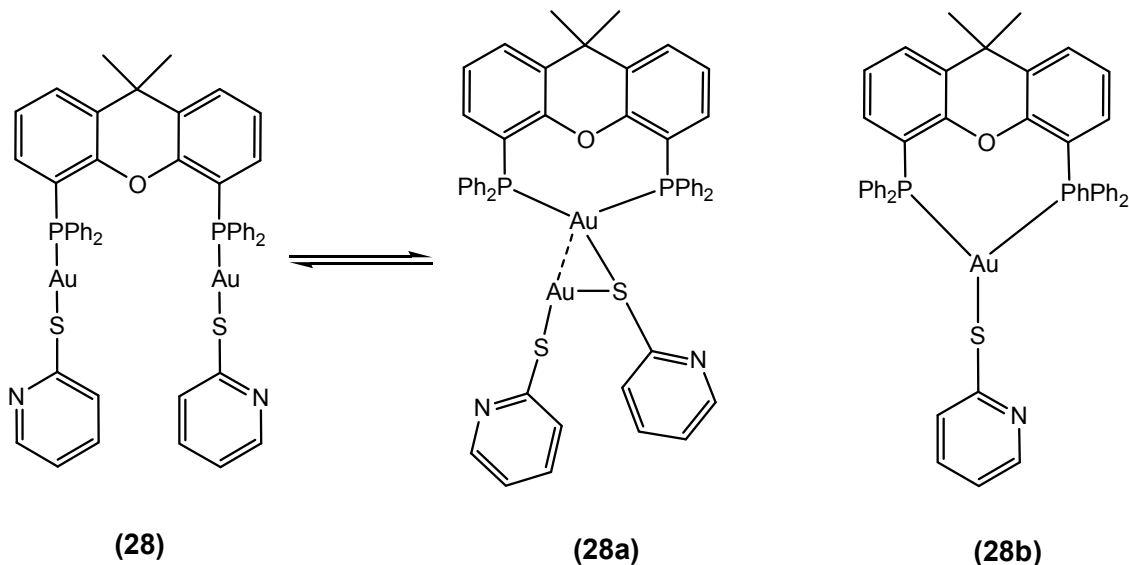


Figura 22.
Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable
del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (28).

Con base en estudios previos de sistemas similares, este comportamiento se atribuye a la presencia de dos especies en equilibrio termodinámico o bien a un sistema fluxional que obedece al siguiente equilibrio de interconversión, esquema 54.^{vii}

**Esquema 5.**

*Equilibrio de interconversión propuesto para el compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**).*

La señal mayoritaria a menor campo, figura 61, con un desplazamiento químico de 29.75 ppm se asigna preliminarmente a la especie (**28**) por analogía con sistemas similares donde la difosfina actúa como ligante puente, mientras que la señal a 25.89 ppm se relaciona con la especie señalada como (**28a**). El origen de la señal a 27.47 ppm no está claro pero podría corresponder a una especie mononuclear (**28b**) que se formaría por descomposición parcial de (**28**) en disolución.

Al elevar la temperatura de adquisición del espectro, la señal del intermediario (**28**) se pierde mientras que la de la especie (**28**) se incrementa hasta aproximadamente igualar a la de la especie mayoritaria (**28**) a 283K, figura 60(E).

Esto es indicativo de que la posibilidad de establecer contactos Au---Au en disolución es un factor determinante que contribuye a la estabilidad general de las especies a mayor temperatura compitiendo contra el efecto quelato de la difosfina ligante. Este fenómeno estaría tentativamente en concordancia con que la estructura molecular obtenida a partir de difracción de rayos-X tanto para el derivado (**28**) como para el (**32**) sea aquella en la que el ligante xantphos se encuentra actuando como ligante puente y no como quelato, aunque debe tomarse en cuenta que los factores que afectan la formación de un cristal con una estructura u otra dependen de elementos adicionales como el empaquetamiento cristalino, las interacciones intermoleculares y la presencia o ausencia de moléculas de disolvente.

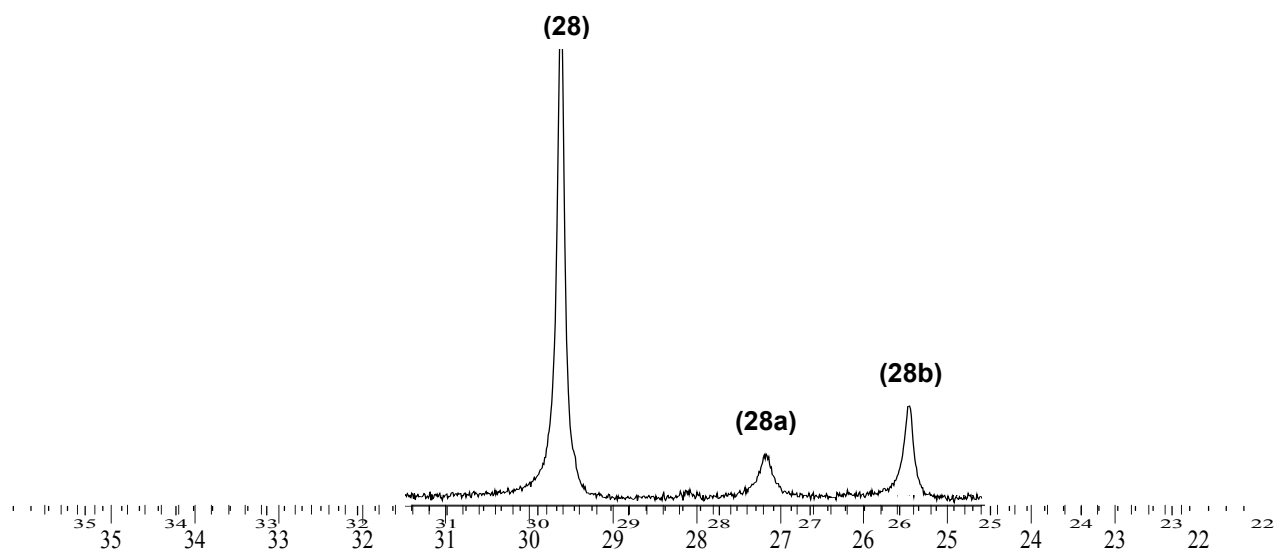


Figura 23.
Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 223K en disolución de CDCl_3 del derivado $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (28).

Finalmente, el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$ (29) muestra un singlete a 31.77 ppm que se conserva invariable al modificar la temperatura evidenciando la rigidez del anillo de dibenzofurano aún en disolución, figura 62.

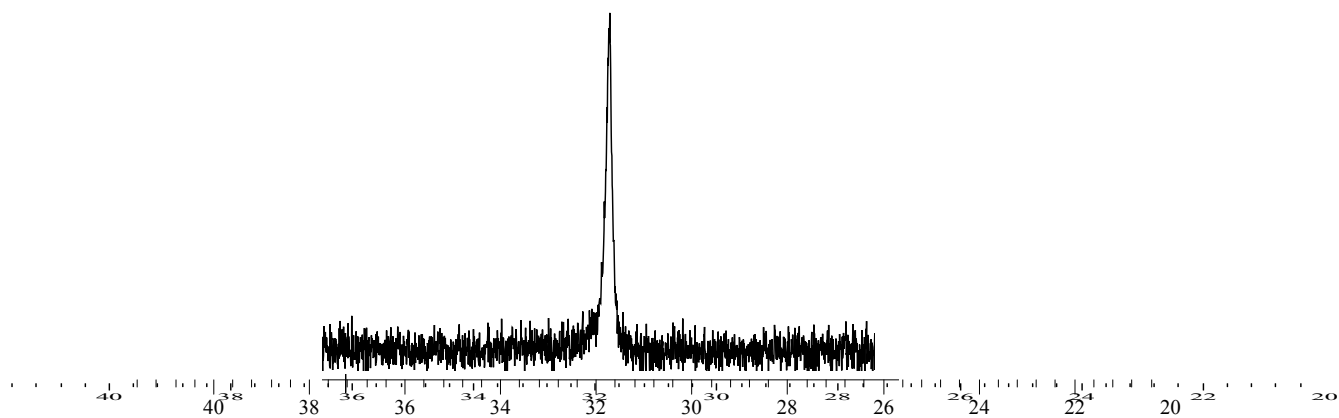


Figura 24.
Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 298K en disolución de CDCl_3 del derivado $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$ (29).

5.9. Reacciones con Metales: Ag(I), Zn(II) y Cu(I).

Con la finalidad de explorar la versatilidad coordinativa de los ligantes *n*-pyS y explotar el potencial de los sistemas sintetizados como sensores luminiscentes se llevaron a cabo estudios de reactividad química de los complejos difosfinas de Au(I) del tipo $[\text{Au}_2(n\text{-pyS})_2(\mu\text{-diphos})]$ con diphos = **dpephos** {bis[2-(difenilfosfino)feniléter]} y **xantphos** [9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno] y $n = 2$ ó 4 , hacia una variedad de metales con configuración electrónica d^{10} .

5.9.1. Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$

La adición de un equivalente de $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ a una disolución en cloroformo del complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) resultó en un inmediato cambio de coloración de blanco a amarillo.

En la figura 63 se muestra la estructura propuesta del producto de la reacción, el derivado (**34**) con base en su espectro de RMN- ^1H así como en el resultado de estudios previos con sistemas análogos.^{viii} Igualmente, los contactos aurofílicos indicados en la estructura han sido planteados considerando el recientemente denominado fenómeno de *argentoaurofilicidad*^x cuya amplia descripción sobrepasa los límites del presente trabajo de investigación.

El espectro de RMN- ^1H del complejo (**34**) en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente muestra señales muy anchas, indicativo de que debe de estar llevándose a cabo un proceso dinámico en disolución.

Sin embargo, la característica más notable en el espectro de RMN- ^1H es que mientras la mayoría de las señales de los protones aromáticos de la piridina permanecen sin cambios apreciables en su desplazamiento químico, el multiplete asignado a los protones H(1',5') en posición *orto* al N de la piridina en el ligante 2-pyS (ca. 8.20 ppm) para el complejo de inicio $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) se encuentra ahora notablemente desplazado a menor campo hasta ca. 8.7 ppm en el complejo (**34**), figura 64.

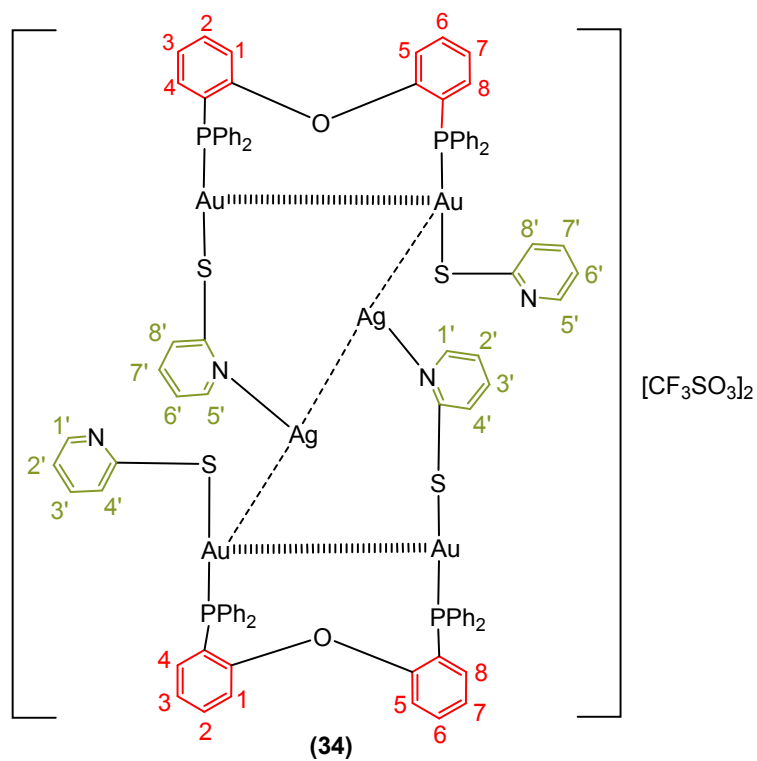


Figura 25.
Estructura propuesta para el complejo
 $[Au_4(2-pyS)_4(\mu-dpephos)_2Ag_2][CF_3SO_3]_2$ (34).

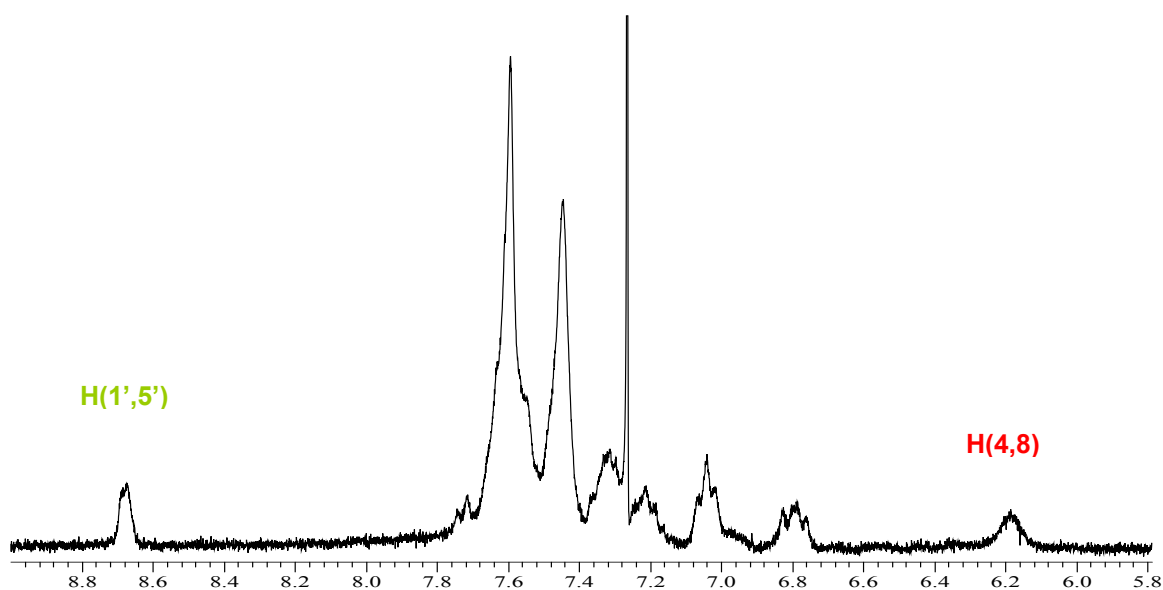


Figura 26.
Detalle del espectro de RMN- 1H de
 $[Au_4(2-pyS)_4(\mu-dpephos)_2Ag_2][CF_3SO_3]_2$ (34)
en la región de los protones aromáticos.

Adicionalmente, el sistema de espín que se asignó previamente a los protones H(4,8) en posición *orto*- al átomo de P en la estructura orgánica de dpephos en el complejo de partida (**27**) a ca. 6.70-6.82 ppm, se encuentra sensiblemente desplazado hacia mayor campo a ca. 6.2 ppm en el derivado (**34**).

Estas observaciones en conjunto, conducen a suponer un cambio en el ambiente electrónico que rodea al grupo de protones analizados como consecuencia de la coordinación de un ión de Ag(I) hacia dos de los átomos de N de los ligantes 2-pyS.

Por otra parte, el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del derivado (**34**) a temperatura ambiente contiene una señal ancha en ca. 25 ppm que se resuelve en tres singuletes al bajar la temperatura ca. 27.88, 25.81 y 17.93 ppm, figura 65.

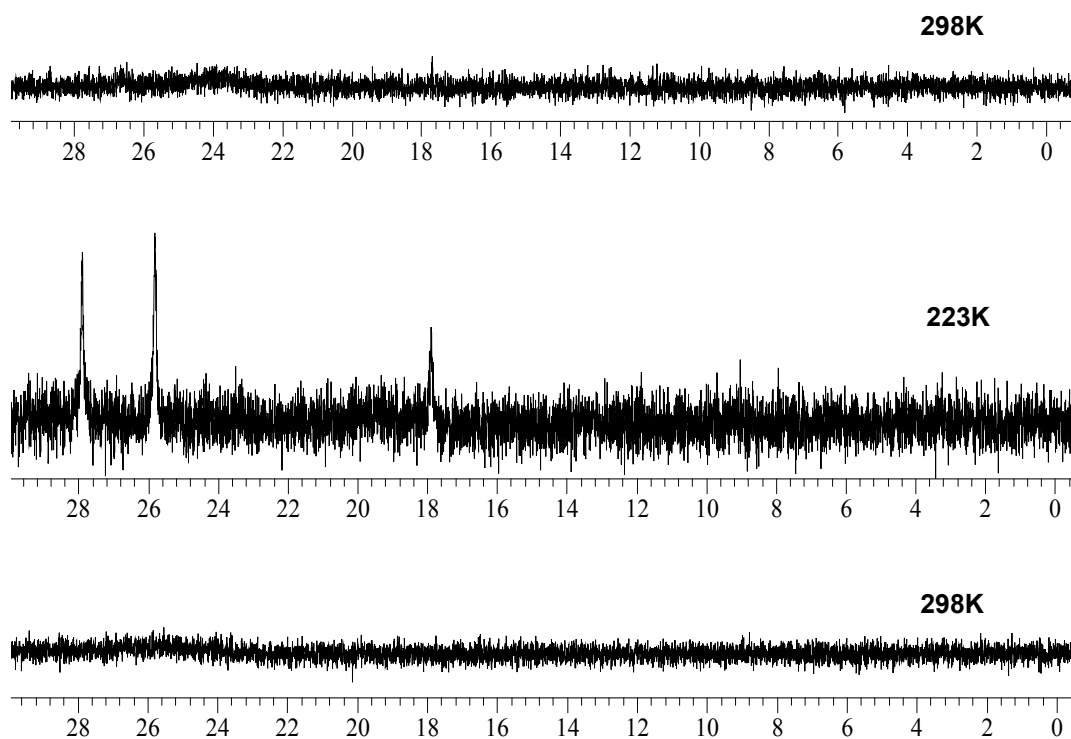


Figura 27.
*Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable del complejo $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-dpephos})_2\text{Ag}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**34**).*

En este contexto, se sugiere que los dos átomos de P de cada unidad dpephos en la estructura propuesta (**34**) deben ser inequivalentes de manera que la señal ancha a temperatura ambiente podría originarse por un proceso fluxional en disolución en donde posiblemente se tengan diferentes especies.

Cabe mencionar además, que se encontró que el derivado (**34**) se descompone fácilmente en disolución después de transcurridas varias horas para dar lugar a otras especies detectables a través de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ lo que explica también que no se haya podido obtener un buen análisis elemental.

Finalmente, en el espectro de RMN- ^{19}F del compuesto (**34**) puede observarse un singulete a ca. -76 ppm correspondiente al átomo de F dentro del anión $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ en concordancia con su función como contraión fuera de la esfera de coordinación de la Ag(I), figura 66.

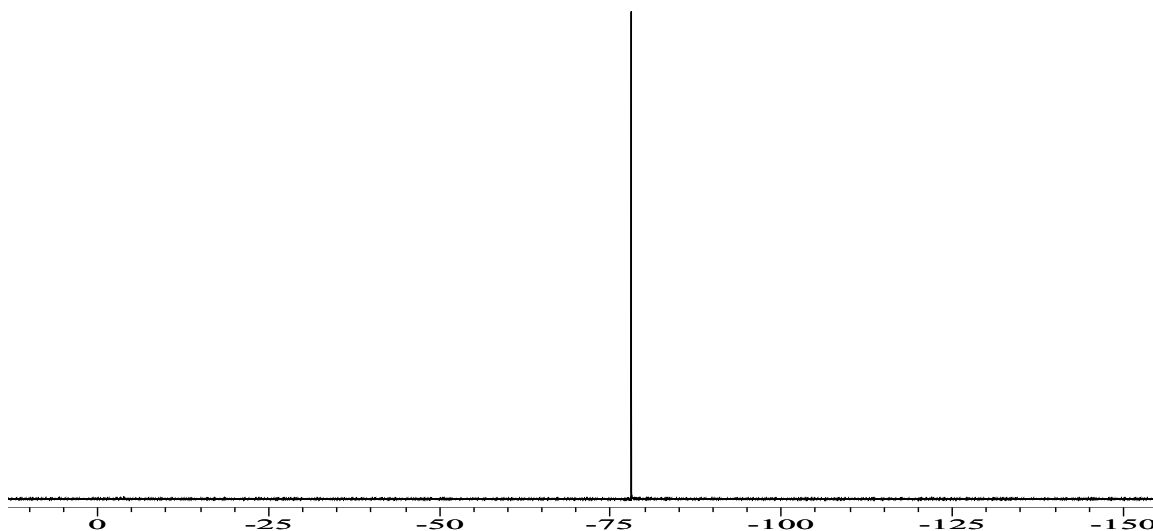


Figura 28.
Espectro de RMN- ^{19}F
del complejo $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-dpephos})_2\text{Ag}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**34**).

5.9.2. Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

En la figura 67 se muestra la estructura propuesta para el derivado (**36**), producto obtenido de la reacción de un equivalente de $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ con una disolución del complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) en diclorometano, la cual se ha establecido con base en sus espectros de RMN- ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F así como en el resultado de su análisis elemental.

El espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})\text{Zn}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**36**) en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente muestra señales muy similares a las encontradas en el complejo de partida (**27**). Sin embargo, un análisis más detallado revela que mientras todas las señales de los protones aromáticos de la piridina permanecen sin cambios apreciables en su desplazamiento químico, tanto los multipletes asignados a los protones H(4,8) en posición *-orto* al átomo de P en la estructura orgánica de dpephos como los 26 protones aromáticos restantes se encuentran desplazados hacia menor campo en el derivado (**36**), figura 67.

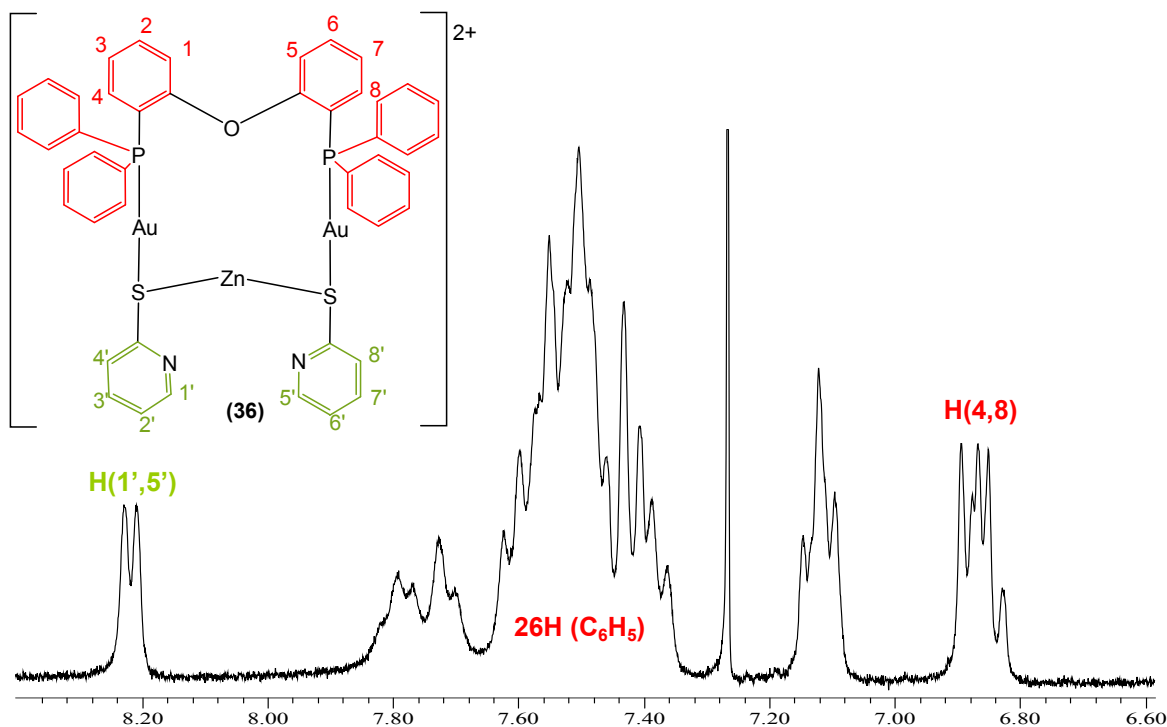


Figura 29.
Detalle del espectro de RMN- ^1H de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})\text{Zn}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**36**) en la región de los protones aromáticos.

Estas observaciones en conjunto, conducen a suponer que el modo de coordinación del ligante 2-pyS hacia el ión Zn^{2+} ocurre a través del átomo de S (modo puente μ^2) en lugar del átomo de N, provocando un cambio más sensible en el grupo de protones aromáticos de la dpephos relativamente más cercanos.

Este fenómeno estaría en concordancia con el hecho de que el catión Zn(II) es relativamente más pequeño que el de Ag(I) y en consecuencia actúa como un ácido duro en términos de la Teoría de Ácidos y Bases Duros y Blandos,^x de modo que muestra preferencia por la base más dura en el medio: el átomo de azufre (comportándose como tiolato) que ya está comprometido en el enlace con el átomo de Au(I).

Asimismo, la formación de dímeros a través del establecimiento de contactos Au(I)---Zn(II) intermoleculares en el complejo $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)Zn][CF_3SO_3]_2$ (**36**) no está favorecido a diferencia del derivado (**34**), ya que como se ha reportado en la literatura existen un relativo número de especies que contienen interacciones Au(I)---Ag(I)^{xi} y no así Au(I)---Zn(II), debido a que la energía asociada a los contactos *auroargentofilicos* es apenas equiparable a la encontrada en contactos Au---Au.

Por otro lado, el espectro de RMN-³¹P{¹H} del derivado $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)Zn][CF_3SO_3]_2$ (**36**) a temperatura ambiente contiene un singulete en ca. 27ppm que contrasta con el observado para el complejo de partida (**27**) a ca. 29.80 ppm.

Este comportamiento sugiere que el ambiente electrónico que rodea al átomo de fósforo de la dpephos en el complejo (**36**) se ve modificado con la cercanía del ión Zn(II) que debido a su alto estado de oxidación debe polarizar ligeramente la nube electrónica alrededor del fósforo desprotegiéndolo y así ocasionando un desplazamiento de su señal en RMN hacia mayor campo proporcionando evidencia adicional para soportar la estructura planteada, teniendo en mente además que los desplazamientos químicos en RMN-³¹P{¹H} dependen también de otros factores como el número de coordinación y la geometría alrededor del átomo de fósforo, figura 68.

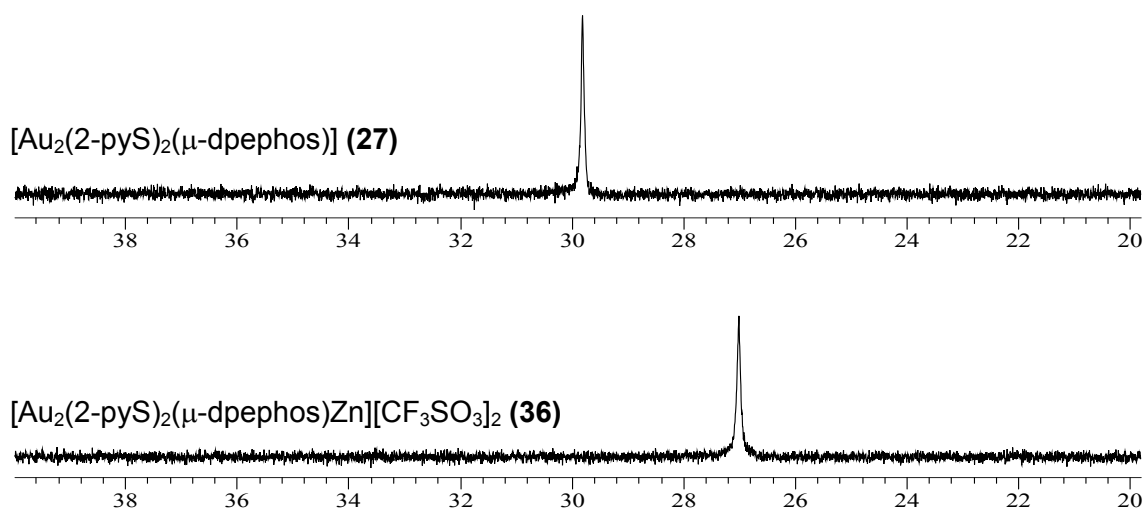


Figura 30.

*Detalle de los espectros de RMN-³¹P{¹H} de los complejos [Au₂(2-pyS)₂(μ-dpephos)] (**27**) y [Au₂(2-pyS)₂(μ-dpephos)Zn][CF₃SO₃]₂ (**36**).*

Finalmente, en el espectro de RMN-¹⁹F del derivado (**36**) puede observarse ca. -78.57 ppm un singulete que corresponde al átomo de F dentro del anión [CF₃SO₃]⁻ en concordancia con su función como contraión fuera de la esfera de coordinación del Zn(II), figura 69.

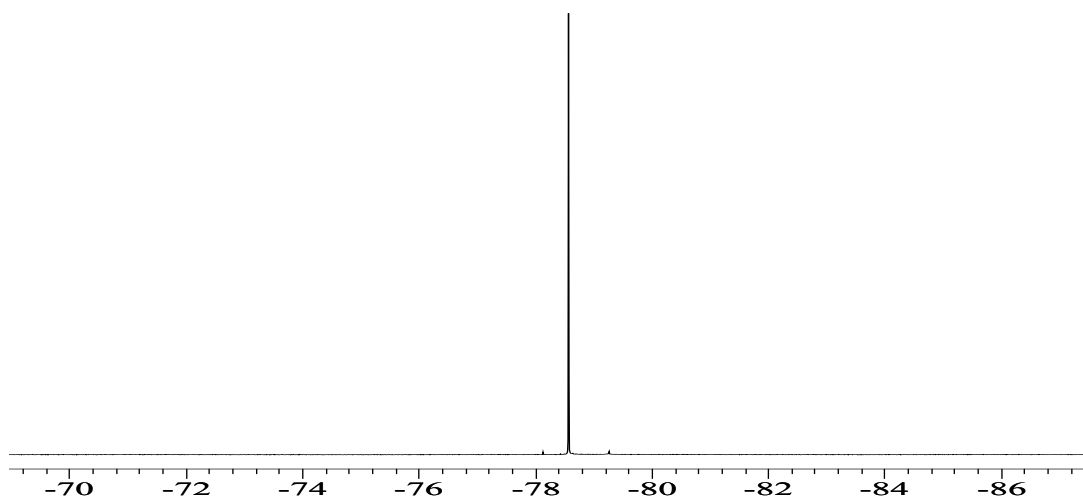


Figura 31.

*Detalle del espectro de RMN-¹⁹F del complejo [Au₂(2-pyS)₂(μ-dpephos)Zn][CF₃SO₃]₂ (**36**).*

5.9.3. Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$.

La reacción de un equivalente del complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ en diclorometano seco, condujo a la formación de un macrociclo de 20 miembros (ver descripción de la estructura cristalina más adelante). Presumiblemente la reacción transcurre con la concomitante oxidación del compuesto de cobre a $[\text{Cu}(2\text{-pyS})_2]$, aunque este aspecto aún no ha sido investigado.

En la figura 70 se muestra el espectro de RMN- ^1H del complejo $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$ (**38**) en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

En el espectro de RMN- ^1H del complejo (**38**) se observan señales muy anchas, debido a que debe de estar llevándose a cabo un proceso dinámico en disolución como consecuencia de la flexibilidad exhibida por el ligante dpephos.

Un análisis detallado revela además un ligero desplazamiento hacia menor campo de las señales de los protones aromáticos del grupo piridina dentro del ligante 2-pyS del derivado (**38**) comparado con la materia de partida complejo (**27**).

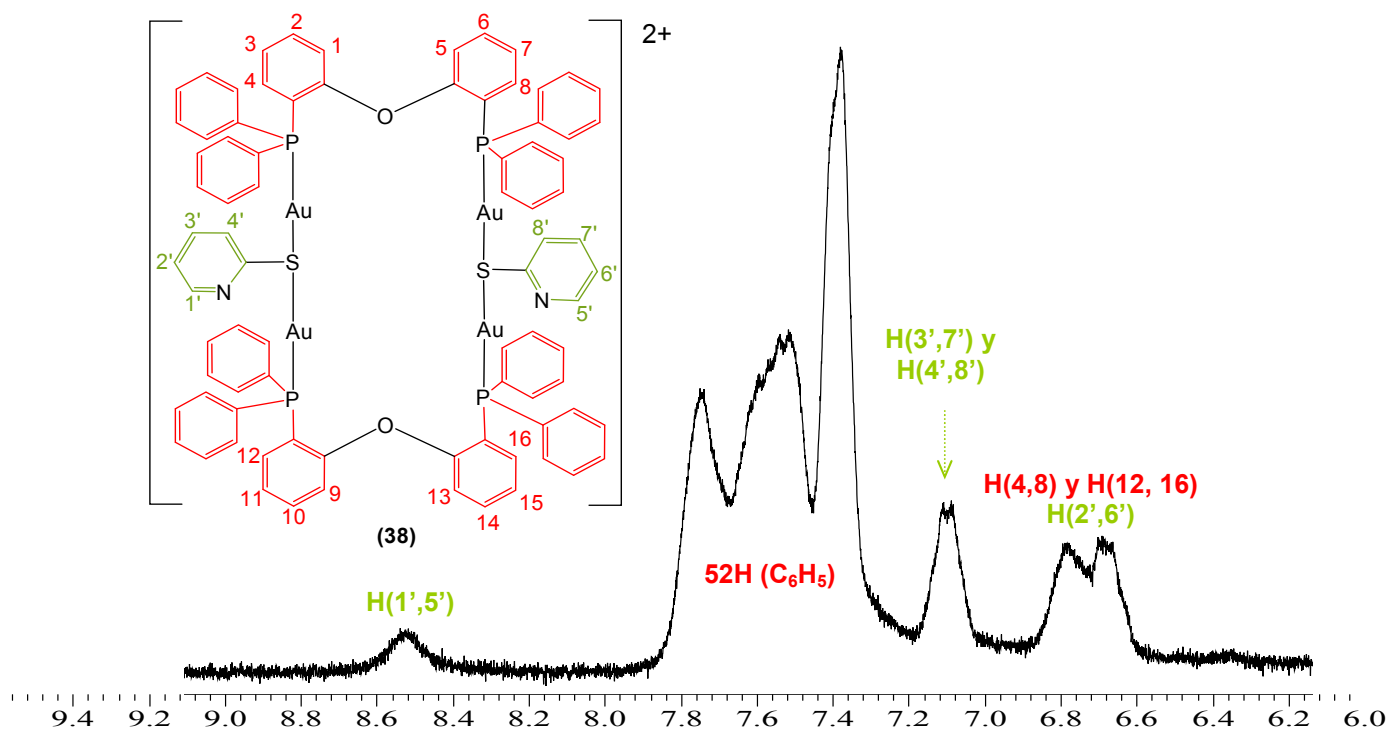


Figura 32.

Detalle del espectro de RMN- ^1H de $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$ (**38**) en la región de los protones aromáticos.

Esta observación se explica con base en el efecto de *protección* que la densidad electrónica de los protones aromáticos de los grupos fenilo de la difenilfosfina así como las respectivas nubes electrónicas π ejercen sobre los protones de las piridinas, teniendo como consecuencia una reducción en la intensidad de campo magnético *sentida* por dichos protones.

Por otra parte, el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$ (**38**) en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente muestra un cambio significativo en el desplazamiento químico de la señal de las difosfinas.

Mientras que para el complejo de partida (**27**) se observa un singulete bien definido a ca. 29.80 ppm, para el derivado análogo (**38**) el singulete es más ancho y centrado en ca. 25.13 ppm.

Nuevamente, este desplazamiento a menor campo está en concordancia con la *protección* ejercida por la cercanía de las nubes electrónicas y el ensanchamiento de la señal va ligado con procesos dinámicos en disolución, figura 71.

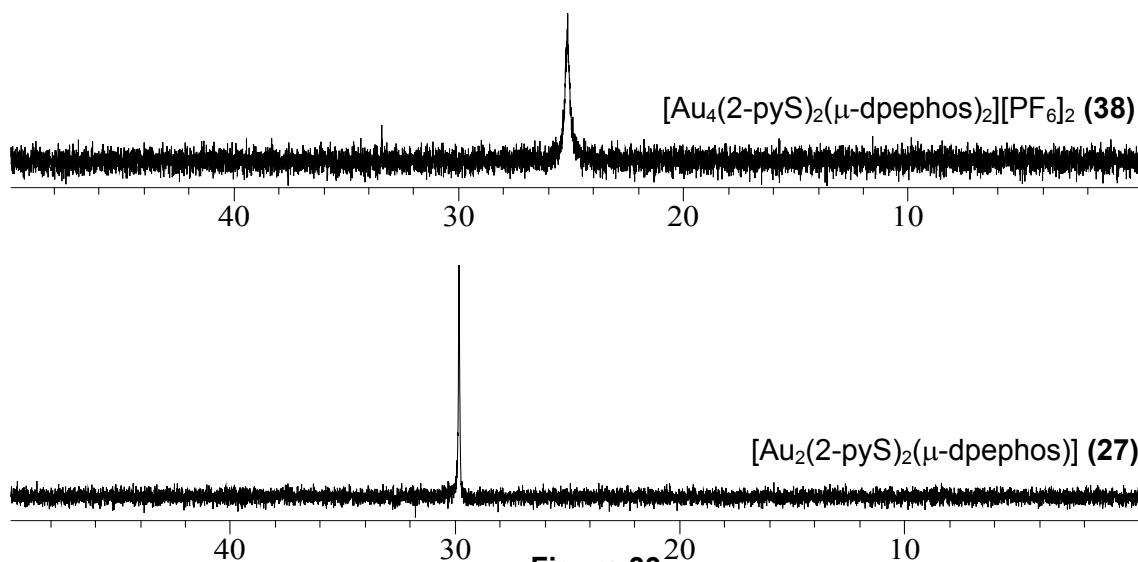


Figura 33.
Detalle de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**31**) y $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$ (**38**).

Finalmente, en el espectro de RMN- ^{19}F del complejo macrocíclico (**38**) puede observarse el doblete característico del ión $[\text{PF}_6]^-$ a ca. -74 ppm indicativo de que su posición es fuera de la esfera de coordinación de los iones metálicos de Au(I), figura 72.

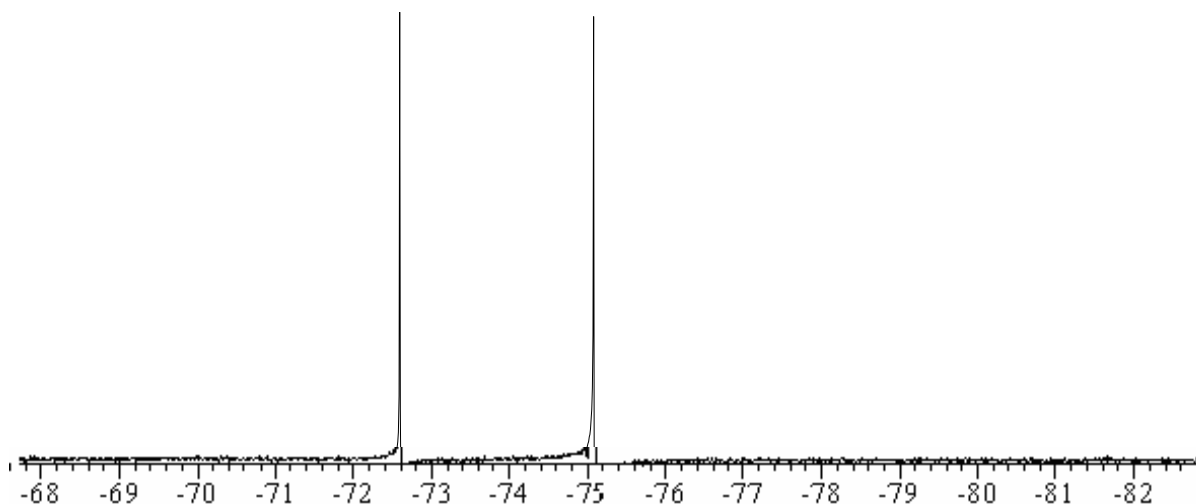


Figura 34.
 Detalle del espectro de RMN- ^{19}F del complejo
 $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$ (**38**).

5.9.4. Reacción de $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$.

La reacción de un equivalente del complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**) con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ en diclorometano seco, condujo a la formación de un complejo (**39**) que parece incorporar Cu(I) y $[\text{PF}_6]^-$ cuya estructura propuesta se muestra en la figura 73 con base en los resultados de espectroscopía de RMN- ^1H , ^{31}P y ^{19}F así como de análisis elemental y estudios previos con sistemas análogos.

El espectro de RMN- ^1H en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente del derivado (**39**) a diferencia de su análogo con dpephos (**38**) no muestra señales anchas sino multipletes más definidos, indicativo de que este macrociclo debe de alguna manera ser menos flexible en coherencia con la mayor rigidez exhibida por el ligante xantphos en comparación con el dpephos.

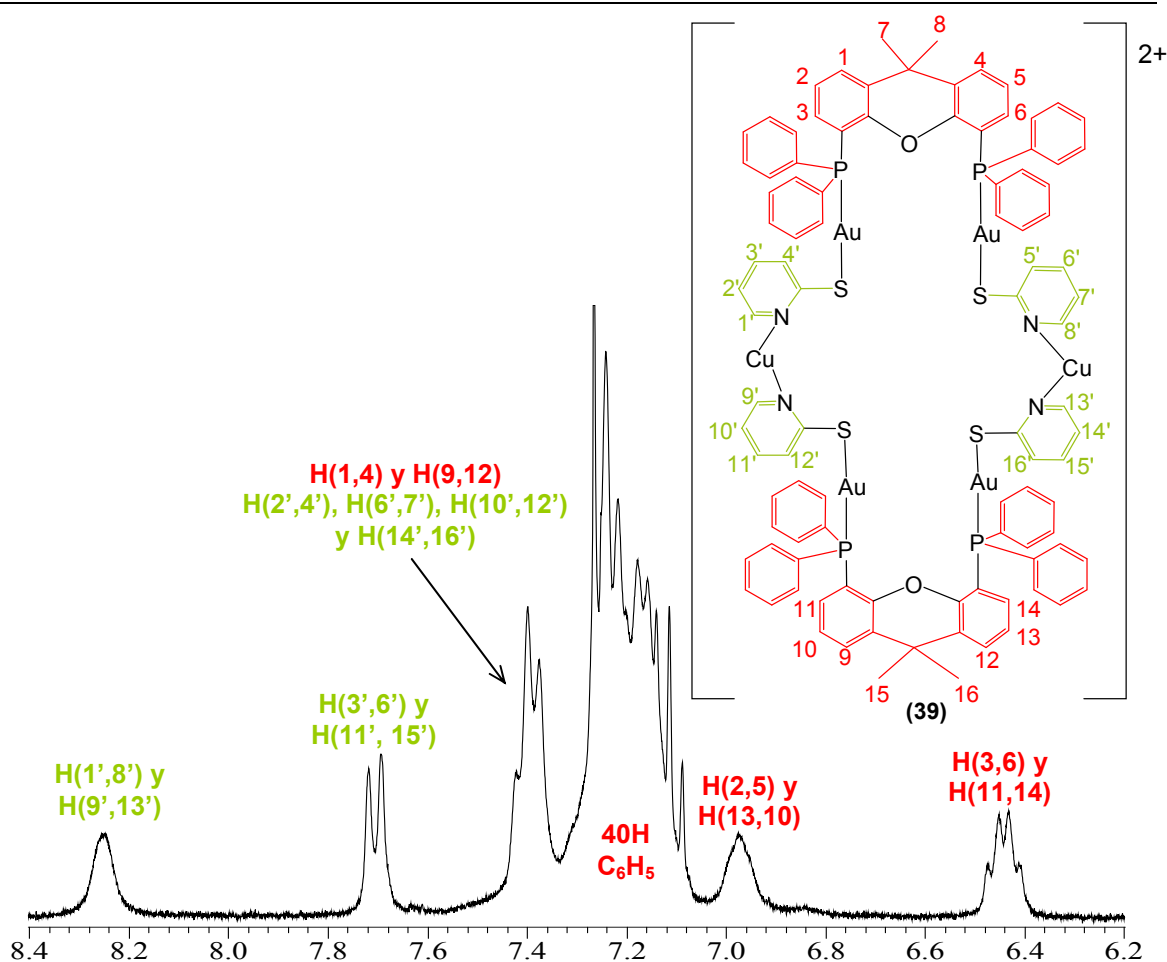


Figura 35.

Detalle del espectro de RMN-¹H de [Au₄(2-pyS)₄(μ-xantphos)₂Cu₂][PF₆]₂ (39) en la región de los protones aromáticos.

En este contexto, para el derivado [Au₄(2-pyS)₄(μ-xantphos)₂Cu₂][PF₆]₂ (**39**) se encuentra presumiblemente, el multiplete correspondiente a los protones H(3,6) y H(11,14) en posición *orto*- al átomo de fósforo dentro de la estructura del xanteno con un desplazamiento químico a mayor campo ca. 6.36-6.52 ppm que en la materia prima de partida complejo [Au₂(2-pyS)₂(μ-xantphos)] (**28**), figura 73.

Adicionalmente puede distinguirse entre 6.90-7.03 ppm la señal correspondiente a los protones H(2,5) y H(13,10) del esqueleto orgánico del xanteno.

Asimismo, la señal ancha alrededor de 7.08-7.32 ppm contiene a los 40 protones aromáticos de la difenilfosfina mientras que la correspondiente entre 7.34-7.46 ppm incluye tanto a los protones H(1,4) y H(9,12) del grupo xanteno como a 8 de los protones del ligante 2-pyS tentativamente H(2',4'), H(6',7'), H(10',12') y H(14',16').

Finalmente, se sugiere que los protones aromáticos H(3',6') y H(11',15') de la piridina se encuentran dentro del multiplete con desplazamiento químico de ca. 7.70 ppm mientras que el multiplete que se asigna al sistema de acoplamiento de los protones H(1',8') y H(9',13') aparece alrededor 8.18-8.32 ppm.

El modo particular de coordinación del átomo de Cu(I) a los ligantes piridinas a través del átomo de N propuesto para el complejo $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-xantphos})_2\text{Cu}_2][\text{PF}_6]_2$ (**39**) está sustentado con base en el cambio de desplazamiento químico observado para los protones aromáticos del ligante 2-pyS comparado con el de los análogos en el complejo de partida (**28**).

Adicionalmente, en el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del derivado (**39**) se observa una señal ancha alrededor de 25 ppm característica de todos los derivados de xantphos que sin embargo, se encuentra desplazada a mayor campo. Este hecho estaría en concordancia con la formación de un macrociclo análogo al obtenido con el derivado de dpephos, en el cual la cercanía de las nubes electrónicas favorece un efecto de *protección*.

La mayor definición de la señal en el complejo $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-xantphos})_2\text{Cu}_2][\text{PF}_6]_2$ (**39**) en comparación con el complejo de partida (**28**) está ligado con la mayor rigidez de este macrociclo en disolución, figura 74.

Finalmente, en el espectro de RMN- ^{19}F del complejo macrocíclico propuesto $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-xantphos})_2\text{Cu}_2][\text{PF}_6]_2$ (**39**) puede observarse el doblete característico del ión $[\text{PF}_6]^-$ a ca. -73 ppm indicativo de que su posición es fuera de la esfera de coordinación y sin variación importante con respecto al compuesto de Cu(I) de partida, figura 75.

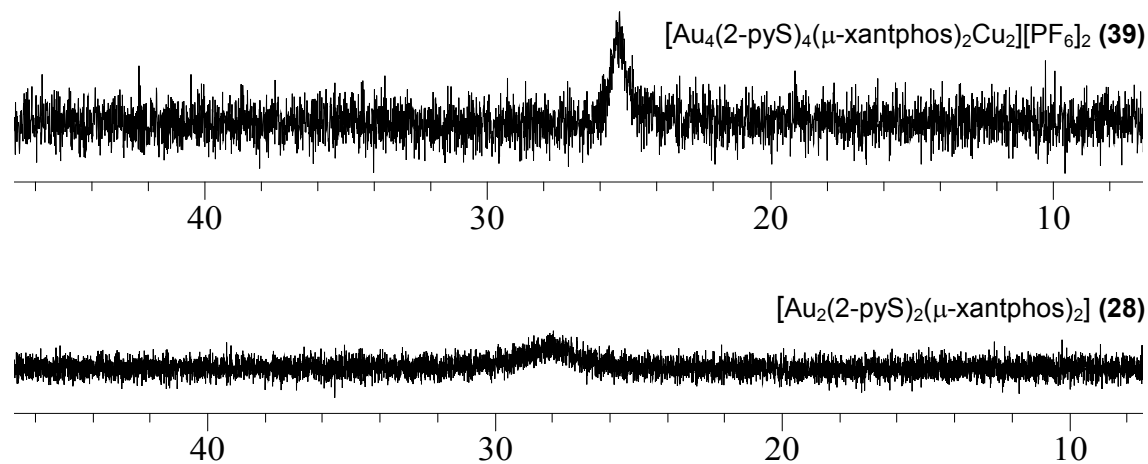


Figura 36.
Detalle de los espectros de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos
 $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) y $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-xantphos})_2\text{Cu}_2][\text{PF}_6]_2$ (**39**).

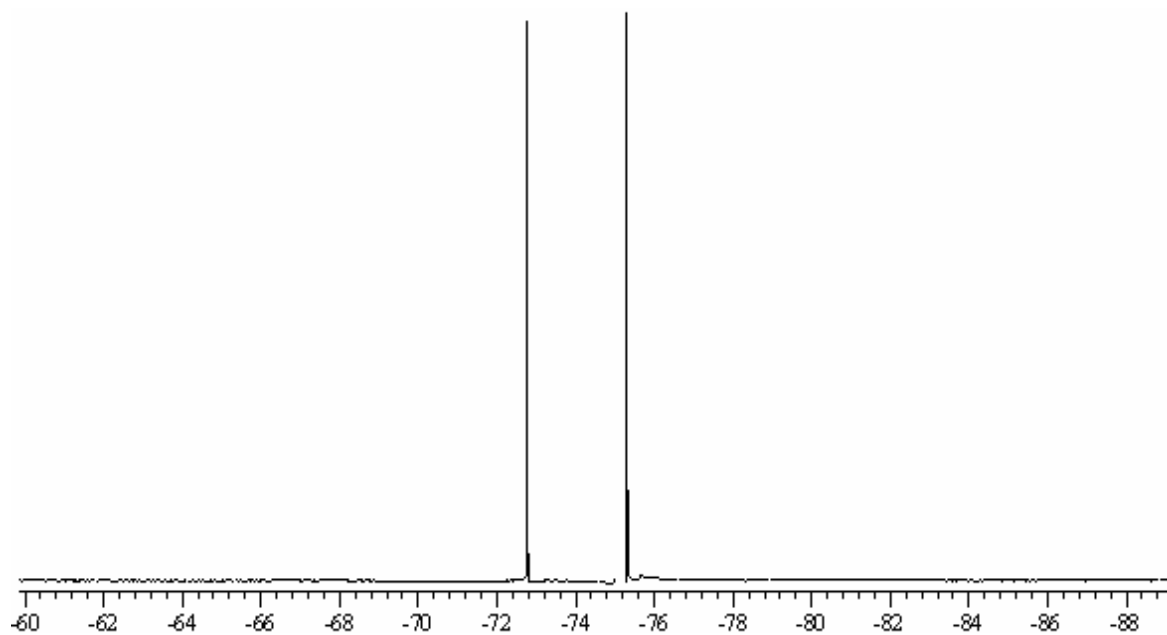


Figura 37.
Detalle del espectro de $\text{RMN-}^{19}\text{F}$ del complejo
 $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-xantphos})_2\text{Cu}_2][\text{PF}_6]_2$ (**39**).

5.10. Difracción de Rayos-X de Monocristal.

Afortunadamente se lograron obtener cristales de la calidad necesaria para realizar un estudio de difracción de rayos-X de monocristal a algunos de los derivados ya caracterizados por técnicas tradicionales en química sintética.

5.10.1. Derivados de dpephos

5.10.1.1. $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$

El análisis de la estructura molecular del derivado $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) revela un ambiente dicoordinado para cada uno de los centros metálicos de oro(I), los cuales están enlazados tanto a un átomo de azufre perteneciente al ligante 2-pyS como a uno de los átomos de fósforo del ligante dpephos que actúa como puente entre ellos, figura 76.

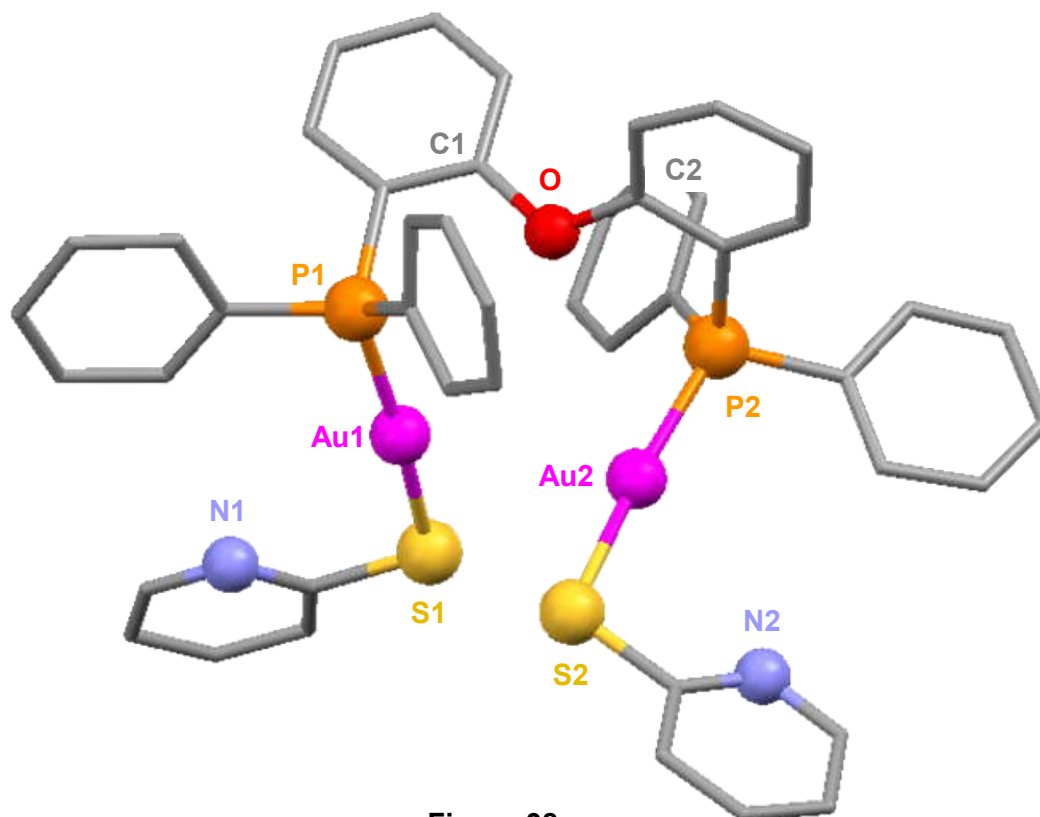


Figura 38.
Representación de la
estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**).

Las distancias de enlace Au-P y Au-S son en promedio de 2.26 y 2.29Å respectivamente y se encuentran dentro del intervalo típico para complejos de Au(I) dicoordinados (cuyos valores son de Au-P: 2.2-2.6Å y Au-S: 2.29-2.36Å),^{xii} tabla 16.

Átomos	Longitudes de enlace e Interacciones seleccionadas [Å]/(D.e.)
Au1 --- Au2	3.375(2)
P1 – Au1	2.250(6)
S1 – Au1	2.285(6)
P2 – Au2	2.267(5)
S2 – Au2	2.297(6)
N1-Au1	3.273
N2-Au2	3.228
O1-Au1	3.532
O1-Au2	3.554
Átomos	Ángulo de enlace seleccionados [°]/(D.e.)
P1-Au1-S1	171.36(2)
P2-Au2-S2	171.43(2)
C1-O1-C2	120.27(2)

Tabla 3.
*Ángulos y distancias de enlace seleccionados del compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**27**).*

Por otra parte, se ha reportado la existencia de interacciones débiles Au-O en compuestos con fosfinas análogas.^{xiii} Para el compuesto (**27**) se encuentra que la distancia más corta entre estos dos átomos es de 3.53Å, valor 0.3Å por encima del esperado para la suma de sus radios de van der Waals (ca. 3.2Å) por lo cual se considera que no existe una interacción O---Au2.

Adicionalmente, es conocido que los compuestos de coordinación con tiones heterocíclicas del tipo $-N(H)-C(=S) \leftrightarrow N=C(-SH)$ pueden coordinarse a un centro metálico adicional.^{xiv} El análisis de la estructura cristalina del complejo $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**27**) revela que la distancia entre cualquiera de los dos átomos de Au y el átomo de N más cercano del 2-pyS es de 3.27 y 3.23Å respectivamente y a pesar de que ninguna puede considerarse como interacción importante (con base en el valor de la suma de sus radios de van der Waals ca. 3.21Å) se sugiere tentativamente que cada uno de los ligandos 2-pyS posee la direccionalidad adecuada para actuar como potencial ligante bidentado y quelatante hacia un mismo átomo de oro: tanto a través del átomo donador de S como por el N del anillo aromático.

Asimismo, se observa que la distancia entre los dos centros metálicos de Au(I) en el complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) es de 3.37Å, valor dentro del promedio encontrado para contactos aurofílicos típicos (3.0-3.5Å) aunque superior al de la materia prima de partida (**21**) cuyo valor es de 3.30Å.^{xv}

Este fenómeno se explica tomando en cuenta la gran flexibilidad y el relativamente pequeño ángulo de mordida de la difosfina ligante dpephos, ambos factores facilitan que los centros metálicos se acomoden a una distancia tal que sea posible el establecimiento de dos de las tres posibles interacciones: contactos aurofílicos y la *intencionalidad* de efecto quelato del 2-pyS (dejando de fuera como ya se mencionó las interacciones Au---O) que ayudan a estabilizar la estructura en estado sólido.

Adicionalmente, el valor del ángulo de enlace C(1)-O(1)-C(2) es de 120.27° donde los dos anillos arilo adoptan la llamada conformación *pseudo-Morino*^{xvi} en el que un anillo se sitúa en el plano C-O-C y el otro lo hace casi perpendicularmente, con un ángulo entre los planos definidos por cada anillo aromático de 75.8°, figura 77. Esta conformación es muy común en diaril éteres y sulfuros de diarilo probablemente para maximizar las interacciones Π - Π .

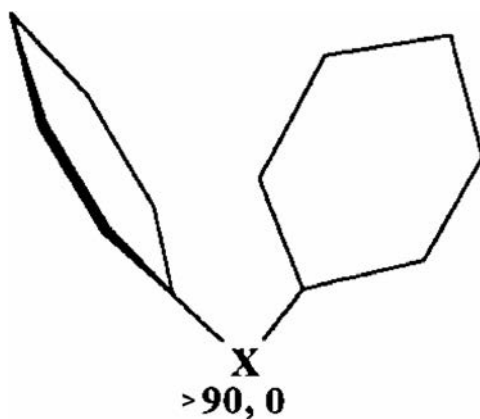


Figura 39.
Conformación tipo Morino donde X = O.

Adicionalmente, es evidente que el ligante mercaptopiridina es de mayor tamaño que el átomo de cloro en el compuesto de partida (**21**) ejerciendo así un mayor impedimento estérico que impide un posterior acercamiento entre los centros metálicos.

Por otro lado, el valor de la distancia entre P1---P2 en el compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) es de 5.07Å considerablemente mayor que el del compuesto clorado de partida^{xvii} (4.86Å) indicativo de que el establecimiento del contacto aurofílico obliga a que el esqueleto orgánico del difeniléter se desvíe notablemente de la linealidad con valores de los ángulos de enlace P-Au-S correspondientes prácticamente iguales y cercanos a 171°. Nuevamente este resultado coincide con el intervalo encontrado para complejos análogos [P-Au-S: 162-179°].^{xviii}

En este contexto, se ha encontrado que las desviaciones de la linealidad de los enlaces P-Au-S son características comunes para complejos de Au(I) con ligantes tiolatos que contengan o no contactos Au-Au. Por ejemplo, el fármaco antiartrítico auranofin[®] no presenta interacciones oro-oro y sin embargo posee ángulos de enlace P-Au-S de 173.6°.^{xix}

Por otra parte, el análisis más profundo de la estructura cristalina permite observar que las moléculas del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**) se empaquetan en pares antiparalelos el uno respecto del otro formando dímeros.

De esta manera, se observa que optimizando el empaquetamiento cristalino del complejo (**27**) existen contactos cortos intermoleculares del tipo C-H---S con valores para la distancia H---S de 2.84Å, para la distancia C---S de 3.62Å y para el ángulo del enlace de hidrógeno C-H---S de 142.51° establecido entre uno de los protones de uno de los grupos fenilo de la difenilfosfina y el átomo de azufre del grupo tiolato adyacente, figura 78.

Igualmente, se encuentra que existen interacciones de tipo $\pi\text{-}\pi$ paralelas de apilamiento (*stacking*) intermoleculares^{xx} entre el grupo fenilo sustituyente de una difenilfosfina y el anillo aromático de la piridina de la molécula cercana con una distancia promedio $C_{\text{AROM}} - C_{\text{AROM}}$ de 3.87Å.

De esta manera tanto los enlaces de hidrógeno C-H---S como las interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre anillos aromáticos contribuyen a estabilizar la estructura en estado sólido del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ (**27**).^{xxi}

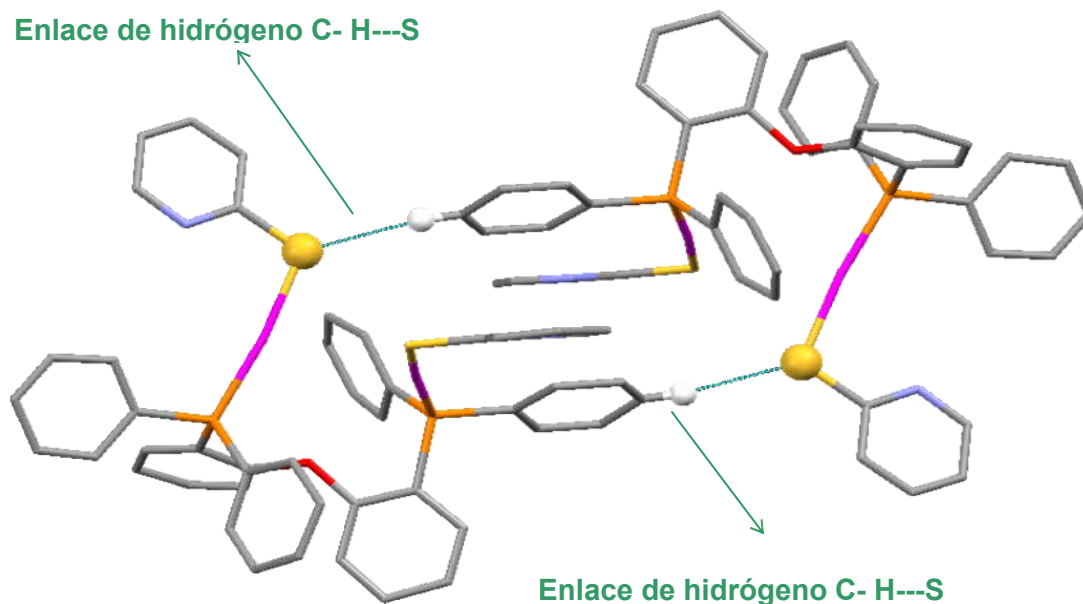


Figura 40.

Detalle de la representación del empaquetamiento cristalino del compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**27**) mostrando enlaces de hidrógeno.

5.10.1.2. $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$

En la figura 79 se muestra la estructura cristalina del compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**31**), el cual presenta dos átomos de Au(I) en un ambiente dicoordinado a través de un átomo de azufre de un tiolato así como a uno de los átomos de fósforo del ligante dpephos que actúa como puente entre ellos.

Por otra parte, para el compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**31**) al igual que para su análogo (**27**) se considera que no existe interacción O---Au, ya que la distancia más corta entre el átomo de oxígeno del difeniléter y un átomo de oro(I) es de 3.57Å.

Adicionalmente, en el complejo (**31**) se encuentra suprimida toda posibilidad del ligante 4-pyS para quelatar a los átomos de oro debido a la lejanía del átomo de nitrógeno observándose que la distancia del átomo donador de N a los centros metálicos es de 5.57 y 5.21Å, respectivamente.

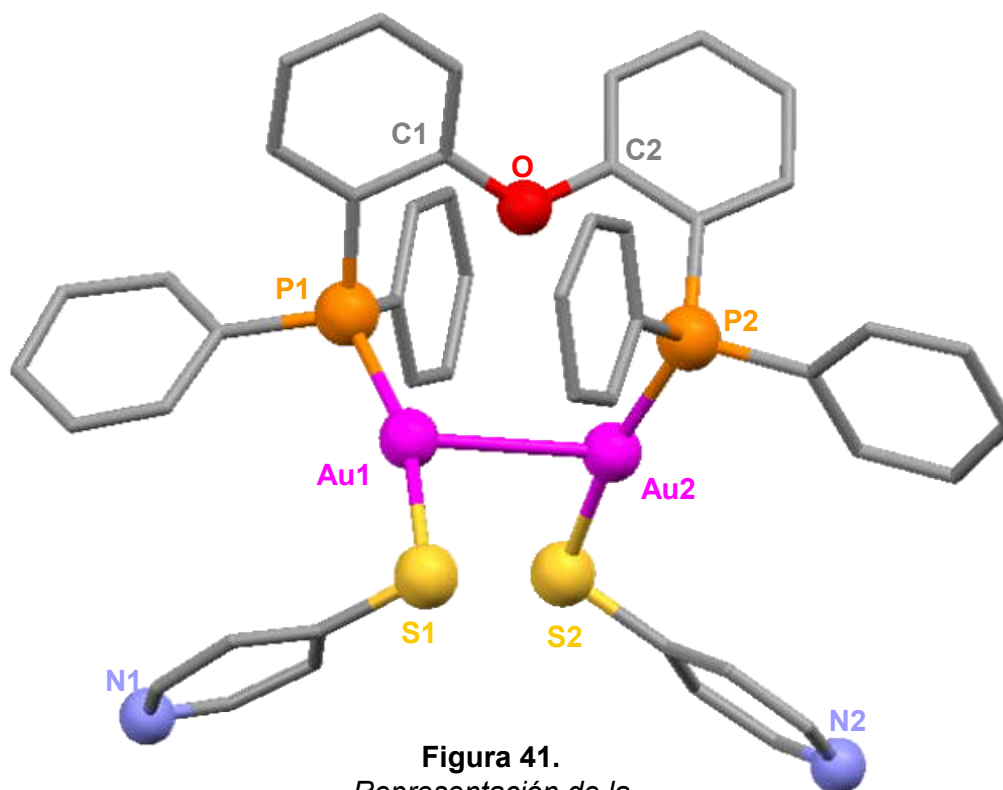


Figura 41.
Representación de la estructura cristalina del compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**31**).

Asimismo, las distancias de enlace Au-P y Au-S en el compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**31**) son prácticamente iguales a las encontradas en el análogo con el 2-pyS, tabla 17.

Átomos	Longitudes de enlace e Interacciones seleccionadas [Å]/(D.e.)
Au1 --- Au2	3.024(13)
P1 – Au1	2.259(6)
S1 – Au1	2.308(6)
P2 – Au2	2.264(7)
S2 – Au2	2.336(7)
N1-Au1	5.574
N2-Au2	5.210
O1-Au1	3.570
O1-Au2	3.582
Átomos	Ángulos de enlace seleccionados [°]/(D.e.)
P1-Au1-S1	168.74
P2-Au2-S2	163.98
C1-O1-C2	124.16

Tabla 4.
Ángulos y distancias de enlace seleccionados del compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**31**).

Sin embargo, el hecho de que ahora los átomos de N no se encuentren comprometidos en la interacción con los metales les permite establecer enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo C-H...N que se contraponen con la evidencia hallada en el compuesto **(27)**, donde los enlaces de hidrógeno se establecen a través del átomo de azufre del 2-pyS (ver arriba).

Esto permite que las moléculas del compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ **(31)** se empaqueten también en pares no paralelos, donde el valor para la distancia H...N es de 2.51 Å, para la distancia C...N es de 3.36 Å y para el ángulo del enlace de hidrógeno C-H...N es de 148.40° y se establece entre un protón de uno de los grupos fenilo de la difenilfosfina y el átomo de nitrógeno del 4-pyS adyacente, figura 80.

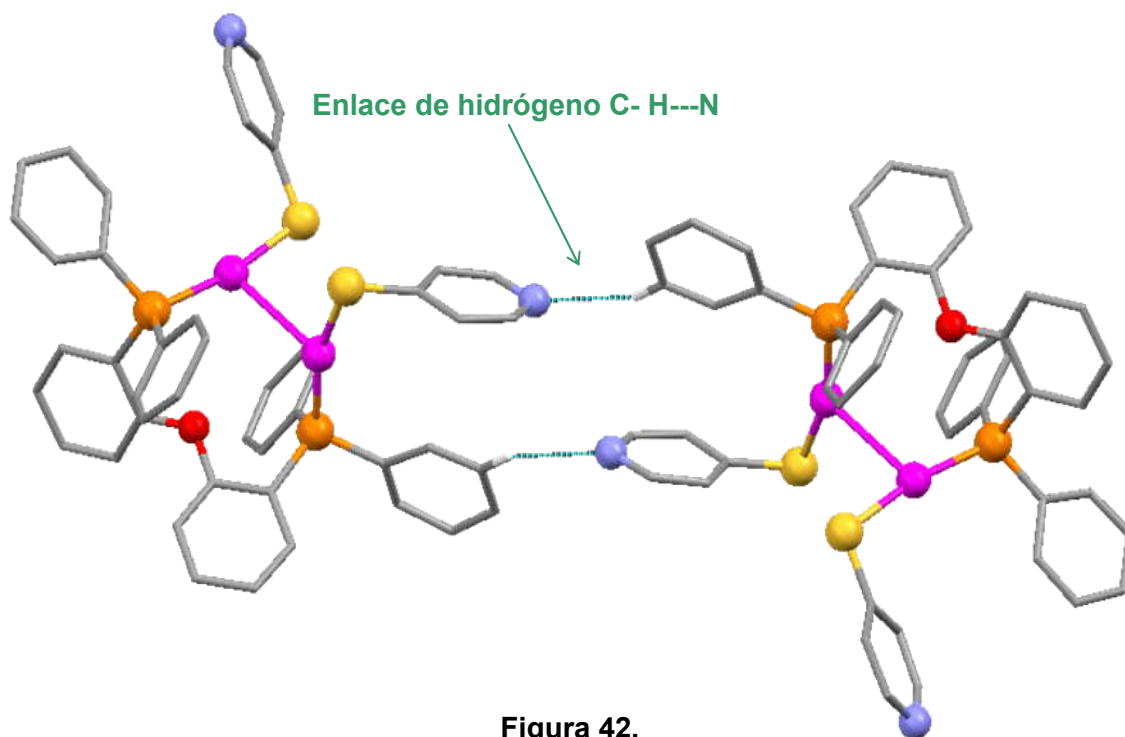


Figura 42.

*Detalle de la representación del empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ **(31)** mostrando enlaces de hidrógeno.*

Este modo particular de establecer el enlace de hidrógeno C-H...N en **(31)** contra el C-H...S en **(27)** sugiere tener como consecuencia un ligero alargamiento de los enlaces Au-S y Au-P en el compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ **(31)** lo que al mismo tiempo ocasiona que la distancia de 3.02 Å entre los dos centros metálicos de Au(I) sea inferior al del análogo con 2-pyS.

En este contexto, se esperarían muy ligeros cambios en los parámetros de enlace dentro del puente ligante de dpephos para el compuesto **(31)** en comparación con el derivado **(27)**. Así el valor de la distancia entre P1---P2 en el compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ **(31)** (4.83Å) es más cercano al del compuesto clorado de partida **(21)** de manera que se propone que el ligante 4-pyS se comporta de manera semejante a como lo hace el sustituyente cloro, el cual también establece enlaces de hidrógeno en estado sólido.^{xxii}

Sin embargo, las unidades P-Au-S en el compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ **(31)** presentan una mayor desviación de la linearidad (ca. 168°) que en el compuesto **(27)** debido a que tanto el esqueleto del difeniléter como el 4-pyS se ven forzados a acomodarse para mantener la distancia Au---Au y el establecimiento de los enlaces de hidrógeno C-H---N.

Es así que el valor del ángulo de enlace C(1)-O(1)-C(2) es de 124.16°, mayor que en su análogo con 2-pyS donde se observa nuevamente que los dos anillos arilo adoptan la llamada conformación pseudo-*Morino* con un valor de ángulo entre los planos definidos por cada anillo aromático de 59.75.^{xxiii}

5.10.2. Derivados de xantphos

5.10.2.1. $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$

La estructura cristalina del compuesto **(28)** así como longitudes y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la figura 81 y tabla 18, respectivamente.

El análisis de la estructura molecular revela que cada átomo de oro se encuentra dicoordinado a un átomo de azufre así como a uno de los átomos de fósforo del ligante puente de xantphos.

Dentro del ligante tiolato, las longitudes de enlace S-C son de 1.74Å mientras que las distancias de enlace Au-P y Au-S son en promedio de 2.26 y 2.29Å respectivamente y se encuentran también dentro del intervalo típico para complejos de Au(I) dicoordinados (ver arriba).

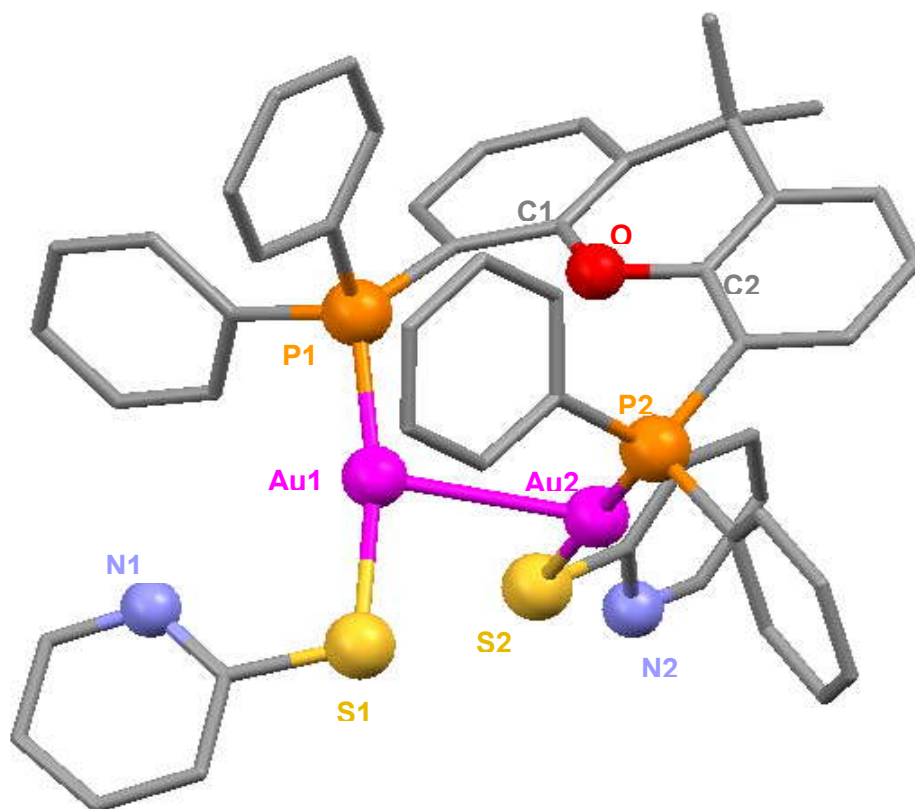


Figura 43.
Representación de la
estructura cristalina del compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ (**28**).

Átomos	Longitudes de enlace e Interacciones seleccionadas [Å]/(D.e.)
Au1 --- Au2	2.864(5)
P1 – Au1	2.258(2)
S1 – Au1	2.296(2)
P2 – Au2	2.270(2)
S2 – Au2	2.314(5)
N1-Au1	3.278
N2-Au2	4.506
O1-Au1	3.860
O1-Au2	3.235
Átomos	Ángulos de enlace seleccionados [°]/(D.e.)
P1-Au1-S1	169.90(18)
P2-Au2-S2	179.63(10)
C1-O1-C2	118.27(7)

Tabla 5.
Ángulos y distancias de enlace seleccionados
del compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ (**28**).

Por otro lado, los valores de los ángulos de enlace P-Au-S correspondientes al complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) son de 170° y 180° .

A partir de ellos resulta evidente que el ambiente de coordinación de uno de los átomos de oro(I) continúa estando ligeramente desviado de la linealidad al sustituir el ligante dpephos por xantphos mientras que la segunda unidad P-Au-SR (R = 2-piridintiolato) es perfectamente lineal (ca. 179.63°). Esto se explica tentativamente tomando en cuenta que la linealidad de la unidad permite la adecuada disposición espacial del átomo de azufre del 2-pyS para establecer enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo C-H...S con valores de 2.82\AA para la distancia H...S, de 3.52\AA para la distancia C...S y de 131.48° para el ángulo del enlace de hidrógeno C-H...S establecido entre uno de los protones de uno de los grupos fenilo de la difenilfosfina y el átomo de azufre del grupo tiolato adyacente. Es por esta razón además que podría explicarse que las moléculas se empaqueten perpendicularmente en pares aislados de manera análoga al compuesto (**27**), figura 82.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente se ha reportado la existencia de interacciones débiles Au-O en compuestos con fosfinas análogas.^{xxiv} Para el compuesto (**28**) se encuentra que la distancia más corta entre estos dos átomos es de 3.23\AA , valor muy cercano al esperado para la suma de sus radios de van der Waals (ca 3.2\AA) por lo cual se considera que sí existe una interacción O...Au₂, a diferencia de su análogo con dpephos.

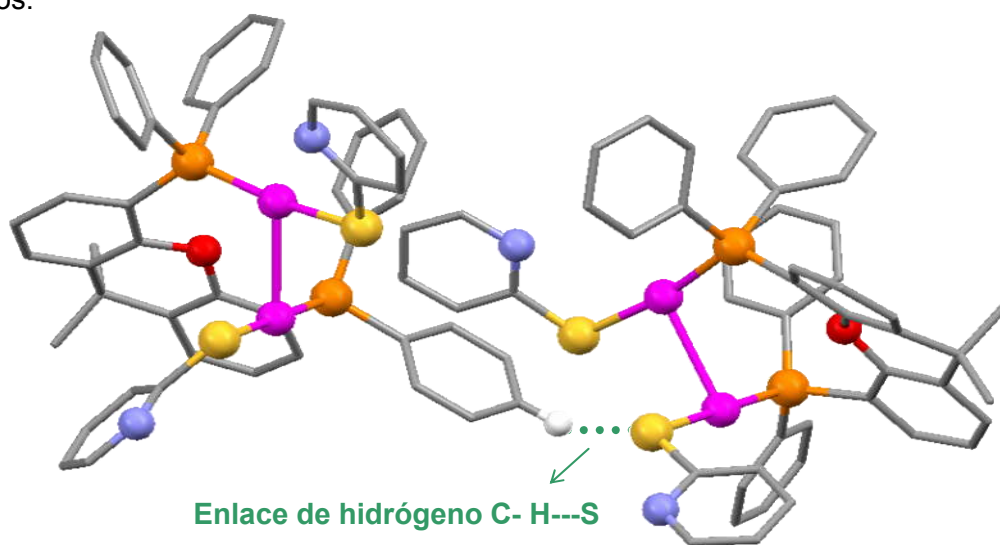


Figura 44.

*Detalle de la representación del empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) mostrando enlaces de hidrógeno.*

Un análisis de la estructura cristalina del complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) revela que la distancia entre cualesquiera de los átomos de Au y el N más cercano de un anillo de piridina es de 3.28 y 4.51Å respectivamente, pudiéndose considerar la primera como una interacción débil en la que se propone nuevamente que el 2-pyS actúa como ligante bidentado y quelatante hacia el mismo átomo de oro.

De manera muy destacable, se ha encontrado que en el complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) la distancia entre los dos centros metálicos de Au(I) es de 2.86Å, valor inferior al promedio encontrado para contactos aurofílicos típicos (3.0-3.5Å) y también muy por debajo del valor encontrado para su análogo derivado de dpephos (**27**).

Este fenómeno se atribuye principalmente a la mayor rigidez del esqueleto orgánico y al mayor ángulo de mordida exhibidos por la difosfina xantphos en comparación con la dpephos. En este contexto, se encuentra que el valor del ángulo de enlace C(1)-O(1)-C(2) es de 118.27° donde los dos anillos arilo se sitúan prácticamente en el plano C-O-C exhibiendo un ángulo de 161.32° entre los planos definidos por cada uno de ellos, figura 83.

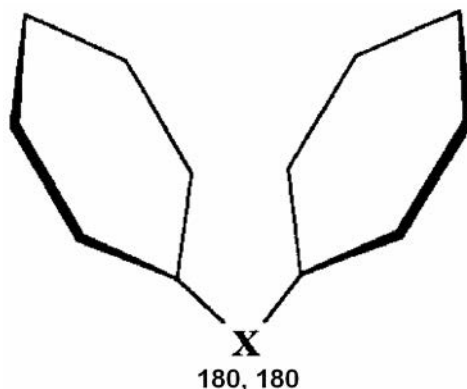


Figura 45.
Conformación pseudoMorino donde X = O.

El valor de la distancia entre P1---P2 en el compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**28**) es menor (4.6Å) que el del compuesto clorado de partida^{xxv} (4.73Å) de manera que ahora el esqueleto orgánico del xanteno se encuentra notablemente más arqueado y girado a lo largo del anillo central permitiendo así el óptimo acercamiento de los centros metálicos.

Adicionalmente, el establecimiento de contactos débiles O---Au y un adecuado acomodo espacial del 2-piridíntiolato sugiriendo una acción quelatante, contribuyen en conjunto a estabilizar y mantener la conformación del cristal donde se minimiza la distancia internuclear Au1-Au2 y se maximiza el número de posibles interacciones.

5.10.2.2. $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$

En la figura 84 se muestra la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**), el cual presenta un complejo dinuclear de Au(I) en un ambiente dicoordinado a través de un átomo de azufre de un tiolato así como a uno de los átomos de fósforo del ligante xantphos que actúa como puente entre ellos.

Las distancias de enlace Au-P y Au-S en el compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**) son prácticamente iguales a las encontradas en el análogo con el 2-pyS, tabla 19.

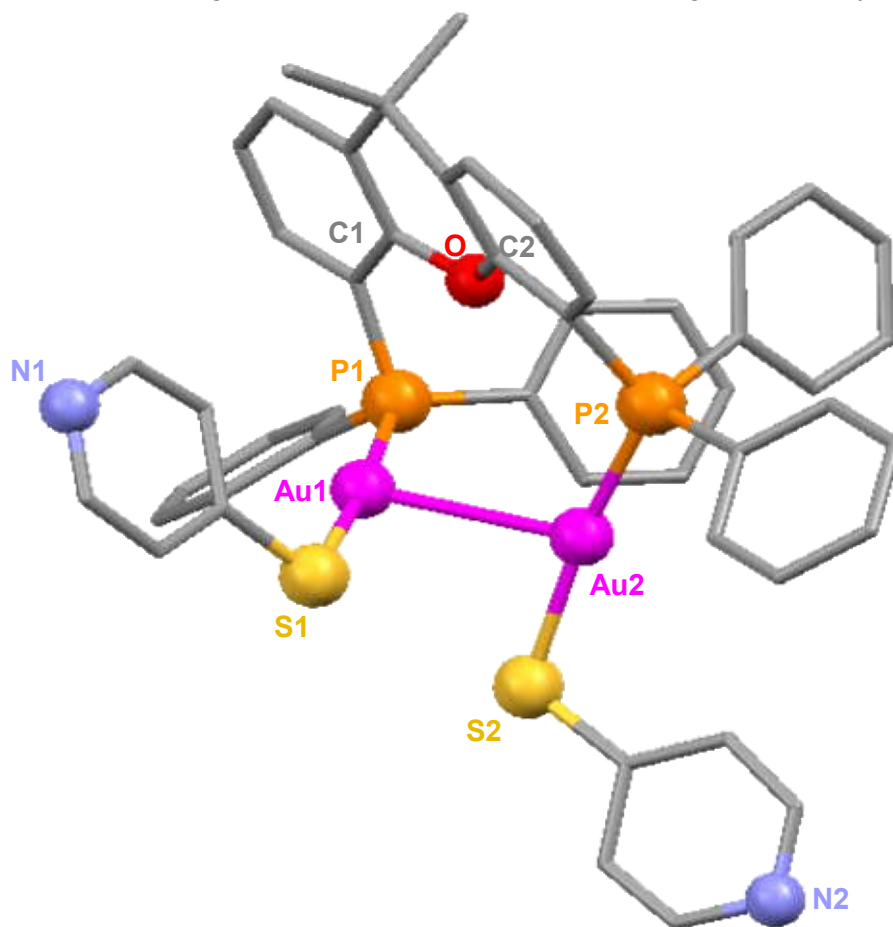


Figura 46.
Representación de la
estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**).

Átomos	Longitudes de enlace e Interacciones seleccionadas [Å]/(D.e.)
Au1 --- Au2	2.877(3)
P1 – Au1	2.256(12)
S1 – Au1	2.292(2)
P2 – Au2	2.260(12)
S2 – Au2	2.319(4)
N1-Au1	5.716
N2-Au2	5.672
O1-Au1	3.244
O1-Au2	3.806
Átomos	Ángulos de enlace seleccionados [°]/(D.e.)
P1-Au1-S1	175.43(8)
P2-Au2-S2	170.68(13)
C1-O1-C2	118.9(3)

Tabla 6.
*Ángulos y distancias de enlace seleccionados del compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ (**32**).*

Por otro lado, para el compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ (**32**) se encuentra una interacción O---Au1 ya que la distancia más corta entre el átomo de oxígeno del xanteno y un átomo de oro es de 3.24Å, valor muy cercano al esperado para la suma de sus radios de van der Waals (c.a 3.2Å), mientras que la distancia respectiva O---Au2 es mayor (3.81Å).

Este fenómeno se explica tomando en cuenta que el valor de la distancia entre P1---P2 en el compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ (**32**) sigue siendo de 4.61Å de manera que el esqueleto orgánico del xanteno se encuentra notablemente más arqueado y girado a lo largo del anillo central permitiendo así el óptimo acercamiento de los centros metálicos. En este contexto, se encuentra que el valor del ángulo de enlace C(1)-O(1)-C(2) es de 119° donde los dos anillos arilo se sitúan prácticamente en el plano C-O-C en una conformación *pseudo-Morino* con un ángulo de 163.41° entre los planos definidos por los anillos aromáticos, mientras que la distancia entre los dos centros metálicos de Au(I) en el compuesto (**32**) es de 2.87Å, valor semejante al encontrado en su análogo con 2-pyS.

Al igual que en el complejo (**31**) en el compuesto $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ (**32**) se observa limitada toda posibilidad del ligante 4-pyS para quelatar a los átomos de oro exhibiendo así una distancia N---Au en promedio de 5.7Å, sensiblemente mayor a la hallada en el derivado con 2-pyS.

Por otro lado, el ambiente de coordinación de ambos átomos de oro(I) continúa estando ligeramente desviado de la linealidad al sustituir el ligante dpephos por xantphos, siendo el ángulo de enlace P-Au-SR (R = 4-piridíntiolato) ca. 175° y 171°, respectivamente. La no linealidad de cualquiera de las dos unidades impide la adecuada disposición espacial tanto de los átomos de azufre como de los de nitrógeno del 4-pyS para establecer enlaces de hidrógeno intermoleculares como los encontrados en sus análogos. Adicionalmente, los resultados de cristalografía de rayos-X dejan ver que los sustituyentes 4-pyS a lo largo del empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**) se encuentran en constante movimiento (*desorden*) por lo que resulta difícil tratar de establecer interacciones intermoleculares localizadas a partir de su patrón de difracción. Sin embargo, se advierte que las moléculas de (**32**) se empaquetan también en pares antiparalelos el uno con respecto del otro como ocurre en los derivados análogos, figura 85.

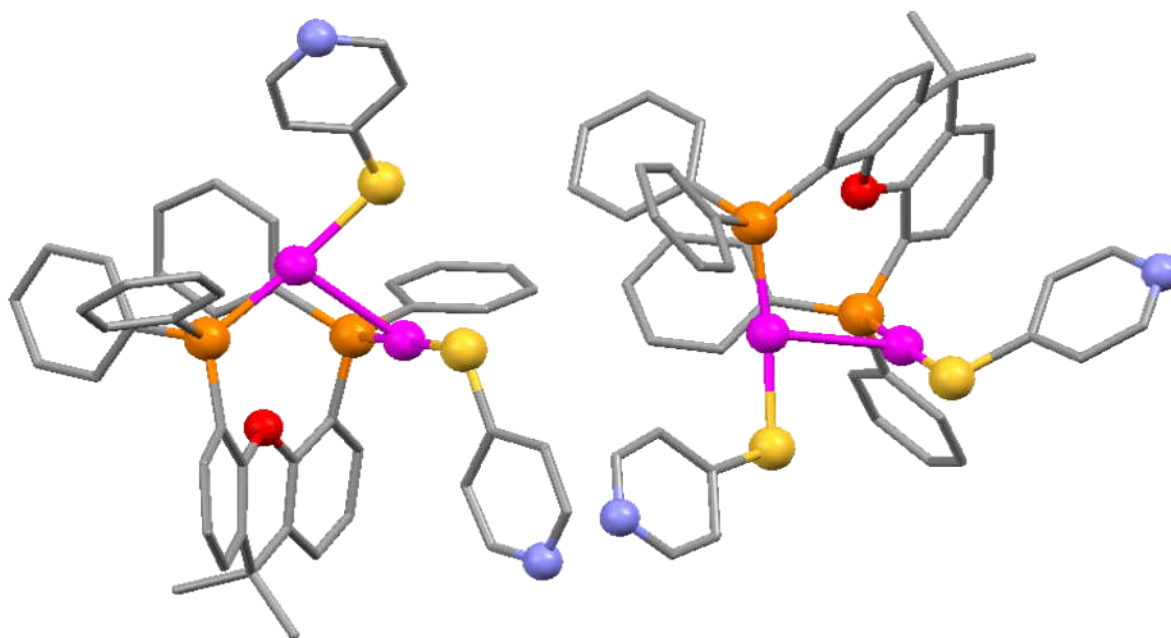


Figura 47.
*Representación del empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ (**32**).*

5.10.3. Derivado de dbfphos

5.10.3.1. $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$

La resolución de la estructura molecular del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$ (**29**) revela que posee algunas diferencias interesantes a la de sus análogos derivados de dpephos (**27**) y xantphos (**29**).

En primer lugar se encontró que cristaliza junto con una molécula de CHCl_3 . Adicionalmente, el análisis detallado de la misma muestra un ambiente dicoordinado para los átomos de oro en un modo que es equiparable al de sus análogos en la que los átomos de oro se encuentran nuevamente enlazados tanto a un átomo de azufre como a uno de los átomos de fósforo del ligante puente dbfphos -figura 86- con distancias de enlace Au-P en promedio de 2.25Å y Au-S de 2.30Å, tabla 20.

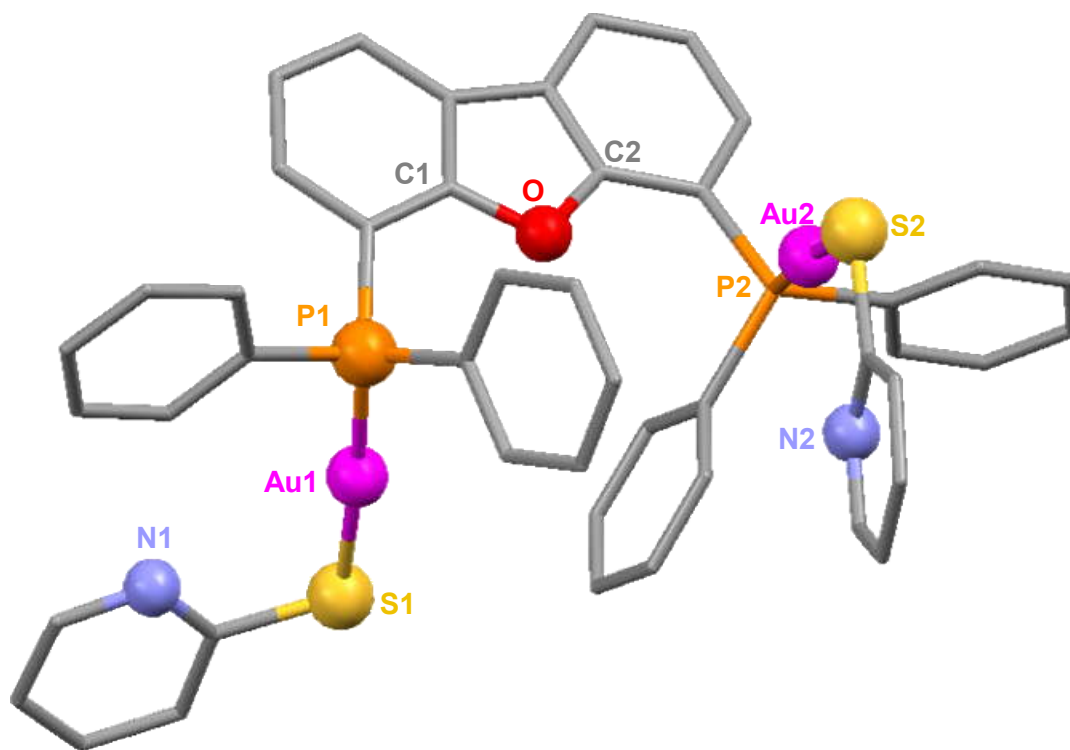


Figura 48.
*Representación de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$ (**29**).*

Átomos	Longitudes de enlace e Interacciones seleccionadas [Å]/(D.e.)
Au1 --- Au2	6.899
P1 – Au1	2.249(16)
S1 – Au1	2.303(17)
P2 – Au2	2.243(16)
S2 – Au2	2.302(16)
N1-Au1	3.151
N2-Au2	2.977
O1-Au1	4.023
O1-Au2	3.965
Átomos	Ángulos de enlace seleccionados [°]/(D.e.)
P1-Au1-S1	175.79(6)
P2-Au2-S2	175.78(6)
C1-O1-C2	105.63(5)

Tabla 7.
Ángulos y distancias de enlace seleccionados del compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dbfhos)]$ (**29**).

Sin embargo, para el compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dbfhos)]$ (**29**) se encuentra que la distancia más corta entre el átomo de oxígeno del esqueleto orgánico del dibenzofurano y uno de los átomos de oro(I) es de 3.96Å, valor muy superior al calculado a partir de la suma de sus radios de van der Waals (ca. 3.2Å) por lo cual se considera que no existe una interacción O---Au con ninguno de los dos centros metálicos. Adicionalmente, a diferencia de lo encontrado en las estructuras cristalinas de los compuestos (**27**) y (**28**), en la estructura molecular del complejo $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dbfhos)]$ (**29**) la distancia entre los dos átomos de Au(I) es de 6.90Å y en consecuencia no se establecen contactos aurofílicos. Este fenómeno se explica tomando en cuenta que el ligante dbfphos es el más rígido de la serie y también exhibe el ángulo de mordida más grande. De esta manera las dos unidades Au-SR (R = 2-pyS) adoptan una conformación *anti* que sitúa a los átomos metálicos en donde se maximiza la distancia entre ellos, impidiendo el acercamiento necesario para promover interacciones Au---Au. Este mismo comportamiento se observa en la materia prima de partida (**25**).¹⁶⁶

Por otra parte, el valor de la distancia entre P1---P2 en el compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dbfhos)]$ (**29**) es de 5.79Å ligeramente mayor que el del compuesto clorado de partida¹⁶⁶ (5.83Å) indicativo de que la difosfina no sufre distorsión alguna al cambiar el sustituyente clorado por la mercaptopiridina y aún más, manteniendo el esqueleto orgánico de dibenzofurano prácticamente coplanar al no estar involucrado en el establecimiento de interacciones Au---Au.

Es así que se encuentra que el valor del ángulo de enlace C(1)-O(1)-C(2) es de 105.63° donde los dos anillos arilo se sitúan prácticamente en el plano C-O-C en una conformación *pseudo-Morino* con un ángulo de 175.56° entre los planos definidos por los mismos.

De igual manera, la presunta acción quelatante del ligante 2-piridíntiolato presente en los derivados de dpephos y xantphos es absolutamente nula en el compuesto [Au₂(2-pyS)₂(μ-dbfphos)] (**29**) ya que el valor de la distancia entre cualquiera de los dos átomos de Au y el correspondiente átomo de N de un anillo de piridina es muy cercano o incluso superior a 4.0Å.

Toda esta deficiencia de interacciones intramoleculares se ve de cierta manera compensada a través del establecimiento de múltiples interacciones intermoleculares que en conjunto se sugiere ayudan a estabilizar la estructura en estado sólido de (**29**), en la que las moléculas se empaquetan formando tetrámeros dispuestos alternadamente unos respecto de los otros, figura 87.

Así por ejemplo, se encontraron contactos cortos intermoleculares del tipo C-H---S con valores de 2.96Å para la distancia H---S, de 3.85Å para la distancia C---S y de 147.90° para el ángulo del enlace de hidrógeno C-H---S establecido entre uno de los protones de uno de los grupos fenilo de la difenilfosfina y el átomo de azufre del grupo tiolato adyacente.

Adicionalmente y de un modo extremadamente inusual, se hallaron enlaces de hidrógeno de naturaleza C-H---M [M=Au(I)] que superan en número a los tradicionales C-H---S. De esta manera, el valor de la distancia H---Au es de 2.81Å, la distancia C---Au es de 3.69Å y el ángulo del enlace de hidrógeno C-H---Au es de 154.50° entre uno de los protones del esqueleto del dibenzofurano y uno de los átomos de oro(I) de la molécula adyacente con valores similares a los reportados en la literatura^{xxvi}, figura 87.

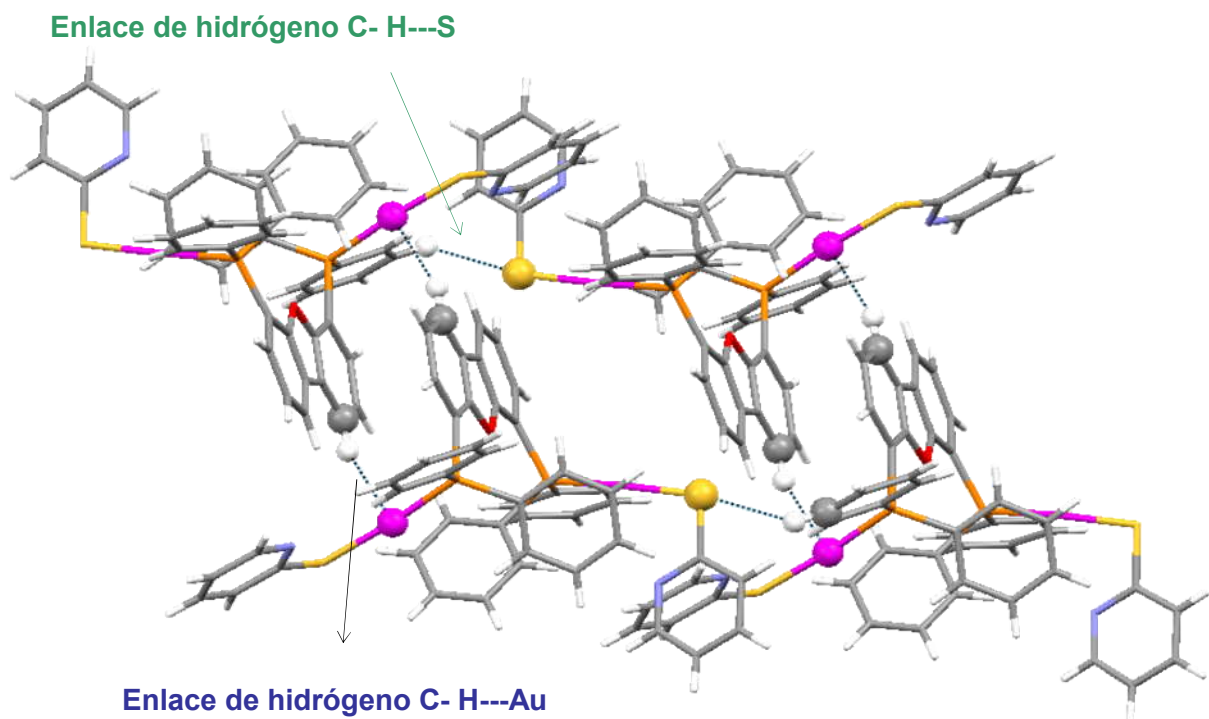


Figura 49.
*Representación del empaquetamiento cristalino del compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dbfphos)]$ (**29**) mostrando enlaces de hidrógeno.*

Finalmente, aportando estabilidad adicional a la estructura en estado sólido del compuesto $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dbfphos)]$ (**29**) se han encontrado interacciones π - π antiparalelas de apilamiento entre los anillos prácticamente coplanares del esqueleto del dibenzofurano con distancias ca. 3.6Å.

5.10.4. Macrociclo de Au(I) derivado de dpephos

El análisis de los datos de difracción de rayos-X de monocristal del derivado (**38**) indica que se trata de una estructura anular macrocíclica de 20 miembros que consiste de dos unidades catiónicas de $[Au_2(\mu-dpephos)]^{2+}$ unidas a través de un puente de μ^2 -2-piridintiolato, figura 88. Puede observarse que la estructura es altamente simétrica y conserva en gran parte los parámetros originales del compuesto de partida (**27**).

Adicionalmente, se presume que el anillo debe ser altamente flexible debido a que el resultado de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal única para los 4 átomos de fósforo (ca. 25 ppm).

Por otro lado, dentro de la estructura molecular se presentan dos contactos aurofílicos *transanulares* (posiciones 1,9 y 19,11 dentro del ciclo) con distancias Au---Au idénticas de 3.03Å que son más cortas que las encontradas en el compuesto de partida (**27**), tabla 21.

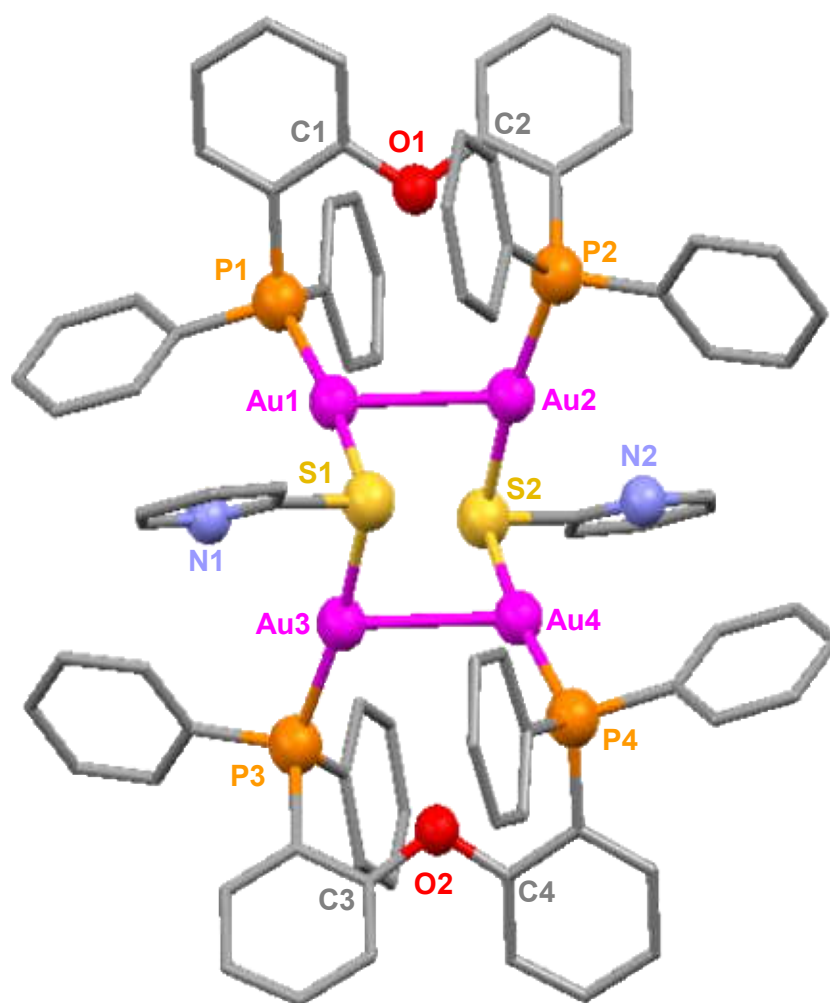


Figura 50.
Representación de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_4(\mu^2\text{-}2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$ (**38**).

Átomos	Longitudes de enlace e Interacciones seleccionadas [Å]/(D.e.)
Au1 --- Au2, Au3---Au4	3.026
P1 – Au1, P4 – Au4	2.276(3)
S1 – Au1, S4 – Au4	2.345(3)
P2 – Au2, P3 – Au3	2.266(3)
S2 – Au2, S3 – Au3	2.351(3)
N1-Au1, N2-Au4	3.462
N1-Au3, N2-Au2	3.180
O1-Au1, O2-Au4	3.470
O1-Au2, O2-Au3	3.516
Átomos	Ángulos de enlace seleccionados [°]/(D.e.)
P1-Au1-S1, P4-Au4-S2	167.75(9)
P2-Au2-S2, P3-Au3-S1	171.84(10)
C1-O1-C2, C3-O2-C4	120.10(8)

Tabla 8.

Ángulos y distancias de enlace seleccionados del compuesto $[Au_4(\mu^2-2-pyS)_2(\mu-dpephos)_2][PF_6]_2$ (**38**).

Por otro lado, el valor de los ángulos de enlace C(1,3)-O(1,2)-C(2,4) son de 120.10° donde los dos anillos arilo adoptan la llamada conformación *Morino*^{xxvii} donde un anillo se sitúa en el plano C-O-C y el otro lo hace perpendicularmente con un ángulo de 180° entre los planos definidos por los anillos aromáticos, figura 64. Esta conformación es muy común en diaril éteres y sulfuros de diarilo probablemente para maximizar las interacciones $\Pi-\Pi$. Por su parte, las distancias de enlace Au-P y Au-S son en promedio de 2.27 y 2.35Å respectivamente, siendo ésta última sensiblemente mayor a la encontrada en el compuesto de partida (**27**) y se encuentra justo dentro del intervalo típico para complejos de Au(I) dicoordinados (Au-S: 2.29-2.36Å)^{xxviii} debido a que ahora el ligante tiolato actúa como puente entre dos centros metálicos. Análogamente a lo observado en el compuesto (**27**), se considera que no existe una interacción O---Au debido a que la distancia más corta entre estos dos átomos es de 3.53Å, valor 0.3Å por encima del esperado para la suma de sus radios de van der Waals (ca. 3.2Å). El análisis más detallado de la estructura cristalina del complejo $[Au_4(\mu^2-2-pyS)_2(\mu-dpephos)_2][PF_6]_2$ (**38**) revela que la distancia entre dos de los cuatro átomos de Au y el átomo de N más cercano del $\mu^2-2-pyS$ es de 3.46 y 3.18Å respectivamente, pudiéndose considerar ésta última como una interacción N1---Au3, N2---Au2 (con base en el valor de la suma de sus radios de van der Waals ca. 3.21Å) en la que se sugiere que uno de los ligantes $\mu^2-2-pyS$ actúa como ligante bidentado y quelatante hacia un mismo átomo de oro: tanto a través del átomo donador de S como por el N del anillo aromático, figura 89.

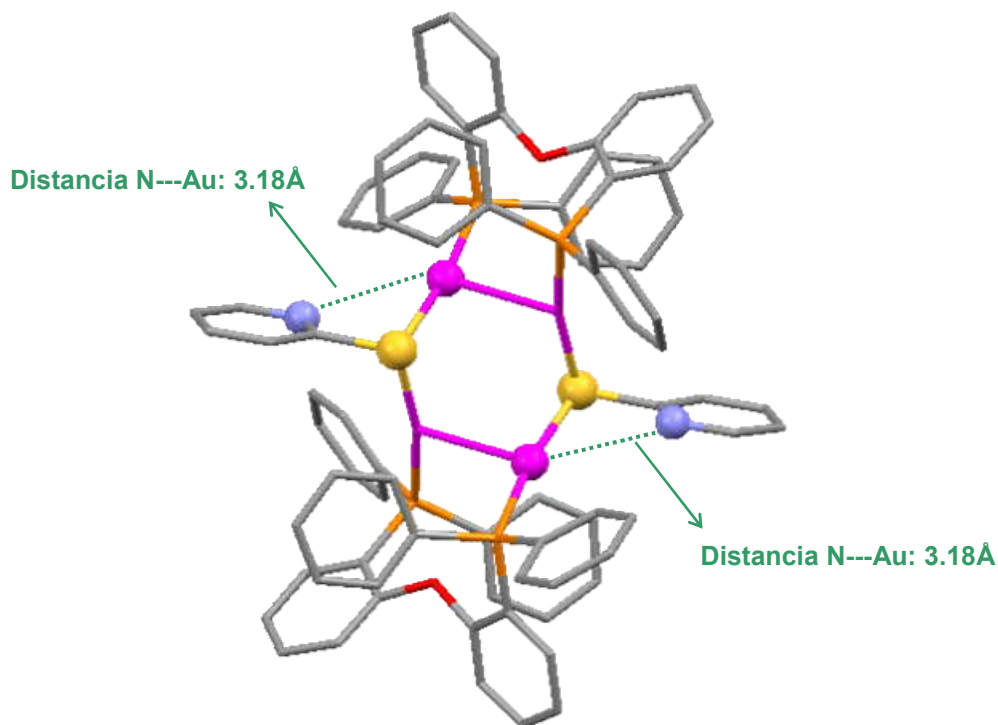


Figura 51.

*Representación de la estructura cristalina del compuesto $[Au_4(\mu^2\text{-}2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][PF_6]_2$ (**38**) mostrando efecto quelato del ligante $\mu^2\text{-}2\text{pyS}$.*

Por otro lado, el valor de la distancia entre P1---P2 en el compuesto $[Au_4(\mu^2\text{-}2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][PF_6]_2$ (**38**) es de 5.29Å un tanto menor que el del compuesto clorado de partida indicativo de que aún en este compuesto macrocíclico el establecimiento del contacto aurofílico obliga a que el esqueleto orgánico del difeniléter se desvíe notablemente de la linealidad con valores de los ángulos de enlace P-Au-S correspondientes de 168° y 172°. Nuevamente este resultado coincide con el intervalo encontrado para complejos análogos [P-Au-S: 162-179°].^{xxix}

Si fijamos nuestra atención en el ciclo interno delineado por Au(1)-Au(2)-S(2)-Au(4)-Au(3)-S(1)-Au(1) podemos apreciar que se trata de un anillo de 6 miembros con conformación de bote de ciclohexano en el que todos los sustituyentes se encuentran alternados y los pares de ángulos de ánlace P-Au-Au correspondientes son de ca. 104 y 105° respectivamente, muy cercanos a los encontrados en el ciclohexano para átomos de carbono con hibridación sp^3 . Por su parte, los ángulos de anlace respectivos $C_{\text{AROM}}\text{-S-Au}$ son de ca. 99 y 100° mientras que los ángulos internos del ciclo de seis miembros son de ca. 82, 88 y 92°, figura 90.

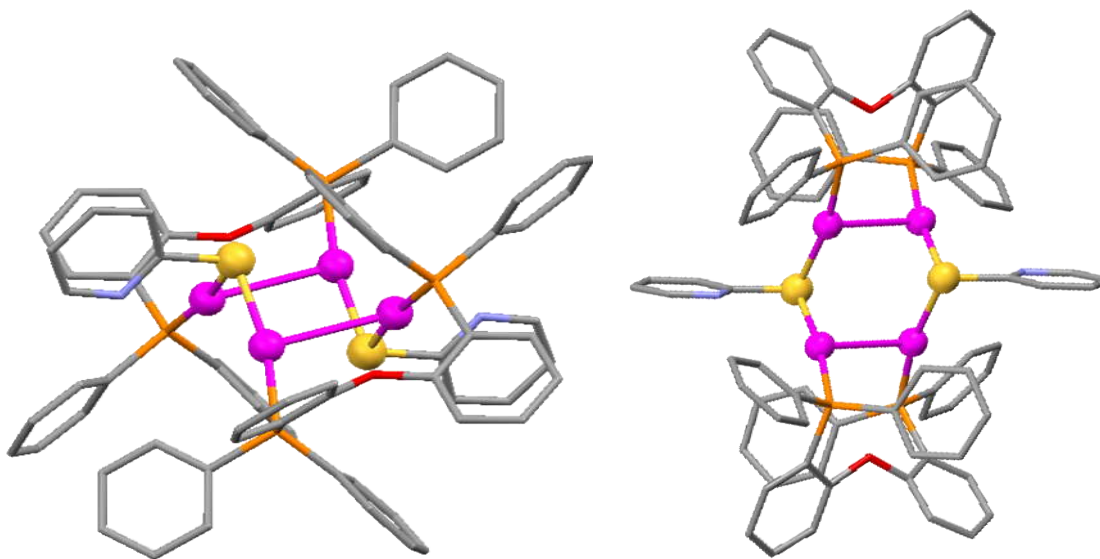


Figura 52.

Representaciones del compuesto $[Au_4(\mu^2\text{-}2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][PF_6]_2$ (**38**) mostrando detalle del ciclo delineado por Au(1)-Au(2)-S(2)-Au(4)-Au(3)-S(1).

Por otra parte, el análisis más profundo de la estructura cristalina permite observar que las moléculas del compuesto $[Au_4(\mu^2\text{-}2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][PF_6]_2$ (**38**) se empaquetan paralelamente la una respecto de la otra formando unidades que se superponen perfectamente en un arreglo tridimensional que se extiende a lo largo de la estructura cristalina, figura 91.

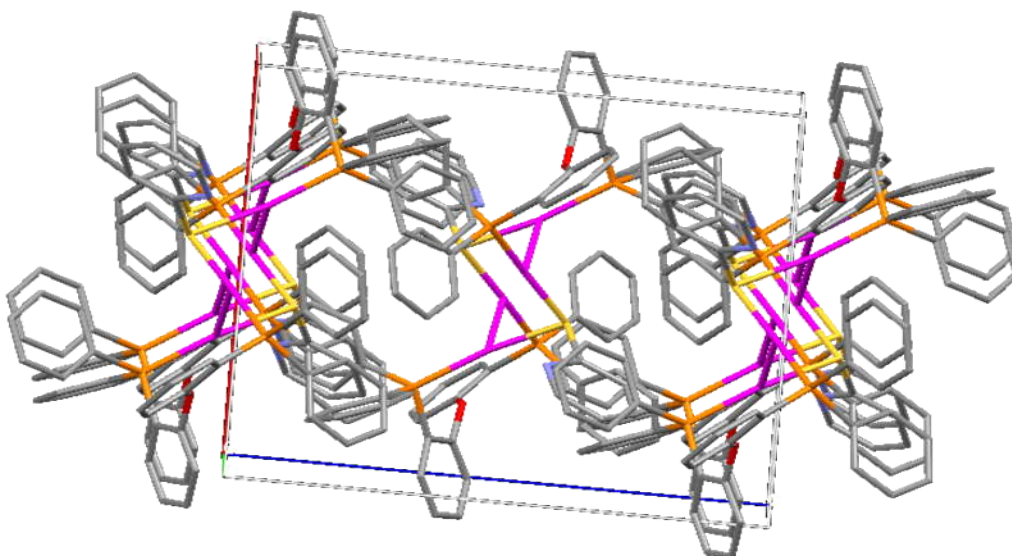


Figura 53.

Representación ORTEP del empaquetamiento cristalino del compuesto $[Au_4(\mu^2\text{-}2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][PF_6]_2$ (**38**).

5.11. Propiedades Ópticas

La emisión y absorción de todos los complejos estudiados es en extremo compleja y el origen de algunas de las bandas no está del todo definido, sin embargo se ha hecho una asignación preliminar con base en los experimentos que se realizaron.

5.11.1. Espectros de Absorción Electrónica en el UV/vis.

En la tabla 22 se muestran los valores espectroscópicos y fotofísicos obtenidos a partir de los espectros de absorción electrónica de los compuestos **(27)**, **(28)**, **(29)**, **(31)** y **(32)**.

Compuesto	Disolución de CH ₂ Cl ₂
	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ [$\epsilon \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
(27)	290, 310(sh) [2.80, 1.88]
(28)	290, 350(sh) [3.13, 1.49]
(29)	300(sh), 330(sh) [1.03, 0.73]
(31)	300(sh), 340(sh) [2.75, 1.65]
(32)	310(sh), 340(sh) [2.58, 1.37]

Tabla 9.

Valores espectroscópicos y fotofísicos de la absorción electrónica a temperatura ambiente de los complejos (27), (28), (29), (31) y (32).

Se observa que los espectros de absorción de los derivados de dpephos, xantphos y dbfphos con 2-pyS ó 4-pyS medidos en CH₂Cl₂ desgasificado a temperatura ambiente son similares y exhiben de manera general tres bandas de absorción anchas no estructuradas a ca. 265-300, 310-325 y 330-370 nm, figura 93.

Las bandas de alta energía (AE) centradas alrededor de 290nm y longitudes de onda menores *p.e.j.* compuesto **(32)**, al estar también presentes en las materias primas de partida y las fosfinas libres y con base en estudios previos con sistemas análogos y al trabajo de Bruce y colaboradores^{xxx} se asignan a transiciones [$\pi \rightarrow \pi^*$] localizadas en los grupos aromáticos de las difenilfosfinas correspondientes.

Asimismo, los hombros de absorción a longitudes de onda mayores ca. 310nm se asignan a transiciones [$\sigma \rightarrow a_{\pi}$] intraligante **IL** características de grupos difosfinas que involucran la promoción de uno de los electrones del fósforo comprometido en el enlace σ con el metal hacia un orbital vacío π de antienlace situado en el anillo de fenilo de la difenilfosfina.

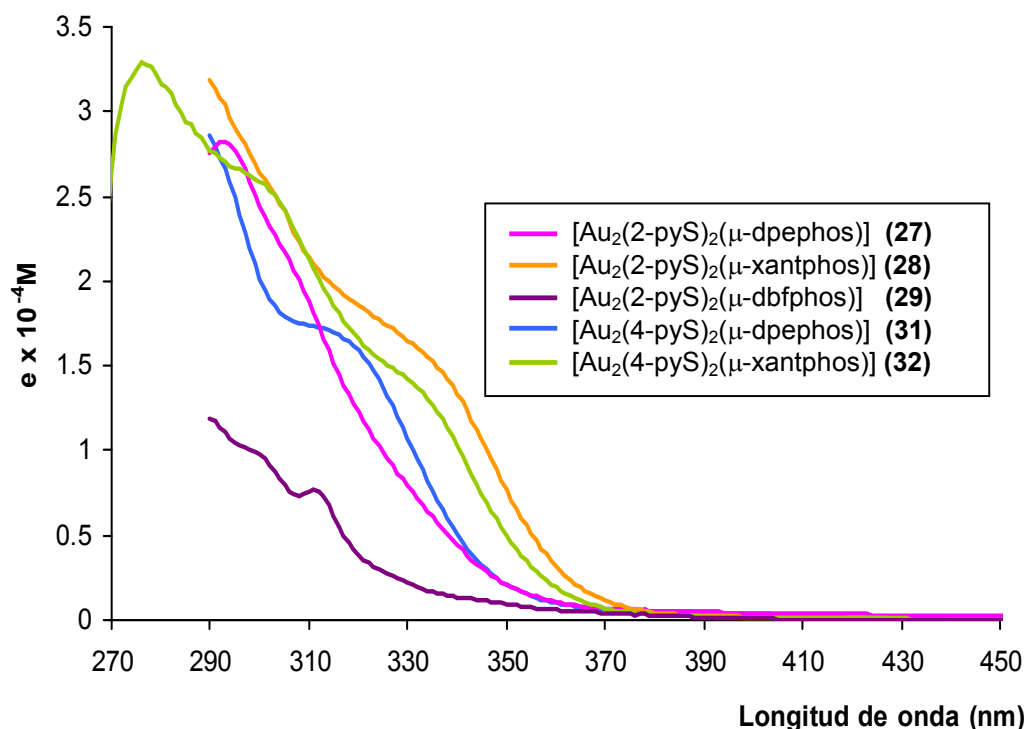


Figura 54.

Espectros de absorción electrónica de los complejos $[Au_2(n-pyS)_2(\mu-diphos)]$ ($diphos = dpephos, xantphos$ y $dbfphos$) ($n = 2$ ó 4) en disolución $10^{-4}M$ de CH_2Cl_2 desgasificado a 298K.

Por su parte, las bandas de absorción alrededor de 350nm ausentes en los compuestos clorados de partida se sugiere se originan a partir de una transición **IL** proveniente del $n-pyS$ ($n = 2$ ó 4) debido a que los ligantes libres presentan también bandas de absorción en una región similar del espectro.^{xxxii} Sin embargo, cabe la posibilidad de que una transición de transferencia de carga ligante-a-metal [$S \rightarrow Au$] **LMCT** se encuentre también contenida en esta banda dada la mejor capacidad donadora σ de los tiolatos en comparación con el grupo cloro presente en los compuestos de partida. Adicionalmente, se ha sugerido la existencia de bandas de absorción debidas a transiciones centradas en el metal **MC** en esta misma zona del espectro. Por ejemplo, el compuesto $[8-QNS(AuPPh_3)_2].BF_4$ (8-QNS=quinolina-8-tiolato) presenta una banda a 320 nm que se relaciona con transiciones de transferencia de carga ligante-a-enlace-metal/metal **LMMCT** provocadas por contactos aurofílicos $[5d(d\sigma^*) \rightarrow 6p(p\sigma)]$,^{xxxiii} razón por la cual la presencia de la banda es más intensas en aquéllos complejos que muestran distancias más cortas entre los centros metálicos de Au(I).

5.11.2. Espectros de Emisión Electrónica.

En la tabla 23 se muestran los valores espectroscópicos y fotofísicos obtenidos a partir de los espectros de emisión electrónica de los compuestos **(27)**, **(28)**, **(29)**, **(31)** y **(32)**.

Compuesto	T	Disolución de CH ₂ Cl ₂	Sólido
		λ_{EM}/nm	λ_{EM}/nm s
(27)	298K	580, 644	-----
	77K	440, 554	450
(28)	298K	580, 647	-----
	77K	444, 500(sh)	-----
(29)	298K	433, 516(sh), 565, 650	504
	77K	517	532
(31)	298K	588, 645	-----
	77K	439, 500(sh)	-----
(32)	298K	618	-----
	77K	437	-----

Tabla 10.

Valores espectroscópicos de la emisión electrónica de los complejos (27), (28), (29), (31) y (32).

Se encontró que los complejos derivados de dpephos [Au₂(*n*-pyS)₂(μ -dpephos)] *n* = 2 **(27)** y *n* = 4 **(31)** así como el [Au₂(2-pyS)₂(μ -xantphos)] **(28)** y el [Au₂(2-pyS)₂(μ -dbfphos)] **(29)** no son luminiscentes en estado sólido pero sí débilmente en disolución de CH₂Cl₂ a temperatura ambiente y cuando son excitados con luz visible de longitud de onda de ca. 413 y 480nm sus espectros están dominados por emisiones anchas de baja energía (BE) ca. 580 y 650nm respectivamente, las cuales están ausentes en los complejos clorados de partida, figura 94.

Se sugiere que estas emisiones de tan baja energía se originan a partir de estados emisivos derivados de transiciones **LMCT** [S → Au]. Las bandas de excitación de ca. 410 y 480nm que se observan como colas muy débiles en sus espectros de absorción (figura 93) deben estar opacadas por bandas de absorción mucho más intensas, como se ha reportado ya en casos similares.^{xxxiii}

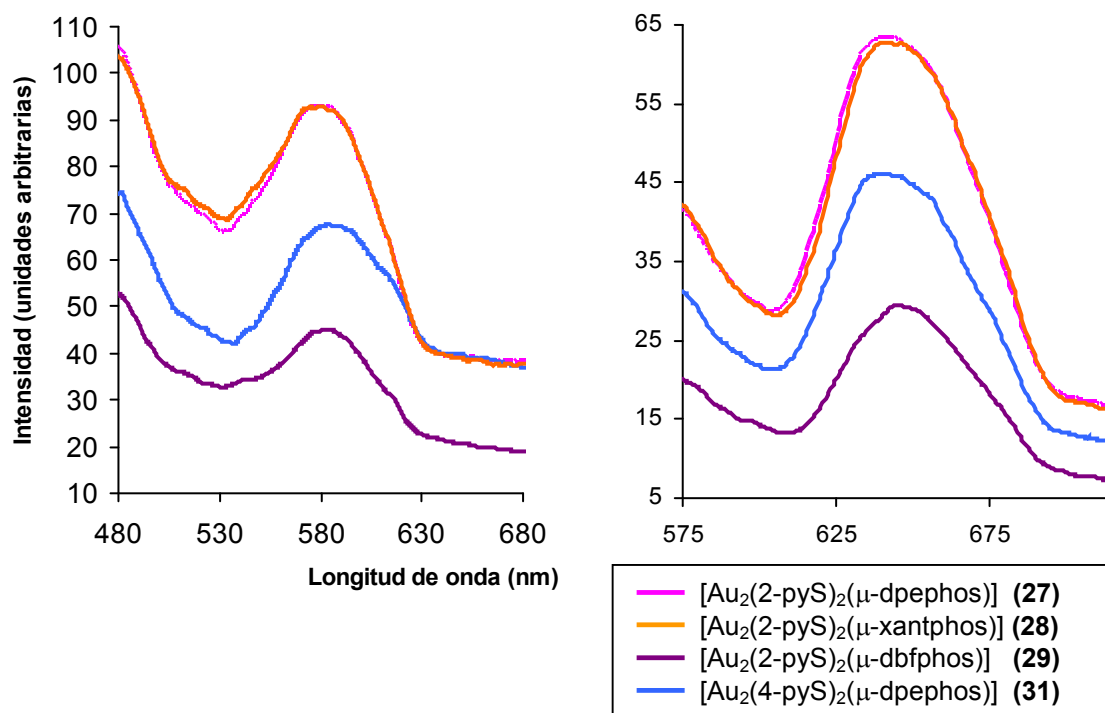


Figura 55.

Espectros de emisión electrónica de los complejos $[Au_2(n-pyS)_2(\mu-diphos)]$ (diphos = dpephos, xantphos y dbfphos) ($n = 2$ ó 4) en disolución $10^{-3}M$ de CH_2Cl_2 desgasificado a $298K$; $\lambda_{EXC}=413$ (izq.) y 480 nm (der.)

Sin embargo, cuando se les excita en disolución a baja temperatura empleando radiación electromagnética de longitud de onda de ca. $360nm$ se observa que el espectro de emisión consta en general de una banda ancha a ca. $440nm$ seguida de un hombro alrededor de $500nm$, como ejemplo representativo se muestra el espectro del complejo $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**31**), figura 95.

Adicionalmente bajo estas mismas condiciones se pudieron resolver dos bandas bien definidas a 440 y $554nm$ para el complejo $Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (**27**), una de mayor energía en la región verde-azul del espectro similar a la observada en sus análogos y una más de menor energía en la región del anaranjado, figura 95.

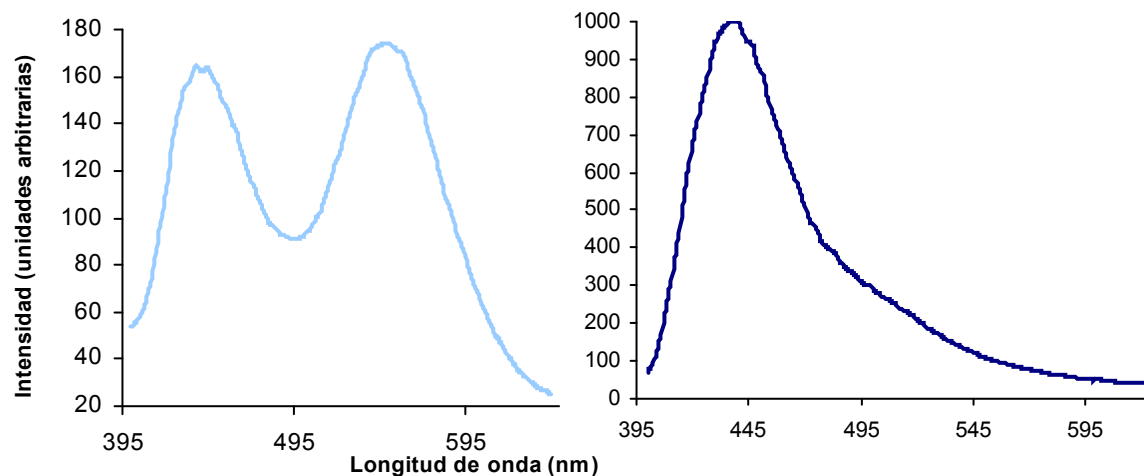


Figura 56.

Espectros de emisión electrónica de los complejos $[Au_2(n-pyS)_2(\mu-dpephos)]$; izq. $n = 2$ complejo (27), der. $n = 4$ complejo (31) en disolución de CH_2Cl_2 desgasificado a 77K; $\lambda_{EXC} = 356-360nm$.

Las emisiones de todos los complejos parecen tener un mismo origen con base en la similitud de sus espectros de absorción a baja temperatura. De esta manera, la emisión de baja energía (banda ancha y/u hombro) ca. 500-554nm se atribuye a transiciones provocadas por transferencia de carga **LMCT** [$S \rightarrow Au$] mientras que la de alta energía AE ca. 440nm se asigna a transiciones de transferencia de carga **ILCT** [$\sigma \rightarrow a_\pi$] por su semejanza con la emisión de las fosfinas libres.^{xxxiv}

En este contexto, el desplazamiento hacia el rojo de la banda de emisión de BE desde 500nm para el complejo $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (31) hasta su completa diferenciación en 554nm para el complejo $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dpephos)]$ (27) puede racionalizarse tomando en cuenta que la energía de la transición en ocasiones se modifica por retrodonación- π metal-fósforo^{xxxv} favorecida en el complejo (27) debido a la relativa mayor capacidad σ donadora del ligante 2-pyS comparada con la del 4-pyS.

Por otra parte, tanto el complejo derivado de dbfphos $[Au_2(2-pyS)_2(\mu-dbfphos)]$ (29) como el de xantphos $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ (32) sí mostraron comportamiento luminiscente de alta intensidad en disolución de CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, encontrándose que cuando se les excita con luz visible de longitud de onda de ca. 348nm se observan dos comportamientos emisivos diferentes:

En analogía con sus análogos derivados de dpephos y xantphos, el complejo **(29)** muestra una banda ancha a 433nm debida a una transferencia de carga **ILCT** [$S \rightarrow Au$] y un hombro a 516nm asignado a transiciones de naturaleza **LMCT** [$\sigma \rightarrow a_{\pi}$] mientras que de manera destacable y única entre sus análogos, se observa para el complejo **(32)** una banda bien definida en 618nm que se asigna tentativamente a la forma más común de transición centrada en el metal **MC** [$d\sigma^*/d\delta^* \rightarrow p\sigma/s\sigma$] resultado del establecimiento de contactos aurofílicos (donde $d\sigma^*/d\delta^*$ se originan a partir del traslape de los orbitales de Au $5d_z^2$ ó $5d_{x^2-y^2}$ respectivamente) o por una transferencia de carga de enlace-metal/metal-a-ligante **MMLCT** [$d\sigma^*/d\delta^* \rightarrow \pi^*$], figura 96.

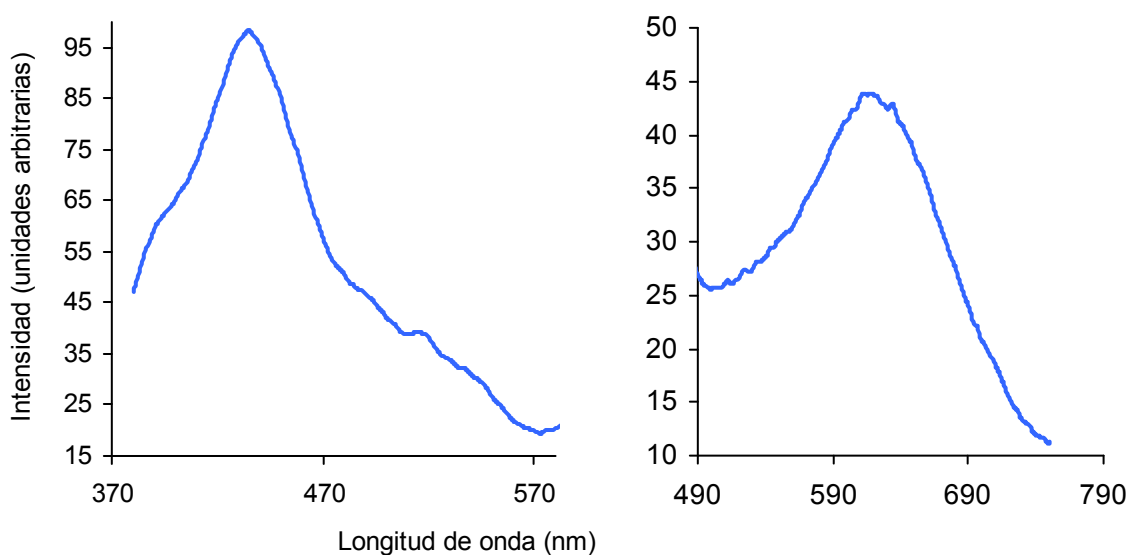


Figura 57.

*Espectros de emisión electrónica de $[Au_2(2-pyS)(\mu-dbfphos)_2]$ **(29)** izq. ; $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ **(32)** der.; en disolución de CH_2Cl_2 $10^{-3}M$ a 298K; $\lambda_{EXC} = 348nm$.*

El hecho de que esta banda asignada a transiciones **MC** pueda observarse en particular en el complejo $[Au_2(4-pyS)_2(\mu-xantphos)]$ **(32)** y no en sus análogos donde también existen contactos aurofílicos, puede explicarse tomando en cuenta varios factores. En primer lugar se encontró que los derivados de xantphos presentan las distancias intermetálicas más cortas de toda la serie de compuestos (ca. 2.86Å) que además bien deben conservarse en disolución, ya que es un fenómeno común observar la pérdida de contactos aurofílicos en medios fluidos gracias a interacciones con el disolvente.

En segundo lugar, la razón por la cual se hacen evidentes en el complejo **(32)** y no en su análogo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ **(28)** podría deberse al equilibrio de interconversión planteado anteriormente para este complejo en donde se tienen dos especies en equilibrio dinámico a temperatura ambiente (ver apartado 5.1.4) alternando contactos Au---Au; este fenómeno extingue la intensidad de la luminiscencia al interferir específicamente con el compuesto que emite (*efecto quenching*).^{xxxvi}

Adicionalmente, los estudios de luminiscencia en estado sólido a baja temperatura muestran que cuando los complejos $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ **(28)**, $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ **(31)** y $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ **(32)** en estado sólido son excitados a temperatura ambiente con luz visible de longitud de onda de ca. 413 y 480nm sus espectros muestran hombros de emisión anchos de baja energía e intensidad ca. 580 y 650nm prácticamente irresolubles, pero que poseen una forma similar a la observada tanto en disolución como en estado sólido a temperatura ambiente. Este fenómeno podría atribuirse a las condiciones técnicas bajo las cuales se llevó a cabo el experimento, ya que se debió emplear un filtro del 3.5% de atenuación puesto que la señal de salida mostraba saturación inicialmente con el filtro abierto.

Por otra parte, cuando el complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ **(27)** se excita en estado sólido a baja temperatura (c.a $\lambda_{\text{EXC}} = 342\text{nm}$) se observa que su espectro de emisión consta de una banda ancha a ca. 450nm equivalente a la encontrada en disolución, característica de transiciones de transferencia de carga **IL** [$\sigma \rightarrow a_\pi$] provenientes de la difosfina. Sin embargo, el complejo $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfhos})]$ **(29)** al ser excitado con ca. $\lambda_{\text{EXC}} = 390\text{nm}$ muestra una emisión de baja energía a 532nm asignada a una transferencia de carga **LMCT** [$\text{S} \rightarrow \text{Au}$].



6. CONCLUSIONES

Primera Parte

Se sintetizaron y caracterizaron por medio de espectroscopía de RMN- ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F así como por análisis elemental y espectrometría de masas una familia de 7 nuevos compuestos dinucleares de Au(I) empleando ligantes difosfinas [**dppm**: bis(difenilfosfino)metano, **dppb**: 1,2-bis(difenilfosfino)benceno y **biphep**: 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenil.] y tiolatos fluorados (SC_6F_5 , $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}$ y $m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$).

Se encontró que los átomos de F sustituyentes en los anillos aromáticos de los tiolatos influyen fuertemente en el desplazamiento químico de las señales tanto de ^1H como de ^{31}P en los 7 complejos, siguiendo una tendencia $\text{SC}_6\text{F}_5 > m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F} \geq m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, de modo que a medida que la sustitución de los anillos aromáticos con átomos de F aumenta, la capacidad σ donadora del tiolato también aumenta.

Adicionalmente, se realizaron también pruebas de absorción electrónica para dos de los 7 nuevos compuestos. Se lograron identificar tres bandas de absorción principales para los derivados de dppm y dppb con ligantes SC_6F_5 en disolución a temperatura ambiente, las cuales se han asignado tentativamente como sigue: 240-260nm atribuidas a transiciones electrónicas IL características de las difosfinas; 270-300nm asignadas a transiciones LMCT [$\text{S} \rightarrow \text{Au}$] y 310-350nm correspondientes a transiciones débiles LMCT [$\text{S} \rightarrow \text{Au}$] probablemente opacadas por absorciones más intensas así como MMLCT típicas de interacciones aurofílicas ($\lambda_{\text{ABS}} = 350\text{-}390$). No se pudieron llevar a cabo estudios de emisión de luminiscencia debido a la alta insolubilidad exhibida por los complejos, sin embargo se cree que los compuestos sintetizados muestran gran potencial para formar dímeros o polímeros en disolución tentativamente a través de contactos aurofílicos evidenciados a través de sus espectros de Masas y de absorción electrónica en el UV/vis.

Segunda Parte

Se sintetizaron y caracterizaron por medio de espectroscopía de RMN- ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, análisis elemental y cristalografía de rayos-X de monocristal una familia de 5 nuevos compuestos dinucleares de Au(I) empleando ligantes difosfinas {**dpephos**: bis[2-(difenilfosfino)feniléter], **xantphos**: 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno y **dbfphos**: 4,6-bis(difenilfosfino)dibenzofurano} y n -piridíntiolatos ($n = 2$ ó 4).

Se encontró que tanto el ángulo de mordida y la flexibilidad relativa de las tres difosfinas empleadas permite ejercer cierto control sobre las estructuras de los complejos de Au(I), donde las distancias internucleares Au---Au en los 5 complejos siguen una tendencia dbfphos > dpephos > xantphos, de modo que a medida que el ángulo de mordida de la difosfina aumenta (y la flexibilidad disminuye) las interacciones aurofílicas se ven menos favorecidas.

En este contexto se encontró que los contactos Au---Au intramoleculares dominan las interacciones en estado sólido para la mayoría de los compuestos con distancias que van desde los 2.86 a los 3.37Å, sin embargo otras interacciones intermoleculares débiles tales como C-H---Au, C-H---S, C-H---N, N---Au, O---Au así como π - π contribuyen a estabilizar las redes cristalinas.

Adicionalmente, se realizaron pruebas de luminiscencia para cada uno de los 5 nuevos compuestos derivados de dpephos, xantphos y dbfphos con ligantes *n*-pyS en estado sólido y disolución tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura. Se logró identificar tres emisiones principales, las cuales se han asignado tentativamente como sigue: 420-480nm atribuidas a transiciones electrónicas IL características de las difosfinas; 540-600nm asignadas a transiciones LMCT [S→ Au] y 620-680nm correspondientes a emisiones débiles LMCT [S→ Au] probablemente opacadas por emisiones más intensas ($\lambda_{\text{EXC}} = 410\text{-}480\text{nm}$) así como MMLCT típicas de interacciones aurofílicas ($\lambda_{\text{EXC}} = 350\text{-}390\text{nm}$), las cuales no fueron detectadas en todos los complejos con contactos cortos Au---Au debido a un posible efecto *quenching* por disolvente o impurezas.

Finalmente, los compuestos sintetizados mostraron gran potencial para coordinarse a centros metálicos adicionales. De este modo, se obtuvieron 4 nuevos compuestos de Au(I) con evidencia de enlace adicional a Ag(I), Zn(II) y Cu(I) los cuales fueron parcialmente caracterizados empleando RMN- ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y análisis elemental. Adicionalmente se obtuvo un macrociclo tetranuclear de Au(I) el cual fue caracterizado, además, por medio de difracción de rayos-X.

7. REFERENCIAS

1. D.E.C. Corbridge, "*Phosphorus. An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*", Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 2, 2a. ed., Elsevier, The Netherlands, **(1980)**.
2. Enciclopedia Microsoft Encarta **(2006)**. Microsoft Corporation.
3. L. Maier, "*Organic Phosphorus Compounds*". Ed. John Wiley and Sons. Nueva York, **(1972)**.
4. D.E.C. Corbridge, "*The Structural Chemistry of Phosphorus*", Elsevier, Ámsterdam, **(1974)**.
5. C.A. McAuliffe y W. Levason, "*Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*", Elsevier, Amsterdam, **(1978)**.
6. D.E.C. Corbridge, "*Phosphorus. An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*", Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 2, 2a. ed., Elsevier, The Netherlands, **(1980)**.
7. D.E.C. Corbridge, "*The Structural Chemistry of Phosphorus*", Elsevier, Ámsterdam, **(1974)**.
8. International Chemical Safety Card 0694.
9. A.D.F. Toy, "*The Chemistry of Phosphorus*". Pergamon Press, Oxford, UK, **(1973)**.
10. E. Fluck, "*The chemistry of Phosphine*". Topics in Current Chemistry, Vol. 35, **(1973)**.
11. C.A. McAuliffe y W. Levason, "*Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*", Elsevier, Amsterdam, **(1978)**.
12. L. Maier, "*Organic Phosphorus Compounds*". Ed. John Wiley and Sons. Nueva York, **(1972)**.
13. K.D. Crosbie y G.M. Sheldrick, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, **(1969)**, 3684.
14. W. Kuchen y H. Buckwald, *Chem. Ber.*, 91, **(1958)**, 2296.
15. L. Maier, "*Organic Phosphorus Compounds*", Wiley, Nueva York, Vol. 1, **(1972)**.
16. W. Gee, R.A. Shaw y B.C. Smith, *Inorg. Synth.*, 9, **(1967)**, 19.
17. C.A. McAuliffe y W. Levason, "*Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*". Studies in Inorganic Chemistry, Vol.1. Elsevier. The Netherlands, **(1979)**.

-
18. [a] R. Thomas y K. Eriks, *Inorg. Synth.*, 9, **(1967)**, 59; [b] R. Markham, E.A. Dietz y D.R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, **(1973)**, 2659; [c] J.G. Evans, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow y J.G. Smith, *J. Chem. Soc. (A)*, **(1968)**, 464.
91. [a] R.D.W. Kemmitt, D.I. Nichols y R.D. Peacock, *J. Chem. Soc. (A)*, **(1968)**, 2149; [b] F.G. Mann y E.J. Chaplin, *J. Chem. Soc.*, **(1937)**, 527.
20. L. Maler, "*Organic Phosphorus Compounds*". Ed. John Wiley and Sons. Nueva York, **(1972)**.
21. H. Hoffmann y P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, 100, **(1967)**, 692.221. L. Horner, *Pure Appl. Chem.*, 9, **(1964)**, 225.
23. [a] C.E. Wymore y J.C. Bailar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, **(1960)**, 42; [b] L. Sacconi y J. Gelsomini, *Inorg. Chem.*, 7, **(1968)**, 291.
24. [a] A.M. Aguiar y J. Beisler, *J. Org. Chem.*, 29, **(1964)**, 1660; [b] G.R. van Hecke y W.D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, 5, **(1966)**, 1960.
25. A.M. Aguiar y D. Daigle, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, **(1964)**, 2299.
26. R.B. King y P.N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, **(1971)**, 4158.
27. L. Horner, P. Beck y V.G. Toscano, *Chem. Ber.*, 94, **(1961)**, 2122.
28. P.G. Eller y D.W. Meek, *J. Organomet. Chem.*, 22, **(1970)**, 631.
29. H. Hartman, C. Beermann y H. Czempik, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 287, **(1956)**, 261.
30. W.R. Cullen, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 15, **(1972)**, 323.
31. [a] G. Kordosky, B.R. Cook, J.C. Loyd y D.W. Meek, *Inorg. Synth.*, 14, **(1973)**, 14; [b] C.E. Wymore y J.C. Bailar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, **(1960)**, 42.
32. [a] R.J.H. Clark, R.H.U. Negrotti y R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **(1966)**, 468; [b] L.F. Warren y M.A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, **(1974)**, 3340; [c] F.A. Hart, *J. Chem. Soc.*, **(1960)**, 3324.
33. K. Isslieb, K. Krech y R. Gruber, *Chem. Ber.*, 96, **(1963)**, 2183.
34. S.O. Grim, J. del Gaudio, R.P. Molena, C.A. Tolman y J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, **(1974)**, 3416.
35. S.O. Grim y R.C. Borth, *J. Organomet. Chem.*, 94, **(1975)**, 327.
36. C. Tolman, *Chem. Rev.*, 77, **(1977)**, 313.
37. <http://www.ilpi.com/organomet/coneangle/html>
38. D.E.C. Corbridge, "*Phosphorus. An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*". Studies in Inorganic Chemistry. Vol. 2, 2a. ed. Elsevier. The Netherlands. **(1980)**.

-
39. A.D. Toy, *"The Chemistry of Phosphorus"*, Pergamon Press, Oxford, **(1973)**.
40. J.R. van Wazer, *"Phosphorus and its compounds"*, Interscience Publishers, New York, **(1998)**.
41. D.E.C. Corbridge, *"Phosphorus. An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology"*. Studies in Inorganic Chemistry. Vol. 2, 2a. ed. Elsevier. The Netherlands. **(1980)**.
42. R.J. Puddephatt, *"Metal Compounds of Phosphorus"*, Elsevier, Ámsterdam, **(1983)**.
43. Enciclopedia Microsoft Encarta **(2006)**. Microsoft Corporation.
44. <http://www.en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus>.
45. R. Chang, *"Chemistry"*, McGraw-Hill, EUA, **(1998)**.
46. [a] A.G. Sykes, *"Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms"*, Ed. Academic, Londres, **(1982)**; [b] PDB (2FD).
47. A. Muller y B. Krebs, *"Sulfur. Its Significance for Chemistry, for the Geo, Bio and Cosmophere and Technology"*, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 5, Elsevier, The Netherlands, **(1984)**.
48. U. Fekl y R. van Elric, *Organometallics*, 19, **(2000)**, 3535.
49. R.J. Cross, L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir, D.S. Rycroft, D.W.A. Sharp, T. Solomun y H. Torrens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1976)**, 391.
50. J.H. Melman, C. Rohde, T.J. Emge y J.G. Brennan, *Inorg. Chem.*, 41, **(2002)**, 28.
51. [a] H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.*, 196, **(2000)**, 331; [b] R.M. Catalá, D. Cruz-Garritz, P. Sosa, P. Terreros y H. Torrens, *J. Organomet. Chem.*, 359, **(1989)**, 219.
52. [a] K.S. Hagen y R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, **(1982)**, 5496; [b] D. Swenson, N.C. Baenziger y D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, **(1978)**, 1932.
53. D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baezinger, C. Murphy, D.G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos y A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, **(1981)**, 3350.
54. M. Millar, J.F. Lee, S.A. Koch y R. Fikar, *Inorg. Chem.*, 21, **(1982)**, 4105.
55. S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu y T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, **(1981)**, 3011.
56. J.R. Bradbury, M.F. Mackay y A.G. Weed, *Austr. J. Chem.*, 31, **(1978)**, 2413.
57. R.J. Burt, J.R. Dilworth y J.A. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(1982)**, 2295.
58. A. Muller y B. Krebs, *"Sulfur. Its Significance for Chemistry, for the Geo, Bio and Cosmophere and Technology"*, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 5, Elsevier, The Netherlands, **(1984)**.
- 59, 60. N.C. Payne, N. Okura y S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, **(1983)**, 245.

61. [a] I.G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, **(1979)**, 6264; [b] J.L. Hencher, M. Khan, F.F. Sand y D.G. Tuck, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 17, **(1981)**, 287.
62. K.S. Hagen, D.W. Stephan y R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 21, **(1982)**, 3928.
63. [a] J.J. Fraústo da Silva, *"The Biological Chemistry of Elements"*, Oxford University Press, EUA, **(1991)**; [b] S. J Lippard, y J.M. Berg, *"Principles of Bioinorganic Chemistry"*, University Science Books, USA, **(1994)**.
64. P.M. Boorman, V.D. Patel, K.A. Kerr, P.W. Coddling y P.V. Roey, *Inorg. Chem.*, 19, **(1980)**, 3508.
65. W. Harrison, W.C. Marsh y J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1972)**, 1009.
66. G.W. Adamson y H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1969)**, 897.
67. B.F.G. Johnson, J. Lewis y D. Pippard, *J. Organomet. Chem.*, 160, **(1978)**, 263.
68. T.S. Lobana, R. Verma y A. Castineiras, *Polyhedron*, 17, **(1998)**, 21, 3753.
69. E.S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, 153, **(1996)**, 199; E.S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, 129, **(1994)**, 91.
70. [a] J.M. Rawson y R.E.P. Winpenny, *Coord. Chem. Rev.*, 139, **(1995)**, 313; [b] E.S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, 165, **(1997)**, 475; [c] S. Narayan, V.K. Jain y B. Varghese, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2359, **(1998)**.
71. S.G. Rosenfield, S.A. Swedberg, S.K. Arora y P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 25, **(1986)**, 2109.
72. [a] S. Narayan y V.K. Jain, *Transition Met. Chem.*, 24, (1999), 409; [b] F-Y Lee, J-J Huang, Y-J Chen, K-J Lin, G-H Lee, S-M Peng, J.R. Hwu y K-L Lu, *J. Organomet. Chem.*, 690, **(2005)**, 441; [c] C. Schmidt, J. Dalkner, D. Schollmeyer y H. Singer, *Inorg. Chimica Acta*, 257, **(1997)**, 269; [d] Y. Nakayama, K. Miyamoto, N. Ueyama y A. Nakamura, *Chem. Lett.*, **(1999)**, 391.
73. [a] T.S. Lobana, R. Verma y A. Castineiras, *Polyhedron*, 17, (1998), 21, 3753; [b] W-F, Liaw, C-H, Chen, G-H, Lee y S-M, Peng, *Organometallics*, **(1998)**, 17, 2370.
74. H. Schmidbaur, *J. Mat. Pro. Tech., Book Review*, **(2001)**, 110, 249.
75. Enciclopedia Microsoft Encarta **(2006)**. Microsoft Corporation.
76. Enciclopedia Microsoft Encarta **(2006)**. Microsoft Corporation
77. H. Zhao y Y. Ning, *Gold Bull.*, (2001), 34, 24.
78. E.R.T. Tiekink, *Gold Bull.*, **(2003)**, 36, 4.
79. C.W. Corti y R.J. Holliday, *Gold Bull.*, **(2004)**, 37, 1.

-
80. P. Schwerdtfeger, J.S. McFeaters, R.L. Stephens, M.J. Liddell, M. Dolg y B.A. Hess, *Chem. Phys. Lett.*, **(1994)**, 218, 362.
81. [a] E.M.W. Janssen, J.C.W. Folmer y G.A. Wiegers, *J. Less Common Metals*, **(1974)**, 38, 71 (AuCl); [b] E.M.W. Janssen y G.A. Wiegers, *J. Less Common Metals*, **(1978)**, 57, 47 (AuBr); [c] H. Jagodzinski, *Z. Krist.*, **(1959)**, 112, 80 (Au).
82. D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlino y G. Perego, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1979)**, 31.
83. F.W.B. Einstein, P.R. Rao, J. Trotter y N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc. (A)*, **(1967)**, 478.
84. P. Schwerdtfeger, P.D.W. Boyd, S. Brienne y A.K. Burrell, *Inorg. Chem.*, 31, **(1992)**, 3411.
85. [a] Y. Yang, V. Ramamoorthy y P.R. Sharp, *Inorg. Chem.*, 32, **(1993)**, 1946; [b] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller y O. Steigelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, **(1991)**, 433.
86. A.A. Mohamed, T. Grant, R.J. Staples, J.P. Fackler Jr., *Inorganica Chimica Acta*, 357, **(2004)**, 1761.
87. S. Komiya, M. Iwata, T. Sone y A. Fukuoka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1992)**, 1109.
88. D.M.P. Mingos, J. Yau, S. Menzer y D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(1995)**, 319.
89. D.M.P. Mingos y J. Yau, *J. Organomet. Chem.*, C16, **(1994)**, 479.
90. S.A. Cotton, *"Chemistry of Precious Metals"*, Blackie Academic and Professional Publishers, Ed. Chapman & Hall, **(1997)**, Gran Bretaña.
91. C.C. Colburn, W.E. Hill, C.A. McAuliffe y R.V. Parish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 319, **(1995)**.
92. P.G. Jones, *Gold Bull.*, 14, **(1981)**, 3. Partes I, II.
93. [a] P. Espinet, *Gold Bull.*, **(1999)**, 32, 4; [b] S.A. Cotton. *"Chemistry of Precious Metals"*, Blackie Academic and Professional Publishers, Ed. Chapman & Hall, **(1997)**, Gran Bretaña.
94. [a] R.J. Staples, C. King, M.N.I. Khan, R.E.P. Winpenny y J.P. Fackler, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 49, **(1993)**, 472; [b] R.J. Staples, J.P. Fackler, M.N.I. Khan, R.E.P. Winpenny, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 50, **(1994)**, 191; [c] J-C. Wang y Y. Wang, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 49, **(1993)**, 131; [d] K. Angermaier, E. Zeller y H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.*, 472, **(1994)**, 371.

95. J.C. Dyason, P.C. Healy, L.M. Engelhardt, C. Pakawatchai y A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(1987)**, 1089.
96. P.G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1980)**, 1031.
97. W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **32**, **(1976)**, 2712.
98. [a] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, J. García, P.G. Jones, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(1981)**, 655; [b] P.A. Bates, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta.*, **81**, **(1984)**, 151; [c] S.J. Bemers-Price, M.A. Mazid, P.J. Sadler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(1984)**, 969; [d] A.L. Balch, M.M. Olmstead, P.E. Reedy Jr., S.P. Rowley, *Inorg. Chem.*, **27**, **(1988)**, 4289.
99. M. Bardaj, M.T. de la Cruz, P.G. Jones, A. Laguna, J. Martínez y M. D. Villacampa, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, **(2005)**, 1365.
100. [a] W.J. Hunks, J. Lapierre, H.A. Jenkins, R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2002)**, 2885; [b] M.C. Brandys, R.J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **(2001)**, 4839; [c] V.J. Catalano, M.A. Malwitz, S.J. Horner, J. Vásquez, *Inorg. Chem.*, **42**, **(2003)**, 2141; [d] R.-H. Uang, C.-K. Chan, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1994)**, 2561.
101. [a] C.P. McArdle, *Chem. Eur. J.*, **7**, **(2001)**, 16, 3572; [b] C.P. McArdle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, **(1999)**, 22, 3376.
102. [a] S.P. Fricker, *Gold Bull.* **31**, **(1998)**, 3, 103; [b] E.R.T. Tiekink, *Gold Bull.*, **36**, **(2003)**, 4, 117.
103. M.C. Gimeno y A. Laguna, *Gold Bull.*, **36**, **(2003)**, 3, 83.
104. J. Vicente, M-T. Chicote, P. González-Herrero, P.G. Jones y B. Ahrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, **(1994)**, 1852.
105. M.C. Gimeno y A. Laguna, *Gold Bull.*, **36**, **(2003)**, 3, 83.
106. [a] Y.Y. Tong, A.J.L. Pombeiro, D.L. Hughes y R.L. Richards, *Transit. Met. Chem.*, **20**, **(1995)**, 372; [b] P.A. Bates y J.M. Waters, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **41**, **(1985)**, 862.
107. [a] P. Jennische, H. Anacker-Eickhoff y A. Wahlberg, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **31**, **(1975)**, S 143; [b] D.D. Heinrich, J-C. Wang y J.P. Frackler, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **46**, **(1990)**, 1444.
108. H. Schmidbaur, S. Cronje, D. Bratislav y O. Schuster, *Chemical Physics*, **311**, **(2005)**, 151.
109. H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **(1990)**, 23, 1.
110. A. Bayler, A. Schier, G.A. Bowmaker y H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, **(1996)**, 7006-7007.

111. H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, (1990), 23, 1.
112. P. Pyykö, *Chem. Rev.*, (1988), 88, 563.
113. H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, (1990), 23, 1.
114. M.C. Gimeno y A. Laguna, *Gold Bull.*, (2003), 36, 3.
115. [a] K.M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, (1988), 27, 2120; [b] P.K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inor. Chem.*, (1978), 17, 2187.
116. F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger y H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1988), 27, 1544.
117. [a] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 23, (1990), 1; [b] P. Schwerdtfeger, *Heteroatom. Chem.*, 13, (2002), 578.
118. [a] W. Schneider, A. Bauer y H. Schmidbaur, *Organometallics*, 15, (1996), 5445; [b] C. Hollatz, A. Schier y H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 8115.
119. [a] A. Bauer y H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996), 5324; [b] P. Pyykko, W. Schneider, A. Bauer, A. Bayler y H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1997), 1111.
120. [a] H. de la Riva, A. Pintado-Alba, M. Nieuwenhuyzen, C. Hardacre y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2005), 4970; [b] K. Singh, J.R. Long y P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 2943.
121. [a] V.W.W. Yam, T.-F. Lai y C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990), 3747; [b] Z. Assefa, B.G. McBurnett, R.J. Staples, J.P. Fackler Jr., B. Assmann, K. Angermaier y H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, 34, (1995), 75; [c] D. Li, C.-M. Che, S.-M. Peng, S.-T. Liu, Z.-Y. Zhou y T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993), 189.
122. [a] B.-H. Xia, C.-M. Che, D.L. Philips, K.-H. Leung y K.-K. Cheung, *Inorg. Chem.*, 41, (2002), 3866; [b] H.-X. Zhang y C.-M. Che, *Chem. Eur. J.*, 7, (2001), 4887; [c] Q.-J. Pan y H.-X. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, 108, (2004), 3650.
123. H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic y O. Schuster, *Chem. Phys.*, 311, (2005), 151.
124. H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 33, (2000), 3.
125. [a] A.A. Mohamed, T. Grant, R.J. Staples y J.P. Fackler Jr., *Inorg. Chim. Acta.* 357, (2004), 1761; [b] M.C. Gimeno y A. Laguna, *Gold Bull.*, (2003), 36, 3.
126. [a] L.S. Ahmed, W. Clegg, D.A. Davis, J.R. Dilworth, M.R.J. Elsegood, D.V. Griffiths, L. Horsburgh, J.R. Millar y N. Wheatley, *Polyhedron*, 18, (1999), 593; [b] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, 210, (1995), 391; [c] A. Sladek, K. Angermaier y H. Schmidbaur, *J.*

- Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1996)**, 1959; [d] F. Canales, M.C. Gimeno, A. Laguna y P.G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, **(1996)**, 4839; [e] E.J. Fernández, J.M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M.A. Rodríguez, O. Crespo, M.C. Gimeno, A. Laguna y P.G. Jones, *Chem. Eur. J.*, **6**, **(2000)**, 636.
127. [a] R-Y. Liaua, T. Mathieson, A. Schier, R.J.F. Berger, N. Runeberg y H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, **57 b**, **(2002)**, 881; [b] M.C. Gimeno y A. Laguna, *Gold Bull.*, **36**, **(2003)**, 3.
128. P. Pykko, J. Li y N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.*, **218**, **(1994)**, 133.
129. [a] M.C. Lagunas, *Inorg. Chem. Commun.*, Article in Press; [b] R. Bhalla, P.J. Dyson y F. Lauterwasser, *Gold Bull.*, **33**, **(2000)**, 2; [c] E.J. Fernández, A. Laguna y J. M. López-de-Luzuriaga, *Gold Bull.*, **34**, **(2001)**, 1; [d] A.L. Balch, *Gold Bull.*, **37**, **(2004)**, 1.
130. [a] V.W-W. Yam, K-L. Cheung, S-K. Yip y K-K. Cheung, *J. Organomet. Chem.*, **681** **(2003)**, 196; [b] S. Onaka, M. Yaguchi, R. Yamauchi y T. Ozeki, *J. Organomet. Chem.*, **690**, **(2005)**, 57.
131. [a] M.E. Koulek y R.W. Mason, *Inorg. Chem.*, **19**, **(1980)**, 648; [b] H. Kunkely y A. Vogler, *J. Organomet. Chem.*, **541**, **(1997)**, 177.
132. H. Kunkely y A. Vogler, *Z. Naturforsch.*, **51b**, **(1996)**, 1067.
133. T.M. McCleskey y H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **31**, **(1992)**, 1733.
134. H. Witzmann y A. Helmschauß, *Z. Phys. Chem.*, **1**, **(1960)**, 213.
135. J.M. Forward, D. Bohmann, J.P. Fackler Jr. y R.J. Staples, *Inorg. Chem.*, **34**, **(1995)**, 6330.
136. [a] R.W. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, **(1976)**, 5182; [b] M.M. Savas y R.W. Mason, *Inorg. Chem.*, **26**, **(1987)**, 301.
137. S. Watase, M. Nakamoto, T. Kitamura, N. Kanchisa, Y. Kai y S. Yanagida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3585, **(2000)**.
138. [a] B.C. Tzeng, D. Li, S.M. Peng y C.M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2365, **(1993)**; [b] D. Li, X. Hong, C.M. Che, W.C. Lo y S.M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2929, **(1963)**.
139. R. Narayanswamy, M.A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellete, M.E. Kerr, D. M. Ho, R.C. Elder, A.E. Bruce y M.R.M. Bruce, *Inorg. Chem.*, **32**, **(1993)**, 2506.
140. B.C. Tzeng, J.H. Liao, G.H. Lee y S.M. Peng, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, **(2004)**, 1405.
141. H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1**, **(2000)**, 33.

142. [a] A. Mills y A. Lepre, *Gold Bull.*, 2, **(1998)**, 31; [b] P. Espinet, *Gold Bull.*, 4, **(1999)**, 32.
143. M. Kranenburg, Y.E.M. van der Burgt, P.C. Kramer y P.W.N.M. van Leuden, *Organometallics*, **(1995)**, 14, 3081.
144. V. Pawlowski, H. Kunkely y A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta*, 357, **(2004)**, 1309.
145. P.G. Jones, *Gold Bull.*, 14, **(1981)**, 102; 16, **(1983)**, 114; 19, **(1986)**, 46; [b] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 23, **(1990)**, 11; [c] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, 24, **(1995)**, 391.
146. [a] M.C. Gimeno; A. Laguna, *Chem. Rev.*, 97, **(1997)**, 511; [b] M. Melnik, R.V. Parish, *Coord. Chem. Rev.*, 70, **(1986)**, 157; J. B. Foley, A.E. Bruce, M.R.M. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, **(1995)**, 9596; [c] P. Schwerdtfeger, P.D.W. Boyd, *Inorg. Chem.* 31, **(1992)**, 327.
147. W.W. Goflemen y H.B. Jonassen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, **(1969)**, 1536.
148. [a] R. Narayanaswamy, M.A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M.E. Kerr, D.M. Ho, R.C. Elder, A.E. Bruce y M.R.M. Bruce, *Inorg. Chem.*, 32, **(1993)**, 2506; [b] W.B. Jones, J. Yuan, R. Narayanaswamy, M.A. Young, R.C. Elder, A.E. Bruce y M.R.M. Bruce, *Inorg. Chem.*, 34, **(1995)**, 1996; [c] A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, S.J. Teat, J.M. López-de-Luzuriaga y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2004)**, 3459.
149. B.-C. Tzeng, C.-K. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che y S.-M. Peng, *Chem. Commun.*, **(1997)**, 135.
150. S.A. Baker, W.E. Hill y C.A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 81, (1985), 2655.
151. A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, S.J. Teat, J.M. López-de-Luzuriaga y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2004)**, 3459.
152. H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, C. Mendicute Fierro, P.R. Raithby, L. Male y M. Cristina Lagunas, *Inorg. Chem. Comm.*, Article in press, Recibido 2 de Septiembre **(2005)**.
153. [a] J.-X. Chen, W.-H. Zhang, X.-Y. Tang, Z.-G. Ren, H.-X. Li y J.-P. Lang, *Inorg. Chem.*, 45, **(2006)**, 19, 7671 y referencias allí contenidas; [b] J. Vicente, M.T. Chicote y M.M. Alvarez-Falcón, P.G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, Article in Press, **(2005)**; [c] O. Schuster, U. Monkowius, H. Schmidbaur, R. Shyama Ray, S. Krüger y N. Röscher, *J. Am. Chem. Soc.*, **(2006)**.
154. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, **(1987)**, 7, 561.

-
155. [a] J.-P. Zhang, Y.-B. Wang, X.-C. Huang, Y.-Y. Lin y X.M. Chen, *Chem. Eur. J.*, 11, **(2005)**, 552; [b] B. Djordjevic, O. Schuster y H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, 3, **(2005)**, 673; [c] J.-M. Poblet, y M. Benard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **(1998)**, 1179.
156. F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen y R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **(1987)**, S1.
157. [a] Y. Yang, V. Ramamoorthy y P.R. Sharp, *Inorg. Chem.*, 32, **(1993)**, 1946; [b] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller y O. Steigelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, **(1991)**, 433.
158. S.G. Rosenfield, S.A. Swedberg, S.K. Arora y P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 25, **(1986)**, 2109.
159. A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, S.J. Teat, J.M. López-de-Luzuriaga y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2004)**, 3459.
160. C.P. McArdle, M.C. Jennings, J.J. Vittal y R.J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.*, 7, **(2001)**, 16, 3572.
161. A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, S.J. Teat, J.M. López-de-Luzuriaga y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2004)**, 3459.
162. [a] S. Watase, M. Nakamoto, T. Kitamura, N. Kanehisa, Y. Kai y S. Yanagida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2000)**, 3585; [b] W.J. Hunks, M.A. McDonald, M.C. Jennings y R.J. Puddephat, *Organometallics*, 19, **(2000)**, 5063.
163. [a] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 20, **(1990)**, 11; [b] D.T. Hill y B.M. Sutton, *Cryst. Struct. Commun.*, 9, **(1980)**, 679.
164. E.A. Meyer, R.K. Castellano y F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, **(2003)**, 11.
165. D.R. Smyth, J. Hester, V.G. Young Jr. y E.R.T. Tiekink, *Crys. Eng. Comm.*, 4, **(2002)**, 517.
166. A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, S.J. Teat, J.M. López-de-Luzuriaga y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2004)**, 3459.
167. C.P. McArdle, M.C. Jennings, J.J. Vittal y R.J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.*, 7, **(2001)**, 16, 3572.

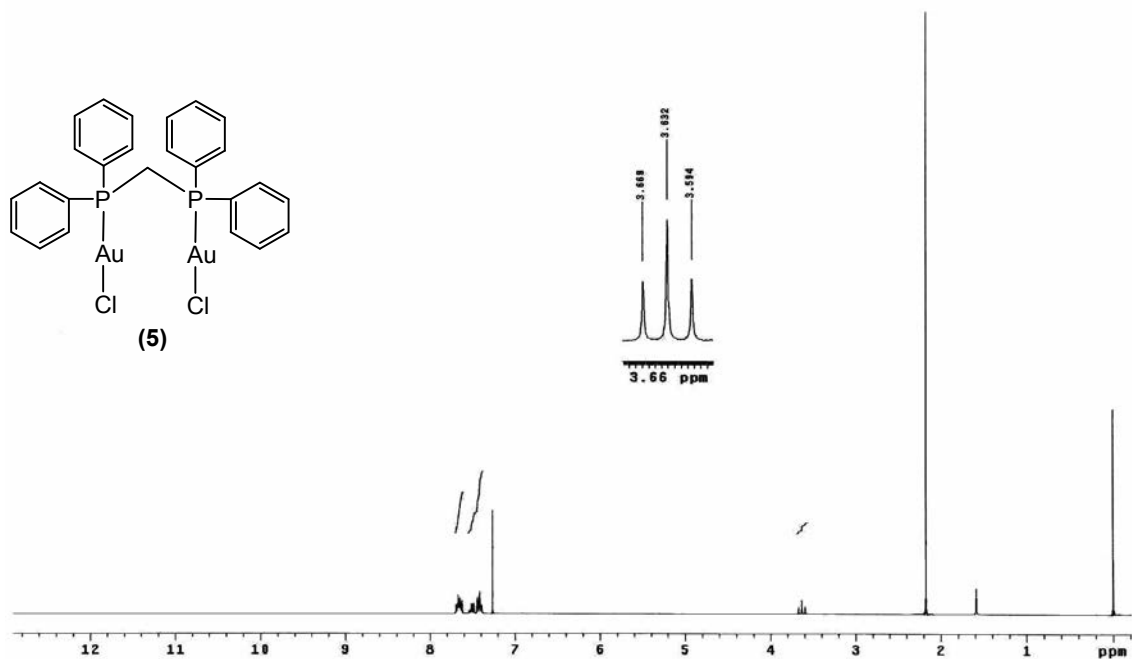
168. [a] Y. Yang, V. Ramamoorthy y P.R. Sharp, *Inorg. Chem.*, 32, **(1993)**, 1946; [b] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller y O. Steigelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, **(1991)**, 433.
169. A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, S.J. Teat, J.M. López-de-Luzuriaga y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2004)**, 3459.
170. [a] M.A. Martínez Álvarez-Falcón, *Tesis: "Síntesis, estructura y reactividad de nuevos alquil complejos de oro(I)"*, Universidad de Murcia, **(2004)**; [b] *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28, **(1995)**, 406; [c] *Inorg. Chim. Acta*, 254, **(1997)**, 106; [d] *Acc. Chem. Res.*, 28, **(1995)**, 406; [e] *Organometallics*, 16, **(1997)**, 1846; [f] *Dalton*, **(1991)**, 1789; [g] *Chem. Commun.*, **(2000)**, 801; [h] *Organometallics*, 11, **(1992)**, 2339; [i] *Chem. Commun.*, **(2002)**, 2644; [j] *J. Organomet. Chem.*, 567, **(1998)**, 7; [k] *Organometallics*, 20, **(2001)**, 4847; [l] *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46, **(1990)**, 765.
171. C.P. McArdle, M.C. Jennings, J.J. Vittal y R.J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.*, 7, **(2001)**, 16, 3572.
172. F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen y R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **(1987)**, S1.
173. [a] S. Watase, M. Nakamoto, T. Kitamura, N. Kanehisa, Y. Kai y S. Yanagida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2000)**, 3585; [b] W.J. Hunks, M.A. McDonald, M.C. Jennings y R.J. Puddephat, *Organometallics*, 19, **(2000)**, 5063.
174. [a] R. Narayanaswamy, M.A. Young, E. Parkhurst, M. Ouellette, M.E. Kerr, D.M. Ho, R.C. Elder, A.E. Bruce y M.R.M. Bruce, *Inorg. Chem.*, 32, **(1993)**, 2506; [b] W.B. Jones, J. Yuan, R. Narayanaswamy, M.A. Young, R.C. Elder, A.E. Bruce y M.R.M. Bruce, *Inorg. Chem.*, 34, **(1995)**, 1996; [c] A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, S.J. Teat, J.M. López-de-Luzuriaga y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2004)**, 3459.
175. B.-C. Tzeng, J.-H. Liao, G.-H. Lee y S.-M. Peng, *Inorg. Chimica Acta*, 357, **(2004)**, 1405-1410.
176. B.-C. Tzeng, C.-K. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che y S.-M. Peng, *Chem. Commun.*, **(1997)**, 135.
177. V.W.-W. Yam, C.-L. Chan y K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(1996)**, 4019 y referencias allí contenidas.

-
178. A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P.R. Raithby, H.A. Sparkes, S.J. Teat, J.M. López-de-Luzuriaga y M.C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2004)**, 3459.
179. C. Kütal, *Coord. Chem. Rev.*, 99, **(1990)**, 213.
180. J.R. Lakowicz, "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*", 2nd Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **(1999)**.

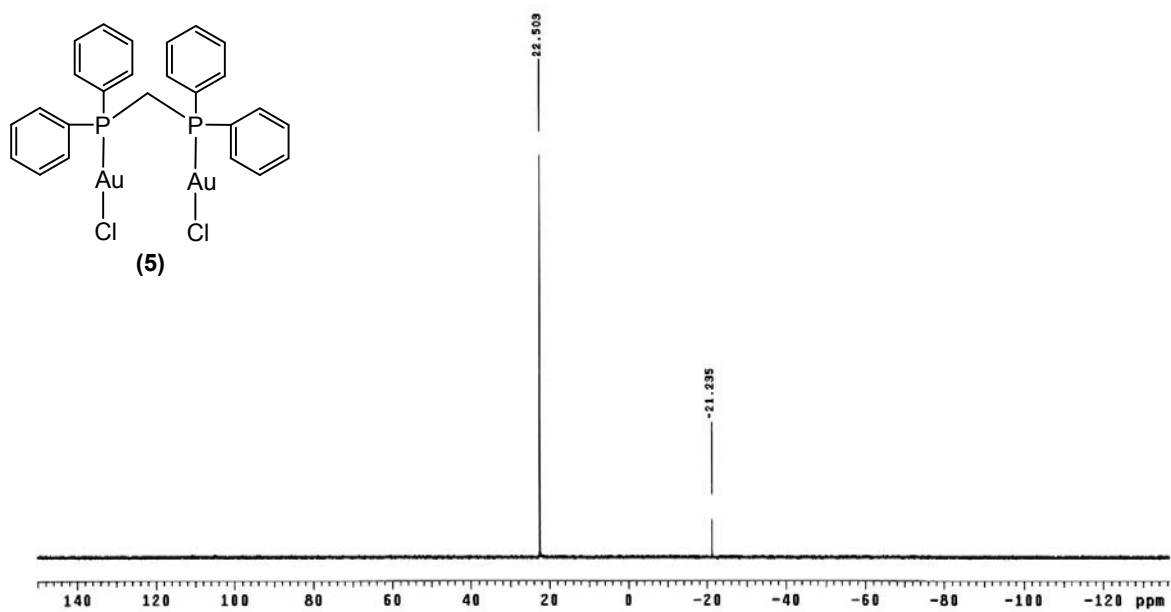
8. ANEXOS

8.1. ESPECTROSCOPIÁS Y ESPECTROFOTOMETRÍAS

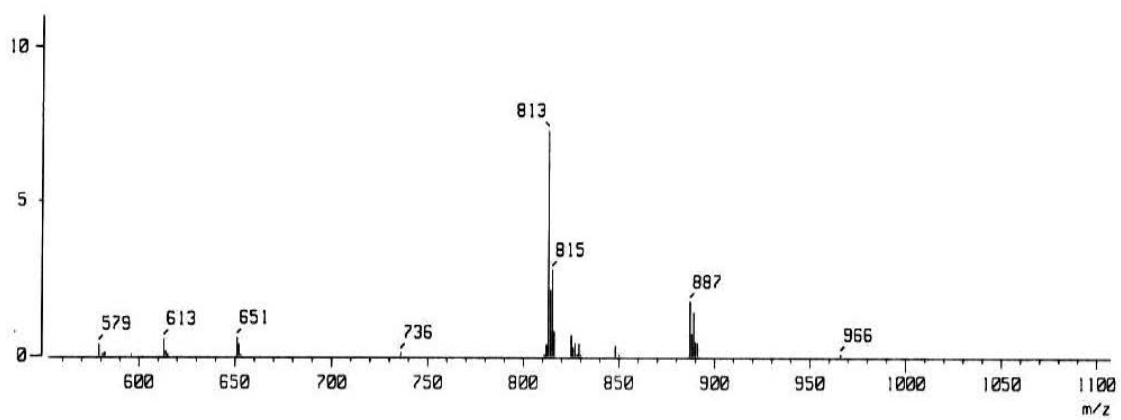
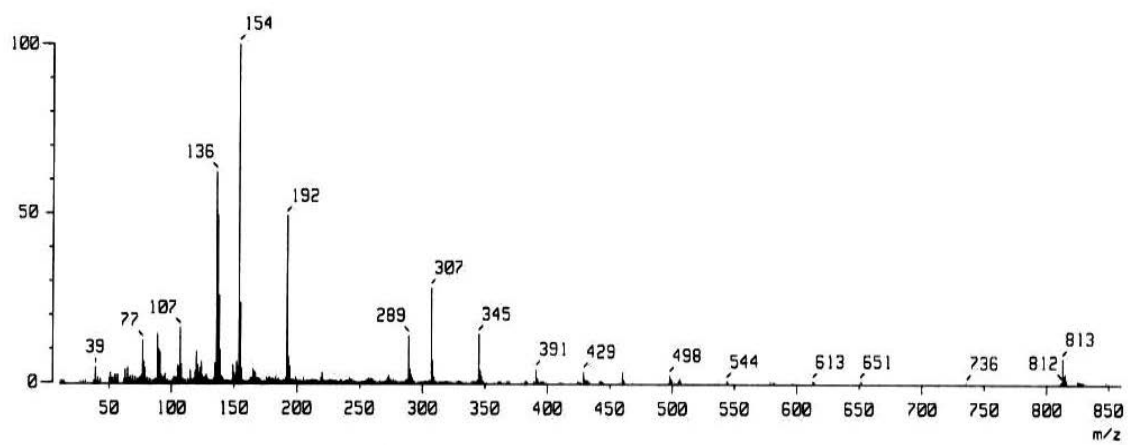
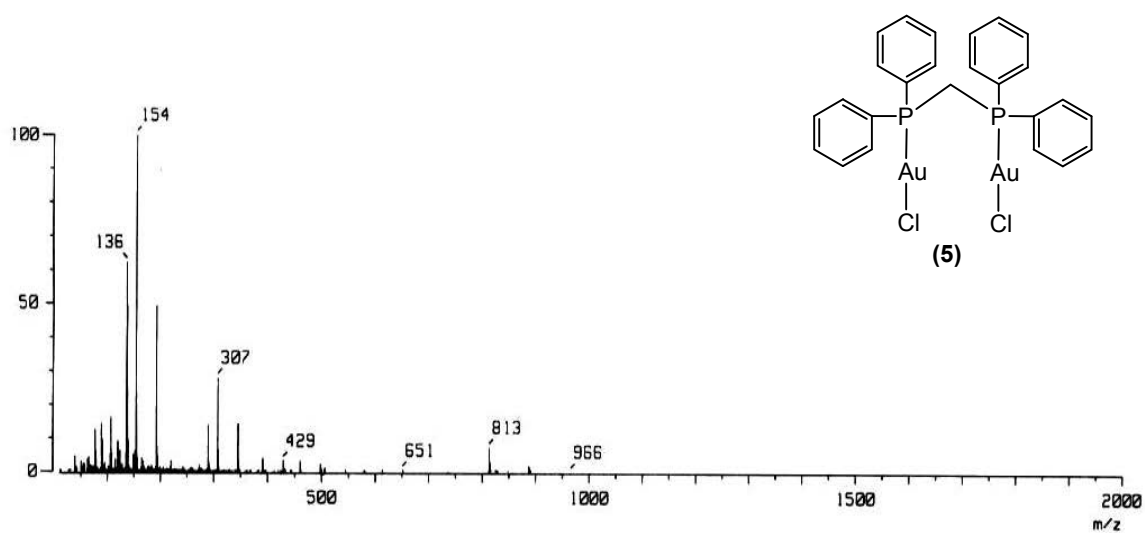
8.1.1. $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})]$



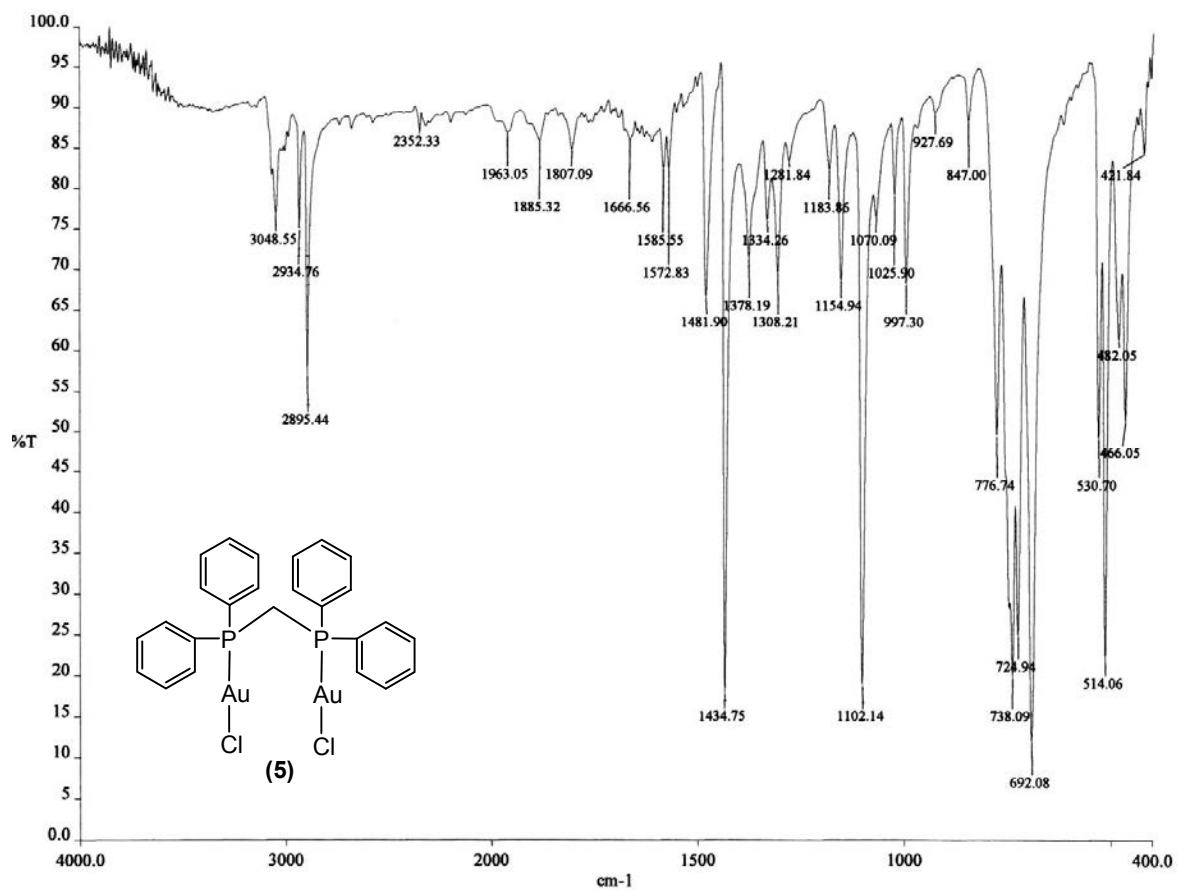
Espectro 1. RMN ^1H



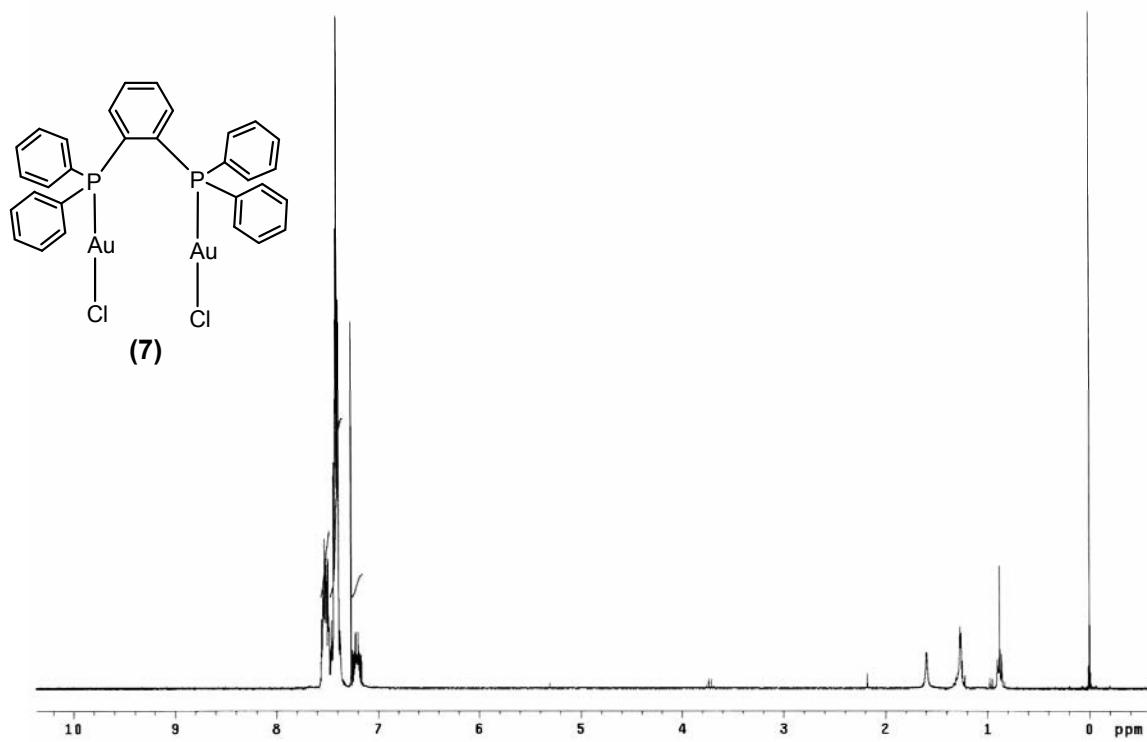
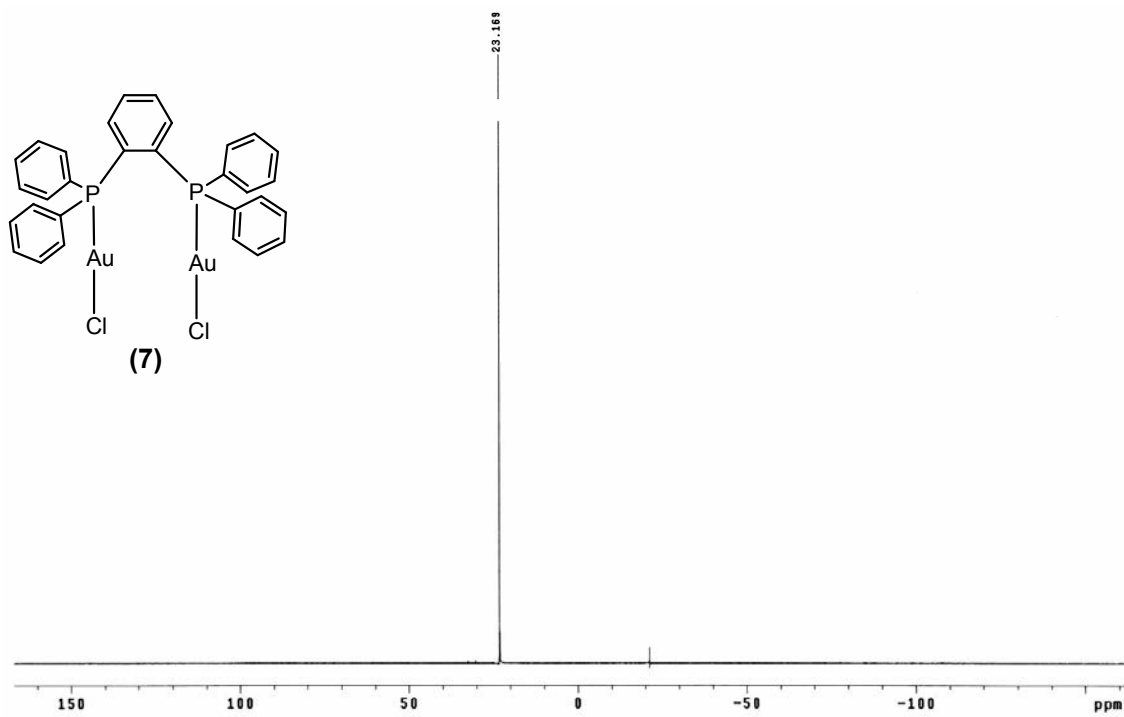
Espectro 2. RMN ^{31}P

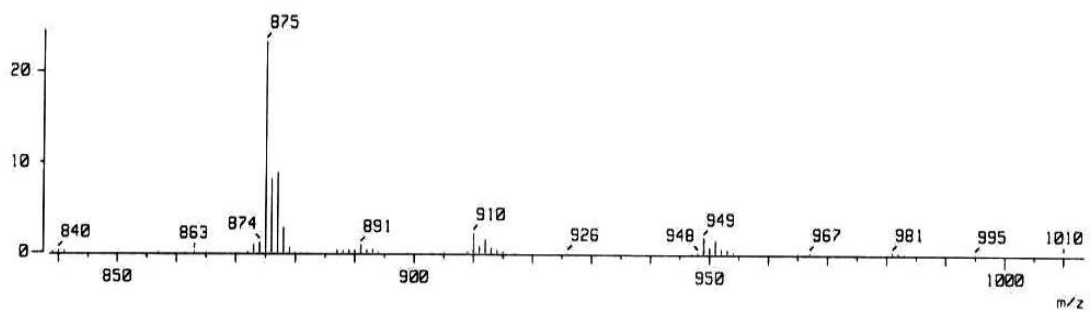
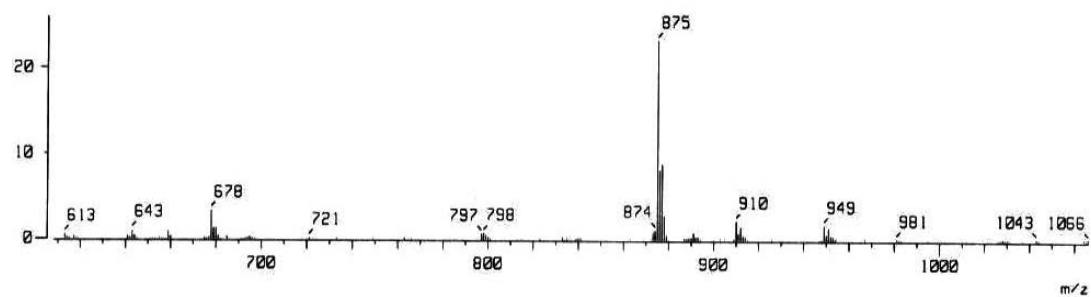
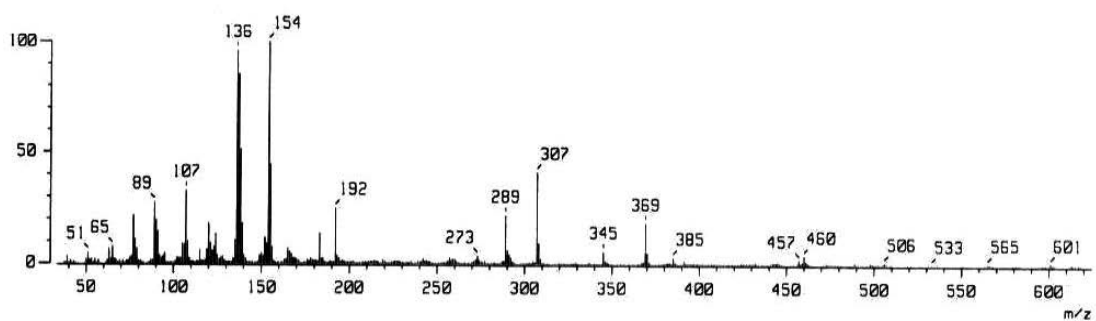
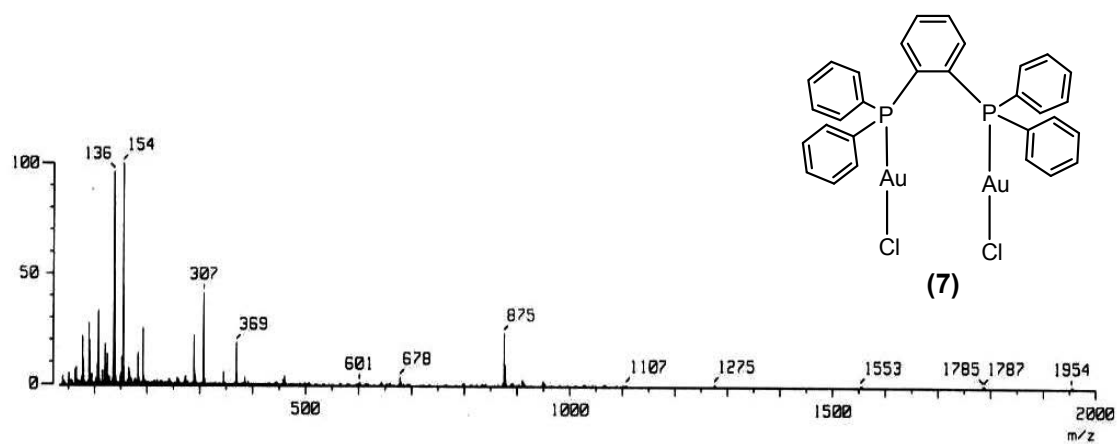


Espectro 3. Espectrometría de Masas.

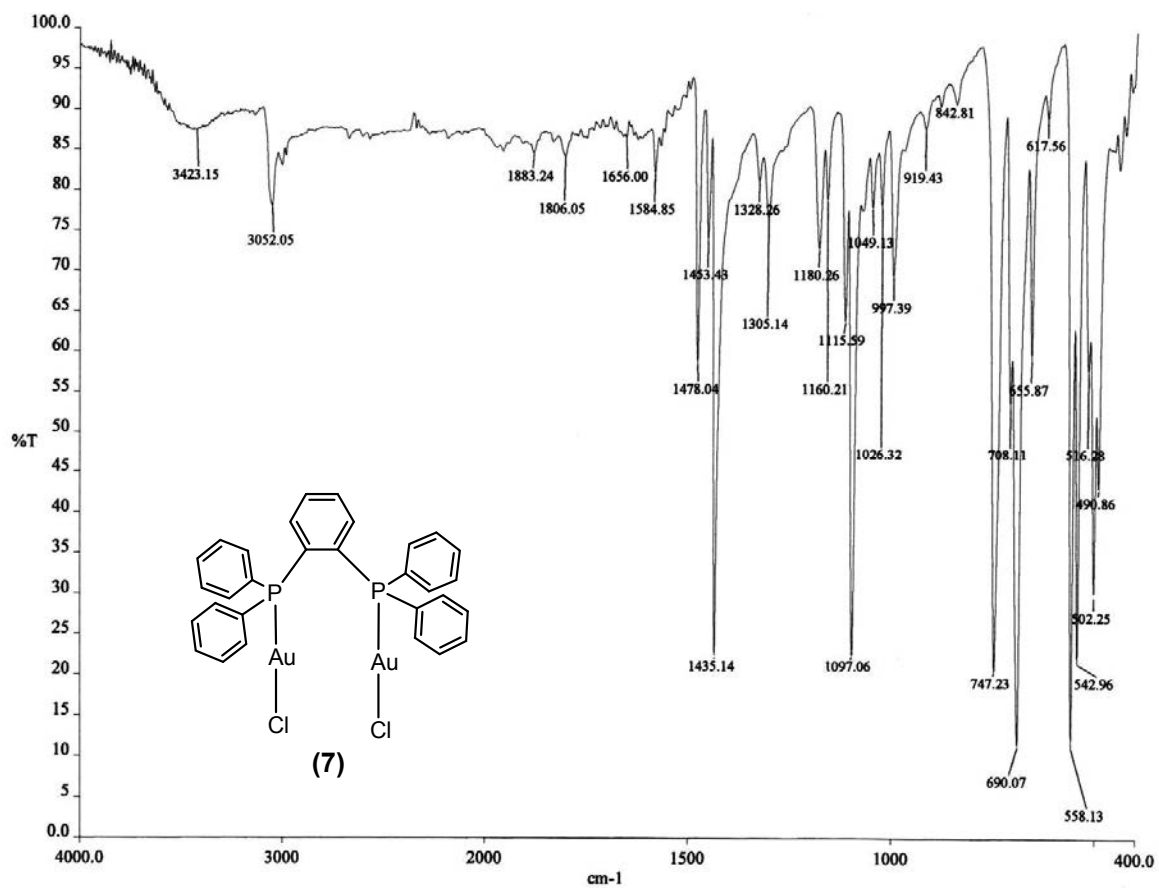


Espectro 4. FT-IR.

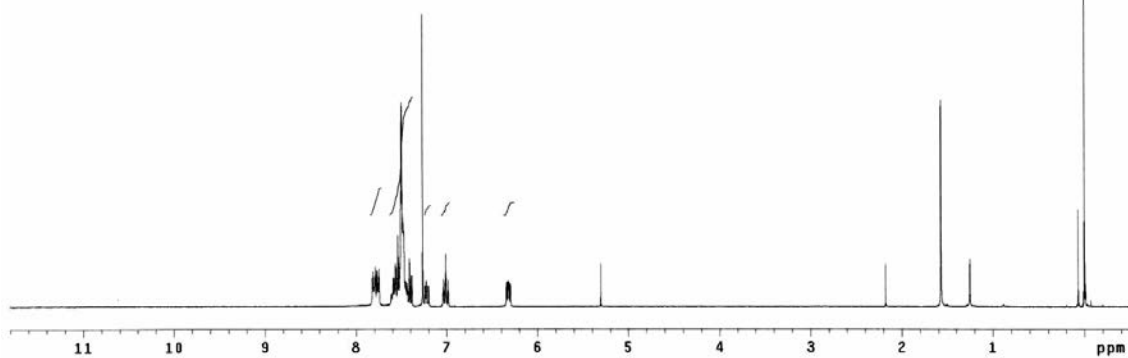
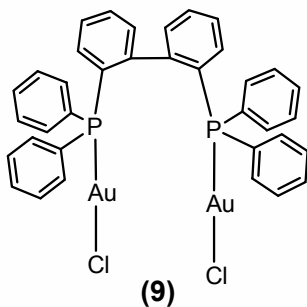
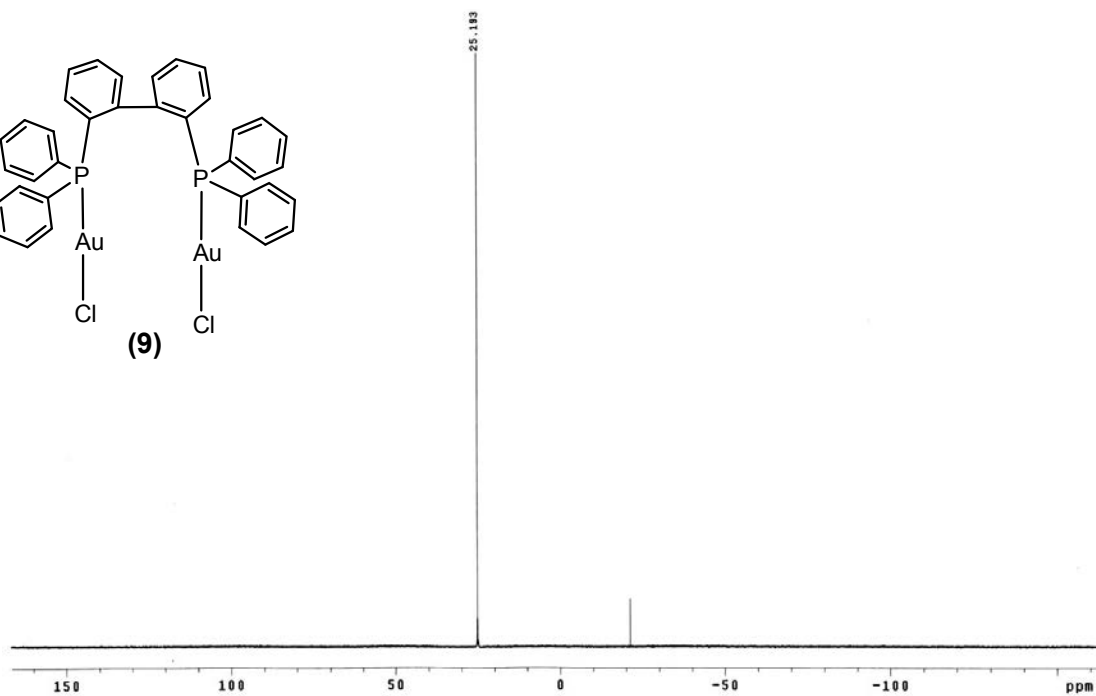
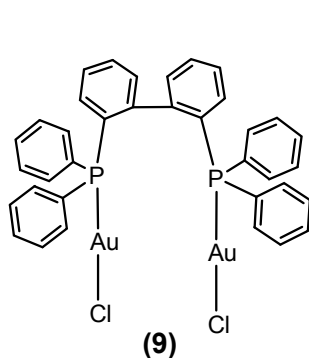
8.1.2. $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppb})]$ Espectro 5. RMN ^1H .Espectro 6. RMN ^{31}P .

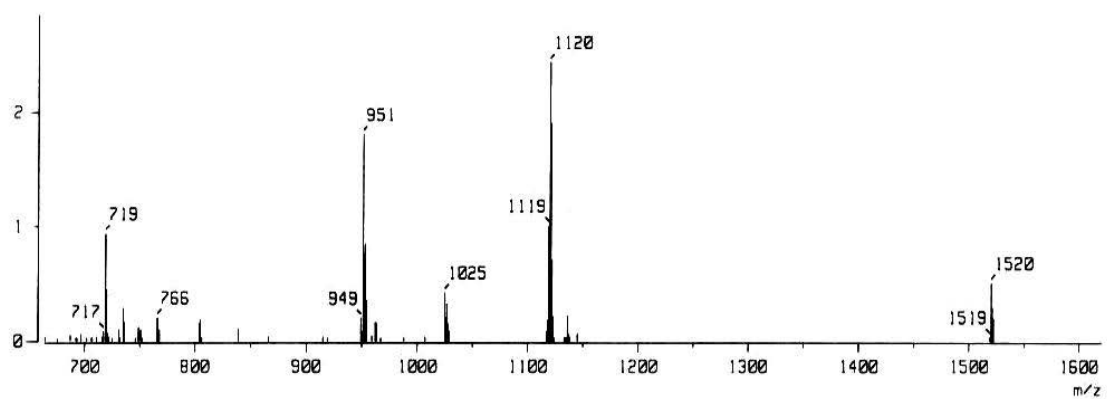
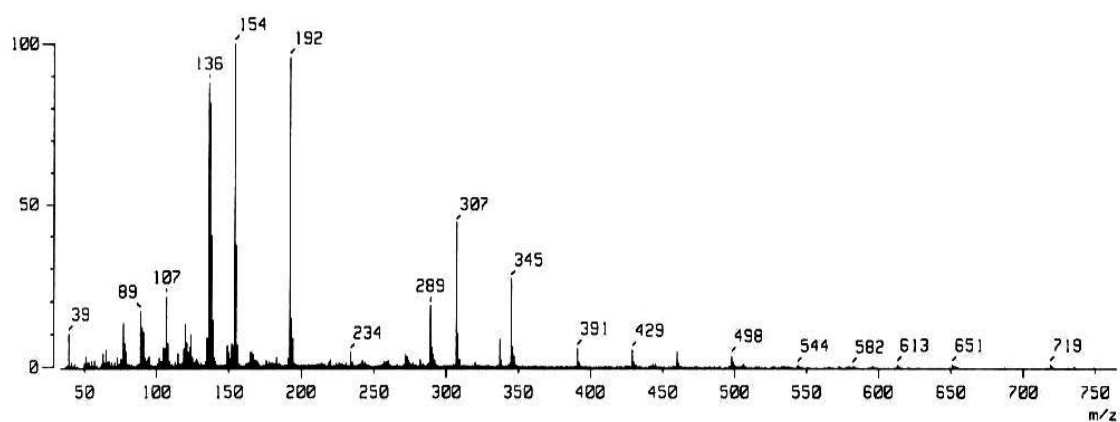
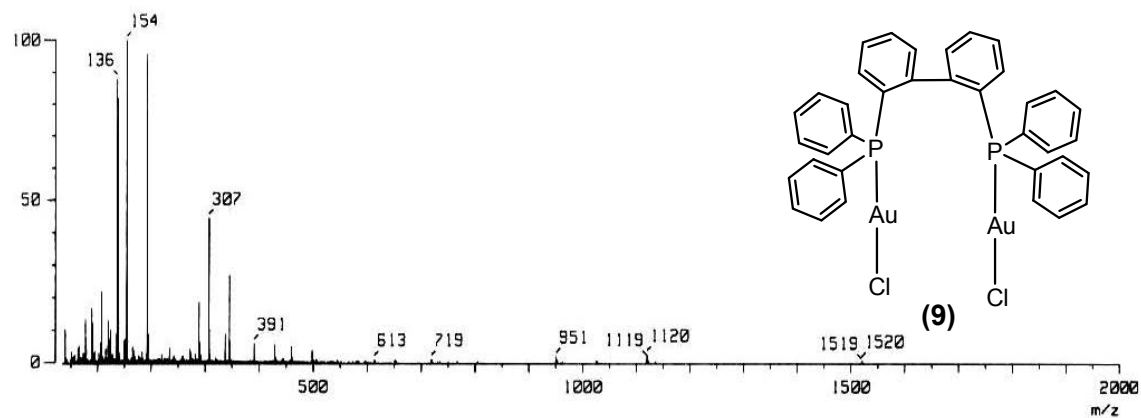


Espectro 7. Espectrometría de Masas.

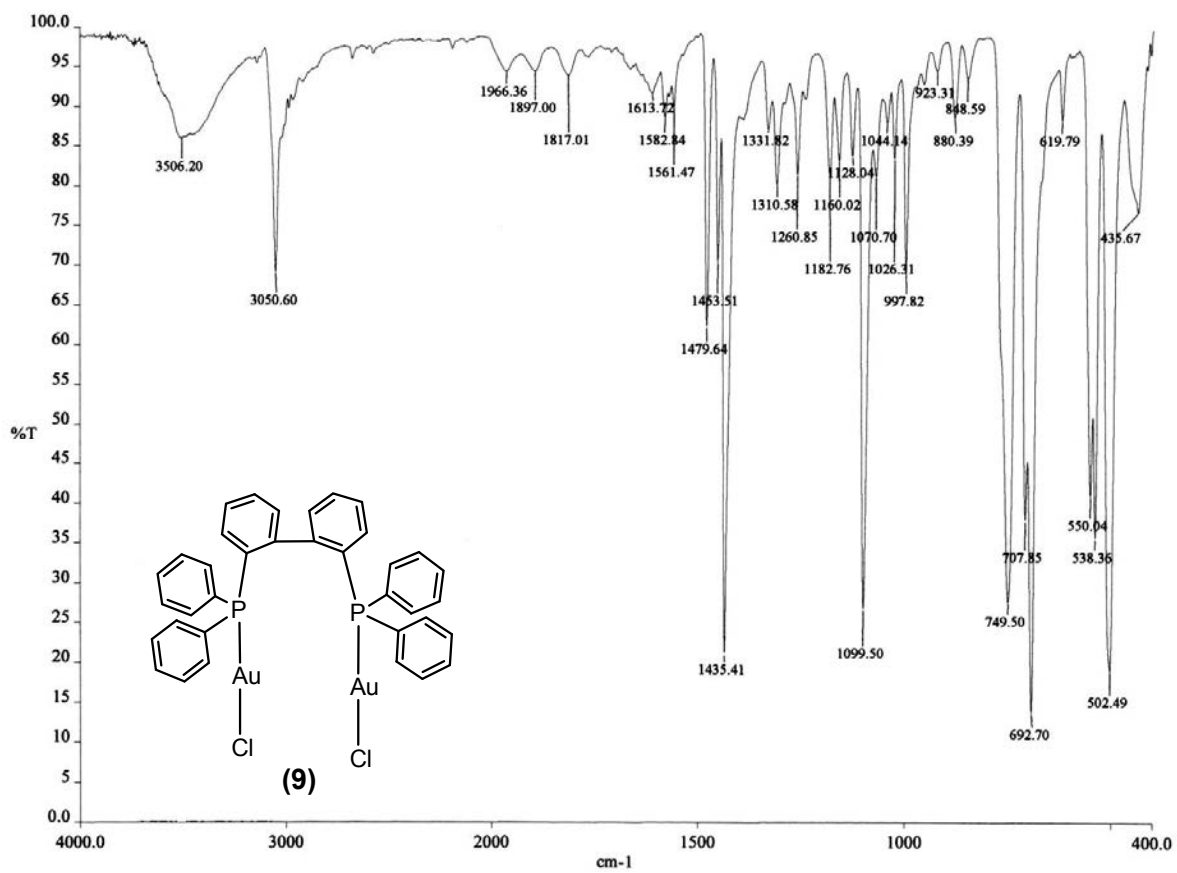


Espectro 8. FT-IR.

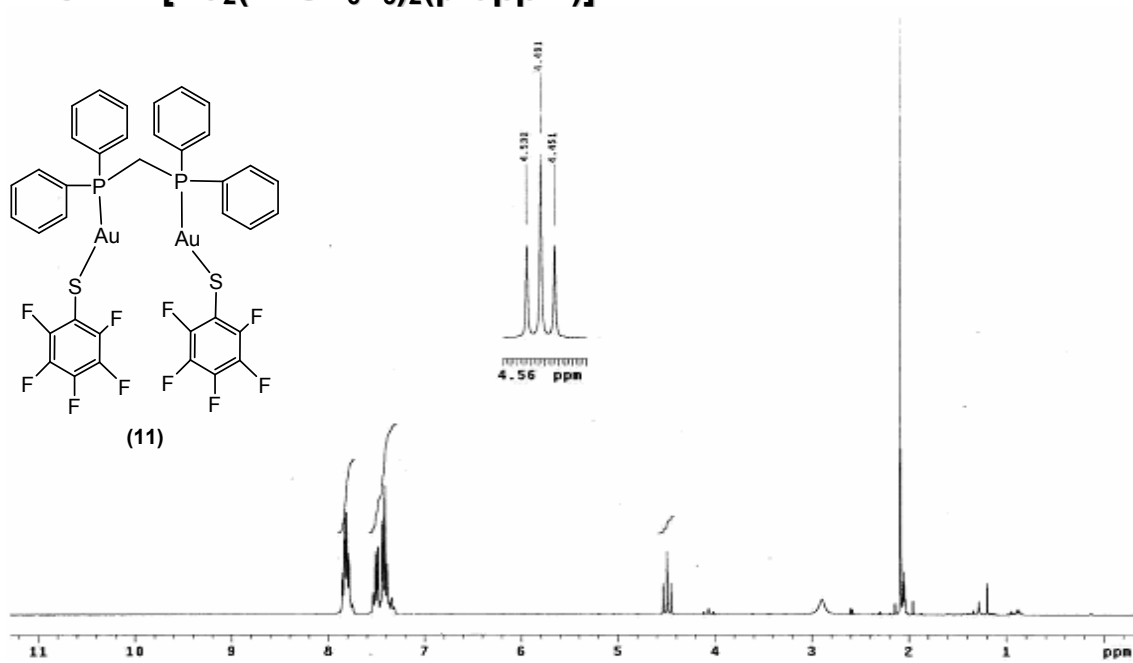
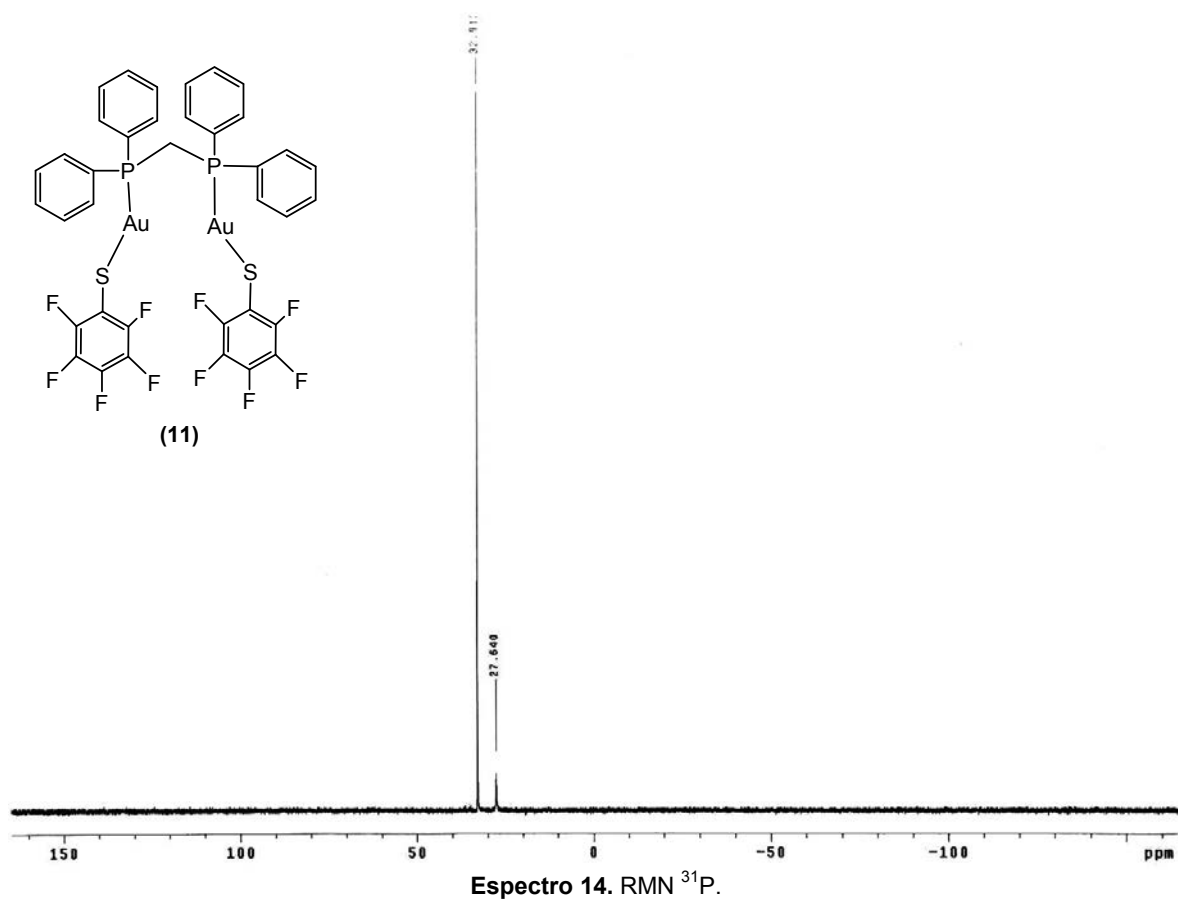
8.1.3. [Au₂Cl₂(μ-biphep)]Espectro 9. RMN ¹H.Espectro 10. RMN ³¹P.

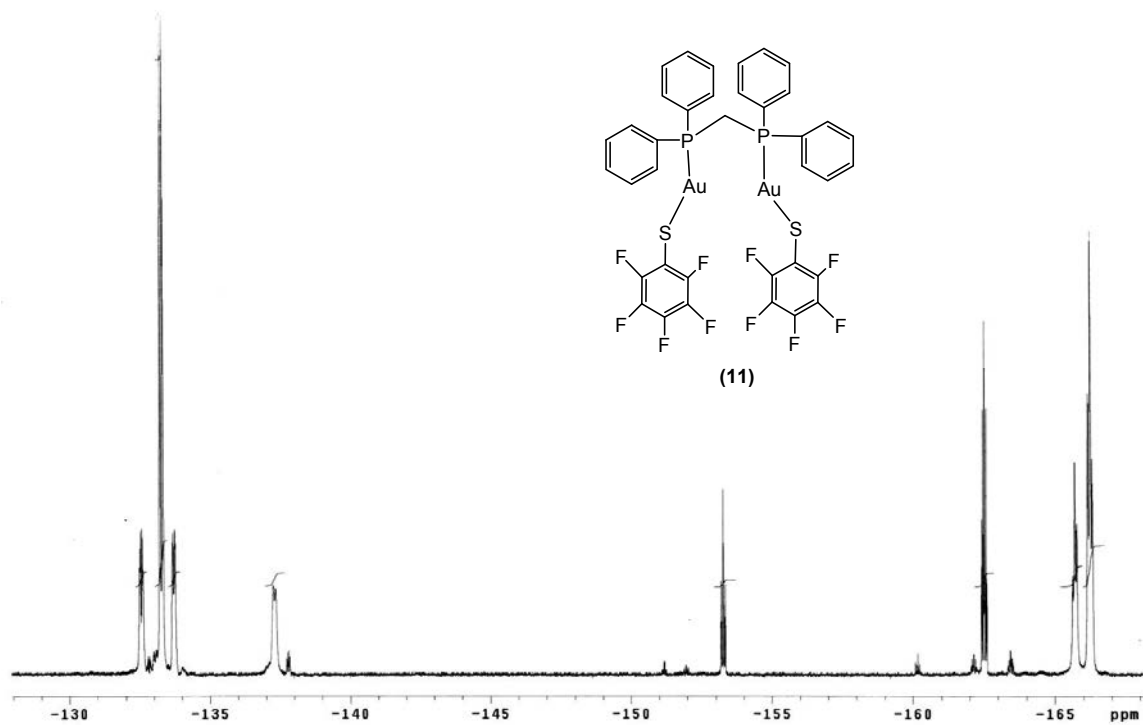


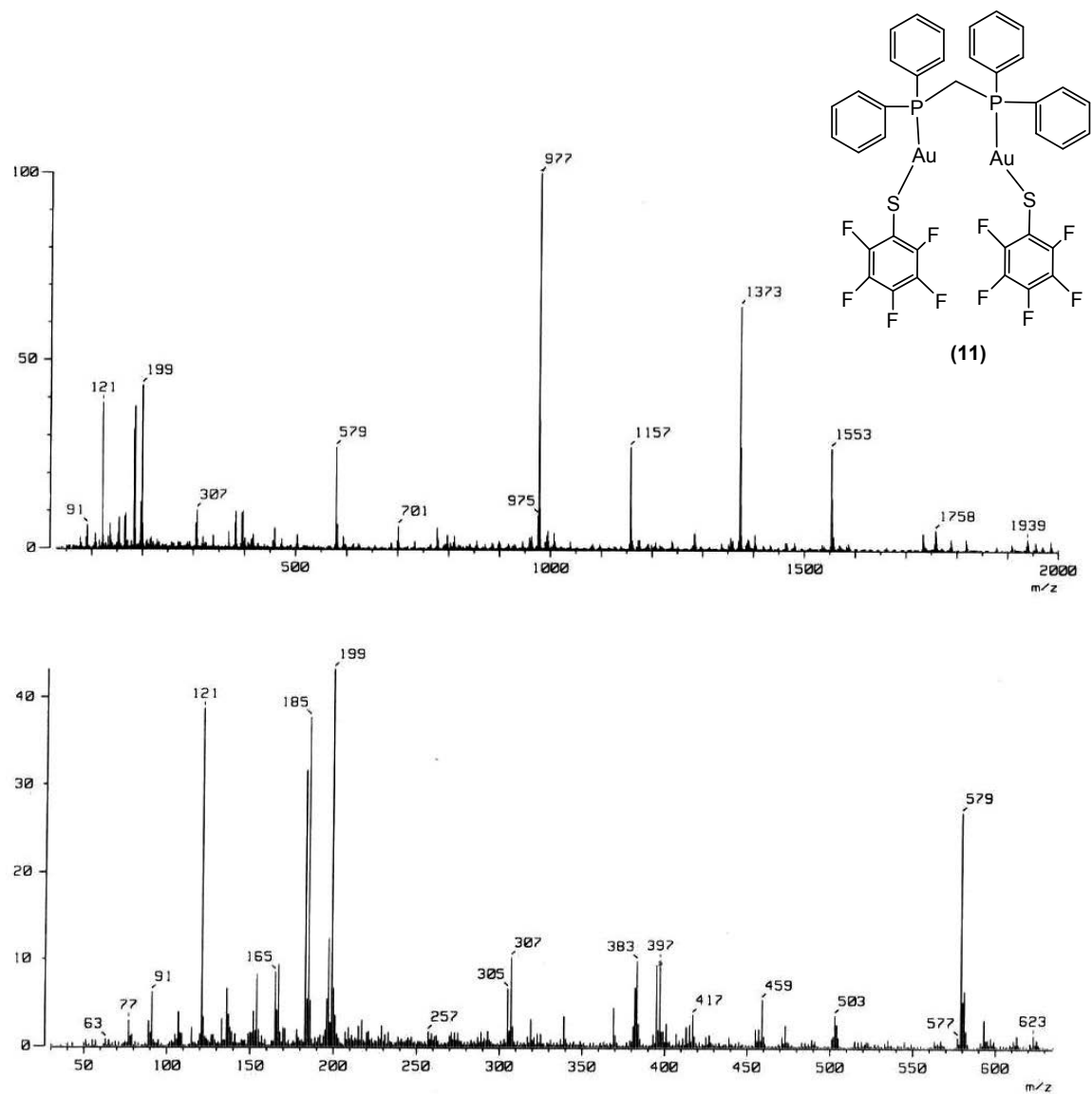
Espectro 11. Espectrometría de Masas.



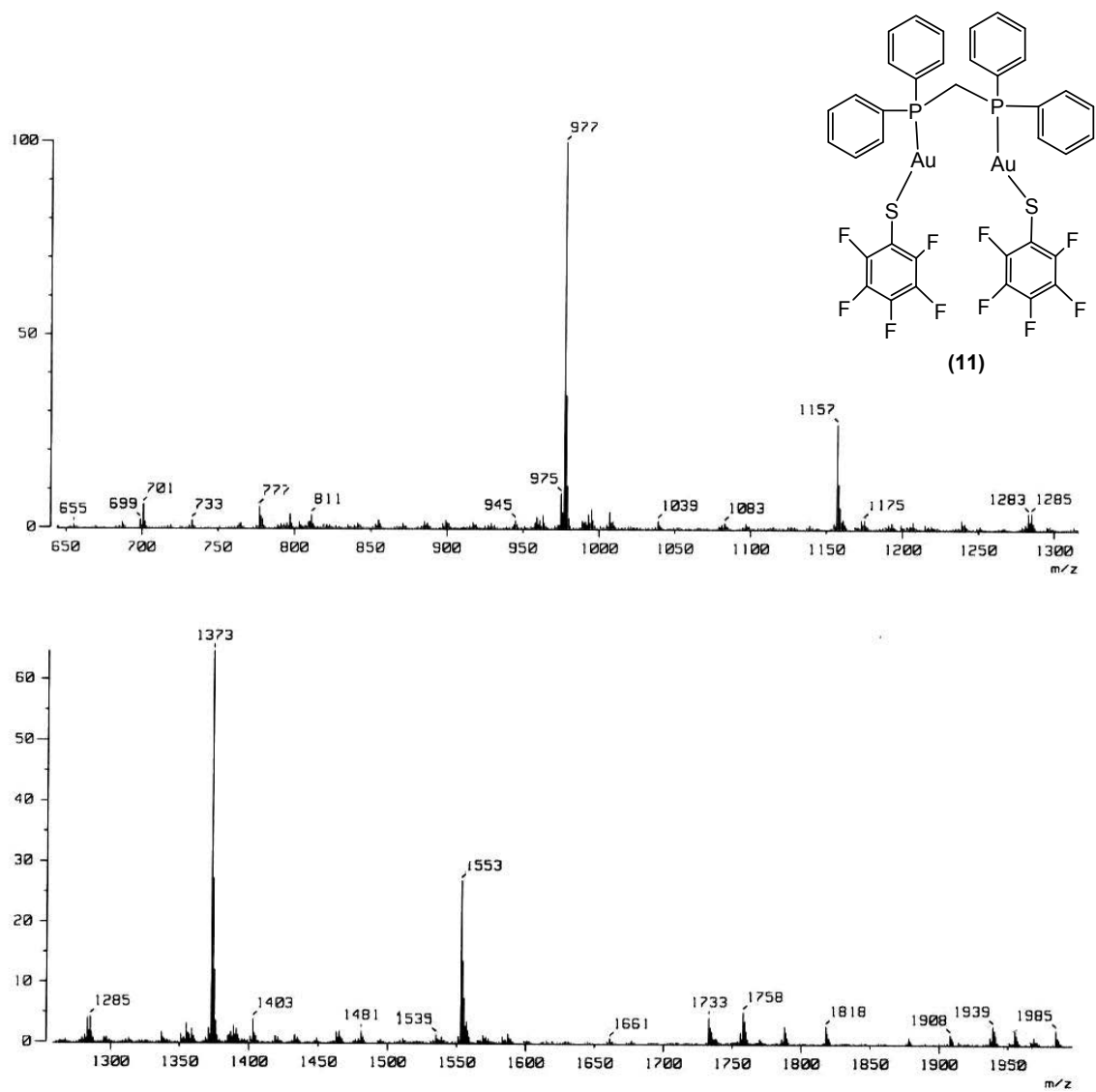
Espectro 12. FT-IR.

8.1.4. $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppm})]$ Espectro 13. RMN ^1H .Espectro 14. RMN ^{31}P .

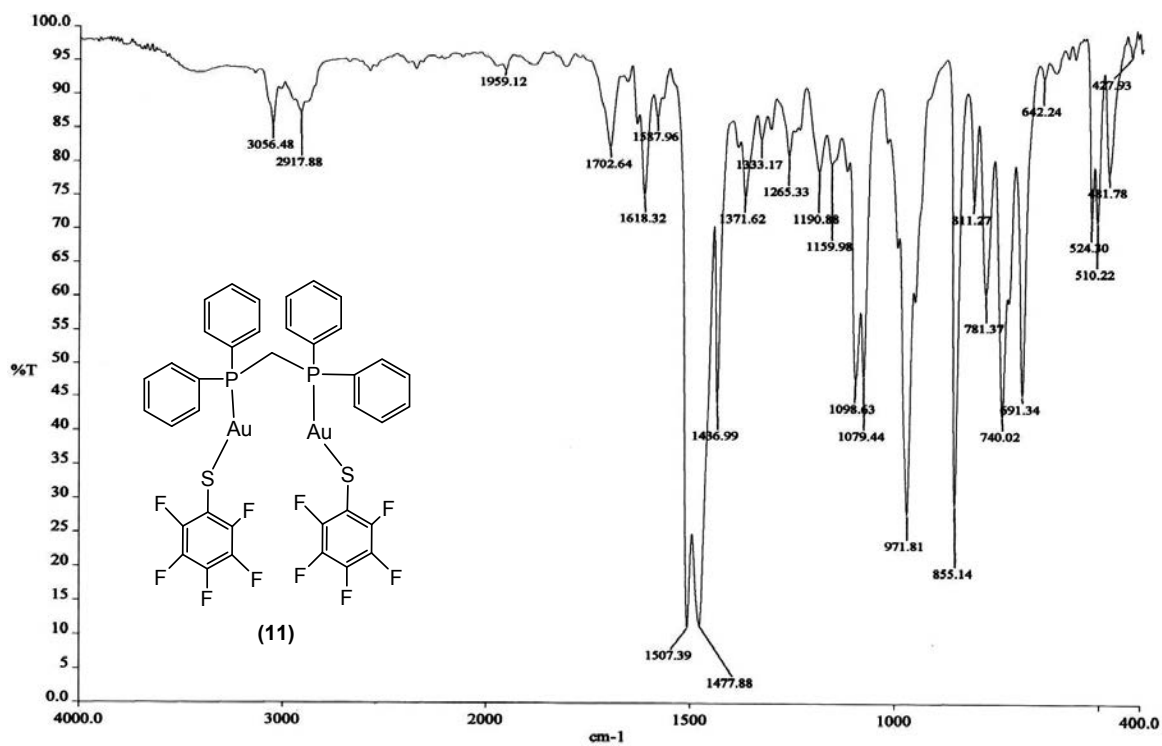
Espectro 15. RMN ^{19}F .



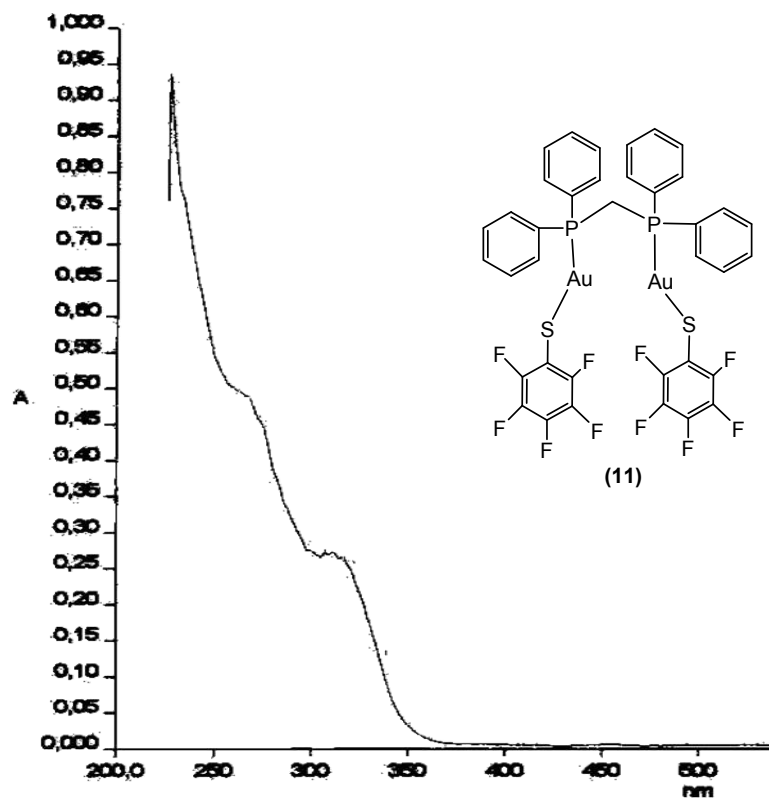
Espectro 16. Espectrometría de Masas.

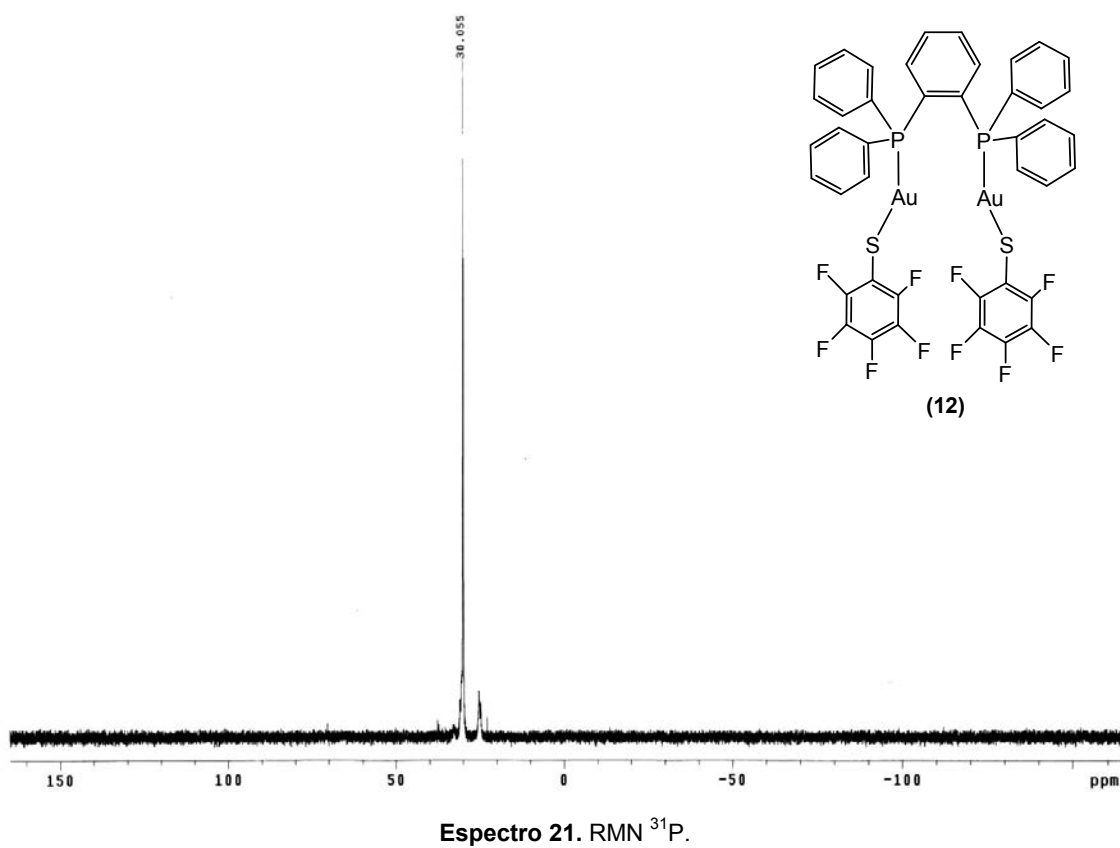
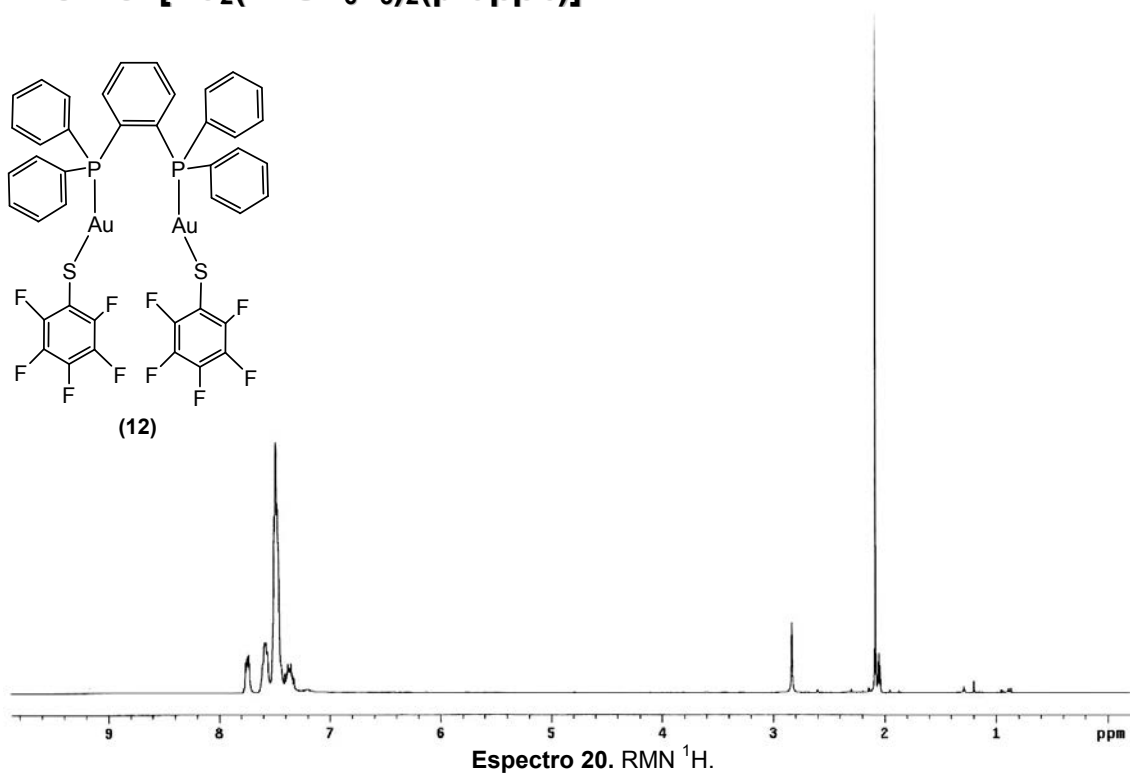
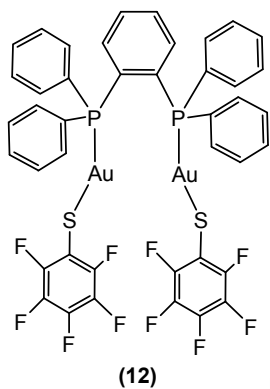


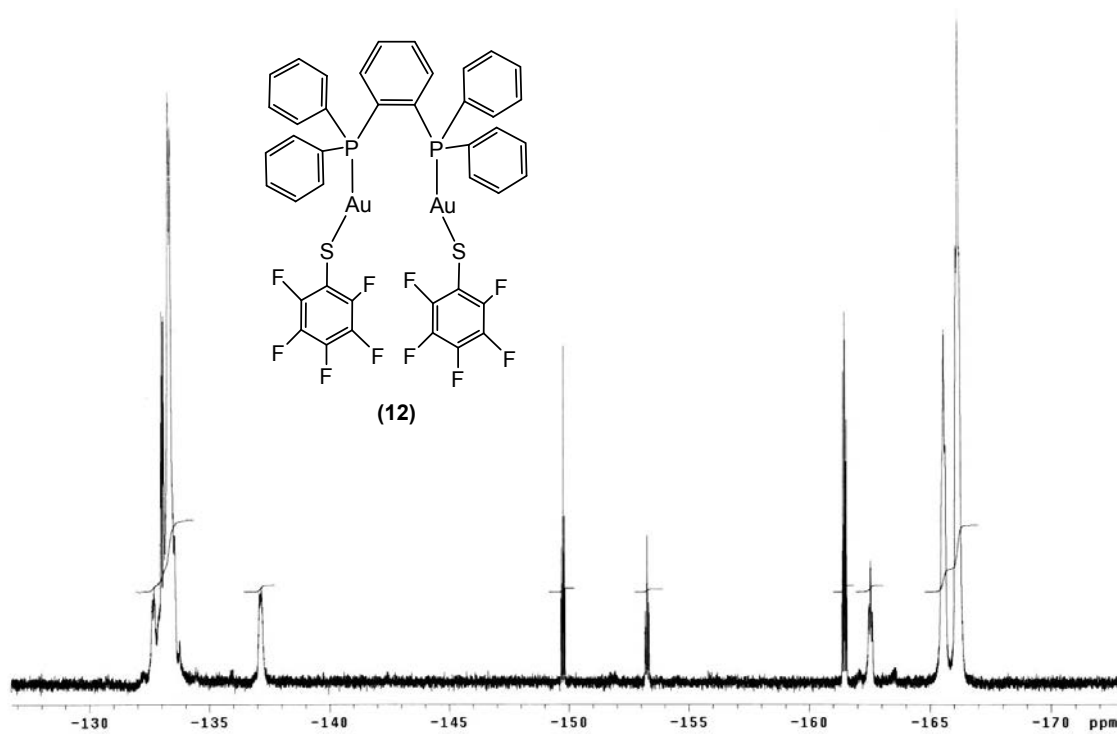
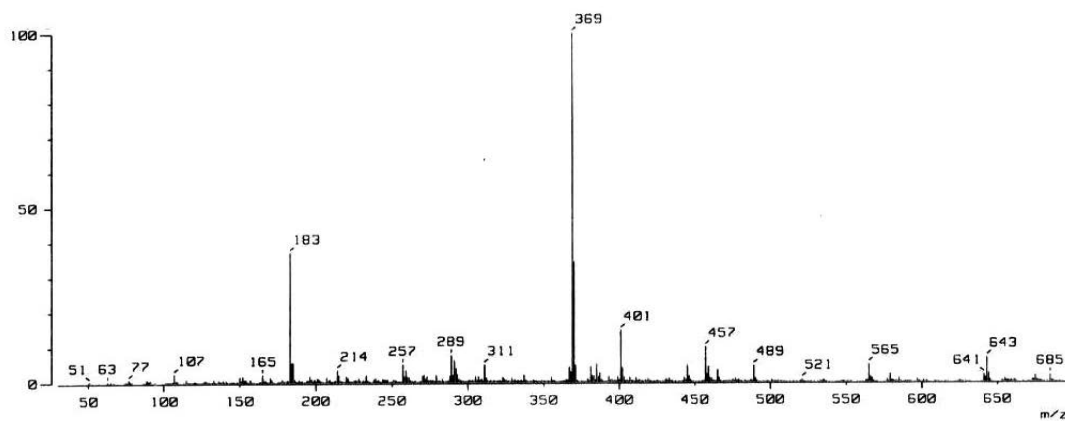
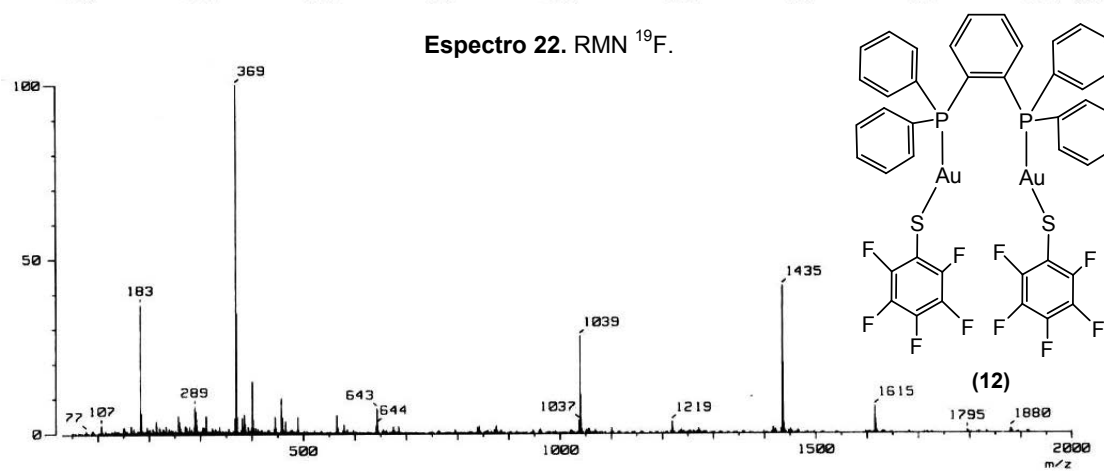
Espectro 17. Espectrometría de Masas.



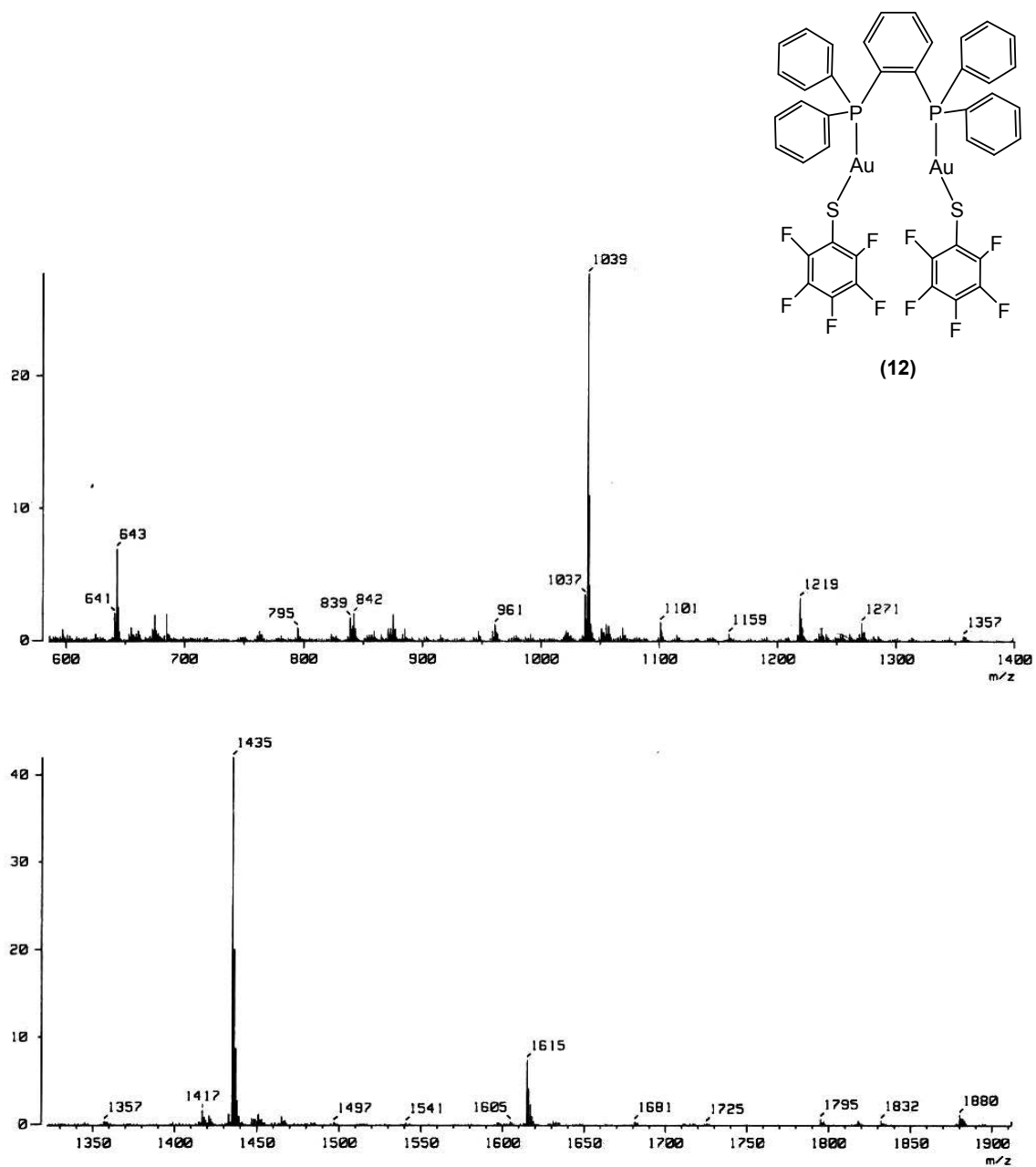
Espectro 18. FT-IR.

Espectro 19. Absorción Electrónica UV/vis; T=298 K; [10⁻³M].

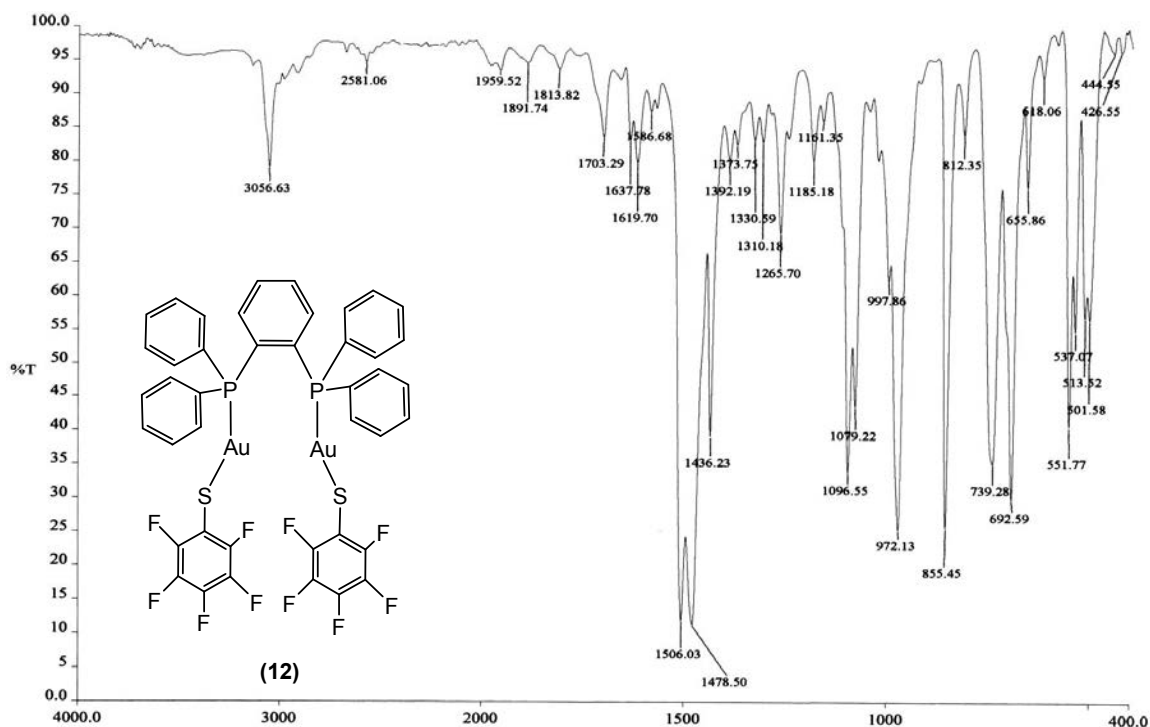
8.1.5. $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppb})]$ 

Espectro 22. RMN ^{19}F .

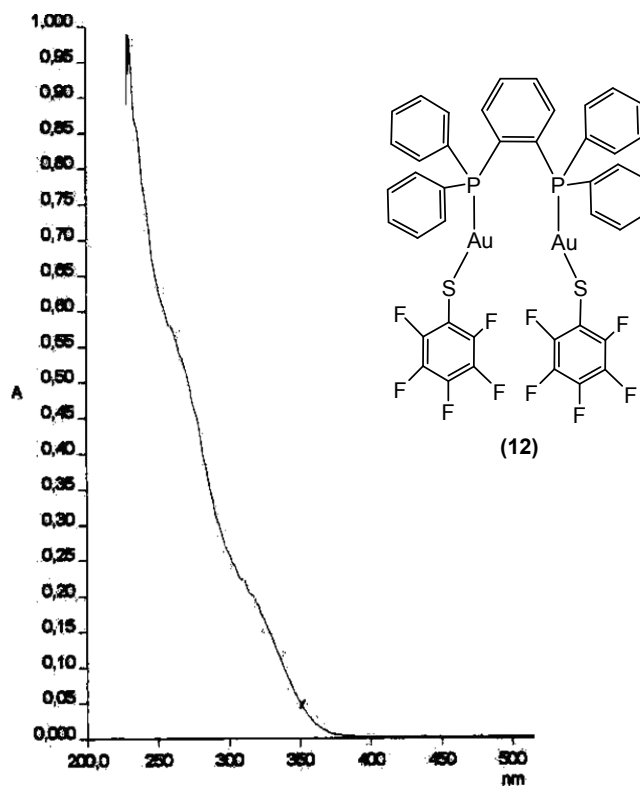
Espectro 23. Espectrometría de Masas.

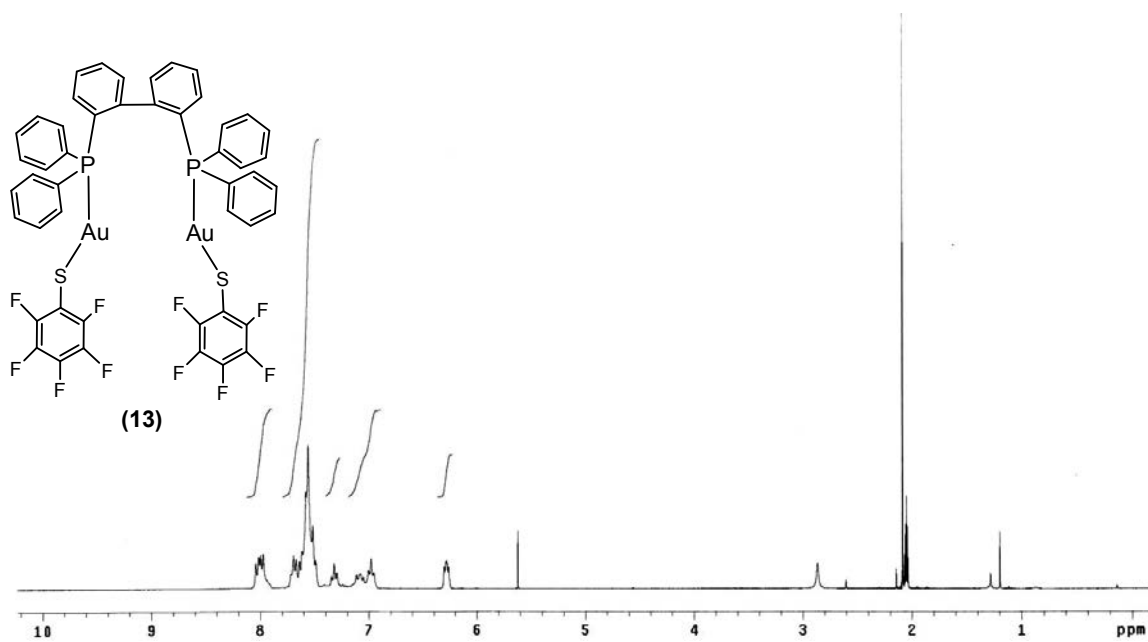
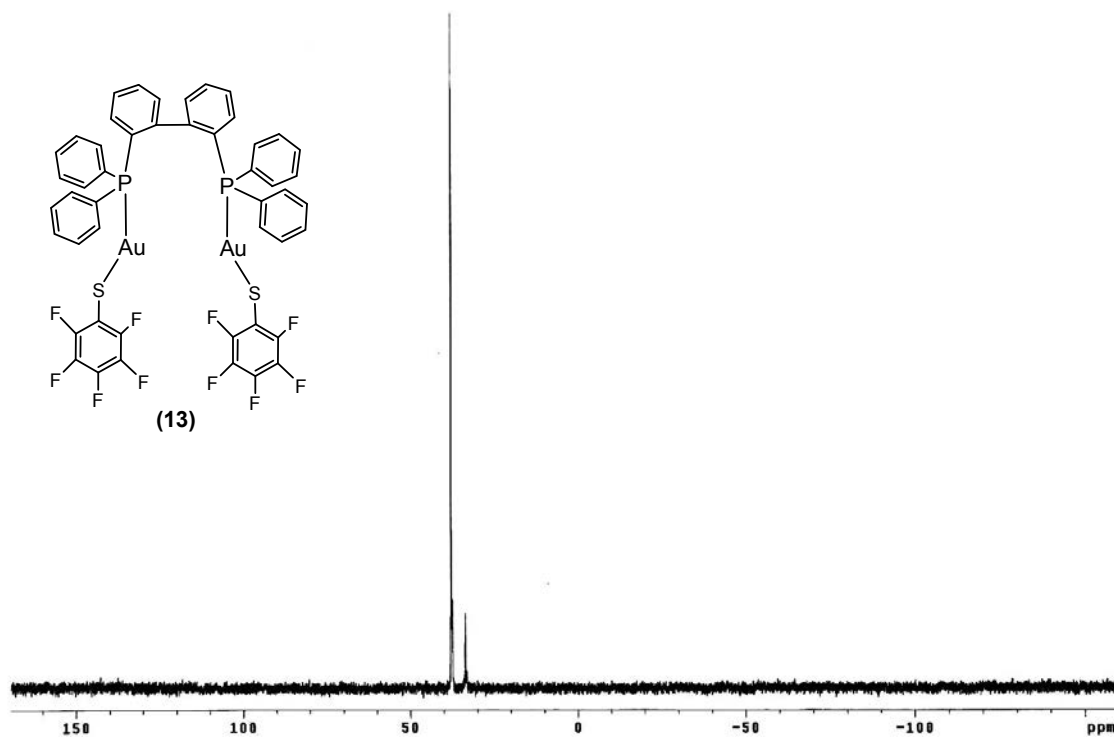


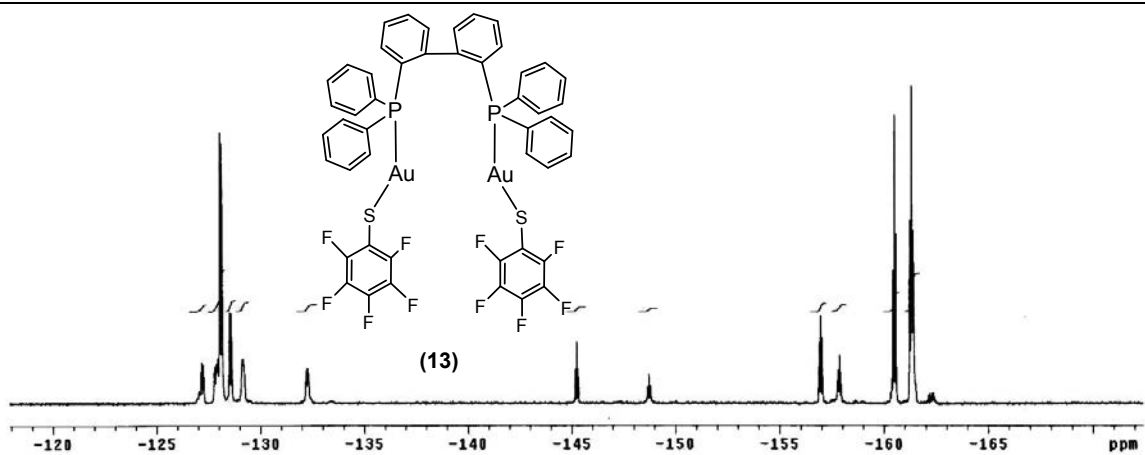
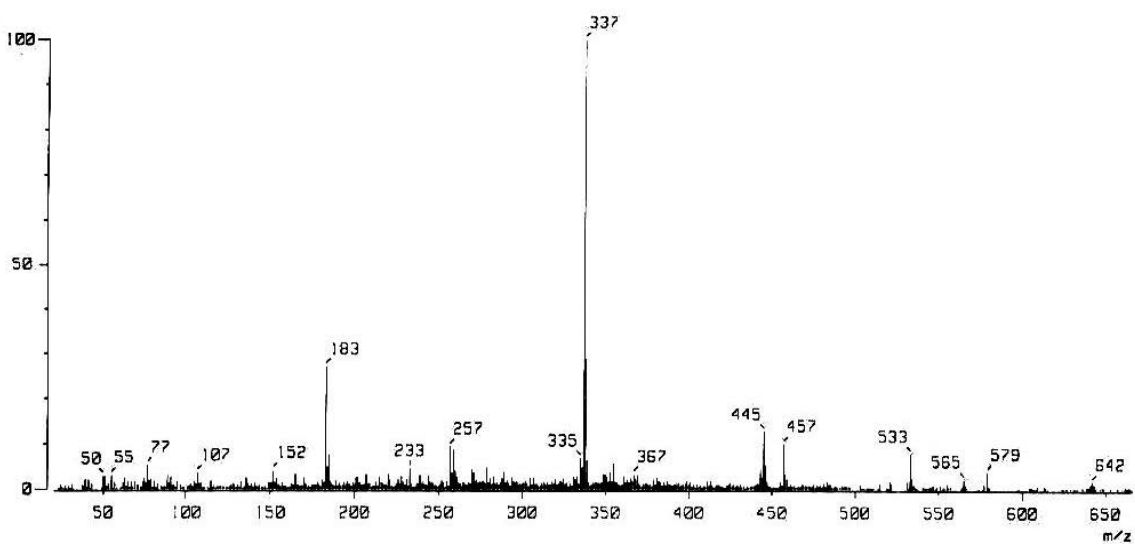
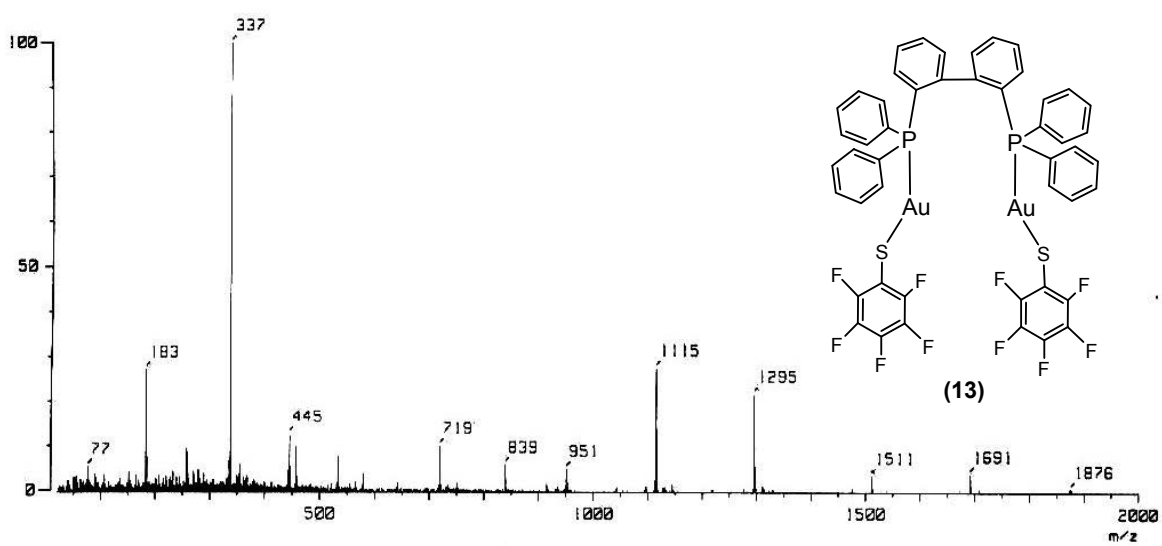
Espectro 24. Espectrometría de Masas.



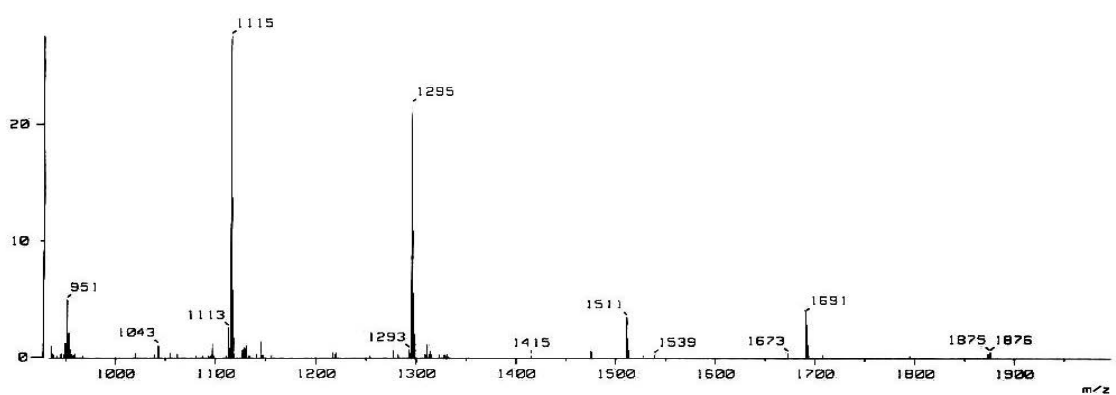
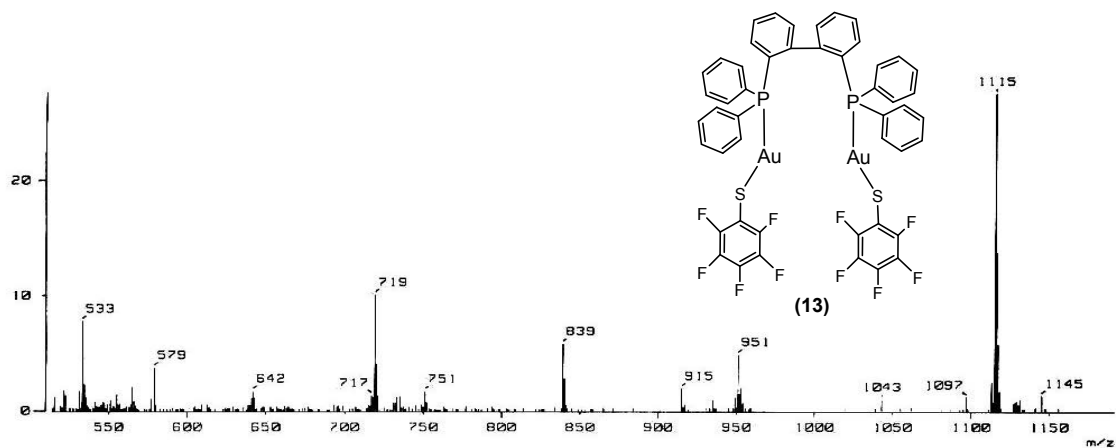
Espectro 25. FT-IR.

Espectro 26. Absorción Electrónica UV/vis; T=298 K; $[10^{-3}\text{M}]$.

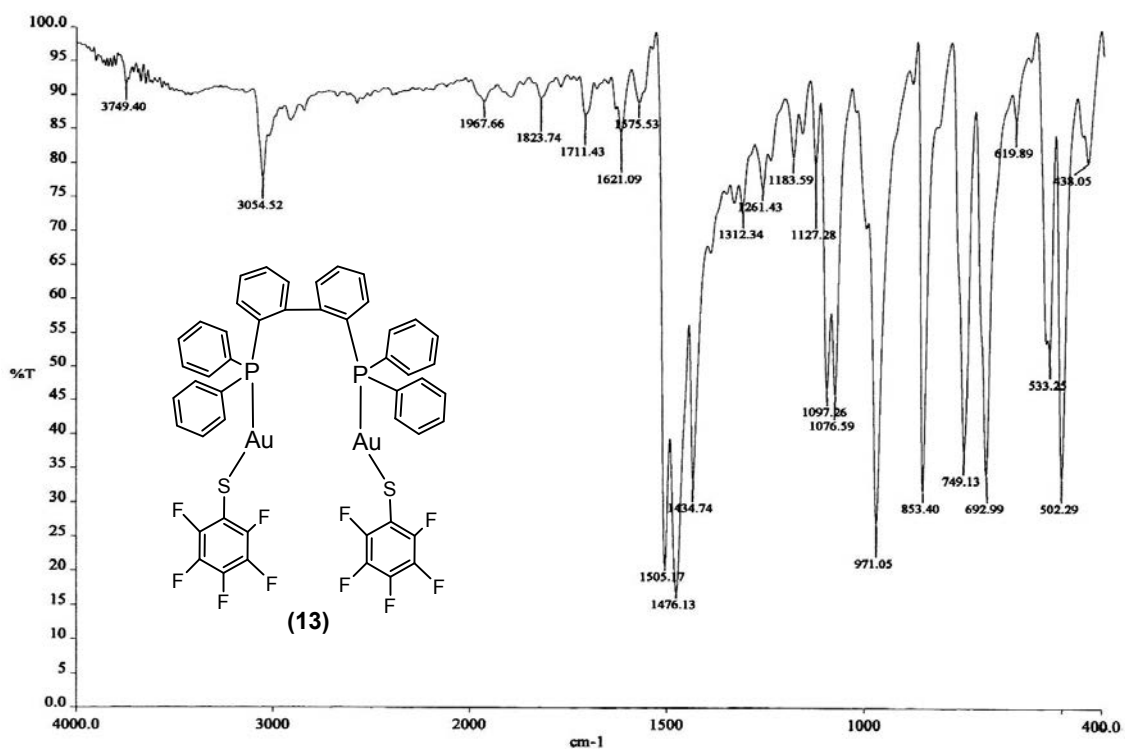
8.1.6. $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-biphep})]$ Espectro 27. RMN ^1H .Espectro 28. RMN ^{31}P .

Espectro 29. RMN ^{19}F .

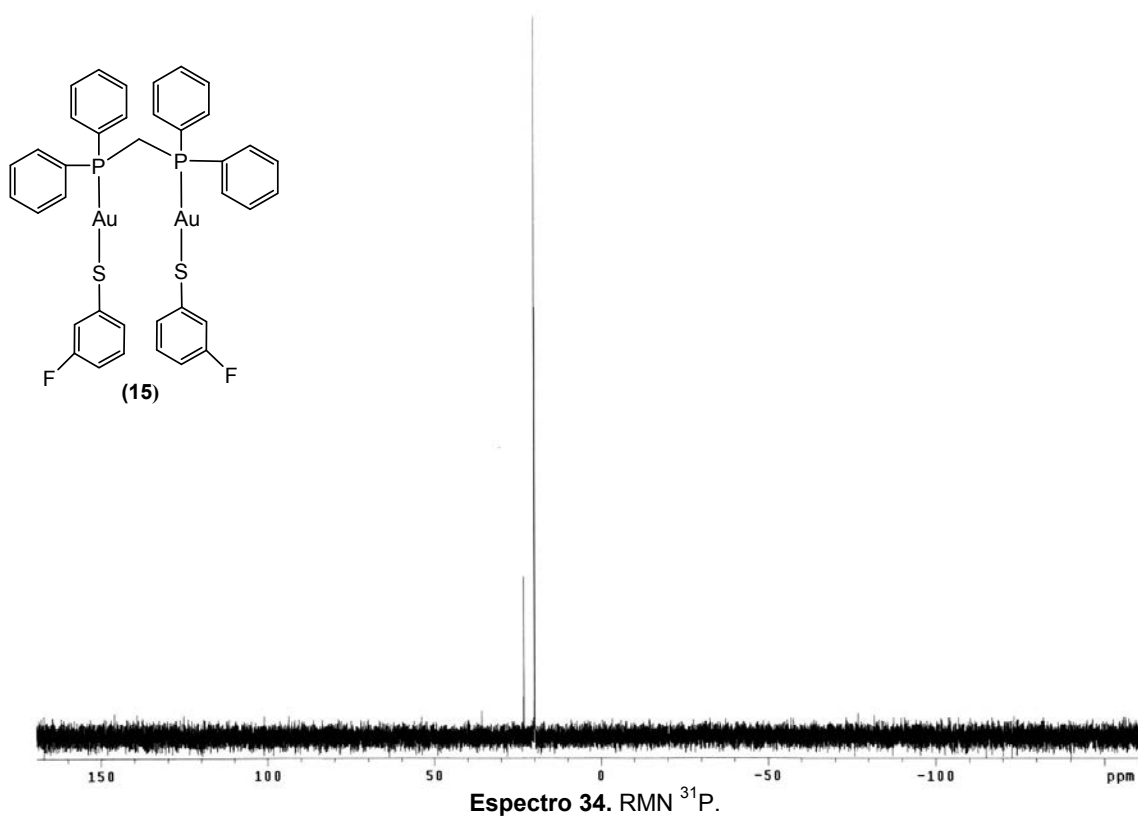
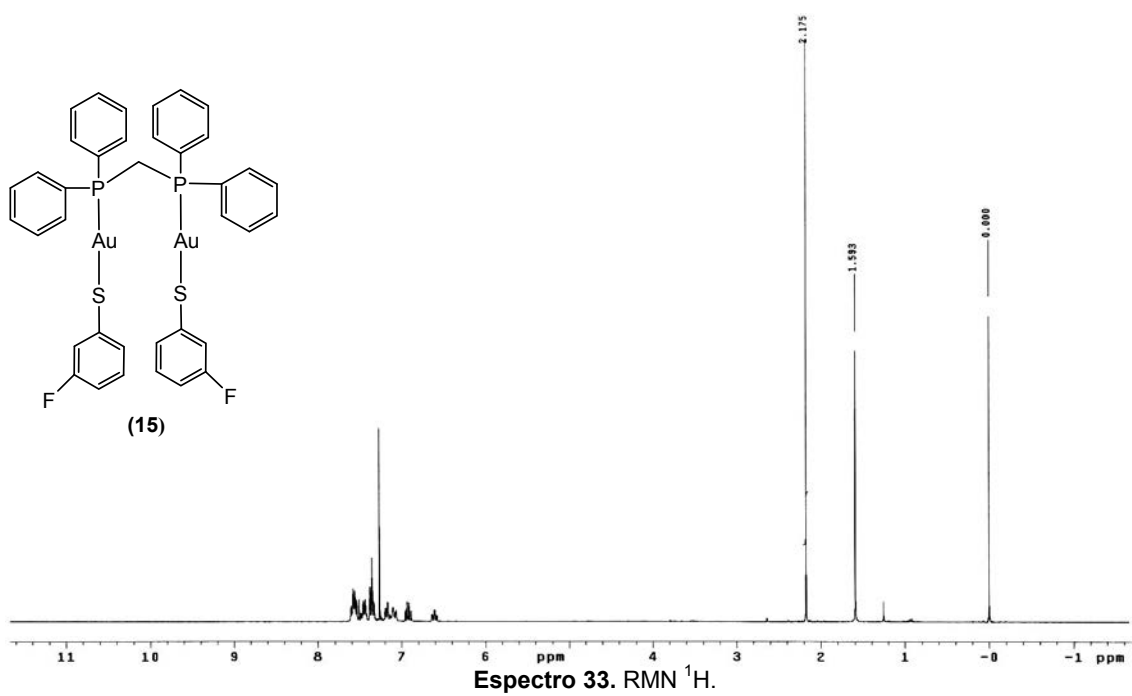
Espectro 30. Espectrometría de Masas.

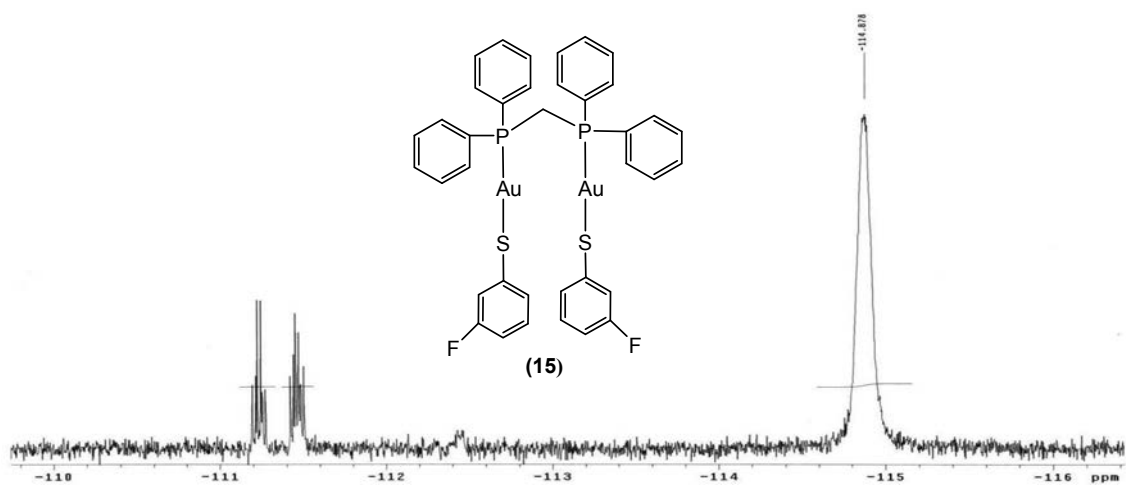
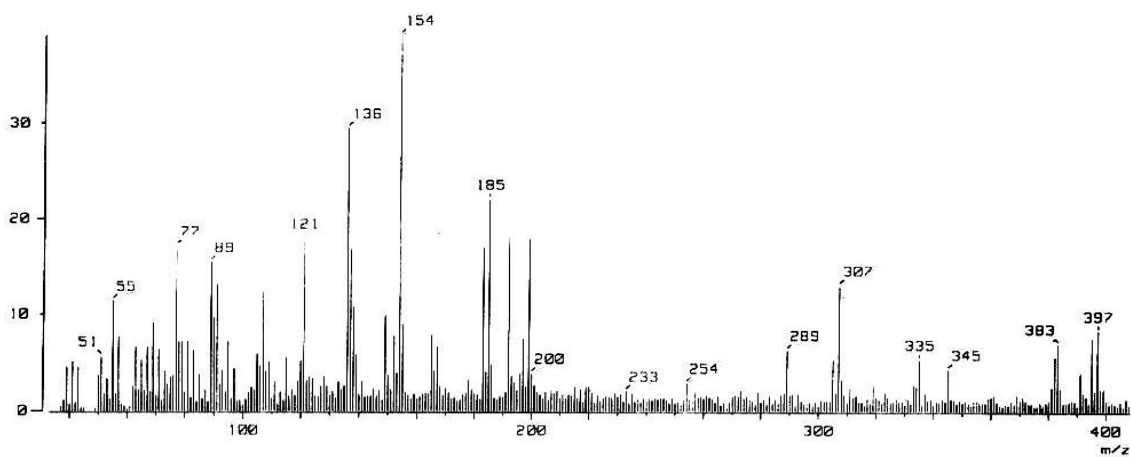
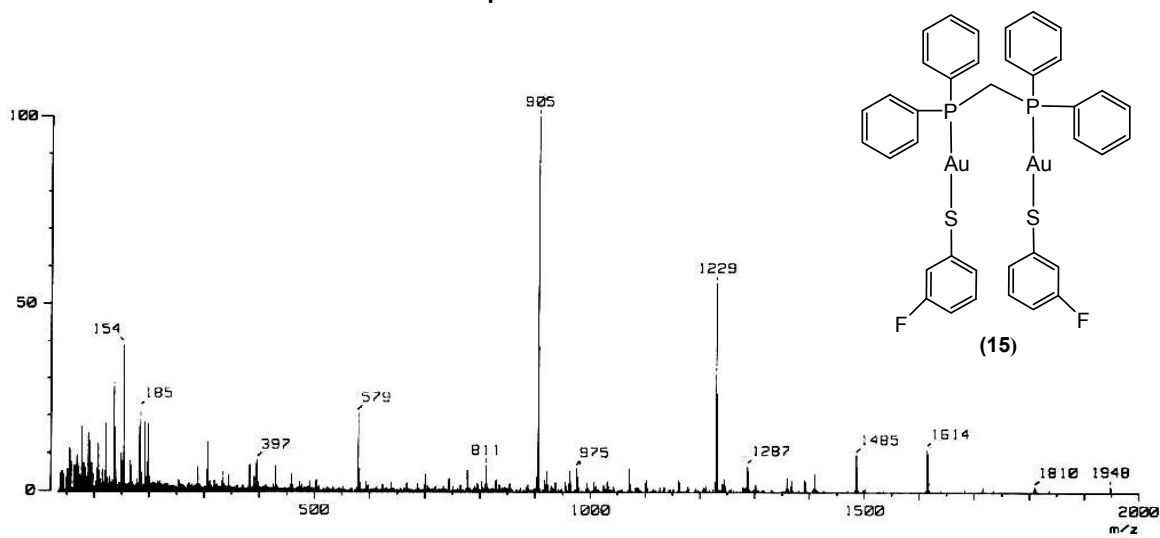


Espectro 31. Espectrometría de Masas.

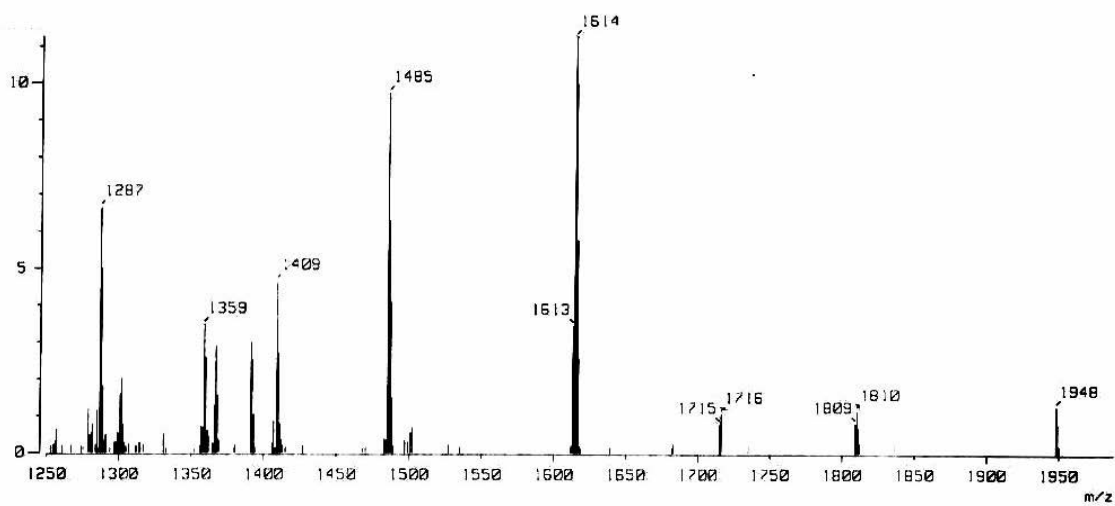
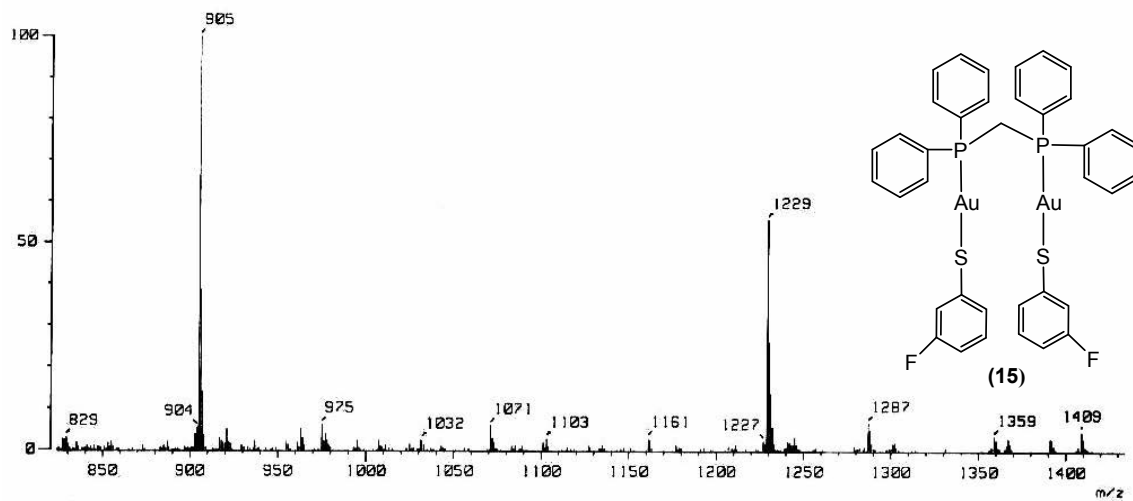
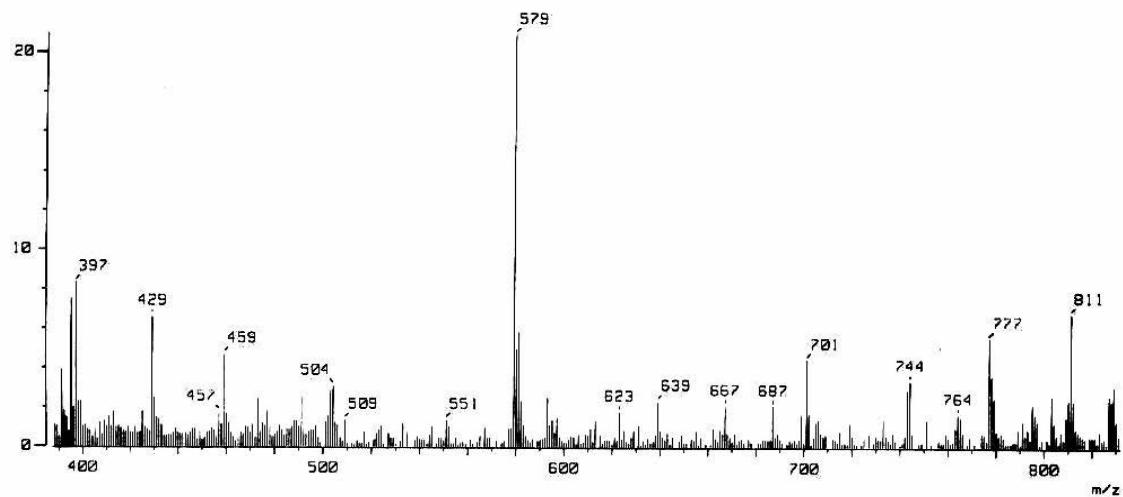


Espectro 32. FT-IR.

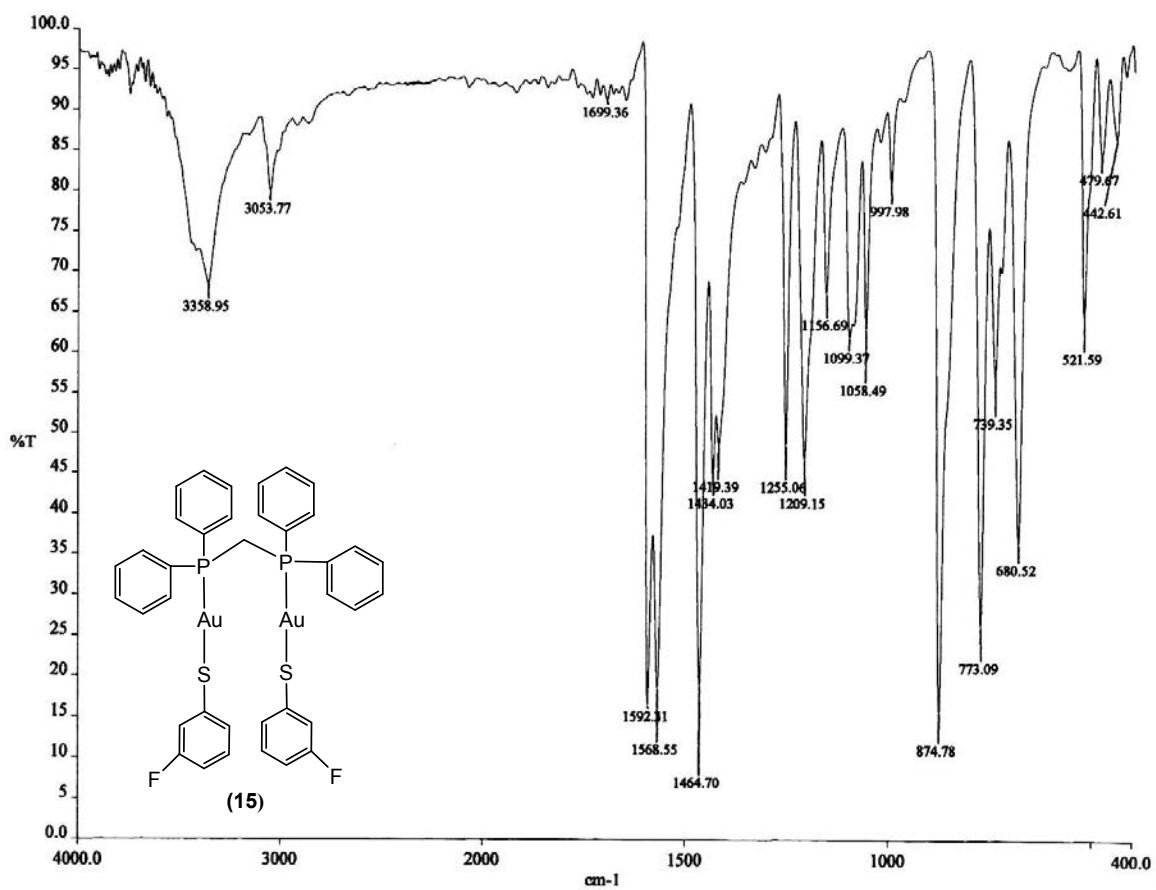
8.1.7. $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppm})]$ 

Espectro 35. RMN ^{19}F .

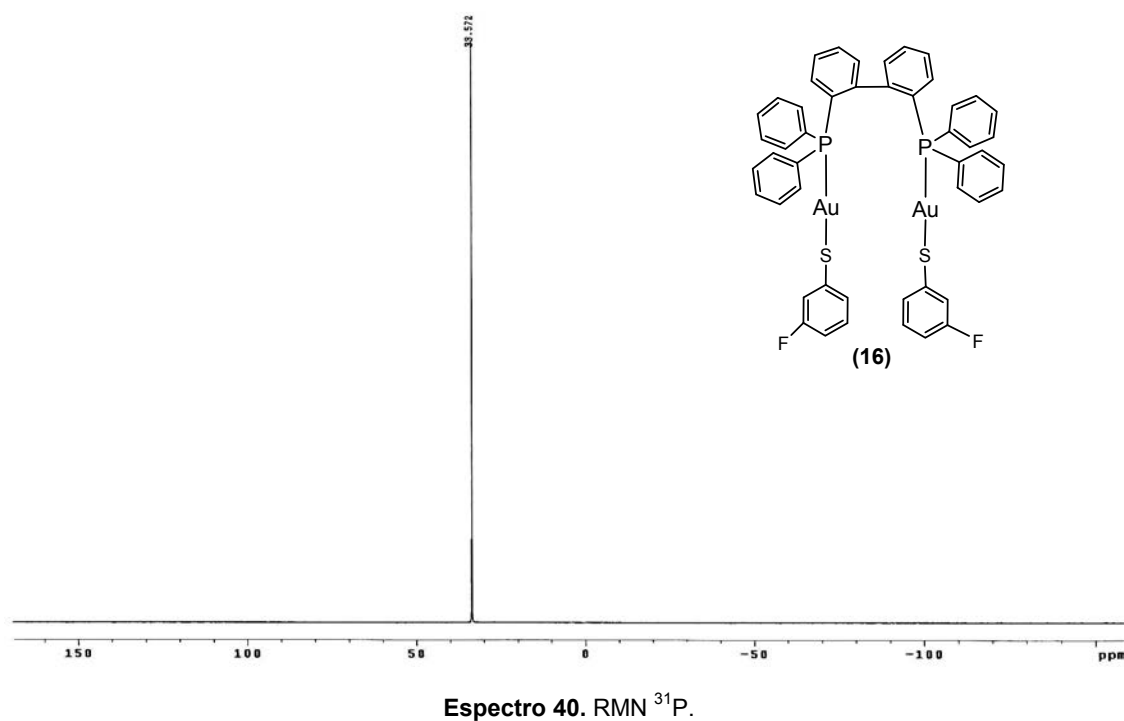
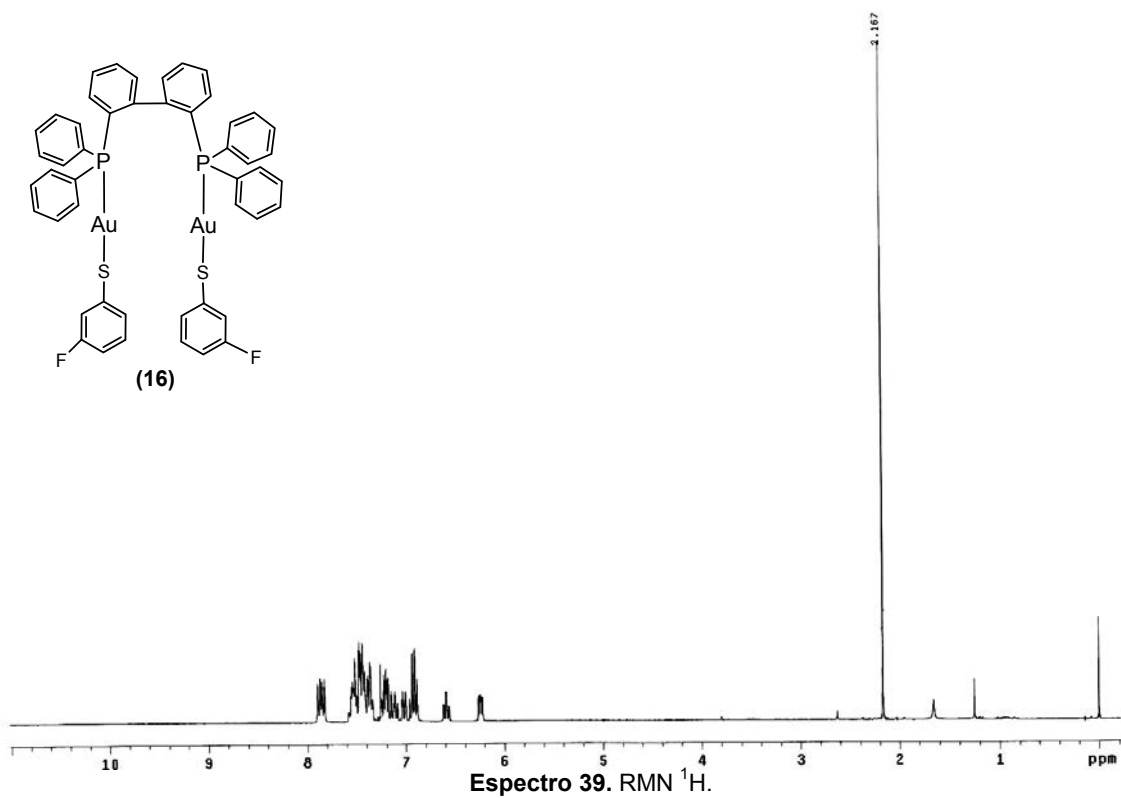
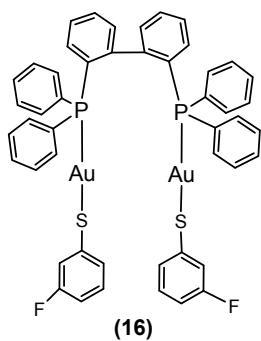
Espectro 36. Espectrometría de Masas.

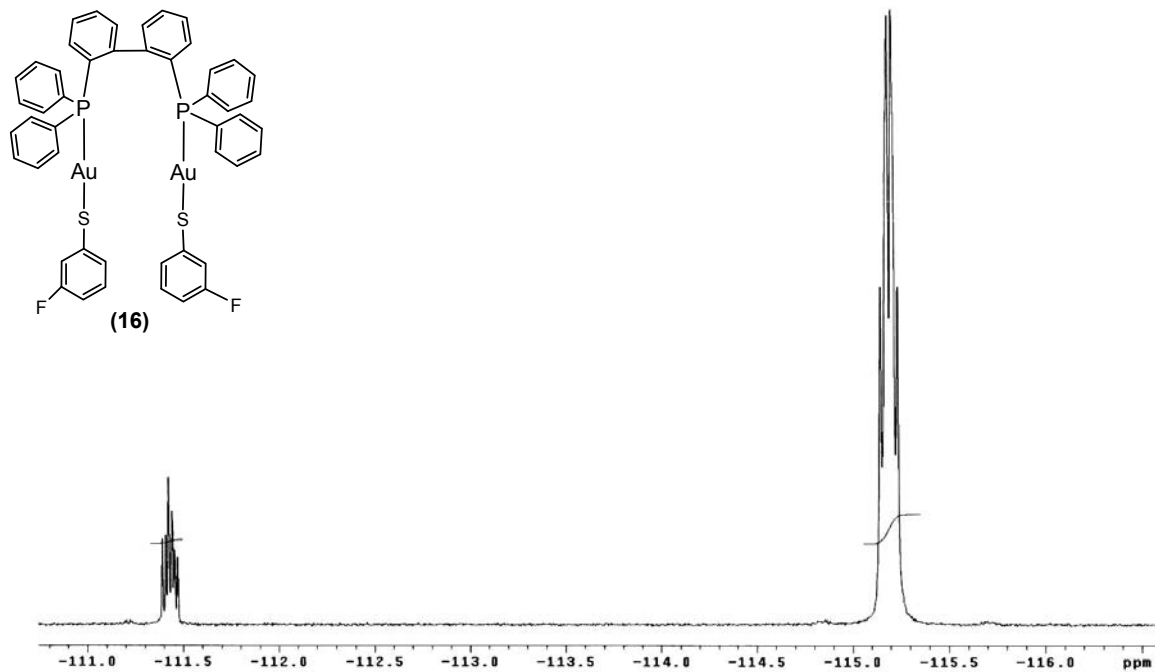
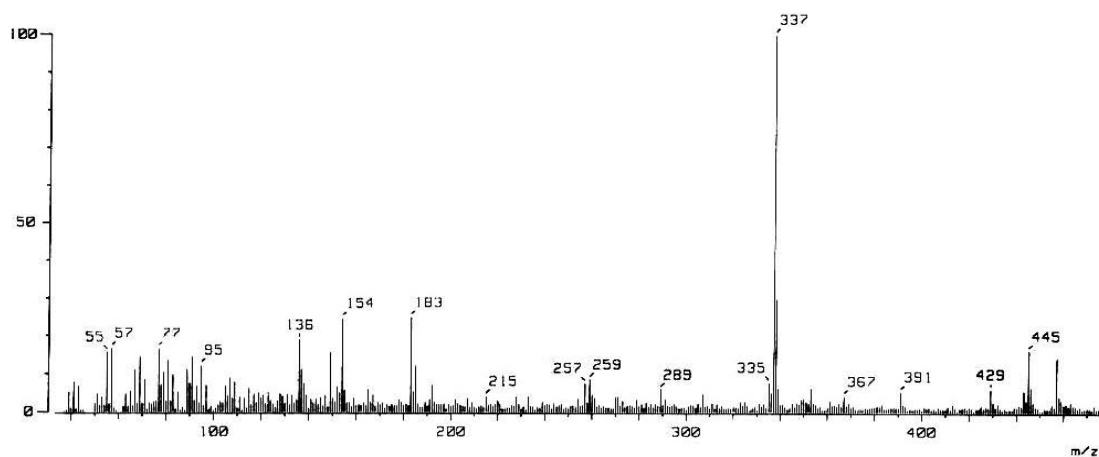
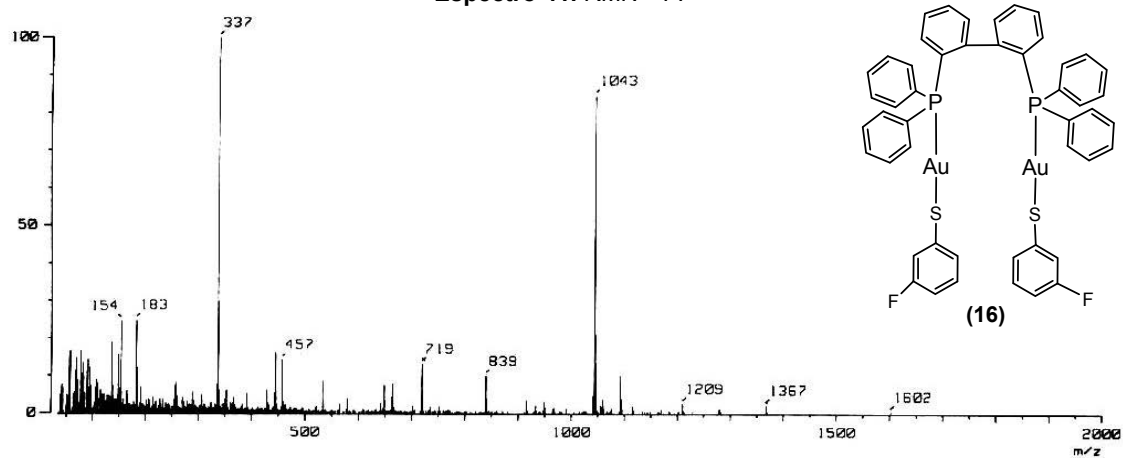


Espectro 37. Espectrometría de Masas.

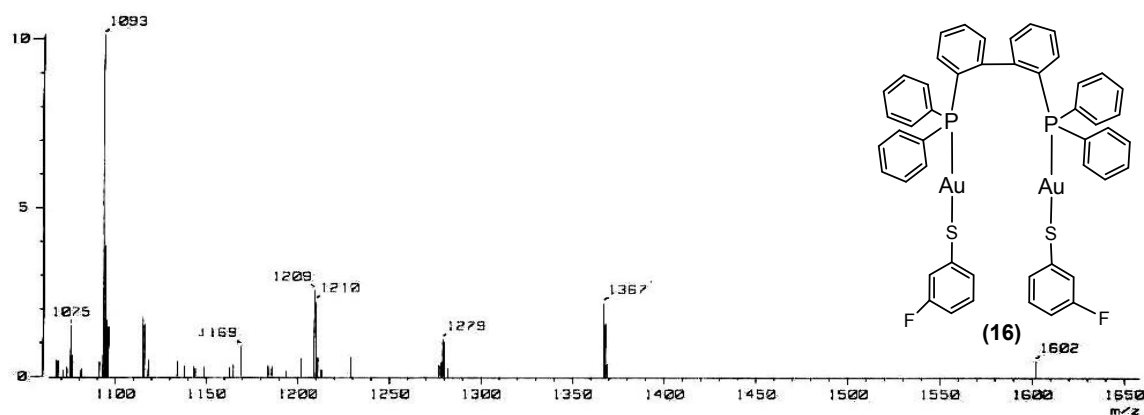
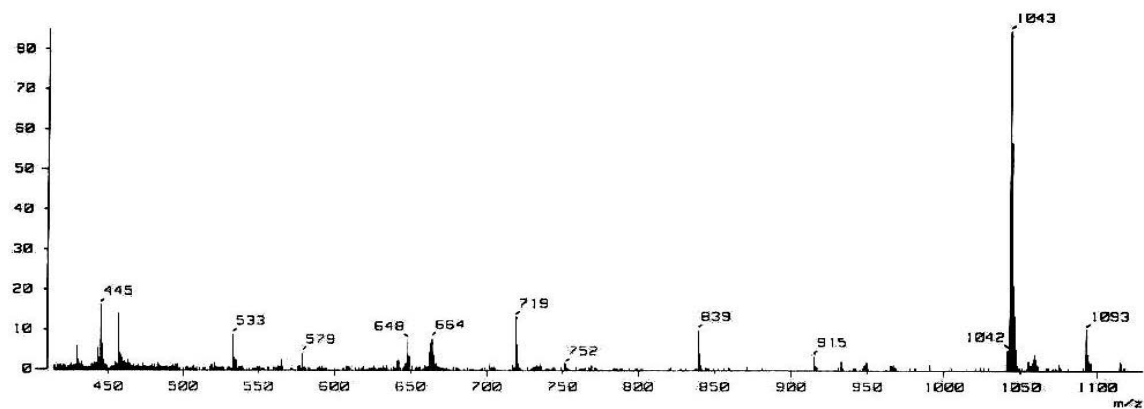


Espectro 38. FT-IR.

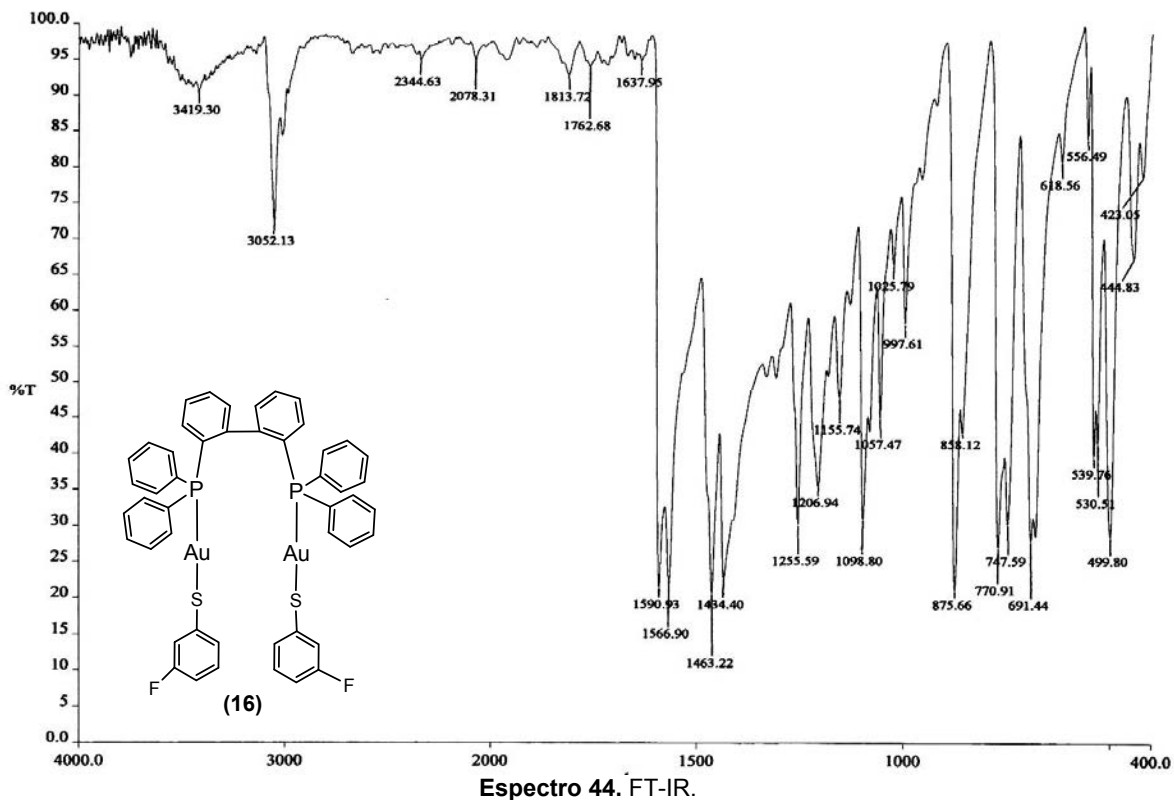
8.1.8. $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-biphep})]$ 

Espectro 41. RMN ^{19}F .

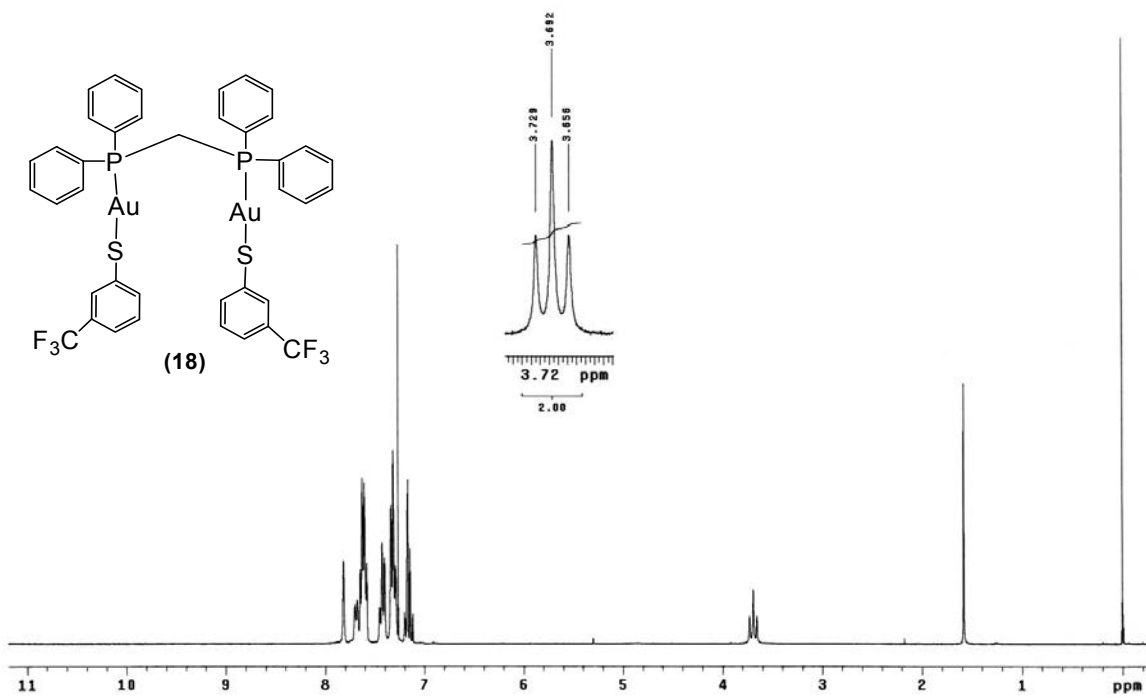
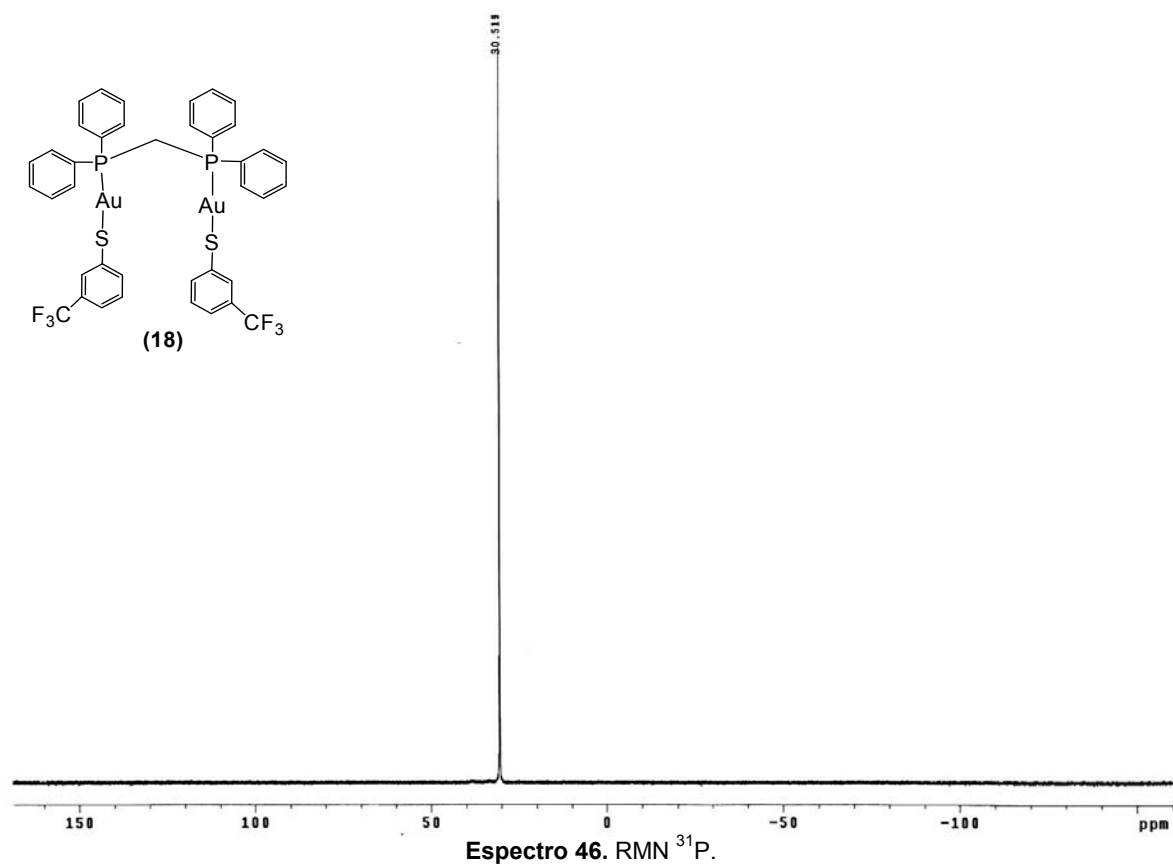
Espectro 42. Espectrometría de Masas.

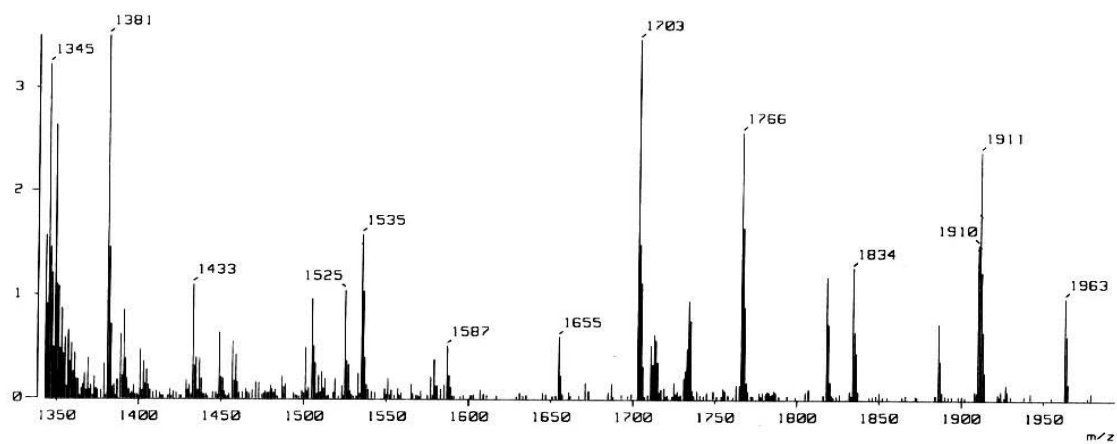
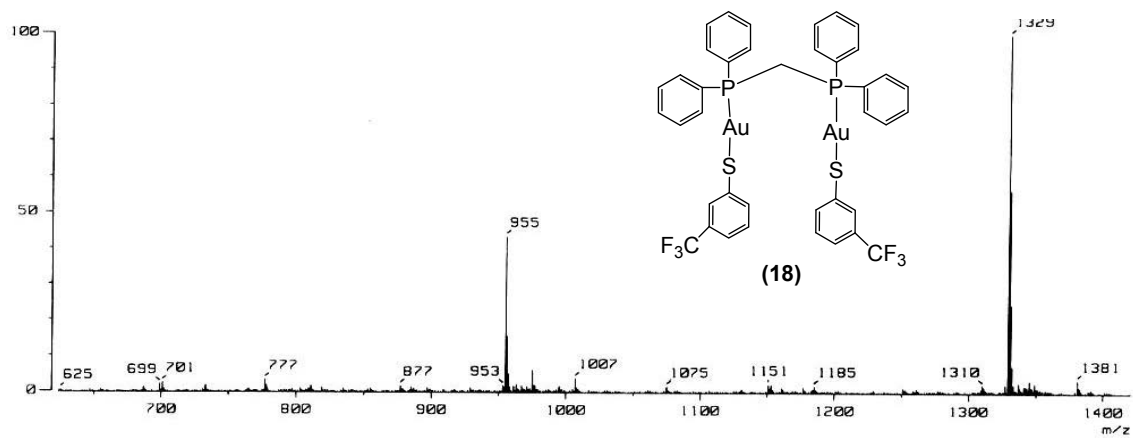
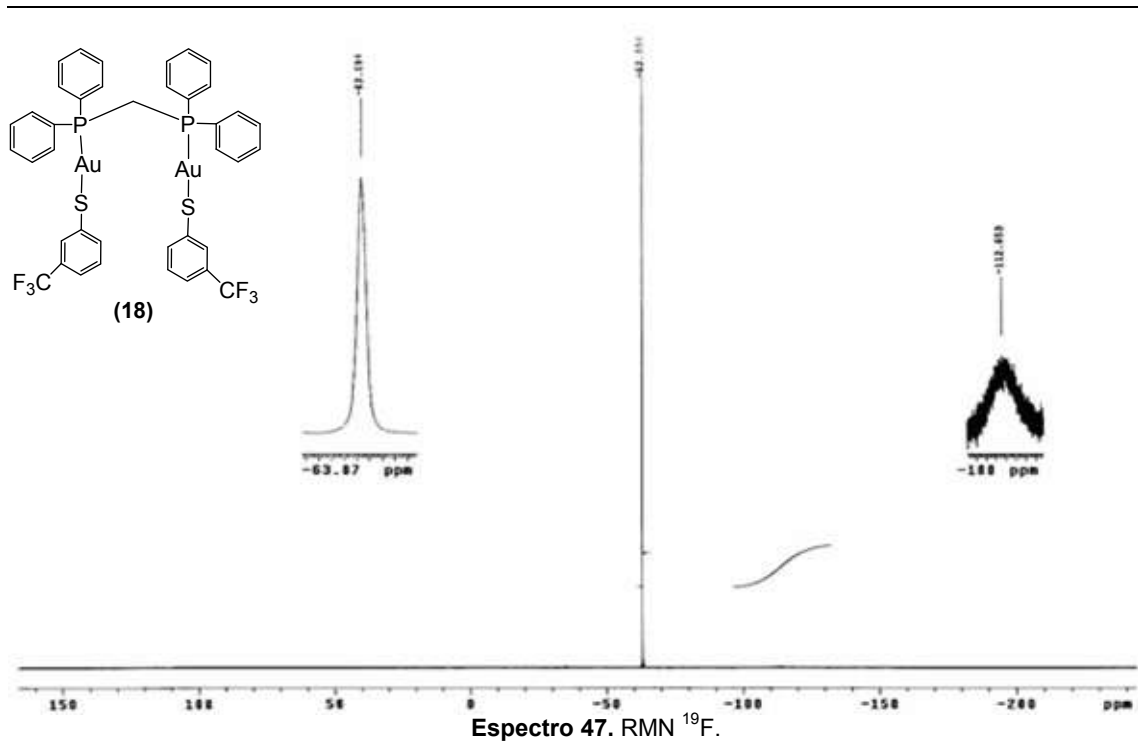


Espectro 43. Espectrometría de Masas.

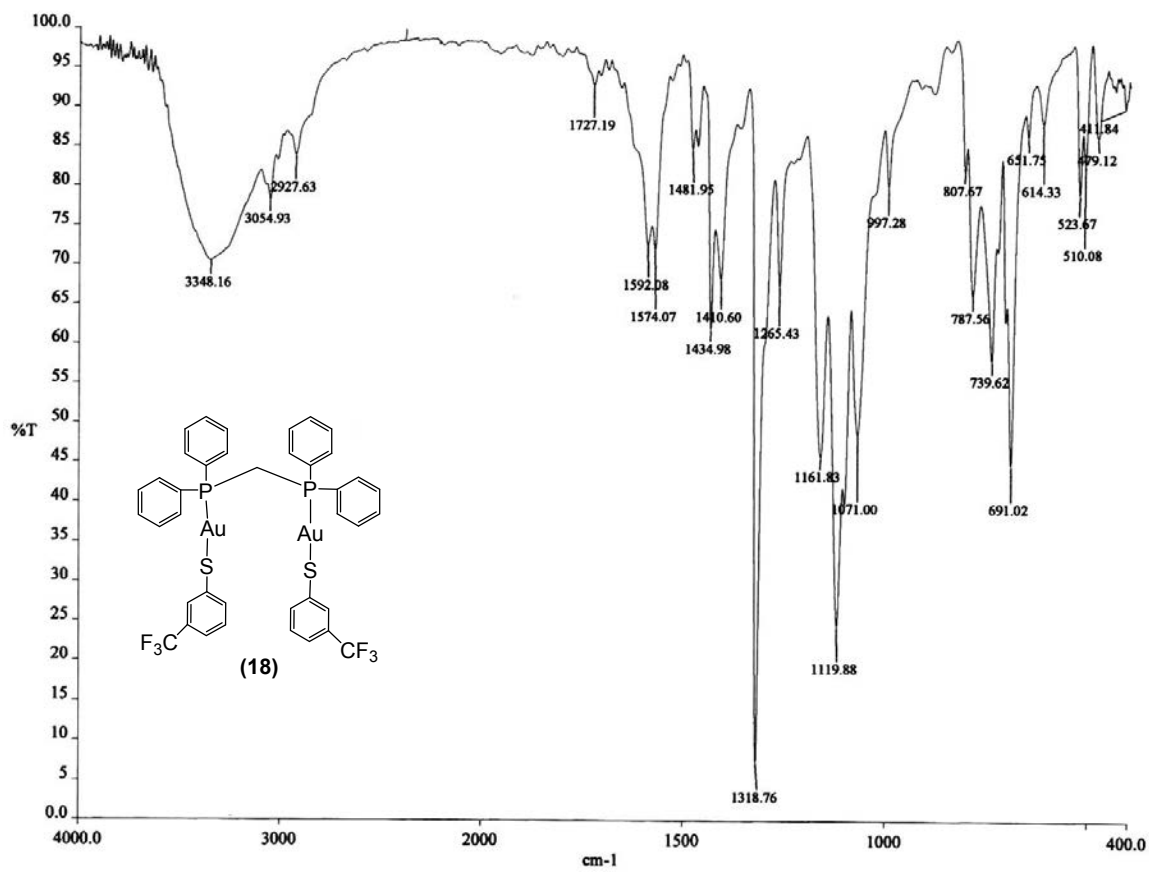


Espectro 44. FT-IR.

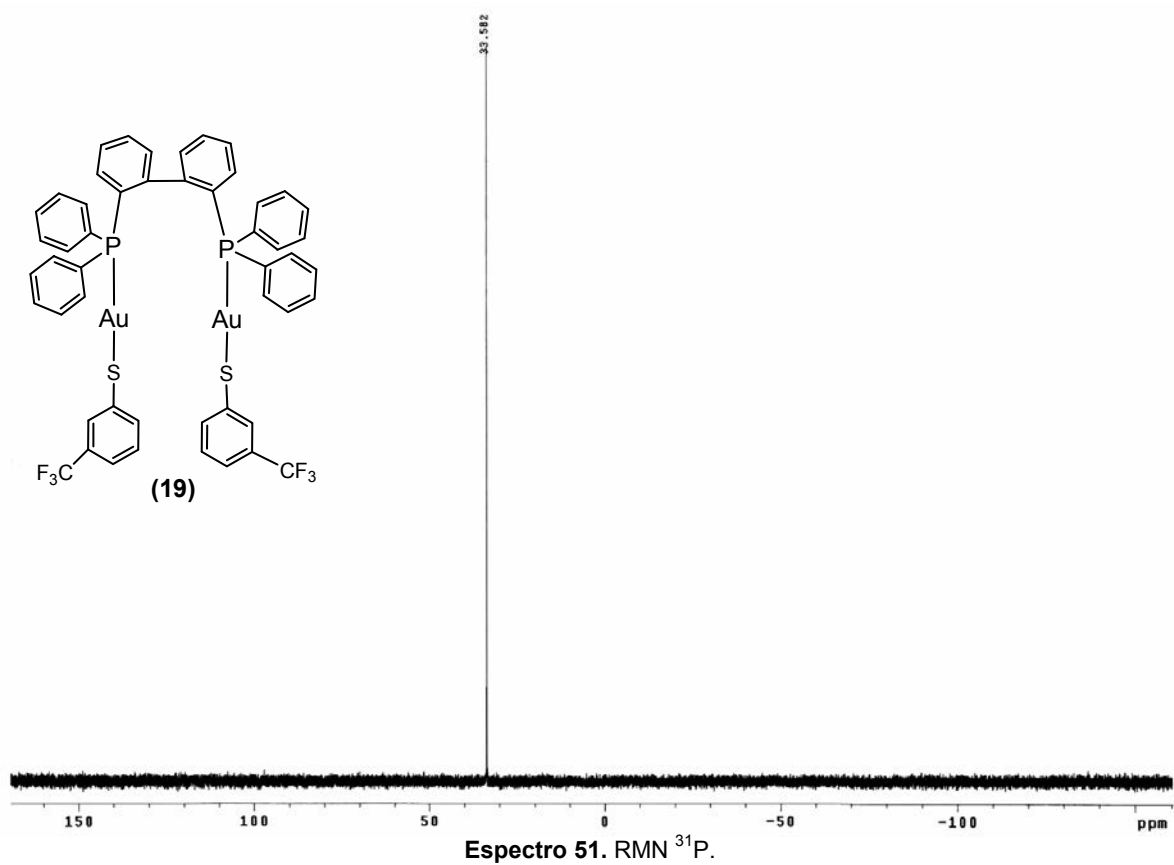
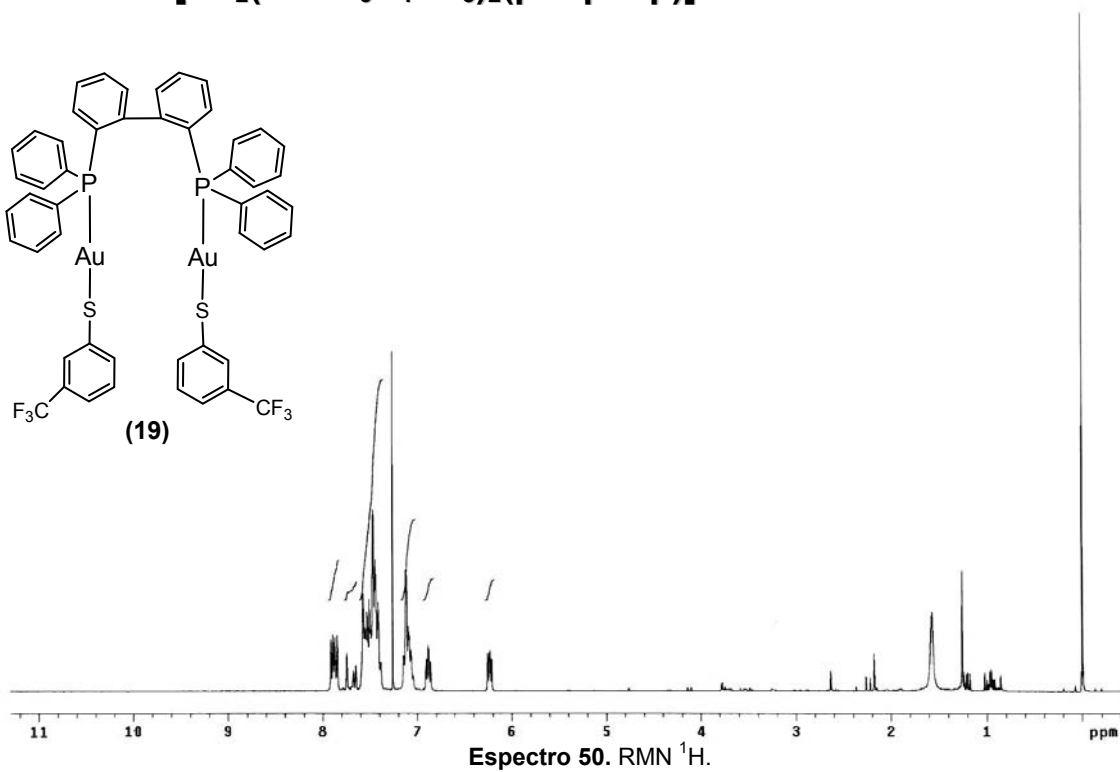
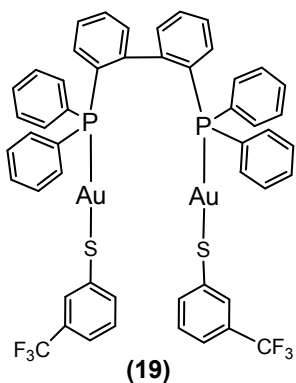
8.1.9. $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\mu\text{-dppm})]$ Espectro 45. RMN ^1H .Espectro 46. RMN ^{31}P .

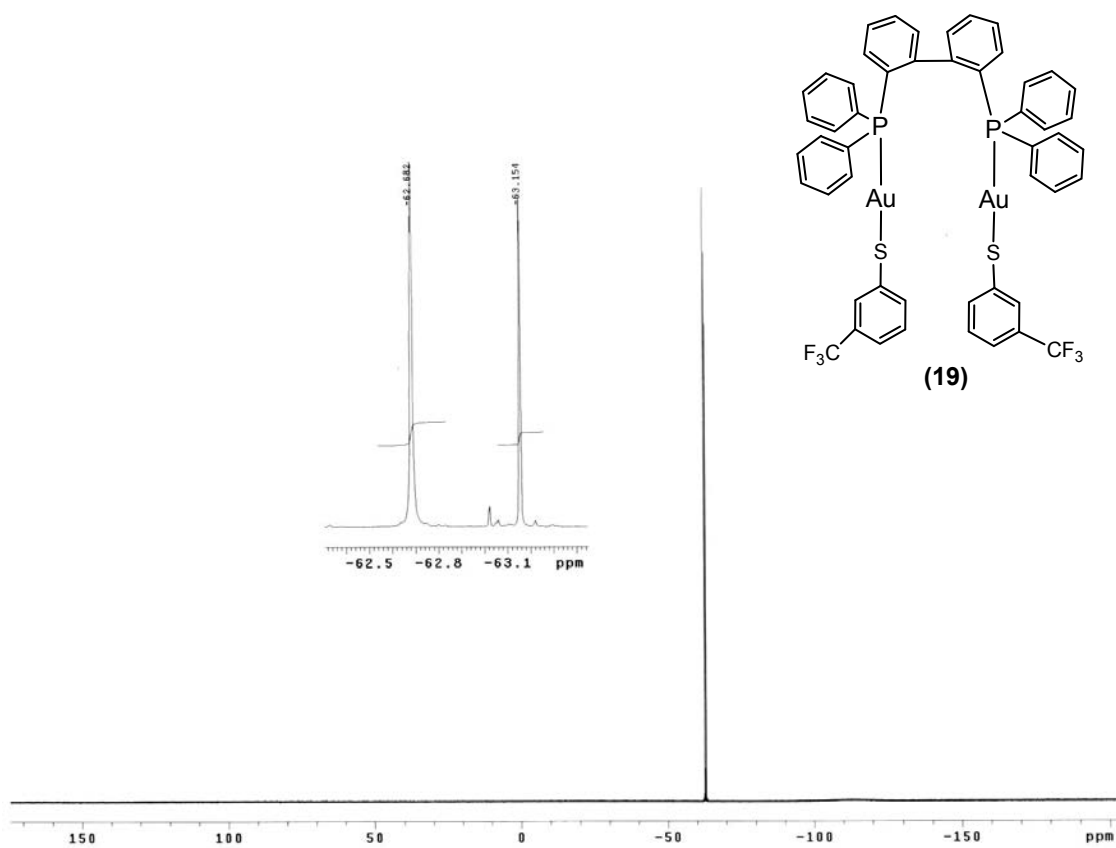


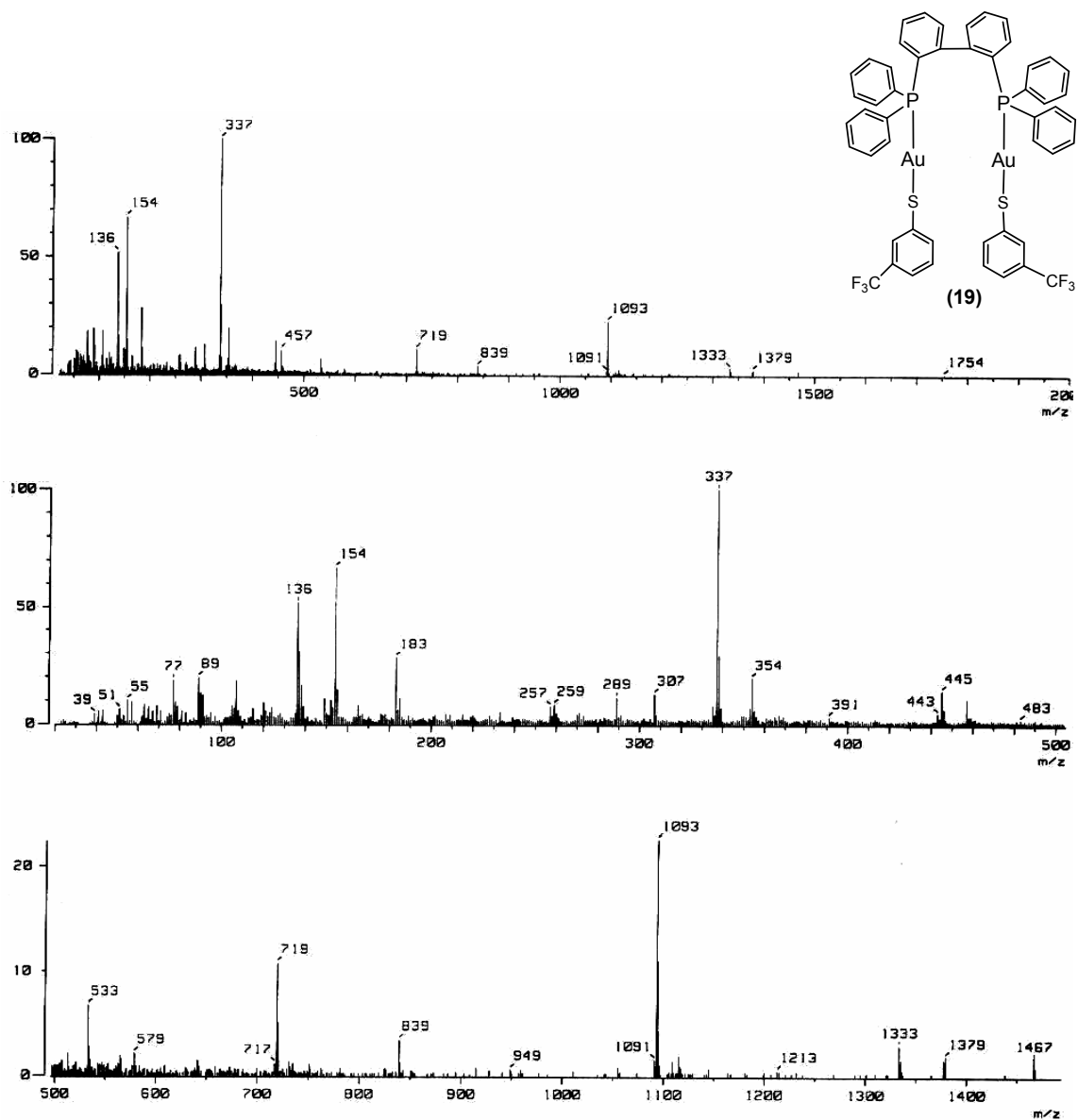
Espectro 48. Espectrometría de Masas.



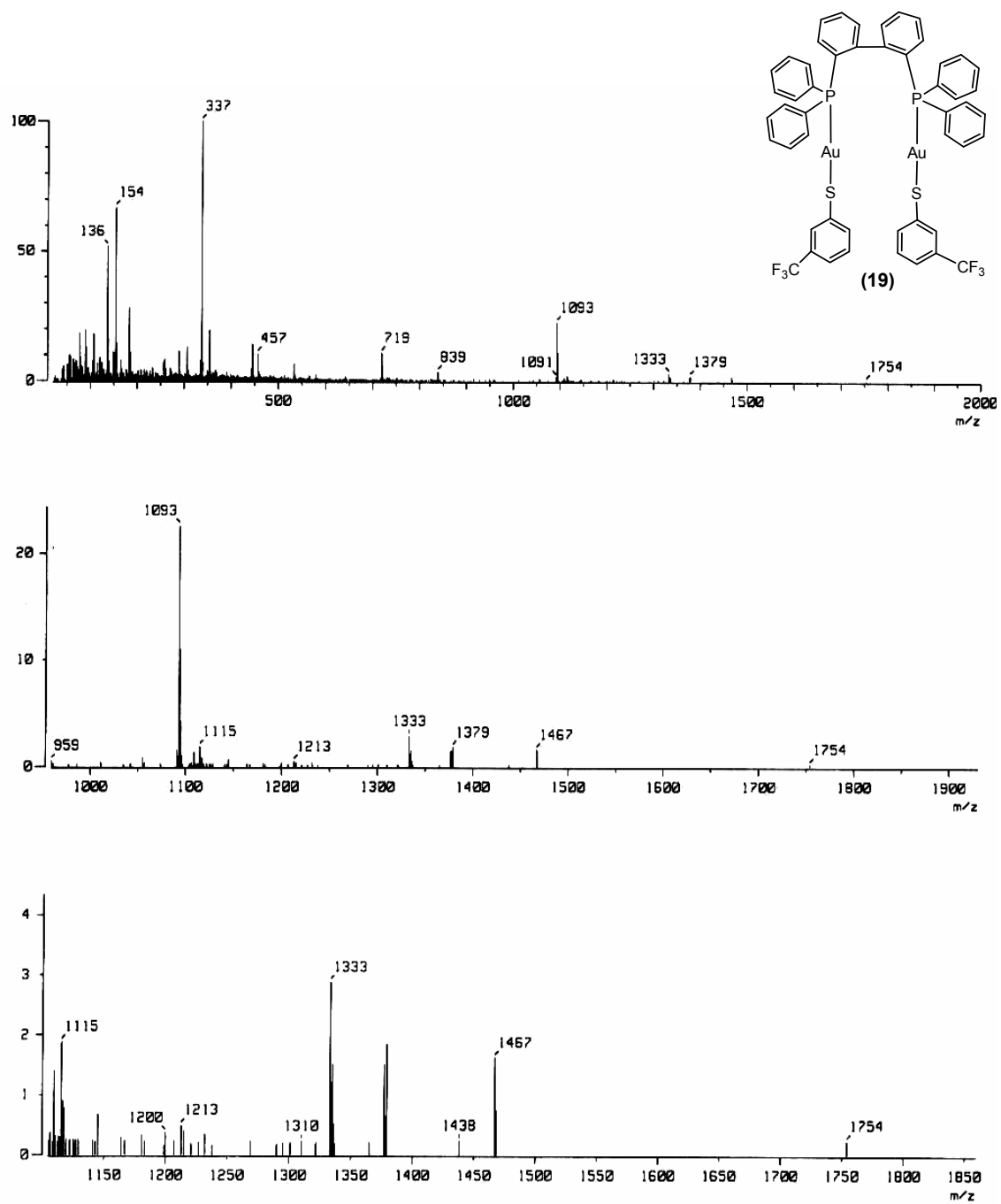
Espectro 49. FT-IR.

8.1.10. $[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_2(\mu\text{-biphep})]$ 

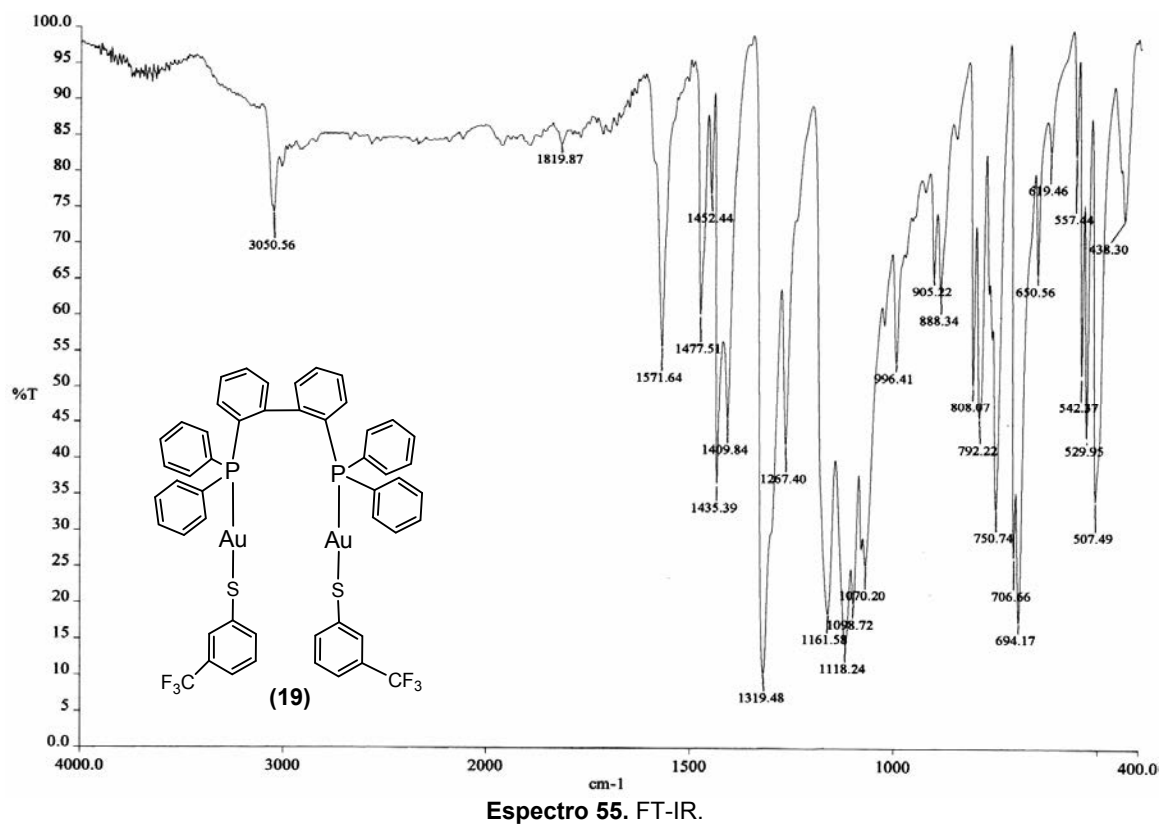
Espectro 52. RMN ^{19}F .

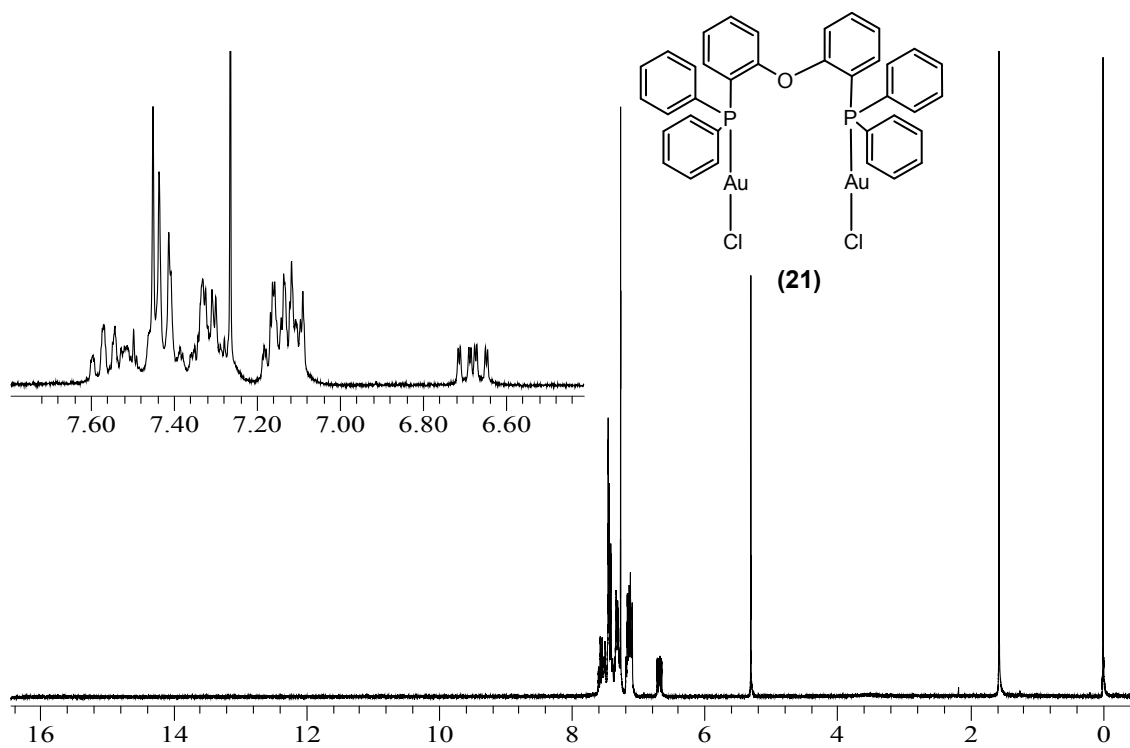
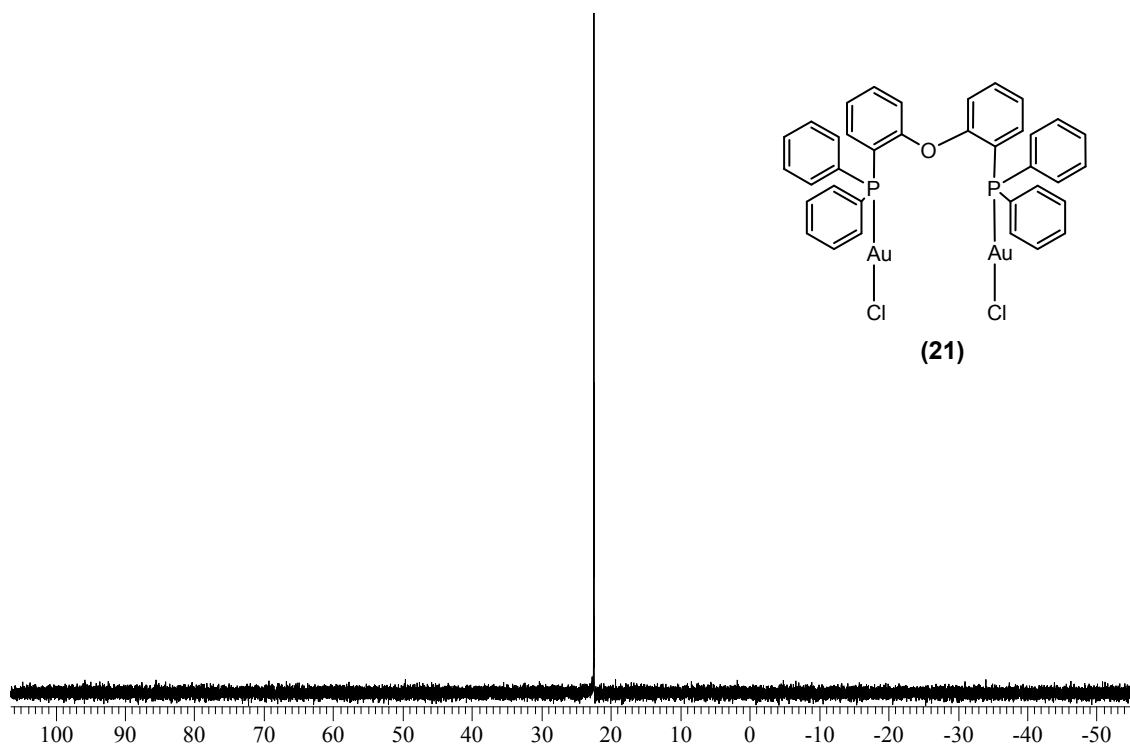


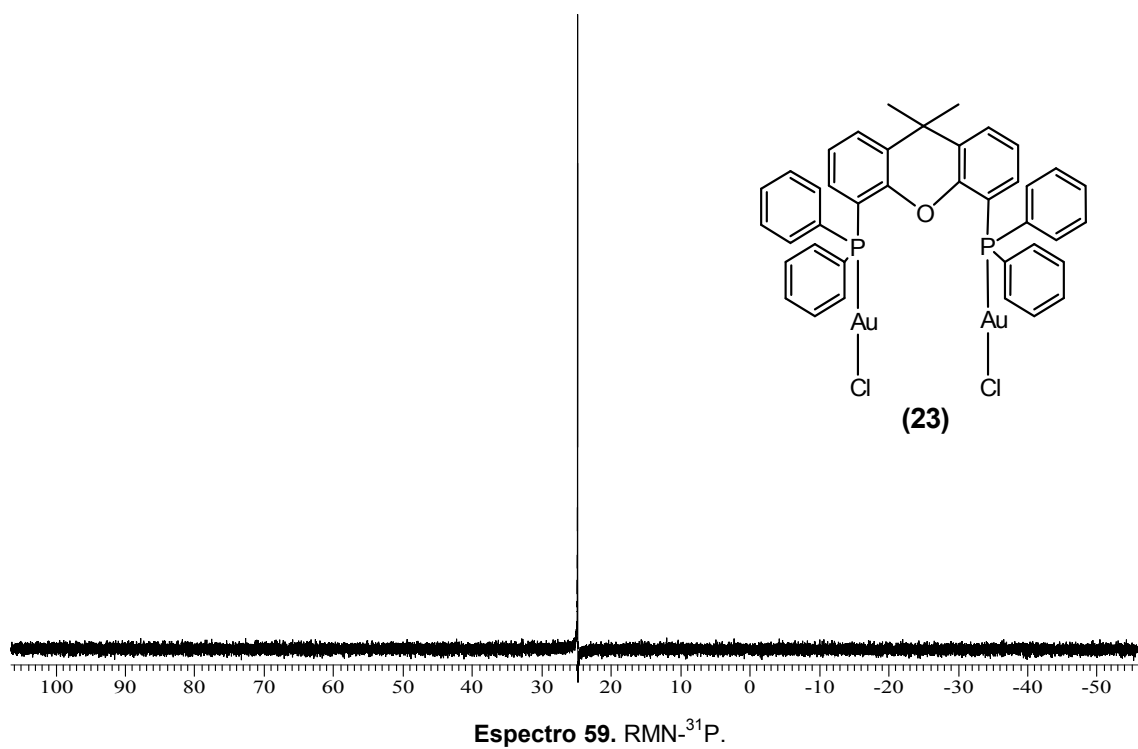
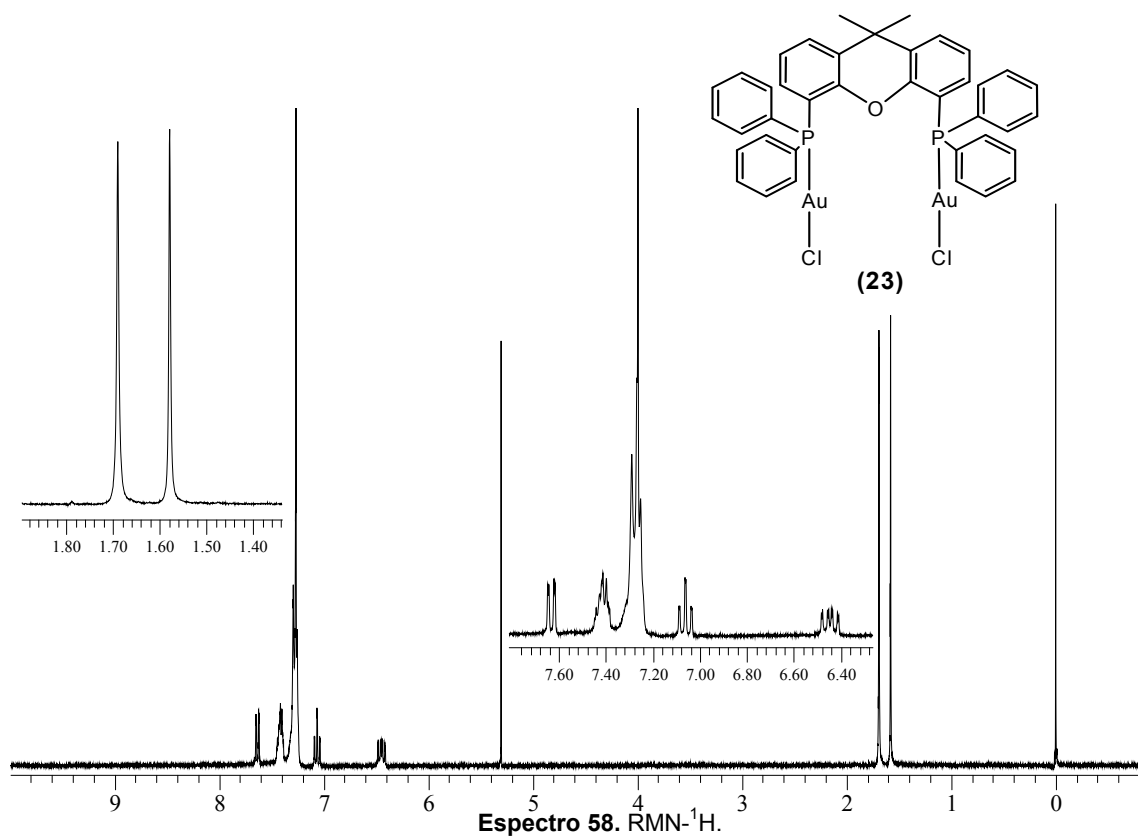
Espectro 53. Espectrometría de Masas.

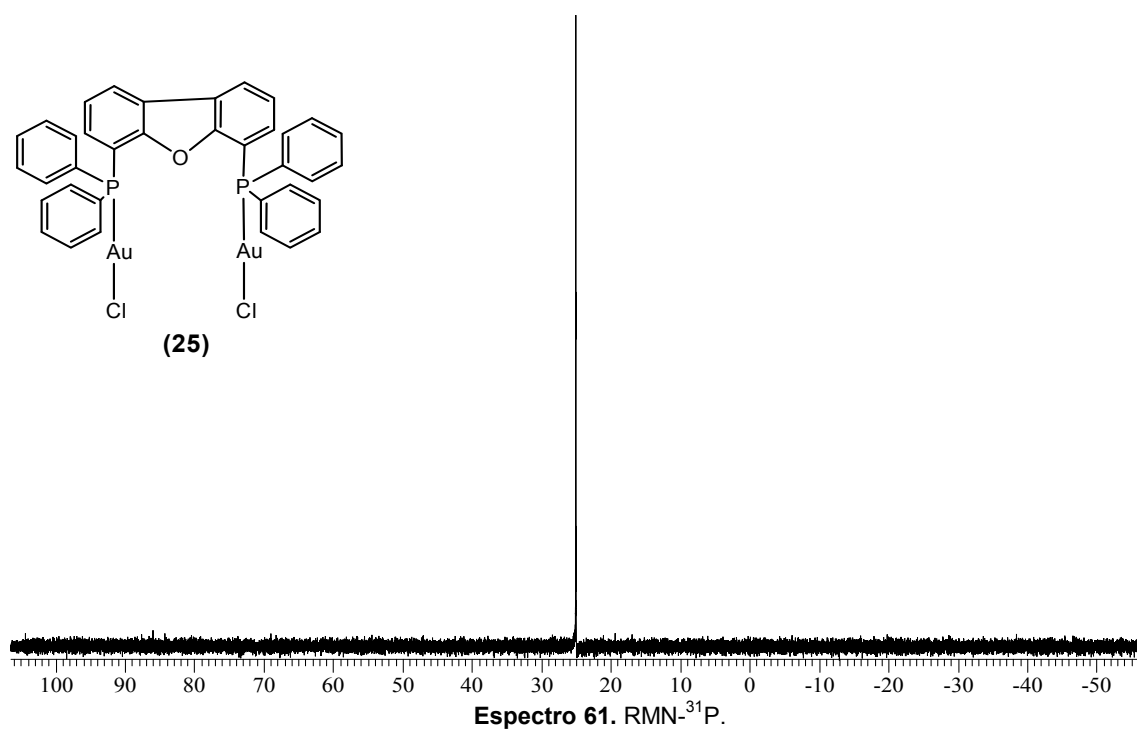
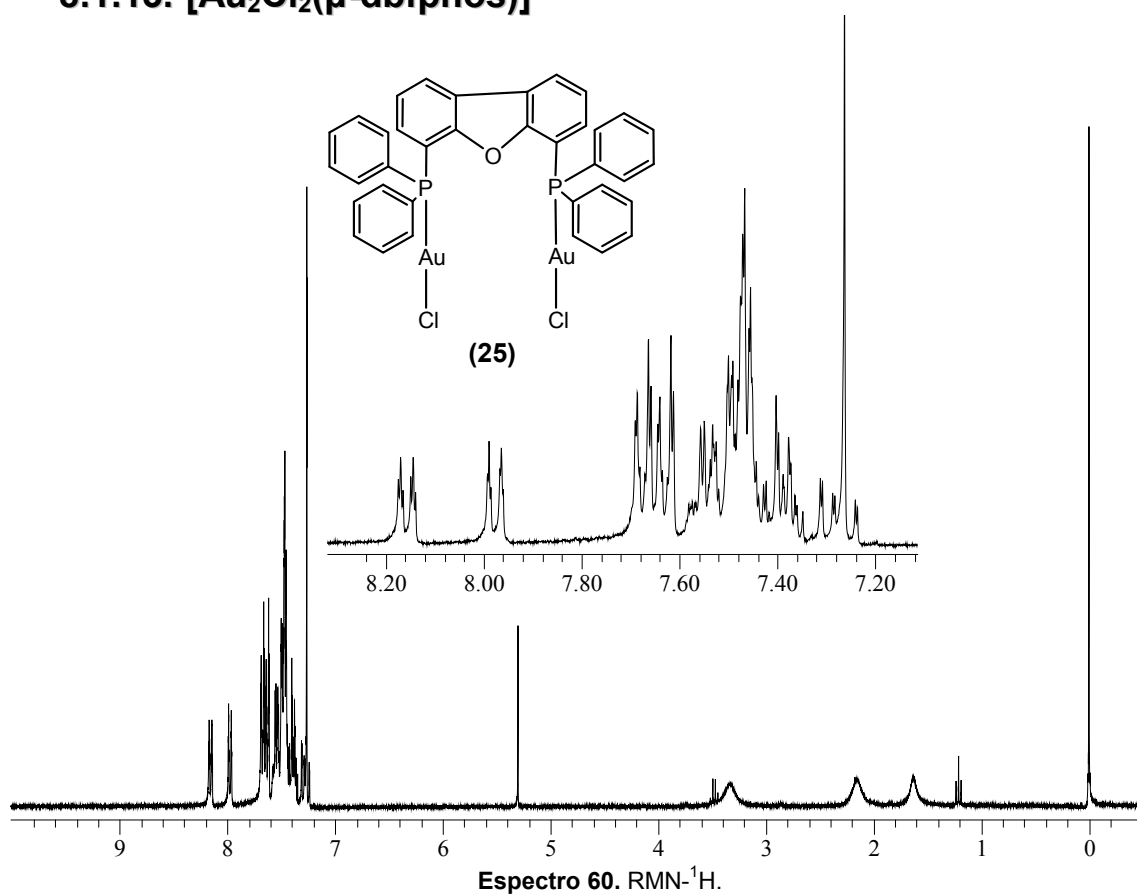


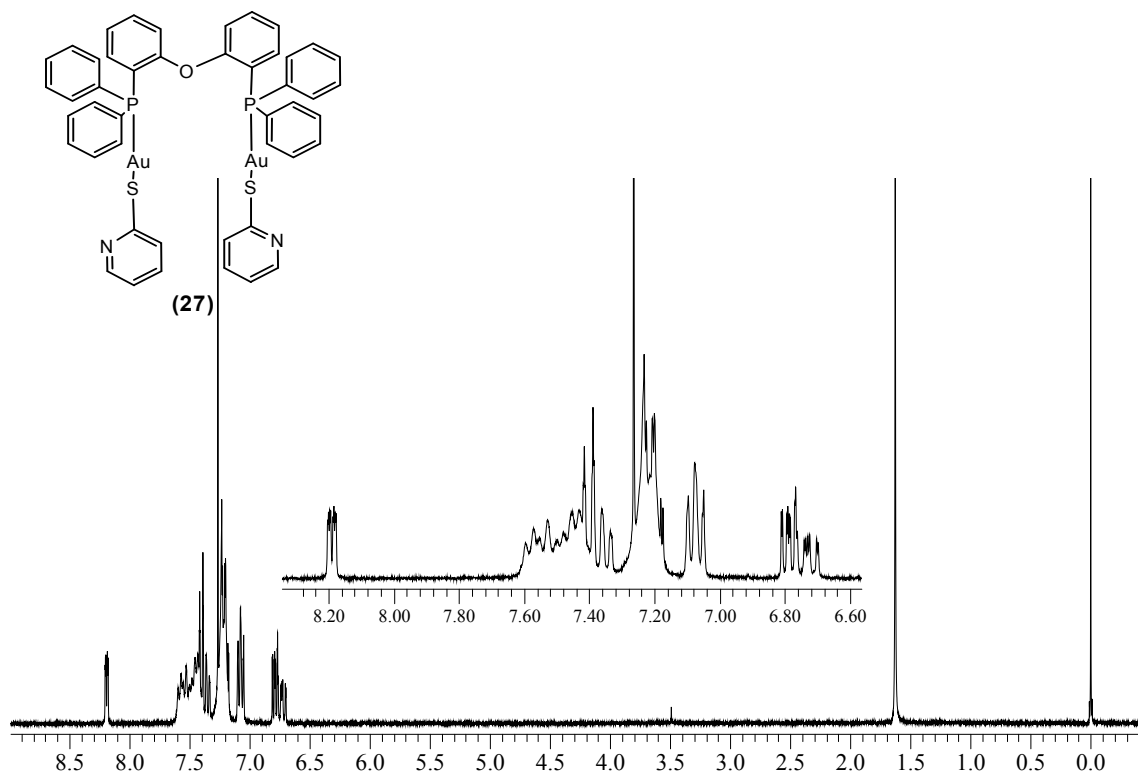
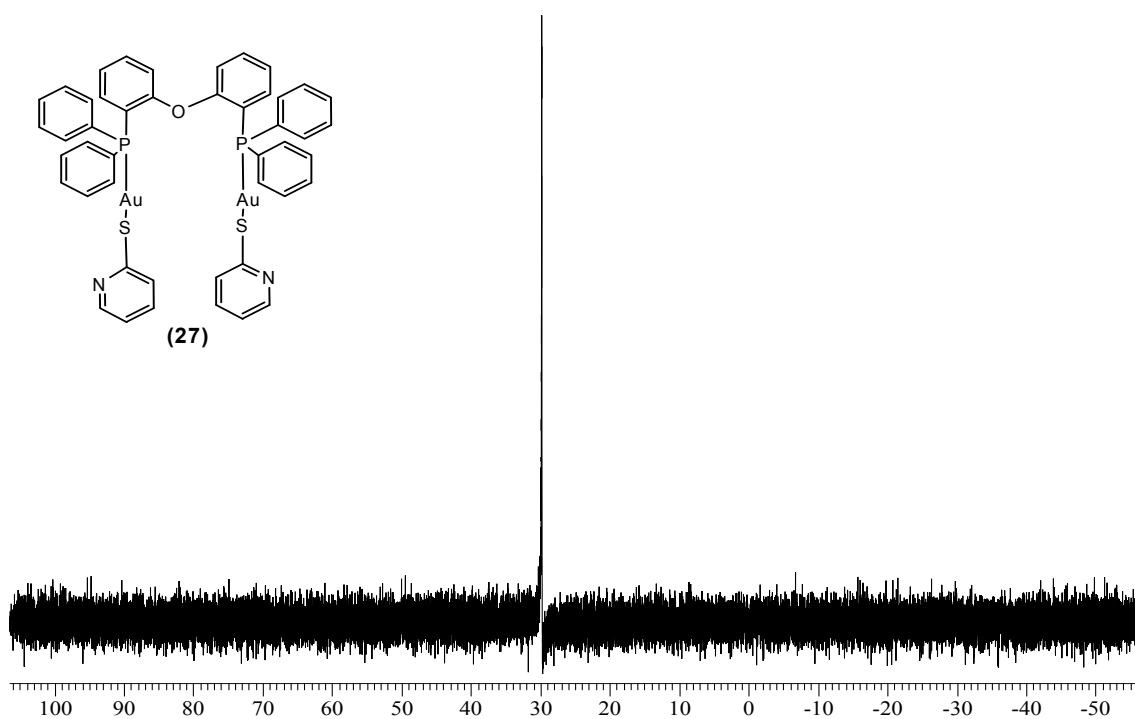
Espectro 54. Espectrometría de Masas.

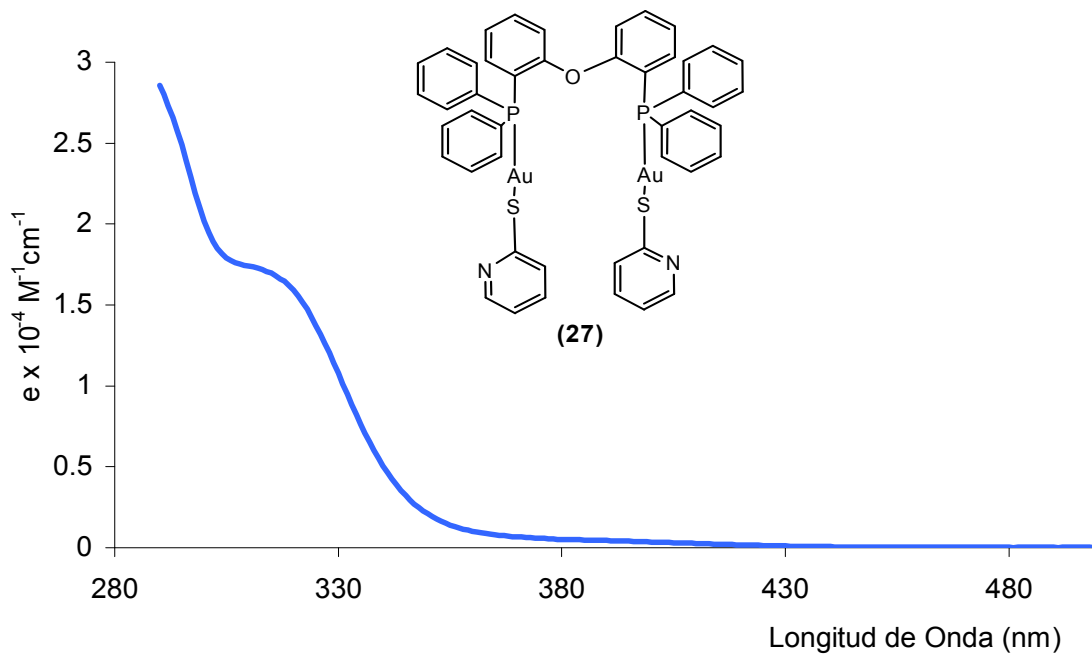


8.1.11. $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dpephos})]$ Espectro 56. RMN- ^1H .Espectro 57. RMN- ^{31}P .

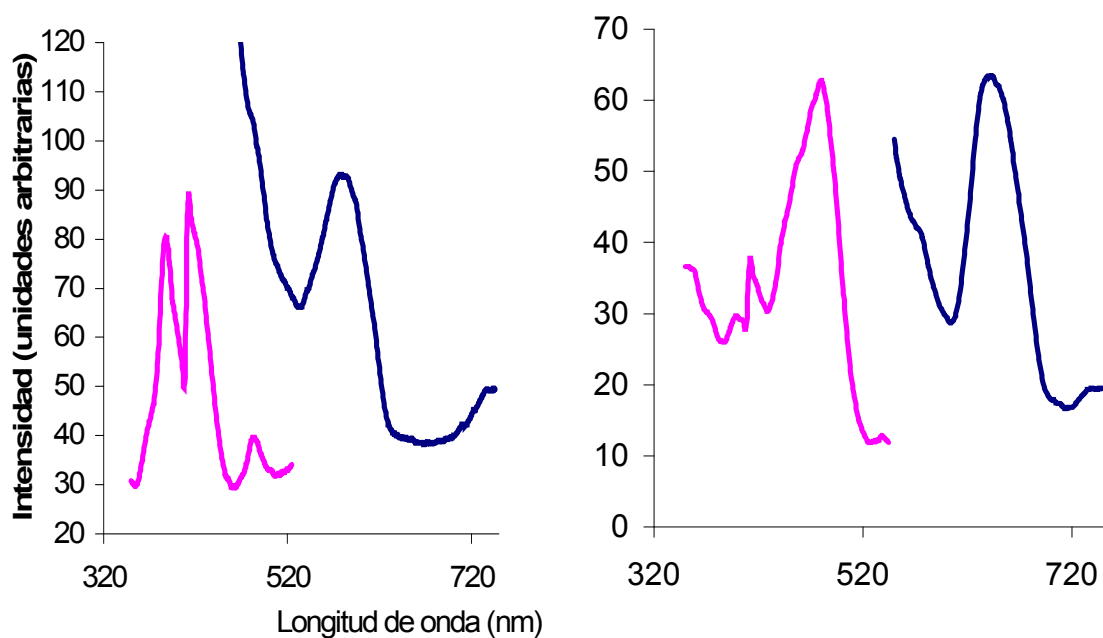
8.1.12. $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-xantphos})]$ 

8.1.13. $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dbfphos})]$ 

8.1.14. [Au₂(2-pyS)₂(μ-dpephos)]Espectro 62. RMN-¹H.Espectro 63. RMN-³¹P.

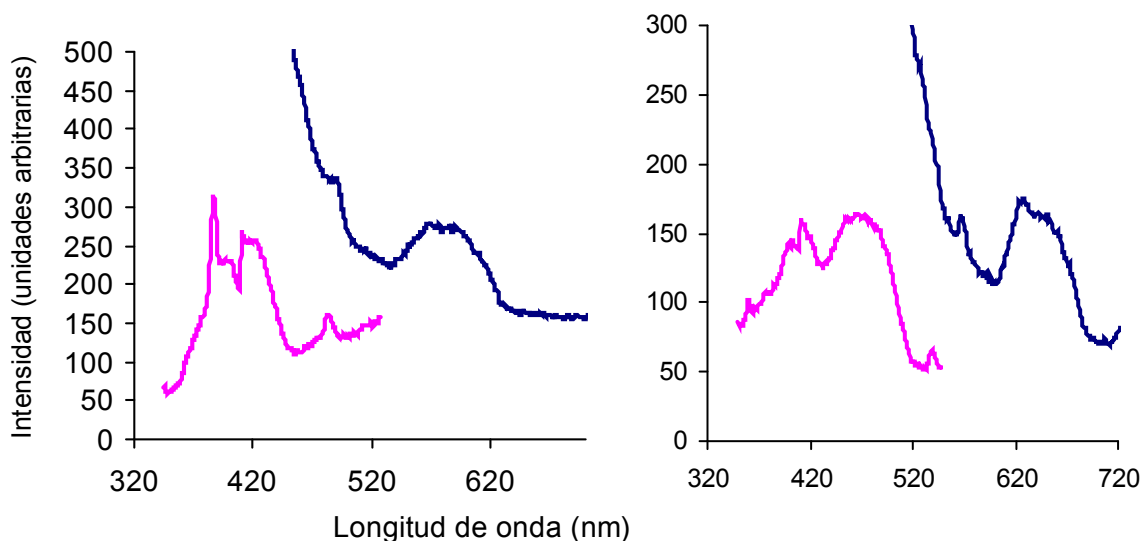


Espectro 64. Absorción Electrónica UV/vis; T=298 K; [10^{-4} M].

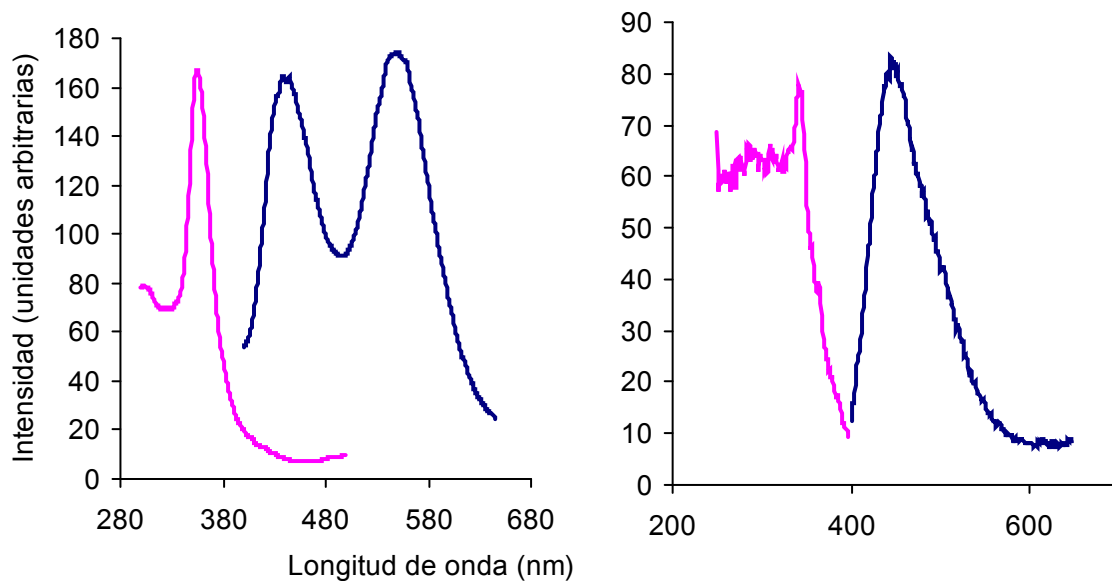


Espectro 65.

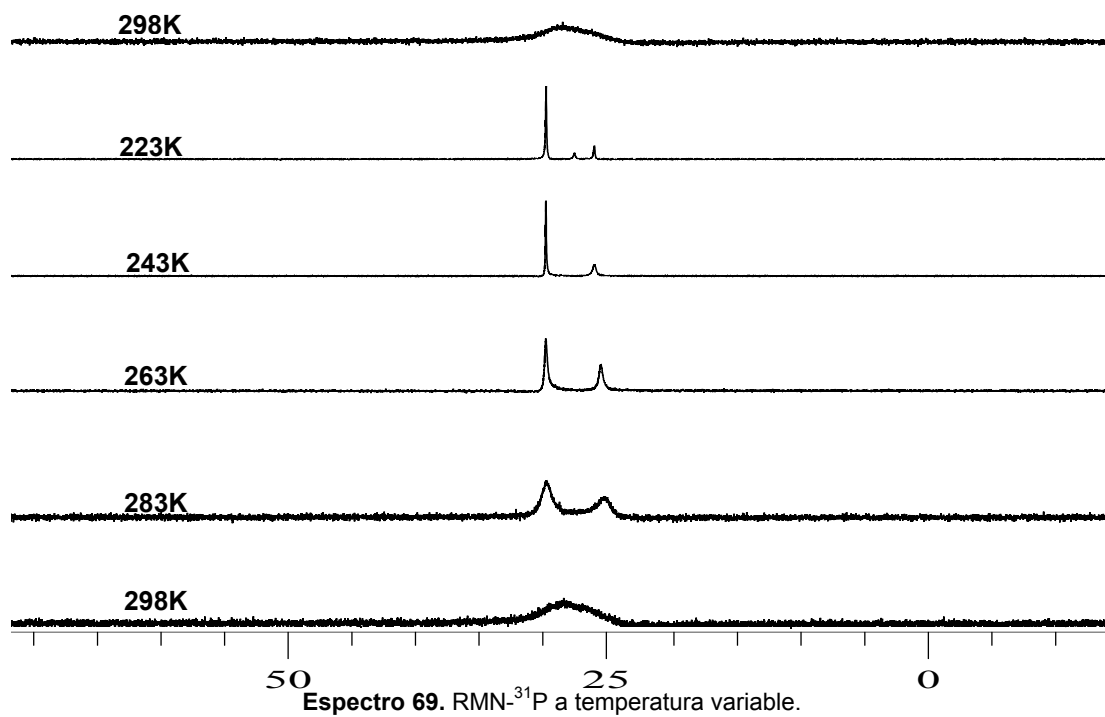
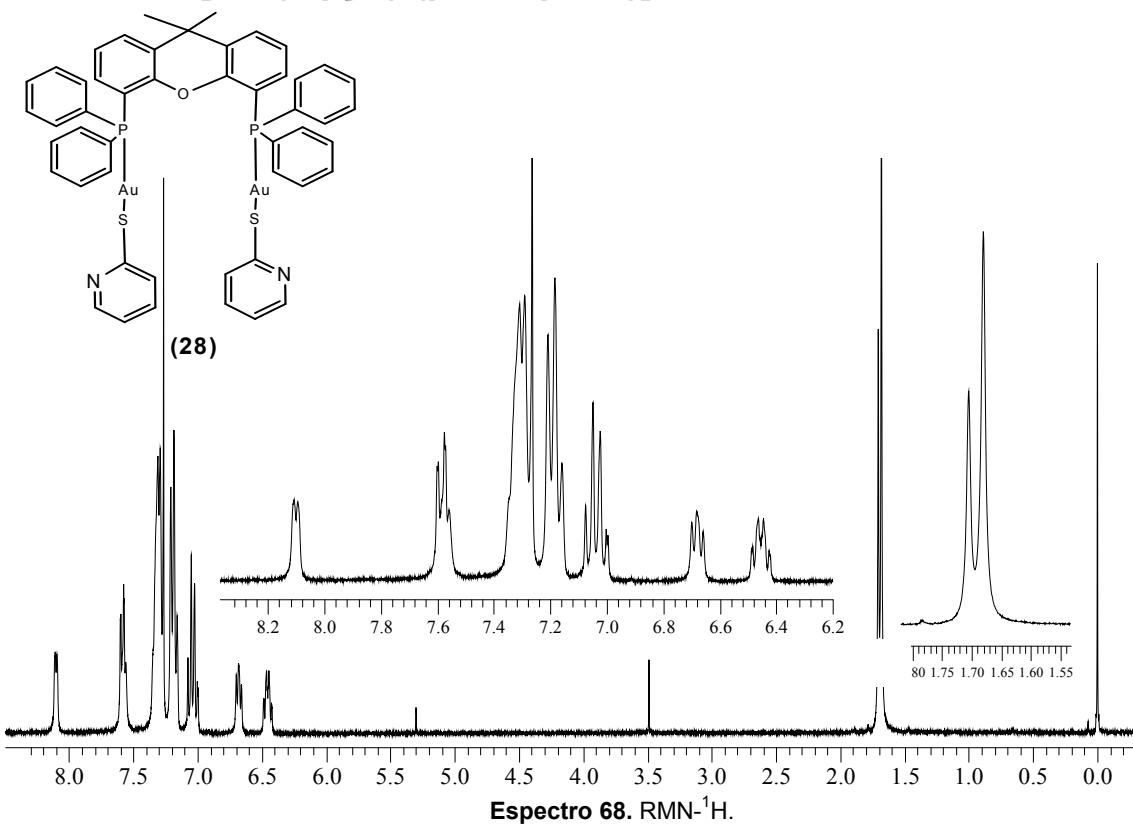
Disolución [10^{-3} M] CH_2Cl_2 desgasificado; T=298; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL); $\lambda_{\text{exc}}=410$ nm (izq.) y 480 nm (der.)

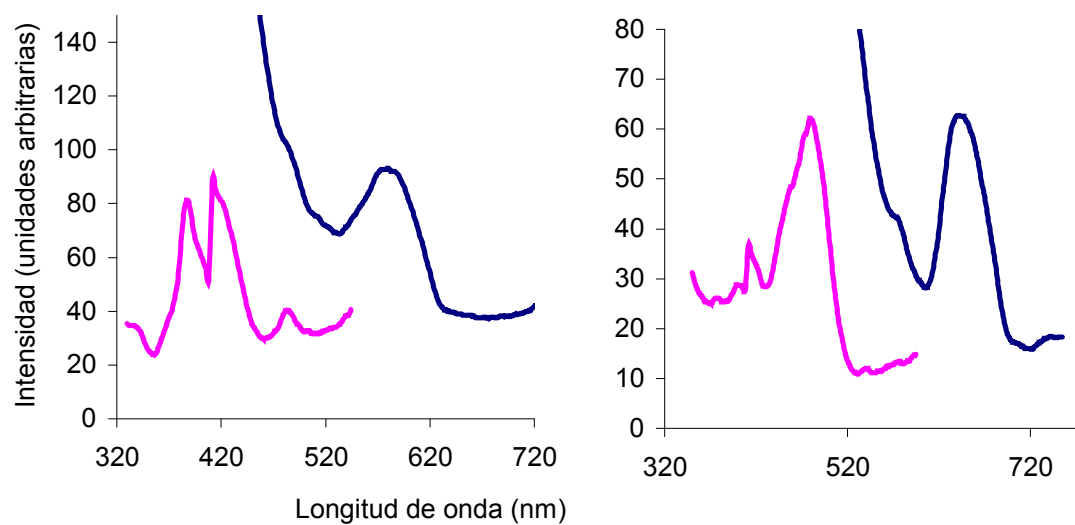
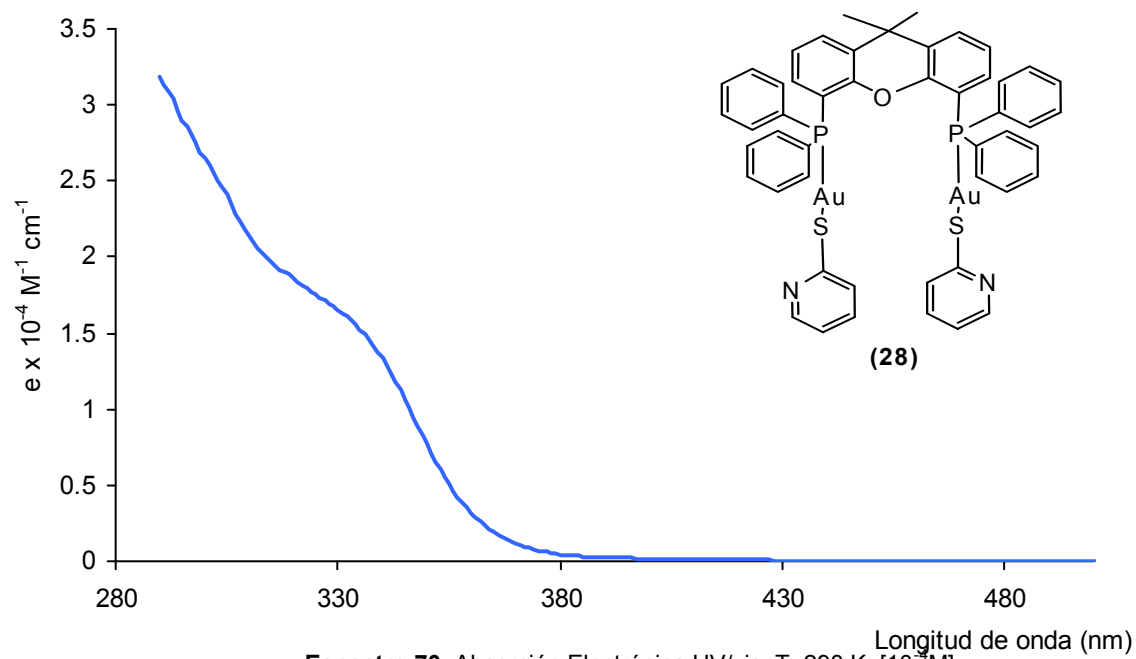
**Espectro 66.**

Sólido; T=298K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=410$ nm (izq.) y 480 nm (der.)

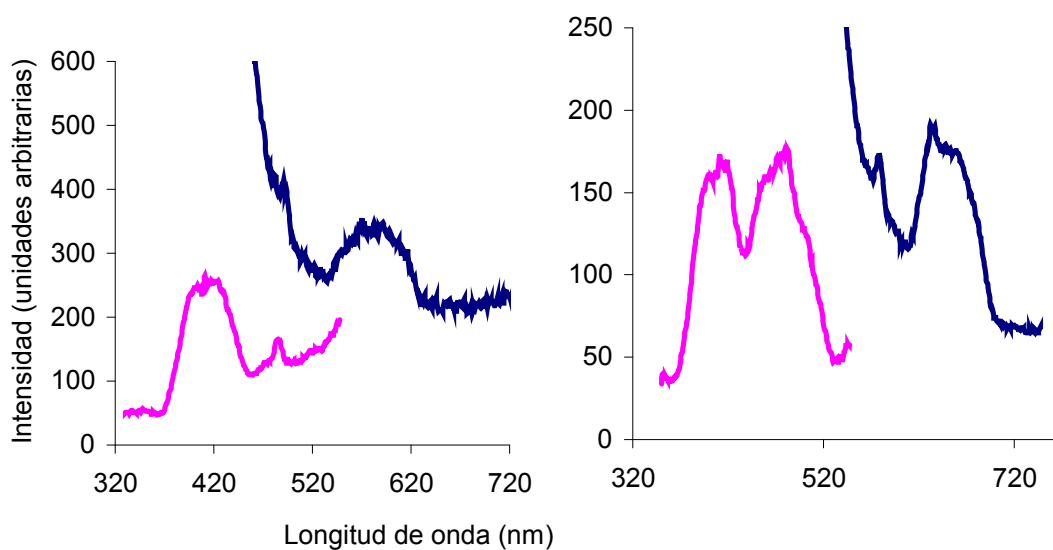
**Espectro 67.**

IZQ. Solución [10^{-3} M] CH_2Cl_2 desgasificado; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=356$ nm.
DER. Sólido; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=342$ nm (der.)

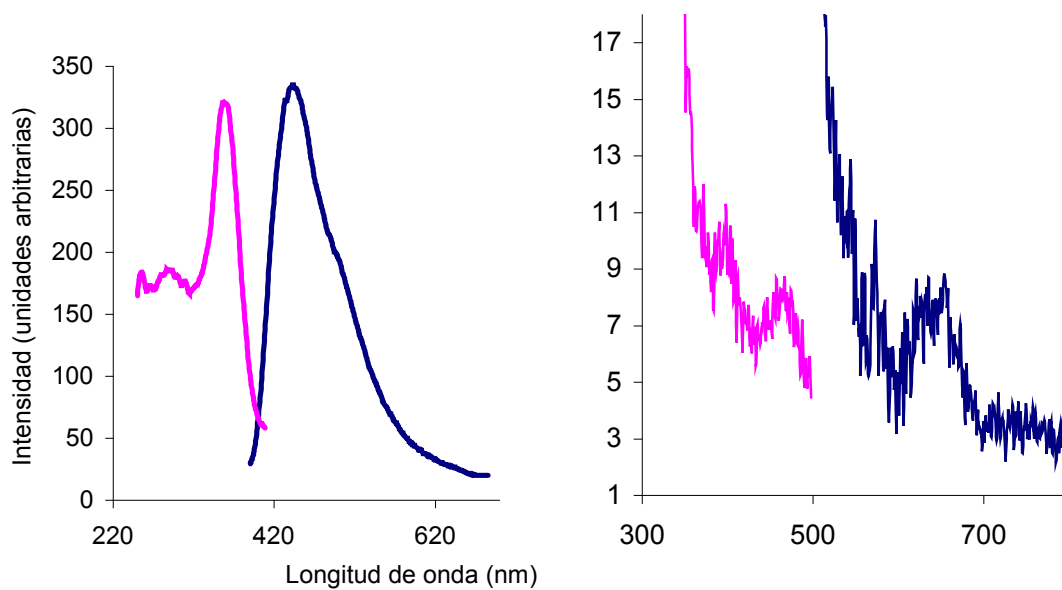
8.1.15. $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ 

**Espectro 71.**

Disolución $[10^{-3} \text{ M}]$ CH_2Cl_2 desgasificado; T=298; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL); $\lambda_{\text{EXC}}=410$ nm (izq.) y 481 nm (der.)

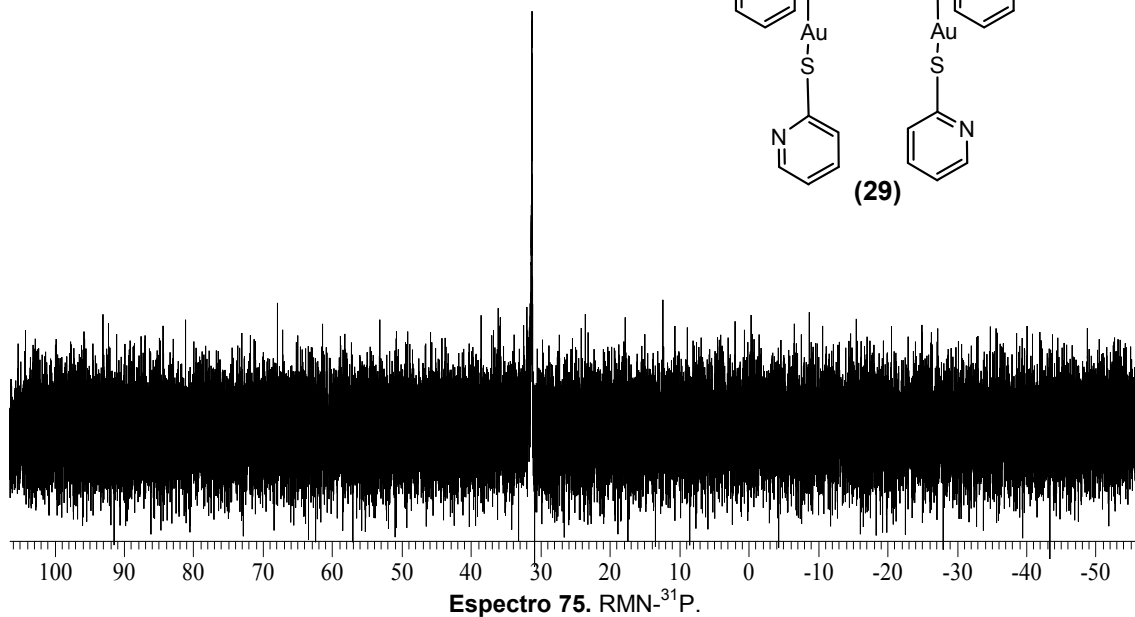
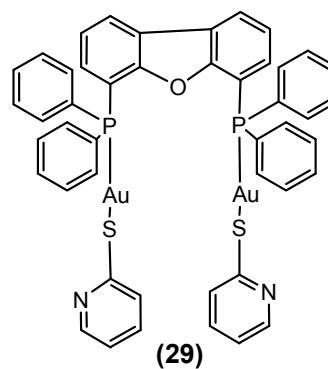
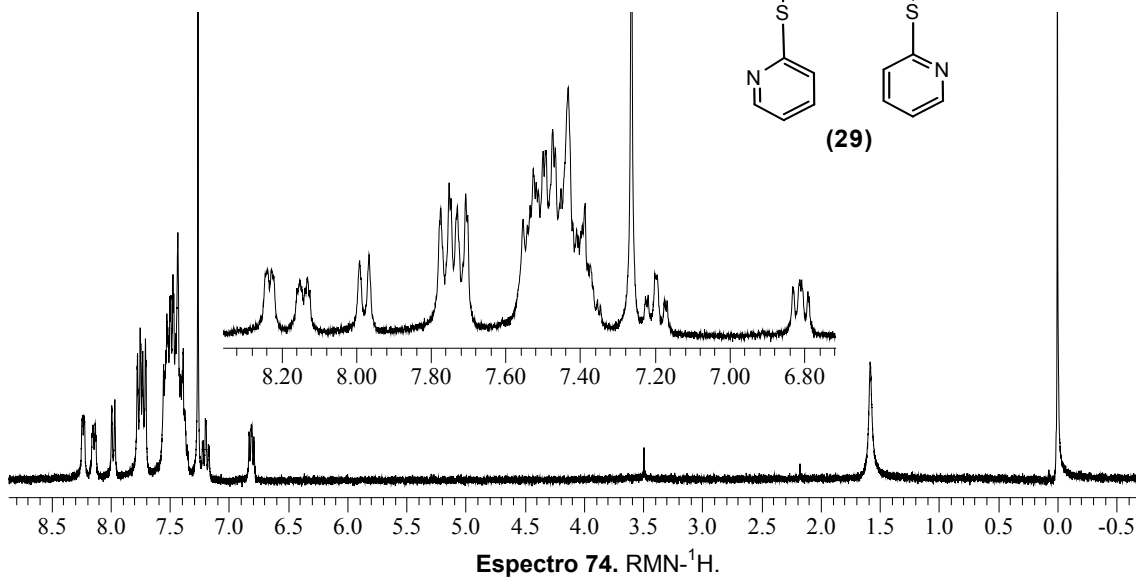
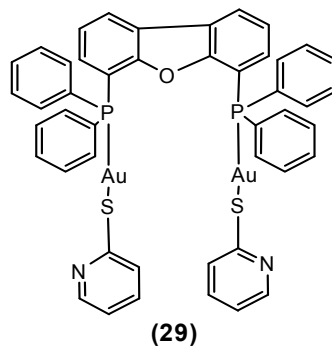
**Espectro 72.**

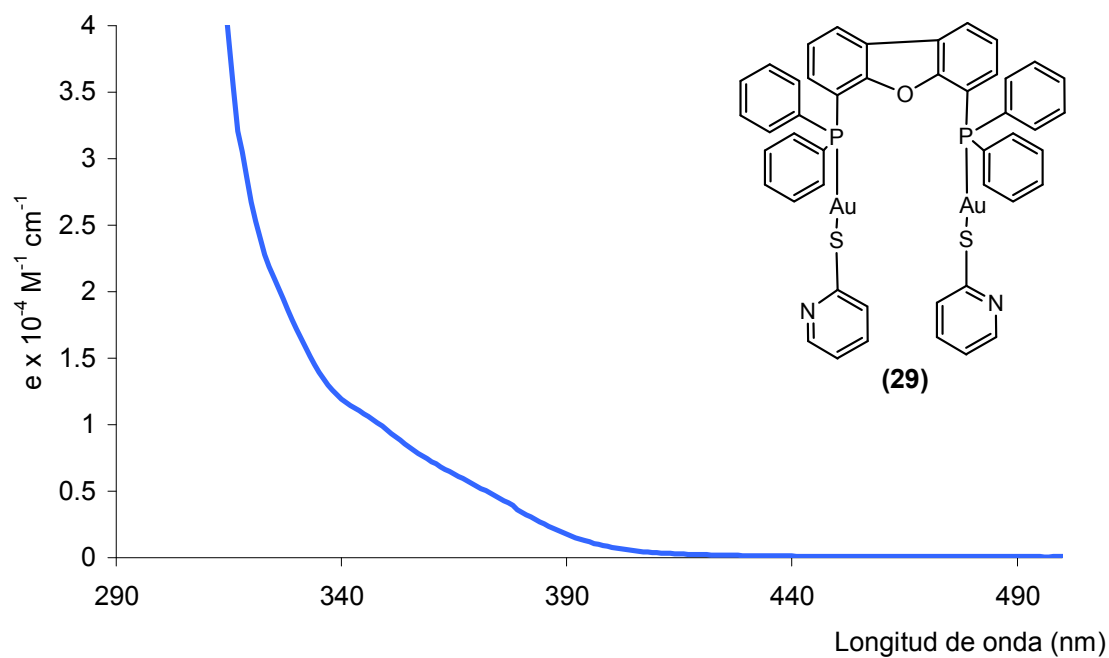
Sólido; T=298K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=410$ nm (izq.) y 481 nm (der.)

**Espectro 73.**

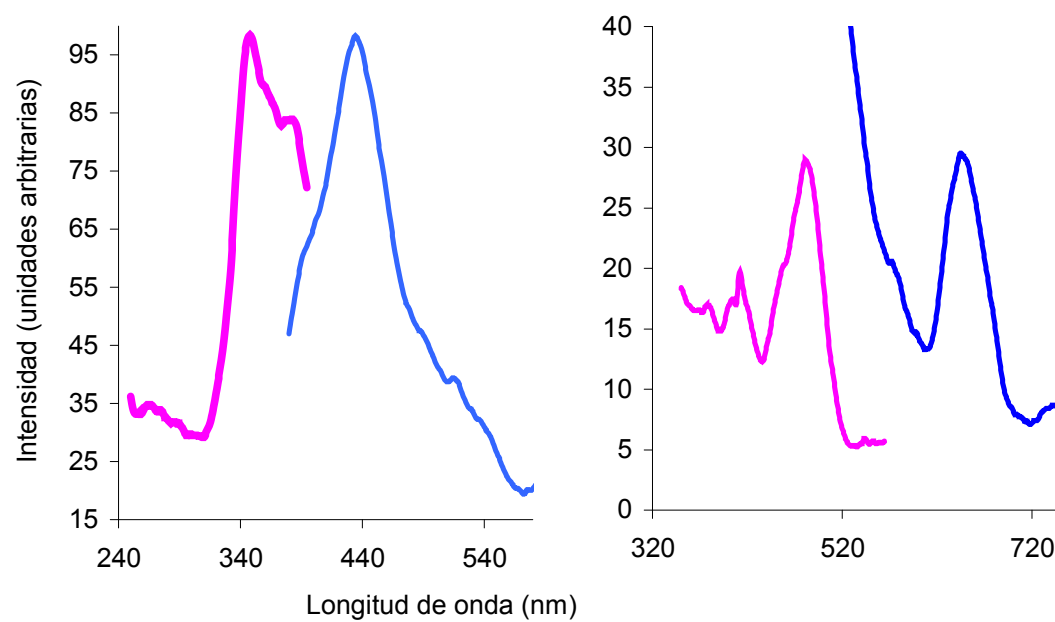
IZQ. Disolución [10^{-3} M] CH_2Cl_2 desgasificado; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=360$ nm.

DER. Sólido; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=477$ nm (der.)

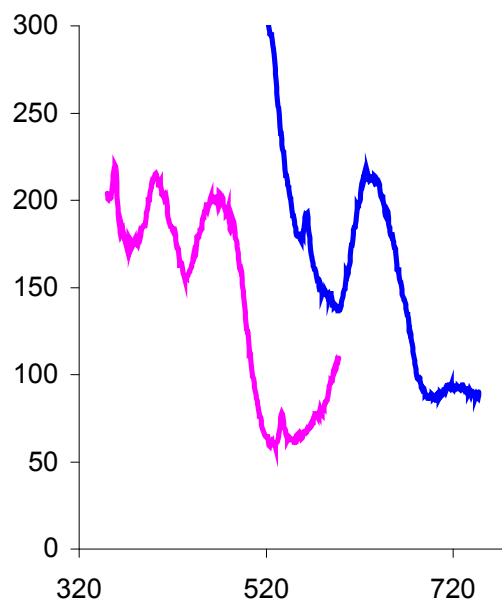
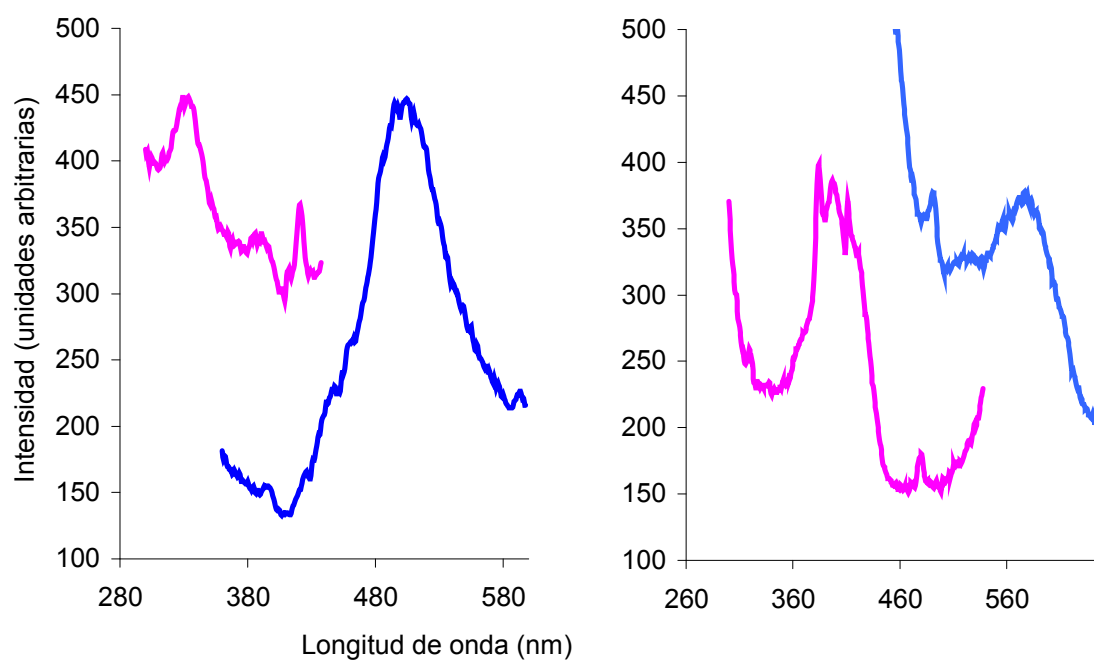
8.1.16. $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dbfphos})]$ 



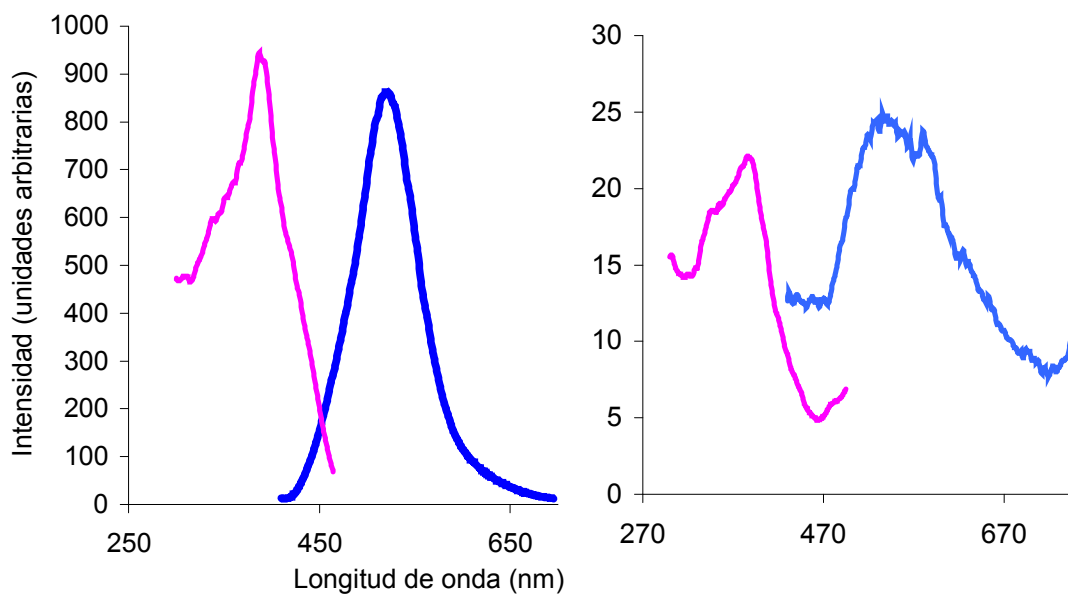
Espectro 76.
Absorción Electrónica UV/vis; T=298 K; $[10^{-4}\text{M}]$.



Espectro 77.
Disolución $[10^{-3}\text{M}]$ CH_2Cl_2 desgasificado; T=298; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL); $\lambda_{\text{EXC}}=348$ nm (izq.) y 482 nm (der.)

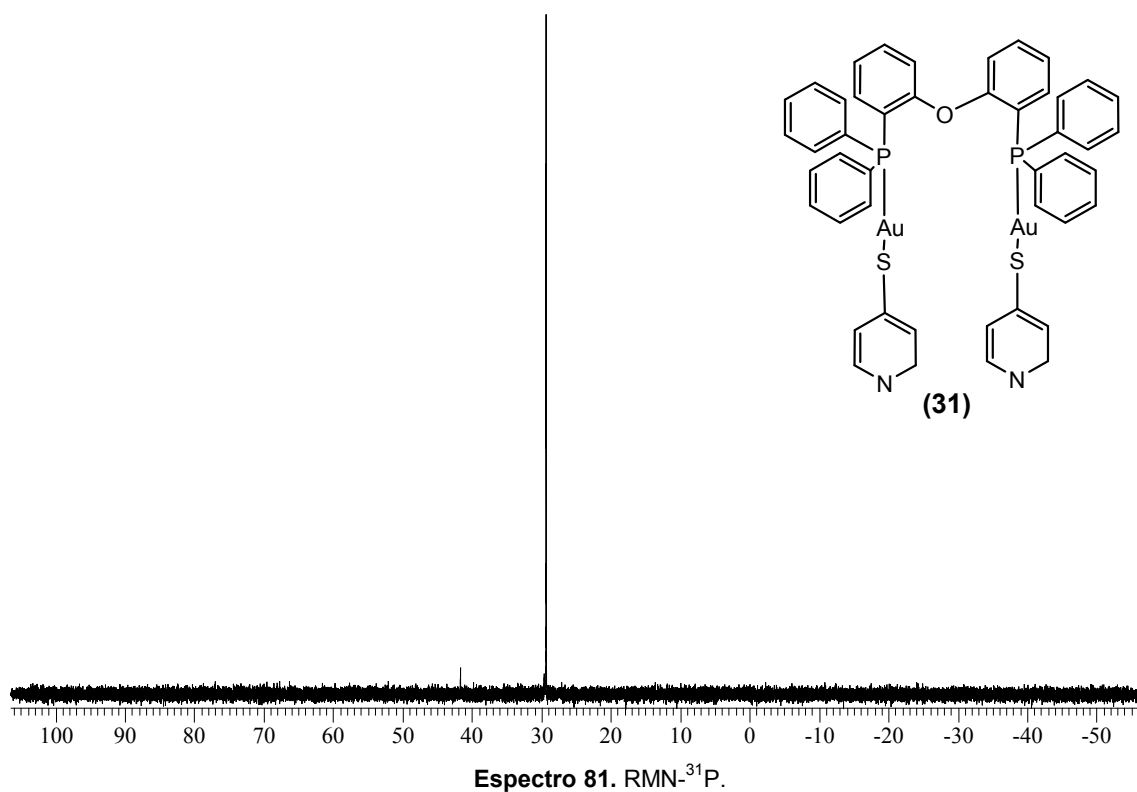
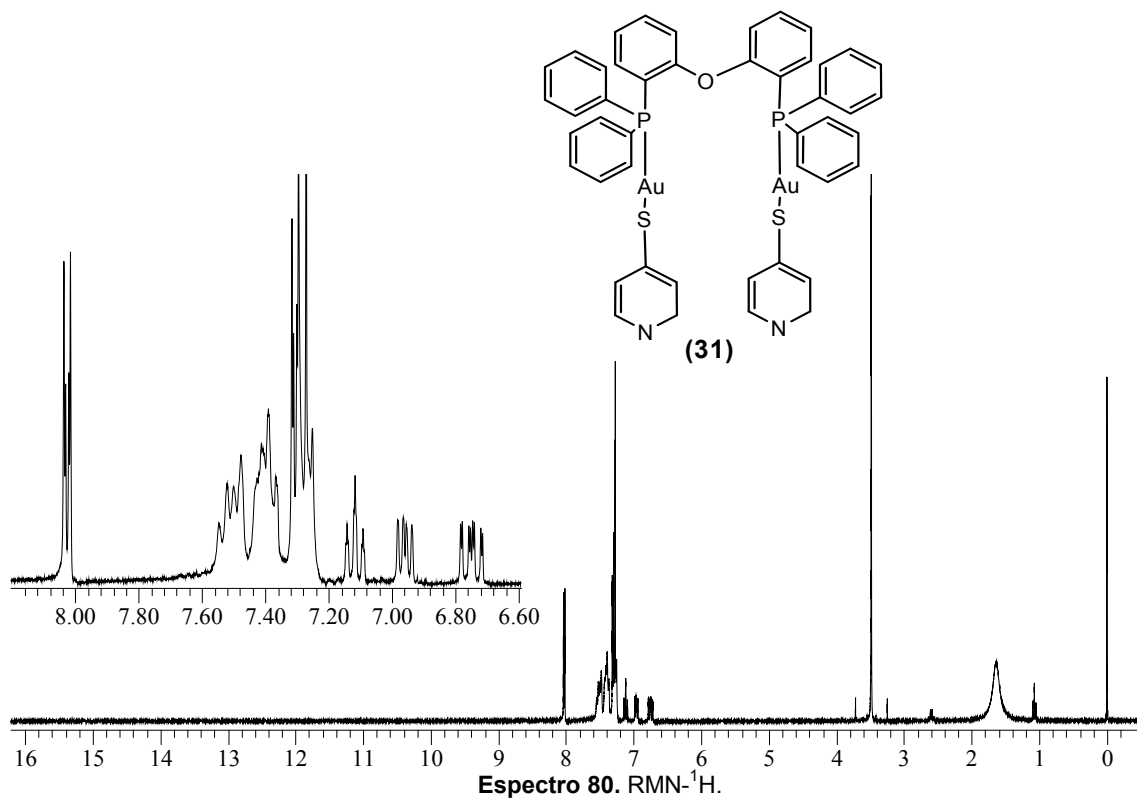
**Espectro 78.**

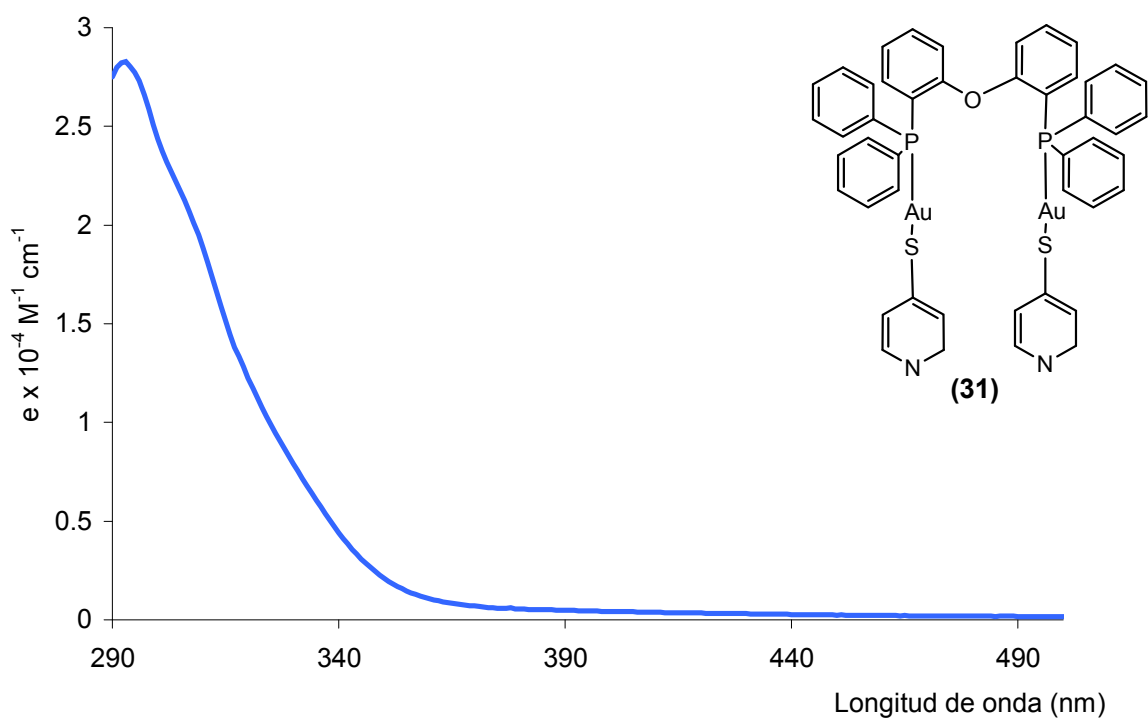
Sólido; T=298K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=330$ nm (izq.), 410 nm (der.) y 470 nm (abajo).

**Espectro 79.**

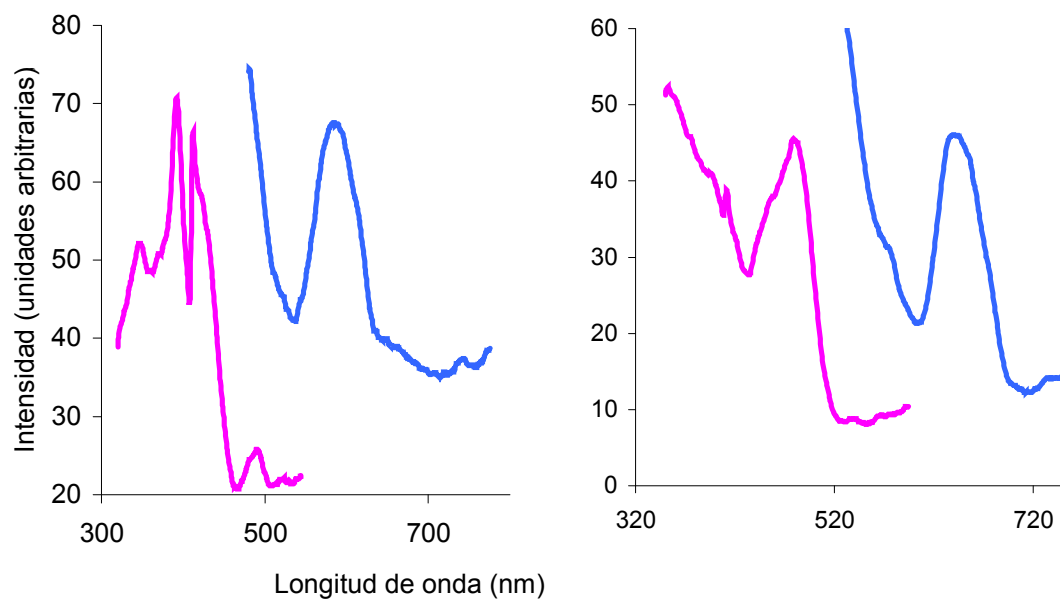
IZQ. Disolución [10^{-3} M] CH_2Cl_2 desgasificado; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=384$ nm.

DER. Sólido; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=390$ nm (der.)

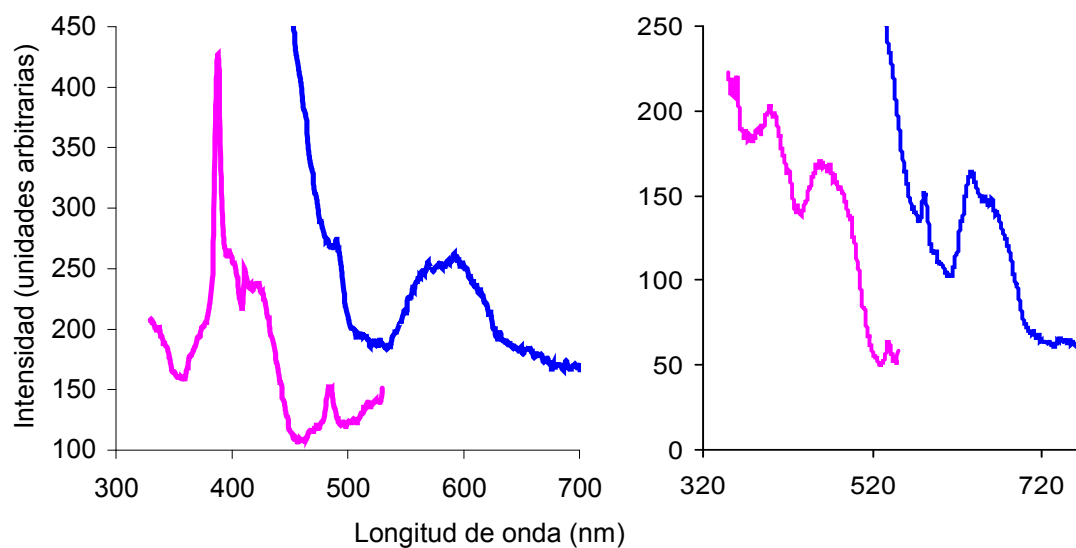
8.1.17. $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})]$ 



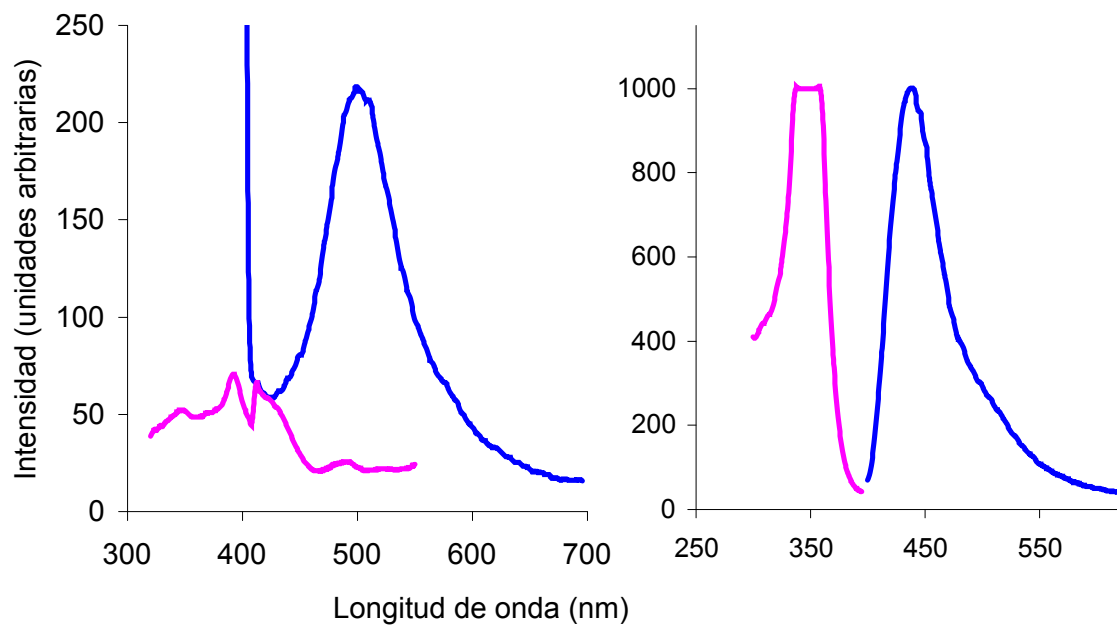
Espectro 82.
Absorción Electrónica UV/vis; T=298 K; [10^{-4} M].



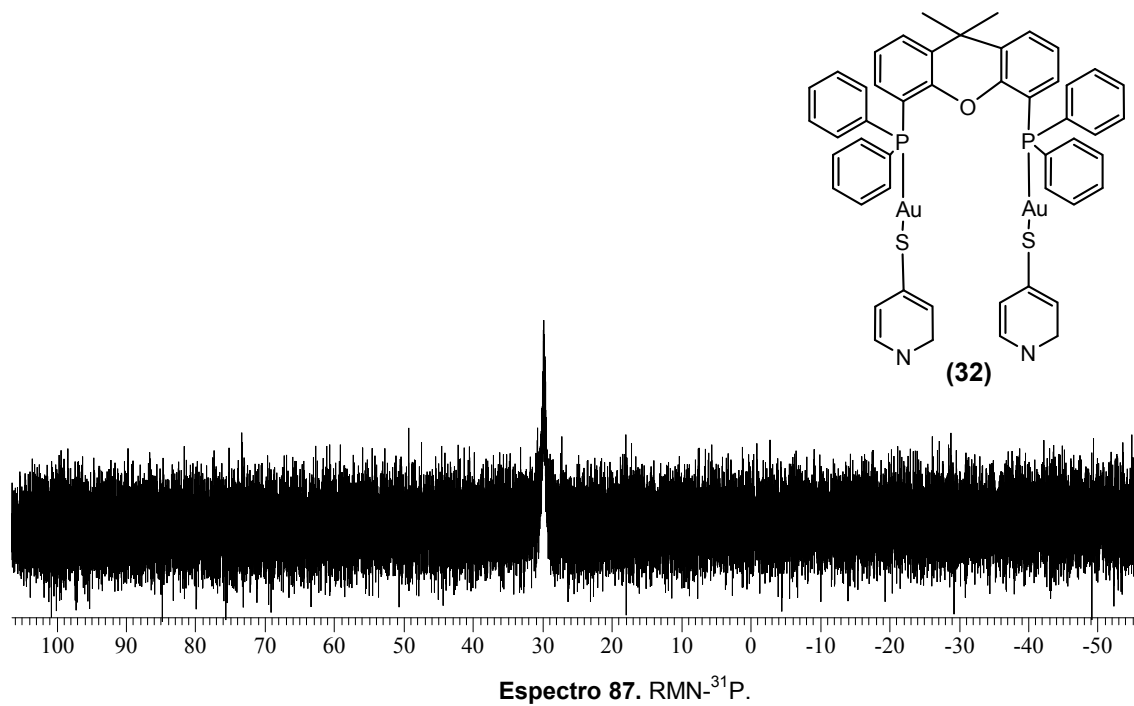
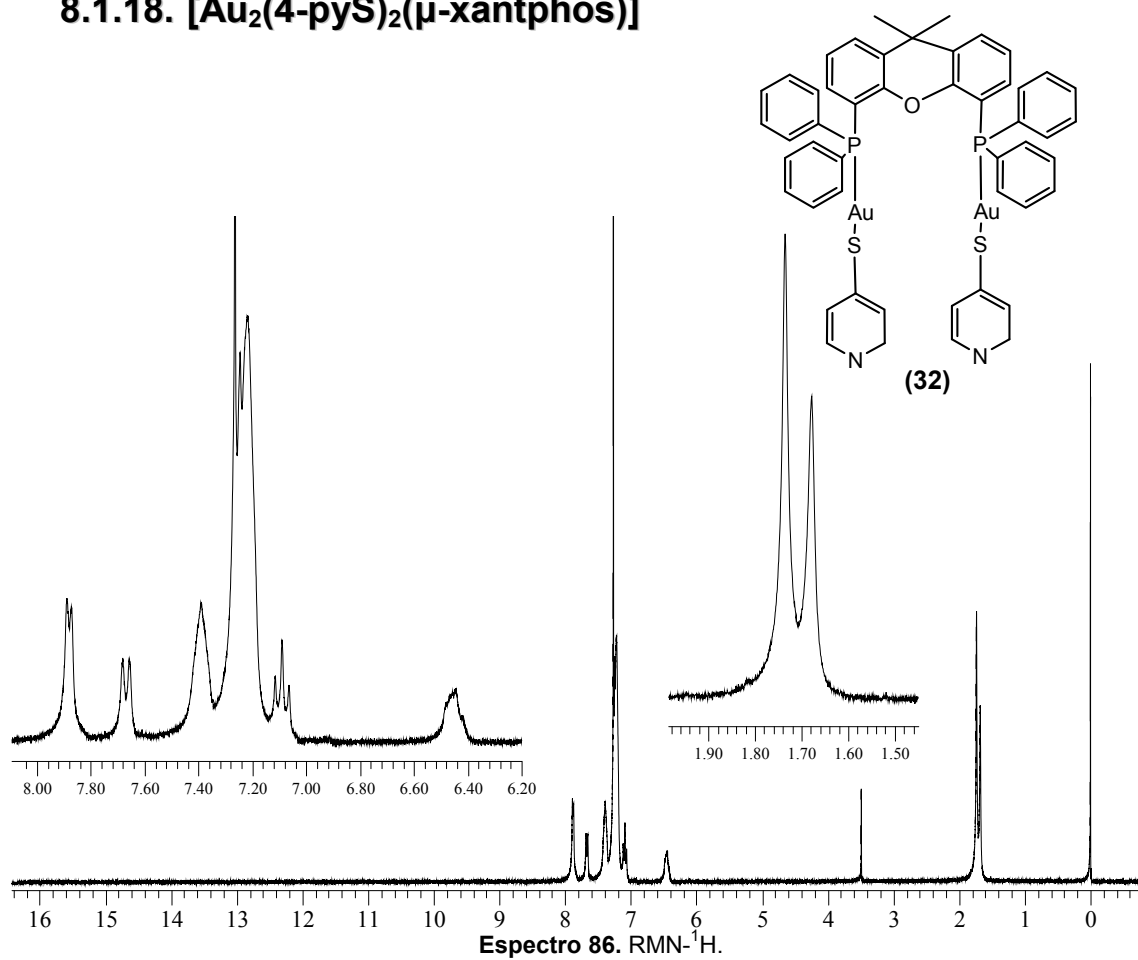
Espectro 83.
Disolución [10^{-3} M] CH_2Cl_2 desgasificado; T=298; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL); $\lambda_{\text{EXC}}=413$ nm (izq.) y 480 nm (der.)

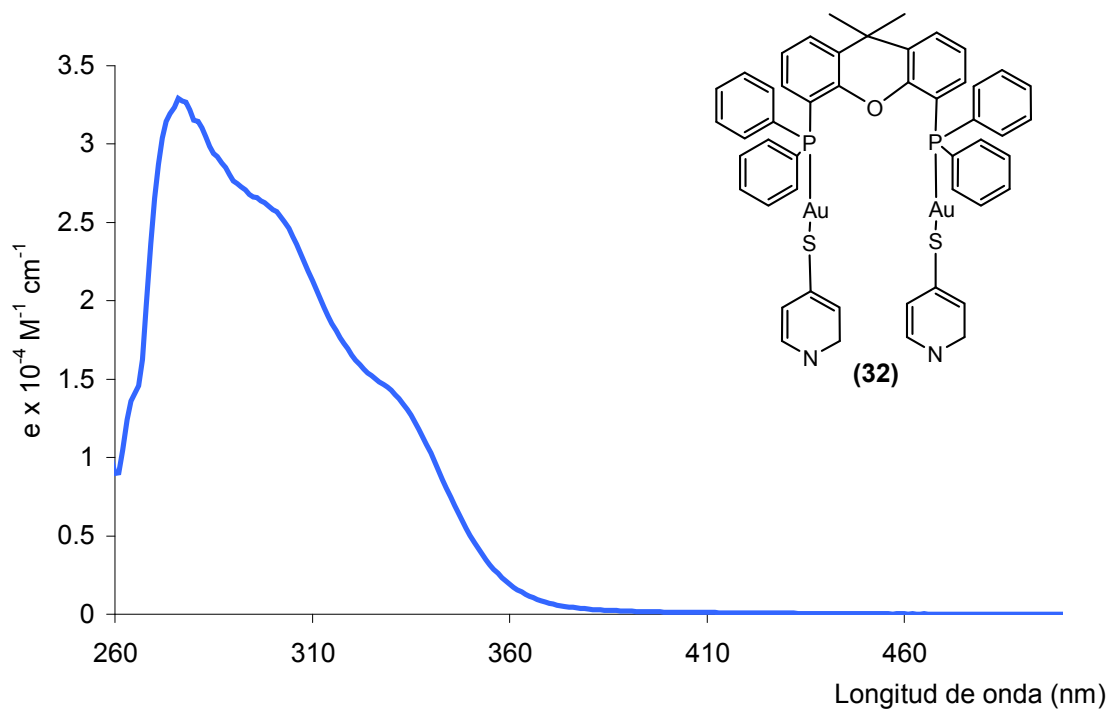
**Espectro 84.**

Sólido; T=298K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 λ_{EXC} =330 nm (izq.), 485 nm (der.)

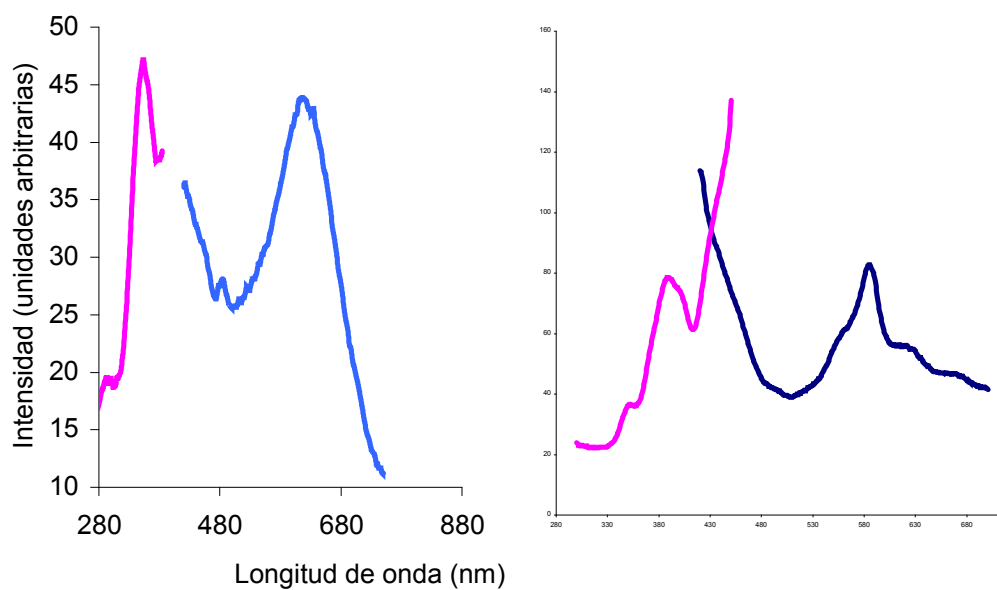
**Espectro 85.**

Disolución [10^{-3} M] CH_2Cl_2 desgasificado; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL); λ_{EXC} =360 nm (izq.) y 386 nm (der.)

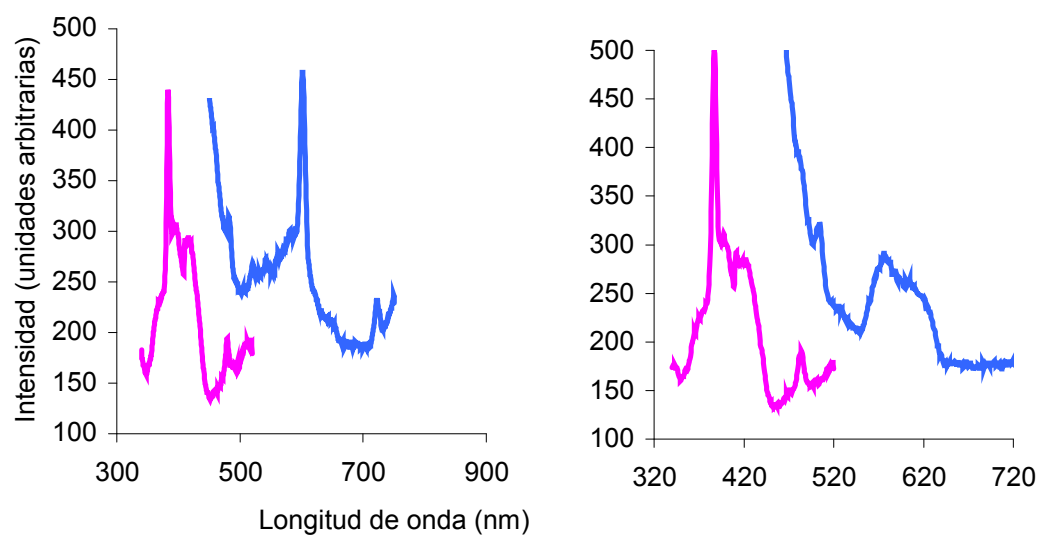
8.1.18. $[\text{Au}_2(4\text{-pyS})_2(\mu\text{-xantphos})]$ 



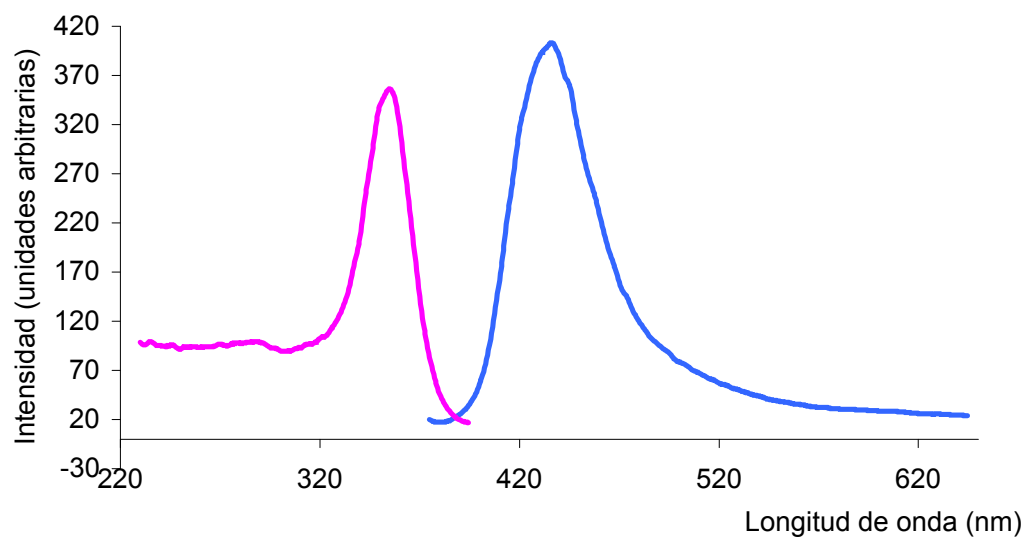
Espectro 88.
Absorción Electrónica UV/vis; T=298 K; $[10^{-4}\text{M}]$.



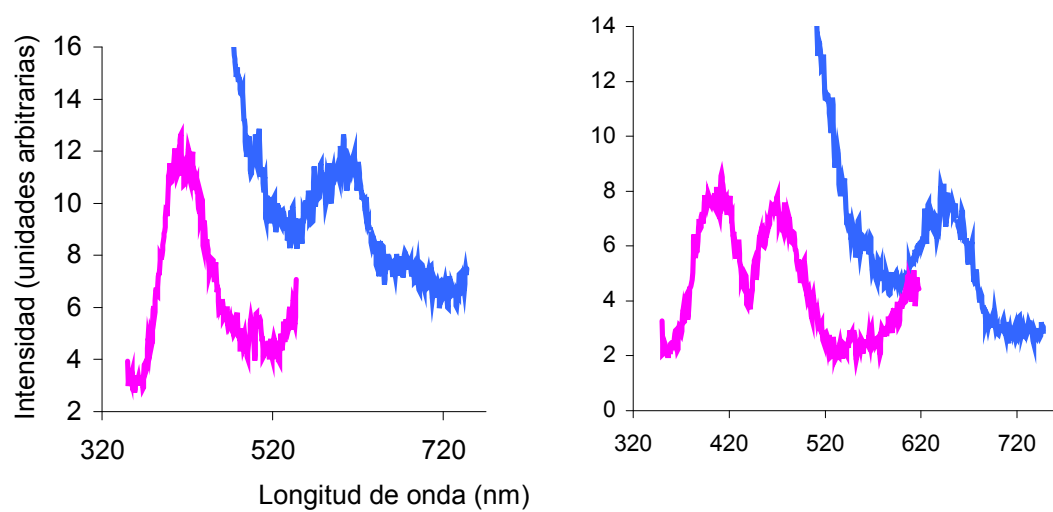
Espectro 89.
Disolución $[10^{-3}\text{M}]$ CH_2Cl_2 desgasificado; T=298; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL); $\lambda_{\text{EXC}}=349$ nm (izq.) y 390 nm (der.)

**Espectro 90.**

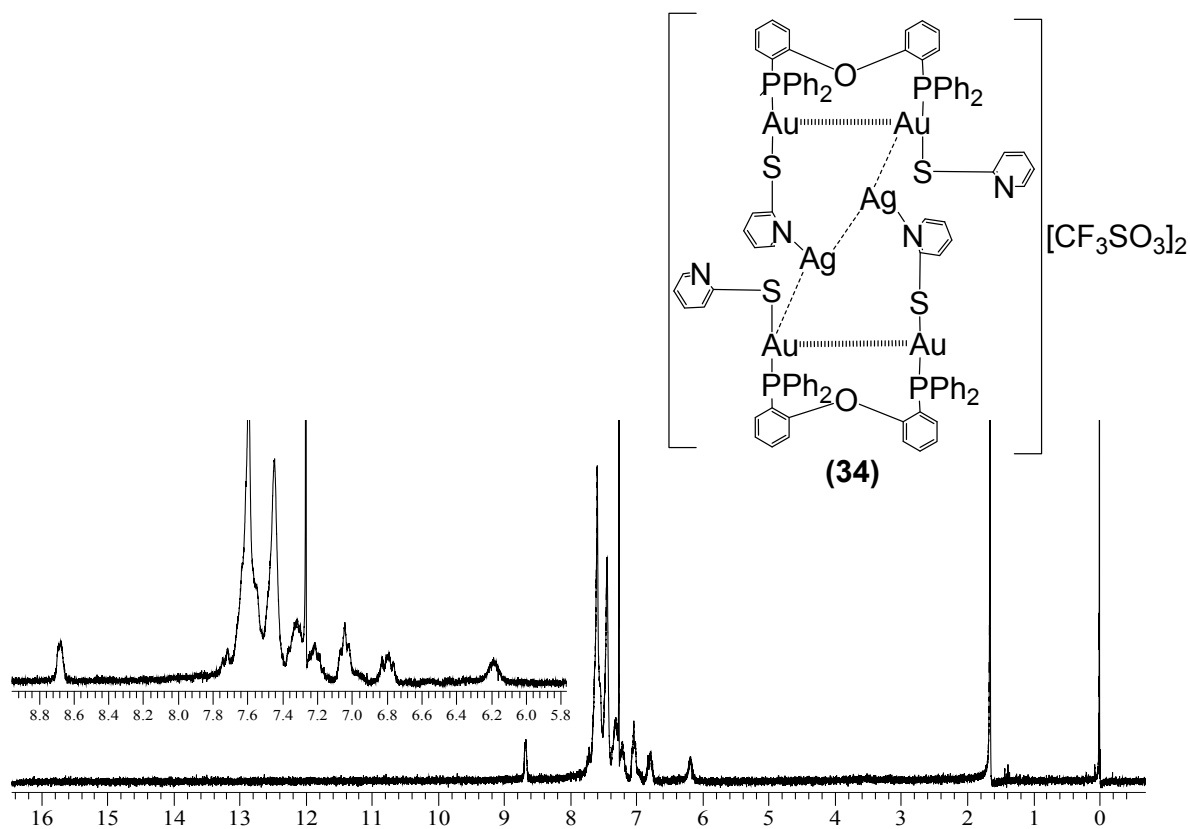
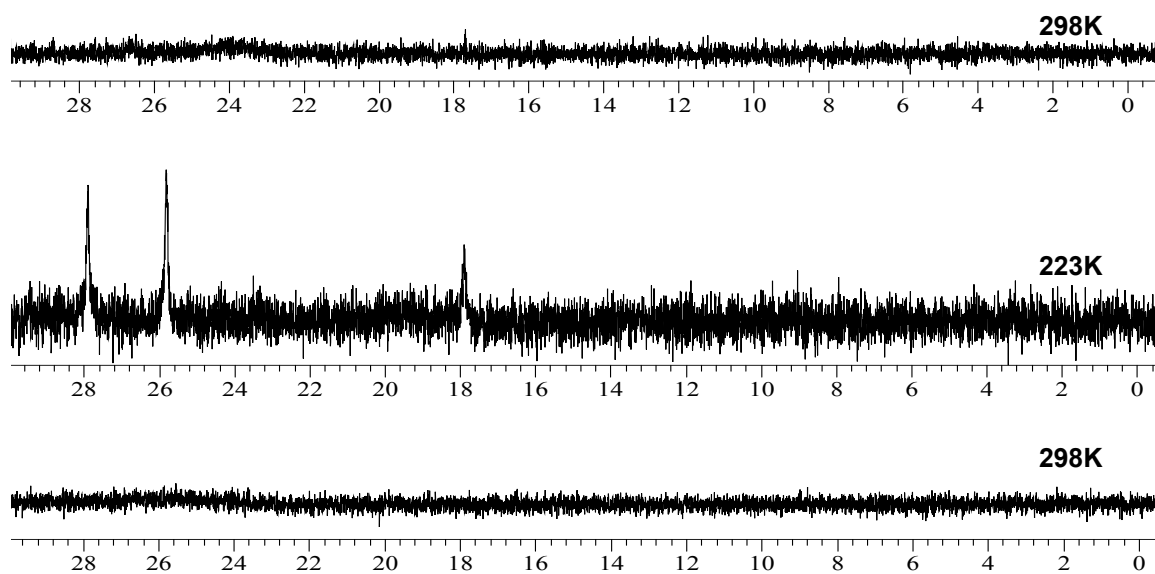
Sólido; T=298K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=401$ nm (izq.), 420 nm (der.)

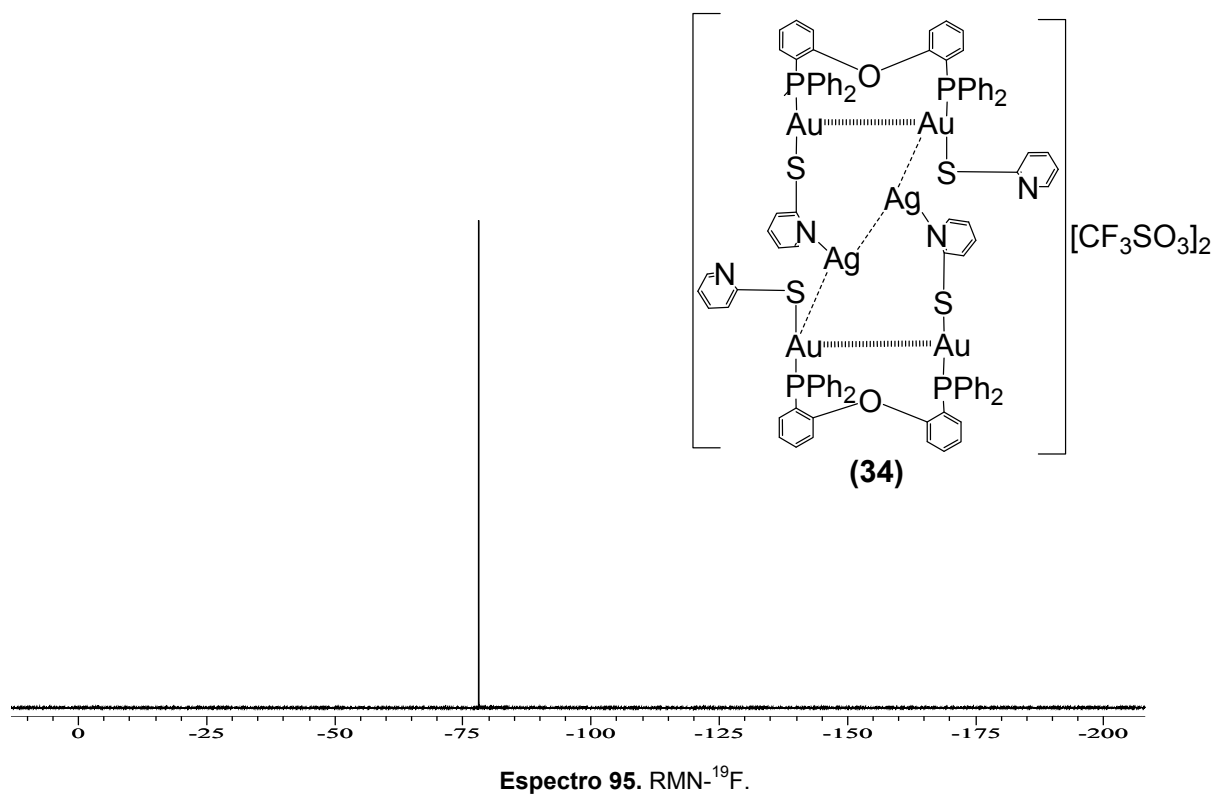
**Espectro 91.**

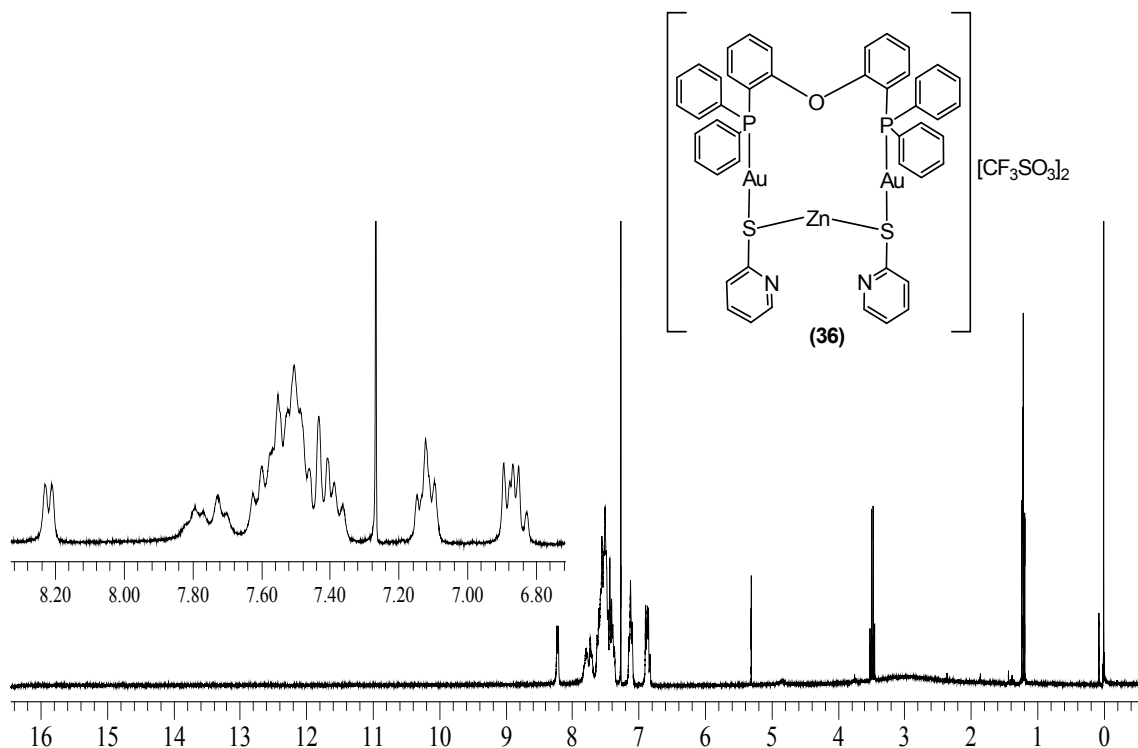
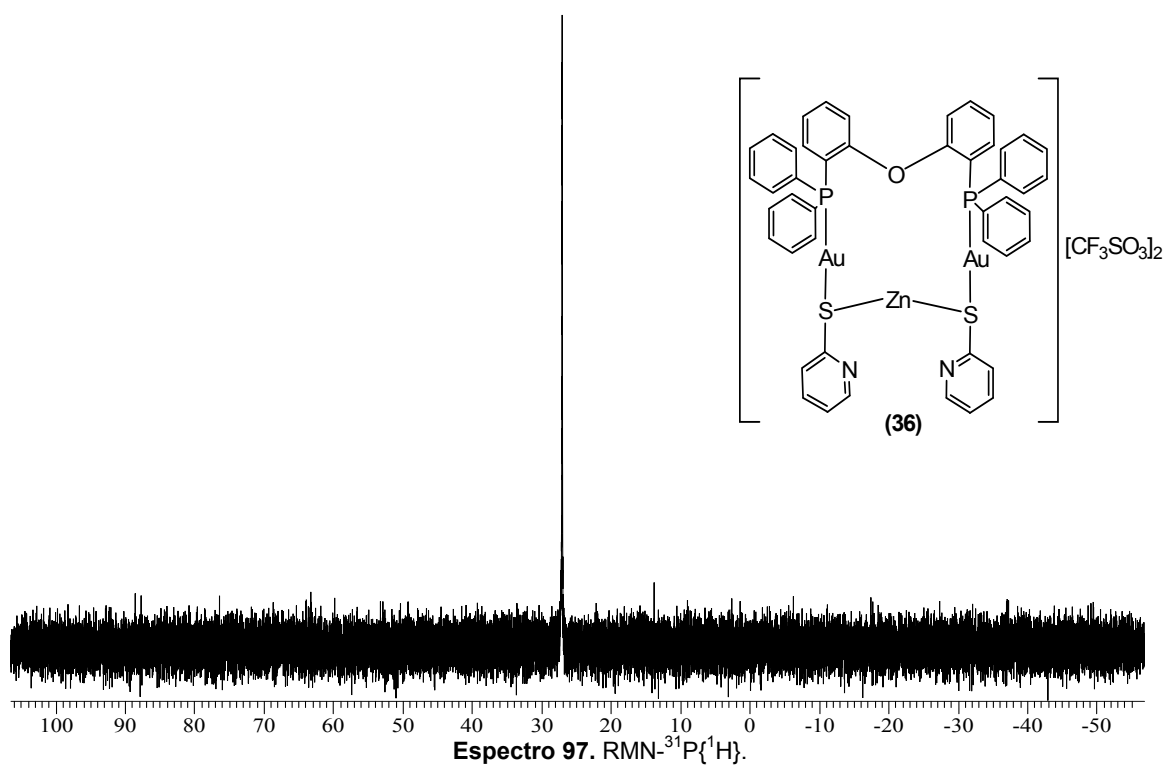
Disolución [10^{-3} M] CH_2Cl_2 desgasificado; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL); $\lambda_{\text{EXC}}=354$ nm.

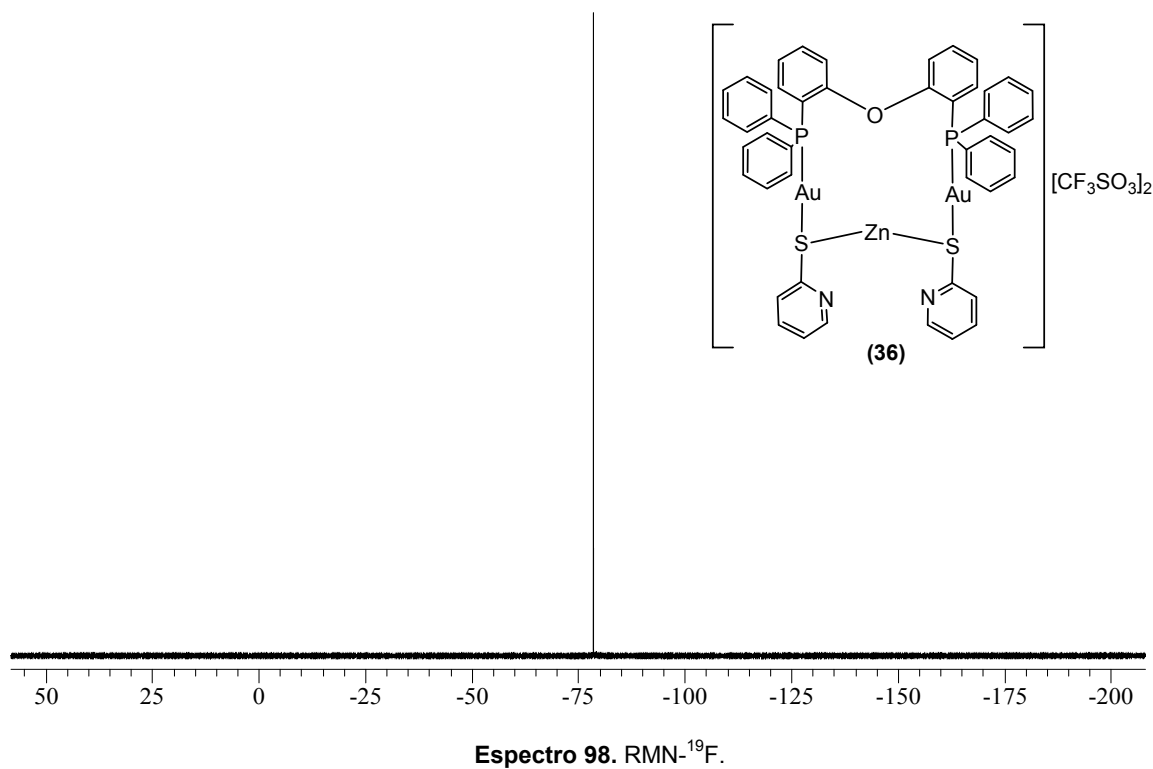
**Espectro 92.**

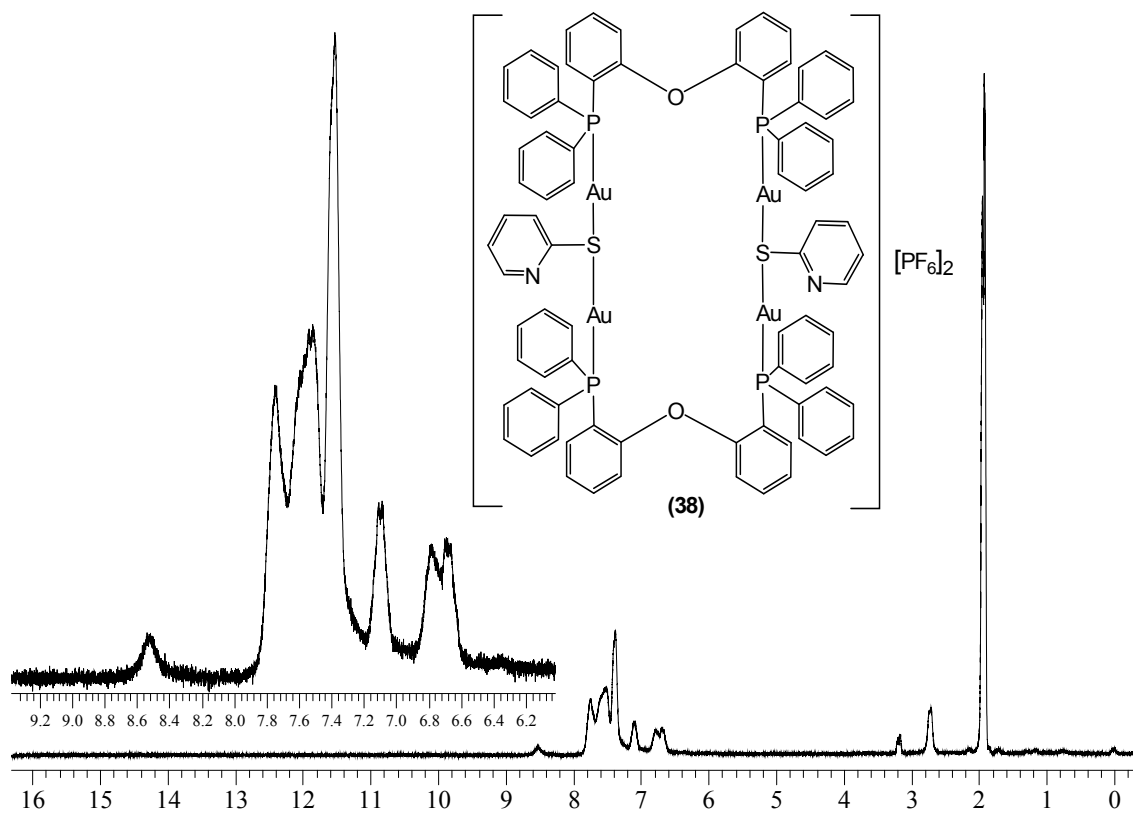
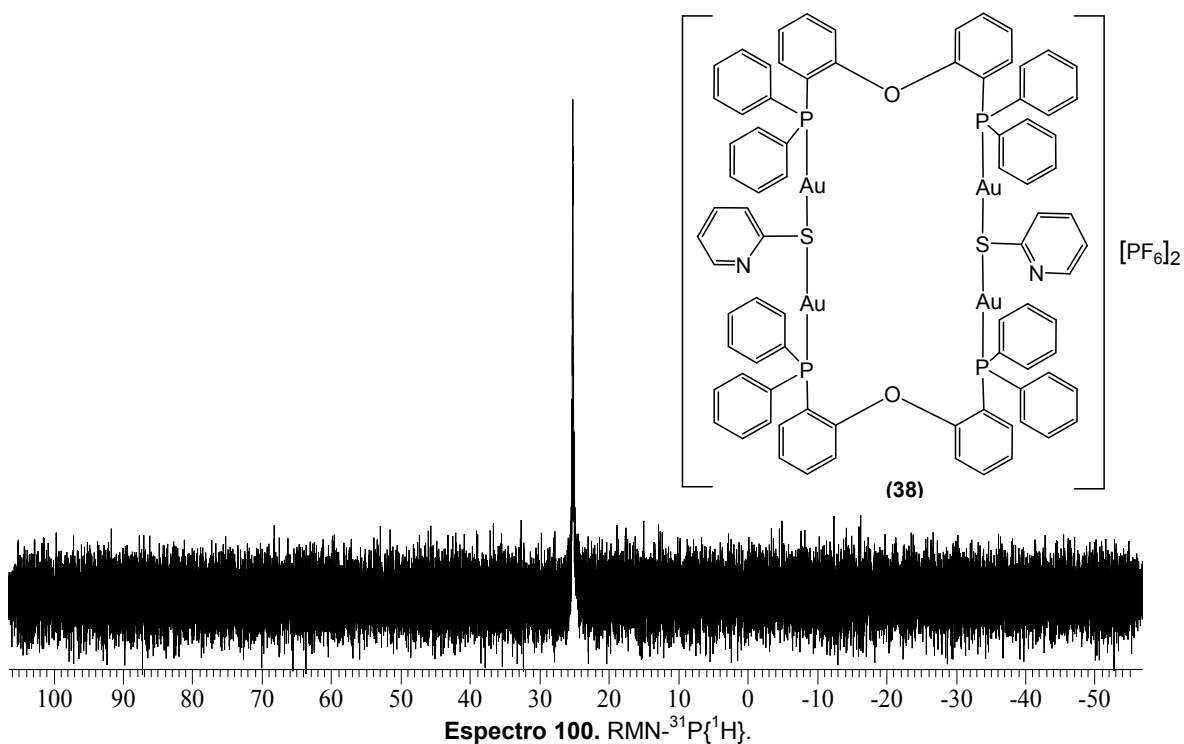
Sólido; T=77K; Excitación (ROSA) y Emisión Electrónica (AZUL);
 $\lambda_{\text{EXC}}=418$ nm (izq.), 470 nm (der.)

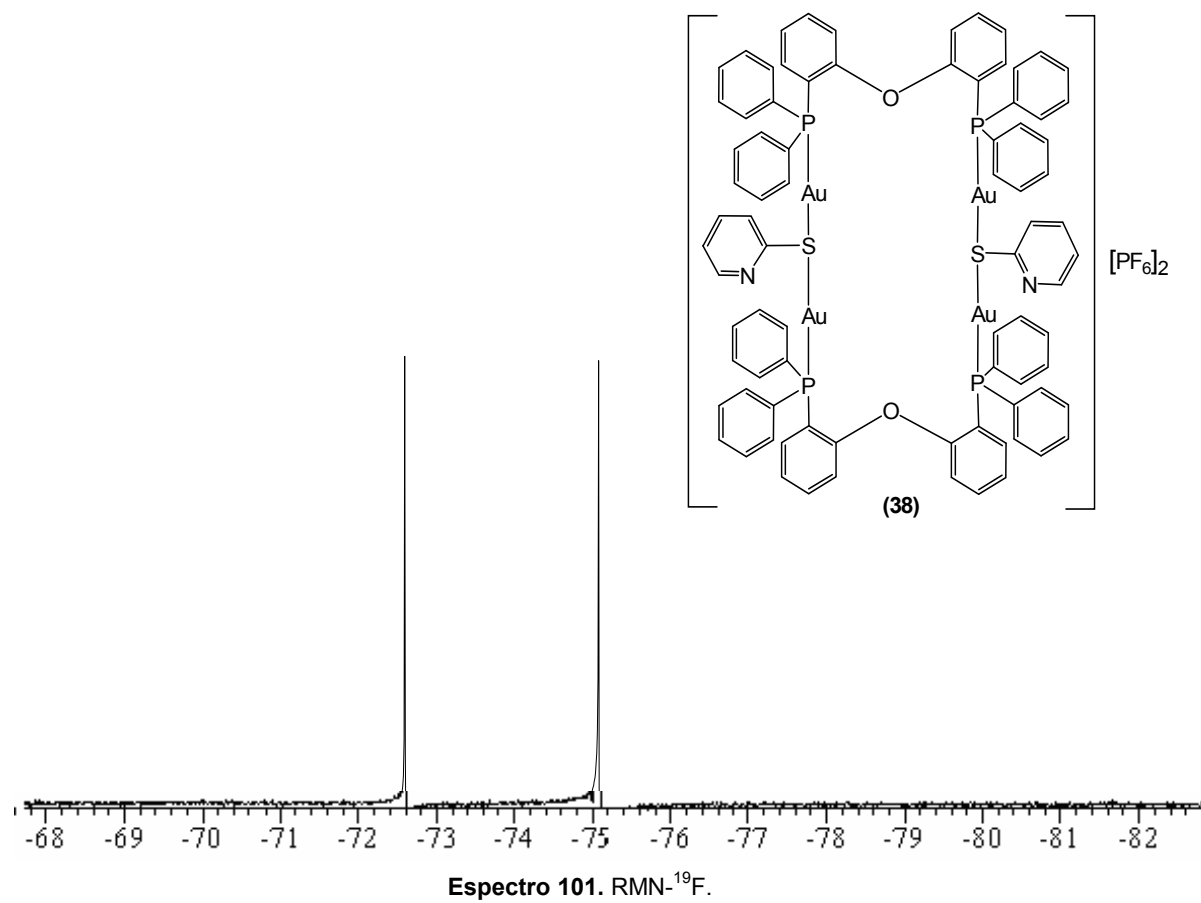
8.1.19. $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_4(\mu\text{-dpephos})\text{Ag}_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ Espectro 93. RMN- ^1H .Espectro 94. RMN- ^{31}P a temperatura variable.

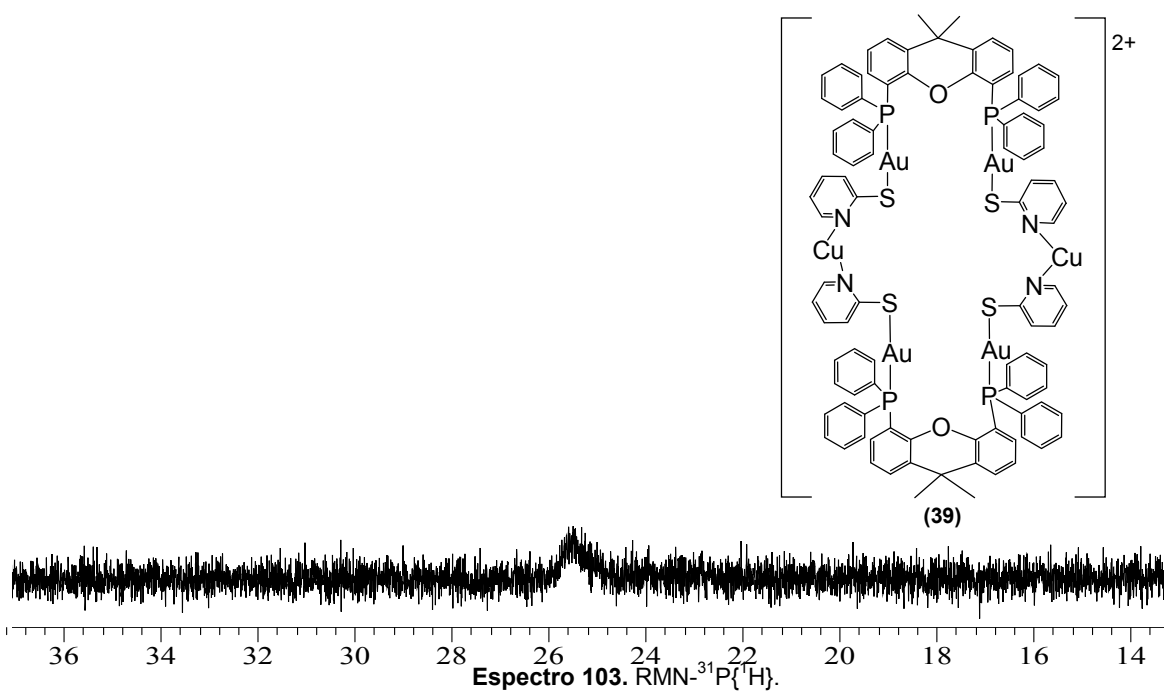
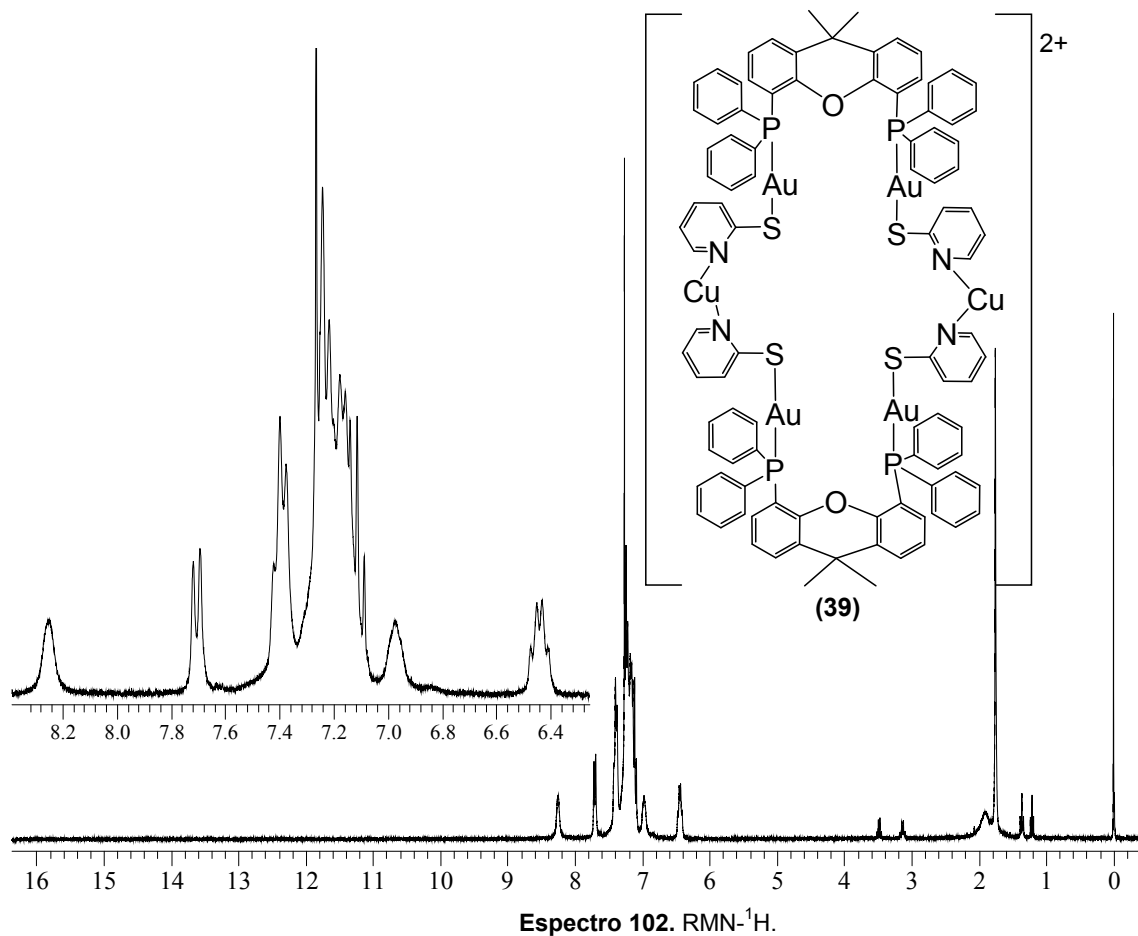


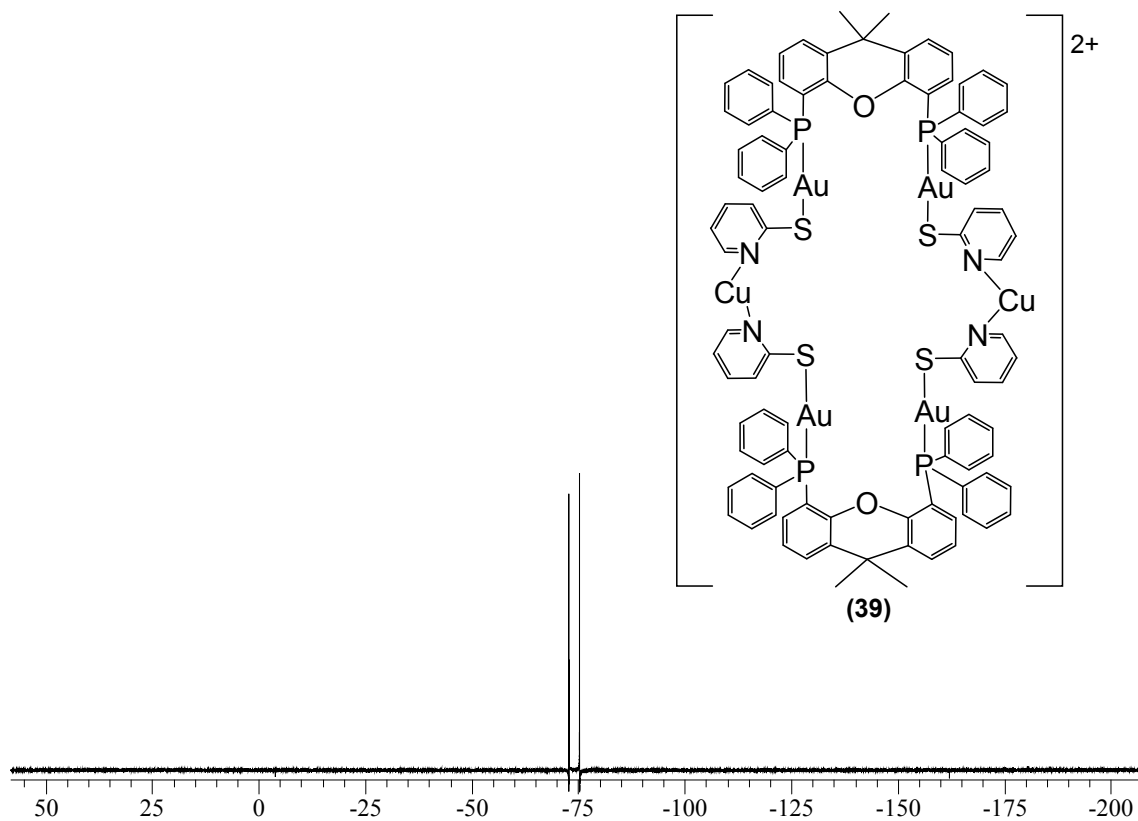
8.1.20. $[\text{Au}_2(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})\text{Zn}][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ Espectro 96. RMN- ^1H .Espectro 97. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.



8.1.21. $[\text{Au}_4(2\text{-pyS})_2(\mu\text{-dpephos})_2][\text{PF}_6]_2$ Espectro 99. RMN^{-1}H .Espectro 100. $\text{RMN}^{-31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.



8.1.22. $[\text{Au}_4\text{Cu}_2(\mu\text{-xantphos})_2(2\text{-pyS})_4][\text{PF}_6]_2$ 

Espectro 104. RMN- ^{19}F .

8.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

	[Au ₂ (2-pyS) ₂ (μ-dpephos)] (27)	[Au ₂ (2-pyS) ₂ (μ-xantphos)] (28)	[Au ₂ (2-pyS) ₂ (μ-dbfphos)] (29)	[Au ₂ (4-pyS) ₂ (μ-dpephos)] (31)	[Au ₂ (μ-xantphos)(4pyS) ₂] (32)	[Au ₄ (2-pyS) ₂ (μ-dpephos) ₂] MeCN/Hexano, Dietiléter (38)	
Fórmula Empírica	C ₄₆ H ₃₆ Au ₂ N ₂ O P ₂	C ₄₉ H ₄₀ Au ₂ N ₂ OP ₂ S ₂	C ₄₇ H ₃₅ Au ₂ Cl ₃ N ₂ OP ₂ S ₂	C ₄₆ H ₃₆ Au ₂ N ₂ O P ₂ S ₂	C ₄₉ H ₄₀ Au ₂ N ₂ O P ₂ S ₂	C ₉₆ H ₈₅ Au ₄ F ₁₂ N ₉ O ₂ P ₆ S ₂	C ₈₂ H ₆₄ Au ₄ F ₁₂ N ₂ O ₂ P ₆ S ₂
Peso	1152.76	1192.82	1270.11	1152.76	1192.82	2662.54	2375.16
Temperatura	298(2) K	120(2) K	120(2) K	120(2) K	120(2) K	120(2) K	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P ₂ ₁ /n	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /n	P-1	P ₂ ₁ /c
Dimensiones de la Celda unitaria	a = 12.109(5) Å b = 14.393(8) Å c = 14.367(9) Å α = 82.608(6)° β = 65.217(5)° γ = 65.185(5)°	a = 11.3288(2) Å b = 23.4204(7) Å c = 16.4619(5) Å α = 90° β = 97.9960(10)° γ = 90°	a = 16.0808(3) Å b = 14.1705(2) Å c = 20.3254(4) Å α = 90° β = 110.0070(10)° γ = 90°	a = 24.799(4) Å b = 8.9318(13) Å c = 20.463(3) Å α = 90° β = 90.602(6)° γ = 90°	a = 11.9335(3) Å b = 22.4748(4) Å c = 16.0256(3) Å α = 90° β = 97.3420(10)° γ = 90°	a = 13.2186(3) Å b = 13.7263(3) Å c = 15.4723(4) Å α = 112.4410(10)° β = 98.4350(10)° γ = 99.0510(10)°	a = 13.0731(5) Å b = 24.4596(8) Å c = 14.2373(5) Å α = 90° β = 92.5070(10)° γ = 90°
Volumen	2060.0(18) Å ³	4325.3(2) Å ³	4352.09(13) Å ³	4532.5(12) Å ³	4262.87(15) Å ³	2495.84(10) Å ³	4548.2(3) Å ³
Z	2	4	4	4	4	1	2
Densidad (calculada)	1.858 Mg / m ³	1.832 Mg / m ³	1.938 Mg / m ³	1.689 Mg / m ³	1.859 Mg / m ³	1.771 Mg / m ³	1.734 Mg / m ³
Coefficiente de Absorción	7.331 mm ⁻¹	6.986 mm ⁻¹	7.128 mm ⁻¹	6.664 mm ⁻¹	7.089 mm ⁻¹	6.072 mm ⁻¹	6.650 mm ⁻¹
F(000)	1108	2304	2440	2216	2304	1286	2264
Cristal	Aguja; Incoloro	Incoloro	Plato; Incoloro	Incoloro	Bloque; Incoloro	Plato; incoloro	Bloque; Incoloro
Tamaño de cristal	0.40 x 0.22 x 0.08 mm ³	0.23 x 0.05 x 0.04 mm ³	0.66 x 0.30 x 0.06 mm ³	0.60 x 0.18 x 0.03 mm ³	0.38 x 0.20 x 0.18 mm ³	0.38 x 0.17 x 0.04 mm ³	0.24 x 0.22 x 0.14 mm ³
θ Ángulo para colección de datos	22.74°	3.01 – 27.48°	2.92 – 27.48°	2.98 – 25.00°	3.01 – 27.48°	2.92 – 27.48°	2.98 – 27.48°
Intervalos	-14 ≤ h ≤ 14,	-14 ≤ h ≤ 14, -	-20 ≤ h ≤ 20,	-27 ≤ h ≤ 28,	-15 ≤ h ≤ 15,	-17 ≤ h ≤ 17,	-16 ≤ h ≤ 16,

de índices	$-17 \leq k \leq 17,$ $-16 \leq l \leq 16$	$30 \leq k \leq 30,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq k \leq 18,$ $-26 \leq l \leq 23$	$-10 \leq k \leq 10,$ $-20 \leq l \leq 24$	$-29 \leq k \leq 28,$ $-20 \leq l \leq 20$	$-17 \leq k \leq 17,$ $-20 \leq l \leq 20$	$-31 \leq k \leq 31,$ $-18 \leq l \leq 18$
Reflexiones Recogidas	19881	38797	47811	22539	42023	49521	43060
Reflexiones Independientes	7214 [$R_{int} = 0.0658$]	9877 [$R_{int} = 0.0687$]	9959 [$R_{int} = 0.0657$]	7327 [$R_{int} = 0.0906$]	9751 [$R_{int} = 0.0526$]	11392 [$R_{int} = 0.0404$]	10389 [$R_{int} = 0.0451$]
Recogido hasta $\theta = 27.48^\circ$	No Medido	99.5 %	99.8 %	91.6 %	99.8 %	99.6 %	99.6 %
Corrección de Absorción	Semi-empírico de equivalentes	Semi-empírico de equivalentes	Semi-empírico desde equivalentes	Semi-empírico desde equivalentes	Semi-empírico desde equivalentes	Semi-empírico desde equivalentes	Semi-empírico desde equivalentes
Radio de Transmisión Max. y min.	0.588722	0.7675 y 0.2964	0.6744 y 0.0886	0.8251 y 0.1084	0.3618 y 0.1737	0.7932 y 0.2062	0.4562 y 0.2982
Método de Refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados F^2	Matriz completa de mínimos cuadrados F^2	Matriz completa de mínimos cuadrados F^2	Matriz completa de mínimos cuadrados F^2	Matriz completa de mínimos cuadrados F^2	Matriz completa de mínimos cuadrados F^2	Matriz completa de mínimos cuadrados F^2
F^2	0.846	1.131	1.022	1.134	1.042	1.056	1.024
R índices finales [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.1620$ $wR2 = 0.1203$	$R1 = 0.0620$ $wR2 = 0.1160$	$R1 = 0.0411$ $wR2 = 0.0964$	$R1 = 0.1019$ $wR2 = 0.2724$	$R1 = 0.0322$ $wR2 = 0.0616$	$R1 = 0.0334$ $wR2 = 0.0854$	$R1 = 0.0336$ $wR2 = 0.0706$
R índices	$R1 = 0.1843$ $wR2 = 0.0658$	$R1 = 0.0886$ $wR2 = 0.1298$	$R1 = 0.0582$ $wR2 = 0.1043$	$R1 = 0.1423$ $wR2 = 0.3088$	$R1 = 0.0464$ $wR2 = 0.0660$	$R1 = 0.0408$ $wR2 = 0.0891$	$R1 = 0.0466$ $wR2 = 0.0744$