



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DE  
ORO(I) CON FLUOROARILFOSFINAS Y  
FLUOROTIOLATOS.

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICO**

PRESENTA:

**HUGO CÉSAR HERNÁNDEZ TOLEDO**



MÉXICO, CDMX.

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:**

<b>PRESIDENTE:</b>	<b>Profesor: Hugo Torrens Miquel</b>
<b>VOCAL:</b>	<b>Profesor: Juventino José García Alejandre</b>
<b>SECRETARIO:</b>	<b>Profesor: Armando Marín Becerra</b>
<b>1er. SUPLENTE:</b>	<b>Profesora: Imelda Velázquez Montes</b>
<b>2º SUPLENTE:</b>	<b>Profesor: Paulino Guillermo Zerón Espinoza</b>

### **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

Dr. Hugo Torrens Miquel  
(Asesor del tema)

M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcantar  
(Supervisor técnico)

Hugo César Hernández Toledo  
Sustentante

*“la realidad y el tratar de comprenderla, es lo más surrealista a lo que  
alguien pudiese enfrentarse”*

*-Salvador Dalí*

*Para mis padres, mi hermano y Elena. Por acompañarme en esta  
experiencia tan extraña que llamamos vida, un agradecimiento es muy  
poco por todo lo que me ha sido entregado.*

*Lo hice en el 209, ¿Y qué?*

**AGRADECIMIENTOS:** *(el orden de los factores no altera el producto)*

-A la UNAM, por ser mi casa desde la nacional preparatoria hasta hoy en día, por ofrecerme dentro de ella todo, todo lo que uno necesita para crecer como estudiante y como persona.

- Al CONACYT por el apoyo financiero al proyecto CB-2012/177498 y a DGAPA-UNAM por el apoyo financiero al proyecto IN-202314.

-Al Dr. Hugo Torrens Miquel, Hugo, como siempre has querido que te llame, gracias por todo lo que has hecho y entregado por mí y mi formación desde aquel día en que me abriste las puertas del 209 hasta la fecha, por tu confianza y tu calidad de ser humano, gracias por mostrar interés en nuestro progreso y formación; por estar ahí, por tus consejos, tus regaños, y por estar pendiente de que nada nos haga falta para seguir creciendo como verdaderos profesionales de la química. Por mostrarme lo excitante y fascinante que resulta ser el descubrimiento científico, por mostrarme que el éxito conduce a la satisfacción, pero que el fracaso conduce al descubrimiento, a la hipótesis y la reflexión, muchas gracias por todo Hugo.



# INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	2
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	4
2.1. ASPECTOS GENERALES ACERCA DEL ORO.....	4
2.2. DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA A LA QUÍMICA DEL ORO.....	4
2.3. COMPUESTOS DE ORO(I) .....	7
<b>2.3.1. Compuestos lineales de oro(I): <math>[AuL_2]^+</math>, <math>[AuX_2]^-</math>, <math>[AuXL]</math></b> .....	8
2.3.1.1. Efecto e influencia "trans" en compuestos de oro.....	10
2.4. COMPUESTOS TIPO $[AuX(PR_3)]$ ; X= $Cl^-$ o $(^-SR)$ .....	11
2.5. LIGANTES TIPO FOSFINA .....	13
<b>2.5.1. Fosfinas fluoradas</b> .....	15
2.6. LIGANTES TIPO TIOLATO ( $^-SR$ ).....	17
<b>2.6.1. Tiolatos fluorados (<math>^-SR_F</math>)</b> .....	18
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	19
<b>3.1. OBJETIVOS GENERALES</b> .....	19
<b>3.2. OBJETIVOS PARTICULARES</b> .....	19
<b>4. EXPERIMENTAL</b> .....	20
<b>4.1. REACTIVOS Y EQUIPOS</b> .....	20
<b>4.1.1. Reactivos</b> .....	20
<b>4.1.2. Instrumentación</b> .....	21
<b>4.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES</b> .....	22
<b>4.2.1. Síntesis de las materias primas</b> .....	22
<b>4.2.2. Síntesis de compuestos tipo <math>[AuSR_F(P(C_6H_5)_{3-n}(C_6F_5)_n)]</math></b> .....	26
4.2.2.1. Síntesis de compuestos tipo $[AuSR_F(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$ .....	26
4.2.2.2. Síntesis de $[AuSR_F(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$ .....	30
4.2.2.3. Síntesis de los compuestos $[AuSR_F(P(C_6F_5)_3)]$ .....	33
<b>4.3. EXPERIMENTO DE DISOCIACIÓN DE FOSFINAS</b> .....	33
<b>4.4. CALCULO DE LAS CARGAS DE MULLIKEN</b> .....	33

<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	34
<b>5.1. COMPUESTOS TIPO [AuCl(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3-N</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>N</sub>)]</b> .....	34
<b>5.1. SERIE [AuSR<sub>F</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]</b> .....	42
5.1.1. <i>Compuesto 1. [AuSCF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]</i> .....	44
5.1.2. <i>Compuesto 2. [AuSCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]</i> .....	51
5.1.3. <i>Compuesto 3, [AuSC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]</i> .....	60
5.1.4. <i>Compuesto 4. [AuS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CF<sub>3</sub>)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]</i> .....	65
5.1.5. <i>Compuesto 5 [AuS(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-CF<sub>3</sub>)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]</i> .....	71
5.1.6. <i>Compuesto 6. [AuS(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]</i> .....	76
<b>5.2. SERIE [AuSR<sub>F</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]</b> .....	81
5.2.1. <i>Compuesto 7. [AuSCF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]</i> .....	81
5.2.2. <i>Compuesto 8. [AuSCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]</i> .....	86
5.2.3. <i>Compuesto 9. [AuS(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]</i> .....	89
5.2.4. <i>Compuesto 10. [AuS(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-(CF<sub>3</sub>))(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]</i> .....	91
<b>5.3. SERIE [AuSR<sub>F</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]</b> .....	93
<b>5.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	96
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	109
<b>ANEXOS</b> .....	110
<b>REFERENCIAS</b> .....	114

## SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> .....Acetona deuterada	<b><sup>31</sup>P</b> ..... Fosforo 31	<b>nm</b> .....Nanómetro
<b>MeCN</b> .....Acetonitrilo	<b>v</b> .....Frecuencia de vibración	<b>N<sub>2</sub></b> ..... Nitrógeno gaseoso
<b>ATFA</b> .....Ácido trifluoro acético	<b>NR<sub>3</sub></b> ..... Generalización de amina	<b>ppm</b> ..... Partes por millón
<b>AE</b> .....Análisis elemental	<b>PR<sub>3</sub></b> ..... Generalización de fosfina	<b>π</b> ..... Pi enlazante
<b>Å</b> ..... Angstrom	<b><sup>-</sup>SR</b> ..... Generalización de tiolato	<b>pm</b> .....Picometro
<b>Θ</b> .....Angulo en grados	<b>°C</b> .....Grados Celsius	<b>Py</b> .....Piridina
<b>χ<sub>M</sub></b> .....Carga de Mulliken	<b>g</b> .....Gramo	<b><sup>1</sup>H</b> .....Protón
<b>CHCl<sub>3</sub></b> .....Cloroformo	<b>(hept)</b> .....Heptuplete	<b>pf</b> ..... Punto de fusión
<b>CDCl<sub>3</sub></b> ..... Cloroformo deuterado	<b>Hz</b> .....Hertz	<b>(q)</b> .....Quintuplete
<b><sup>3</sup>J<sub>a-b</sub></b> ..... Constante de acoplamiento entre a y b a n enlaces de distancia	<b>HOMO</b> .....Highest Occupied Molecular Orbital	<b>Rx</b> .....Rayos X
<b>CCF</b> .....Cromatografía en capa fina	<b>h</b> .....Hora	<b>m/z</b> .....Relación masa carga
<b>δ(ppm)</b> .....Desplazamiento químico en partes por millón	<b>(δ)</b> ..... Indicativo de gran densidad electrónica	<b>RMN</b> .....Resonancia Magnética Nuclear
<b>DCM</b> .....Diclorometano	<b>(δ<sup>+</sup>)</b> ..... Indicativo de poca densidad electrónica	<b>σ<sup>*</sup></b> .....Sigma antienlazante
<b>DMF</b> .....Dimetilformilamida	<b>IR</b> .....Infrarrojo	<b>σ</b> ..... Sigma enlazante
<b>DMSO</b> .....Dimetilsulfóxido	<b><sup>-</sup>OTf</b> ..... Ion triflato	<b>(s)</b> .....Singulete
<b>(dd)</b> .....Doble de doble	<b>λ</b> .....Longitud de onda	<b>THF</b> .....Tetrahidrofurano
<b>(d)</b> .....Doblete	<b>LUMO</b> .....Lowest Unoccupied Molecular Orbital	<b>T.A</b> .....Temperatura ambiente
<b>eV</b> .....Electrón Volt	<b>m/s</b> .....Metro sobre segundo	<b>tht</b> .....Tetrahidrotiofeno
<b>E</b> .....Energía	<b>mg</b> .....Miligramo	<i>M</i> → <i>L</i> ... ..transferencia de densidad electrónica del metal al ligante
<b>EM</b> .....Espectrometría de masas	<b>mL</b> .....Mililitro	<b>(t)</b> .....Triplete
<b>EtOH</b> .....Etanol	<b>mmol</b> .....Milimol	<b>UV-Vis</b> .....Ultra violeta-visible
<b>FAB</b> .....Fast Atomic Bombardment	<b>min</b> .....Minuto	<b>UMA</b> .....Unidad de masa atómica
<b><sup>19</sup>F</b> ..... Flúor 19	<b>(m)</b> .....Multiplete	<b>V</b> .....Volt

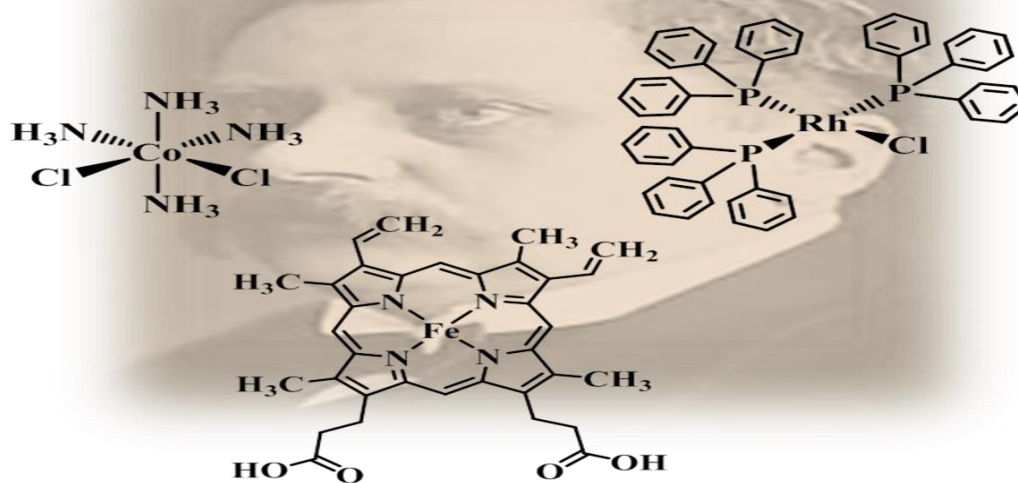


# 1. INTRODUCCIÓN

Desde sus inicios con las teorías de Alfred Werner, hasta nuestros días con las sofisticadas técnicas de cálculos y modelos basados en la mecánica cuántica, los compuestos de coordinación siguen siendo a la vista de muchos investigadores una fuente asombrosa de investigación, esto debido al reto que siempre implica su síntesis, análisis, aplicación e interpretación.

Los compuestos de coordinación son una de las líneas de investigación que **han logrado poner en duda si es correcto hacer una "división" entre** lo que conocemos como, química orgánica y química inorgánica.

Además de su enorme interés académico, los compuestos de coordinación han tenido una cantidad enorme de aplicaciones de todo tipo, lo cual los hace aún más interesantes de estudiar.



*Figura 1. Ejemplos representativos de compuestos de coordinación.*

La síntesis de diferentes compuestos de coordinación cuyo centro metálico es oro(I) es el tema principal de este trabajo; unido al estudio y análisis de como diferentes propiedades físicas y químicas de un compuesto de coordinación con el mismo centro metálico, pueden ser drásticamente modificadas con ligeros cambios en la estructura de los ligantes enlazados al metal. Entre estas propiedades estudiadas se encuentran la reactividad y estabilidad de dichos compuestos.

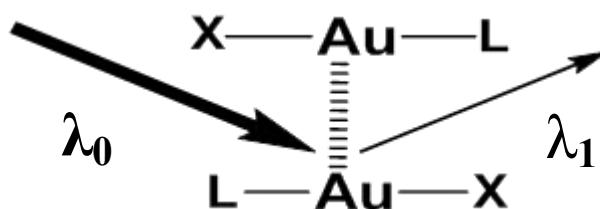
En la actualidad sigue siendo un tema de mucha controversia el uso del oro para la síntesis de diversos compuestos. Esto tal vez debido al valor monetario-cultural con el que hemos relacionado a este metal a lo largo del tiempo, dejando como resultado una cantidad menor de información de sus compuestos en comparación a la cantidad de información que se puede encontrar para algún otro metal más común (hierro, cobre, etcétera).

El interés de este trabajo radica en la síntesis de nuevos compuestos de coordinación cuyo centro metálico sea oro(I), los cuales posean ligantes tipo fluorofosfina y fluorotiolato.

Cabe señalar que el grupo de investigación del Dr. Hugo Torrens cuenta con una larga línea de trabajo con los ligantes fluoro-azufrados y los efectos que estos tienen en compuestos de coordinación, esto no es de sorprender debido a la riqueza y versatilidad que se encuentra en trabajar con esta clase de ligantes<sup>1,2,3,4,5</sup>.

En conjunto con lo anterior también se tiene un particular interés en un tipo de interacción que hasta hace poco se empezó a estudiar, las llamadas interacciones aurofilicas<sup>6,7</sup>, lo cual abre la discusión de cómo estas interacciones pueden verse directamente mediadas por los ligantes que estén enlazados al centro de oro(I) y las propiedades de los compuestos que pueden relacionarse directamente con las interacciones aurofilicas.

Entre las propiedades que se han asociado directamente como resultado de esta interacción aurofilica se encuentra la luminiscencia que la mayoría de estos compuestos presentan, pero existe la posibilidad de demostrar que la luminiscencia puede ser también debida a otras fuentes.



**Figura 2.** La hipótesis de que la luminiscencia en estos compuestos puede ser debida a la interacción Au-Au

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Aspectos generales acerca del oro

El oro, es un elemento que a lo largo de la historia de la humanidad ha tenido mucho peso económico, simbólico y social. Los mejores ejemplos de esto radican en las civilizaciones antiguas ya que el oro era de uso exclusivo para la ornamentación y religiosidad, debido a su color y maleabilidad algunos de los ejemplos más bellos de son de las civilizaciones de Egipto, China y la India<sup>8</sup>. En las culturas precolombinas de igual manera resalta el uso de este metal a manera de ornamento e inclusive con alusiones religiosas y divinas, los ejemplos más bellos desde el punto de vista estético se atribuyen a las civilizaciones del altiplano como los Incas, Purépechas y Mexicas<sup>9</sup>.

En la actualidad la sociedad no es muy diferente. El oro sigue siendo un recurso muy apreciado en el cual se ha depositado un valor comercial muy elevado. Hoy día es posible hablar del oro como factor de la estabilidad en la economía de muchos países.

Entre los principales productores a nivel mundial de este metal se encuentra México, situado entre los 10 primeros respecto a la producción de este metal entre los años 2012, 2013 y 2014<sup>10</sup>.

### 2.2. De la estructura atómica a la química del oro

El oro se encuentra situado en el grupo 11 de la tabla periódica actual, este grupo contiene también al cobre y a la plata. Descendiendo en el grupo podemos ubicar al oro en lo que se conoce como la tercera serie de transición, la cual se distingue de las demás series de transición por comportamientos químicos interesantes. Esto debido a que los elementos situados en esta serie presentan anomalías ocasionados por los orbitales 4f, muchas de las anomalías son explicadas haciendo uso de los nombrados *efectos relativistas* y de la contracción lantanida<sup>11</sup>.

La configuración electrónica para el estado basal del oro es: **[Xe], 4f<sup>14</sup>, 5d<sup>10</sup>, 6s<sup>1</sup>**, lo cual permite asumir que muchas de las propiedades químicas y físicas de este metal están altamente influenciadas por los efectos relativistas, una de las consecuencias directas de estos efectos relativistas es el color amarillo tan característico de este metal.

Los efectos relativistas reducen la energía de la banda **(n)s-p** vacía contrayéndola hacia la banda **(n-1)d**, por ello es que se pueden excitar los electrones con una absorción que ocurre en la región energética azul del intervalo visible y por consecuencia se observa el color amarillo<sup>12</sup>.

Se puede explicar de manera breve lo que son los efectos relativistas:

Conforme el número atómico aumenta los electrones s y en menor proporción los electrones p se aceleran al estar más cerca del núcleo, esto tiene como resultado que los electrones de capa interna lleguen a velocidades cercanas a la mitad de la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ), lo cual ocasiona que los orbitales se contraigan y que a su vez los orbitales **d** y **f** se expandan. Esto es debido a que dichos orbitales no tienen densidad electrónica tan cercana al núcleo, en el caso de la tercera serie de transición los orbitales externos son los **6s** y **6p** en vez de los **5d** y **4f** se tendrá una contracción en energía y en general en el tamaño de los átomos desde Hf hasta Hg<sup>13</sup>.

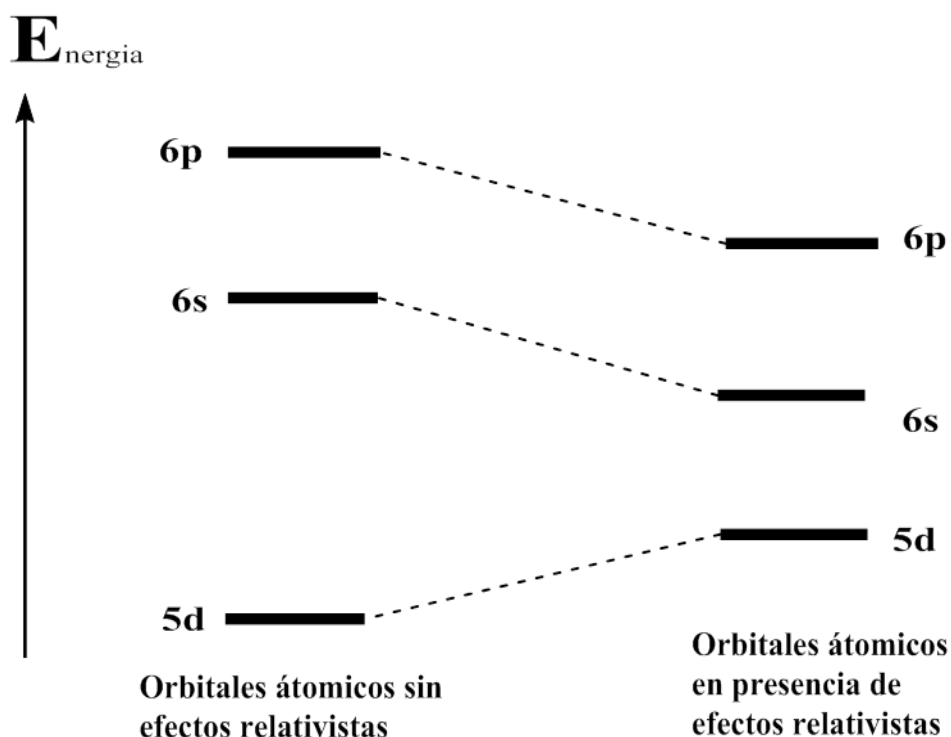
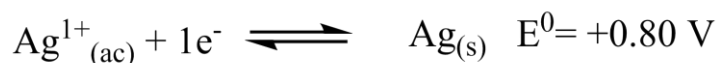
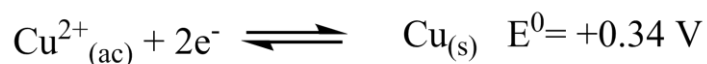
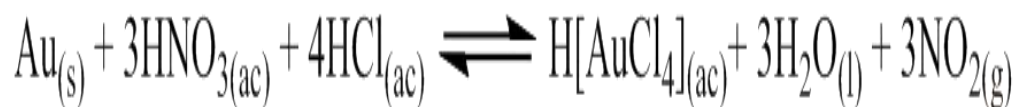


Figura 3. Diagrama de niveles de energía ilustrando el efecto energético de los efectos relativistas (adaptación del original); ref.12

Tomando en cuenta los efectos relativistas podemos entrar más a fondo respecto a las propiedades de este elemento; el oro tiene un número atómico de 79 y una masa atómica de 196.967 UMAS. En la naturaleza solo existe un isótopo estable del oro, <sup>197</sup>Au, el cual contiene 79 protones y 118 neutrones, como ya se ha mencionado posee un hermoso color amarillo a diferencia de los demás metales de transición. En la escala de *Pauling* es el metal más electronegativo con un valor de 2.54, siendo también el más dúctil y maleable de todos los metales; es un excelente conductor de calor y de electricidad, posee uno de los potenciales de reducción más altos de todos los metales. Esto puede observarse si se comparan los potenciales de reducción a su forma más estable de los tres metales del grupo 11<sup>14</sup>.



Por mucho tiempo se creyó durante que el oro era inerte. No fue sino hasta el descubrimiento de su reacción con agua regia que se abandonó esta idea<sup>15</sup>.



**Reacción 1. Síntesis del ácido tetracloroaurico (reacción del oro con agua regia).**

Así mismo una manera de extraer el oro de los yacimientos en los cuales están presentes, entre otros compuestos AuTe<sub>2</sub> y AuSb<sub>2</sub>, es hacerlo reaccionar por medio de ion cianuro, con el cual el oro forma **compuestos "complejos"**. La mayor parte de los compuestos de oro conocidos están como **"complejos"** exhibiendo estados de oxidación I y III. Esto deja muy reducida la lista de compuestos **"clásicos"**, entre los cuales se tiene como ejemplo el AuCl, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y AuCl<sub>3</sub>.

### 2.3. Compuestos de oro(I)

A pesar de que el estado de oxidación 3+ es el más común que presenta el oro, la mayoría de los compuestos sintetizados y documentados exhiben el estado de oxidación 1+, el cual está estabilizado por los ligantes empleados. Para los compuestos en los que el oro tiene estado de oxidación 1+ se tienen documentados únicamente compuestos de coordinación. En estos el centro metálico exhibe un número de coordinación de 2 y una geometría lineal; no obstante se tienen documentados compuestos de oro(I) con números de coordinación mayores como 3 y 4<sup>16</sup>.

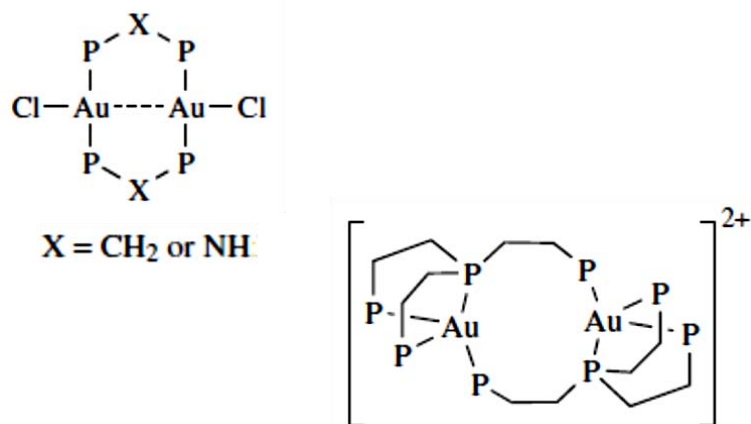


Figura 4. Compuestos de coordinación de oro(I) donde los números de coordinación es 3 y 4; (ref. 16)

La química de los compuestos de coordinación de oro(I) es relativamente “nueva”, teniendo un crecimiento notable a partir de 1980 a la actualidad. Esto no implica su inexistencia antes de esa época, ya que antiguamente se trabajaba la química del oro pero sin tener un conocimiento más profundo del tema. El mejor ejemplo de ello es que para lograr la extracción de oro de los yacimientos se hacía reaccionar oro con sales de cianuro, esto daba lugar a la formación del ion complejo  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ <sup>17</sup>. Adentrarse al estudio de los compuestos de coordinación de oro(I) implica un vasto contenido de información, la mejor manera de estudiar este tema es tomando como referencia los ligantes enlazados al metal.

Uno de las características o fenómenos que presentan varios compuestos de oro(I) es algo a lo que **Schmidbaur** llamaría aurofilia. Este fenómeno él mismo lo definiría como un enlace formal sencillo entre Au-Au debido a que la distancia entre los núcleos es menor o igual a la suma de los radios de Van-Deer-Waals, para el caso de Au(I) este valor se encuentra entre 2.7 y 3.3Å<sup>18</sup>.

A pesar de que Schmidbaur y otros autores trataron de explicar la interacción aurofilica, los métodos computacionales muestran a lo largo de muchos trabajos, que esta interacción quizá no sea tan sencilla de explicar<sup>19,20,21</sup>.

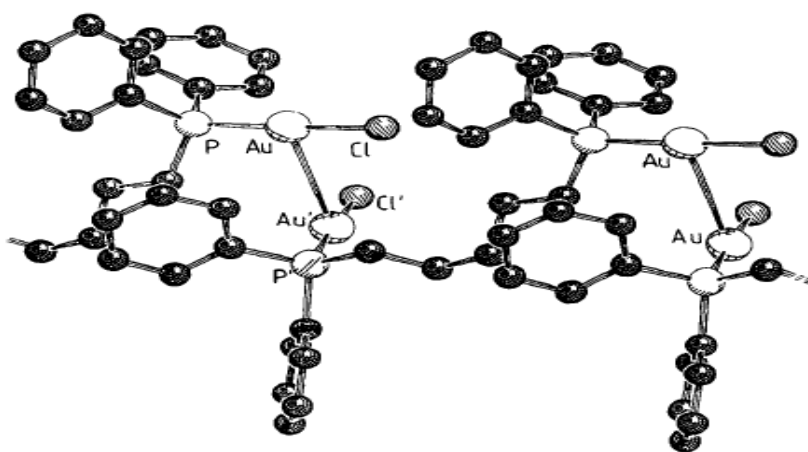
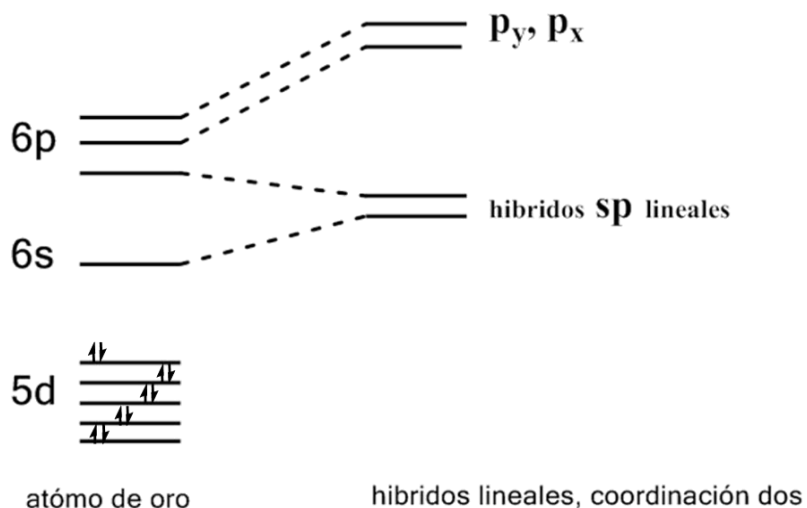


Figura 5. Ilustración de un compuesto donde se puede apreciar la interacción oro(I)-oro(I); (ref.22)

### 2.3.1. Compuestos lineales de oro(I): $[\text{AuL}_2]^+$ , $[\text{AuX}_2]^-$ , $[\text{AuXL}]$

Los compuestos de oro(I) presentan generalmente una geometría lineal. No es trivial comprender y establecer a que es debida la tendencia a favorecer números de coordinación tan bajos, esto comprado con  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ; sin embargo como muchas de las propiedades en química de coordinación, la geometría será consecuencia en gran medida de los ligantes con los cuales se asocia el centro metálico. Puede explicarse *superficialmente* la geometría lineal de los compuestos de oro(I) haciendo uso del método de enlace valencia tomando en cuenta que oro(I) tiene su capa d completamente llena<sup>22</sup>.



**Figura 6.** Se muestra un modelo de hibridación, como propuesta de explicación de las geometrías lineales en compuestos de oro(I)

Sin embargo la teoría de los orbitales moleculares ofrece una explicación más amplia acerca de la naturaleza, enlace y geometría en estos compuestos; esta argumenta que los enlaces están soportados por una mezcla de los orbitales 5d, 6s y 6p. Así es que esta ofrece una explicación a la geometría lineal, e inclusive provee las bases para explicar las interacciones *aurofilicas*<sup>23</sup>. La química de los compuestos de coordinación de oro(I) está ampliamente dominada por compuestos donde los ligantes son preferentemente fosfinas, halogenuros, calcogenuros y ligantes que forman compuestos del tipo organometálicos. Para esta amplia gama de compuestos lineales del tipo  $[AuL_2]^+$ ,  $[AuX_2]^-$  y  $[AuXL]$  se ha podido encontrar que en el estado sólido cristalino tienden a formar unidades discretas de dímeros, oligómeros o polímeros, en los cuales los estudios de difracción de rayos X muestran que son las interacciones aurofilicas las que frecuentemente soportan esta multinuclearidad en los compuestos antes mencionados<sup>24</sup>.



### 2.3.1.1. Efecto e influencia "trans" en compuestos de oro

Uno de los fenómenos de gran interés en la química de los compuestos de coordinación es el denominado efecto *trans*. Este efecto explica como la cinética de la sustitución es influida por los ligantes enlazados en posición *trans* uno del otro en un mismo centro metálico; volviéndose así lábiles estos ligantes para poder ser desplazados o tener reacciones intramoleculares como es en la catálisis homogénea. Este efecto cinético está ampliamente descrito para compuestos con geometría cuadrada plana, pero también se encuentra estudiado para compuestos con geometría lineal como es el caso de los compuestos de oro(I), donde la geometría lineal favorece ese fenómeno entre ligantes.

A diferencia del efecto *trans*, la influencia *trans* es un efecto termodinámico. El cual describe estabilidad de los enlaces metal ligante y con base en esto se puede hablar de cómo las características electrónicas en un ligante puede afectar directamente al ligante *trans* a este. La evidencia más clara de esta influencia está en las distancias de enlace Au(I)-L, en la **tabla 1**. Se ejemplifica esto para algunos compuestos del tipo [AuCl]<sup>11</sup>.

**Tabla 1.** Distancias del enlace Au-Cl para diferentes compuestos, tomado directamente de la cita 11.

<b>Compuesto</b>	<b>Ligante trans</b>	<b>Distancia Au-Cl (pm)</b>
[AuCl(PCl <sub>3</sub> )]	PCl <sub>3</sub>	233
[Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (S(Ph)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(Ph))]	S(Ph)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(Ph)	232.9
[AuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	228.1
[AuCl(PPh <sub>3</sub> )]	PPh <sub>3</sub>	227.9
[AuCl(piperidina)]	piperidina	225.6

## 2.4. Compuestos tipo $[\text{AuX}(\text{PR}_3)]$ ; $\text{X} = \text{Cl}^-$ o $(\text{SR})^-$

La investigación en torno a compuestos de oro con ligantes de tipo fosfina ha producido interesantes resultados, sobre todo por las aplicaciones que han demostrado poseer estos sistemas. Para el caso de los compuestos con fórmula general  $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ , se ha encontrado que demuestran actividad catalítica en reacciones de activación de alquenos y alquinos para llevar a cabo la ciclación en sitios específicos, esto cuando el compuesto es activado para dar origen al catión  $[\text{Au}(\text{PR}_3)]^+$ . Así mismo se tiene reportado que las propiedades catalíticas de los compuestos está directamente relacionado con los grupos R del ligante fosfina<sup>25,26,27</sup>. Además de la actividad catalítica la importancia de los sistemas del tipo  $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$  se encuentra en que son un reactivo de partida muy versátil para la síntesis de compuestos de oro (I), debido a que el ligante cloruro es fácilmente sustituible mediante reacciones de metátesis por otro ligante aniónico o neutro.

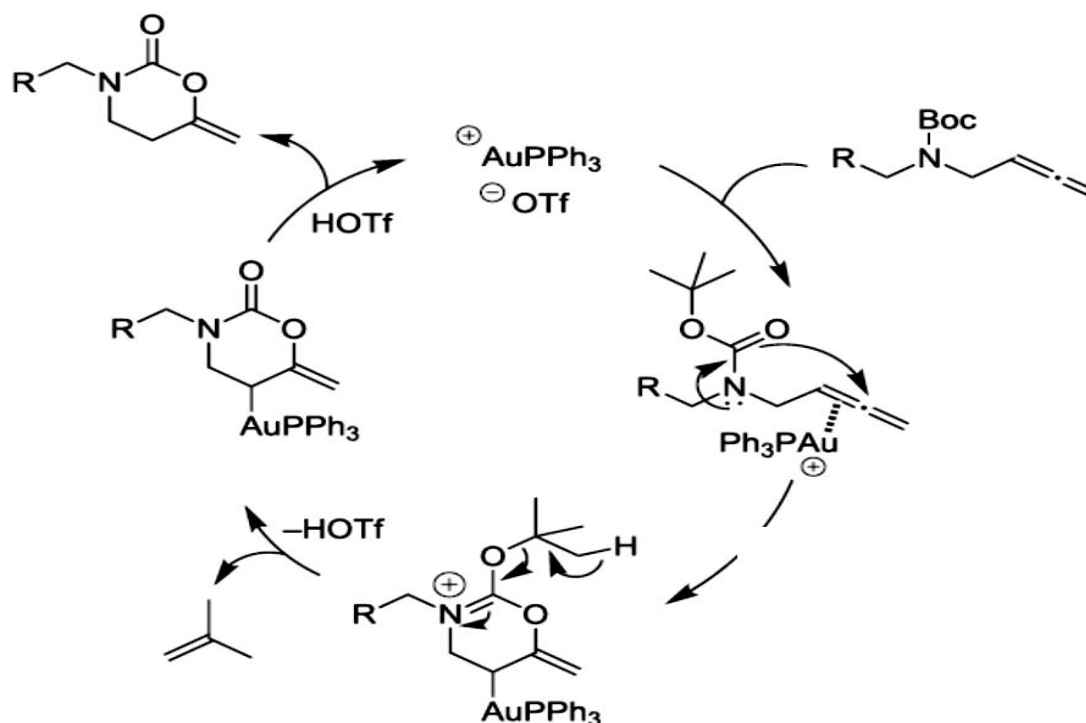


Figura 7. Se ilustra una ciclación catalizada por el ion  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ ; (ref. 25)

Además de lo anteriormente mencionado otra particularidad que está presente en la mayoría de los compuestos de oro(I) con fosfinas y ligantes del tipo halogenuro o tiolato es la luminiscencia, sin embargo, el tema de luminiscencia proveniente de estos compuestos es uno más de los temas de discusión polémicos que presentan estos compuestos. La luminiscencia en compuestos de oro(I) no es única en compuestos con fosfinas monodentadas, ya que se cuenta con un amplio número de referencias que reportan compuestos en los cuales los ligantes fosfina son multidentados, de esta manera muchos reportes aseguran que la luminiscencia en estos compuestos es debida a la interacción aurofilica, ya que al usar ligantes polidentados se promueve la formación de esta<sup>28,29</sup>.

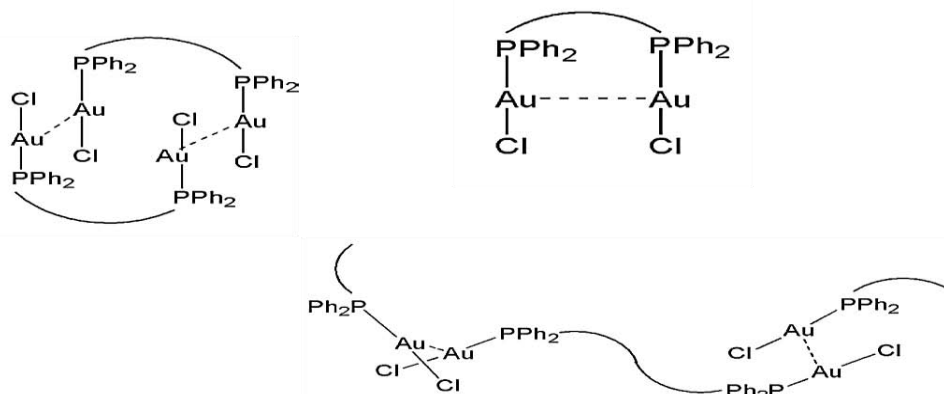


Figura 8. Se ejemplifican diferentes conformaciones para un compuesto con fosfinas puente.

Al igual que lo muestra la fig.8, los ligantes puente pueden ser auxiliares al establecer sistemas que se conocen como "ON-OFF", debido a que es un estímulo externo lo que obliga que la estructura del compuesto cambie y de alguna manera esto se manifieste en las propiedades y aplicaciones de estos compuestos como lo muestra la fig.9<sup>30</sup>.

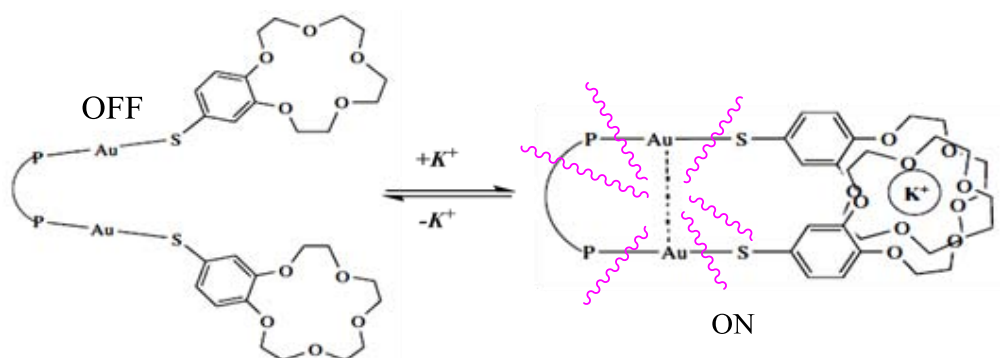


Figura 9. un sistema "ON-OFF", donde se tiene un compuesto de oro(I) con ligantes fosfina y tiolato.

La utilidad de los compuestos de oro tipo  $[Au(SR)(PR_3)]$ , va más allá de ser únicamente compuestos que presenten luminiscencia o que puedan ser utilizados como sensores, ya que en los últimos años ha habido un gran interés por investigar las propiedades que esta clase de compuestos puedan tener como fármacos, el ejemplo más representativo es el (2,3,4,6-tetra-6-acetil-1-tio- $\beta$ -D-glucopiranosato-S de trietilfosfin oro(I)), **mejor conocido comercialmente como "Auranofín"**, utilizado para tratar la artritis reumatoide con éxito, las características de los ligantes fosfina y tiolato estabilizan al catión oro(I) y son lo suficientemente lábiles como para intercambiarse dentro de la célula por otros ligantes con función biológica<sup>31,32</sup>.

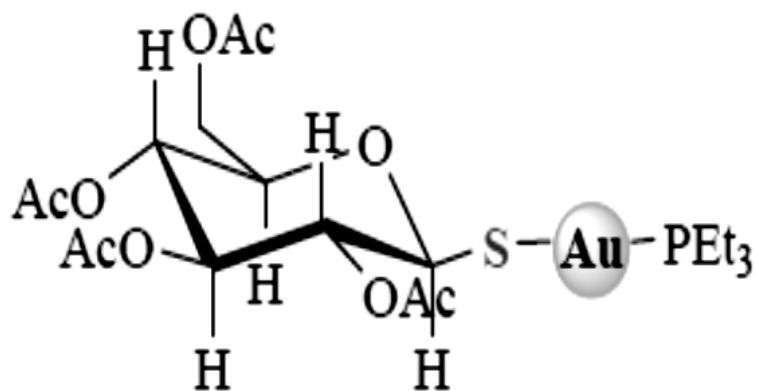


Figura 10. Estructura del Auranofin, un sistema  $[Au(SR)(PR_3)]$  utilizado como fármaco.

## 2.5. Ligantes tipo fosfina

La cantidad de ligantes conocidos en química de coordinación en los cuales el átomo donador sea fósforo es inmensa, esto nos pone a pensar en las características que poseen este tipo de ligantes y porque son de los ligantes comúnmente empleados en toda clase de procesos que implican el uso de compuestos de coordinación, entre estos destacan las fosfinas monodentadas de fórmula general  $PR_3$ .

Las fosfinas pueden ser simétricas con los tres grupos orgánicos idénticos o asimétricas donde uno, dos o los tres sustituyentes en el átomo de fósforo sean diferentes. La versatilidad de los ligantes fosfina radica principalmente en que al poder tener una amplia gama de combinaciones entre estos sustituyentes se puede modificar de manera precisa, sistemática y controlada los efectos estéricos y electrónicos cuando estas forman parte de un compuesto de coordinación.

Las características que poseen las fosfinas monodentadas ( $\text{PR}_3$ ) contrastadas con las aminas correspondientes ( $\text{NR}_3$ ) les permiten ser "*mejores ligantes*". Las fosfinas pueden ser consideradas bases blandas según Lewis, ya que es el par electrónico libre que posee el átomo de fósforo el que forma el enlace de coordinación con los metales, siendo favorecida la donación tipo  $\sigma$  del átomo de fósforo hacia el átomo metálico central. Aunque está documentado que las fosfinas son de los pocos ligantes que presentan el fenómeno de retrodonación, en el cual el metal dona densidad electrónica al ligante, alojándola en los orbitales  $\sigma^*$  del enlace C-P, este fenómeno de retrodonación  $\pi M \rightarrow \text{PR}_3$  puede ser modificado variando la estructura y propiedades electrónicas de los sustituyentes que contenga la fosfina, lo que consigue es tener un control respecto al factor electrónico que aporta la fosfina en un compuesto<sup>33,34</sup>.

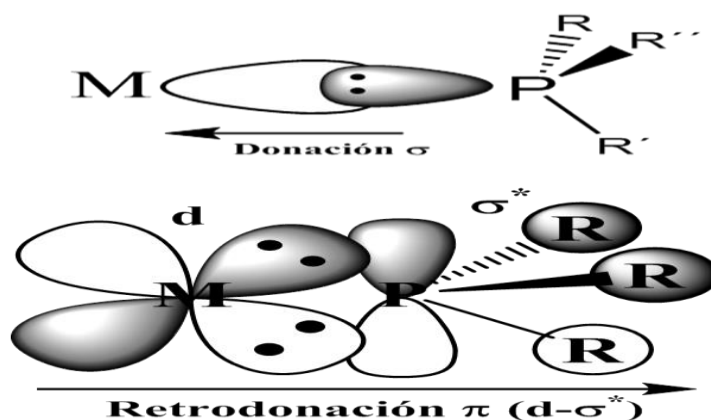


Figura 11. Representación de los enlaces M-L en las fosfinas

Otra propiedad importante de las fosfinas es que es sencillo tener un control sobre los factores estéricos, esto se logra con la combinación adecuada de sustituyentes según sea el caso, la manera más conocida y estudiada de medir el aporte estérico en una fosfina es por medio del llamado ángulo de "cono" o ángulo de Tolman  $\theta$  (fig.12), este ángulo se deriva del volumen que ocupan los sustituyentes en torno al átomo de fósforo<sup>35,36</sup>. Ambos factores estérico y electrónico, definen la reactividad y estabilidad de una fosfina, así como de los compuestos de coordinación que esta eventualmente forme.

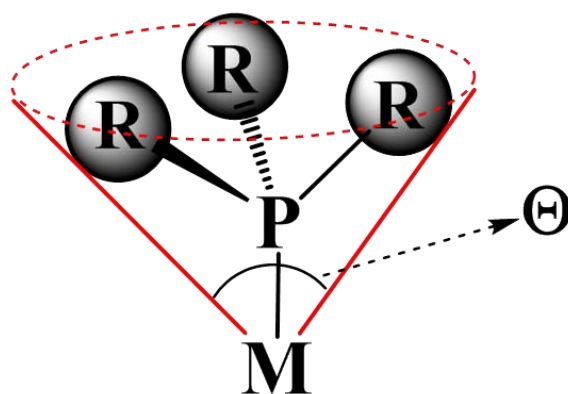


Figura 12. Representación de cómo se considera el ángulo de Tolman

Una ventaja de trabajar con ligantes tipo fosfina es la posibilidad de análisis por medio de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ , ya que además de ser una muy poderosa herramienta de caracterización estructural también es una herramienta que sirve para darse una idea de los fenómenos electrónicos que se suscitan en un compuesto de coordinación<sup>37</sup>.

### 2.5.1. Fosfinas fluoradas

El flúor, el elemento más electronegativo y el más reactivo que se encuentra en la tabla periódica, el flúor es el único elemento capaz de reaccionar con casi todos los elementos de la tabla periódica, el mejor ejemplo es el compuesto  $[\text{XeF}_6]$ , no es de sorprender el interés que existe en estudiar los efectos ocasionados por la presencia de flúor en diferentes moléculas.

En el caso particular de las fosfinas, la presencia parcial o total de flúor en los sustituyentes de la fosfina puede tener un gran impacto en las propiedades de los compuestos que estas fosfinas formen, a diferencia de sus análogos hidrogenados.

Uno de los efectos de la presencia de grupos electroattractores en una fosfina es la disminución energética de los orbitales  $\sigma^*$  P-C, lo cual favorece la retrodonación por parte del metal a la fosfina. La presencia de grupos fluorados no solo contribuye a la retrodonación, sino que también logra disminuir el carácter de base de Lewis conforme aumenta el número de sustituyentes fluorados<sup>38</sup>. Kermit y colaboradores estudiaron los efectos y estabilidad de los compuestos que contenían fosfinas fluoradas como ligantes, con ello describen un orden en la estabilidad de una serie de compuestos que contienen  $P(C_6F_5)_3$ ,  $P(C_6F_5)_2(C_6H_5)$  y  $P(C_6F_5)(C_6H_5)_2$  como ligantes<sup>39,40</sup>.

El trabajo de Kermit trata de establecer como idea principal que el carácter básico de la fosfina disminuye conforme aumenta el número de anillos fluorados, este importante antecedente nos muestra además la facilidad o dificultad que tendrán estos ligantes a sufrir reacciones de sustitución sumado a la contribución que ejerce el efecto *trans*.



Reacción 2. Equilibrio de sustitución de fluoroarilfosfinas.

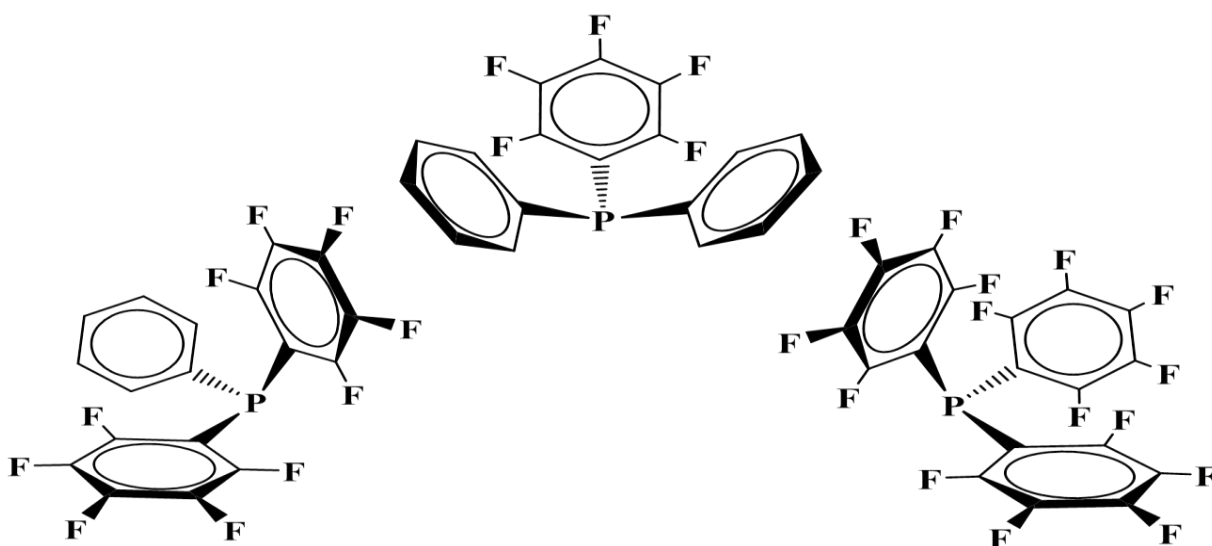


Figura 13. Representación de las fluoroarilfosfinas citadas y utilizadas en este trabajo.

## 2.6. Ligantes tipo tiolato ( $\text{SR}^-$ )

Al igual que los ligantes que contienen **fosforo** en su estructura, existe una enorme cantidad y diversidad en ligantes donadores por **azufre** como átomo donador en su estructura, entre la diversidad de ligantes azufrados, se encuentran los tiolatos  $\text{SR}^-$ , los tiolatos en comparación con su análogo del grupo 16 los álcoxidos  $\text{OR}^-$  pueden ser considerados bases más "blandas", por lo tanto pueden considerarse mejores nucleófilos, los tiolatos son ligantes versátiles, esto debido a su capacidad para poder formar fácilmente compuestos de coordinación, donde por la capacidad de donar los pares libres que contiene el átomo de azufre podrá formar compuestos mono nucleares y polinucleares, esta capacidad es modulada por los efectos electro atractivos de inducción que contengan los sustituyentes en el ligante<sup>41</sup>.

Investigaciones en el tema abordan la existencia de retro-donación  $\pi \text{M} \rightarrow \text{L}$  al átomo de azufre, en las cuales se discute la participación de los orbitales  $\sigma^* \text{C-S}$  e inclusive de los orbitales 3d del azufre<sup>42</sup>.

Los ligantes del tipo tiolato han sido un tema de interés general en la química de coordinación, esto debido a la cantidad de compuestos existentes en sistemas biológicos donde están presentes enlaces entre el azufre y algún metal, como es el caso de las metaloproteínas, como la ferredoxina, NADH deshidrogenasa, hidrogenasas, succinato-coenzima Q reductasa y nitrogenasa<sup>43</sup>.

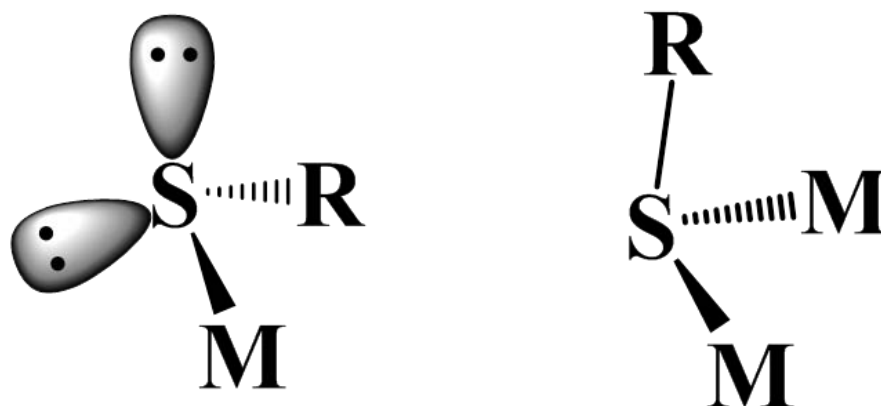


Figura 14. Diferentes maneras en las que los ligantes tiolato pueden enlazarse a uno o varios centros metálicos.



### 2.6.1. Tiolatos fluorados ( $\text{SR}_F$ )

Algunas de las características que poseen los ligantes de tipo tiolato son, la afinidad por unirse a ciertos centros metálicos y la formación de compuestos multi-nucleares. Se ha encontrado que estas características pueden ser moduladas por la presencia de grupos fluorados o átomos de flúor en la estructura del tiolato<sup>44</sup>.

La polarización de la densidad electrónica en el átomo de azufre, consecuencia de la presencia de grupos fluorados puede ser una herramienta para el diseño de compuestos con características (electrónicas y estéricas) específicas, en conjunto con el hecho que al tener sustituyentes fuertemente electronegativos se favorecerán los fenómenos de retro-donación hacia el átomo de azufre por parte del metal.

Entre las aplicaciones que se tienen reportadas al utilizar fluorotiolatos como ligantes destacan la capacidad de activar compuestos para llevar a cabo procesos catalíticos, además estos ligantes logran formar compuestos en los cuales estabilizan estados de oxidación inusuales. Estructuralmente se ha encontrado que los ligantes tipo fluorotiolato favorecen las interacciones metal-ligante del tipo intramolecular, las cuales son de interés ya que logran activar el enlace C-F (**fig.15**)<sup>45,46</sup>.

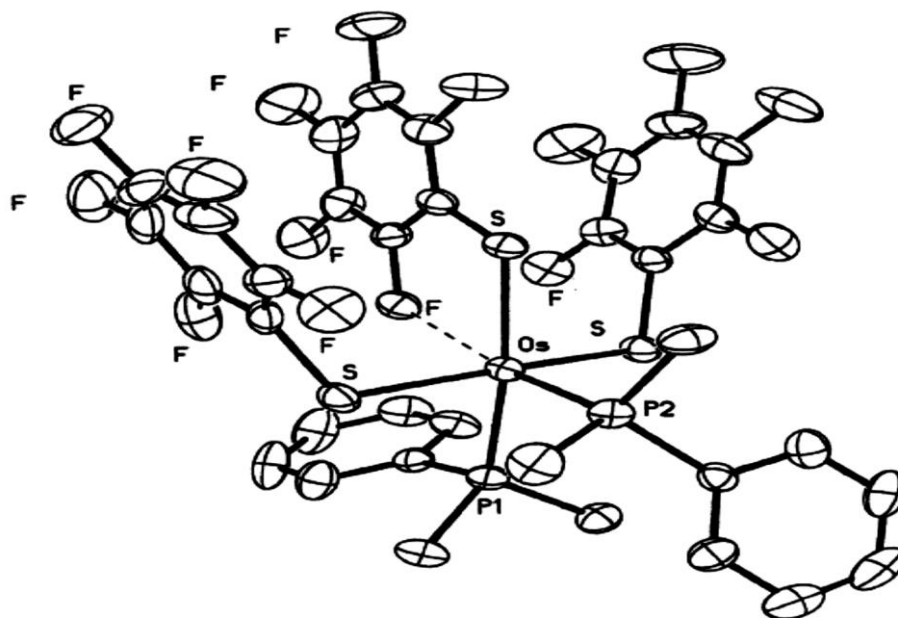


Figura 15. Ejemplo de interacción Metal-ligante del tipo intramolecular(Os-F)

### 3. Objetivos

#### 3.1. Objetivos generales

Llevar a cabo la síntesis y caracterización por medio de técnicas convencionales de espectroscopía (IR, ME-FAB<sup>+</sup>, UV-Vis, RMN-(<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P)), de una serie de compuestos de coordinación en los cuales el centro metálico es oro(I) con la fórmula general [Au(SR<sub>F</sub>)(PR<sub>3</sub>)], con PR<sub>3</sub> = P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> y SR<sub>F</sub> = <sup>-</sup>S(CF<sub>3</sub>) **a**, <sup>-</sup>S(CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) **b**, <sup>-</sup>S(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) **c**, <sup>-</sup>S(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4) **d**, <sup>-</sup>S(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4) **e** y <sup>-</sup>S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2-3,5</sub>) **f** (**fig.16**); así como el estudio de las características que presenten las series de compuestos propuestos.

#### 3.2. Objetivos particulares

- Estudiar la influencia *trans* ejercida por los ligandos utilizados.
- Contribuir al conocimiento existente acerca de los compuestos de coordinación de oro(I) y en especial a los efectos que presenta el uso de ligandos con sustituyentes altamente fluorados.

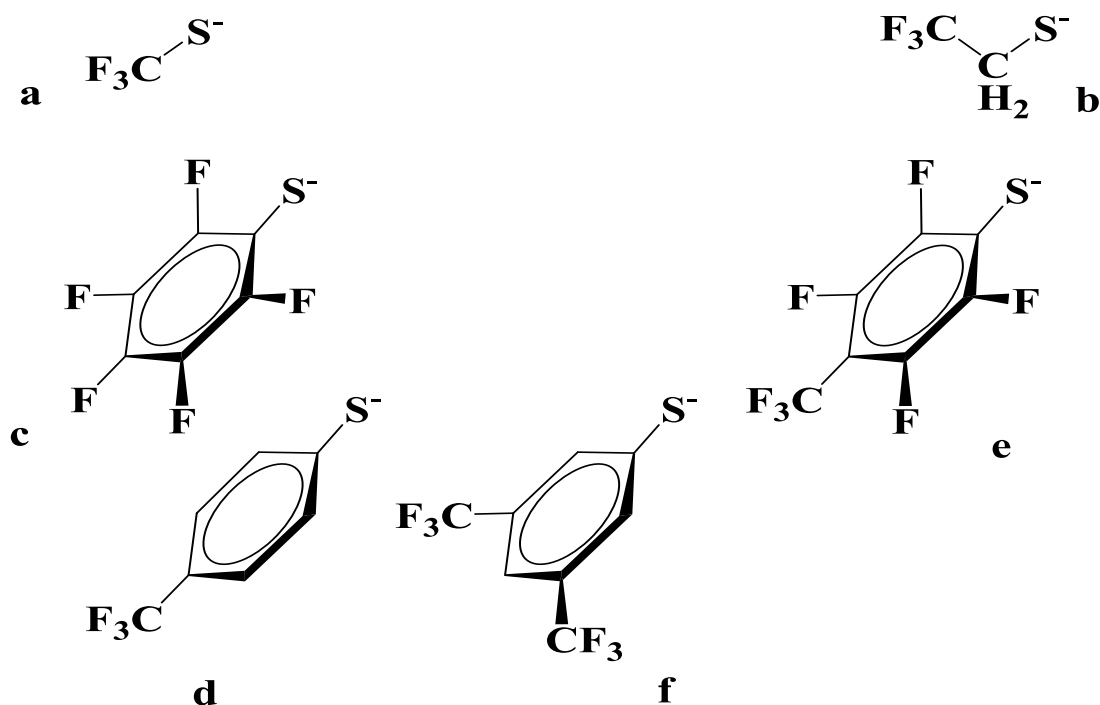


Figura 16. Serie de fluorotiolatos utilizados.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. Reactivos y equipos.

#### 4.1.1. Reactivos.

Los reactivos fueron utilizados sin ningún tratamiento previo, tal cual fueron obtenidos de proveedores comerciales; la tabla 2 proporciona sus datos de distribuidor y pureza.

Tabla 2. Características de los reactivos empleados en el trabajo.

<b>Reactivo</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza%</b>
<b><math>Pb(COOCH_3)_2</math></b>	<i>Analytyka</i>	99.5
<b><math>C_4H_4S</math></b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	99
<b><math>K[AuCl_4]</math></b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	98
<b><math>AgF</math></b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	99
<b><math>HS(CH_2CF_3)</math></b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	95
<b><math>HS(C_6F_5)</math></b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	97
<b><math>HS(C_6H_4(CF_3)-4)</math></b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	96
<b><math>HS(C_6F_4(CF_3)-4)</math></b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	98
<b><math>HS(C_6H_3(CF_3)_{2-3,5})</math></b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	96
<b><math>P(C_6F_5)(C_6H_5)_2</math></b>	<i>Aldrich</i>	96
<b><math>P(C_6F_5)_2(C_6H_5)</math></b>	<i>Oakwood-Products</i>	95
<b><math>P(C_6F_5)_3</math></b>	<i>Oakwood-Products</i>	97

Los disolventes empleados provienen de fuentes comerciales, con tratamiento previo de secado según técnicas estándar<sup>47</sup> y requerimiento del propio disolvente, posteriormente fueron almacenados sobre mallas moleculares de **4 Å** en bulbos de vidrio al vacío.

#### **4.1.2. Instrumentación.**

Los análisis instrumentales fueron obtenidos gracias al apoyo de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI).

- Los espectros de IR fueron adquiridos en un equipo FTIR Spectrum RXI de Pelkin Elmer con un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  y con una resolución espectral mínima de 0.8  $\text{cm}^{-1}$ , mediante reflectancia total atenuada (ATR).
- Los espectros de RMN fueron adquiridos en espectrómetros de 300 y 400 MHz Marca Varian Modelo VNMRS, con sonda Broad Band Switchable de dos canales de radiofrecuencia ( $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ ) ( $^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ ), Sonda de Detección Indirecta de dos canales de radiofrecuencia ( $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ ) ( $^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ ), usando como referencia externa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0ppm) para  $^{31}\text{P}$  y ácido trifluoroacético (-76.55) para  $^{19}\text{F}$ . Usando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente a menos que se indique lo contrario.
- La espectrometría de masas de los compuestos se llevó a cabo en un equipo Espectrómetro de masas de la marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a cromatógrafo de gases de la marca Thermo, modelo Trace CG Ultra (columna capilar DB5), utilizando Bombardeo con átomos rápidos como modo de ionización y detección de iones positivos (FAB+) en una matriz de alcohol nitro bencílico (NBA).
- La difracción de rayos X en monocristal se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X-monocristal Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), colimadores de 0.3, 0.5 y 0.8 mm para cada radiación.
- El análisis elemental se realizó en el Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CNHS utilizando cisteína como compuesto de calibración.
- Los espectros de UV-Vis y Fluorescencia se realizó en un espectrofluorímetro Horiba Fluoromax, con lámpara de arco de Xenón con un rango de 220 a 600nm para excitación y de 290 a 850nm para emisión.

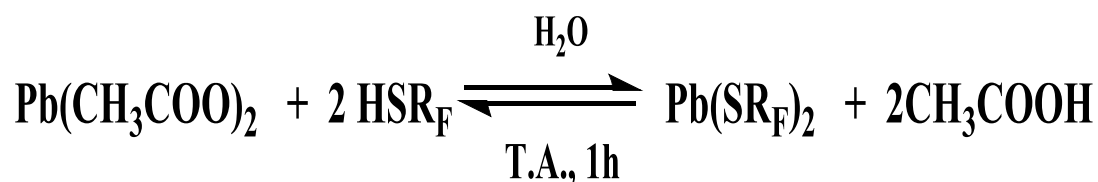
## 4.2. Procedimientos Experimentales.

### 4.2.1. Síntesis de las materias primas

#### - Síntesis de los tiolatos de plomo

**NOTA:** Todos los tioles y tiolatos de plomo tienden a despedir olores sumamente intensos y desagradables, todos deben ser trabajados en la campana y los residuos deben ser tratados con las precauciones correspondientes.

La síntesis de los tiolatos de plomo  $Pb(SR_F)_2$  se realizó siguiendo los métodos reportados<sup>48</sup>, la reacción se muestra a continuación.



*Reacción 3. Síntesis general de los tiolatos de plomo.*

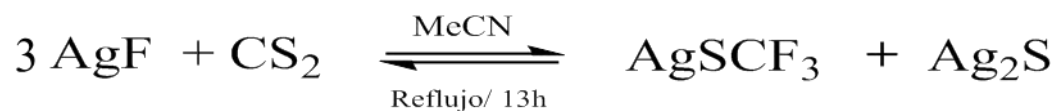
Los tioles  $HSR_F$ , que fueron empleados al igual que los rendimientos de los correspondientes tiolatos se muestran en la tabla 3.

*Tabla 3. Proporción empleada de tioles (mmol) y rendimientos de los productos obtenidos.*

Tiol/ (mmol)empleados	Solubilidad	Rend. producto $Pb(SR_F)_2$
<b>HS(CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)/ (17 mmol)</b>	Acetona	91%
<b>HS(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)/ (25 mmol)</b>	Acetona/THF	87%
<b>HS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4)/ (28 mmol)</b>	THF/DMSO	89%
<b>HS(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4)/ (8 mmol)</b>	Acetona/DMSO	82%
<b>HS(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,5)/ (20 mmol)</b>	Acetona/THF	85%

- **Síntesis de trifluorometil-tiolato de plata  $\text{AgSCF}_3$**

Se siguen metodologías reportadas, haciendo modificación solamente en el tiempo de reacción<sup>49</sup>. **Reacción 4.**



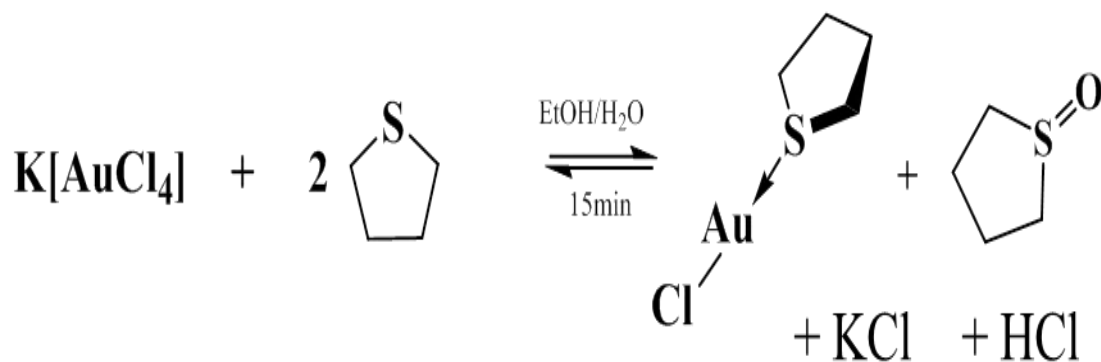
*Reacción 4. Síntesis del trifluorometiltiolato de plata*

IRTF: 1057.98, 935.65, 784.02, 753.01

$^{19}\text{F}$  RMN(282 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  -22.38(s).

- **Síntesis de  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$**

Se utiliza la metodología reportada<sup>50</sup>, de la cual solamente se modificaron las cantidades de los reactivos, **reacción 5.**



*Reacción 5. Síntesis de  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$*

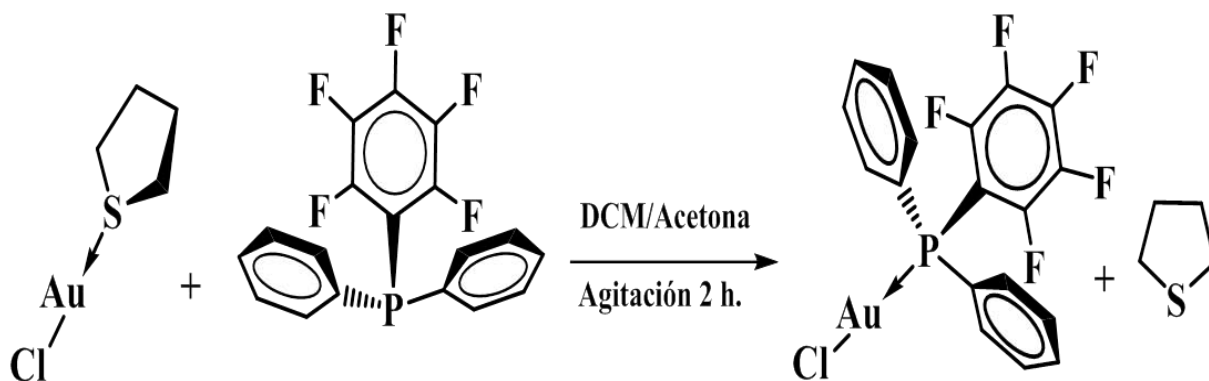
**Nota:** Todos los experimentos mencionados a continuación se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno (Praxair, 99.998 %) usando matraces schlenk, cánulas y una línea doble de vacío-nitrógeno.

- **Síntesis de los compuestos tipo  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n)]$**

Los tres compuestos tipo  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n)]$  fueron sintetizados utilizando la misma metodología, mencionando como ejemplo detallado la síntesis de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{F}_5))]$ .

A una disolución de  $[\text{AuCl}(\text{tth})]$  (822 mg, 2.56 mmol) en 10 mL de cloruro de metileno se adicionó lentamente una disolución de  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (903 mg, 2.56 mmol) en 30 mL de acetona, se dejó en agitación al resguardo de la luz por 2 h, pasado el tiempo al abrir el sistema se pudo percibir el olor característico del tth, se redujo el volumen del disolvente por medio de vacío y se precipitó con n-hexano, se filtró al vacío y se lavó repetidas ocasiones con n-hexano para eliminar el tth producto de la reacción, se obtuvo un rendimiento de 91% (1.31 g, 2.33 mmol), el producto obtenido,  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ , es un sólido de apariencia cristalina color blanco, estable a las condiciones atmosféricas, altamente soluble en cloruro de metileno, cloroformo, acetona y THF. Punto de fusión (169-171°C),

**reacción 6.**



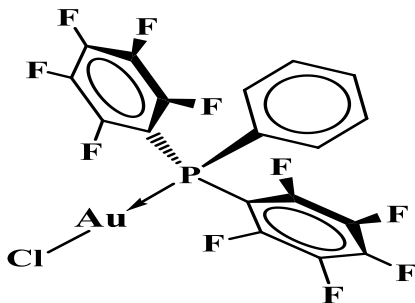
Reacción 6. Síntesis de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

IRTF  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3054.95, 1644.23, 1516.93, 1478.42, 1436.58, 1093.36, 1025.48, 998.68, 979.39, 848.65, 744.96, 688.12, 631.10, 534.70, 517.76, 477.12.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 584.

<sup>19</sup>F RMN(282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -126.89(m), -148.26(m), -160.42(m).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}RMN(122 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  18.64(t).

- **[AuCl(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]**

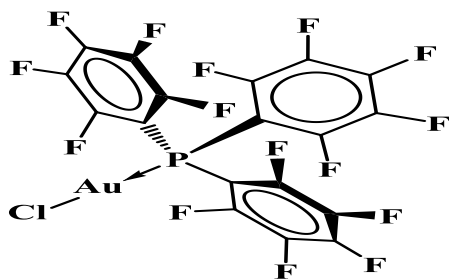
Rendimiento 82% (1.22g, 1.82mmol), el producto, sólido de aspecto cristalino, muestra estabilidad a las condiciones atmosféricas y presenta solubilidad en cloruro de metileno, acetona, THF y cloroformo. Punto de fusión (170-172 °C).

IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3049.79, 2935.33, 1644.96, 1520.19, 1474.94, 1438.24, 1298.38, 1094.20, 977.73, 853.23, 745.26, 523.51, 495.42.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 675.

<sup>19</sup>F RMN(376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -127.41(m), -143.57(m), -157.27(m).

<sup>31</sup>P{H} RMN(162 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -5.86(q).

- **[AuCl(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]**

Rendimiento 87% (1.30 g, 1.71 mmol), sólido blanco de aspecto cristalino, presenta estabilidad a las condiciones atmosféricas por periodos de tiempo relativamente cortos (3-5 semanas). Punto de fusión(234-237°C, d).

IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2923.02, 1645.78, 1519.54, 1474.31, 1390.85, 1298.92, 1266.47, 1149.70, 1092.54, 1026.36, 976.54, 855.29, 841.12, 767.30, 726.77, 639.15.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 765

<sup>19</sup>F RMN(376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -128.00(m), -141.42(m), -156.71(m).

<sup>31</sup>P{H}RMN(162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -33.268(s).

*d*= descomposición

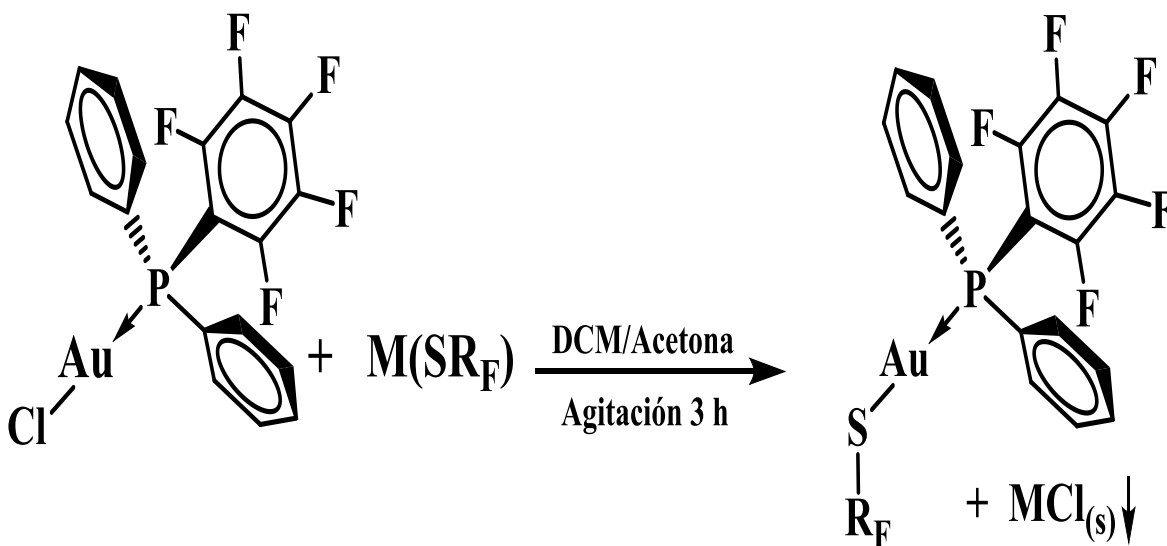


#### 4.2.2. Síntesis de compuestos tipo $[AuSR_F(P(C_6H_5)_{3-n}(C_6F_5)_n)]$

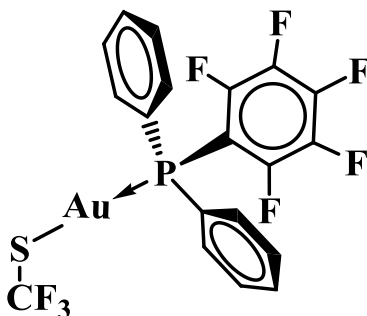
##### 4.2.2.1. Síntesis de compuestos tipo $[AuSR_F(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$

La síntesis de los seis compuestos tipo  $[AuSR_F(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$  fue realizada con el procedimiento general mostrado a continuación.

A una disolución de  $[AuCl(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$  (150 mg, 0.256 mmol) en 20 mL de cloruro de metileno se adiciono lentamente una disolución estequiométrica del correspondiente tiolato de plomo  $Pb(SR_F)_2$  (en el caso de  $[AuSCF_3(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$  fue utilizado el tiolato de plata  $AgSCF_3$ ) en 20 mL de acetona, la mezcla se dejó en agitación con barra magnética por 3 h; Pasado el tiempo se destapo el sistema, pudo notarse claramente la aparición de un precipitado blanco el cual se consideró que se trataba de  $PbCl_2$  ( $AgCl$  para  $[AuSCF_3(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$ ), *el cual es un subproducto de la reacción, **reacción 7***. La reacción se filtró al vacío sobre celita obteniendo una disolución completamente traslucida (en algunos casos con tenues tonos amarillos), la disolución se evaporó por medio de vacío obteniendo un aceite incoloro. Se agregó n-hexano para precipitar el producto esperado. En todos los casos una porción de los productos fue disuelta en cloroformo y se le agregó una mezcla 2:1 n-hexano/tolueno con el fin de obtener cristales adecuados para difracción de Rx.



Reacción 7. Síntesis general de los compuestos  $[AuSR_F(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$

- **[AuSCF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]**

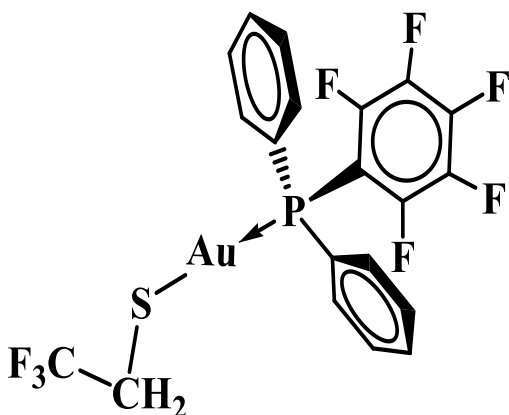
Rendimiento: 89% (148.2 mg, 0.228 mmol), polvo blanco soluble en DCM, Acetona y cloroformo, es estable a las condiciones atmosféricas. Punto de fusión: indeterminado, el producto se descompone por arriba de **120 °C**.

IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1644.41, 1523.69, 1478.25, 1437.22, 1389.94, 1296.65, 1078.21, 979.81, 740.27, 689.03, 516.97, 476.80.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 651.

<sup>19</sup>F RMN(282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -20.02(s), -126.08 (m), -144.85 (m), -158.04 (m).

<sup>31</sup>P{H} RMN(122 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  15.70 (t).

- **[AuSCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]**

Rendimiento: 87% (155 mg, 0.233 mmol), polvo blanco altamente soluble en cloroformo, acetona y THF. Punto de fusión: indeterminado, el producto se descompone por arriba de **126 °C**.

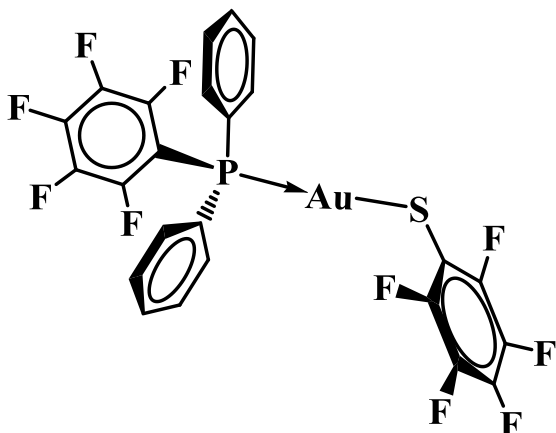
IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2954.57, 2923.87, 2853.43, 1643.35, 1516.84, 1477.93, 1438.37, 1390.97, 1298.54, 1253.74, 1237.60, 1100.42, 1090.28, 1061.50, 979.70, 692.98, 685.30, 514.30, 478.01.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 665.

<sup>1</sup>H RMN(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.46(q).

<sup>19</sup>F RMN(282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -68.15(t), -125.85(m), -145.19(m), -157.97 (m).

<sup>31</sup>P{H} (122 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  22.00 .

- **[AuSC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]**

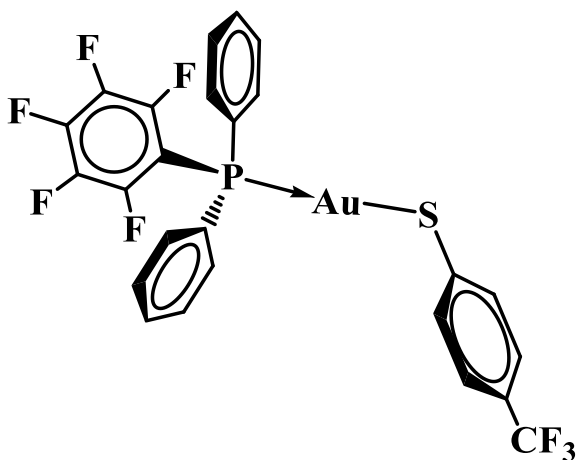
Rendimiento: 91 % (172 mg, 0.231 mmol), el producto fue obtenido en forma de un polvo con un tenue color amarillo, soluble en cloruro de metileno, cloroformo, acetona y THF. Punto de fusión: indeterminado, el producto descompone por arriba de **130 °C**.

IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3067.96, 2959.61, 1640.61, 1520.51, 1505.20, 1471.89, 1438.23, 1388.42, 1294.10, 1096.06.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 748.

<sup>19</sup>F RMN(376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -126.23(m), -132.89(m), -145.30(m), -158.20(m), -162.65(m), -164.57(m);

<sup>31</sup>P{H} RMN(162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  20.42(s).

- **[AuS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]**

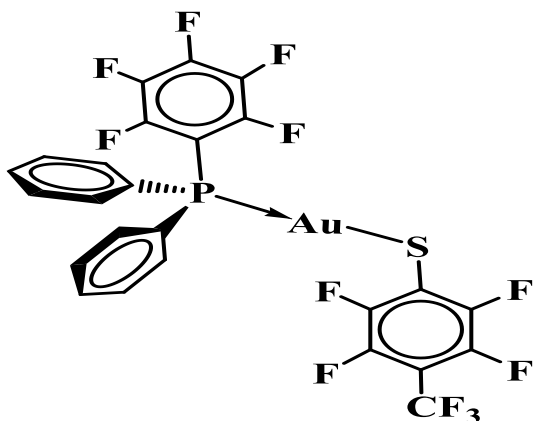
Rendimiento: 76% (141mg, 0.195 mmol), el producto fue obtenido como un polvo de tenue color amarillo, presenta solubilidad en cloruro de metileno, cloroformo, acetona, THF, MeCN y tolueno (caliente). Punto de fusión: indeterminado, el producto descompone por arriba de **145 °C**.

IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1640.52, 1596.77, 1518.76, 1475.21, 1436.14, 1400.15, 1389.63, 1319.71, 1129.15, 1087.97, 1061.52, 979.98, 819.14, 748.24, 692.74, 528.03, 515.50, 471.10.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 726.

<sup>19</sup>F RMN(376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -62.53(s), -126.23 (m), -145.32 (m), -158.29(m).

<sup>31</sup>P{H} RMN(162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  22.18(s).

- **[AuS(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]**

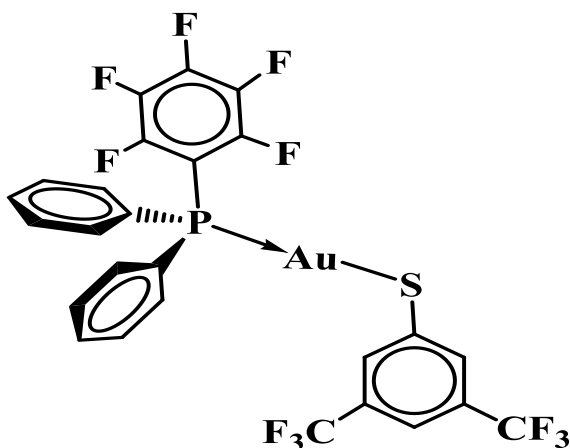
Rendimiento: 84 % (172 mg, 0.216 mmol), polvo blanco con tenue color verdoso, presenta una alta solubilidad en acetona, cloruro de metileno, cloroformo y THF. Punto de fusión: indeterminado, el producto descompone por arriba de **120°C**.

IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3055.81, 1644.48, 1518.34, 1478.22, 1437.52, 1390.14, 1093.84, 979.57, 744.93, 688.22, 535.09, 518.01, 477.65, 429.16.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 798.

<sup>19</sup>F RMN(376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -58.46(t), -128.78(m), -134.43(m), -146.76(m), -147.53(m), -160.70.

<sup>31</sup>P{H} RMN(162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  15.82(s)

- **[AuS(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,5)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]**

Rendimiento: 86 % (175 mg, 0.221 mmol), polvo blanco ligeramente amarillento, el producto presenta solubilidad en cloroformo, cloruro de metileno y acetona. Punto de fusión: indeterminado, el compuesto descompuso por arriba de **135°C**.

IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3090.30, 2963.04, 1479.72, 1456.12, 1437.86, 1346.23, 1276.15, 1263.19, 1200.74, 1173.15, 1132.87, 1106.01,, 889.74, 846.02, 808.32, 711.38, 698.02, 681.53.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 794.

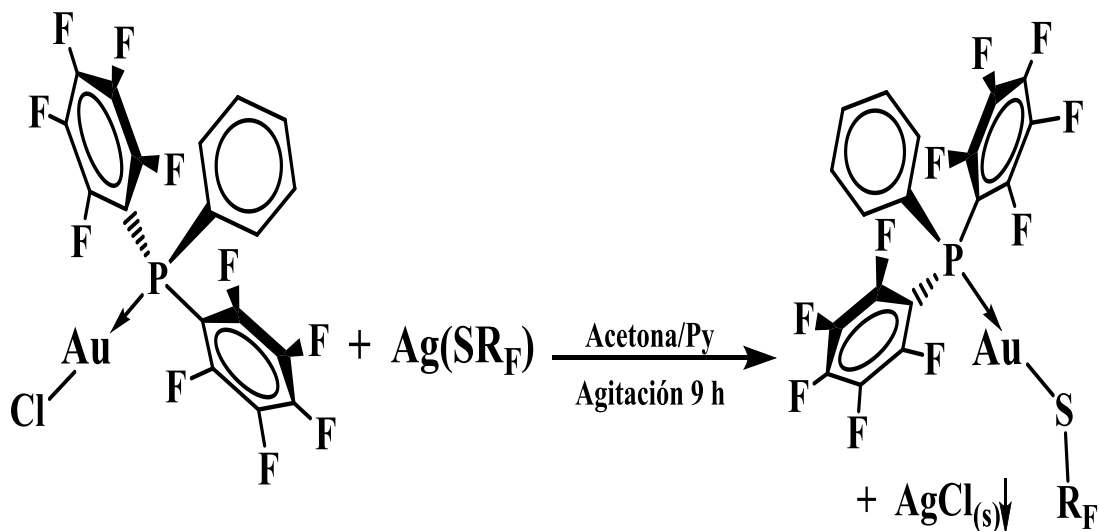
<sup>19</sup>F RMN(282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -65.96(s), -128.88 (m), -147.34 (m), -160.47 (m).

<sup>31</sup>P{H} RMN(121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  18.46(s) .

#### 4.2.2.2. Síntesis de $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$

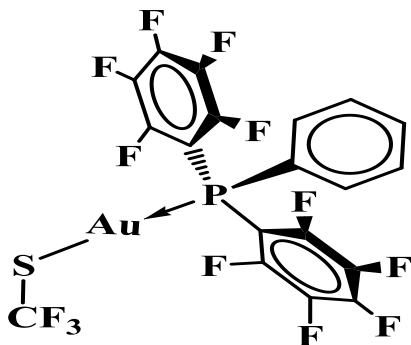
La síntesis de los compuestos tipo  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$  fue llevada a cabo mediante el siguiente procedimiento experimental.

Se preparó por medio de ultrasonido una suspensión estequiométrica del correspondiente tiolato de plata en 30 mL de acetona, a esta suspensión se le agregaron unas gotas de piridina con el objetivo de disolver el tiolato de plata. Seguidamente se adiciono una disolución de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$  (150 mg, 0.222 mmol) en 10 mL de acetona. La mezcla se mantuvo en agitación mediante barra magnética durante 9h. Pasado el tiempo, la reacción fue monitoreada por medio de CCF en placa de alúmina, mostrando así la desaparición de las materias primas y la notable aparición de una nueva especie en disolución, también fue notoria la aparición de un precipitado blanco ( $\text{AgCl}$ ) como subproducto de la reacción, **reacción 8**. La mezcla de reacción fue filtrada al vacío sobre una capa de celita y carbón activado; la disolución fue reducida usando vacío a un volumen mínimo, del cual se intentó obtener el producto por medio de precipitación con hexano frío.



Reacción 8. Síntesis general de los compuestos  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$

- **[AuSCF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]**



Rendimiento: 67% (110mg, 0.149mmol), polvo blanco, presenta solubilidad en todos los disolventes orgánicos convencionales, sensible a las condiciones atmosféricas, su almacenamiento requiere atmosfera de nitrógeno y refrigeración.

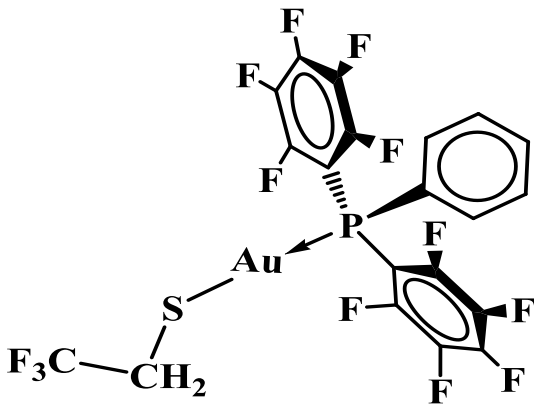
IRTF  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 1644.59, 1595.80, 1522.98, 1475.45, 1439.15, 1390.03, 1302.86, 1147.37, 1096.53, 1081.75, 979.83.

EM(FAB<sup>+</sup>) m/z 741.

<sup>19</sup>F RMN(376 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -20.28 (s), -127.43 (m), -143.50 (m), -157.21 (m).

<sup>31</sup>P{H} RMN(162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.27 (s).

- **[AuSCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]**



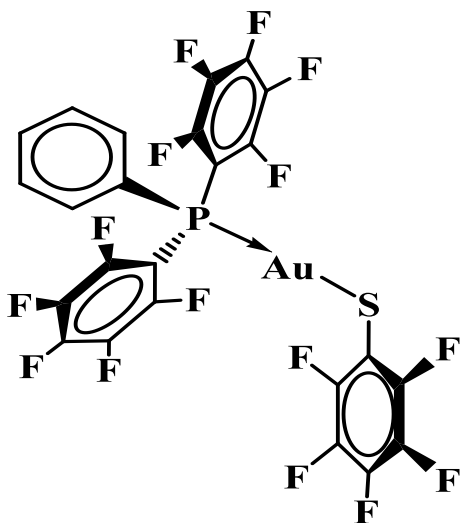
Rendimiento: indeterminado; el producto se aísla como una aceite incoloro sumamente espeso, sensible a las condiciones atmosféricas y propenso a la descomposición en periodos cortos de tiempo, su almacenamiento requiere refrigeración y atmosfera de nitrógeno.

EM(FAB<sup>+</sup>): m/z 100% 640

<sup>19</sup>F RMN(471 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -68.38 (t), -128.53 (m), -148.79 (m), -159.71 (m).

<sup>31</sup>P{H} RMN(202 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.82 (s).

- **[AuSC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]**

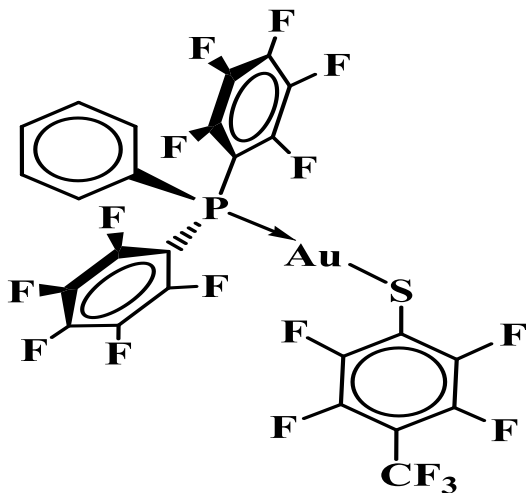


Rendimiento: indeterminado, el producto se obtuvo como un aceite amarillento, presenta una alta solubilidad en todos los disolventes orgánicos convencionales. Sensible a las condiciones atmosféricas en periodos cortos de tiempo, su almacenamiento requiere refrigeración y atmosfera de nitrógeno.

<sup>19</sup>F RMN(471 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -127.09(m), -132.49(m), -143.52(m), -157.09(m), -161.66(m), -163.93(m).

<sup>31</sup>P{H} RMN(202 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -0.38(s) .

- **[AuS(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]**



Rendimiento: indeterminado, el producto se obtuvo como un aceite con ligero tono verdoso, presenta una alta solubilidad en todos los disolventes orgánicos convencionales. Sensible a las condiciones atmosféricas en periodos cortos de tiempo, su almacenamiento requiere refrigeración y atmosfera de nitrógeno.

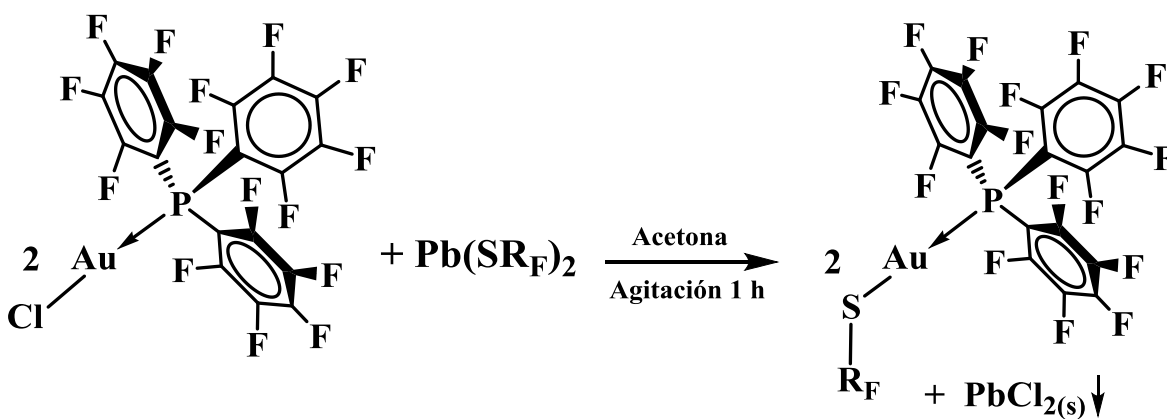
<sup>19</sup>F RMN(282 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -58.56(s), -130.00(m), -134.41(m), -1460.40(m), -159.92(m).

<sup>31</sup>P{H} RMN(121 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -5.69(s) .

#### 4.2.2.3. Síntesis de los compuestos $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$

A continuación se describe el procedimiento que se llevó a cabo con el objetivo de obtener los compuestos tipo  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$ .

A una disolución de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$  (200 mg, 0.262 mmol) en 20 mL de Acetona se le agrego gota a gota durante 10 min una disolución estequiométrica del correspondiente tiolato de plomo en 5 mL de acetona, **reac.9**. La mezcla de reacción fue dejada en agitación con barra magnética durante 1 h, transcurrido el tiempo de reacción fue notoria la aparición de un precipitado blanco, el cual se supuso se trataba de cloruro de plomo sin embargo por sus características se descartó la premisa directa de que se tratara de cloruro de plomo, este sólido se filtró y se reservó para su análisis.



Reacción 9. Síntesis general de los compuestos  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$

#### 4.3. Experimento de Disociación de fosfinas

Se parte de una disolución de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$  (10mg, 0.013mmol) en 2mL de  $\text{CDCl}_3$  para ser medido mediante RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se adicionaron en sólido  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  (5.78mg, 0.013mmol),  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (4.61mg, 0.013mmol) y  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (3.44mg, 0.013mmol) en ese orden, se adquirieron los respectivos espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  posterior a la adición de cada una de las fosfinas.

#### 4.4. Calculo de las cargas de Mulliken

Todos los cálculos fueron llevados a cabo con el software Gaussian g09w con interface Gauss view 05<sup>51</sup>, se efectuaron optimizaciones espaciales sin restricciones usando el método MP2 y como base se usó LANL2MB la cual considera efectos relativistas.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se describen y se detallan los resultados obtenidos en el presente trabajo.

### 5.1. compuestos tipo $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n)]$

La síntesis de los compuestos tipo  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n)]$  ( $n=1, 2, 3$ ) fue eficiente respecto a los métodos reportados<sup>52</sup>, ya que no solo se obtuvieron rendimientos altos, sino que los tres poseen una alta pureza, esto último es verificable por medio del punto de fusión de cada uno de los compuestos y los respectivos análisis espectroscópicos, a continuación se mencionan algunas características de los tres precursores **tabla 4**.

**Tabla 4.** Algunas características físicas de los precursores.

Compuesto	Rendimiento (reportado)	Color/Apariencia	Pf °C (Reportado)
$[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	91% (64%)	Blanco/ Cristales finos	169-171 (164-165)
$[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$	82% (61%)	Blanco/ Cristales finos	170-171 (164)
$[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$	87% (53%)	Blanco/ Cristales finos	234-237d (230-340)d

#### - Espectroscopia vibracional (IR)

Para los tres compuestos tipo  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n)]$  se obtuvieron los espectros de IR, al compararlos con los espectros de las fosfinas libres fue posible identificar las bandas más características de esta clase de compuestos, esto con base en lo que se encuentra reportado para compuestos similares<sup>53, 54</sup>.

En el caso de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  se pudieron identificar las bandas más representativas, las cuales se muestran en la **fig.17**. entre todas las bandas fue posible localizar una banda fina en  $1024.48 \text{ cm}^{-1}$ , esta banda al compararla con lo reportado se puede asignar a los estiramientos del fósforo cuando este se encuentra en un entorno tetraédrico y unido a un metal(vP-Au)<sup>55</sup>.

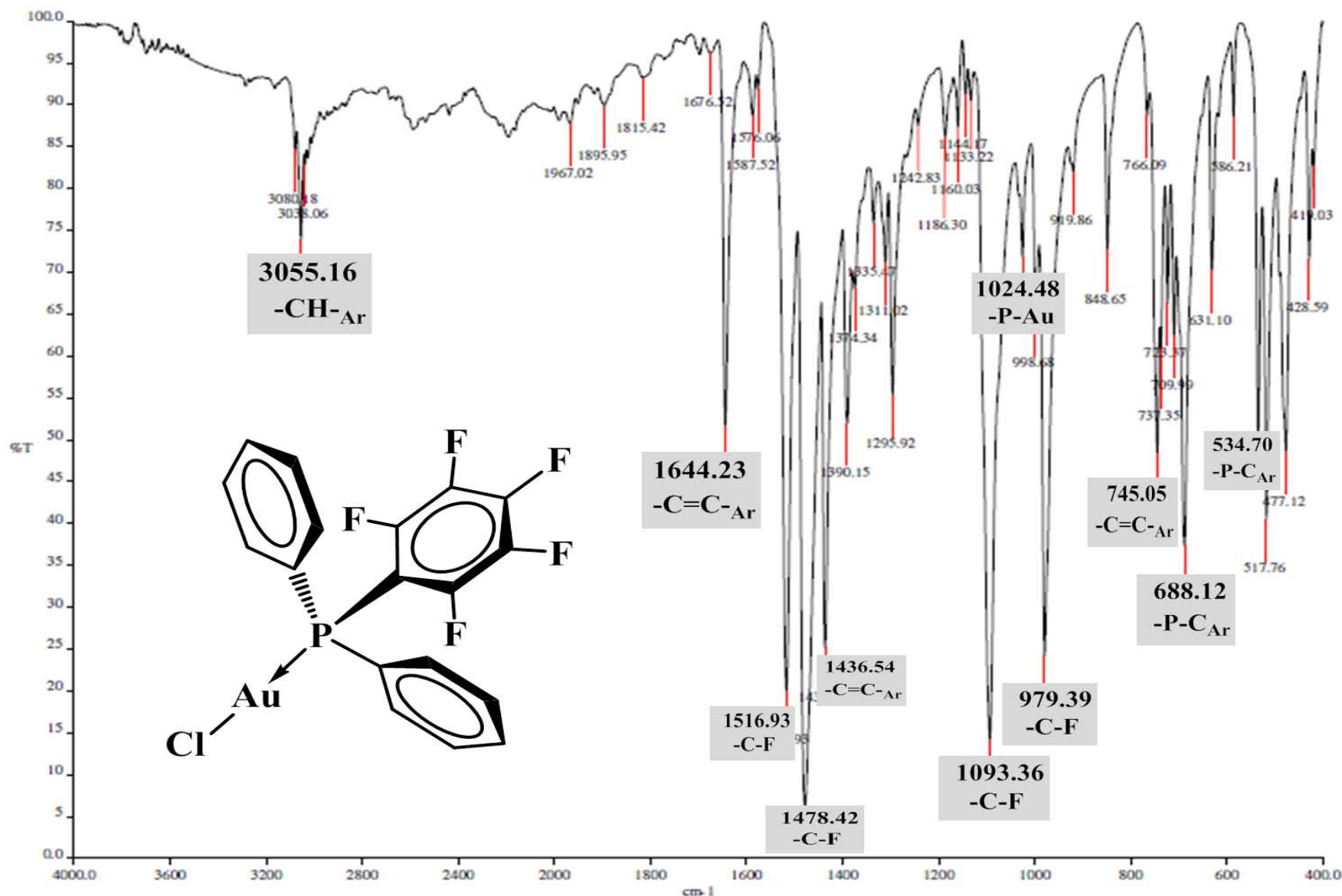


figura 17. Espectro de IR para el compuesto  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ , se muestran las bandas más representativas.

En el caso de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$  el análisis de IR mostro un espectro similar al del compuesto  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ , esto se puede atribuir a que las bandas significativas son las mismas para ambos compuestos, la única variable es un ligero desplazamiento en las bandas.

El compuesto  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$  muestra en el espectro de IR la ausencia de las bandas en la región de  $3000\text{-}3100\text{cm}^{-1}$  debido a que estas bandas son asociadas a los estiramientos  $\nu\text{C-H}$  en los anillos aromáticos. Esto tiene sentido al saber que en el compuesto  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$  no hay presentes ningún enlace C-H.

De esta manera las bandas más representativas para los tres compuestos se resumen en la **tabla 5**.

*Tabla 5. Asignación de las bandas de IR más representativas para los compuestos tipo  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n)]$  los valores mostrados se encuentran en  $\text{cm}^{-1}$ .*

<b>Asignación</b>	<b><math>[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]</math></b>	<b><math>[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]</math></b>	<b><math>[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]</math></b>
<b>P-C</b>	<b>534.70</b>	<b>523.51</b>	<b>516.37</b>
	<b>688.12</b>	<b>688.84</b>	-----
<b><math>\nu\text{P-Au}</math></b>	<b>1025.48</b>	<b>1025.52</b>	<b>1026.36</b>
	<b>745.05</b>	<b>745.26</b>	<b>767.30</b>
<b><math>\nu\text{C=C}</math></b>	<b>1436.54</b>	<b>1438.24</b>	<b>1390.85</b>
	<b>1644.23</b>	<b>1644.96</b>	<b>1645.78</b>
	<b>979.39</b>	<b>977.73</b>	<b>976.54</b>
<b><math>\nu\text{C-F}</math></b>	<b>1093.36</b>	<b>1094.20</b>	<b>1092.54</b>
	<b>1478.42</b>	<b>1474.94</b>	<b>1474.31</b>
	<b>1516.93</b>	<b>1520.19</b>	<b>1519.54</b>
<b><math>\nu\text{C-H}_{(\text{Ar})}</math></b>	<b>3055.16</b>	<b>3049.79</b>	-----
	<b>3038.06</b>	<b>2935.53</b>	-----

- RMN  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$

Al igual que en el análisis de espectroscopia vibracional se compararon los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las fosfinas con el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los tres compuestos tipo  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n)]$ , fue notorio el cambio en el desplazamiento químico y el decremento de las constantes de acoplamiento  $^3J_{\text{P-F}}$ .

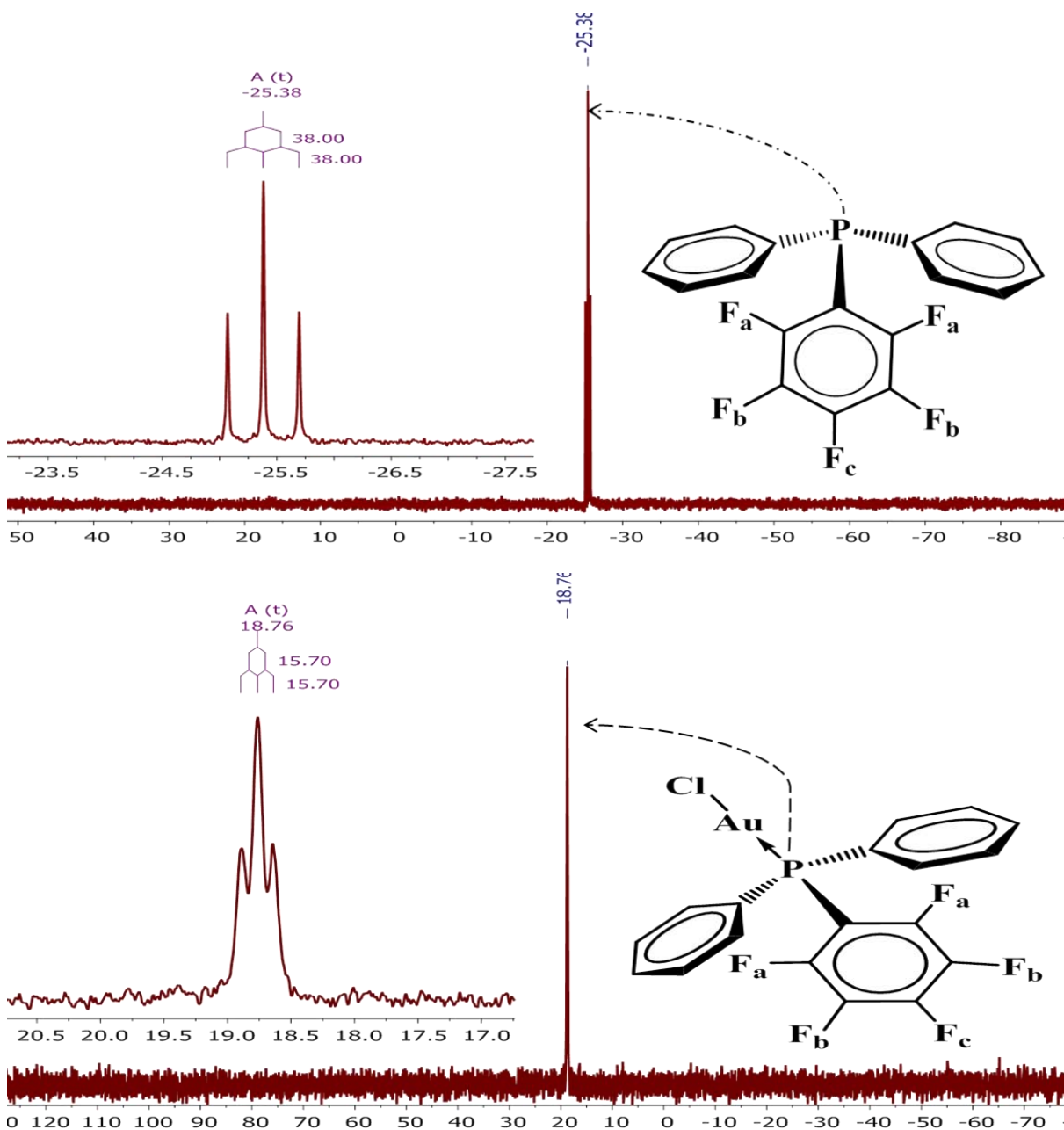


Figura 18. Se muestran los espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , en la parte de arriba se encuentra el espectro correspondiente a la fosfina libre, en la parte de abajo se encuentra el espectro del precursor  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ , para ambos espectros se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

En espectro se observa que la fosfina presenta un acoplamiento F-P ( $^3J_{P-F}$ ) el cual puede ser analizado como un sistema AX<sub>2</sub> de primer orden, esto siempre y cuando el núcleo que se estudie sea  $^{31}P$ , esto nos ofrece una explicación a las multiplicidades que presentan las señales en los espectros de  $^{31}P\{^1H\}$ . Para los espectros de  $^{31}P\{^1H\}$  de los otros dos compuestos el acoplamiento  $^3J_{P-F}$ , sin embargo, en el caso de  $[AuCl(P(C_6F_5)_3)]$  el acoplamiento es indeterminado debido a que el ancho de la señal no permite observar ni medir este valor. El decremento en el acoplamiento  $^3J_{P-F}$  es un indicativo de cómo se puede estar distribuyendo la densidad electrónica respecto al núcleo de fósforo en estos compuestos.

Se ofrece la información resumida de RMN  $^{31}P\{^1H\}$  para las tres fosfinas y para los tres compuestos tipo  $[AuCl(P(C_6H_5)_{3-n}(C_6F_5)_n)]$  **tabla 6**.

Tabla 6. Información de  $^{31}P\{^1H\}$ RMN para las tres fosfinas y para los tres precursores. Todos los espectros fueron adquiridos en CDCl<sub>3</sub>.

COMPUESTO	$\delta_m$ (ppm)	$^3J_{P-F}$ (Hz)
<b>P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></b>	-25.38 <sub>t</sub>	38.00
<b>[AuCl(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]</b>	18.76 <sub>t</sub>	15.70
<b>P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)</b>	-47.46 <sub>q</sub>	32.55
<b>[AuCl(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]</b>	-5.86 <sub>q</sub>	18.90
<b>P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub></b>	-74.97 <sub>hept</sub>	36.29
<b>[AuCl(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]</b>	-33.25 <sub>hept</sub>	indeterminado

Para los espectros de  $^{19}F$  el análisis es más complicado debido a que las señales respectivas a flúor provienen de anillos aromáticos, las señales pueden ser asignadas usando como principal criterio el desplazamiento químico, sin embargo, cuando las señales tienen desplazamientos muy cercanos puede hacerse uso de la multiplicidad que estas exhiben, el análisis de multiplicidades únicamente es realizado de manera figurativa ya que en un sistema de segundo orden es complejo realizar una correcta asignación de los valores de los acoplamientos presentes, **figura 19**. Así mismo se resume la información relevante para los tres compuestos  $[AuCl(P(C_6H_5)_{3-n}(C_6F_5)_n)]$  en la **tabla 7**.

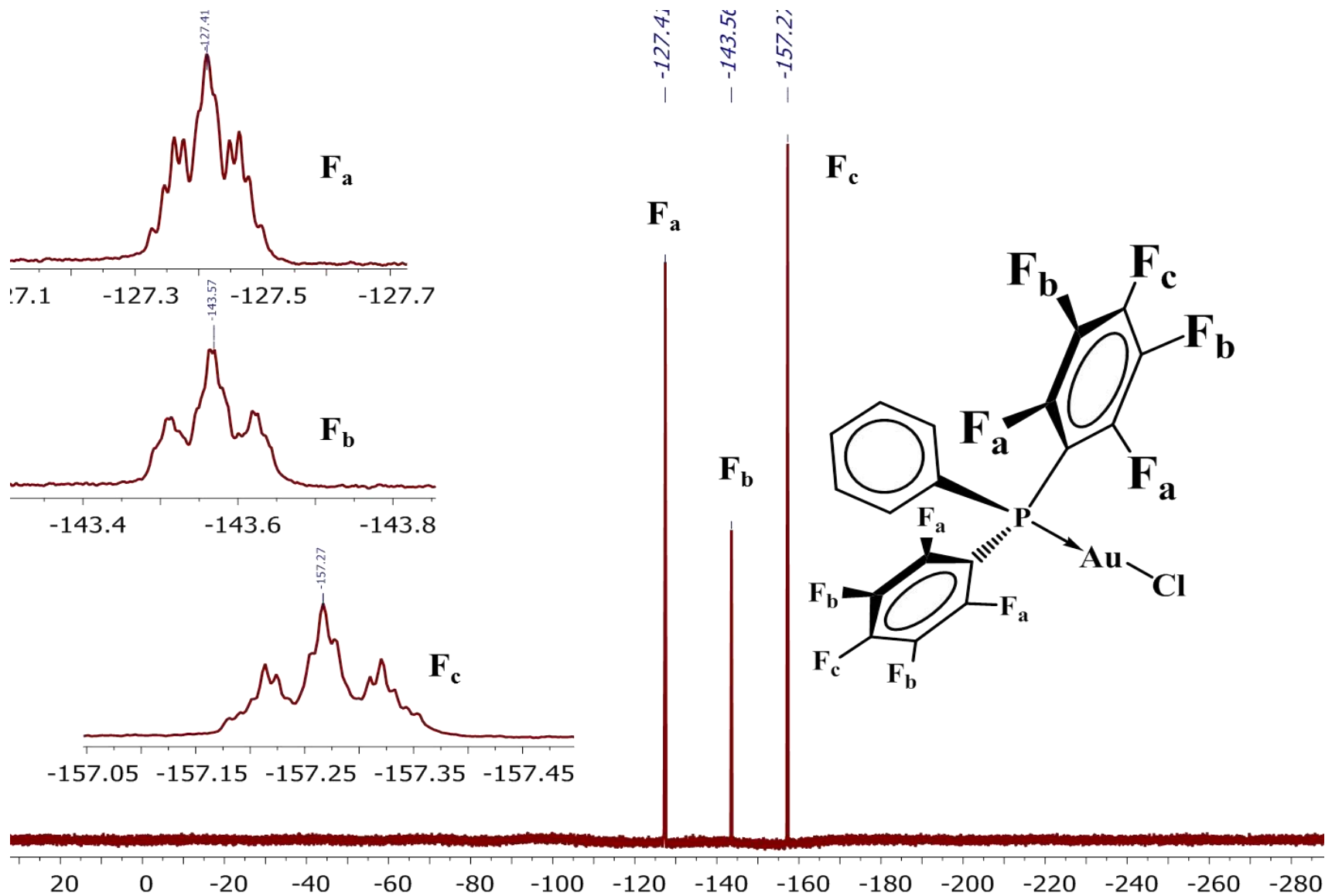


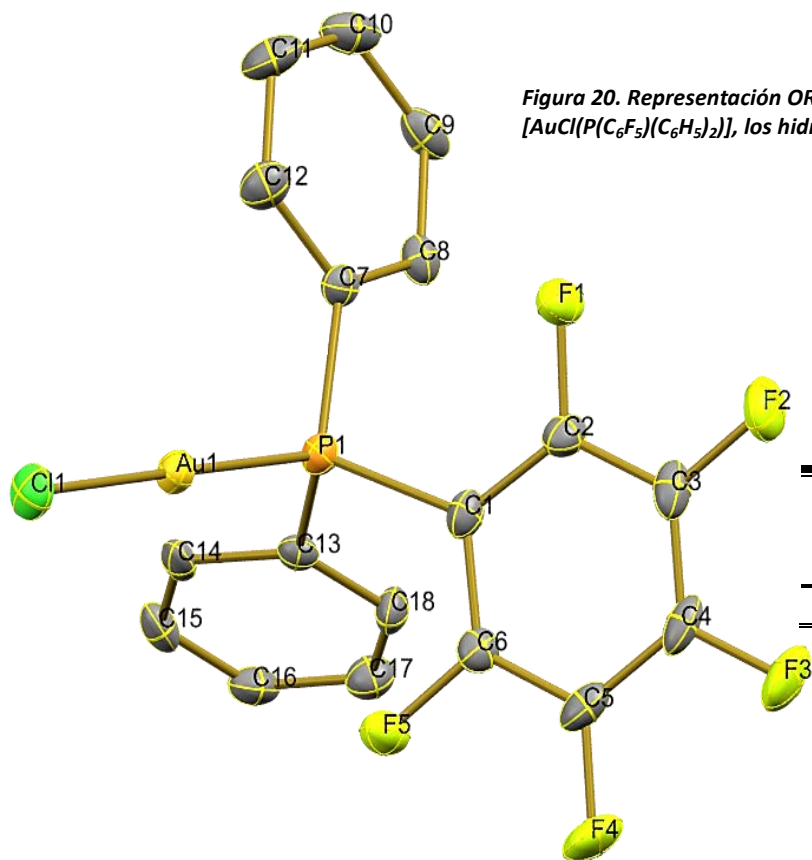
Figura 19. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  para  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$ , el espectro fue obtenido usando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente

Tabla 7. Datos respectivos de RMN  $^{19}\text{F}$  para los tres compuestos tipo  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_n(\text{C}_6\text{F}_5)_n]$ .

COMPUESTO	$\delta$ (multiplicidad) ppm
$[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$	-126.88 (m), -148.25 (m), -160.42 (m)
$[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$	-127.41 (m), -143.57 (m), -157.27 (m)
$[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$	-127.51 (m), -140.59 (m), -155.91 (m)

### - Difracción de Rayos X

La técnica de síntesis de los tres precursores permitió obtener cristales adecuados para ser analizados por medio de difracción de rayos X, en un diagrama ORTEP se muestran las estructuras de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  y de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$  al igual que algunos datos obtenidos de la estructura que resultan útiles, en el caso de  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$  la estructura se encuentra en el acta cristalográfica<sup>56</sup>.



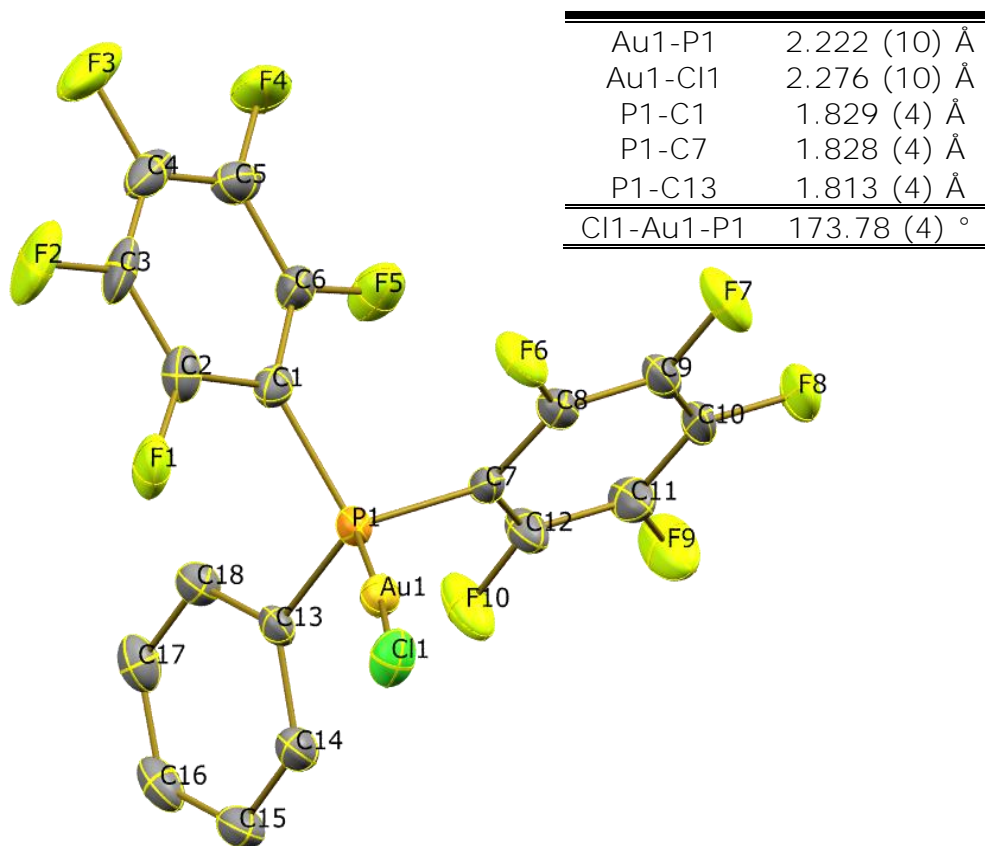


Figura 21. Representación ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$ , los hidrógenos han sido omitidos por claridad.

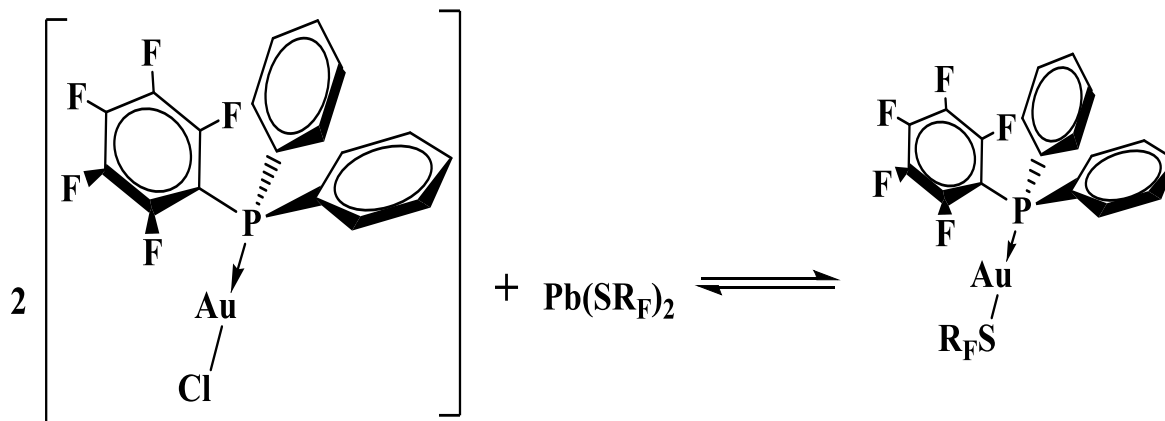
Los tres compuestos resultaron ser estables en condiciones atmosféricas, sin embargo, son propensos a una descomposición lenta, presentando un cambio de color, pasando de un blanco perlado a un café pardo, posiblemente debido a la presencia de oro elemental como un subproducto de la descomposición, la descomposición de los compuestos se debe en gran medida a la oxidación de la fosfina. Como primer resultado concreto de la síntesis de estos tres precursores se puede establecer un orden de estabilidad frente a la descomposición por oxidación del ligante de la siguiente manera.





### 5.1. Serie $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

Los seis compuestos objetivos pudieron ser sintetizados haciendo uso de la reacción de metátesis con el correspondiente tiolato de plomo (en el caso de  $[\text{AuSCF}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  fue empleada la metátesis con el tiolato de plata).



Para los seis compuestos se realizó análisis elemental, sin embargo, los porcentajes encontrados de hidrogeno, azufre y carbono están muy desviados respecto a los porcentajes calculados teóricamente. Esto es muy común para compuestos de este tipo debido a la presencia de altos porcentajes de flúor en la molécula, ya que la técnica de análisis elemental se basa en la disociación de la molécula por medio de combustión y así poder cuantificar los elementos por medio de la detección de los óxidos correspondientes. Pero al existir flúor, fosforo y metales de transición en la molécula el procedimiento se torna un poco complicado, ya que la conversión total de carbono a  $\text{CO}_2$  por medio de combustión no es efectiva debido a la fuerza existente en el enlace C-F. Este no es el único problema que origina la presencia de flúor en el análisis elemental, sé sabe que el porcentaje de enlaces C-F que son disociados derivan en la formación de HF, el cual es sumamente reactivo y produce anomalías en el detector, por lo cual los porcentajes de los elementos a cuantificar poseerá una gran desviación con respecto al valor que se calcule teóricamente para C, H y S.

Se presentan los porcentajes de carbono obtenidos, los cuales caen sobre el intervalo de error que se encuentra reportado para el analisis elemental de compuestos similares, el cual abarca del 1-5% de error<sup>57</sup> **Tabla 8**.

Tabla 8 . Porcentaje de carbono obtenido por medio de análisis elemental.

Compuesto	ID	Calc. (Exp.)%	%Error
[AuSCF <sub>3</sub> (P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )]	1	35.1(35.09)	0.03
[AuSCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )]	2	36.16(35.79)	1.02
[AuSC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )]	3	38.52(38.78)	0.67
[AuS(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )-4)(P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )]	4	41.34(41.36)	1.00
[AuS(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )-4)(P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )]	5	37.61(36.85)	2.02
[AuS(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -3,5)(P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )]	6	39.31(39.26)	0.11

- Los compuestos fueron obtenidos con buenos rendimientos. Esto en gran medida es debido a la precipitación cloruro de plomo como subproducto de la reacción ya que esto reduce la necesidad de elaboradas técnicas de purificación como la cromatografía en columna, y basta con filtración para separar el producto de los subproductos formados. Se muestran algunas de las características encontradas para estos primeros seis compuestos. **Tabla 9**.

Tabla 9. Algunas características físicas de los compuestos sintetizados.

Comp.	Rendimiento %	Apariencia	P.f °C	Solubilidad
1	89	Polvo blanco	120, d	1 <sup>***</sup> , 2 <sup>***</sup> , 3 <sup>**</sup>
2	87	Polvo blanco	126, d	1 <sup>***</sup> , 2 <sup>***</sup> , 3 <sup>*</sup> , 4 <sup>*</sup>
3	91	Polvo blanco	130, d	1 <sup>***</sup> , 2 <sup>**</sup> , 3 <sup>**</sup> , 4 <sup>*</sup>
4	76	Polvo amarillento	145, d	1 <sup>**</sup> , 2 <sup>***</sup> , 3 <sup>**</sup> , 4 <sup>***</sup> , 5 <sup>**</sup>
5	84	Polvo verdoso	120, d	1 <sup>**</sup> , 2 <sup>***</sup> , 3 <sup>**</sup> , 4 <sup>**</sup>
6	86	Polvo amarillento	135, d	1 <sup>***</sup> , 2 <sup>**</sup> , 3 <sup>***</sup>

Dónde: d = descomposición. 1= diclorometano, 2= cloroformo, 3= acetona, 4= THF, 5= MeAc.  
 \*\*\*bastante, \*\*normal, \*poco.

### 5.1.1. Compuesto 1. $[\text{AuSCF}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

#### - Espectroscopia vibracional

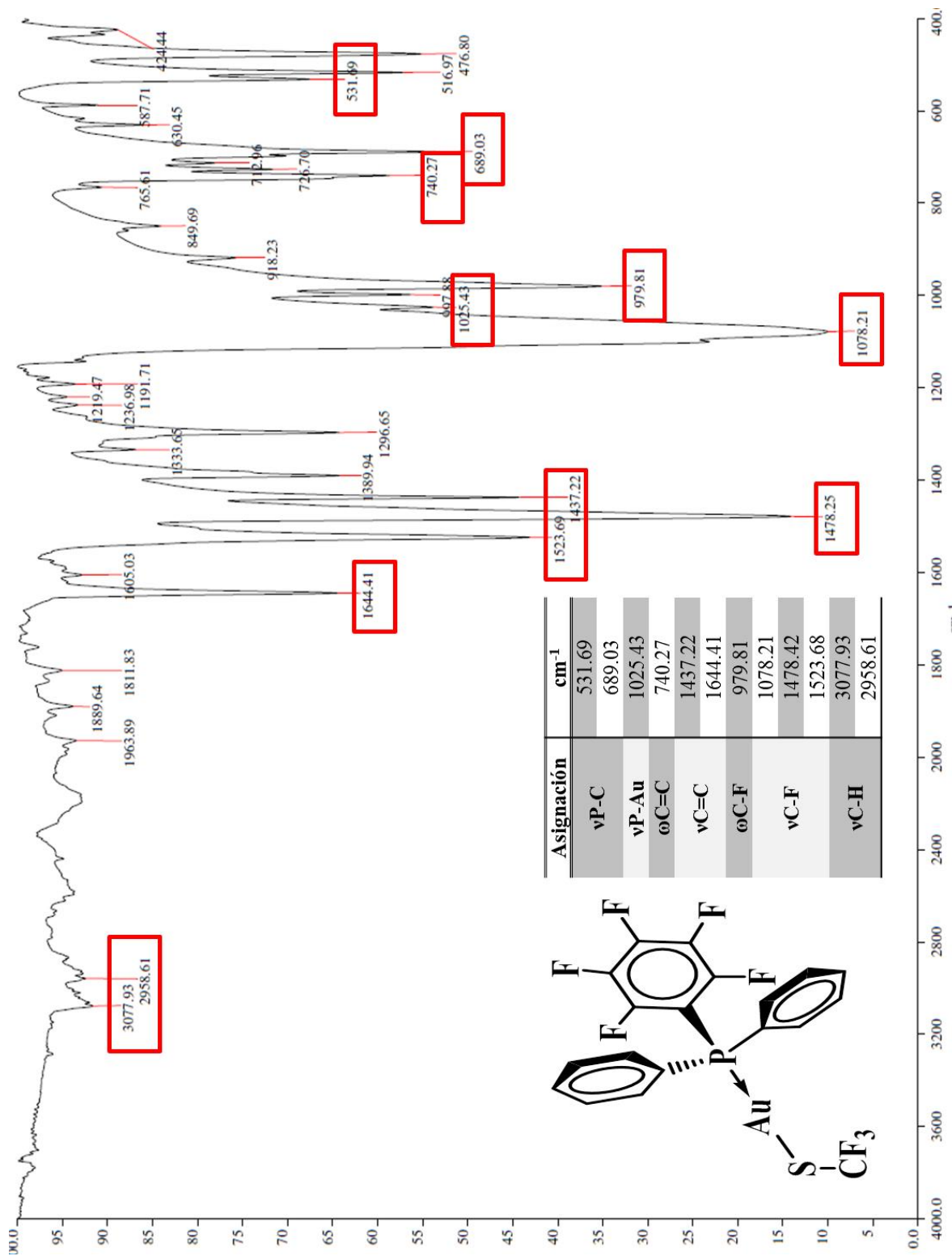


Figura 22. Espectro de IR para el compuesto 1

- **Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>**

A continuación, se muestra la espectrometría de masas en un rango de m/z que va de los 0 a los 700, así como una ampliación que permite observar la presencia del ion molecular esperado con muy baja intensidad se incluye el patrón isotópico el cual fue de gran ayuda para reconocer al ion molecular.

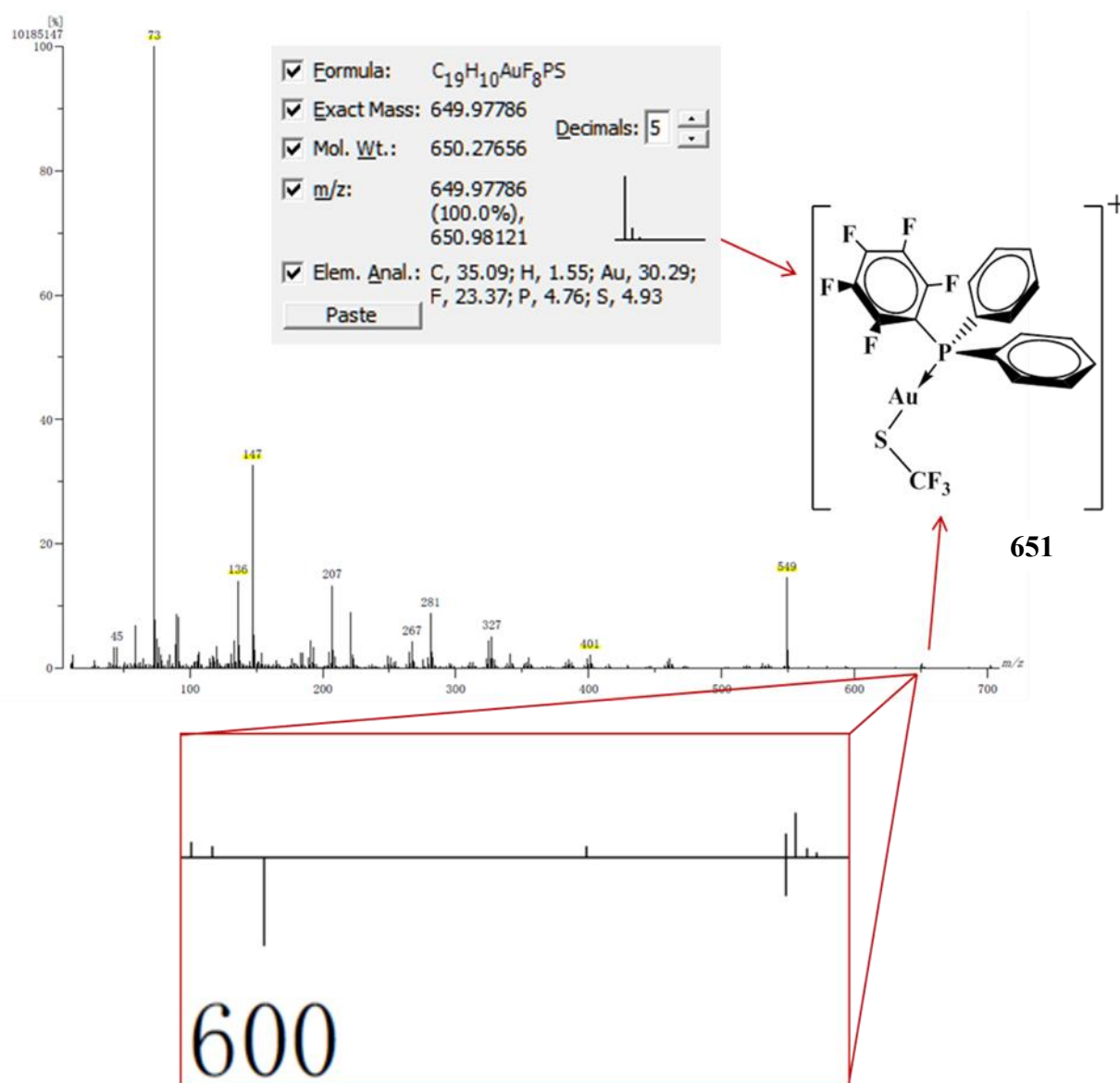


Figura 23. Espectrometría de masas correspondiente al compuesto 1, se incluye la simulación del patrón isotópico.

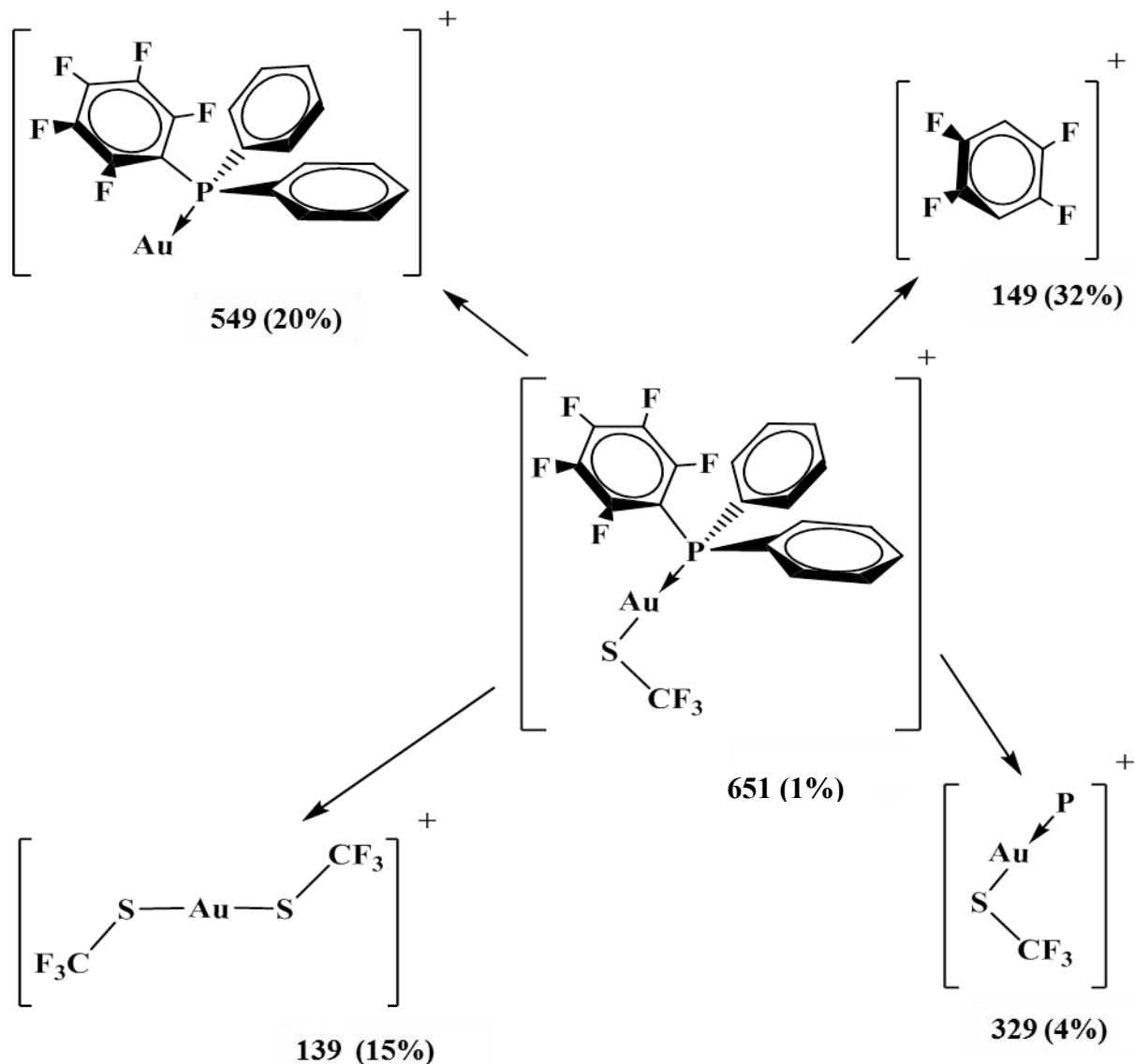


Figura 24. Fragmentación propuesta para el compuesto 1.

En la espectrometría de masas se identifica inmediatamente el pico base que es el de mayor abundancia, sin embargo este pico corresponde a la matriz utilizada para la técnica de FAB<sup>+</sup>, considerando lo anterior se puede referenciar la escala con respecto al pico que aparece en 147m/z, por lo cual este fragmento es el pico base, en la **figura 24** se puede observar una fragmentación propuesta, es importante considerar que la identidad de estos fragmentos es únicamente una **propuesta**, a pesar de la baja intensidad que presenta fue posible localizar el fragmento correspondiente al ion molecular.

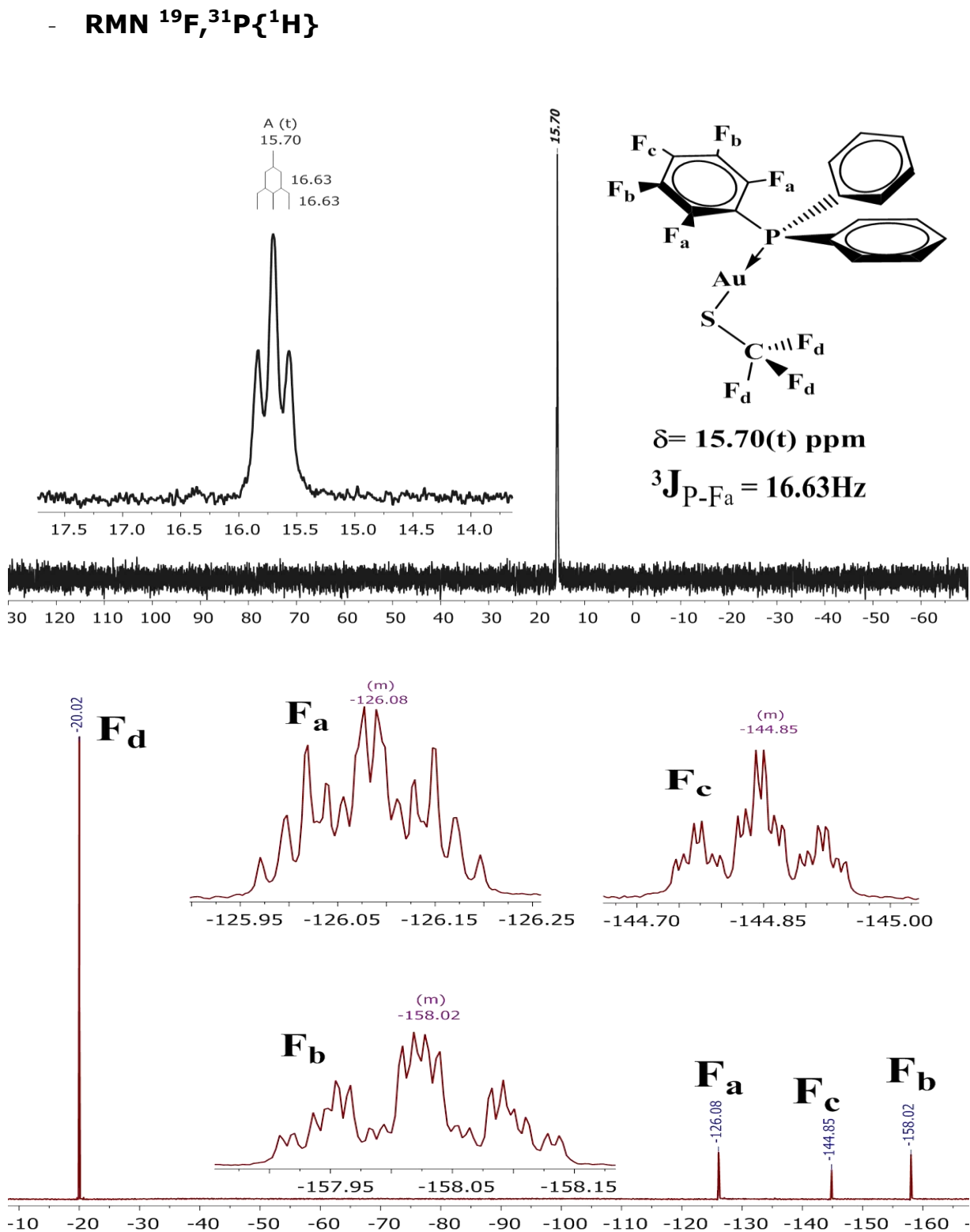


Figura 25. Espectros de RMN, arriba RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , abajo RMN  $^{19}\text{F}$  se muestra la asignación con la respectiva ampliación de las señales provenientes de los flúors en el anillo aromático de la fosfina, el desplazamiento se encuentra en la escala de ppm y el acoplamiento en Hz. Se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

En el espectro de  $^{19}\text{F}$  pueden observarse cuatro señales, una correspondiente al grupo trifluorometil presente en el ligante tiolato (**F<sub>d</sub>**) que aparece como un singulete en -20.02ppm, las otras tres señales corresponden a los flúors del anillo aromático en la fosfina. El sistema de spines presentes en el anillo aromático corresponde a desdoblamientos de segundo orden, razón por la cual la correcta asignación de las multiplicidades y valor de los acoplamientos  $^n\text{J}_{\text{F-F}}$  se convierte en una complicada labor. Sin embargo, las señales correspondientes a los flúores en el anillo aromático se realizaron con base en el desplazamiento químico que presentaron.

La señal que aparece en -126.08ppm se asigna al flúor en posición orto respecto al fosforo (**F<sub>a</sub>**). La señal en -144.85ppm se asigna al flúor en posición para respecto al fosforo (**F<sub>c</sub>**).

Por último, la señal presente en -158.02ppm se asigna al flúor en posición meta respecto al fosforo (**F<sub>b</sub>**). A pesar de que las tres señales mostraron una multiplicidad pronunciada no fue posible medir las constantes de acoplamiento de F-F de manera exacta, razón por lo cual se decidió no incluirlas en el análisis.

Para la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  solo se encuentra una señal correspondiente a la fosfina, la cual aparece en 15.7ppm, la señal es un triplete el cual fue posible determinar cómo  $^3\text{J}_{\text{P-Fa}} = 16.63\text{Hz}$ .

### - **Espectroscopia UV-Visible, Emisión**

Se realizó el espectro de UV-Vis para el compuesto **1** en estado sólido, el barrido permitió mostrar un máximo de absorción en **263.2nm**, al realizar el espectro de emisión se encontró un máximo de emisión en **529nm**.

- **Difracción de Rayos X de Monocristal**

Se obtuvieron cristales adecuados por el método de difusión lenta de disolventes (DCM/n-Hexano) para realizar el análisis por difracción de rayos X. Por medio de esta técnica fue posible resolver la estructura del compuesto 1. A continuación se muestra un diagrama ORTEP donde se exhiben las distancias y ángulos más representativos de la estructura.

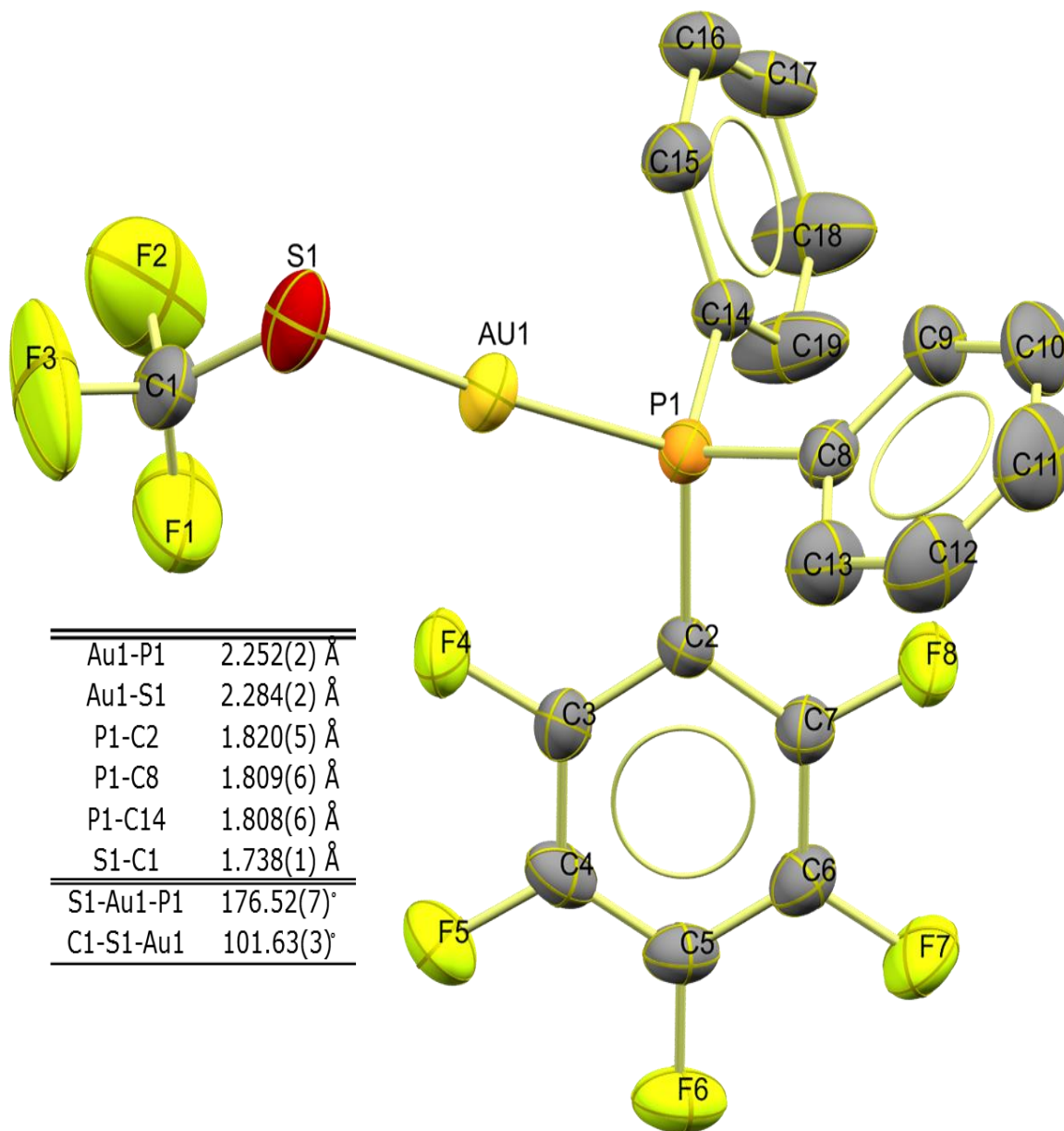


figura 26. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto 1, los hidrógenos fueron omitidos por caridad del diagrama.



En el análisis pudo ser posible observar los diferentes arreglos intra e intermoleculares que adquiere este compuesto en el cristal. Desafortunadamente en el cristal este compuesto no exhibe interacciones del tipo aurofilicas, esto debido a que la distancia al centro de oro(I) más cercano se encuentra a 5.889 Å. Sin embargo, es posible observar lo que pudiera ser una interacción del azufre con la nube  $\pi$  del anillo pentafluorado de una molécula vecina.

Algo que resulta interesante es una interacción intramolecular F-Au, esta puede ser considerada una interacción débil ya que distancia entre núcleos es de 2.989 Å.

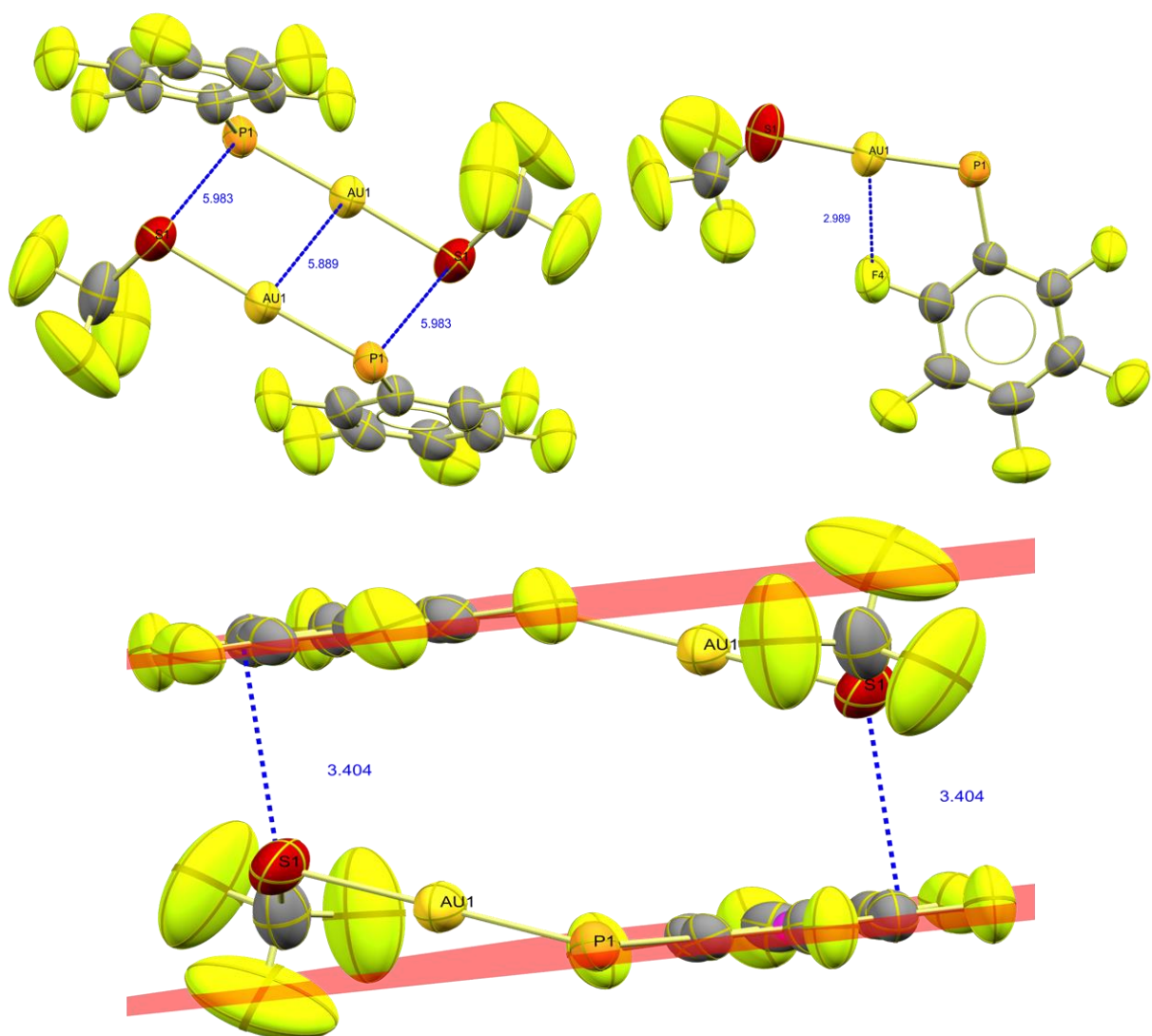


figura 27. Detalle de Rx donde se muestran las diferentes interacciones presentes; se omiten los fenilos por claridad.

5.1.2. Compuesto 2. [AuSCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]

- Espectroscopia vibracional

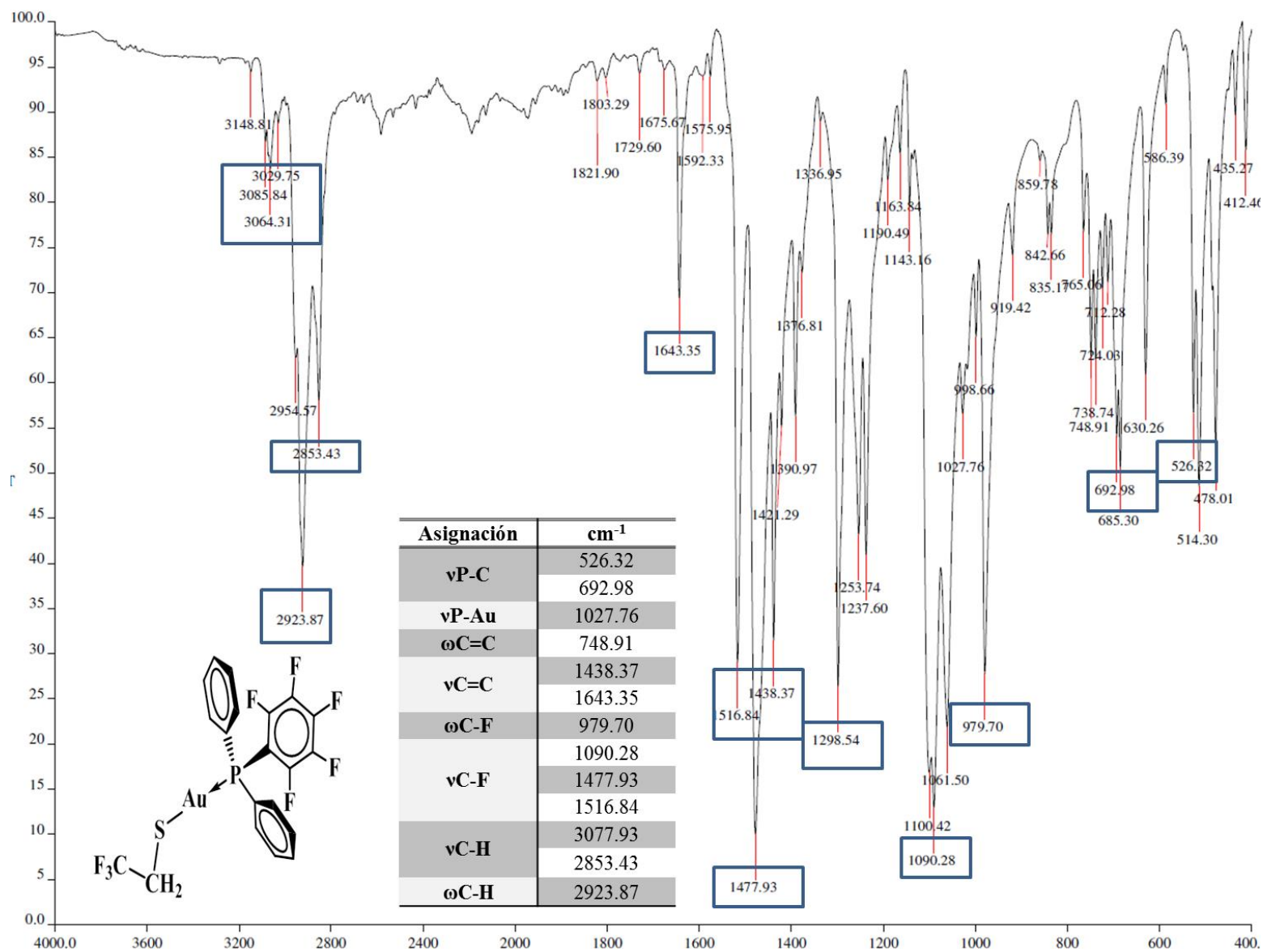


Figura 28. Espectro de IR para el compuesto 2.

- **Espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>)**

En el espectro de masas fue posible hacer la asignación del ion molecular, el cual fue asignado al fragmento que aparece en **665**m/z ya que este fragmento es el más cercano a **664**m/z que es el valor calculado para la masa del compuesto y es el que muestra el patrón isotópico respectivo a este compuesto, a continuación, se muestra el espectro de masas adquirido en una región de 0 a 1700m/z con una ampliación a la región donde aparece el ion molecular **fig.29**.

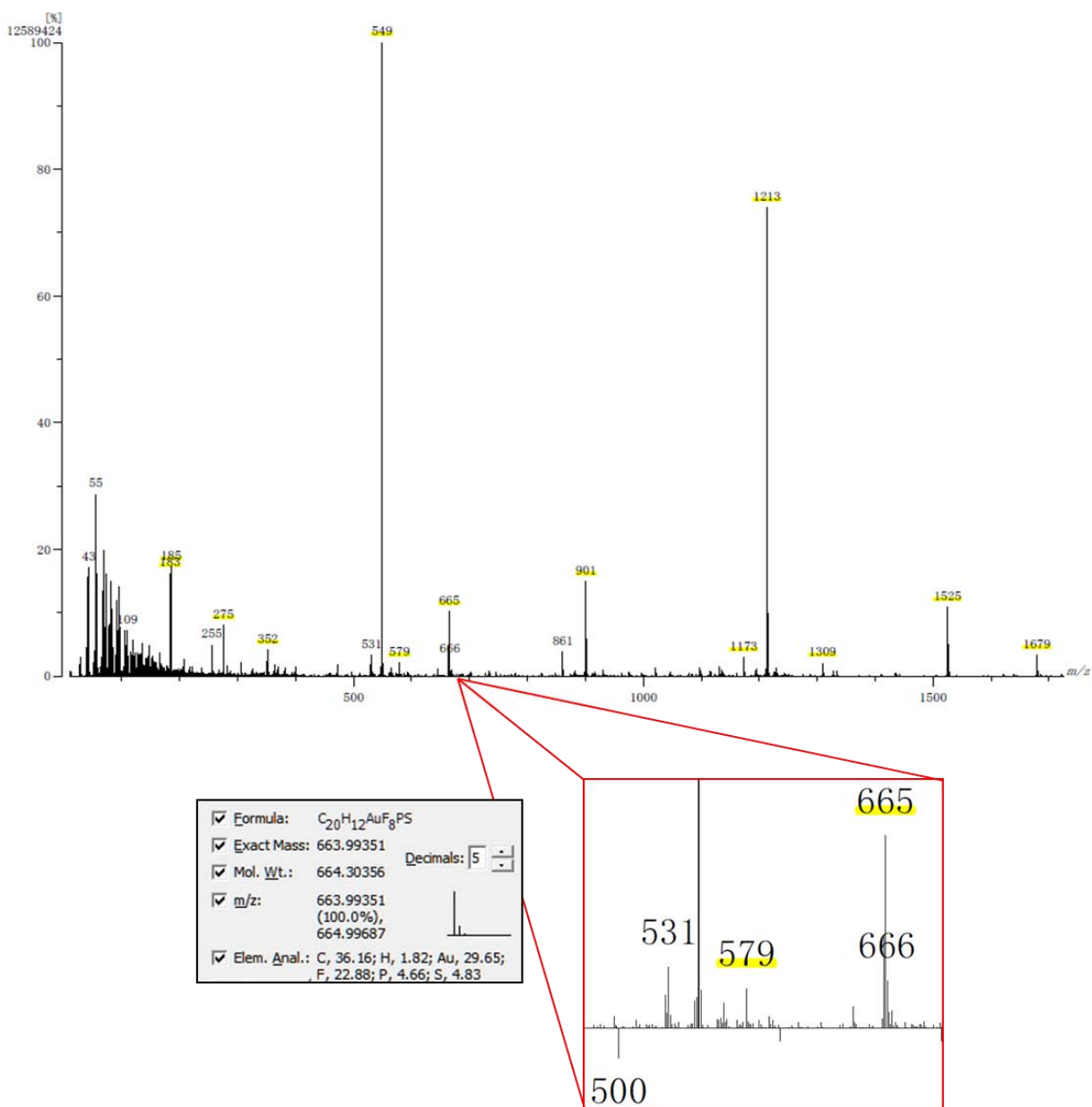


Figura 29. Espectrometría de masas correspondiente al compuesto 2, se muestra una ampliación del ion molecular y una predicción del patrón isotópico esperado

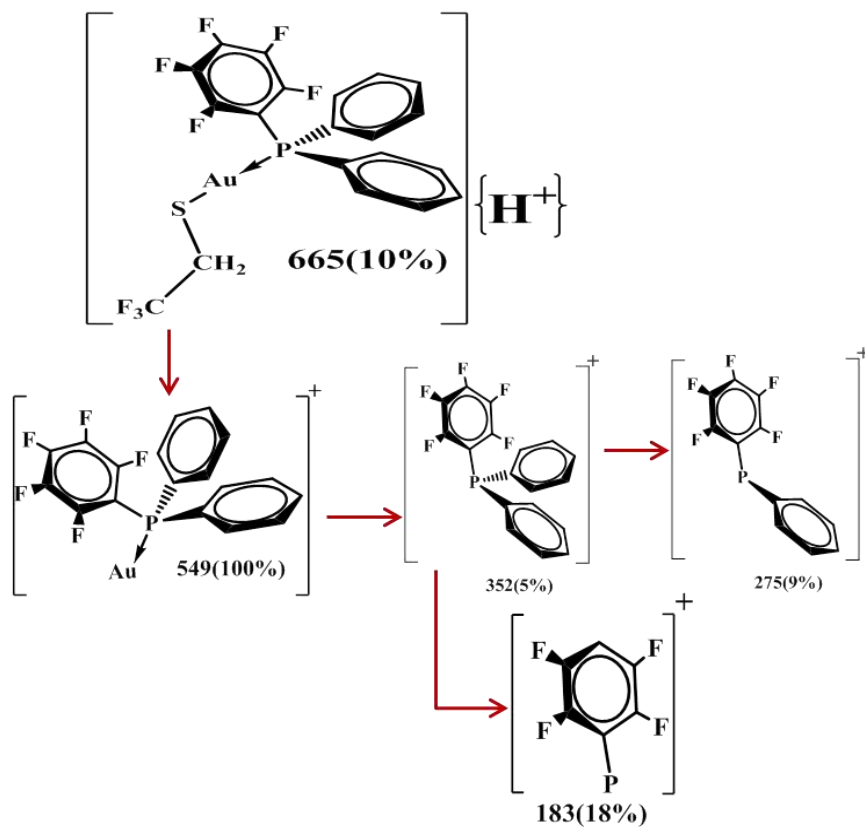
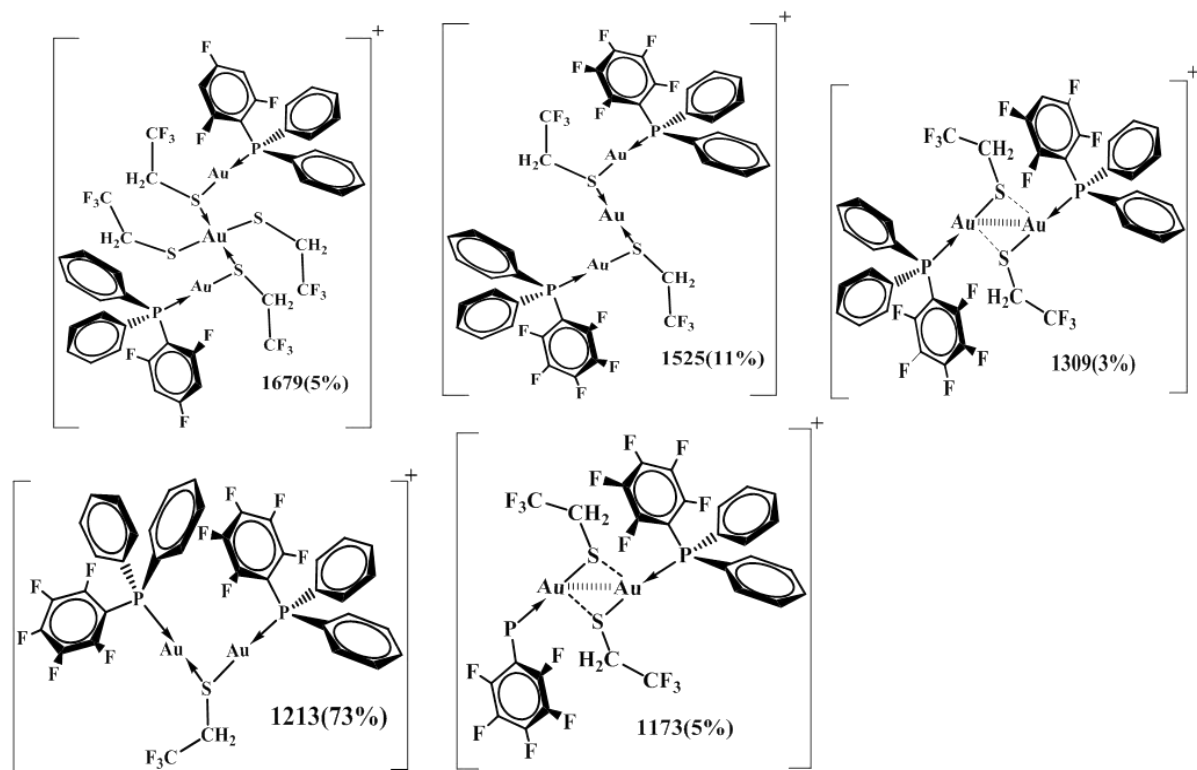


Figura 30. Asignaciones propuestas para los fragmentos más abundantes del compuesto 2.

Como anteriormente se mencionó se pudo asignar el ion molecular del compuesto, pero no solo esto sino que el pico base el cual aparece en **549**m/z pudo ser asignado a un fragmento que tal parece será típico para esta serie de compuestos, este fragmento fue asignado como  $[\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]^+$ , además de esto, es interesante el hecho de que existen fragmentos de mayor m/z que el mismo ion molecular, estos fragmentos con gran valor de m/z son fragmentos considerablemente abundantes respecto al ion molecular y al pico base, esto abre la posible existencia de múltiples fenómenos suscitados debido a la técnica de ionización, embargo no se desecha la gran posibilidad de que estos fragmentos sean debidos a fenómenos propios de la molécula como bien podrían ser algunas interacciones que resistan esta técnica de ionización, en la **fig.30** se muestran las asignaciones propuestas asociadas a los fragmentos con mayor abundancia en el espectro, así como las asignaciones propuestas para los fragmentos de mayor m/z que el ion molecular.

- RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

A diferencia del compuesto 1 para el compuesto 2 la RMN de  $^1\text{H}$  puede ser utilizada como criterio de existencia del compuesto deseado, ya que el ligante fluorotiolato contiene un grupo metileno el cual puede ser observado con dicha técnica de RMN, al igual que los protones correspondientes a los anillos aromáticos que contiene la fosfina.

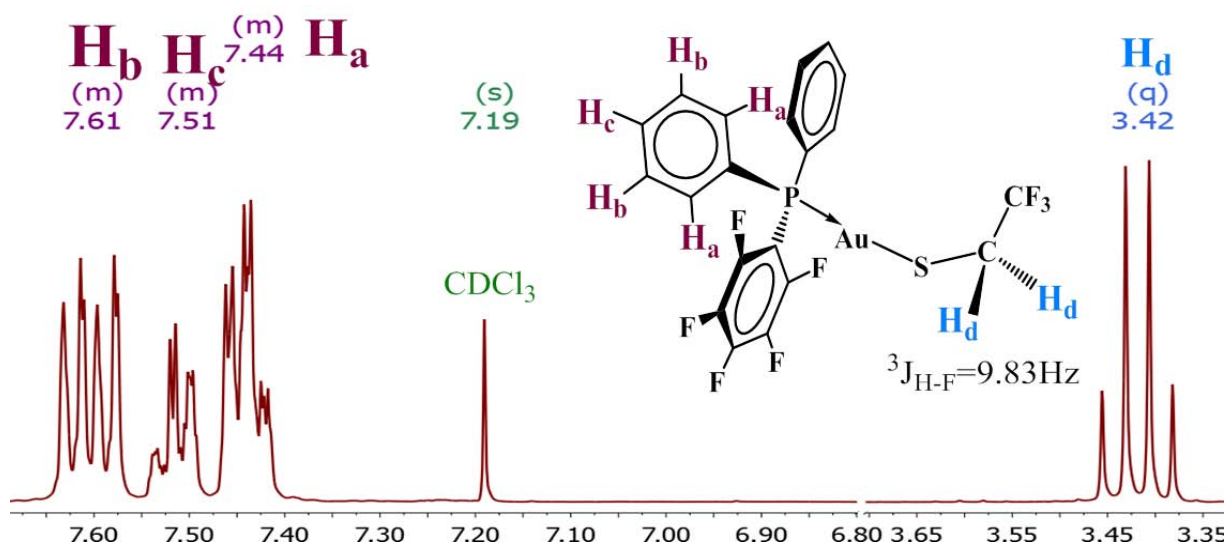


Figura 31. RMN  $^1\text{H}$  del compuesto 2. Se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

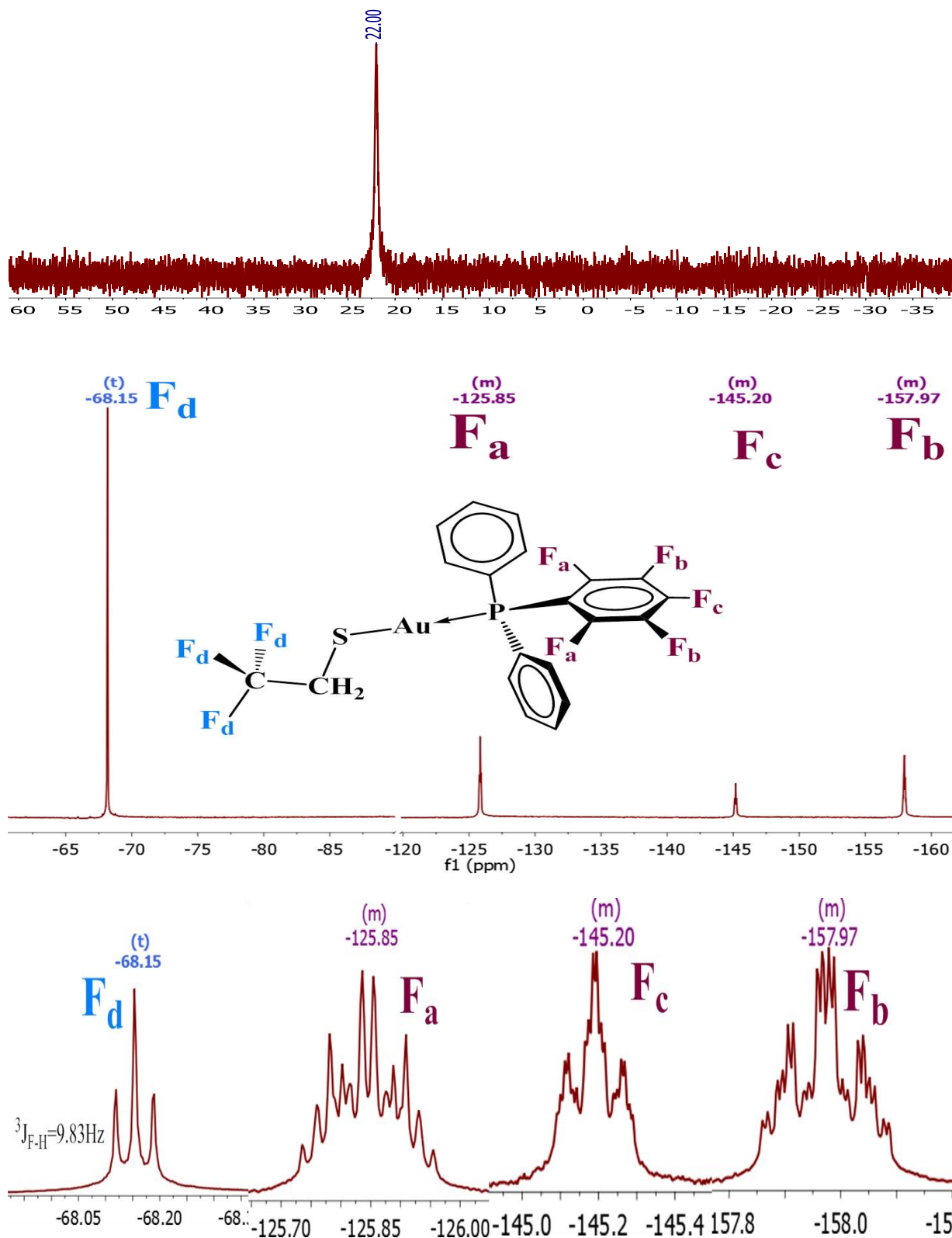


Figura 32. RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  arriba, RMN  $^{19}\text{F}$  abajo, además de mostrarse el espectro completo se muestran a detalle las señales a manera de mostrar el desdoblamiento que estas presentan. Se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

Los resultados para los experimentos de RMN son satisfactorios, debido a que son una buena confirmación de haber obtenido el compuesto deseado, en el caso del experimento de  $^1\text{H}$  se observan cuatro señales debidas al compuesto y una muy intensa debida al disolvente, de las cuatro señales que exhibe el compuesto tres son debidas a los protones de los dos anillos aromáticos en la fosfina y una señal es debida al grupo metileno contenido en el ligante tiolato ( $\mathbf{H_d}$ ), este metileno aparece en la zona esperada para los metilenos base de azufre en 3.46ppm, la señal se desdobra en un cuadruplete debido a los acoplamiento que H-F con un valor de  $^3J_{\text{Hd-Fd}} = 9.83\text{Hz}$ . Las tres señales debidas a los protones aromáticos quedan asignadas de este modo: en 7.48ppm ( $\mathbf{H_a}$ ), 7.56ppm ( $\mathbf{H_c}$ ), 7.66ppm ( $\mathbf{H_b}$ ) estas tres señales se desdoblan mostrando multipletes, sin embargo la asignación y medición de las constantes de acoplamiento H-H o inclusive H-P no puede hacerse de manera precisa, por lo que se deja enunciadas las señales como multipletes.

En el experimento de RMN  $^{19}\text{F}$  se pudo observar lo siguiente. Aparecieron cuatro señales las cuales son una confirmación del compuesto, una de estas señales es debida al grupo trifluorometil contenido en el ligante tiolato, esta señal aparece en regiones de campo alto ( $\mathbf{F_d}$ ) en -68.15ppm, la señal se desdobra en un triplete  $^3J_{\text{Fd-Hd}} = 9.82\text{Hz}$  debido al acoplamiento F-H entre el grupo trifluorometil y el grupo metileno ambos contenidos en el ligante tiolato. Las señales correspondientes a los protones en los anillos aromáticos presentan un desdoblamiento sumamente complejo; a diferencia de las señales obtenidas para los flúors contenidos en el anillo aromático, cuya multiplicidad es muy definida y se puede observar también la dificultad que presentaría la correcta asignación de las correspondientes constantes de acoplamiento. Como anteriormente se mencionó en el experimento de F se obtuvieron cuatro señales, tres de estas señales corresponden al anillo aromático fluorado, la asignación fue la siguiente.

En -125.85ppm ( $\mathbf{F_a}$ ) que exhibe una multiplicidad que podría bien a manera únicamente hipotética interpretarse como (**ddt**). Para esta señal se esperaba poder medir el acoplamiento F-P, sin embargo, la complejidad en la señal fue un impedimento para esto. Para la señal en -145ppm ( $\mathbf{F_c}$ ) se observa un desdoblamiento complejo, mismo del sistema de segundo orden que estas señales poseen.

La última asignación corresponde a la señal en -157.97ppm (**F<sub>b</sub>**), el desdoblamiento de esta señal al igual que para las otras dos es algo complejo de analizar. Las tres señales presentadas pueden estar ajustadas a un sistema de segundo orden del tipo ABB'XX'.

En lo correspondiente al experimento de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se obtuvo un desplazamiento químico diferente al precursor  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ , esta señal apareció en 22.00ppm. No se observa el desdoblamiento esperado P-F a tres enlaces de distancia, probablemente esto es debido al ancho de la señal el cual supera el valor del acoplamiento.

#### - **Espectroscopia UV-Visible, Emisión.**

El espectro de UV-Visible para el compuesto **2** mostró un máximo de absorción en **279nm**, al realizarse el espectro de emisión se encontró un máximo de emisión en **433nm**.



- **Difracción de rayos X de Monocristal**

El sistema de difusión de disolventes Cloroformo-Hexano/Tolueno permitió la obtención de cristales de tamaño y calidad adecuada para ser analizados por medio de difracción de rayos-X, la **figura 33** muestra un diagrama ORTEP del compuesto 2, en la estructura se observa un ángulo de enlace S-Au-P de  $175.95^\circ$  lo cual concuerda con la geometría cuasi-lineal esperada para esta clase de compuestos.

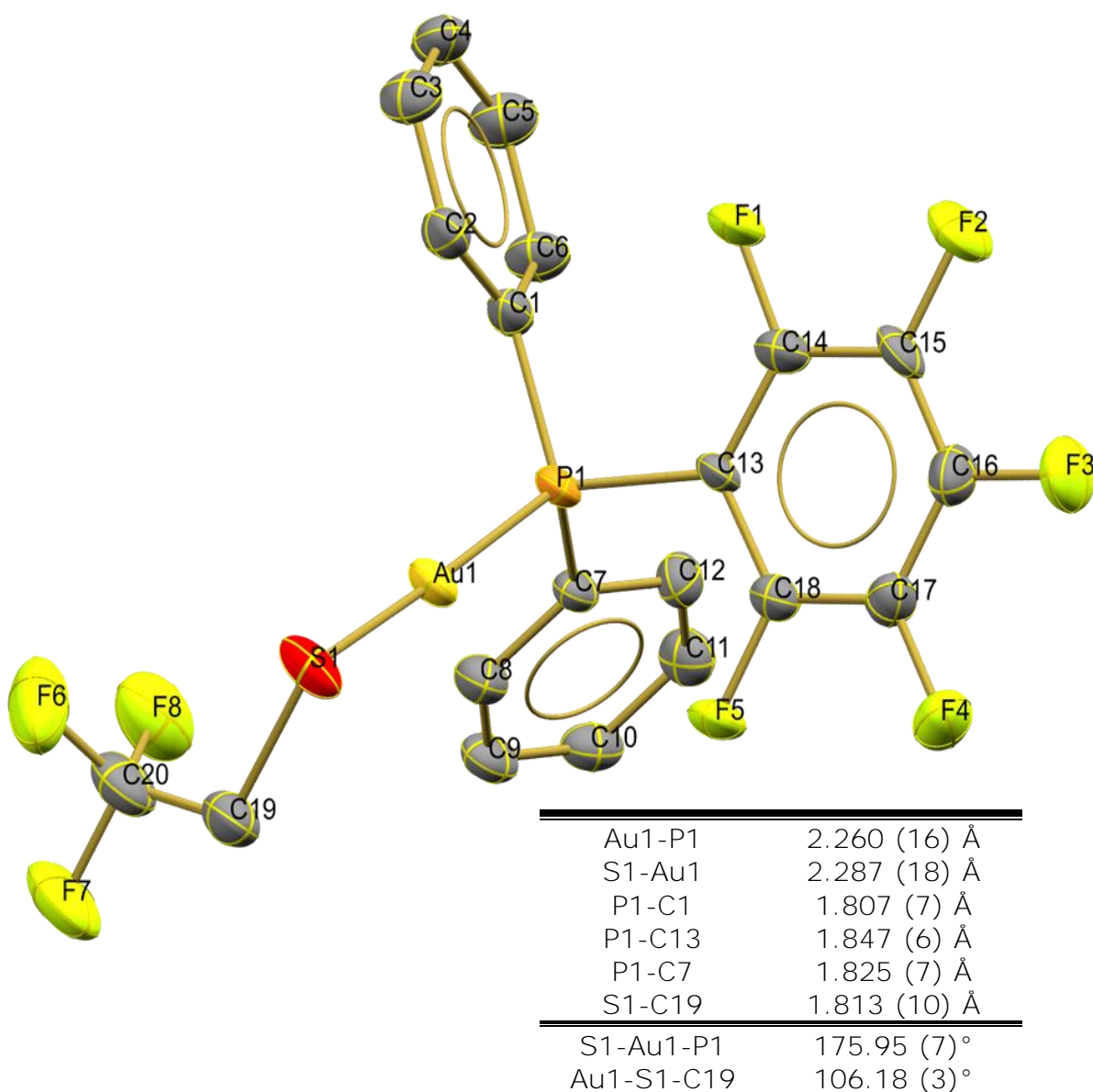


Figura 33. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto 2, los hidrógenos son omitidos por claridad.

Así mismo la difracción permitió observar que no se cuenta con la interacción *Aurofílica* ya que la distancia Au-Au entre moléculas vecinas es de 4.096Å lo cual rebasa por mucho el valor reportado para las interacciones Au-Au. Entre las interacciones del tipo intermolecular se pudieron observar diferentes interacciones como la mostrada en la **figura 34**. Esta interacción muestra distancias Au-S de 3.446 Å, lo cual correspondería a un valor menor a la suma de los radios de Vander Waals para Au y S<sup>58</sup>. Pero no solo esto, sino que la suma de los ángulos internos S-Au-S y Au-S-Au es de 360°, esto describe la formación de un paralelogramo en donde los grupos fluorados se encuentran opuestos en el mismo plano.

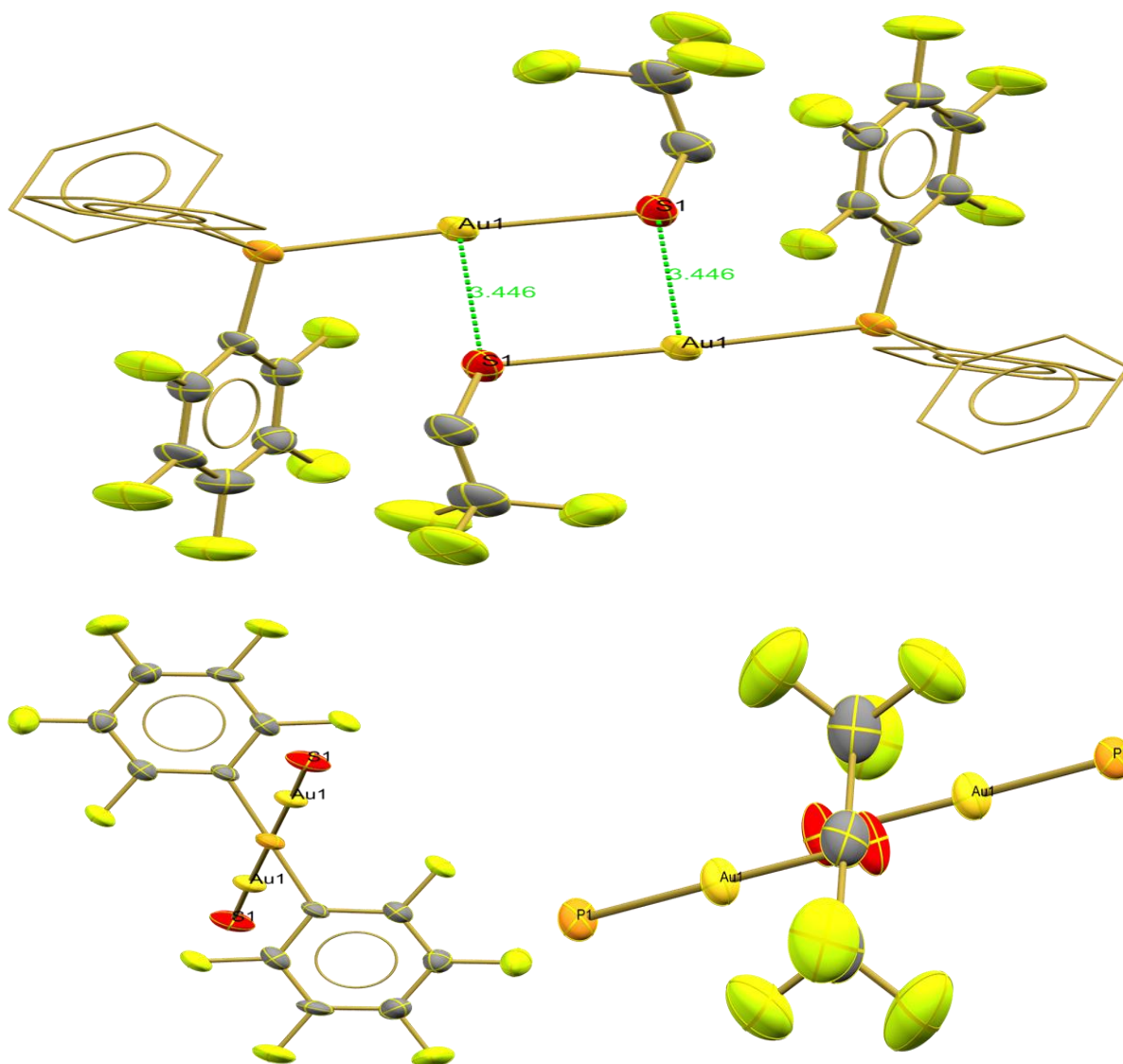


Figura 34. Interacciones y arreglos intermoleculares, se omiten fragmentos de las estructuras por claridad.

5.1.3. Compuesto 3, [AuScF<sub>5</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]

Espectroscopia vibracional

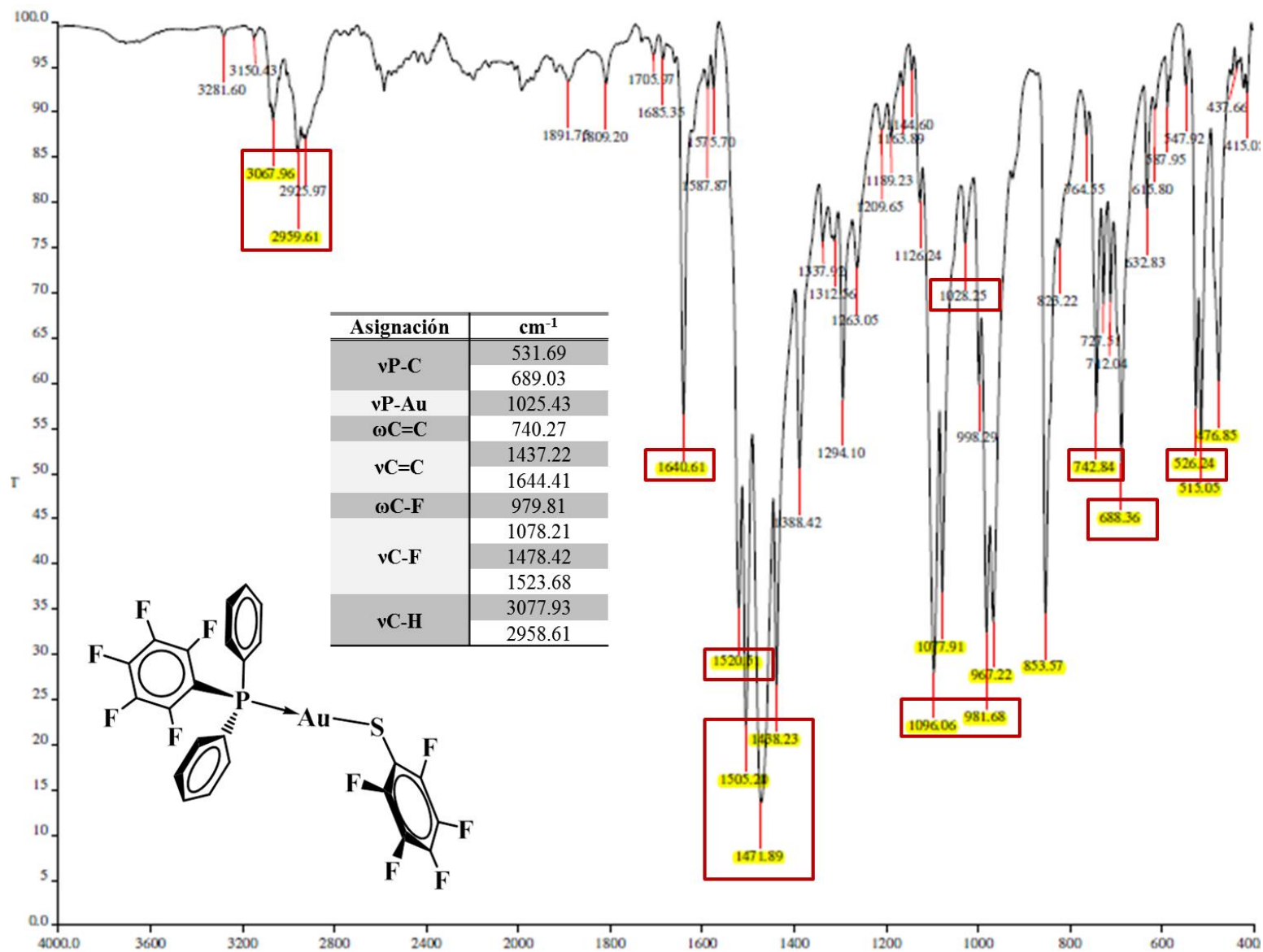


Figura 35. Espectro de infrarrojo para el compuesto 3.

- **Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>**

En la espectrometría de masas fue posible encontrar el ion molecular en **748**m/z con una abundancia igual que el fragmento en **749** m/z, se puede atribuir este fragmento al ion molecular debido al patrón isotópico que es comparable con el patrón isotópico simulado para el compuesto 3, se encontraron también otros fragmentos de intensa abundancia los cuales se muestran en la **fig. 35**.

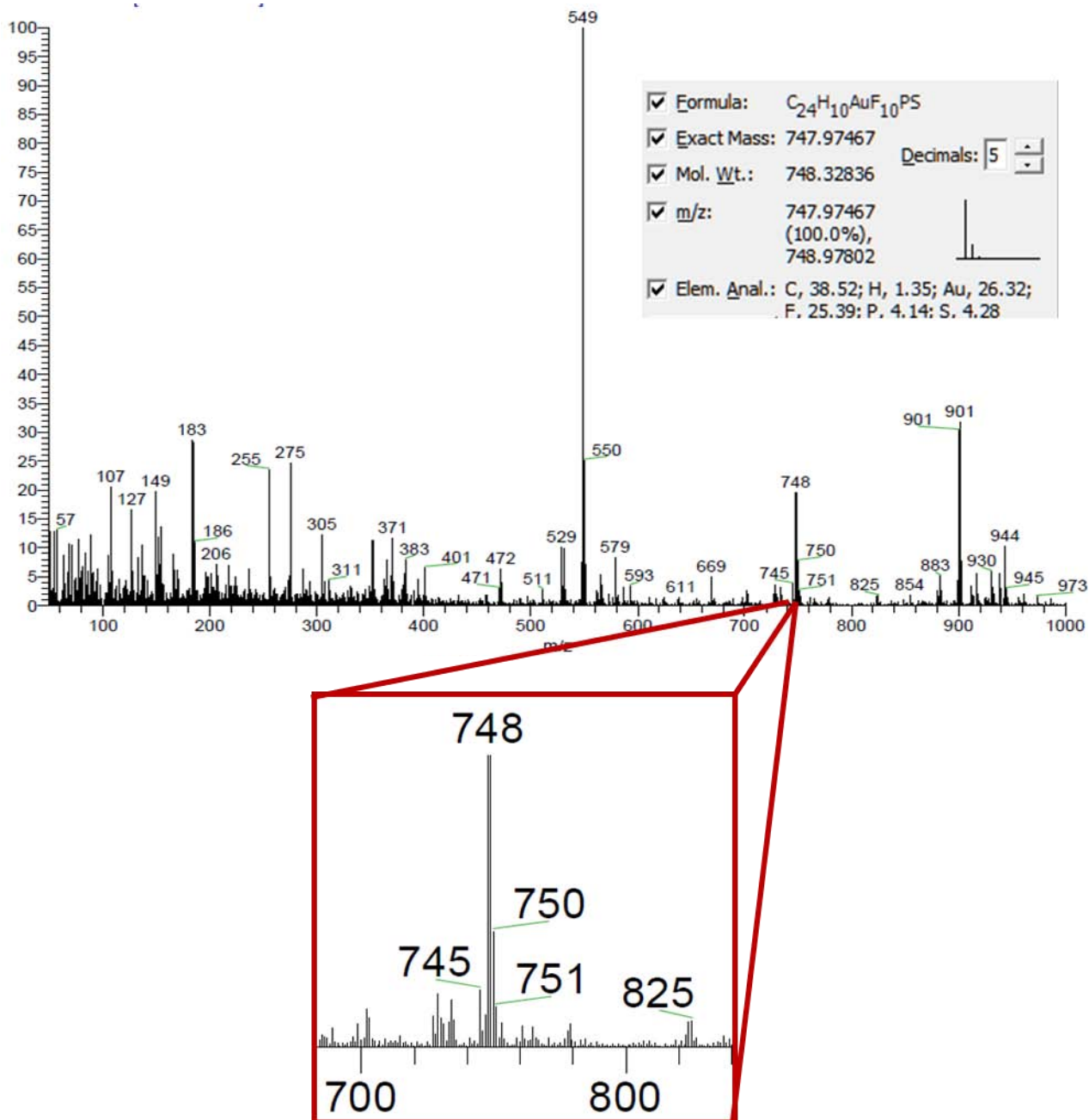


Figura 36. Espectrometría de masas para el compuesto 3.

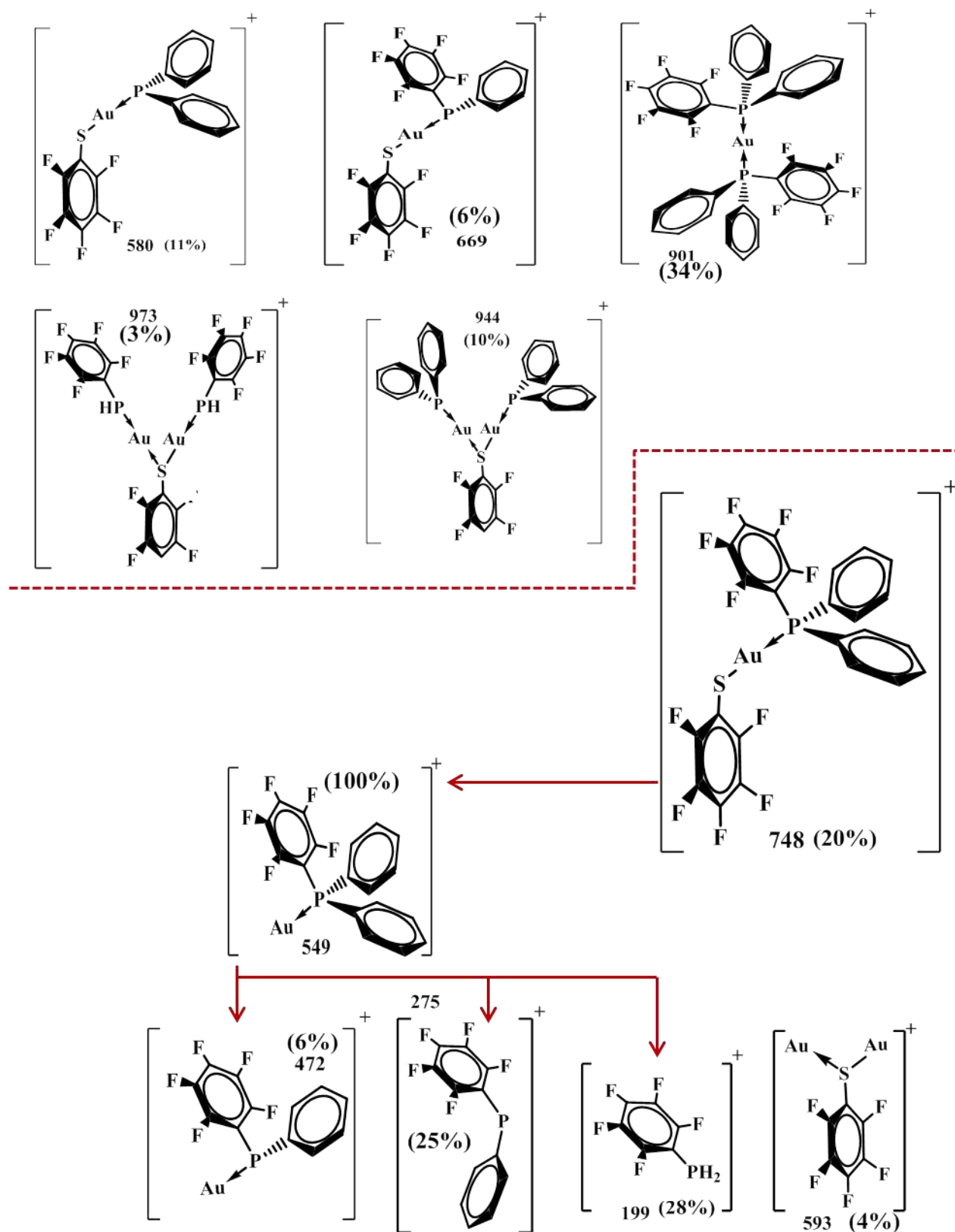
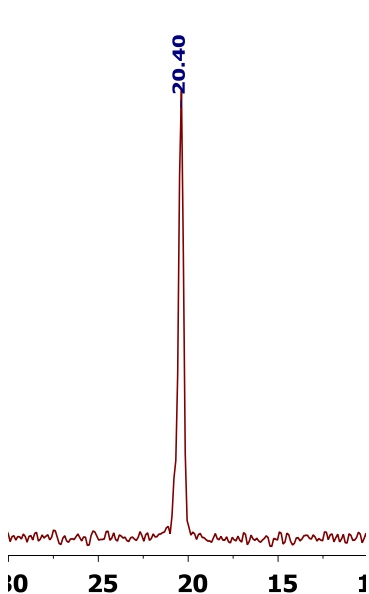


Figura 37. Propuesta de asignación de los diversos fragmentos encontrados con respecto a una estructura.

La **figura 37**, muestra las propuestas estructurales para la asignación de los fragmentos, así como la respectiva abundancia de cada pico mostrado.

- RMN  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$



Se adquirieron los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , para el caso de este compuesto en especial la RMN de  $^1\text{H}$  no resulta ser una buena alternativa de confirmación debido a la ausencia de H en el ligante tiolato, por ello la RMN  $^{19}\text{F}$  fue en principio la mejor herramienta para el análisis de elucidación del producto **tabla 8**, la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra una señal cuyo desdoblamiento P-F no es observable a diferencia del desdoblamiento que se aprecia en el precursor clorado, en este caso RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ofrece solamente el valor de desplazamiento químico, la **fig.38** muestra la señal obtenida en 20.40ppm.

Figura 38. RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

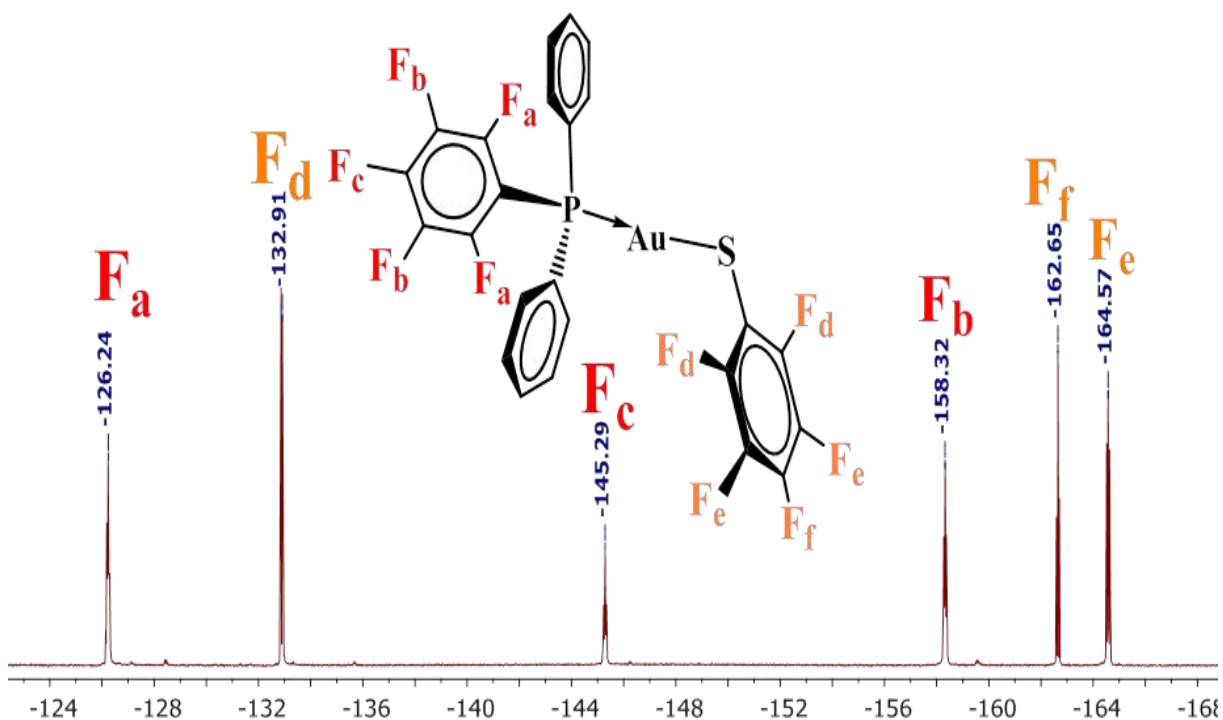
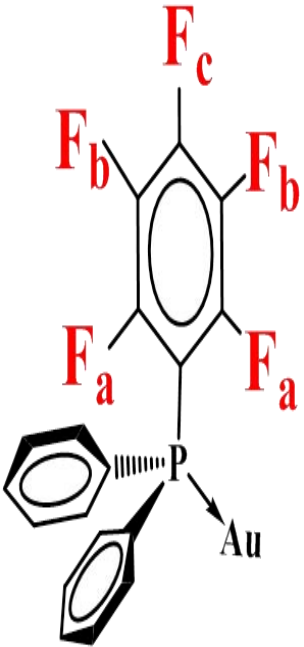
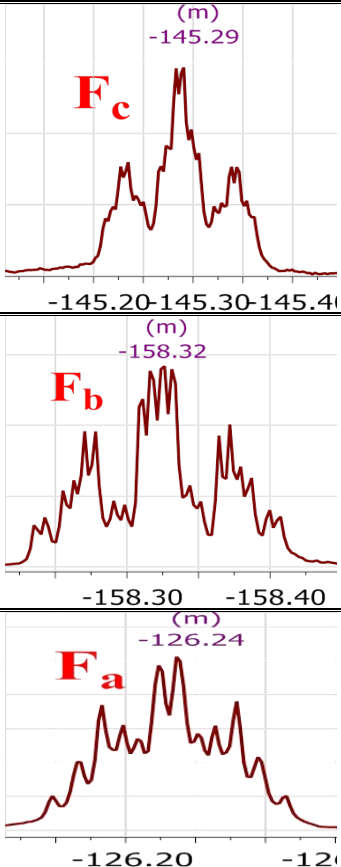
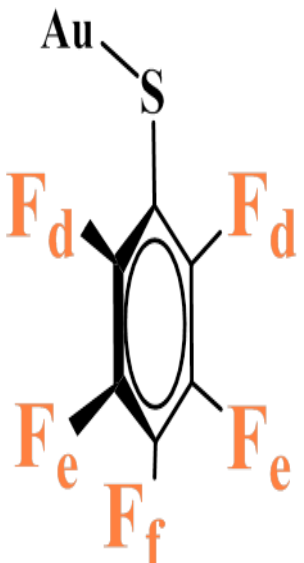
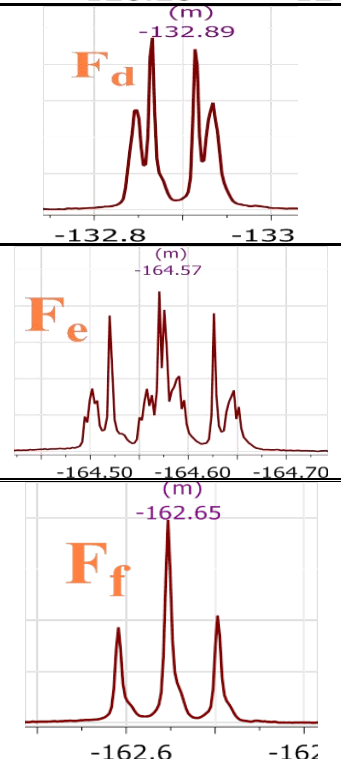


Figura 39. Espectro completo de RMN  $^{19}\text{F}$ , se muestran asignaciones,  $\text{CDCl}_3$  fue utilizado como disolvente.

Tabla 8. Asignaciones y valores referentes a RMN <sup>19</sup>F para el compuesto 3 , se utilizó CDCl<sub>3</sub> como disolvente.

Estructura	Señal	Asignación
		<p><b>F<sub>c</sub></b>: δ(ppm) -145.29.  <b>F<sub>b</sub></b>: δ(ppm) -158.32.  <b>F<sub>a</sub></b>: δ(ppm) -126.23.</p> <p>Como puede apreciarse las señales presentan desdoblamientos bastante pronunciados, sin embargo, debido a la complejidad de los mismos es difícil hacer una correlación correcta de multiplicidad y acoplamiento. Razón por la cual no se mide el acoplamiento <sup>3</sup>J<sub>P-F</sub> presente en la señal F<sub>a</sub>.</p>
		<p><b>F<sub>f</sub></b>: δ(ppm) -162.65.  <b>F<sub>d</sub></b>: δ(ppm) -132.89.  <b>F<sub>e</sub></b>: δ(ppm) -164.57.</p> <p>Se puede observar la influencia que tiene el azufre como sustituyente en el anillo aromático, ya que al activar ciertas posiciones del anillo se ven directamente afectada la multiplicidad de las señales, por lo cual no se efectuaría un buen análisis de acoplamiento y multiplicidad en las señales.</p>

5.1.4. Compuesto 4. [AuS(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CF<sub>3</sub>)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]  
 Espectroscopia de vibracional IR

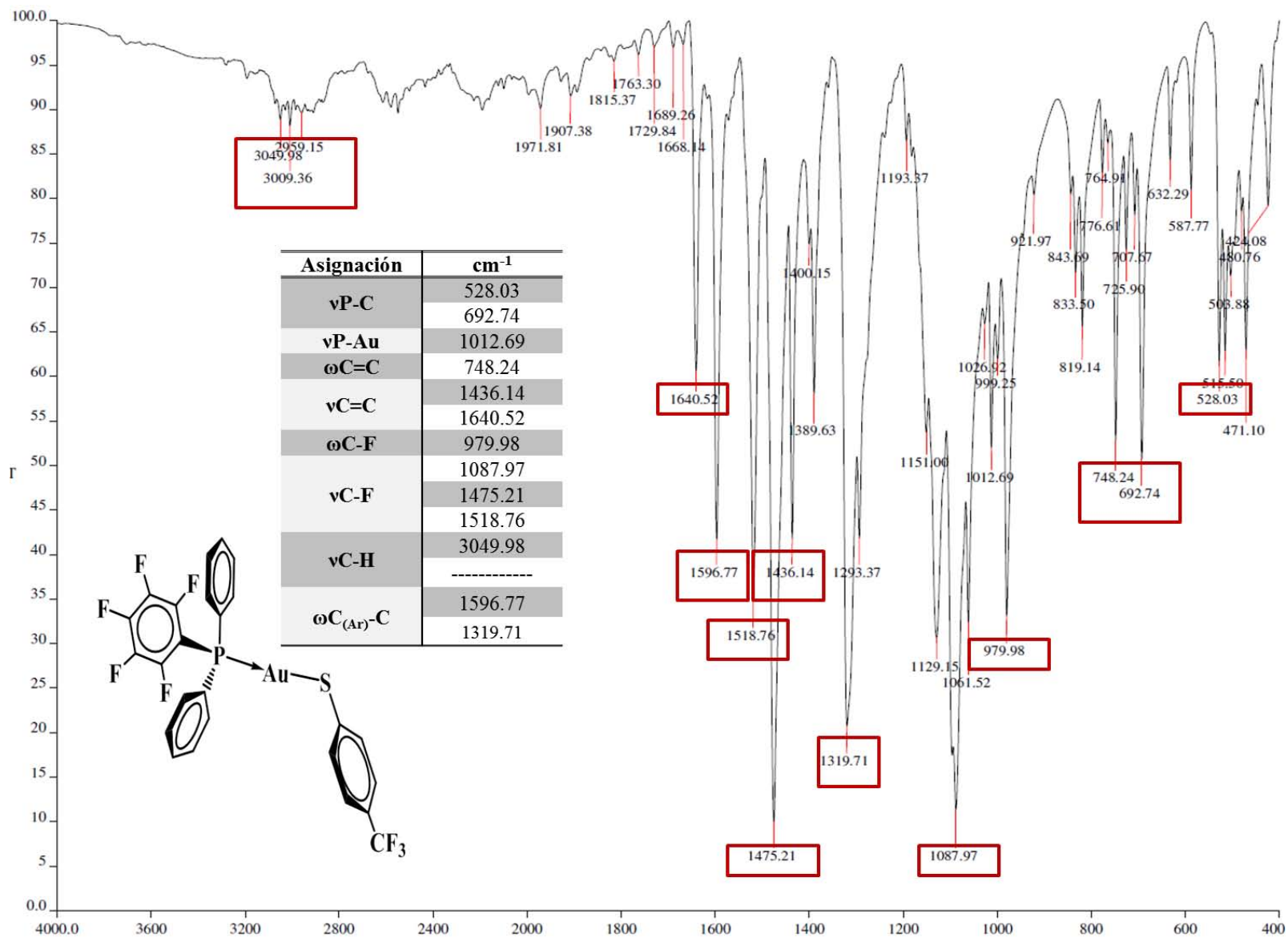


Figura 40. Espectro de infrarrojo del compuesto 4.



- **Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>.**

Se obtuvo el espectro de masas correspondiente al compuesto 4, se pudo localizar el pico correspondiente al ion molecular M<sup>+</sup> en **726m/z**, este fragmento fue identificado debido al patrón isotópico que presenta, otro fragmento que es repetitivo para la serie de compuestos que hasta el momento se ha analizado es el fragmento en **549m/z**, este es asignable a la masa esperada para M<sup>+</sup> con la pérdida completa del ligante fluorotiolato, por arriba de la masa del pico M<sup>+</sup> se pudieron encontrar picos de gran abundancia, estos picos posiblemente son consecuencia de los fenómenos de asociación molecular consecuencia del método de ionización, en la **fig. 41** se muestra completa la espectrometría de masas, así como una ampliación de la región donde se encontró el fragmento M<sup>+</sup> y su comparación para un patrón isotópico simulado.

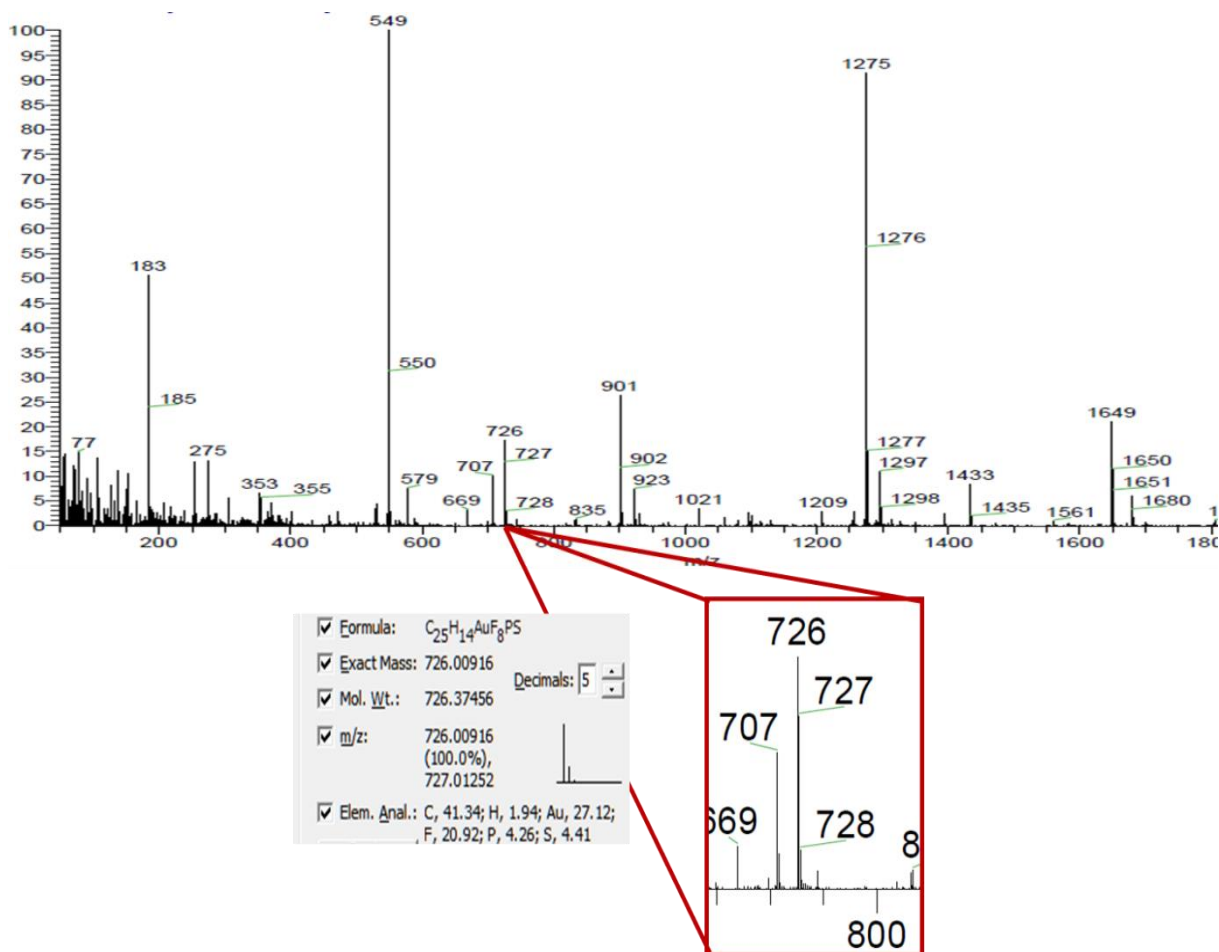


Figura 41. Espectrometría de masas para el compuesto 4.

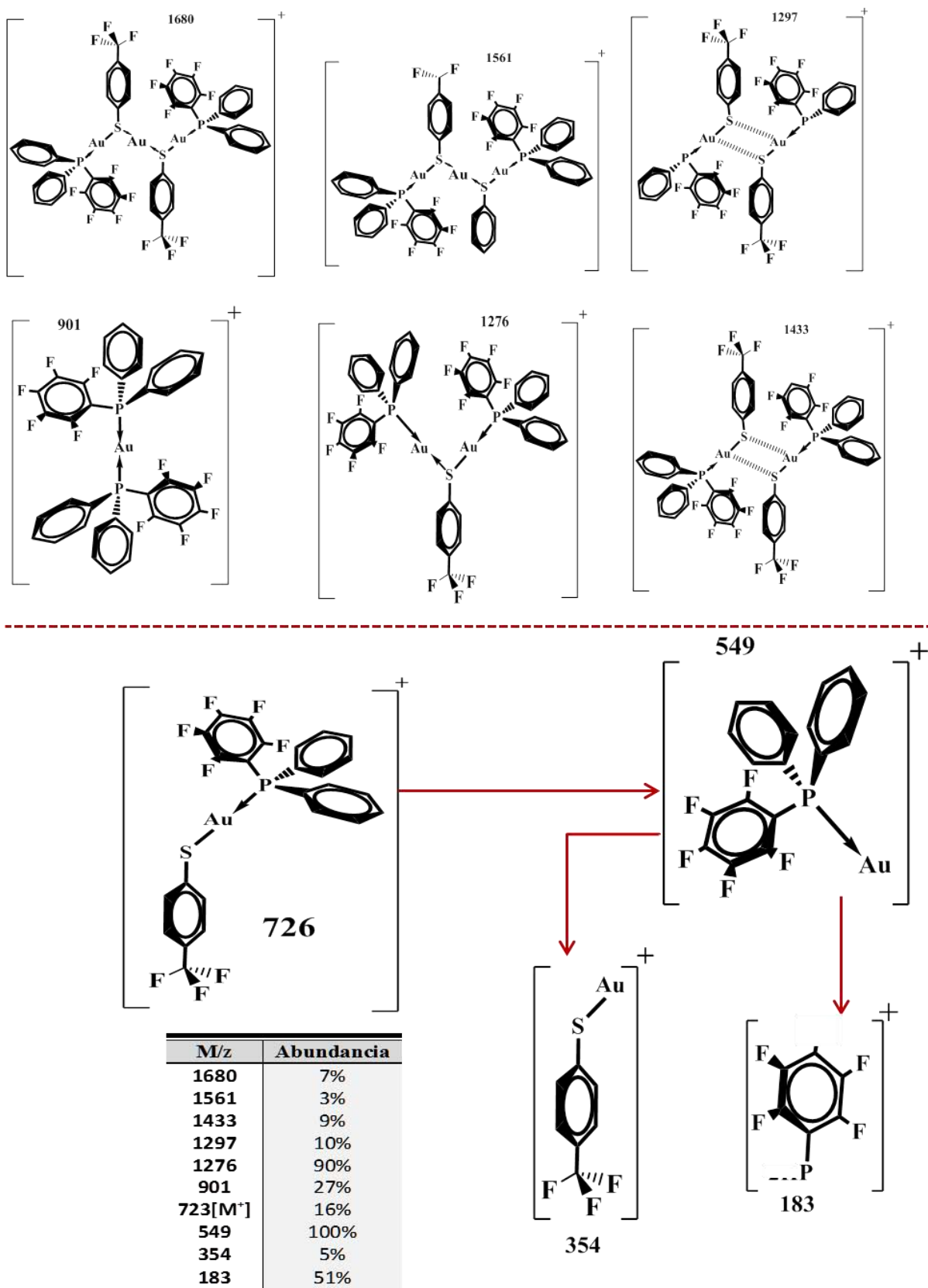


Figura 42. Asignación propuesta para los fragmentos obtenidos.

Como lo muestra la **fig.42** se hizo la propuesta para las asignaciones de los fragmentos más abundantes encontrados en el espectro de masas para el compuesto 4. Es importante mencionar que se encontraron varios picos que resultan ya ser comunes para esta serie de compuestos.

- RMN  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Se obtuvieron los espectros de RMN  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ , con el objetivo de confirmar la identidad del compuesto y en el caso de  $^{31}\text{P}$  tratar de analizar los efectos del ligante tiolato en el entorno del núcleo de  $^{31}\text{P}$ , la **fig.43** muestra el espectro correspondiente de  $^{19}\text{F}$ , con el cual se pueden observar cuatro señales, mismas que eran de esperarse para el compuesto al existir cuatro tipos diferentes de flúor en la molécula los cuales están contenidos en la fosfina y en el tiolato.

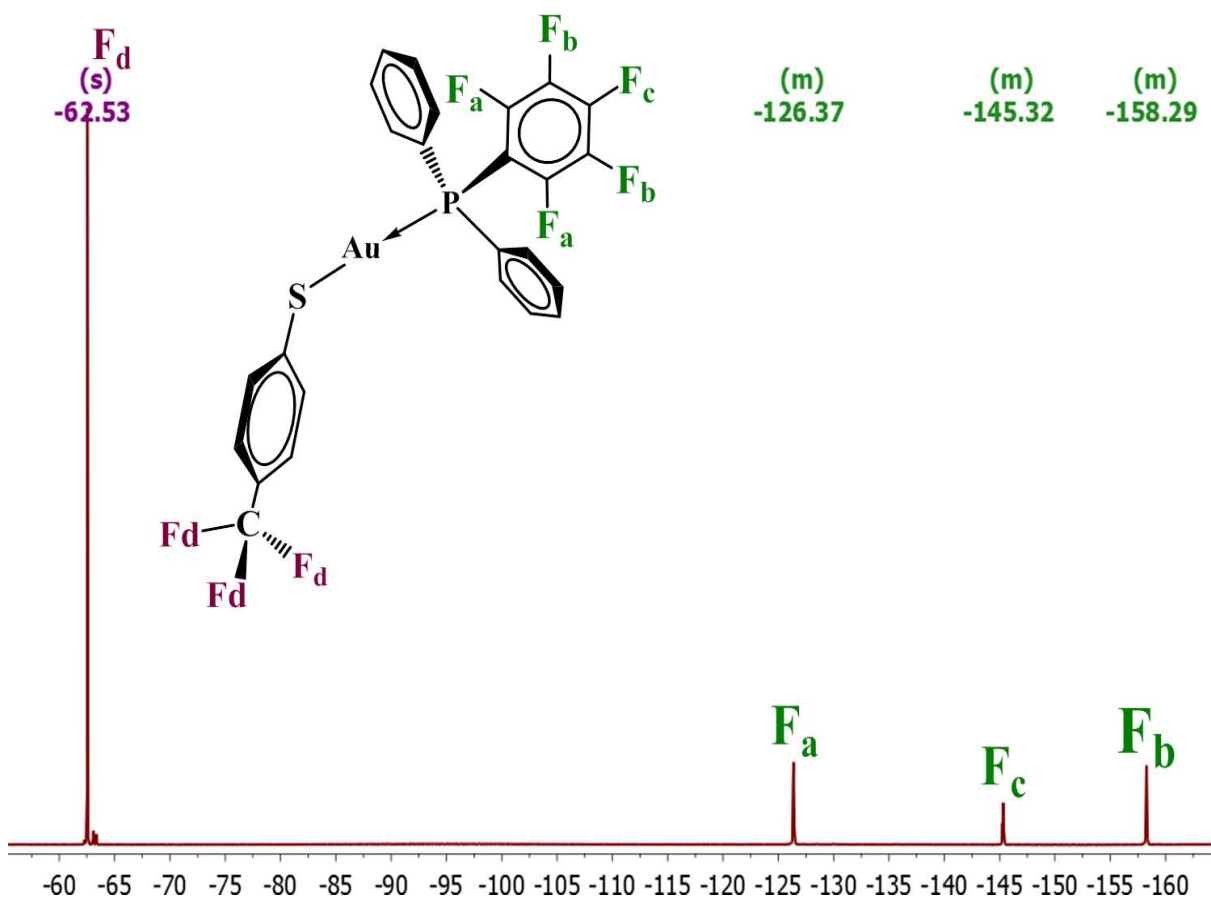


Figura 43. RMN F correspondiente al compuesto 4.

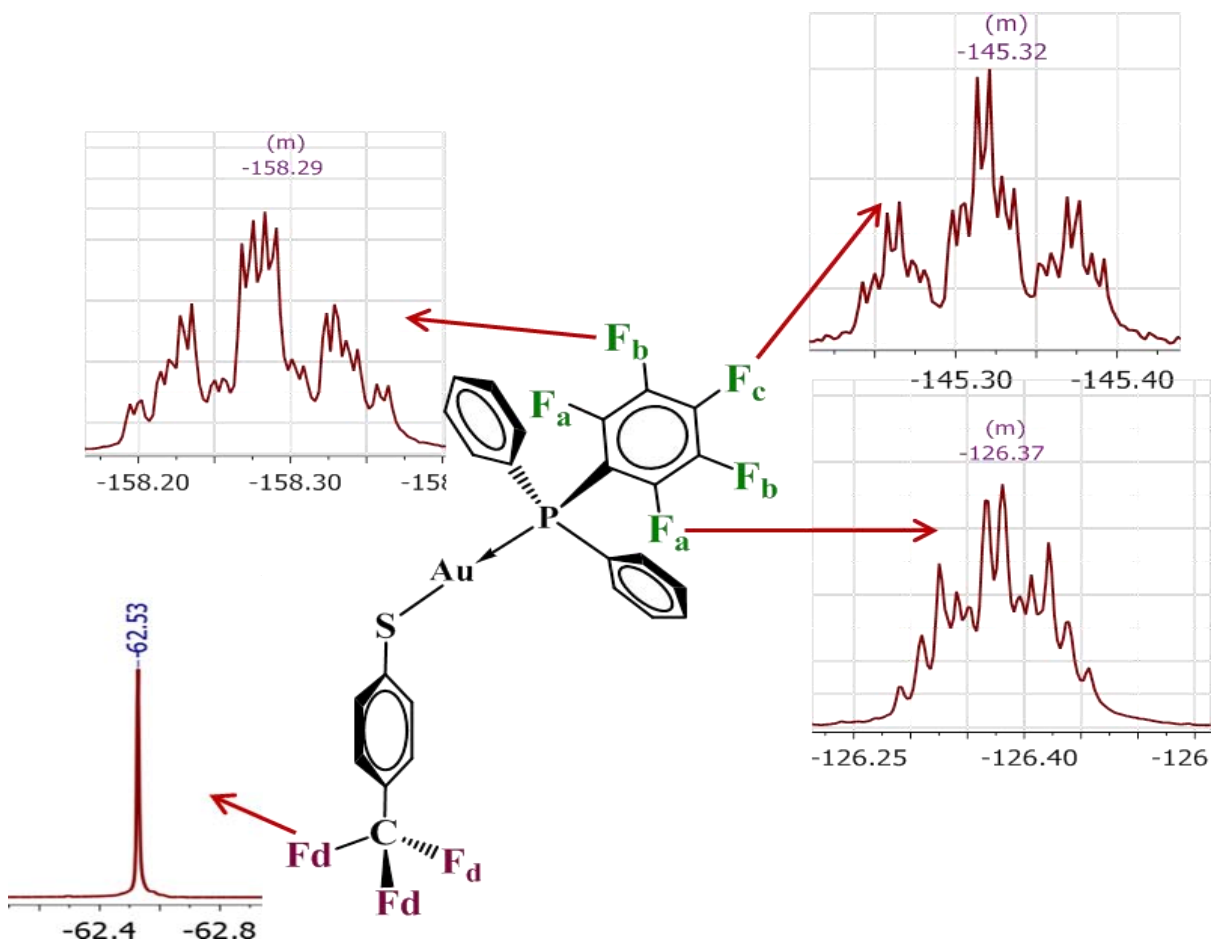


Figura 44. Detalle de las señales de RMN  $^{19}\text{F}$  para el compuesto 4.

Las señales se pudieron asignar respecto a su desplazamiento químico. La asignación queda de la siguiente manera: **F<sub>a</sub>**;  $\delta(\text{ppm})$  -126.37, la señal presenta un desdoblamiento que podría ser cercano a (*dddd*), sin embargo el sistema es más complicado debido al sistema spin-spin que está presente en la molécula. **F<sub>b</sub>**;  $\delta(\text{ppm})$  -158.28, la señal como era de esperarse presenta varios desdoblamientos. **F<sub>c</sub>**;  $\delta(\text{ppm})$  -145.32, Estas señales presentan desdoblamientos muy complejos por lo cual establecer el valor de las constantes de acoplamiento es en algunos casos únicamente figurativo. Para el caso del flúor presente en el grupo trifluorometil del ligante tiolato se observa únicamente una señal sin desdoblamiento  $\delta(\text{ppm})$  -62.53 (*s*) lo cual es esperado para este sustituyente donde los tres flúors son magnéticamente equivalentes.

Lo respectivo a la RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se obtuvo una señal en  $\delta(\text{ppm})$  22.19 (s), esto es indicativo de una única especie que contiene fósforo en disolución, el ancho de la señal no permite observar ni medir los acoplamientos P-F.

#### - Espectroscopia UV-Visible, Emisión

Para el compuesto 4 se realizó el espectro de excitación UV-Visible en estado sólido, en el espectro se observa la presencia de un único máximo de absorción en **284nm**, el compuesto fue sometido a radiación bajo una lámpara UV de 365nm, el compuesto demostró una tenue luminiscencia en un tono amarillo, para el compuesto 4 se midió la emisión con fluorímetro excitando a 284, 280 y 290nm; el compuesto demostró un máximo en los tres casos en **515nm**.

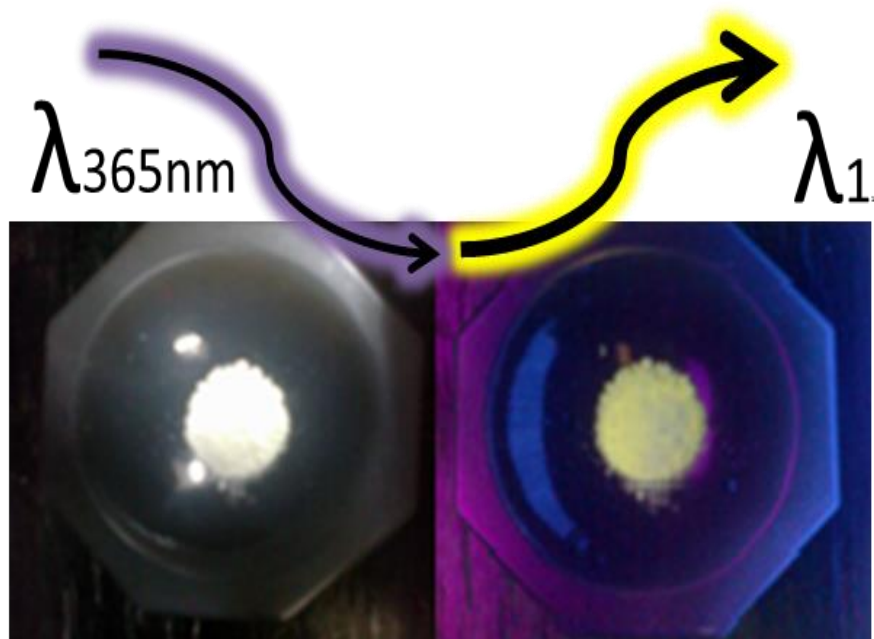


Figura 45. Compuesto 4 antes y después de ser irradiado con luz UV de 365nm

5.1.5. Compuesto 5 [AuS(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-CF<sub>3</sub>)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]  
 - Espectroscopia vibracional

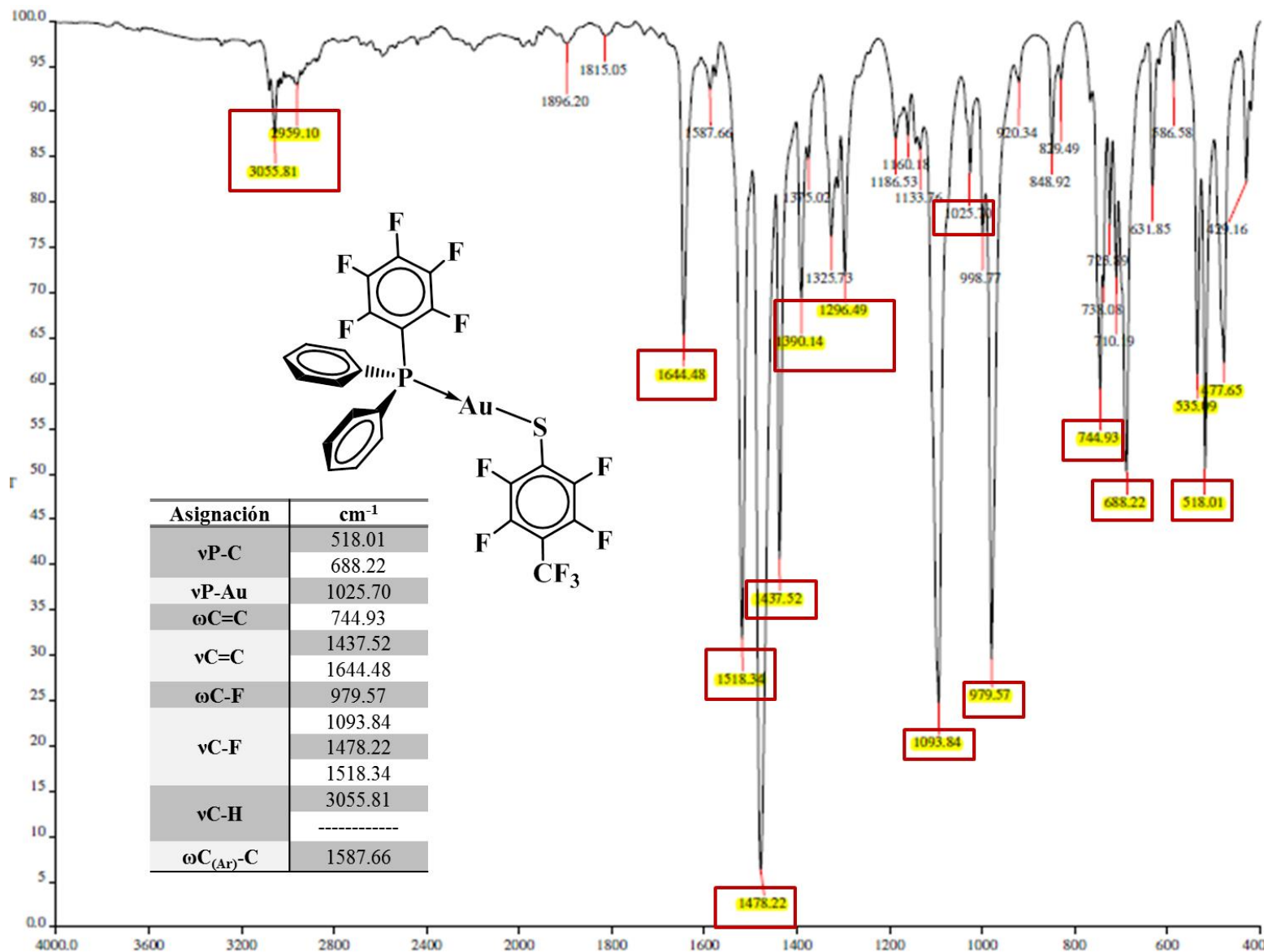


Figura 46. Espectro de Infrarrojo para el compuesto 5.

- **Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>**

La espectrometría de masas nos permitió observar el ion molecular M<sup>+</sup> en 798m/z, el pico base para este compuesto al igual que para los otros compuestos de esta serie, resulto ser el fragmento en 459m/z el cual se ajusta a al peso del ligante fosfina con un átomo de oro, otros fragmentos de gran abundancia con m/z mayor al ion molecular M<sup>+</sup> fueron obtenidos, sin embargo su asignación es únicamente una propuesta, en la **fig. 47** se muestra la espectrometría de masas completa para el compuesto 4, donde se hace un acercamiento a la zona donde se encontró el ion molecular, al igual que el patrón isotópico teórico que fue usado como comparativo para asignar este fragmento al ion molecular.

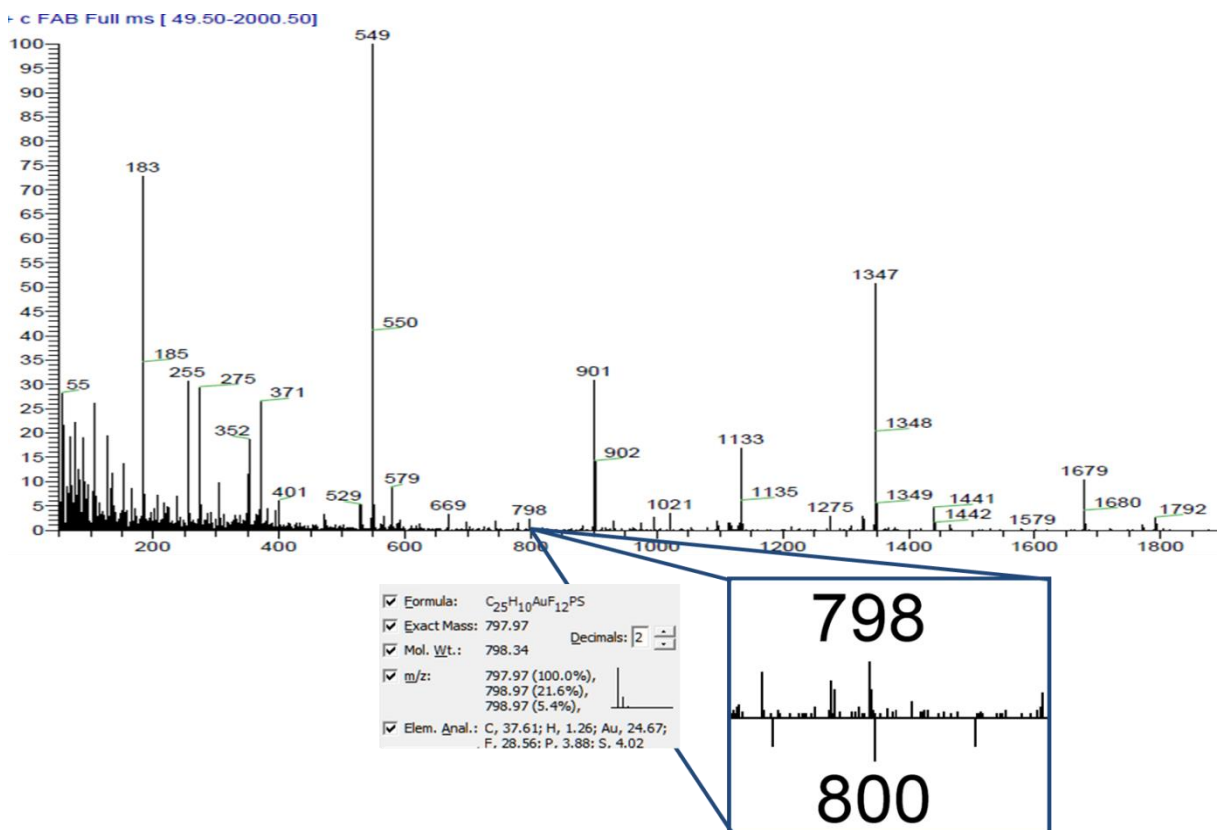
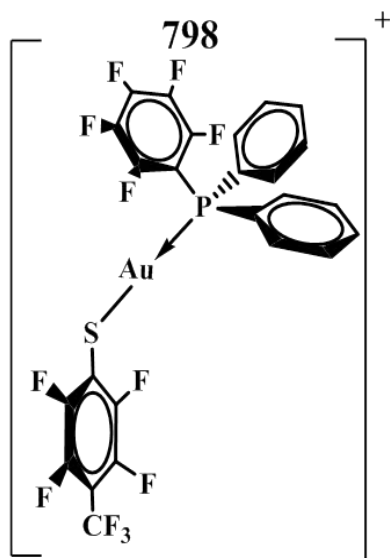
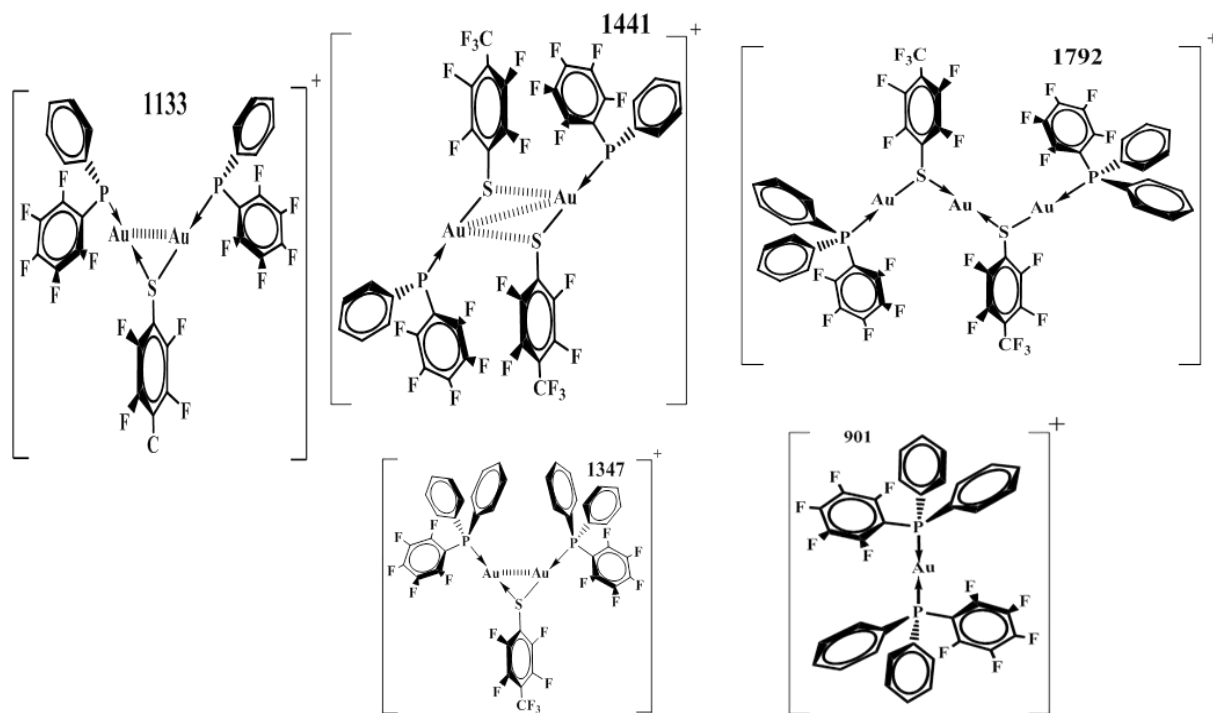


Figura 47. Espectrometría de masas para el compuesto 5.

En la **fig.48** se muestra una propuesta de la asignación de los fragmentos que se obtuvieron con mayor abundancia, estos fragmentos fueron seleccionados debido al patrón isotópico que presentan. Por el método de ionización cabe una gran probabilidad que la identidad de estos fragmentos no sea la propuesta.



M/z	Abundancia
1792	4%
1441	5%
1347	50%
1133	17%
901	32%
798[M <sup>+</sup> ]	3%
549	100%
352	19%
183	73%

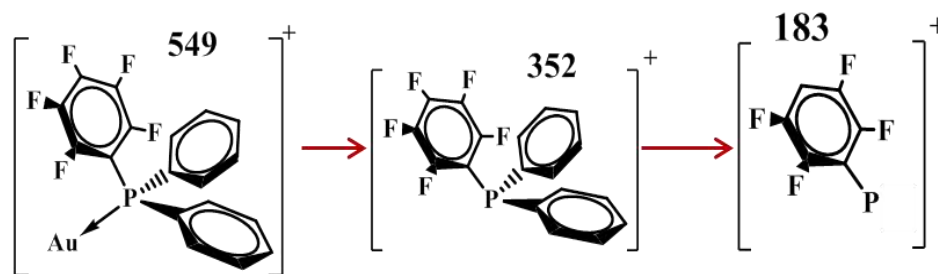


Figura 48. Fragmentación propuesta para el compuesto 5.



- RMN  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 

Para el compuesto 5 la espectroscopia de RMN al igual que para los demás miembros de esta serie de compuestos fue una herramienta muy útil, sin embargo, la pequeña diferencia entre el desplazamiento químico de las señales debidas al flúor en el tiolato con respecto a las señales debidas al flúor de la fosfina dificultó un poco su análisis, la **figura 49** presenta el espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  con las asignaciones realizadas para cada señal obtenida.

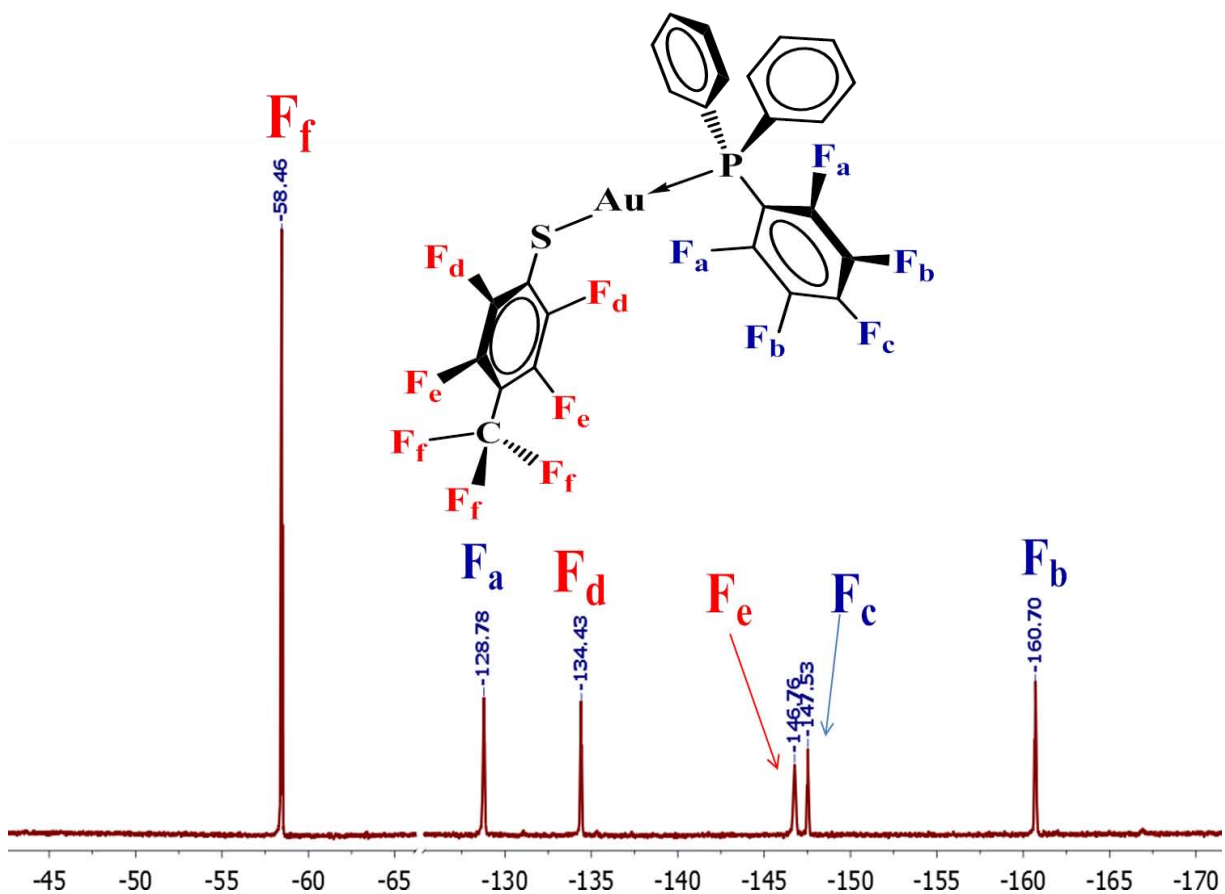


Figura 49. RMN  $^{19}\text{F}$  correspondiente al compuesto 5, se usó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

La asignación de las señales fue posible debido al desdoblamiento de las señales que corresponden a cada uno de los flúores de la fosfina, estas señales presentan desdoblamientos como los que ya se han presentado anteriormente para esta serie de compuestos, los desdoblamientos se presentan en la **figura 50** a manera de ilustrar únicamente las señales debidas al ligante tiolato ya que las señales correspondientes a la fosfina presentan un desdoblamiento similar a los presentados anteriormente.

Las tres señales correspondientes a los flúors en la fosfina fueron localizadas en  $F_a$ :  $\delta(\text{ppm})$ -128.78;  $F_c$ :  $\delta(\text{ppm})$ -147.53;  $F_b$ :  $\delta(\text{ppm})$  -160.70 las tres señales presentaron los desdoblamientos que se han hecho ya típicos en esta serie de compuestos. La misma complejidad en los desdoblamientos imposibilita el poder medir las respectivas constantes de acoplamiento F-F.

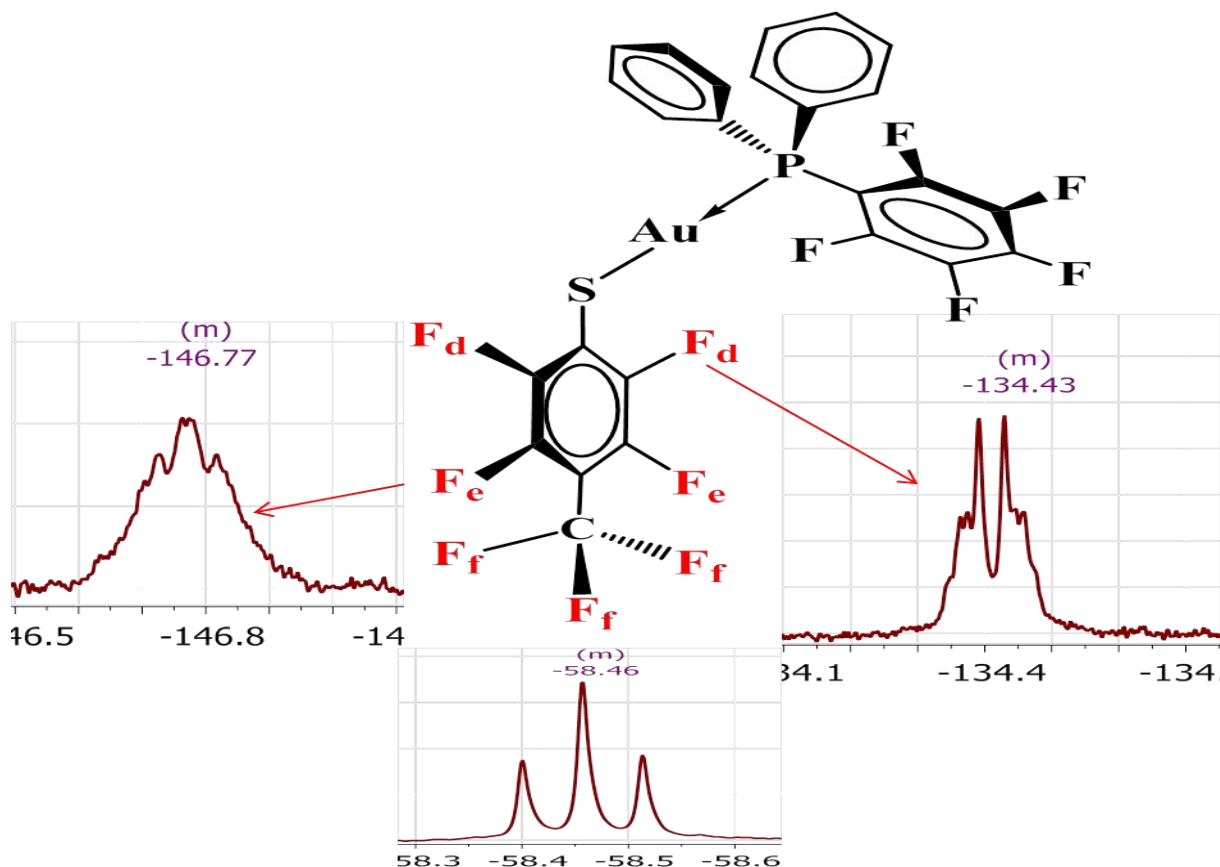


Figura 50. Detalle de las señales obtenidas en RMN  $^{19}\text{F}$  para el ligante tiolato del compuesto 5

El resultado del experimento de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostro una señal ancha  $\delta(\text{ppm})$ : 17.95 (**s**), la anchura de la señal imposibilito medir el acoplamiento P-F a tres enlaces de distancia.

#### - Espectroscopia UV-Visible, Emisión

Se realizó el espectro de UV-Visible para el compuesto 5 en estado sólido, para el cual se obtuvo un máximo de absorción en **251nm** y un pequeño sobre tono en **448nm**, se realizó el espectro de emisión excitando la muestra en solido a 250nm, se obtuvo un máximo de emisión en **373nm**.

5.1.6. Compuesto 6. [AuS(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]  
 Espectroscopia de infrarrojo

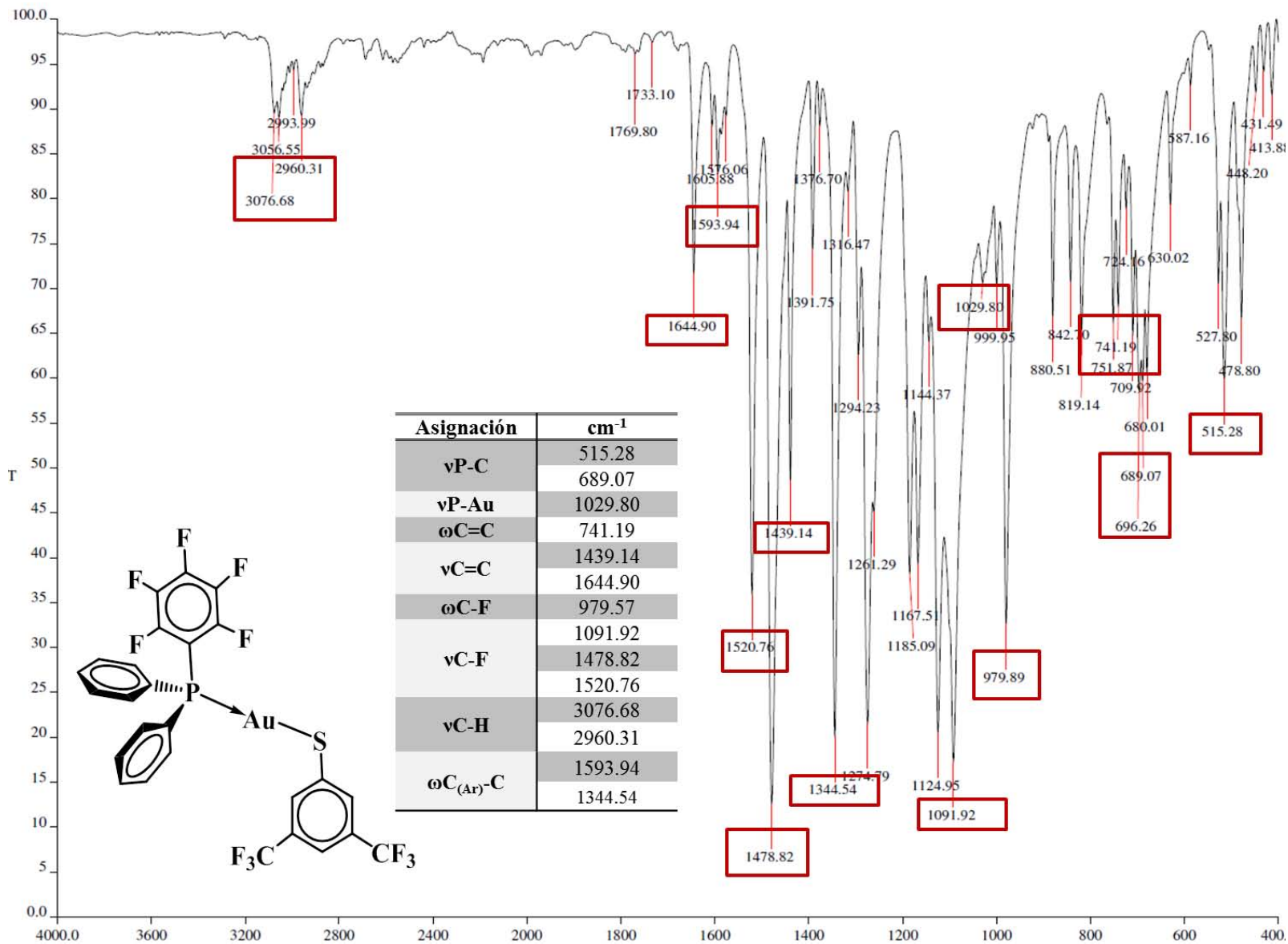


Figura 51. Espectro de infrarrojo para el compuesto 6.

- **Espectrometría de Masas FAB<sup>+</sup>**

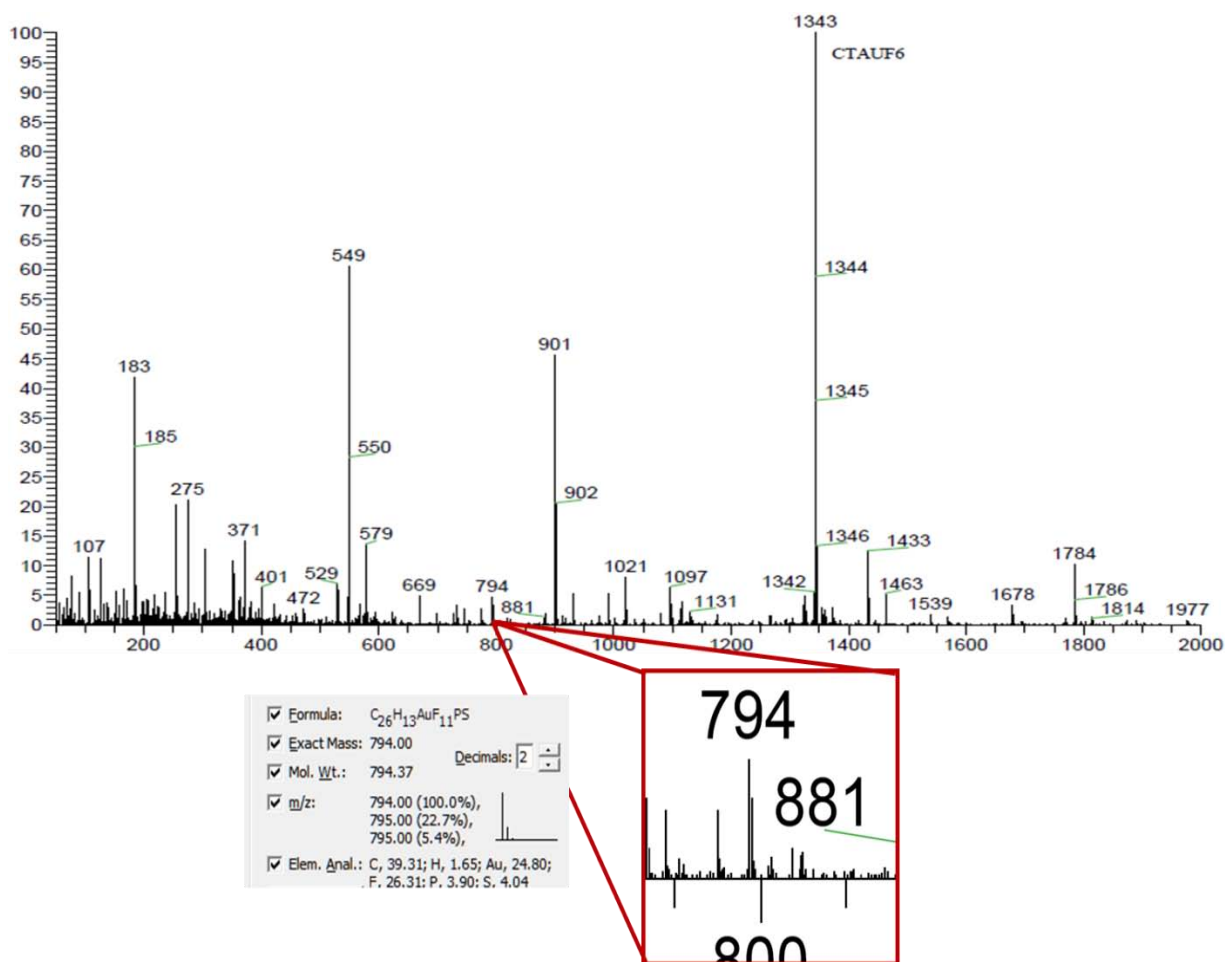
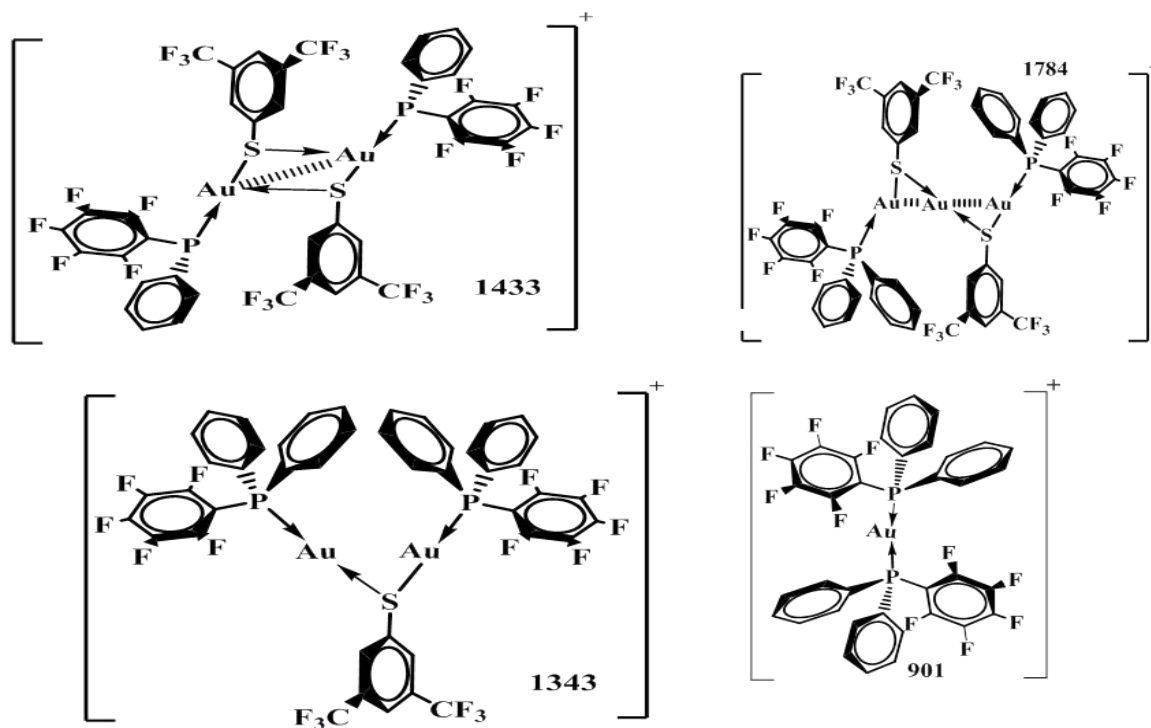


Figura 52. Espectrometría de masas para el compuesto 6

Para el compuesto 6 se muestra la espectrometría de masas en la **fig.52**, para el cual se pudo observar el fragmento correspondiente al ion molecular M<sup>+</sup> en 794m/z en baja abundancia, este fragmento fue posible identificarlo debido al patrón isotópico que presenta lo interesante de este compuesto a diferencia de los demás es que el pico base, el fragmento en 1343m/z fue el de mayor abundancia, este fragmento presenta una relación de masa que puede fácilmente asociar a dos veces la relación del ion molecular pero con la pérdida de la masa de uno de los ligantes tiolato Para los demás fragmentos con relativa gran abundancia se hizo la propuesta de las asignaciones de los fragmentos los cuales se muestran en la **Fig.53**.



M/z	Abundancia
1787	13%
1433	12%
1343	100%
901	45%
794 [M <sup>+</sup> ]	5%
549	61%
472	4%
275	21%
107	12%

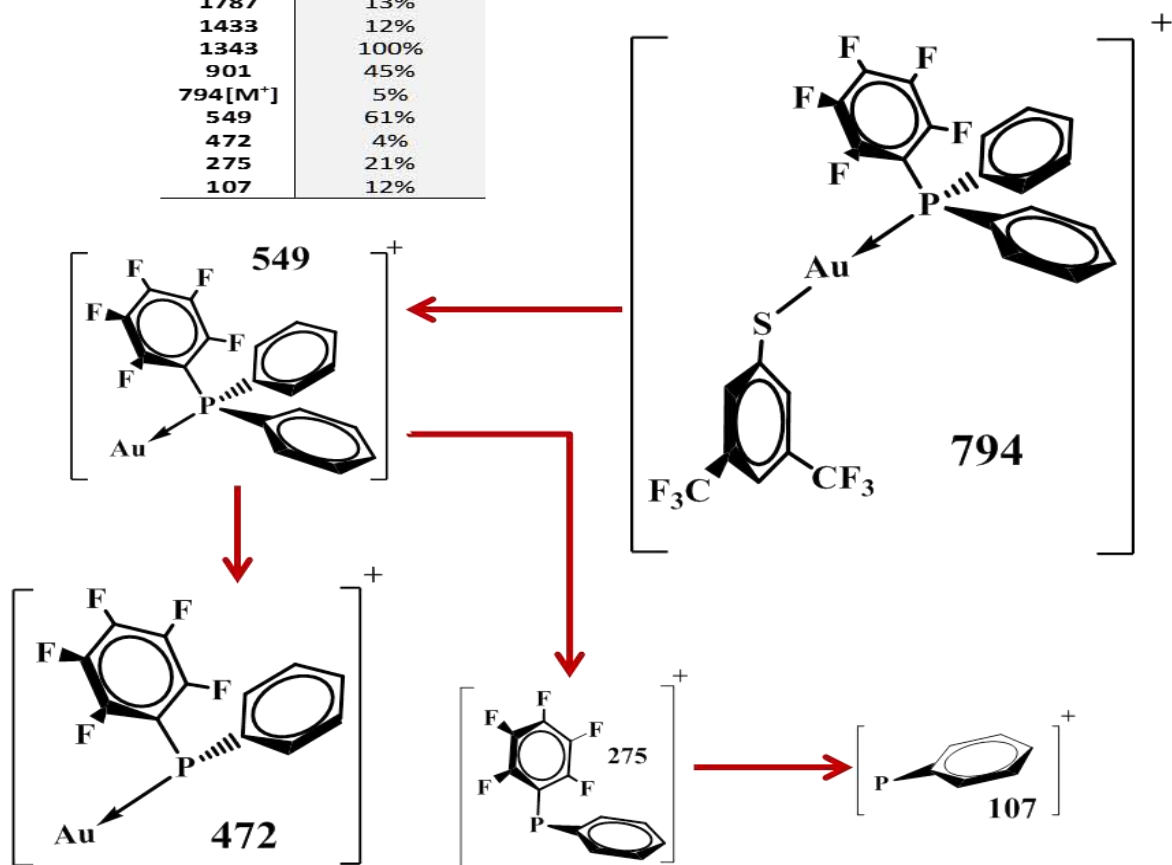


Figura 53. Asignación propuesta para los fragmentos con mayor abundancia para el compuesto 6

- RMN  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

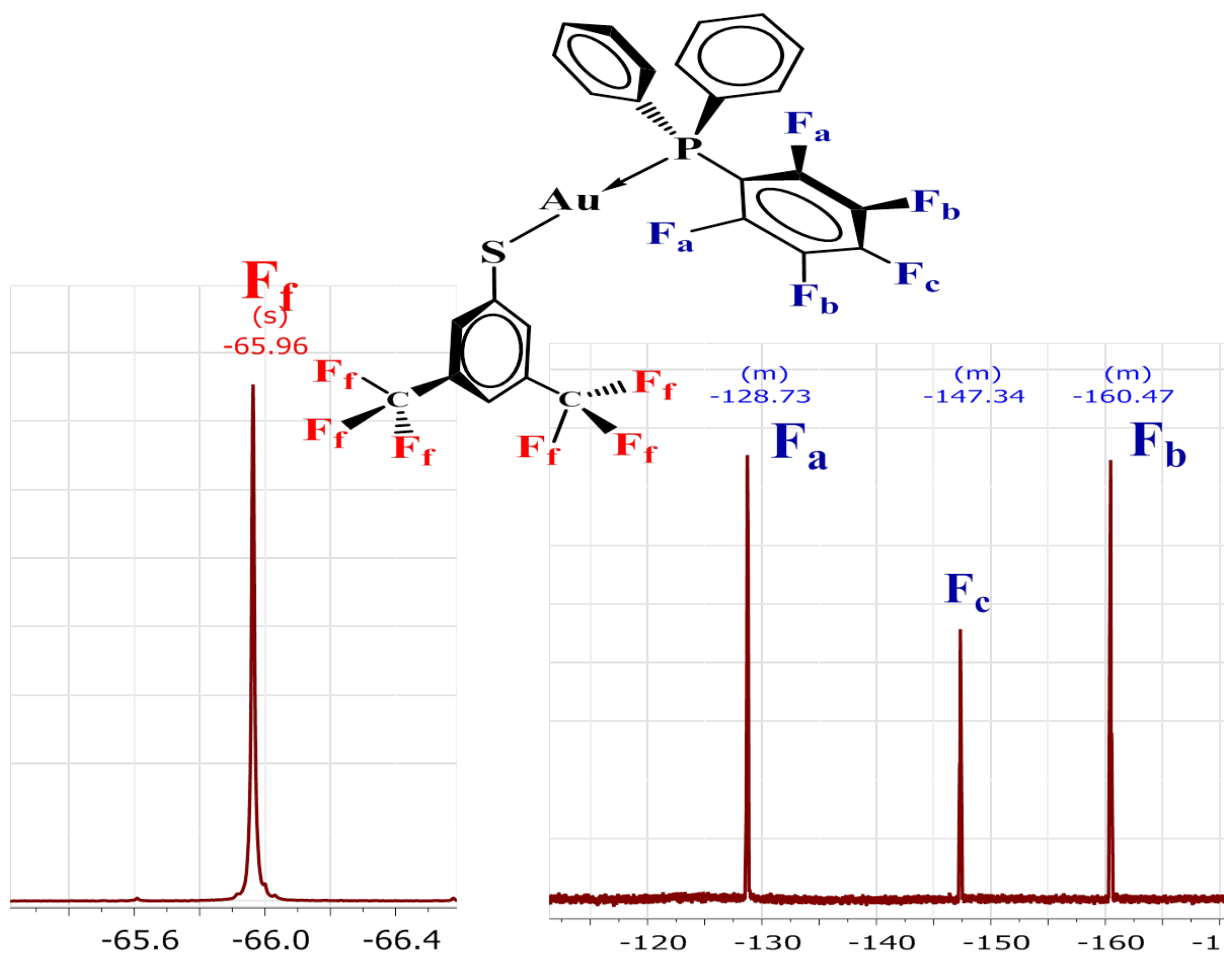


Figura 54. Señales obtenidas en RMN  $^{19}\text{F}$

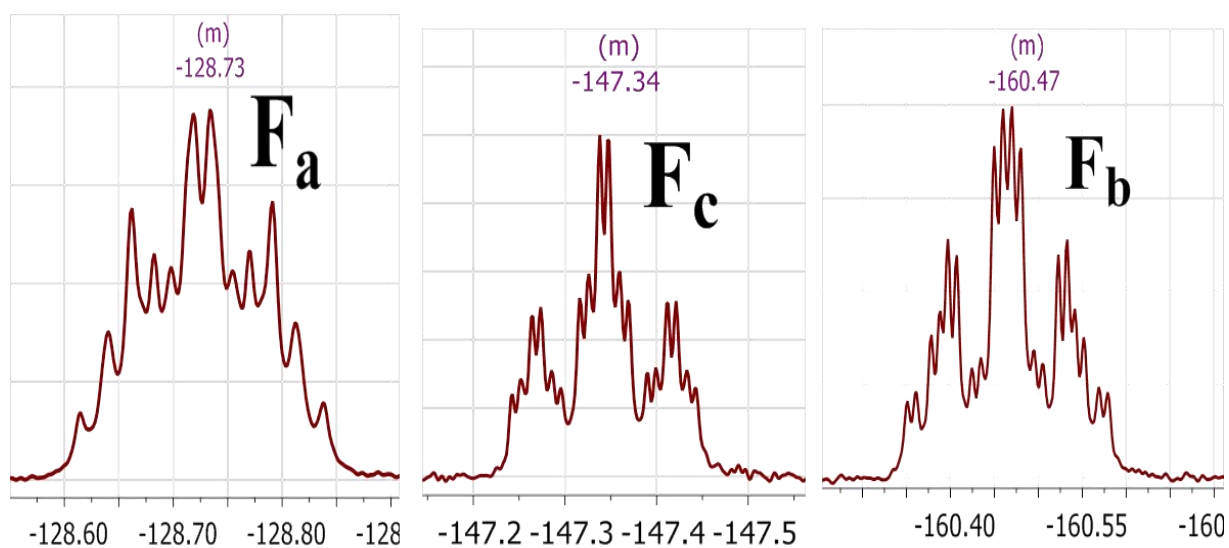
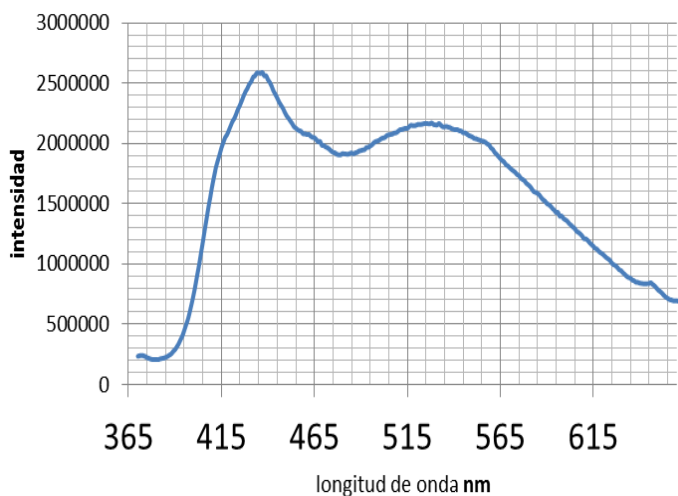


Figura 55. Detalle de las señales obtenidas en el experimento de  $^{19}\text{F}$ .

La primera señal en el espectro, es la señal  $F_d$  en  $\delta$ (ppm): -65.96(**s**) que corresponde a los dos grupos trifluorometil del ligante tiolato los cuales no presentan desdoblamiento. Por la simetría que posee el ligante solo aparece una señal. La segunda señal  $F_a$  aparece en  $\delta$ (ppm): -128.73, presenta un desdoblamiento que se puede ajustar a un sistema "(*ddd*)", sin embargo, no se asume como un hecho ya que la señal es compleja y puede tener señales traslapadas. La señal  $F_c$  aparece en  $\delta$ (ppm): -147.34, a pesar de lo definido que parece ser el desdoblamiento no se realizó un análisis de los acoplamientos. La última de estas señales corresponde a  $F_b$ , la señal aparece en  $\delta$ (ppm): -160.46 tiene un desdoblamiento bastante complejo, el cual únicamente se a bordo de manera especulativa como lo que pudiera ser un "(*dddd*)", sin embargo, esta aseveración únicamente podría ser respaldada por la correcta medición de las constantes de acoplamiento F-F presentes en estas señales.

Respecto al Experimento de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se obtuvo una única señal en  $\delta$ ppm 18.45 la cual no presento el desdoblamiento que se hubiera esperado, esto es muy posible que se deba al ancho de la señal, sin embargo, el acoplamiento F-P se tiene medido por medio de RMN  $^{19}\text{F}$ .

- **Espectroscopia de UV-Visible, Emisión**



Para el compuesto 6 se obtuvo el espectro de UV-Visible, en el espectro se encontró un máximo de absorción en **261nm**, se obtuvo el espectro de emisión, el cual presentó dos máximos de emisión uno en **433nm** y otro **526nm**. **Fig.56.**

Figura 56. Espectro de emisión para el compuesto 6.

## 5.2. Serie $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$

Para la síntesis de los compuestos tipo  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$  se intentó usar el mismo método empleado para los compuestos tipo  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ , sin embargo el método de metátesis usando tiolatos de plomo resultó no ser efectivo. Se optó por la opción de realizar la metátesis con tiolatos de plata en proporción molar 1:1.

Los compuestos de esta serie a diferencia de los compuestos de la serie  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  resultaron ser sensibles a las condiciones atmosféricas, la primer evidencia de esta inestabilidad es que al mantenerlos en almacenamiento descomponen rápidamente dejando como producto de descomposición oro metálico en el recipiente que lo contiene, se intentó almacenar los compuestos de esta serie en refrigeración para retardar el tiempo de descomposición de los compuestos, la refrigeración permitió retardar la descomposición por lapsos cortos de tiempo.

Se atribuye la descomposición a la humedad atmosférica.

### 5.2.1. Compuesto 7. $[\text{AuSCF}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$

#### - Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$

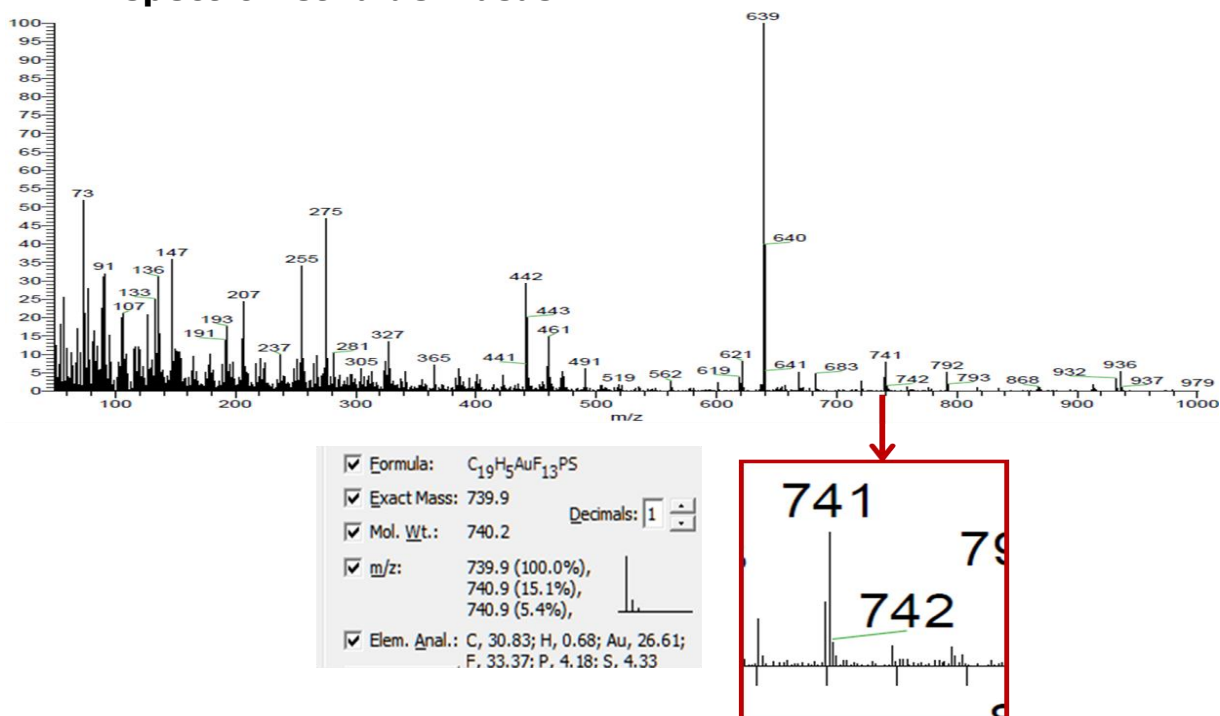


Figura 57. Espectrometría de masas para el compuesto 7, se muestra detalle del fragmento correspondiente a  $M^+$



Se encontró el fragmento correspondiente al ion molecular  $M^+$ , este fragmento se asignó debido al patrón isotópico que coincide con el esperado, el fragmento con la mayor abundancia se relacionó al ion formado por la molécula tras la pérdida de un ligante tiolato de manera completa. En la **fig.57** se muestra la espectrometría obtenida para el compuesto siete, a manera de detalle también se presenta la ampliación del fragmento correspondiente al ion molecular con el respectivo patrón isotópico que permitió la asignación de este fragmento, otros fragmentos también pudieron ser identificados debido a su relación  $m/z$  algunos de estos fragmentos son el ligante fosfina disociado y fragmentaciones de la misma fosfina, para los fragmentos de mayor abundancia se realizó la propuesta de asignación con base en las fragmentaciones obtenidas para los compuestos anteriores, dichos fragmentos se representan en la **figura 58**.

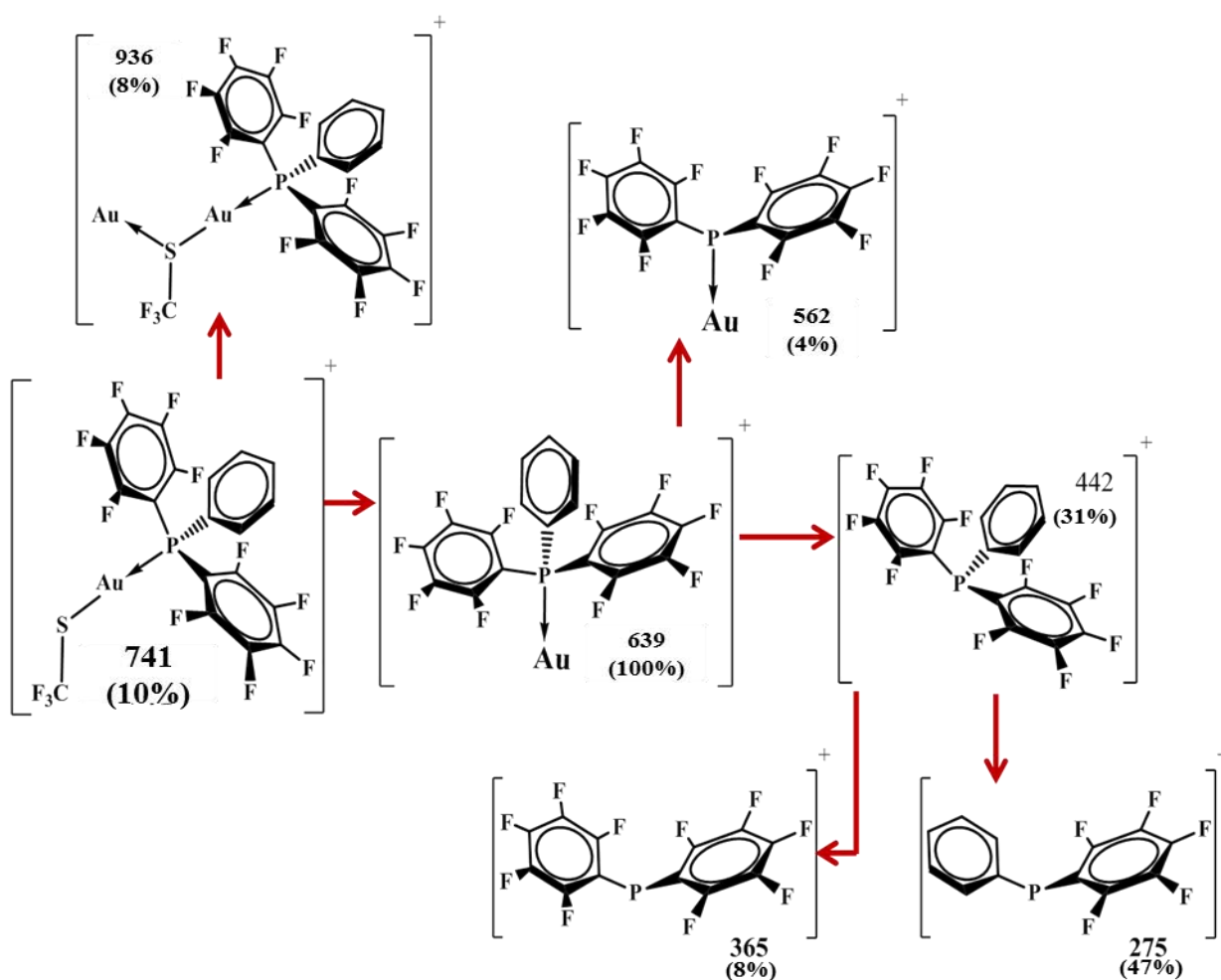


Figura 58. Fragmentación propuesta para el compuesto 7.

Espectroscopia Vibracional

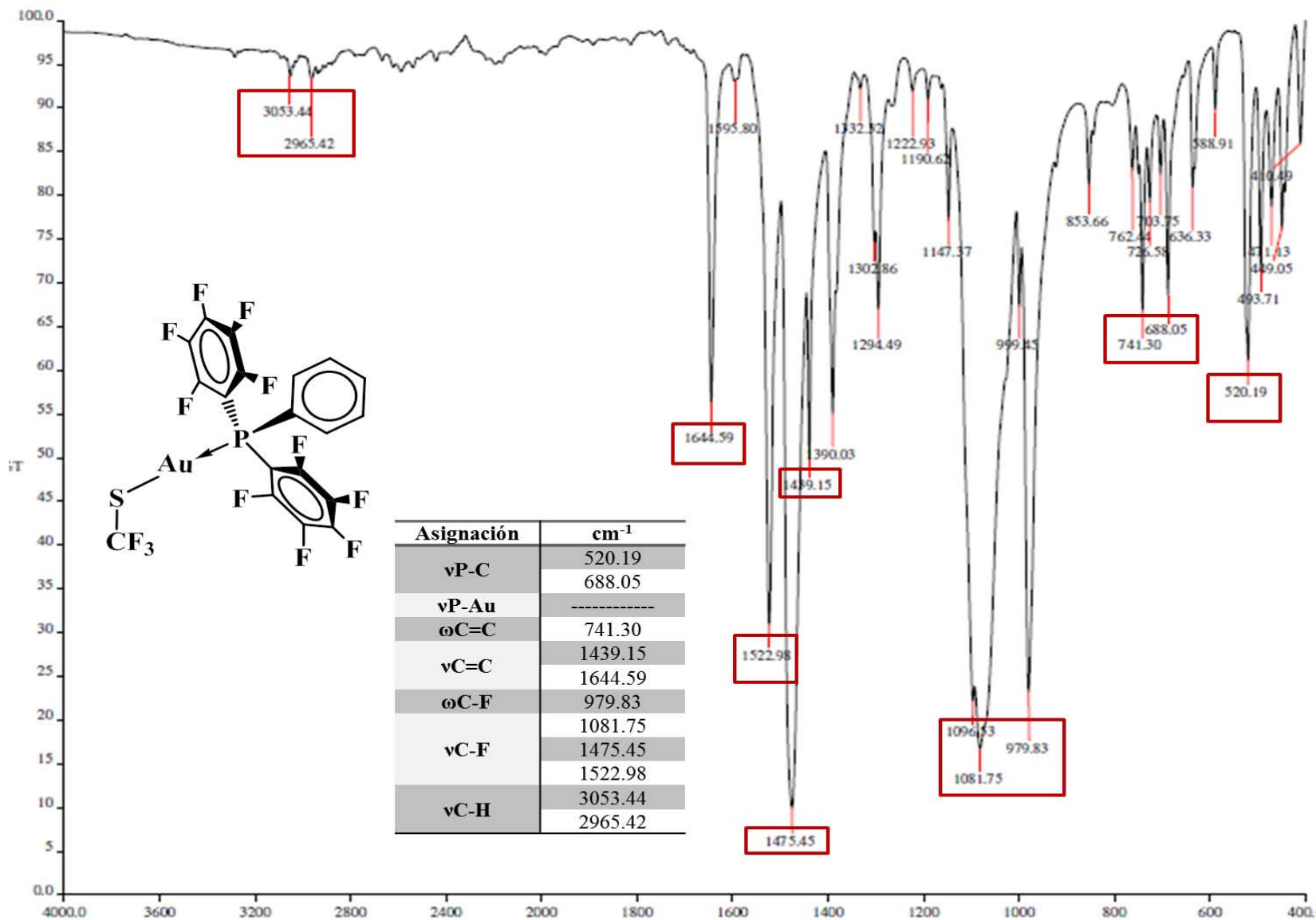


Figura 59. Espectro de Infrarrojo para el compuesto 7.

- RMN  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Para el compuesto siete al igual que para los demás compuestos se recurrió a hacer uso de RMN para la elucidación de la molécula.

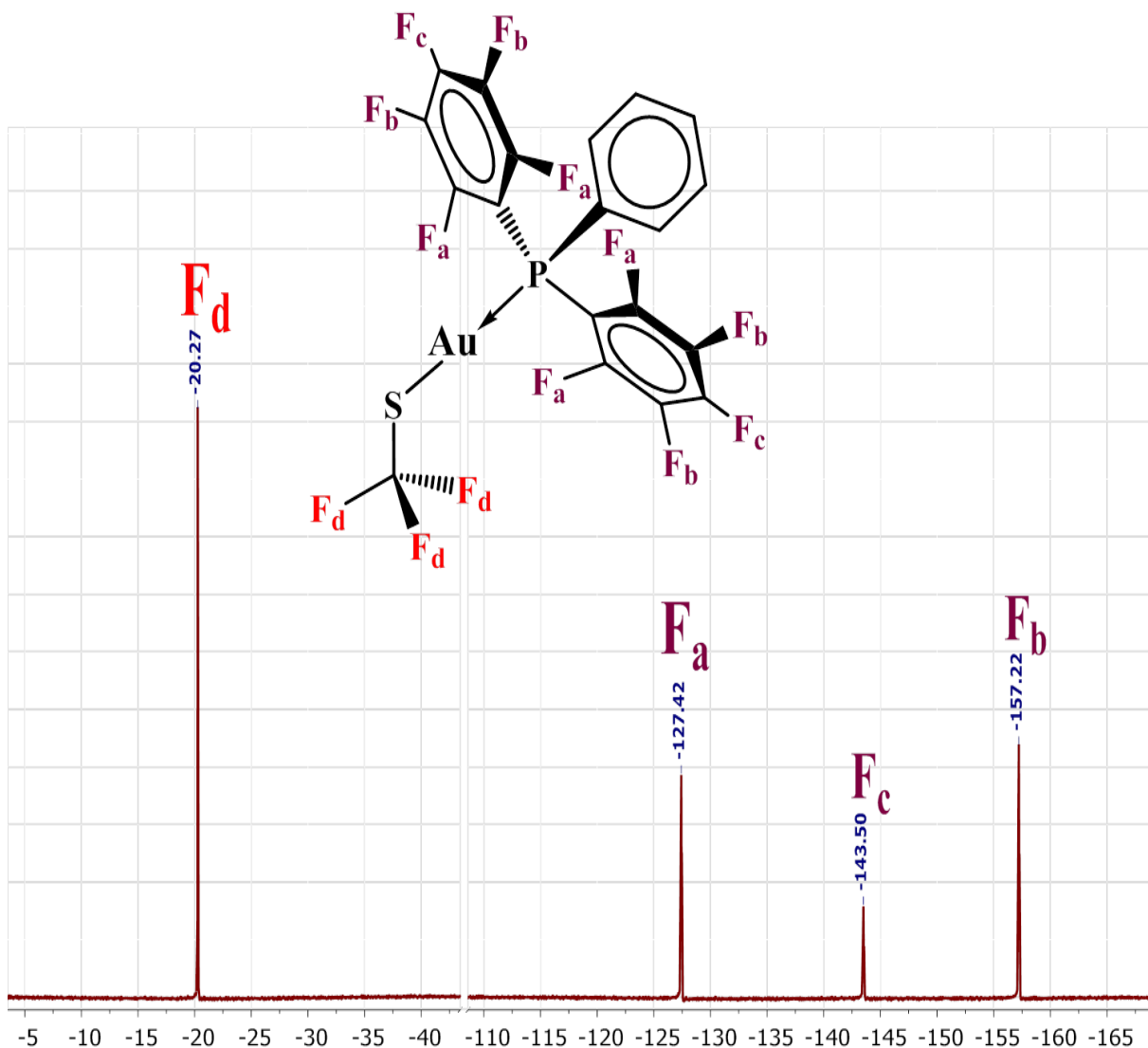


Figura 60. RMN  $^{19}\text{F}$  para el compuesto 7, el experimento se realizó usando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

La **figura 60** muestra de manera completa las señales obtenidas para el compuesto siete, las cuatro señales se esperaban como confirmación del compuesto debido a que ambos ligantes se encuentran sustituidos por grupos fluorados, la señal **F<sub>d</sub>** en  $\delta$ ppm -20.27 corresponde al grupo trifluorometilo que se encuentra en el ligante tiolato, esta señal no presenta desdoblamiento por estar enlazado a un carbono cuaternario enlazado directamente al azufre.

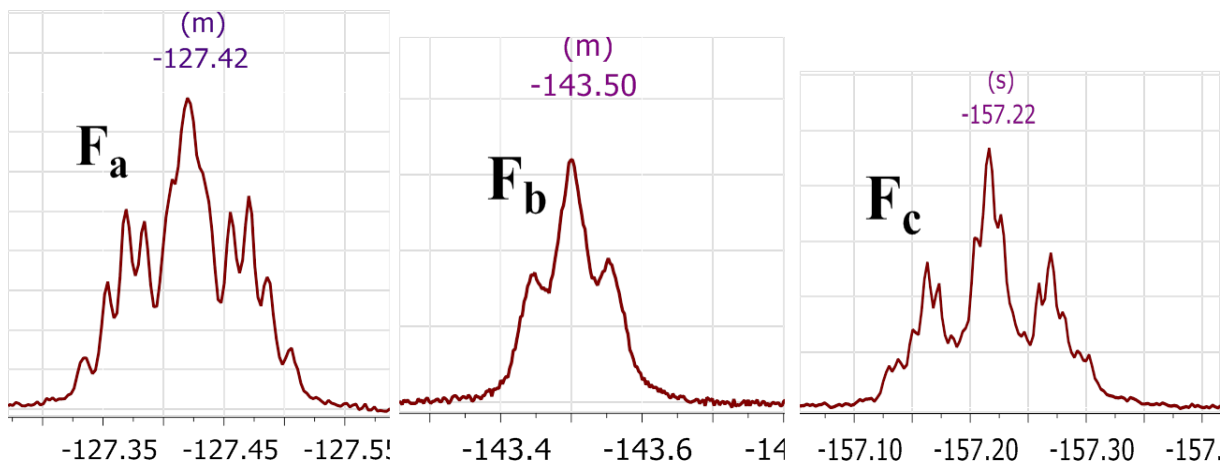


Figura 61. Ampliaciones de las señales correspondientes a los flúors en el ligante fosfina.

A diferencia de las señales correspondientes a los flúor en el ligante fosfina obtenidas a lo largo de la serie  $[AuSR_F(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$ ; las señales obtenidas para este compuesto muestran claramente un desdoblamiento menos pronunciado, haciendo que el análisis de acoplamiento sea aún más complejo que en el caso de la serie  $[AuSR_F(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$ , cabe señalar que al existir ahora dos anillos completamente fluorados la molécula adquiere más simetría respecto únicamente al flúor, lo cual es reflejado en el espectro de RMN.

Las señales fueron asignadas con base en la comparación con el espectro de  $^{19}F$  del precursor  $[AuCl(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$ . Las tres señales obtenidas quedan asignadas de la siguiente manera.

La primera señal  $F_a$   $\delta_{ppm}$ : -127.42, corresponde a los flúors en posición orto respecto al fosforo. La señal  $F_c$   $\delta_{ppm}$ : -143.50 que corresponde a los flúors en posición para respecto al fosforo; por último, la señal correspondiente al flúor en posición meta respecto al fosforo aparecieron en  $\delta_{ppm}$ : -157.22.

El espectro de  $^{31}P\{^1H\}$  en este compuesto presenta una sola señal, esta señal se encuentra en  $\delta_{ppm}$  1.30 a diferencia del precursor clorado cuyo desplazamiento para  $^{31}P$  se encontraba en  $\delta_{ppm}$  -5.76, otra observación interesante con respecto al espectro de  $^{31}P$  es el ancho de la señal, lo cual imposibilita observar el acoplamiento P-F, sin embargo el acoplamiento a tres enlaces de distancia permanece presente y fue determinado mediante el experimento de  $^{19}F$ . Todas estas señales presentaron un desdoblamiento complejo.

### 5.2.2. Compuesto 8. $[\text{AuSCH}_2\text{CF}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$

El compuesto 8 se logró realizar RMN y espectrometría de masas, la descomposición del compuesto en disolución dificultó su recuperación para análisis posteriores.

#### - Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$

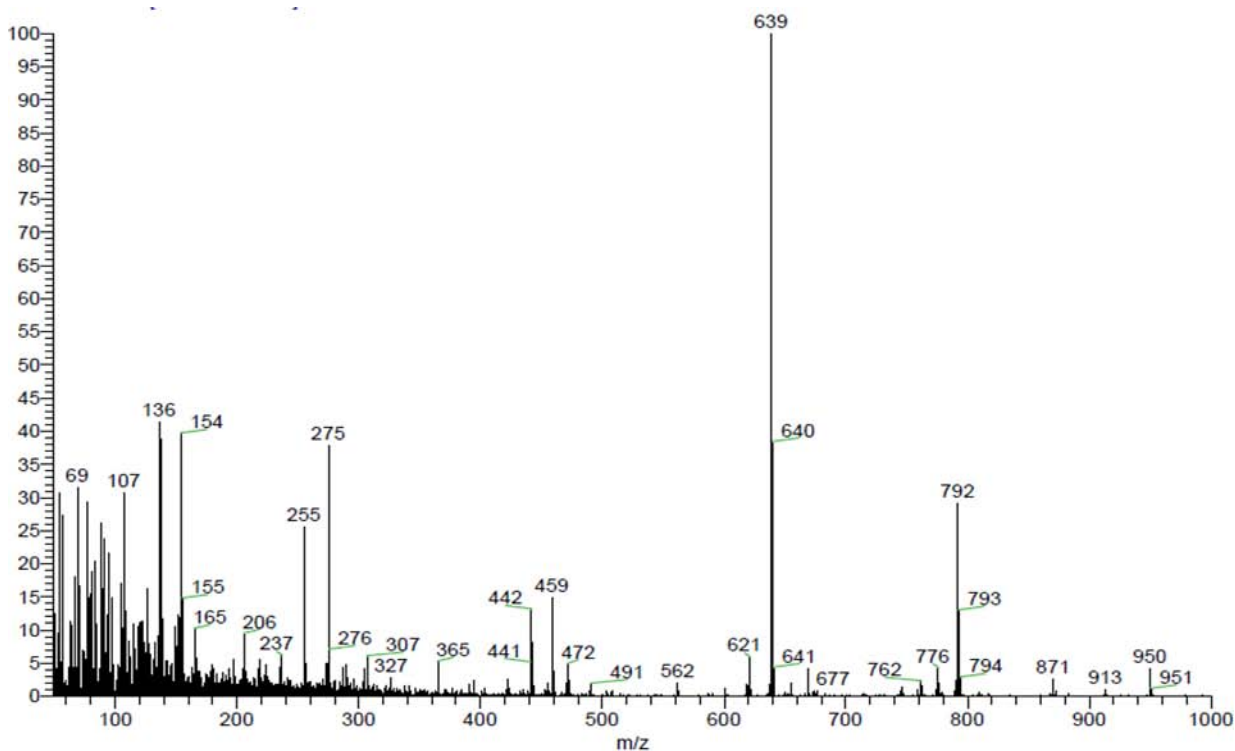


Figura 62. Espectrometría para el compuesto 8.

A diferencia de los compuestos anteriores, para este compuesto no fue detectable el fragmento correspondiente al ion molecular  $\text{M}^+$  **fig. 62** para el cual se esperaba una relación masa carga de  $753\text{m/z}$ , al ser analizado la fragmentación del compuesto se pudieron identificar fragmentos que pueden ser característicos para la serie  $[\text{AuSR}_f(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$ , entre estos fragmentos se encuentra el pico base en  $639\text{m/z}$ , al igual que para el compuesto 7 se encontró un fragmento de gran abundancia que corresponde a  $972\text{m/z}$  lo cual es la masa molecular del compuesto 8 con la suma de la masa de un átomo de oro.

Los demás fragmentos con mayor abundancia corresponden bien a las fragmentaciones de la fosfina, los cuales se muestran en la **fig.63**.

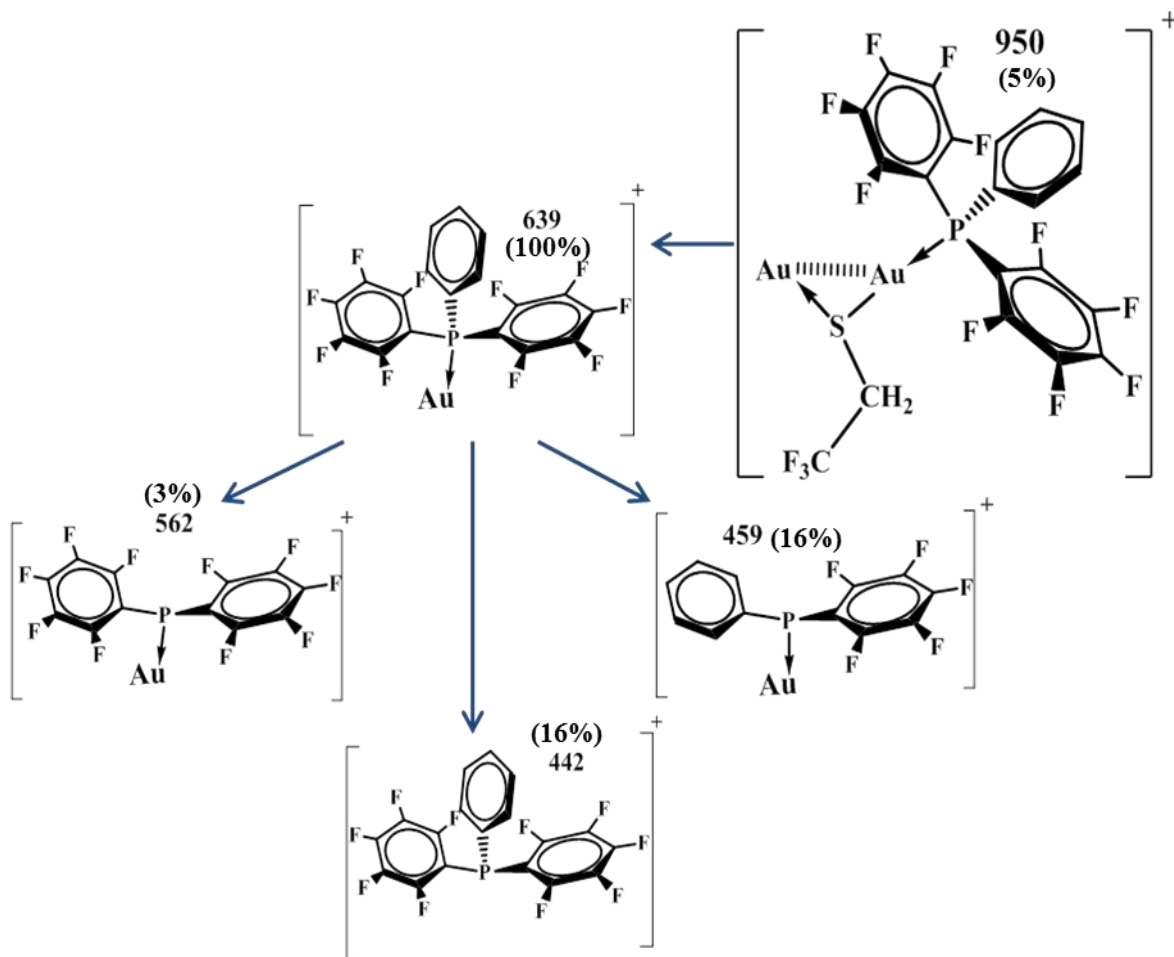


Figura 63. Fragmentaciones propuestas obtenidas por EM FAB<sup>+</sup>

### - RMN <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}

El espectro de RMN <sup>19</sup>F fue la confirmación de que se había obtenido el compuesto deseado, para el cual el espectro muestra cuatro señales, tres de ellas correspondientes al ligante fosfina y una de ellas correspondiente al grupo fluorado del ligante tiolato **fig.64**; un análisis más detallado de las señales muestra los acoplamientos respectivos. La señal ubicada en  $\delta_{ppm}$  -68.40 (**F<sub>d</sub>**) corresponde al grupo trifluorometil del ligante tiolato, esta señal presenta un desdoblamiento tipo triplete consecuencia del acoplamiento con los hidrógenos a tres enlaces de distancia, este acoplamiento se pudo medir presentando un valor de  $^3J_{F_d-H}$ : 9.70Hz.

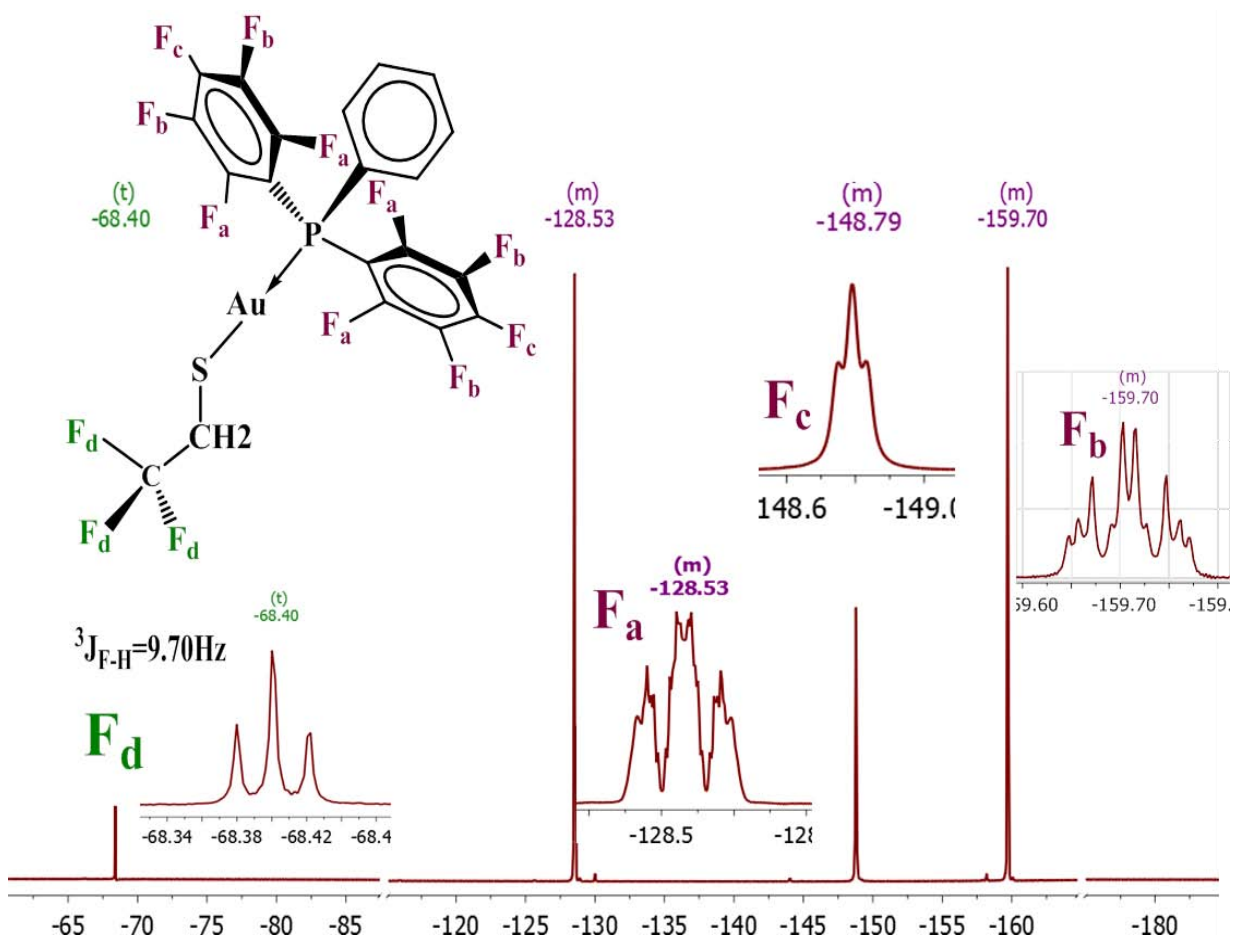


Figura 64. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  para el compuesto **8**, se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

Las tres señales adicionales corresponden a los anillos fluorados del ligante fosfina, se puede apreciar como el desdoblamiento es menos pronunciado que en cuando la fosfina solo posee un anillo perfluorado.

Las señales corresponden a  $\text{F}_a$  en  $\delta$  ppm: -128.54,  $\text{F}_c$  en  $\delta$  ppm: -148.79 y  $\text{F}_b$  en  $\delta$  ppm: -159.70. para el caso de estas tres señales al igual que en los pasados espectros, la asignación de los acoplamientos resulto ser compleja y no se pudieron obtener con precisión los valores de las constantes de acoplamiento para cada suma de las señales, aun en el caso de  $\text{F}_a$ , para la cual se esperaba obtener el valor del acoplamiento F-P no pudo ser medible.

En el espectro de **RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$** , se obtuvo una señal en  $\delta$  ppm 7.82 (**s**) esta señal no presenta el acoplamiento P-F a tres enlaces de distancia, esto bien puede ser debido a que el ancho de la señal impide apreciar en el espectro el acoplamiento F-P.

### 5.2.3. Compuesto 9. $[\text{AuS}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$

El compuesto 9 fue obtenido de la purificación por cromatografía en columna de la mezcla de reacción, la descomposición a corto plazo del compuesto dificultó el análisis, se presenta a continuación, el análisis de RMN  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

#### - RMN $^{19}\text{F}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

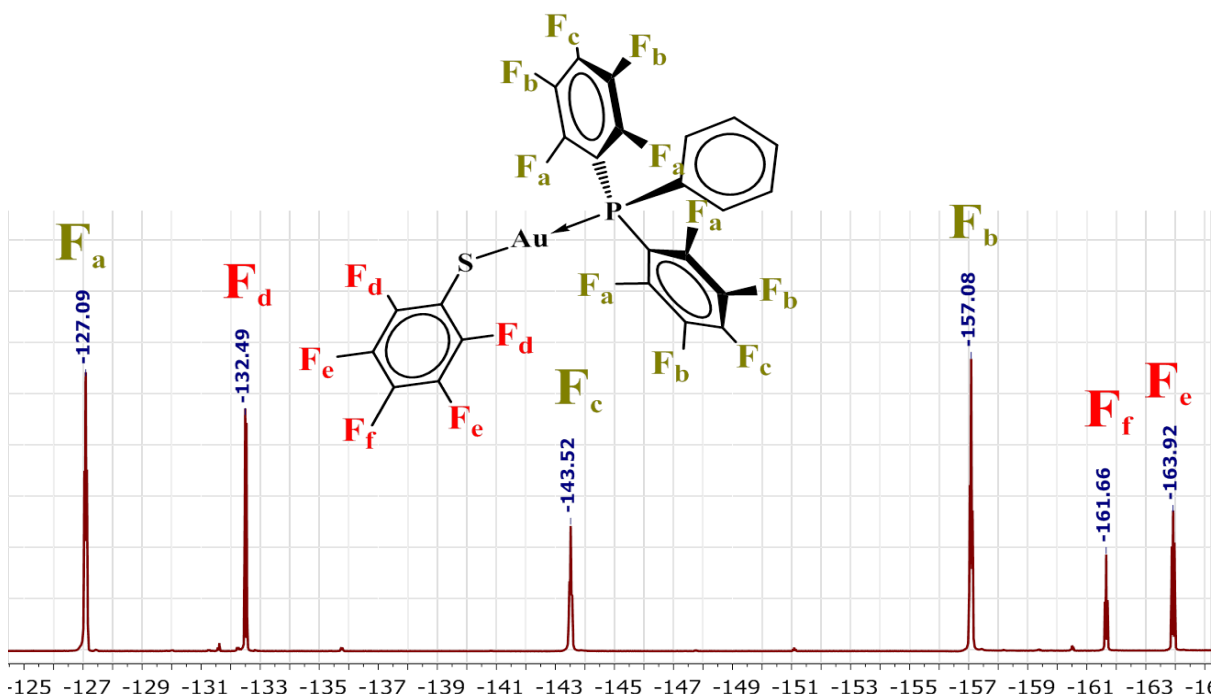


Figura 65. RMN  $^{19}\text{F}$  correspondiente al compuesto 9, se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente.

Mediante el experimento de **RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  se encontró una única señal correspondiente a la esperada para el ligante fosfina  $\delta$ ppm -3.28, esta señal es demasiado ancha para poder medir el acoplamiento P-F, sin embargo, este acoplamiento fue posible de medir mediante el experimento de **RMN  $^{19}\text{F}$** .

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  muestra seis señales, tres de estas señales corresponden a los anillos fluorados contenidos en la fosfina (**F<sub>a</sub>, F<sub>b</sub>, F<sub>c</sub>**) mientras que las otras tres señales corresponden al anillo fluorado del ligante tiolato (**F<sub>d</sub>, F<sub>e</sub>, F<sub>f</sub>**), **fig 65**. Las señales obtenidas son una excelente confirmación del compuesto 9. Los desdoblamientos de las señales son interesantes al ver la influencia del fósforo o bien del azufre sobre los desdoblamientos y acoplamientos F-F en un anillo aromático pentafluorado.



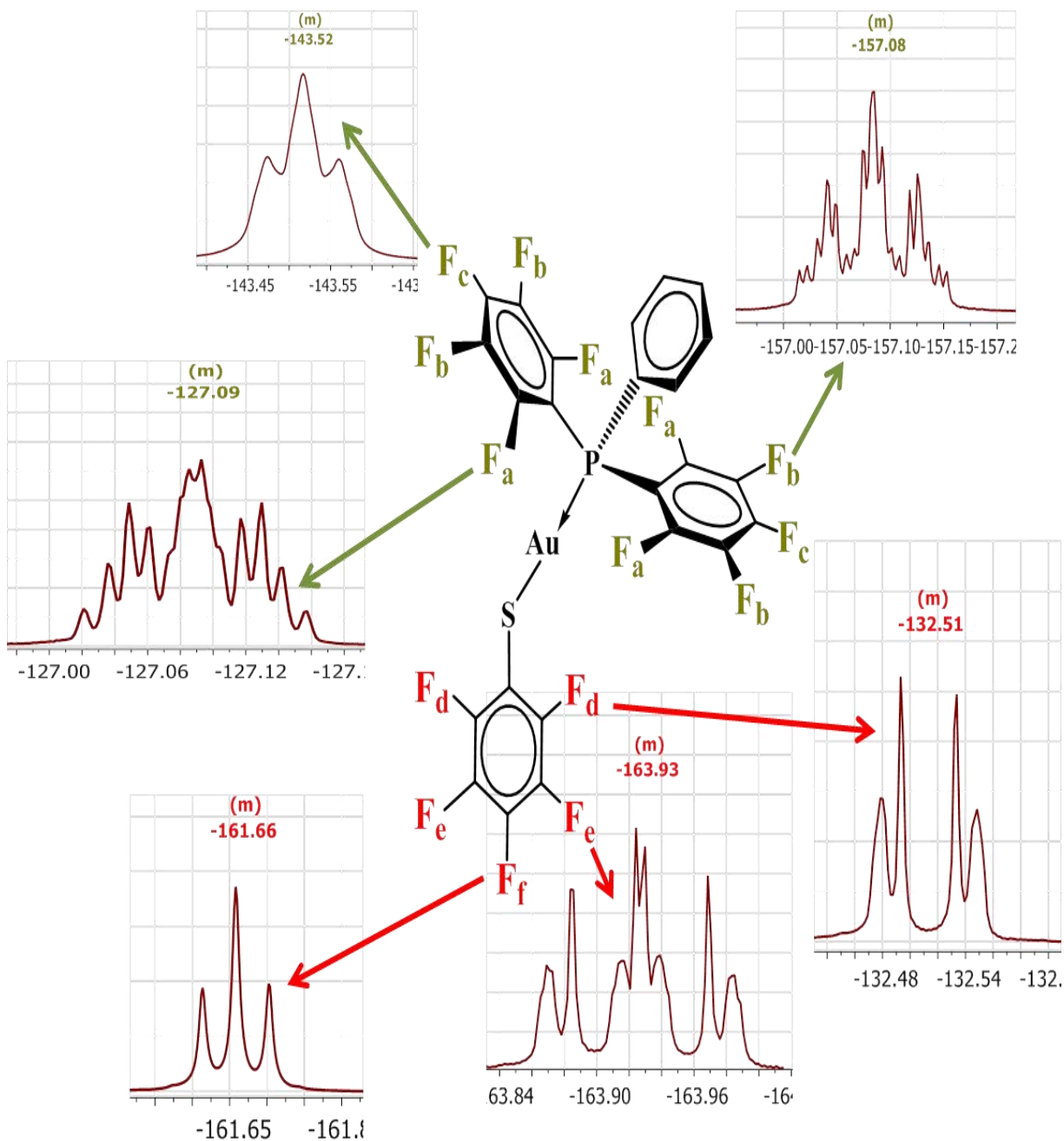


Figura 66. ampliación de las señales obtenidas en RMN  $^{19}\text{F}$  para el compuesto 9.

La **figura 66** muestra a detalle cada una de las señales amplificadas para lograr una mejor apreciación de los desdoblamientos que cada señal presenta. A pesar de que en algunos casos pareciera que es posible relacionar valores a los desdoblamientos no se realiza al no encontrar correlación con los demás desdoblamientos de las otras señales.

### 5.2.4. Compuesto 10. $[\text{AuS}(\text{C}_6\text{F}_4\text{-4}-(\text{CF}_3))(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$

El compuesto demostró ser al igual que sus homólogos inestables en disolución y a las condiciones atmosféricas a periodos cortos.

#### - RMN $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Para el caso del espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  se encontraron cinco señales, en este compuesto hubiesen sido esperadas seis señales como en su compuesto homólogo  $[\text{AuS}(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ . Estas señales se muestran en la **fig.66**, entre estas cinco señales solo pudieron identificarse dos señales correspondientes a los diferentes tipos de flúor en el ligante tiolato y dos señales correspondientes a los tipos de flúor en la fosfina; de las dos señales correspondientes a la fosfina se pudo asignar la señal correspondiente a **F<sub>a</sub>** la cual aparece en  $\delta\text{ppm}$ : -130.01 y **F<sub>b</sub>** en  $\delta\text{ppm}$ : -160.02. La señal ubicada en  $\delta\text{ppm}$  -146.50 corresponde a un traslape entre las dos señales faltantes, esta se sometió a un análisis por deconvolución, haciendo uso de las herramientas para deconvolución que ofrece el software MestreNova<sup>59</sup>; esto únicamente con fines cualitativos de la señal, **fig.67**.

El espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostro para el compuesto 10 una única señal, siendo esto noción de que se contaba con un único compuesto en disolución, se descarta la idea de que la señal corresponda al precursor clorado o al ligante fosfina, debido al desplazamiento químico que presento la señal al igual de que no mostro multiplicidad, esta señal se encuentra en  $\delta\text{ppm}$  -5.68, como se ha mencionado con anterioridad la señal es lo bastante ancha como para poder medir el acoplamiento P-F a tres enlaces de distancia.

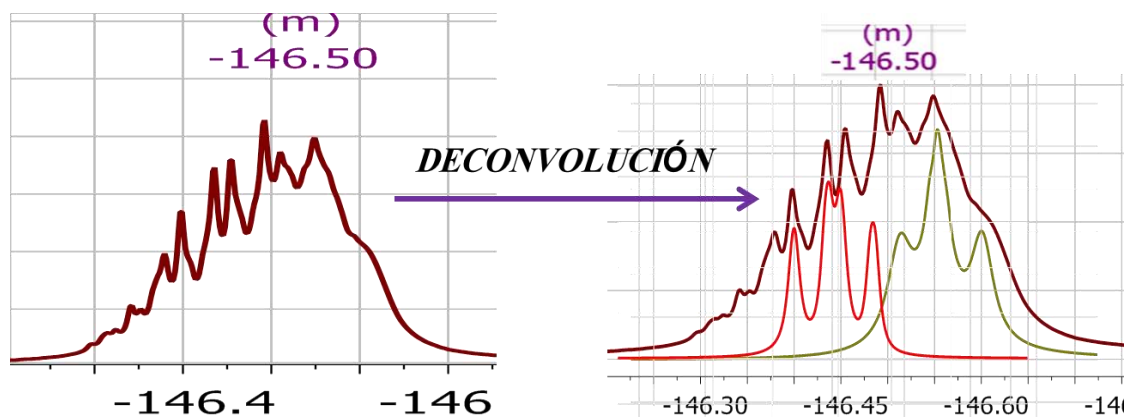


Figura 67. Señal ajustada, mediante la deconvolución se puede ubicar señales traslapadas

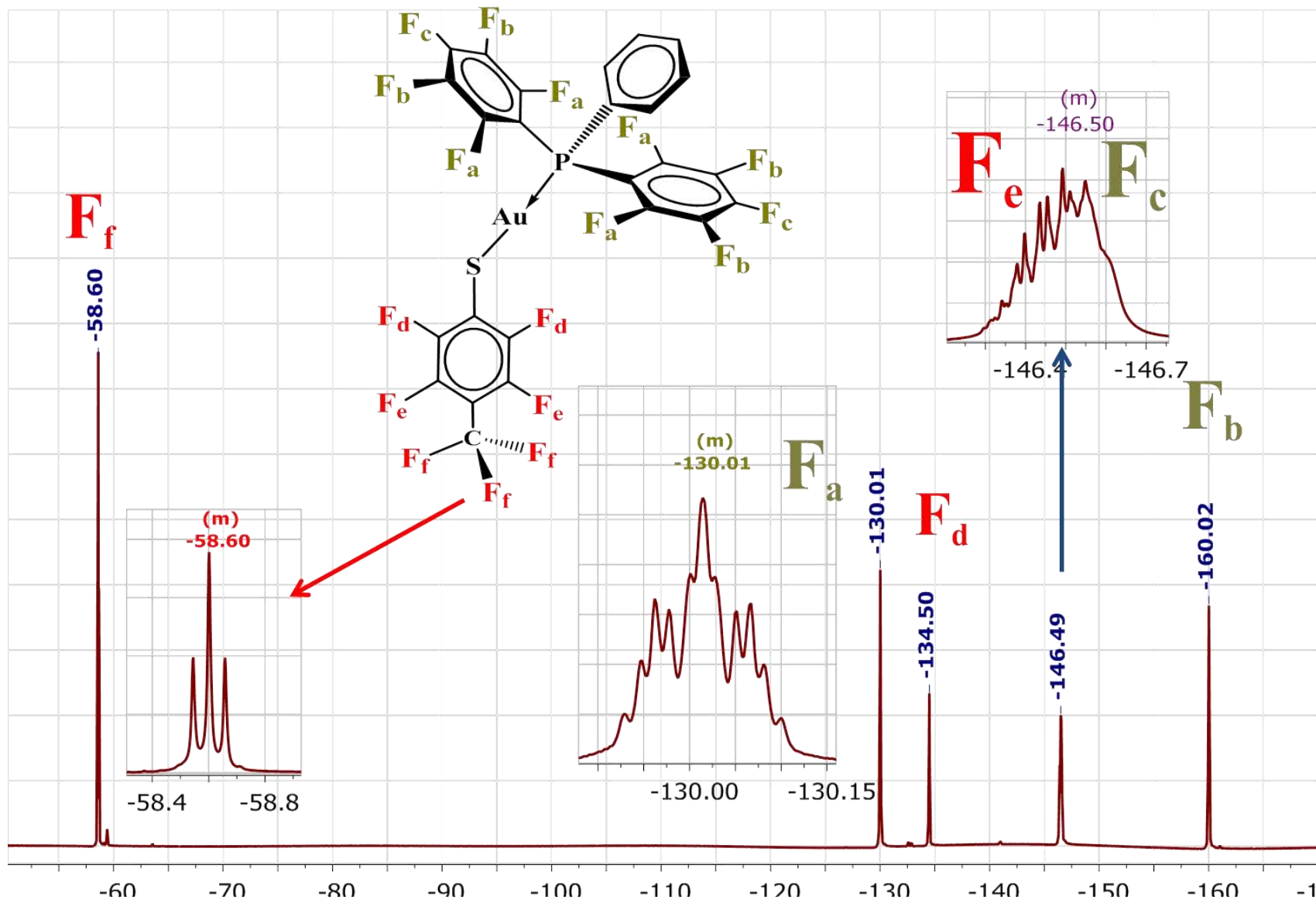
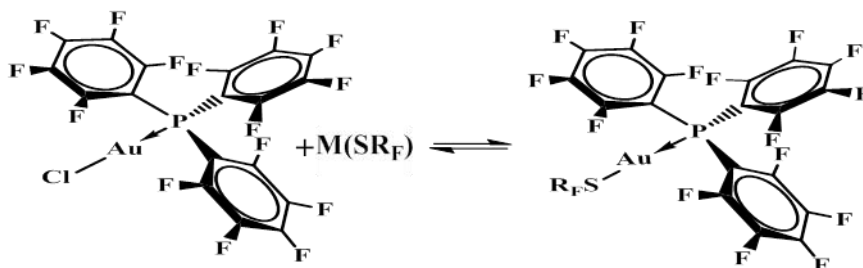


Figura 68. RMN  $^{19}\text{F}$  para el compuesto 10, se añade ampliación para las señales seleccionadas.

### 5.3. Serie $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$

Los compuestos referidos a la serie  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$ , no fueron posibles de sintetizar por medio de la reacción de metátesis, se utilizaron los tiolatos tanto de plomo como de plata con el propósito de que la reacción fuera desplazada a la formación de productos por medio de la precipitación de cloruro de plata o plomo.



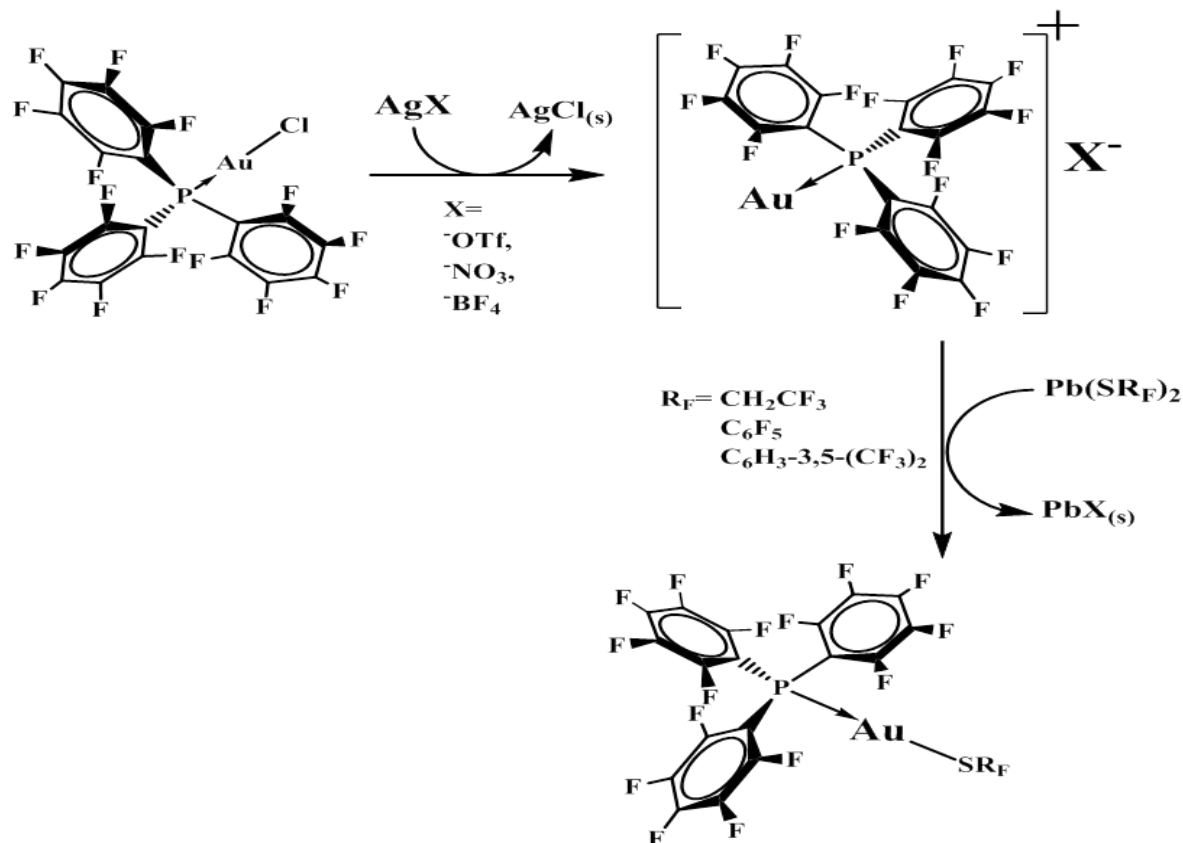
Sin embargo, tras analizar en todos los casos el producto de la reacción por medio de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se llegó a la conclusión de que no se estaba llevando a cabo ningún tipo de reacción, debido a que en todos los casos fue obtenida la señal correspondiente a  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$ ; se optó por un nuevo método en el cual se partiera del ion  $[\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]^+$  para después incorporar el ligante tiolato al compuesto.

El método 2 consistió en la precipitación de cloruros por medio de una sal de plata, para que de manera *in situ* poder insertar el ligante tiolato obteniendo el compuesto esperado **esquema 2**.

La reacción no procedió como se tenía planeado, se logró precipitar cloruro de plata con las tres sales, sin embargo posterior a la precipitación de cloruros en todos los casos se observó la inmediata descomposición de la especie que pudiese haberse formado, en particular el uso de  $\text{AgBF}_4$  derivó en la inmediata precipitación de oro metálico en las paredes del matraz, el uso de nitrato de igual manera terminó en la descomposición de la especie formada, pero a diferencia del triflato y el tetrafluoroborato el nitrato parecía estabilizar el catión  $[\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]^+$  el tiempo suficiente para efectuar la segunda reacción, la cual tiene el propósito de insertar el ligante tiolato a la molécula; tras la adición del tiolato de plomo se nota la inmediata formación de un sólido grisáceo.

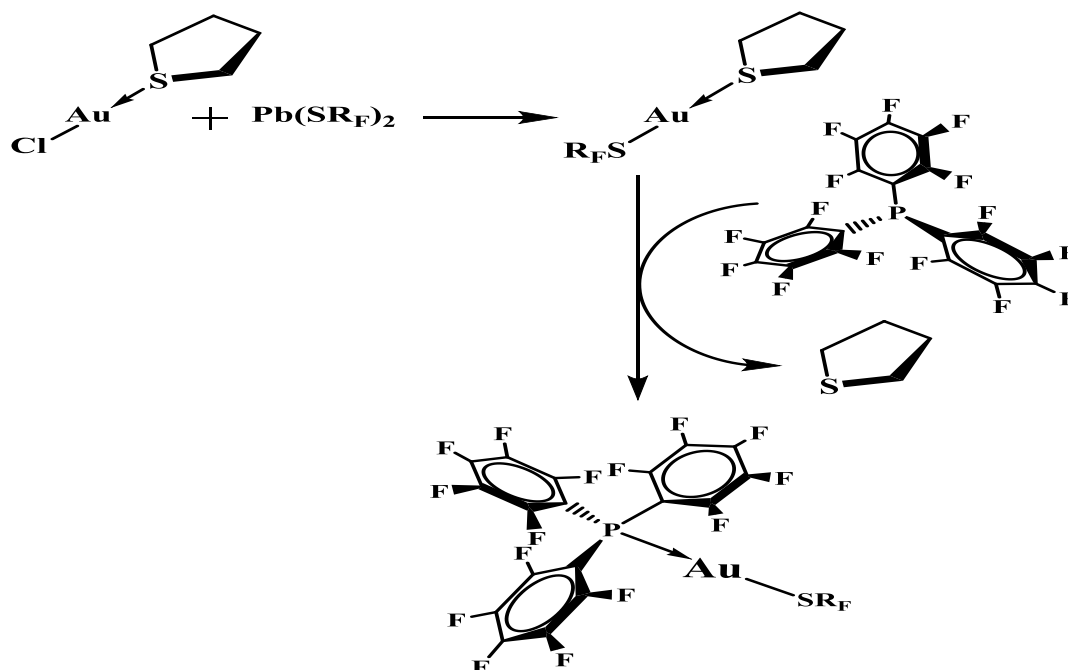
De las reacciones efectuadas solamente fue posible realizar el análisis por medio de IR al sólido obtenido en la reacción con el tiolato  $-\text{SCH}_2\text{CF}_3$ .

IRTF  $\text{vcm}^{-1}$ : 1712.88, 1576.08, 1482.49, 1416.26, 1406.36, 1379.39, 1308.74, 1256.63, 1218.48, 1176.82, 1142.03, 1063.27, 874.86, 841.97, 760.71, 641.37.



Esquema 1. Método 2 propuesto para la síntesis de los compuestos de la serie  $[\text{AuSR}_F[\text{P(C}_6\text{F}_5)_3]]$ , el método no condujo a la obtención de los compuestos de interés.

Debido a estas dificultades se hizo uso de una última metodología que consistió en una "síntesis inversa", donde en vez de ser insertado el ligante tiolato, fuera la fosfina el ligante a insertar como se muestra en el **esquema 3**.



Esquema 2. Método 3 basado en una inserción "inversa" de ligantes.

Esta metodología fue descartada debido a que la primera reacción en la cual se adiciona el tiolato derivo en la formación de un sólido grisáceo, para este sólido se realizó análisis elemental al igual que espectroscopia de infrarrojo.

**AE:** **C:** 5.76%, **S:** 5.23%. IRTF  $\text{vcm}^{-1}$ : 1475.16, 1061.73, 727.76, 477.29.

Este solido físicamente es parecido al solido obtenido por el método 2, se tiene la hipótesis de que se trata de un polímero debido a la afinidad que tienen los tiolatos a centros como el oro(I). Al hacer comparaciones con lo reportado<sup>60</sup> se identifica este producto como un polímero como el que es mostrado en la **fig.69**.

Este polímero es insoluble en los disolventes convencionales incluido DMSO, ATFA y DMF.

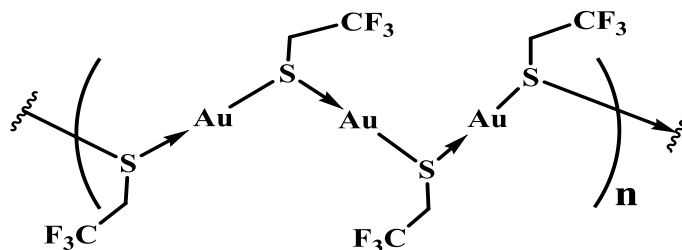
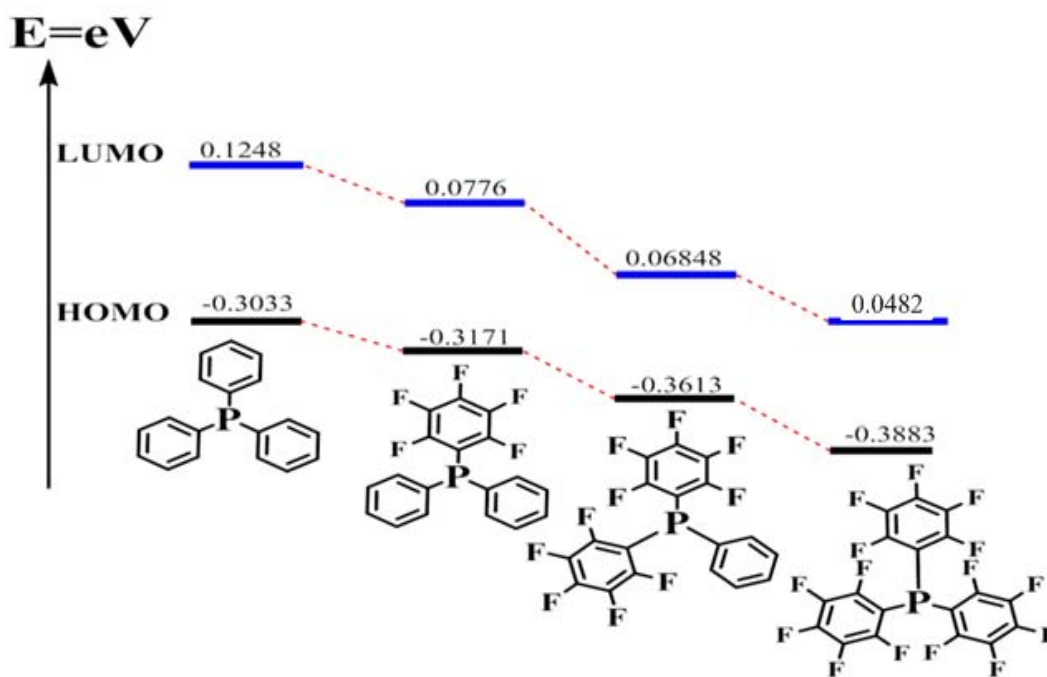


Figura 69. Ilustración del polímero Au-S

### 5.4. Discusión de resultados

Es importante aquí mencionar que la obtención exitosa de la primer serie de compuestos  $[AuSR_F(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$ , la dificultad que presenta la síntesis al igual que la inestabilidad los compuestos correspondientes a la segunda serie  $[AuSR_F(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$  y el no haber podido obtener los compuestos de la tercera serie propuesta  $[AuSR_F(P(C_6F_5)_3)]$ , podría ser consecuencia directa de las características que poseen las distintas fosfinas empleadas y de la influencia trans que existe en los compuestos.

Como se es mencionado en múltiples fuentes las fosfinas son ligantes que tienen la capacidad de aceptar donación electrónica tipo  $\pi$  proveniente del centro metálico que esté presente, esta propiedad electrónica también conocida como acidez  $\pi$  o retrodonación depende totalmente de los sustituyentes que posea la fosfina ya que esta donación metal-ligante es alojada en los orbitales LUMO del ligante, por ello a medida que la fosfina posee sustituyentes más electronegativos que en este caso son los anillos pentafluorados la energía del orbital LUMO desciende facilitando la retro donación, el **esquema 4** ejemplifica esta tendencia en las fosfinas utilizadas mostrando los valores de los orbitales HOMO y LUMO calculados mediante Gaussian<sup>51</sup>.

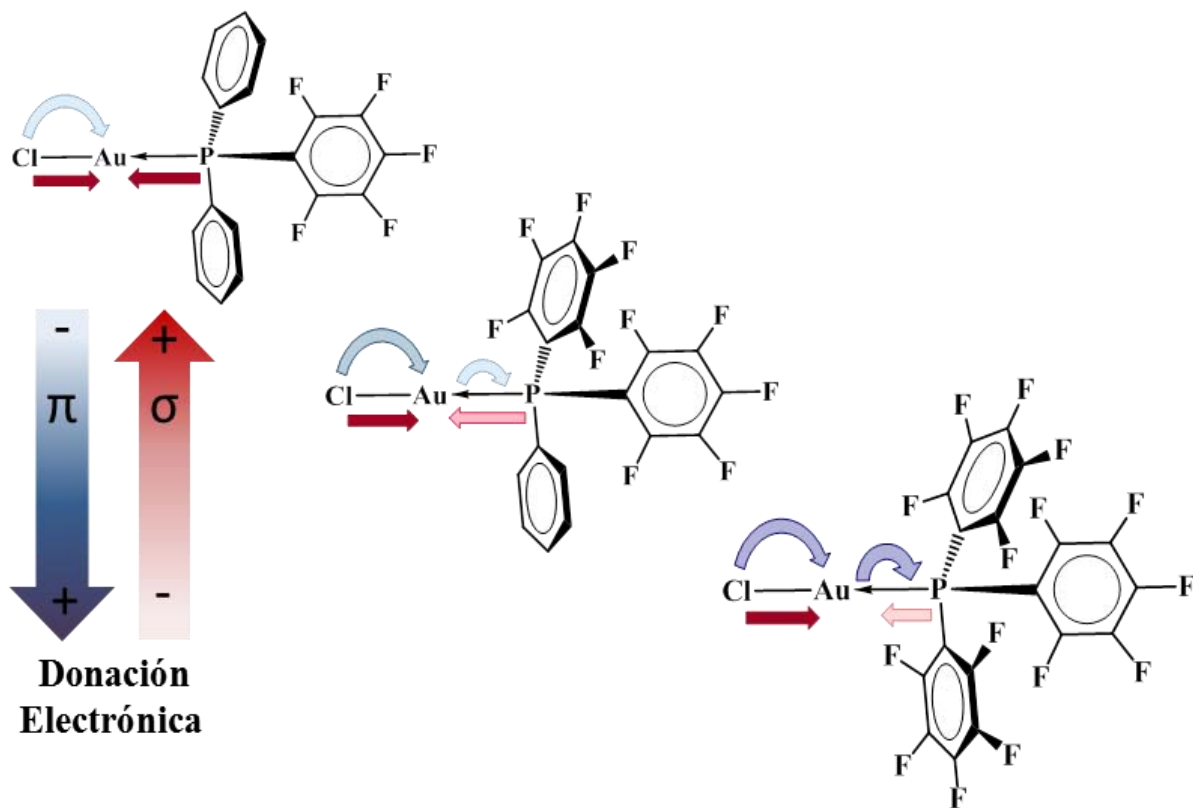


Esquema 3. Orbitales HOMO-LUMO de las fosfinas utilizadas donde se muestra como referencia las energías HOMO/LUMO de la trifenilfosfina, los orbitales fueron obtenidos mediante Gaussian<sup>51</sup>.

A medida que se aumenta el grado de fluoración de la fosfina en el compuesto, mayor será la retrodonación que esta reciba, esto es consecuencia del ligante *trans* en el compuesto. En estos compuestos puede observarse lo que podría considerarse una excelente combinación estructural para promover la retrodonación.

Esta combinación promotora de retrodonación  $\pi$  consiste en lo siguiente: un centro metálico rico en densidad electrónica, un ligante en posición *trans* que sea un fuerte donador  $\sigma$ /donador  $\pi$  y una geometría que magnifique los efectos de un ligante tras a otro.

La geometría Lineal que presentan los compuestos de oro(I) es quizá la geometría por excelencia donde se manifestaran la influencia *trans* entre un ligante y otro; como se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 4. Donde se ilustra la influencia *trans* para los tres precursores  $[AuCl(PR_3)]$

El mejor indicativo de esta influencia *trans* Cl-Au-P es la distancia de enlace, ya que a medida que aumente la retrodonación oro-fosfina mayor será la donación electrónica cloro-oro y esto dará como resultado la disminución en la distancia en los respectivos enlaces, **tabla 11**.



Tabla 9. Distancias de enlace obtenidas por medio de difracción de rayos X.

Compuesto	Distancia Au-Cl(Å)	Distancia Au-P(Å)
[AuCl(P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )]	2.281	2.224
[AuCl(P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))]	2.276	2.222
[AuCl(P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )]	2.269	2.206

La disminución de la distancia de enlace Cl-Au es la razón por la cual la reactividad también se ve disminuida en estos tres compuestos, la disminución de la distancia de enlace implica un mayor impedimento estérico, pero no solo ello, sino que también implica que al haber fuerte donación  $\sigma$  y  $\pi$  del cloro al oro aumentara el orden de enlace Au-Cl por lo cual habrá una mayor energía asociada a la disociación de este enlace.

Al igual que se tienen reportes de experimentos en los cuales se evidencia el efecto *trans* en compuestos de Pt(II) que contienen estas tres fosfinas como ligante *trans* a cloro<sup>38,39</sup>; se preparó un experimento en el cual pudiera verse manifestado el efecto trans entre los ligantes cloro y fluorofosfina para compuestos de Au(I), el experimento evidencio que, a medida que se aumenta el número de anillos fluorados en el ligante fosfina, disminuirá su carácter de base  $\sigma$  y aumentara el factor estérico, lo cual provocara que el ligante sea fácilmente sustituible por un ligante con mayor carácter de base  $\sigma$  **fig. 70**.

La manera en que una fosfina con mayor número de anillos fluorados es sustituida por una con menor número de anillos fluorados se explica en el **esquema 5**. Es de suma importancia que este proceso **es únicamente una propuesta**, la cual fue planteada con base en las geometrías que puede adquirir el oro(I) cuando es rodeado de ligantes con demasiada densidad electrónica<sup>61</sup>.

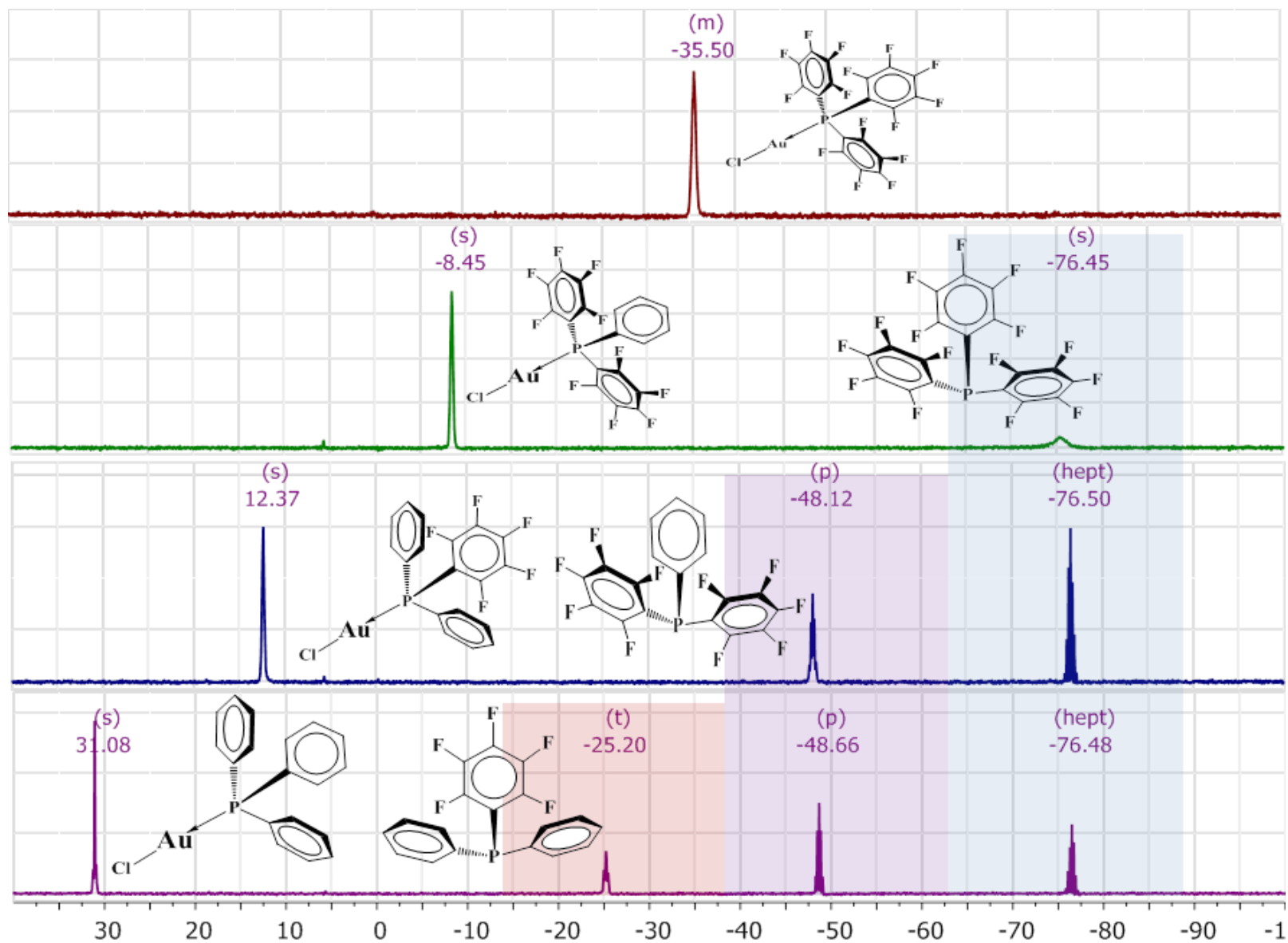
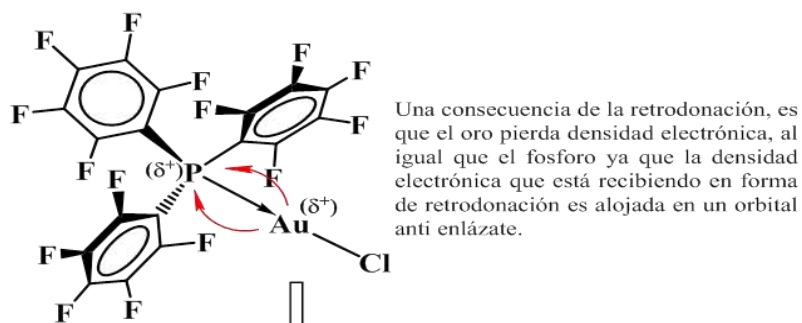
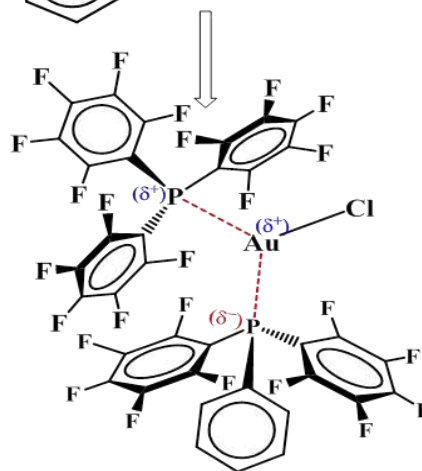
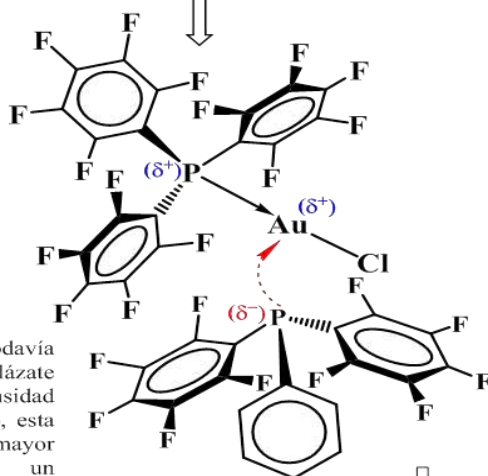


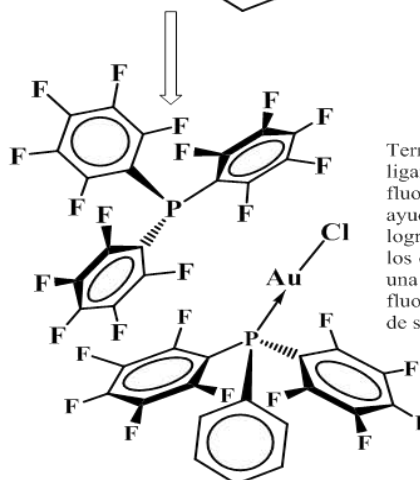
Figura 70. Experimento de disociación de fosfinas seguido por medio de RMN  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$



La fosfina libre al poseer todavía su par electrónico no enlazante tiene una gran densidad electrónica respecto al oro, esta fosfina al tener una mayor densidad electrónica y un impedimento estérico menor podrá donar densidad electrónica al metal.



Se propone la formación de un intermediario altamente energético, el cual tiene una geometría trigonal. En este intermediario la fosfina con mayor densidad electrónica desplazara a la deficiente, esto y también puede considerarse que al existir menor retrodonación en este enlace, el enlace tendrá un mayor carácter enlazante que anti enlazante respecto a la fosfina con más anillos fluorados.



**Esquema 5. se propone la esta ruta para explicar la sustitución de los ligantes fluorofosfina.**

Terminando en la sustitución del ligante con mayor número de anillos fluorados. Este diagrama puede ayudar a entender cómo es que se logra esta sustitución, siendo en todos los casos favorecida la sustitución de una fosfina con sustituyentes fluorados, por una con menor número de sustituyentes fluorados.

De la descomposición de los tres compuestos tipo  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}(\text{C}_6\text{F}_5)_n)]$  se obtuvo oro metálico como producto, esto es importante porque indica que la descomposición de los compuestos implica la reducción  $\text{Au}^+/\text{Au}^0$ , otra producto de la descomposición de estos compuestos es el óxido de la correspondiente fosfina, al descomponerse  $[\text{AuCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$  en disolución, se filtró el oro metálico y a la disolución residual se le realizó RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , con lo cual se tuvo evidencia de que se estaba formando el correspondiente óxido de la fosfina.

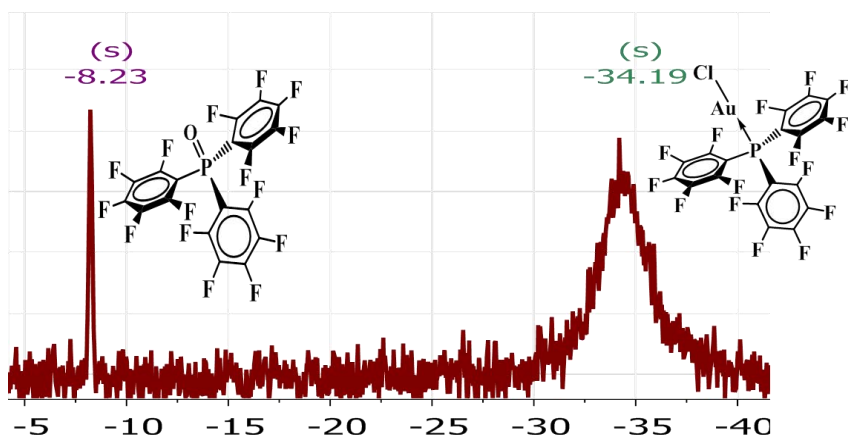


Figura 71. Espectro de RMN del cual se puede observar el óxido de la fosfina como producto de la descomposición.

La tendencia a la descomposición también puede ser explicada con base en la deficiencia de densidad electrónica en el átomo de fósforo, ya que al donar su par no enlazante al metal, este queda desprotegido electrónicamente lo cual lo hace propenso a ataques de nucleófilos como el  $\text{H}_2\text{O}$  o el Oxígeno atmosféricos.

- Por otra parte, los 10 compuestos obtenidos del tipo S-Au-P corresponden a seis del tipo  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  y cuatro de la serie  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$ .

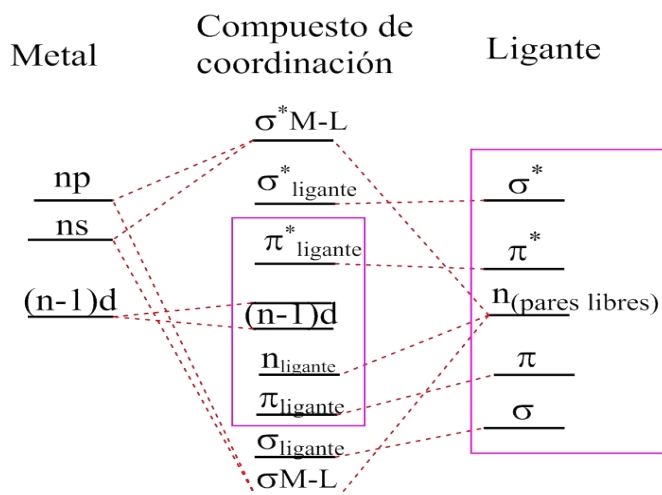
Los compuestos tipo  $[\text{AuSR}_F(\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  resultaron ser bastante estables, razón por la cual una profunda caracterización de cada uno fue posible, estos compuestos nos permiten estudiar los efectos electrónicos que ocasiona un ligante donador por azufre con gran número de sustituyentes fluorados *trans* a una fosfina y cómo es que este ligante fluorotiolato puede modificar las propiedades del compuesto del cual sea parte.

Entre los objetivos del trabajo se encuentra el estudio de la luminiscencia que pudiesen presentar estos compuestos, a continuación se resume la información respectiva de la excitación y emisión que estos compuestos presentaron.

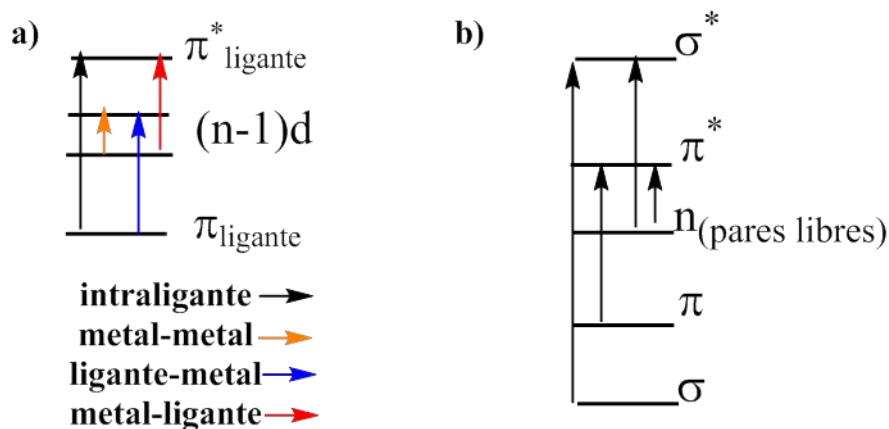
Tabla 10. Análisis de luminiscencia de los seis compuestos tipo  $[AuSR_f(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$  en estado sólido.

Compuesto	Excitación $\lambda_{max}(nm)$	Emisión $\lambda_{max}(nm)$	Desplazamiento de Stokes (nm)
$[AuSCF_3(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	263	529	266
$[AuSCH_2CF_3(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	279	433	154
$[AuSC_6F_5(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	241	523	282
$[AuS(C_6H_4(CF_3)-4)(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	284	515	231
$[AuS(C_6F_4(CF_3)-4)(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	251	373	122
$[AuS(C_6H_3(CF_3)_{2-3,5})(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	261	433	172

Cuando se habla de compuestos de coordinación una de las cosas que viene a la mente es el color, el color sin duda alguna es una de las propiedades más llamativas de esta clase de compuestos, sin embargo, se sabe que solo poseerán color los compuestos de coordinación cuyo centro metálico posea la disposición hacer transiciones electrónicas entre los niveles  $(n-1)d$ . En el caso del oro(I) se tiene una configuración  $5d^{10}$  por lo cual no se esperaba y no se presentó coloración en los compuestos obtenidos, sin embargo, aunque probablemente no haya transición entre niveles  $(n-1)d$ , pueden existir otras transiciones; ya que debido a la complejidad de los orbitales moleculares formados en un compuesto de coordinación, pueden existir otras transiciones debidas a diversas fuentes como lo muestran los siguientes esquemas<sup>62</sup>.



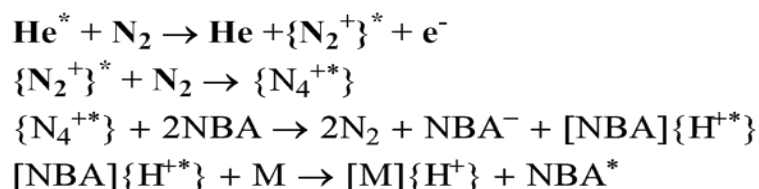
Esquema 6. Representación de diagrama de orbitales moleculares "típico" para compuestos de coordinación. El diagrama tiene como propósito mostrar las transiciones posibles que puede haber en un compuesto de coordinación. Las zonas remarcadas indican las transiciones posibles en la zona energética del UV-Vis



Esquema 7. Análisis de las zonas donde pueden presentarse transiciones en la región energética del UV-Vis. Se muestran las transiciones que puede efectuar el compuesto de coordinación y las transiciones que puede efectuar el ligante.

Los seis compuestos alcanzaron un máximo de excitación en un intervalo entre los 241-284 nm, en este intervalo pueden ser favorecidas las transiciones  $n-\sigma^*$ ,  $n-\pi^*$  y  $\pi-\pi^*$  consecuencia de la estructura del ligante tiolato y de los sistemas aromáticos contenidos en la fosfina<sup>63</sup>. Comúnmente las transiciones  $n-\sigma^*$  son las más favorecidas en moléculas orgánicas, sin embargo, las características electrónicas del azufre permiten que estén más favorecidas las transiciones  $n-\pi^*$ , esto debido a que el azufre presenta dos pares electrónicos no enlazantes y que la presencia de flúor en la estructura del ligante fluorotiolato permite que desciendan en energía los orbitales  $\pi^*$  al igual que los orbitales  $\sigma^*$ . Esto nos indica que la excitación y emisión que los seis compuestos presentaron son debidas a transiciones del tipo intraligante.

- **A**l analizar los correspondientes espectros de masas, en la mayoría de los casos, fue posible localizar el fragmento correspondiente al ion molecular  $[M]^+$  o en su defecto el aducto de ionización  $[M]\{H^+\}$ , la presencia del aducto  $[M]\{H^+\}$  es una consecuencia directa del método de ionización utilizado que en este caso es  $FAB^+$ . Al trabajar con  $FAB^+$ , la muestra está suspendida o disuelta en una matriz de alcohol-3-nitrobencílico (NBA), el cual al comenzar los impactos con átomos rápidos será una especie donadora de protones excitados  $\{H^{+*}\}$ <sup>64</sup>.



Esquema 8. Ruta convencional del método de ionización  $FAB^+$

En todos los casos se observaron en el espectro de masas fragmentos que superaban el valor de  $[M]^+$  y  $[M]\{H^+\}$ , la bibliografía documenta que para MS FAB<sup>+</sup> de compuestos tipo  $[AuXPR_3]$  fragmentos característicos de gran abundancia<sup>65, 66, 67</sup>. Entre los fragmentos con mayor abundancia para esta clase de compuestos están  $[AuPR_3]^+$ ,  $[Au(PR_3)_2]^+$ ,  $\{[M]+[AuPR_3]\}^+$ ,  $[M_2]^+$ ,  $\{[M]+Au^+\}$  y  $\{[M_2]+Au^+\}$ , de los cuales se tiene conocimiento que el fragmento  $[AuPR_3]^+$  es generalmente el correspondiente al pico base. Como sucedió con los compuestos mostrados en este trabajo.

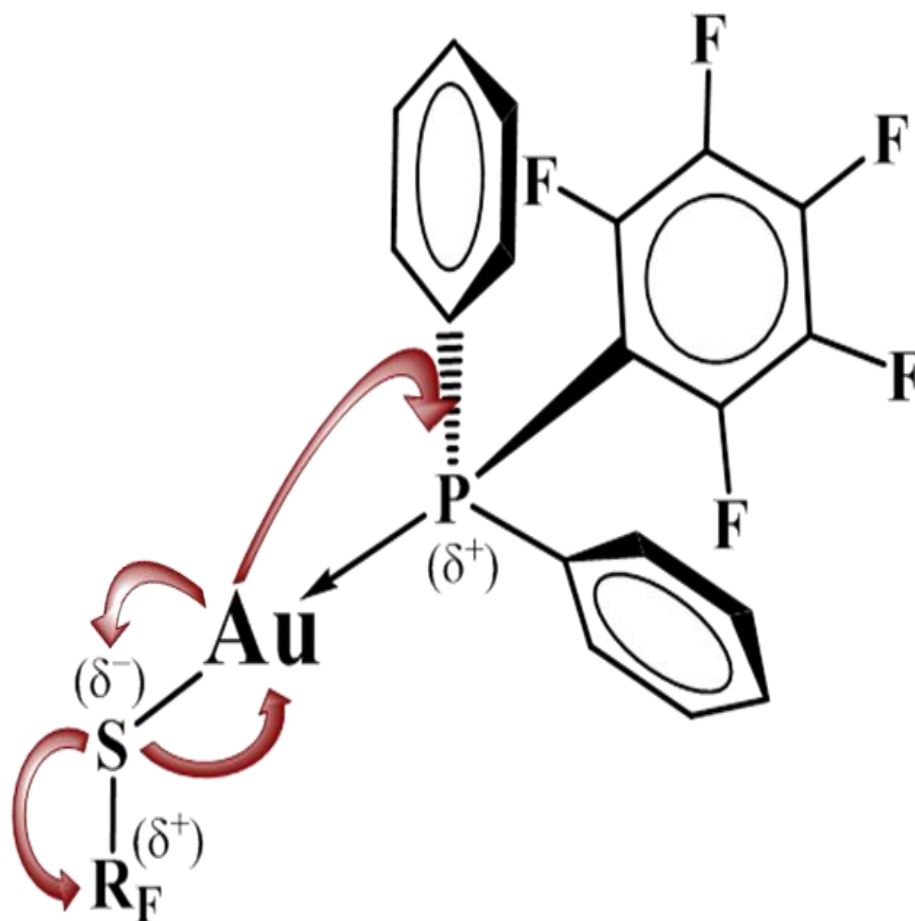
**Tabla 11. Pico base para los compuestos analizados por medio de MS FAB<sup>+</sup>, el cual corresponde al fragmento  $[AuPR_3]^+$ .**

Clave	Compuesto	m/z 100%
<b>0</b>	$[AuCl(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	549
<b>1</b>	$[AuSCF_3(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	549
<b>2</b>	$[AuSCH_2CF_3(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	549
<b>3</b>	$[AuSC_6F_5(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	549
<b>4</b>	$[AuS(C_6H_4-4-CF_3)(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	549
<b>5</b>	$[AuS(C_6F_4-4-CF_3)(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	549
<b>6</b>	$[AuS(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	1343
<b>00</b>	$[AuCl(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$	639
<b>7</b>	$[AuSCF_3(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$	639
<b>8</b>	$[AuSCH_2CF_3(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$	639
<b>9</b>	$[AuSC_6F_5(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$	-----
<b>10</b>	$[AuS(C_6F_4-4-CF_3)(P(C_6F_5)_2(C_6H_5))]$	-----
<b>000</b>	$[AuCl(P(C_6F_5)_3)]$	729

Se propone en las diversas fuentes que, la existencia de los fragmentos mayores a  $[M]^+$  es debida no a la fragmentación, sino que, por el método de ionización la molécula hace asociaciones inter e intramoleculares originando agregados en el estado excitado del tipo  $[M_n]^*$ , los cuales al fragmentarse dan origen a los fragmentos de masa mayor a  $[M]$ . Inclusive se postula que la secuencia de fragmentación de estos agregados  $[M_n]^*$  dan origen del ion molecular  $[M]^+$  o  $[M]\{H^+\}$ , por lo cual el ion molecular es uno de los fragmentos con menor intensidad o simplemente no aparece en el espectro, como lo fue en el caso de los compuestos aquí presentados.

- El análisis del desplazamiento químico en RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  resulto ser una buena herramienta para observar cómo afecta la estructura del ligante tioato al estar *trans* a la fosfina. Se considera que el acoplamiento  $^3J_{\text{P-F}}$  puede ser una gran herramienta de análisis estructural debido a que en los casos donde fue posible observarlo y medirlo, este siempre sufría modificaciones al cambiar el ligante *trans* a la fosfina.

A pesar de no haber podido medir el acoplamiento  $^3J_{\text{P-F}}$  los desplazamientos químicos ofrecen una variada información de cómo es que el ligante tioato se comporta como donador, o incluso como aceptor de densidad electrónica dependiendo de la estructura que posean los sustituyentes fluorados.



Esquema 9. Representación de las posibles formas en el flujo de densidad electrónica tanto por parte del Au como del ligante fluorotioato,



- La carga de mulliken es una manera de representar en forma de cifra las propiedades de electronegatividad grupal de los tiolatos presentes, fue calculada el propósito de saber si hay una tendencia entre estructura y aporte electrónico en los ligantes tiolatos.

Tabla 12. Comparación estructura propiedad de los compuestos de la serie  $[AuSR_f(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$

Clave	Compuesto ( <i>formula</i> )	$\chi_{\text{Mulliken}}$	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
0	$[AuCl(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	-0.195	18.76
1	$[AuSCF_3(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	-0.092	15.7
2	$[AuSCH_2CF_3(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	-0.082	22.00
3	$[AuSC_6F_5(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	-0.085	20.40
4	$[AuS(C_6H_4(CF_3)-4)(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	-0.070	22.19
5	$[AuS(C_6F_4(CF_3)-4)(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	-0.100	17.95
6	$[AuS(C_6H_3(CF_3)_2-3,5)(P(C_6F_5)(C_6H_5)_2)]$	-0.079	18.45

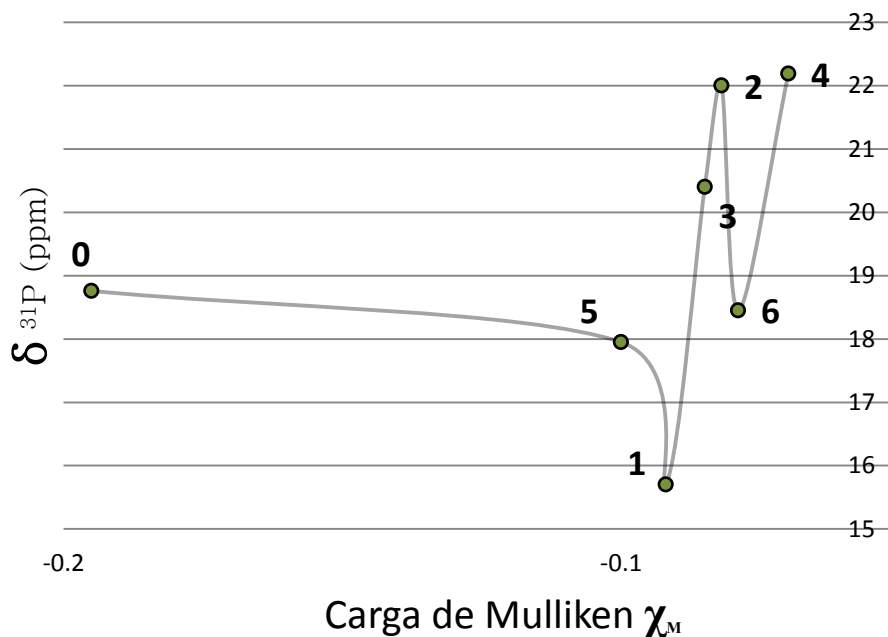


Gráfico 1. Desplazamiento químico en  $^{31}\text{P}$  en función de la electronegatividad grupal del ligante tiolato

Las gráficas no muestran tendencias al relacionar las cargas calculadas con los parámetros obtenidos experimentalmente, sin embargo, es interesante resaltar los casos cuando se logran observar tendencias gráficas, el primer caso es en donde el ligante tiolato contiene un único sustituyente, este sustituyente es el grupo CF<sub>3</sub>, lo interesante radica en comparar el fragmento que hay entre el CF<sub>3</sub> y el azufre.

Este análisis comparativo se realizó para la segunda serie [AuSR<sub>F</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))] de la cual solo se obtuvieron cuatro compuestos, los cuales fueron sumamente susceptibles a descomposición razón por la cual no se realizó una caracterización tan completa como fue el caso de los seis primeros compuestos.

Tabla 13. Datos respecto a estructura para compuestos de la serie [AuSR<sub>F</sub>(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))]

Clave	Compuesto (formula)	$\chi_{\text{Mulliken}}$	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
00	[AuCl(P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))]	-0.195	-5.86
7	[AuSCF <sub>3</sub> (P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))]	-0.092	1.30
8	[AuSCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))]	-0.082	7.82
9	[AuSC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))]	-0.085	-3.28
10	[AuS(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )-4)(P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ))]	-0.100	-5.68

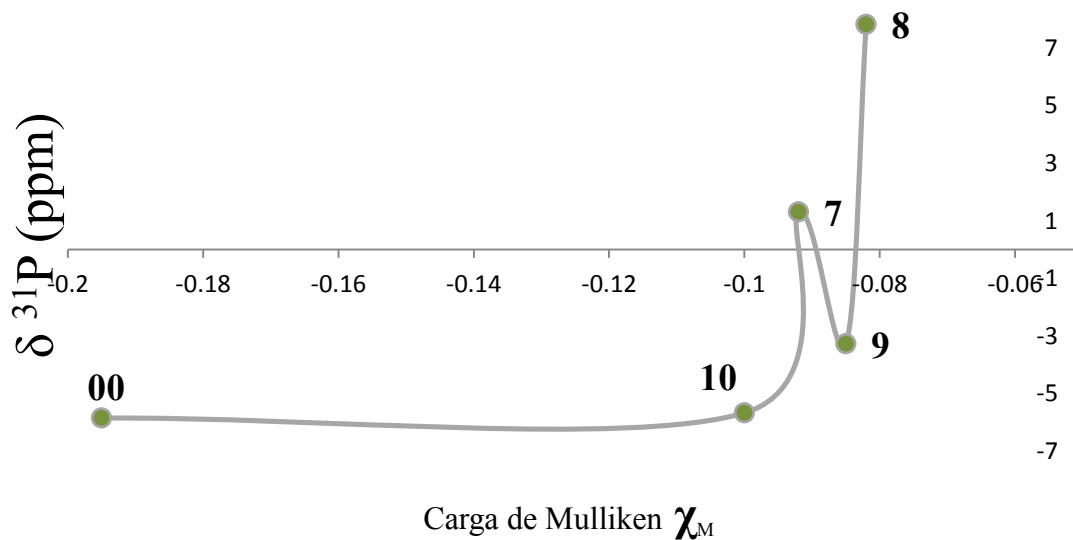


Gráfico 2. Desplazamiento químico en función de la carga en el ligante tiolato.

Las gráficas para las dos series de compuestos poseen zonas donde es muy notoria una relación entre la carga del ligante fluoroazufrado y las propiedades experimentalmente medibles. es necesario señalar que el análisis de cargas no es un dato exacto, sin embargo nos permite de una manera cualitativa apreciar que hay una verdadera relación entre la estructura del ligante tiolato y las propiedades que son medibles, siendo el desplazamiento químico en fosforo el mayor indicativo de cómo se manifiesta la influencia trans en compuestos de oro(I).

## 6. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis de diferentes compuestos de coordinación perfluorados con oro(I) como centro metálico.

Se obtuvo un conocimiento de cómo la estructura de un ligante está relacionada directamente con su comportamiento químico y los efectos que influye cuando este está *trans* a otro ligante en un mismo compuesto. A pesar que se tenía como hipótesis que la estructura de grupo fluorado contenido en el ligante tiolato iba a tener un efecto sistemático en las propiedades de los compuestos formados, los diferentes análisis muestran que efectivamente existen cambios en las propiedades de los compuestos tipo  $[\text{AuSR}_F(\text{PR}_3)]$  pero estas no siguen ninguna tendencia a pesar de que se intentó seguir una serie estructural en los ligantes tiolato.

Entre los factores que se presentaron en el desarrollo de este trabajo, y que conviene mencionar son:

-La reacción utilizada; ya que como pudo comprobarse la misma reacción de metátesis resulta inadecuada para lograr la formación de un compuesto en particular sin importar que sea el mismo grupo tiolato el que se va a introducir.

-La fosfina utilizada; ya que en el caso particular de compuestos de oro(I) es muy importante contar con fosfinas que **tengan mayor carácter de base  $\sigma$  y menor carácter de ácido  $\pi$**  ya que esto repercutirá directamente en la estabilidad frente a la descomposición y en la reactividad de los compuestos formados.

-El medio de reacción; debido a que la interacción entre el metal y los ligantes puede tener como consecuencia volver ya sea al metal o a los ligantes más propensos al ataque nucleofílico de algún agente externo como el agua o el oxígeno presentes en la atmósfera.

-El grupo  $R_F$ ; ya que este permite modular los efectos electrónicos y estéricos que pueda aportar el ligante  $^-\text{SR}_F$  a un compuesto de coordinación.

Otro aspecto importante es que los compuestos que aquí se presentaron y analizaron son una relevante contribución a la información respecto a compuestos de coordinación de oro(I), ya que son escasos los datos que se tienen de sistemas azufre-oro-fósforo donde ambos ligantes se encuentran sustituidos por grupos fluorados.

## ANEXOS

## Datos cristalográficos de los compuestos obtenidos

Tabla 1. Datos cristalográficos obtenidos para [AuCl(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>))].

Empirical formula	C18 H10 Au Cl F5 P
Formula weight	584.65
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 11.7723(7) Å $\alpha$ = 107.175(5)°. b = 13.1204(9) Å $\beta$ = 102.155(4)°. c = 13.3552(6) Å $\gamma$ = 109.578(6)°.
Volume	1743.67(19) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.227 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	8.731 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1096
Crystal size	0.0900 x 0.390 x 0.210 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.401 to 29.470°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	17208
Independent reflections	8131 [R(int) = 0.0334]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8131 / 0 / 469
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0559
R indices (all data)	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0621
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.080 and -1.240 e.Å <sup>-3</sup>

Tabla 2. Datos cristalográficos obtenidos para [AuCl(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]

Empirical formula	C18 H5 Au Cl F10 P
Formula weight	674.61
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 16.3499(5) Å $\alpha = 90^\circ$ . b = 13.9045(4) Å $\beta = 101.883(3)^\circ$ . c = 19.8445(5) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	4414.7(2) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	2.030 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.943 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2512
Crystal size	0.170 x 0.160 x 0.070 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.444 to 29.636°.
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -18 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	30047
Independent reflections	10663 [R(int) = 0.0312]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10663 / 0 / 559
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.971
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0576
R indices (all data)	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0624
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.008 and -0.856 e.Å <sup>-3</sup>

Tabla 3. Datos cristalográficos obtenidos para  $[\text{AuSCF}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_2)]$ 

Identification code	shelx
Empirical formula	C19 H10 Au F8 P S
Formula weight	650.27
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	$a = 11.1153(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 9.1772(3)$ Å $\beta = 98.425(3)^\circ$ . $c = 20.6499(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2083.71(12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.073 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.310 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1224
Crystal size	0.440 x 0.270 x 0.190 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.664 to 29.017°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 12, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	26904
Independent reflections	5139 [R(int) = 0.0411]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5139 / 0 / 271
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0925
R indices (all data)	R1 = 0.0644, wR2 = 0.1080
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.415 and -1.326 e.Å <sup>-3</sup>

Tabla 4. Datos cristalográficos obtenidos para [AuSCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> Au F <sub>8</sub> P S
Formula weight	664.29
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 11.0624(4) Å $\alpha = 90^\circ$ . b = 13.7265(6) Å $\beta = 105.094(4)^\circ$ . c = 14.1411(5) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2073.22(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.128 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.349 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1256
Crystal size	0.560 x 0.380 x 0.200 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.529 to 29.612°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 19, - 19 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	26624
Independent reflections	5302 [R(int) = 0.0861]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5302 / 0 / 281
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.071
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1407
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1569
Extinction coefficient	0.0025(4)
Largest diff. peak and hole	4.369 and -3.385 e.Å <sup>-3</sup>



---

## REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> Arroyo, M., Chamizo, J. A., Hughes, D. L., Richards, R. L., Roman, P., Sosa, P., & Torrens, H. (1994). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1**(13), 1819–1824.
- <sup>2</sup> Garcia, J. J., Torrens, H., Adams, H., Bailey, N. A., Shacklady, A., & Maitlis, P. M. (1993). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **764**(10), 1529–1536.
- <sup>3</sup> Cruz-Garritz, D., Garcia-Alejandre, J., Torrens, H., Alvarez, C., Toscano, R. A., Poilblanc, R., & Thorez, A. (1991). *Transition Metal Chemistry*, **16**(1), 130–135.
- <sup>4</sup> Morales-Morales, D., Zheng, Y., Dilworth, J. R., Redfern, R., & Torrens, H. (2001). *Inorganica Chimica Acta*, **314**(1-2), 37–41.
- <sup>5</sup> Moreno-Alcántar, G., Arroyo, M., Bautista, J. L., Bernès, S., Esturau-Escofet, N., & Torrens, H. (2013). *Journal of Fluorine Chemistry*, **156**, 61–65.
- <sup>6</sup> Pyykkö, P. (1997). *Chemical Reviews*, **97**(3), 597–636.
- <sup>7</sup> Muñoz, J., Sansores, L. E., Martínez, A., & Salcedo, R. (2007). *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **820** (1-3), 141–147.
- <sup>8</sup> Müller H. W. & Thiem E., *El oro de los faraones*, Libsa, Madrid, 2001.
- <sup>9</sup> Wardwell A., *The gold of the ancient America*, New York graphic society, New York, 1968.
- <sup>10</sup> <http://jutiagroup.com/20090415-where-have-all-the-gold-mines-gone/>  
consultado el 14 de marzo de 2016 a las 15:34hr.
- <sup>11</sup> Puddephatt, R. J., *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- <sup>12</sup> Yam, V. W.-W., & Cheng, E. C.-C. (2008). *Chemical Society Reviews*, **37**(9), 1806–1813.
- <sup>13</sup> Bartlett, N. (1998). *Gold Bulletin*, **31**(1), 22–25.

- <sup>14</sup> Vittal Jagadese J. & Puddephatt Richard J., Gold: Inorganic & Coordination Chemistry, Encyclopedia of inorganic chemistry, **2nd** ed. Chichester, Eng., Hoboken, NJ, Wiley, c2005.
- <sup>15</sup> a) Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, New York, John Wiley & Sons, Inc, 1999. b) Rayner-Canham, G., Química Inorgánica Descriptiva, México, Pearson Educación, 2000.
- <sup>16</sup> Housecroft, C. E. (1995). *Coordination Chemistry Reviews*, **146**(C), 385–408.
- <sup>17</sup> Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A., Chemistry of the Elements, 2nd Edn., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- <sup>18</sup> Scherbaum, F., Grohmann, A., Krüger, C., & Schmidbaur, H. (1988). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**(I), 1544.
- <sup>19</sup> Schmidbaur, H. (1995). *Chemical Society Reviews*, **24**(6), 391.
- <sup>20</sup> Gao, L., Deligonul, N., & Gray, T. G. (2012). *Inorganic Chemistry*, **51**(I), 7682–7688.
- <sup>21</sup> Schwerdtfeger, P., Boyd, P., & Burrell, A. (1990). *Chemistry*, (c), 3593–3607.
- <sup>22</sup> Schmidbaur, H. (1995). *Chemical Society Reviews*, **24**(6), 391.
- <sup>23</sup> Pyykkö, P., & Desclaux, J.-P. (1979). *Accounts of Chemical Research*, **12**, 276–281.
- <sup>24</sup> Gimeno, C. M. (2009). *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications*.
- <sup>25</sup> Hashmi, A. S. K. (2007). *Chemical Reviews*, **107**(7), 3180–3211.
- <sup>26</sup> Alcaide, B., Almendros, P., Quirós, M. T., & Fernández, I. (2013). *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **9**, 818–826.
- <sup>27</sup> Scully, S. S., Zheng, S. L., Wagner, B. K., & Schreiber, S. L. (2015). *Organic Letters*, **17**(3), 418–421.

- <sup>28</sup> Eggleston, D. S., Chodosh, D. F., Girard, G. R., & Hill, D. T. (1985). *Inorganica Chimica Acta*, **108**(4), 221–226.
- <sup>29</sup> Tang, S. S., Chang, C.-P., Lin, I. J. B., Liou, L.-S., & Wang, J.-C. (1997). *Inorganic Chemistry*, **36**(11), 2294–2300.
- <sup>30</sup> Yam, V. W.-W., & Lo, K. K.-W. (1999). *Chemical Society Reviews*, **28**, 323–334.
- <sup>31</sup> Gimeno M. C. & Laguna A., *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Oxford 2004, 6, 911.
- <sup>32</sup> Messori L., Marcon G., *Gold Complexes in the treatment of rheumatoid arthritis, Metal ions in biological systems*, Vol. 41, Ed. Astrid Sigel, Helmut Sigel, 2004.
- <sup>33</sup> Crabtree Robert. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3ed., New York, J. Wiley, 2001.
- <sup>34</sup> Orpen, A. G., & Connelly, N. G. (1990). *Organometallics*, **9**(4), 1206–1210.
- <sup>35</sup> Trzeciak, A. M., Bartosz-Bechowski, H., Ciunik, Z., Niesyty, K., & Ziolkowski, J. J. (2001). *Canadian Journal of Chemistry*, **79**(5/6), 752–759.
- <sup>36</sup> Puddephatt R. J., **GOLD**, *COMPREHENSIVE COORDINATION CHEMISTRY-The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds*, Vol.2, Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford UBW, England, 1987.
- <sup>37</sup> Lugo-Ponce Patricia, Cortes-Figueroa Jose E., *Structural studies of transition Metal-Phosphine complexes-Book of Abstracts, Conference Meeting Abstract*, 214th ACS National Meeting, 1997.
- <sup>38</sup> Pollock, C. L., Saunders, G. C., Smyth, E. C. M. S., & Sorokin, V. I. (2008). *Journal of Fluorine Chemistry*, **129**(3), 142–166.
- <sup>39</sup> Kemmitt, R. D. W., Nichols, D. I., & Peacock, R. D. (1968). *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 2149.

- <sup>40</sup> Kemmitt, R. D. W., Nichols, D. I., & Peacock, R. D. (1968). *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, (2660), 1898.
- <sup>41</sup> Fox, D. C., Fiedler, A. T., Halfen, H. L., Brunold, T. C., & Halfen, J. A. (2004). *Journal of the American Chemical Society*, **126**(24), 7627–7638.
- <sup>42</sup> Blower, P. J., & Dilworth, J. R. (1987). *Coordination Chemistry Reviews*, **76**(C), 121–185.
- <sup>43</sup> Zhang, Chunqiang; Zhang, Fan; Zhou, Ping; Zhang, Caiguo, *Frontiers in Biology*, Beijing, China, 2016.
- <sup>44</sup> Johnson, L. J., & Peach, M. E. (1979). *Journal of Fluorine Chemistry*, **13**(1), 41–47.
- <sup>45</sup> Torrens, H. (2000). *Coordination Chemistry Reviews*, **196**(1), 331–352.
- <sup>46</sup> Arroyo, M., Bernès, S., Brianzo, J. L., Mayoral, E., Richards, R. L., Rius, J., & Torrens, H. (1998). *Inorganic Chemistry Communications*, **1**(7), 273–276.
- <sup>47</sup> Armaregon W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals*, Butter Worth-Heinemann, USA, 2003.
- <sup>48</sup> Garcia, J. J., Torrens, H., Adams, H., Bailey, N. A., Shacklady, A., & Maitlis, P. M. (1993). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **764**(10), 1529–1536.
- <sup>49</sup> Emeléus, H. J., & MacDuffie, D. E. (1961). Notes. *J. Chem. Soc.*, 2572–2600.
- <sup>50</sup> Uson, R., Laguna, A., Laguna, M., Briggs, D. A., Murray, H. H. and Fackler, J. P. (1989), in *Inorganic Syntheses*, Volume 26, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. pp. 85–91.

- <sup>51</sup> Gaussian 09, Revision **E.01**, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- <sup>52</sup> Vaughan, Lawrence G. Organogold chloride complexes, U.S. (1972), US 3661959 A 19720509.
- <sup>53</sup> Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds, John Wiley & Sons, USA, 1986.
- <sup>54</sup> Prestsch E., Buhlmann P., Affolter C., Structure determination of organic compounds, tables of spectral data 3<sup>rd</sup> Ed, Springer, Berlin 2000.
- <sup>55</sup> Foglemen, W. W., & Jonassen, H. B. (1969). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **31**(5), 1536–1537.
- <sup>56</sup> Chen, H. W., & Tiekink, E. R. T. (2003). *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, **59**(2), m50–m52.
- <sup>57</sup> Fadeeva, V. P., Tikhova, V. D., & Nikulicheva, O. N. (2008). *Journal of Analytical Chemistry*, **63**(11), 1094–1106.
- <sup>58</sup> Bondi, a. (1964). *The Journal of Physical Chemistry*, **68**(3), 441–451.
- <sup>59</sup> **Mestrelab Research, S.L Feliciano Barrera 9B – Baixo, 15706 Santiago de Compostela, Spain.**
- <sup>60</sup> Bachman, R. E., & Bodolosky-Bettis, S. A. (2009). *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, **64**(11-12), 1491–1499.

<sup>61</sup> Langdon-Jones, E. E., & Pope, S. J. a. (2014). *Chemical Communications (Cambridge, England)*, **50**(72), 10343–54.

<sup>62</sup> a) Hofmann, P. (1986), *Orbital Interactions in Chemistry*. Von **T. A. Albright, J. K. Burdett** und **M. H. Whangbo**. Wiley, Chichester.

b) Ribas, gispert juan (2000), *Química de coordinación*, Omega, Barcelona.

<sup>63</sup> **Jerry Workman, Jr. (2000), *The Handbook of Organic Compounds, Three-Volume Set, 1st Edition, Elsevier, USA.***

<sup>64</sup> Henderson, W.; McIndoe, J. S. (2005). *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds: Tools, Techniques and Tips*. John Wiley & Sons: Chichester .

<sup>65</sup> Bruce, M. I., & J. Liddell, M. (1992). *Journal of Organometallic Chemistry*, **427**(2), 263–274.

<sup>66</sup> Bandini, A. L., Banditelli, G., Favretto, D., & Traldi, P. (2000). *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **14**(16), 1499–1506.

<sup>67</sup> Banditelli, G., Bandini, A. L., Cinellu, M. A., Minghetti, G., Scandola, M., & Traldi, P. (1991). *Inorganica Chimica Acta*, **183**(1), 51–56.