



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
BINUCLEARES DE ORO CON DIARSINAS Y TIOLATOS
FLUORADOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

DIANA KAREN CARRANZA PÉREZ



MÉXICO, D. F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Hugo Torrens Miquel
VOCAL: Profesor: Silvia Elena Castillo Blum
SECRETARIO: Profesor: Armando Marín Becerra
1er. SUPLENTE: Profesor: Baldomero Gómez Reyes
2° SUPLENTE: Profesor: Jorge Luis López Zepeda

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Edificio B. División de estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica, Laboratorio 209. UNAM.

Agradecemos a DGAPA-UNAM PROYECTO IN202314 y a CONACYT PROYECTO CB-2012-177498

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Hugo Torrens Miquel.

SUSTENTANTE:

Diana Karen Carranza Pérez

Índice

	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	
2.1 Oro	3
2.2 Arsénico	6
2.3 Arsinas	8
2.4 Fluorotioles	9
3. Objetivos	12
4. Sección experimental	
4.1 Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$	14
4.2 Síntesis de $[\text{Cl-Au}-(\text{Ph}_2)\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-Cl}]$	14
4.3 Síntesis de $[\text{Cl-Au}-(\text{Ph}_2)\text{AsCH}_2\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-Cl}]$	14
4.4 Síntesis de $[\text{F}_5\text{C}_6\text{S-Au}-(\text{Ph}_2)\text{AsCH}_2\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-SC}_6\text{F}_5]$	15
4.5 Síntesis de $[\text{F}_3\text{CF}_4\text{C}_6\text{S-Au}-(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)\text{-Au-SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3]$	15
4.6 Síntesis de $[\text{F}_4\text{HC}_6\text{S-Au}-(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)\text{-Au-SC}_6\text{HF}_4]$	15
4.7 Síntesis de $[\text{F}_3\text{CH}_2\text{CS-Au}-(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2)\text{-Au-SCH}_2\text{CF}_3]$	16
4.8 Síntesis de $[\text{F}_5\text{C}_6\text{S-Au}-(\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2)\text{-Au-SC}_6\text{F}_5]$	16
4.9 Síntesis de $[\text{F}_3\text{CF}_4\text{C}_6\text{S-Au}-(\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2)\text{-Au-SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3]$	16
4.10 Síntesis de $[\text{F}_4\text{HC}_6\text{S-Au}-(\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2)\text{-Au-SC}_6\text{HF}_4]$	17
4.11 Síntesis de $[\text{F}_3\text{CH}_2\text{CS-Au}-(\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2)\text{-Au-SCH}_2\text{CF}_3]$	17
5. Resultados	
5.1 Análisis elemental	18
5.2 Espectroscopía Vibracional (IR)	19
5.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	22
5.4 Difracción de Rayos-X	28
6. Conclusiones	31

7. Instrumentación	32
8. Referencias	33
9. ANEXOS	
ANEXO 1. Infrarrojo	34
ANEXO 2. RMN	37
ANEXO 3. Rayos X de $[(\text{Ph}_2)\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{Ph}_2)]$	45
ANEXO 3.1 Rayos X de B3	48

1. INTRODUCCIÓN

En el desarrollo histórico de los pueblos, los recursos minerales han participado como proveedores de materiales y materias primas para solucionar, desde situaciones propias de la vida cotidiana, hasta elementos que reflejan las creencias religiosas, las necesidades artísticas, *etcétera*.

Para entender con mayor precisión la importancia de los recursos minerales es necesario especificar que un mineral es un sólido de origen natural, que posee una composición química definida o variable dentro de límites estrechos, y una disposición atómica ordenada que define su estructura cristalina. Algunos minerales como el talco, asbesto y azufre se utilizan prácticamente tal y como se han extraído, es decir, con apenas sufrir modificaciones en su estado natural. Sin embargo, la mayoría de ellos deben someterse a un proceso industrial para obtener un material utilizable. Algunos de los productos más familiares de esta clase son: ladrillos, vidrios, cementos, yeso y un gran número de metales que van desde el hierro hasta el oro.

Hoy en día la investigación científica es interdisciplinaria, el mínimo desarrollo de la química en nuestro país no repercute sólo sobre la química misma y su industria, sino también sobre la física, la biología y la tecnología en general. Desde hace tiempo nuestro grupo de investigación se ha dedicado a estudiar diversos aspectos de la química de compuestos fluoroazufrados. Debido al gran interés en materiales que contengan átomos de flúor y azufre se ha logrado un gran desarrollo de potentes agentes terapéuticos y agrícolas basados en compuestos organofluorados, por ejemplo, retinoides fluorados, feromonas e inhibidores enzimáticos.

A pesar de que la química con ligantes fluorados es poco conocida, esto no la hace menos relevante; el interés en compuestos fluoroazufrados se debe, además de lo mencionado, a que México es un importante productor mundial tanto de azufre como de fluorita, materia prima para la obtención del flúor.

Aunado a la relevancia de los compuestos fluoroazufrados, existe un gran interés en la química de coordinación de compuestos de oro(I) con ligantes tiolato por diversas razones como son su uso en el área farmacéutica, el uso de los compuestos de oro como aditivos de lubricación, y su aplicación a la química supramolecular. Entre las características de estos compuestos se encuentra la inducción de la interacción Au · · · Au (aurofilicidad) en estado sólido, estudios teóricos recientes de Pyykko *et al.* han sugerido que la interacción aurofílica se ve aumentada mediante la introducción de un grupo SR (tiolato) a un compuestos de oro(I).

En este trabajo se exponen, primero, aspectos generales de los átomos y grupos funcionales que fueron utilizados a lo largo de su desarrollo. Posteriormente se plantea el objetivo general de este trabajo y se describe la síntesis de la familia de compuestos que se estudió, de fórmula general $[R_F-Au-(Ph_2As(CH_2)_nAsPh_2)-Au-R_F]$ con $n= 1$ ó 2 y R_F incluye SC_6F_5 , SC_6HF_4 , $SC_6F_4CF_3$ Y SCH_2CF_3 . Finalmente se discute la caracterización espectroscópica de los compuestos estudiados, en la que se incluyen las técnicas de espectroscopía vibracional (infrarrojo) (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) de 1H , ^{19}F y, en uno de los casos, difracción de rayos X en monocristal.

Es importante aclarar que, aunque se sintetizaron todos los compuestos mencionados, la caracterización de los derivados del ligante SCH_2CF_3 mostró una mucho mayor complejidad, por lo que estos no se exponen en el presente trabajo ya que consideramos que el comportamiento de este tiolato ante las arseninas utilizadas debe ser estudiado minuciosamente en un trabajo más extenso. Por esta razón sólo se presenta la caracterización de 6 de los 8 compuestos originalmente planteados y estudiados a lo largo de este proyecto.

2. ANTECEDENTES

2.1 ORO

Junto con el cobre y la plata, el oro forma parte del también llamado grupo de los “metales de acuñar” por su empleo tradicional en la fabricación de monedas. Fueron, casi con total certeza, los tres primeros metales conocidos por el ser humano, por ejemplo:

- En la Edad de Piedra, el oro era ya empleado con fines ornamentales.
- En Egipto, en el año 3400 a. C., ya se usaban monedas de oro.

En cuanto a sus propiedades atómicas y físicas:

- Tiene un isótopo estable, ^{197}Au
- Es el más electronegativo de todos los metales: su valor de 2.4 (escala Pauling) igual a la del Se y se aproxima al del S y I.
- Presenta una estructura fcc en estado sólido.
- Es el más dúctil y maleable de los metales: un cm^3 de éste puede moldearse en una lámina de 18 m^2 .

Para el oro no se ha descrito ninguna función biológica natural. Sin embargo presenta interés terapéutico, siendo éste limitado al diagnóstico, ya que aunque el ^{198}Au es un emisor β que se utiliza para la visualización del hígado y del bazo, su aplicación es limitada porque forma fácilmente coloides *in vivo* y las dosis absorbidas por el paciente pueden ser excesivas¹.

El oro es el más noble de los metales, siendo el único que no es atacado por el oxígeno o azufre a cualquier temperatura. Es tal vez el más hermoso de los elementos químicos y ha sido conocido y apreciado por el hombre desde el primer momento, su belleza y rareza lo ha llevado a su uso en joyería y como un estándar para sistemas monetarios en todo el mundo. Puesto que el oro es un metal muy maleable, es típicamente aleado para darle más fuerza².

El oro se encuentra en la naturaleza en su forma nativa. Se sabe que puede formar compuestos en los que se encuentra en distintos estados de oxidación, desde -1 a +5, siendo +1 y +3 los más comunes³. El ion oro(I) es el que participa en la familia de compuestos que se sintetizó en este trabajo.

El oro(I) es un ion muy blando, puede formar compuestos lineales, trigonal planos o tetraédricos usando sus orbitales 6s y algunos de los 6p para enlazarse. Para el oro(I), la tendencia a formar compuestos lineales es mucho más marcada que para el Cu(I) o el Ag(I)⁴.

Este ion forma numerosos complejos, muchos de los cuales son extremadamente estables, pero se someten fácilmente a reacciones de intercambio de ligantes. Estos complejos tienen números de coordinación que van de 1 a 4, siendo 2 el número de coordinación más común⁵.

El oro(I) tiene una configuración electrónica de capa llena $5d^{10}$ que dicta sus propiedades químicas. Por mucho tiempo se mantuvo una distinción entre los electrones “de valencia” y los electrones esencialmente inactivos “de no valencia”, esto se tomó como una regla la cual sirvió de base para los sistemas de clasificación, marcando la química de los compuestos de este tipo. En la década de 1980, ya era evidente que esa forma de pensar era una simplificación y que habría que cambiarla⁶. Se encontró una gran cantidad de evidencia que mostraba que cationes metálicos con capa llena, entre los que se esperaba que hubiese repulsión, se atraían.

Entre las aplicaciones que tienen los compuestos de oro se encuentra la posibilidad de llevar a cabo el ensamblaje de nanopartículas controlando su tamaño y forma, esto se ha convertido en un reto importante debido a que muchas áreas de investigación de frontera como son la catálisis, el diagnóstico médico y el almacenaje de información, basan su éxito cada vez más en el control del arreglo específico de los átomos y la miniaturización de los componentes⁷.

Las aplicaciones de las nanopartículas se han extendido desde diversos tipos de sensores y dispositivos analíticos, revestimientos y tintas de sinterización a

diagnósticos médicos y terapéuticos. El uso de los sistemas de oro a nanoescala sin duda debe ser uno de los materiales más versátiles y valiosos disponibles⁵.

Los compuestos con oro(I) y los sistemas oro-tiolato tienen una gran diversidad de aplicaciones. Han atraído mucha atención debido a su gran diversidad estructural y a que muchos de ellos exhiben una fuerte luminiscencia⁸.

Desde la antigüedad, el oro ha sido apreciado no sólo por su belleza, sino también con fines medicinales. El uso terapéutico de oro en china y otras civilizaciones antiguas se remonta a alrededor de 2500 a.C. *Swarna bhasma* (ceniza de oro) es un remedio que contiene oro puro utilizado por los médicos en la india desde la antigüedad para tratar una variedad de trastornos y enfermedades, incluyendo la pérdida de la memoria, infertilidad, asma bronquial, la artritis reumatoide y la diabetes mellitus.

El uso de los compuestos de oro en la medicina moderna se inicia con el descubrimiento, por el bacteriólogo alemán Robert Koch en 1890, de que el cianuro de oro, $K[Au(CN)_2]$, tiene propiedades bacteriostáticas contra el bacilo de la tuberculosis⁵.

También se ha empleado como catalizador en procesos de gran importancia por su aplicación e impacto ecológico. Se ha reportado que partículas de oro sobre óxidos de metales de transición, como el sistema Au/TiO₂, aumentan la rapidez de la oxidación de CO a CO₂ a temperaturas extremadamente bajas (-73 °C), demostrando ser un catalizador superior al Pt para este tipo de conversión³.

En la búsqueda de procesos menos dañinos para el medio ambiente, otro de los que recientemente se ha visto favorecido por el uso de catalizadores de oro, es el acoplamiento de aldehídos, alquinos y aminas para formar propargilaminas en altos rendimientos. Este método está basado en la activación de un alquino y en el acoplamiento de los tres componentes (aldehído, alquino y amina) catalizado por sales de oro en un medio acuoso. La reacción es general y puede aplicarse a aldehídos y aminas tanto aromáticas como alifáticas, y se obtienen rendimientos cuantitativos en la mayoría de los casos; no se requiere ningún tipo de co-

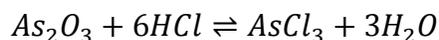
catalizador, se emplea menos del 1 % mol del catalizador y se obtiene exclusivamente la propagrilamina y agua como producto secundario de la reacción⁹.

2.2 ARSENICO

Como sus elementos contiguos del sistema periódico (fósforo, antimonio, silicio, selenio, telurio, azufre y estaño) presenta el fenómeno de alotropía. Se han descrito cuatro formas alotrópicas del arsénico: metálica, gris, parda y amarilla. La más importante es la metálica, llamada también arsénico α . Esta forma es cristalina, de color gris, brillo acerado, quebradiza y conduce bien la electricidad; esta conductividad eléctrica es unas tres veces mayor que la del bismuto y quizás constituye la propiedad metálica más acusada del arsénico.

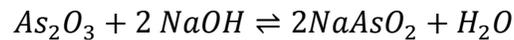
Se sublima a 450° c, sin fundir, dando vapores amarillos, que condensados bruscamente a baja temperatura, originan la variedad alotrópica amarilla, soluble en sulfuro de carbono. Este arsénico amarillo, por la acción de la luz, pasa a la forma parda y, finalmente, a la gris¹⁰.

El grupo 15 de la clasificación periódica incluye al arsénico el cual participa en cierta medida de las propiedades de los no metales y de los metales. Esto puede ilustrarse estudiando el óxido As_2O_3 , éste puede dar sales en las que el arsénico se comporta químicamente como un metal. Tratado por ácido clorhídrico, por ejemplo, da tricloruro de arsénico.



En el tricloruro de arsénico el As desempeña el papel del metal.

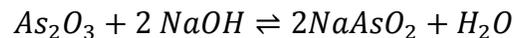
En medio alcalino se forman, en cambio, sales en las que el arsénico se comporta químicamente como no metal: los arsenitos. Con NaOH por ejemplo:



El arsénico es un elemento que rara vez se encuentra libre en la naturaleza. Generalmente lo podemos encontrar como sulfuro, siendo muy común hallar el disulfuro de arsénico AsS_2 asociado con disulfuro de hierro FeS_2 . El azufre que se encuentra en la naturaleza frecuentemente contiene arsénico en pequeña proporción.

Los óxidos más importantes del arsénico son el trióxido As_2O_3 y el pentóxido As_2O_5 . Forma además el tetróxido As_2O_4 . El primero es altamente venenoso y se emplea extensamente para combatir las plagas tanto animales como vegetales.

Casi nunca se emplea directamente el As_2O_3 si no sus sales, por ejemplo el arsenito de sodio $NaAsO_2$, que puede obtenerse tratando el trióxido de arsénico por una solución de hidróxido de sodio:



Para combatir la sarna de los ovinos y la garrapata de los vacunos se han usado extensamente baños de soluciones de arsenito de sodio. El inconveniente de estos baños reside en que resultan tóxicos para los animales y pueden llegar a causar la mortandad de los mismos si no se ejerce un buen control. Por esta razón en los últimos años se ha buscado sustituirlos por otros plaguicidas menos tóxicos.

Para combatir las plagas de los vegetales se emplean combinaciones insolubles de arsénico que son ingeridas por los insectos mordedores y se solubilizan lentamente en el estómago y causan su muerte. Los hormiguicidas a base de arsenito de calcio han sido usados en gran escala¹¹.

El arsénico es un metaloide con propiedades en las que predomina el carácter no metálico. Tanto el elemento como sus compuestos son tóxicos, en parte porque este elemento imita casi a la perfección el comportamiento químico del fósforo sin ser capaz de funcionar como éste en los tejidos vivos, con resultados letales. Ciertos insecticidas y fungicidas agrícolas contienen arsénico. El elemento se utiliza además en aplicaciones de semiconductores y en láseres¹².

2.3 ARSINAS

Los derivados orgánicos del arsénico son importantes ya que, prescindiendo de la toxicidad común a todos los compuestos de arsénico, ejercen en el organismo reacciones fisiológicas interesantes que muchas veces aumentan su toxicidad y hacen de ellos importantes sustancias utilizadas como medicamentos o estimulantes¹³.

Al pasar del fósforo al arsénico aumenta el carácter metálico, ni el hidruro de arsénico ni sus derivados alquilados, las arsinas, poseen propiedades básicas; sólo los hidróxidos de arsonio cuaternario son bases:

Arsina primaria	Arsina secundaria	Arsina terciaria	Hidróxido de arsonio cuaternario
$RAsH_2$	R_2AsH	R_3As	$R_4^+As^-OH$

Por esta razón, las arsinas primarias, secundarias y terciarias a diferencia de las aminas y fosfinas no se pueden obtener por alquilación del hidruro de arsénico.

Las arsinas primarias se obtienen por la reducción de los ácidos monoalquil- y monoarilarsónicos, que resultan accesibles por la alquilación o arilación del ácido arsénico. Las arsinas secundarias resultan en la reducción de dialquil- o diarilcloroarsinas. Las arsinas terciarias se pueden obtener, de forma análoga a

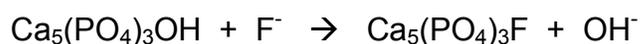
las fosfinas terciarias, por reacción del tricloruro de arsénico con compuestos de Grignard.

Las arsinas, con excepción de la metilarsina, que es gaseosa, son líquidos volátiles, venenosos e insolubles en agua, de olor aliáceo, que poseen un fuerte carácter reductor. Las arsinas terciarias reaccionan con el oxígeno del aire originando óxidos de arsina, R_3AsO , en los que el oxígeno, al igual que en los óxidos de fosfina, está doblemente unido. Las arsinas terciarias forman con los halogenuros de alquilo sales de arsonio cuaternario¹⁴.

2.4 FLUOROTIOLES

Los tiolatos son especies aniónicas derivadas de los tioles, considerados como pseudohalógenos porque su comportamiento químico es similar al de los halógenos: forman ácidos $RS-H$, sales $RS-M$, dímeros $RS-SR$ y compuestos intertiolatos $RS-SR'$. Son ligantes blandos típicos, fuertes donadores de densidad electrónica con una gran afinidad por ciertos iones metálicos, con los que forman enlaces coordinados fuertes que resultan en una amplia gama de estructuras y enlaces distintos¹⁵. Esto se debe a que las propiedades estéricas y electrónicas de los tiolatos se pueden modificar fácilmente cambiando el grupo R unido al azufre.

En la tabla periódica, el flúor es el primer miembro del grupo 17, de los llamados *halógenos*, y el más abundante: representa el 0.065 % de la corteza terrestre. Es muy reactivo, por lo que no se encuentra en estado elemental en la naturaleza: existe principalmente en forma de los minerales fluorita, CaF_2 , criolita, Na_3AlF_6 , y fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F_2$; en el ser humano se encuentra presente en los huesos¹⁶ y hoy en día, en los dientes como resultado de un intercambio con fluoruro conforme a la siguiente reacción:



Es el elemento más electronegativo, lo que le da características muy especiales; sólo se presenta en dos estados de oxidación: 0 para el flúor molecular y -1 para sus compuestos. En química de coordinación, la fluoración de los ligantes clásicos es una poderosa herramienta para modificar la esfera de coordinación de compuestos inorgánicos y organometálicos. Tanto las propiedades químicas como físicas de dichos compuestos se ven dramáticamente alteradas al incorporar átomos de flúor en los ligantes.

El intercambio entre el hidrógeno y el flúor es la base de numerosos procesos químicos. Esta sustitución tiene dos consecuencias generales, una de ellas topológica, ésta es producto del cambio de dimensiones entre hidrógeno y flúor. La segunda consecuencia es electrónica, se deriva de la diferencia en el carácter electroatractor entre ambos átomos¹⁷.

Podemos decir, que una molécula fluorada es estereoquímicamente semejante a su análoga normal mientras que, electrónicamente, es totalmente distinta. La actividad química derivada de cambios morfológicos es apenas alterada mientras que la actividad dependiente de parámetros electrónicos puede llegar a ser incluso opuesta.

Sobre otros tiolatos, una ventaja de los fluorobencentiolatos radica en la facilidad con la que las propiedades estéricas y electrónicas de la molécula pueden ser manipuladas. Como se puede ver en la figura 1, se puede alterar su basicidad ya sea cambiando el tamaño de los sustituyentes R, o bien cambiando la posición de la sustitución de fluoruros o incrementando el número de átomos de flúor presentes en la molécula^{2,18}.

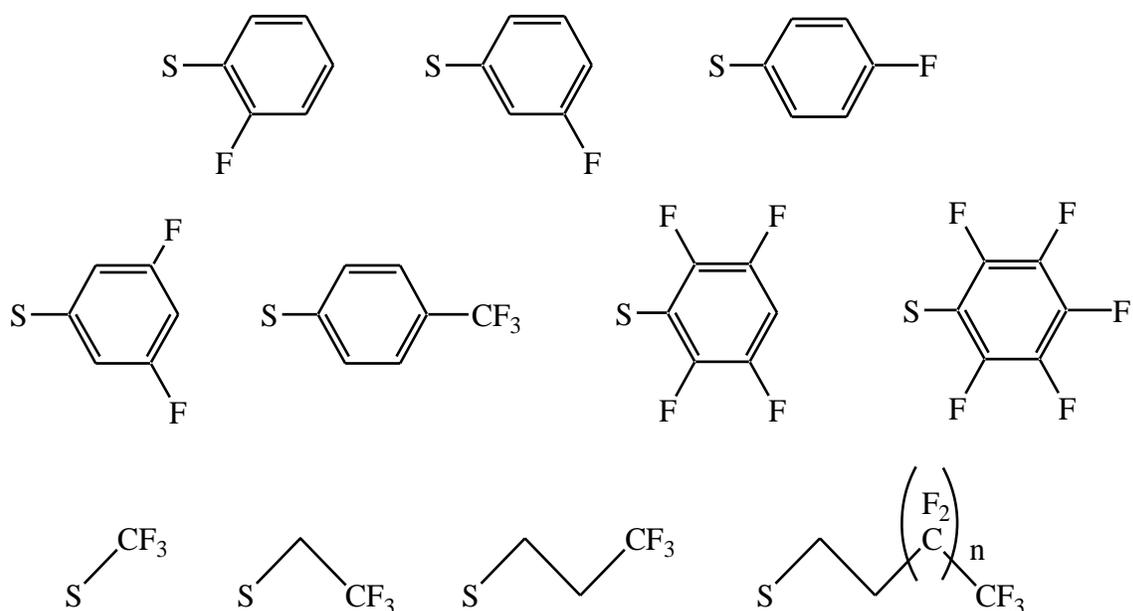


Figura 1. Algunos ejemplos de la versatilidad de los tiolatos fluorados

En los ligantes tiofluorados, los grupos electronegativos pueden reducir la habilidad del par libre del azufre para coordinarse, pero también pueden facilitar la retrodonación del metal al azufre. Ambos efectos tienen la capacidad de disminuir la influencia *trans* del ligante¹⁹.

Los compuestos con ligantes bencenfluoroazufrados difieren de sus contrapartes normales, SC_6H_5 , en propiedades físicas y químicas. La diferencia más dramática es la tendencia de los primeros a formar complejos con nuclearidad reducida como consecuencia directa de la sustitución con flúor. Al introducir grupos electroattractores se reduce la basicidad del azufre mediante la polarización de la densidad electrónica fuera de este átomo y hacia el grupo bencilo fluorado. Se ha observado que la sustitución del SC_6H_5 por SC_6F_5 también influencía la distancia de enlace²⁰.

3. OBJETIVOS

Sintetizar, caracterizar y estudiar los compuestos dinucleares de oro con fórmula general:

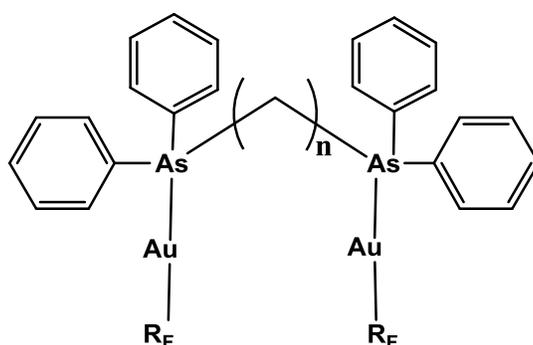
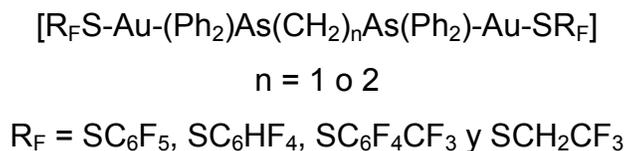


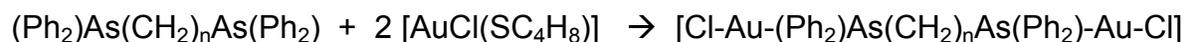
Figura 2. Estructura general de los compuestos sintetizados

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Compuestos sintetizados

$[C_6F_5S-Au-(Ph_2)AsCH_2As(Ph_2)-Au-SC_6F_5]$	A1
$[CF_3C_6F_4S-Au-(Ph_2)AsCH_2As(Ph_2)-Au-SC_6F_4CF_3]$	A2
$[C_6HF_4S-Au-(Ph_2)AsCH_2As(Ph_2)-Au-SC_6HF_4]$	A3
$[CH_2CF_3S-Au-(Ph_2)AsCH_2As(Ph_2)-Au-SCH_2CF_3]$	A4
$[C_6F_5S-Au-(Ph_2)AsCH_2CH_2As(Ph_2)-Au-SC_6F_5]$	B1
$[CF_3C_6F_4S-Au-(Ph_2)AsCH_2CH_2As(Ph_2)-Au-SC_6F_4CF_3]$	B2
$[C_6HF_4S-Au-(Ph_2)AsCH_2CH_2As(Ph_2)-Au-SC_6HF_4]$	B3
$[CH_2CF_3S-Au-(Ph_2)AsCH_2CH_2As(Ph_2)-Au-SCH_2CF_3]$	B4

Las reacciones generales de formación para los compuestos de esta familia son las siguientes.



$$n = 1 \text{ ó } 2$$



Los compuestos $[\text{Cl-Au}-(\text{Ph}_2)\text{As}(\text{CH}_2)_n\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-Cl}]$ son sólidos cristalinos blancos, insolubles en acetona, en la cual forman una suspensión color blanca.

La síntesis de los ocho compuestos es similar en todos los casos; $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ (de los productos A1, B1) es un sólido amarillo altamente soluble en acetona, esta sal forma una disolución ligeramente amarilla. El precursor tetrafluorado de plomo $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2$ (de los productos A3, B3) también es un sólido de un color amarillo pálido pero es poco soluble en el disolvente mencionado, y forma una disolución amarilla más tenue en la que una parte persiste en forma sólida. Los dos precursores restantes, $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2$ (de los productos A2, B2) y $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$ (A4, B4) son menos solubles en acetona, comparados con la materia prima de plomo pentafluorada.

4.1 Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$

A una disolución amarilla con 6.18 g (16.35 mmol) de $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ disueltos en 10 ml de agua destilada y 50 mL de etanol, en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente, se agregaron gota a gota, 2.8 ml (31.75 mmol) de tetrahidrotiofeno (SC_4H_8). El precipitado amarillo formado inicialmente se transforma rápidamente en un precipitado blanco. Después de 15 minutos se filtro el precipitado obtenido, se lavó con 2 porciones de etanol y se dejó secar a vacío. Rendimiento de $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$: 92.89%

4.2 Síntesis de $[\text{Cl-Au}-(\text{Ph}_2)\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-Cl}]$

$[\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2]$ (2.02 g, 4.13 mmol) y $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ (2.65 g, 8.26 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. Se observa un precipitado blanco que después de 24 horas se filtró, se lavó con 2 porciones de acetona y se dejó secar a vacío. Rendimiento de $[\text{Cl-Au}-(\text{Ph}_2)\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-Cl}]$: 79.67%

4.3 Síntesis de $[\text{Cl-Au}-(\text{Ph}_2)\text{AsCH}_2\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-Cl}]$

$[\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2]$ (1.32 g, 2.81 mmol) y $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ (1.8 g, 5.62 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. Se observa un precipitado blanco que después de 24 horas se filtró, se lavó con 2 porciones de acetona y se dejó secar a vacío. Rendimiento de $[\text{Cl-Au}-(\text{Ph}_2)\text{AsCH}_2\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-Cl}]$: 68.37%

4.4 Síntesis de $[F_5C_6S-Au-(Ph_2)AsCH_2As(Ph_2)-Au-SC_6F_5]$ A1

$[Cl-Au-(Ph_2)AsCH_2AsPh_2)-Au-Cl]$ (0.51 g, 0.55 mmol) y $Pb(SC_6F_5)_2$ (0.33g, 0.55 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de $PbCl_2$ y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo. Rendimiento $[F_5C_6S-Au-(Ph_2)AsCH_2As(Ph_2)-Au-SC_6F_5]$: 64.14%

4.5 Síntesis de $[F_3CF_4C_6S-Au-(Ph_2)AsCH_2AsPh_2)-Au-SC_6F_4CF_3]$ A2

$[Cl-Au-(Ph_2)AsCH_2AsPh_2)-Au-Cl]$ (0.46 g, 0.50 mmol) y $Pb(SC_6F_4CF_3)_2$ (0.31 g, 0.45 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de $PbCl_2$ y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo. Rendimiento $[F_3CF_4C_6S-Au-(Ph_2)AsCH_2AsPh_2)-Au-SC_6F_4CF_3]$: 54.34%

4.6 Síntesis de $[F_4HC_6S-Au-(Ph_2)AsCH_2AsPh_2)-Au-SC_6HF_4]$ A3

$[Cl-Au-(Ph_2)AsCH_2AsPh_2)-Au-Cl]$ (0.91 g, 0.98 mmol) y $Pb(SC_6HF_4)_2$ (0.55 g, 0.98 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de $PbCl_2$ y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo. Rendimiento de $[F_4HC_6S-Au-(Ph_2)AsCH_2AsPh_2)-Au-SC_6HF_4]$: 80.52%

4.7 Síntesis de $[F_3CH_2CS-Au-(Ph_2AsCH_2AsPh_2)-Au-SCH_2CF_3]$ A4

$[Cl-Au-(Ph_2AsCH_2AsPh_2)-Au-Cl]$ (0.85 g, 0.90 mmol) y $Pb(SCH_2CF_3)_2$ (0.39 g, 0.89 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de $PbCl_2$ y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo. No se obtuvo el producto esperado, obteniéndose cristales de diarsina más un sólido no caracterizado.

4.8 Síntesis de $[F_5C_6S-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-SC_6F_5]$ B1

$[Cl-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-Cl]$ (0.625 g, 0.62 mmol) y $Pb(SC_6F_5)_2$ (0.3486g, 0.57 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de $PbCl_2$ y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo. Rendimiento $[F_5C_6S-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-SC_6F_5]$: 82.98 %

4.9 Síntesis de $[F_3CF_4C_6S-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-SC_6F_4CF_3]$ B2

$[Cl-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-Cl]$ (0.26 g, 0.27 mmol) y $Pb(SC_6F_4CF_3)_2$ (0.19 g, 0.27 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de $PbCl_2$ y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo. Rendimiento de $[F_3CF_4C_6S-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-SC_6F_4CF_3]$: 78.76 %

4.10 Síntesis de $[F_4HC_6S-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-SC_6HF_4]$ B3

$[Cl-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-Cl]$ (0.46 g, 0.48 mmol) y $Pb(SC_6HF_4)_2$ (0.27 g, 0.48 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de $PbCl_2$ y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo. Rendimiento de $[F_4HC_6S-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-SC_6HF_4]$: 76.60%

4.11 Síntesis de $[F_3CH_2CS-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-SCH_2CF_3]$ B4

$[Cl-Au-(Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2)-Au-Cl]$ (0.87 g, 0.91 mmol) y $Pb(SCH_2CF_3)_2$ (0.40 g, 0.91 mmol), se disolvieron en acetona (50 ml), en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de $PbCl_2$ y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo. No se obtuvo el producto esperado.

5. RESULTADOS

Las técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos sintetizados fueron: Análisis Elemental, Espectroscopia Vibracional, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{19}F y en uno de los casos Rayos X en monocristal.

5.1 Análisis Elemental

		C	H	S
A1	% Teo.	35.2	1.8	5.0
	% Exp.	36.5	1.6	4.3
B1	% Teo.	35.7	1.9	5.0
	% Exp.	35.9	1.4	4.0
A2	% Teo.	34.3	1.6	4.7
	% Exp.	35.3	1.6	3.6
B2	% Teo.	34.9	1.8	4.7
	% Exp.	44.2	2.0	3.4
A3	% Teo.	36.2	1.9	5.3
	% Exp.	37.7	1.8	4.6
B3	% Teo.	36.7	2.1	5.1
	% Exp.	38.1	1.8	5.0

Tabla 1. Porcentajes de C, H y S de los productos $[\text{R}_\text{F}\text{S-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)}_n\text{As(Ph}_2\text{)-Au-SR}_\text{F}]$.

Excepto para el compuesto B2, el error encontrado entre la determinación experimental y la teórica de carbono se encuentra dentro del intervalo aceptable de 5%. Para hidrógeno el análisis nos muestra que los compuestos no son completamente puros, esto puede deberse a la presencia de humedad debida a la acetona. En el caso de azufre, para todos los casos el porcentaje obtenido es menor que el esperado y probablemente refleja una desviación instrumental.

5.2 Espectroscopia Vibracional (IR)

En la tabla 2 se muestran, para cada compuesto obtenido, las frecuencias de absorción más importantes junto a la asignación tentativa.

COMPUESTO	FRECUENCIA (cm ⁻¹)	ORIGEN
A1	1505 y 1437	SR _F
	1438	Arsina
	1075, 970 y 853	SR _F
	730 y 689	Arsina
B1	1471	SR _F
	1435	Arsina
	1075, 968 y 852	SR _F
	736 y 689	Arsina
A2	1470	SR _F
	1437	Arsina
	1320, 1166 y 972	SR _F
	689	Arsina
B2	1470	SR _F
	1435	Arsina
	1320, 1169 y 971	SR _F
	690	Arsina
A3	1624	SR _F
	1479 y 1438	Arsina
	1425 1162 y 909	SR _F
	711 y 689	Arsina
B3	1623	SR _F
	1479 y 1436	Arsina
	1426, 1166 Y 910	SR _F
	709 y 688	Arsina

Tabla 2. Frecuencias de absorción de los productos [R_FS-Au-(Ph₂)As(CH₂)_nAs(Ph₂)-Au-SR_F].

Discusión

A continuación se muestran las figuras 3 a 5, con los espectros de infrarrojo correspondientes a los compuestos $[\text{Cl-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)As(Ph}_2\text{)-Au-Cl}]$, $\text{Pb(SC}_6\text{F}_5\text{)}_2$ y $[\text{C}_6\text{F}_5\text{S-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_5]$ A1.

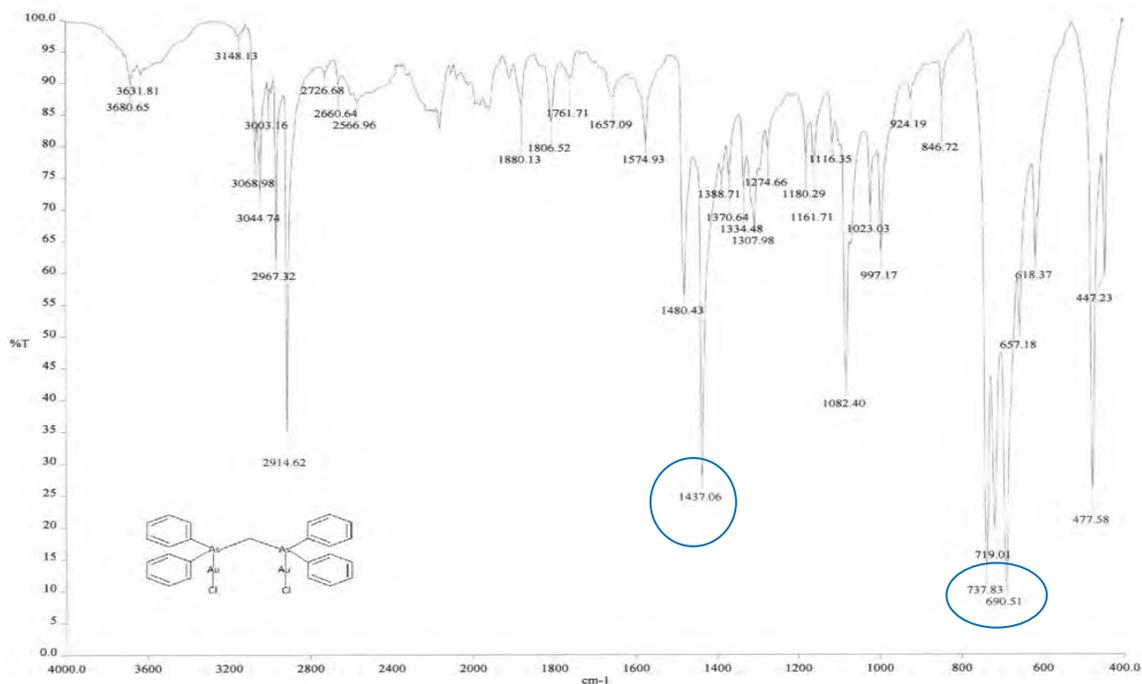


Figura 3. Espectro de infrarrojo para el compuesto $[\text{Cl-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)As(Ph}_2\text{)-Au-Cl}]$

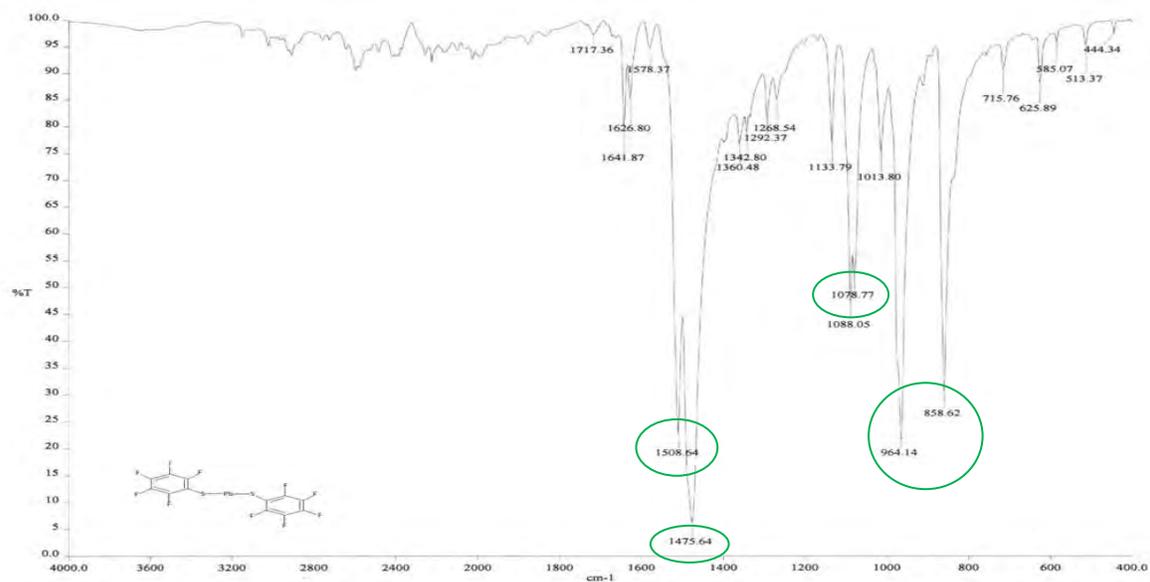


Figura 4. Espectro infrarrojo del compuesto $\text{Pb(SC}_6\text{F}_5\text{)}_2$.

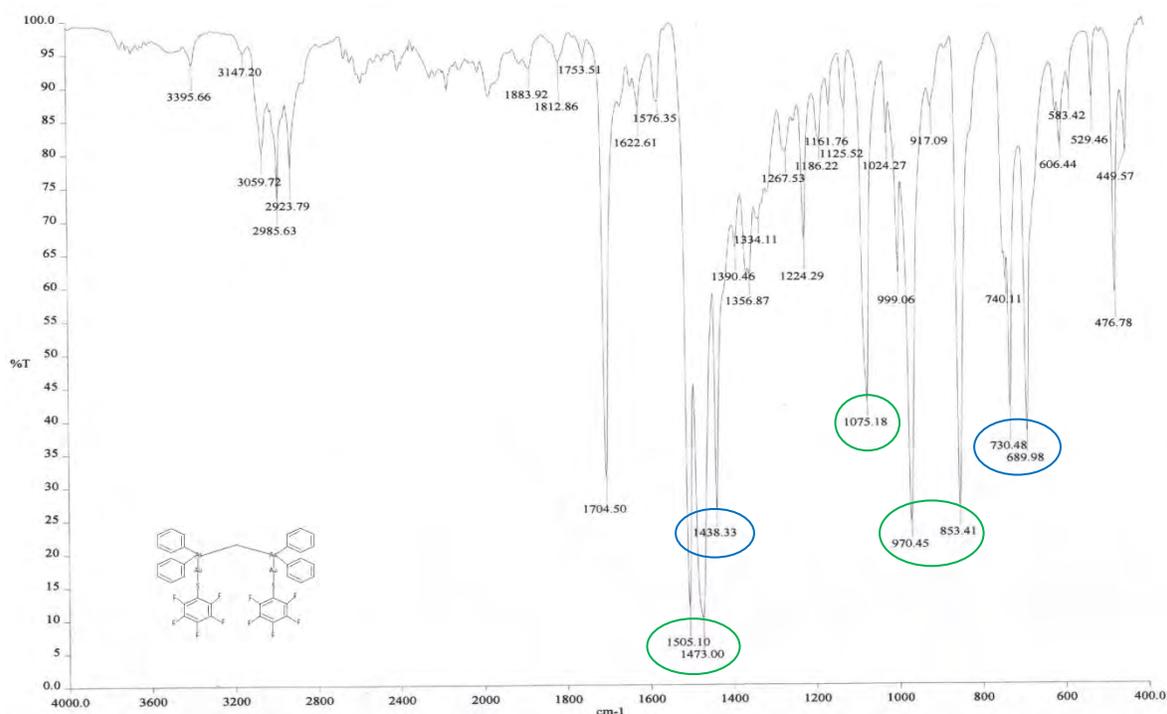


Figura 5. Espectro infrarrojo del compuesto $[C_6F_5S-Au-(Ph_2)As(CH_2)As(Ph_2)-Au-SC_6F_5]$ A1.

Al comparar los espectros de infrarrojo de cada uno de los productos A1-A3 y B1-B3 con los de sus respectivas materias primas, se encuentran las absorciones esperadas tanto de los fluorotiolatos como de las diarsinas. Como se observa algunas de las señales están desplazadas, especialmente aquellas originadas en los ligantes diarsina, alrededor de 688 y 1480 cm^{-1} . Lo mismo sucede con las señales generadas por los precursores de plomo(II), alrededor de 1624 y 852 cm^{-1} .

5.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron de disoluciones de DMSO deuterado para los compuestos [Cl-Au-(Ph₂AsCH₂AsPh₂)-Au-Cl], [Cl-Au-(Ph₂AsCH₂CH₂AsPh₂)-Au-Cl] y Pb(SC₆HF₄)₂, en disoluciones de THF deuterado para el compuesto Pb(SC₆F₄CF₃)₂ y en disoluciones de acetona deuterada para los compuestos A1, A2, A3, B1, B2, B3 y Pb(SC₆F₅)₂.

Tablas 3-11. Parámetros de ¹H

Tabla 3. [Cl-Au-(Ph₂)AsCH₂As(Ph₂)-Au-Cl]

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	7.6	Ph ₂
Multiplete	7.4	Ph ₂

Tabla 4. [Cl-Au-(Ph₂AsCH₂CH₂AsPh₂)-Au-Cl]

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	7.7	Ph ₂
Multiplete	7.5	Ph ₂
singulete	2	(CH ₂) ₂

Tabla 5. Producto A1

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Singulete	2.95	CH ₂
Multiplete	7.51	Ph ₂
Multiplete	7.8	Ph ₂

Tabla 6. Producto B1

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Singulete	3.21	(CH ₂) ₂
Multiplete	7.55	Ph ₂
Multiplete	7.8	Ph ₂

Tabla 7. Producto A2

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	7.50	Ph ₂
Multiplete	7.81	Ph ₂

Tabla 8. Producto B2

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Singlete	3.15	(CH ₂) ₂
Multiplete	7.45	Ph ₂
Multiplete	7.74	Ph ₂

Tabla 9. Pb(SC₆HF₄)₂

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	7.13	H (SC ₆ F ₄ H)

Tabla 10. Producto A3

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	7	H (SC ₆ F ₄ H)
Multiplete	7.4	Ph ₂
Cuadruplete	7.8	Ph ₂

Tabla 11. Producto B3

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	7.05	H (SC ₆ F ₄ H)
Multiplete	7.55	Ph ₂
Cuadruplete	7.82	Ph ₂

³J_{H-Fm}=10.20 Hz
⁴J_{H-FO}=7.33 Hz

Tablas 12- 20. Parámetros de ¹⁹F

Tabla 12. Pb(SC₆F₅)₂

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Cuadruplete	-123	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₅)
Triplete	-121	<i>p</i> -F (SC ₆ F ₅)
Multiplete	-91	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₅)

⁴J_{Fp-Fo} = 6.88 Hz

Tabla 13. Producto A1

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Pseudotriplete	-166.55	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₅)
Pseudotriplete	-165.94	<i>p</i> -F (SC ₆ F ₅)
Multiplete	-133.72	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₅)

Tabla 14. Producto B1

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Pseudotriplete	-165.93	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₅)
Pseudotriplete	-165.20	<i>p</i> -F (SC ₆ F ₅)
Multiplete	-133.29	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₅)

Tabla 15. Pb(SC₆F₄CF₃)₂

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
*Triplete	10.5	CF ₃ (SC ₆ F ₄ CF ₃)
multiplete	87	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₄ CF ₃)
multiplete	99	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₄ CF ₃)

*J=20.69 Hz

Tabla 16. Producto A2

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Singulete	-146.22	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₄ CF ₃)
*Triplete	-56.03	CF ₃ (SC ₆ F ₄ CF ₃)
Doblete	-132.84	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₄ CF ₃)

*J=20.69 Hz

Tabla 17. Producto B2

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	-145.97	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₄ CF ₃)
*Triplete	-56.02	CF ₃ (SC ₆ F ₄ CF ₃)
Multiplete	-132.76	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₄ CF ₃)

*J=21.43 Hz

Tabla 18. Pb(SC₆HF₄)₂

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	91.9	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₄ H)
Multiplete	99	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₄ H)

Tabla 19. Producto A3

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	-133.86	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₄ H)
Pseudotriplete	-142.46	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₄ H)

³J_{H-Fm}=10.40 Hz
⁴J_{H-fo}=7.49 Hz

Tabla 20. Producto B3

Multiplicidad	δ (ppm)	Asignación
Multiplete	-134.09	<i>m</i> -F (SC ₆ F ₄ H)
Pseudotriplete	-142.75	<i>o</i> -F (SC ₆ F ₄ H)

Discusión

Para el productopentafluorado, **A1**, en el espectro de RMN de ¹H se ven dos multipletes asociados a los protones bencílicos en 7.51 ppm y 7.8 ppm, además de un singulete en 2.95 ppm debido a la parte alifática de la arsina. En el análisis de ¹⁹F se observan los triplete debidos a los flúor *orto* en -133.72 ppm y a los *meta* en -166.55 ppm, y se ve aparentemente un doblete para el flúor en posición *para* al azufre en -165.94 ppm.

Para el producto pentafluorado, **B1**, en el espectro de RMN de ^1H se ven dos multipletes asociados a los protones bencílicos en 7.55 ppm y 7.8 ppm, además de un singulete en 3.51 ppm debido a la parte alifática de la arsina. En el análisis de ^{19}F se observan los multipletes debidos a los flúor *orto* en -133.29 ppm y a los *meta* en -165.93 ppm, y se ve aparentemente un triplete para el flúor en posición *para* al azufre en -165.2 ppm.

A continuación se muestran los espectros del compuesto **A2** como ejemplo.

Para el producto **A2**, en el espectro de RMN de ^1H solamente se observan señales alrededor de 7 ppm debidas a los protones bencílicos tanto de la arsina.

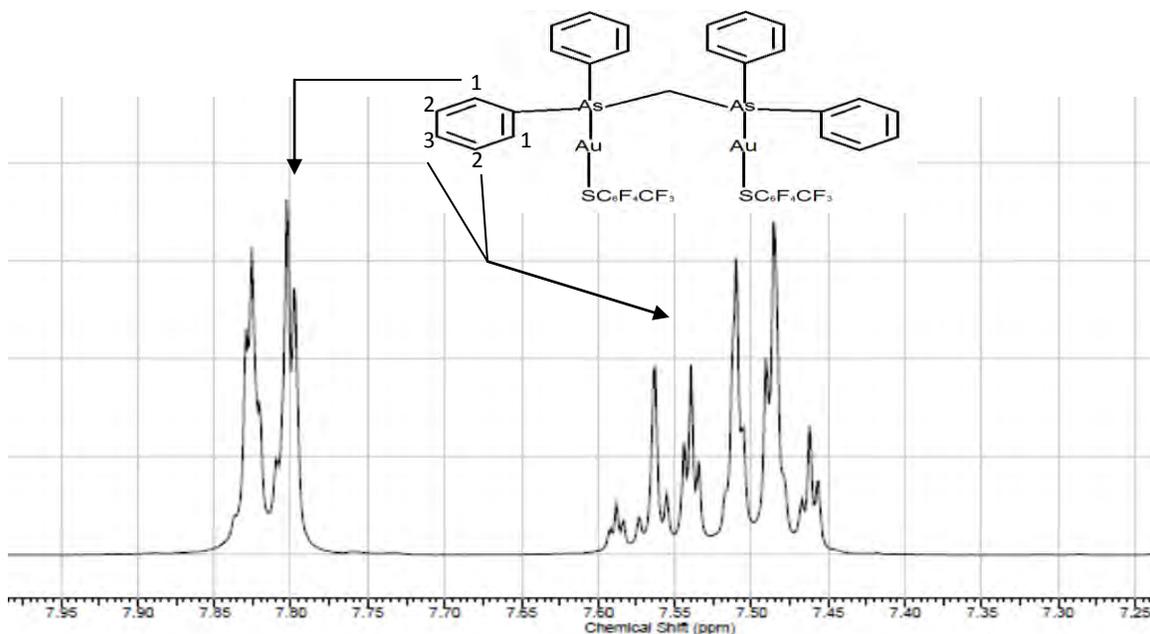


Figura 6. Espectro de RMN ^1H del producto **A2**

En el análisis de ^{19}F del producto **A2** se observa un triplete para el flúor en posición *para* al azufre en -56.03 ppm.

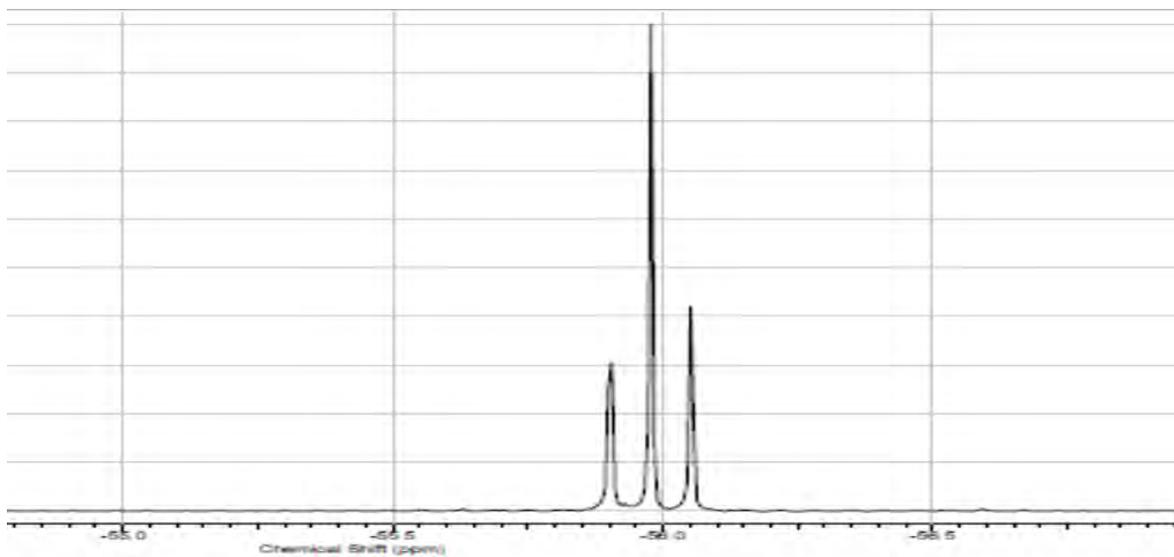


Figura 7. Espectro de RMN ^{19}F del producto A2

Para el producto **B2**, en el espectro de RMN de ^1H se observan señales alrededor de 7 ppm debidas a los protones bencílicos de la arsina y un singulete en 3.15 ppm debido a la parte alifática de la arsina. En el análisis de ^{19}F , se observan dos multipletes a -132.76 y -145.97 para los flúor en posición *orto* y *meta* (al azufre) respectivamente, además de un triplete para el flúor en posición *para* al azufre en -56.02 ppm con una J de 21.43 Hz

Para el producto tetrafluorado, **A3**, en el análisis de ^1H se observan dos multipletes debido a la arsina en 7.4 y 7.8 ppm y un multiplete debido al protón aromático del fragmento SR_F en 7.00 ppm con una J de 10.40 Hz y 7.49 Hz a 3 y 4 enlaces respectivamente; en ^{19}F se pueden ver las señales de los cuatro átomos de flúor sobre el tiolato: un multiplete para los flúor en posición *meta* al azufre en -133.86 ppm y un pseudotriplete para los *orto* en -142.46 ppm.

Para el producto tetrafluorado, **B3**, en el análisis de ^1H se observan dos multipletes debido a la arsina en 7.55 y 7.82 ppm y otro multiplete más debido al protón aromático del fragmento SR_F en 7.05 ppm con una J de 10.20 Hz y 7.33 Hz a 3 y 4 enlaces respectivamente; en ^{19}F se pueden ver las señales de los cuatro

átomos de flúor sobre el tiolato: un multiplete para los flúor en posición *meta* al azufre en -134.09 ppm y un pseudotriplete para los *orto* en -142.75 ppm.

5.4 Difracción de Rayos-X

Los monocristales del compuesto $[F_4HC_6S-Au-(Ph_2)As(CH_2)_2As(Ph_2)-Au-SC_6HF_4]$, B3 utilizados para su estudio por difracción de rayos x, se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de B3 en acetona.

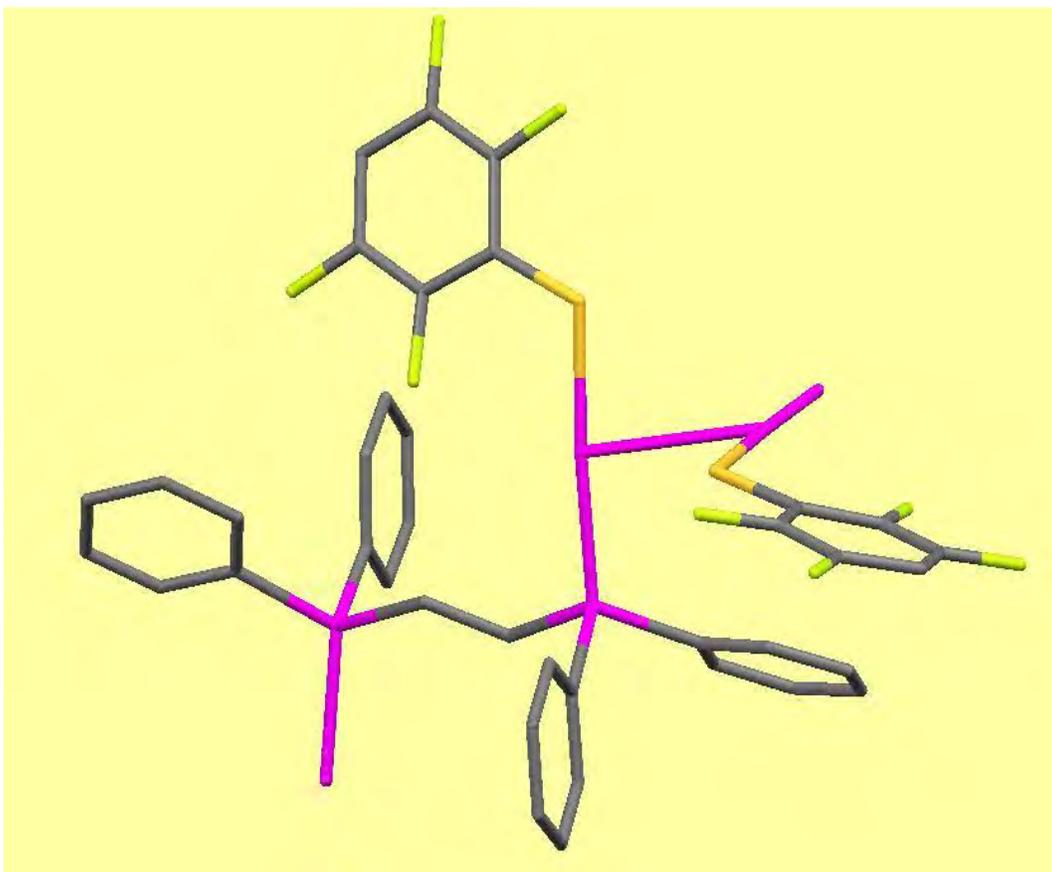


Figura 8. Estructura en Rayos X del compuesto B3

Características de la celda

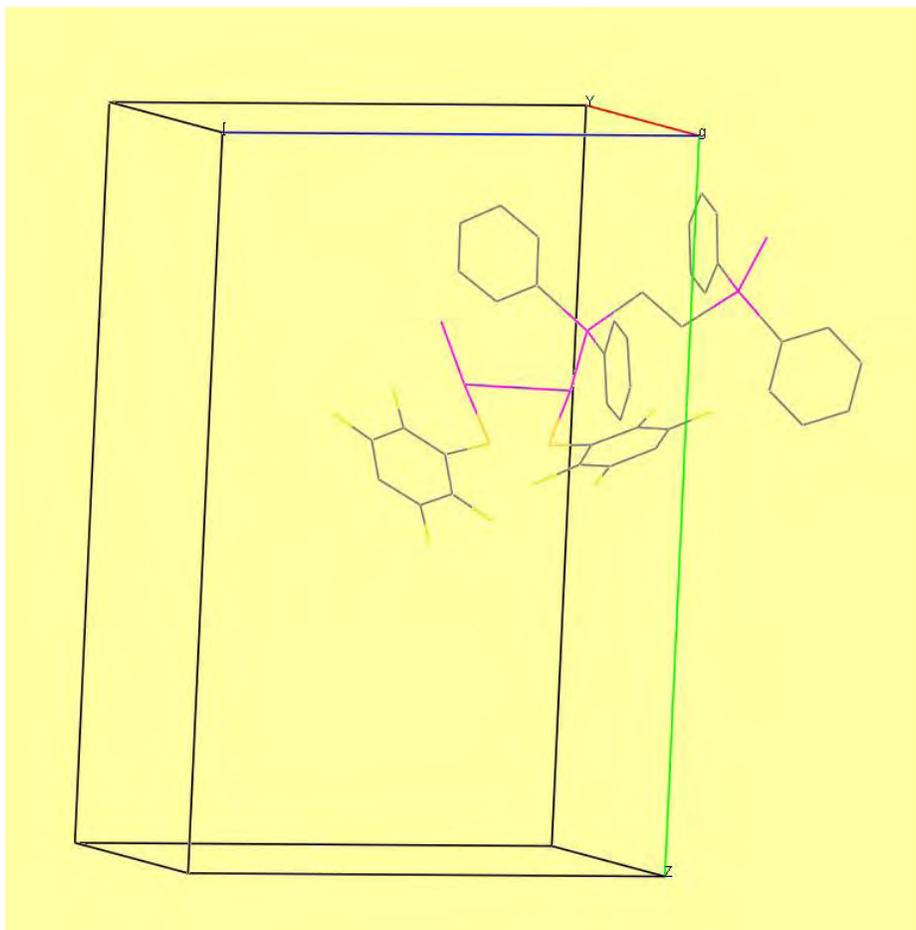


Figura 9. Celda correspondiente al compuesto B3

Longitud del eje "a" (rojo)	11.8061 (6) Å
Longitud del eje "b" (verde)	20.3120 (11) Å
Longitud del eje "c" (azul)	16.1419 (8) Å
Ángulo α	90.00°
Ángulo β	108.490 (5)°
Ángulo γ	90.00°
Volumen de la celda	3671.1 (3) Å ³

Tablas de ángulos y distancias

Tabla 21. Principales distancias de enlace en el compuesto B3

Enlace	Distancia (Å)
C1-As1	1.921(6)
As1-Au2	2.3704(7)
Au2-S2	2.308(2)
C33-C38	1.414(9)
S1-Au1	2.307(2)
As2-Au1	2.357(7)

Tabla 22. Principales ángulos de enlace en el compuesto B3

Enlace	Ángulo (°)
C27 S1 Au1	109.8(2)
C33 S2 Au2	109.3(2)
S1 Au1 As2	177.07(5)
S2 Au2 As1	175.35(5)

Discusión

Los ángulos carbón-azufre-oro (109.80°) muestran que las geometrías alrededor de los átomos de azufre son piramidales y casi iguales a la estructura tetraédrica (109.5°), con dos pares electrónicos libres y por lo tanto cada átomo de azufre puede considerarse con una hibridación formal sp^3 .

El ángulo As-Au-S es de 177.07° , y demuestra la naturaleza cuasi-lineal del oro(I). La difracción de rayos-X nos indica que el compuesto **B3** se encuentra, en el estado sólido, formando un arreglo en forma de cadena de entidades monoméricas, con una distancia entre los centros metálicos de 2.996 Å, menor a la distancia del radio de Van der Waals del oro(I) (3.65 Å). Esto significa que existen interacciones aurofílicas entre los centros metálicos de las moléculas.

6. CONCLUSIONES

Diversos compuestos bimetálicos puenteados por grupos fosfinas y conteniendo ligantes fluorotiolatos, similares a los descritos en este trabajo, han sido informados previamente por nuestro grupo de investigación.

Los 6 compuestos pertenecientes a la familia de fórmula general $[R_F-Au-(Ph_2)As(CH_2)_nAs(Ph_2)-Au-R_F]$ pueden ser adecuadamente sintetizados a partir de la reacción de metátesis de los compuestos clorados $[Cl-Au-(Ph_2)As(CH_2)_nAs(Ph_2)-Au-Cl]$ con la sal de plomo $Pb(SR_F)_2$ ($R_F = SC_6F_5, SC_6HF_4, SC_6F_4CF_3$) correspondiente y es muy probable que este procedimiento experimental pueda extenderse a otros tiolatos semejantes. Todos los compuestos sintetizados son estables al aire y solubles en acetona, Las reacciones involucradas ocurren a temperatura ambiente, utilizando acetona como disolvente, con rendimientos entre 54 y 83%.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos **A1-A3** y **B1-B3** muestran las bandas características de las arsinas y los fluorobencentiolatos respectivos.

La difracción de rayos-X nos indica que el compuesto **B3** presenta átomos centrales de oro unidos, cada uno, a un átomo de azufre del tiolato respectivo con distancias, prácticamente iguales. En estado sólido el compuesto se encuentra formando un arreglo en forma de cadena de entidades monoméricas, con una distancia entre los centros metálicos de 2.996 Å, distancia menor a la del radio de Van der Waals del oro(I) (3.65Å). Esto significa que el compuesto **B3** existe en estado sólido con interacciones aurofílicas.

Aún queda mucho trabajo de investigación por realizar. Como se mencionó al inicio de este trabajo, los tiolatos fluorados tienen gran versatilidad, por ello se pueden sintetizar gran cantidad de familias análogas a la presentada en este proyecto, el estudio de sus estructuras y características brindará una mayor comprensión de este tipo de procesos y las variables que los afectan, permitiendo posteriormente el diseño y síntesis de materiales con características definidas para aplicaciones concretas.

7. Instrumentación

Todos los análisis espectroscópicos y de masas se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) en la División de Estudios de Posgrado (DEPg) de la Facultad de Química, UNAM.

Los nuevos compuestos se caracterizaron mediante espectroscopia vibracional IR, determinada en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} en un espectrómetro Nicolet-Avatar FT-IR sobre pastillas de bromuro de potasio.

El análisis elemental fue determinado en un Fisons EA1108.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F se obtuvieron en un espectrómetro Varian Unity Inova 300, operando a 300 y 125 MHz respectivamente y utilizando DMSO, THF y acetona deuterada como disolventes.

La determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos-X se realizó en un difractómetro Bruker P4 a 298 K, con radiación $\text{Mo K}\alpha$.

8. Referencias

1. G. M. Sheldrick, *SADABS, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, 2002.*
2. Puddephatt, R. J.; *The Chemistry of Gold*; Elsevier; Amsterdam, 1978; pp. 862.
3. Onaka, S., Katsukawa, Y., Shiotsuka, M., Kanegawa, O., Yamashita, M.; *Inorganica Chimica Acta*; 312 (2001) 100.
4. Pyykko, P., Li, Jiang; Runeberg, N.; *Chem. Phys. Lett.*; 218 (1993) 133.
5. Corti C., Holliday R.; *Gold, science and applications*; CRC Press; USA, 2010; pp. 217.
6. Schmidbaur, H.; *Chem. Soc. Rev.*; (1995) 390.
7. Catalá, R.M., Cruz-Garriz, D., Sosa, P., Terreros, P., Torrens, H.; *J. Organomet. Chem.*; 359 (1989) 219.
8. Maye, M. M., Luo, J., Lim, I-Im S., Han, L., Kariuki, N. N., Tabinovich, D., Liu, T., Chuan-Jian, Z.; *JACS Commun.*; 125 (2003) 9906.
9. Comunicación personal de Guadalupe Candelas; Laboratorio 209, FQ, UNAM.
10. Burriel F., Lucena F., Arribas S., Hernández J.; *Química analítica cualitativa*; Editorial Thompson; Madrid, 2008; pp. 503-505.
11. Busch R. *Nociones de Química General e Inorgánica*. Editorial Alsina. pp227,228,238 y 239
12. Burns R.; *Fundamentos de Química.*; Prentice Hall; México, 2003; pp. 202.
13. Klages F. *Tratado de Química Orgánica. Tomo I (2º parte)*. Química Orgánica Sistemática. Editorial Reverté. España. 2006; pp791.
14. Beyer, *Manual de Química Orgánica*. Editorial reverté. España. 1987; pp117
15. Blower, P. J., Dilworth, J. R.; *Coord. Chem. Rev.*; 76 (1987) 121
16. Brown, T.L., Lemay, H.E.; *Química. La Ciencia Central*. 3ª Ed.; Prentice-Hall; México, 1987; pp. 385-387, 682-686, 689-701
17. Cruz-Garriz, D.; Martin, E.; Mayoh, M.A.; Smith, A.J.; Torrens, H. *Trans. Met. Chem.* 1991, 16, 236.
18. Melman, J.H., Rohde, C., Emge, T.J., Brennan, J.G.; *Inorg. Chem.*; 41 (2002) 28.
19. Jansen, M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 26 (1987) 1098.
20. Ehlich, H., Schier, A., Schmidbaur, H.; *Inorg. Chem.*; 41 (2002) 3721

9. ANEXOS

ANEXO 1. INFRARROJO

Figura 11. Espectro Infrarrojo del compuesto $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2$

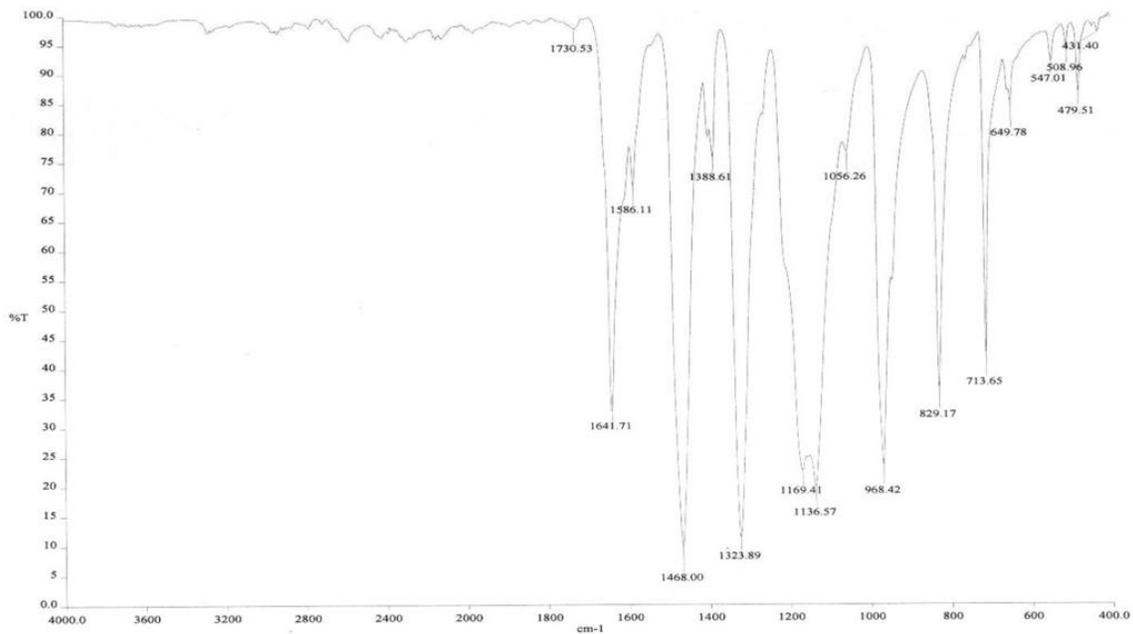


Figura 12. Espectro Infrarrojo del compuesto $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2$

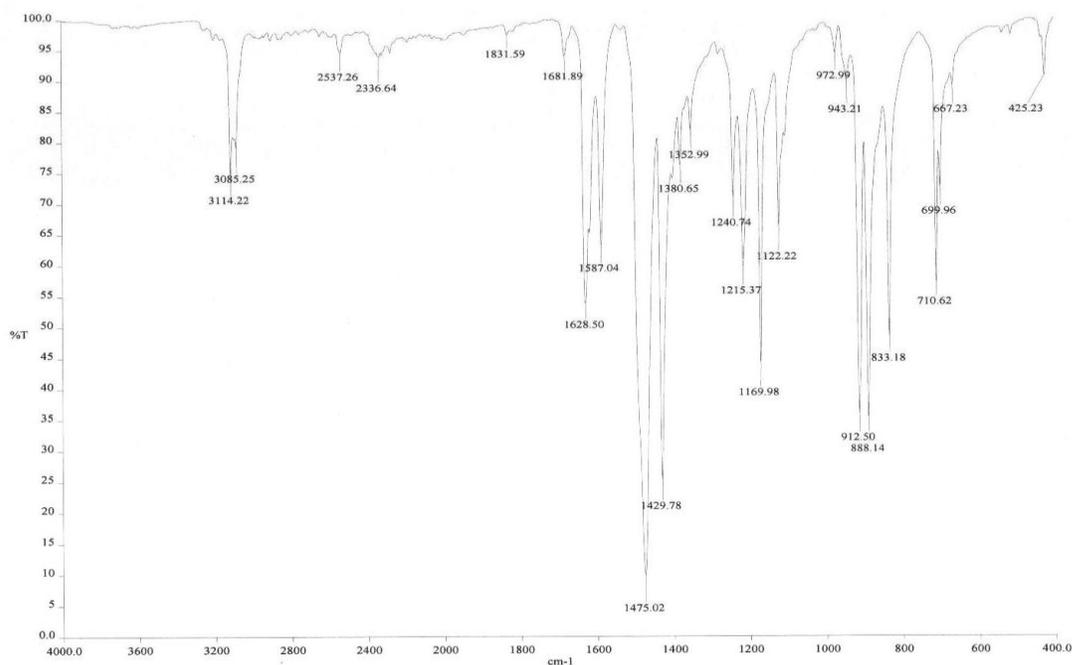


Figura 13. Espectro Infrarrojo del compuesto $[C_6F_4CF_3S-Au-(Ph_2)As(CH_2)As(Ph_2)-Au-SC_6F_4CF_3] A2$.

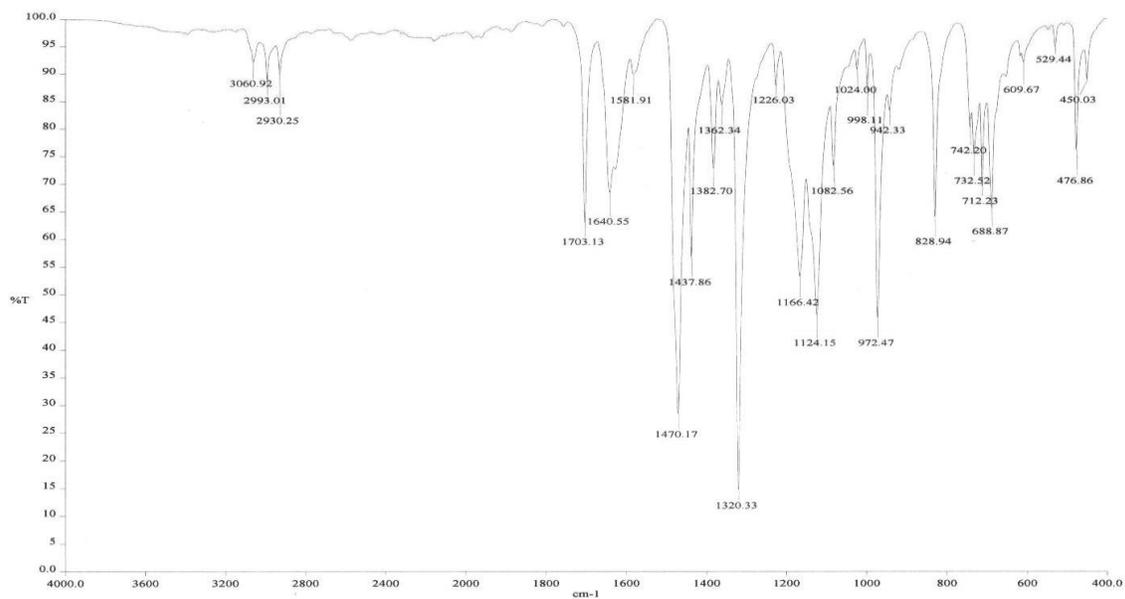


Figura 14. Espectro Infrarrojo del compuesto $[C_6F_4CF_3S-Au-(Ph_2)As(CH_2)_2As(Ph_2)-Au-SC_6F_4CF_3] B2$.

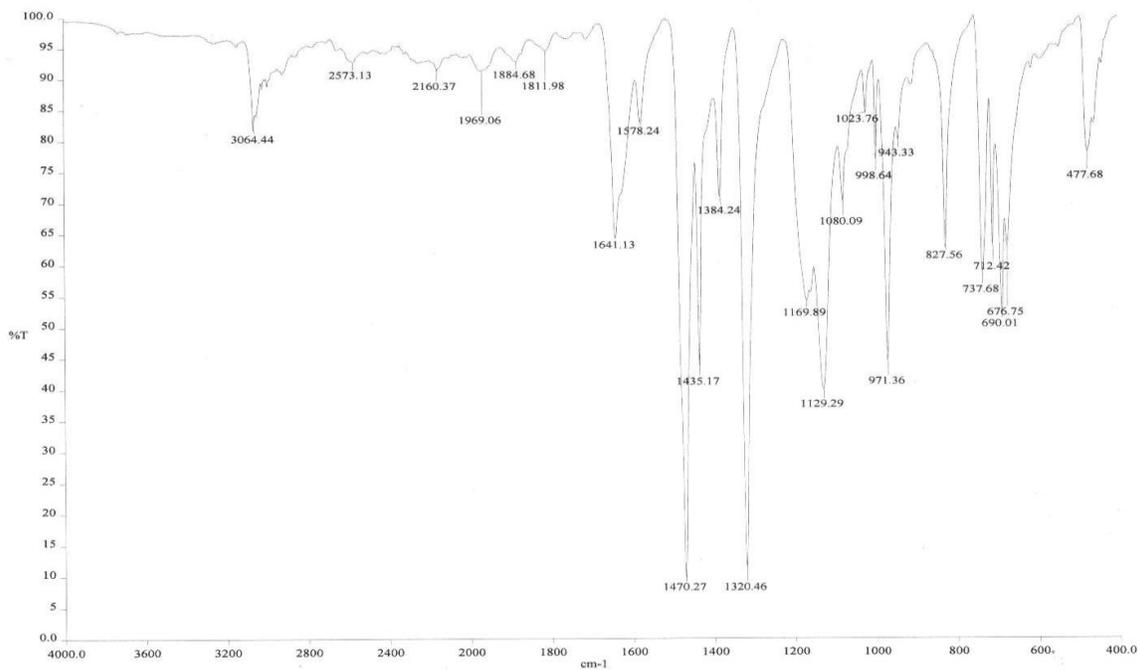


Figura 15. Espectro Infrarrojo del compuesto $[C_6F_4HS-Au-(Ph_2)As(CH_2)As(Ph_2)-Au-SC_6F_4H]$ A3.

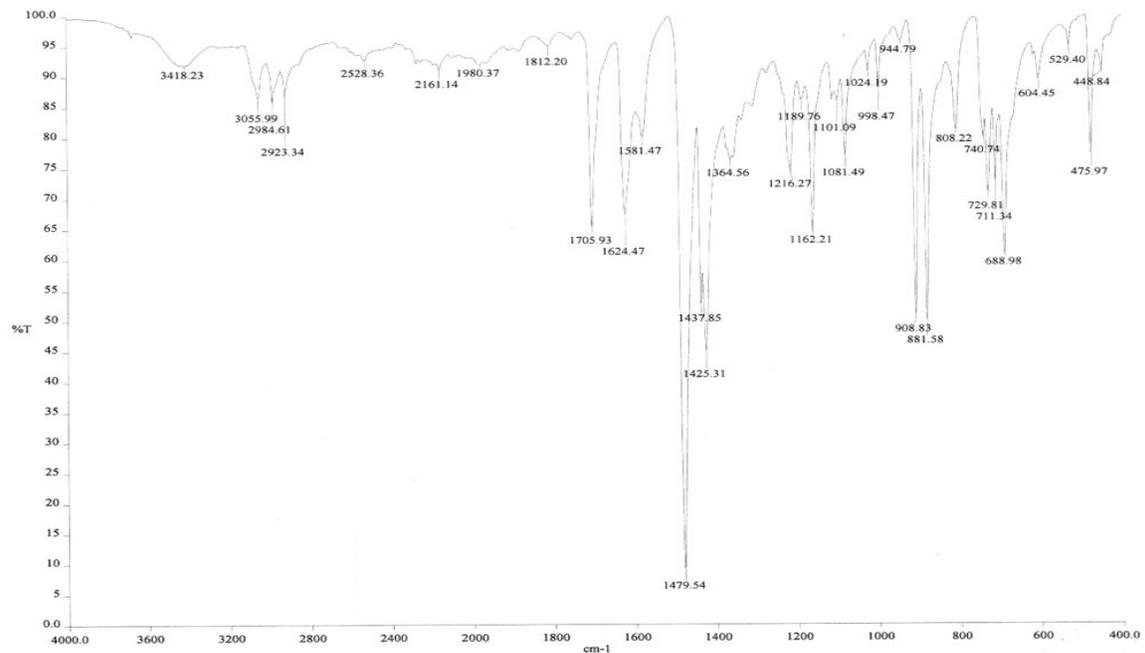
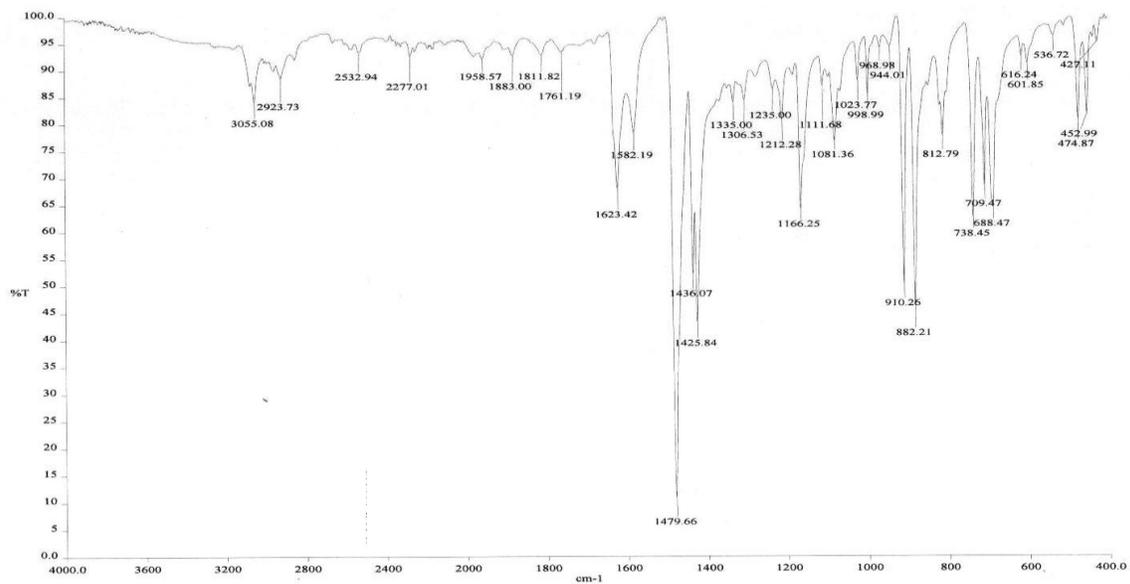


Figura 16. Espectro Infrarrojo del compuesto $[C_6F_4HS-Au-(Ph_2)As(CH_2)As(Ph_2)-Au-SC_6F_4H]$ B3.



ANEXO 2. RMN

Figura 17. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_5\text{S-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_5]$ A1.

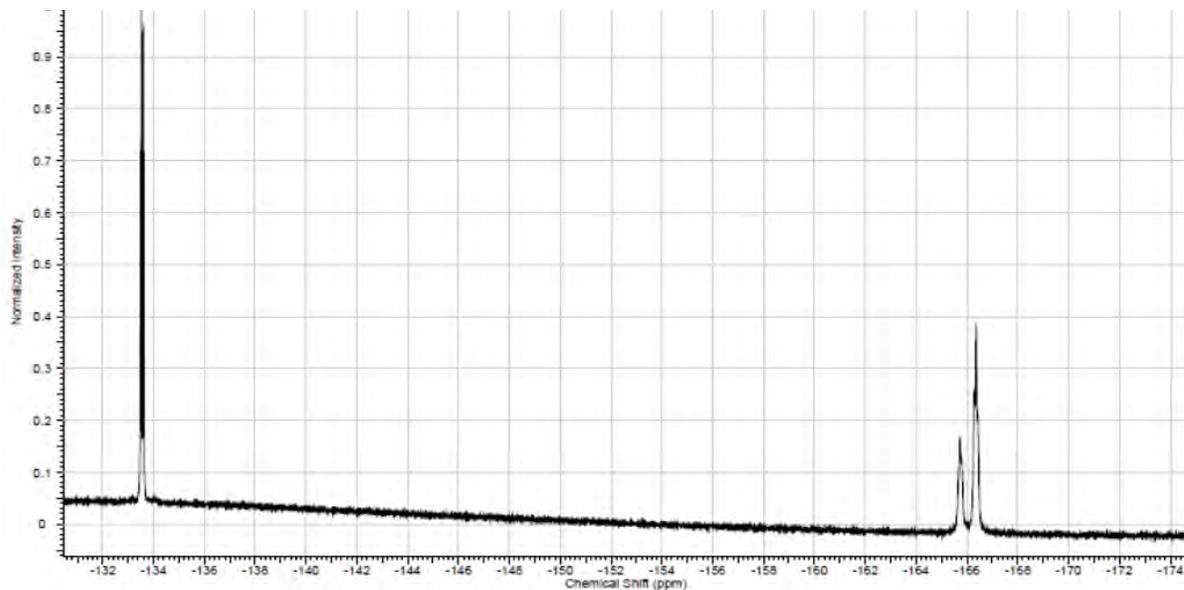


Figura 18. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_4\text{HS-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_4\text{H}]$ A3.

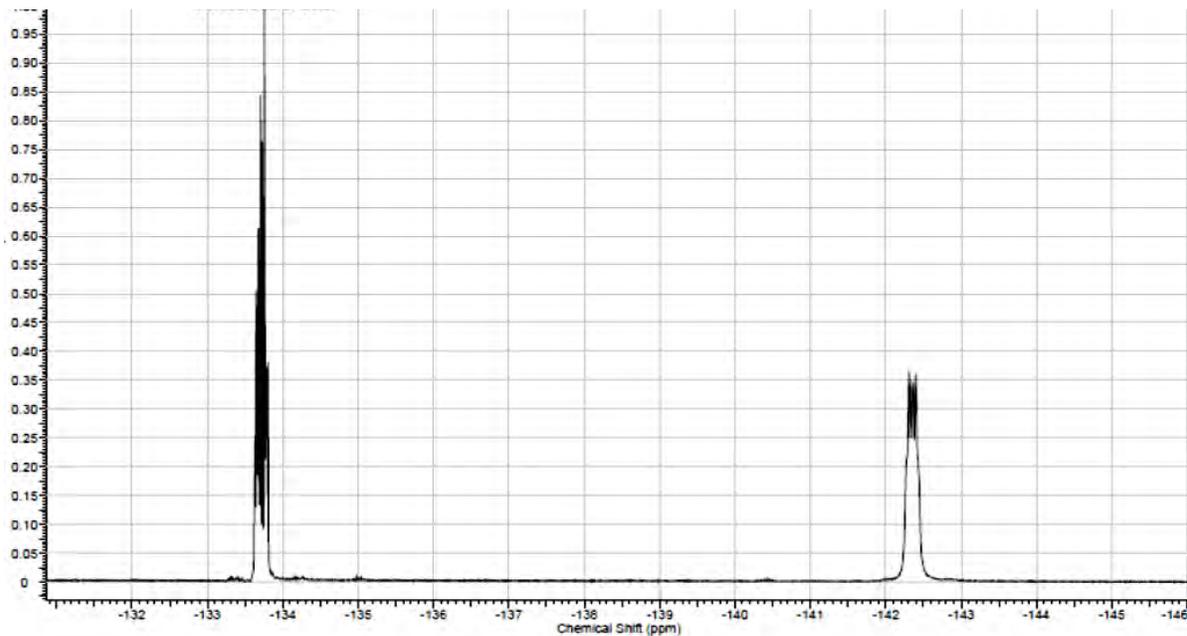


Figura 19. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_5\text{S-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)}_2\text{As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_5]$ B1.

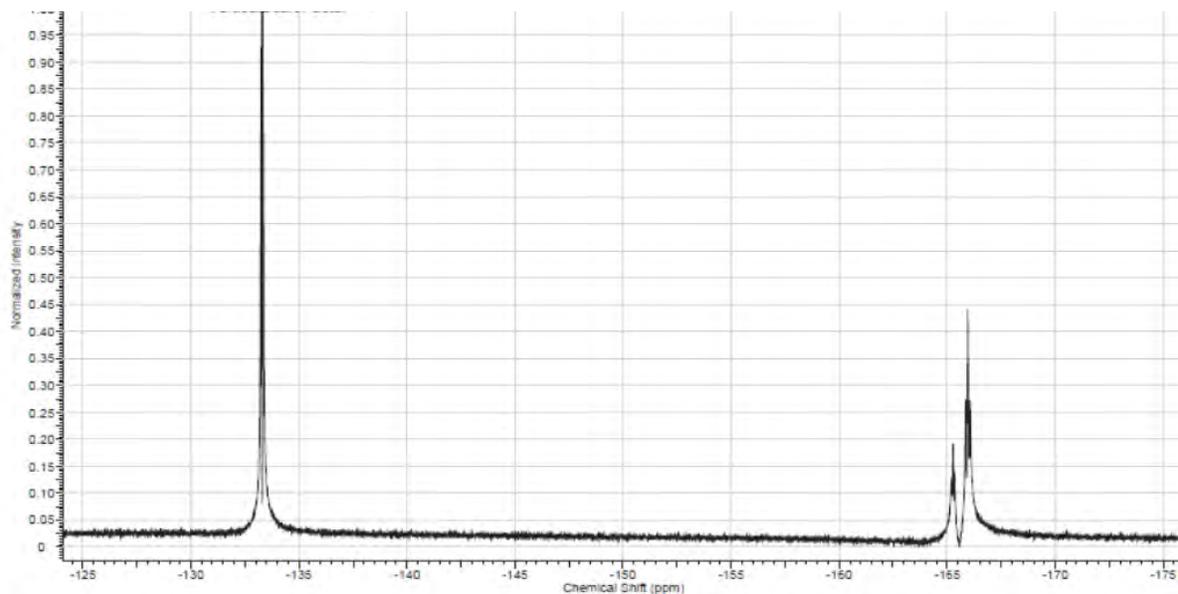


Figura 20. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{S-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)}_2\text{As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3]$ B2.

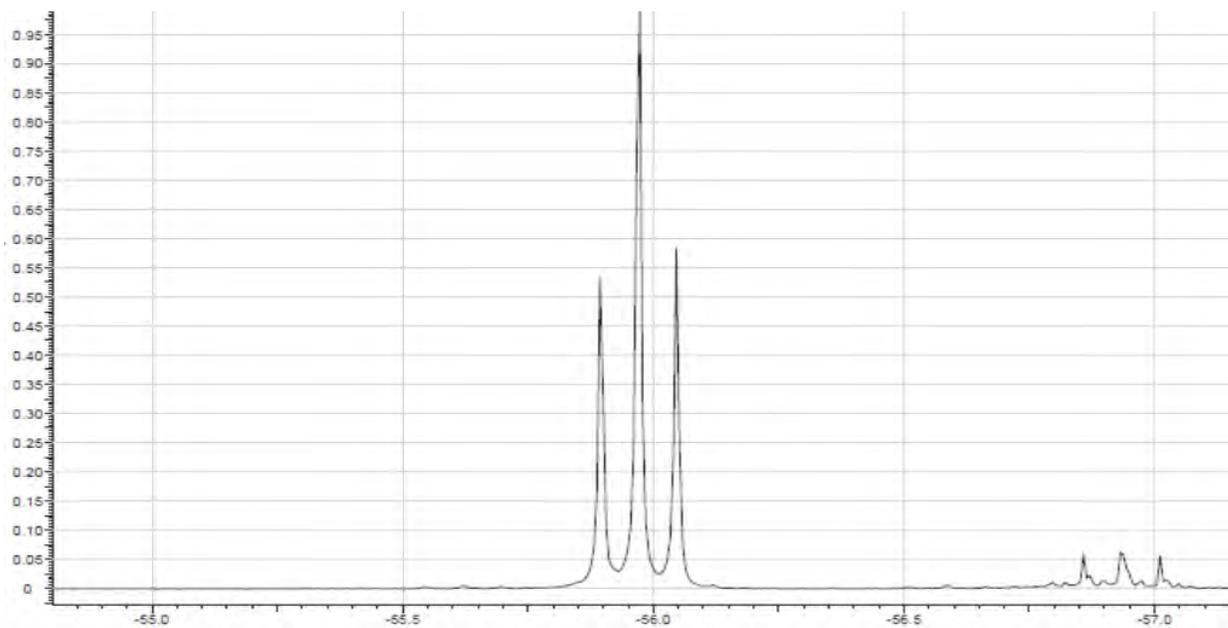


Figura 21. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_4\text{HS-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)}_2\text{As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_4\text{H}]$ B3.

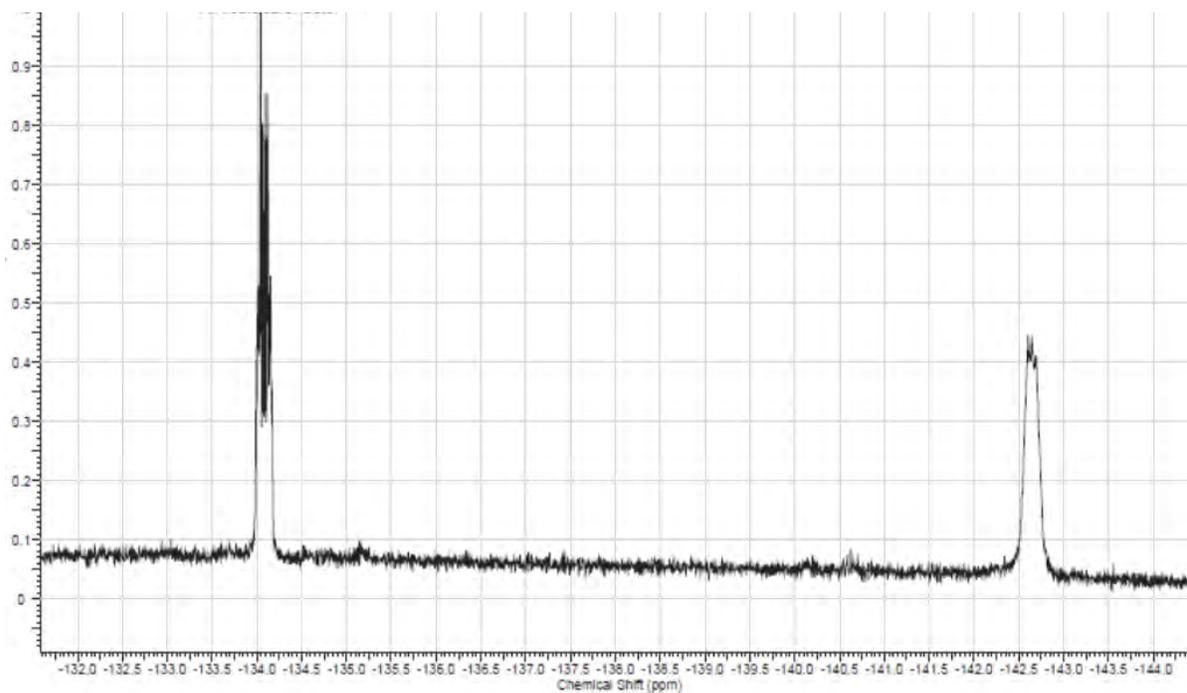


Figura 22. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pb(SC}_6\text{F}_5\text{)}_2]$

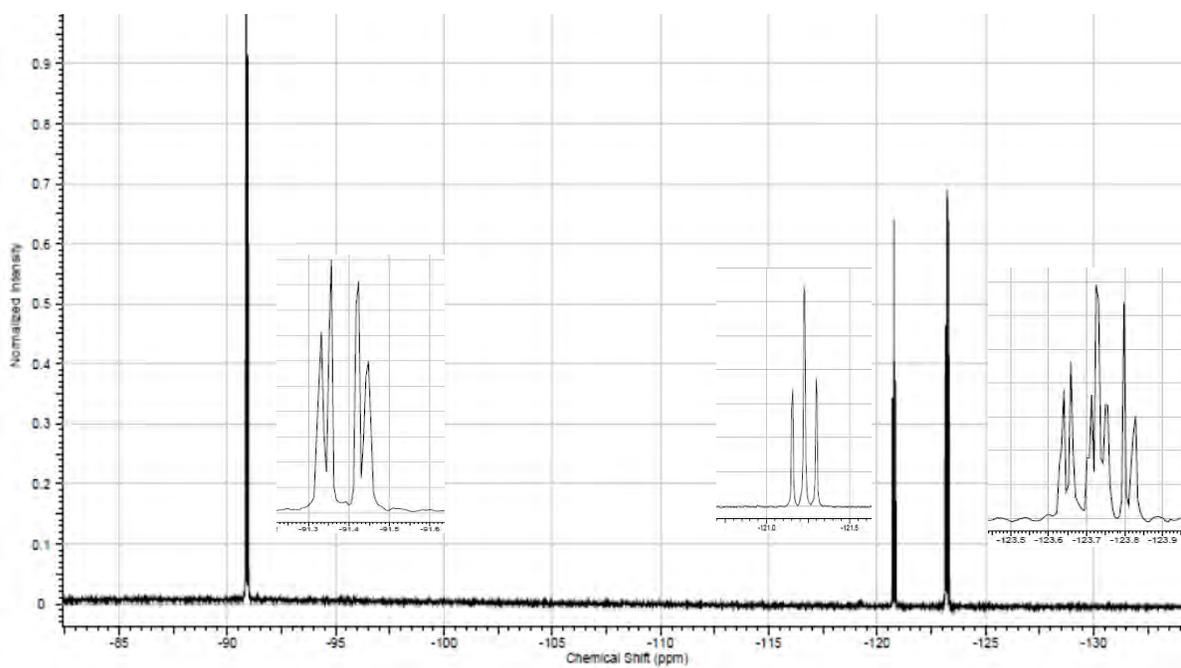


Figura 23. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2]$

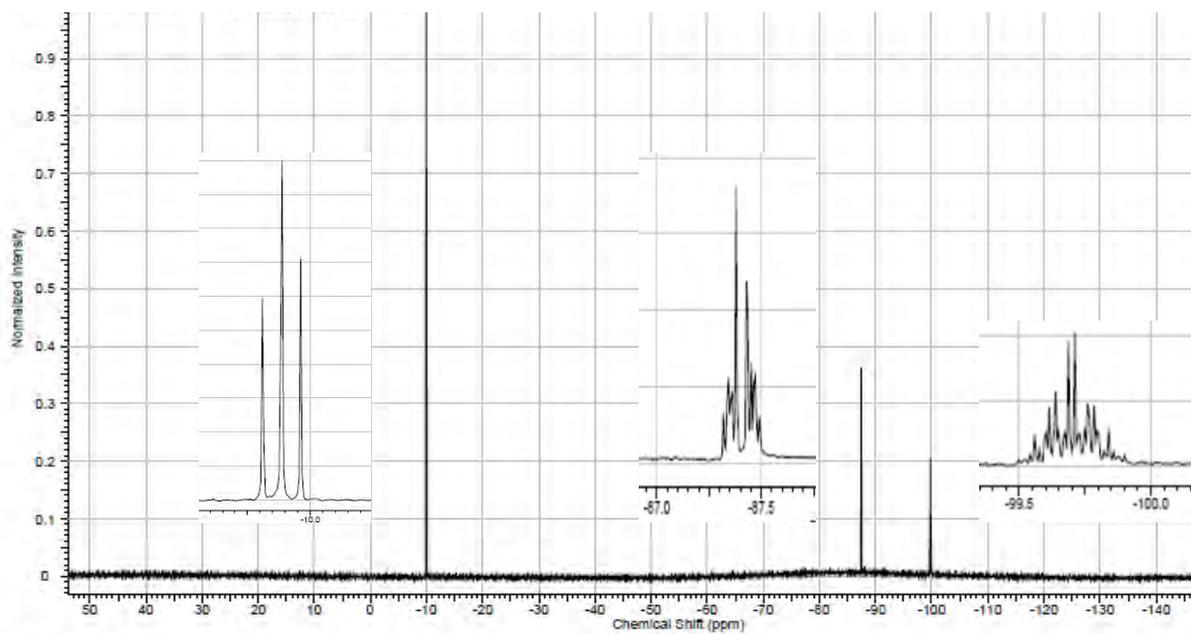


Figura 24. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$

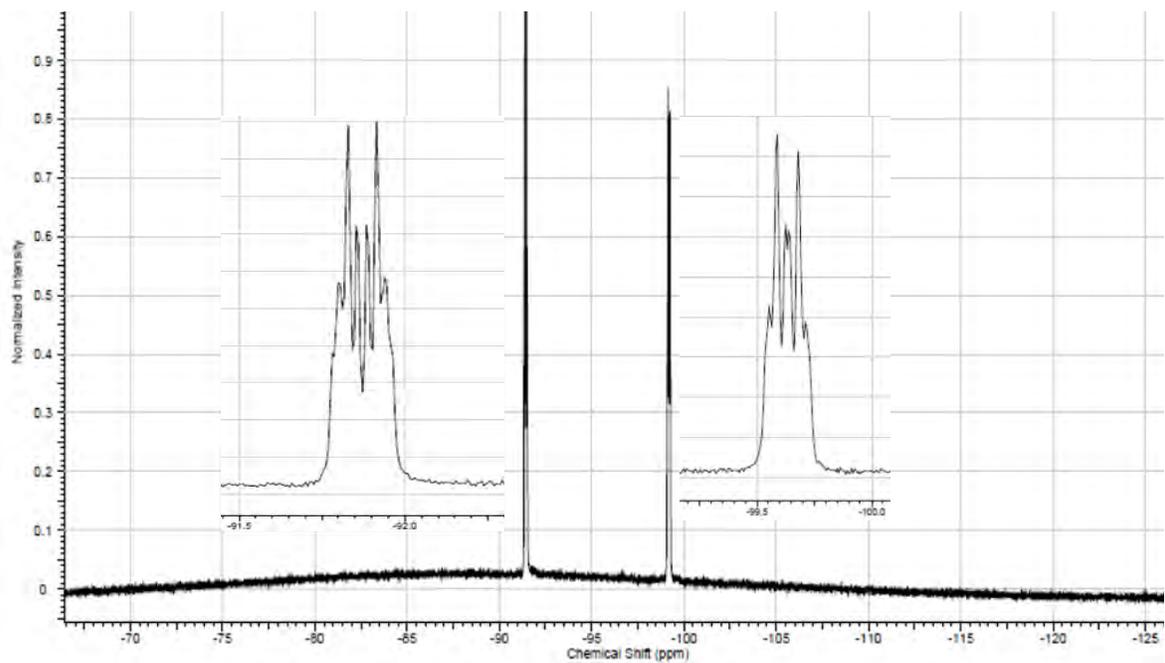


Figura 25. Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)]$

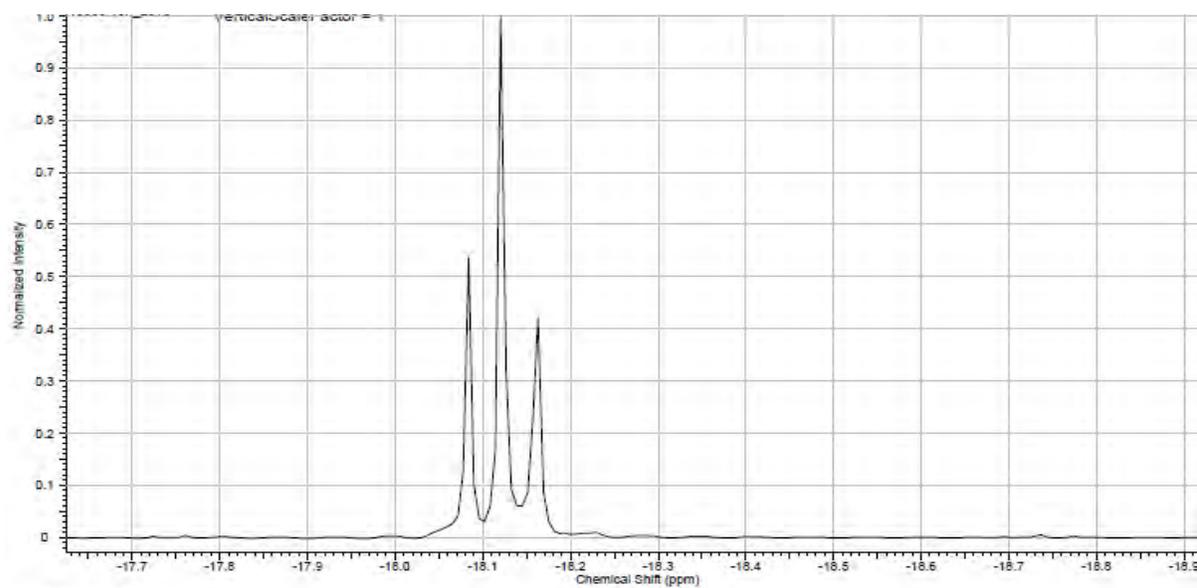


Figura 26. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_5\text{S-Au}(\text{Ph}_2)\text{AsCH}_2\text{As}(\text{Ph}_2)\text{-Au-SC}_6\text{F}_5]$ A1.

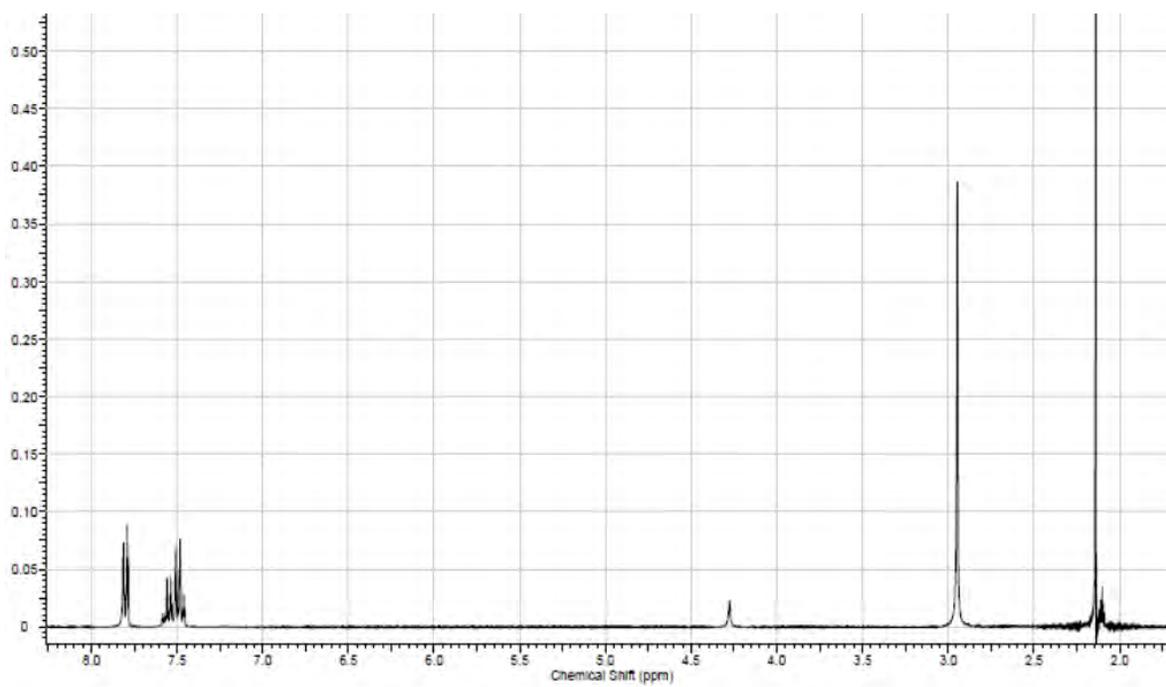


Figura 27. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_4\text{HS-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_4\text{H}]$ A3.

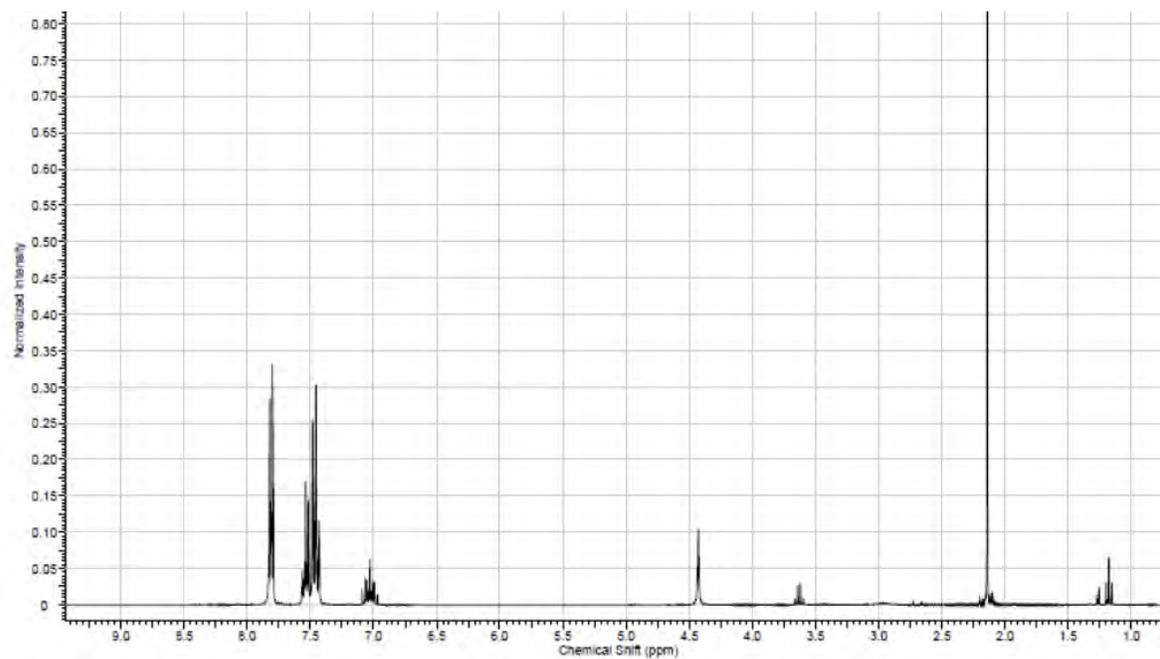


Figura 28. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_5\text{S-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)}_2\text{As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_5]$ B1.

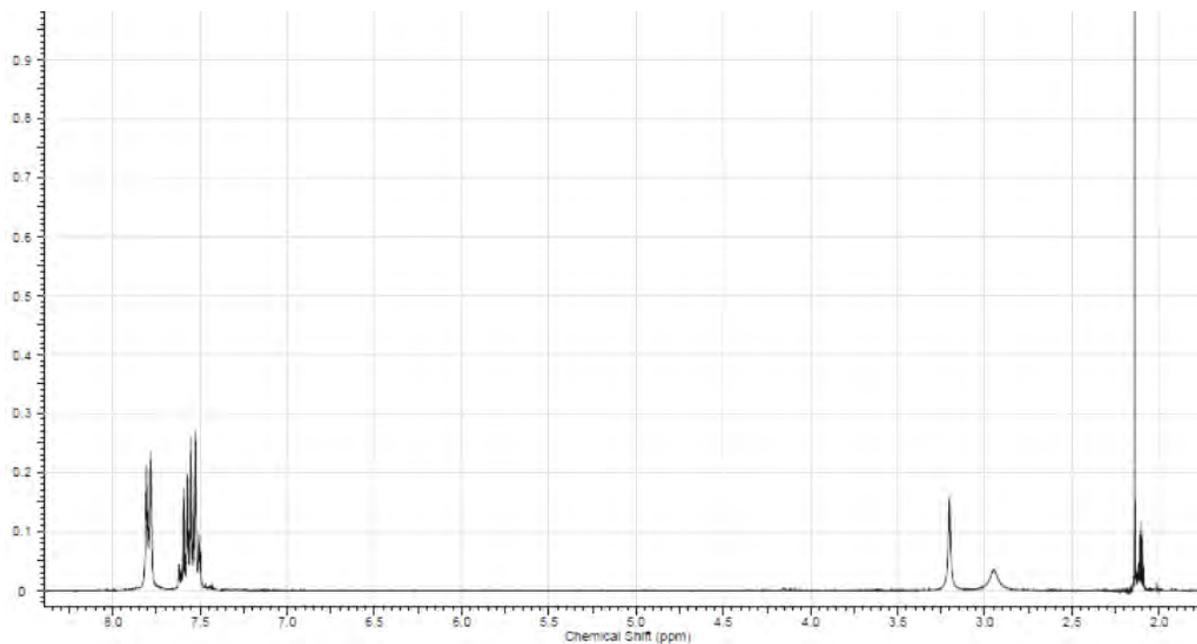


Figura 29. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{S-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)}_2\text{As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3]$ B2.

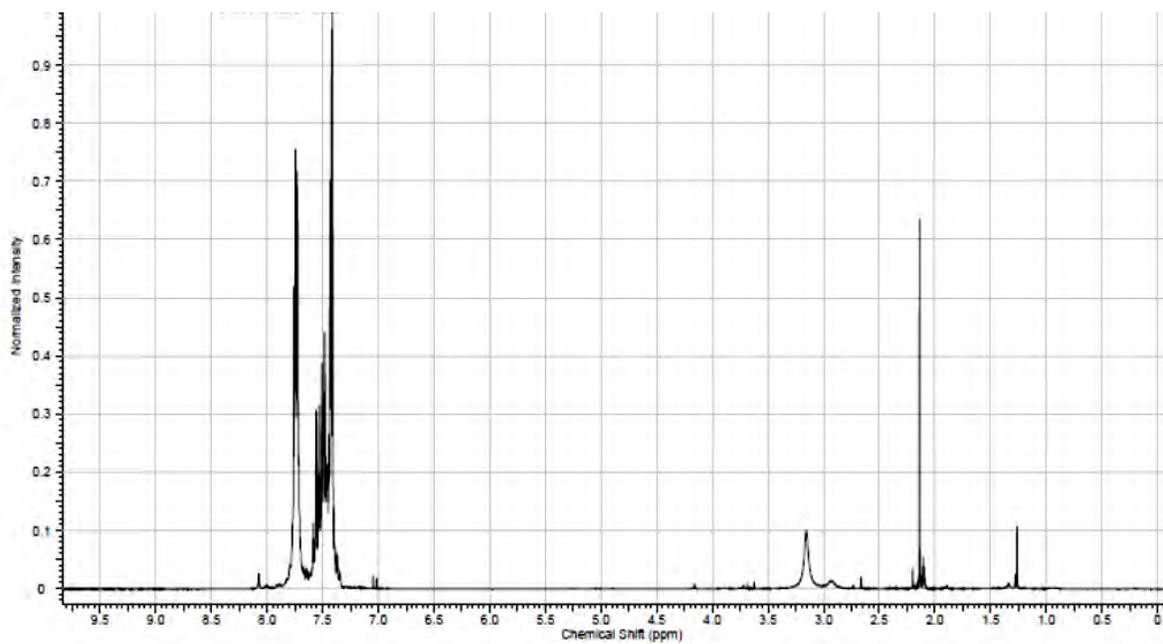


Figura 30. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{F}_4\text{HS-Au-(Ph}_2\text{)As(CH}_2\text{)}_2\text{As(Ph}_2\text{)-Au-SC}_6\text{F}_4\text{H}]$ B3.

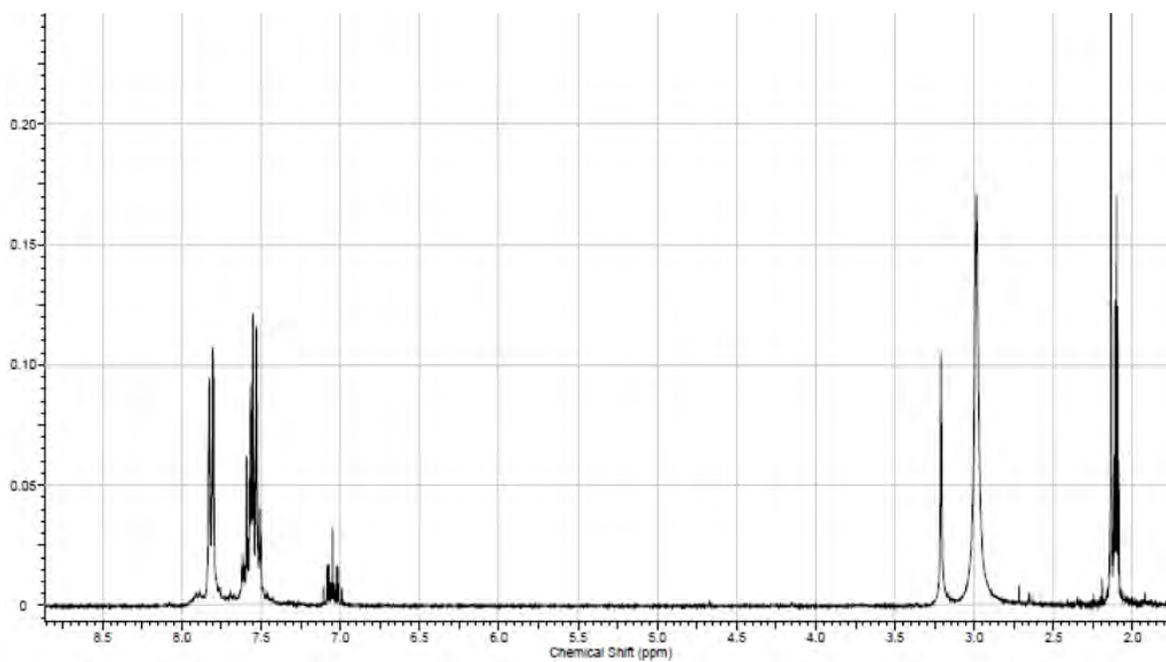


Figura 31. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$

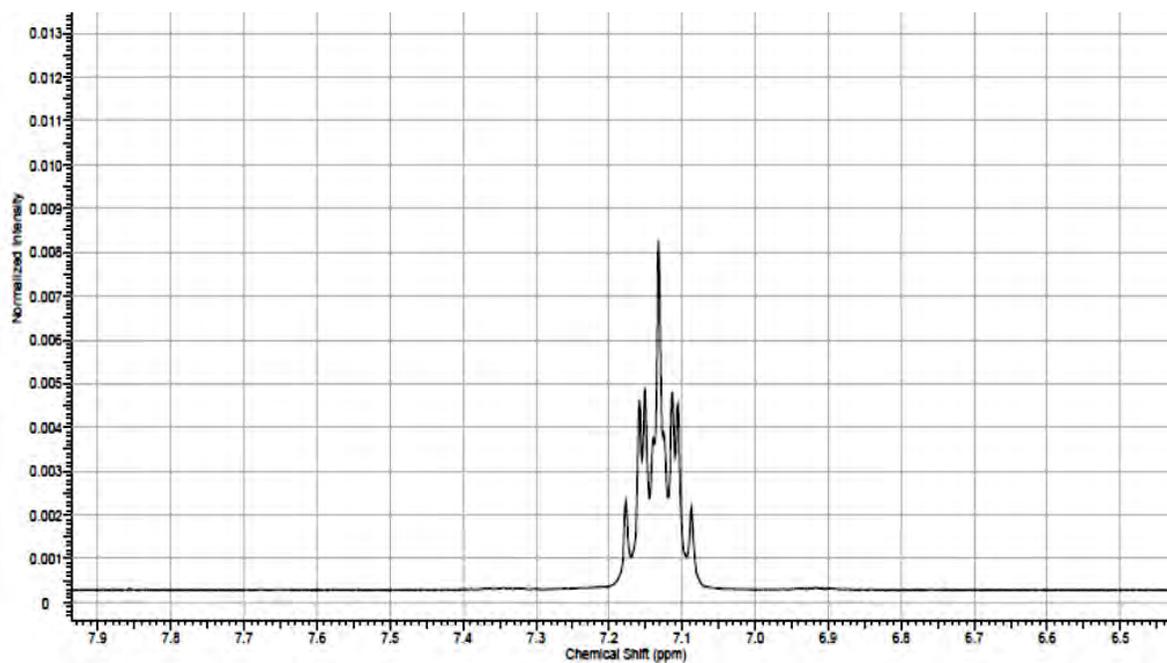
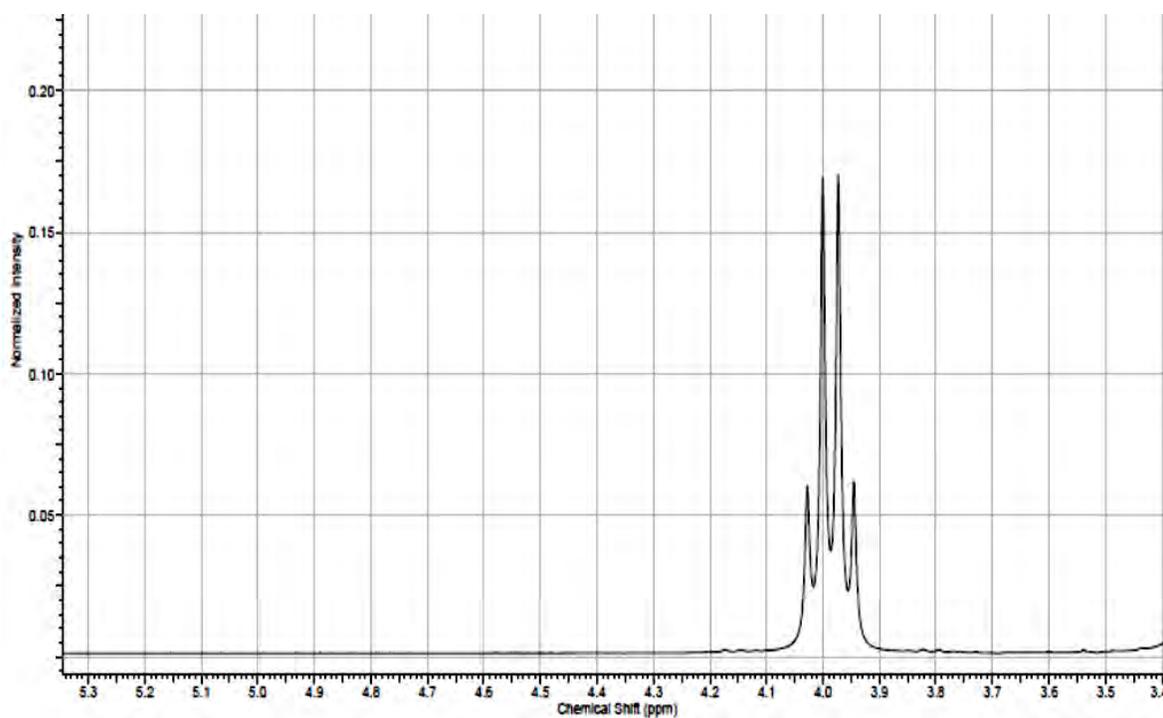


Figura 32. Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2]$



ANEXO 3. Rayos X de $[(\text{Ph}_2)\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{Ph}_2)]$

Los monocristales del compuesto $[(\text{Ph}_2)\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{Ph}_2)]$, utilizados para su estudio por difracción de rayos x, se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución de B4* en acetona.

*Como se mencionó en la introducción de este trabajo no se obtuvo el compuesto esperado, pero de los cristales formados se obtuvo la estructura que se describe a continuación.

Características de la celda

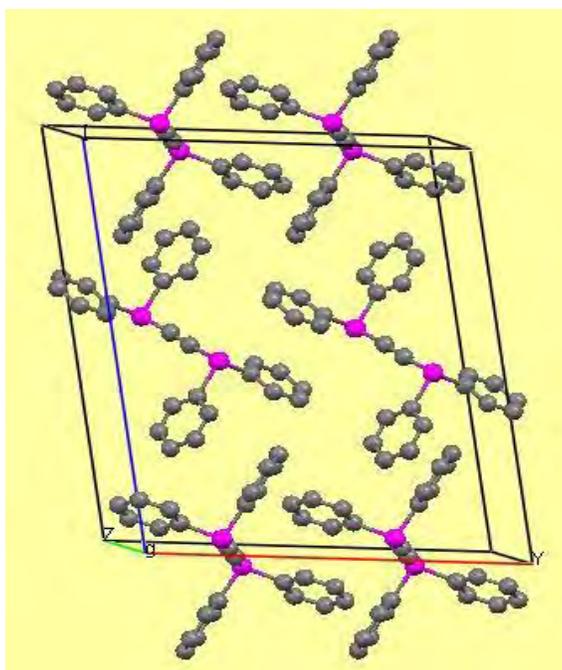


Figura 33. Celda del compuesto $[(\text{Ph}_2)\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{Ph}_2)]$

Longitud del eje "a" (rojo)	17.4645 (8) Å
Longitud del eje "b" (verde)	5.8970 (2) Å
Longitud del eje "c" (azul)	20.3507 (9) Å
Ángulo α	90.00°
Ángulo β	101.540 (4)°
Ángulo γ	90.00°
Volumen de la celda	2053.51 (15) Å ³

Tablas de ángulos y distancias

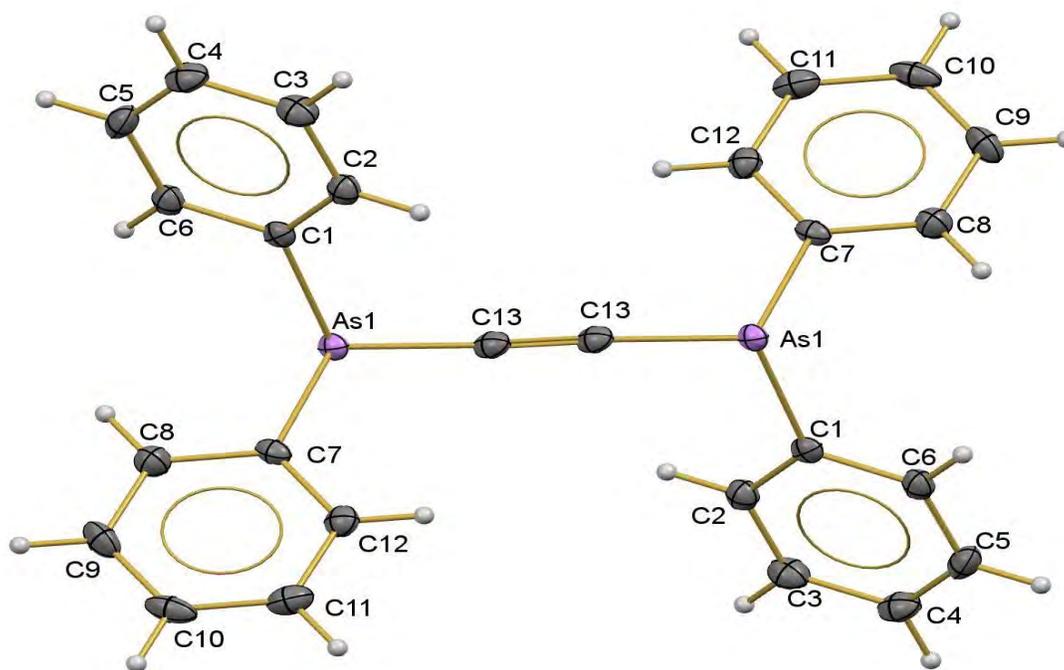


Figura 34. Estructura de rayos X del compuesto $[(\text{Ph}_2)\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{Ph}_2)]$

Tabla 23. Distancias de enlace en el compuesto $[(\text{Ph}_2)\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{Ph}_2)]$

Enlace	Distancia (Å)
C1-C2	1.390
C2-C3	1.390
C3-C4	1.384
C4-C5	1.381
C5-C6	1.394
C6-C1	1.395
C1-As1	1.963
As1-C13	1.905
As1-C7	1.963
C7-C8	1.397
C8-C9	1.388
C9-C10	1.384
C10-C11	1.378
C11-C12	1.394
C12-C7	1.382
C13-C13	1.201

C2-H2	0.950
C3-H3	0.950
C4-H4	0.950
C5-H5	0.950
C6-H6	0.950
C8-H8	0.950
C9-H9	0.950
C10-H10	0.950
C11-H11	0.950
C12-H12	0.950

Tabla 24. Ángulos de enlace en el compuesto $[(\text{Ph}_2)\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{Ph}_2)]$

Enlace	Angulo (°)
C1-C2-C3	119.89
C2-C3-C4	120.33
C3-C4-C5	120.10
C4-C5-C6	120.02
C5-C6-C1	119.99
C6-C1-C2	119.65
C1-As1-C7	98.69
C7-C8-C9	120.29
C8-C9-C10	119.93
C9-C10-C11	119.91
C10-C11-C12	120.47
C11-C12-C7	120.01
C12-C7-C8	119.38
As1-C1C6	116.28
C1-C6-H6	120.06
H6-C6-C5	119.96
C6-C5-H5	120.01
H5-C5-C4	119.96
C5-C4-H4	119.94
H4-C4-C3	119.96
C4-C3-H3	119.81
H3-C3-C2	119.85
C3-C2-H2	120.05
H2-C2-C1	120.05
C2-C1-As1	124.07
As1-C7-C8	115.78
C7-C8-H8	119.83
H8-C8-C9	119.87
C8-C9-H9	120.03

H9-C9-C10	120.04
C9-C10-H10	120.08
H10-C10-C11	120.01
C10-C11-H11	119.8
H11-C11-C12	119.72
C11-C12-H12	119.98
H12-C12-C7	120.01
C12-C7-As1	115.78
C13-C13-As1	171.57
C13-As1-C7	100.33
C13-As1-C1	98.03

ANEXO 3.1 Rayos X de B3

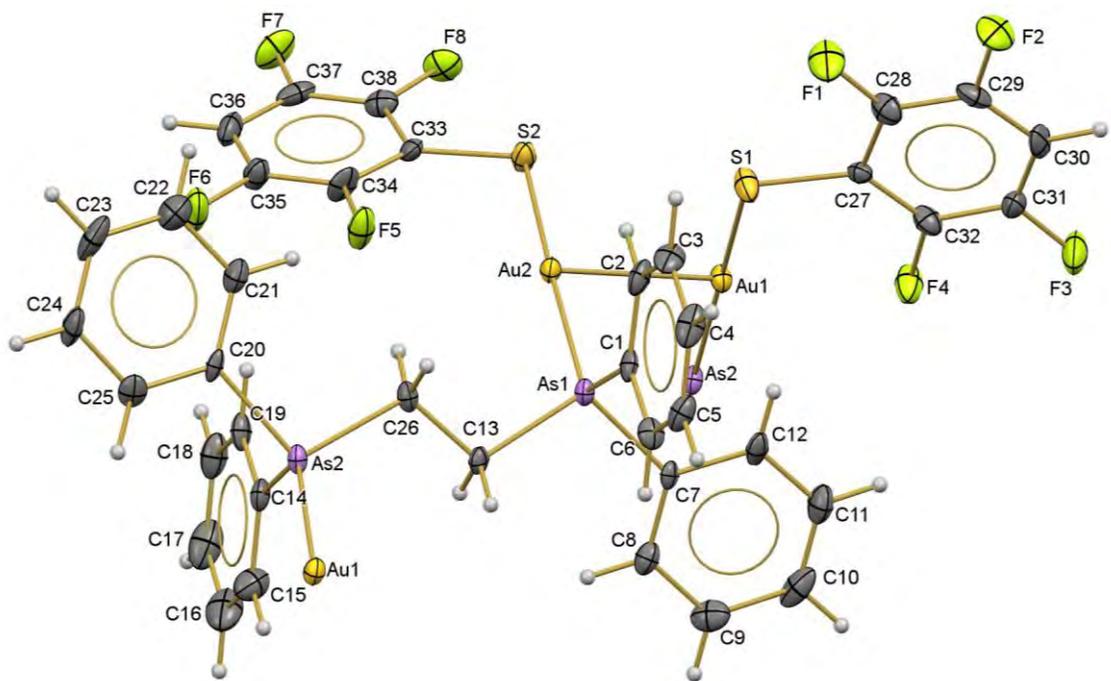


Figura 35. Estructura de rayos X del compuesto B3

Tabla 25. Distancia de enlace del compuesto B3

Enlace	Distancia (Å)
C1-As1	1.921(6)
As1-Au2	2.3704(7)
Au2-S2	2.308(2)
S2-C33	1.740(7)
C33-C34	1.387(8)
C34-F5	1.358(7)
C33-C38	1.414(9)
C38-F8	1.365(6)
C38-C37	1.35(1)
F7-C37	1.350(7)
C37-C36	1.378(9)
C36-C35	1.37(1)
C35-F6	1.353(7)
C35-C34	1.37(1)
Au2-Au1	2.9963(4)
As2-Au1	2.3573(7)
S1-Au1	2.307(2)
S1-C27	1.751(7)
As1-C7	1.920(5)
As1-C13	1.945(5)
C13-C26	1.512(7)
C26-As2	1.952(5)
As2-C20	1.936(5)
As2-Au1	2.357(7)
C27-C28	1.40(1)
C28-C29	1.37(1)
C29-C30	1.375(9)
C30-C31	1.37(1)
C31-C32	1.37(1)
C32-C27	1.388(9)

C32-F4	1.354(8)
C31-F3	1.348(7)
C29-F2	1.357(7)
C28-F1	1.339(7)
C20-C25	1.389(8)
C25-C24	1.38(1)
C24-C23	1.37(1)
C23-C22	1.381(9)
C22-C21	1.38(1)
C21-C20	1.39(1)
As2-C14	1.933(6)
C14-C15	1.38(1)
C15-C16	1.41(1)
C16-C17	1.38(1)
C17-C18	1.37(1)
C14-C19	1.37(1)
C19-C18	1.374(9)
C7-C8	1.372(9)
C8-C9	1.394(9)
C9-C10	1.40(1)
C10-C11	1.37(1)
C11-C12	1.38(1)
C12-C7	1.392(9)
C1-C2	1.39(1)
C2-C3	1.371(9)
C3-C4	1.37(1)
C4-C5	1.37(1)
C5-C6	1.386(9)
C6-C1	1.39(1)

Tabla 26. Ángulos de enlace en el compuesto B3

Enlace	Ángulo (°)		
C2 C1 C6	119.4(6)	C26 C13 As1	108.3(4)
C2 C1 As1	120.4(5)	C15 C14 C19	120.8(6)
C6 C1 As1	120.2(5)	C15 C14 As2	119.4(5)
C1 C2 H2	119.8(7)	C19 C14 As2	119.8(5)
C1 C2 C3	120.3(6)	C14 C15 H15	120.5(7)
H2 C2 C3	119.9(7)	C14 C15 C16	119.0(7)
C2 C3 H3	119.9(7)	H15 C15 C16	120.5(7)
C2 C3 C4	120.2(6)	C15 C16 H16	120.6(8)
H3 C3 C4	119.9(7)	C15 C16 C17	118.7(8)
C3 C4 H4	119.8(7)	H16 C16 C17	120.7(9)
C3 C4 C5	120.5(6)	C16 C17 H17	119.1(8)
H4 C4 C5	119.8(7)	C16 C17 C18	121.6(8)
C4 C5 H5	120.0(7)	H17 C17 C18	119.3(8)
C4 C5 C6	120.2(6)	C17 C18 H18	120.3(8)
H5 C5 C6	119.8(7)	C17 C18 C19	119.4(7)
C1 C6 C5	119.5(6)	H18 C18 C19	120.3(7)
C1 C6 H6	120.3(7)	C14 C19 C18	120.5(6)
C5 C6 H6	120.3(7)	C14 C19 H19	119.8(6)
C8 C7 C12	118.7(5)	C18 C19 H19	119.7(6)
C8 C7 As1	122.6(4)	C21 C20 C25	120.1(6)
C12 C7 As1	118.7(4)	C21 C20 As2	122.5(5)
C7 C8 H8	119.6(6)	C25 C20 As2	117.4(4)
C7 C8 C9	120.9(6)	C20 C21 H21	120.2(6)
H8 C8 C9	119.5(6)	C20 C21 C22	119.6(6)
C8 C9 H9	120.4(7)	H21 C21 C22	120.2(7)
C8 C9 C10	119.2(6)	C21 C22 H22	119.9(7)
H9 C9 C10	120.4(7)	C21 C22 C23	120.1(7)
C9 C10 H10	120.0(7)	H22 C22 C23	120.0(7)
C9 C10 C11	119.9(6)	C22 C23 H23	119.9(7)
H10 C10 C11	120.1(7)	C22 C23 C24	120.4(7)
C10 C11 H11	120.0(7)	H23 C23 C24	119.8(7)
C10 C11 C12	120.0(6)	C23 C24 H24	119.9(7)
H11 C11 C12	120.0(7)	C23 C24 C25	120.3(6)
C7 C12 C11	121.2(6)	H24 C24 C25	119.9(7)
C7 C12 H12	119.4(6)	C20 C25 C24	119.6(6)
C11 C12 H12	119.4(7)	C20 C25 H25	120.3(6)
H13A C13 H13B	108.4(5)	C24 C25 H25	120.2(7)
H13A C13 C26	110.1(5)	C13 C26 H26A	109.4(5)
H13A C13 As1	110.0(4)	C13 C26 H26B	109.5(5)
H13B C13 C26	110.1(5)	C13 C26 As2	111.2(4)
H13B C13 As1	110.0(4)	H26A C26 H26B	108.0(5)
		H26A C26 As2	109.4(4)

H26B C26 As2	109.4(4)
C28 C27 C32	115.0(6)
C28 C27 S1	116.9(5)
C32 C27 S1	128.0(5)
C27 C28 C29	122.0(6)
C27 C28 F1	119.9(6)
C29 C28 F1	118.1(6)
C28 C29 C30	121.8(6)
C28 C29 F2	118.9(6)
C30 C29 F2	119.2(6)
C29 C30 H30	121.8(7)
C29 C30 C31	116.4(6)
H30 C30 C31	121.9(7)
C30 C31 C32	122.6(6)
C30 C31 F3	119.8(6)
C32 C31 F3	117.6(6)
C27 C32 C31	122.1(6)
C27 C32 F4	120.0(6)
C31 C32 F4	117.9(6)
C34 C33 C38	112.6(6)
C34 C33 S2	128.3(5)
C38 C33 S2	119.0(5)
C33 C34 C35	123.5(6)
C33 C34 F5	119.4(6)
C35 C34 F5	117.1(6)
C34 C35 C36	122.2(7)
C34 C35 F6	118.6(6)
C36 C35 F6	119.2(6)
C35 C36 H36	121.8(7)

C35 C36 C37	116.3(6)
H36 C36 C37	121.9(7)
C36 C37 C38	121.4(6)
C36 C37 F7	119.7(6)
C38 C37 F7	118.9(6)
C33 C38 C37	124.0(6)
C33 C38 F8	118.0(5)
C37 C38 F8	118.0(5)
C27 S1 Au1	109.8(2)
C33 S2 Au2	109.3(2)
C1 As1 C7	102.7(2)
C1 As1 C13	103.1(3)
C1 As1 Au2	117.0(2)
C7 As1 C13	106.4(2)
C7 As1 Au2	116.3(2)
C13 As1 Au2	110.1(2)
C14 As2 C20	102.3(3)
C14 As2 C26	103.0(3)
C14 As2 Au1	117.6(2)
C20 As2 C26	104.3(2)
C20 As2 Au1	116.0(2)
C26 As2 Au1	111.9(2)
S1 Au1 Au2	74.54(5)
S1 Au1 As2	177.07(5)
Au2 Au1 As2	103.99(2)
S2 Au2 As1	175.35(5)
S2 Au2 Au1	82.04(4)
As1 Au2 Au1	94.14(2)