



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE ORO(I) CON
XPHOS Y FLUOROFENILTIOLOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

CRISTIAN LEONEL DÍAZ ROSAS



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.,2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: NORAH YOLANDA BARBA BEHRENS
VOCAL:	Profesor: HUGO TORRENS MIQUEL
SECRETARIO:	Profesor: MARCOS FLORES ÁLAMO
1er. SUPLENTE:	Profesor: ELIZABETH REYES LÓPEZ
2° SUPLENTE:	Profesor: LUIS GUILLERMO MORENO ALCÁNTAR

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B. DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR,
LABORATORIO 209. UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. HUGO TORRENS MIQUEL

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. LUIS GUILLERMO MORENO ALCÁNTAR

SUSTENTANTE:

CRISTIAN LEONEL DÍAZ ROSAS

Este trabajo fue presentado en
50° Congreso Mexicano de Química y
34° Congreso Nacional de Educación Química
en la modalidad de cartel estudiantil
Cristian L. Díaz, Dr. Hugo Torrens, Dr. Marcos Álamo
7 – 10 Octubre 2015
Santiago de Querétaro, Querétaro. México.

Agradecimientos

Universidad Nacional Autónoma de México. Gran hogar que me liberó la visión y me enriquece la crítica. Me debo al orgullo que despierta mi Universidad.

Dr. Hugo Torrens. Gracias por abrir las puertas y dejar que el camino se forje con los errores de uno mismo.

M. en C. Rosa del Villar y Dra. Minerva Monroy. Por su gran apoyo y oportunidad. Gracias por los estudios de RMN y por cultivar mi gusto con maestría.

Dr. Marcos Flores. Gracias por los estudios estructurales de difracción de rayos X y su tiempo para despejar las dudas.

M. en C. Nayeli Balbiaux, M. en I. Víctor Lemus por los estudios de análisis elemental.

Q. Georgina Duarte por las determinaciones mediante espectrometría de masas.

Q. Maricela Gutiérrez por los estudios de espectroscopía vibracional IR.

Dr. David Díaz por el uso del equipo y el apoyo para realizar los estudios de absorción y emisión UV-vis.

CONACyT. Proyecto CB-2012-147498, DGAPA-UNAM. Proyecto IN-202314 por el financiamiento para realizar este proyecto.

A las personas, itinerantes y constantes, que me han compartido conmigo y me han obsequiado recuerdos.

A mis padres
por su sacrificio, fuerza e incondicional apoyo.
Los amo.

Índice

1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Antecedentes	4
3.1 Oro	4
3.1.1 Generalidades.....	4
3.1.2 Propiedades físicas.....	6
3.1.3 Propiedades químicas.....	8
3.1.4 Aplicaciones.....	12
3.2 Fosfinas.....	14
3.2.1 Compuestos de coordinación de oro con fosfinas	15
3.2.2 Compuestos de coordinación con XPhos	15
3.3 Tiolatos.....	16
3.3.1 Compuestos de coordinación de oro con tiolatos	17
3.4 Efecto e influencia trans	17
4. Objetivos.....	19
5. Experimental.....	20
5.1 Reactivos y equipos	20
5.2 Procedimiento experimental	21
5.2.1 Síntesis de los tiolatos de plomo(II)	21
5.2.2 Síntesis de los compuestos de coordinación de oro(I).....	22
6. Resultados.....	24
6.1 Caracterización	24
6.1.0 [AuCl(XPhos)]	24
6.1.1 Compuesto 1: [Au(SC ₆ F ₃)(XPhos)].....	27
6.1.2 Compuesto 2: [Au(SC ₆ F ₄ H-4)(XPhos)].....	36
6.1.3 Compuesto 3: [Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5)(XPhos)]	43
6.1.4 Compuesto 4: [Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4)(XPhos)]	48
6.1.5 Compuesto 5: [Au(SC ₆ H ₄ F-2)(XPhos)]	53
6.1.6 Compuesto 6: [Au(SC ₆ H ₄ F-3)(XPhos)]	56
6.1.7 Compuesto 7: [Au(SC ₆ H ₄ F-4)(XPhos)]	58
6.1.8 Compuesto 8: [Au{SC ₆ F ₄ (CF ₃ -4)}(XPhos)].....	60
6.1.9 Compuesto 9: [Au{SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)}(XPhos)]	63
6.1.10 Compuesto 10: [Au{SC ₆ H ₄ (CF ₃ -4)}(XPhos)]	66
6.1.11 Compuesto 11: [Au{SC ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5}(XPhos)]	70
6.2 Espectroscopía Absorción-Emisión.....	75
6.3 Discusión.....	78
7. Conclusiones	84
8. Referencias	85
9. Anexo	87

1. Resumen

Una serie de nuevos compuestos monoméricos de coordinación de oro(I) fue sintetizada con ligantes tipo fosfina, particularmente con 2-diciclohexil(2',4',6'-triisopropilbifenil)fosfina (XPhos) y fluorofeniltiolatos (SR). Compuestos de coordinación de oro(I) y paladio(II) con XPhos muestran actividad catalítica, lo cual enriquece sustancialmente el proyecto por la potencial catálisis de los productos. La colección de compuestos fue caracterizada por análisis elemental, espectroscopía IR, espectrometría de masas, ^1H -RMN, ^{19}F -RMN, ^{31}P -RMN. Dada la particular naturaleza de los compuestos de oro(I) y que seis de estos fueron estructuralmente caracterizados mediante difracción de rayos X, se estudió la aurofilia, resultando desfavorable. Sin embargo, se presenta el estudio de espectroscopía absorción-emisión (UV-vis) debido a que la mayoría de los compuestos sintetizados exhiben luminiscencia en estado sólido. Finalmente se estableció la serie trans correspondiente a los ligantes tiolato.

A series of novel monomeric gold(I) complexes have been synthesized with phosphine ligands, singularly with 2-dicyclohexyl(2',4',6'-triisopropylbiphenyl)phosphino (XPhos) and fluorophenylthiolates (SR); gold(I) and palladium(II) coordination compounds with XPhos display catalytic activity, which enriches mainly this project considering the potential catalysis of these compounds. This collection of products was characterized by elemental analyses, IR-spectroscopy, Mass-spectrometry, ^1H , ^{19}F , and ^{31}P NMR. Because of the special nature of gold(I) complexes and that six of these compounds have been structurally characterized by X-ray diffraction, Auophilicity was studied, resulting unfavourable. In spite of these results, Abs-Em (UV-vis) spectroscopy was analysed due the majority of the complexes show luminescence in the solid state. Finally, it was established an influence-trans series according to the thiolato ligands.

2. Introducción

La química de coordinación es una rama que ha fascinado desde sus primeras evidencias; propuestas por Kekulé (1858), estudiadas por Jørgensen (1878-1906) y sistematizadas por Werner (1893). Se le considera un área de la estructura química reciente; sin embargo, con poco más de un centenario de discusión, es evidente que en los últimos años la química inorgánica de coordinación ha experimentado un renacimiento sorprendente ^[1,2]. La investigación en esta rama de la química pasa por un periodo de florecimiento, ejemplo de esto es el número de publicaciones sobre investigaciones que aumentan cada vez más debido a la fascinante complejidad.

A principios de esta concepción en química (siglo XIX), se habían tratado a los compuestos de coordinación como una clase especial de compuestos moleculares; hoy en día, estos productos son mucho más que eso gracias a sus aplicaciones, teorías, predicciones; etc. Los compuestos de coordinación se formulan convencionalmente como consistentes con la unidad apoyada en un átomo central rodeado por un grupo de otros átomos, iones o moléculas llamadas ligantes ^[3].

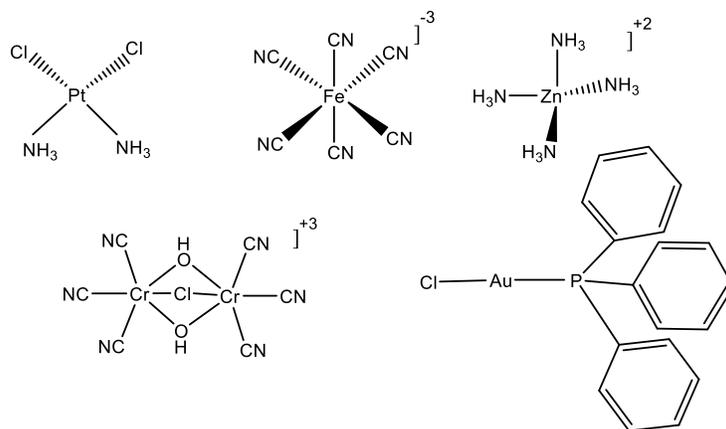


Figura 1. Representación gráfica de algunos compuestos de coordinación

Dada la ecuación básica para considerar a una especie química como un compuesto de coordinación, es impredecible la infinidad de compuestos que se pueden idear en la razón humana. Con este fascinante prelude, se comprende el valor de un importante metal para los seres humanos más allá de su catalogada belleza: El oro. El estudio de la química que envuelve al oro se ha incrementado con notoriedad en los últimos años en distintas áreas de la ciencia, esto debido a que se ha roto el estigma de su belleza exterior para dar pie, en sentido no tan figurado, a su atractivo interno. Pese a la tendencia de estudiar a este metal, hoy por hoy y volviendo al sin fin de horizontes planteados en química; los estudios aún son escasos.

Son de suma importancia los compuestos de coordinación de oro por la amplia gama de aplicaciones que presentan; por ejemplo, en electrónica, medicina ^[4, 5], síntesis ^[6-8], catálisis ^[9] y

nanociencias ^[10]; debido a las magníficas características que exhiben. En este sentido, la aurofilia es uno de esos fenómenos que le confieren peculiaridad a algunos de estos compuestos. La aurofilia o interacción aurofílica es una tendencia de particulares compuestos de oro por establecer relación entre átomos de oro(I).

La aurofilia es relevante y cada vez más estudiosos investigan este fenómeno por las implicaciones que compromete y por la insólita aplicación que en ocasiones se le ha conferido: La luminiscencia. En el presente trabajo se define también, en función de la naturaleza de los ligantes empleados, los resultados determinados para esta interacción y la existencia de luminiscencia que puede no ser atribuida singularmente a este fenómeno.

Es puntual mencionar que la fosfina 2-diciclohexil(2',4',6'-triisopropilbifenil)fosfina (XPhos) es de relevancia para la química orgánica sintética en vista de las propiedades catalíticas de los compuestos de coordinación de oro(I) y paladio(II) con este ligante en la formación de dihidroisocuraminas ^[11] y cicloaminboranos ^[12], por mencionar algunos. Estas características vuelven aún más atractivo este estudio, ya que la colección de productos exterioriza una potencial valía en catálisis homogénea, la cual no será evaluada, no obstante se puntualiza el precedente para su ulterior descripción.

En esta obra se muestran la investigación sin precedentes y análisis interpretativo basados en los adelantos en química de la estructura de coordinación de oro(I) como centro metálico con influencia de la fosfina 2-diciclohexil(2',4',6'-triisopropilbifenil)fosfina (XPhos) y dada la importancia de los feniltiolatos como ligantes en química inorgánica por su versatilidad para manipular efectos estéricos y electrónicos, se vuelve aún más importante. Además, existe la particularidad del equipo de trabajo del Dr. Hugo Torrens por los ligantes con presencia de flúor; debido a la fortuna de nuestro país por este recurso, entre otras cosas ^[13-16].

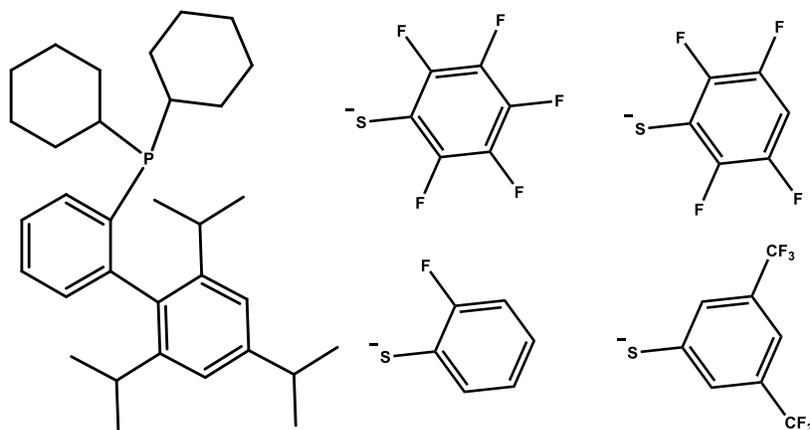


Figura 2. Estructura de XPhos y ejemplos de fluorofeniltiolatos

3. Antecedentes

3.1 Oro

3.1.1 Generalidades

3.1.1.1 Historia

El oro es el elemento químico que más ha fascinado al ser humano desde tiempos remotos. Los humanos casi intuitivamente le atribuimos un gran valor, asociándolo con poder, belleza y elite cultural. Su símbolo químico (Au) proviene del latín aurum, palabra que significa Amanecer de dioses: Aurora ^[17].

El oro metálico es un metal amarillo de característico brillo; es el más noble de los metales. Fue descubierto como pepitas brillantes amarillas y es indudablemente el primer metal conocido por las antiguas civilizaciones de nuestro mundo; ellos relacionaban al oro con dioses y gobernantes, ofreciéndolo en su nombre y dedicándolo a su glorificación. El oro en la antigüedad tiene historias largas y complejas, derribando culturas y dando lugar a otras. Este metal ha sido y continúa siendo un símbolo de abundancia y de energía.



Imagen 1. El alquimista descubriendo el fósforo, Joseph Wright, 1771

Las joyas más antiguas fueron descubiertas en las tumbas de las reinas Zer y Pu-Abi de Egipto y de la reina Ur en Sumeria, que datan del tercer milenio antes de Cristo. Para los egipcios, el brillo del oro evocaba el resplandor del dios Ra en toda su majestad.

En la Edad Media, el oro obtuvo una gran fama; que por su resistencia a la corrosión, su excelso brillo y su inigualable color se le atribuyó el majestuoso sinónimo de perpetuidad. Cabe mencionar que los alquimistas se obsesionaron tanto con el oro, que con base en la observación y la suposición, intentaron transformar cualquier material y sustancia en él. Es así que se dio precedente a mitos, arte, avances científicos y hasta muertes. La creencia más popular, la piedra filosofal era el símbolo central de la terminología mística de la alquimia; simbolizaba la inmortalidad, la perfección y la felicidad celestial, esta

preciada sustancia tenía el poder de transmutar los metales base en oro (chrysopoeia).

El oro es también un metal con un gran valor monetario y hoy en día ese valor ha crecido dramáticamente. De hecho, el precio del oro es un indicador clave del estado financiero de la economía mundial, ya que la mayoría de las reservas nacionales se encuentran almacenadas en forma de lingotes de oro.



Imagen 2. La bóveda del banco de Inglaterra contiene 4600 toneladas de oro, con valor de £156 billones.

3.1.1.2 Existencia del oro

Es un elemento que se crea gracias a las condiciones extremas en el núcleo de las supernovas, pero las colisiones de estrellas de neutrones son el mecanismo dominante en la producción de oro en nuestro universo. El oro que había cuando la Tierra se formó se hundió hasta el núcleo, sin embargo, tenemos oro cerca de la superficie que puede extraerse ^[18].

El oro se ha recolectado principalmente de forma aluvial, esta consiste en desgastar las rocas auríferas, las cuales han sido lavadas dentro del mismo río donde se encuentran; la gran densidad del oro respecto a la de las rocas permite que el oro se sitúe en el fondo de las bateas donde se realiza el procedimiento. Las fuentes de oro aluvial más representativas han sido California en 1848, Australia en 1850 y Yukón en 1896 ^[19]. Mucho del oro encontrado en los montes Urales en Rusia es también oro aluvial.

El oro está ampliamente distribuido y a menudo se encuentra asociado de cuarzo y pirita, también forma importantes minerales con telurio, ejemplos de esto son la calaverita y krennerita, que son distintas formas cristalinas de $AuTe_2$, montbrayita Au_2Te_3 , y minerales mezclados de oro-plata tales como silvanita $AuAgTe_4$ ^[19].

La presencia de oro disuelto en los océanos fue descubierta en 1872, y desde entonces han prevalecido muchos intentos fallidos por recuperarlo. La concentración estimada de oro en el mar es cerca de 2×10^{-11} M. A esta tan baja concentración, es imposible determinar directamente



Imagen 3. Una pepita de oro de 5 mm de diámetro puede ser expandida a una lámina de 0.5 m²

la naturaleza de las especies de oro presentes, pero cálculos basados en potenciales redox sugieren que $[\text{AuCl}_4]^-$ es el ion complejo de oro(I) predominante ^[19].

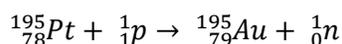
En 2014, México se situó como el noveno productor de oro en el mundo ^[20]. Sonora, Zacatecas y Guanajuato son los estados de la República más importantes en la producción de oro por las minas encontradas ahí.

3.1.2 Propiedades físicas

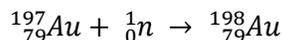
El oro es un gran metal para la joyería debido a que no pierde su brillo; su color y lustre son lo que lo vuelven tan atractivo. El oro es el metal con la mayor ductilidad y maleabilidad. También presenta una gran capacidad de conducción eléctrica y térmica, por ello, es utilizado en la fabricación de productos electrónicos que

necesitan contactos de alta calidad no corrosibles. El oro tiene una masa atómica de 196.967 g/mol y una densidad a 20 °C de 19.32 g/cm³; su punto de fusión es de 1063 °C y de ebullición es de 2966 °C. Como es un metal blando generalmente se realizan aleaciones con plata y cobre para conferirle dureza; en dichas aleaciones, el término quilate es usado para expresar la cantidad de oro presente: 24 quilates refieren al metal en su mayor pureza.

El oro presenta un solo isótopo estable el ¹⁹⁷Au que contiene 79 protones y 118 neutrones en el núcleo. Los isotopos con una deficiencia de neutrones son preparados por bombardeo de átomos pequeños con partículas cargadas positivamente en ciclotrón o en acelerador de partículas lineal. Los isótopos con número de masa del 177 al 183 son todos emisores de partículas α y todos tienen vida media de menos de un minuto, mientras que aquellos con número de masa de 185-196 decaen por captura de electrones acompañados de radiación γ y en algunos casos por emisión β^+ . De esos isótopos el único con una vida media grande es el ¹⁹⁵Au con 183 días, este isotopo es preparado por la reacción:



Los isótopos pesados son preparados por reacciones de captura de neutrones, y todas de ellas presentan decaimiento por emisiones β acompañadas por radiación gamma. El isótopo más importante en este grupo es el ^{198}Au ; el cual es extensamente usado en radioterapia, en diagnóstico médico y para estudios de trazas; puede ser preparado en un reactor nuclear por la reacción ^[19]:



3.1.2.1 Efectos relativistas

Respecto al oro, los elementos posteriores a los lantánidos contienen un gran número de protones en su núcleo; además, los electrones se desplazan en un campo con mayor carga nuclear, lo cual permite que la velocidad se aproxime a la de la luz y en consecuencia, tengan que ser tratados de acuerdo a la Teoría de la Relatividad de Einstein. Esto es particularmente cierto para los electrones del orbital s, los electrones se mueven a una velocidad cercana a la de la luz, este fenómeno les confiere una masa relativa que es mayor a la masa clásica del electrón. El efecto sobre los electrones 6s, en los elementos post-lantánidos, produce que el radio del orbital se contraiga y el radio atómico se reduzca. La imagen 4 muestra una gráfica de la relación del radio relativista sobre el radio no relativista como función del número atómico para algunos elementos pesados. Es claro que esta relación alcanza un mínimo para el oro ^[17].

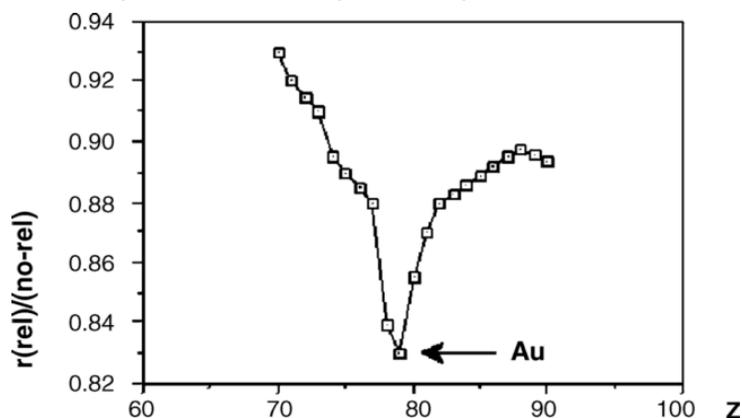


Imagen 4. Relación $r(\text{rel})/(\text{no-rel})$ vs número atómico ^[17]

La posición del oro en la tabla periódica es tal que los efectos relativistas son máximos. Muchas de las propiedades características del oro, comparadas con la plata y el cobre, son descritas por dichos efectos. El efecto relativista estabiliza fuertemente los orbitales 6s, estabiliza los niveles 6p en menor medida y desestabiliza los niveles 5d.

La resistencia inicial del oro a la oxidación, su gran tendencia a la oxidación una vez oxidado, su alto punto de fusión, su color amarillo y su radio iónico más pequeño comparado con el de la plata puede ser atribuido a los efectos relativistas. El hecho común de los enlaces Au—Au en los compuestos de coordinación, enlaces más cortos y fuertes formados por el oro en comparación con los de plata y la más alta energía de ionización y afinidad electrónica del oro pueden también ser explicadas en términos de la contracción relativista de los orbitales 6s del oro ^[17].

Existen algunas consecuencias de este efecto en la química del oro:

- El color del oro. El oro tiene una absorción que comienza en 2.4 eV (516 nm), atribuida a la transición de la banda 5d al nivel de Fermi (esencialmente la banda 6s). Refleja la luz roja y la amarilla y absorbe fuertemente el azul y el violeta.
- Una marcada reducción en las longitudes de los enlaces covalentes del oro. Los radios covalentes para la plata y el oro son 1.33 y 1.25 Å, respectivamente.
- Enlaces entre dos átomos Au(I) con igual carga y configuración de capa llena $5d^{10}$, lo cual es muy complicado de explicar en términos de enlace químico clásico. El átomo de oro presenta un enlace con su semejante a una distancia entre 2.7 y 3.3 Å. Schmidbaur ha llamado a este fenómeno Aurofilia ^[22].
- La pequeña diferencia energética entre los orbitales s, p y d permite la eficiente formación de compuestos de coordinación de Au(I) con geometría lineal, esto contrasta con la preferencia de Ag(I) por la formación de derivados tri o tetra-coordinados.

3.1.3 Propiedades químicas

El oro es un elemento químico que se encuentra en el grupo 11, periodo 6 de la tabla

	s^1 d^{10}	s^2 d^{10}	s^2p^1 d^{10}	
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Pd	Ag	Cd	In	Sn
Pt	Au	Hg	Tl	Pb

Imagen 5. Posición del oro en la tabla periódica

periódica, en encuentra en el bloque de los metales de transición, su símbolo es Au y su número atómico es 79, su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} s^1$.

Al igual que el cobre y la plata el oro tiene un electrón s fuera de su capa d llena; sin embargo, a pesar de que las estructuras electrónicas y sus potenciales de ionización son similares, la química de estos tres metales presenta pocas semejanzas; una de ellas es

que presentan una celda cúbica centrada en la cara (fcc), donde la distancia entre átomos metálicos es 2.88 Å ^[24].

El oro tiene distintas propiedades que se consideran únicas: Es el elemento más electronegativo de todos los metales en escala de Pauling y puede ser fácilmente reducido a Au⁻. Los compuestos de coordinación del oro han mostrado grandes propiedades como la habilidad de formar enlaces Au-Au y Metal-Oro en cúmulos y complejos en estados de oxidación desde (-I) hasta (+V), en algunas ocasiones con inusual estereoquímica: En estado de oxidación -1 con metales muy electropositivos como el Cs; el estado de oxidación +1 es común y sucede con un gran intervalo de ligantes; el estado de oxidación +3 es también común con distintos ligantes; inusualmente presenta oxidación +5 y se presenta con F⁻ como ligante. Su primera energía de ionización es mayor que la de Cu y Ag (890 kJ/mol).

El oro es un elemento químico muy estable, pero reacciona rápidamente con los halógenos o con soluciones que contienen o generen cloro, como el agua regia; además, se disuelve en soluciones de cianuro en presencia de aire o de peróxido de hidrógeno para formar $[\text{Au}(\text{CN})_2]$. La reducción de soluciones de AuCl_4^- por varios agentes, puede, bajo condiciones apropiadas, dar soluciones de un color intenso que contienen oro coloidal ^[19].

3.1.3.1 Compuestos de coordinación de Au(I)

Los estados de oxidación más comunes para el átomo de oro son I y III. En general el Au(I) es favorecido con ligantes blandos, refiriéndose a la teoría de Pearson. La mayoría de los compuestos de Au(I) presentan un número de coordinación 2 con geometría lineal; sin embargo, también se conocen compuestos con estructuras trigonales ^[3]. Existe gran cantidad de compuestos de coordinación con oro(I) y cada vez incrementa más y más, por lo que no se profundizará en ejemplos, sin embargo, se citan los comunes halogenuros neutros de Au(I): AuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), los cuales son todos polímeros puenteados por halógenos, lo que hace prevalecer la observación de que los compuestos de oro(I) son en gran medida lineales.

Como se ha mencionado, el Au(I) muestra una pronunciada tendencia a presentar coordinación lineal, esto puede explicarse debido a una diferencia relativamente pequeña entre los orbitales d llenos y el orbital s vacío, por lo que se propone una hibridación de los orbitales d_{z^2} y s. El par de electrones, inicialmente en el d_{z^2} , da lugar a una región circular de densidad electrónica relativamente alta, por lo que los ligantes sufren alguna repulsión, y en regiones por arriba y por debajo de este anillo, quedan zonas donde la densidad electrónica es relativamente baja y los ligantes son atraídos. Por mezclas adicionales de ψ_2 con el orbital p_z , se pueden formar dos orbitales híbridos adecuados para formar un par de enlaces covalentes colineales (Imagen 6) ^[3].

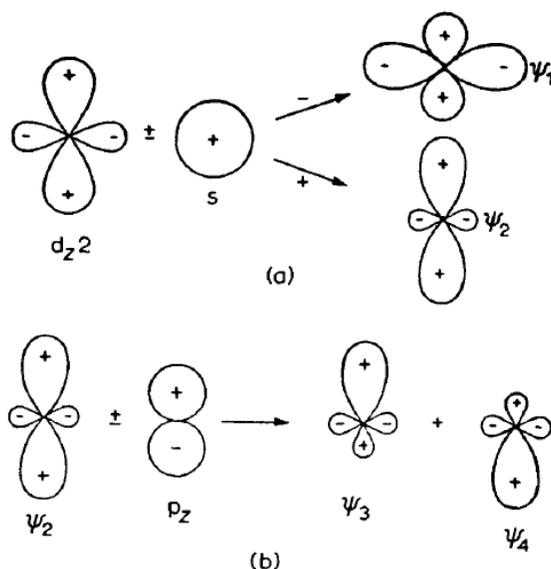


Imagen 6. Hibridación de orbitales atómicos para dar lugar a orbitales capaces de generar coordinación lineal (Imagen tomada de ref. 25)

Cálculos de orbitales moleculares sugieren que el enlace en los compuestos de coordinación lineal de Au(I) involucran mayoritariamente los orbitales $5d_{z^2}$ y $6s$. En los compuestos cuadrados planos de oro(III), los orbitales $5d_{x^2-y^2}$, $6s$, $6p_x$ y $6p_y$ son los utilizados. Los compuestos de coordinación oro(I) y oro(III) en su estereoquímica más común presentan 14 y 16 electrones de valencia, respectivamente.

3.1.3.1.1 Aurofilia

Los términos de aurofilia, aurofilicidad o enlace aurofílico son empleados para describir interacciones Au-Au en compuestos de coordinación de Au(I). La aurofilia aparece con mayor frecuencia entre centros metálicos de oro con capa cerrada (d^{10}) y en una configuración lineal di-coordinada. El bajo número de coordinación es un prerrequisito ya que así parcialmente se minimizan las repulsiones estéricas entre los ligantes o agregados, aunque también depende claramente del volumen propio de cada uno de los ligantes.

Para compuestos mononucleares o multinucleares con ligantes multidentados flexibles, la distancia de interacción entre centros metálicos Au-Au para considerarse aurofílica es de aproximadamente 3 Å. La energía asociada con el enlace aurofílico ha sido estimada por distintos métodos, los resultados obtenidos colocan a dicho fenómeno dentro de la categoría de fuerzas débiles, comparable con los enlaces de hidrógeno y definiéndose más estrictamente como una fuerza de van der Waals; pese a que se les considera como interacciones débiles, las interacciones entre centros metálicos son muy importantes en la determinación de estructuras en estado sólido ^[26].

Este fenómeno invariablemente ocurre perpendicularmente al eje molecular. El perfil energético para ambos centros metálicos involucrados es variable (7-12 kcal mol⁻¹), permitiendo un intervalo de distancias (2.8-3.5 Å, ya que el radio de van der Waals estimado es de 3.6 Å) para las cuales el enlace puede ser considerado.

3.1.3.2 Compuestos de coordinación de Au(III)

La química de los compuestos de coordinación de Au(III) es tan extensa como la de Au(I), sin embargo, mientras la química del Au(I) es dominada por compuestos con ligantes blandos, tales como fosfinas terciarias; en la química de Au(III), este aspecto es menos prominente. Además, como predicción por su estado de oxidación, el Au(III) es considerado un ácido de Lewis más fuerte que su similar Au(I) y ácido duro según Pearson.

Todos los compuestos conocidos de Au(III) son diamagnéticos ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$, configuración de bajo espín), y la amplia mayoría presenta una geometría cuadrada; sin embargo, los compuestos con número de coordinación 5 o 6 también son conocidos.

Con cloruro, el oro reacciona formando AuCl o Au_2Cl_6 dependiendo de las condiciones de reacción. El bromo líquido reacciona con limadura de oro para formar Au_2Br_6 . El AuF_3 puede ser producido a partir del cloruro de oro(III) o a partir de la limadura del metal con fluor a altas temperaturas. El cloruro y bromuro de oro(III) son dímeros en estado sólido, mientras que el fluoruro de oro es un polímero con estructura helicoidal ^[19].

El oro metálico puede ser disuelto en agua regia o en una mezcla de HBr y HNO_3 para dar lugar al ácido tetracloroáurico(III), $\text{H}[\text{AuCl}_4]$; o al homólogo de bromo, $\text{H}[\text{AuBr}_4]$; respectivamente. Estos ácidos fuertes generan sales con bases, los dichos aniones complejos presentan una geometría cuadrada en estado sólido y en disolución. Los halogenuros en los aniones son fácilmente sustituidos por otros ligantes, tales como NO_2^- , N_3^- , I^- , o SCN^- .

Los compuestos de oro(III) con ligantes donadores de nitrógeno son usualmente sintetizados por el desplazamiento de cloruro en $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. El compuesto $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, por ejemplo, es obtenido mediante el burbujeo de amonio en disolución de $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ y nitrato de amonio. Los compuestos de Au(III) y aminas son ácidos (pka 2.2 a 7.5). La acidez decrece con el grado de sustitución del nitrógeno, mientras que la debilidad de los enlaces N-H en los compuestos de coordinación, se atribuye al gran poder polarizante de Au(III) ^[27].

3.1.3.3 Compuestos con estados de oxidación inusuales

Para los compuestos de Au(-I) es crucial la alta afinidad electrónica del oro (223 kJ/mol comparada con la de yodo de 295 kJ/mol), explicada gracias a la contracción relativista, ya que permite la formación de sales 1:1 MAu con metales muy electropositivos: Ejemplos claros son CsAu y RbAu , los cuales son compuestos iónicos semiconductores con estructura tipo CsCl . Au^- es formado cuando el oro elemental es disuelto en amoníaco líquido en presencia de Cs ^[17, 27]. Por otro lado, en cuanto a Au(0), existen moléculas de Au_2 con una distancia intermolecular $d(\text{Au-Au}) = 2.5 \text{ \AA}$, en fase gas ^[17].

Mientras, el estado de oxidación II para el cobre es el más dominante, es inusual para plata y aún más raro para oro. Para compuestos con geometría cuadrada, el electrón-d impar para iones metálicos d^9 , estará en el orbital σ^* , es esperado que este orbital tenga una mayor energía para los iones de Au(II) que para Cu(II). Algunos compuestos de oro cuyas formulas empíricas sugieren la presencia de Au(II) han sido mostrados como una mezcla entre Au(I) y Au(III). Por ejemplo,

CsAuCl_3 es propiamente formulado como $\text{Cs}_2[\text{AuCl}_2][\text{AuCl}_4]$, AuS correspondido por $[\text{Au}^{\text{III}}\text{S}][\text{Au}^{\text{I}}\text{S}]$ ^[19]. La primera evidencia de compuestos homonucleares de Au(II) fue obtenida por resonancia paramagnética electrónica (EPR), de la mezcla de reacción, en la cual la oxidación de $[\text{Au}_2(\mu\text{-S}_2\text{CNR}_2)_2]$ por $(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2$ para producir $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$, fue mostrada para seguir por una manera del compuesto paramagnético de oro(II) $[\text{Au}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ ^[17].

Los compuestos de coordinación de Au(IV) son muy raros. El único monómero $[\text{Au}(\text{bdt})_2]$, (bdt= 1,2-ditiolatobenceno) caracterizado por análisis de rayos X, presenta una geometría cuadrada. Este compuesto de Au(IV) fue preparado desde la oxidación del correspondiente anión de Au(III) ^[19].

Sólo compuestos fluorados de Au(V) son conocidos, todos ellos presentan una geometría octaédrica, lo cual es de esperarse para una configuración d^6 del metal. La reacción entre AuF_3 , flúor elemental y XeF_2 produjo el primer compuesto de oro(V): $[\text{XeF}_{11}][\text{AuF}_6]$ ^[17, 21, 27].

3.1.4 Aplicaciones

Como ya fue mencionado con anterioridad, el oro tiene una gran cantidad de aplicaciones debido a sus características propias y a las respectivas de sus compuestos. El 50% de la producción mundial de oro se utiliza en joyería, por ejemplo, su valor atribuido a la calidad en el deporte; 40% en reservas e inversiones y al porcentaje restante se le emplea en usos industriales ^[28].

Algunos compuestos de oro(I) se utilizan como antiinflamatorios en el tratamiento de la artritis reumatoide y otras enfermedades reumáticas ^[29]. Por su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación se le ha dado un uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones para asegurar buena calidad. Se le emplea en odontología como amalgamas con mercurio. El oro coloidal es un tipo de pintura con la cual se decoran piezas de cerámica, además de las propiedades físicas que presentan y han llevado a muchos investigadores a estudiar. El ácido cloroáurico se emplea en la industria de la fotografía debido a su fotoreactividad. El ¹⁹⁸Au, con una vida media de casi 3 días, se emplea en el tratamiento de cáncer. También se utiliza como recubrimiento protector en muchos satélites debido a su buena reflectancia de luz infrarroja.

Existe un amplio desarrollo de algunas de las aplicaciones de los compuestos de oro(I), ejemplo de estas con la catálisis y los materiales luminiscentes.

3.1.4.1 Catálisis

La catálisis homogénea asistida por sales y compuestos de coordinación de oro se ha desarrollado en los últimos años desde ser casi un campo descuidado hasta convertirse en una de las áreas más activas en la investigación en química orgánica y organometálica. Los compuestos de coordinación de oro usualmente superan la reactividad mostrada por otras sales de metales electrófilos para la activación de alquinos. Esos compuestos son ácidos de Lewis reactivos con una gran afinidad por enlaces π . Esta acidez π es resultado de efectos relativistas.

Además de AuCl , AuCl_3 , o $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ y sus correspondientes sales, los catalizadoras de oro más comunes son iones catiónicos de coordinación generados por la abstracción in situ del cloruro desde $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Compuestos de coordinación de oro(I) (Imagen 7) con sustituyentes voluminosos bifenilos son los catalizadores más activos a pesar de estar mezcladas con otras sales^[30, 31].

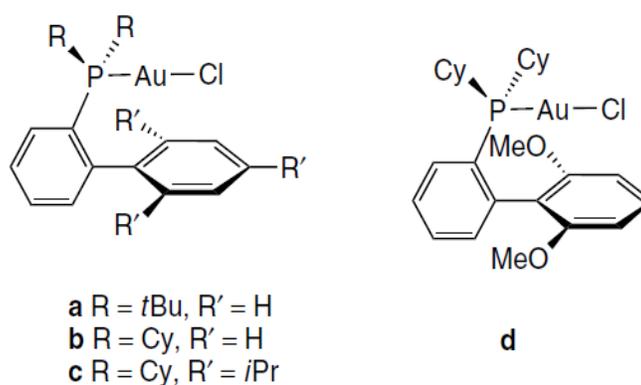


Imagen 7. Ejemplos de catalizadores de oro(I) con sustituyentes bifenilo en el ligante tipo fosfina^[30]

De forma simplificada, el ataque nucleofílico al aducto $[\text{AuL}]^+$ -Alquino da lugar a compuestos trans-alkil-oro como intermediarios (Imagen 8). Está ampliamente reportado que estos ataques son principalmente con nucleófilos de oxígeno, nitrógeno, azufre, y carbono; así es cómo se da pie a una gama de síntesis de ciclación cuando el ataque nucleofílico es intramolecular.

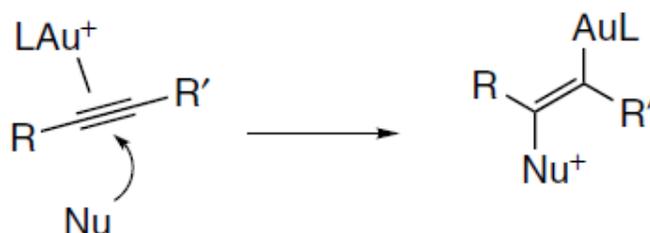


Imagen 8. Ataque nucleofílico al intermediario con Au(I)^[30]

3.1.4.2 Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz debida a una excitación. El uso del término ha sido ampliado a la emisión de radiación Ultravioleta e infrarroja. La luminiscencia es obtenida bajo una variedad de fuentes de excitación, por ejemplo: radiación electromagnética (UV, rayos X, rayos γ), partículas (electrones o neutrones), campo eléctrico (electroluminiscencia), etc.

El campo luminiscente depende de las probabilidades de excitación y relajación de los centros luminiscentes. En los materiales luminiscentes, la emisión es el resultado de una transición electrónica dentro del compuesto ^[32].

3.2 Fosfinas

Los ligantes para los cuales es importante el enlace π son monóxido de carbono, isocianuros, fosfinas sustituidas, arsinas, estibinas o sulfuros. En muchos complejos formados con estos ligantes, los átomos metálicos se presentan en bajos estados formales de oxidación positivos, cero o hasta negativos. Constituye una característica de los ligantes el hecho de que puedan estabilizar bajos estados de oxidación. Esta propiedad se asocia con el hecho de que, además de los pares no compartidos, estos ligantes poseen orbitales π vacantes. Estos orbitales vacantes aceptan la densidad electrónica de los orbitales metálicos llenos para formar un tipo de enlace π que complementa a los enlaces σ provenientes de la donación de los pares no compartidos; de este modo se puede desplazar la alta densidad de electrones en el átomo metálico hacia los ligantes, a este fenómeno se le conoce como retrodonación.

Las fosfinas terciarias producen muchos compuestos con metales en estados de alta oxidación positiva, en tales compuestos, las longitudes de enlace M-P no muestran ninguna evidencia de enlaces π aunque la magnitud de los enlaces π aumenta según baja el estado de oxidación ^[3].

La magnitud tanto de la donación del par aislado del átomo de fósforo como la retrodonación dependen de la naturaleza de los grupos fijos al átomo de fósforo. Para PH_3 y $\text{P}(\text{alquilo})_3$, la capacidad del aceptor π es muy baja, pero resulta importante con la presencia de grupos más electronegativos. Los ligantes π se pueden colocar en orden de la disminución de su acidez π :



Los efectos estéricos se pueden correlacionar con un parámetro fácil de medir: el ángulo del cono o ángulo de Tolman (Imagen 9), definido por una superficie cónica. Suponiendo una

longitud de enlace de fosforo a metal de 2.28 Å que envuelva apenas la superficie de van der Waals de todos los átomos del ligante en todas las orientaciones de rotación con respecto al enlace M-P. La trifenilfosfina tiene $\theta = 184 \pm 2^\circ$, por ejemplo.

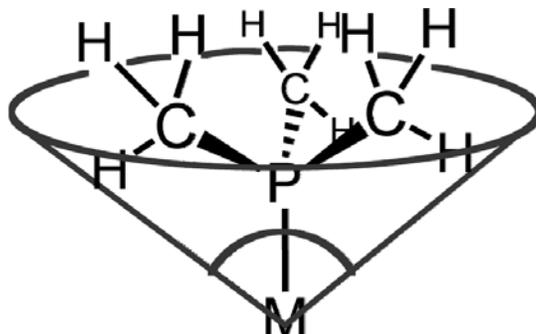


Imagen 9. Ilustración del ángulo de Tolman para $P(CH_3)_3$

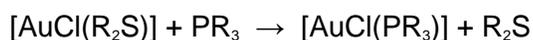
3.2.1 Compuestos de coordinación de oro con fosfinas

Los compuestos de coordinación de Au(I) con fosfinas terciarias han sido estudiadas intensamente a partir de los años 1970's ^[24].

El precursor más usual es el $[AuCl_4]^-$, el cual puede ser reducido con una fosfina terciaria:



O por una vía con un compuesto aislable con enlace relativamente débil, como el tetrahidrotiofeno (tht), donde el intermediario reacciona con la fosfina terciaria:



3.2.2 Compuestos de coordinación con XPhos

La fosfina 2-diciclohexil(2',4',6'-triisopropilbifenil)fosfina (XPhos), manifiesta singulares propiedades, ya que al tratarse de un compuesto con átomo donador de fósforo, su presencia en compuestos de coordinación no es excepción; además del particular comportamiento catalítico de los compuestos de coordinación en los que recientemente fue asociado XPhos. Ejemplos de actividad catalítica de dichos compuestos de coordinación existen de manera amplia pese a su reciente descubrimiento (2003), esto nos habla de la gran relevancia que ha llevado a un gran número de investigadores a adentrarse en su estudio.

Hablando de la primera aparición de esta fosfina en un compuesto con aplicación de catalizador, el mérito es de Hanh Nho Nguyen y colaboradores ^[33]. El primer método para la catálisis

con paladio Suzuki-Miyaura y acoplamiento de carbonil-enolatos de aril-arenosulfonatos inactivos utilizando XPhos y $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Esto es de gran interés a causa de que los aril-tosilatos y aril-bencensulfonatos son más fáciles de manejar y considerablemente más baratos que los aril-triflatos.

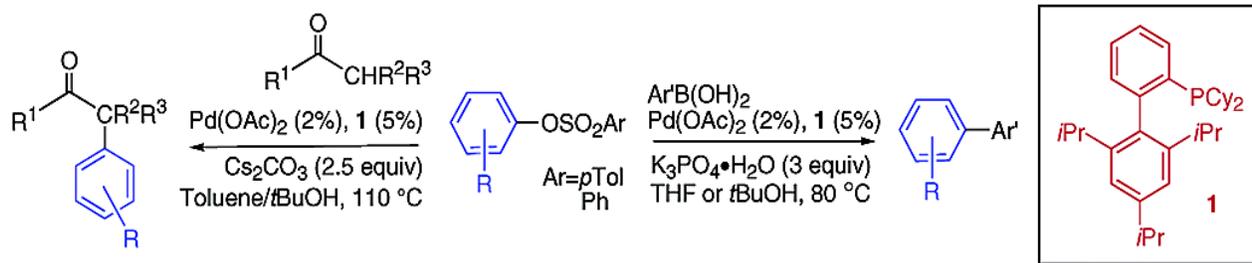


Imagen 10. Reacciones generales Suzuki-Miyaura y acoplamiento de carbonil-enolatos, asistidas por compuestos de coordinación con XPhos ^[33]

En cuanto a publicaciones más recientes donde el uso de esta fosfina en compuestos de coordinación haya sido divulgado, se encuentra la ref. 34. Los autores reportan una estrategia de acoplamiento para obtener 1,4-dicetonas, las cuales representan importantes precursores de heterociclos. Su método es una variante de la reacción de Heck en la cual emplean alcoholes alílicos sustituidos, aril-yoduros y monóxido de carbono. Las condiciones de reacción son suaves y no requieren una alta presión de CO.

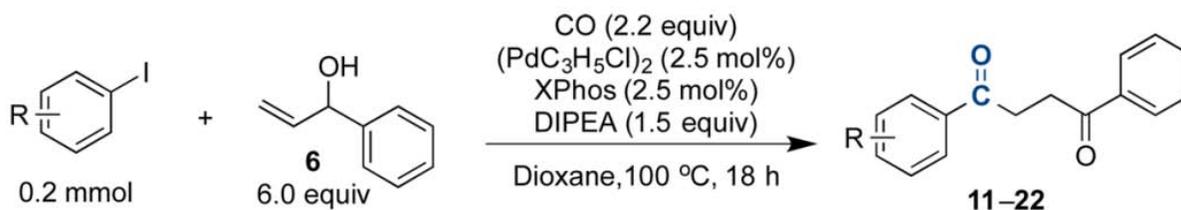


Imagen 11. Producción de 1,4 dicetonas catalizada por XPhos ^[34]

3.3 Tiolatos

El anión tiolato (RS^-) es derivado de la pérdida del hidrógeno ácido del grupo tiol, el cual a su vez es el homólogo al grupo funcional alcohol; de ahí su nombre. Son de fácil preparación mediante reacción ácido-base o por reacción de metátesis. Se les puede clasificar como pseudohalógenos de acuerdo a su comportamiento con Cl^- , Br^- y I^- . Son ligantes blandos, fuertes donadores de densidad electrónica.

La aparición de los tiolatos en la química de coordinación es de gran envergadura debido a que la parte del sustituyente R puede ser manipulada considerablemente y ajustar de manera delicada el efecto estérico y electrónico en términos generales y así controlar el poder del ligante ^[35].

Los tiolatos como ligantes son usualmente empleados como puentes dobles. Jaulas polimetálicas han sido reportadas con puentes tiolato ^[36]. Los tiolatos son fuertes donadores con una gran afinidad por metales en estado de oxidación diferentes a cero. Evidencia basada en consideraciones estructurales y datos de longitudes de enlace indican que los tiolatos son capaces de formar enlaces por donación π del orbital 3p del azufre al metal en arreglos favorables ^[36].

3.3.1 Compuestos de coordinación de oro con tiolatos

Los compuestos de coordinación más importantes con azufre como donadores son los tiolatos, los cuales son empleados para el tratamiento de la artritis reumatoide, por ejemplo. La amplia variedad de compuestos de coordinación de Au con tiolatos sugieren una longitud de enlace registrada para la unión Au-S de aproximadamente 2.3 Å, además de algunos polímeros debido a puentes por azufre ^[24].

3.4 Efecto e influencia trans

Chernyaev introdujo por primera vez, en los años 20's, el término efecto trans en compuestos de coordinación de platino. En reacciones de Pt(II) con geometría cuadrada, los ligantes trans al cloruro son más fáciles de reemplazar que los situados en trans al grupo amino; esto refiere un mayor efecto trans del grupo cloruro frente al grupo amino. En términos generales, los ligantes que vuelven lábiles los enlaces trans a ellos presentan un mayor efecto trans ^[37].

Chernyaev preparó una amplia serie de compuestos y estableció una secuencia de ligantes de acuerdo a su efecto trans:

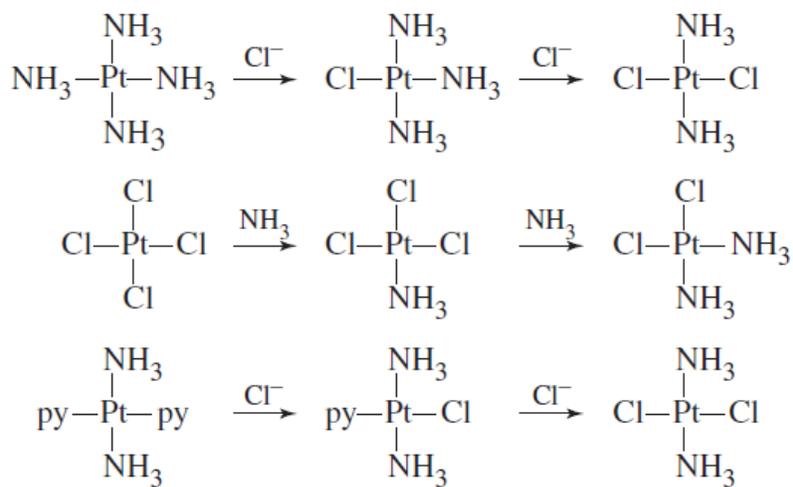


Imagen 12. Efecto trans del ligante cloruro en compuestos cuadrados de platino ^[37]

El efecto trans es definido como la habilidad de un ligante para labilizar el ligante trans a el mismo, por ejemplo, en el compuesto $\text{AuCl}_3(\text{PPh}_3)$, el efecto trans de la fosfina es mayor que la del cloruro, por lo tanto se espera que el cloruro trans a la trifenilfosfina sea más lábil que los otros dos ^[19].

No sólo se puede hablar de volver más lábiles los enlaces trans en una reacción; la influencia trans está definida como la habilidad de un ligante para debilitar el enlace entre el metal y el ligante trans a sí. La influencia trans de un ligante se evidencia mediante la medición de las longitudes de enlace M-L determinadas por cristalografía de rayos X, por Resonancia Magnética Nuclear, o espectroscopía Infrarroja ^[19].

Es pensado que la influencia trans de un ligante es ampliamente determinada por la electronegatividad del átomo donador o por la habilidad donador σ del ligante.

Átomo donador	X	Au-P (Å)	
O	NO_3	2.199	
	OCOMe	2.207	
	OCOCF_3	2.208	
	OCOCHCl_2	2.210	
	OCOPr^t	2.213	
	SO_4	2.216	
	OCOCH(OH)Me	2.219	
N	NCO	2.222	
	NMe_3	2.231 (ClO_4 sal)	
Cl	Cl	2.235	
Br	Br	2.252	
I	I	2.249	
S	SCN	2.252	
	SPh	2.259	
	S_2COEt	2.260	
	S_2COMe	2.261	
	S_2CPh	2.263–2.269	
	C	CNO	2.274
		C_6F_5	2.27
$\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5$		2.274	
Me		2.279	
CN		2.278	
$(2,6\text{-MeO})_2\text{Ph}$		2.284	
CF_3		2.285	
Ph		2.296	
P	PPh_3	2.295 (C(CN)_3 sal)	
	PPh_3	2.311 (NO_3 sal)	
	PPh_3	2.312 (PF_6 sal)	
	PPh_3	2.325 (disolución)	

Imagen 13. Longitudes de enlace Au-PPh₃ en compuestos de coordinación di-coordinados ^[24]

La imagen 13 muestra la influencia trans del ligante X sobre la longitud de enlace Au-P en algunos de esos compuestos. Es claro que dicha influencia depende del átomo donador tanto como del ligante en sí. Las longitudes de enlace siguen la tendencia de los órdenes de efecto trans.

4. Objetivos

- Sintetizar sistemáticamente una serie de compuestos de coordinación de oro(I) con XPhos y los ligantes fluorofeniltiolatos mostrados en la figura 3.
- Caracterizar cada uno de los productos mediante técnicas de química estructural.
- Determinar la presencia de interacciones aurofílicas en los compuestos sintetizados.
- Comprobar y evaluar el fenómeno de luminiscencia para la colección de compuestos.
- Establecer una serie de influencia trans con los ligantes fluorofeniltiolatos.

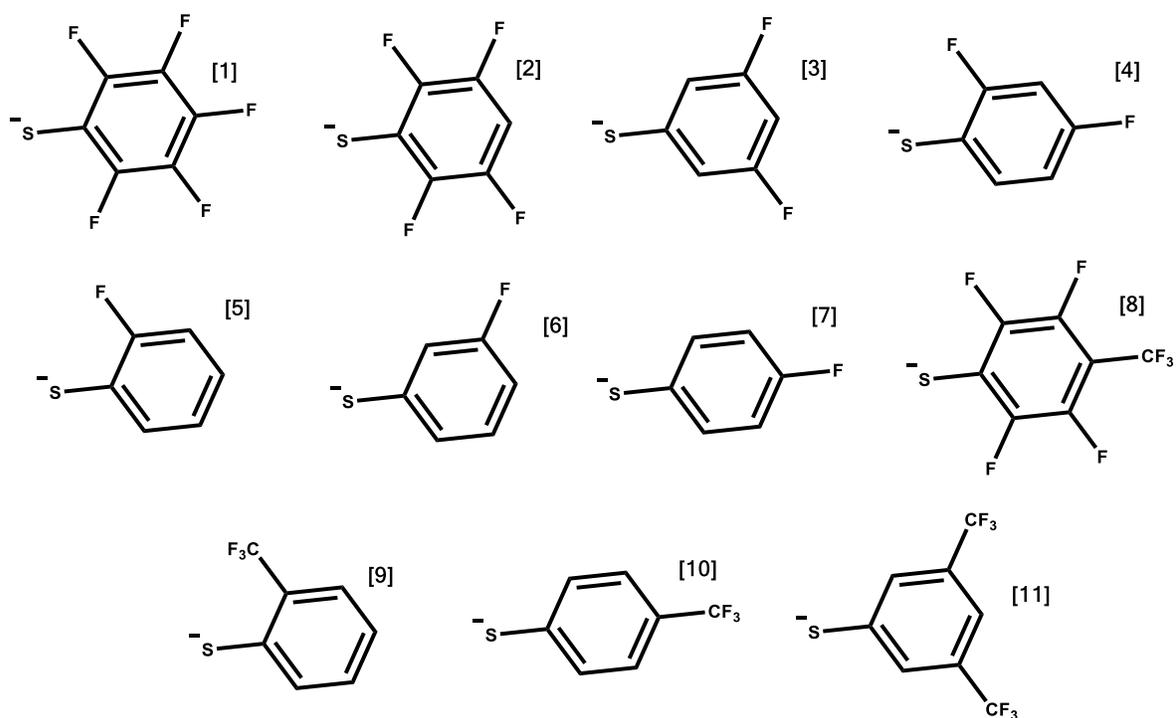


Figura 3. Colección de ligantes fluorotiolatos aromáticos empleados

5. Experimental

5.1 Reactivos y equipos

En la tabla 1 se muestran las características de los reactivos empleados en la síntesis de los compuestos de coordinación discutidos en este trabajo.

Tabla 1. Especificaciones de los reactivos empleados

Reactivo	Marca	% Pureza
Pb(CH ₃ COO) ₂	Merck	98
C ₆ F ₅ SH	Sigma-Aldrich	97
(C ₆ F ₄ H-4)SH	Sigma-Aldrich	97
(C ₆ H ₃ F ₂ -3,5)SH	Sigma-Aldrich	94
(C ₆ H ₃ F ₂ -2,4)SH	Sigma-Aldrich	95
(C ₆ H ₄ F-2)SH	Sigma-Aldrich	97
(C ₆ H ₄ F-3)SH	Sigma-Aldrich	95
(C ₆ H ₄ F-4)SH	Sigma-Aldrich	98
{C ₆ F ₄ (CF ₃ -4)}SH	Sigma-Aldrich	98
{C ₆ H ₄ (CF ₃ -2)}SH	Sigma-Aldrich	96
{C ₆ H ₄ (CF ₃ -4)}SH	Sigma-Aldrich	96
{C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5}SH	Sigma-Aldrich	97
[AuCl(XPhos)]	Sigma-Aldrich	95

Todos los disolventes fueron obtenidos de fuentes comerciales y empleados sin tratamiento adicional, no recibieron tratamiento previo a su utilización debido a la carencia de problemas en su uso.

Los estudios de análisis elemental se llevaron a cabo en el analizador elemental Perkin-Elmer 2400 para carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (CHNS), de la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación e Industria (USAII).

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos por Reflexión Total Atenuada (ATR) en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum 400 con rango de 4000 a 400 cm⁻¹, de la USAII.

La espectrometría de masas FAB+ se efectuó en las unidades The MStation JMS-700 del Instituto de Química-UNAM (Compuestos 1-3, 5-7), y en el espectrómetro de masas marca Thermo modelo DFS de la USAII (Compuestos 4, 8-11).

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear ^1H fueron obtenidos en CDCl_3 y referenciados a TMS en los espectrómetros Varian modelo MR de 400 MHz (Compuestos 0-3, 5-7) y Varian modelo VNMRS de 400 MHz (Compuestos 4, 8-11). Los espectros RMN ^{19}F y RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (referenciados a TFA y ácido fosfórico, respectivamente) fueron adquiridos en CDCl_3 , a menos que se especifique diferencia, en los espectrómetros Varian modelo Unity Inova 300 MHz (Compuestos 0-3, 5-7) y Bruker Advance III HD 500 MHz (Compuestos 4, 8-11). La mayoría de los equipos pertenecen a la Unidad de Servicios en Apoyo a la Investigación e Industria (USAII) a excepción del espectrómetro Bruker Advance III HD 500 MHz que corresponde al Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN). Asimismo, los espectros fueron procesados en el software MestReNova 8.1.1.

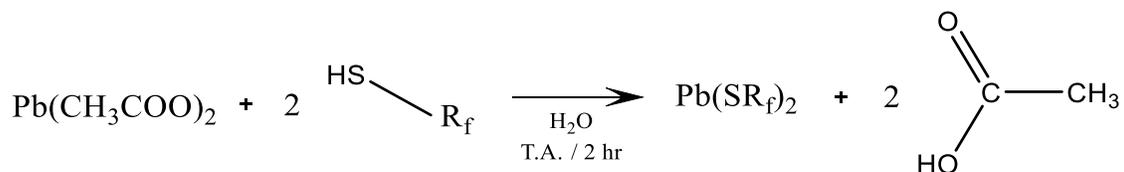
Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractor de rayos X-monocristal Gemini con detector Atlas de 135 mm de área activa de la USAII utilizando el programa CrysAlisPro. La resolución y refinamiento estructural fue realizado con Shelxs, Shelx1-2014. Las figuras fueron generadas en el software Mercury 8.0.

Las mediciones de luminiscencia fueron realizadas en el espectrofluorómetro marca Horiba, modelo FluoroMax-4 con lámpara de arco de xenón con intervalo de excitación de 220-600 nm y de detección de 290-850 nm.

5.2 Procedimiento experimental

5.2.1 Síntesis de los tiolatos de plomo(II)

Se prepararon distintos tiolatos de plomo(II) a partir de la reacción entre acetato de plomo(II) y el correspondiente tior con grupo funcional R_f .



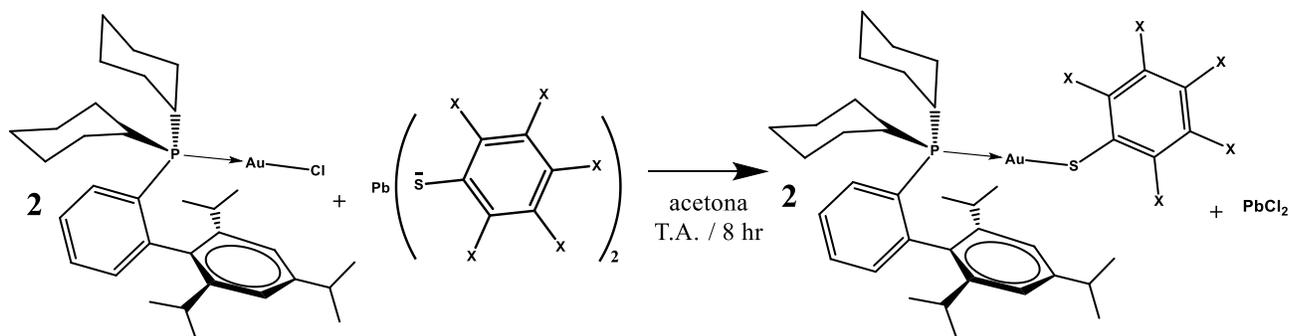
Esquema 1. Reacción general para la síntesis de tiolatos de plomo(II)

A una disolución de acetato de plomo(II) (con agua desionizada y previamente desoxigenada), se le adicionó en relación estequiométrica el tior correspondiente (HSR). La mezcla se agitó magnéticamente por dos horas. Posteriormente se enfrió y se mantuvo a esa temperatura por aproximadamente una hora. En la mayoría de los casos se observó la aparición de un precipitado

de color amarillo en rendimientos mayores al 90%. El producto obtenido se filtró, se lavó con agua fría y se secó al aire. NOTA: Se tuvo cuidado con los reactivos a causa de su penetrante e irritante olor, además de los productos debido a la presencia de plomo(II) en ellos.

5.2.2 Síntesis de los compuestos de coordinación de oro(I)

Se prepararon los compuestos de coordinación de oro(I) con 2-diciclohexil(2',4',6'-trisisopropilbifenil)fosfina y fluorofeniltiolatos a partir de la reacción de intercambio entre los tiolatos fluorados de plomo(II) y el precursor cloro-2-diciclohexil(2',4',6'-trisisopropilbifenil)fosfin-oro(I) (fosfina que de ahora en adelante será citada como XPhos). La reacción de doble desplazamiento es una de las rutas más usadas para la sustitución de ligantes iónicos. En el caso particular de esta reacción, el intercambio es desplazado hacia la formación de productos debido a la energía de red del producto secundario.



Esquema 2. Reacción general para la síntesis de la colección de compuestos de coordinación de oro(I) de interés.

Para la síntesis de los compuestos presentados se realizó el siguiente procedimiento experimental: En un matraz bola fue colocado, en cantidad estequiométrica, el tiolato fluorado de plomo(II) correspondiente en suspensión con acetona, posteriormente se agregaron aproximadamente 70.51 μmol (50 mg) de $[\text{AuCl}(\text{XPhos})]$ previamente disueltos en el mismo disolvente. La reacción se colocó en agitación magnética. Al agregar $[\text{AuCl}(\text{XPhos})]$ al medio, se generó instantáneamente un precipitado color blanco: PbCl_2 . Después de ocho horas de agitación, fue filtrado el PbCl_2 . Se evaporó el disolvente vía rotavapor hasta obtener un pequeño volumen de disolución saturada. El recipiente con la disolución se aisló para la evaporación lenta del disolvente. Después de la evaporación se formó, en algunos casos, un precipitado de color blanco en alto rendimiento. Cabe mencionar que para el caso de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{XPhos})]$, después de la evaporación

lenta se formaron monocristales. En los casos adicionales en las que se reportan análisis por difracción de rayos X, la formación de cristales fue inducida por recristalización.

Para los casos en los que se reconoció la aparición de alguna impureza debido a su ligero color amarillo, se optó por la purificación en columna flash. Adicionalmente se descubrió que los compuestos no deseados eran solubles en metanol, mientras que los productos de interés no lo eran.

NOTA: Todos los tiolatos fueron manejados con sumo cuidado evitando el contacto directo con la piel; en cuanto al cloruro de plomo, este fue aislado para su tratamiento adecuado.

Tabla 2. Rendimientos para los compuestos de oro(I) sintetizados

Compuesto	% R	Compuesto	% R
[Au(SC ₆ F ₅)(XPhos)] [1]	93	[Au(SC ₆ H ₄ F-4)(XPhos)] [7]	83
[Au(SC ₆ F ₄ H-4)(XPhos)] [2]	90	[Au{SC ₆ F ₄ (CF ₃ -4)}(XPhos)] [8]	89
[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5)(XPhos)] [3]	86	[Au{SC ₆ H ₄ (CF ₃ -2)}(XPhos)] [9]	91
[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4)(XPhos)] [4]	93	[Au{SC ₆ H ₄ (CF ₃ -4)}(XPhos)] [10]	88
[Au(SC ₆ H ₄ F-2)(XPhos)] [5]	76	[Au{SC ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5}(XPhos)] [11]	92
[Au(SC ₆ H ₄ F-3)(XPhos)] [6]	81		

Se puede observar en la tabla 2 que los rendimientos para esta serie de compuestos son buenos, lo cual refiere que el método de síntesis es adecuado.

6. Resultados

6.1 Caracterización

6.1.0 [AuCl(XPhos)]

Se presentan aquí los estudios de análisis elemental, espectroscopía infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear ^1H y ^{31}P del compuesto [AuCl(XPhos)] para su posterior comparación con la serie de compuestos de coordinación con fluorofeniltiolatos. Con fines de comparación, los estudios del precursor no son profundos ya que dicho compuesto fue obtenido a través de Sigma-Aldrich.

El precursor [AuCl(XPhos)] es un polvo incoloro estable al aire y temperatura ambiente con punto de fusión de 243-250 °C.

El estudio de análisis elemental muestra los siguientes datos (Tabla 3), los cuales se comparan con los porcentajes teóricos de carbono e hidrógeno. A partir del error en la determinación se concluye que el compuesto se encuentra con una alta pureza (95%, reportada por el proveedor) y que el experimento fue realizado de manera adecuada.

Tabla 3. Análisis elemental de [AuCl(XPhos)]

	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	55.89	56.27	0.68
Hidrógeno	6.97	6.94	0.43

En el espectro de infrarrojo (Figura 4) se pueden observar las señales correspondientes a la vibraciones de los metilos de los tres isopropilos en 2951, 1460, 1381 cm^{-1} ; de los metilenos de los dos grupos ciclohexilos en 2919, 2848, 715 cm^{-1} y de los sistemas aromáticos de la fosfina, por ejemplo en 3056 y 1557 cm^{-1} .

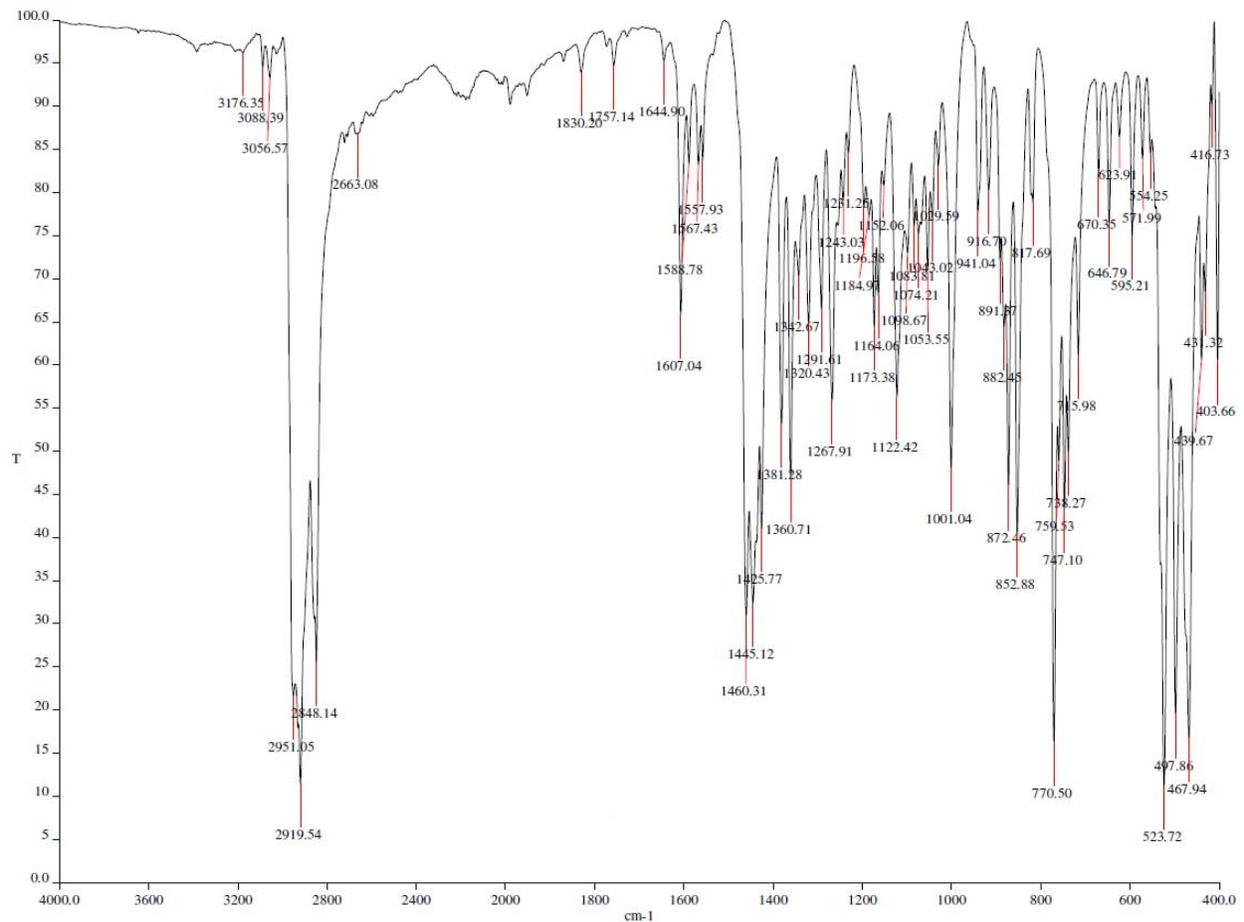
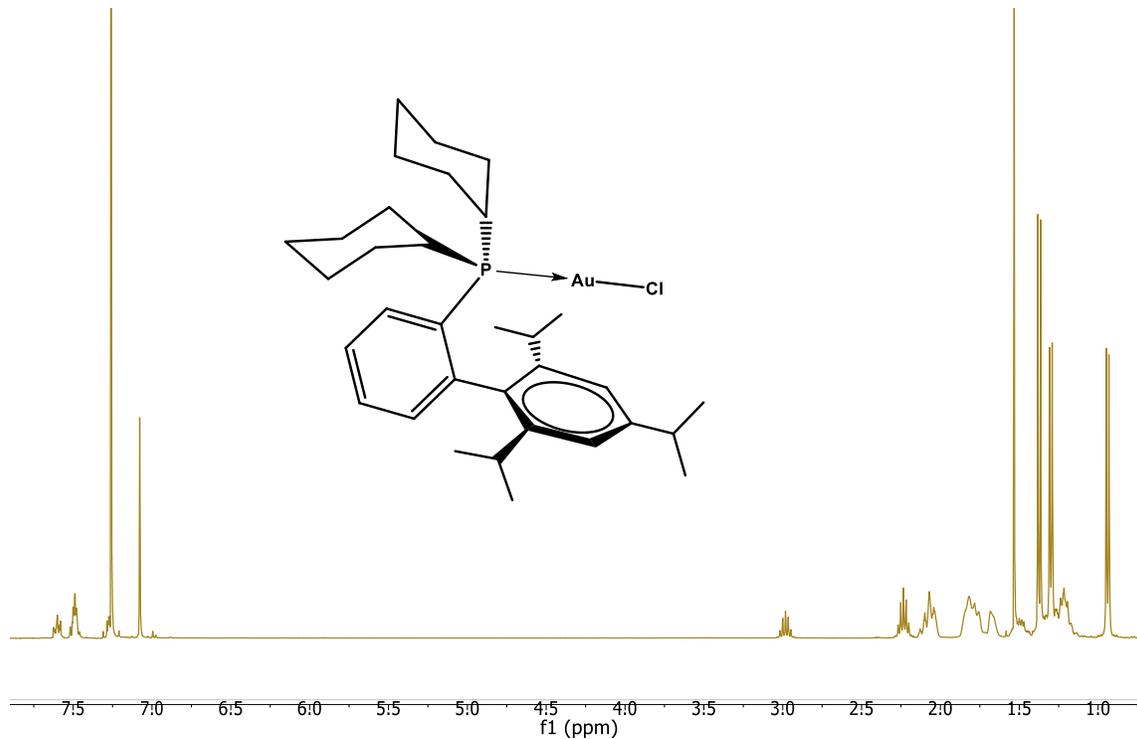
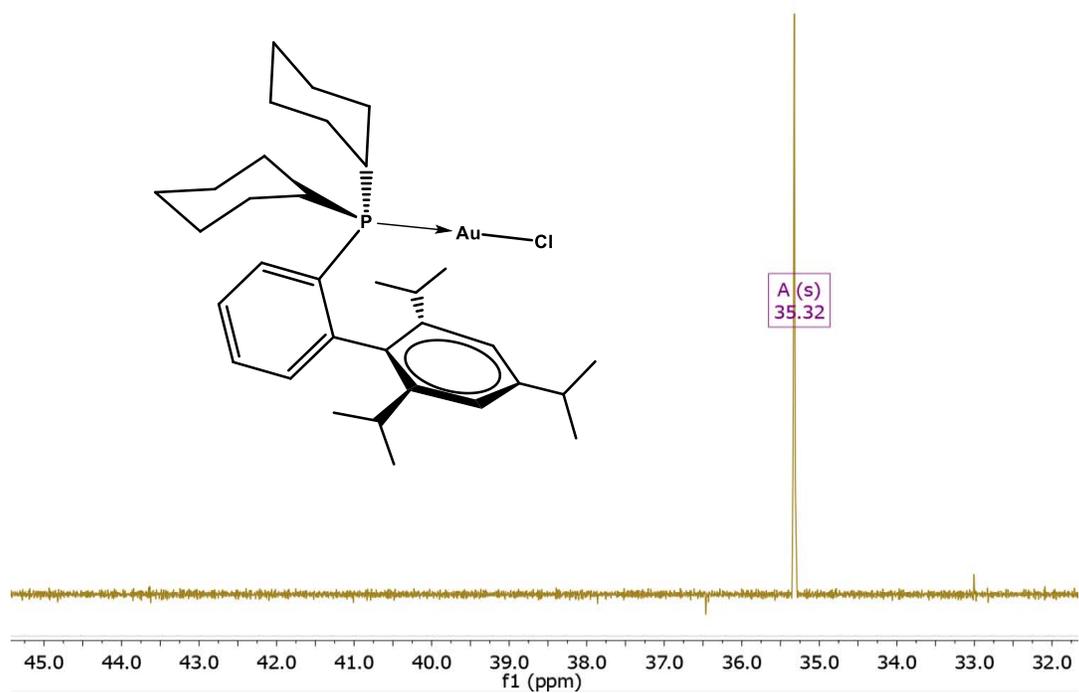


Figura 4. Espectro de IR de [AuCl(XPhos)]

Se obtuvo el espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^1H de [AuCl(XPhos)] (Figura 5). En general, se observan cuatro señales aromáticas entre $\delta = 7.0$ y 7.6 ppm debidas a los seis protones del grupo bifenilo. Se aprecian además dos heptupletes en $\delta = 3.0$ y 2.25 ppm provocados por el acoplamiento del hidrógeno metino con los seis protones vecinos en el isopropilo, se observan dos señales por la pseudo-simetría del bifenilo que brinda un entorno magnético y químico muy parecido a los isopropilos $2'$ y $6'$. Dentro de las señales pertenecientes a desplazamientos menores a $\delta = 2.25$ ppm, se encuentra un singulete asignable a los protones del carbono ipso de los ciclohexilos, mientras que los tres dobletes alifáticos corresponden al acoplamiento de los seis protones con el hidrógeno metino mencionado anteriormente. Las señales de los ciclohexilos se traslapan, lo que vuelve complicada su asignación.

Figura 5. Espectro RMN ^1H de [AuCl(XPhos)]

El espectro de RMN ^{31}P (Figura 6) muestra un singlete en $\delta = 35.32$ ppm causado por la resonancia del fósforo coordinado al átomo de oro.

Figura 6. Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de [AuCl(XPhos)]

6.1.1 Compuesto 1: [Au(SC₆F₅)(XPhos)]

El compuesto 1 tiene apariencia de cristales incoloros estables a las condiciones ambientales, con punto de fusión de 193-195 °C.

El estudio de análisis elemental (Tabla 4) muestra valores de porcentaje de carbono, hidrógeno y azufre sumamente parecidos a los calculados teóricamente a partir de la fórmula y peso molecular esperado para el compuesto 1. Además, se estimó el porcentaje de error entre ambos valores, lo cual refiere una concordancia aceptable e infiere que el compuesto 1 presenta composición similar al producto planeado.

Tabla 4. Análisis elemental del compuesto 1

	% Teórico	% Experimental	% Error
Carbono	53.67	53.78	0.20
Hidrógeno	5.66	5.44	3.88
Azufre	3.67	3.53	3.81

Por medio de espectroscopía infrarroja (Tabla 5) se observan señales características que corresponden a vibraciones de enlaces caracterizados y recopilados; para lo cual se muestra la siguiente tabla.

Tabla 5. Espectroscopía IR del compuesto 1

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2957.53	v _{as} -CH ₃	-CH- (aromático)	1504.37	núcleo bencénico
-CH ₃	1457.51	δ _{as} -CH ₃	P-C	1427.76	P-C _{cy}
-CH ₃	1383.03	δ _s -CH ₃	P-C	1122.64	P-C _{cy}
-CH ₂ -	2926.81	v _{as} -CH ₂ -	P-C	1001.51	P-C _{cy}
-CH ₂ -	2852.79	v _s -CH ₂ -	P-C	746.24	stretch PC-
-CH ₂ -	715.60	rocking (CH ₂) _n -	F-C	1076.09	F-aryl
-CH- (aromático)	3054.17	stretch CH-	F-C	970.48	F-C

Para la vibración S-C en tioles se ha reportado un rango de 710-570, el cual es un rango muy amplio, además se refiere que dicha banda es débil y no presenta gran significado y particularmente, en este compuesto en ese rango aparecen gran número de señales lo cual vuelve irreconocible la señal.

El estudio de espectrometría de masas muestra, entre otras cosas, cuatro fragmentos moleculares importantes para el compuesto 1, los cuales se muestran detalladamente en la figura 7.

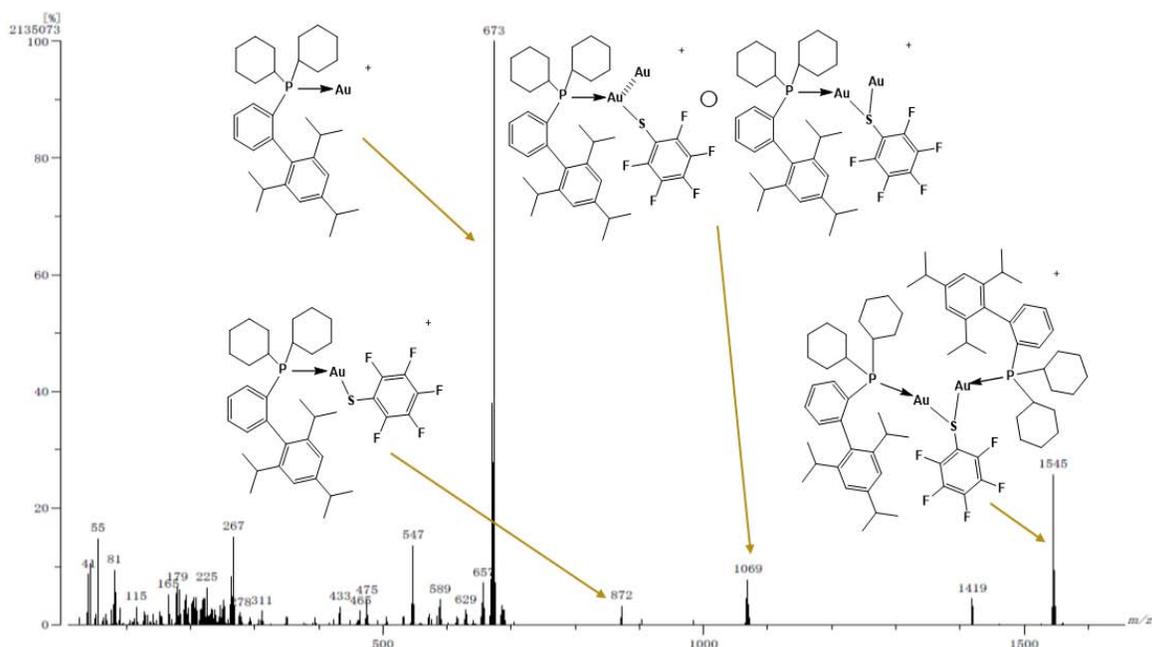


Figura 7. Espectrometría de masas del compuesto 1

En primer lugar aparece el pico base con una abundancia del 100%, 673 m/z muestra la presunta pérdida del ligante tiolato del compuesto de coordinación buscado, esto nos habla de la gran estabilidad de esta especie en las condiciones propias dentro del espectrómetro de masas. Por otro lado se encuentra el ion molecular 872 m/z con una abundancia menor al 10%; tomando en cuenta el ion referido anteriormente, se puede suponer una posible fuerza de enlace mayor para Au-P que para Au-S. Son peculiares los fragmentos mayores a 872 m/z ya que permiten pensar la formación de puentes tiolato con fundamento en la amplia gama de compuestos que presentan este fenómeno ^[36, 37].

En cuanto a Resonancia Magnética Nuclear ^1H , se reporta la siguiente información para las señales aromáticas: RMN ^1H δ (ppm): 7.60 (m, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.25 (m, 1H), 7.07 (s, 2H) (Figura 8).

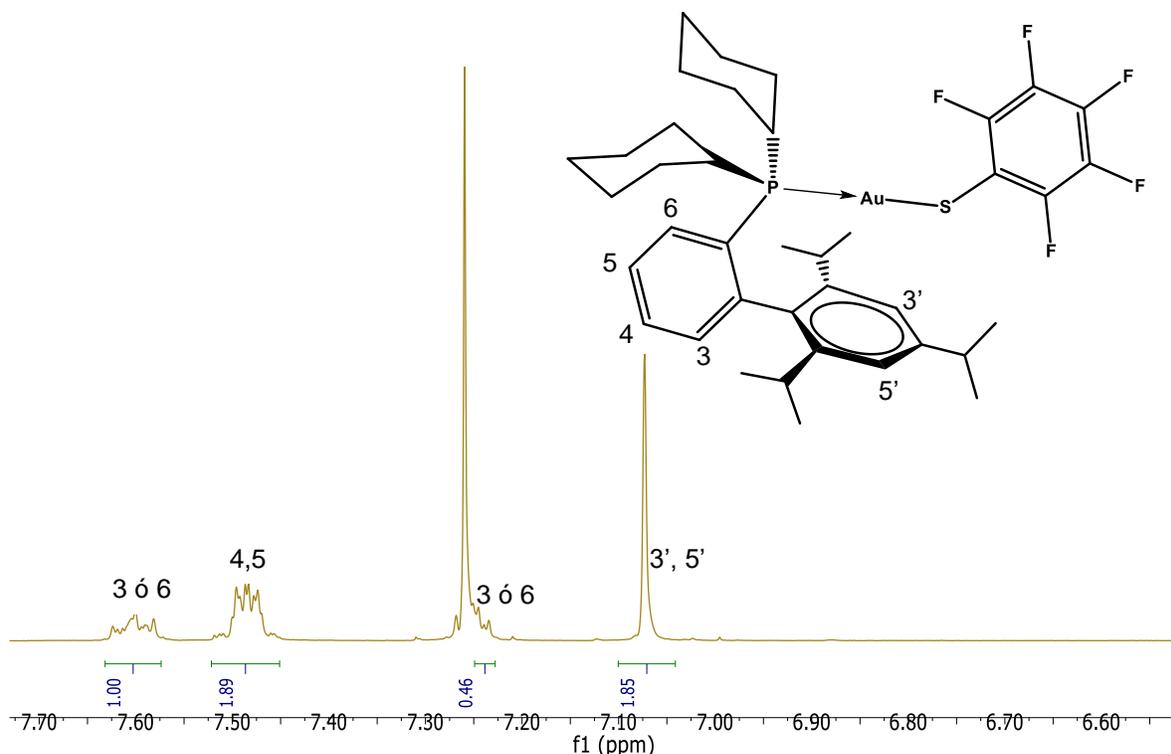


Figura 8. Señales aromáticas RMN ^1H del compuesto 1 con sus asignaciones

El multiplete situado en $\delta = 7.60$ ppm con integración de un átomo de hidrógeno es estimado para los protones en posición 6 o en posición 3 del primer anillo aromático del bifenilo, la misma situación se presenta para el multiplete en $\delta = 7.25$ ppm (el singulete que aparece en el mismo desplazamiento químico es característico del disolvente CDCl_3); sin embargo, se puede plantear que el multiplete en 7.60 ppm pertenezca al protón en posición 3 debido a que la orientación dirigida hacia el flanco inferior del segundo anillo le confiere una desprotección magnética; en cambio, el hidrógeno en posición 6 se encuentra cercano a los carbonos ipso de los dos grupos ciclohexilo, lo cual significa protección magnética y una mayor frecuencia para efectuar su resonancia; como se ve, la certidumbre de la asignación para estas dos señales es complicada sólo con este experimento. A su vez, la señal perteneciente a 7.48 ppm con integración de dos átomos de hidrógeno es debida a los hidrógenos en posición 4 y 5 del mismo núcleo bencílico; ya que en una disustitución 1, 2 son estos dos protones lo que presentan una menor diferencia debido a la disposición lejana con los sustituyentes y a una posible pseudo-simetría. El singulete en 7.07 ppm es, sin lugar a dudas, debido a los dos átomos de hidrógeno en las posiciones 3' y 5', ya que no existen átomos a menos de tres enlaces de distancia con los cuales se puedan acoplar.

El experimento COSY permite aseverar que el multiplete en 7.48 ppm corresponde a los hidrógenos 4 y 5 debido a la correlación a tres enlaces de distancia con los dos multipletes del mismo núcleo bencílico; sin embargo, aún no es posible asignar los protones 3 y 6.

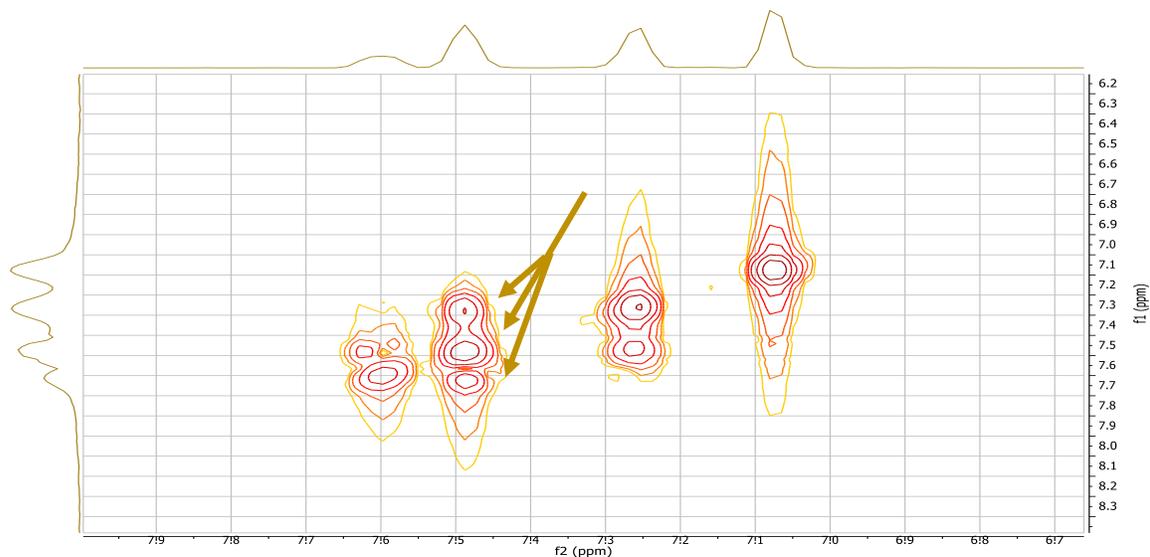


Figura 9. Señales aromáticas COSY ^1H - ^1H del compuesto 1

Por otro lado, las señales alifáticas del compuesto 1 son las siguientes: RMN ^1H δ (ppm): 3.00 (hept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz), 2.25 (hept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.73$ Hz), 2.12 (m), 2.04 (m), 1.79 (m), 1.68 (m), 1.53 (s, 2H), 1.37 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.94$ Hz), 1.28 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.84$ Hz), 1.20 (m), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.65$ Hz).

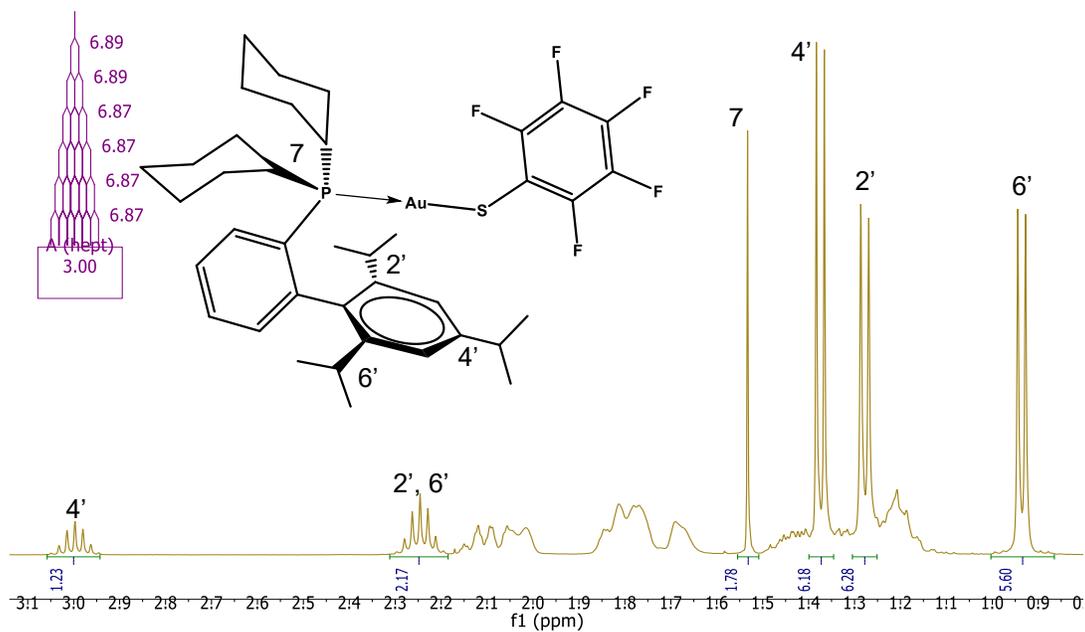


Figura 10. Señales alifáticas RMN ^1H del compuesto 1 con sus asignaciones. Se incluye diagrama de árbol para el heptuplete en 3.00 ppm

El heptuplete presente en 3.00 ppm es claramente asignable al hidrógeno metino del grupo isopropilo en la posición 4', mientras que el heptuplete en 2.25 ppm con integración para dos átomos refiere a los dos protones metino de los isopropilos en posiciones 2' y 6' ya que ambos grupos son equivalentes. El singulete en 1.53 ppm con integración de dos átomos de hidrógeno es estimado para los dos protones enlazados a los carbonos ipso en los ciclohexilos debido a su equivalencia magnética y química, así como su disposición fuera del plano la cual debilita el acoplamiento con algún protón axial o ecuatorial de los carbonos 2 o 6. El doblete en 1.37 ppm es una señal atribuible al acoplamiento de los seis protones equivalentes en el isopropilo 4' con el hidrógeno metino. Se observan los doce átomos de hidrógeno de los dos metilos en cada uno de los dos isopropilos 2' y 6' en los dobletes existentes en 1.28 y 0.94 ppm debido al acoplamiento a tres enlaces de distancia con el hidrógeno del grupo metino. En cuanto a los protones axiales y ecuatoriales de los dos ciclohexilos de la fosfina, es complicado relacionarles su señal característica debido al traslape, sin embargo el desplazamiento químico de los multipletes se encuentra en zona de señales alifáticas.

Después de la descripción anterior y con ayuda del experimento NOESY (Figura 11) se permiten distinguir las señales aromáticas $\delta=7.60$ y 7.25 ppm. El multiplete situado en 7.60 ppm correlaciona con el multiplete en 2 identificado a causa de los grupos ciclohexilo, asignándole así la posición 6. Asimismo, la señal en 7.25 ppm tiene correlación con la señal en 7.07 ppm identificada para los protones aromáticos del anillo adyacente y correlaciona también con el doblete en 0.94 ppm identificado como el protón metino de uno de los isopropilos, esto implica que esta señal es debida al protón en posición 3.

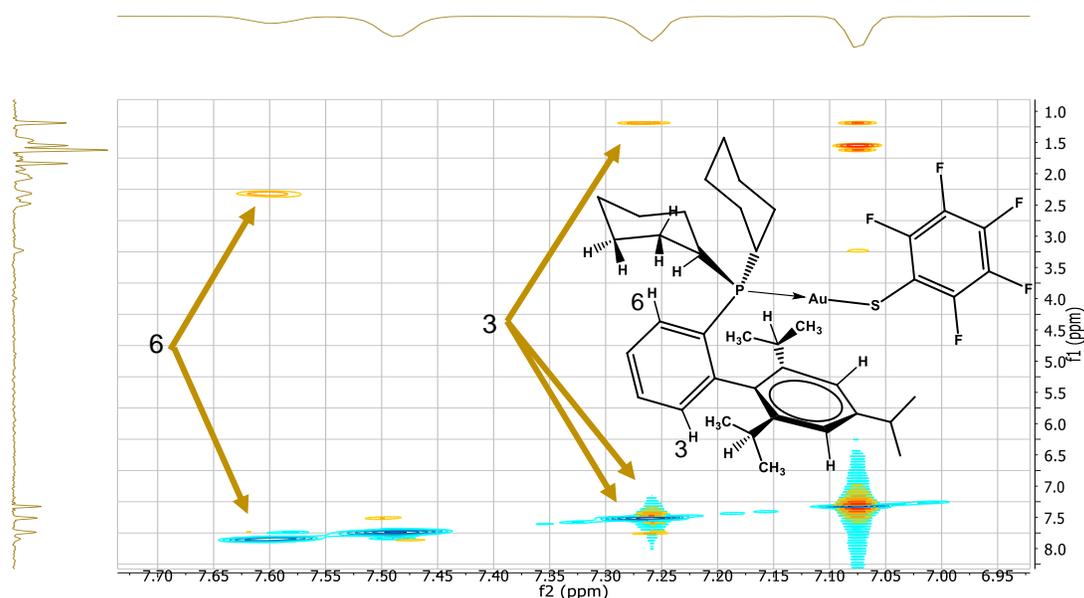


Figura 11. Espectro NOESY ^1H - ^1H del compuesto 1
[31]

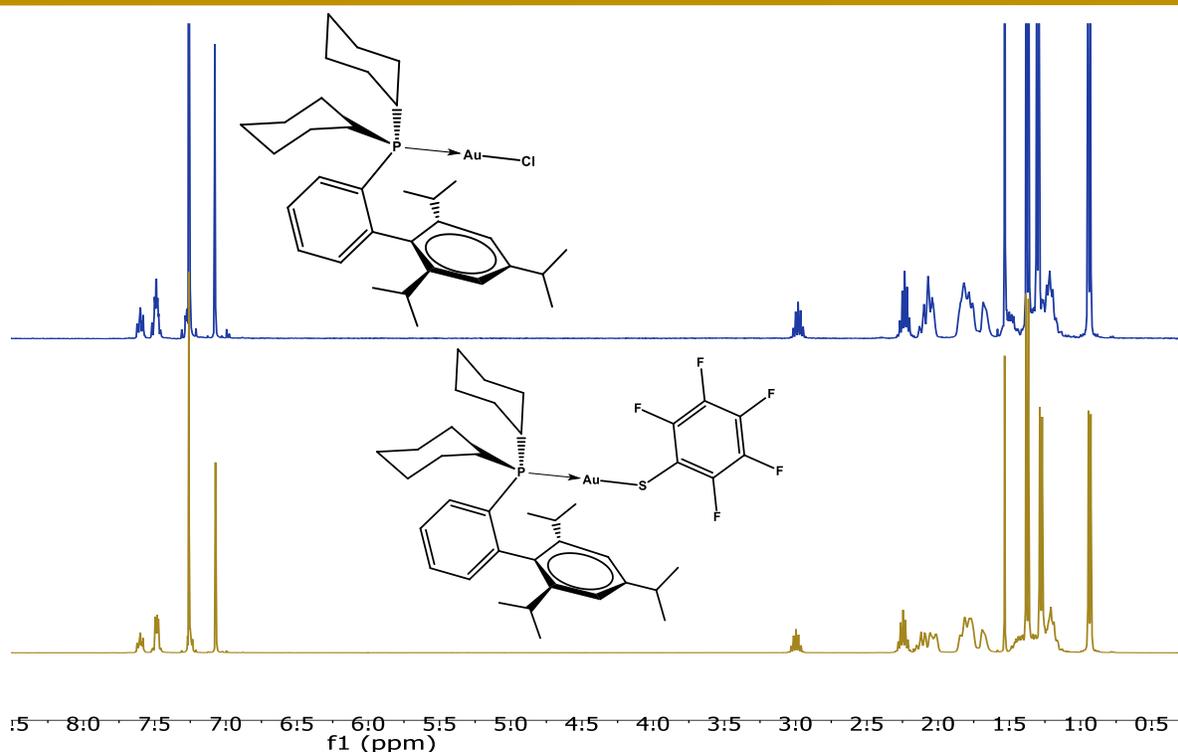


Figura 12. Comparación de los espectros RMN ^1H de $[\text{AuCl}(\text{XPhos})]$ (arriba) y compuesto 1 (abajo).

En la figura 12, se muestran apilados los espectros de los compuestos $[\text{AuCl}(\text{XPhos})]$ y el compuesto 1. La figura muestra gráficamente la gran similitud de los espectros RMN ^1H , la cual es congruente con el hecho de que el compuesto 1 no presenta protones adicionales a los presentes en el precursor debido a la totalidad de posiciones fluoradas en el anillo fenilo del ligante adicionado.

En RMN ^{19}F (acetona- d_6) (Tabla 6), se observan tres señales que son consistentes con la simetría del ligante fluorado: Dos átomos equivalentes en posiciones 2 y 6 (orto), dos flúor en 3 y 5 (meta) y finalmente, un átomo de flúor en posición 4 (para); posiciones referidas al átomo de azufre. A partir de la multiplicidad de las señales, pese a que se trata de un sistema $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ de segundo orden; fue posible reportar algunas constantes de acoplamiento entre núcleos de flúor a tres enlaces de distancia.

Tabla 6. Características de las señales ^{19}F RMN del compuesto 1

Señal	J (Hz)	δ (ppm)	Integración (átomos)	Asignación
Doblete	$^3 J_{\text{FF}} = 19.70$	-133.45	2	F_{orto}
Triplete	$^3 J_{\text{FF}} = 20.40$	-166.95	1	F_{para}
Multiplete	-	-167.29	2	F_{meta}

En Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 1 se observa un singlete en $\delta = 39.14$ ppm (Figura 13).

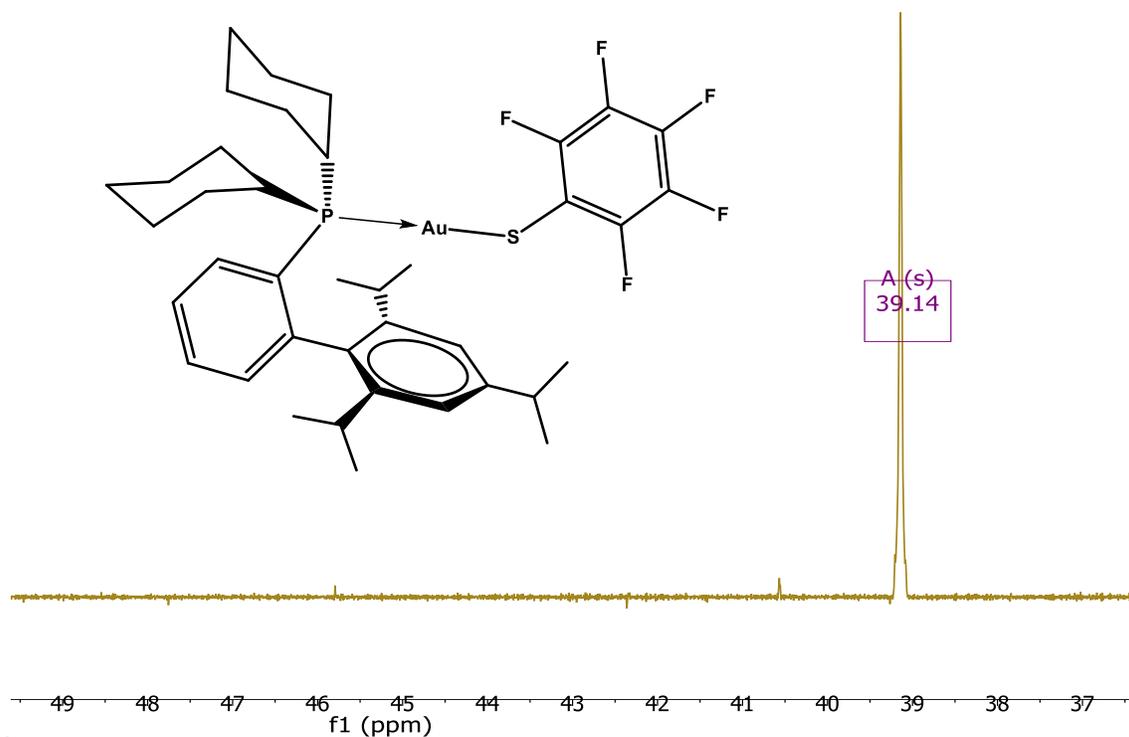


Figura 13. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{XPhos})]$

Se realizó el estudio de difracción de rayos X en monocristal del compuesto 1, en la tabla 7 se muestran las principales distancias y ángulos de enlace para $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{XPhos})]$.

Tabla 7. Principales longitudes de enlace y ángulos del compuesto 1

Distancia (Å)	Au-S	2.3067 (8)
	Au-P	2.2608 (8)
Ángulo (°)	P-Au-S	177.62 (3)
	Au-S-C	109.03 (11)
	Au-P-C _{cy1}	110.58 (9)
	Au-P-C _{cy2}	112.04 (10)
	Au-P-C _{bifenilo}	117.47 (10)

Las distancias Au-S y Au-P son comparables y nos definen una correlación con la energía de enlace, se asevera que el enlace Au-P es más fuerte que el homólogo con azufre, esto sustenta con mayor fundamento la idea propuesta en base a espectroscopía de masas de que el

enlace Au-S es menos fuerte que Au-P. El átomo de oro presenta una geometría prácticamente lineal con un ángulo de enlace P-Au-S de 177.62° , el átomo de azufre en el compuesto 1 presenta una geometría angular debido a los dos sustituyentes y a los dos pares libres propios del átomo. Mientras tanto, la hibridación del fósforo no es propiamente sp^3 , debido a la distorsión de los sustituyentes ciclohexilos y bifenilo en el arreglo cristalino; el ángulo Au-P-C_{bifenilo} tiene una mayor diferencia respecto a 109° (tetraedro) ya que el bifenilo se encuentra sustituido en posiciones 1, 2; además de ser un radical voluminoso por los tres grupos isopropilos consecuentes. (Figura 14).

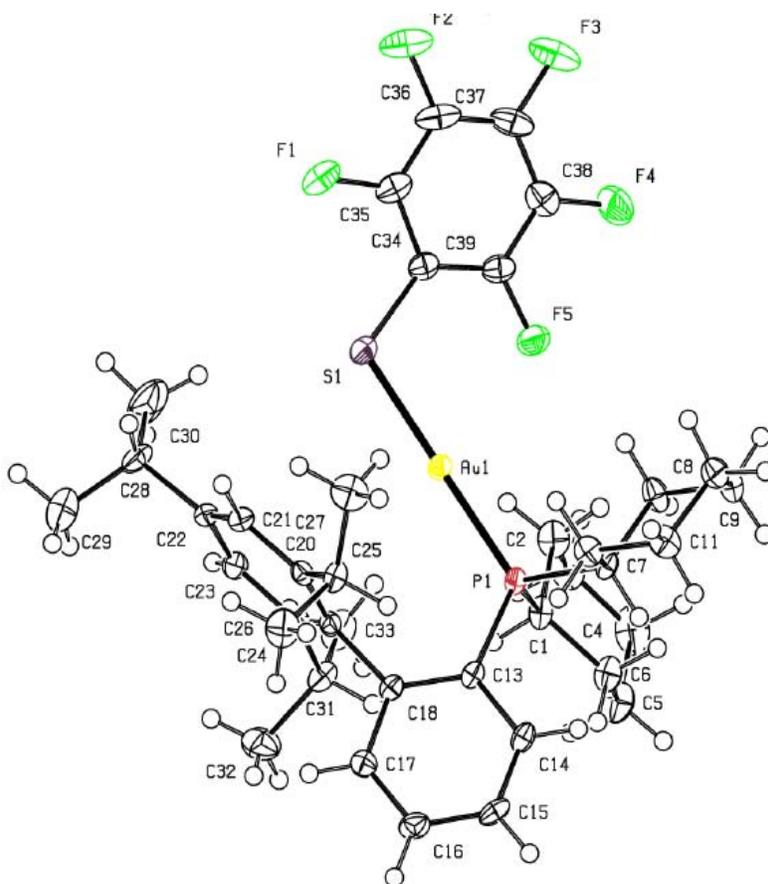


Figura 14. Vista en perspectiva del compuesto 1. Elipsoides con ocup. 50%

En la figura 15 se pueden apreciar los modelos de esferas (para más claridad se han omitido los átomos de hidrógeno) y volumen espacial del compuesto 1. En ella se pueden observar las geometrías para los átomos de fósforo, oro y azufre; además de la conformación de silla de los ciclohexilos que le confieren una menor energía y por lo tanto mayor estabilidad; mientras que la nube π del sub-sistema aromático del grupo bifenilo se muestra orientada hacia el núcleo de oro con una torsión de aproximadamente 24° respecto al eje P-Au-S, además de que el feniltiolato está orientado hacia el plano de los ciclohexilos. Dicha orientación del bifenilo

brinda la apariencia de “encubrimiento” del átomo de oro, por ello que se condiciona de manera desfavorable la formación de interacciones aurofílicas (en el modelo de volumen espacial se observa con lucidez esta observación).

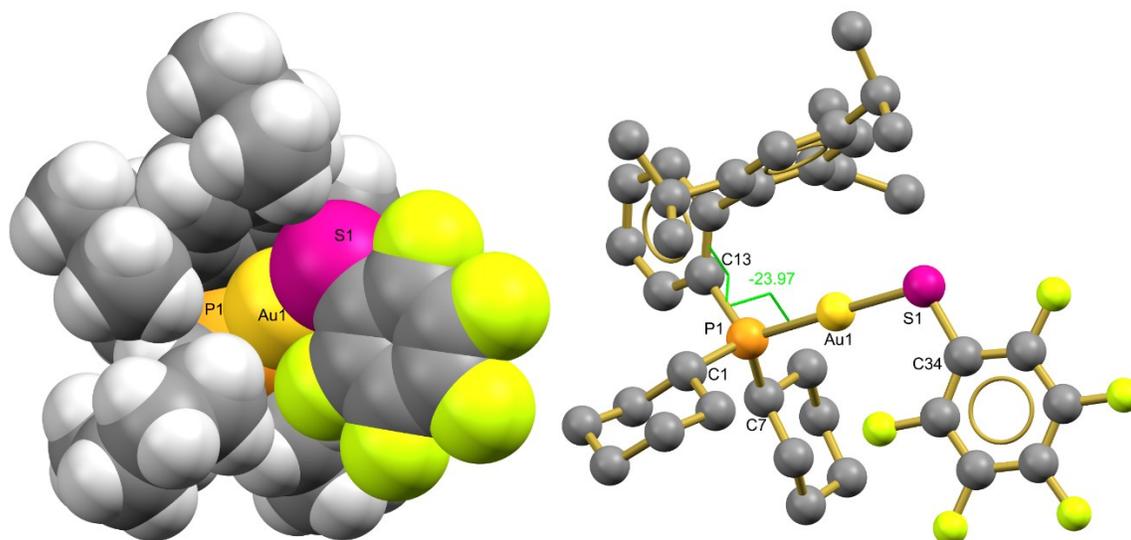


Figura 15. Modelos de volumen espacial (izq.) y de esferas con ángulo de torsión del bifenilo respecto al eje P-Au-S (der.)

El empaquetamiento en la estructura cristalina es condicionado claramente por el amplio impedimento estérico de la fosfina XPhos. En la figura 16 se puede observar el empaquetamiento antiparalelo con una preferencia del grupo fluorofeniltiolato para formar interacciones con los ciclohexilos.

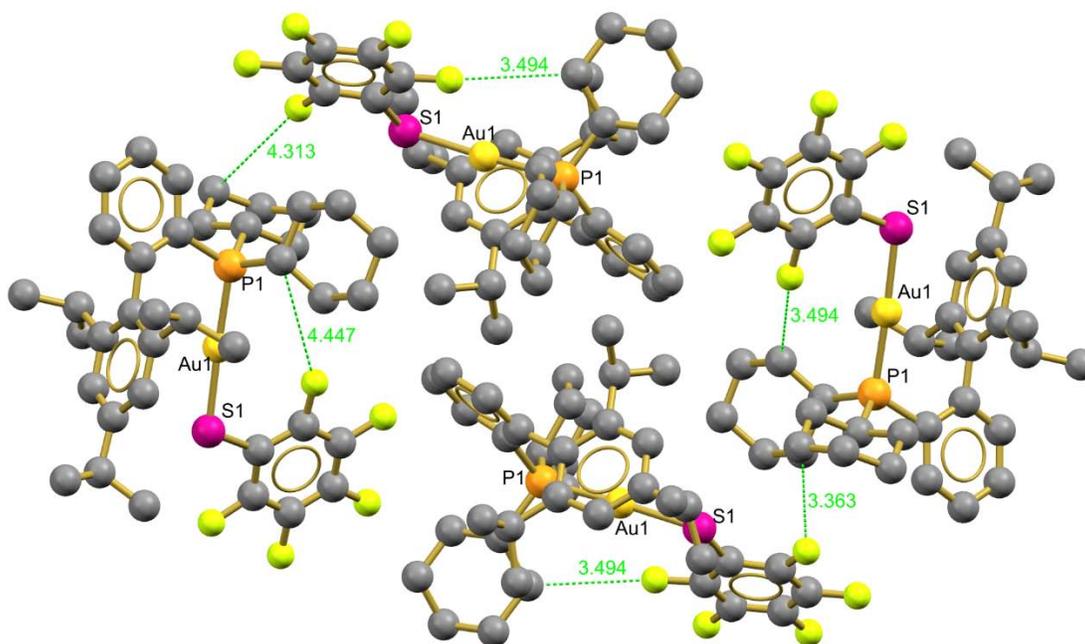


Figura 16. Arreglo cristalino del compuesto 1 (Plano ab)

6.1.2 Compuesto 2: [Au(SC₆F₄H-4)(XPhos)]

El compuesto 2 es un producto cristalino incoloro estable al aire y a temperatura ambiente cuyo punto de fusión es 203-206° C.

En el estudio de análisis elemental, se pudieron obtener valores de porcentaje de carbono, hidrógeno y azufre en el compuesto 2, los cuales son semejantes a los calculados a partir de la fórmula y peso molecular esperado. Se estimaron los porcentajes de error; en contraste, para este caso dichos valores fueron mayores a los del compuesto 1. Esto indica una concordancia aceptable y composición similar al compuesto planeado; asimismo un grado alto de pureza ya que el porcentaje de error no excede el 5.00%.

Tabla 8. Análisis elemental del compuesto 2

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	54.80	54.15	1.19
Hidrógeno	5.90	5.63	4.58
Azufre	3.75	3.66	2.40

En espectroscopía infrarroja se observan señales características que corresponden a grupos funcionales del compuesto 2; se recopilan algunas en la tabla 9.

Tabla 9. Espectroscopía IR del compuesto 2

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2962.60	v _{as} -CH ₃	-CH-	1480.46	núcleo bencénico
-CH ₃	1463.96	δ _{as} -CH ₃	P-C	1422.29	P-cy
-CH ₃	1382.84	δ _s -CH ₃	P-C	1121.68	P-cy
-CH ₂ -	2933.70	v _{as} -CH ₂ -	P-C	746.13	stretch -PC-
-CH ₂ -	2851.19	v _s -CH ₂ -	F-C	1096.95	F-aryl
-CH ₂ -	710.18	rocking - (CH ₂) _n -	F-C	1001.32	F-C
-CH- (aromático)	3052.08	stretch - CH-	F-C	1164.90	F-C

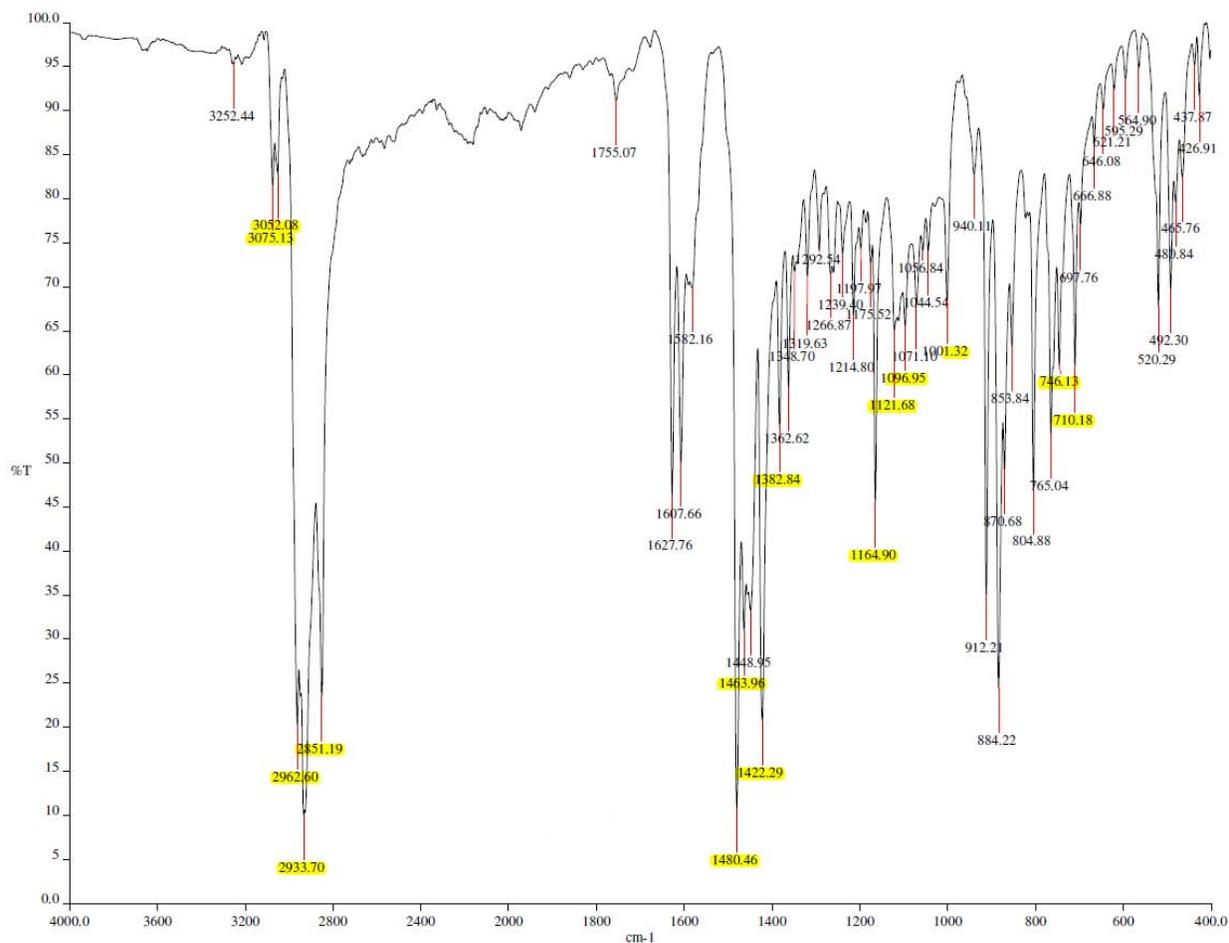
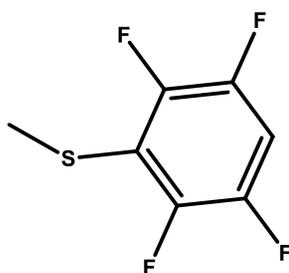


Figura 17. Espectro de infrarrojo del compuesto 2

El espectro de masas obtenido para el compuesto 2 muestra el pico base con el 100% de abundancia relativa para el fragmento 673 m/z, el ion molecular en 854 m/z con menos del 10% de abundancia y análogo al compuesto 1, el compuesto 2 presenta también una posible interacción puente del azufre del ligante con dos átomos de oro, además de la interacción con una fosfina XPhos adicional al fragmento molecular.

Tabla 10. Espectrometría de masas del compuesto 2



$W_{\text{fragmento}}$ (m/z)	Correspondencia
Pico base= 673	$[\text{Au}(\text{XPhos})]^+$
$M^+ = 854$	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{XPhos})]^+$
1051	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{XPhos})]^+$
1527	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\text{XPhos})_2]^+$

El experimento de Resonancia Magnética Nuclear ^1H , muestra en términos generales, el mismo perfil que el compuesto 1 más una señal característica y claramente asignable al protón adicional por parte del ligante fluoroazufrado. En la figura 18 se muestra la comparación de las señales aromáticas en los compuestos 1 y 2.

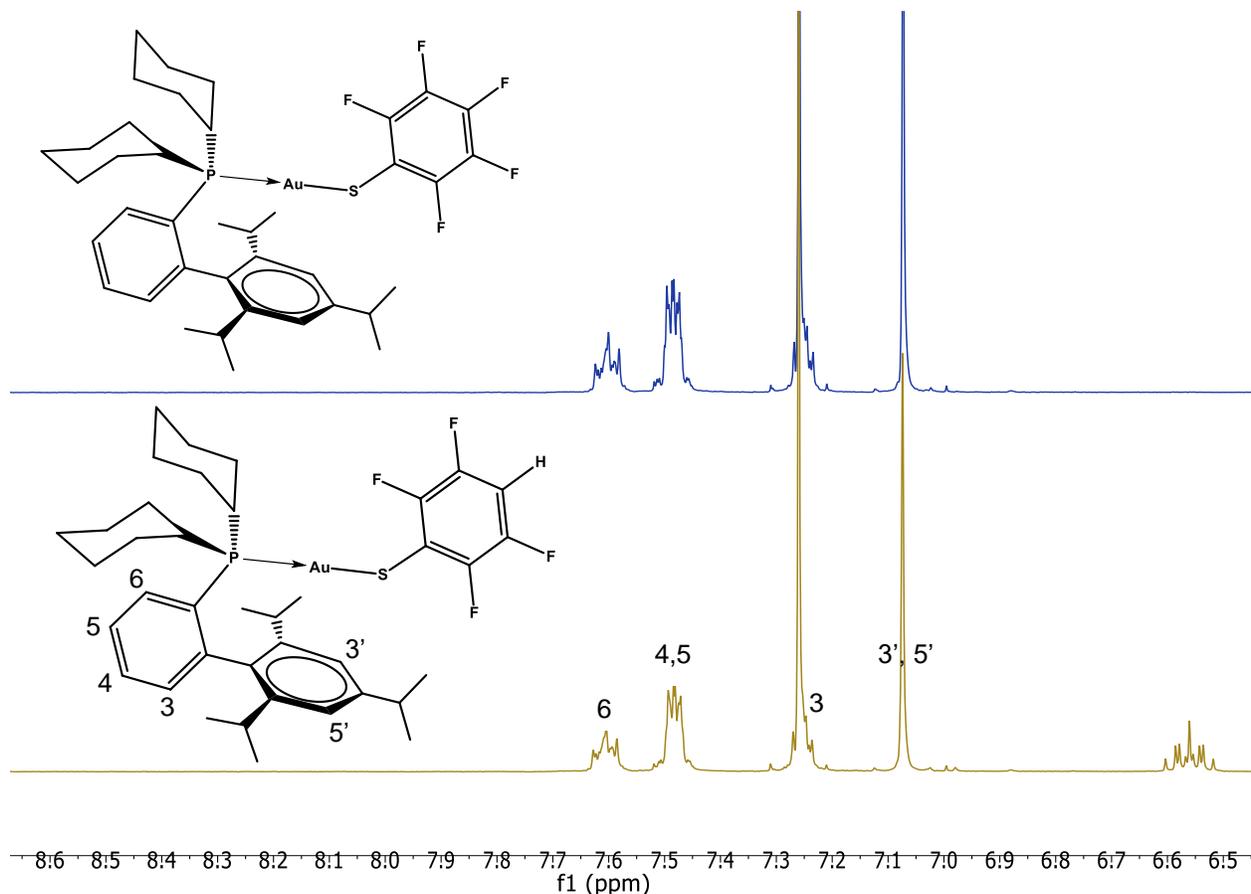


Figura 18. Apilamiento de los espectros RMN ^1H de los compuestos 1 (arriba) y 2 (abajo)

La información recopilada del espectro de protón del compuesto 2 es, como ya se ha mostrado en la imagen 19, demasiado similar al del compuesto anterior: RMN ^1H δ (ppm): 7.61 (m, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.25 (m, 1H), 7.07 (s, 2H), 6.56 (tt, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.88$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 7.15$ Hz), 3.00 (hept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz), 2.25 (hept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz), 2.12 (m), 2.04 (m), 1.79 (m), 1.68 (m), 1.54 (s, 2H), 1.37 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz), 1.28 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz), 1.20 (m), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.67$ Hz). En cuanto a la señal triple de triple debida al átomo de hidrógeno en posición 4 al azufre, se pueden medir las constantes de acoplamiento a tres y cuatro enlaces de distancia entre dicho hidrógeno y núcleos de flúor en un sistema magnético descrito como AA'BB'X (Imagen 19).

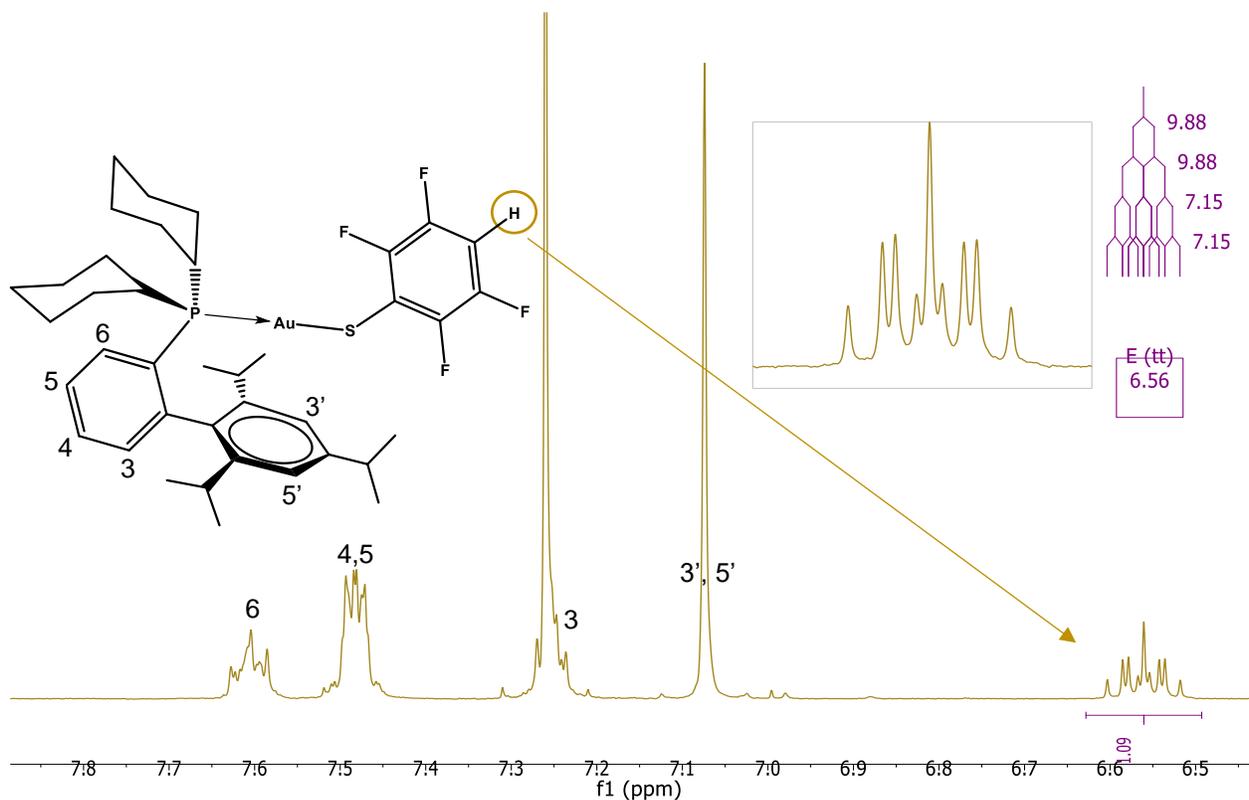


Figura 19. Señales aromáticas del compuesto 2. Se incluye árbol de J's correspondiente a la señal del átomo de hidrógeno del ligante tiolato

Por otro lado, el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F (Figura 20) muestra dos señales que son consistentes con los dos tipos de átomos de flúor en el compuesto 2. Un sistema magnético $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ es de segundo orden para los núcleos A y B, mientras que es de primer orden para el átomo X; a causa de esto es posible resolver el espectro de hidrógeno. A partir de las constantes de acoplamiento H-F medidas de RMN ^1H , y las multiplicidades con sus debidas constantes de acoplamiento en este experimento, fue posible asignar las señales de cada átomo de flúor. Se sabe que el acoplamiento H-F a tres enlaces de distancia tiene una constante de 9.88 Hz y esta magnitud está involucrada en la señal de RMN ^{19}F -142.39 ppm; simultáneamente, el acoplamiento a cuatro enlaces, tiene una magnitud de 7.15 Hz, la cual está presente en la señal de -132.65 ppm (las magnitudes no son exactamente iguales debido a que provienen de un mensurando al que se le atribuye incertidumbre y a la resolución de los equipos). Esto es ejemplo de que el acoplamiento es un fenómeno que permite conocer el comportamiento de átomos que no están involucrados en la magnetización y por tanto, en la resonancia de un experimento específico.

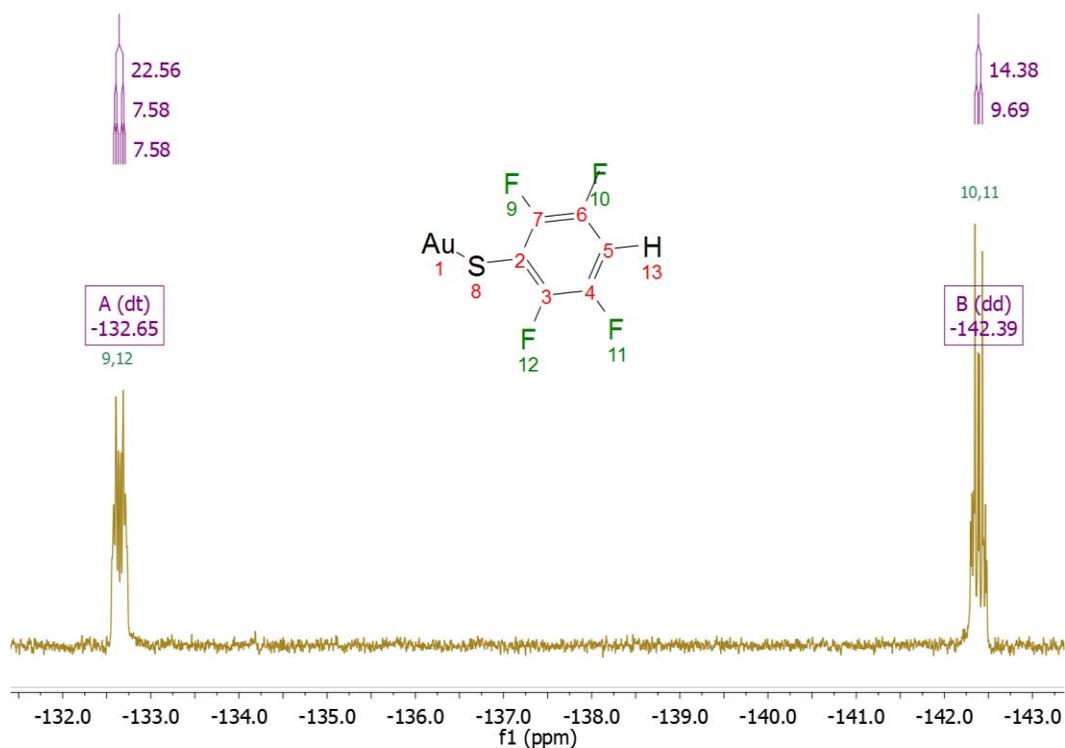


Figura 20. Espectro RMN ^{19}F del compuesto 2 *con asignación y árbol de J's*

De Resonancia Magnética Nuclear de fósforo 31 desacoplado de protón (Figura 21) se obtuvo sólo una señal con multiplicidad de singulete en $\delta = 39.03$ ppm.

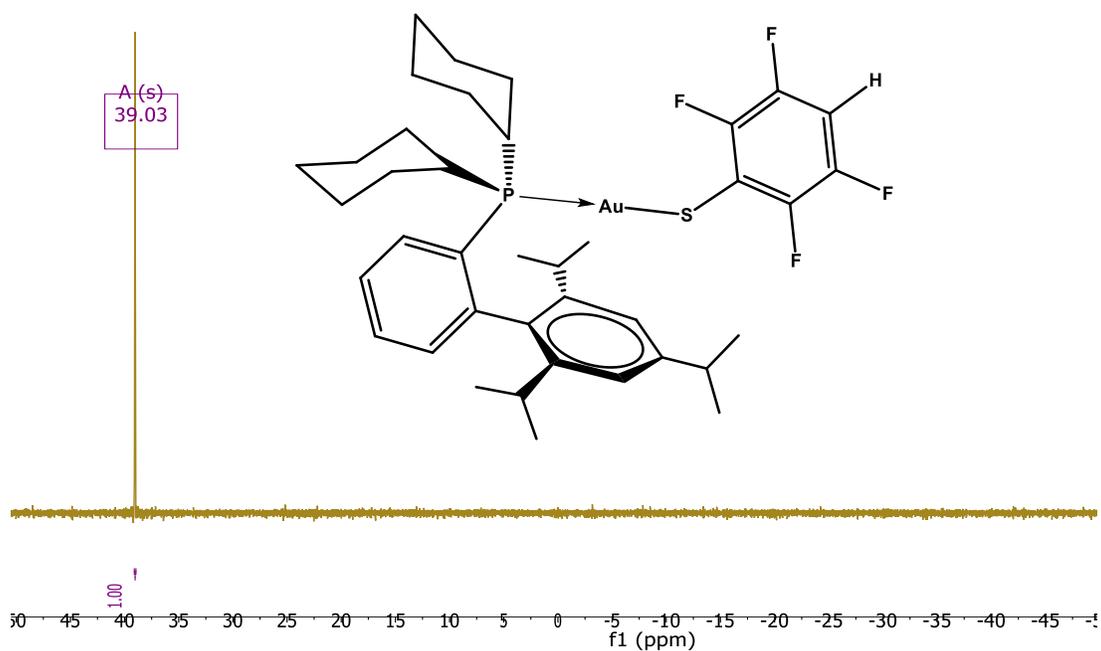


Figura 21. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{XPhos})]$
[40]

La difracción de rayos X en monocristal permitió conocer los principales ángulos y longitudes de enlace del compuesto 2. A continuación se presenta una tabla con los datos más característicos para $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{XPhos})]$.

Tabla 11. Principales distancias y ángulos de enlace para el compuesto 2

Distancia (Å)	Au-S	2.3081 (7)
	Au-P	2.2647 (6)
Ángulo (°)	P-Au-S	175.62 (2)
	Au-S-C	111.94 (9)
	Au-P-C _{cy1}	112.33 (8)
	Au-P-C _{cy2}	110.88 (8)
	Au-P-C _{bifenilo}	116.31 (8)

De nuevo se establece una geometría lineal con una ligera variación de menos de 5° para el átomo metálico. En cuanto al átomo de azufre se muestra una geometría angular. El ángulo de enlace Au-P-C_{bifenilo} sobresale de los dos ángulos de características semejantes con los grupos ciclohexilo debido a la diferencia en magnitud por el impedimento estérico del grupo triisopropilbifenilo que condiciona el empaquetamiento cristalino.

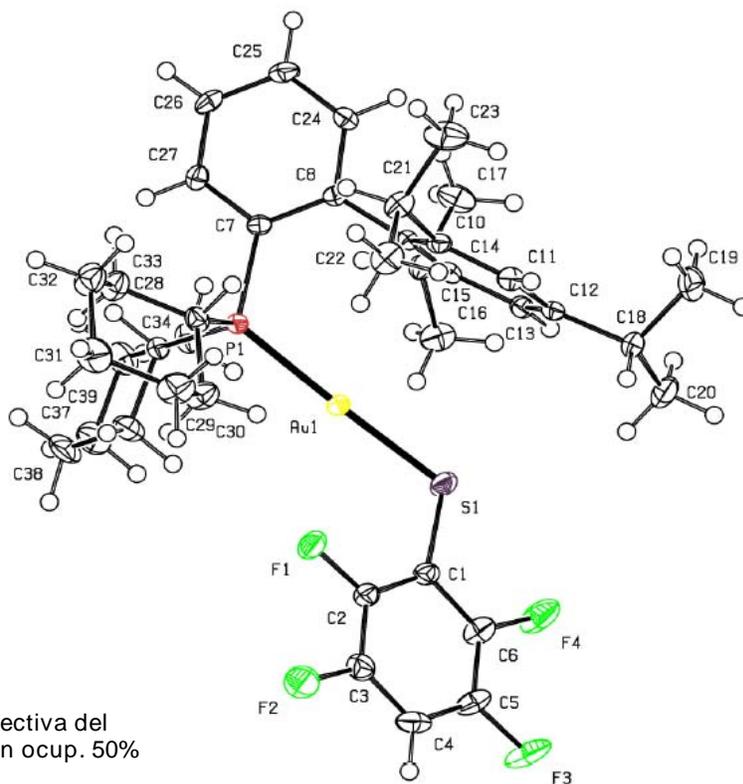


Figura 22. Vista en perspectiva del compuesto 2. Elipsoides con ocup. 50%

En la figura 22 se muestra la vista de elipsoides con ocupación del 50% del compuesto 2. Se puede examinar la posición del grupo tiolato orientado hacia el plano en el que se encuentran los dos grupos ciclohexilos. El ligante tiolato muestra esta tendencia debido a que el grupo bifenilo impide absolutamente la situación contraria y al mismo tiempo, esta distribución protege al átomo de oro, evitando interacciones intermoleculares para el átomo metálico. Esta disposición resultará constante para todos los homólogos de la serie a menos que el segundo anillo aromático en el bifenilo se sitúe anti al oro.

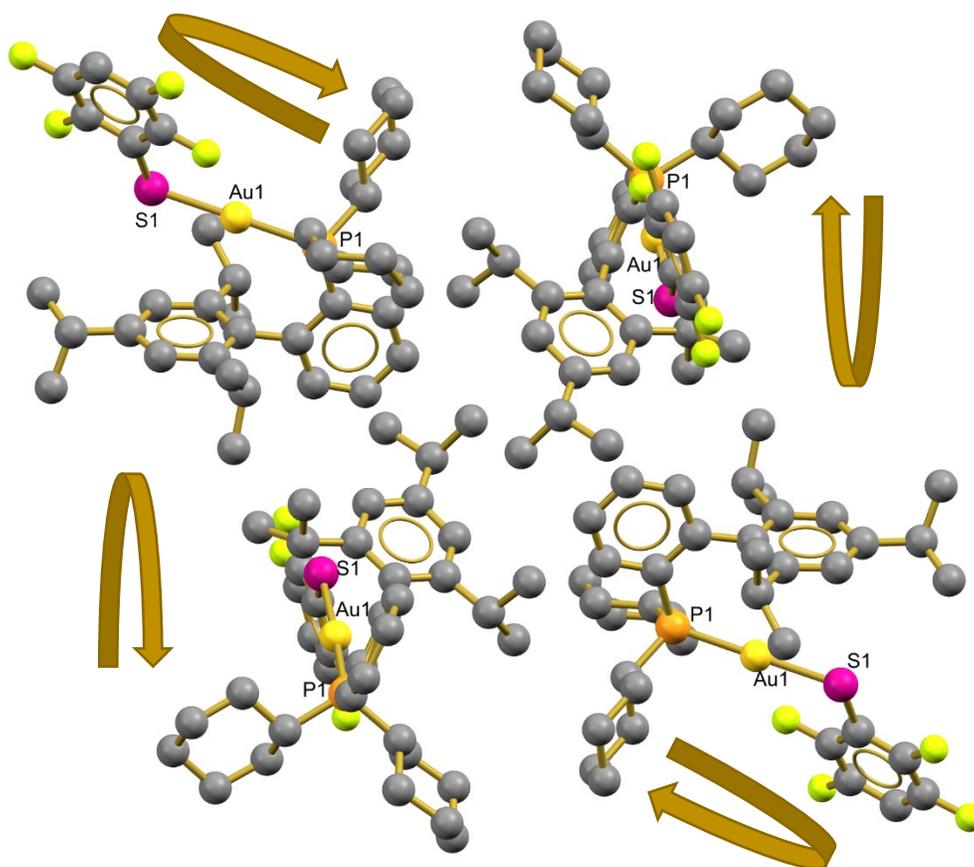


Figura 23. Arreglo cristalino del compuesto 2 (Dir. b)

El arreglo cristalino del compuesto 2 (Figura 23) muestra la misma predilección de arreglo antiparalelo. La molécula superior derecha se encuentra en posición vertical, considerando el eje P-Au-S con el grupo tiolato hacia nuestro frente; mientras que el eje de la molécula contraria se encuentra de manera inversa: S-Au-P, con el ligante fluorado hacia atrás. La tendencia es similar para las dos moléculas restantes de la imagen del empaquetamiento cristalino.

6.1.3 Compuesto 3: [Au(SC₆H₃F₂-3,5)(XPhos)]

El compuesto [Au(SC₆H₃F₂-3,5)(XPhos)] es un sólido cristalino incoloro estable al aire con punto de fusión 177-180 °C.

Los valores experimentales obtenidos en el análisis elemental de carbono, hidrógeno y azufre son similares a los esperados, presentando errores menores al 0.30% en todos los casos, lo cual es indicativo de que la masa y fórmula molecular son sumamente parecidos al compuesto preparado; además de que se muestra en una alta pureza (Tabla 12).

Tabla 12. Análisis elemental del compuesto 3

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	57.21	57.17	0.07
Hidrógeno	6.40	6.39	0.16
Azufre	3.92	3.93	0.25

La siguiente tabla muestra algunas de las bandas observadas en el estudio de espectroscopía infrarroja para el compuesto 3.

Tabla 13. Espectroscopía IR del compuesto 3

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2954.88	v _{as} -CH ₃	-CH- (aromático)	3055.09	stretch - CH-
-CH ₃	1446.07	δ _{as} -CH ₃	-CH- (aromático)	1606.56	núcleo bencénico
-CH ₃	1382.35	δ _s -CH ₃	P-C	1427.82	P-cy
-CH ₂ -	2925.77	v _{as} -CH ₂ -	P-C	1006.32	
-CH ₂ -	2851.46	v _s -CH ₂ -	F-C	1081.95	F-aryl
-CH ₂ -	715.78	rocking - (CH ₂) _n -	F-C	974.48	F-C
			F-C	1175.34	F-C

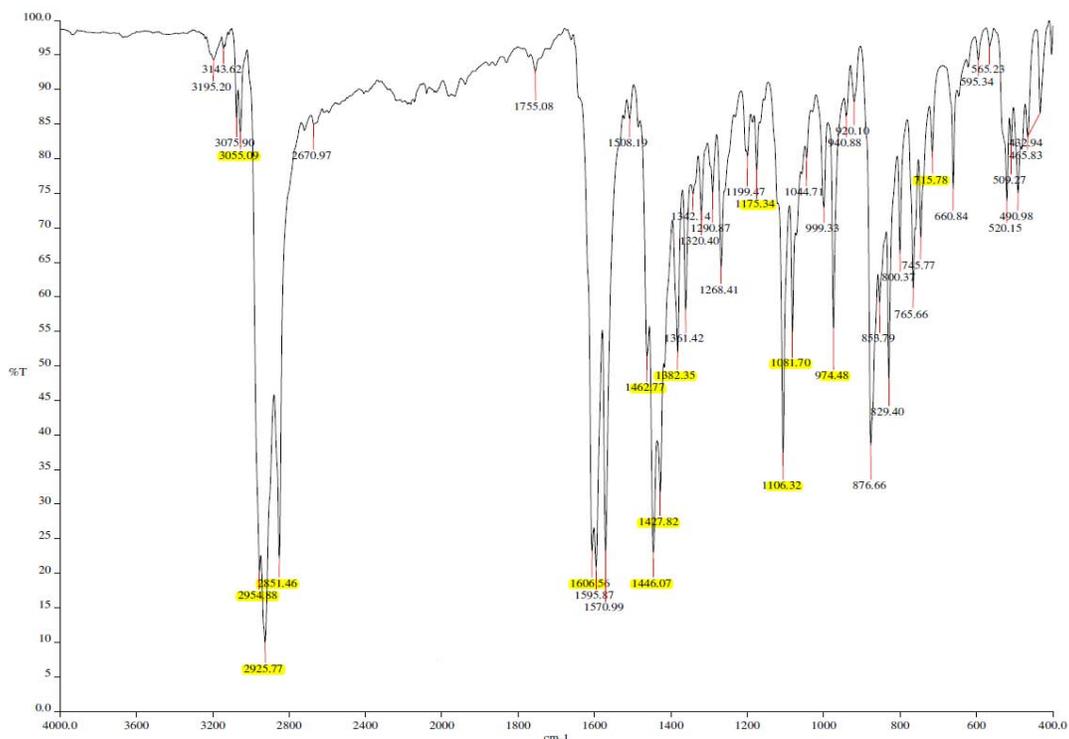


Figura 24. Espectro IR del compuesto 3

El estudio de espectrometría de masas muestra la misma tendencia de los compuestos 1 y 2 de formar, en condiciones dentro de espectrómetro, dos fragmentos con relación masa/carga superiores al ion molecular. En la figura 25 se muestran señalados los cuatros fragmentos moleculares principales en el compuesto 3.

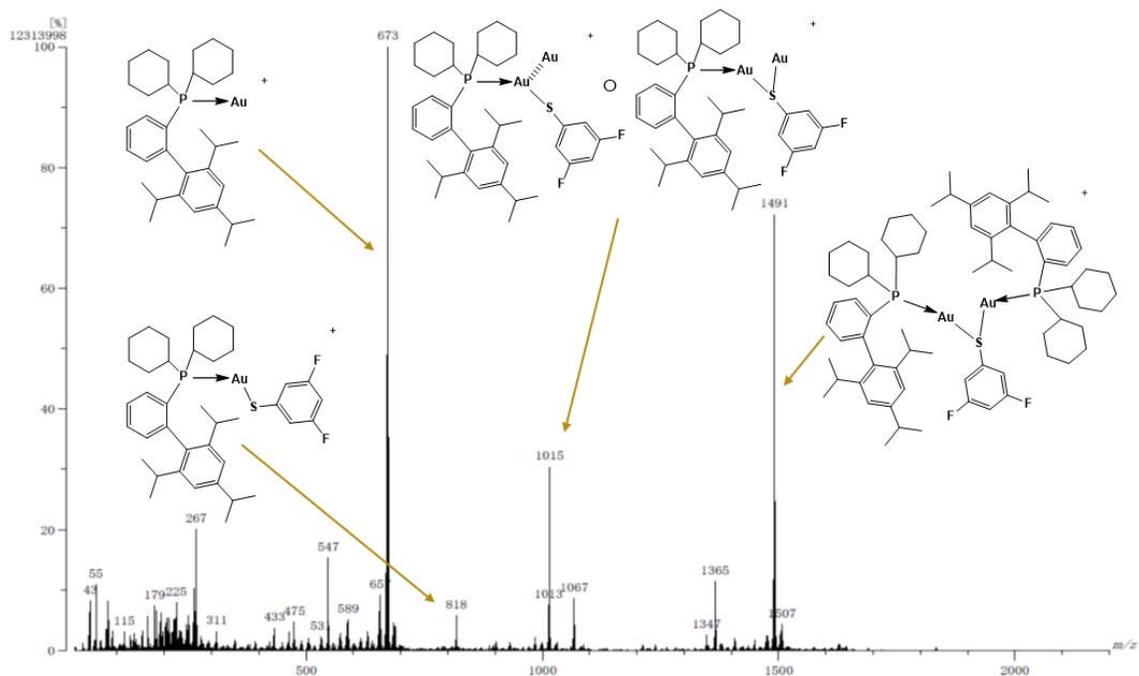


Figura 25. Espectrometría de masas del compuesto 3

RMN ^1H δ (ppm): 7.62 (m, 1H), 7.49 (m, 2H), 7.26 (m, 1H), 7.06 (s, 2H), 6.89 (dd, 2H, $^3J_{\text{HF}} = 9.14$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.13$ Hz), 6.30 (tt, 1H, $^3J_{\text{HF}} = 9.16$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.31$ Hz), 2.94 (hept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.93$ Hz), 2.26 (hept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.75$ Hz), 2.17 (m), 2.12 (m), 1.86 (m), 1.73(m), 1.53 (s, 8H), 1.33, (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz), 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz), 1.23(m), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.71$ Hz); es la información simplificada del espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H del compuesto 3.

La figura 26 muestra a detalle las dos señales referentes a los dos tipos de protón en el ligante tiolato, en ambos se puede apreciar sin duda la multiplicidad de doble de doble en 6.89 ppm para los dos hidrógenos orto al azufre y triple de triple en 6.30 ppm para el protón en posición para. A partir de la claridad de la multiplicidad y la distribución simétrica fue posible medir las constantes de acoplamiento H-F a tres enlaces de distancia y H-H a cuatro enlaces de distancia en un sistema AA'BXX' de primer orden.

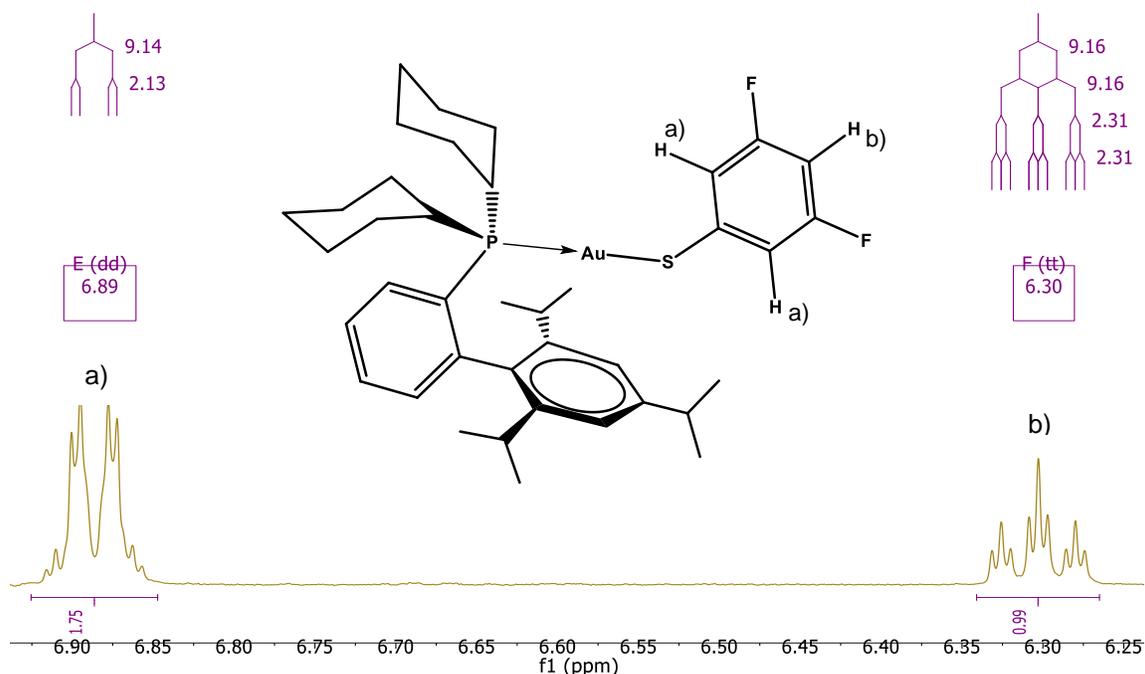


Figura 26. Señales aromáticas RMN ^1H de los núcleos activos del tiolato en el compuesto 3

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{19}F (Figura 27) muestra un triplete en 114.48 ppm, el cual es consistente con el relajamiento posterior al fenómeno de resonancia de un solo tipo de flúor. El triplete se debe al acoplamiento a tres enlaces con los átomos de hidrógenos vecinos en el anillo aromático. Mientras que en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se visualiza un singulete caracterizado como RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (acetona- d_6) δ (ppm): 40.50 (s).

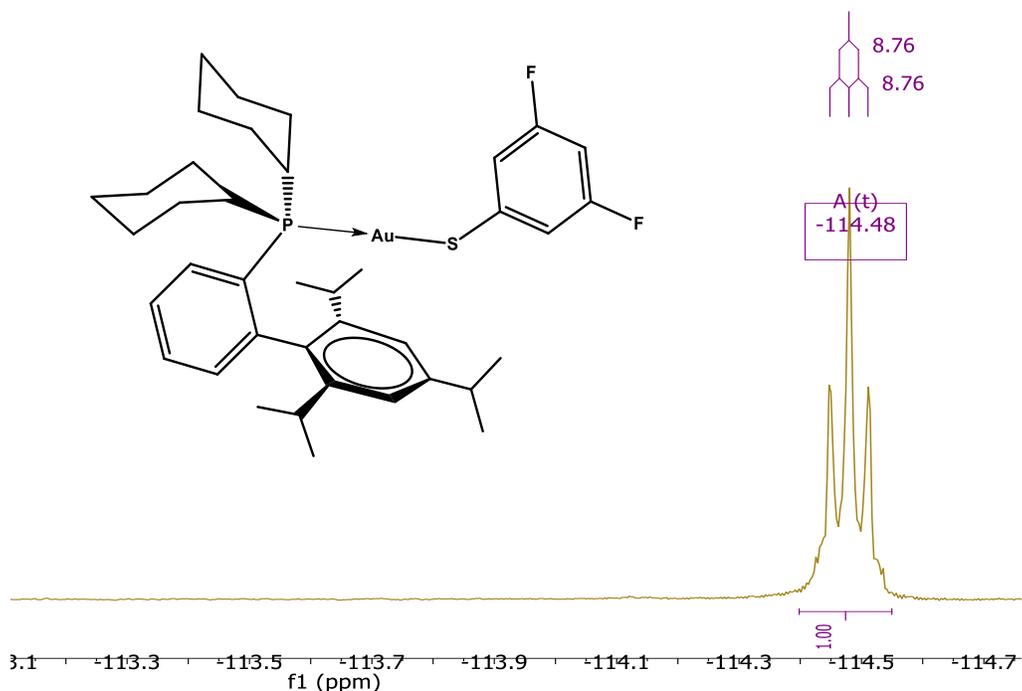


Figura 27. Espectro RMN ^{19}F (acetona- d_6) del compuesto 3

La difracción de rayos X en monocristal para el compuesto 3, permite conocer los ángulos y longitudes de enlace, entre otras particularidades. A continuación se presenta la tabla 14 con los datos más característicos para el compuesto 3. De nuevo se establece una geometría lineal con una ligera variación de menos de 5° para el átomo de oro, simultáneamente se indica también una geometría angular para el azufre debida a la repulsión de los dos pares electrónicos libres. El ángulo de enlace entre $\text{Au-P-C}_{\text{bifenilo}}$ sobresale de los dos ángulos $\text{Au-P-C}_{\text{cy}}$, esto indica que la geometría del fósforo es piramidal, como en los compuestos anteriores.

Tabla 14. Principales longitudes y ángulos de enlace del compuesto 3

Distancia (Å)	Au-S	2.3005 (10)
	Au-P	2.2698 (10)
Ángulo ($^\circ$)	P-Au-S	175.54 (4)
	Au-S-C	111.73 (14)
	Au-P- $\text{C}_{\text{cy}1}$	112.72 (13)
	Au-P- $\text{C}_{\text{cy}2}$	111.48 (13)
	Au-P- $\text{C}_{\text{bifenilo}}$	115.35 (12)

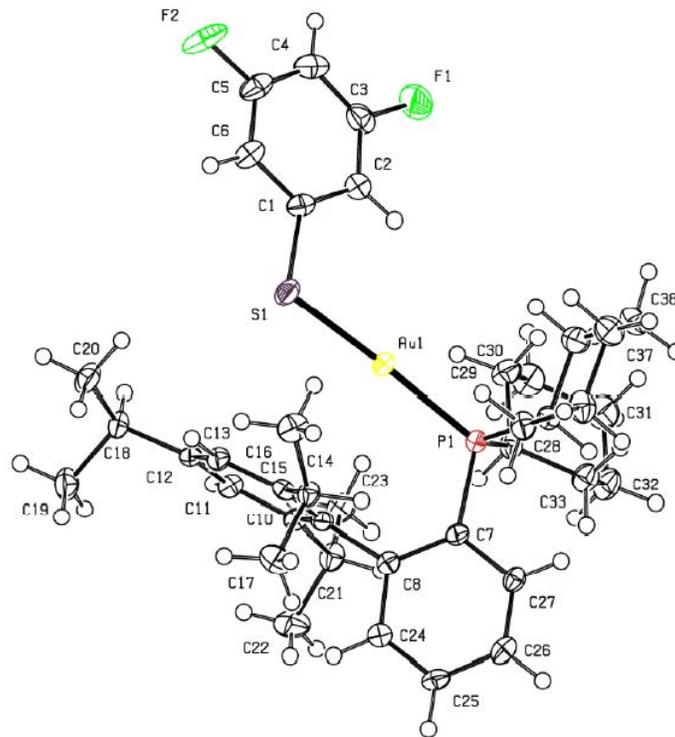


Figura 28. Elipsoides con ocup. 50% del compuesto 3

En la siguiente figura se exhibe el arreglo cristalino del compuesto 3, con la misma tendencia hecha en las observaciones para los compuestos precedentes.

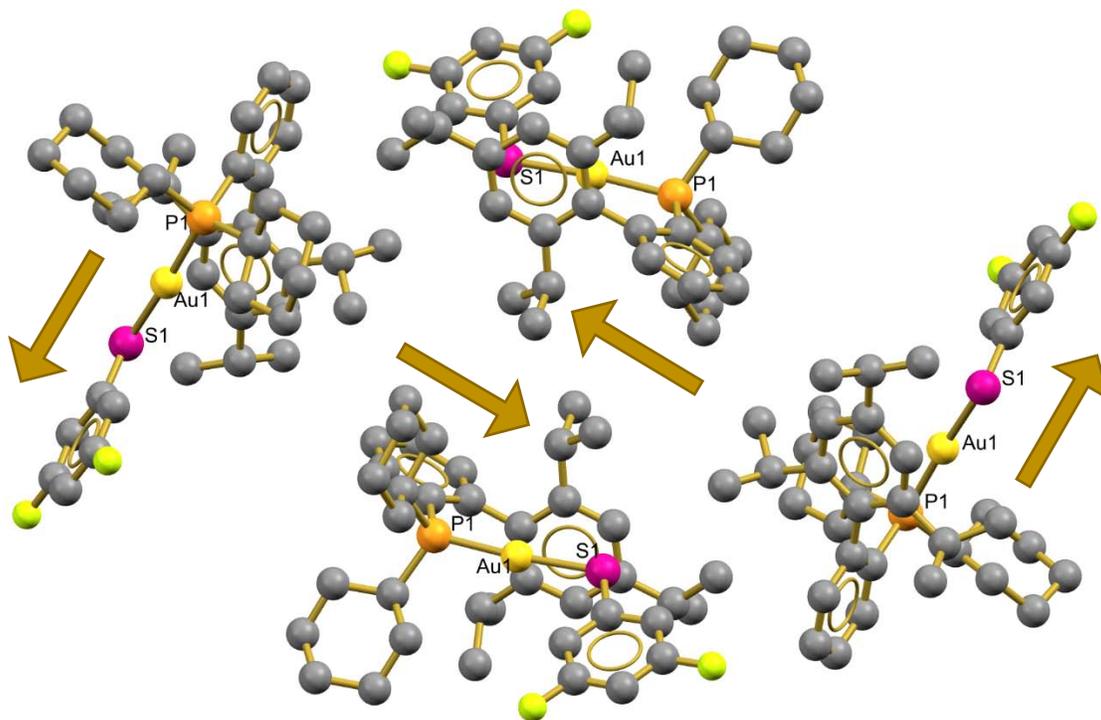


Figura 29. Arreglo cristalino del compuesto 3 (Dir. b)

6.1.4 Compuesto 4: [Au(SC₆H₃F₂-2,4)(XPhos)]

El compuesto 4 es un sólido cristalino incoloro estable a las condiciones ambientales con punto de fusión 186-188 °C.

El estudio de análisis elemental del compuesto 4 muestra el porcentaje experimental de C, H y S. Se puede apreciar que los valores de carbono e hidrógeno son cercanos, con menos de 1.00% de error; mientras que el azufre es distinto al planteado. El error experimental se le atribuye a las determinaciones de compuestos con fósforo y flúor, ya que los compuestos de mineralización interfieren en los resultados.

Tabla 15. Análisis elemental del compuesto 4

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	57.21	57.34	0.22
Hidrógeno	6.40	6.34	0.94
Azufre	3.92	3.62	7.65

La espectroscopía IR señala las bandas asociadas a los modos vibracionales presentados hasta el momento para los compuestos anteriores, a continuación se muestra la tabla 16 que resume algunas bandas del isómero del compuesto 3.

Tabla 16. Espectroscopía IR del compuesto 4

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2959.27	v _{as} -CH ₃	-CH-	1470.77	núcleo bencénico
-CH ₃	1447.22	δ _{as} -CH ₃	P-C	1426.22	P-cy
-CH ₃	1382.26	δ _s -CH ₃	P-C	1132.30	P-cy
-CH ₂ -	2926.74	v _{as} -CH ₂ -	P-C	764.08	stretch -PC-
-CH ₂ -	2853.26	v _s -CH ₂ -	F-C	1065.08	F-aryl
-CH ₂ -	729.49	rocking - (CH ₂) _n -	F-C	1002.49	F-C
-CH- (aromático)	3055.78	stretch - CH-	F-C	1180.17	F-C

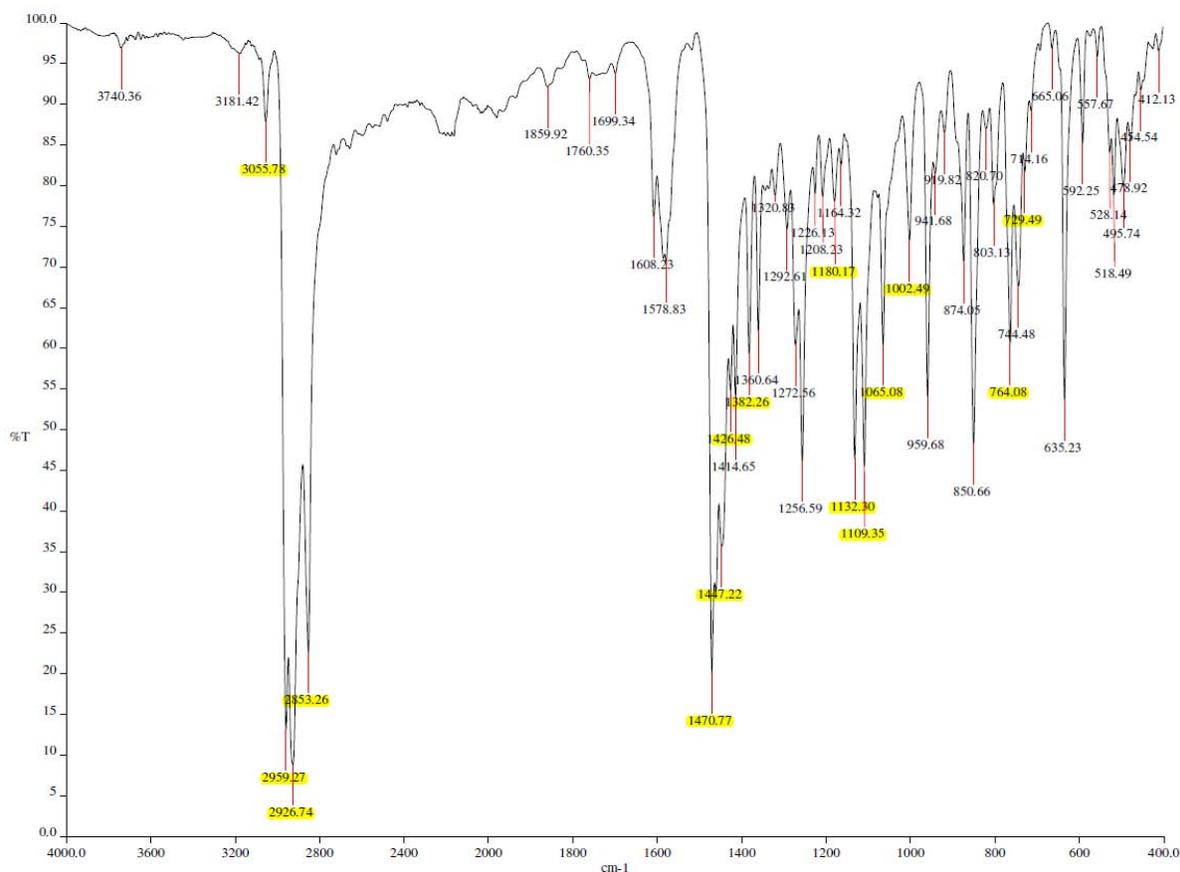
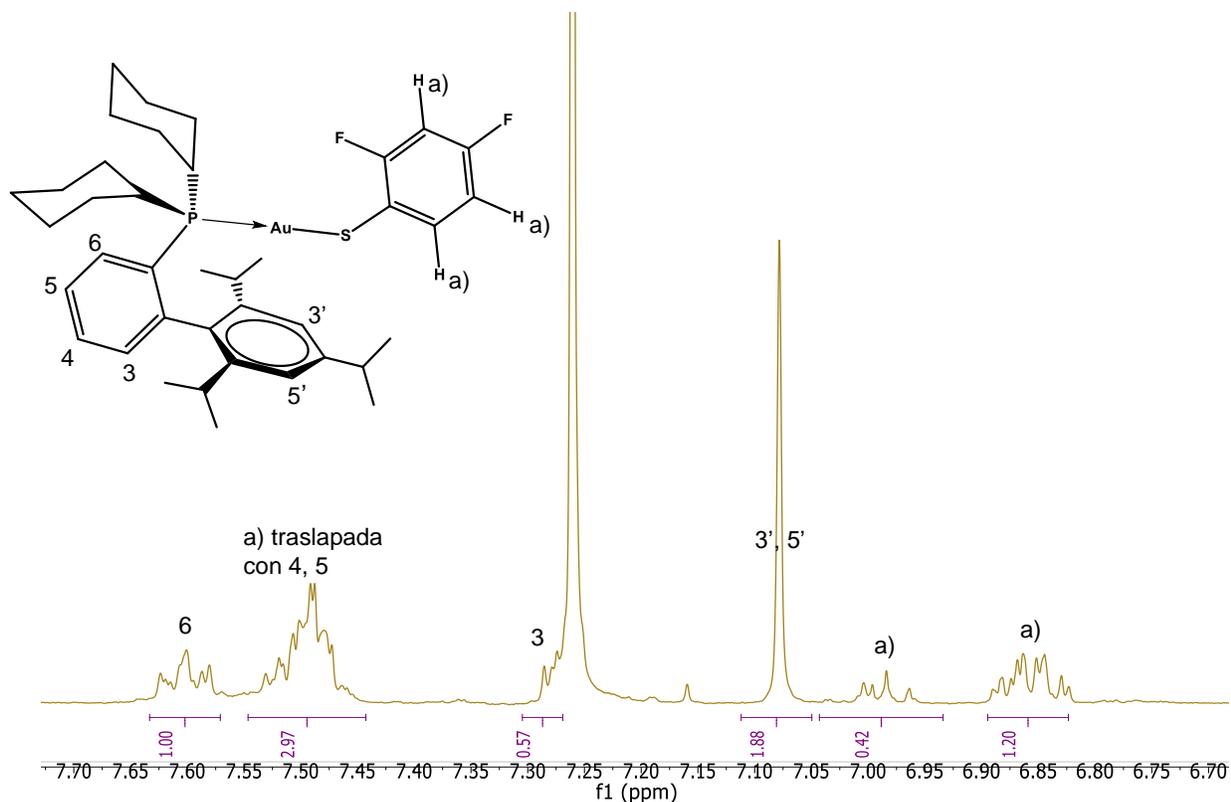


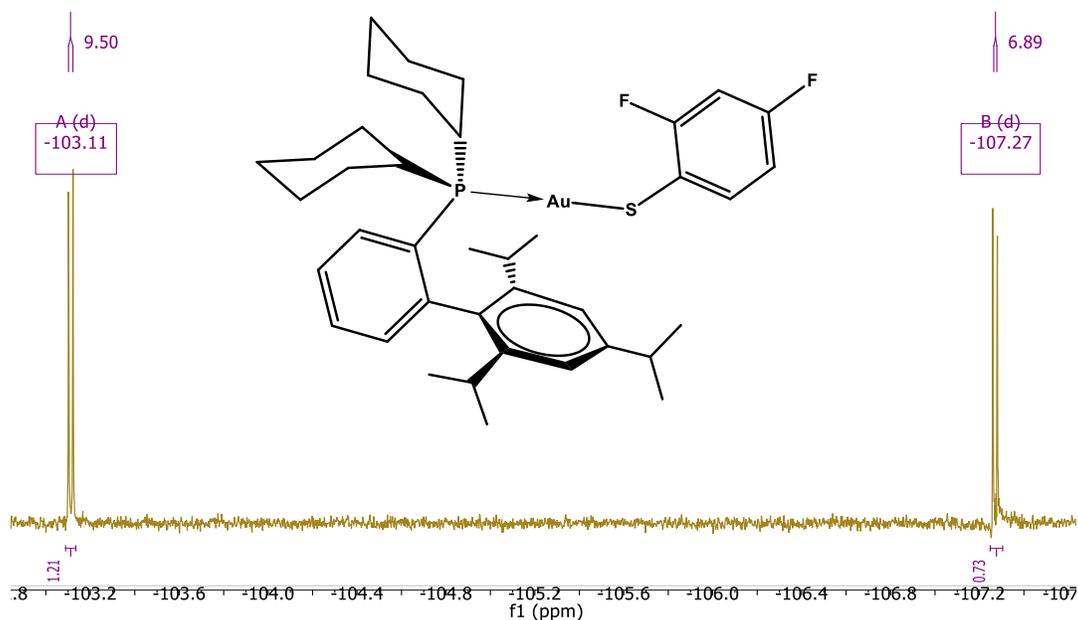
Figura 30. Espectro de infrarrojo del compuesto 4

La espectrometría de masas del compuesto 4 muestra el pico base con 100% de abundancia en 673 m/z y el ion molecular en 818 m/z con más de 10% de abundancia relativa, lo cual es de esperarse ya que el isómero (compuesto 3) presenta los mismos fragmentos. Cabe la mención que este espectro fue obtenido en un equipo diferente y la ventana espectral fue reducida a 1000 m/z, lo cual impide conocer los dos fragmentos peculiares de 1015 y 1491 m/z.

El espectro RMN ^1H muestra el mismo perfil alifático que los compuestos anteriores, lo cual es congruente ya que el compuesto 4 no presenta núcleos protónicos agregados en dicha zona. El compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})(\text{XPhos})]$ se distingue en la zona aromática (cerca de 7.00 ppm) a causa de tres señales adicionales en el sistema ABCXY de segundo orden que a continuación se muestran (Figura 31). Es posible reconocer las tres señales debidas a los protones del grupo tiolato gracias a la comparación con el espectro del precursor $[\text{AuCl}(\text{XPhos})]$ y a las integraciones de las señales; en contraste, es complicado asignarlas a cada núcleo sólo con este experimento.

Figura 31. Señales aromáticas RMN ^1H del compuesto 4

El espectro RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ muestra dos señales principalmente para los dos distintos átomos de flúor en el tiolato. Se aprecian las constantes de acoplamiento para cada señal (Figura 32). Mientras tanto, el espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 4 muestra un singlete en 39.33 ppm.

Figura 32. Espectro RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 4

La difracción de rayos X en monocristal para el compuesto 4, permite conocer los ángulos y longitudes de enlace para este producto, cabe mencionar que el técnico, el Dr. Flores indicó que el refinamiento de la estructura completa no es lo suficientemente óptimo debido a desorden asociado en los ciclohexilo, también es mencionable que existen dos unidades distintas en la celda. A continuación se presenta la tabla 17 con los datos característicos para el compuesto 4. De nuevo se establece una geometría lineal con una ligera variación de menos de 5° para el átomo de oro, simultáneamente se indica también una geometría angular para el azufre debida a la repulsión de los dos pares electrónicos libres. El ángulo de enlace entre Au-P-C_{bifenilo} sobresale de los dos ángulos Au-P-C_{cy}, esto indica que la geometría del fósforo es piramidal, como en los compuestos anteriores.

Tabla 17. Principales longitudes y ángulos de enlace del compuesto 4

Distancia (Å)	Au-S	2.313 (3)	2.316 (3)
	Au-P	2.264 (2)	2.262 (2)
Ángulo ($^\circ$)	P-Au-S	177.60 (11)	176.77 (9)
	Au-S-C	108.21 (4)	109.86 (4)
	Au-P-C _{cy1}	114.39 (4)	113.91 (4)
	Au-P-C _{cy2}	111.42 (4)	112.23 (3)
	Au-P-C _{bifenilo}	115.37 (3)	115.63 (3)

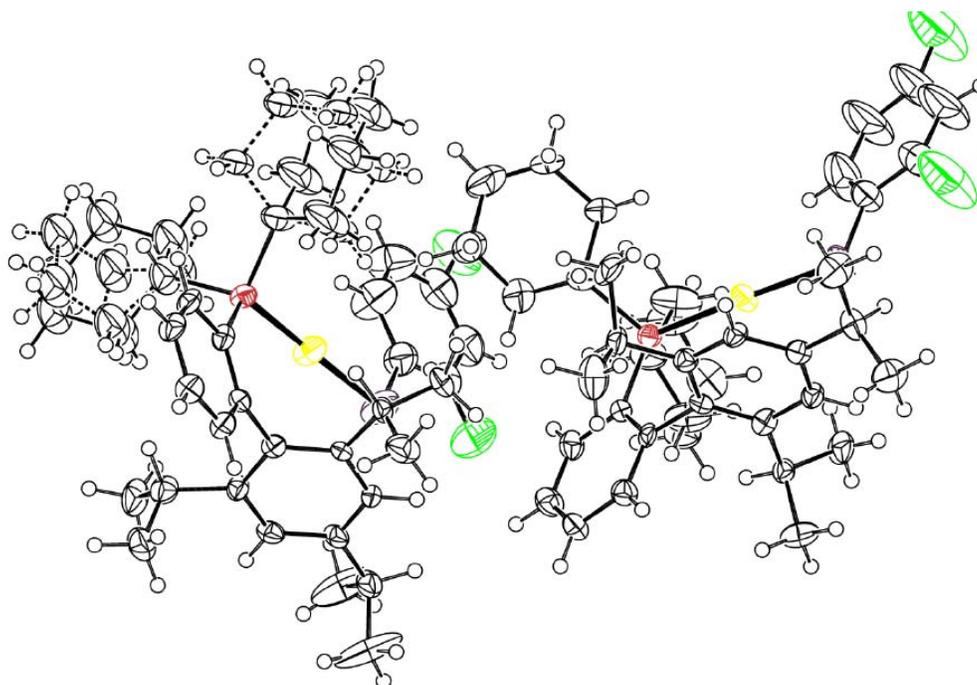


Figura 33. Elipsoides con ocup. 50% del compuesto 4

En la siguiente figura se exhibe el arreglo cristalino del compuesto 4, el empaquetamiento cristalino del compuesto muestra la predilección de arreglo antiparalelo. La molécula superior izquierda se encuentra en posición vertical, considerando el eje P-Au-S con el grupo tiolato hacia nuestro frente; mientras que el eje de la molécula superior derecha se encuentra de manera horizontal.

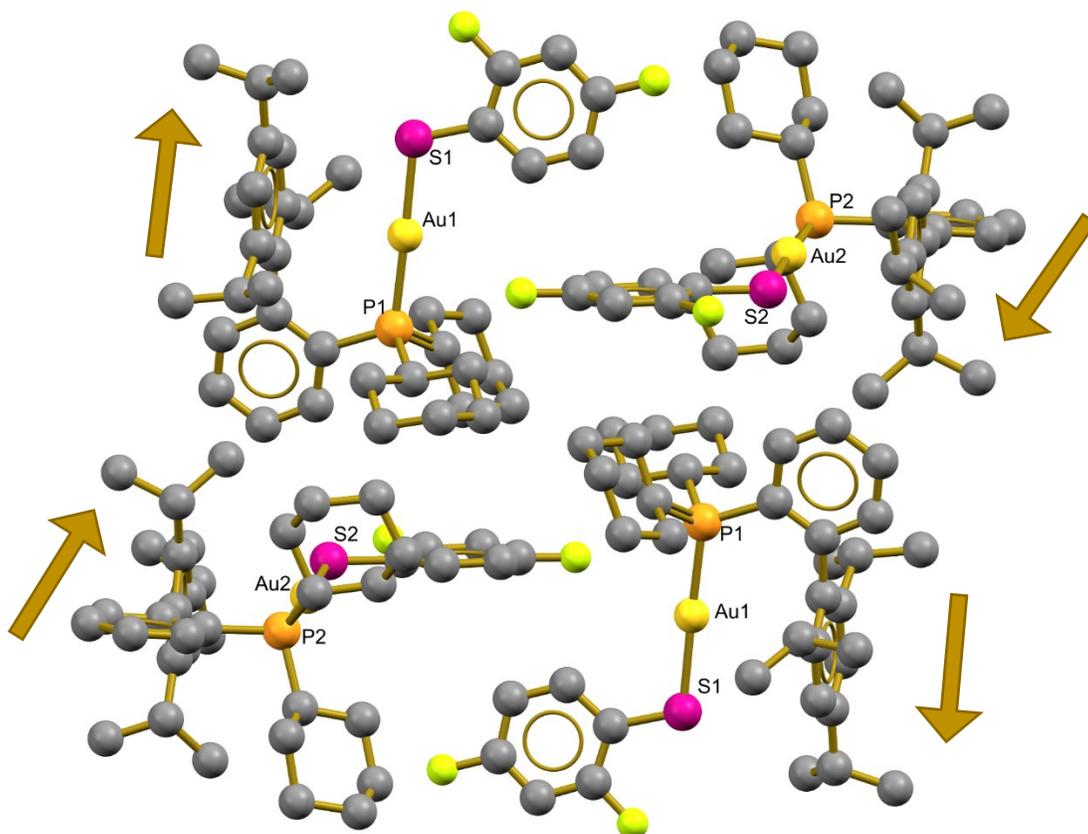


Figura 34. Arreglo cristalino del compuesto 4 (Plano bc)

6.1.5 Compuesto 5: [Au(SC₆H₄F-2)(XPhos)]

El compuesto 5 es un polvo incoloro estable al aire y a temperatura ambiente con punto de fusión 184-188 °C.

Los valores experimentales obtenidos por análisis elemental de carbono, hidrógeno y azufre ajustan con los esperados para el compuesto 5, los errores menores a 5.00% denotan que la muestra se encuentra pura.

Tabla 18. Análisis elemental del compuesto 5

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	58.49	58.09	0.68
Hidrógeno	6.67	6.35	4.79
Azufre	4.00	4.16	4.00

La espectroscopía infrarroja del compuesto 5 muestra principalmente las mismas bandas presentadas para los compuestos precedentes. La tabla 19 muestra las principales bandas de infrarrojo.

Tabla 19. Espectroscopía IR del compuesto 5

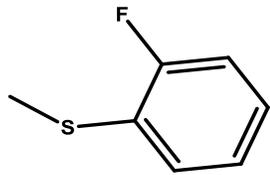
Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2958.53	ν_{as} -CH ₃	-CH-	1461.30	núcleo bencénico
-CH ₃	1442.04	δ_{as} -CH ₃	P-C	1426.22	P-cy
-CH ₃	1381.64	δ_s -CH ₃	P-C	1117.89	P-cy
-CH ₂ -	2925.38	ν_{as} -CH ₂ -	P-C	765.92	stretch -PC-
-CH ₂ -	2851.05	ν_s -CH ₂ -	F-C	1068.92	F-aryl
-CH ₂ -	714.93	rocking - (CH ₂) _n -	F-C	1001.62	F-C
-CH- (aromático)	3058.94	stretch - CH-	F-C	1208.78	F-C

El espectro de masas (Tabla 20) obtenido para el compuesto 5 muestra el pico base con el 100% de abundancia relativa para el fragmento 673 m/z como todos los compuestos

presentados hasta el momento, el ion molecular en 800 m/z con menos del 10% de abundancia y los dos fragmentos moleculares característicos mayores a M^+ .

Tabla 20. Principales fragmentos del compuesto 5 en espectrometría de masas

$W_{\text{fragmento}}$ (m/z)	Correspondencia
Pico base= 673	$[\text{Au}(\text{XPhos})]^+$
$M^+ = 800$	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})]^+$
997	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})]^+$
1473	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})_2]^+$



La información recopilada del espectro es: RMN ^1H δ (ppm): 7.61 (m, 1H), 7.48 (m, 3H), 7.25 (m, 1H), 7.07 (s, 2H), 6.83 (m, 2H), 6.75 (m, 1H), 2.96 (hept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz), 2.27 (hept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz), 2.15 (m), 2.08 (m), 1.83 (m), 1.76 (m), 1.68 (m), 1.55 (s, 3H), 1.35 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz), 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz), 1.22 (m), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.66$ Hz). Como se ha presentado con anterioridad en los espectros de la misma naturaleza, el perfil de señales alifáticas es muy similar.

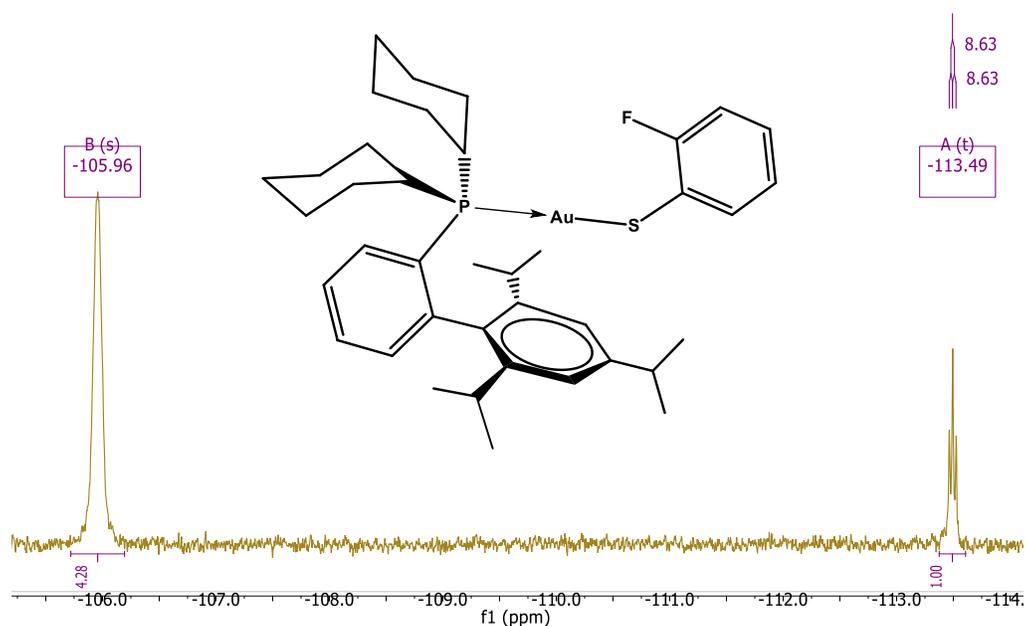


Figura 35. RMN ^{19}F del compuesto 5

Como es de apreciarse en el espectro de RMN ^{19}F del compuesto 5 (Figura 35), existen dos señales de flúor; un singlete en -105.96 ppm y un triplete situado en -113.49. Ambas señales no son de esperarse, en primer lugar porque sólo existe un átomo activo en el compuesto 5 y

segundo, porque la multiplicidad predicha es de un doblete o multiplete debido al acoplamiento con los núcleos de hidrógeno en sistema descrito como ABCDX.

Por otro lado, el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ también parece diferente a lo pensado: Se exhiben dos singuletes muy cercanos entre sí (Figura 36).

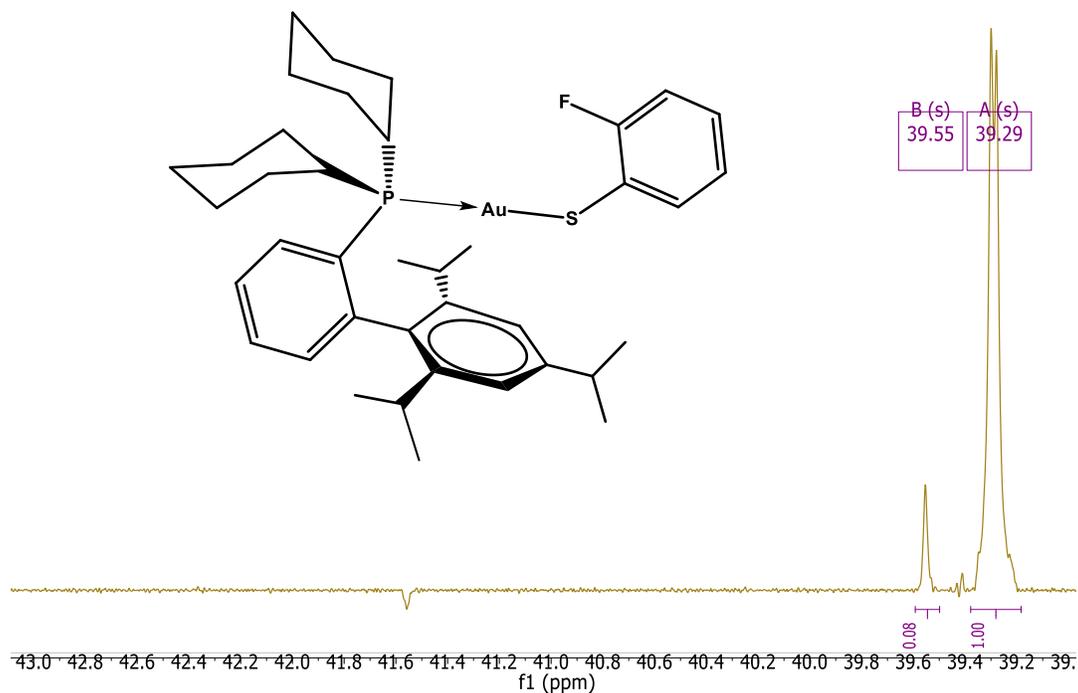


Figura 36. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 5

Se propone una explicación que define las peculiaridades del compuesto 5 a final de esta sección en la Discusión de este trabajo.

6.1.6 Compuesto 6: [Au(SC₆H₄F-3)(XPhos)]

El compuesto 6 es un sólido de color ligeramente amarillo estable al aire y temperatura ambiente, cuyo punto de fusión es 151-154 °C.

El análisis elemental del compuesto 6 muestra una composición, con cerca del 5.00% de error, parecida al producto planeado; además de que se exhibe que la muestra se encuentra pura.

Tabla 21. Análisis elemental del compuesto 6

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	58.49	57.82	1.14
Hidrógeno	6.67	6.33	5.09
Azufre	4.00	3.94	1.50

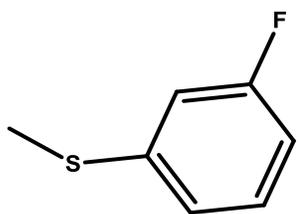
La espectroscopía infrarroja del compuesto 6 exhibe las mismas bandas presentadas para los compuestos con ligeras diferencias. La tabla 22 muestra las principales bandas de IR.

Tabla 22. Espectroscopía IR del compuesto 6

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2958.46	ν_{as} -CH ₃	-CH-	1461.55	núcleo bencénico
-CH ₃	1447.51	δ_{as} -CH ₃	P-C	1426.27	P-cy
-CH ₃	1381.54	δ_s -CH ₃	P-C	1122.36	P-cy
-CH ₂ -	2927.99	ν_{as} -CH ₂ -	P-C	765.04	stretch -PC-
-CH ₂ -	2851.94	ν_s -CH ₂ -	F-C	1056.07	F-aryl
-CH ₂ -	713.76	rocking - (CH ₂) _n -	F-C	1000.77	F-C
-CH- (aromático)	3053.44	stretch - CH-	F-C	1202.68	F-C

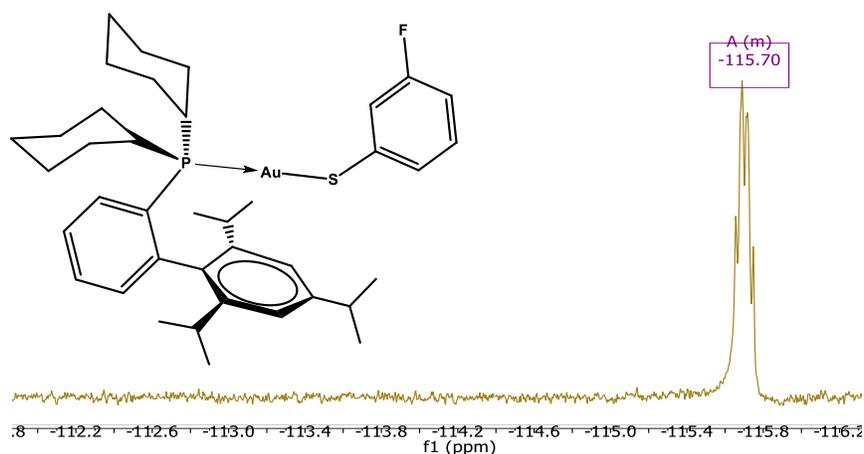
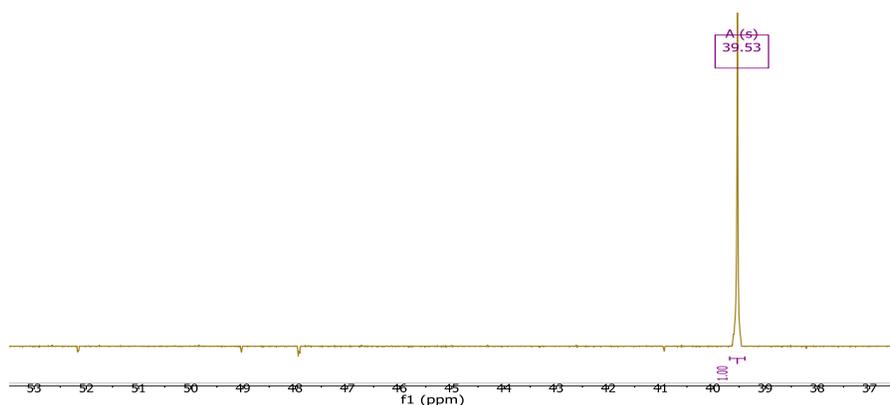
El espectro de masas obtenido para el compuesto 6 (Tabla 23) muestra el pico base con el 100% de abundancia relativa para el fragmento 673 m/z, el ion molecular en 800 m/z con menos del 10% de abundancia y análogo a los demás compuestos, el compuesto 6 presenta la posible interacción puente del azufre con dos átomos de oro y con dos fosfinas XPhos.

Tabla 23. Principales fragmentos en espectrometría de masas para el compuesto 6

	$W_{\text{fragmento}} (m/z)$	Correspondencia
	Pico base= 673	$[\text{Au}(\text{XPhos})]^+$
	$M^+ = 800$	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})]^+$
	997	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})]^+$
	1473	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})_2]^+$

RMN ^1H δ (ppm): 7.62 (m, 1H), 7.49 (m, 2H), 7.26 (m, 1H), 7.11 (m, 2H), 7.07 (s, 2H), 6.90 (m, 1H), 6.54 (m, 1H), 2.94 (hept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.88$ Hz), 2.27 (hept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz), 2.17 (m), 2.11 (m), 1.86 (m), 1.77 (m), 1.69 (m), 1.55 (m), 1.33 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.92$ Hz), 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz), 1.24 (m), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.70$ Hz).

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^{19}F expone un multiplete situado en -115.70 ppm. Esta señal refiere el acoplamiento del núcleo de flúor con los protones vecinos en el tiolato. Mientras que RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhibe una sola señal en $\delta = 39.53$ ppm (Figura 37 y 38).

Figura 37. RMN ^{19}F del compuesto 6Figura 38. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 6

6.1.7 Compuesto 7: [Au(SC₆H₄F-4)(XPhos)]

El compuesto 7 es un sólido incoloro estable a la luz, el aire y temperatura ambiente con punto de fusión 147-151 °C.

El estudio de análisis elemental (Tabla 24) muestra los porcentajes de carbono, hidrógeno y azufre, los cuales son muy parecidos a los calculados para el compuesto planeado. Los porcentajes de error exhiben que la muestra no se encuentra completamente pura.

Tabla 24. Estudio de análisis elemental del compuesto 7

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	58.49	56.31	3.72
Hidrógeno	6.67	6.23	6.59
Azufre	4.00	3.81	4.75

La espectroscopía infrarroja del compuesto 6 exhibe las mismas bandas presentadas para los compuestos con ligeras diferencias. La tabla 25 muestra las principales bandas de IR.

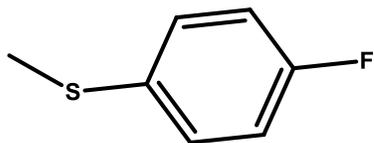
Tabla 25. Espectroscopía IR del compuesto 7

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2958.70	v _{as} -CH ₃	-CH-	1462.37	núcleo bencénico
-CH ₃	1448.94	δ _{as} -CH ₃	P-C	1426.53	P-cy
-CH ₃	1380.33	δ _s -CH ₃	P-C	1152.26	P-cy
-CH ₂ -	2924.40	v _{as} -CH ₂ -	P-C	769.54	stretch -PC-
-CH ₂ -	2852.84	v _s -CH ₂ -	F-C	1086.85	F-aryl
-CH ₂ -	716.08	rocking - (CH ₂) _n -	F-C	1002.42	F-C
-CH- (aromático)	3054.29	stretch - CH-	F-C	1203.15	F-C

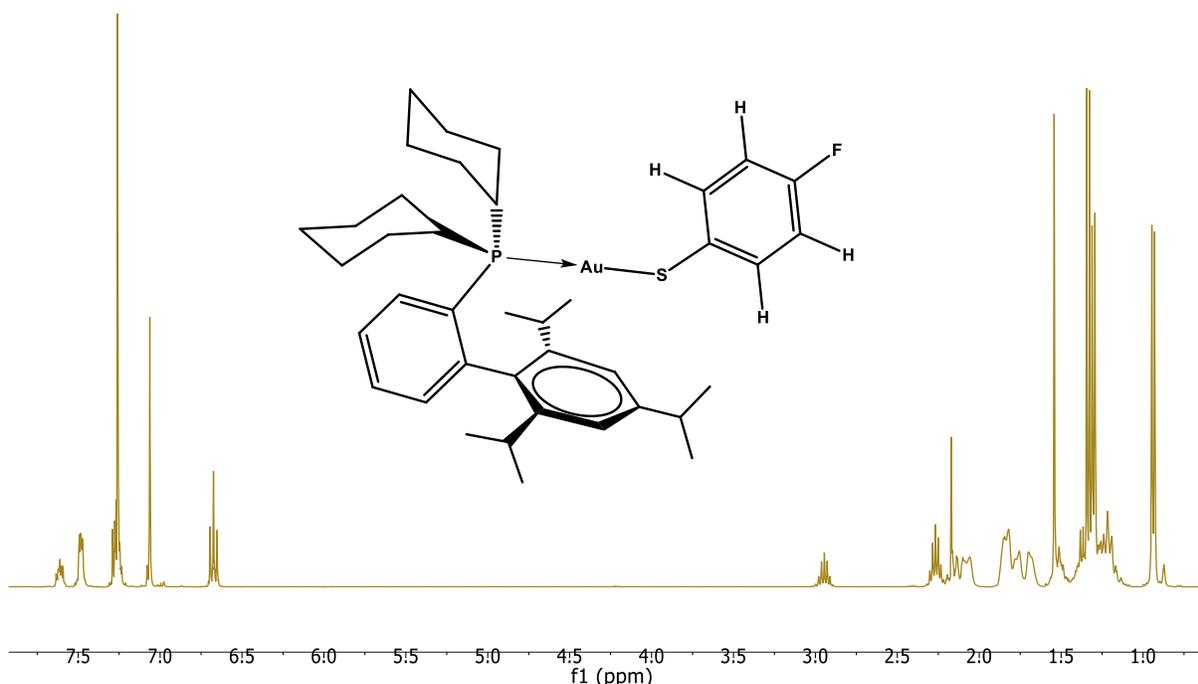
El estudio de espectrometría de masas indica al ion molecular y al pico base comunes para los tres isómeros monofluorados de esta serie. También son apreciables los dos fragmentos que indican interacción con un átomo de oro adicional (Tabla 26).

Tabla 26. Principales fragmentos en espectrometría de masas para el compuesto 7

$W_{\text{fragmento}} (m/z)$	Correspondencia
Pico base= 673	$[\text{Au}(\text{XPhos})]^+$
$M^+ = 800$	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})]^+$
997	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})]^+$
1473	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})(\text{XPhos})_2]^+$



El espectro de RMN ^1H muestra la siguiente información: δ (ppm): 7.61 (m, 1H), 7.49 (m, 2H), 7.27 (m, 3H), 7.06 (s, 2H), 6.68 (m, 2H), 2.95 (hept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz), 2.27 (hept, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.58$ Hz), 2.17 (m), 2.14 (m), 2.08 (m), 1.84 (m), 1.77 (m), 1.70 (m), 1.54 (s), 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.90$ Hz), 1.30 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.87$ Hz), 1.22 (m), 0.94 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.67$ Hz) (Figura 39).

Figura 39. RMN ^1H del compuesto 7

El experimento de RMN ^{19}F muestra un multiplete en $\delta = -123.58$ ppm debido a acoplamiento del átomo de flúor con los núcleos vecinos en el sistema $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$. En cuanto a RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se confirma un singlete en $\delta = 39.81$ ppm.

6.1.8 Compuesto 8: $[\text{Au}\{\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3-4)\}(\text{XPhos})]$

El compuesto 8 es un sólido incoloro con estabilidad en condiciones ambientales y punto de fusión de 182-185 °C.

Los valores experimentales obtenidos por análisis elemental de carbono, hidrógeno y azufre ajustan con los esperados para el compuesto 8, los errores denotan que la muestra no se encuentra completamente pura.

Tabla 27. Análisis elemental del compuesto 8

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	52.06	51.76	0.57
Hidrógeno	5.35	5.22	2.43
Azufre	3.47	3.29	5.19

El espectro de infrarrojo manifiesta las bandas de absorción para los grupos metilos, metilenos, sistemas aromáticos y fluometilos. Aparece una banda muy intensa en 1318.74 cm^{-1} debida a la presencia del trifluorometilo en posición para al azufre; es de mención que esta banda no figura en los espectros anteriores, lo cual le brinda más importancia a su aparición en este espectro.

Tabla 28. Espectroscopía IR del compuesto 8

Grupo funcional	cm^{-1}	Origen	Grupo funcional	cm^{-1}	Origen
-CH ₃	2957.92	$\nu_{\text{as}} \text{-CH}_3$	-CH-	1471.90	núcleo bencénico
-CH ₃	1383.36	$\delta_{\text{s}} \text{-CH}_3$	P-C	1428.76	P-cy
-CF ₃	1318.74	stretch $\text{C}_{\text{aryl}} \text{-CF}_3$	P-C	1134.92	P-cy
-CH ₂ -	2930.31	$\nu_{\text{as}} \text{-CH}_2\text{-}$	P-C	766.29	stretch -PC-
-CH ₂ -	2856.05	$\nu_{\text{s}} \text{-CH}_2\text{-}$	F-C	1072.71	F-C _{aryl}
-CH ₂ -	712.42	rocking $(\text{CH}_2)_n\text{-}$	F-C	999.12	F-C
-CH- (aromático)	3054.49	stretch CH-	F-C	1163.60	F-C

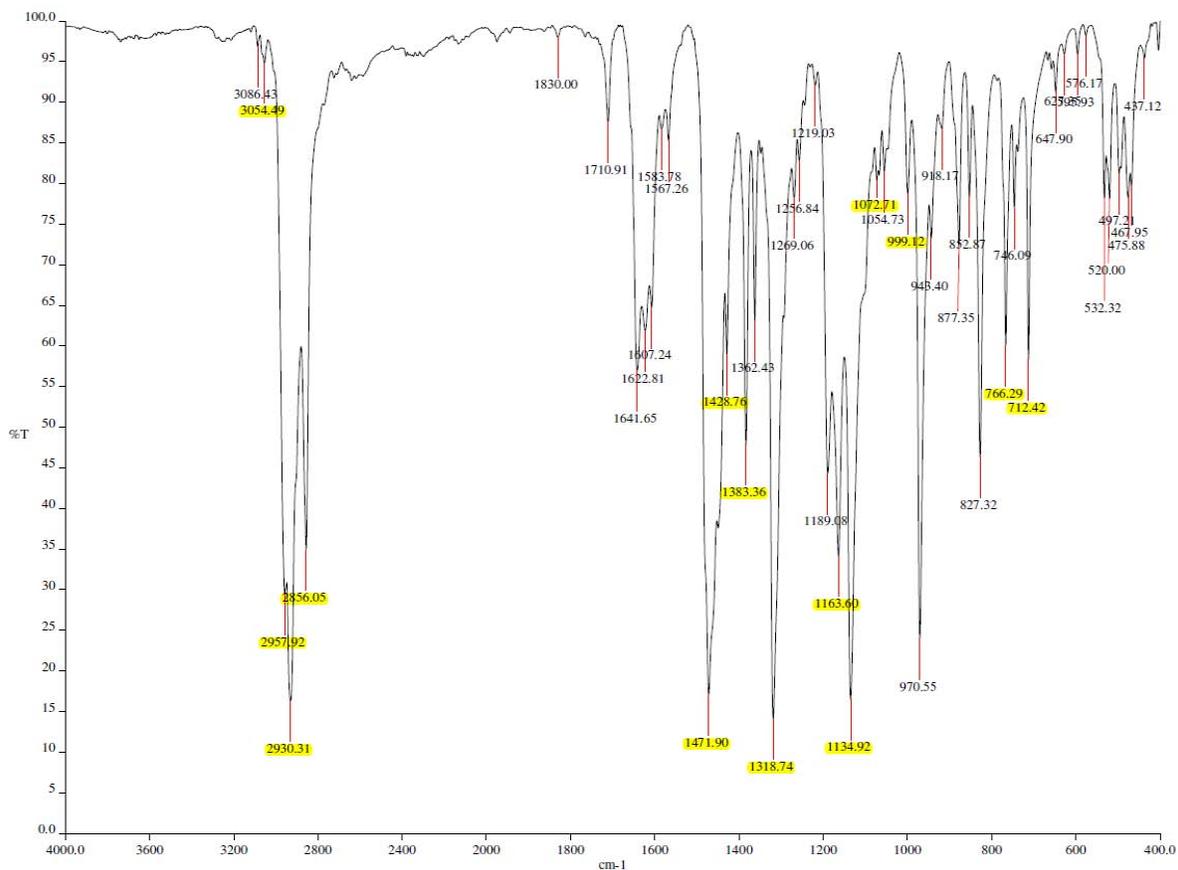


Figura 40. Espectro de IR del compuesto 8

El espectro de masas obtenido para el compuesto 8 muestra la constante presencia del fragmento 673 m/z como pico base. El ion molecular 922 m/z es complicado de distinguir para este compuesto. La ventana espectral fue reducida a 1000 m/z lo que impide conocer la existencia de los fragmentos superiores característicos de esta serie de compuestos de coordinación, ya que el primer fragmento, debido a dos átomos de oro, es de 1119 m/z.

El espectro RMN ¹H del compuesto 8 muestra un perfil similar en la zona que va de 3.00 a 0.00 ppm a los compuestos de coordinación de oro(I) presentados hasta el momento; en adición, el perfil de la zona aromática es parecido al precursor y al compuesto [Au(SC₆F₅)(XPhos)] ya que [Au{SC₆F₄(CF₃-4)}(XPhos)] no muestra núcleos protónicos adicionales. En la figura 41 se muestra el apilamiento de los compuestos mencionados.

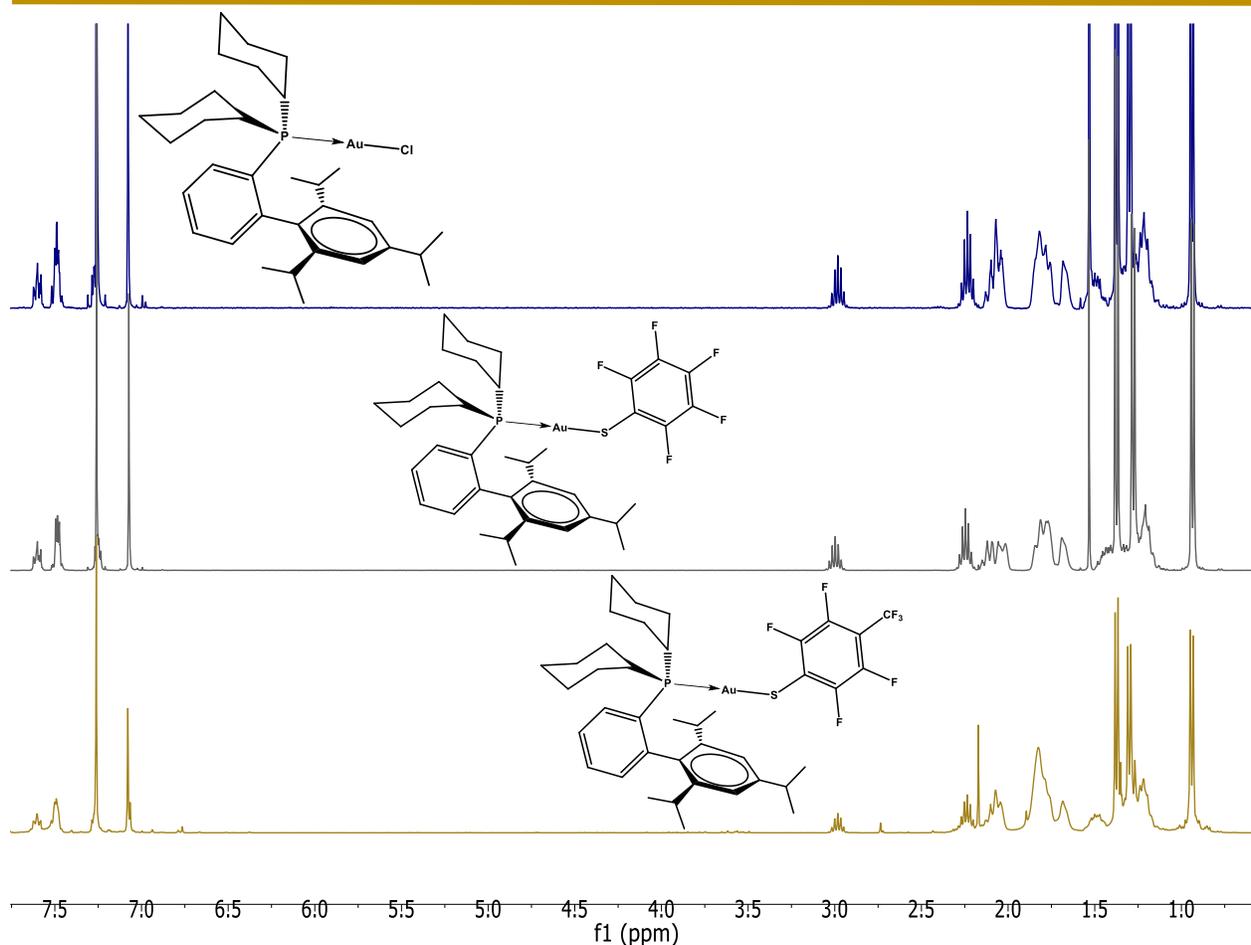


Figura 41. Comparación de los espectros RMN ^1H de $[\text{AuCl}(\text{XPhos})]$ (arriba), $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{XPhos})]$ (centro) y $[\text{Au}\{\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3\text{-}4)\}(\text{XPhos})]$ (abajo)

El espectro RMN ^{19}F del compuesto 8 muestra un triplete en $\delta = -56.46$ ppm, y tres multipletes situados en -129.64 , -131.67 y -137.98 ppm; mientras que el espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 42) muestra un singulete en 39.10 ppm.

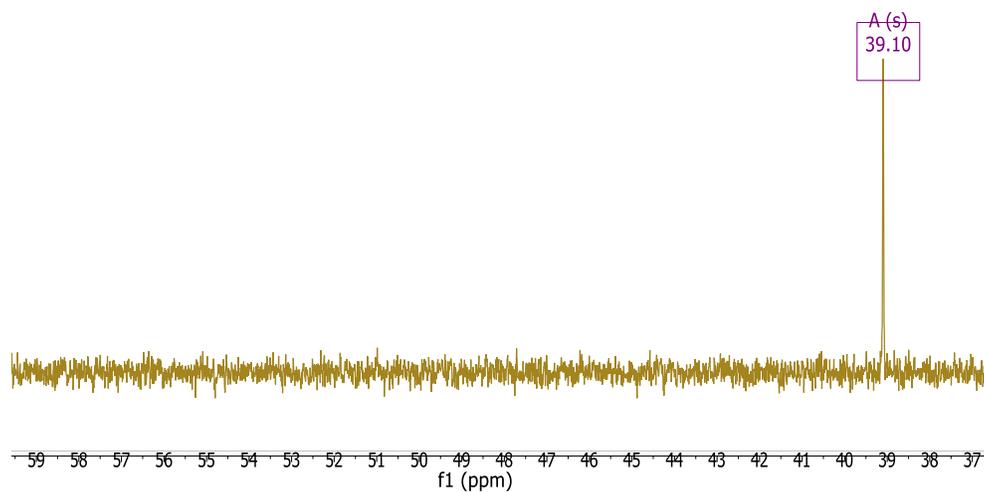


Figura 42. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 8

6.1.9 Compuesto 9: [Au{SC₆H₄(CF₃)₂}(XPhos)]

El compuesto 9 es un sólido incoloro estable a las condiciones ambientales con punto de fusión de 184-186 °C.

Los valores experimentales obtenidos en el análisis elemental para el compuesto 9 son similares a los esperados, presentando errores menores a 3.5% en todos los casos, lo cual es indicativo de que la masa y fórmula molecular son sumamente parecidos al compuesto preparado; además de que se muestra en una alta pureza (Tabla 29).

Tabla 29. Análisis elemental del compuesto 9

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	56.47	56.71	0.42
Hidrógeno	6.28	6.29	0.16
Azufre	3.77	3.64	3.44

La espectroscopía infrarroja muestra, entre otras bandas, los siguientes modos vibracionales para el compuesto 9.

Tabla 30. Espectroscopía IR del compuesto 9

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2954.31	v _{as} -CH ₃	-CH-	1590.10	núcleo bencénico
-CH ₃	1381.26	δ _s -CH ₃	P-C	1436.49	P-cy
-CH ₂ -	2926.96	v _{as} -CH ₂ -	P-C	1124.31	P-cy
-CH ₂ -	2853.09	v _s -CH ₂ -	P-C	765.94	stretch -PC-
-CH ₂ -	728.62	rocking - (CH ₂) _n -	F-C	1029.75	F-C _{alif}
-CH- (aromático)	3058.44	stretch CH-	-CF ₃	1312.93	stretch C _{aryl} -CF ₃
-CH-	1461.70	núcleo bencénico			

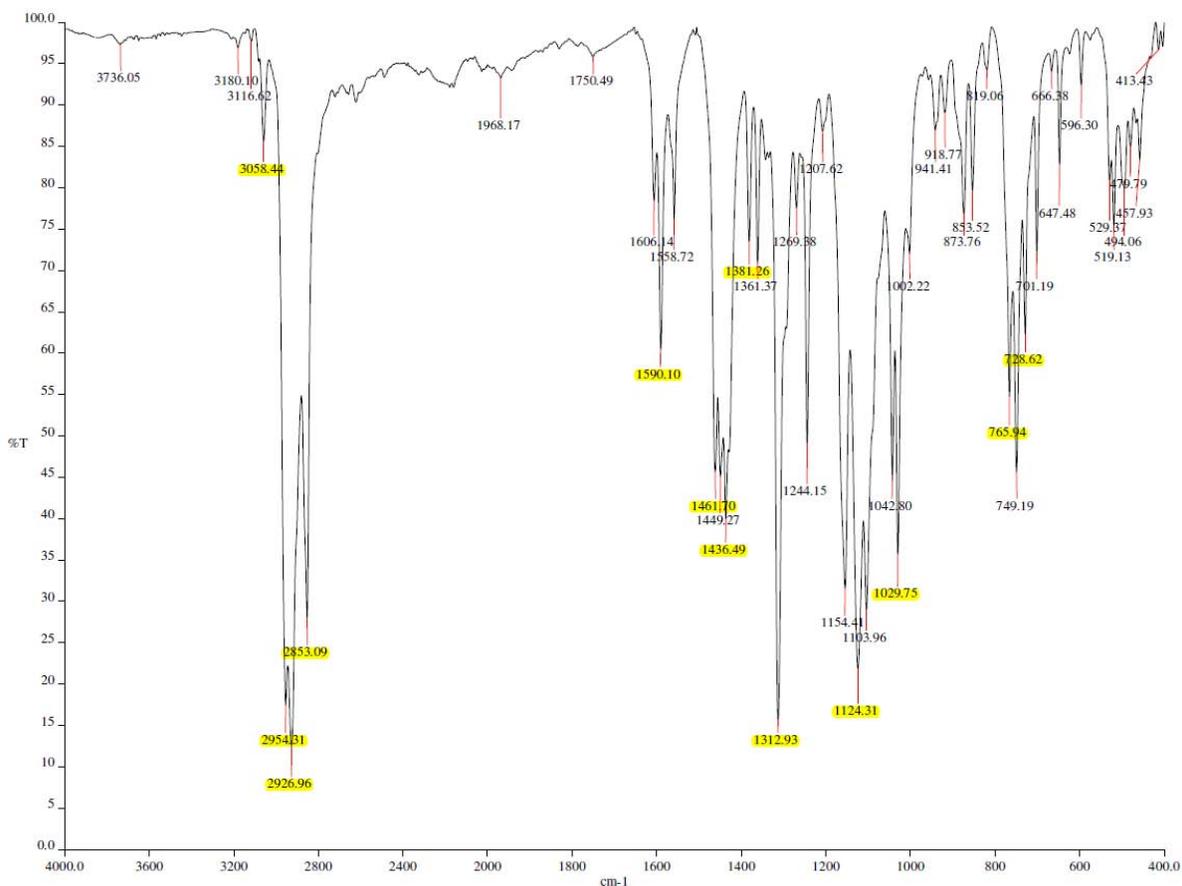
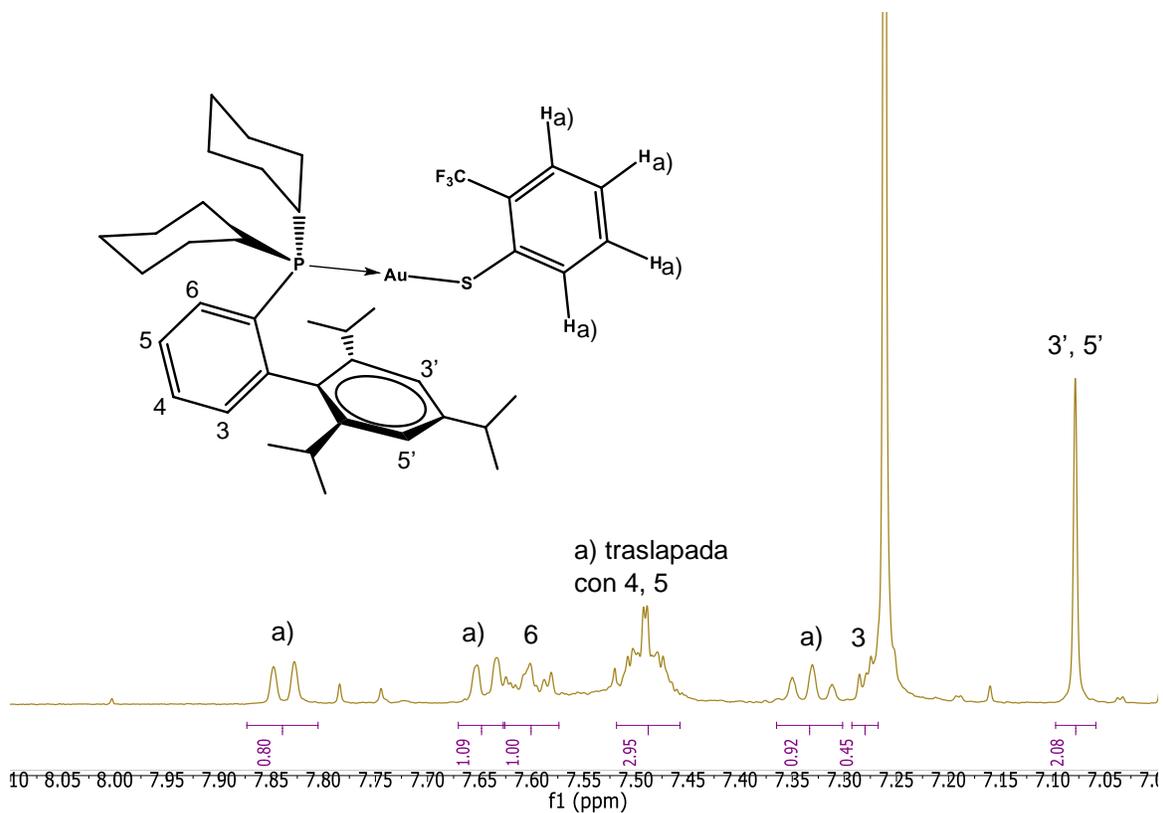


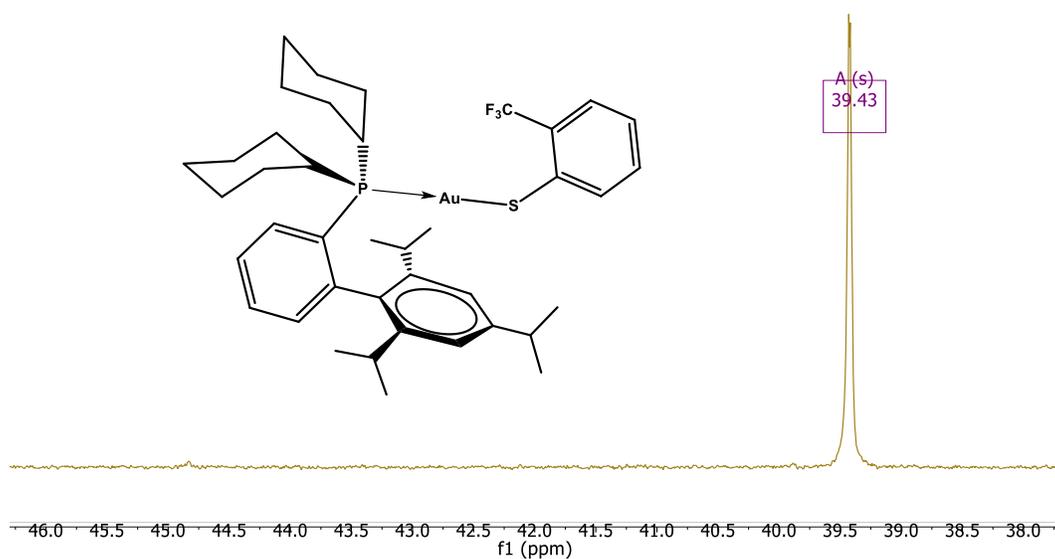
Figura 43. Espectro IR del compuesto 9

El estudio de espectrometría de masas del compuesto 9 exhibe la misma tendencia de estabilidad química del fragmento 673 m/z (pico base) y el ion molecular de 850 m/z aparece como el fragmento más abundante después del pico base. De nuevo es mencionable que la ventana espectral fue reducida 1000 m/z.

El experimento RMN ¹H del compuesto 9 manifiesta, como se ha presentado para los compuestos anteriores, la misma forma de señales alifáticas; en cambio, la zona del espectro referente a señales aromáticas es distinta a los perfiles que se han mostrado. En la figura 44 se exponen las señales aromáticas del compuesto 9 con sus correspondientes asignaciones: Los seis núcleos de protón pertenecientes al grupo bifenilo ya fueron caracterizados, lo cual permite identificar las cuatro señales provenientes del ligante tiolato.

Figura 44. Señales aromáticas RMN ^1H del compuesto 9

El espectro RMN ^{19}F muestra un singulete en $\delta = -62.42$ ppm debido a la resonancia de cada los átomos equivalentes de flúor en el trifluorometilo del ligante tiolato, mientras que el experimento RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singulete en 39.43 ppm.

Figura 45. Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 9

6.1.10 Compuesto 10: $[\text{Au}\{\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3-4)\}(\text{XPhos})]$

El compuesto 10 es un sólido cristalino incoloro estable al aire, luz y temperatura ambiente con punto de fusión de 220-222 °C.

El estudio de análisis elemental del compuesto 10 (Tabla 31) muestra el porcentaje experimental de carbono, hidrógeno y azufre; comparado con el esperado. Se puede apreciar que los valores de carbono e hidrógeno son muy cercanos, con menos de 1.50% de error; mientras que el azufre es muy distinto al planteado debido a los errores experimentales que se le atribuyen a los compuestos con flúor y fósforo.

Tabla 31. Análisis elemental del compuesto 10

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	56.47	56.25	0.38
Hidrógeno	6.28	6.37	1.43
Azufre	3.77	3.15	16.44

El espectro de infrarrojo exhibe las siguientes bandas para el compuesto 10.

Tabla 32. Espectroscopía IR del compuesto 10

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃	2946.78	ν_{as} -CH ₃	-CH-	1597.63	núcleo bencénico
-CH ₃	1381.46	δ_{s} -CH ₃	-CH-	821.90	sust para
-CH ₂ -	2926.89	ν_{as} -CH ₂ -	P-C	1428.18	P-cy
-CH ₂ -	2853.74	ν_{s} -CH ₂ -	P-C	1152.17	P-cy
-CH ₂ -	738.91	rocking - (CH ₂) _n -	P-C	770.57	stretch -PC-
-CH- (aromático)	3056.04	stretch CH-	F-C	1059.45	F-C _{alif}
-CH-	1446.57	núcleo bencénico	-CF ₃	1323.52	stretch C _{aryl} -CF ₃

El espectro de masas del compuesto 10 muestra el fragmento 673 m/z como el pico base y el ion molecular de 850 m/z aparece como el fragmento más abundante después del pico base, así como el compuesto 9 ya que se trata de isómeros.

Las señales aromáticas RMN ^1H del compuesto 10 se presentan en la figura 46 con sus debidas asignaciones.

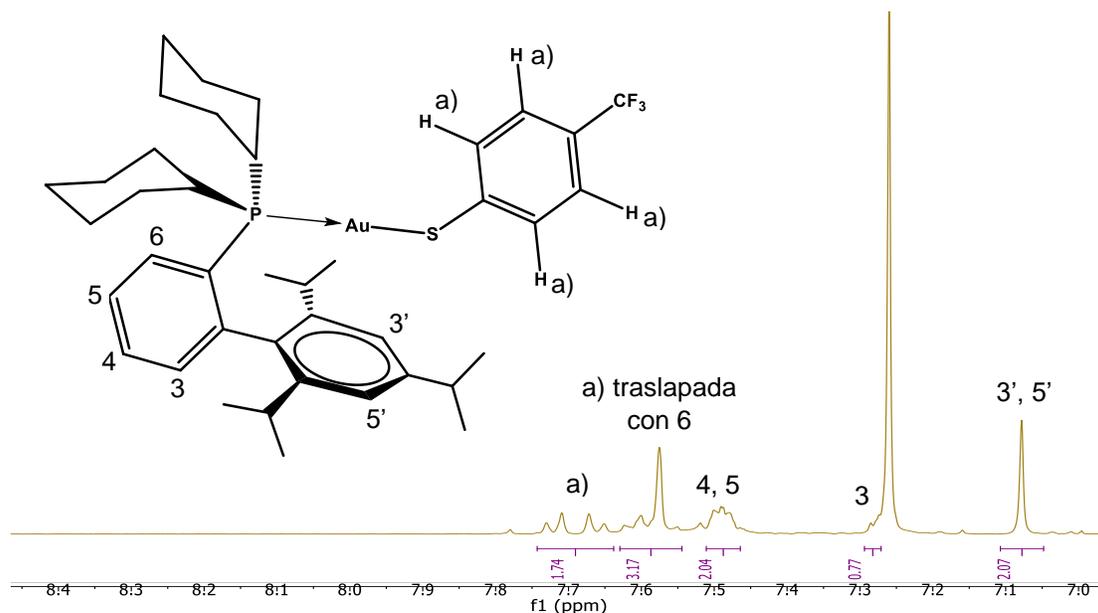


Figura 46. Señales aromáticas RMN ^1H del compuesto 10

El espectro RMN ^{19}F (Figura 47) muestra un singlete en $\delta = -61.75$ ppm debido a la resonancia de los átomos de flúor equivalentes en el trifluorometilo para del tiolato, al mismo tiempo que el espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ exhibe un singlete en 39.60 ppm.

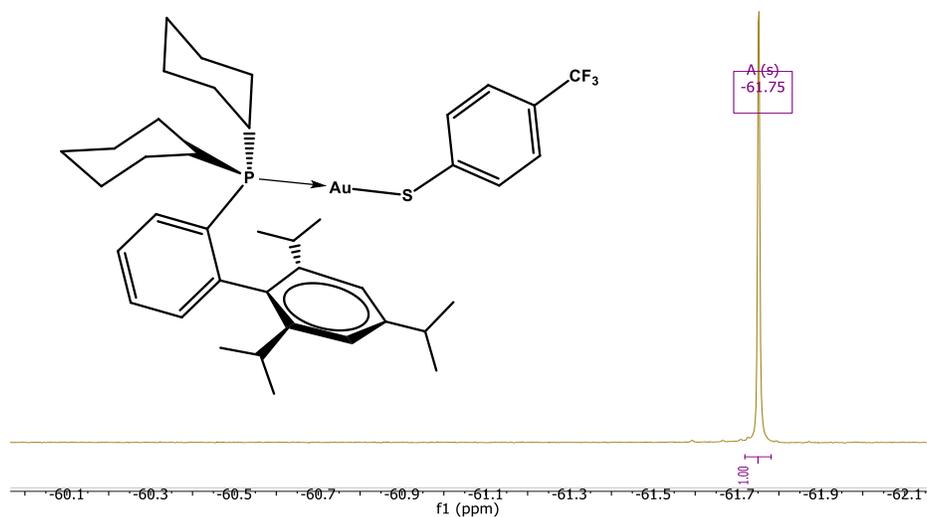


Figura 47. Espectro RMN ^{19}F del compuesto 10

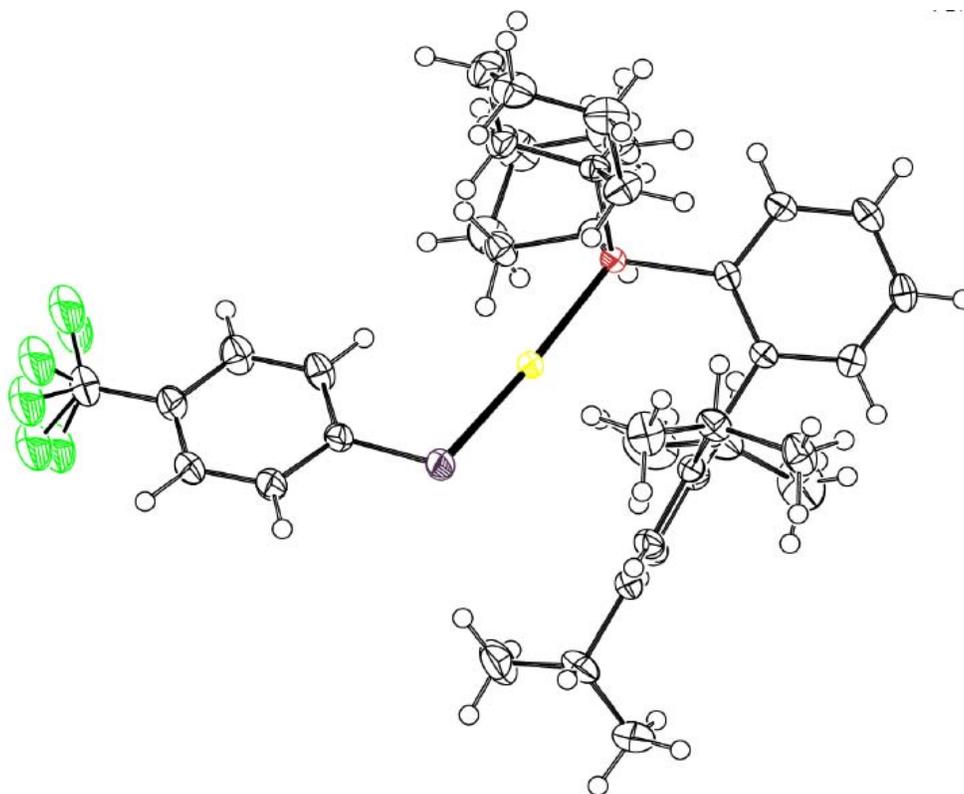


Figura 48. Elipsoides con ocup. 50% del compuesto 10

El estudio realizado sobre los monocristales del compuesto 10 muestra la geometría piramidal y angular de los átomos de fósforo y azufre, respectivamente. En cuanto a la geometría del átomo de oro, de nuevo se puede establecer como lineal con un ángulo de más de 175° . También se aprecia la constante observación que el ángulo $\text{Au-P-C}_{\text{bifenilo}}$ muestra la mayor referido a los ángulos con los ciclohexilos. Cabe mencionar que el compuesto 10 muestra desorden en el trifluorometilo que puede ser apreciado en la figura 48.

Tabla 33. Principales ángulos y longitudes de enlace para el compuesto 10

Distancia (Å)	Au-S	2.2984 (8)
	Au-P	2.2600 (7)
Ángulo ($^\circ$)	P-Au-S	175.57 (3)
	Au-S-C	106.73 (11)
	Au-P-C _{cy1}	112.01 (10)
	Au-P-C _{cy2}	109.44 (10)
	Au-P-C _{bifenilo}	117.10 (9)

El empaquetamiento cristalino del compuesto 10 es sumamente parecido a los homólogos anteriores, dándose el acomodamiento antiparalelo de las moléculas. En la figura 49 se visualiza el cambio de dirección de las moléculas claramente mediante el eje P-Au-S.

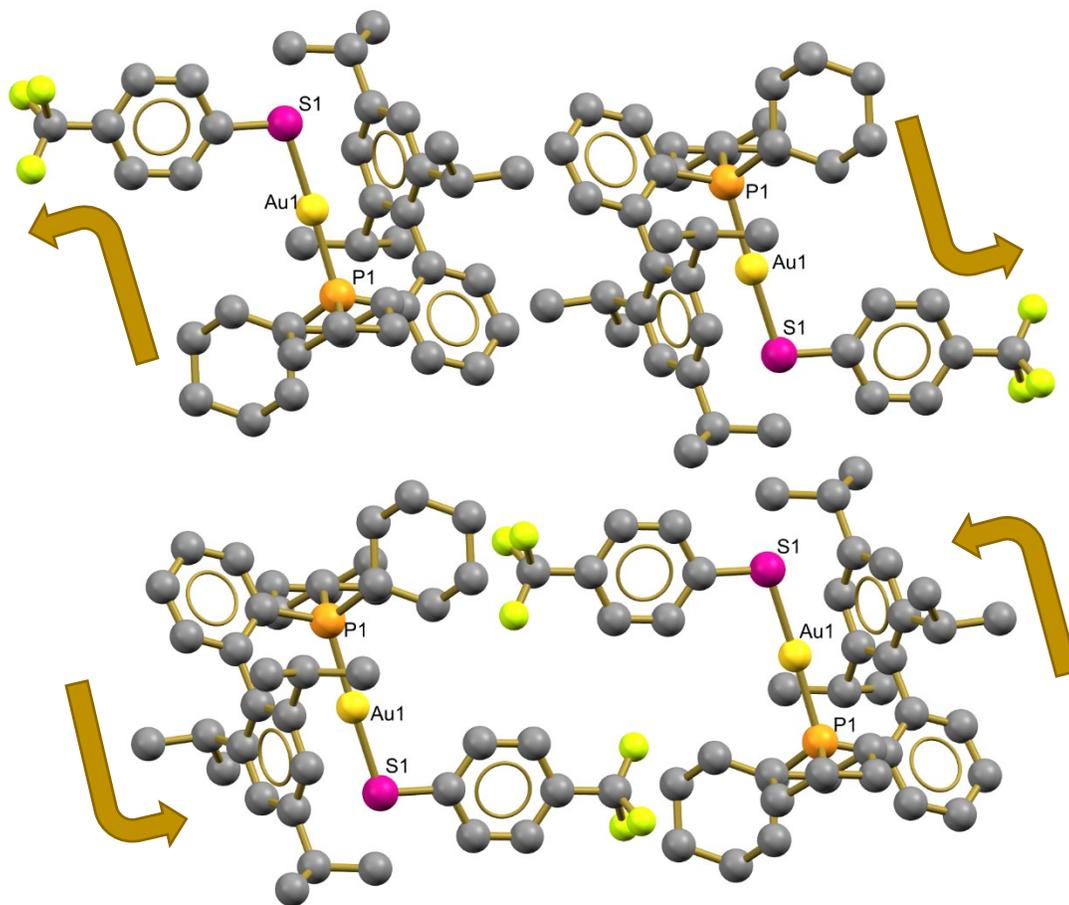


Figura 49. Arreglo cristalino del compuesto 10 (Plano bc)

6.1.11 Compuesto 11: $[\text{Au}\{\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5}\}(\text{XPhos})]$

El compuesto 11 es un sólido cristalino incoloro con estabilidad a las condiciones ambientales y punto de fusión de 204-206 °C, es de mencionar que al llegar a los 200° C, el compuesto se tornó de coloración rojiza.

El estudio de análisis elemental muestra la siguiente información: Se puede observar que el compuesto 11 muestra una composición semejante al calculado para el compuesto esperado, además de que la muestra se encuentra en alto porcentaje de pureza.

Tabla 34. Estudio de análisis elemental del compuesto 11

	Teórico	Experimental	% Error
Carbono	53.59	53.58	0.02
Hidrógeno	5.70	5.70	0.00
Azufre	3.49	3.58	2.57

La tabla 35 muestra algunas bandas correspondientes a grupos funcionales presentes en el compuesto 11.

Tabla 35. Espectroscopía IR del compuesto 11

Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen	Grupo funcional	cm ⁻¹	Origen
-CH ₃		$\nu_{\text{as}} -\text{CH}_3$	-CH-	1592.10	núcleo bencénico
-CH ₃	1382.52	$\delta_{\text{s}} -\text{CH}_3$	P-C	1425.75	P-cy
-CH ₂ -	2928.50	$\nu_{\text{as}} -\text{CH}_2-$	P-C	1171.75	P-cy
-CH ₂ -	2855.40	$\nu_{\text{s}} -\text{CH}_2-$	P-C	765.17	stretch -PC-
-CH ₂ -	710.57	rocking - (CH ₂) _n -	F-C	1274.70	F-C _{alif}
-CH- (aromático)	3048.52	stretch - CH-	-CF ₃	1345.11	stretch C _{aryl} -CF ₃
-CH-	1448.78	núcleo bencénico			

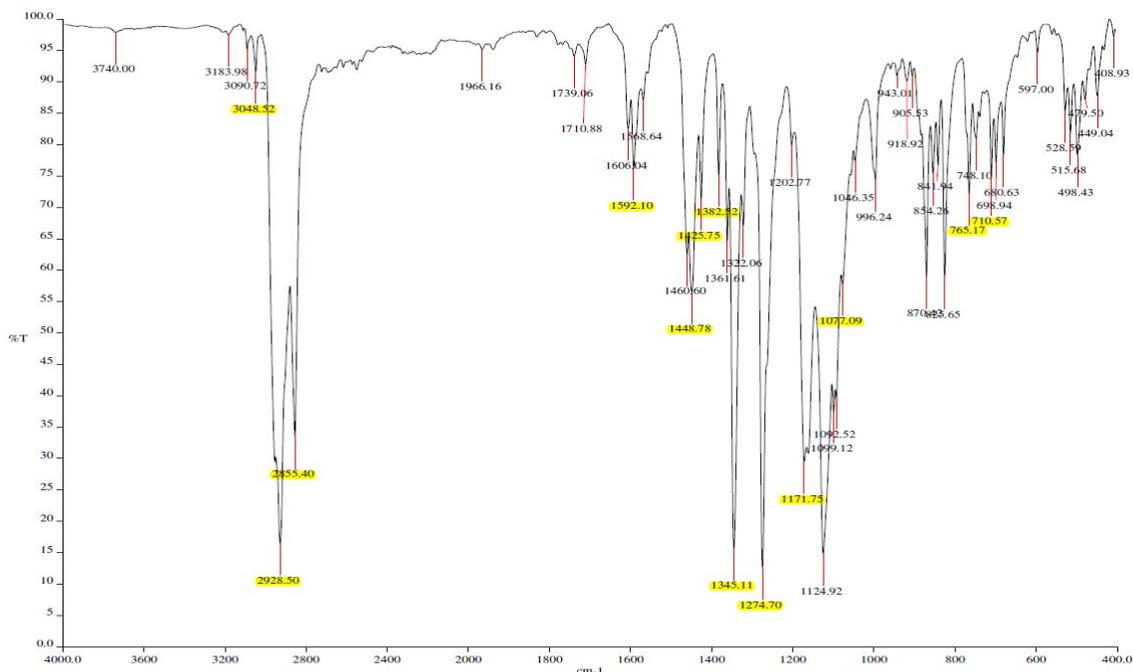
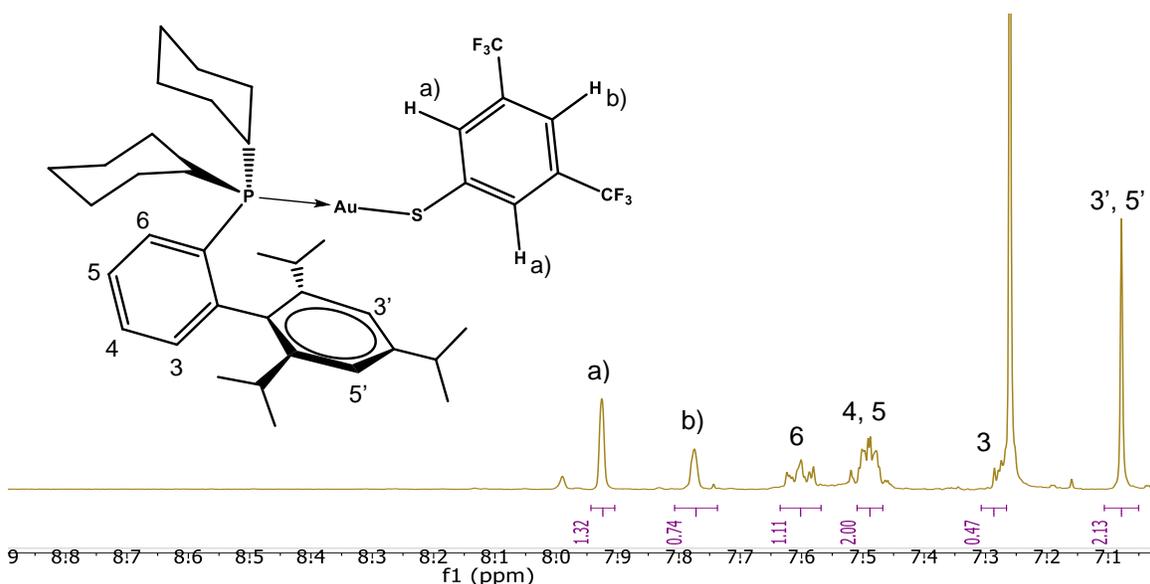


Figura 50. Espectro IR del compuesto 11

El estudio de espectrometría de masas del compuesto 11 muestra la misma tendencia de estabilidad química del fragmento 673 m/z (pico base). El ion molecular de 918 m/z también se puede observar en el espectro EM. De nuevo es mencionable que la ventana espectral fue reducida 1000 m/z.

El estudio del espectro de RMN ^1H de nuevo se centra en las señales aromáticas debido a que la zona de señales alifáticas no exhibe contribuciones importantes al perfil de los compuestos anteriores (Figura 51).

Figura 51. Señales aromáticas RMN ^1H del compuesto 11

Después de la asignación de cada una de las señales aromáticas debidas a los protones enlazados a carbonos sp^2 de la fosfina, fue sencillo identificar las señales adicionales a los protones en el sistema $AA'BXX'$. El eje de simetría del tiolato establece dos tipos de hidrógeno: Dos en posición orto al azufre y uno en para. Las integrales de las dos señales permiten caracterizar cada átomo de hidrógeno: La señal en 7.93 ppm se debe a la resonancia de los núcleos en posición 2, mientras que la señal en 7.77 ppm a causa del hidrógeno en posición 4.

El espectro RMN ^{19}F del compuesto 11 (Figura 52) muestra un singlete en $\delta = -63.04$ ppm debido a la resonancia de los seis átomos de flúor equivalentes en ambos trifluorometilos meta del tiolato; como ya se mencionó, el eje de simetría vuelve a los sustituyentes química y magnéticamente equivalentes.

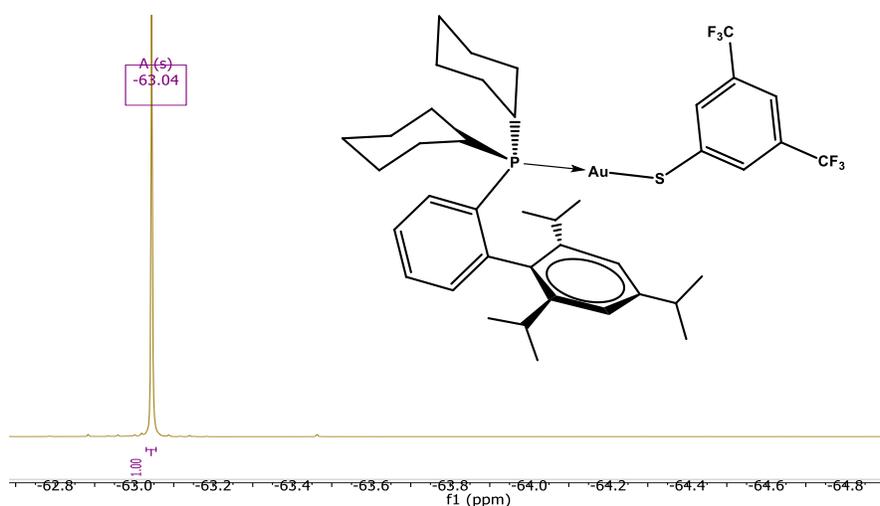


Figura 52. Espectro RMN ^{19}F del compuesto 11

El espectro RMN $^{31}P\{^1H\}$ del compuesto 11 (Figura 53) exhibe un singlete en -39.32 ppm.

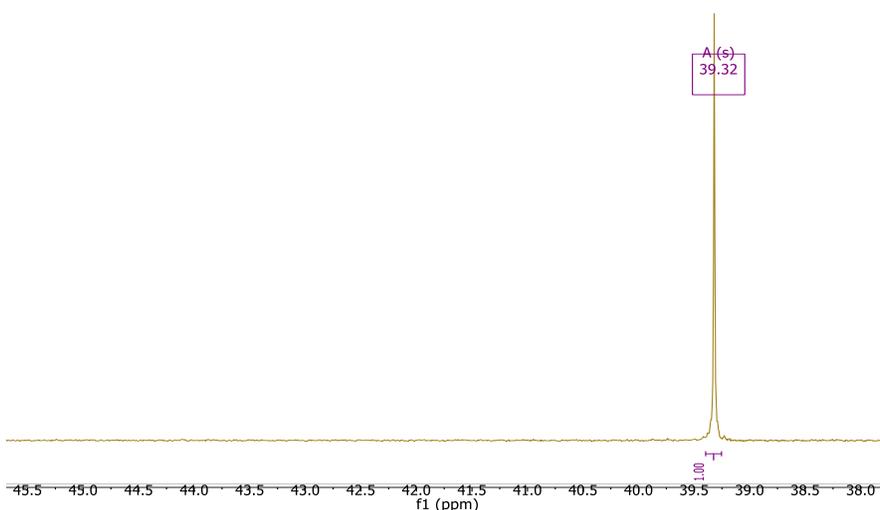


Figura 53. Espectro RMN $^{31}P\{^1H\}$ del compuesto 11

La difracción de rayos X de monocristal muestra la geometría piramidal y angular de los átomos de fósforo y azufre, respectivamente en el compuesto 11. El ángulo para el átomo de oro exterioriza una mayor distorsión respecto a la geometría lineal dado que el ángulo es de aproximadamente 173° . En cuanto al fósforo, el ángulo $\text{Au-P-C}_{\text{bifenilo}}$ muestra la mayor magnitud comparado con los correspondientes ángulos con los ciclohexilos. Asimismo, en la figura 54 se aprecia el desorden que exhibe uno de los trifluorometilos.

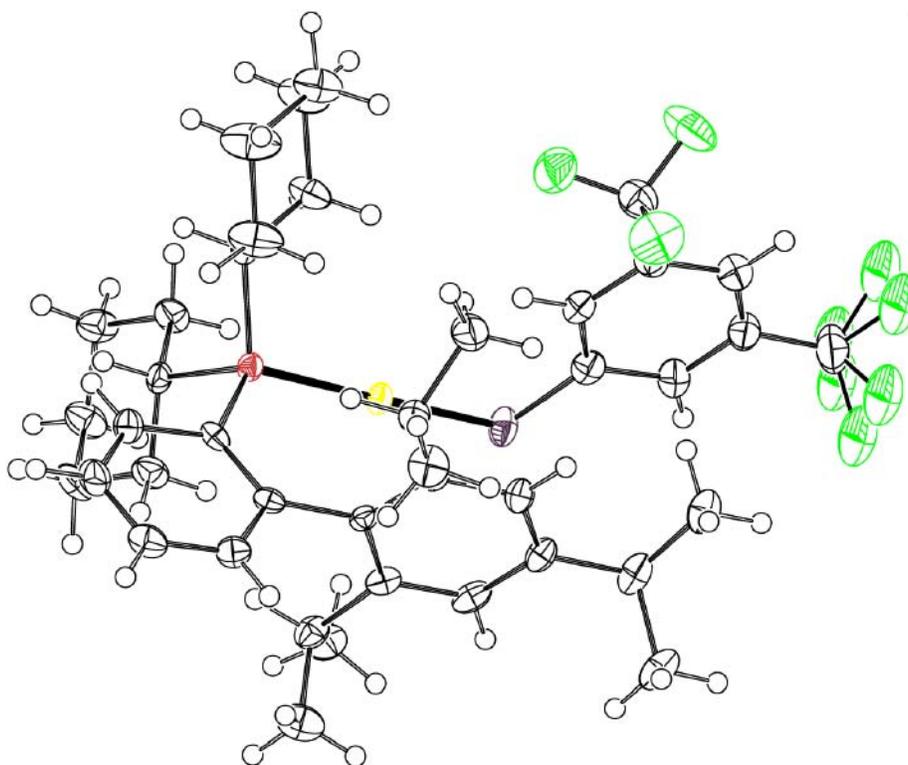


Figura 54. Elipsoides con ocup. 50% del compuesto 11

Tabla 36. Principales longitudes y ángulos de enlace para el compuesto 11

Distancia (Å)	Au-S	2.3055 (11)
	Au-P	2.2586 (10)
Ángulo (°)	P-Au-S	173.26 (4)
	Au-S-C	106.71 (16)
	Au-P-C _{cy1}	112.68 (13)
	Au-P-C _{cy2}	109.66 (14)
	Au-P-C _{bifenilo}	118.25 (14)

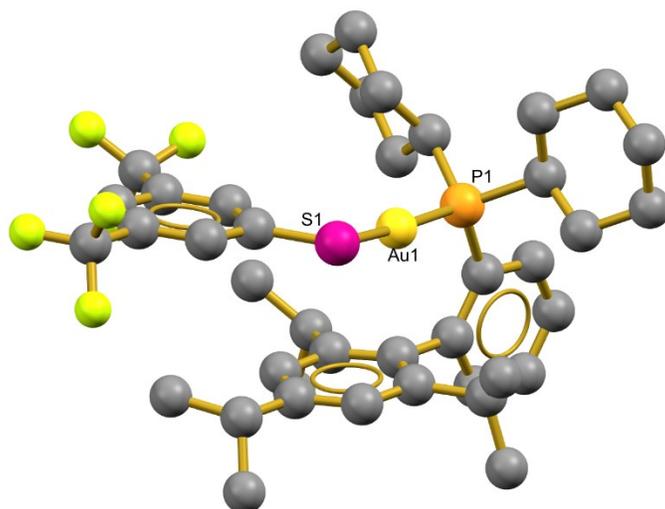


Figura 55. Modelo de esferas del compuesto 11

La figura 56 evidencia un empaquetamiento completamente distinto a los homólogos precedentes. En el compuesto 11 se visualiza un arreglo en el que los sistemas π conjugados se encuentran apilados formando una secuencia -tiolato-bifenilo-tiolato-; además de que en este compuesto, el eje P-Au-S se encuentra paralelo al mismo eje en otra molécula, en dicha observación también se aprecia que el grupo tiolato se encuentra sobre el plano delimitado por el eje mencionado.

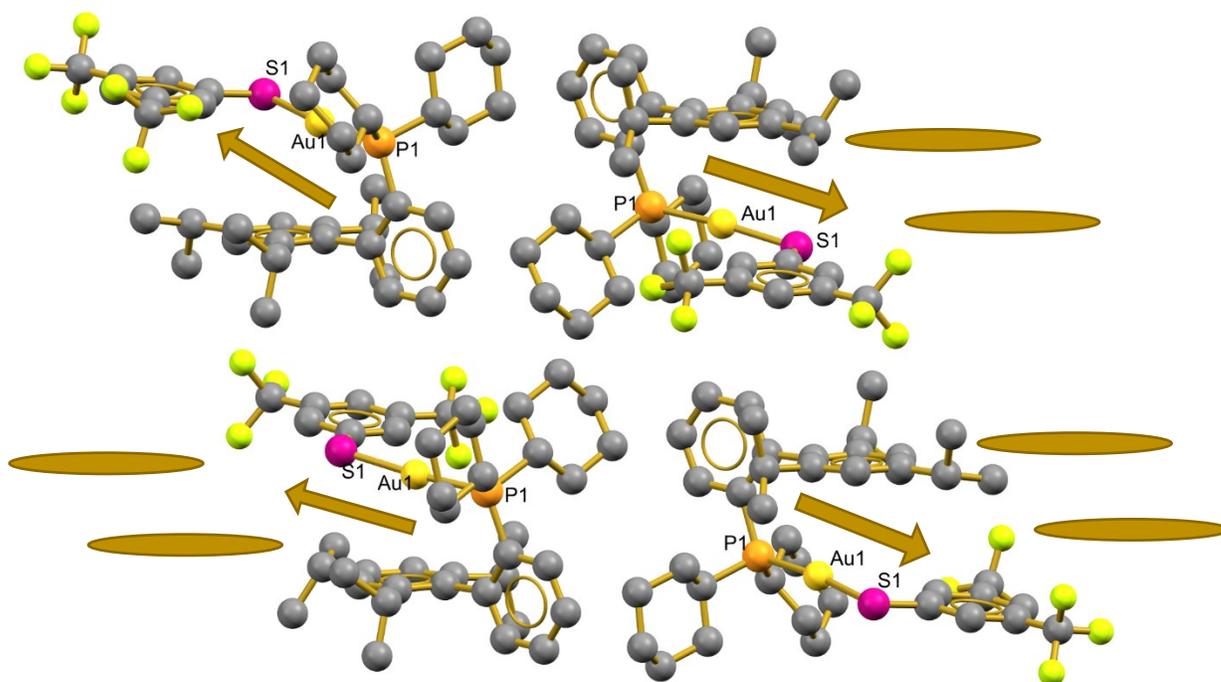
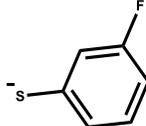
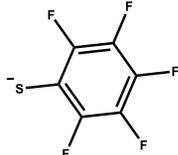
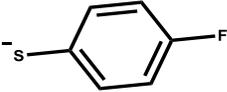
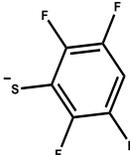
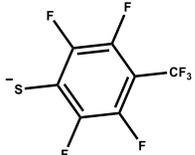
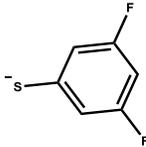
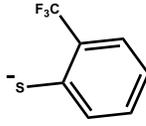
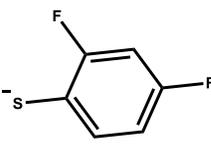
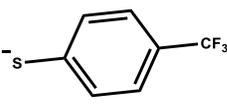
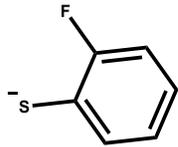
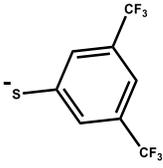


Figura 56. Arreglo cristalino del compuesto 11 (Plano ac)

6.2 Espectroscopía Absorción-Emisión

Fueron obtenidos los espectros de absorción y de emisión para la serie de compuestos de coordinación presentados durante este trabajo. A continuación (Tabla 37) la compilación de la información recolectada.

Tabla 37. Espectroscopia Abs-Em a temperatura ambiente de la serie [Au(S_R)(XPhos)]

Compuesto	Max. Abs (nm)	Max. Emi (nm)	Compuesto	Max. Abs (nm)	Max. Emi (nm)
[AuCl(XPhos)]	379	438	Compuesto 6 	375	413
Compuesto 1 	379	439	Compuesto 7 	397	415
Compuesto 2 	379	439	Compuesto 8 	380	440
Compuesto 3 	376	436	Compuesto 9 	349	439
Compuesto 4 	378	415	Compuesto 10 	395	442
Compuesto 5 	339	444	Compuesto 11 	378	456

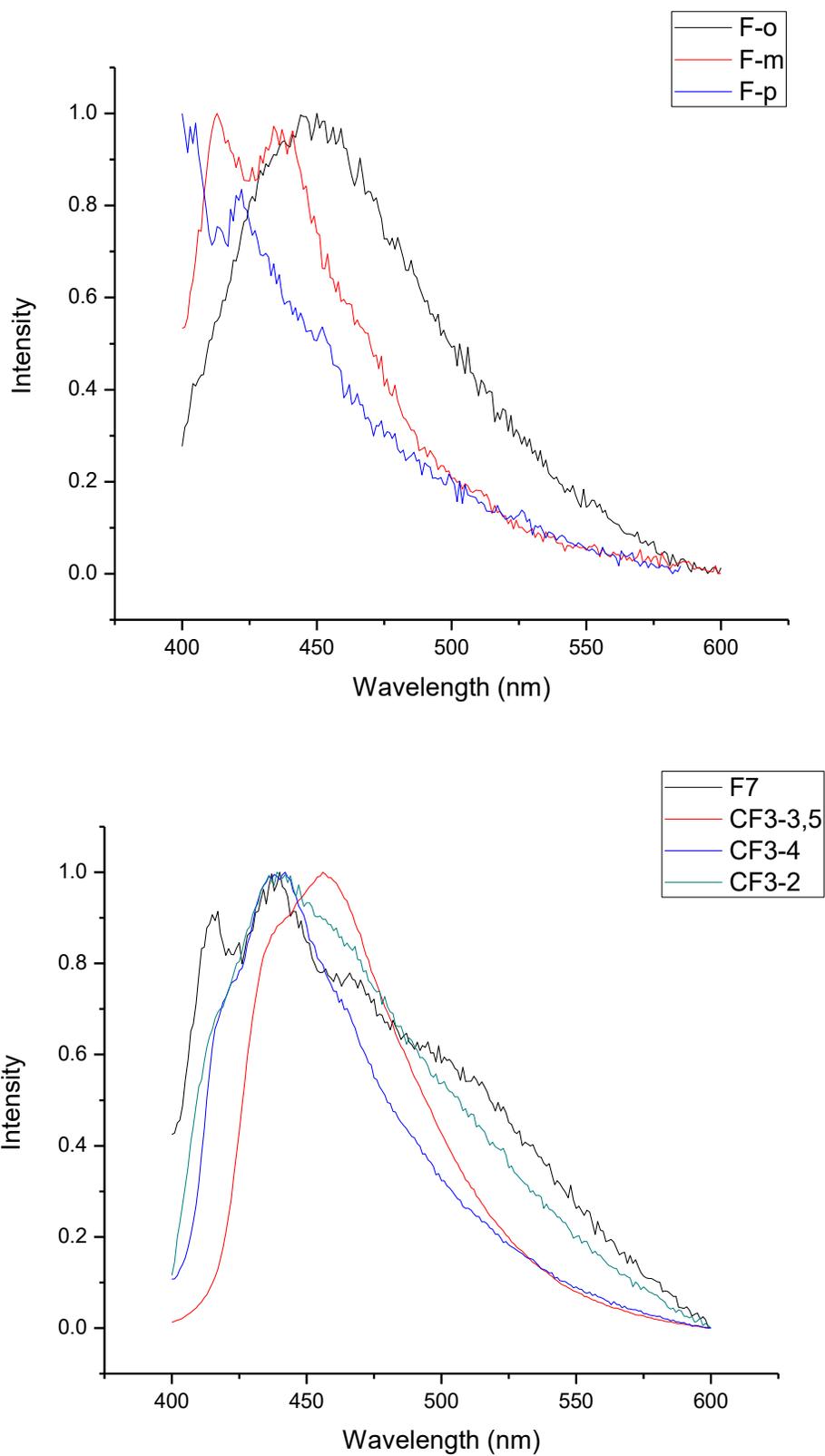


Figura 57. Espectros de emisión normalizados de compuestos 5, 6, 7 (arriba), 8, 9, 10, 11 (abajo)

Se muestran las fotografías de los compuestos bajo luz visible y radiación de 365 nm para la clara interpretación de los resultados mostrados anteriormente.

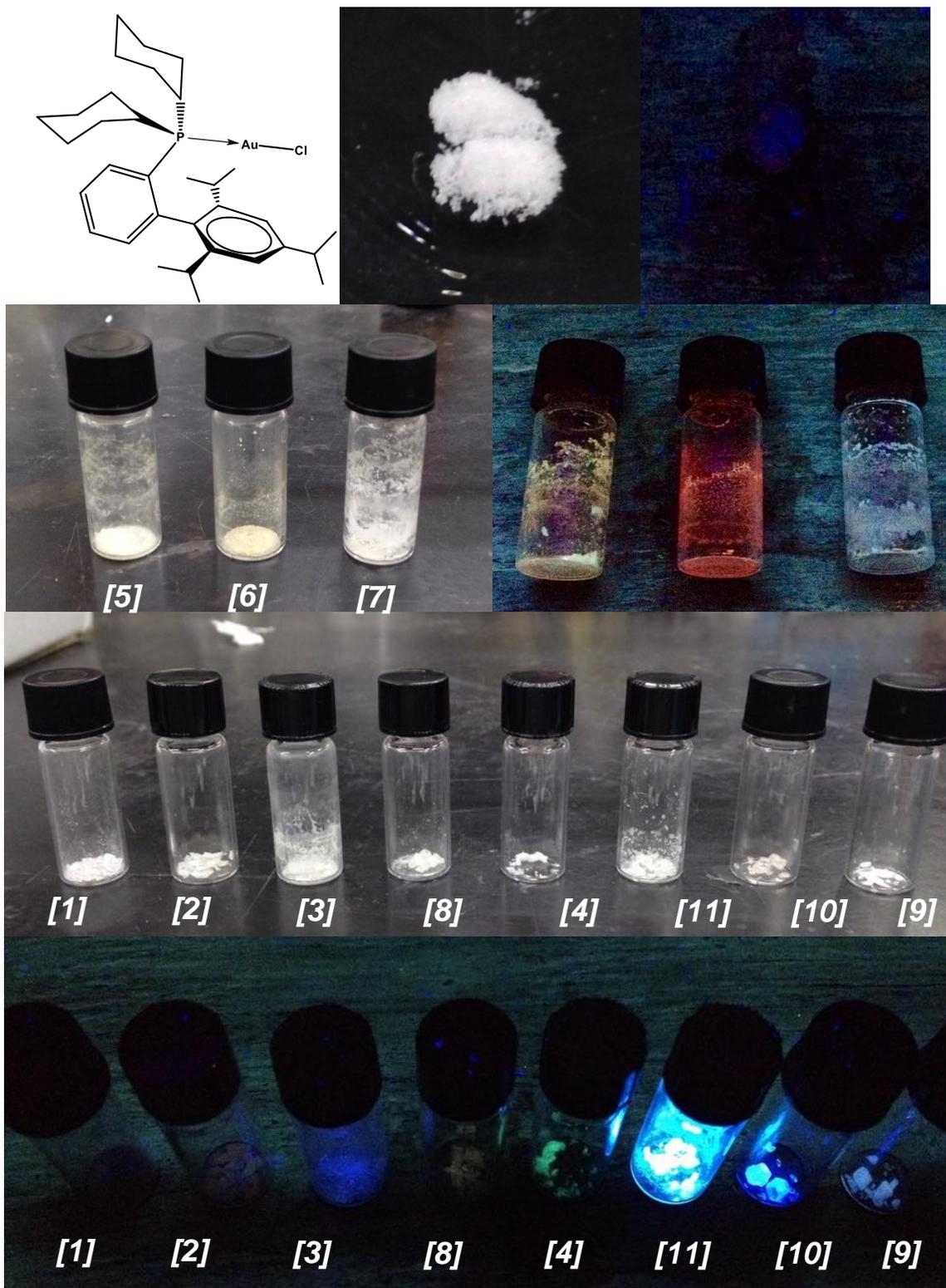


Imagen 14. Fotografía de la colección de compuestos acotados con y sin radiación UV 365 nm

6.3 Discusión

A partir de las multiplicidades definidas en los experimentos RMN ^1H , ^{19}F y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1, 2, 3 y 4 fue posible compilar la siguiente información (Tabla 38) con constantes de acoplamiento en sistemas aromáticos fluorados. Los valores son comparados con la ref. 38.

Tabla 38. Constantes de acoplamiento en Hz adquiridas de los compuestos presentados

		Ref. 38
$^4J_{\text{HH}}$	2.31 ³ , 2.13 ³	1-3
$^3J_{\text{FF}}$	19.70 ¹ , 20.40 ¹ , 22.56 ²	20
$^4J_{\text{FF}}$	6.89 ⁴ , 9.50 ⁴	5
$^3J_{\text{FH}}$	9.69 ² , 9.88 ² , 8.76 ³ , 9.16 ³ , 9.14 ³	10
$^4J_{\text{FH}}$	7.58 ² 7.15 ²	5

El resumen de desplazamiento químico de RMN ^{31}P se presenta en la tabla 39.

Tabla 39. Desplazamientos químicos RMN ^{31}P de XPhos, [AuCl(XPhos)] y serie de compuestos sintetizados

Compuesto	Multiplicidad	Desplazamiento (ppm)
XPhos ^[39]	Singlete	-11.5
[AuCl(XPhos)]	Singlete	35.32
Compuesto 1	Singlete	39.14
Compuesto 2	Singlete	39.03
Compuesto 3	Singlete	40.50
Compuesto 4	Singlete	39.33
Compuesto 5	Singlete	39.55
	Singlete	39.29*
Compuesto 6	Singlete	39.53
Compuesto 7	Singlete	39.81
Compuesto 8	Singlete	39.10
Compuesto 9	Singlete	39.43
Compuesto 10	Singlete	39.60
Compuesto 11	Singlete	39.32

XPhos tomado de ref. 39 *Señal considerada debido a su alta integral en comparación a la otra.

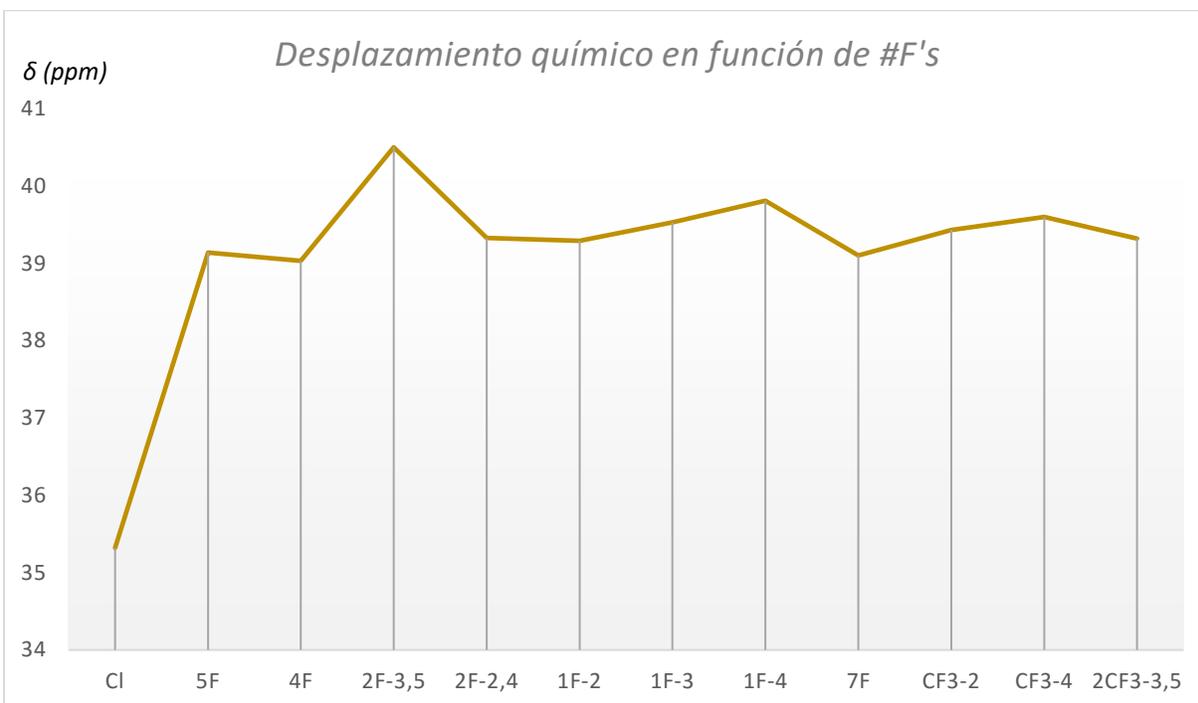


Gráfico 1. Desplazamiento químico ^{31}P en función de la naturaleza del ligante

Podemos estimar, en términos generales, que los grupos tiolatos desplazan la resonancia del núcleo de fósforo hacia campo bajo respecto al ligante cloruro. El desplazamiento de la resonancia de fósforo hacia mayores partes por millón es indicativo de que la energía para hacer resonar al núcleo es menor debido a su desprotección; en otras palabras, la retrodonación a causa del átomo de oro es menor debido a que este fenómeno se orienta hacia el átomo de azufre del tiolato. Se observa que el ligante que genera mayor desprotección del núcleo de fósforo es el tiolato di-fluorado en posición 3 respecto al azufre.

Se puede apreciar que los valores más bajos entre la serie de compuestos sintetizados son los tres productos perfluorados: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{XPhos})]$ (1), $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{XPhos})]$ (2) y $[\text{Au}\{\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3\text{-4})\}(\text{XPhos})]$ (8); los cuales sólo se diferencian por el grupo en posición 4 al azufre, estableciendo el orden H (39.03 ppm) < $\text{CF}_3 \sim \text{F}$ (39.10 ~ 39.14).

En cuanto a los compuestos monosustituidos, se aprecia que el desplazamiento sigue el orden orto < meta < para: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{XPhos})]$ (39.29 ppm) < $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{XPhos})]$ (39.53) < $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})(\text{XPhos})]$ (39.81), en el caso de los compuestos monofluorados. Mientras que para la pareja de compuestos trifluorometilados: $[\text{Au}\{\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-2})\}(\text{XPhos})]$ (39.43 ppm) < $[\text{Au}\{\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3\text{-4})\}(\text{XPhos})]$ (39.60).

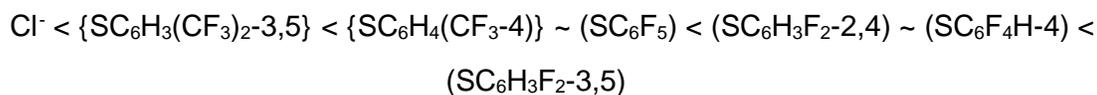
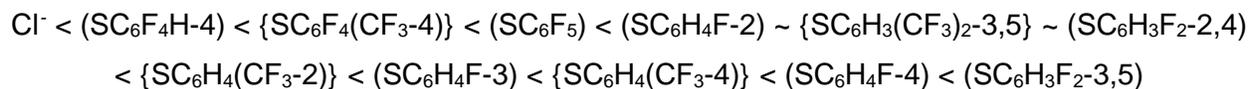
Simultáneamente, los disustituidos muestran el orden $[\text{Au}\{\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2\text{-}3,5}\}(\text{XPhos})]$ (39.32 ppm) ~ $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_{2\text{-}3,5})(\text{XPhos})]$ (39.33) < $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_{2\text{-}2,4})(\text{XPhos})]$ (40.50).

Tabla 40. Resumen de las principales distancias y ángulos de enlace para los comp 1, 2, 3, 4, 10 y 11

	Au-P (Å)	Au-X (Å)	Au...Au (Å)	P-Au-X (°)
[AuCl(XPhos)]	2.2308 (6)	2.2890 (7)	8.73	176.59 (3)
[Au(SC ₆ F ₅)(XPhos)] [1]	2.2608 (8)	2.3067 (8)	8.72	177.62 (3)
[Au(SC ₆ F ₄ H-4)(XPhos)] [2]	2.2647 (6)	2.3081 (7)	11.26	175.62 (2)
[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5)(XPhos)] [3]	2.2698 (10)	2.3005 (10)	10.06	175.54 (4)
[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4)(XPhos)] [4]	2.264 (2)	2.313 (3)	8.95	177.60 (11)
[Au{SC ₆ H ₄ (CF ₃ -4)}(XPhos)] [10]	2.2600 (7)	2.2984 (8)	11.06	175.57 (3)
[Au{SC ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5}(XPhos)] [11]	2.2586 (10)	2.3055 (11)	10.71	173.26 (4)

Con apoyo en la información colectada en la tabla 40 se establece que el ligante (SC₆H₃F₂-3,5) es el grupo con mayor influencia trans para los cinco compuestos caracterizados estructuralmente, ya que es en este compuesto de coordinación donde la distancia Au-P presenta un incremento mayor. Al mismo tiempo se establece su efecto sobre la fosfina observado por los resultados de RMN ³¹P.

De acuerdo a los resultados de RMN ³¹P y rayos X de monocristal se establecen las siguientes series influencia trans, respectivamente:



Comparando ambas series trans construidas por técnicas distintas se puede apreciar que no existe tendencia clara a excepción de los extremos; sin embargo, se puede establecer una serie trans aún cuando la variación en desplazamiento químico de RMN ³¹P no sea tan marcada, esto debido a que como se trata del mismo átomo donador por parte del tiolato no tendrían por qué existir diferencias mayores; prueba de esto es la diferencia que existe si se compara entre átomo donador Cl y S que es coherente con lo presentado en la imagen 13.

Se exhiben las distancias intermoleculares entre átomos metálicos, arrojando evidencia desfavorable de interacciones aurofílicas. Habiendo presentados los resultados de rayos X para cada compuesto caracterizado por esta técnica con la constante observación del efecto estérico de XPhos, se concluye que dicho impedimento estérico es causa de la falta de aurofilia.

Analizando el impedimento estérico de la fosfina se retoma la indicación del anillo aromático adyacente en el biarilo interactuando con el núcleo de oro. En la figura 58 se aprecia con claridad la conformación que adoptan los compuestos mediante el bifenilo de XPhos orientado hacia el átomo de oro. En adición, se exponen los ángulos de torsión del sustituyente mencionado respecto al eje del protagonizado por el centro metálico.

El ángulo de torsión del bifenilo respecto al enlace P-Au se encuentra entre 20 y 24°, lo cual marca una tendencia de torsión, sin embargo el compuesto que más sobresale en este trabajo también aparece aquí con un ángulo mucho menor. Asimismo también se expone la orientación del tiolato en paralelo al eje central y por lo tanto con el anillo aromático del sustituyente de la fosfina.

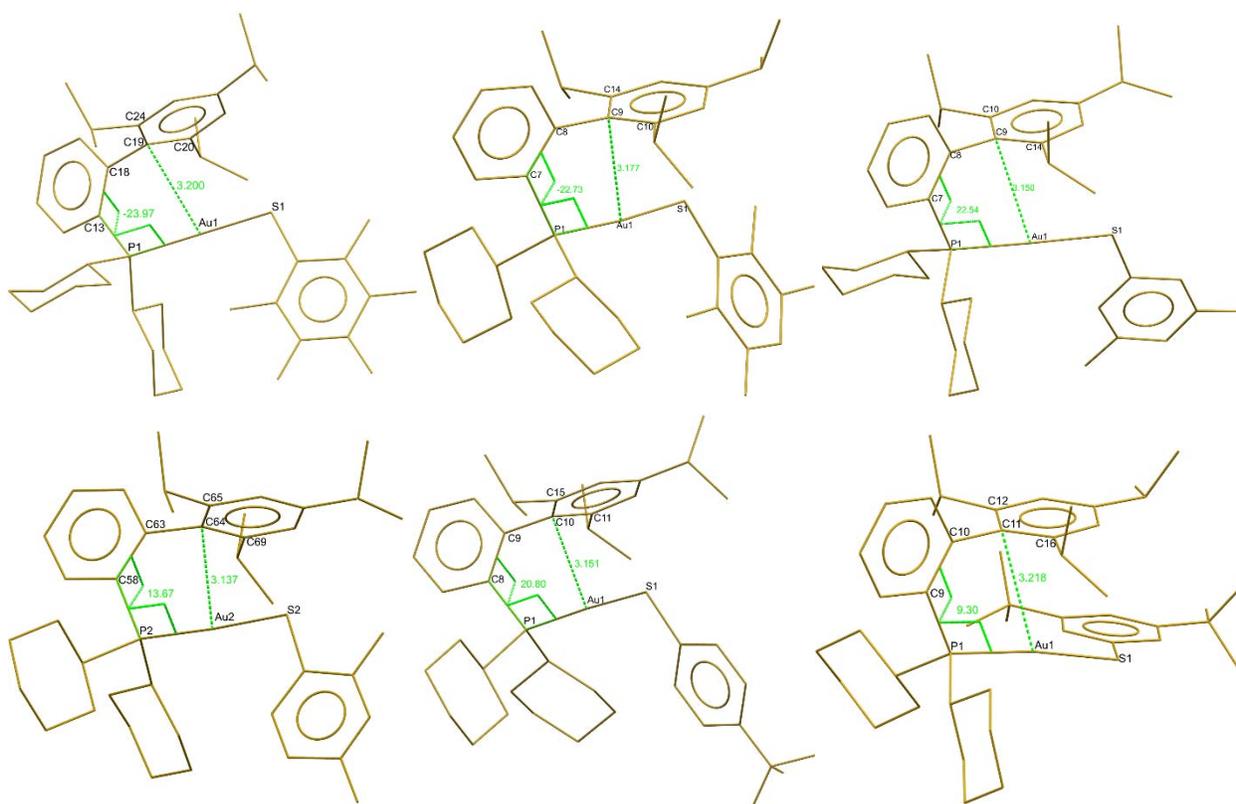


Figura 58. Modelos de alambre de los compuestos 1, 2, 3, 4, 10 y 11 (izq.-der.)

Detallando las interacciones entre los centros metálicos y el sustituyente de la fosfina XPhos (Tabla 41), las estructuras cristalinas revelan interacciones entre el oro y el carbono_{ipso} del biarilo adyacente que son menores a la suma de radios de Van der Waals (3.36 Å), asimismo con uno de los carbono_{orto}... Esta interacción es indicio de la estabilidad del intermediario [Au(XPhos)]⁺ presente en espectrometría de masas y en los mecanismos de las reacciones catalizadas por el precursor de partida.

Tabla 41. Distancias seleccionadas (Å) para los compuestos caracterizados por rayos X

Compuesto	Au-C _{ipso}	Au-C _{orto}
[Au(SC ₆ F ₅)(XPhos)] [1]	3.200	3.275 (C20) 3.589 (C24)
[Au(SC ₆ F ₄ H-4)(XPhos)] [2]	3.177	3.178 (C14) 3.650 (C10)
[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5)(XPhos)] [3]	3.150	3.150 (C14) 3.623 (C10)
[Au(SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5)(XPhos)] [4]	3.137	3.193 (C65) 3.556 (C69)
[Au{SC ₆ H ₄ (CF ₃ -4)}(XPhos)] [10]	3.151	3.127 (C15) 3.586 (C11)
[Au{SC ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5}(XPhos)] [11]	3.218	3.213 (C16) 3.643 (C12)

Antes de finalizar, hay que mencionar las señales fuera de lo esperado para el compuesto 5 (Figura 59): RMN ¹⁹F muestra un singulete y un triplete, cuando era de esperarse un doblete o un multiplete como en los isómeros fluorados en posición meta y para; por otro lado, RMN ³¹P presenta dos singuletes con proporción 1:12. Examinando los compuestos caracterizados estructuralmente con átomos de flúor en posición orto como es el caso de los compuestos 1 y 2, se hace evidente la diferenciación entre ambos átomos de flúor en posición 2 al azufre: Siendo uno endo y el otro exo al átomo de oro, el flúor endo a una distancia de 2.9 Å, que es una distancia menor a la suma de radios de Van der Waals (3.17 Å) y el flúor exo a 5.1 Å aproximadamente (Figura 60). Para los dos flúor en posición meta esta apreciación no sobresale ya que ambos átomos en posición 3 son semejantes.

Dicha evidencia en los compuestos análogos por la posición del flúor respecto al oro hace pensar que la interacción Au-F modifica el entorno magnético y químico repercutiendo en dos señales de flúor completamente distintas una de la otra. Dicho cambio no sólo trasciende al tiolato, sino a la molécula completa ya que existe también una señal adicional en RMN ³¹P, ambas señales corresponderían al fósforo en la molécula que no presenta este fenómeno y el otro singulete al átomo que sí lo presenta.

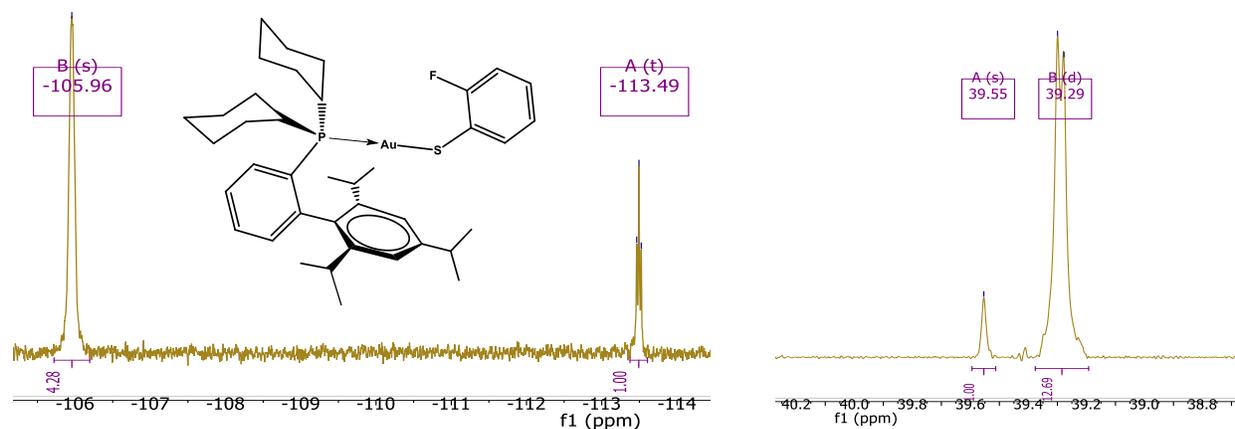


Figura 59. RMN ^{19}F (izquierda) y RMN ^{31}P (derecha) del compuesto 5

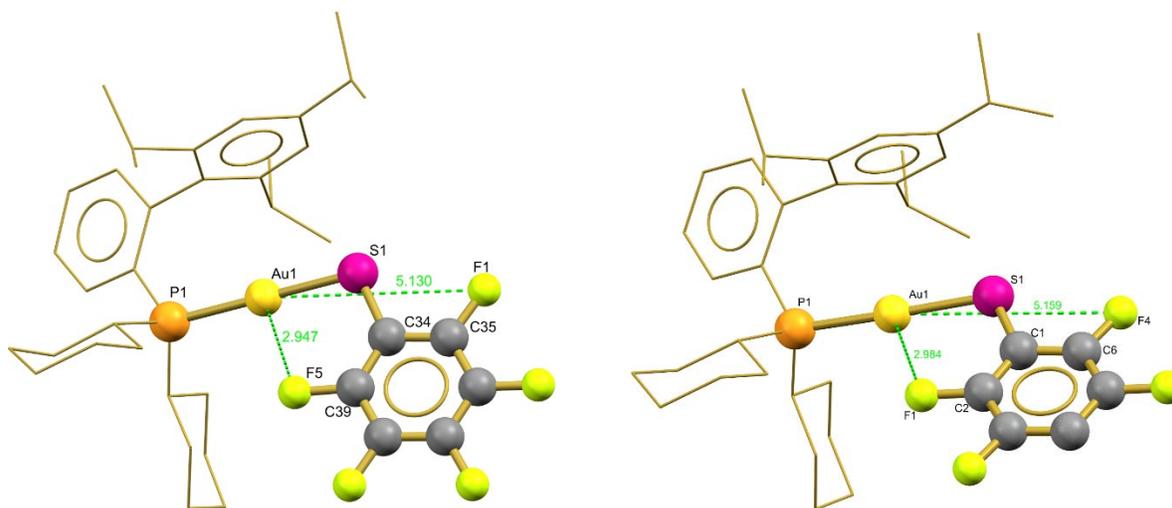


Figura 60. Distancias entre átomos de F_{orto} y Au en los compuestos 1 y 2 (izq.-der.)

Existe certeza de la activación del enlace C-F por compuestos tricoordinados de oro(I)^[41], pese a que en esta referencia no se responsabiliza a la fosfina XPhos de dichas propiedades, se propone la hipótesis planteada en el párrafo anterior en base a los resultados obtenidos del compuesto 5, lo cual vuelve a dicho producto un potencial activador C-F. En la figura 61 se expresa el esquema del posible intermediario: Al intensificarse la interacción F-Au, el enlace F-C se labiliza, volviéndolo así reactivo. Sin embargo, se necesitan más experimentos y evidencias para corroborar o rechazar la hipótesis.

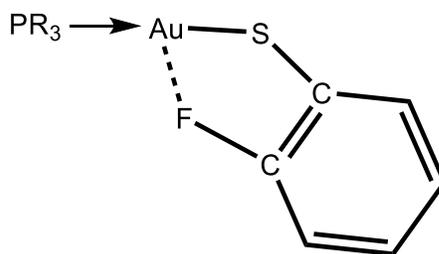


Figura 61. Posible intermediario en el compuesto 5

7. Conclusiones

- Las metodologías sintéticas utilizadas han permitido obtener los compuestos de coordinación planeados para este trabajo.
- Se emplearon análisis elemental, espectroscopía IR, MS-FAB⁺, RMN ¹H, RMN ¹⁹F, RMN ³¹P y, en algunos casos, rayos X de monocristal como técnicas de caracterización que permitieron, en conjunto, determinar la estructura y propiedades de los productos sintetizados.
- El impedimento estérico de la fosfina XPhos, así como la constante interacción del centro metálico con los carbonos_{ipso} del grupo biarilo no favorecen la interacción aurofílica en estado sólido.
- Se realizaron los estudios de luminiscencia: Algunos de los compuestos sintetizados presentan luminiscencia visible bajo UV onda larga (365 nm), sin embargo, todos los productos presentan un máximo de absorción y emisión.
- Se construyó una serie trans en función de los desplazamientos químicos en Resonancia Magnética Nuclear ³¹P y de la longitud de enlace P-Au obtenida por difracción de rayos X en monocristal.

8. Referencias

- 1 Kauffman G. B. Theories of Coordination Compounds. 1994
- 2 Kauffman G. B. Coordination Chemistry: History. Encyc. Inorg. Chem. 2nd Edition, ed. King R. B. John Wiley & Sons, Chichester, 2008
- 3 Cotton F. A., Wilkinson G. Química Inorgánica Avanzada. 4a Edición. Limusa: México D.F., 1997
- 4 Fricker S. P. Anti-cancer potential of gold complexes. *Gold Bull.* 29, (1996), 53-60
- 5 Tiekink E. R. T. *Inflammopharmacology* 16, (2008), 138–142
- 6 Tiekink E. R. T. *Crit. Rev. Oncol. Hemat.* 42, (2002), 225-248
- 7 Shaw F. III. *Chem. Rev.* 99, (1999), 2589-2600.
- 8 Tiekink E. R. T. *Gold Bull.* 36, (2003), 117-124
- 9 *Journal Organometallic Chemistry* 694, (2009). *Tetrahedron* 65, (2009)
- 10 Holliday R. Review of gold and nanotechnology. 2013 [Mayo, 2015]
- 11 Stephen K. H. A. Gold Catalysis: Biarylphosphine Ligands as Key for the Synthesis of Dihydroisocuramins. *J. Chem.* 67, (2014), 481–499
- 12 Qiaoyi W., Stephen E. M., Novruz G. A., Jeffrey L. P., Xiaodong S. Synthesis of Cyclic Amine Boranes through Gold (I)-Catalyzed Alkyne Hydroboration
- 13 Tiburcio J. Ugalde V. M., Stephen J., Torrens H. Ferrocene substituted thiacyclophane: synthesis, electrochemistry and structure of 6-ethynylferrocene-2,11-dithia[3.3]orthocyclophane. *Inorg. Chim. Acta*, 362, (2009), 4241-4245
- 14 Mendoza C. Arroyo M. Bernés S. Torrens H. Five-coordinate pentafluorobenzothiolate osmium(IV) complexes [Os(SC₆F₅)₄(PC₆H₄X-4)₃]: Solid and solution structural characterization. *Polyhedron* 28, (2009), 2625-2634
- 15 Mendoza C. Bernés S. Torrens H. Arroyo M. Carbon-fluorine bond activation in thermolysis reactions of the osmium(IV) perfluorothiolate. *Organometallics* 29, (2010), 2646-2659
- 16 Secretaria de Economía. Perfil de Mercado de la Fluorita. [Diciembre 2014]
- 17 Gimeno, M. C. *The Chemistry of Gold*. Wiley 63, (2009)
- 18 Landau, E. Todo el oro del planeta provino de la colisión de estrellas de neutrones, 2013. CNNEspañol
- 19 Puddephatt, R. J. *The chemistry of gold*. First Edition. Elsevier Scientific Publishing Company, 1978
- 20 U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Febrero 2014
- 21 Graham J. H., A. Brust M., Schmidbaur H. Gold, an introductory perspective. *Chem. Soc. Rev.* 37, (2008), 1759–1765
- 22 Scherbaum, F., Grohmann, A., Huber B., Krüger C., Schmidbaur H. *Angewandte Chemie-International* 27, (1988), 1544
- 23 Schmidbaur H., Cronje S., Djordjevic B. Schuster O. Understanding gold chemistry through relativity. *Chemical Physics* 311, (2005), 151-161

- 24 Cotton S. Chemistry of precious metals. First edition. Blackie academic and professional. Great Britain, 1997
- 25 Huheey J. E. Inorganic Chemistry, Harper and Row, London, 1975
- 26 Schmidbaur H, Schier A. A briefing on aurophilicity. Chem Soc Rev. 37 (2008) 1931-1951
- 27 Jagadese J., Vittal G., Puddephatt R. Gold: Inorganic and Coordination Chemistry. Encyc. Inorg. Chem. 2nd Edition, ed. King R. B. John Wiley & Sons, Chichester, 2008.
- 28 Soos A. Gold Mining Boom Increasing Mercury Pollution Risk. (2011) OilPrice.com [Mayo, 2016] <http://oilprice.com/Metals/Gold/Gold-Mining-Boom-Increasing-Mercury-Pollution-Risk.html>
- 29 Messori, L., Marcon, G. Gold Complexes in the treatment of Rheumatoid Arthritis. En Sigel, Astrid. Metal ions and their complexes in medication. CRC Press. (2004), 280-301
- 30 Jiménez-Núñez E., Echavarren A. Gold in homogeneous catalysis. Encyc. Inorg. Chem. 2nd Edition, ed. King R. B. John Wiley & Sons, Chichester, 2008
- 31 Herrero-Gómez E., Nieto-Oberhuber C., López S., Benet-Buchholz J., Echavarren A. Angew. Chem. Int. Ed. 45, (2006), 5455
- 32 Fouassier C. Luminiscence. Encyc. Inorg. Chem. 2nd Edition, ed. King R. B. John Wiley & Sons, Chichester, 2008
- 33 Hanh N., Xiaohua H., Stephen L. Buchwald J. Am. Chem. Soc. 125, (2003), 11818–11819
- 34 Hongfei Y., Dennis U. N., Mette K. J., Anders T. L., and Troels S. Amer. Chem. Soc. Catal. 6, (2016), 2982–2987
- 35 Dance I. G. The structural chemistry of metal thiolate complexes. Polyhedron 5, (1986), 1037
- 36 Blower P. J., Dilworth J. R. Thiolato-Complexes of the Transition Metals. Coordination Chemistry Reviews 76, (1987), 121-185
- 37 Miessler Gary L. Fischer Paul J. Tarr Donald A. Inorganic Chemistry. 5th Edition. Pearson. EEUU
- 38 M. Hudlicky, A. E. Pavlath. Chemistry of Organic Fluorine Compounds II: A Critical Review. 1995, 1063.
- 39 Patente china CN105273006A
- 40 Partyka D. V., Robilotto T. J., Zeller M., Hunter A. D., Gray TG. Articles π -Interactions in the Solid State. (2008), 28-32.
- 41 Zhan J. H., Yu Y., Zhang J. L. Catalytic C-F bond activation of perfluoroarenes by tricoordinated gold(I) complexes. Adv Synth Catal. 354, (2012), 1529-1541

9. Anexo

Tabla 1. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 1

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₉ H ₄₉ Au F ₅ P S	
Formula weight	872.78	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 11.9863(4) Å	α = 90°.
	b = 16.3217(5) Å	β = 95.632(3)°.
	c = 18.9934(5) Å	γ = 90°.
Volume	3697.87(19) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.568 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.130 mm ⁻¹	
F(000)	1752	
Theta range for data collection	3.616 to 29.526°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	19400	
Independent reflections	8733 [R(int) = 0.0294]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8733 / 0 / 430	
Goodness-of-fit on F ²	1.075	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0580	
R indices (all data)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0629	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.206 and -1.128 e.Å ⁻³	

Tabla 2. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 2

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₉ H ₅₀ Au F ₄ P S	
Formula weight	854.78	
Temperature	173 (2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.1097(4) Å	α = 90°.
	b = 18.1906(6) Å	β = 98.494(4)°.
	c = 18.0439(6) Å	γ = 90°.
Volume	3606.5(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.574 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.229 mm ⁻¹	
F(000)	1720	
Crystal size	0.430 x 0.280 x 0.240 mm ³	
Theta range for data collection	3.524 to 29.562°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 24, -24 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	47096	
Independent reflections	9037 [R(int) = 0.0488]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9037 / 0 / 421	
Goodness-of-fit on F ²	1.082	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0527	
R indices (all data)	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0567	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.939 and -1.303 e.Å ⁻³	

Tabla 3. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 3

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₉ H ₅₂ Au F ₂ P S	
Formula weight	818.80	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.1506(3) Å	α = 90°.
	b = 18.0770(7) Å	β = 98.273(3)°.
	c = 17.9759(5) Å	γ = 90°.
Volume	3585.7(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.517 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.242 mm ⁻¹	
F(000)	1656	
Crystal size	0.540 x 0.430 x 0.320 mm ³	
Theta range for data collection	3.538 to 29.517°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -24 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	24406	
Independent reflections	8582 [R(int) = 0.0463]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8582 / 0 / 403	
Goodness-of-fit on F ²	1.102	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0770	
R indices (all data)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0876	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.507 and -1.068 e.Å ⁻³	

Tabla 4. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 10

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₀ H ₅₃ Au F ₃ P S	
Formula weight	850.82	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.5002(4) Å	α = 83.432(3)°.
	b = 12.5850(5) Å	β = 75.794(3)°.
	c = 16.0270(6) Å	γ = 69.324(3)°.
Volume	1919.99(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.472 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.968 mm ⁻¹	
F(000)	860	
Crystal size	0.600 x 0.540 x 0.350 mm ³	
Theta range for data collection	3.580 to 29.602°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	21341	
Independent reflections	9139 [R(int) = 0.0272]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9139 / 0 / 418	
Goodness-of-fit on F ²	1.062	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0612	
R indices (all data)	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0639	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.554 and -1.252 e.Å ⁻³	

Tabla 5. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 11

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₁ H ₅₂ Au F ₆ P S	
Formula weight	918.82	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 12.5649(5) Å	α = 90°.
	b = 15.7464(8) Å	β = 107.425(5)°.
	c = 20.5938(9) Å	γ = 90°.
Volume	3887.5(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.570 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.936 mm ⁻¹	
F(000)	1848	
Crystal size	0.450 x 0.340 x 0.120 mm ³	
Theta range for data collection	3.423 to 29.427°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 20, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	20486	
Independent reflections	9204 [R(int) = 0.0371]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9204 / 0 / 454	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0722	
R indices (all data)	R1 = 0.0549, wR2 = 0.0803	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.763 and -1.080 e.Å ⁻³	