



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPUESTOS DE ORO CON ARSINAS Y
POLIFLUORO TIOLATOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. DIANA KAREN CARRANZA PÉREZ

TUTOR: DR. HUGO TORRENS MIQUEL

DEPG, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, CDMX

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*Mi fuerza, valentía y razón de ser
Gracias por tu fiel y dulce compañía
Por siempre y para siempre “vida hermosa”*

JURADO

Presidente: Dr. Anatoly Yatsimirsky
Vocal: Dr. Antonio Campero Celis
Vocal: Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera
Vocal: Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro
Secretario: Dra. Susana Porcel García

Sustentante: Q. Diana Karen Carranza Pérez

Tutor: Dr. Hugo Torrens Miquel

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 209
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

AGRADECIMIENTOS

Al **CONACYT** por la **beca de maestría** otorgada con el número de registro **335970**

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** por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación.

A cada uno de los **miembros del jurado** por sus aportaciones a este trabajo

Dr. Anatoly Yatsimirsky

Dr. Antonio Campero Celis

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Dra. Susana Porcel García

Al personal de la **USAI**:

Q. Georgina Duarte por los estudios mediante espectrometría de masas.

Q. Maricela Gutiérrez Franco por los estudios de espectroscopia vibracional (IR).

Dr. Marcos Flores Álamo por los estudios estructurales de difracción de rayos X de monocristal.

M. en C. Rosa Isela del Villar Morales y **Dra. Minerva Monroy Barreto** por las mediciones de resonancia magnética nuclear

M. en C. Nayeli López Balbiaux y al **M. en I. Víctor Hugo Lemus Neri** por las determinaciones de análisis elemental.

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

Al **Q. Emmanuel Orocio** por las mediciones de resonancia magnética nuclear en el Instituto de Química.

Al **Dr. Jorge Tiburcio** por los estudios mediante espectrometría de masas en el CINVESTAV.

Al personal que colabora dentro del **Programa de Posgrado en Ciencias Químicas**.

ÍNDICE

Abreviaturas

Introducción	1
1. Antecedentes	3
1.1 Arsénico	3
1.2 Azufre	9
1.3 Tiolatos	10
1.4 Oro	12
1.5 Compuestos de oro(I)	13
1.6 Luminiscencia	16
2. Objetivos	22
2.1 Hipótesis	23
3. Sección Experimental	24
3.1 Reactivos	25
3.2 Nuevos compuestos sintetizados	25
4. Métodos de síntesis	27
4.1 Síntesis de $[\text{Au}(\text{Cl})(\text{SC}_4\text{H}_8)]$	27
4.2 Síntesis de $[\text{Au}(\text{Cl})(\text{AsPh}_3)]$	27
4.3 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$	28
4.4 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$	28
4.5 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})(\text{AsPh}_3)]$	29
4.6 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})(\text{AsPh}_3)]$	30

4.7 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)]$	31
4.8 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)(\text{AsPh}_3)]$	31
4.9 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)(\text{AsPh}_3)]$	32
4.10 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)(\text{AsPh}_3)]$	33
4.11 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$	33
5. Resultados y discusión	35
5.1 $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$	35
5.2 $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)(\text{AsPh}_3)]$	44
5.3 $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)(\text{AsPh}_3)]$	52
5.4 $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{AsPh}_3)]$	60
5.5 $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)]$	63
5.6 $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)(\text{AsPh}_3)]$	67
5.7 $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)(\text{AsPh}_3)]$	71
5.8 $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)(\text{AsPh}_3)]$	74
5.9 $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$	79
5.10 Consideraciones finales	83
6. Conclusiones	87
7. Referencias	89
8. Anexos	92
8-1. Espectrometría de masas	92
8-2. Rayos-X	94

ABREVIATURAS

A°	Angstrom
AsPh ₃	Trifenilarsina
°C	Grado Celsius
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
cm ⁻¹	Número de onda
DMSO	Dimetil sulfoxido
EtOH	Etanol
eV	Electron volt
FAB ⁺	Bombardeo Rápido de Átomos
g	gramo
H ₂ O	Agua
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
L	Ligante
m	multiplete
M	Metal
M ⁺	Ion molecular
Me	metil
mL	mililitro
mmol	milimol

MS, EM	Espectrometría de masas
MHz	Mega Hertz
m/z	Relación masa-carga
nm	nanometros
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
RMN ¹⁹ F	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor (19)
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón (1)
RX	Rayos X
s	Singulete
t	Triplete
THT	Tetrahidrotiofen
TMS	Tetrametil silano
UV-Vis	Ultravioleta-visible
δ	Desplazamiento químico
v	Vibración de tensión

INTRODUCCIÓN

La química de coordinación de compuestos azufrados como son los tiolatos, ha cobrado importancia debido a su uso en procesos catalíticos, sistemas biológicos *etc.*, los compuestos fluorados día a día juegan un papel de mayor relevancia en la farmacología moderna y sobre todo el diseño de nuevos materiales. La química de los ligantes fluoroazufrados continúa desarrollándose y uno de los temas que despierta mayor interés es el de los centros metálicos unidos a átomos de azufre o perazufrados.

Nuestro grupo de investigación se ha dedicado, desde hace tiempo, a estudiar diferentes aspectos de la química de compuestos fluoroazufrados. El interés en estos compuestos se debe a que nuestro país es, a nivel mundial, un importante productor de azufre y fluorita. El interés en complejos de metales de transición con ligantes fluorotiolato se debe a las características intrínsecas del flúor.

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

El presente trabajo forma parte de un proyecto más amplio enfocado al estudio de compuestos luminiscentes con diferentes metales de transición, los cuales son coordinados a dos diferentes grupos de ligantes, uno de ellos perteneciente a las arsinas o fosfinas y el otro perteneciente al grupo tiolato. Es relevante mencionar que, para este trabajo, el ligante arsina al cual se coordina el centro metálico es el mismo en todos los casos, variándose únicamente el grupo tiolato.

En este contexto, este trabajo se enfoca en un conjunto de compuestos de coordinación de oro(I) con trifenilarsina y ligantes polifluorotiolato, los cuales se caracterizaron mediante análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas FAB+, resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{19}F a temperatura ambiente, difracción de rayos X en monocristal y espectroscopia UV-Vis.

El escrito está estructurado de la siguiente manera, en la primera parte se incluyen antecedentes generales sobre el arsénico, las arsinas, el azufre, los tiolatos, el oro, los compuestos de oro y la luminiscencia. A continuación, se presenta el objetivo de este trabajo de investigación para posteriormente presentar la descripción técnica del instrumental empleado. En el siguiente apartado se describe la síntesis de la familia de compuestos de oro(I) obtenidos. Posteriormente, se incluye la descripción y discusión de los resultados obtenidos, lo cual nos lleva finalmente a las conclusiones. En la sección de anexos, se incluyen los espectros de espectrometría de masas y datos de cristalografía de difracción de rayos X.

1. ANTECEDENTES

1.1 Arsénico

Se oxida fácilmente en presencia de humedad¹, presenta tres formas alotrópicas gris, amarillo y negro. El arsénico gris (forma α), posee una estructura romboédrica es buen conductor del calor y mal conductor eléctrico, bajo condiciones normales esta forma es la más estable en condiciones normales. El arsénico negro (forma β), posee estructura hexagonal y se obtiene enfriando de forma lenta el vapor de arsénico. El arsénico amarillo (forma γ) presenta fosforescencia temperatura ambiente. Expuesto a la luz o al calor pasa a la forma gris.²

Se encuentra en la naturaleza comúnmente combinado con el azufre y otros metales. Los derivados orgánicos del arsénico son importantes ya que, prescindiendo de la toxicidad común a todos los compuestos de arsénico, ejercen en el organismo reacciones fisiológicas interesantes que muchas veces aumentan su toxicidad y hacen de ellos importantes sustancias utilizadas como medicamentos o estimulantes.³

Parte de los compuestos derivados del arsénico son las arsinas, estas son similares a las fosfinas, son σ -donadores neutros y ligantes π -aceptores. Las arsinas sustituidas son compuestos orgánicos trivalentes que, dependiendo del número de grupos alquilo o fenilo que tengan unidos al núcleo de arsénico, se conocen como arsinas mono-, di- o tri-sustituidas. Por ejemplo, dos arsinas trisustituidas son: la trimetilarsina $[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$ ⁴ y la trifenilarsina (AsPh_3). La trimetilarsina, es un líquido incoloro y la trifenilarsina es un sólido incoloro, cuyo punto de fusión es de 58-61°C.

Las estructuras de algunos compuestos de coordinación de trifenilarsina han sido determinados por Gilli *et al.* (1973), Einstein y Restivo (1975), y Berke *et al.* (1981). A continuación, se presenta la estructura en rayos X de la trifenilarsina.⁵

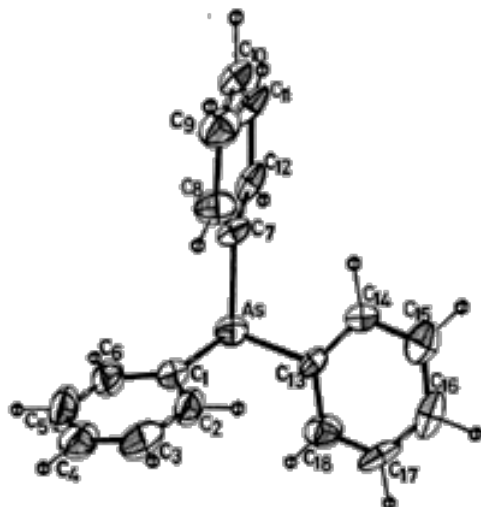


Figura I. Estructura de rayos X de la trifenilarsina

La distancia en el enlace C-As se encuentra en un intervalo de 1.942(11) a 1.956(11) Å, el enlace C-C es de 1.375(23) Å. La medida de los ángulos C-As-C se encuentra en un rango de 99.6(4) a 100.5(5)°.

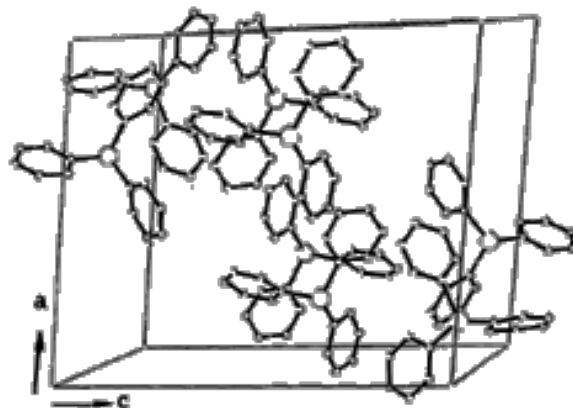


Figura II. Empaquetamiento de la trifenilarsina en la celda unitaria

La trifenilarsina se coordina a diversos centros metálicos, por ejemplo, el oro. Uno de los métodos para obtención de $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$, usado como materia prima en este proyecto, tiene como intermediario $[\text{AuCl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]$, se caracteriza por ser un sólido de color blanco y se descompone a temperatura ambiente, pero es estable a 0°C , soluble en acetona, benceno, diclorometano y cloroformo. El $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ puede

ser desplazado por ligantes como las fosfinas, arsinas e isocianatos para formar complejos de tipo $[\text{AuCl}(\text{L})]$ o $[\text{AuCl}(\text{L-L})\text{AuCl}]$.⁶

Para la trifenilarsinaoro(I) cloro, Weissbart *et. al.* (1994) estudiaron 2 tipos de cristales, unos con forma de aguja y otros como prisma.⁷ A continuación, se presentan las estructuras de cada una.

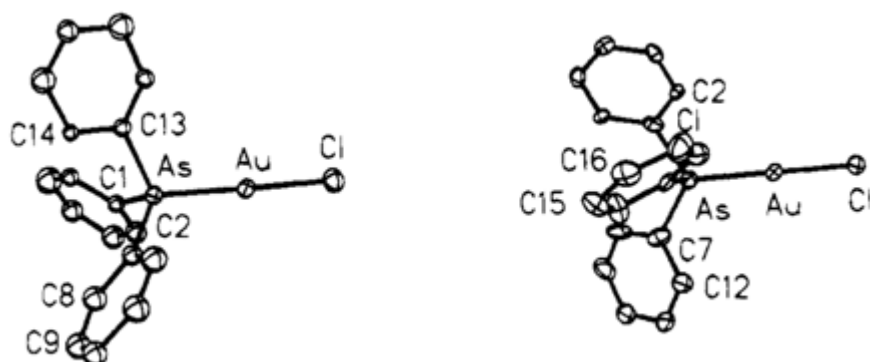


Figura III. Estructura para las dos formas de $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$, agujas (izquierda) y prismas (derecha)

	Agujas	Prismas		Agujas	Prismas
Au...Au'	6.913(1)	5.916(1)	Cl-Au-As	178.9(2)	179.3(1)
Cl-Au	2.280(8)	2.288(3)	Au-As-C	111.6(9)	112.0(4)
Au-As	2.334(3)	2.331(1)		112.2(9)	114.2(4)
As-C	1.900(28)	1.928(12)		113.9(9)	114.7(4)
	1.961(28)	1.937(13)	C-As-C	104.7(12)	104.0(5)
	1.978(27)	1.953(12)		105.6(12)	104.9(5)
		108.4(12)		106.1(5)	

Figura IV. Selección de distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^\circ$) en las dos formas de $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$

Las arsinas forman complejos con oro(I) al igual que las fosfinas, esto ha sido estudiado desde inicio de los años 70. Se ha estudiado la posibilidad de tener compuestos con número de coordinación 2 y 4, pero en este caso se emplean menos ligantes voluminosos, caso contrario a los complejos $\text{M}(\text{PR}_3)_2$ de platino y paladio. Esto se debe a que los números de coordinación en los compuestos de oro se ven influenciados por factores estéricos y electrónicos.⁸

A continuación, se muestra la síntesis de complejos de oro(I) con arsinas terciarias



Se han sintetizados diversos compuestos con el ligante AsR_3 , donde R es un grupo aril o alquil. Por ejemplo:

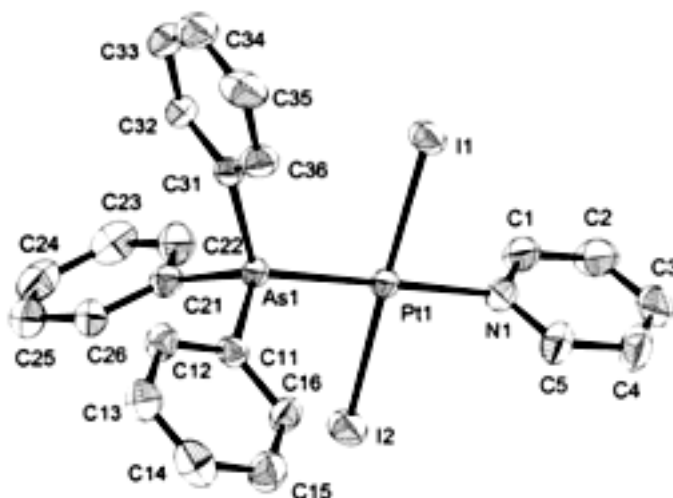


Figura V. Estructura de uno de los compuestos con trifenilarsina y platino, estudiado por Kuznik

Para dicho compuesto, Kuznik y Wendt (2002) compararon la distancia para el enlace As-C, 1.941(1), con el valor para este mismo enlace, pero en la arsina libre, 1.956.⁵ Para este compuesto mencionan, que el bajo efecto *trans* de arsinas en comparación con fosfinas se explica por su menor influencia *trans*, pero no descartan que el mayor efecto *trans* de la fosfina en cierta medida, se deba a efectos de transición de estado. Por otra parte, el menor efecto *trans* de arsina en comparación con estibina es claramente un efecto de la mejor estabilización π del estado de transición que este último ejerce.⁹

Mahon y colaboradores (2004) determinaron la estructura de *trans*- $[\text{SnCl}_4(\text{AsPh}_3)_2]$ tiene una geometría octaédrica, presenta un centro de simetría. La longitud de enlace Sn-As es de 2.762(3) Å.¹⁰

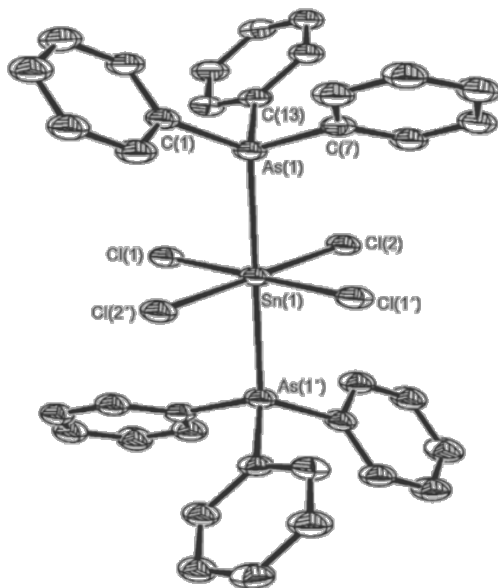


Figura VI. Estructura de *trans*-[SnCl₄(AsPh₃)₂] (los átomos de hidrógeno se omiten de esta estructura para facilitar su visualización).

Otro compuesto con trifenilarsina fue reportado por Tripathi, Bauer y Schmidbaur (1997), se trata de [Au(AsPh₃)₄]BF₄. Para el catión, [Au(AsPh₃)₄] se presentan las siguientes distancias de enlace (Å) y ángulos (°): Au-As(1) 2.566(1); Au-As 2.588(1); As-Au-As(1) 109.36, As-Au-As' 109.58(2).¹¹

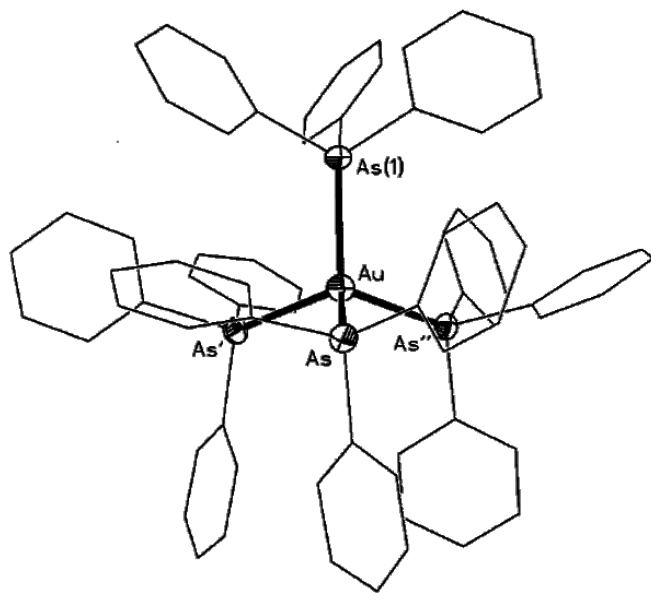


Figura VII. Estructura (ORTEP 50%) del catión [Au(AsPh₃)₄]⁺ (los átomos de hidrógeno de los fenilos se omitieron para mayor claridad)

El complejo, $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{As})(\text{CO})]$, tiene una geometría cuadrada plana distorsionada. Las distancias de enlace y los ángulos más importantes son: $\text{Rh}-\text{C} = 1.788 (10) \text{ \AA}$, $\text{Rh}-\text{O} (\textit{trans CO}) = 2.039 (6) \text{ \AA}$, $\text{Rh}-\text{O} (\textit{trans As}) = 2.059 (6) \text{ \AA}$, $\text{Rh}-\text{As} = 2.350 (1) \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{Rh}-\text{O} = 78,1^\circ (2)$; $\text{Rh}-\text{As}-\text{C} = 110\text{--}121^\circ$.

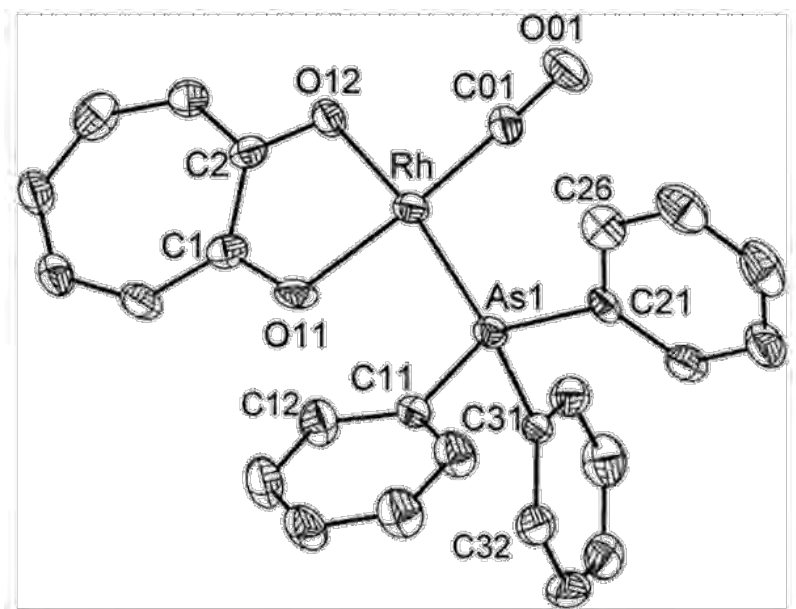


Figura VIII. Estructura del compuesto $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{As})(\text{CO})]$. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.¹²

En el siguiente compuesto, $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{As})_3]\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$, se observa que el átomo de plata coordinado por tres ligantes arsina y un átomo de oxígeno, con una geometría tetraédrica distorsionada. Las distancias de enlace $\text{Ag}-\text{As}$ son $2.592(1)$, $2.619(1)$ y $2.637(1) \text{ \AA}$.¹³

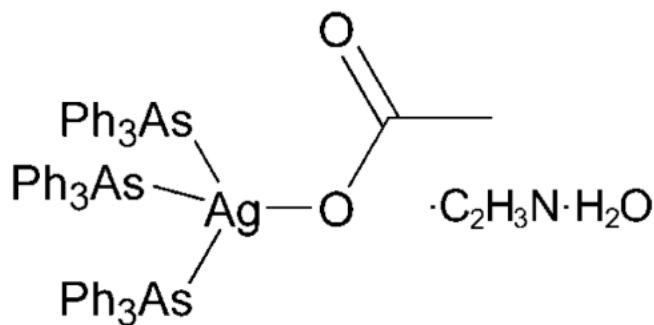


Figura IX. Estructura del compuesto $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{As})_3]\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$

La siguiente tabla muestra las distancias de enlace As-Au y As-Ag. Los datos mostrados se tomaron de la sección 1.1 de este trabajo.

Distancia de enlace M-As (Å)	Metal	Compuesto
2.331-2.334	Au	[AuCl(AsPh ₃)]
2.566-2.588	Au	[Au(AsPh ₃) ₄]BF ₄
2.592-2.637	Ag	[Ag(C ₂ H ₃ O ₂)(C ₁₈ H ₁₅ As) ₃] ⁻ C ₂ H ₃ N ⁺ -H ₂ O

Figura X. Tabla que presenta algunas distancias de enlace Au-As y Ag-As (Å) en distintos compuestos.

Tomando en consideración los datos mostrados en esta tabla, se espera que los compuestos sintetizados como parte de este proyecto presenten distancias de enlace ligeramente mayores a las que presenta [AuCl(AsPh₃)]. Como puede observarse la distancia de enlace entre los átomos es más grande dependiendo de arreglo espacial de la molécula y del carácter electroattractor o donador que presenten los ligantes.

1.2 Azufre

Fue clasificado como un elemento en 1777 por Lavoisier. De acuerdo a su configuración electrónica¹⁴ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$), los electrones del orbital 3p se encuentran disponibles para formar enlaces, por lo cual presenta los estados de oxidación 2 (FeS), 4 (SO₂) y 6 (BaSO₄).

El azufre se encuentra en estado libre en la naturaleza, se forma principalmente en yacimientos de origen sedimentario (por la reducción de sulfatos consecuencia de actividad bacteriana) y volcánico,¹⁵ (debido a las fumarolas, los vapores que estas emiten son ricos en azufre y subliman formando cristales).

El azufre es menos electronegativo si lo comparamos con el oxígeno, sus electrones externos están retenidos con menor fuerza por el núcleo, por esta razón estos compuestos son más nucleófilos.

Una de las aplicaciones más importantes del azufre es la fabricación de compuestos como ácido sulfúrico, sulfitos, sulfatos y dióxido de azufre además de la fabricación de tintes, fósforos, pólvora.

Compuestos de azufre análogos a los alcoholes y los éteres son los tioles (RHS), en ellos el azufre presenta una hibridación sp^3 . Los tioles, son fundamentales en la síntesis de compuestos organoazufrados. Son más ácidos y volátiles que los alcoholes correspondientes y presentan aromas desagradables. Son sustancias muy reactivas que interviene en un gran número de procesos biológicos. Están, además, presentes en gran número de proteínas y enzimas, esto lo hace necesario para los organismos vivos.

1.3 Tiolatos

Derivados de los tioles, los tiolatos son considerados pseudohalógenos debido a que tienen un comportamiento químico similar al de los halógenos.¹⁶ Son ligandos blandos típicos, fuertes donadores de densidad electrónica con afinidad por ciertos iones metálicos, con los que forman fuertes enlaces coordinados los cuales resultan en una amplia gama de estructuras y enlaces distintos, debido a que las propiedades estéricas y electrónicas de los tiolatos se pueden modificar fácilmente cuando se cambia el grupo unido al azufre.¹⁷

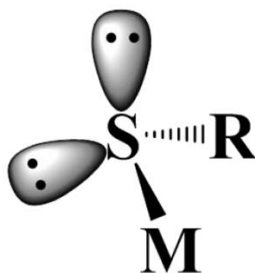


Figura XI. Ejemplo de un grupo tiolato unido a un centro metálico.

La fluoración de ligandos tiolato clásicos, es útil en la modificación de la esfera de coordinación de los compuestos inorgánicos y organometálicos. Cuando se incorporan grupos electronegativos a un tiolato aromático, se reduce la disponibilidad del par libre del átomo de azufre para coordinarse, además de facilitar la retrodonación del metal al azufre.¹⁸ La basicidad de los fluorobencentiolatos se puede alterar cambiando el tamaño de los sustituyentes, la posición de la sustitución de fluoruros o incrementando el número de átomos de flúor presentes en la molécula.¹⁹

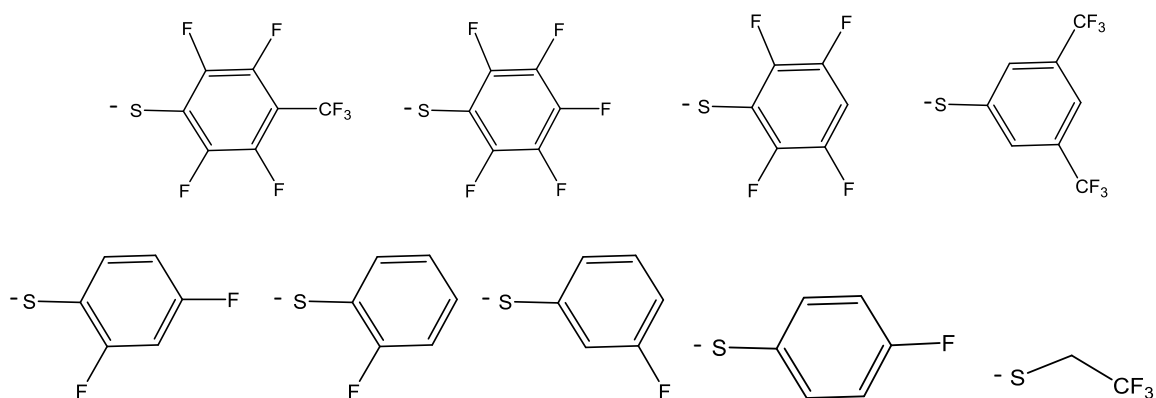


Figura XII. Ejemplo de algunos tiolatos fluorados

Los fluorobencentiolatos suelen formar complejos con reducida nuclearidad a consecuencia de la sucesiva sustitución de protones por átomos de flúor. Cuando se introducen grupos electroattractores se reduce la basicidad del átomo de azufre a causa de la polarización de la densidad electrónica, ahora dirigida al anillo fluorado.²⁰

Los complejos tiolato son de gran interés por su relevancia biológica y catalítica, los tioles y tiolatos se someten a una gran variedad de reacciones con especies metálicas²¹ como el oro. Para los complejos de oro con tiolatos se ha reportado que el enlace Au-S tiene una longitud de 2.3 Å. A continuación, se muestran como ejemplo, algunos tiolatos de oro(I): aurotioglucosa, aurotiopropanolsulfonato de sodio, aurotiosulfato sódico y el complejo de oro(I) con el ácido 4-amino-2-mercaptobenzóico.

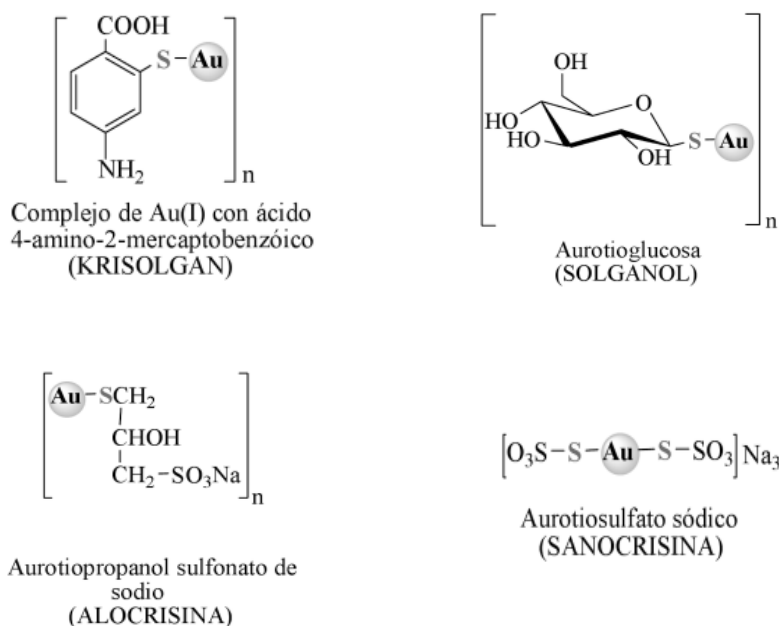


Figura XIII. Ejemplo de algunos tiolatos de oro(I) utilizados en farmacología.²²

La presencia de flúor en compuestos biológicamente activos ha traído consigo un incremento en el desarrollo de agentes terapéuticos y agrícolas basados en estos compuestos.

1.4 Oro

El oro ha estado presente en la vida del hombre desde las primeras civilizaciones y ha ocupado un lugar importante en la historia por más de 7000 años, como lo muestran los excelentes trabajos de orfebrería encontrados en las tumbas de Minoan, Egipto o América. Por al menos, tres mil años se ha conocido como el “rey de los metales” debido a su gran resistencia a la oxidación y a la corrosión.²³

El oro fue descubierto en forma de pepitas amarillas brillantes e indudablemente es el primer metal conocido por las primeras civilizaciones, pero ¿a qué se debe que el oro sea tan útil y atractivo? Esto puede deberse a que el oro es un buen conductor de electricidad y calor, es el elemento más dúctil y maleable que hay en nuestro planeta.²⁴ Este metal no se ve afectado por la humedad, el aire y es soluble en *agua regia*.

Presenta propiedades como el potencial electroquímico más bajo y la electronegatividad más alta de los metales, en su estado de oxidación +1, los orbitales *d* se encuentran completamente ocupados.

El oro(I) tiene su última capa electrónica llena, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$, forma complejos lineales igual que otros cationes monovalentes de su mismo grupo. Este comportamiento se debe a la formación de dos orbitales híbridos como resultado de la hibridación *ns*, *np* y $(n-1)d$, dicha hibridación es posible por la gran similitud de estos orbitales. De acuerdo a la definición de Pearson, el átomo de oro(I) es un catión blando, este tipo de cationes tienen afinidad por los aniones blandos (voluminosos y carga baja o neutra).²⁵

Los átomos de oro(I) así como los de otros metales como el Pd(II) o Pt(II) forman complejos con el tetrahidrotiofeno (THT), esto se debe a la presencia del azufre y a que este actúa como donador de densidad electrónica. El azufre se une de forma débil a los metales para remplazarlo por fosfinas, aminas.

La resistencia del oro a la oxidación, su elevado punto de fusión y su color pueden ser atribuidos al efecto relativista. Generalmente se caracteriza por: la contracción de los orbitales *ns* y *np*, acoplamiento espín-orbital y a la expansión de los orbitales $(n-1)d$.²⁶ Una de las consecuencias es que el oro tiene una absorción en 516 nm, la cual se atribuye a la transición de la banda 5*d* a la 6*s*. Absorbe en la frecuencia del azul y el violeta y refleja la luz roja y la amarilla.²⁷ La diferencia energética entre los orbitales *s*, *p* y *d* favorece la formación de compuestos de coordinación de oro(I) con geometría lineal.

1.5 Compuestos de oro(I)

Desde principio de los 80's la química del oro ha continuado en expansión, se han establecido áreas de investigación que siguen en desarrollo, también existen nuevos enfoques innovadores que han ampliado los campos de investigación. El oro y sus complejos poseen características especiales que los hacen ideales para diversos usos.

Generalmente, son preparados a partir oro(III), esto es, partiendo de precursores como AuCl_4^- y utilizando métodos como: la reducción con un exceso de fosfina o con métodos electrolíticos los cuales tienen la ventaja de dar menos subproductos.

Mediante difracción de rayos X se ha demostrado que Au(I) puede tener números de coordinación 2, 3 y 4. El número de coordinación más común es el 2 que nos habla de una geometría lineal. En recientes análisis de las interacciones Au-Au en estado sólido se observa que estas se encuentran en un rango de 2.5-4.00 Å.²⁸

Las tres principales geometrías para los compuestos de oro son: lineal (número de coordinación 2), trigonal (número de coordinación 3) y tetraédrico (número de coordinación 4). A continuación, se ejemplifican algunos compuestos donde se puede observar la geometría de los compuestos de oro(I) (lineal, trigonal y tetraédrica, de izquierda a derecha).

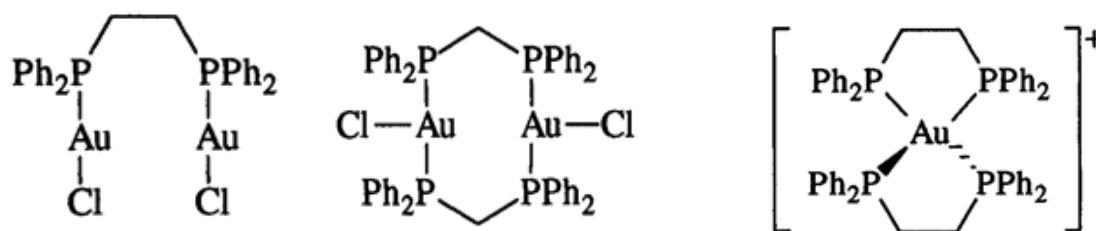


Figura XIV. Ejemplo de compuestos de oro(I) con geometrías lineal, trigonal y tetraédrica.

El catión Au^+ es de gran tamaño y su estado de oxidación es bajo, su distribución electrónica externa es fácilmente polarizada. Es un ácido suave, que prefiere unirse a una base suave. Cuando los ligantes a los que se une Au^+ son bases aniónicas y blandas, como el cianuro (CN^-) o el tiolato (RS^-), la geometría lineal proporciona alta estabilidad. En estado sólido cristalino, estos compuestos forman dímeros, oligómeros o polímeros, en ellos los estudios de difracción de rayos X demuestran que las interacciones aurofilicas soportan la multinuclearidad.

Cuando los ligantes son bases neutras y suaves, como las fosfinas (PR_3) o las arsinas (AsR_3), el Au^+ acepta los ligantes de una manera escalonada para formar

los complejos $[\text{AuL}_2]^+$ lineal, $[\text{AuL}_3]^+$ trigonal y $[\text{AuL}_4]^+$ tetraédrico, los cuales están en equilibrio:

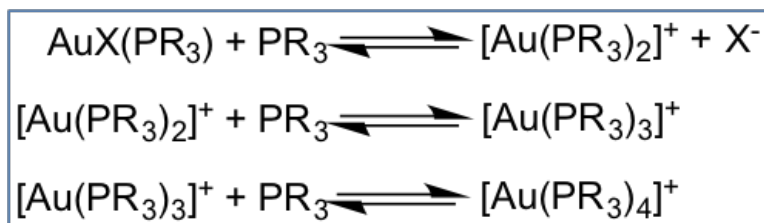


Figura XV. Equilibrio de complejos de oro(I) con bases neutras y blandas.²⁹

Para compuestos con geometría lineal, se ha estudiado el efecto *trans*, este es un efecto cinético el cual explica la influencia por parte de los ligantes enlazados a un centro metálico en posición *trans* uno del otro. Los ligantes se vuelven lábiles y son fácilmente desplazados.

La influencia *trans* es un efecto termodinámico y nos habla de la estabilidad de los enlaces M-L y como las características electrónicas de un ligante afectan al ligante en posición *trans* a él.³⁰

Entre las aplicaciones de los compuestos de oro está la posibilidad de llevar a cabo el ensamblaje de nanopartículas, utilizadas en sensores y dispositivos analíticos, revestimientos, diagnósticos médicos y terapéuticos,³¹ controlando el arreglo específico de los átomos y la miniaturización de los componentes.

Los compuestos de oro(I) tienen gran aplicación en la química biológica y medicinal,³² la aplicación de complejos en el desarrollo de fármacos antitumorales o anticancerígenos de oro han ganado el interés de muchos investigadores. Un gran número de estudios cristalográficos de complejos de oro(I) con fosfinas se han publicado en años recientes, sólo algunas reacciones de oro con derivados arsénico siguen siendo una parte poco explorada.

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

1.6 Luminiscencia

El fenómeno de la luminiscencia se observa como un débil resplandor frío que se presenta en madera en descomposición, en algunos insectos, hongos, peces, microorganismos, algas marinas, minerales y las luces polares.

Un material es luminiscente cuando se encuentra en un estado excitado como consecuencia de haberse sometido a una energía externa y enseguida emite dicha energía (de excitación) en forma de luz.³³

En 1565 Nicolás Monardes escribió acerca de una infusión de la madera "*lignumnephriticum*", la cual exhibía un color azul intenso.³⁴ Esta infusión se volvió a estudiar, un siglo después, por Francesco Grimaldi, Robert Boyle, Atanasius Kircher e Isaac Newton. George Stokes en 1852 fue quien finalmente descubrió el origen de la luz azul, denominó a este fenómeno como fluorescencia porque la emisión de la luz se detenía al apagar la luz incidente y este comportamiento era similar al que presentaba la fluorita.³⁵

Es posible distinguir entre dos fenómenos principales de luminiscencia: fluorescencia y fosforescencia. La fluorescencia describe la re-emisión directa de la luz absorbida, mientras que la fosforescencia describe la emisión retardada incluyendo procesos como cruce entre sistemas. Los estados excitados implicados se describen en la siguiente figura, un diagrama de Jablonski junto con las respectivas transiciones. Aunque se distingue fácilmente en teoría y es bastante útil para descifrar los mecanismos de luminiscencia en un material, una diferenciación entre fluorescencia y fosforescencia se vuelve complejo pues se requieren mediciones de la vida de la luminiscencia, lo cual implica el uso de cálculos teóricos.

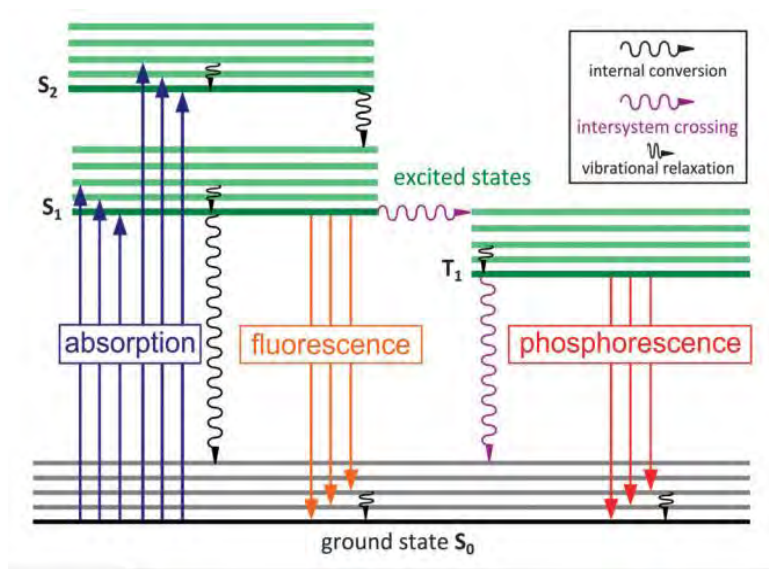


Figura XVI. Diagrama de Jablonski que muestra los procesos fotofísicos básicos; S denota singlete, T estados triplete; La conversión interna y el cruce entre sistemas son procesos no radiativos.⁴⁷

En 1970, Dori y colaboradores describieron por primera vez la luminiscencia de [AuCl(PPh₃)], estos estudios han proporcionado a lo largo de los últimos años el conocimiento previo para conocer las condiciones que deben cumplirse para que un compuesto de oro sea luminiscente.

Las propiedades fotoquímicas de complejos de oro han atraído mucho la atención en los últimos años. Resulta de particular interés, la relación entre la observación de la emisión y la presencia de interacciones débiles entre centros de oro y los átomos vecinos. Este tipo de complejos no sólo son de interés debido a su fotoquímica, se han realizado muchos estudios teóricos y experimentales sobre el enlace L-Au-SR debido a su presencia en muchos fármacos.³⁶

Fackler y colaboradores han estudiado compuestos luminiscentes de oro(I), dichos compuestos contienen átomos de fósforo enlazados cada uno a dos átomos de azufre ya que les resultan de gran interés los enlaces Au-S. Frecuentemente estos compuestos presentan interacciones débiles intermoleculares entre los átomos de oro, la luminiscencia en este tipo de compuestos se debe tanto a las interacciones aurofílicas como a la transferencia de carga ligante-metal.³⁷

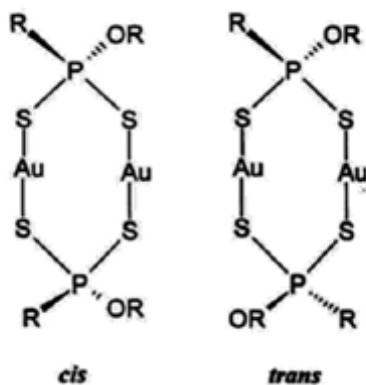


Figura XVII. Ejemplo de compuestos estudiados por Fackler y colaboradores.

La luminiscencia en los complejos de oro puede ser originada por la naturaleza de los ligantes, la geometría alrededor del centro metálico o bien, por las interacciones intermetálicas. Si hablamos de los complejos de oro que presentan geometría lineal, estos únicamente muestran luminiscencia cuando existen interacciones oro-oro.³⁸

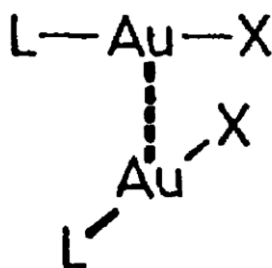


Figura XVIII. Interacción intermolecular (Au---Au) de un complejo de oro(I), con número de coordinación 2.⁴¹

Los complejos de oro(I) tienen como característica la tendencia a formar interacciones directas entre los centros metálicos con capa llena. En los agregados, los átomos de oro aparecen en pares con distancias intermoleculares de 2.3 a 2.9 Å, cercanas a la distancia de separación entre los átomos de oro en el metal y a la vez, por debajo de la suma de los radios de Van der Waals que es de 3.65 Å.³⁹ En el siglo pasado, a finales de los 80's, Hubert Schmidbaur acuñó el término "aurofilicidad", posteriormente este término se generalizó a "metalofilicidad", el cual es aplicable a distintos metales con comportamiento similar.⁴⁰

La interacción aurofilica está presente en componentes con la misma carga, esto indica que la interacción Au-Au se impone a ciertas fuerzas repulsivas. Estas interacciones se dan de manera inter e intramolecular, cuando existen impedimentos estéricos no existen interacciones intramoleculares, pero pueden ser remplazadas por intermoleculares.

En 1995, ya se sabía que los complejos pequeños de oro(I) mononucleares (sin inhibición estereoquímica), son capaces de formar agregados mediante interacciones intermoleculares cortas de tipo oro-oro, asociados a una energía de enlace de 5 a 10 kcalmol⁻¹ aproximadamente la cual es comparable con la energía de los puentes de hidrógeno,⁴² y por lo tanto, tienen consecuencias parecidas sobre la química supramolecular de los complejos de oro(I).³⁵

En el ión libre de oro(I) los orbitales frontera son los 5d seguidos de los 6s, en los complejos de oro(I) resultan factibles las transiciones de baja energía centradas en el metal, de los orbitales 5d a los 6s, así como las de los orbitales 5d a los 6p. Las transiciones de orbitales d a los p son más bajas en energía que las de d a s, esta estabilización de los orbitales 6p del oro se logra al utilizar ligantes π aceptores.⁴³

Un gran número de especies enlazadas mediante interacciones oro-oro exhiben una fuerte luminiscencia en la región del UV-vis cuando se encuentran en estado sólido. La interacción oro-oro es causante de las transiciones relevantes por cual, la luminiscencia ha llegado a ser una herramienta importante para determinar la aurofilicidad.

Desde hace varios años se han reportado un gran número de compuestos con oro(I) con polifluoro tiolatos, en algunos casos se ha observado luminiscencia y para otros tantos únicamente se ha realizado diversos estudios para poder ser caracterizados. En 2014, se reportó la síntesis y caracterización de una serie de compuestos dinucleares, de los cuales a manera de ejemplo se presenta el siguiente.⁴⁴

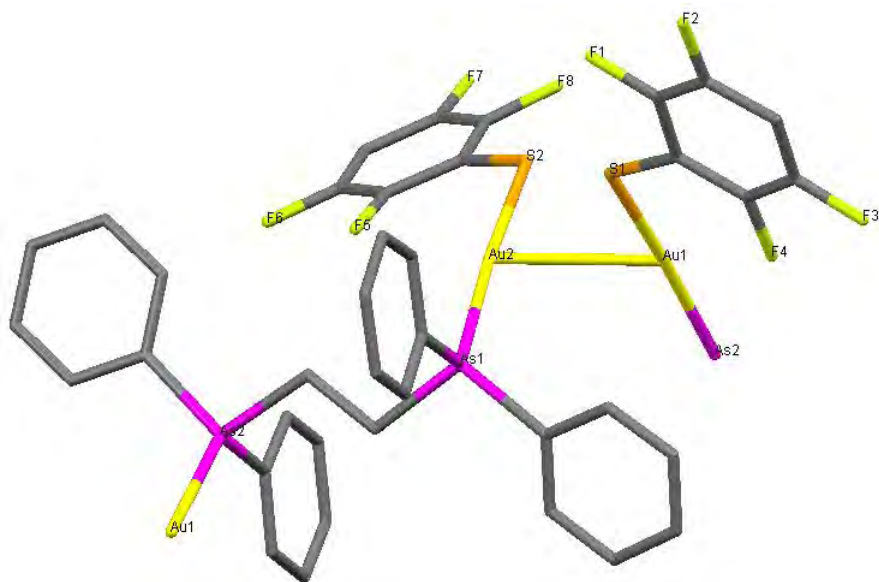


Figura XIX. Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2)(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2]$ sintetizado en 2014.

El compuesto anterior, presenta átomos centrales de oro unidos, cada uno, a un átomo de azufre del tiolato, la geometría alrededor del átomo de oro es lineal. Para este compuesto, la distancia entre los centros metálicos es de 2.996 Å, menor a la del radio de Van der Waals del oro(I) (3.65 Å), evidenciando la existencia de interacciones $\text{Au}^{\text{---}}\text{Au}$, tal como se muestra en la figura XIX.⁴⁴

Es importante mencionar que, a pesar de la importancia de los compuestos oro tiolato en la química de materiales y la nanociencia, se ha explorado muy poco respecto a la estructura y las propiedades fotofísicas de los polímeros tipo $[\text{M}(\text{SR})_2]_n$ de coordinación clásicos, esto se debe a la dificultad en la caracterización estructural de estos compuestos a consecuencia de la alta reactividad de moléculas de tiol con precursores, como el oro, los cuales resultan en la formación de precipitados insolubles y poco cristalinos.

La mayoría de los compuestos $[\text{Au}(\text{SR})_2]_n$ neutrales, exhiben luminiscencia de color amarillo a rojo. El origen de esta emisión se asigna, generalmente, como una transferencia de carga ligante-metal(-metal) o a transiciones debidas a interacciones aurofílicas.⁴⁵

Un ejemplo de polímeros de tipo $[M(SR)_2]_n$ son los originados en las reacciones de los compuestos $[PtCl_2(C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5)]$ y $[PtCl_2(p-C_6HF_4SCH_2CH_2-p-SC_6HF_4)]$ con $Pb(SC_6F_5)_2$ y $Pb(p-SC_6HF_4)_2$, los cuales evolucionaron hasta la formación del polímero $[Pt(SC_6F_5)_2]_n$ o $[Pt(p-SC_6HF_4)_2]_n$, liberando en este caso, los respectivos ligantes disulfuro.

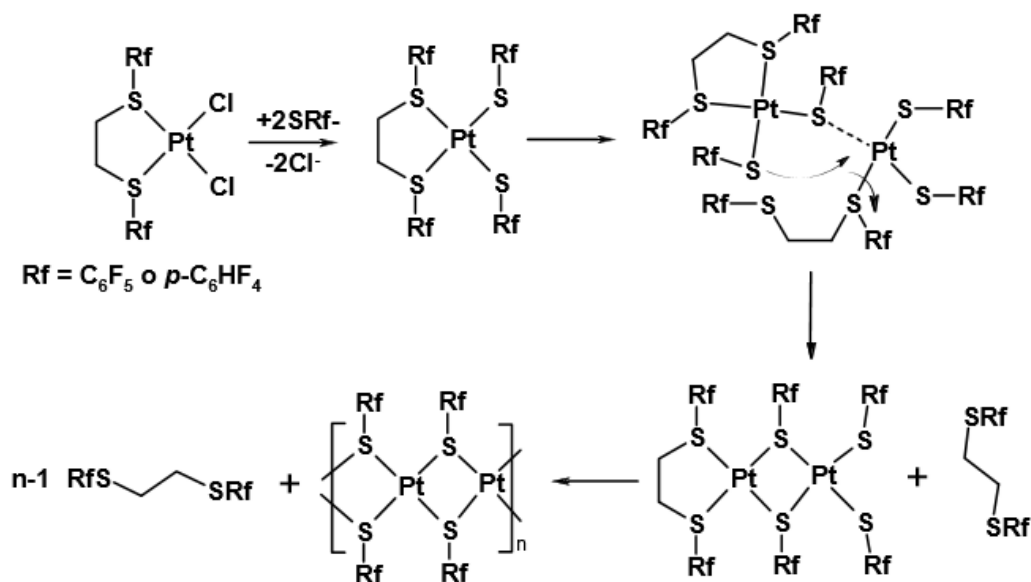


Figura XX. Posible mecanismo de polimerización de los compuestos $[PtCl_2(C_6F_5SCH_2CH_2SC_6F_5)]$ y $[PtCl_2(p-C_6HF_4SCH_2CH_2-p-SC_6HF_4)]$.⁴⁶

2. Objetivos

- ✓ Sintetizar compuestos de oro(I) con fórmula general $[\text{AuSR}_F(\text{AsPh}_3)]$ vía una reacción de sustitución con $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ y el polifluoro tiolato de plomo correspondiente.
- ✓ Caracterizar y estudiar los compuestos sintetizados utilizando técnicas espectroscópicas como RMN ^1H y ^{19}F , espectrometría de masas (FAB+), análisis elemental, espectroscopía vibracional de infrarrojo, rayos X de monocristal y espectroscopía UV-Vis.
- ✓ Determinar la existencia de interacciones aurofílicas en los productos obtenidos y la manera en que estas se ven afectadas por el arreglo molecular.

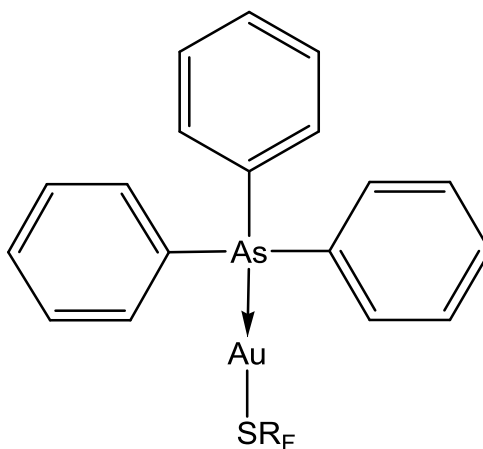


Figura 1. Estructura general de los compuestos sintetizados

2.1 Hipótesis

- Como se espera, los compuestos de oro(I) (d^{10}) con fórmula general $[\text{Au}(\text{SR}_F)(\text{AsPh}_3)]$ donde R_F representa una serie de fenilos polifluorados, presentarán propiedades y características dependientes del sustituyente en el átomo de azufre del ligante tiolato. De acuerdo a la literatura estos compuestos deben ser incoloros y presentar una conformación lineal para el fragmento S-Au-As. Además, estos compuestos propiciarán interacciones oro-oro con la formación de dímeros y serán luminiscentes. El número de átomos de flúor en R_F , influirá significativamente en las energías de absorción y emisión, en las distancias de enlace, en las interacciones de estabilización de redes cristalinas, en los parámetros de RMN de ^1H y ^{19}F , entre otras propiedades.

3. Sección experimental

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en la Unidad de Servicios de Apoyo para la Investigación y la Industria de la Facultad de Química de la UNAM (USAII), por Reflexión Total Atenuada (ATR) en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum400 en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Las determinaciones de espectrometría de masas FAB+ se llevaron a cabo en la USAII (Compuestos 1-3) utilizando un espectrómetro marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a un cromatógrafo de Gases marca Thermo, modelo Trace GC Ultra (columna capilar DB5). Ionización Electrónica y Bombardeo con Átomos Rápidos. Se realizaron, además, otras determinaciones de espectrometría de masas en el CINVESTAV (Compuestos 5, 8 y 9), estas fueron determinadas en un espectrómetro Hewlett Packard 5989A-MS-Engine, acoplado a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890A serie II a 20 eV.

Los datos de resonancia magnética nuclear de los compuestos 5 y 9 se obtuvieron en la USAII. Los Espectros de RMN de ^1H se obtuvieron en CDCl_3 , referenciados a $\text{Si}(\text{Me})_4$ (TMS) interno, en los espectrómetros Varian modelo MR de 400 MHz y Varian modelo VNMRS 400 MHz. Los Espectros de RMN de ^{19}F se obtuvieron en CDCl_3 , referenciados externamente a ácido trifluoroacético (TFA), en un espectrómetro Varian modelo UnityInova 300 MHz. Para los compuestos 1-3, los datos de resonancia magnética se obtuvieron en el Instituto de Química de la UNAM en un espectrómetro Bruker Advance III HD 500 MHz. Todos los datos obtenidos se procesaron en el software MestReNova 8.1.1.

Los análisis elementales se determinaron en la USAII, mediante un analizador elemental Perkin-Elmer 2400 para carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre.

Los estudios de Difracción de Rayos X se realizaron en la USAII, en un difractómetro de rayos X-monocristal Gemini con detector Atlas de 135 nm de área

activa y uso del programa CrysAlisPro. Las figuras fueron generadas en el software Mercury 8.0.

Las mediciones de luminiscencia se realizaron en el espectrofluorómetro Horiba, modelo FluoroMax-4 con lámpara de arco de xenón en el intervalo entre 290-850 nm.

3.1 Reactivos

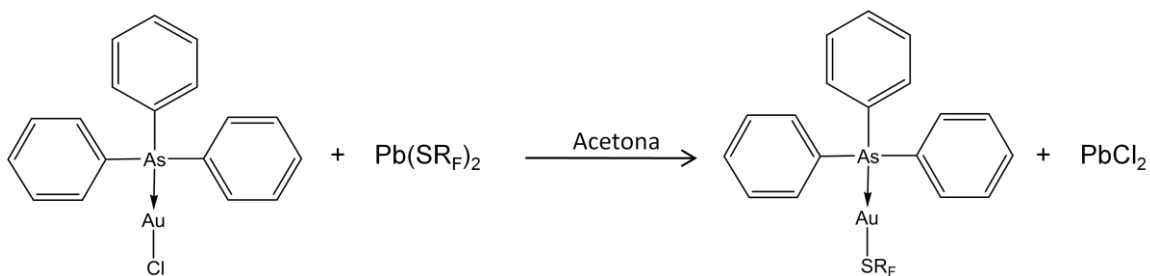
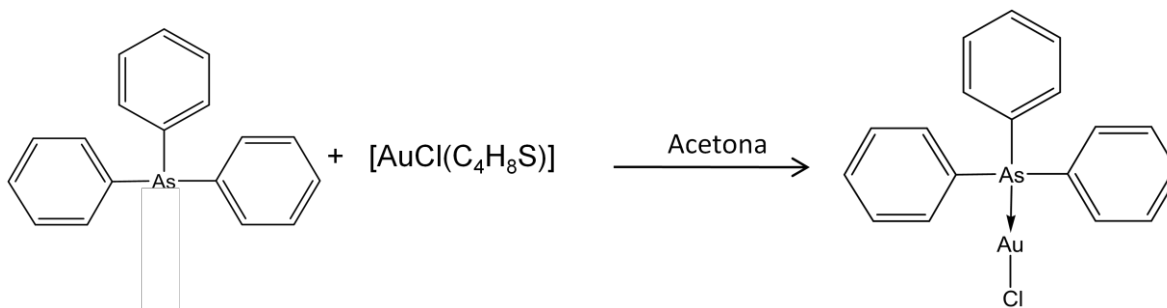
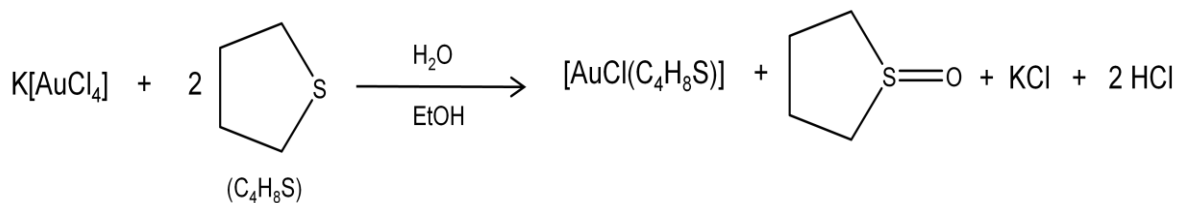
Todos los disolventes fueron obtenidos de fuentes comerciales y se utilizaron sin tratamiento adicional.

Los reactivos trifenilarsina (AsPh_3), tetrahidrotiofen ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$) y $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, fueron utilizados sin ningún tratamiento previo, tal cual fueron obtenidos de Sigma Aldrich. Los polifluorotiolatos de plomo $\text{Pb}(\text{SR}_F)_2$, ($\text{R}_F = \text{SC}_6\text{F}_5$; $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$; $\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4}$; $\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4}$; $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2}$; $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}$; $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}$; $\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5}$; SCH_2CF_3) fueron reactivos sintetizados y disponibles en el laboratorio 209 de la DEP de la Facultad de Química de la UNAM.

3.2 Nuevos compuestos sintetizados

$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$	1
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$	2
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})(\text{AsPh}_3)]$	3
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})(\text{AsPh}_3)]$	4
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{AsPh}_3)]$	5
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{AsPh}_3)]$	6
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})(\text{AsPh}_3)]$	7
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$	8
$[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$	9

Las reacciones generales de formación para los distintos compuestos estudiados a lo largo de este trabajo, son las siguientes:

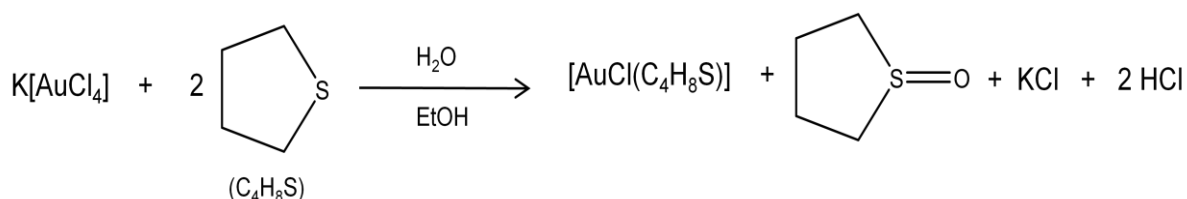


$R_F = \text{SC}_6\text{F}_5; \text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}; \text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4}; \text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4}; \text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2}; \text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}; \text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}; \text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5}; \text{SCH}_2\text{CF}_3$

4. Métodos de síntesis

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

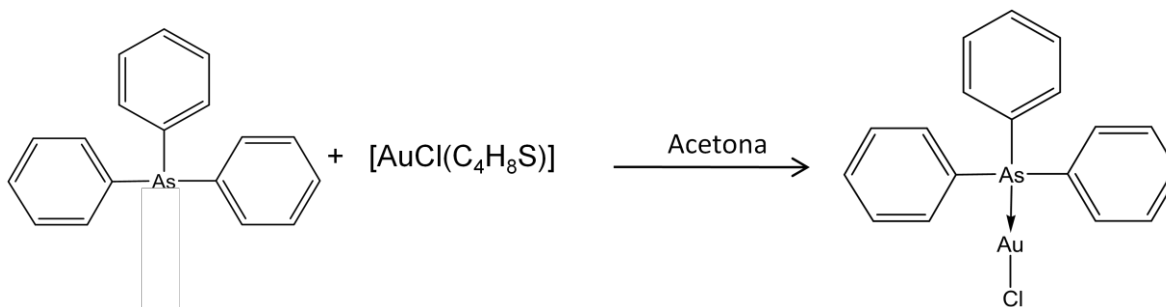
A una disolución amarilla con 5 g (13.22 mmol) de $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ disueltos en 8 ml de agua destilada y 41 mL de etanol, en un matraz redondo de 100 mL, con agitación magnética abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente, se agregaron gota a gota, 2.8 ml (31.75 mmol) de tetrahidrotiofeno ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$). El precipitado amarillo formado inicialmente se transforma rápidamente en un precipitado blanco. Después de 25 minutos se filtró el precipitado obtenido, se lavó con porciones de etanol y se dejó secar a vacío. Rendimiento de $[\text{AuCl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]$: 96%



Esquema 1. Reacción de formación de $[\text{AuCl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]$

4.2 Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{Ph}_3\text{As})]$

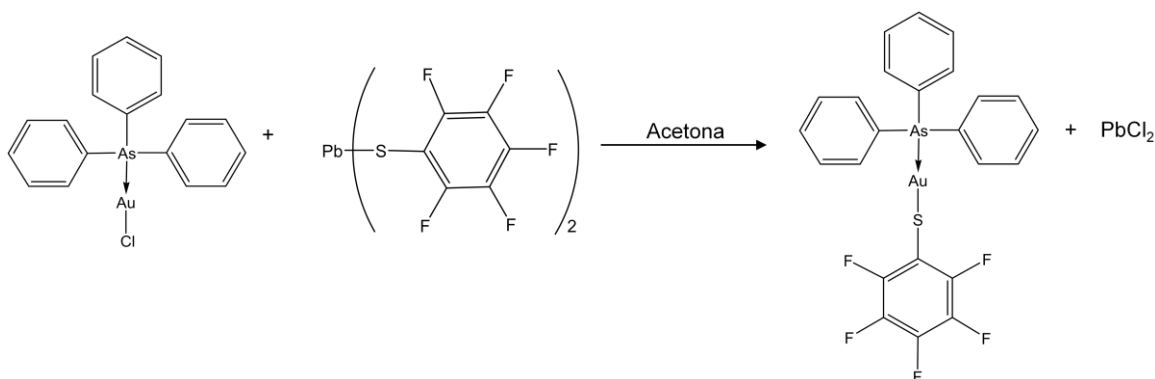
$[\text{AsPh}_3]$ (4.60 g, 15.04 mmol) y $[\text{AuCl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]$ (4.82 g, 15.04 mmol), se disolvieron en acetona (50 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. Se observa un precipitado blanco que después de 24 horas se filtró, se lavó con 2 porciones de acetona y se dejó secar a vacío. Rendimiento de $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$: 76%



Esquema 2. Reacción de formación de $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$

4.3 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$ (1)

$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.44 g, 0.83 mmol) y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ (0.25 g, 0.41 mmol), se disolvieron en acetona (30 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia entre tonos de amarillo con precipitación de PbCl_2 y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.

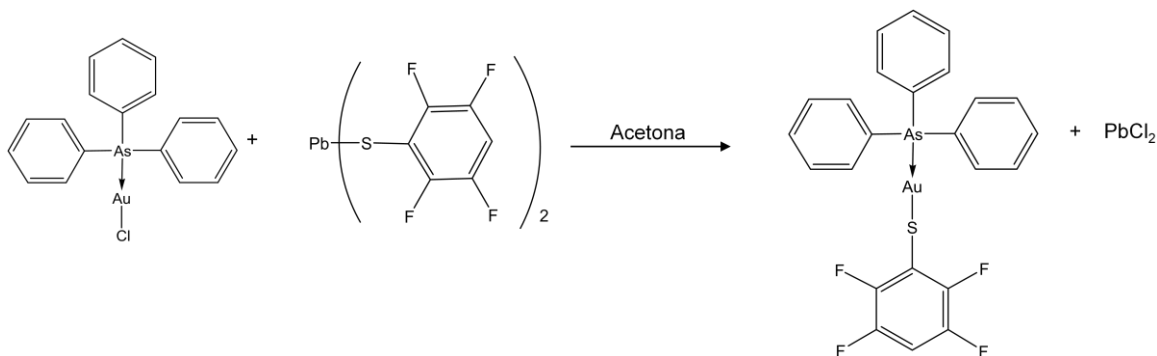


Esquema 3. Reacción de formación del producto 1

Cristales incoloros, rend. 94.73%, pf 129-132 °C, IR: 3050, 1907-1580, 1507, 1472, 1435, 1079, 968, 855, 734, 689 cm^{-1} . Masas m/z : 702 (21%), *Anal.* C 41.08, H 1.83, S 4.18 %; calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{AsAuS}$: C 41.04, H 2.15, S 4.56 %. ^{19}F -RMN (cloroformo- d , 280 MHz): $\delta = -132.31$ (m), -162.38 (t, $J=21.9$ Hz) y -164.11 ppm (m).

4.4 Síntesis de $[\text{Au}(p\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{AsPh}_3)]$ (2)

$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.39 g, 0.74 mmol) y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2$ (0.21 g, 0.37 mmol), se disolvieron en acetona (30 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia de amarillo claro a blanco con precipitación de PbCl_2 y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.

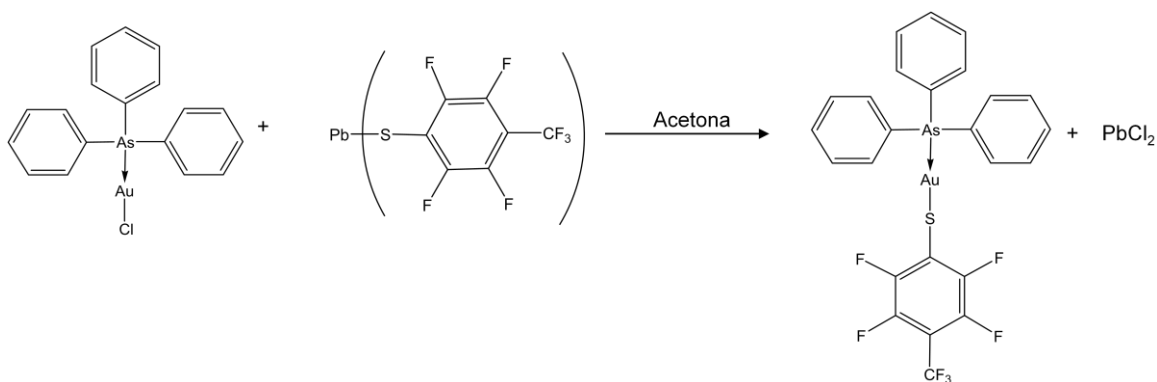


Esquema 4. Reacción de formación del producto 2

Cristales incoloros, rend. 89%, pf 144-146 °C, IR: 3053, 1479, 1436, 1427, 1163, 910, 883, 742 y 690 cm^{-1} . FAB^+ 684 m/z 14%, *Anal.* C 41.05, H 2.0, S 4.64 %; calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{AsAuS}$: C 42.12, H 2.36, S 4.68 %. ^1H NMR (Cloroformo-d, 300 MHz): $\delta = 6.72$ (m, 1H), 7.51 ppm (m, 15H); ^{19}F NMR (Cloroformo-d, 280 MHz): $\delta = -132.81$ (m), -141.02 ppm (m).

4.5 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3-4))(\text{AsPh}_3)]$ (3)

$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.231 g, 0.42 mmol) y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3-4))_2$ (0.151 g, 0.21 mmol), se disolvieron en acetona (30 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución aparentemente no sufre ningún cambio pues tanto el tiolato como la arsina forman una solución blanca, después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.

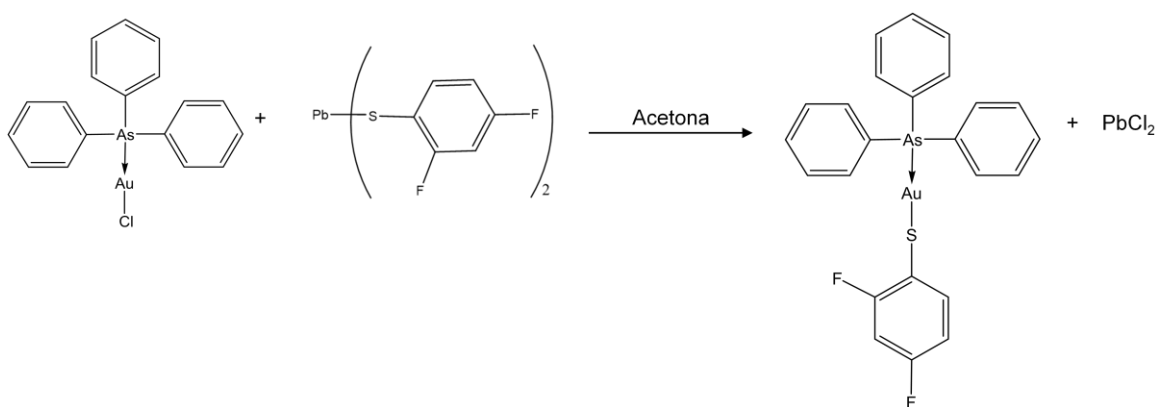


Esquema 5. Reacción de formación del producto 3

Cristales incoloros, rend. 54 %, pf 134-136 °C, IR 3055, 2161-1760, 1640, 1623, 1575, 1438, 1318, 1186, 1169, 1123, 735 y 689 cm^{-1} . FAB⁺ 752 m/z 3%; *Anal.* C 39.97, H 1.13, S3.28 %; calculado para C₂₅H₁₅F₇AsAuS: C 39.91, H 2.01, S 4.26%; ¹⁹F NMR (cloroformo-*d*, 280 MHz): δ = -55.54 (t, J 21.3 Hz), -131.39 (m), -143.87 ppm (m).

4.6 Síntesis de [Au(SC₆H₃F₂-2,4)(AsPh₃)] (4)

[AuCl(AsPh₃)] (0.572 g, 1.06 mmol) y Pb(SC₆H₃F₂-2,4)₂ (0.264 g, 0.53 mmol), se disolvieron en acetona (30 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambió de un tono amarillo a blanco, evidenciando la precipitación de PbCl₂. Después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.

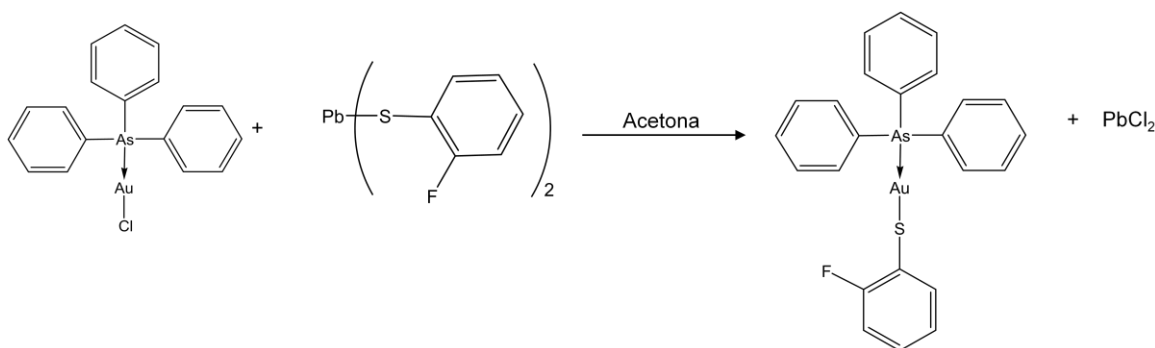


Esquema 6. Reacción de formación del producto 4

Polvo ligeramente amarillo, rend. 64%; IR: 3050, 1967- 1661, 1480, 1433, 1305, 1076, 734, 691 y 469 cm^{-1} .

4.7 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{AsPh}_3)]$ (5)

$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.1007 g, 0.18 mmol) y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2$ (0.0429 g, 0.09 mmol), se disolvieron en acetona (20 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambió de un tono amarillo claro a blanco, evidenciando la precipitación de PbCl_2 . Después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.

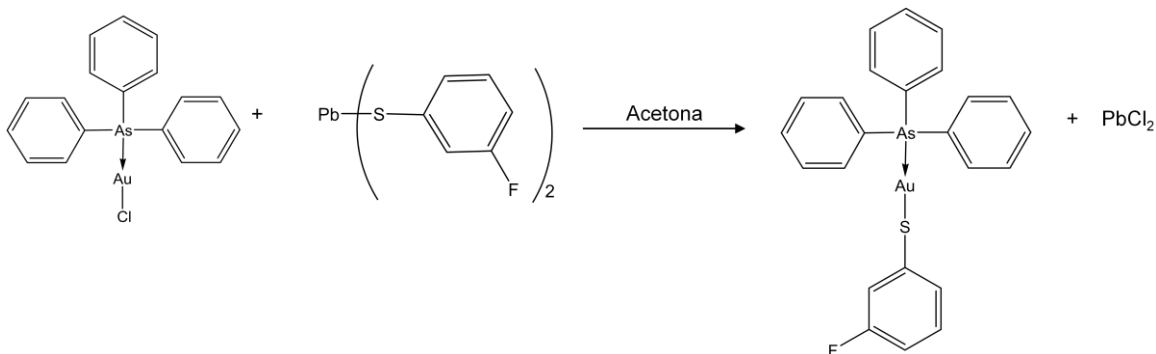


Esquema 7. Reacción de formación del producto 5

Polvo blanco, rend. 70%, pf 167-170 °C, IR: 3053, 3007, 1964-1660, 1578, 1479, 1475, 1432, 1074, 1604, 691 cm^{-1} . ^1H NMR (Cloroformo-d, 400 MHz): $\delta = 7.44\text{-}7.33$ (m, 19H); ^{19}F NMR (cloroformo-d, 400 MHz): $\delta = -112.82$ (s)

4.8 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{AsPh}_3)]$ (6)

$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.434 g, 0.80 mmol) y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2$ (0.1858 g, 0.40 mmol), se disolvieron en acetona (30 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambió de un tono amarillo claro a blanco, evidenciando la precipitación de PbCl_2 . Después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.

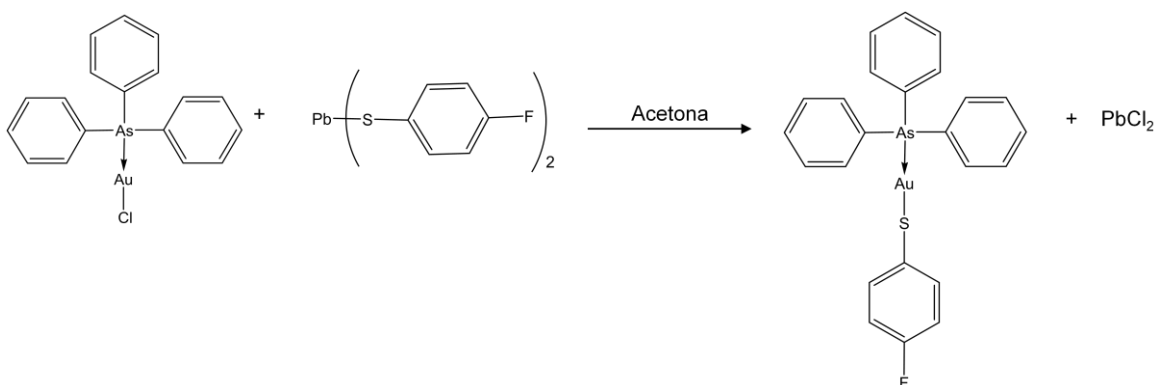


Esquema 8. Reacción de formación del producto 6

Polvo blanco, rend. 63%; IR: 3060, 1591, 1574, 1465, 1421, 771, 690 cm^{-1} .

4.9 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})(\text{AsPh}_3)]$ (7)

$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.4884 g, 0.91 mmol) y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2$ (0.210 g, 0.45 mmol), se disolvieron en acetona (30 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambió de un tono amarillo medio a blanco, el precipitado blanco evidencia la formación de PbCl_2 . Después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.

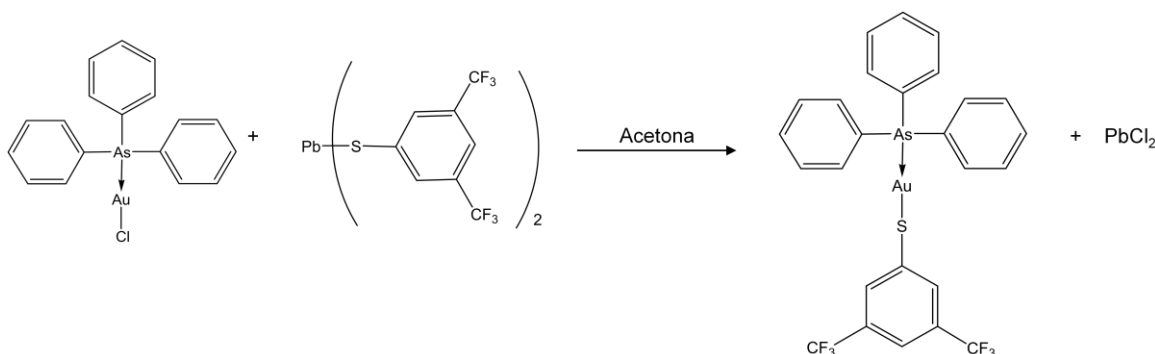


Esquema 9. Reacción de formación del producto 7

Polvo blanco, IR 3066, 2033-1630, 1584, 1481, 1223, 1154, 819 cm^{-1} .

4.10 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$ (8)

$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.48 g, 0.89 mmol) y $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})_2$ (0.31g, 0.44 mmol), se disolvieron en acetona (40 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución cambia en tonos de amarillo claro a blanco con precipitación de PbCl_2 y después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.

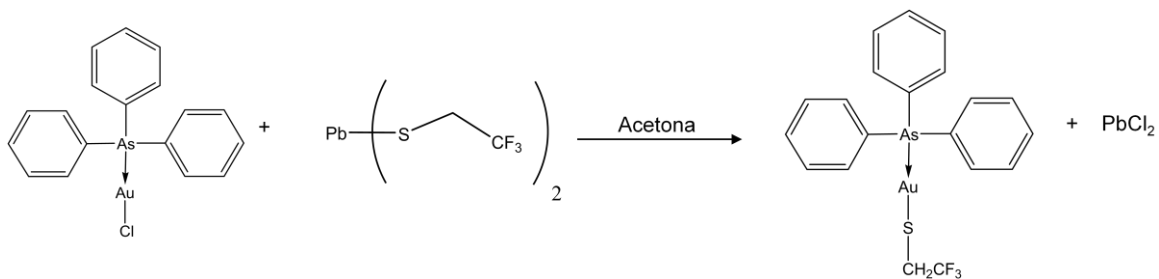


Esquema 10. Reacción de formación del producto 8

Cristales incoloros, rend. 59 %, pf 192-196°C; IR: 3070, 3050, 1886-1650, 1590, 1482, 1437, 1342, 1101, 819, 737, 690 y 679 cm^{-1} .

4.11 Síntesis de $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$ (9)

$[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ (0.1043 g, 0.19 mmol) y $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$ (0.0424 g, 0.097 mmol), se disolvieron en acetona (30 mL), en un matraz redondo de 50 mL, con agitación magnética, abierto a la atmósfera y a temperatura ambiente. El color de la disolución presenta un cambio de color de amarillo claro a blanco con la formación de un precipitado blanco, después de 24 horas se filtra la sal de plomo y la disolución de acetona se lleva a sequedad para obtener el complejo.



Esquema 11. Reacción de formación del producto 9

Polvo cristalino, rend. 51%, pf. 198-200 °C, IR: 3055, 2160-1819, 1578, 1480, 1433, 1306, 1237, 735 y 691 cm^{-1} , ^1H NMR (Acetona- d_6 , 400 MHz): δ = 7.62 y 7.48 (m, 15H), 2.11 ppm (s, 2H); ^{19}F NMR (Acetona- d_6 , 370 MHz): δ = -73.3 (s).

5. Resultados y discusión

A lo largo de esta sección se describen los resultados de espectroscopia vibracional (IR) y electrónica (UV-VIS), espectrometría de masas (EM), resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X (DRX) para cada uno de los nuevos compuestos sintetizados. En la parte final se resumen las características más relevantes de cada técnica para el conjunto de los compuestos estudiados y se dan algunas conclusiones relevantes.

5.1 Compuesto 1: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$

Espectrometría de masas (FAB+)

Compuesto	Relación masa/carga (m/z)	Intensidad (I) aproximada	Fragmento correspondiente
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$	229	94 %	Ph_2As
	503	87 %	Ph_3AsAu
	702	21 %	$\text{Ph}_3\text{AsAu} - \text{SC}_6\text{F}_5$

Tabla 1.1. Datos del espectro de masas para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$

La tabla anterior nos muestra los datos obtenidos del espectro de masas para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$. Podemos observar que el pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}^+]$ se encuentra en 702 m/z con una abundancia relativa de 21%, como era de esperarse la masa de este ión es par, pues el compuesto no tiene átomos de nitrógeno. Este pico se considera el ión molecular pues es el de mayor masa de los que aparecen en el espectro además de que contiene todos los elementos presentes en los fragmentos.

El siguiente pico que aparece en el espectro es en 503 m/z, esta señal nos indica que existe una pérdida lógica la cual se asocia al grupo tiolato $[\text{SC}_6\text{F}_5]$. A continuación, se muestra el patrón de fragmentación propuesto para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$



IR

La figura 1.0 corresponde a $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$, materia prima utilizada para la síntesis de todos los compuestos sintetizados en este trabajo.

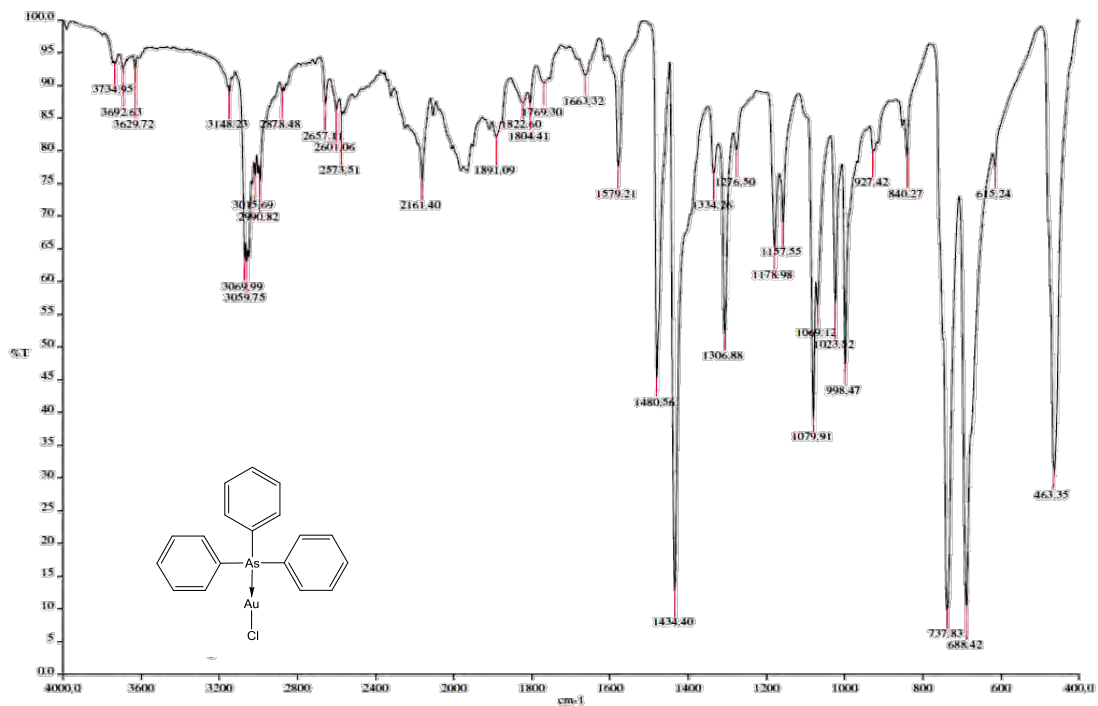


Figura 1.0 Espectro de Infrarrojo de $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$

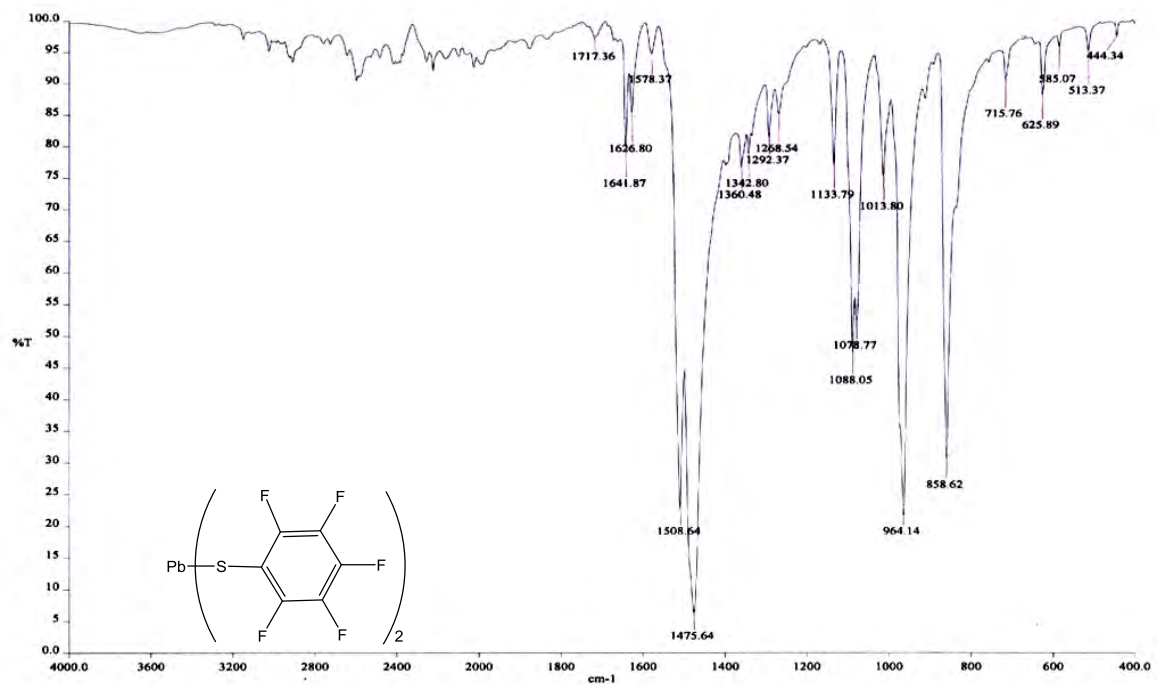


Figura 1.1 Espectro de Infrarrojo de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

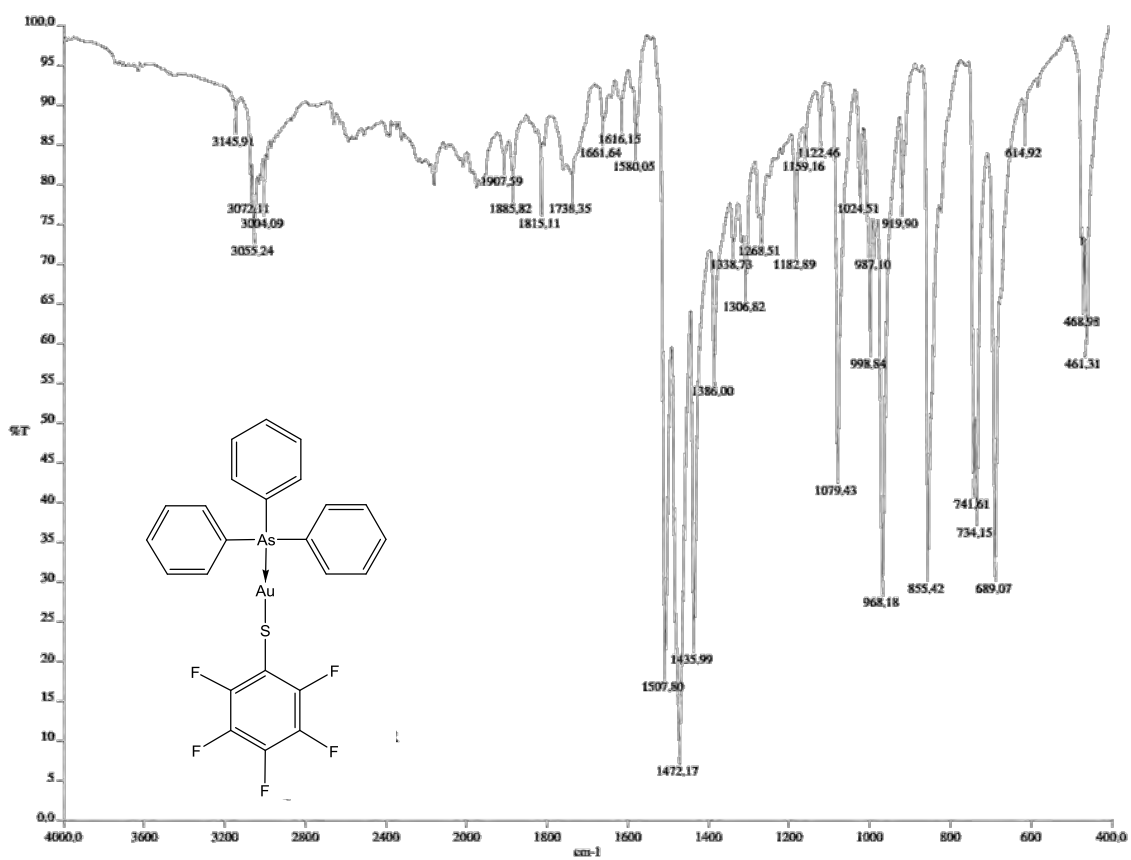


Figura 1.2 Espectro de Infrarrojo del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$

De acuerdo a la figura anterior, observan señales de pequeña intensidad por encima de 3050 cm^{-1} atribuibles a $\nu(\text{C-H})$ del anillo aromático, se observan señales de mediana intensidad en $1079, 968$ y 855 cm^{-1} correspondientes a las $\nu\text{C-F}$ del tiolato, se observan además 3 señales de gran intensidad ($1507, 1472$ y 1435 cm^{-1}) atribuibles a la presencia del anillo aromático tanto de la trifenilarsina como del tiolato ($\nu\text{C=C}$) y se observan los sobretonos de 1907 a 1580 cm^{-1} . Las señales de mediana intensidad que se observan en 734 y 689 cm^{-1} nos indican la mono sustitución del anillo aromático de la arsina.

RMN. El espectro de RMN de ^{19}F del compuesto 1 (SC_6F_5) muestra 3 señales las cuales concuerdan con el patrón esperado y corresponden a los átomos de flúor en posición 2, 4 y 3 al azufre, respectivamente. La constante de acoplamiento calculada es la correspondiente al flúor en posición 4 al azufre, como se puede observar en la figura 1.2, la señal dada por éste átomo es un triplete perfectamente definido. En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos, la multiplicidad y la constante de acoplamiento para el compuesto.

Tabla 1.2 Señales en el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-132.31	multiplete	F-2 (SC_6F_5)
-162.38	*triplete	F-4 (SC_6F_5)
-164.11	multiplete	F-3 (SC_6F_5)

*J =21.9 Hz

Tabla 1.3 Señales en el espectro de RMN de ^{19}F del tiolato $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-123	Cuadruplete	F-3 (SC_6F_5)
-121	*Triplete	F-4 (SC_6F_5)
-91	Multiplete	F-2 (SC_6F_5)

*J =21.7 Hz

La tabla 1.3 muestra los desplazamientos, la multiplicidad y las constantes de acoplamiento para el tiolato, al comparar las tablas 1.2 y 1.3 vemos que las señales originadas por el compuesto obtenido están desplazadas cerca de 40 ppm respecto a las de la materia prima, el tiolato de plomo. Las constantes de acoplamiento dadas por los átomos F-4 son casi iguales, presentan una pequeña variación, la cual se ve influenciada por el compuesto al cual se coordinó.

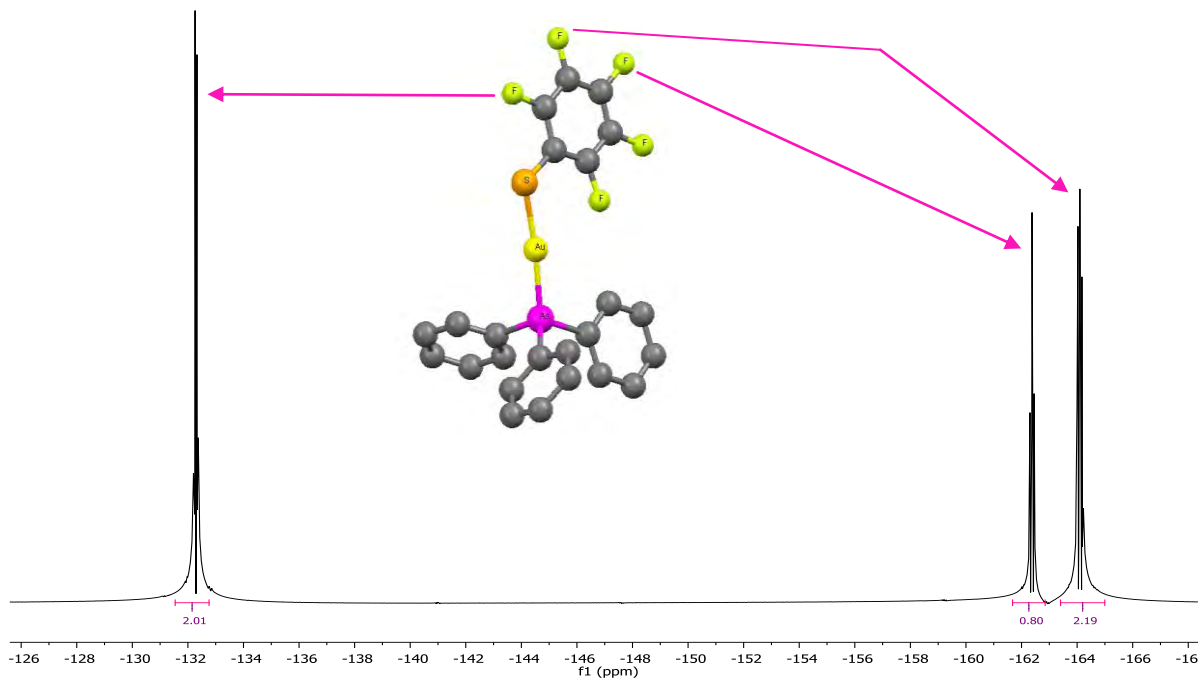


Figura 1.2 Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$

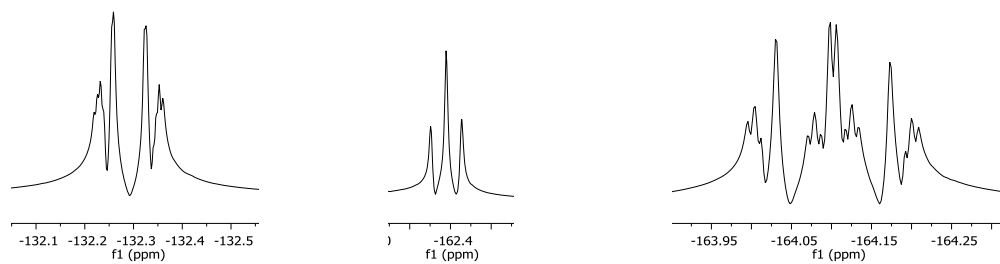


Figura 1.3 Ampliación de las señales obtenidas en el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$. Señales asociadas a los átomos F-2, F-4 y F-3 respectivamente.

RX. Los monocristales del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$, utilizados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona.

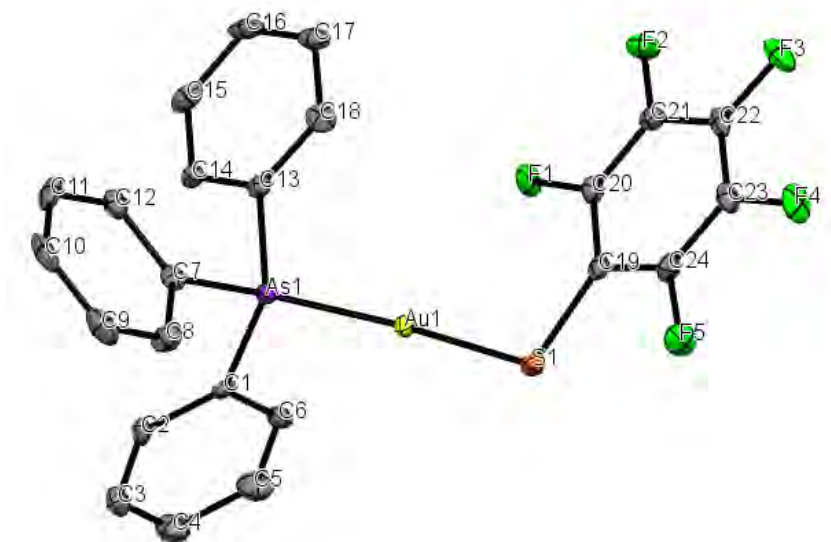


Figura 1.4 Estructura de Rayos X del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$, se muestra el diagrama tipo *ORTEP* con elipsoides vibracionales al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para proporcionar mayor claridad.

Tabla 1.4 Principales distancias de enlace en el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$

Enlace	Distancia (Å)
As1-Au1	2.351(6)
Au1-S1	2.288(2)
S1-C19	1.755(7)

Tabla 1.5 Principales ángulos de enlace en el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$

Enlace	Ángulo (°)
As1-Au1-S1	174.65(4)
Au1-S1-C19	107.7(2)
As1-C19-C20	127.3(5)
Au1-As1-C13	116.8(2)

El ángulo carbono-azufre-oro (107.7°) muestra que la geometría alrededor de los átomos de azufre es similar a la estructura tetraédrica (109.5°). El ángulo As-Au-S es de 174.65° , lo que nos permite aseverar la naturaleza cuasi-lineal del oro(I). Para el ángulo de 116.8° formado por los átomos C-As-Au, podemos ver que el del compuesto sintetizado es mayor al reportado para la $[(AuCl)(AsPh_3)]$ de 111.6° a 114.7° .

Si comparamos la distancia As-Au reportada para $[(AuCl)(AsPh_3)]$ que es de 2.33 \AA con la obtenida de 2.35 \AA , la variación es pequeña, debido al cambio de ligante y podemos considerarlas similares.

Un análisis más detallado de la estructura cristalina, nos muestra el acomodo de las moléculas del compuesto dentro de la celda unitaria (figura 1.5), podemos ver como las moléculas se empaquetan en pares, de tal modo que los anillos aromáticos correspondientes a la parte del tiolato, quedan acomodados de forma anti paralela. En la figura 1.6 se observa claramente como los átomos de oro de cada molécula dentro de la celda unitaria se encuentran demasiado alejados, impidiéndose así la interacción intermolecular de los centros metálicos.

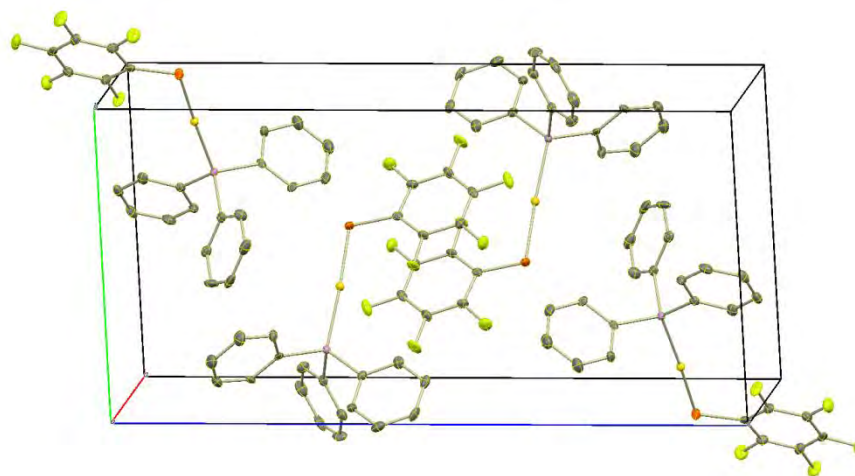


Figura 1.5 Celda unitaria del compuesto $[Au(SC_6F_5)(AsPh_3)]$

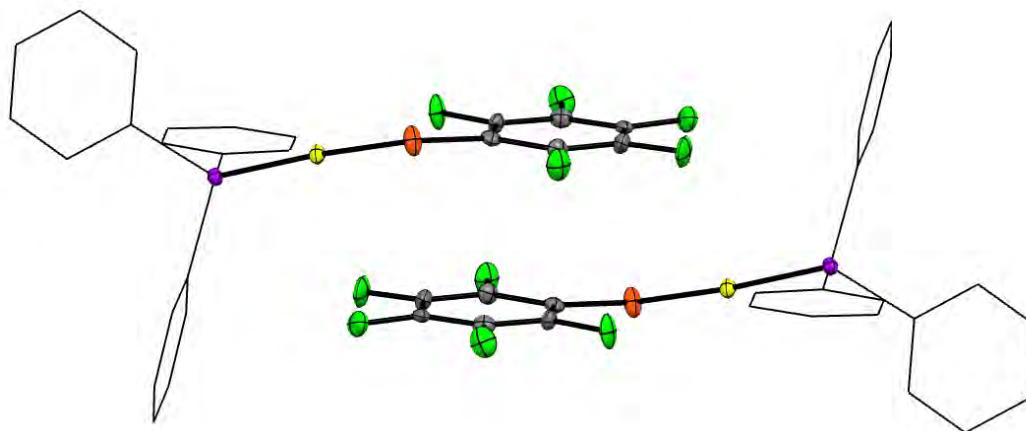


Figura 1.6 Estructura de Rayos X de dos moléculas del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$ en la celda unitaria. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para proporcionar mayor claridad.

UV

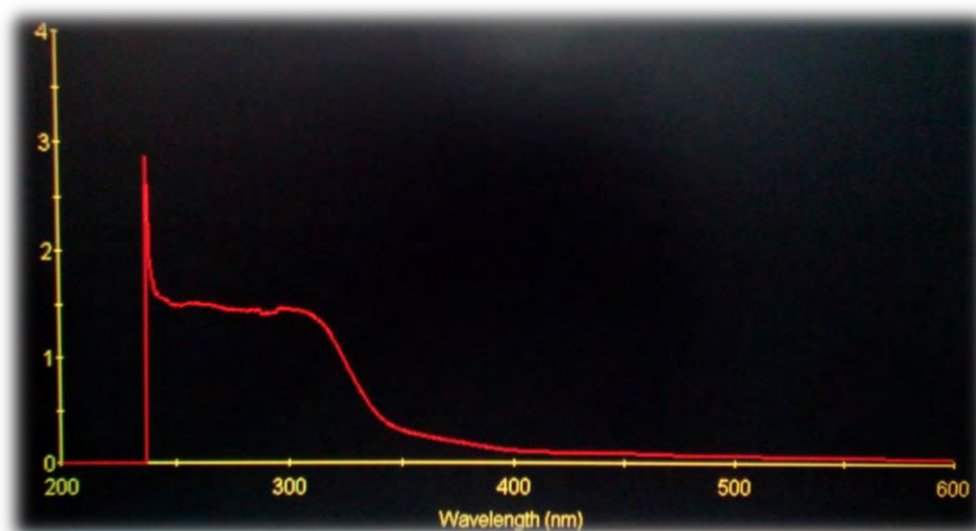


Figura 1.7 Espectro de absorción, en sólido, del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$. Se observa un máximo en forma de meseta, que comprende de 250 a 310 nm.

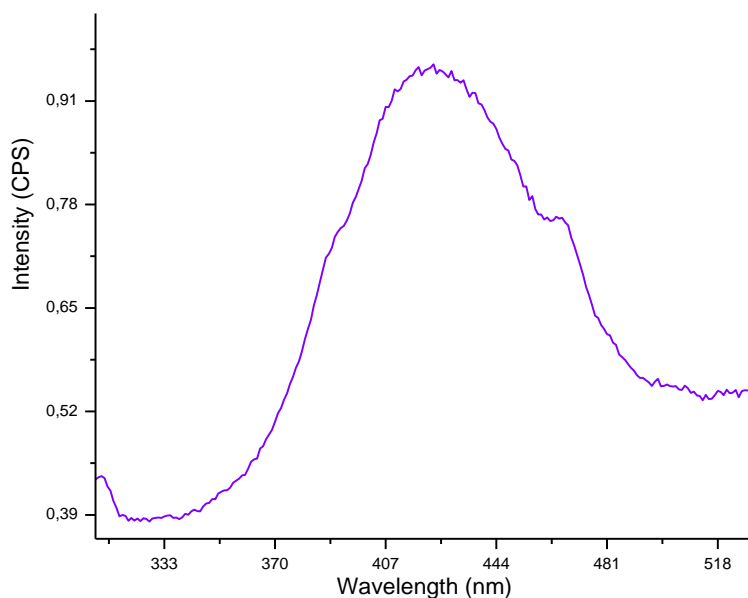


Figura 1.8 Espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$ en estado sólido, $\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$.

La figura anterior nos muestra el espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$. Para la obtención del espectro (figura 1.8), los productos se pulverizaron y la medición se efectuó en estado sólido. Como podemos observar, el máximo de emisión se encuentra en 423 nm, a simple vista solo se observa un máximo lo que nos permite decir que dicho máximo se debe a solamente una transición electrónica.

5.2 Compuesto 2: [Au(SC₆F₄H-4)(AsPh₃)]

Espectrometría de masas (FAB+)

Compuesto	Relación masa/carga (m/z)	Intensidad (I) aproximada	Fragmento correspondiente
[Au(SC ₆ F ₄ H-4)(AsPh ₃)]	229	33 %	Ph ₂ As
	503	41 %	Ph ₃ AsAu
	684	14 %	Ph ₃ AsAu-SC ₆ F ₄ H-4

Tabla 2.1. Datos del espectro de masas para el compuesto [Au(SC₆F₄H-4)(AsPh₃)]

La tabla anterior nos muestra los datos obtenidos del espectro de masas para el compuesto [Au(SC₆F₄H-4)(AsPh₃)]. Podemos observar que el pico correspondiente al ion molecular [M⁺] se encuentra en 684 m/z con una abundancia relativa de 14%. Esta se considera el ión molecular pues corresponde al pico de mayor masa en el espectro obtenido y además contiene a todos los elementos presentes en los fragmentos. El pico en 503 m/z nos indica que existe una pérdida lógica, esta corresponde a la pérdida del grupo tiolato [SC₆F₄H-4]. El resto de las fragmentaciones observables en el espectro resultan químicamente lógicas.

A continuación, se presenta la fragmentación propuesta para el compuesto [Au(SC₆F₄H-4)(AsPh₃)]



IR

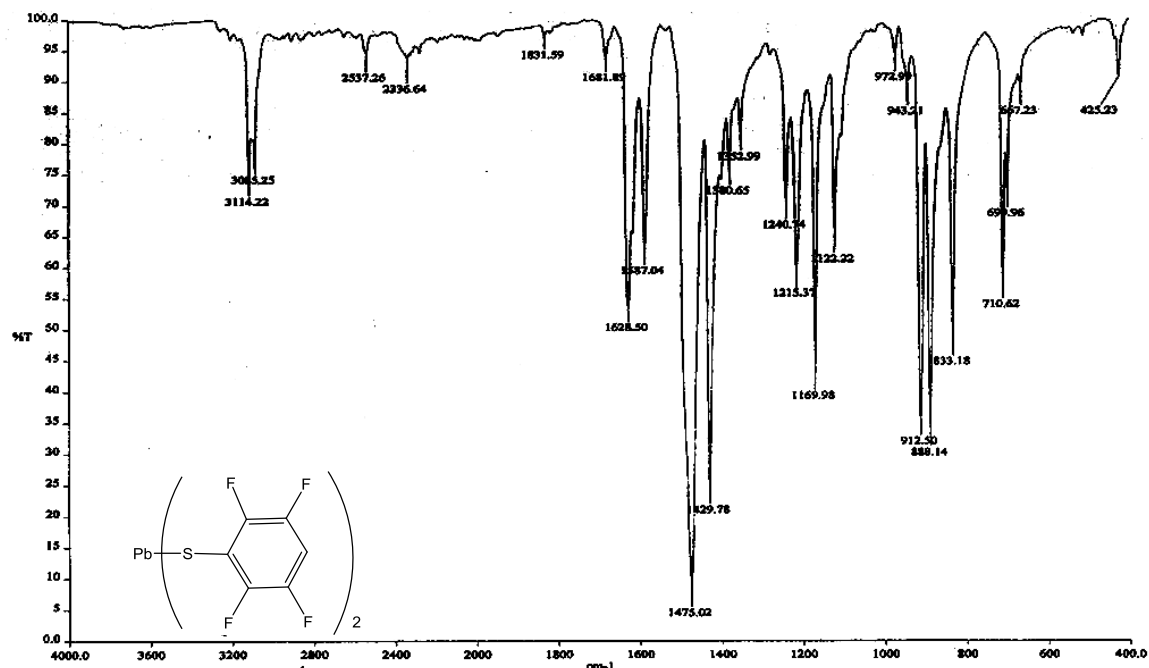


Figura 2.0 Espectro de Infrarrojo del compuesto $Pb(SC_6F_4H-4)_2$

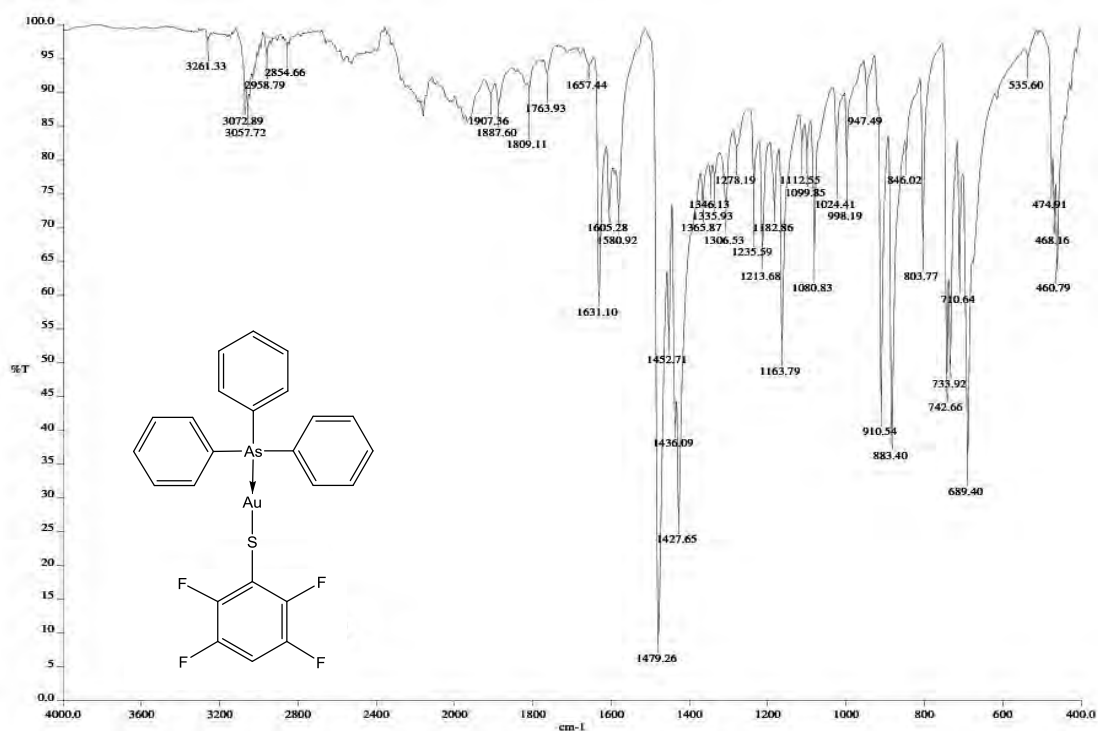


Figura 2.1 Espectro de Infrarrojo del compuesto $[Au(SC_6F_4H-4)(AsPh_3)]$

De acuerdo a la figura anterior, las señales arriba de 3050 cm^{-1} corresponden al anillo aromático a $\nu(\text{=C-H})$, se observa una señal de mediana intensidad en 1163 cm^{-1} la cual corresponde a la $\nu\text{C-F}$, las señales que se observan en 1479 , 1436 y 1427 cm^{-1} se atribuyen a la presencia del anillo aromático, $\nu\text{C=C}$. Las dos señales que se observan en 910 y 883 cm^{-1} se deben a $\nu\text{C-H}$ fuera del plano, mientras que la señal en 742 y 690 cm^{-1} nos indica la sustitución del anillo aromático de la arsina.

RMN. El espectro ^{19}F RMN del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$ muestra 2 señales que concuerdan con el patrón esperado. Dichas señales corresponden, una de ellas, a los dos átomos de flúor en posición 2 y la siguiente a los otros dos átomos de flúor en posición 3. En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos, la multiplicidad de las señales obtenidas en el espectro del compuesto. Si comparamos las señales correspondientes a cada tipo de flúor del tiolato y del compuesto sintetizado podemos ver que estas se desplazan aproximadamente 40 ppm.

Tabla 2.2. Señales en el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-132.81	Multiplete	F-3 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)
-141.02	Multiplete	F-2 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)

Tabla 2.3. Señales en el espectro de RMN de ^{19}F de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-91.90	Multiplete	F-3 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)
-99.67	Multiplete	F-2 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)

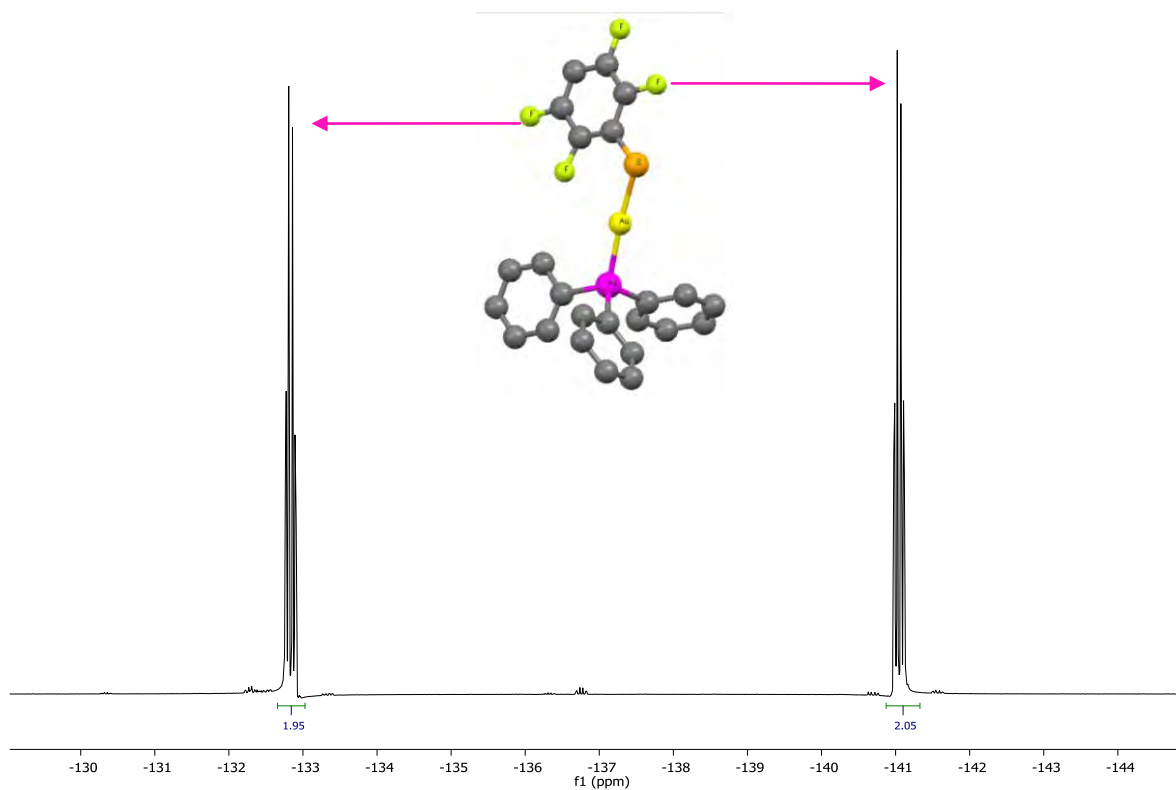


Figura 2.2 Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$

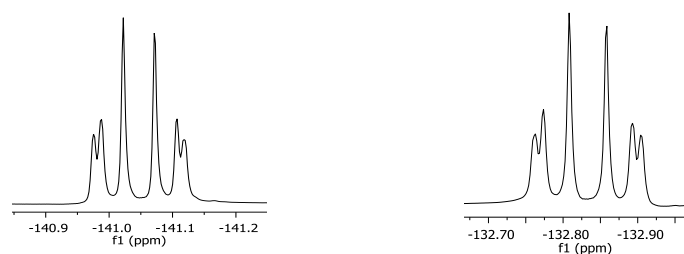


Figura 2.3 Ampliación de las señales del espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$. Señales asociadas a los átomos de flúor en posiciones 2 y 3.

El espectro ^1H RMN del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$ muestra 2 señales las cuales concuerdan con el patrón esperado, una señal para la parte aromática correspondiente a la trifenilarsina y otra señal correspondiente al hidrógeno en posición 4 al azufre. En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos, la multiplicidad y las constantes de acoplamiento para el compuesto.

Tabla 2.4. Señales en el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
6.72	Multiplete	H-4 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)
7.51	Multiplete	Ph_3

Tabla 2.5 Señales en el espectro de RMN de ^1H de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})_2$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
7.13	Multiplete	H-4 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$)

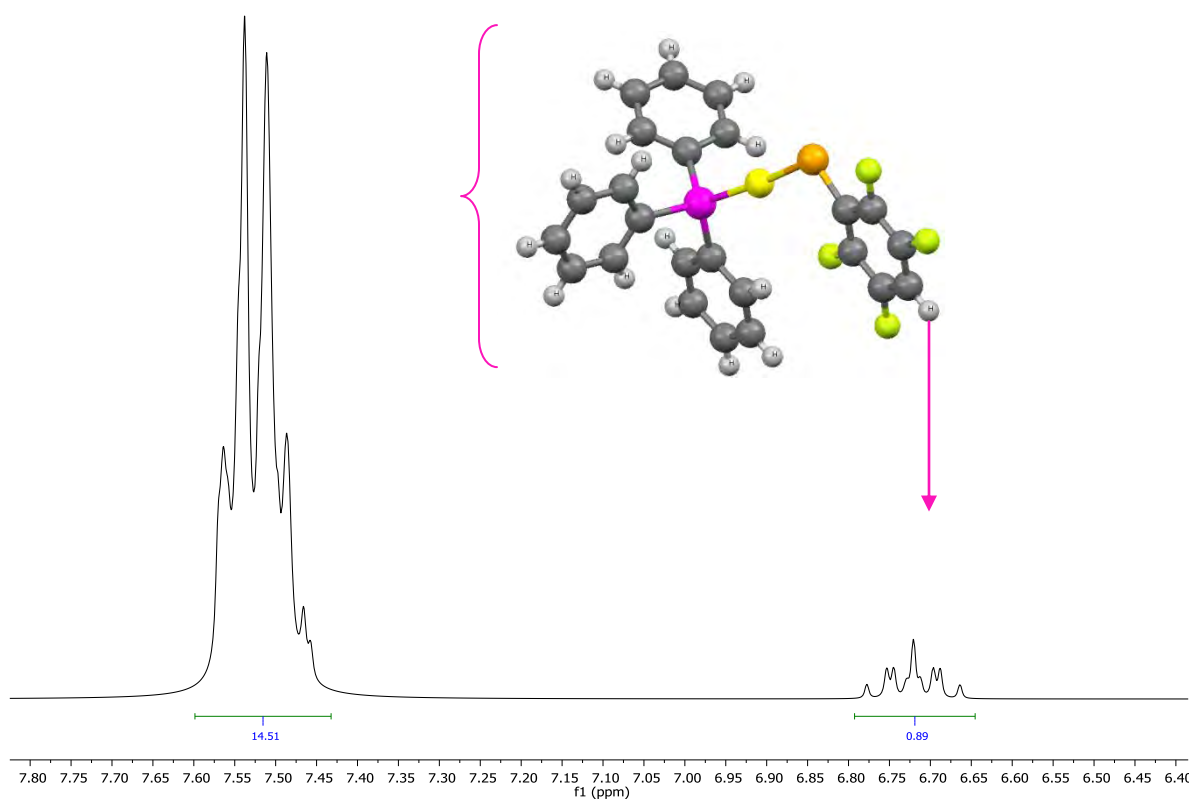


Figura 2.4 Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$

RX. Los monocristales del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$ utilizados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona.



Figura 2.5 Estructura de Rayos X del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$, se muestra el diagrama tipo *ORTEP* con elipsoides vibracionales al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno de la trifenilarsina fueron omitidos para proporcionar mayor claridad.

Enlace	Distancia (Å)
As1-Au1	2.3472(5)
As1-S1	2.287(1)
S1-C19	1.751(5)

Tabla 2.6. Principales distancias de enlace en el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$

Enlace	Ángulo (°)
C1-As1-Au1	117.6(1)
As1-Au1-S1	175.37(4)
Au1-S1-C19	107.3(2)
S1-C19-C20	126.6(4)

Tabla 2.7. Principales ángulos de enlace en el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$

El ángulo carbono-azufre-oro de 107.3° muestra que la geometría alrededor de átomo de azufre es similar a la estructura tetraédrica (109.5°). El ángulo As-Au-S es de 175.37° , lo que nos demuestra la cuasi-linealidad del oro(I). Para el ángulo C-As-Au podemos ver que el del compuesto sintetizado es mayor (117.6°) al reportado para la $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ de 111.6 a 114.7° . Si comparamos la distancia As-Au reportada para $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ que es de 2.33 \AA con la obtenida de 2.34 \AA , la variación es muy pequeña, por lo tanto, pueden considerarse idénticos. El acomodo de las moléculas del compuesto en la celda unitaria nos muestra que no hay posibilidad de que existan interacciones aurofílica pues los átomos de oro de cada molécula se encuentran demasiado alejados como para que esto ocurra.

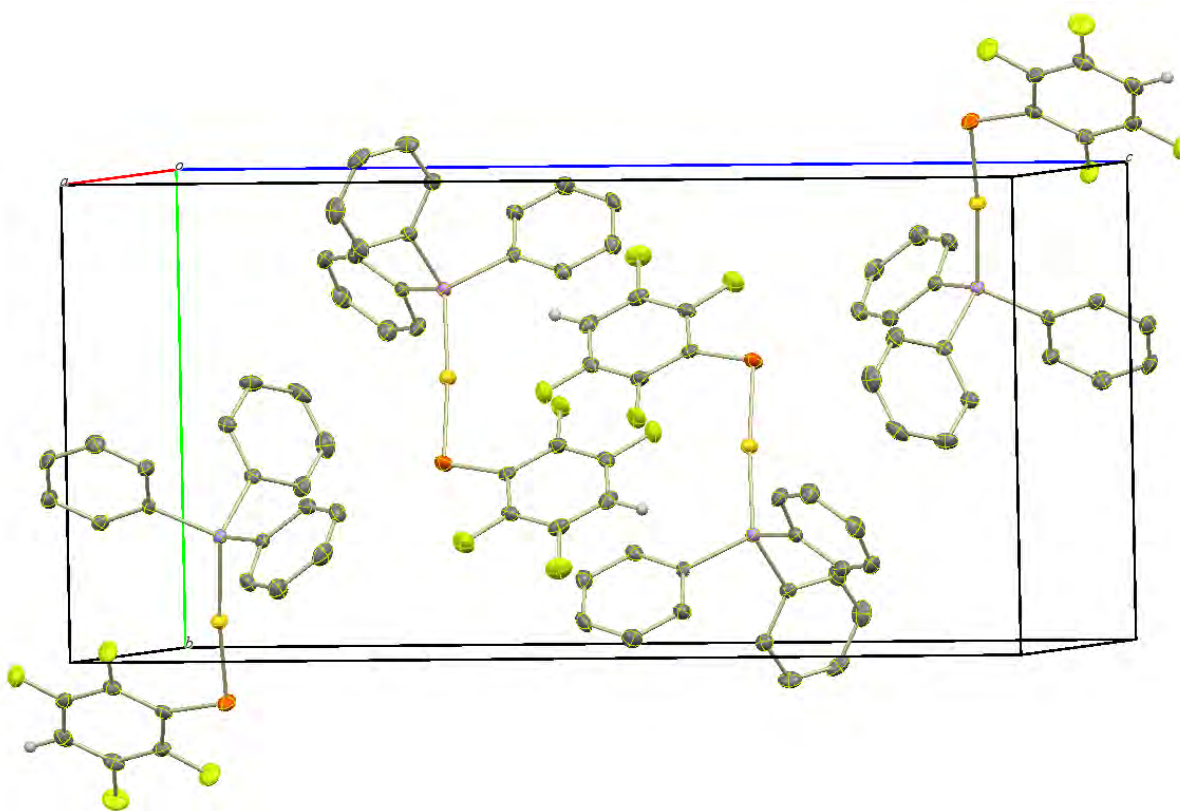


Figura 2.6. Celda unitaria del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$

UV

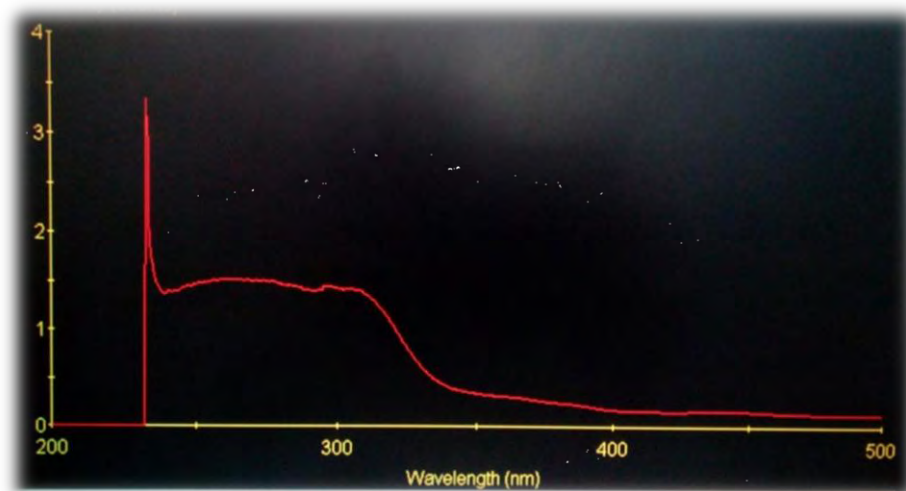


Figura 2.7. Espectro de absorción del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$. Se puede observar en él, un intervalo máximo el cual comprende de 225 a 310 nm .

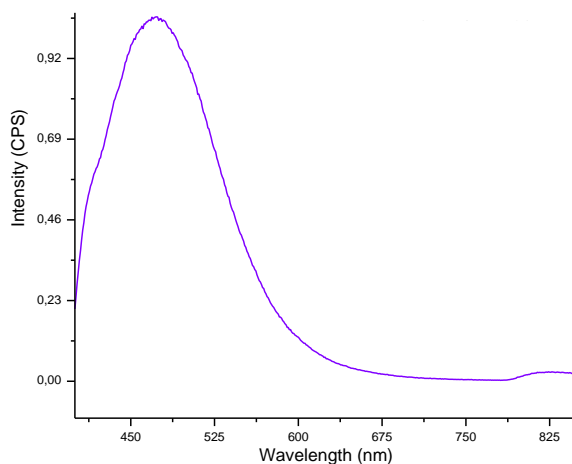


Figura 2.8 Espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$, la $\lambda_{\text{ex}}=310$ nm.

La figura anterior nos muestra el espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$. Como podemos observar, el máximo de emisión se encuentra en 472 nm y al solo observarse un máximo nos permite pensar que se tiene solo una transición electrónica.

5.3 Compuesto 3: [Au(SC₆F₄(CF₃-4))(AsPh₃)]

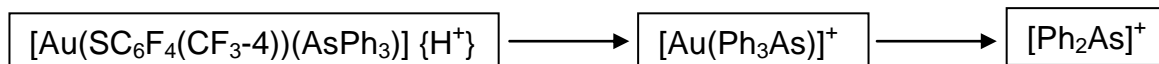
Espectrometría de masas (FAB+)

Compuesto	Relación masa/carga (m/z)	Intensidad (I) aproximada	Fragmento correspondiente
[Au(SC ₆ F ₄ (CF ₃ -4))(AsPh ₃)]	229	100 %	Ph ₂ As
	503	61 %	Ph ₃ AsAu
	752	3 %	Ph ₃ AsAu(SC ₆ F ₄ (CF ₃ -4))

Tabla 3.0 Datos del espectro de masas del compuesto [Au(SC₆F₄(CF₃-4))(AsPh₃)]

La tabla anterior nos muestra los datos obtenidos del espectro de masas para el compuesto [Au(SC₆F₄(CF₃-4))(AsPh₃)]. Podemos observar que el pico correspondiente al ion molecular [M⁺] se encuentra en 752 m/z, la masa de este ión es par pues el compuesto no tiene átomos de nitrógeno. Este pico se considera el ión molecular pues es el de mayor masa de los que aparecen en el espectro además de que contiene todos los elementos presentes en los fragmentos. El pico en 503 m/z corresponde a la pérdida del grupo tiolato [SC₆F₄(CF₃-4)], las fragmentaciones restantes que se observan resultan químicamente lógicas.

A continuación, se muestra el patrón de fragmentación propuesto para el compuesto 3



IR

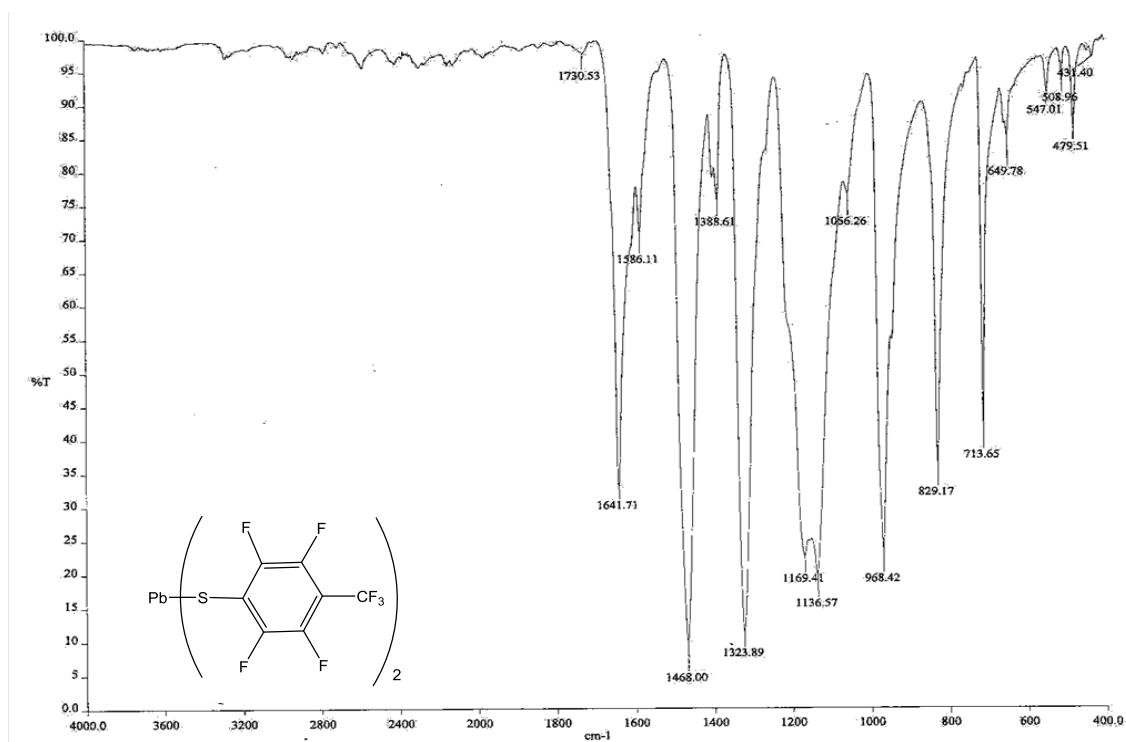


Figura 3.0 Espectro de Infrarrojo del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})(\text{AsPh}_3)]$

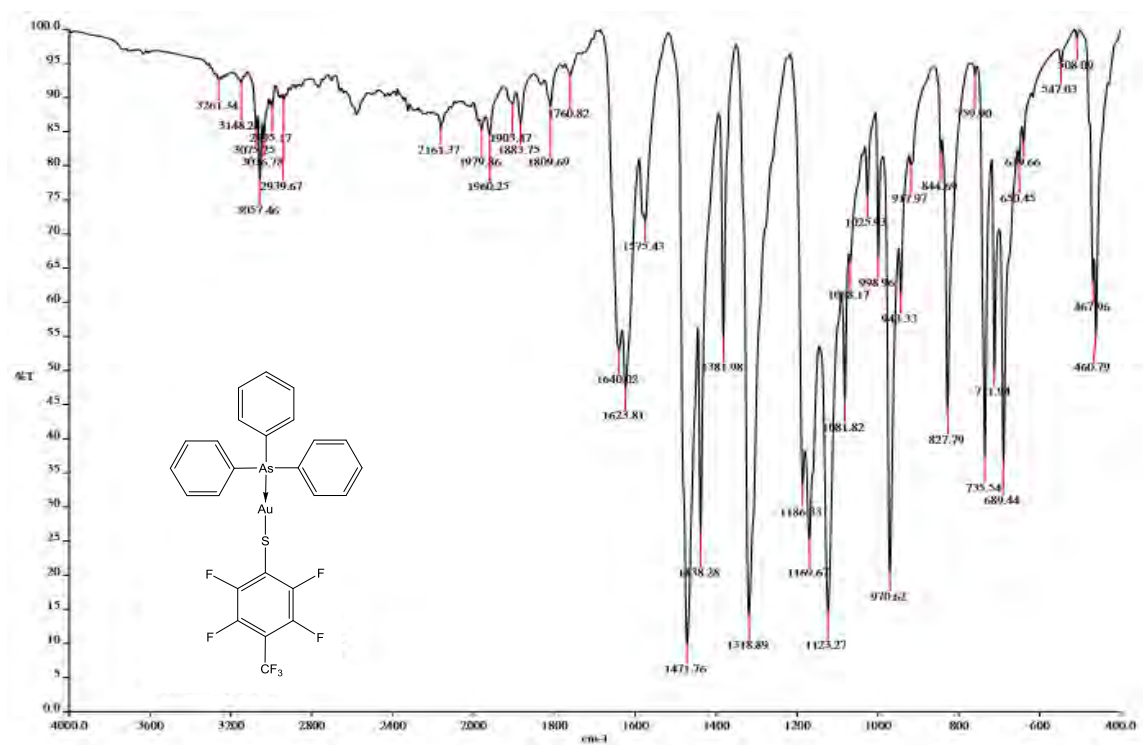


Figura 3.1 Espectro de Infrarrojo del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})(\text{AsPh}_3)]$

De acuerdo a la figura anterior, la presencia de señales arriba de 3050 cm^{-1} se debe a $\nu\text{C-H}$ del anillo aromático, se observan señales en 1186 , 1169 y 1123 cm^{-1} las cuales corresponden a la $\nu\text{C-F}$ del anillo aromático, la señal en 1318 se asocia a C-F_3 . Las señales que se observan en 1640 , 1623 , 1575 , 1471 y 1438 cm^{-1} atribuibles a la presencia del anillo aromático ($\nu\text{C=C}$), de 1760 a 2161 cm^{-1} se observa la presencia de sobretonos. Finalmente, las señales en 735 y 689 cm^{-1} nos hablan de la monosustitución del grupo arilo de la trifenilarsina.

RMN. El espectro ^{19}F RMN del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3-4))(\text{AsPh}_3)]$ muestran 3 señales, estas concuerdan con el patrón esperado. Una señal para los dos átomos de flúor en posición 2, una para los átomos que se encuentran en posición 3 y otra más para el CF_3 en posición 4 al azufre. En la tabla 3.2 se muestran los desplazamientos, la constante de acoplamiento dada por el triplete perfectamente definido tal como se observa en la figura 3.3 y la multiplicidad de las señales correspondientes al compuesto.

Tabla 3.2. Señales en el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3-4))(\text{AsPh}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-55.54	*Triplete	$\text{CF}_3-4(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)$
-131.39	Multiplete	F-2 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$)
-143.87	Multiplete	F-3 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$)

*J=21.3 Hz

Tabla 3.3. Señales en el espectro de RMN de ^{19}F de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3-4))_2$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-10.05	*Triplete	$\text{CF}_3-4(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)$
-87.30	Multiplete	F-2 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$)
-99.75	Multiplete	F-3 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$)

*J=20.7 Hz

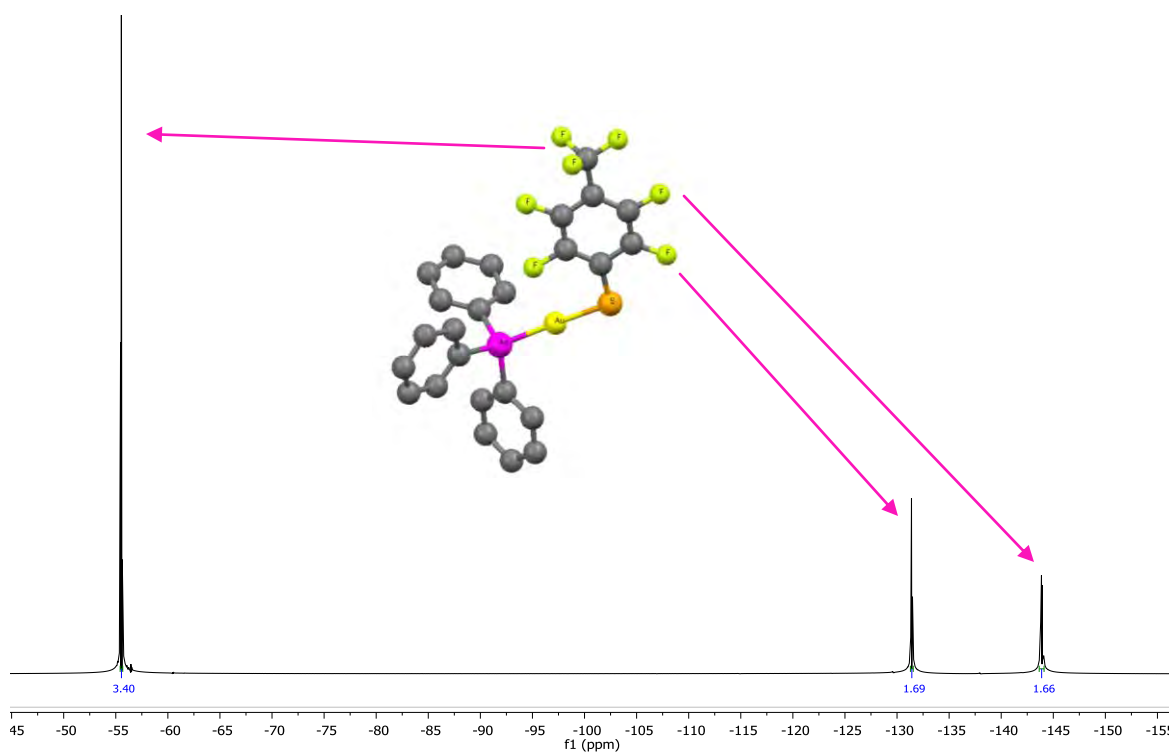


Figura 3.2 Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3-4))(\text{AsPh}_3)]$

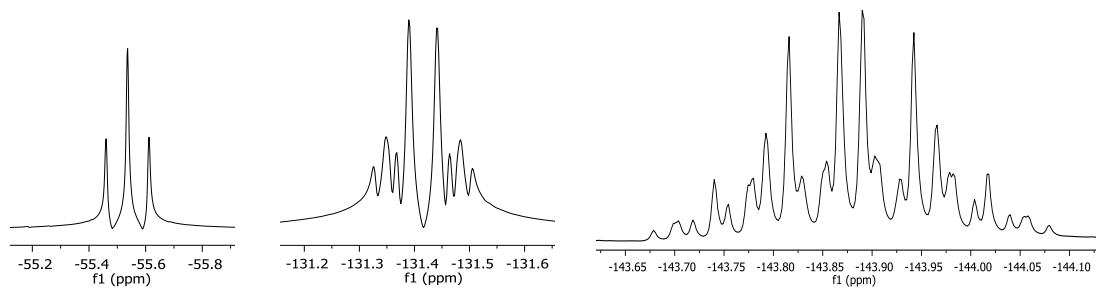


Figura 3.3 Ampliación de las señales del espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3-4))(\text{AsPh}_3)]$. Señales asociadas a los átomos de flúor en posiciones 2 y 3 y a los átomos de flúor del CF_3 en posición 4, respectivamente.

RX. A continuación, se muestra la estructura de Rayos X del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$, los monocristales se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona.

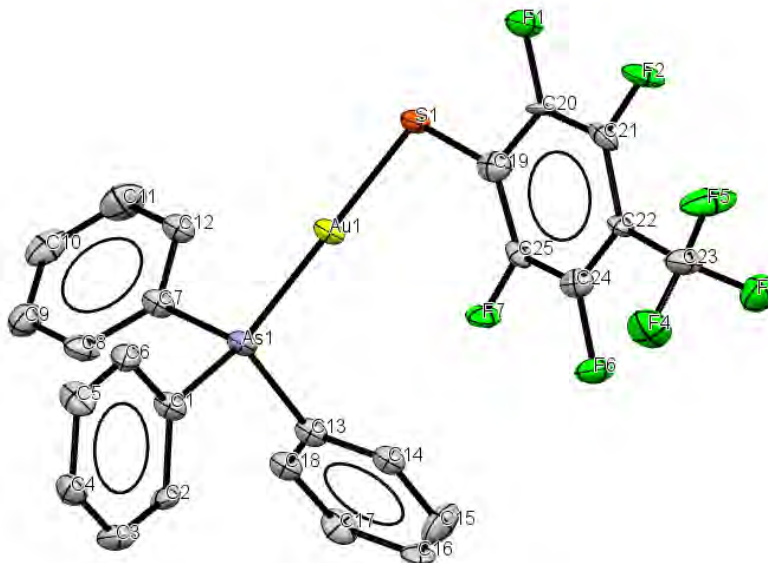


Figura 3.4 Estructura de Rayos X del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$, se muestra el diagrama tipo *ORTEP* con elipsoides vibracionales al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para proporcionar mayor claridad.

Enlace	Distancia (Å)
As1-C13	1.935(9)
As1-C1	1.930(9)
As1-C7	1.94(1)
As1-Au1	2.357(1)
Au1-S1	2.300(2)
S1-C19	1.74(1)

Tabla 3.3. Principales distancias de enlace en el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$

Enlace	Ángulo (°)
As1-Au1-S1	178.31(7)
Au1-S1-C19	109.8(4)
F5-C23-F3	105.9(8)
Au1-As1-C7	115.2(3)

Tabla 3.4. Principales ángulos de enlace en el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$

El ángulo carbono-azufre-oro de 109.8° muestra que la geometría alrededor del átomo de azufre es idéntica la estructura tetraédrica (109.5°). De la misma forma que en los casos anteriores, el ángulo As-Au-S es de 178.31° , esto nos demuestra la naturaleza cuasi-lineal del oro(I). Para el ángulo C-As-Au podemos ver que el del compuesto sintetizado es ligeramente mayor al reportado para la $[(\text{AuCl})(\text{AsPh}_3)]$ de 111.6 a 114.7° .

Si comparamos la distancia As-Au reportada para $[(\text{AuCl})(\text{AsPh}_3)]$ que es de 2.33 \AA con la obtenida de 2.35 \AA , la variación es pequeña (0.02 \AA) y podemos considerarlas similares.

La figura 3.5 muestra dos moléculas de la celda unitaria del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$, en esta figura podemos observar que el acomodo dentro de la celda favorece la cercanía de dos átomos de oro, la distancia entre estos es de 3.355 \AA , esta distancia es menor a la distancia del radio de Van der Waals del oro(I) (3.65 \AA). Esto nos habla de la existencia interacciones aurofílicas entre los centros metálicos de las moléculas.

La figura 3.6, corresponde a una representación del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$ en esta podemos observar que los átomos de oro (color amarillo) de ambas moléculas no están completamente protegidos por el resto de los átomos del compuesto y además se observa la cercanía que existe entre los átomos de oro(I), favorecida por su acomodo espacial.

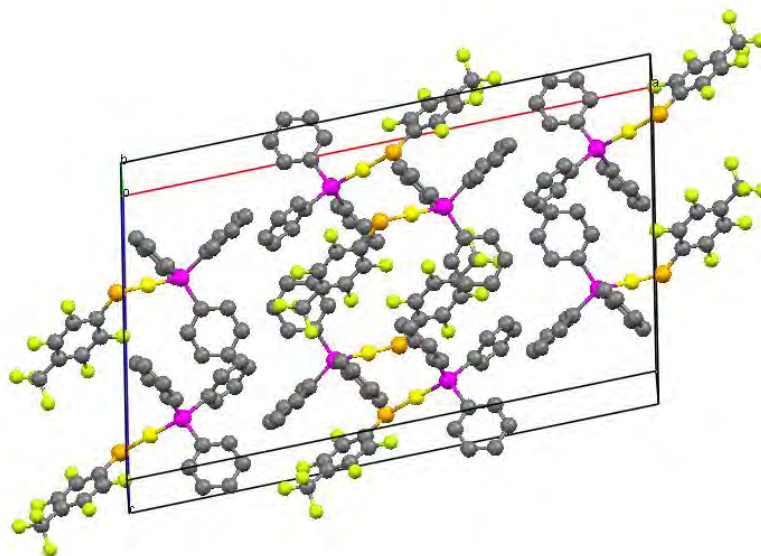


Figura 3.5 Celda unitaria del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$

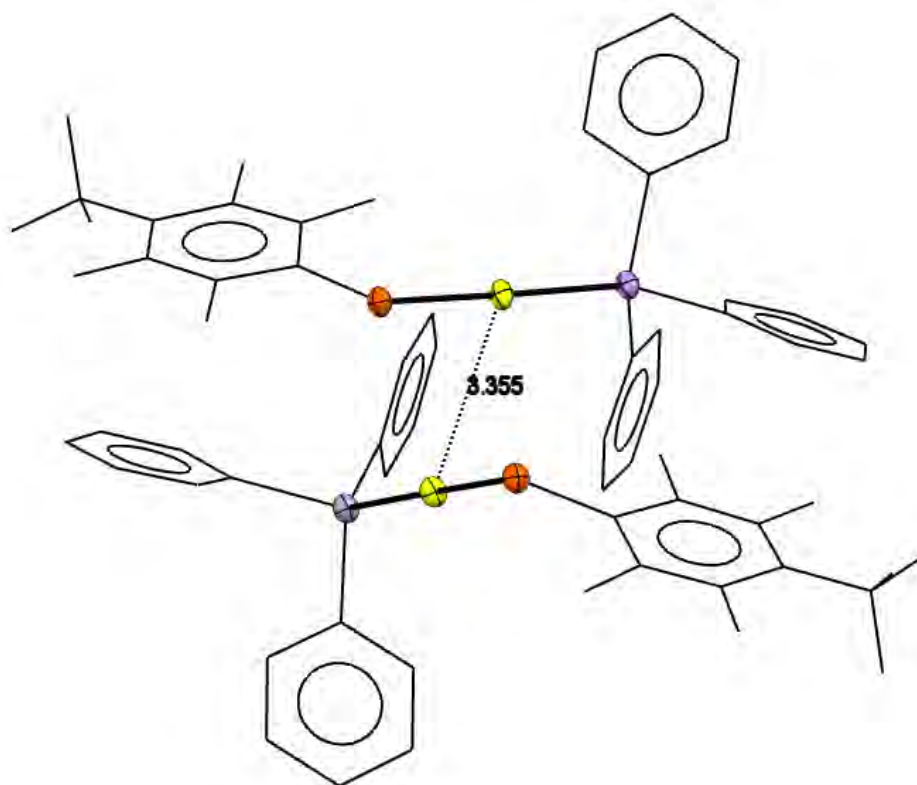


Figura 3.6 Estructura del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$, donde se observa la cercanía de los centros metálicos de dos moléculas del compuesto en la celda unitaria.

UV

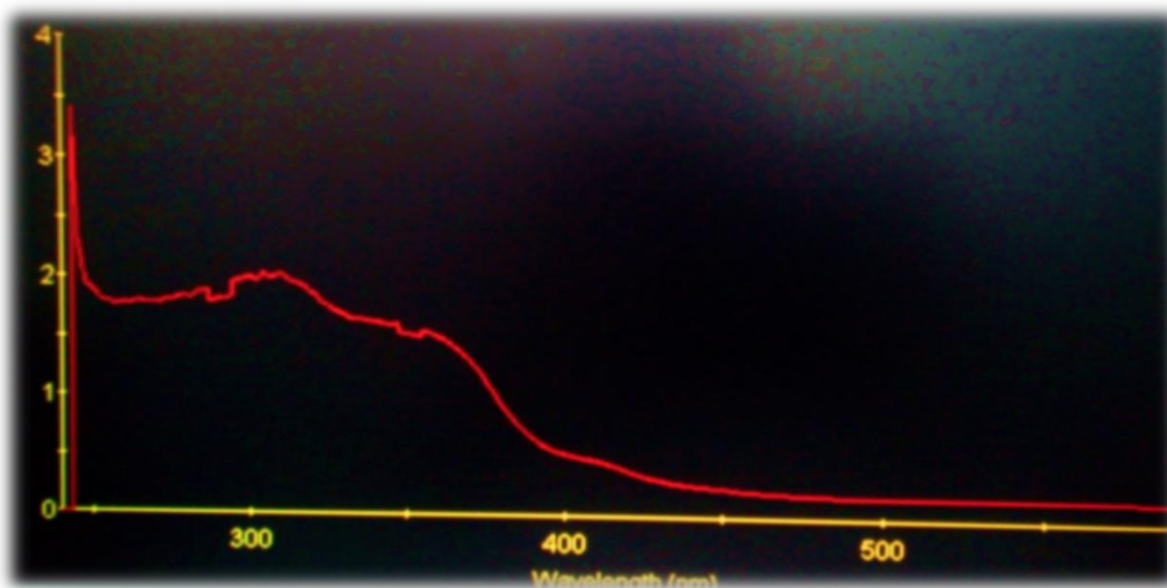


Figura 3.7 Espectro de absorción del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})(\text{AsPh}_3)]$. Se observa un intervalo máximo que comprende de 250 a 356 nm.

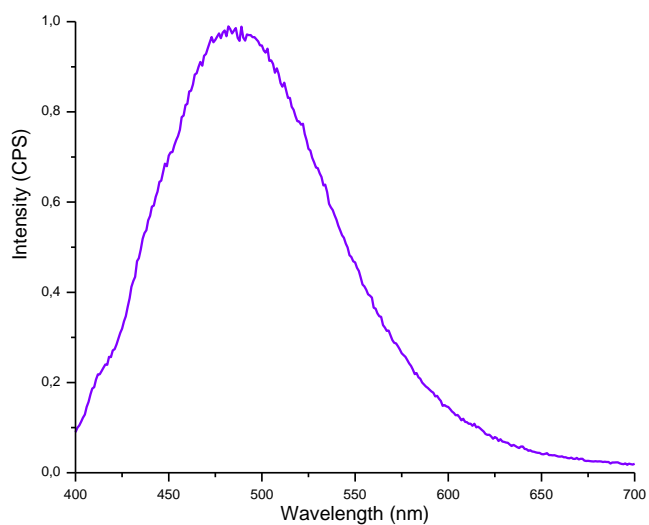


Figura 3.8 Espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})(\text{AsPh}_3)]$. El máximo de emisión se encuentra en 482 nm y la $\lambda_{\text{ex}}=375$ nm.

5.4 Compuesto 4: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})(\text{AsPh}_3)]$

Se filtró a vacío el precipitado de la solución y se dejó evaporar, se observó comenzaba a formarse un precipitado blanco. Al finalizar la evaporación al precipitado de la solución se le realizaron pruebas de solubilidad para su posterior envío a los análisis correspondientes para su caracterización.

Las pruebas de solubilidad se realizaron con los siguientes disolventes: acetato de etilo, cloroformo, diclorometano, etanol, acetonitrilo, benceno, hexano, DMSO, y tolueno.

El precipitado formado después de la evaporación del disolvente es un polvo de color blanco, insoluble en los disolventes mencionados. Debido a que resultó insoluble, esto impidió realizar análisis como RMN y Espectrometría de masas para realizar la caracterización. Cuando se expuso a luz UV se observó que presentaba brillo muy tenue, casi imperceptible a nuestra vista, como se muestra a continuación.



Figura 4. Producto obtenido de la reacción de síntesis para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})(\text{AsPh}_3)]$

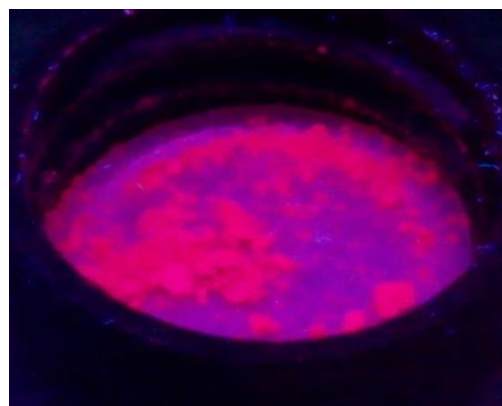


Figura 4.1 Producto obtenido de la reacción de síntesis para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})(\text{AsPh}_3)]$ al ser expuesto a luz UV

IR

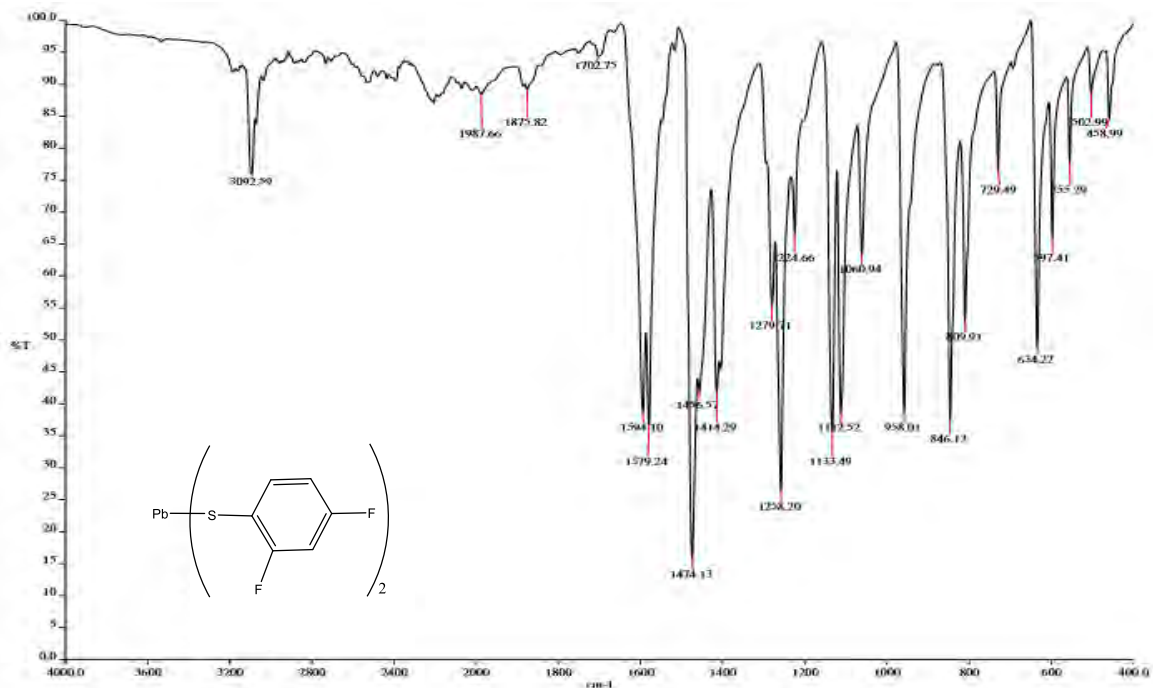


Figura 4.2 Espectro infrarrojo del compuesto $[Pb(SC_6H_3F_2-2,4)]_2$

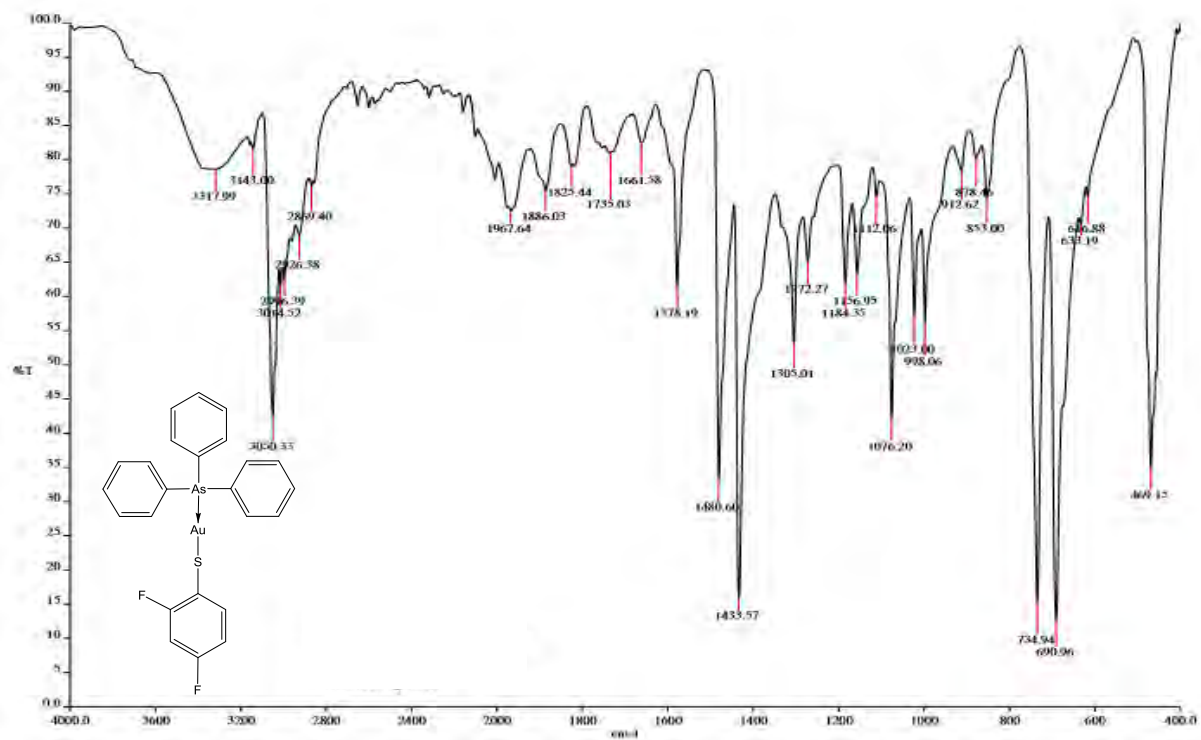


Figura 4.3 Espectro infrarrojo del compuesto $[Au(SC_6H_3F_2-2,4)(AsPh_3)]$

Al observar el espectro anterior, y si lo comparamos con los de las materias primas correspondientes, podemos observar que este resulta parecido al del tiolato, aunque se observan además bandas correspondientes a la arsina (734 y 690 cm^{-1} , por ejemplo) en este caso las señales están solo un poco desplazadas (la variación máxima es de 10 cm^{-1}). Lo cual nos hace pensar en la formación de un polímero en el cual además de estar conformado por átomos de oro y tiolato, está también presente parte de la arsina. Este producto presenta emisión de color anaranjada bajo la luz UV a 365 nm, típica en polímeros $[\text{Au}(\text{SR}_F)]_n$.

UV-vis

A continuación, se presenta el espectro de emisión UV-vis para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{AsPh}_3)]$. Se observan 3 máximos de emisión en 416, 440 y 460 nm, estos máximos nos hablan de la existencia de 3 tipos de transiciones electrónicas.

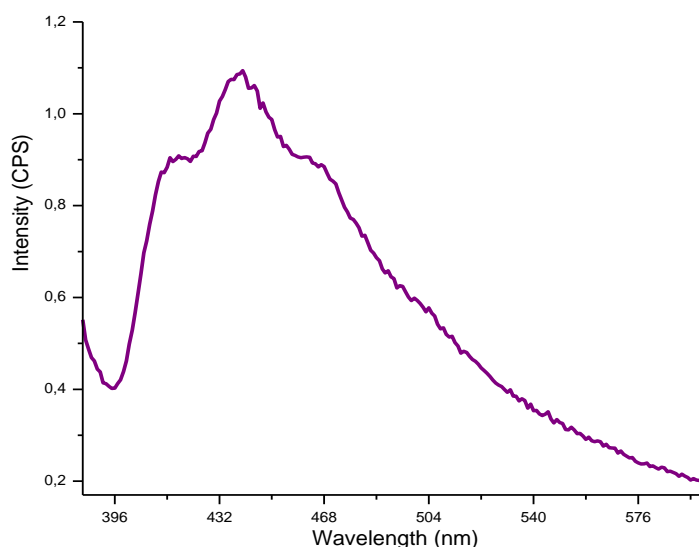


Figura 4.4 Espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{AsPh}_3)]$. La $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm

5.5 Compuesto 5: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{AsPh}_3)]$

IR

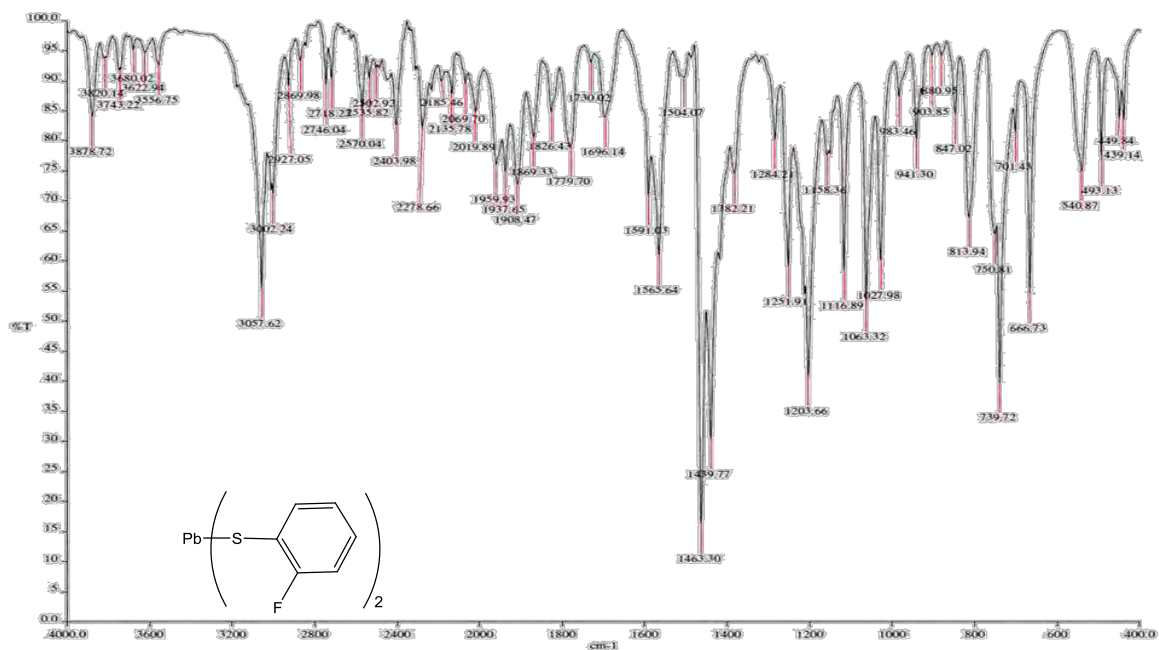


Figura 5.0 Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2]$

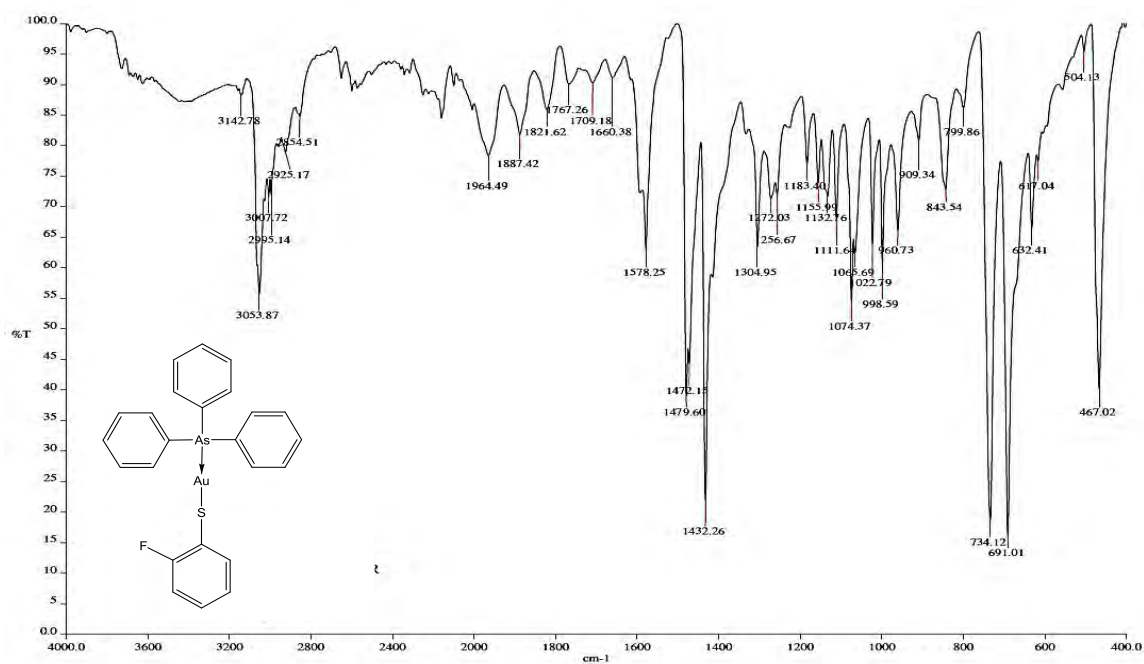


Figura 5.1 Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{AsPh}_3)]$

De acuerdo a la figura anterior, se observan 2 señales de poca intensidad en 3053 y 3007 cm^{-1} atribuibles a $\nu(\text{=C-H})$ en anillo aromático, se observan señales de mediana intensidad de 1150 a 960 cm^{-1} la cual corresponde a la $\nu\text{C-H}$ en el plano, se observan 4 señales (1578, 1479, 1475 y 1432 cm^{-1}) atribuibles a la presencia del anillo aromático $\nu\text{C=C}$ y se pueden observar los sobre tonos de 1964 a 1660 cm^{-1} . La señal de gran intensidad que se observa en 734 cm^{-1} nos indica que el anillo aromático esta sustituido en posición orto y este solo tipo de sustitución solo proviene del tiolato, las señales de poca intensidad en 1074 y 1604 cm^{-1} corresponden a la frecuencia de C-F y finalmente en 691 cm^{-1} se encuentra una señal de gran intensidad la cual corresponde a la monosustitución del anillo aromático de las trifenilarsina.

RMN. El espectro ^{19}F RMN del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{AsPh}_3)]$ muestra solo una señal, tal como se esperaba, dicha señal corresponde al único átomo de flúor presente. En la siguiente tabla se muestra el desplazamiento químico y la multiplicidad para el compuesto.

Tabla 5.0 Señales en el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{AsPh}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-112.82	singulete	F-2 ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$)

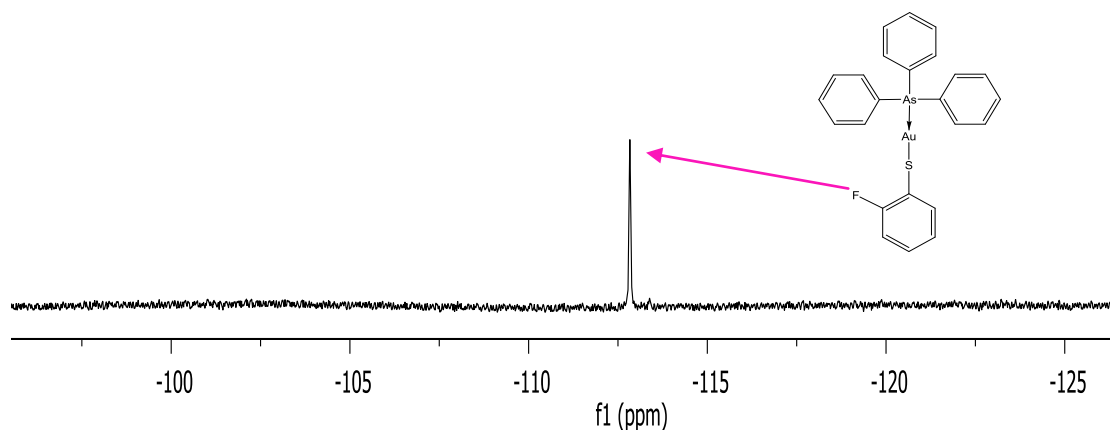


Figura 5. 2 Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{AsPh}_3)]$

El espectro ^1H RMN del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)]$ muestra 4 señales, una de ellas en 7.38 asociada a los anillos aromáticos de la trifenilarsina. Correspondientes al anillo aromático del tiolato observamos solo una señal, en este caso es un multiplete, lo cual nos indica que las señales correspondientes a los protones de la trifenilarsina y las que corresponden a los protones en el anillo del tiolato, se traslapan.

En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos y la multiplicidad para la señal observada.

Tabla 5.1 Señales en el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
7.38	Multiplete	Ph_3

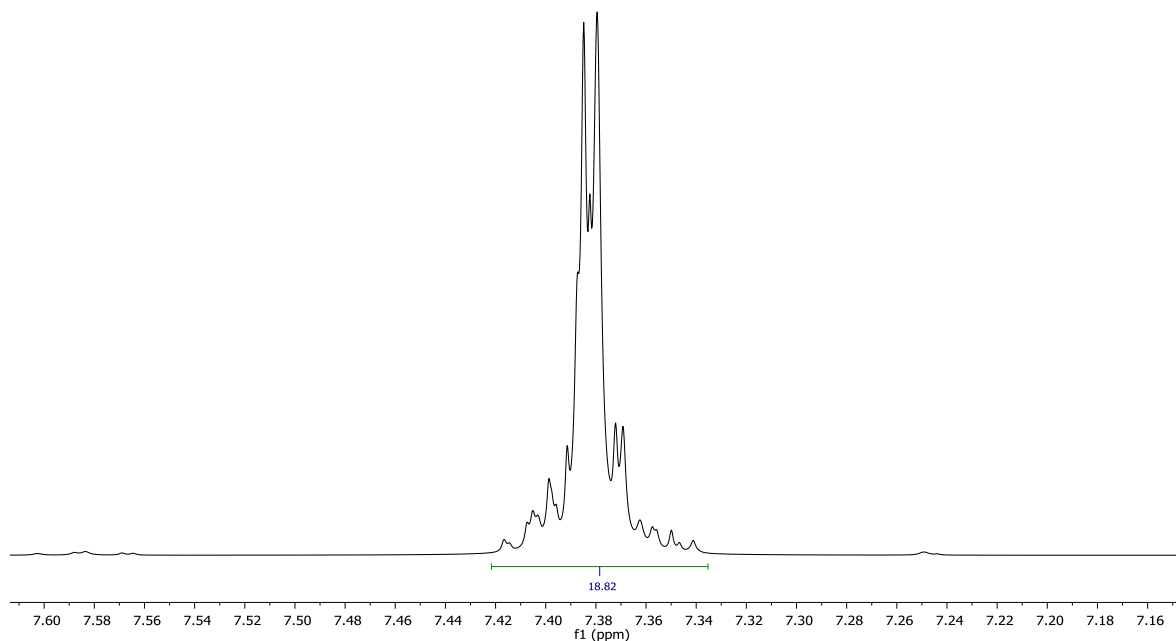


Figura 5.3 Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)$

UV

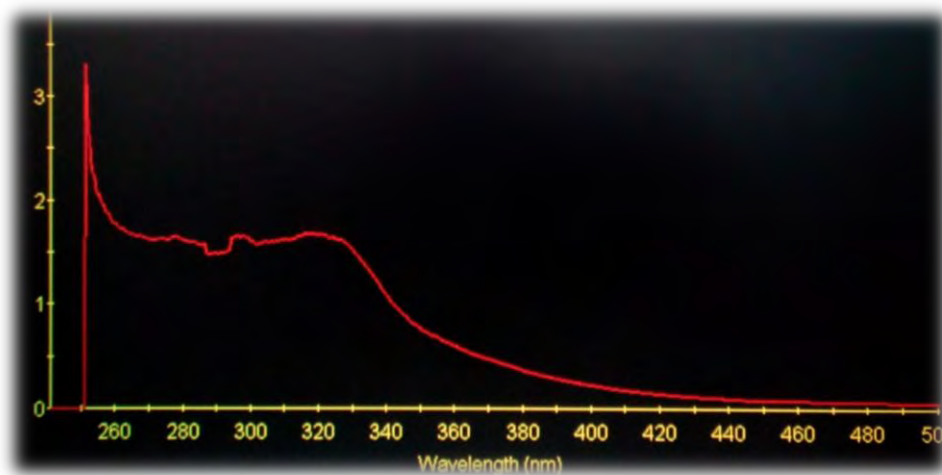


Figura 5.4 Espectro absorción del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)]$ en sólido. Se observa un intervalo máximo que comprende de 200 a 326 nm.

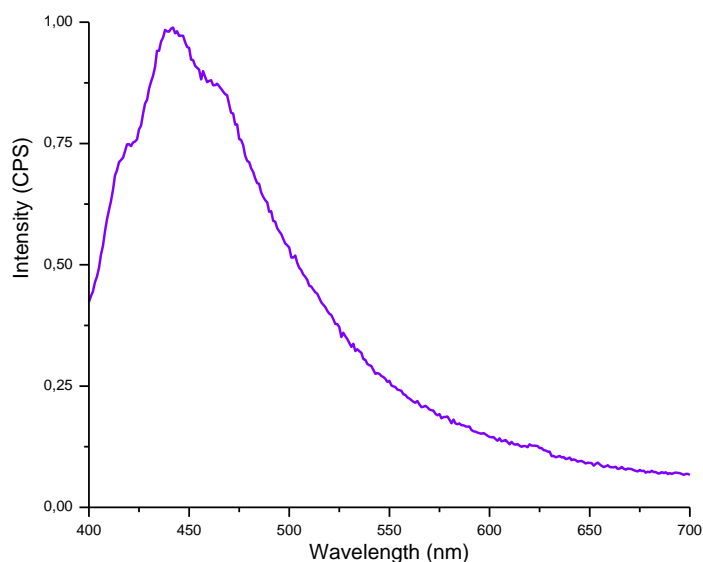


Figura 5.5 Espectro de emisión UV del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)]$. La $\lambda_{\text{ex}}=360$ nm.

La figura anterior nos muestra el espectro de emisión del compuesto $\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)$. Para la obtención del espectro (figura 5.5), los productos se pulverizaron y la medición se efectuó en estado sólido. Como podemos observar, el máximo de emisión se encuentra en 442 nm.

5.6 Compuesto 6: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{AsPh}_3)]$

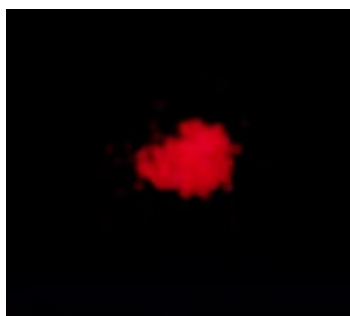
Se filtró a vacío el precipitado (PbCl_2) de la solución y se dejó evaporar el disolvente, se observó que comenzaba a formarse un precipitado blanco. Al finalizar la evaporación al precipitado de la solución se le hicieron pruebas de solubilidad en distintos disolventes, para que posteriormente ser enviado a los análisis correspondientes para su caracterización. Los disolventes utilizados fueron: acetona, acetato de etilo, cloroformo, diclorometano, etanol, acetonitrilo, benceno, hexano, DMSO, y tolueno.

El precipitado formado después de la evaporación del disolvente es un polvo de color blanco, insoluble en los disolventes mencionados. Debido a que el precipitado resultó insoluble, esto impidió realizar análisis como RMN y Espectrometría de masas para realizar la caracterización. Cuando se expuso a luz UV en una longitud de onda de 365 nm se observó que presentaba brillo como se muestra a continuación.



Figura 6. Producto obtenido de la reacción de síntesis para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{AsPh}_3)]$

Figura 6.1 Producto obtenido de la reacción de síntesis para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{AsPh}_3)]$ al ser expuesto a luz UV.



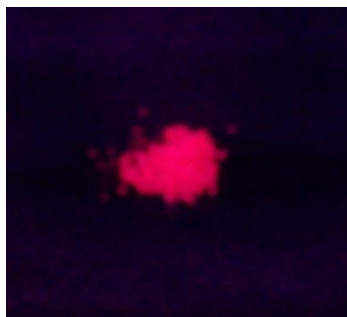
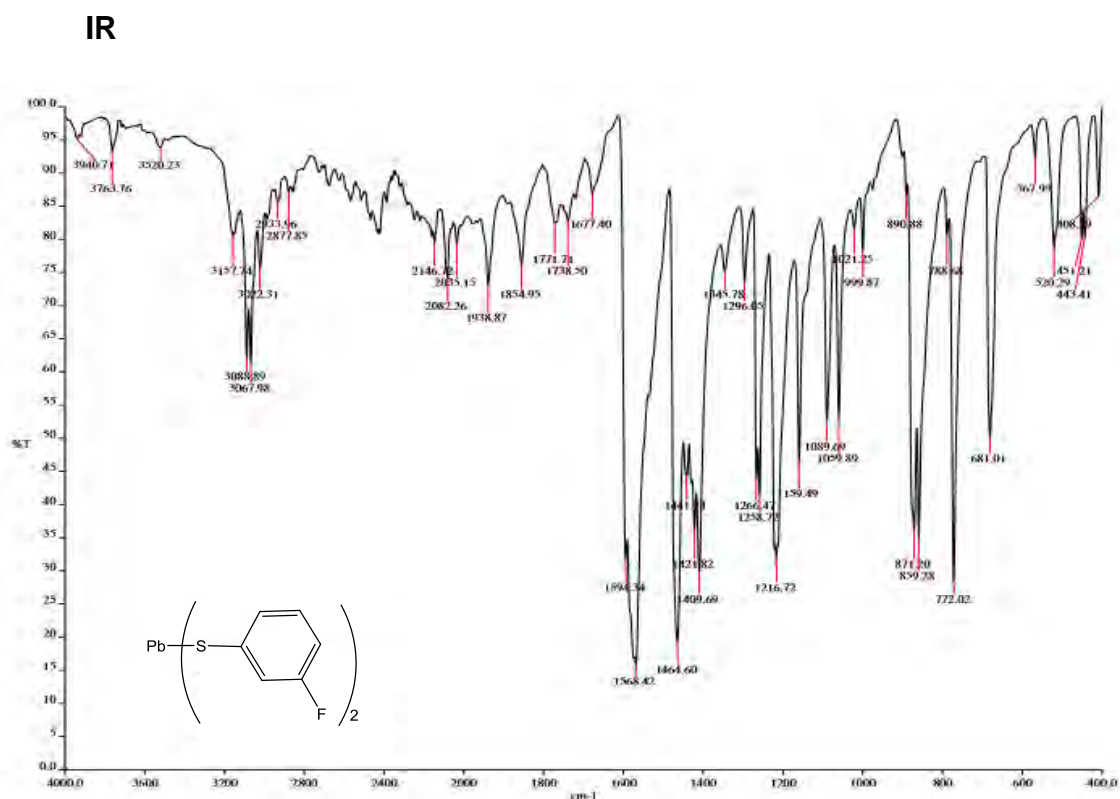


Figura 6.2 Producto obtenido de la reacción de síntesis para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{AsPh}_3)]$ al ser expuesto a luz UV.



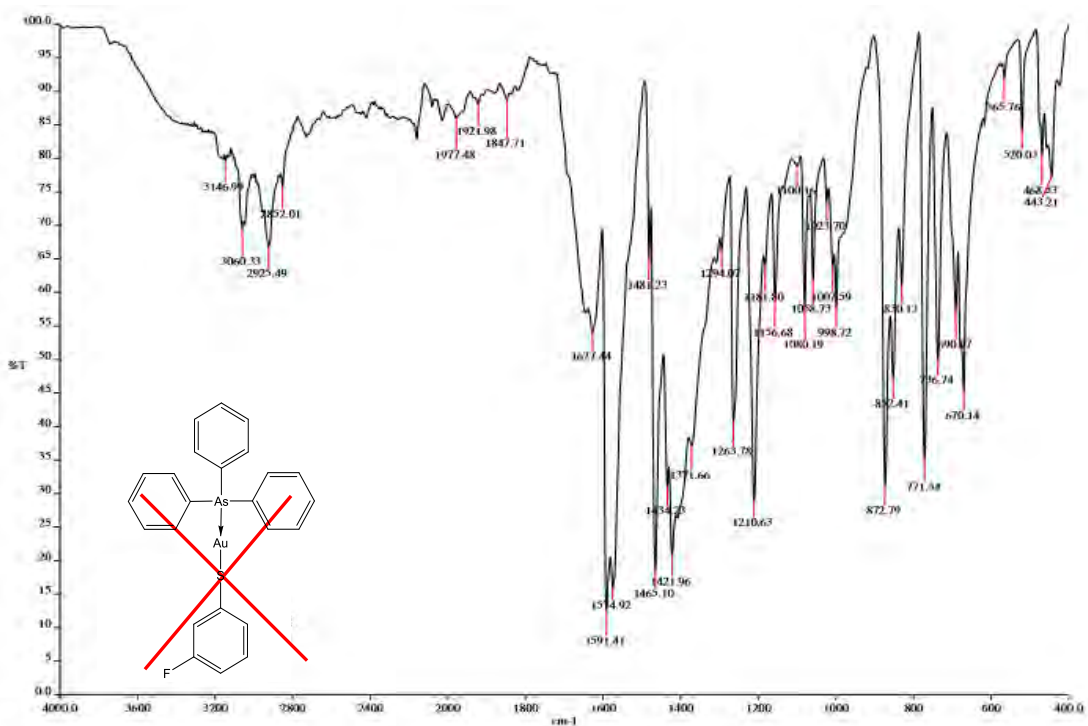


Figura 6.4 Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)(\text{AsPh}_3)]$

Al observar el espectro anterior y si lo comparamos con los de las materias primas correspondientes podemos observar que este resulta más parecido al del tiolato y las bandas presentan un ensanchamiento, en este caso las señales están solo un poco desplazadas (la variación máxima es de 10 cm^{-1}).

Se observa una señal de poca intensidad en 3060 cm^{-1} atribuibles a $\nu(\text{C-H})$ en anillo aromático, se observan 4 señales (1591 , 1574 , 1465 y 1421 cm^{-1}) atribuibles a la presencia del anillo aromático $\nu\text{C}=\text{C}$. Las señales de intensidad media que se observan en 771 y 690 cm^{-1} nos indica que el anillo aromático esta sustituido en posición *meta*, este tipo de sustitución se observa en el tiolato.

UV

A continuación, se presenta el espectro de emisión UV para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)(\text{AsPh}_3)]$. En esta figura, observamos 3 máximos: 418 , 439 y 463 nm , las cuales nos hablan de tres tipos de transiciones electrónicas.

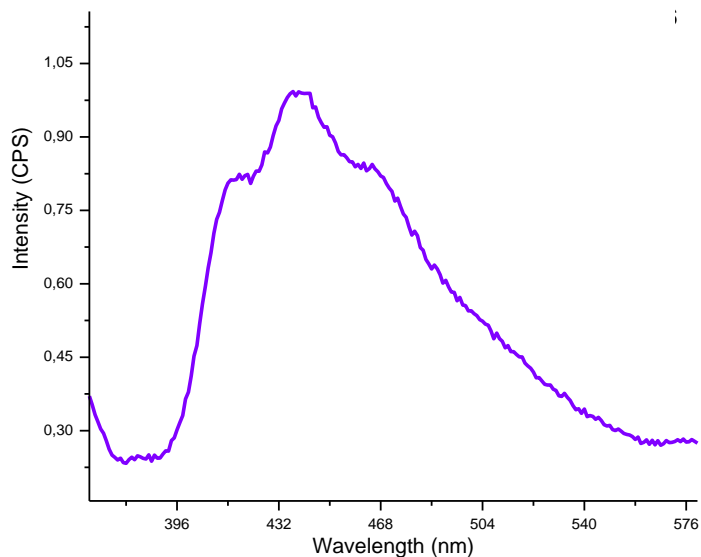


Figura 6.5 Espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{AsPh}_3)]$. La $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$.

Tomando en cuenta lo obtenido en los espectros IR, el hecho de que el producto es insoluble, que se observa un brillo de color anaranjado en el producto cuando a este se le hace incidir luz UV a 365 nm y los máximos observados en el espectro de emisión UV en 420, 439 y 464 nm (figura 6.5), nos hace suponer que el producto obtenido se trata de un polímero de tipo $[\text{Au}(\text{SR}_F)]_n$ y que, por ejemplo, ese brillo característico se debe a la proximidad de los átomos de oro en el arreglo estructural.

5.7 Compuesto 7: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})(\text{AsPh}_3)]$

Después de separar el precipitado de la solución y dejarla evaporarse, se observó comenzaba a formarse un precipitado blanco. Al finalizar la evaporación se observó dicho precipitado presentaba brillo al ser expuesto a la luz UV. El subproducto esperado PbCl_2 , se expuso a luz UV y este también presentaba brillo, lo cual indicaba que se tenía una mezcla el cloruro de plomo y parte del compuesto sintetizado. Posteriormente al precipitado de la solución se le hicieron pruebas de solubilidad, para que pudiera ser enviado a los análisis correspondientes para su caracterización, se utilizaron disolventes como: acetato de etilo, cloroformo, diclorometano, etanol, DMSO, acetonitrilo, benceno, hexano y tolueno, pero el precipitado resultó insoluble, lo cual impidió realizar análisis como RMN y Espectrometría de masas.

El precipitado obtenido es un polvo de color blanco, insoluble en los disolventes mencionados. Cuando el precipitado se expone a luz UV presenta un brillo como se muestra a continuación.



Figura 7. Producto obtenido de la reacción de síntesis para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})(\text{AsPh}_3)]$.

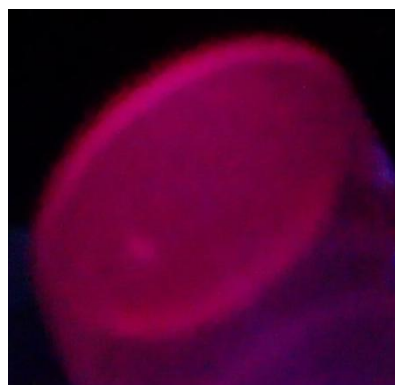


Figura 7.1 Producto obtenido de la reacción de síntesis para el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})(\text{AsPh}_3)]$ al ser expuesto a luz UV.

IR

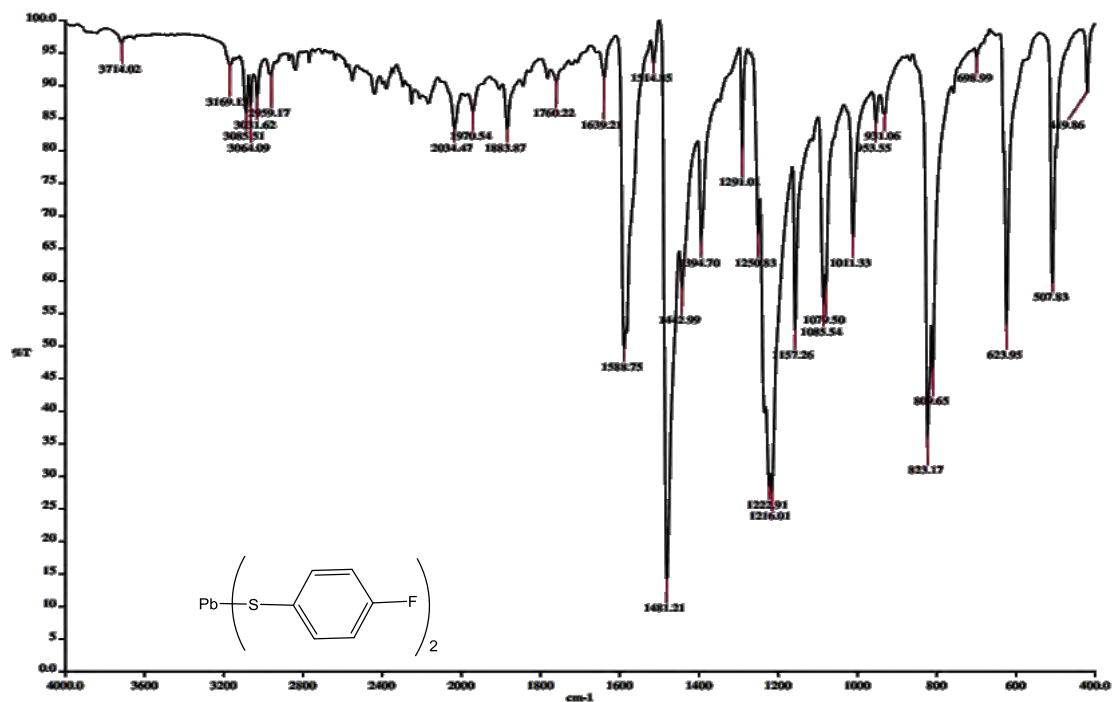


Figura 7.2 Espectro infrarrojo de $[Pb(SC_6H_4F-4)_2]$

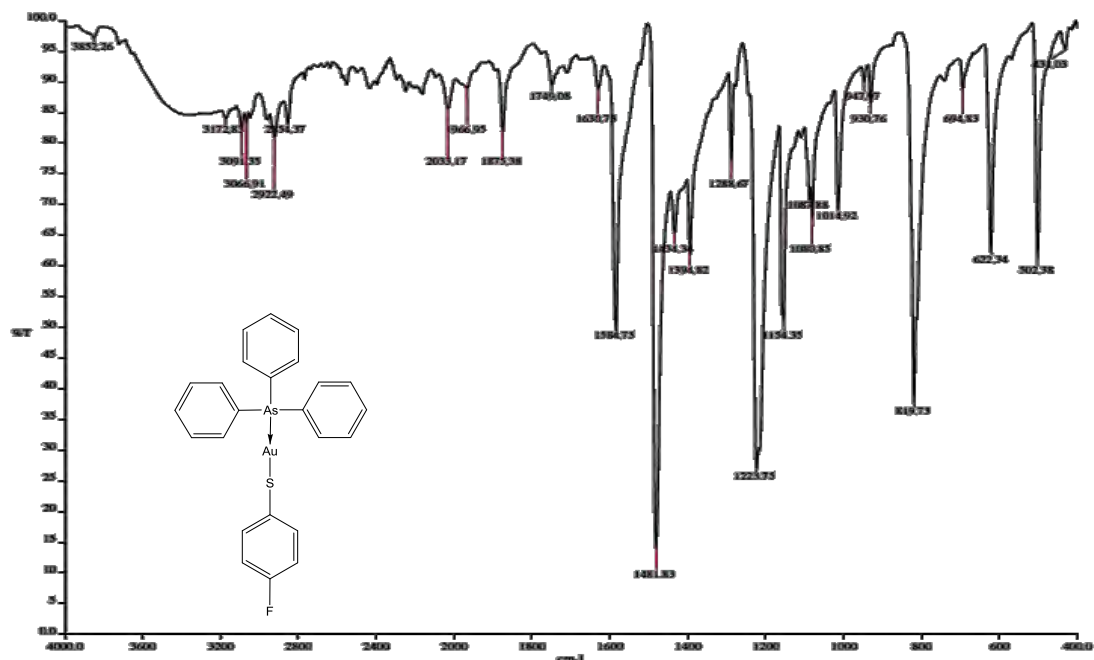


Figura 7.3 Espectro infrarrojo de $[Au(SC_6H_4F-4)(AsPh_3)]$

En la figura 7.3 podemos observar las bandas correspondientes al respectivo tiolato, lo que nos hace pensar en que para este compuesto la reacción siguió la ruta de formación de un polímero, el cual se presenten átomos de Au cercanos y por tal razón al ser expuesto a luz UV a 365 nm se observa un brillo color anaranjado.

UV

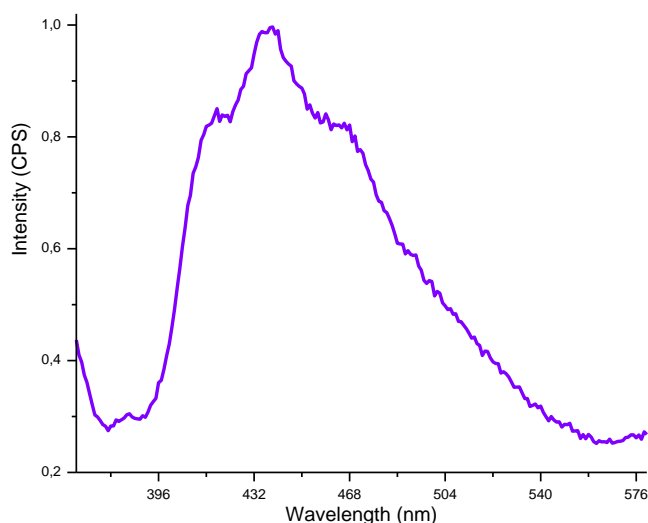


Figura 7.4 Espectro de emisión de [Au(SC₆H₄F-4)(AsPh₃)]

La figura anterior nos muestra el espectro de emisión del compuesto [Au(SC₆H₄F-4)(AsPh₃)]. Para la obtención del espectro (figura 7.4), los productos se pulverizaron y la medición se efectuó en estado sólido. Como podemos observar, los máximos de emisión se encuentran en 417, 438 y 463 nm y fue excitado a 360 nm. La forma del espectro anterior nos indica la existencia de tres tipos de transiciones electrónicas.

5.8 Compuesto 8: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$

IR

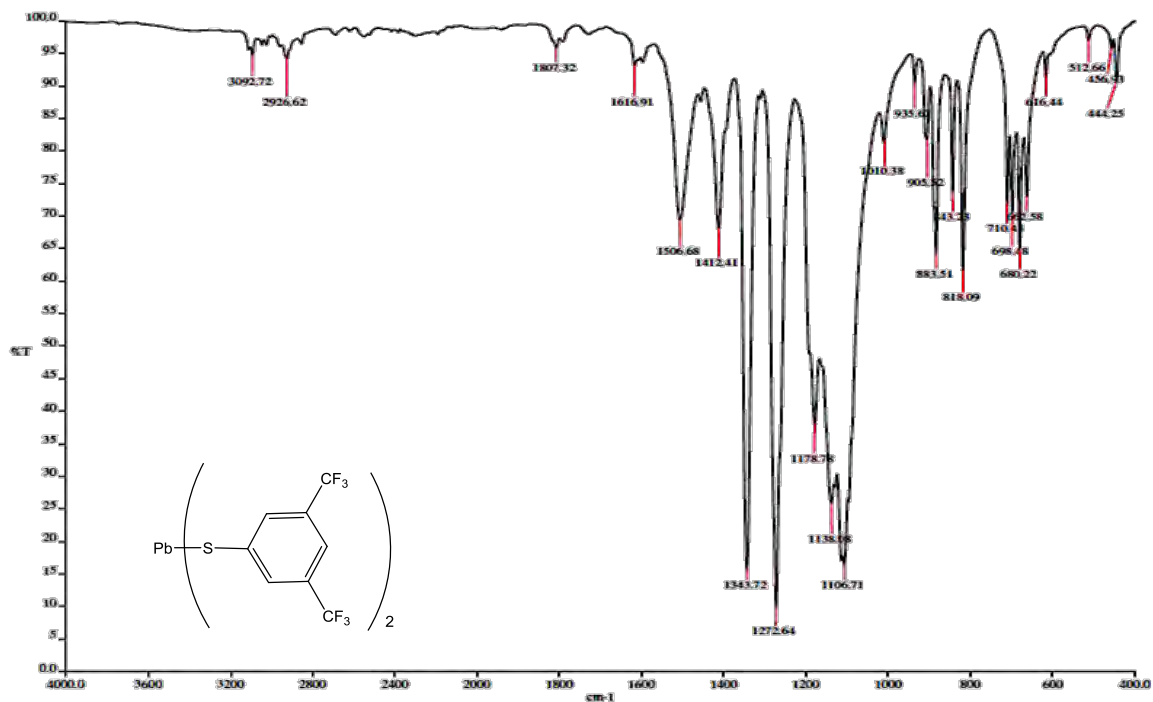


Figura 8.1 Espectro de Infrarrojo de $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})]$

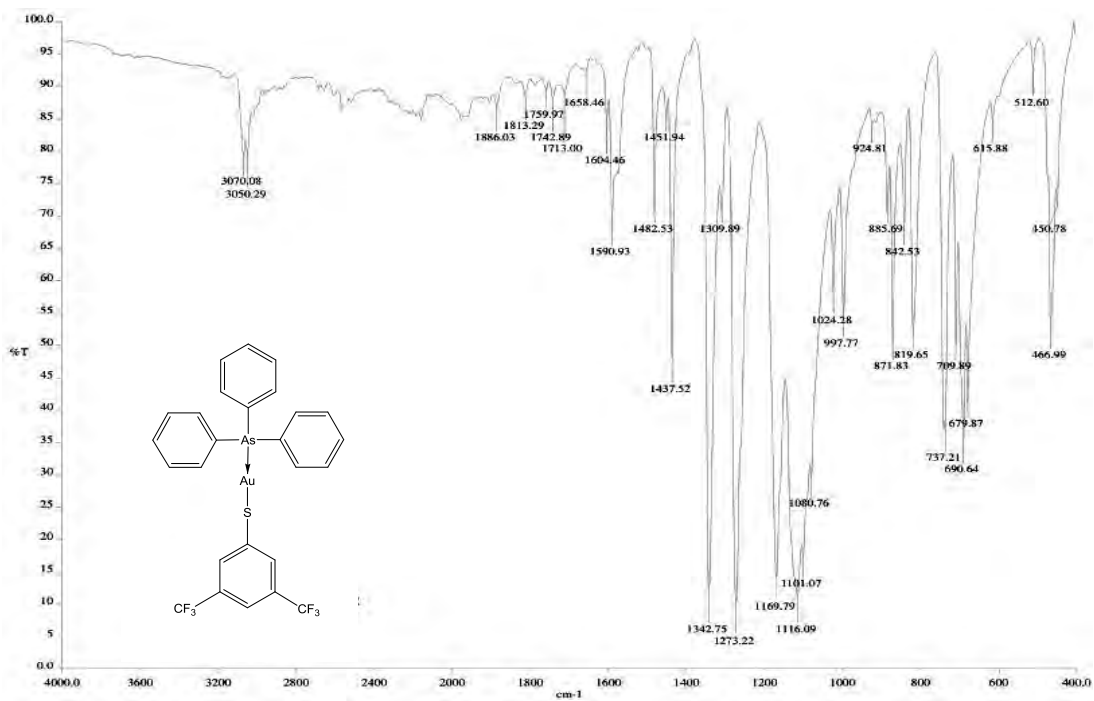


Figura 8.2 Espectro de Infrarrojo de $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$

De acuerdo a la figura 8.2, se observan 2 señales de poca intensidad en 3070 y 3050 cm^{-1} atribuibles a $\nu(\text{C-H})$ en anillo aromático, se observan además tres señales de mediana intensidad (1590, 1482 y 1437 cm^{-1}) atribuibles a la presencia del anillo aromático $\nu\text{C=C}$ y se pueden observar los sobre tonos de 1886 a 1650 cm^{-1} . Las señales de gran intensidad comprendidas entre 1101 y 1342 cm^{-1} se atribuyen a la $\nu\text{C-F}$, podemos observar además señales que nos indican que el anillo aromático esta sustituido son de mediana intensidad, en 737 y 690 cm^{-1} nos indica anillo mono sustituido y este solo tipo solo proviene de la trifenilarsina, las señales en 819 y 679 cm^{-1} indican un anillo aromático con sustitución de tipo 1, 3, 5 este se refiere al que proviene del tiolato.

RX. Los cristales del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)(\text{AsPh}_3)]$ utilizados para su estudio por difracción de rayos X, se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. A continuación, se muestra la estructura del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)(\text{AsPh}_3)]$ en la cual se han omitido los átomos de hidrógeno para visualizarla fácilmente.

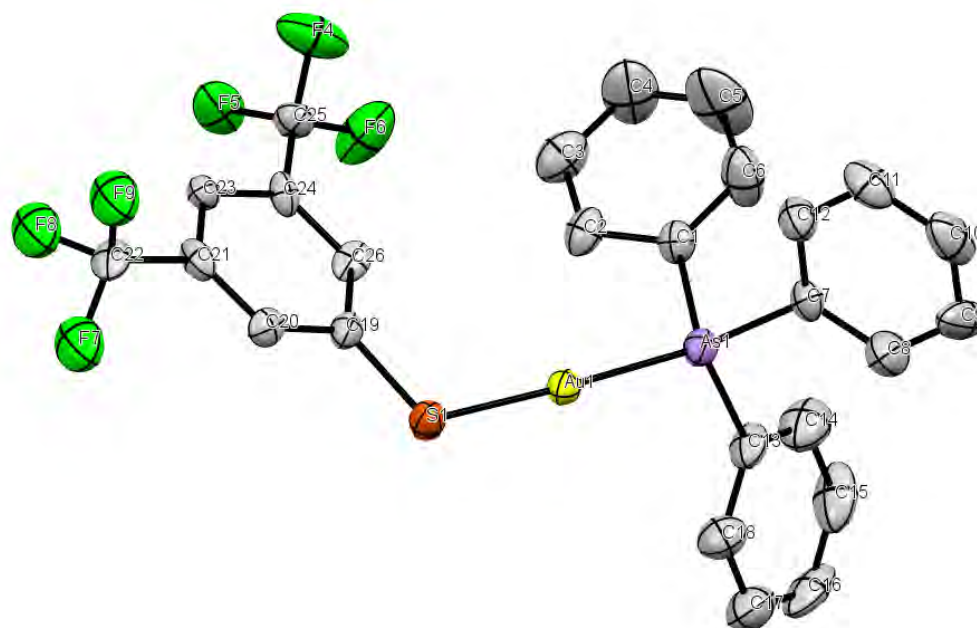


Figura 8.3 Estructura de Rayos X del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)(\text{AsPh}_3)]$. Diagrama tipo ORTEP con elipsoides vibracionales al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para proporcionar mayor claridad de la estructura.

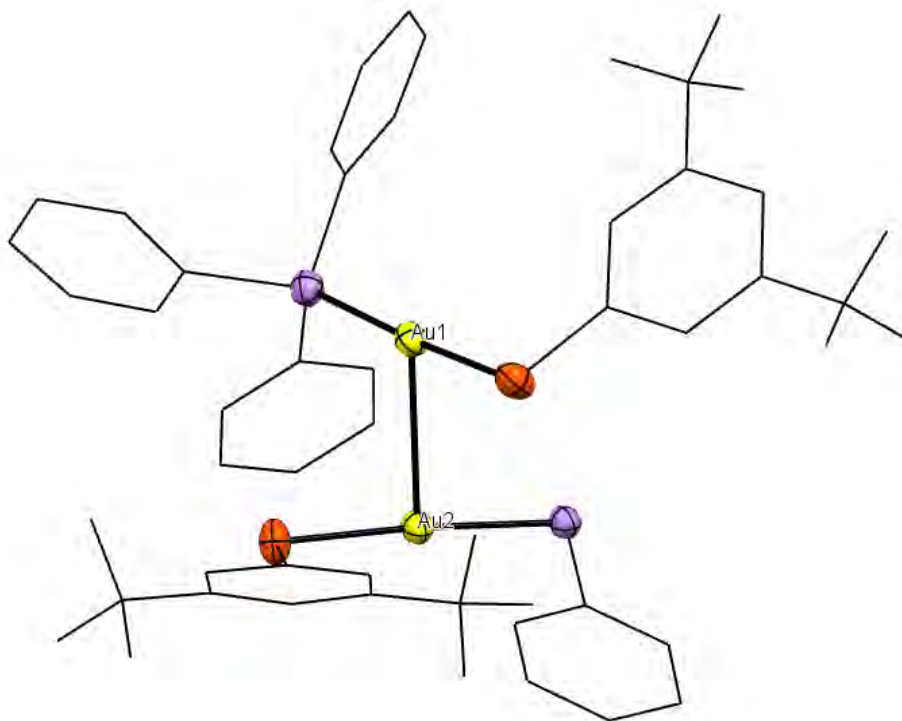


Figura 8.4 Estructura de Rayos X del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$, donde se observa la interacción oro(I)-oro(I). En esta figura se han omitido los átomos de hidrógeno y parte de la trifenilarsina enlazada a Au2, con la finalidad de facilitar la visualización de la interacción entre los centros metálicos.

Enlace	Distancia (Å)
As1-Au1	2.368(1)
Au1-S1	2.284(3)
S1-C19	1.740(9)

Tabla 8.0 Principales distancias de enlace en el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$

Enlace	Ángulo (°)
C1-As1-Au1	110.8(3)
As1-Au1-S1	176.88(7)
C19-S1-Au1	108.5(3)

Tabla 8.1. Principales ángulos de enlace en el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$

Los ángulos carbono-azufre-oro (110.8°) muestran que la geometría alrededor de los átomos de azufre es similar a la estructura tetraédrica (109.5°). El ángulo As-Au-S es de 176.88° , lo que demuestra la linealidad de los compuestos de oro(I). Para el ángulo C-As-Au podemos ver que el del compuesto sintetizado es ligeramente menor a los reportados para la $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ de 111.6° a 114.7° .

Por otra parte, si se compara la distancia As-Au reportada para $[(\text{AuCl})(\text{AsPh}_3)]$ que es de 2.33 \AA con la obtenida de 2.36 \AA , la variación es pequeña y podemos ver que estas distancias son prácticamente idénticas.

La difracción de rayos-X nos indica que el compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})(\text{AsPh}_3)]$ se encuentra, en el estado sólido, formando un dímero, con una distancia entre los centros metálicos de 3.07 \AA , menor a la distancia del radio de Van der Waals del oro(I) (3.65 \AA). Esto significa que existen interacciones aurofílicas entre los centros metálicos de las moléculas.

UV

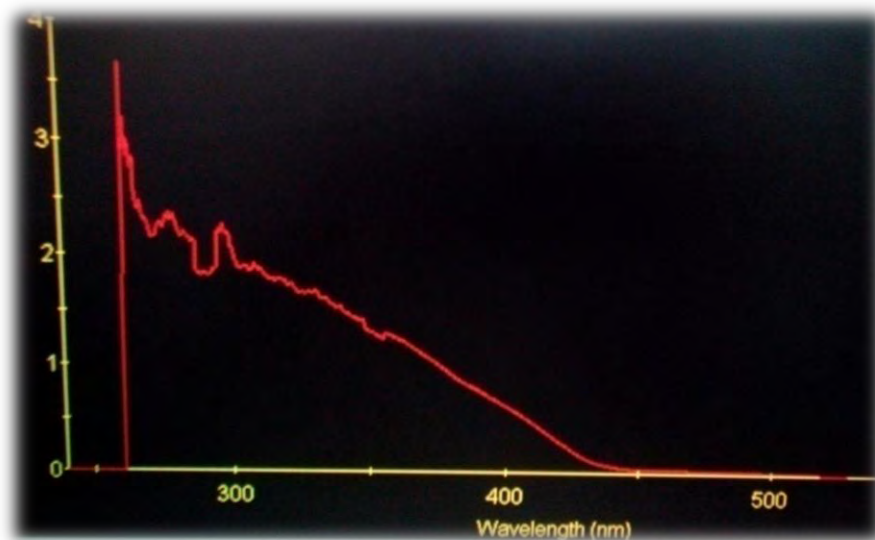


Figura 8.5 Espectro de absorción UV del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})(\text{AsPh}_3)]$, el máximo de absorción se observa en 295 nm.

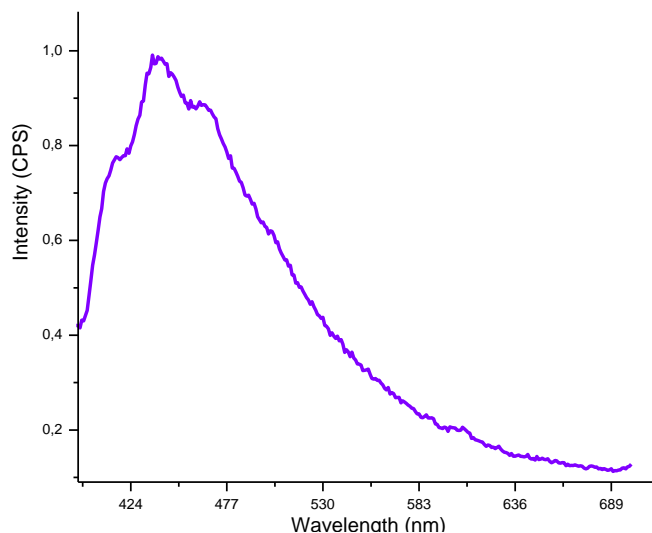


Figura 8.6 Espectro de emisión UV del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$.

La figura anterior nos muestra el espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})(\text{AsPh}_3)]$. Para la obtención del espectro (figura 8.6), los productos se pulverizaron y la medición se efectuó en estado sólido. Como podemos observar, los máximos de emisión se encuentran en 422, 436 y 462 nm y fue excitado a 370 nm. Los máximos de emisión nos hablan del número de transiciones electrónicas, para este compuesto se trata de tres.

5.9 Compuesto 9: $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$

IR

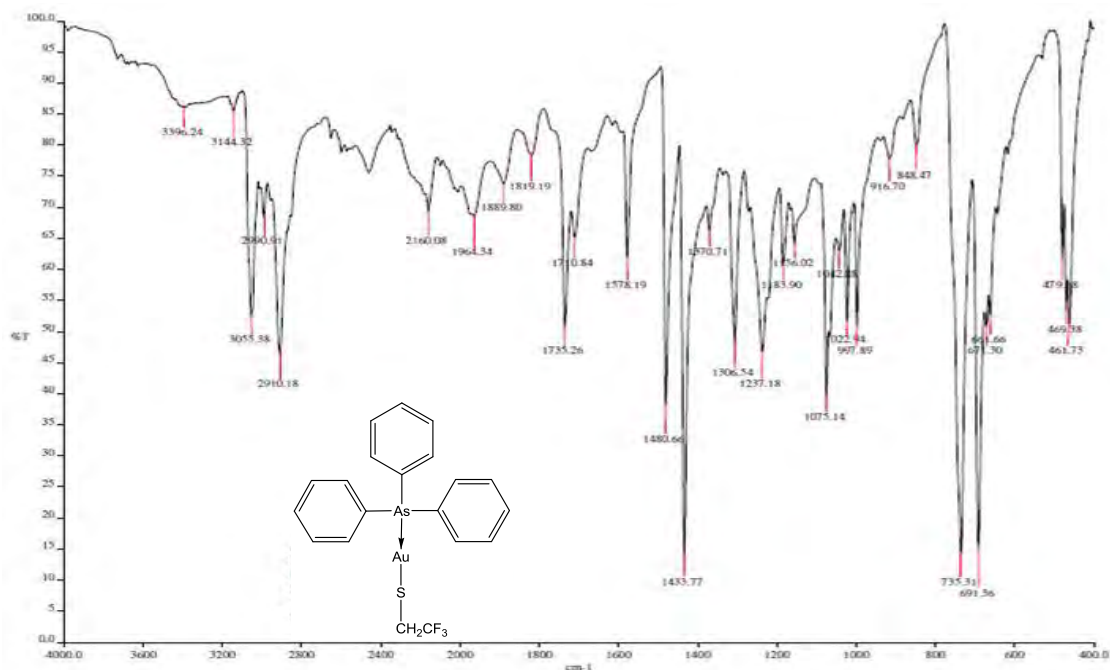


Figura 9.1 Espectro de Infrarrojo del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$

De acuerdo a la figura 9.1, se observa una señal de pequeña intensidad en 3055 cm^{-1} correspondiente a $\nu(\text{C-H})$ en anillo aromático, se observan además 3 señales (1578 , 1480 y 1433 cm^{-1}) atribuibles a la presencia del anillo aromático $\nu\text{C=C}$ y se pueden observar sobre tonos de 2160 a 1819 cm^{-1} . Las dos señales de mediana intensidad comprendidas entre 1306 y 1237 cm^{-1} se atribuyen a la $\nu\text{C-F}$. Finalmente, podemos observar además señales que nos indican la presencia de anillo aromático mono sustituido, estas señales (735 y 691 cm^{-1}) son de gran intensidad.

RMN. El espectro ^{19}F RMN del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$ muestran una señal, esta corresponde al patrón esperado, cuando se mira a detalle la señal obtenida en el espectro se observa un “singulete” ancho y no un triplete como el observado en el espectro del tiolato como sal de plomo. En la siguiente tabla se muestra el desplazamiento y la multiplicidad de la señal correspondiente al compuesto.

Tabla 9. Señal en el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-73.30	singulete	CF_3 (SCH_2CF_3)

Tabla 9.1 Señal en el espectro de RMN de ^{19}F del tiolato $[\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
-18.13	triplete	CF_3 (SCH_2CF_3)

$J = 10.9 \text{ Hz}$

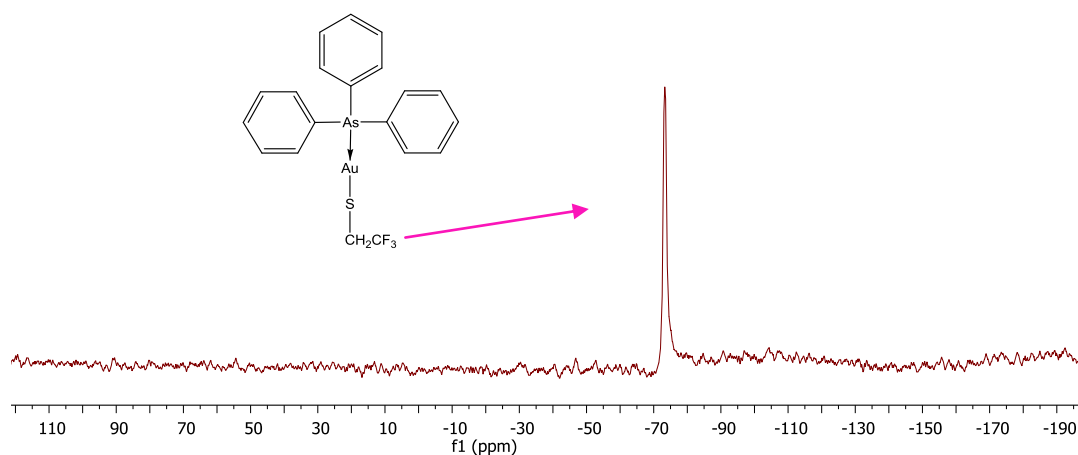


Figura 9.2 Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$

El espectro ^1H RMN del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$ muestra tres señales las cuales concuerdan con lo esperado. En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos, la multiplicidad y las constantes de acoplamiento para el compuesto.

Tabla 9.2 Señales en el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
7.62	Multiplete	Ph_3
7.48	multiplete	Ph_3
2.11	singulete	$\text{H} (\text{SCH}_2\text{CF}_3)$

Tabla 9.3 Señales en el espectro de RMN de ^1H del tiolato $[\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2]$

δ (ppm)	Multiplicidad	Asignación
3.99	cuadruplete	H (SCH_2CF_3)

$J = 11 \text{ Hz}$

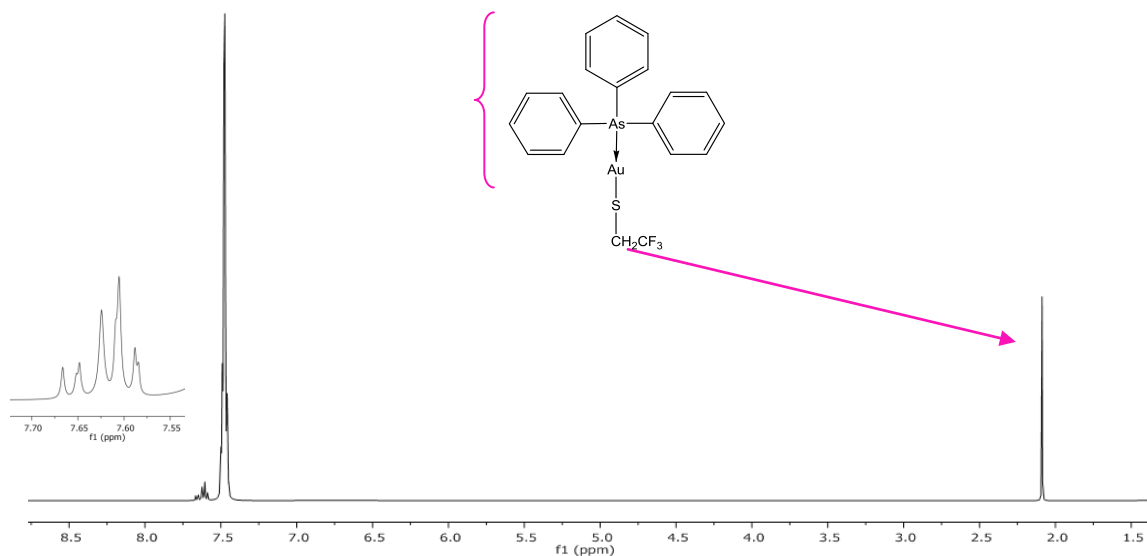


Figura 9.3 Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$

UV

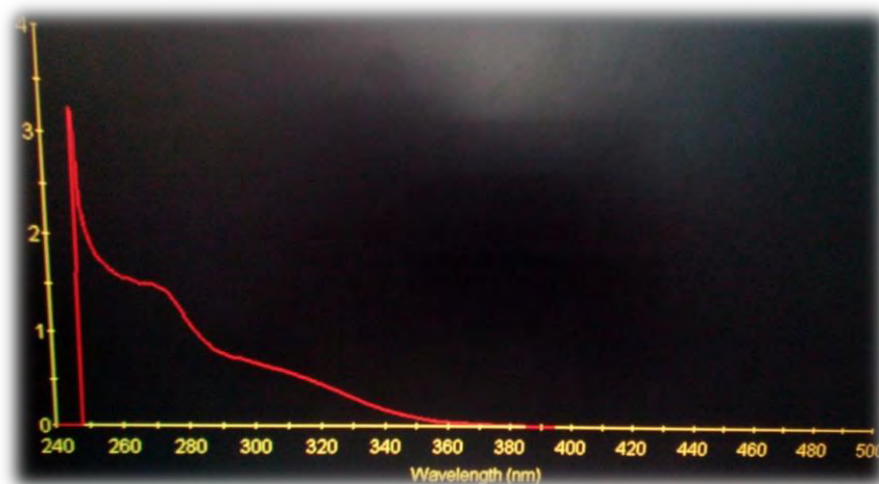


Figura 9.4 Espectro de absorción del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$, se observa que el máximo se encuentra en 270 nm.

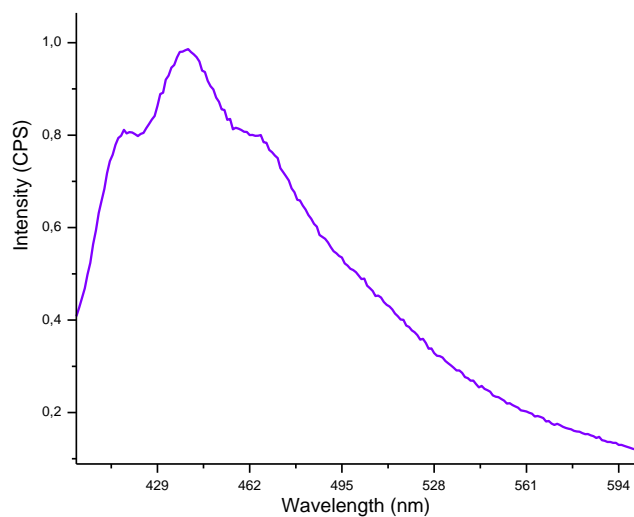


Figura 9.5 Espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$.

La figura anterior nos muestra el espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$. Para la obtención del espectro (figura 9.5), los productos se pulverizaron y la medición se efectuó en estado sólido. Como podemos observar, los máximos de emisión se encuentran en 417, 440 y 465 nm y fue excitado a 360 nm. La forma de este espectro nos habla de la existencia de tres tipos de transiciones electrónicas.

5.10 Consideraciones finales

Espectrometría de masas

En los espectros de masas (FAB⁺) para los compuestos [Au(SC₆F₅)(AsPh₃)], [Au(SC₆F₄H-4)(AsPh₃)] y [Au(SC₆F₄(CF₃)-4)(AsPh₃)] presentan un patrón de fragmentación similar y es posible identificar rápidamente el pico base (aquel que presenta mayor abundancia), sin embargo este pico corresponde a la matriz utilizada en la espectrometría de masas FAB⁺. En todos los casos fue posible asignar el fragmento correspondiente al ion molecular, a pesar de que los picos presentan baja intensidad.

RMN de ¹⁹F y ¹H

Los espectros de RMN ¹H de los compuestos de Au(I), pertenecientes a la familia [(AuSR_F)(AsPh₃)], con los distintos tiolatos fluorados presentan señales correspondientes a los protones aromáticos de AsPh₃ en la región entre 7.38-7.62 ppm. Las señales correspondientes a los protones de los tiolato se encuentran en la región entre 6.72 -7.88 ppm.

IR

Para los aromáticos, igual que los alquenos, las bandas del estiramiento C-H de los aparecen en el mismo rango. En este caso, dado que los compuestos sintetizados solo se conforman de aromáticos, no resulta difícil asociar las bandas de estiramiento C-H a los aromáticos. Las bandas del estiramiento C=C para los anillos aromáticos se localizaron entre 1600 y 1450 cm⁻¹, los picos de flexión fuera del plano aparecen en el rango de 900-690 cm⁻¹ y con los sobretonos, las bandas que aparecen en 2000-1667 cm⁻¹, asignan la sustitución del anillo aromático.

En el caso de los compuestos sintetizados podemos observar en los espectros IR las bandas correspondientes a las materias primas, de la arsina son fácilmente identificables las que se encuentran aproximadamente en 3050, 1579, 1480, 1434,

737 y 689 cm^{-1} y respecto a los tiolato, las más significativas son aquella que se encuentran entre 850 y 1300 cm^{-1} .

Rayos-X

De las cuatro estructuras cristalinas obtenidas se puede considerar lineal la geometría alrededor de los átomos de oro(I). Los compuestos sintetizados presentan ángulos As-Au-S en un intervalo de 174-178°, en la literatura se ha reportado que el ángulo As-Au-Cl, en $[(\text{AuCl})(\text{AsPh}_3)]$, es de 178.9(2)°. Teniendo esto en cuenta y tal como se esperaba, al modificar el ligante Cl por un tiolato, dicho ángulo se ve ligeramente afectado, las variaciones en la linealidad en los ángulos de estos enlaces (As-Au-S) son comunes en los complejos de oro(I) con ligantes tiolato para lo cual no tiene influencia la presencia de interacciones oro-oro. Un ejemplo claro de esto es auranofin^R, compuesto que presenta ángulos (P-Au-S) de 173.6° y la molécula de este, no presenta interacciones oro-oro⁴⁹.

De acuerdo a los datos obtenidos en la difracción de rayos x, respecto a los ángulos Au-S-C podemos establecer la siguiente tendencia, comenzando por el compuesto que presenta el mayor ángulo entre estos átomos:

$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}_4)(\text{AsPh}_3)]$, esta serie nos permite observar que el ángulo más abierto lo presenta el compuesto con mayor cantidad de flúor en el anillo aromático.

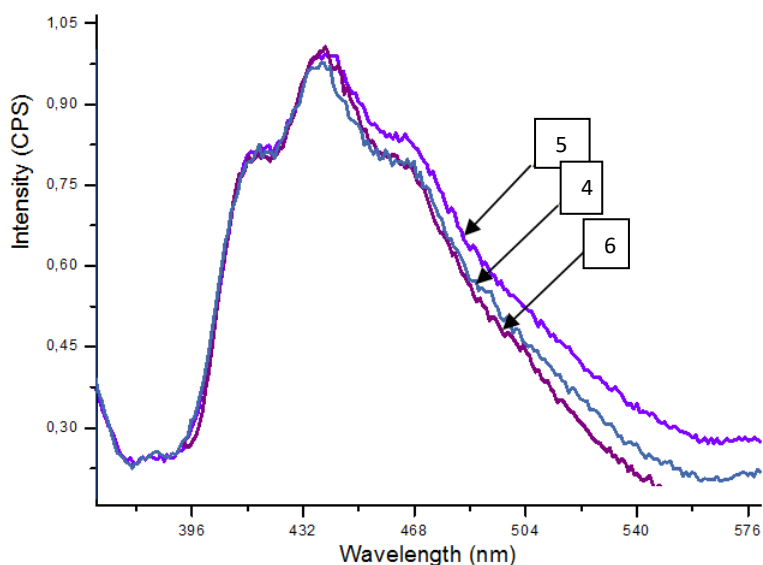
En los compuestos $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})(\text{AsPh}_3)]$ y $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)]$ observamos que se favorece la interacción intermolecular oro(I)-oro(I) con distancias de 3.07 y 3.35 Å respectivamente. Las distancias Au-S, disminuye de acuerdo al número de átomos flúor que sustituyen en anillo aromático y al número de enlaces a los que se encuentran. Así, se presenta la siguiente tendencia:

$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_4)(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}_4)(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})(\text{AsPh}_3)]$

Al comparar las distancias As-Au de los compuestos sintetizados, con la reportada para la materia prima ($[(AuCl)(AsPh_3)]$, $2.334(3) \text{ \AA}$), podemos ver que, de manera general, esta aumenta hasta un máximo de 0.03 \AA .

UV-Vis

Se obtuvieron los espectros de emisión UV-Vis en sólido, para los 9 compuestos sintetizados. Puede observarse que, al graficar juntos los correspondientes a los productos insolubles $[Au(SC_6H_3F_2-2,4)(AsPh_3)]$, $[Au(SC_6H_4F-2)(AsPh_3)]$ y $[Au(SC_6H_4F-3)(AsPh_3)]$, los cuales presentan luminiscencia de color anaranjado cuando son expuestos a luz UV a 365 nm , estos tienen forma idéntica, solo se presentan ligeras variaciones (1 nm , aproximadamente) las cuales resultan poco significativas y con lo cual podemos decir que se trata de productos similares en los que la luminiscencia se debe a las interacciones aurofílicas.



En lo que respecta a el resto de los espectros de emisión obtenidos podemos observar dos tipos diferentes de comportamiento, un grupo conformado por los compuestos $[Au(SC_6F_3(CF_3)_2-3,5)(AsPh_3)]$, $[Au(SC_6H_4F-2)(AsPh_3)]$ y $[Au(SCH_2CF_3)(AsPh_3)]$ los cuales presentan su máximo de emisión en 436 , 442 y 440 nm en ellos, la variación es más significativa, esta es de 4 nm . Los compuestos restantes: $[Au(SC_6F_5)(AsPh_3)]$, $[Au(SC_6F_4H-4)(AsPh_3)]$ y

[Au(SC₆F₄(CF₃)-4)(AsPh₃)], presentan máximos de emisión a mayores longitudes de onda, en este caso la longitud de emisión aumenta de acuerdo al número de sustituyentes del anillo aromático perteneciente al tiolato.

De los espectros de emisión es importante destacar que cada máximo nos habla de un tipo de transiciones electrónicas. El tipo de transición al cual se refiere no se ha determinado en este trabajo dada la complejidad de este tipo de cálculos. Es importante también mencionar que no se han clasificado estos compuestos como fluorescentes o fosforescentes debido a que no se cuenta con el equipo requerido para tales determinaciones.

6. CONCLUSIONES

Es posible sintetizar los compuestos $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})(\text{AsPh}_3)]$, $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{AsPh}_3)]$, $[\text{Au}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)(\text{AsPh}_3)]$, $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$, $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)(\text{AsPh}_3)]$ y $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)(\text{AsPh}_3)]$, a partir de la reacción de $[\text{AuCl}(\text{AsPh}_3)]$ con la sal de plomo $\text{Pb}(\text{SR}_\text{F})_2$ ($\text{R}_\text{F}=\text{SC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5}$; $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2$; SCH_2CF_3 ; SC_6F_5 ; $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4$ y $\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4$) correspondiente. Estos compuestos son estables al aire debido a que las interacciones Au-Au intermoleculares (3.07 y 3.35 Å), las π - π y otras interacciones débiles como C-H- -S, C-S- -Au, favorecen la estabilización de las redes cristalinas. Contrario a lo esperado, los compuestos más estables son aquellos que tienen tiolatos sustituidos con un mayor número de átomos de flúor. Las reacciones involucradas en la obtención de estos compuestos presentan rendimientos entre 51 y 94%.

Mediante difracción de rayos X se determinó la estructura cristalina de los compuestos $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$, $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)(\text{AsPh}_3)]$ y $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)(\text{AsPh}_3)]$. En estado sólido se encuentran como entidades monoméricas, tal como se esperaba, estos compuestos tienen geometría lineal alrededor del átomo de oro.

El único compuesto que se encuentra formando un dímero es $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})(\text{AsPh}_3)]$, la distancia entre los centros metálicos es de 3.07 Å, menor a la distancia del radio de Van der Waals del oro(I) (3.65Å).

Los átomos de flúor sustituyentes en los bencentiolatos, modifican el desplazamiento químico de las señales en RMN de ^{19}F y ^1H , estableciéndose la siguiente tendencia: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}-4)(\text{AsPh}_3)] > [\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2)(\text{AsPh}_3)]$, de tal manera que mientras más sustituido se encuentre el anillo aromático, aumenta la capacidad σ donadora que presentan los tiolatos.

Además de caracterizar los productos por las técnicas descritas, se efectuaron pruebas de luminiscencia para corroborar si los compuestos sintetizados son

luminiscentes; absorben radiación electromagnética en el rango de 270 a 356 nm y, bajo esas circunstancias, emiten luz con una longitud de onda de 416 a 482 nm. Esta característica abre la posibilidad de que los compuestos sintetizados sean utilizados en la industria, por ejemplo: para la fabricación de sensores o emisores de luz (LEDs).

Los productos de reacción que son insolubles en disolventes convencionales presentan máximos a la misma longitud de onda evidenciando que dichos productos presentan el mismo tipo de transiciones electrónicas. La emisión de luz de estos tres compuestos corresponde a un color anaranjado, característico de los polímeros $[Au(SR)]_n$ debido al arreglo estructural de los átomos y a que la proximidad de los átomos de oro genera interacciones aurofílicas.

Tomando en cuenta las características de estos compuestos, aún falta mucho trabajo de investigación por realizar, agregando más compuestos a esta familia y optimizando los métodos de síntesis de los aquí presentados. Como se mencionó al inicio de este trabajo, los fluorotiolatos tienen una gran versatilidad, por lo que pueden seguir sintetizando numerosas familias análogas a la que se presentó, de las cuales, el estudio de las características que presenten brindará un mayor entendimiento de estos y las variables que afectan sus procesos de obtención, para posteriormente poder diseñar materiales para aplicaciones concretas.

7. REFERENCIAS

1. Sharpe, A.; Química Inorgánica.Reverté. Barcelona, 1996; pp 367.
2. Burriel, F.; Conde, F.; Arribas, S.; Hernández, J.; Química Analítica Cualitativa.Thomson. Madrid, 2008; pp 503.
3. Klages F.; Tratado de Química Orgánica, Tomo I (2° parte) Química Orgánica Sistemática. Reverté. España, 2006; pp 791.
4. Nordberg, G. & Nordberg, G. Metales: Propiedades químicas y toxicidad productos químicos [en línea]. Disponible en:
<<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT, 2, 63>>
5. Ladd, M.F.C.; Donohue, J. & Kettle, S.F.A. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* (1982) 12: 1.
6. King, R.Organometallic Syntheses v.3; Elsevier Science (2013) 324.
7. Weissbart, B.; Larson, L. J.; Olmstead, M. M.; Nash, C. P. & Tinti, D. S. *Inorganic Chemistry*, 34(1), 393-395.
8. Colburn, C. C.; Hill, W. E., McAuliffe, C. A. & Parish, R.V.J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 319, (1995).
9. Kuznik, N.& Wendt, O.F.J. *Chem. Soc. Dalton Trans*, (2002)3074–3078.
10. Mahon, M. F.; Moldovan, N. L.; Molloy, K. C.; Muresan, A.; Silaghi-Dumitrescu, I.& Silaghi-Dumitrescu, L. *Dalton Transactions* (23) 4017-4021.
11. Tripathi, U. M.; Bauer, A. & Schmidbaur, H.J. *Chem. Soc. Dalton Trans* (1997) 2865.
12. Steyl, G. & Roodt, A., *Acta Cryst.* (2005). E61, m1212–m1214.
13. Meijboom, R. & Muller, A., *Acta Cryst.* (2007). E63, m2572
14. Rayner, G., Química Inorgánica descriptiva. Pearson. México, 2000; pp 338-376
15. Garritz, A. & Chamizo, J. A. Química. Pearson. México, 1998; pp 164.
16. McMurry, J., Química Orgánica. Iberoamérica. México, 1994; pp. 822.
17. Blower, P. J., Dilworth, J. R. *Coord. Chem. Rev.*; 76 (1987) 121.

18. Cross, R. J.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K.W.; Rycroft, D. S.; Sharp, D.W.A.; Solomun, T. & Torrens, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976), 391.
19. Torrens, H.; *Coord. Chem. Rev.*; 196 (2000) 331.
20. Melman, J.H.; Rohde, C.; Emge, T.J.; Brennan, J.G. *Inorg. Chem.*; 41 (2002)
21. Cruz-Garriz, D.; Garcia-Alejandre, J.; Torrens, H. *et al. Transition Met Chem.*(1991) 16: 130.
22. Barreiro E.; 3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica; Universidad de Santiago de Compostela; Chile, 2007; pp 11.
23. Schmidbaur, H.; *J. Mat. Pro. Tech.*, Book Review, (2001), 110, 249.
24. Laguna, A.; *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold metal interactions and applications*; Whyley-VCH; Zaragoza, 2008; pp XI, 1-16.
25. Jansen, M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; 26 (1987) 1098.
26. Gimeno, M.C., Laguna, A.; *Gold Bull.*, (2003), 36, 3.
27. Merz, K.M., Hoffmann, R., *Inorg Chem.*, (1988), 27, 2120
28. Pathaneni, S.S. and Desiraju, G.R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 319.
29. Baran, E.; *Química Bioinorgánica*: McGraw-Hill; España, 1994.
30. Puddephat, R. J., *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
31. Maye, M. M.; Luo, J.; Lim, I-Im S.; Han, L.; Kariuki, N. N.; Tabinovich, D.; Liu, T. & Chuan-Jian, Z. *Journal of the American Chemical Society* , 125 (33) 9906-9907
32. Ott I. *Coord. Chem. rev.* (2009). 253: 1670-1681.
33. Ehlich, H.; Schier, A.; Schmidbaur, H.; *Inorg. Chem.*; 41 (2002), 3721
34. Muyskens, M. *J. Chem. Educ.*, 83 (2006), 765-768
35. Schmidbaur, H.; *Chem. Soc. Rev.*; (1995) 390
36. Forward, J.; Bohmann, D.; Flackler, J.; Staples, R. (1995). *Inorg. Chem.*, 34 (25), 6330–6336.
37. Van Zyl, W.; López-de-Luzuriaga, J.; Mohamed, A.; Staples, J.; Fackler, J.; *Inorg. Chem.*, 41(2002) 4579-4589.

38. Fernández, E.; Laguna, A. & López, J. *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (2001), 34-40.
39. Yam, V. W-W.; Chi-Ling, C.; Chi-Kwan, L.; Man-Chung Wong, K.; *Coord. Chem. Revs.*; 173 (2001), 216-217.
40. Pyykko, P.; Li, J.; Runeberg, N.; *Chem. Phys. Lett.* 218 (1994) 133.
41. Schmidbaur, H. & Schier, A. *Chem. Soc. Rev.*, 37(9), 1931-1951.
42. Bauer, A.; Schmidbaur, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, (1996), 5324.
43. H. Kunkely y A. Vogler, J.; *Organomet. Chem.*, 541, (1997), 177.
44. Carranza, D.; Síntesis y caracterización de compuestos binucleares de oro con diarsinas y tiolatos fluorados. Tesis (Licenciatura). México, UNAM, Facultad de Química, 2014.
45. Lavenn, C.; Guillou, N.; Monge, M.; Podbevsek, D.; Ledoux, G.; Fateeva, A. & Demessence, A.; *Chem. Commun.*, 52(2016), 9063-9066.
46. Duran, U.; Bernès, S.; Torrens, H.; Bautista, J.; Bertran, A.; *Journal of the Mexican Chemical Society*. 47 (2003) 44-52.
47. Heine, J.; Müller-Buschbaum, K.; *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013), 9232.

8. ANEXOS

8-1. Espectrometría de masas

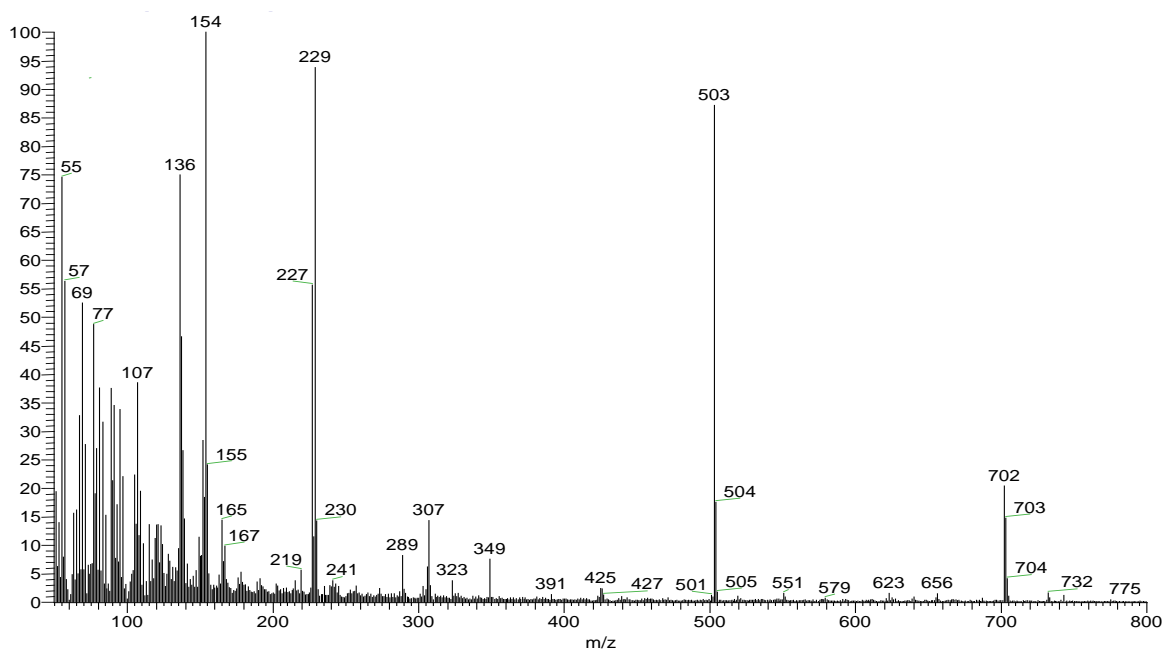


Figura 8-1.1 Espectro de masas del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{AsPh}_3)]$

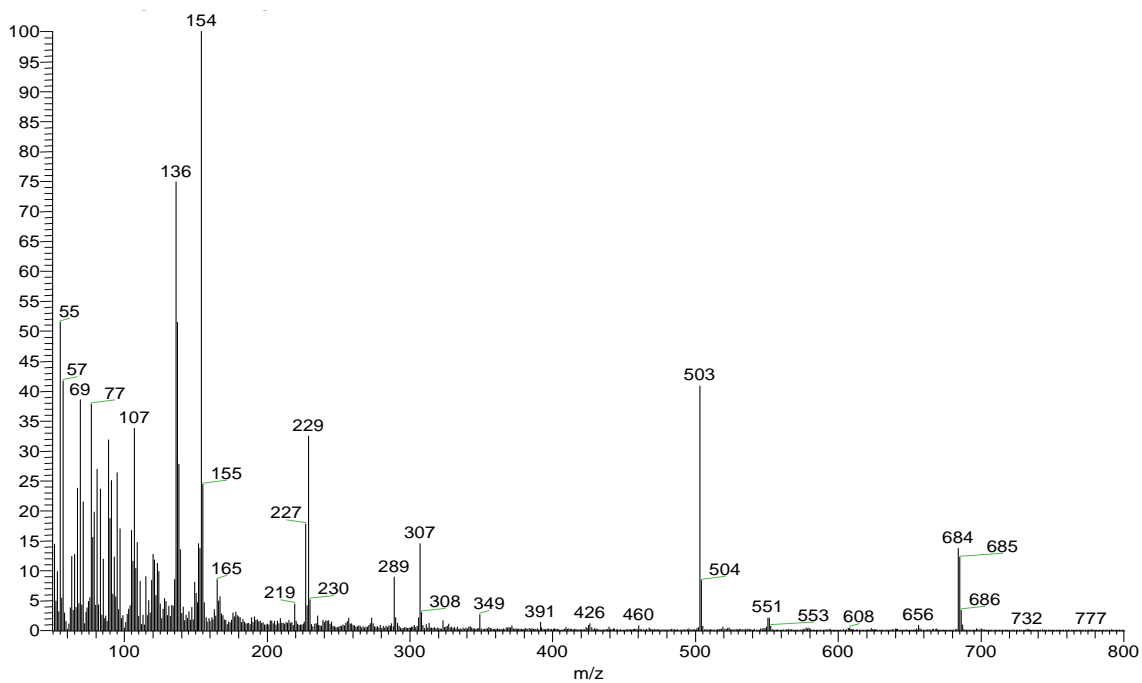


Figura 8-1.2 Espectro de masas del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{AsPh}_3)]$

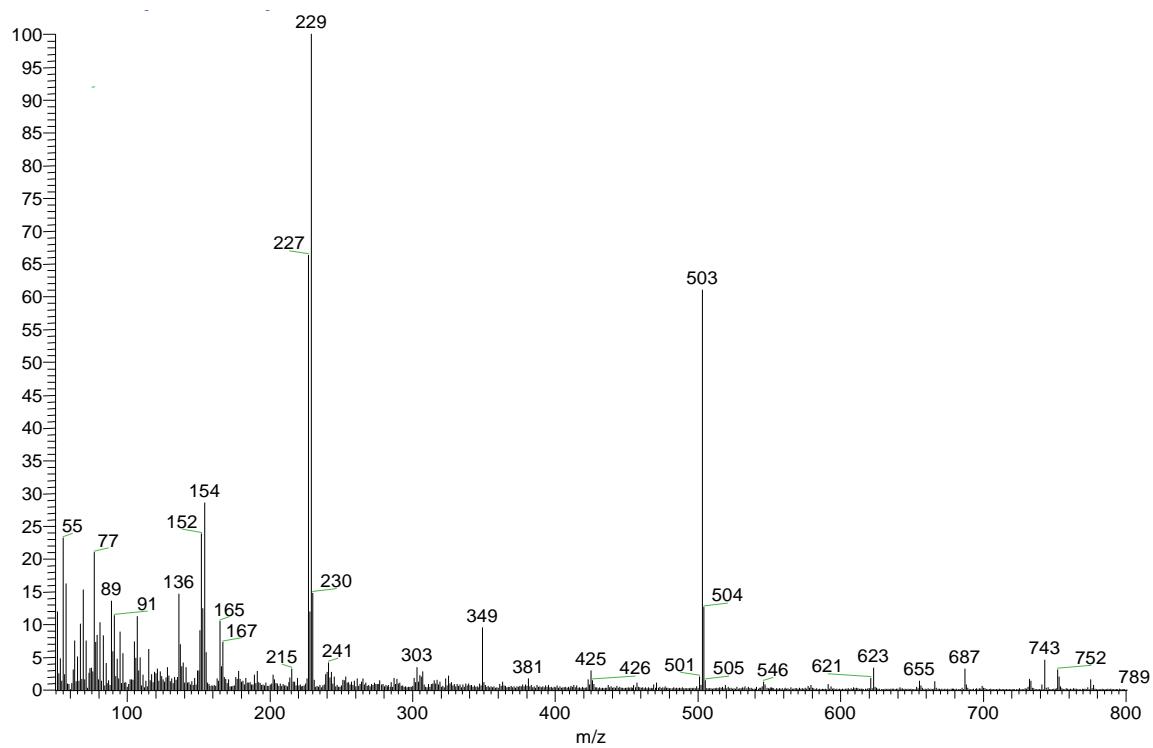


Figura 8-1.3 Espectro de masas del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})(\text{AsPh}_3)]$

8-2. Rayos-X

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

Identification code	shelx
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₅ As Au F ₅ S
Formula weight	702.31
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 8.1012(3) Å α = 90°. b = 11.4137(5) Å β = 97.121(4)°. c = 23.5656(10) Å γ = 90°.
Volume	2162.18(16) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.157 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.472 mm ⁻¹
F(000)	1328
Crystal size	0.570 x 0.430 x 0.400 mm ³
Theta range for data collection	3.570 to 29.507°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -32 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	12263
Independent reflections	5162 [R(int) = 0.0512]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5162 / 0 / 290
Goodness-of-fit on F ²	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0970
R indices (all data)	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1053
Extinction coefficient	0.0085(3)
Largest diff. peak and hole	3.299 and -3.029 e.Å ⁻³

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

Identification code	shelx
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ As Au F ₄ S
Formula weight	684.31
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 8.0360(5) Å α = 90°. b = 11.4428(7) Å β = 96.168(5)°. c = 23.4123(12) Å γ = 90°.
Volume	2140.4(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.124 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.549 mm ⁻¹
F(000)	1296
Crystal size	0.510 x 0.480 x 0.350 mm ³
Theta range for data collection	3.561 to 29.414°.
Index ranges	-9<=h<=10, -14<=k<=15, -32<=l<=31
Reflections collected	12084
Independent reflections	5095 [R(int) = 0.0385]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5095 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	1.103
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0760
R indices (all data)	R1 = 0.0489, wR2 = 0.0817
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.577 and -2.393 e.Å ⁻³

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

Identification code	shelx
Empirical formula	C ₂₅ H ₁₅ As Au F ₇ S
Formula weight	752.32
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 27.4890(16) Å α = 90°. b = 10.5790(6) Å β = 100.606(7)°. c = 16.3222(13) Å γ = 90°.
Volume	4665.5(5) Å ³
Z	8
Density (calculated)	2.142 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.872 mm ⁻¹
F(000)	2848
Crystal size	0.530 x 0.420 x 0.290 mm ³
Theta range for data collection	3.568 to 29.526°.
Index ranges	-36 ≤ h ≤ 31, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	15980
Independent reflections	5683 [R(int) = 0.0846]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5683 / 0 / 286
Goodness-of-fit on F ²	1.087
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1395
R indices (all data)	R1 = 0.0917, wR2 = 0.1618
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	4.439 and -3.451 e.Å ⁻³

Tabla 4. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 8

Identification code	shelx
Empirical formula	C ₂₆ H ₁₈ As Au F ₆ S
Formula weight	748.35
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 12.9182(5) Å α = 89.914(4)°. b = 13.5755(6) Å β = 88.561(3)°. c = 14.5135(6) Å γ = 74.854(4)°.
Volume	2456.03(18) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.024 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.471 mm ⁻¹
F(000)	1424
Crystal size	0.540 x 0.430 x 0.280 mm ³
Theta range for data collection	3.494 to 29.453°.
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	23601
Independent reflections	11637 [R(int) = 0.0890]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11637 / 69 / 610
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1518
R indices (all data)	R1 = 0.0860, wR2 = 0.1710
Extinction coefficient	0.0041(3)
Largest diff. peak and hole	3.809 and -3.328 e.Å ⁻³