



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de oro(I) con bis(difenilfosfino)acetileno y ligantes fluoroazufrados.***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Rafael Adrián Delgadillo Ruiz**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**AÑO 2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. Jesús Gracia Mora

**VOCAL:** Dr. Marcos Flores Álamo

**SECRETARIO:** M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar

**1er. SUPLENTE:** M en C. Víctor Barrera Guzmán

**2° SUPLENTE:** Dr. Hugo Torrens Miquel

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

Laboratorio 209

Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

Facultad de Química, Edificio B Posgrado

Universidad Nacional Autónoma de México

## **ASESOR DEL TEMA:**

**M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar**

## **SUPERVISOR TÉCNICO:**

**Dr. Hugo Torrens Miquel**

## **SUSTENTANTE (S):**

**Rafael Adrián Delgadillo Ruiz**

## **PRESENTACIÓN EN CONGRESOS**

Este trabajo fue presentado en

**50° Congreso Mexicano de Química y**

**34° Congreso Nacional de Educación Química**

En la modalidad de cartel estudiantil

Rafael Adrián Delgadillo Ruiz, Guillermo Moreno-Alcántar, Marcos Flores-Álamo, Hugo  
Torrens Miquel

7 - 10 octubre 2015 Santiago de Querétaro, Querétaro. México.

**51° Congreso Mexicano de Química y**

**35° Congreso Nacional de Educación Química**

En la modalidad de cartel estudiantil

Rafael Adrián Delgadillo Ruiz, Guillermo Moreno-Alcántar, Marcos Flores-Álamo, Hugo  
Torrens Miquel

28 de septiembre - 1 octubre 2016 Pachuca, Hidalgo. México.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de realizar mis estudios de bachillerato y después los de licenciatura, por ayudarme a crecer como profesional y como persona.

A la Facultad de Química por ser mi segunda casa estos últimos años.

**Al CONACYT** por el financiamiento del proyecto de investigación (CB-2012/177498) y a **DGAPA-UNAM** (202314).

A todo el personal de la USAII:

**Q. Georgina Duarte** por los estudios de Espectroscopía de Masas

**Dr. Marcos Flores Álamo** por los estudios de Difracción de Rayos X de Monocristal.

**M. en C. Rosa Isela del Villar Morales** y **Dra. Minerva Monroy Barreto** por los estudios de Resonancia Magnética Nuclear

**M en C. Nayeli López Balbiaux** y **M en I. Víctor Hugo Lemus Neri** por los estudios de Análisis elemental

**Q. Maricela Gutiérrez Franco** por los estudios de Espectroscopia de Infrarrojo

Al **Dr. David Díaz** por el uso del espectrofluorometro necesario para realizar el estudio de luminiscencia.

Al **Dr. Hugo Torrens** por abrirme las puertas del laboratorio 209 y permitirme ser parte de su grupo de Investigación.

Al **M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar** por apoyarme, ayudarme y asesorarme en la realización de este trabajo, resolver todas mis dudas y creer en mí durante los últimos 2 años.

A Los miembros de mi jurado **Dr. Jesús Gracia Mora**, **Dr. Marcos Flores Álamo**, **M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar**, **M en C. Víctor Barrera Guzmán** y **Dr. Hugo Torrens Miquel** por la revisión y aprobación de este trabajo escrito.

# Contenido

1. Introducción .....	1
2. Marco teórico .....	3
2.1 Fluorotiolatos .....	3
2.2 Fosfinas .....	3
2.3 Oro.....	4
2.4 Aurofilia/ Metalofilia .....	5
2.5 Luminiscencia .....	6
2.5.1 Principio de Franck-Condon.....	7
2.5.2 Regla de Kasha.....	8
2.5.3 Desplazamiento de Stokes.....	8
2.6 Apilamiento $\pi$ .....	8
3. Antecedentes.....	10
3.1 Compuestos de oro con fosfinas .....	10
3.2 Compuestos de oro con fosfinas y azufre .....	11
3.3 Compuestos de oro con bis(difenilfosfino)acetileno .....	13
3.4 Compuestos de oro con bis(difenilfosfino)acetileno y azufre.....	14
4. Objetivos.....	16
5. Sección experimental .....	17
5.1 Equipos y reactivos.....	17
5.1.1 Reactivos.....	17
5.1.2 Equipos.....	18
5.2 Procedimientos experimentales.....	19
5.2.1 Síntesis del precursor de oro ( $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ ).....	19
5.2.2 Síntesis del intermediario de oro ( $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppa})]$ ) .....	19
5.2.3 Síntesis de los tiolatos de plomo .....	20
5.2.4 Síntesis de la familia de compuestos de fosfina-oro-tiolato $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	20
6. Resultados y Discusión .....	25
6.1 Caracterización de los compuestos .....	25
6.1.1 Compuesto 1: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-4})_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	25
6.1.2 Compuesto 2: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	29
6.1.3 Compuesto 3: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	39
6.1.4 Compuesto 4: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2})_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	45

6.1.5 Compuesto 5: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	48
6.1.6 Compuesto 6: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	51
6.1.7 Compuesto 7: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	58
6.1.8 Compuesto 8: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	67
6.1.9 Compuesto 9: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	69
6.1.10 Compuesto 10: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	77
6.1.11 Compuesto 11: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	86
6.1.12 Compuesto 12: $[\text{Au}_2(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2(\mu\text{-dppa})]$ .....	90
6.2 Comparación de desplazamiento de $^{31}\text{P}$ -RMN.....	95
6.3 Cristalografía.....	97
6.4 Luminiscencia .....	100
7. Conclusiones.....	105
8. Referencias .....	106
Anexo: Datos Cristalográficos.....	109

## 1. Introducción

México es uno de los mayores productores de fluorita, azufre y oro en el mundo, siendo segundo en producción de fluorita<sup>1</sup>, octavo en la producción de oro y noveno en la producción de azufre. Es por ello que, desde hace varios años, nuestro grupo de investigación ha estado interesado en el desarrollo de la química de nuevos ligandos fluoroazufrados y de sus compuestos de coordinación con metales de transición: oro y plata, los cuales son de especial relevancia para México. Parte del interés en la química de estos metales se ha centrado en el estudio de las llamadas interacciones metalofílicas, interacciones entre los centros metálicos ya sea intramoleculares o intermoleculares, y en el hecho de que muchos de estos compuestos presentan luminiscencia.

El oro es un metal que fue descubierto como pepitas brillantes de color amarillo y es el primer metal conocido por las antiguas civilizaciones. El Símbolo Au deriva de la palabra latina *aurum*, que se relaciona con la diosa del amanecer, aurora. Es el metal más dúctil y maleable, además de que es un buen conductor de calor y electricidad. No se ve afectado por la exposición al aire o a la mayoría de los reactivos. Es inerte y un buen reflector de la radiación infrarroja. El oro tiene el potencial electroquímico más bajo de cualquier metal. Esto significa que el oro en cualquier forma catiónica aceptará electrones de prácticamente cualquier agente reductor para formar oro metálico. Es el más electronegativo de todos los metales, lo cual confirma su carácter noble<sup>2</sup>.

El uso de tiolatos en la química de coordinación es conocida desde los inicios de la misma, sin embargo, una alternativa interesante de estos surge al modificar sus características estéricas y electrónicas mediante la introducción de átomos de flúor, el flúor al ser el elemento más electronegativo tiene importantes efectos sobre la distribución electrónica en el ligante, lo que tiene eco en las propiedades exhibidas por el metal coordinado al átomo de azufre que funge como donador de electrones.

Hoy en día el diseño de nuevos compuestos de coordinación binucleares que contienen ligandos tipo puente ha recibido mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones en auto ensamblaje supramolecular, catálisis, conductividad eléctrica y dispositivos fotoactivos. Los centros con fósforo son especialmente atractivos debido al suave carácter de las fosfinas en



## Introducción

comparación con ligantes donadores con átomos de nitrógeno u oxígeno, así como la posibilidad de seguir la reacción a través de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ . Entre las fosfinas, los ligantes difosfina y especialmente los ligantes con acetileno de la forma  $\text{R}_2\text{PC}\equiv\text{CPR}_2$ , son potencialmente interesantes, por ejemplo, la fosfina bis(difenilfosfino)acetileno (abreviada dppa) la cuál es objeto de estudio de este trabajo, tiene una geometría lineal debida al puente acetilo y dos átomos de fósforo terminales disponibles para coordinar a los centros metálicos. La dppa ha sido utilizada como ligante puente entre centros metálicos o clusters de metales como por ejemplo  $\text{W}_2(\text{CO})_6$ ,  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $\text{Cu}$ -calcógeno,  $\text{Ru}_3$ -cluster,  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ ,  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$ ),  $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  y  $\text{Ru}(\text{acac})_2^3$ .

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de  $\text{Au}(\text{I})$  (configuración  $5d^{10}$  y geometría lineal) con ligantes fluoroazufrados, en los cuales se busca que a través de la variación de las propiedades estéricas y electrónicas de los tiolatos sea posible observar una influencia en las propiedades del metal de transición al que están unidos, en este caso oro. Mientras que el otro ligante que se utiliza (la fosfina), al ser un ligante puente crea compuestos binucleares en los que se puede promover interacciones entre los centros de oro las cuales en ocasiones se han asociado a la existencia de luminiscencia.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Fluorotiolatos

Los tiolatos son aniones derivadas de los tioles, compuestos orgánicos análogos de los alcoholes donde el oxígeno se ha sustituido por un azufre. Los tiolatos han sido ampliamente utilizados como ligantes desde los inicios de la química de coordinación<sup>4</sup>.

Una forma de hacer cambios a los tiolatos es mediante la adición de átomos de flúor a la estructura orgánica de los mismos (Figura 1). El flúor al ser el elemento más electronegativo tiene importantes efectos sobre la distribución electrónica en el ligante, por ejemplo, en el caso de los feniltiolatos, mientras más átomos electroattractores haya en el tiolato la basicidad del átomo de azufre disminuye debido a que la polarización de la densidad electrónica ahora se encuentra en el anillo de benceno, lo cual también favorece a una retrodonación por parte del centro metálico. De esta manera se puede hacer una variación racional en las propiedades estéricas y electrónicas de una familia de tiolatos y así poder analizar su influencia en las propiedades de los metales a los que se encuentren unidos.

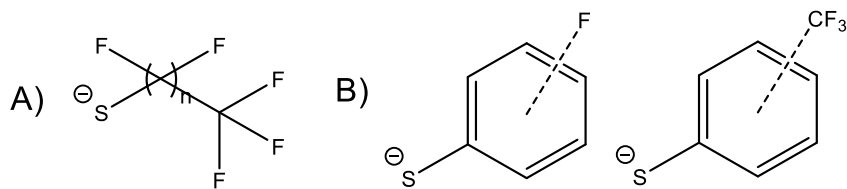


Figura 1. Estructura general de los ligantes fluoroazufrados.

La basicidad del átomo de azufre en los tiolatos fluorados puede modificarse si se cambia el sustituyente R a la que se encuentre unido, al cambiar la cantidad de átomos de flúor o la posición en la que se encuentran en dicho sustituyente<sup>5</sup>.

### 2.2 Fosfinas

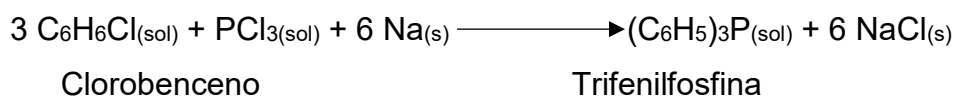
La fosfina ( $\text{PH}_3$ ) también conocida como hidruro de fósforo, fosfamina o fosfano es un gas incoloro a temperatura ambiente, inflamable y muy tóxico. Es inodoro cuando se encuentra en estado puro, es escasamente soluble en agua. Comparada con el amoníaco es apenas básica, pero la basicidad aumenta conforme se introducen grupos alquilo en la molécula de la fosfina

Marco teórico

y resultan las fosfinas primarias, secundarias y terciarias, así como las bases de fosfonio cuaternario<sup>5</sup>.

A excepción de la metilfosfina, que es gas, las alquilfosfinas son líquidos o sustancias de punto de fusión bajo, insolubles en agua de olor desagradable y alta toxicidad, que en su mayoría se disuelven en disolventes pocos polares. Su tendencia a reaccionar con el oxígeno del aire es muy alta<sup>6</sup>.

Para obtener fosfinas *aromáticas terciarias* se utiliza la reacción de halogenuros de arilo con tricloruro de fósforo en presencia de sodio llamada síntesis de Wurtz-Fitting modificada (Esquema 1).



*Esquema 1. Reacción general para la síntesis de fosfinas aromáticas terciarias.*

Particularmente el bis(difenilfosfino)acetileno que es la fosfina utilizada en el presente trabajo se prepara a partir del  $\text{XMgC}\equiv\text{CMgX}$  y  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ <sup>4</sup>, Esquema 2.



*Esquema 2. Síntesis del bis(difenilfosfino)acetileno.*

## 2.3 Oro

El oro es un metal que fue descubierto como pepitas brillantes de color amarillo y es el primer metal conocido por las antiguas civilizaciones. El Símbolo Au deriva de la palabra latina *aurum*. A lo largo de la historia el oro ha tenido diversos usos, por ejemplo:

- Por el imperio persa en obras de arte.
- Por los antiguos egipcios como joyería (hasta el día de hoy).
- Como moneda por los mercantes de Lidia (los primeros en hacer una moneda alrededor del año 700 a.c.).

Es el metal más dúctil y maleable, además de que es un buen conductor de calor y electricidad. El oro tiene el potencial electroquímico más bajo de cualquier metal. Esto significa que el oro en cualquier forma catiónica aceptará electrones de prácticamente cualquier agente reductor para formar oro metálico<sup>2</sup>. Es el más electronegativo de todos los metales (2,4 en la

Marco teórico

escala de Pauling), lo cual confirma su carácter noble, siendo el más noble de los metales al no ser atacado por oxígeno o azufre. Su punto de fusión es de 1063°C y el de ebullición es de 2970°C, tiene una densidad de 19,3 g/mL, su número atómico es 79 y su masa atómica 196,967 g/mol.

La configuración electrónica del oro es  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ . El oro tiene un isotopo estable ( $^{197}\text{Au}$ ), sin embargo, el isotopo radiactivo  $^{198}\text{Au}$  se utiliza en radiaciones medicinales<sup>7</sup>, en diagnóstico y en algunas aplicaciones industriales como trazador.

El oro puede tener varios estados de oxidación que van desde (-1) hasta (+5), la mayoría de los compuestos tienen los estados de oxidación +1 o +3, siendo el más común de estos dos el +1 los cuales tienen una configuración de capa llena  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$  y presentan geometrías lineales, trigonales y tetraédricas, siendo la geometría lineal la más frecuente.

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado varios compuestos de coordinación de oro(I) con diferentes ligantes tiolatos fluorados y fosfinas como las tu la JohnPhos<sup>8</sup>, la XPhos<sup>9</sup>, fluoroarilfosfinas<sup>10</sup>, arsinas<sup>11</sup>, los cuales presentan luminiscencia y en algunas ocasiones interacciones aurofílicas.

## 2.4 Aurofilia/ Metalofilia

Muchos de los compuestos de coordinación de oro presentan interacciones entre sus átomos metálicos, una interacción débil para ser considerada un enlace formal como tal, pero no tanto como para que sea ignorada (más fuerte que las fuerzas de Van der Waals) ya que la energía de esta interacción es comparable con los enlaces de hidrógeno en el intervalo de 7-10 Kcal/mol. Esta interacción fue llamada en 1989 aurofilia por Schmidbaur<sup>12</sup> y para ser considerada una interacción aurofílica la distancia máxima entre los dos o más átomos de oro debe ser de 3.6 Å que es la suma de los radios de Van der Waals, en promedio estas interacciones rondan los 3 Å de distancia.

El termino aurofilia se refiere solamente a los compuestos de coordinación que tienen interacción Au-Au, sin embargo, se ha observado que otros centros metálicos presentan interacciones de naturaleza similar, a las cuales se les ha denominado genéricamente interacciones metalofílicas.

Una de las implicaciones más interesantes de esta interacción es que se da entre dos (o más) átomos metálicos con la misma carga eléctrica, lo normal es que se dé una repulsión entre dos (o más) cargas iguales, pero en estos casos lo que se da es una atracción entre dos (o más) átomos de la misma carga (cationes o aniones), lo que resulta realmente interesante. Además, se da entre dos o más átomos de oro, ya que no solamente se puede dar la interacción de una manera intramolecular, sino que también de forma intermolecular con moléculas vecinas<sup>13</sup>.

Muchos de los compuestos de oro que presentan estas interacciones también presentan una intensa luminiscencia.

## 2.5 Luminiscencia

Se entiende por material luminiscente aquel que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética, además de energía térmica. Esta radiación suele aparecer en la zona visible, aunque en algunas ocasiones puede aparecer en el infrarrojo o incluso en el ultravioleta.

Dependiendo de cuál sea la fuente de excitación existen diferentes tipos de luminiscencia, por ejemplo:

- Fotoluminiscencia- Excitación proveniente de radiación electromagnética (frecuentemente radiación ultravioleta).
- Catodoluminiscencia- Excitación proveniente de un rayo de electrones.
- Electroluminiscencia- Excitación proveniente de un campo eléctrico.
- Quimioluminiscencia- Excitación proveniente de una reacción química.

De esta manera, en un primer paso se produce la absorción de energía por el centro luminiscente, llamado activador, elevando la molécula a un estado excitado, a continuación, ésta regresa al estado fundamental mediante la emisión de radiación (desde el estado fundamental más bajo de acuerdo a la Regla de Kasha).

El estado excitado tiene parámetros estructurales diferentes que el estado fundamental, por lo que también tiene distancias de equilibrio diferentes (principio de Franck-Condon), lo que provoca que la energía de excitación sea distinta a la de emisión, en la mayoría de los casos dicha energía es menor (a este fenómeno se le denomina desplazamiento de Stokes).

Por otro lado, un parámetro muy importante es el *tiempo de vida media* del estado excitado, es decir, el tiempo que tarda en producirse la emisión después de que se produce la excitación. Bajo este parámetro los materiales luminiscentes se clasifican en fosforescentes cuando el tiempo de vida media es largo (incluso de segundos), o en fluorescentes cuando los tiempos de vida media son cortos ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  segundos). Este tiempo de vida media tiene que ver, entre otras cosas, con la naturaleza de las transiciones ya sean permitidas o prohibidas considerando la regla de selección de espín, en la Figura 2 se puede observar gráficamente de manera muy simple lo dicho anteriormente. En la Figura 2 el proceso *a* se da a partir de un estado excitado singlete, el cual es un proceso permitido por espín debido a que el estado fundamental resultante tiene espines apareados, por lo que el tiempo de vida media del estado excitado es corto (fluorescencia). Por otro lado, el proceso *b* se produce a partir de un estado excitado triplete, un proceso prohibido por espín, ya que una transferencia directa del electrón desde el nivel superior, daría como resultado un estado fundamental con dos electrones en el nivel inferior con los espines paralelos (es decir, iguales), lo que incumpliría el *principio de exclusión de Pauli*, lo que da como consecuencia que el tiempo de vida media del estado excitado sea largo (fosforescencia)<sup>14</sup>.

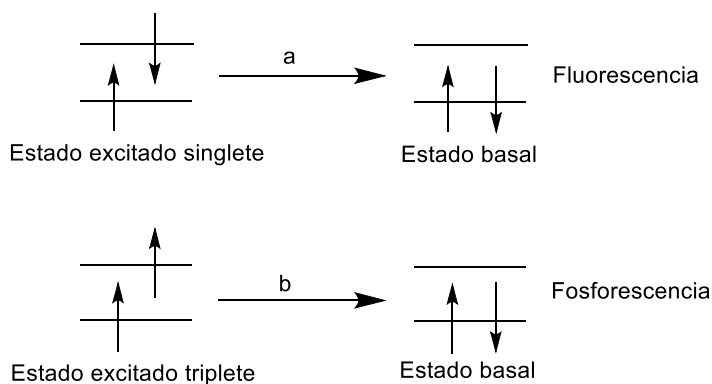


Figura 2. Imagen donde se observa la diferencia de Fluorescencia y Fosforescencia.

### 2.5.1 Principio de Franck-Condon

El principio de Franck–Condon es una regla en espectroscopia y química cuántica que explica la intensidad de las transiciones vibrónicas. Las transiciones vibrónicas son los cambios simultáneos en los niveles de energía electrónicos y vibracionales de una molécula debidos a la absorción o emisión de un fotón<sup>15</sup>. Por tanto, si la molécula se va a mover a un nuevo nivel vibracional durante la transición electrónica, este nuevo nivel vibracional debe ser

instantáneamente compatible con las posiciones nucleares y el momentum (cantidad de movimiento) del nivel vibracional de la molécula en el estado electrónico que lo origina<sup>16</sup>.

### 2.5.2 Regla de Kasha

La regla de Kasha es un principio fotoquímico que postula que, tras la absorción de un fotón por una molécula en su estado fundamental y la consiguiente población de estados electrónicos excitados, la emisión radiativa, tanto fluorescencia como fosforescencia, sucede desde el estado excitado de menor energía de la molécula (Figura 3). A este proceso se le conoce también como conversión interna<sup>17</sup>.

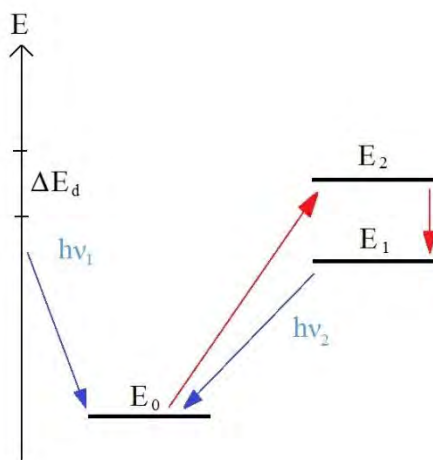


Figura 3. Esquema de la regla de Kasha.

### 2.5.3 Desplazamiento de Stokes

Se observa que las bandas de fluorescencia molecular están formadas principalmente por bandas que tienen longitudes de onda más largas y, por tanto, energías menores que la banda de radiación responsable de su excitación. Este desplazamiento hacia longitudes de onda mayores se llama desplazamiento de Stokes<sup>17</sup>.

## 2.6 Apilamiento $\pi$

En química supramolecular, el apilamiento se refiere a un ordenamiento en pila, frecuentemente de moléculas aromáticas, que es adoptado debido a interacciones

interatómicas. El apilamiento es referido frecuentemente como una interacción  $\pi$ - $\pi$ . El ejemplo más común de un sistema apilado se encuentra en los pares de bases consecutivos de ADN. El apilamiento también se encuentra frecuentemente en proteínas, donde dos anillos relativamente no polares se ubican uno sobre otro.

Las interacciones aromático – aromático juegan un papel esencial en la estructura biológica de macromoléculas como en el ADN y proteínas, así como su interacción con pequeñas moléculas. Burley y Petsko<sup>18</sup> demostraron en un estudio de 34 proteínas que en promedio el 60% de las cadenas laterales de aromáticos involucran interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

Hay tres formas distintas en las que se pueden dar estas interacciones o apilamientos  $\pi$ : en forma de sándwich, en forma de T y paralelo desplazado (Figura 4). En la forma de sándwich ambos anillos aromáticos se encuentran paralelos entre si y los centroides de ambos anillos quedan uno encima del otro, provocando una interacción entre los centros de ambos anillos (de las nubes  $\pi$ ). En la forma de T un anillo queda en posición perpendicular al otro anillo aromático estableciéndose una interacción entre el protón de un anillo con el centro del otro anillo aromático. La última forma paralelo desplazado como su nombre lo dice ambos anillos están paralelos uno al otro, pero a diferencia de la forma de sándwich no se encuentra uno justo encima del otro, sino que uno se encuentra desplazado provocando que se den interacciones del centroide del anillo aromático con los átomos del otro anillo (hidrógenos, sustituyentes en la posición y carbonos).

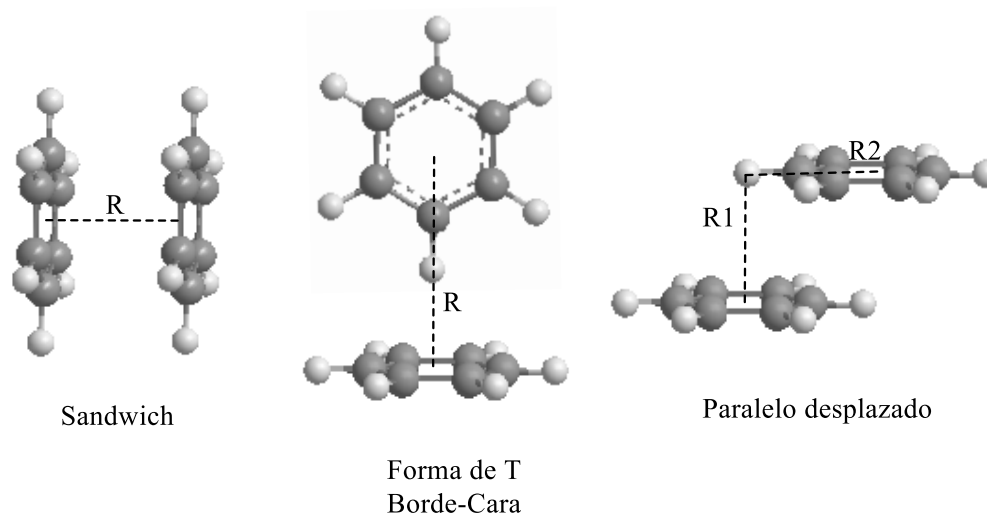


Figura 4. Se muestran los tres diferentes tipos de interacciones  $\pi$  que se pueden dar.



### 3. Antecedentes

#### 3.1 Compuestos de oro con fosfinas

Existe a la fecha una importante cantidad de reportes de compuestos de coordinación de oro(I) con fosfinas como ligantes, el auge en la generación de este tipo de compuestos se debe a sus posibles aplicaciones en varias ramas de la química, desde la química inorgánica medicinal, con el uso de auranofin como antiartrítico, hasta el desarrollo de compuestos luminiscentes, pasando por la química supramolecular y la catálisis.

En cuanto al estudio supramolecular de los compuestos de coordinación de oro(I) dos factores estructurales son muy importantes: la tendencia a coordinarse en una geometría lineal y la recurrente formación de interacciones débiles metal-metal (aurofilia). Estos comportamientos se han estudiado y aprovechado en la construcción de sistemas supramoleculares, por ejemplo en la serie de compuestos de coordinación homolépticos de Au es con ligantes bidentados  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  donde  $n = 1, 2, 3$  o  $5$ , los cuales forman estructuras tipo anillo, con una proporción 2:2 (Figura 5)<sup>19</sup>.

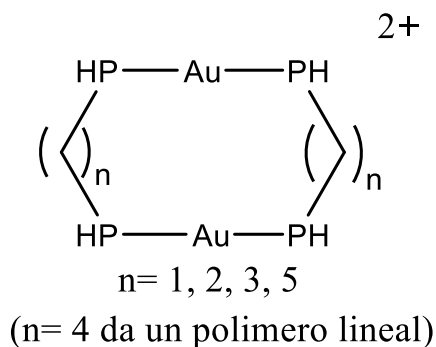
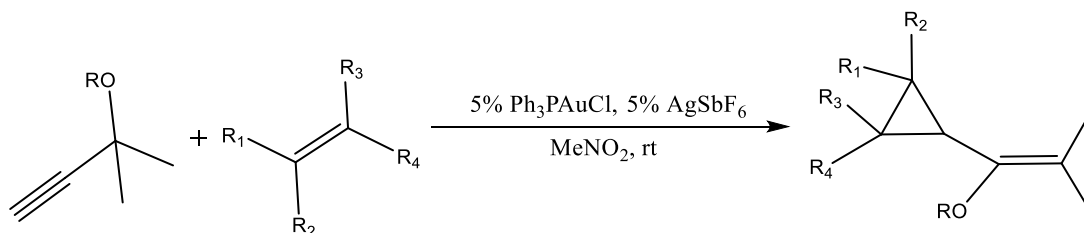


Figura 5. Estructura de un ciclo de 6 miembros puentado por interacciones aurofílicas.

Los compuestos de coordinación Au(I) con fosfina han sido ampliamente estudiados en catálisis en una gran variedad de transformaciones orgánicas (Esquema 3). Entre las reacciones más estudiadas se encuentra la activación de alquinos a través de una adición nucleofílica, los estudios más recientes sugieren que se forma un intermediario tipo carbeno<sup>20</sup>.



Esquema 3. Reacción de ciclopropanación catalizada por Au(I).

El primer compuesto de coordinación de oro luminiscente fue el  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  el cual fue reportado y describieron sus propiedades fotoluminiscentes Dory y colaboradores<sup>21</sup> en 1970 (Figura 6). Desde entonces una buena cantidad de compuestos luminiscentes con oro y fosfinas se han encontrado, generalmente utilizando como ligantes aniónicos halogenuros.

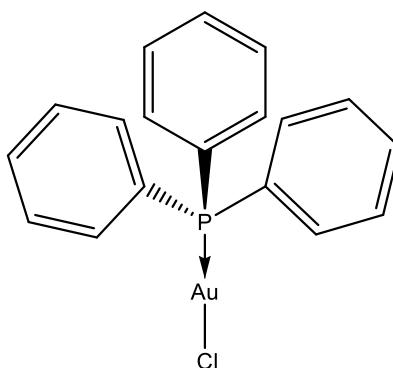


Figura 6. Primer compuesto de Au(I) luminiscente.

### 3.2 Compuestos de oro con fosfinas y azufre

El oro(I) es un ácido blando por ello es de esperarse que presente afinidad a ligantes con átomos donadores blandos como el azufre según la teoría de ácidos y bases duros y blandos. Yam y colaboradores usaron ligantes fosfinas como grupos solubilizantes para la preparación de compuestos de coordinación con sulfuros de Au(I), dichos compuestos son luminiscentes y presentan una alta nuclearidad (hexanuclear<sup>22</sup>, decanuclear<sup>23</sup> y dodecanuclear<sup>24</sup>), estos

## Antecedentes

cúmulos de alta nuclearidad presentan en las estructuras cristalinas de rayos X una interacción intramolecular aurofílica con distancias de 2.939-3.3775 Å (Figura 7).

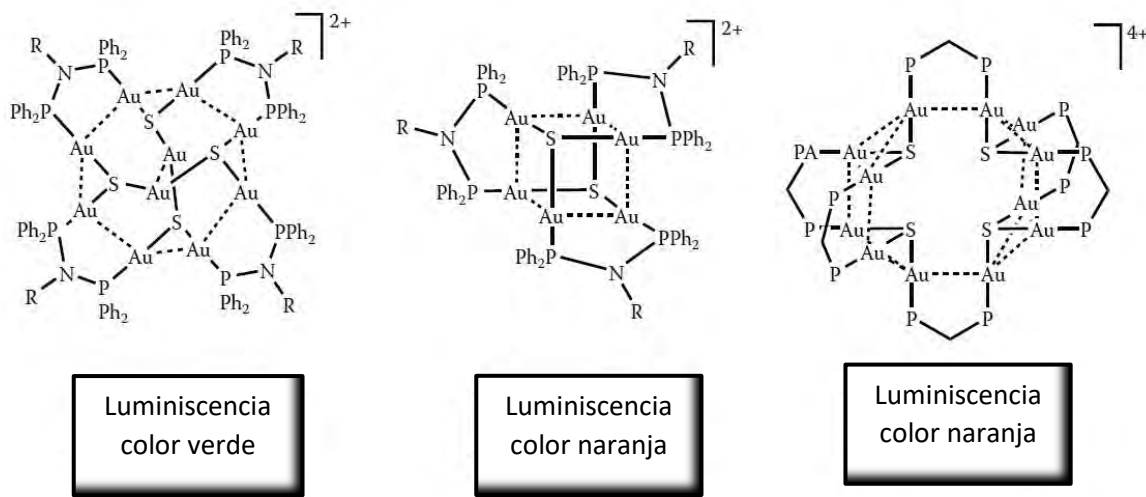


Figura 7. Imagen donde se muestran los cúmulos de oro de alta nuclearidad.

Por otro lado, además de grandes cúmulos con fosfinas y sulfuros como grupos protectores se empezaron a reportar compuestos de coordinación de oro(I) con nuclearidad relativamente baja con tiolatos como ligantes.

Fackler y colaboradores<sup>25</sup> estudiaron las propiedades luminiscentes de una serie de compuestos de coordinación monoméricos de oro(I) con fosfinas y tiolatos como ligantes. Se encontró que todos los compuestos fueron luminiscentes a 77 K en estado sólido con un máximo de emisión de 413-702 nm, y se encontró que la emisión de estos compuestos mononucleares puede ser afectada tanto por los sustituyentes en el tiolato como por la presencia de las interacciones aurofílicas entre moléculas vecinas. En vista de que el tiempo de vida media de la luminiscencia era de microsegundos ( $10^{-6}$  s), la emisión originada por estos compuestos fue asignada a un estado excitado triplete (proceso prohibido por espín) debido a la transferencia de carga ligante-metal (LMCT) del  $S \rightarrow Au - -Au$ , es decir, del tiolato a la interacción aurofílica (Au-Au). Por su parte Nakamoto y colaboradores<sup>26</sup> reportaron una serie de compuestos mononucleares de coordinación luminiscentes de bis(bencentiolato)oro(I). Estos compuestos de coordinación exhiben una emisión en estado sólido a temperatura ambiente, con un máximo de emisión de 438-529 nm que depende del sustituyente en el anillo de benceno. A diferencia de la mayoría de los sistemas Au(I)-tiolato, la emisión fue sugerida

proveniente de una transferencia de carga metal-ligante (MLCT) o transición centrada en el ligante.

### 3.3 Compuestos de oro con bis(difenilfosfino)acetileno

Desde 1968 se empezó a tener interés en los compuestos de coordinación de Au(I) con bis(difenilfosfino)acetileno (dppa), esto debido a otra difosfina, la 1,2-bis(difenilfosfino)tetrafluorociclobutano (II) (ffos), la cual se comporta como un agente quelante bidentado en compuestos con halogenuros metálicos, en ese momento no se sabía mucho acerca de la difosfina dppa y su esqueleto lineal PCCP sugería la posibilidad de tener un comportamiento muy diferente en comparación con la quelante difosfina de etileno.

El ácido cloroáurico al reaccionar con la fosfina bis(difenilfosfino)acetileno (dppa) en etanol da como producto un polvo blanco diamagnético con formula empírica  $(AuCl)_2dppa$ , se pueden preparar los análogos compuestos con yoduro o  $NCS^-$  con una reacción de metátesis al reaccionar el compuesto de coordinación de oro con yoduro o con tiocianato de potasio respectivamente. Para obtener el producto con bromo en lugar de cloro se tiene que hacer por medio de la reducción de tetrabromoaurato de potasio con el ligante en etanol.

La ausencia de la banda de vibración  $C\equiv C$  en el espectro de infrarrojo del compuesto  $(AuCl)_2dppa$  y la aparición de esta vibración en el espectro de Raman en frecuencias de 30-40  $cm^{-1}$  mayores que en el ligante libre sugiere que este ligante se coordina por medio de ambos fósforos, pero el enlace triple no se coordina. El espectro de infrarrojo lejano de este compuesto fue un indicativo fuerte de que el oro se encontraba dicoordinado. También se sabía que por el esqueleto rígido PCCP y que por la "mordida" que era de 4.7 Å la dppa era incapaz de formar quelatos. Con todo esto, se sugirió que la estructura de este compuesto era lineal con la dppa actuando como puente entre los dos átomos de oro, como se observa en la Figura 8.

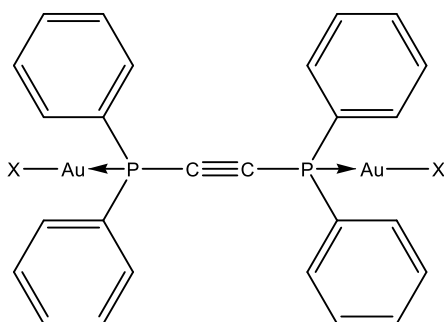


Figura 8. Estructura propuesta del compuesto de coordinación de Au con dppa.

Las mediciones de peso molecular indicaron la presencia de especies dinucleares  $(AuX)_2(dppa)_2$  en solución. La estructura más probable para este compuesto es la sugerida en la Figura 9, en donde tres moléculas de difosfina puentean simétricamente dos átomos tetraédricos de  $Au(I)^{27}$ .

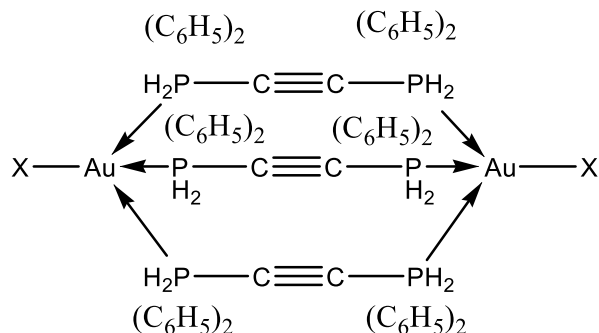


Figura 9. Estructura probable propuesta de la especie dinuclear  $(AuX)_2(dppa)_2$ .

En 2004 Laguna y colaboradores obtuvieron estructuras cristalinas de la estructura propuesta anteriormente<sup>28</sup>.

### 3.4 Compuestos de oro con bis(difenilfosfino)acetileno y azufre

El compuesto  $[Au_2Cl_2(\mu-dppa)]$  es usado como reactivo para sintetizar los compuestos con tiolatos través de la sustitución del cloruro, como los obtenidos en 2003 por Chia y colaboradores  $[(dppa)\{Au(SCNPh-IMes)\}_2](PF_6)_2$  (Figura 10)<sup>29</sup>.

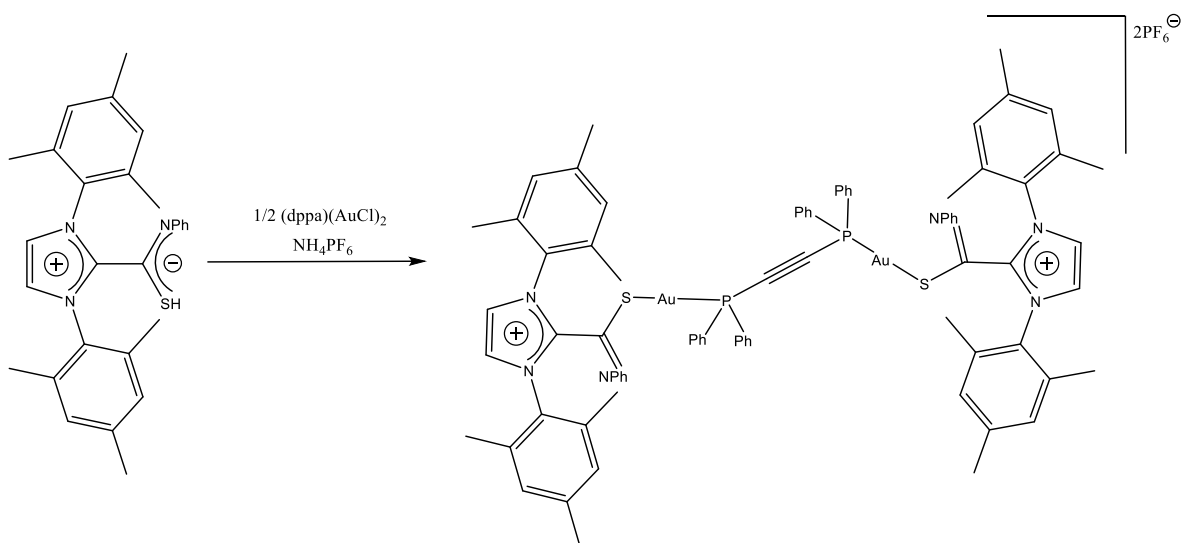


Figura 10. Ejemplo de un compuesto de Au con dppa y un tiolato.

Por otro lado, de este mismo tipo de compuestos se encuentra reportado el compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})]^{28}$ , el cual se replicó en este trabajo a fin de estudiar sus propiedades luminiscentes. Dicho compuesto fue obtenido como un polvo blanco con rendimiento del 67% por una ruta de síntesis distinta a la presentada más adelante en este trabajo. Se reporta la estructura cristalina (Figura 11), sin embargo, algo muy importante a resaltar es que no reportan interacciones aurofílicas que, en el polimorfo obtenido en este trabajo, si se reportan.

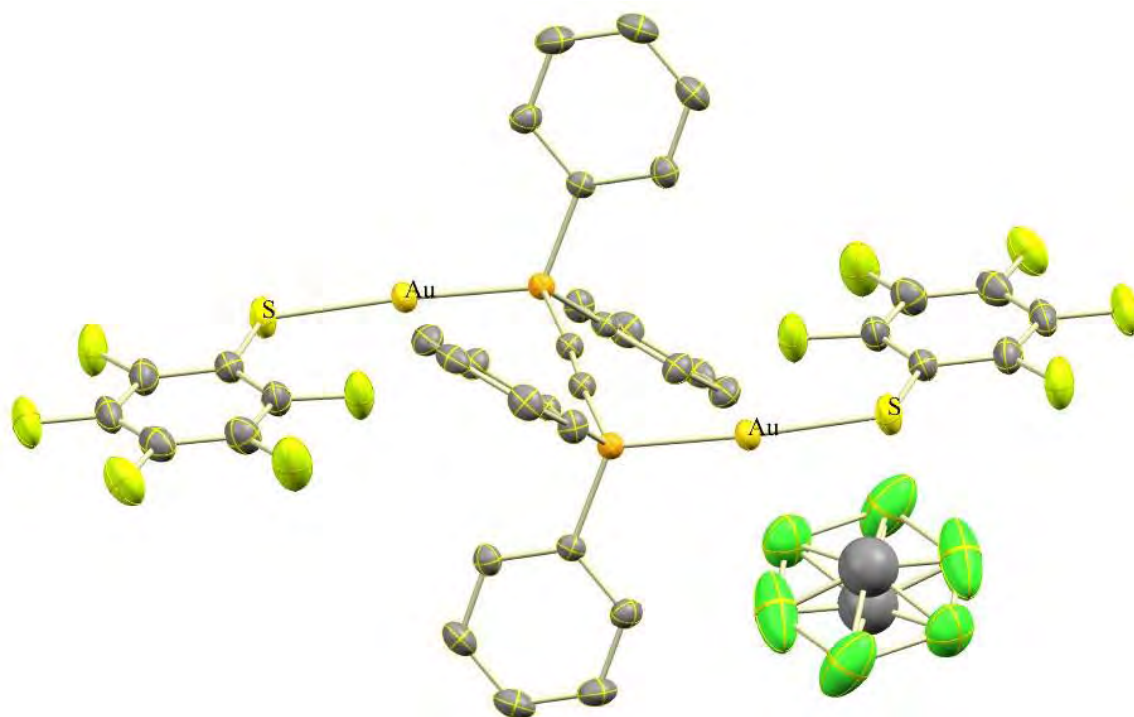


Figura 11. Estructura de rayos X del compuesto  $\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})$  reportado en la literatura.

## 4. Objetivos

Realizar la síntesis y caracterización de una familia de compuestos de coordinación de Au(I) con la fosfina bis(difenilfosfino)acetileno (dppa) y diferentes tiolatos fluorados (Figura 12). Para así observar la presencia e influencia de interacciones aurofílicas en la estructura cristalina y la luminiscencia producto de estas interacciones.

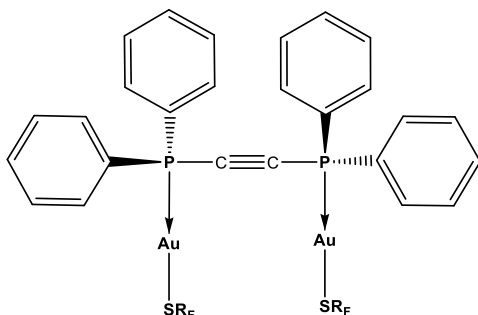


Figura 12. Estructura general de la familia de compuestos sintetizados.

Donde  $R_F$  es:  $C_6F_4CF_3$ -4 **1**,  $C_6F_5$  **2**,  $C_6HF_4$  **3**,  $C_6H_4(CF_3)$ -2 **4**,  $C_6H_4(CF_3)$ -4 **5**,  $C_6H_3F_2$ -2,4 **6**,  $C_6H_3F_2$ -3,5 **7**,  $C_6H_3(CF_3)$ -3,5 **8**,  $C_6H_4F$ -2 **9**,  $C_6H_4F$ -3 **10**,  $C_6H_4F$ -4 **11** y  $CH_2CF_3$  **12**. La estructura de estos tiolatos se muestra en la Figura 13.

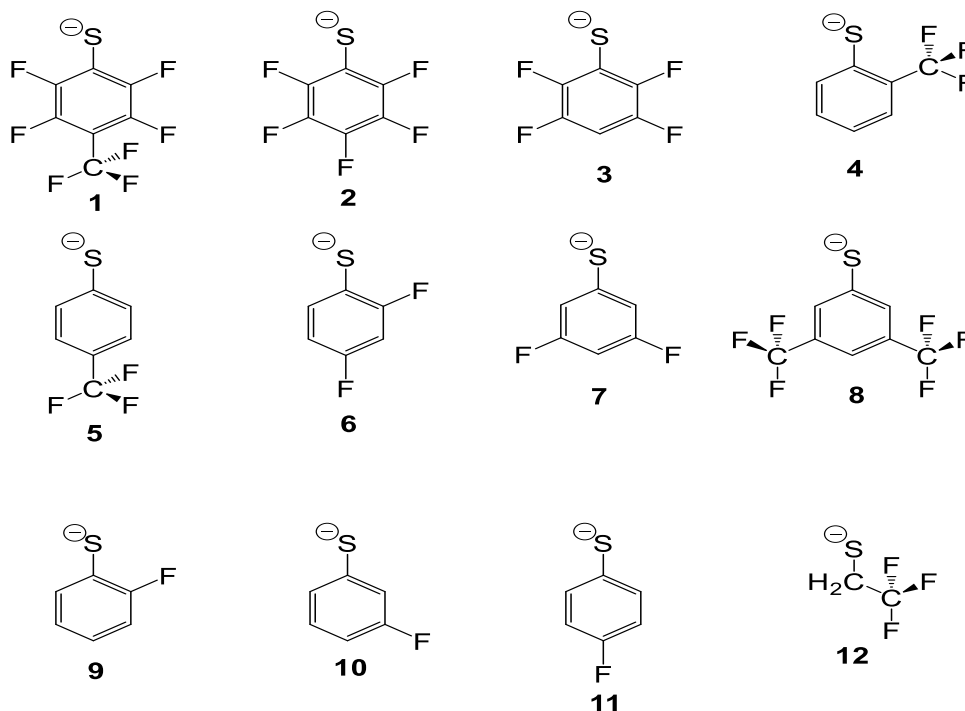


Figura 13. Estructura de los tiolatos fluorados utilizados en este trabajo.

## 5. Sección experimental

### 5.1 Equipos y reactivos

#### 5.1.1 Reactivos

Los disolventes orgánicos utilizados, fueron obtenidos de fuentes comerciales y utilizados sin tratamiento previo. El agua utilizada es destilada y desionizada utilizando sistemas de resinas y membranas comerciales.

El tetracloroaurato de potasio, los tioles fluorados y la fosfina fueron utilizados sin ningún tratamiento previo, tal cual fueron obtenidos de los proveedores comerciales, la Tabla 1 detalla las fuentes y pureza de cada uno de los reactivos.

*Tabla 1. Tabla de reactivos usados y su pureza.*

Reactivo	Marca	Pureza (%)
K[AuCl <sub>4</sub> ]	Sigma-Aldrich	99
(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )-4)SH	Sigma-Aldrich	98
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> SH	Sigma-Aldrich	97
(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-4)SH	Sigma-Aldrich	97
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-2)SH	Sigma-Aldrich	97
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-3)SH	Sigma-Aldrich	95
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4)SH	Sigma-Aldrich	98
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )-2)SH	Sigma-Aldrich	96
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> )-4)SH	Sigma-Aldrich	96
(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> -3,5)SH	Sigma-Aldrich	94
(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> -2,4)SH	Sigma-Aldrich	97
CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	95
K(AuCl <sub>4</sub> )	Sigma-Aldrich	98
dppa	Strem Chemicals	97



### 5.1.2 Equipos

Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractor de rayos X de monocristal Oxford Gemini ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073$  o  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) con detector de área de 135 mm Atlas, equipado con un sistema criogénico Cryojet.

Los espectros de RMN se obtuvieron con Espectrómetro de RMN de 9.4 T Marca Varian Modelo VNMRS; sonda Broad Band Switchable de dos canales de radiofrecuencia ( $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ ) ( $^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ ); sonda de Detección Indirecta de dos canales de radiofrecuencia ( $^1\text{H}$ ) ( $^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ ); sonda Broad Band para RMN de sólidos (4 mm) de dos canales de radiofrecuencia ( $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ ) ( $^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ ). Espectrómetro de RMN de 9.4 T Marca Varian Modelo MR; sonda de Detección Indirecta de dos canales de radiofrecuencia ( $^1\text{H}$ ) ( $^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ ). Los disolventes usados en esta técnica son disolventes deuterados. Los más comúnmente utilizados son:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ .

La espectrometría de masas  $\text{FAB}^+$  se efectuó en una unidad The MStation JMS-700 en el instituto de química de la U.N.A.M. y en un Espectrómetro de Masas marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a Cromatógrafo de Gases marca Thermo, modelo Trace GC Ultra (columna capilar DB5) en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria (USAI). Las matrices que se utilizan para esta técnica de ionización son: alcohol 3-nitrobencílico, glicerol.

Los espectros de IR fueron obtenidos por reflexión total atenuada (ATR) en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum 400 con accesorio de ATR. En la región de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

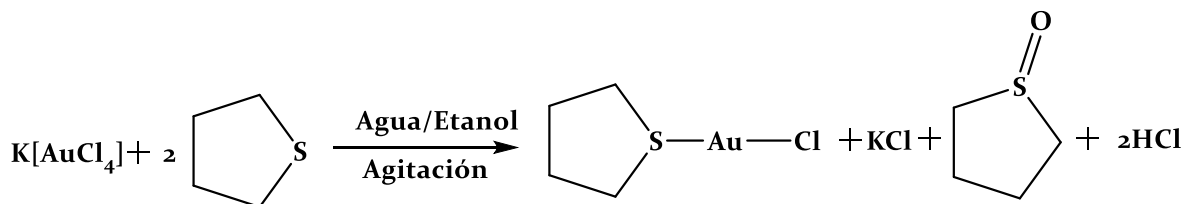
El análisis elemental de las muestras se realizó utilizando un equipo Fisions EA1108.

Los espectros de absorción y emisión fueron obtenidos en estado sólido en un espectrofluorómetro Horiba Fluoromax-4, con lámpara de 150 W de Xenon libre de ozono con un monocromador de rango óptico de 220 a 600 nm para la excitación y un rango óptico de 290 a 850 nm para la emisión.

## 5.2 Procedimientos experimentales

### 5.2.1 Síntesis del precursor de oro ([AuCl(SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)])

El precursor de oro [AuCl(SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)] se sintetizó mediante la reducción de Au(III) a Au(I) por una molécula de tetrahidrotiofeno y la posterior coordinación de otra molécula al Au(I) (Esquema 4), siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

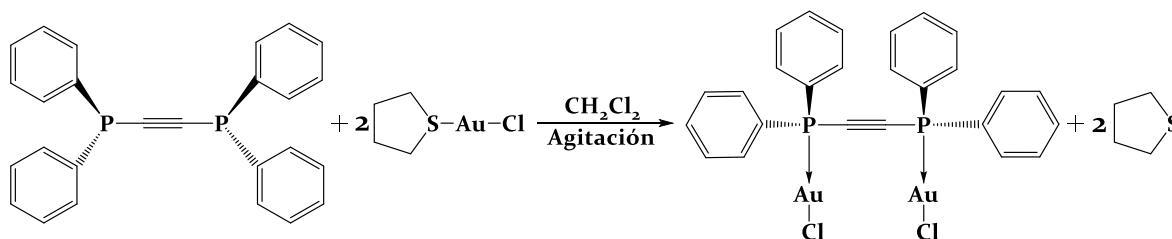


Esquema 4. Reacción de reducción de Au(III) a Au(I) y coordinación a THT y Cl.

Se colocan 5 g (13.30 mmol) de K[AuCl<sub>4</sub>] disueltos en 50 mL de agua destilada y 10 mL de etanol, en un matraz de 100 mL, a temperatura ambiente y con agitación, se observa una disolución amarilla a la cual se le agregaron gota a gota 2.8 mL (31.75 mmol) de tetrahidrotiofeno (SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>). Se observa la rápida formación de un precipitado color blanco. Después de 15 minutos se filtra el precipitado y se lava con 2 porciones de etanol y se deja secar al vacío con lo cual se obtiene el precursor [AuCl(SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)].

### 5.2.2 Síntesis del intermediario de oro ([Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)])

El intermediario de oro se sintetizó mediante la sustitución de tetrahidrotiofeno por la fosfina (Esquema 5), siguiendo el procedimiento descrito a continuación.



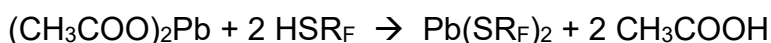
Esquema 5 Reacción de sustitución del ligante para obtener el compuesto: [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)]

Se colocan 0.3110 g (0.79 mmol) de bis(difenilfosfina)acetileno (dppa) y 0.5020 g (1.57 mmol) de [AuCl(SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)] en 30 mL de diclorometano la mezcla se mantiene en agitación

durante 2 horas, se observa la formación de un precipitado color blanco. Se agrega hexano para precipitar todo el producto y después se filtra el precipitado y se lava con hexano para obtener así el intermediario **[Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)]**.

### 5.2.3 Síntesis de los tiolatos de plomo

Todos los tiolatos se sintetizaron de la misma forma por reacciones de precipitación entre acetato de plomo y el tiol correspondiente (Esquema 6) siguiendo el procedimiento descrito a continuación.



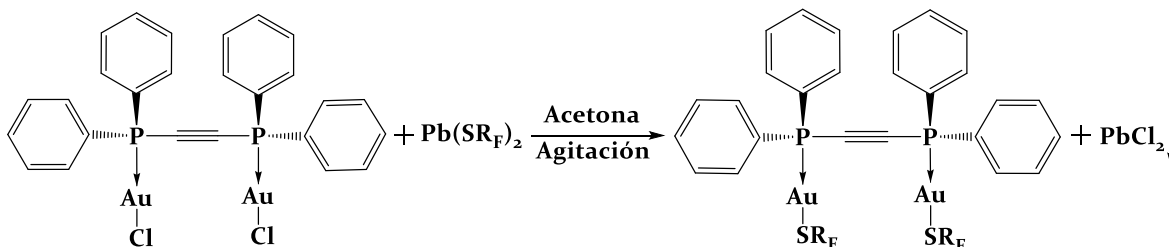
Esquema 6. Reacción general de precipitación para obtener los tiolatos de plomo.

R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4 **1**, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> **2**, C<sub>6</sub>H<sub>F</sub><sub>4</sub> **3**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-2 **4**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4 **5**, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-2,4 **6**, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-3,5 **7**, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)-3,5 **8**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2 **9**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3 **10**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4 **11** y CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> **12**.

A una disolución en ligero exceso de Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 10.5 g (32.20 mmol) en 30 mL de agua desionizada y previamente desoxigenada se adiciona el tiol correspondiente HSR<sub>F</sub> (54.78 mmol), la mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas, posteriormente se observa la aparición de un precipitado amarillo o blanco el cual se filtra y se lava con agua fría y se seca al aire.

### 5.2.4 Síntesis de la familia de compuestos de fosfina-oro-tiolato **[Au<sub>2</sub>(SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppa)]**

Toda la familia de compuestos se sintetizó usando el intermediario mencionado anteriormente siguiendo el procedimiento descrito a continuación, se puede observar en el Esquema 7 la reacción llevada a cabo en el procedimiento descrito.



Esquema 7. Reacción de sustitución del átomo de cloro por el tiolato fluorado.

**Compuesto 1 ([Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4)<sub>2</sub>(μ-dppa))**: Se colocan 0.0986 g (0.1398 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1233 g (0.1434 mmol) de [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)], la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl<sub>2</sub> residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo blanco que se aísla por filtración con un rendimiento del 57.3%.

**Compuesto 2 ([Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppa))**: Se colocan 0.089 g (0.1471 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1211 g (0.1409 mmol) de [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)], la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl<sub>2</sub> residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo blanco amarillento que se aísla por filtración con un rendimiento del 82.3%; mediante difusión lenta de hexano en disolución del compuesto en diclorometano se obtuvieron cristales adecuados para realizar la difracción de rayos X de monocristal.

**Compuesto 3 ([Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppa))**: Se colocan 0.0991 g (0.1747 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1228 g (0.1429 mmol) de [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)], la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl<sub>2</sub> residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo blanco que se aísla por filtración con un rendimiento del 68.4%; mediante difusión lenta de éter en disolución del compuesto en cloroformo se obtuvieron cristales adecuados para realizar la difracción de rayos X de monocristal.

**Compuesto 4 ([Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-2)<sub>2</sub>(μ-dppa))**: Se colocan 0.0806 g (0.1436 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-2)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1,

posteriormente se agregan 0.1217 g (0.1416 mmol) de  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppa})]$ , la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra  $\text{PbCl}_2$  residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de  $\sim 3$  mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo amarillo que se aísla por filtración con un rendimiento del 79.6%.

**Compuesto 5 ( $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\mu\text{-dppa})]$ ):** Se colocan 0.0796 g (0.1419 mmol) de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2$  en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1205 g (0.1402 mmol) de  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppa})]$ , la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra  $\text{PbCl}_2$  residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de  $\sim 3$  mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo amarillo que se aísla por filtración con un rendimiento del 90.7%.

**Compuesto 6 ( $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\mu\text{-dppa})]$ ):** Se colocan 0.0695 g (0.1398 mmol) de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2$  en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1218 g (0.1417 mmol) de  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppa})]$ , la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra  $\text{PbCl}_2$  residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de  $\sim 3$  mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo amarillento que se aísla por filtración con un rendimiento del 82.7%; mediante difusión lenta de éter en disolución del compuesto en diclorometano se obtuvieron cristales adecuados para realizar la difracción de rayos X de monocristal.

**Compuesto 7 ( $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2(\mu\text{-dppa})]$ ):** Se colocan 0.0716 g (0.1440 mmol) de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2$  en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1213 g (0.1411 mmol) de  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppa})]$ , la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra  $\text{PbCl}_2$  residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de  $\sim 3$  mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo amarillento que se

aísla por filtración con un rendimiento del 78.5%; mediante difusión lenta de éter en disolución del compuesto en mezcla de disolventes diclorometano/cloroformo se obtuvieron cristales adecuados para realizar la difracción de rayos X de monocristal.

**Compuesto 8 ([Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,5)<sub>2</sub>(μ-dppa))**: Se colocan 0.0984 g (0.1396 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,5)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1228 g (0.1429 mmol) de [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)], la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl<sub>2</sub> residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo blanco que se aísla por filtración con un rendimiento del 77.3%.

**Compuesto 9 ([Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2)<sub>2</sub>(μ-dppa))**: Se colocan 0.0396 g (0.086 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-2)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.0711 g (0.083 mmol) de [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)], la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl<sub>2</sub> residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo amarillento que se aísla por filtración con un rendimiento del 82.1%; mediante difusión lenta de éter en disolución del compuesto en diclorometano se obtuvieron cristales adecuados para realizar la difracción de rayos X de monocristal.

**Compuesto 10 ([Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)<sub>2</sub>(μ-dppa))**: Se colocan 0.0732 g (0.1587 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1326 g (0.1543 mmol) de [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)], la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl<sub>2</sub> residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo amarillento que se aísla por filtración con un rendimiento del 70.8%; mediante difusión lenta de éter en disolución

del compuesto en cloroformo se obtuvieron cristales adecuados para realizar la difracción de rayos X de monocristal.

**Compuesto 11 ([Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)<sub>2</sub>(μ-dppa))]:** Se colocan 0.0687 g (0.1490 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1218 g (0.1417 mmol) de [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)], la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl<sub>2</sub> residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo amarillento que se aísla por filtración con un rendimiento del 66.3%.

**Compuesto 12 ([Au<sub>2</sub>(SCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppa))]:** Se colocan 0.0636 g (0.1396 mmol) de Pb(SCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en suspensión en 30 mL de una mezcla de cloroformo:acetona 1:1, posteriormente se agregan 0.1215 g (0.1414 mmol) de [Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(μ-dppa)], la mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se filtra PbCl<sub>2</sub> residual, y la solución resultante se reduce hasta un volumen de ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso, el producto esperado se obtiene como un polvo blanco que se aísla por filtración con un rendimiento del 63.5%.

## 6. Resultados y Discusión

### 6.1 Caracterización de los compuestos

#### 6.1.1 Compuesto 1: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3-4)_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** El dato obtenido experimentalmente es parecido para el átomo de carbono siendo de 38.6% en comparación con el dato teórico que es de 37.34% con un error de 3.37%.

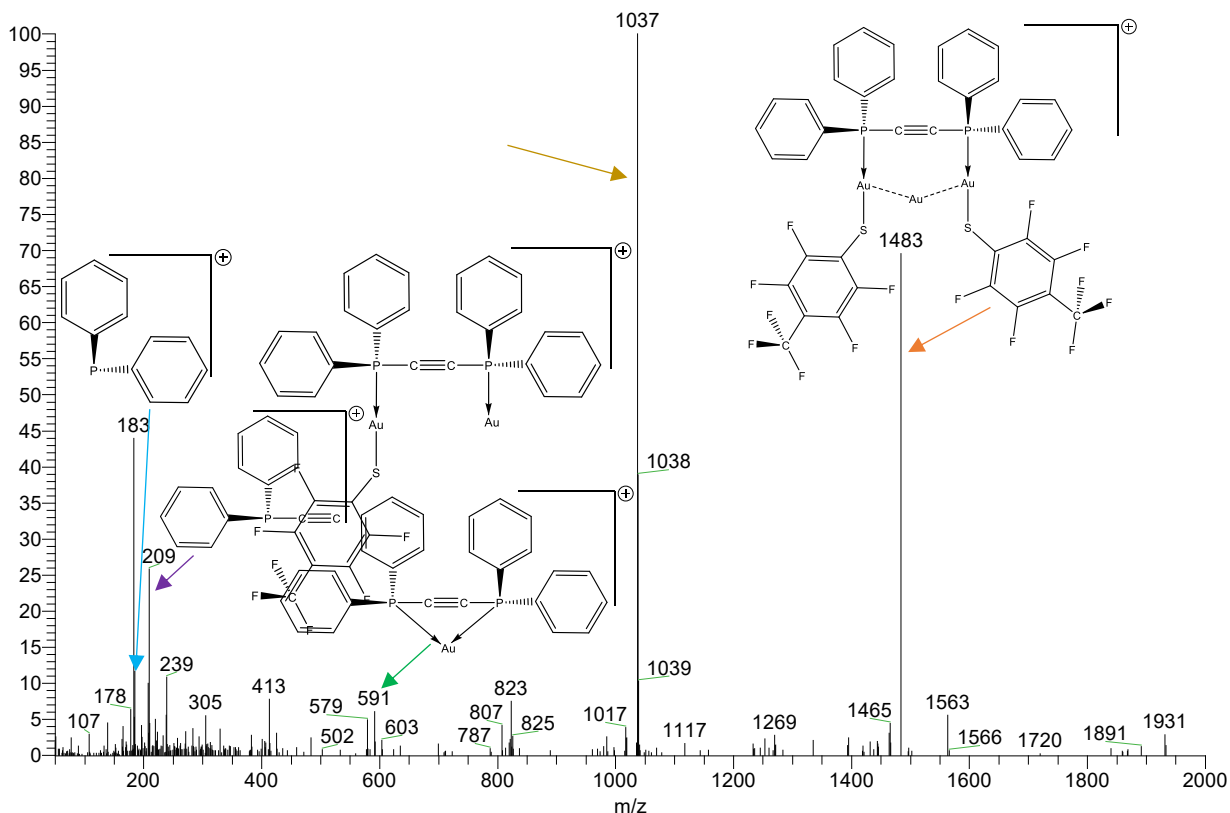


Figura 14. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3-4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Espectrometría de masas.** En el espectro de masas obtenido para este compuesto (Figura 14) se observa con un 70% de abundancia relativa la señal correspondiente a la asociación de la molécula completa más un átomo de oro  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$  en  $1483 \text{ m/z}^{31}$ ; en  $591 \text{ m/z}$  se encuentra una señal que corresponde a la fosfina con un solo átomo de oro con una abundancia del 6%  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$ ; en  $209 \text{ m/z}$  observamos la señal correspondiente al acetileno con sólo una fosfina con una abundancia del 26%, por tanto también se encuentra el complemento del ligante, es decir, la fosfina con solamente dos fenilos en  $185 \text{ m/z}$  con una abundancia del 12%. Por último, el pico base está en  $1037 \text{ m/z}$  que corresponde a la pérdida de uno de los grupos tiolato  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3-4)(\mu\text{-dppa})]^+$ .



**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo (Figura 15) se observan señales de intensidad fuerte que corresponden a las vibraciones C-F en 1471, 1437, 1385, 1321, 1171, 1129, 1100 y 972  $\text{cm}^{-1}$ ; por otro lado, también se encuentran una señal de intensidad mediana en 1641  $\text{cm}^{-1}$  y una señal de intensidad débil en 1585  $\text{cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a los enlaces C-C aromáticos; la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $\text{C}\equiv\text{C}$  es poco intensa y se superpone a otros sobretonos que aparecen en esa región (2250-2100  $\text{cm}^{-1}$ ); y por último, las señales que corresponden a la vibración C-H de los anillos aromáticos de la fosfina aparecen en 827, 742, 712 y 687  $\text{cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte<sup>32</sup>.

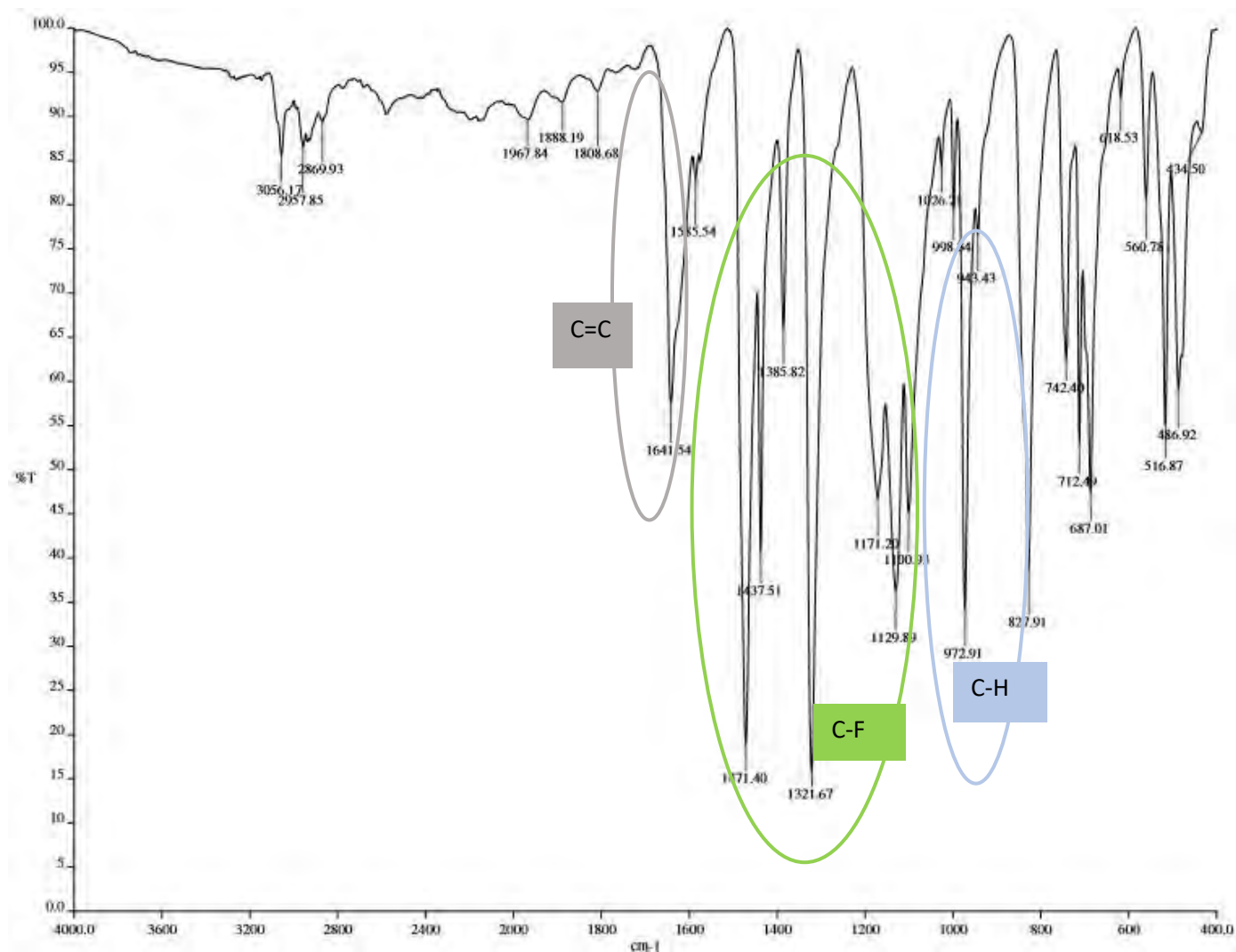


Figura 15. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3-4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**RMN.** En el espectro de  $^{31}\text{P}$  se observa un singlete  $\delta = 10.68$  ppm debido a que los dos átomos de fósforo en la molécula son químicamente equivalentes. Por otro lado, en la Figura 16 se muestra el espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN (Figura 16) en donde se observan tres señales diferentes, un triplete  $\delta = -55.77$  ppm asignado a los átomos de flúor del trifluorometilo, un singlete  $\delta = -131.20$  ppm asignado a los átomos de flúor en posición *meta* respecto al azufre (3 y 5) y un último singlete  $\delta = -143.40$  ppm que pertenece a los átomos de flúor en posición *orto* al azufre (2 y 6). En resonancia de  $^1\text{H}$  se observan tres multipletes  $\delta = 7.77$  ppm,  $\delta = 7.59$  ppm y  $\delta = 7.53$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, debido a que el tiolato está completamente sustituido por cuatro átomos de flúor y un trifluorometilo no se observan más señales en resonancia de  $^1\text{H}$ .

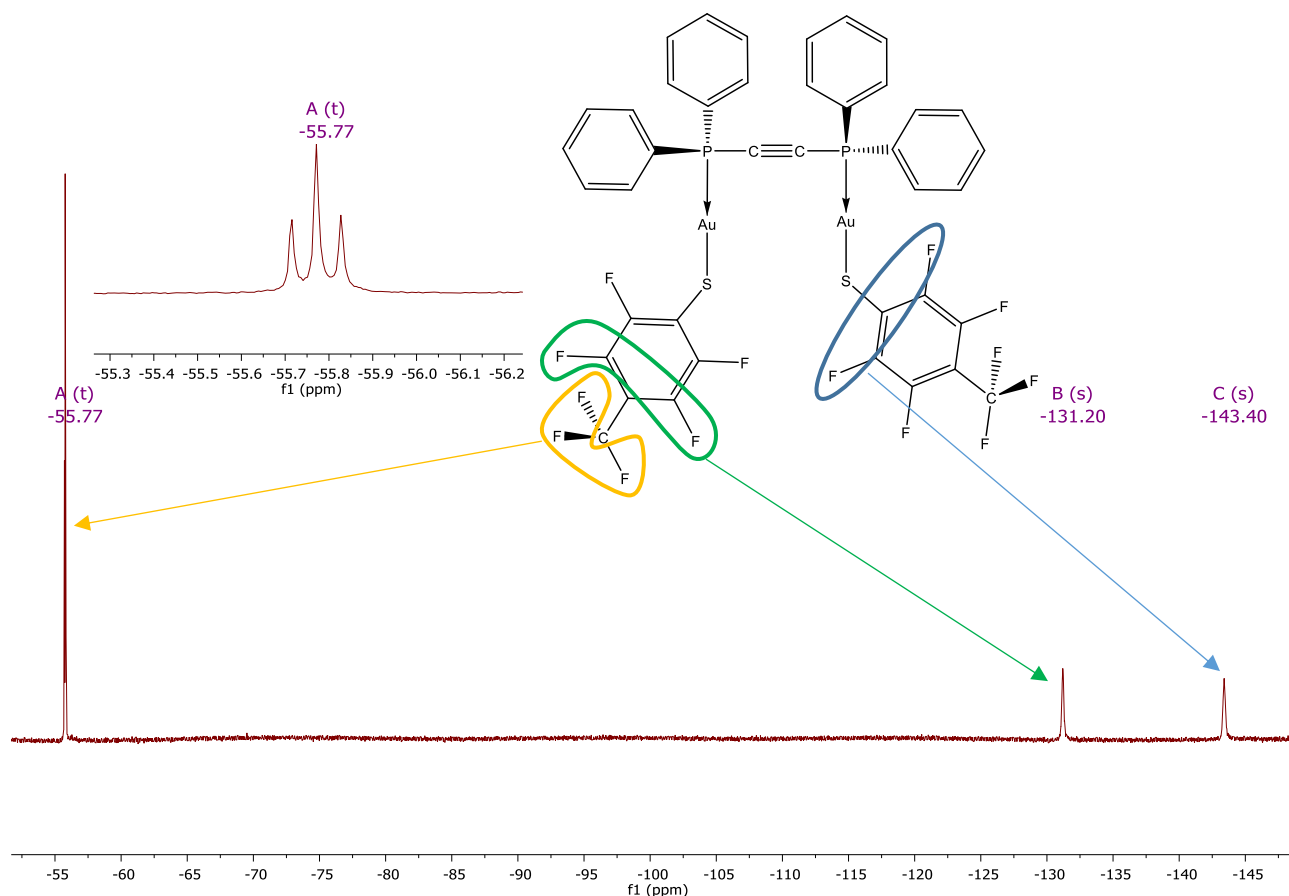


Figura 16. Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3\text{-}4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Luminiscencia.** Se puede ver en el espectro de absorción (excitación) de este compuesto un máximo en 398 nm y un pequeño hombro en 381 nm, por otro lado, en el espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350 \text{ nm}$ ) del compuesto se muestra el mismo comportamiento, un máximo en 437 nm y un hombro más pequeño poco notable en 463 nm. Como se muestra en la Figura 17. Se puede observar que ambos espectros son casi imágenes especulares uno del otro, lo que puede explicarse con el principio de Franck-Condon, el cual dicta que, durante una transición electrónica, un cambio desde un nivel energético vibracional a otro será más probable que ocurra si las dos funciones de onda vibracionales se traslapan de manera significativa. Este principio se aplica tanto para la absorción como para la emisión. Además, el máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).

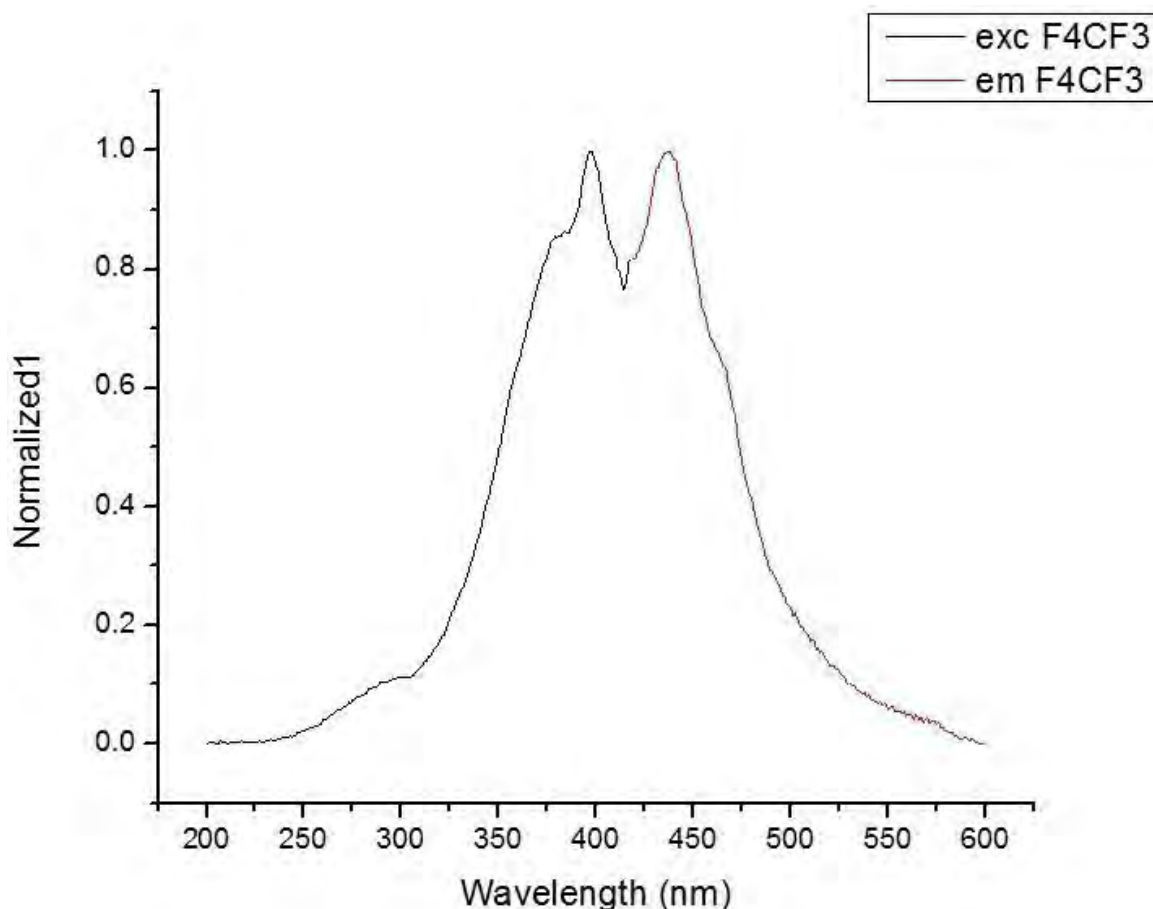


Figura 17. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[Au_2(SC_6F_4CF_3)_2(\mu-dppa)]$ .

### 6.1.2 Compuesto 2: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** El dato experimental obtenido para este compuesto es excelente para carbono ya que el dato experimental es de 38.5% y es muy parecido al dato teórico 38.47% dando un error de sólo el 0.07%.

**Espectrometría de masas.** En la Figura 18 se muestra el espectro de masas en el cual se encuentra en 1383 m/z la señal correspondiente a la asociación de la molécula completa más un átomo de oro  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$  con una abundancia relativa del 71%<sup>31</sup>; en 209 m/z se observa la señal del acetileno con una sola fosfina y tiene una abundancia relativa del 25%, el complemento de esa parte del ligante (una sola fosfina con dos fenilos) aparece en 185 m/z con una abundancia relativa del 15%, en 591 m/z se aprecia una señal que corresponde a la fosfina con un solo átomo de oro  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$  con una abundancia del 6% y por último el pico base del espectro en 987 m/z corresponde al compuesto menos un grupo tiolato  $[\text{M}^+ - \text{SR}_F]^+$ .

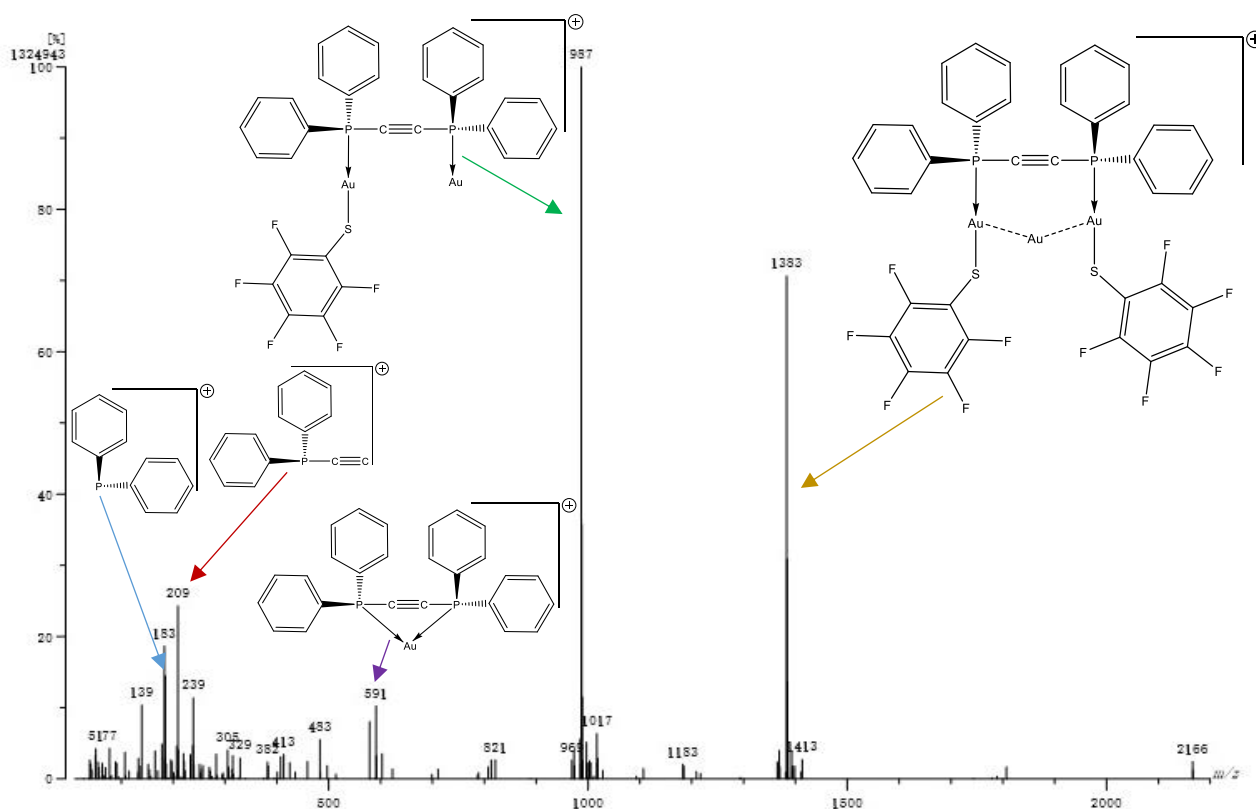


Figura 18. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 19) se encuentran señales bastante débiles que corresponden a los enlaces dobles C=C aromáticos en 1638, 1623, 1587 y 1574  $\text{cm}^{-1}$ ; la señal correspondiente a la vibración del enlace triple C $\equiv$ C es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región (2250-2100  $\text{cm}^{-1}$ ); las señales correspondientes a la vibración C-H aromáticos de la fosfina se observan claramente en 858, 833, 741, 711, 698 y 688  $\text{cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte; por último, las señales de más utilidad para esta investigación son las que corresponden a la vibración C-F que se encuentran en 1505, 1474, 1437, 1390, 1102, 1076, 998 y 969  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad fuerte<sup>32</sup>.

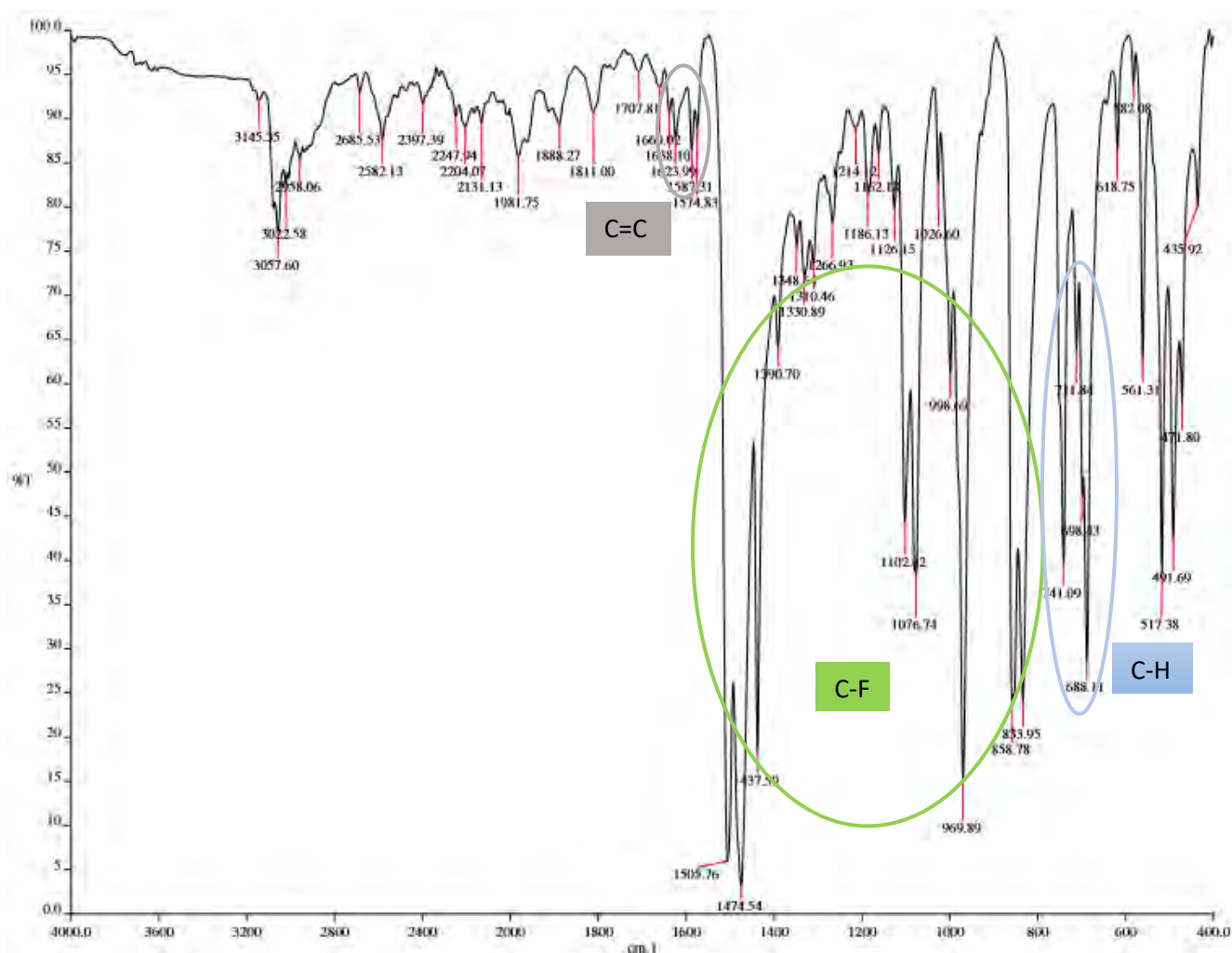


Figura 19. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**RMN.** En el espectro de  $^{31}\text{P}$  se observa una señal  $\delta = 10.95$  ppm debido a los dos átomos de fósforo en la molécula que son químicamente equivalentes. Por otro lado, en el espectro de  $^{19}\text{F}$  (Figura 20) se observan tres señales, un singulete  $\delta = -132.35$  ppm que integra para dos que corresponde a los átomos de flúor en posición *orto* (2 y 6) respecto al azufre, otro singulete  $\delta = -161.80$  ppm que integra para uno que corresponde al átomo de flúor en posición *para* (4) respecto al azufre y por último un singulete  $\delta = -163.83$  ppm que integra para dos y que corresponde a los átomos de flúor en posición *meta* (3 y 5) respecto al azufre. En resonancia de  $^1\text{H}$  se observan tres multipletes  $\delta = 7.76$  ppm,  $\delta = 7.59$  ppm y  $\delta = 7.53$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, al igual que en el compuesto anterior no se observan más señales en la resonancia de  $^1\text{H}$  porque el fenilo del tiolato está completamente sustituido por átomos de flúor.

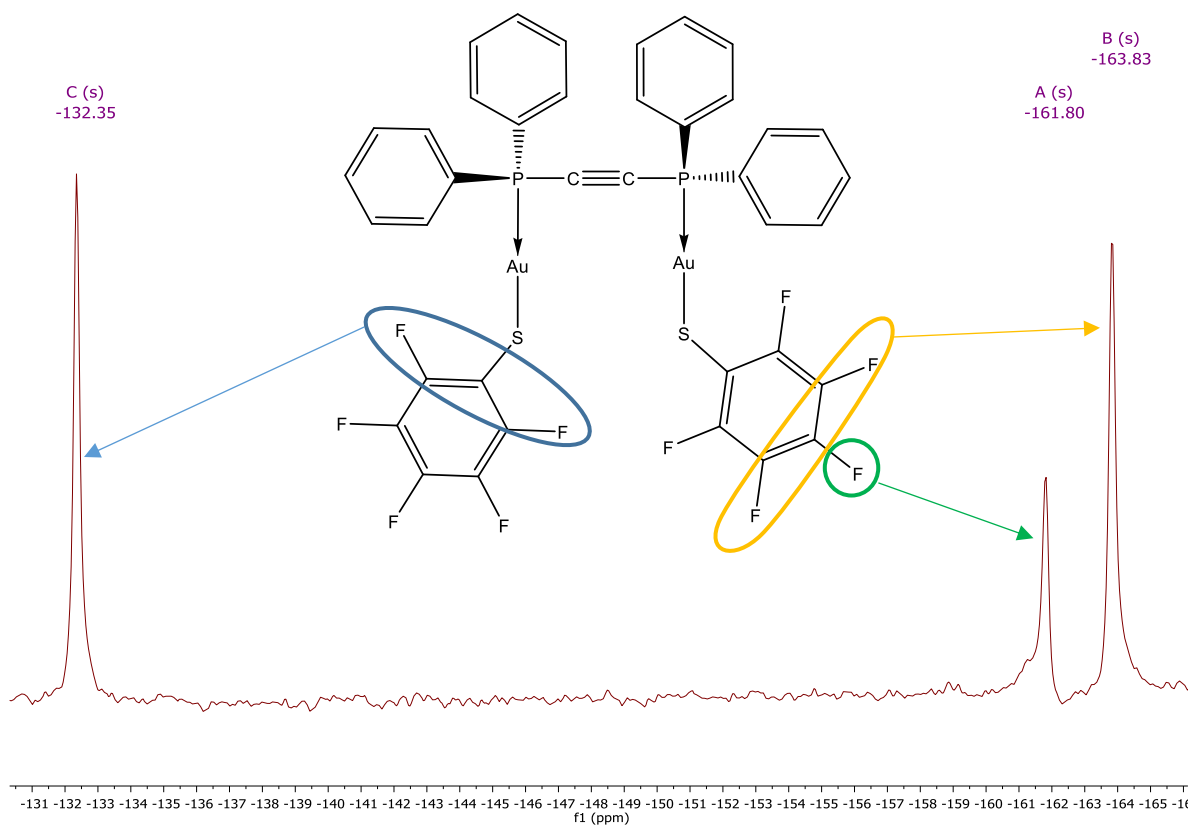


Figura 20. Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Luminiscencia.** Se observa en la Figura 21 en el espectro de absorción (excitación) de este compuesto un máximo en 405 nm y un pequeño hombro en 381 nm, por otro lado, en el espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 390 \text{ nm}$ ) del compuesto se muestra el mismo comportamiento, un máximo en 437 nm y un hombro más pequeño poco notable en 461 nm. Como se muestra en la Figura 21. Los espectros entre sí son prácticamente imágenes especulares, esto quiere decir que es muy probable que los estados vibracionales en los distintos niveles energéticos (excitado y basal) sean parecidos. Además, el máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).

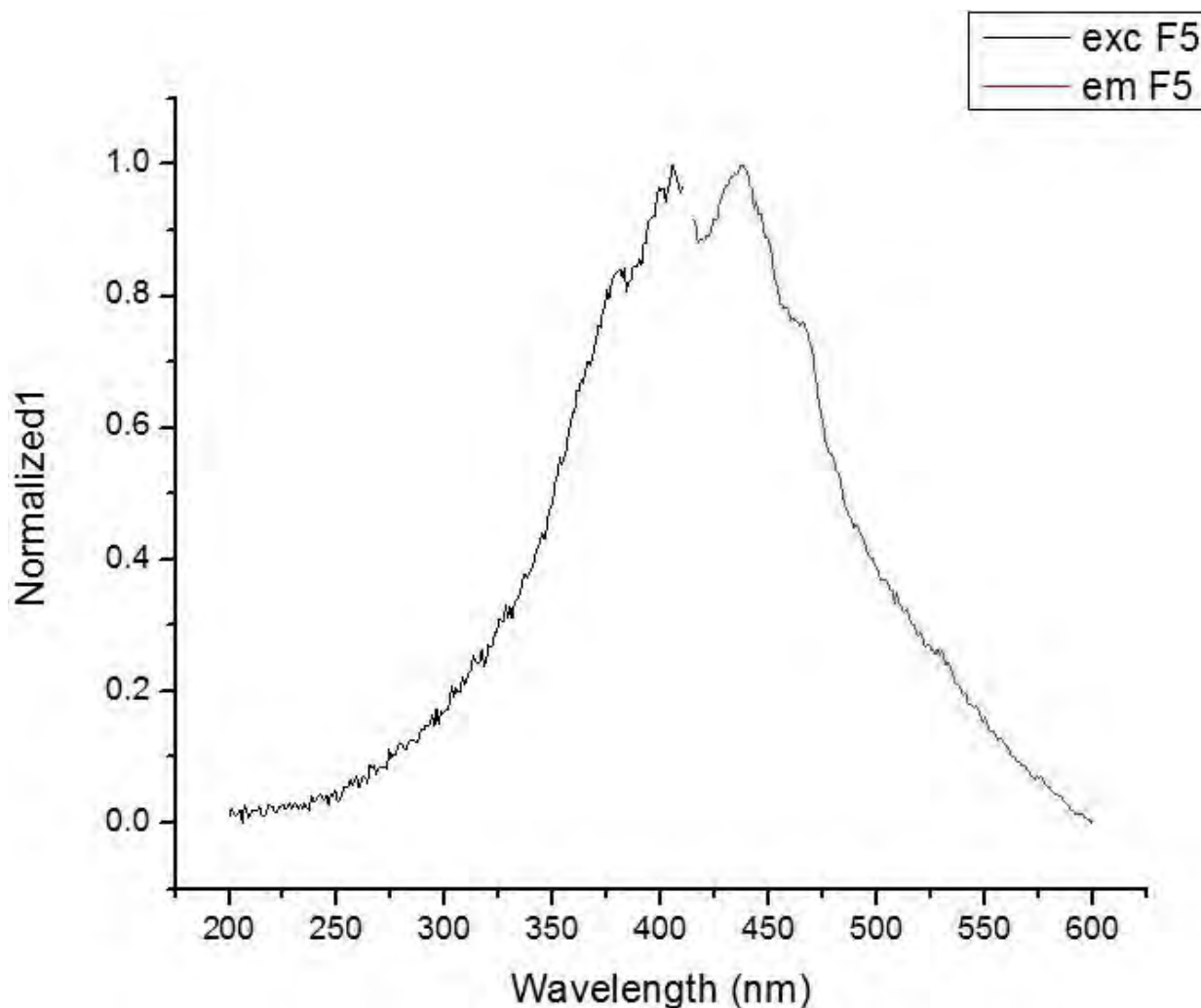


Figura 21. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppa)]$ .



**Estructura de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .** En la estructura de este compuesto podemos observar un arreglo de entidades diméricas en las cuales se observan interacciones entre los átomos de oro tres en total, pero dos diferentes, una interacción interna con una distancia de 3.096(6) Å y dos interacciones externas con una distancia de 3.2061(7) Å como se muestra en la Figura 22<sup>33</sup>.

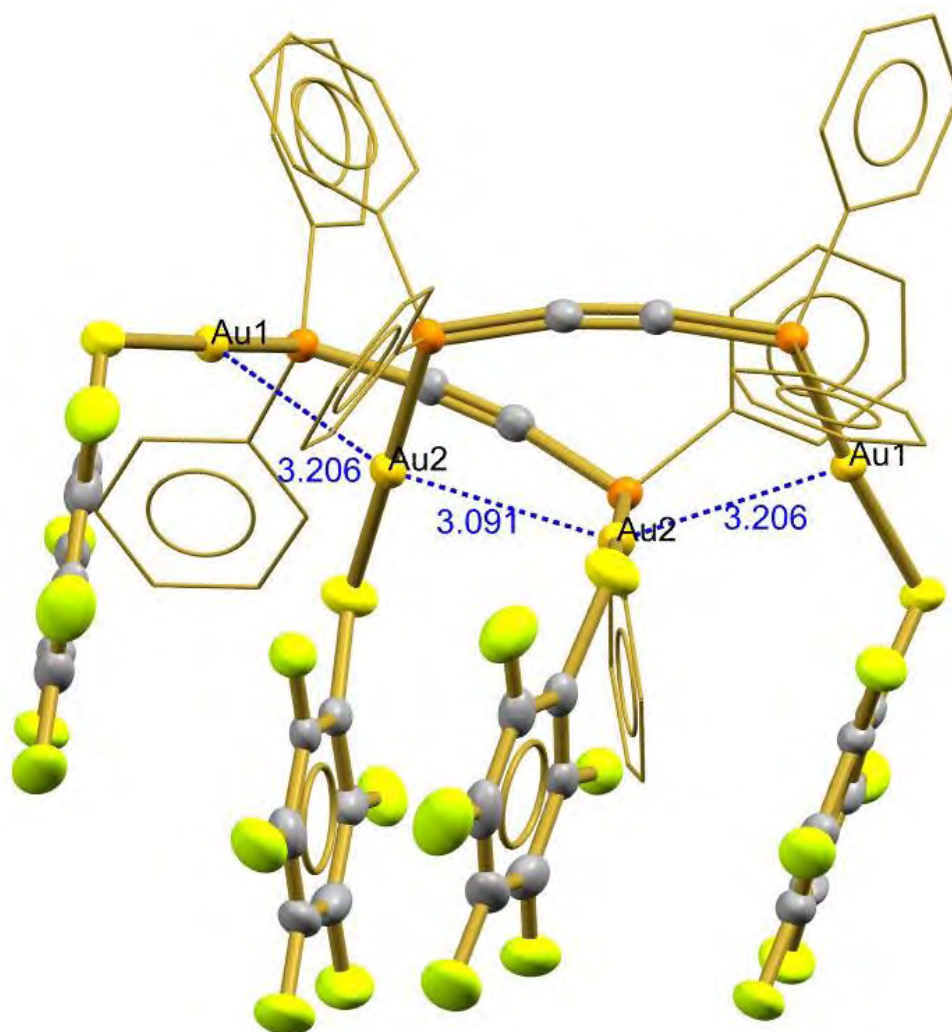


Figura 22. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu\text{-dppa})]$  en donde se observan las interacciones Au-Au (las unidades de las distancias son Å).

Además, se pueden observar en la estructura de este compuesto la distorsión que existe de la linealidad en la fosfina bis(difenilfosfina)acetileno (dppa), ya que el ángulo fosforo-carbono-carbono no es de  $180^\circ$  (lineal totalmente) como debería, sino que el ángulo P-C-C es de  $170.44(5)^\circ$  para el fosforo interno, y de  $171.99(5)^\circ$  para el P-C-C del fosforo externo como se muestra en la Figura 23.



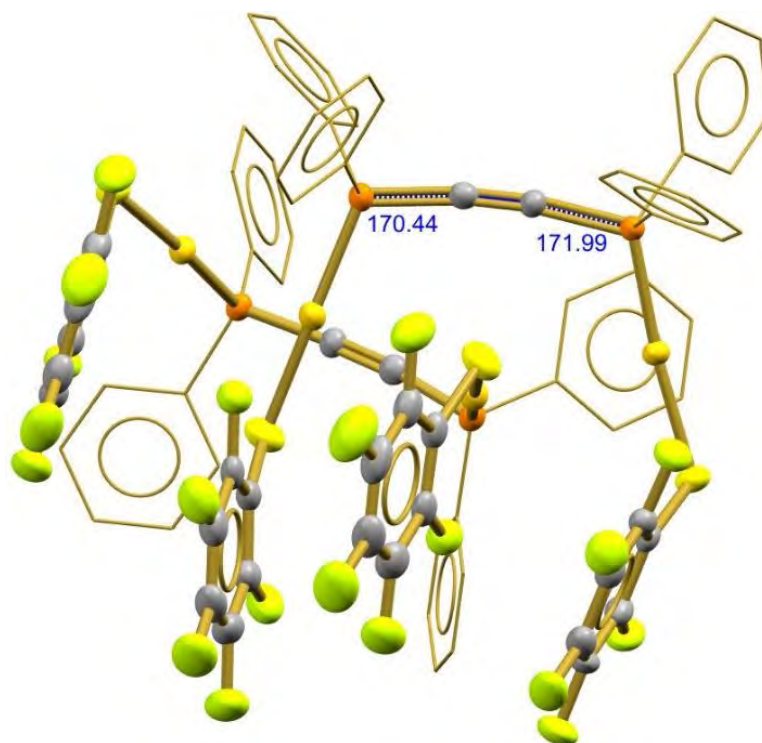


Figura 23. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppa)]$  en donde se observa la distorsión en la dppa (las unidades de los ángulos son grados).

Se observa que la distorsión de casi 10° en la linealidad de la dppa puede deberse a dos fenómenos en conjunto. El primero son las interacciones aurofílicas que se tienen en el cristal y el segundo fenómeno al que se puede deber tanta distorsión en la linealidad de la fosfina es el apilamiento  $\pi$  de los anillos fluorados de la molécula como se muestra en la Figura 24.

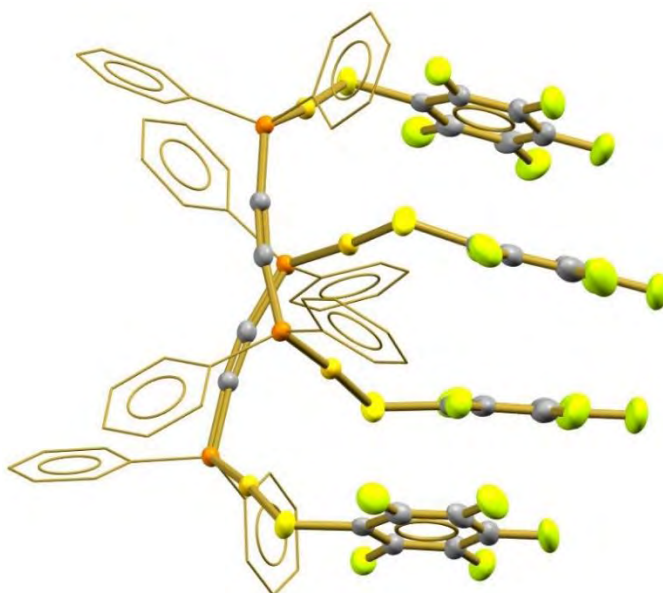


Figura 24. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppa)]$  en donde se observa el apilamiento  $\pi$  de los anillos aromáticos fluorados.

En la Figura 25 se pueden observar las diferentes distancias entre los anillos fluorados (3.730 Å, 3.603 Å, 3.473 Å y la más corta de 3.059 Å) que dan lugar al apilamiento  $\pi$  y es una de las razones de la distorsión de la linealidad del acetileno de la dppa. Dicho apilamiento  $\pi$  es del tipo paralelo desplazado y ocurre entre los átomos del anillo fluorado con la nube  $\pi$  (centroide) de otro anillo.

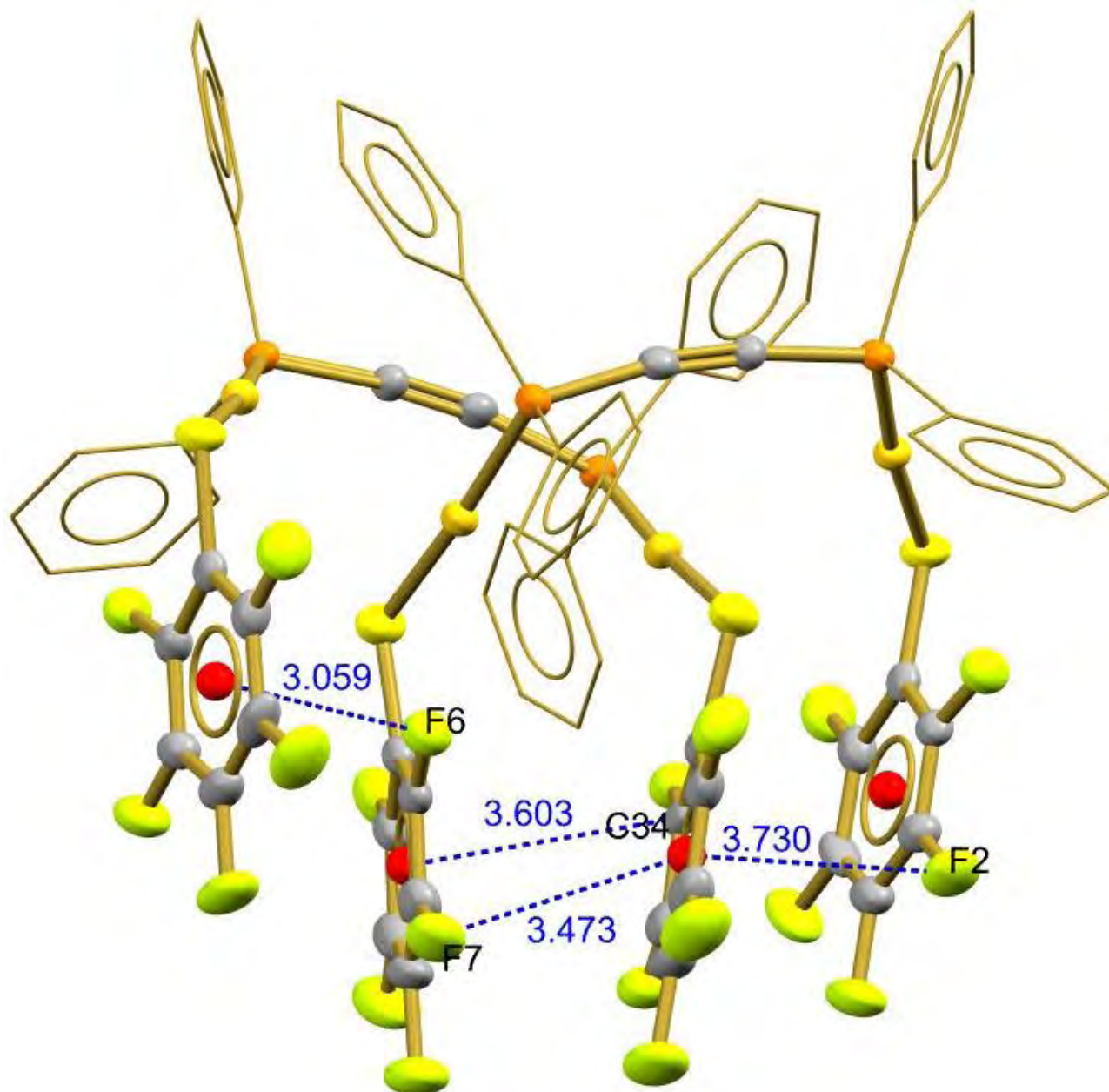


Figura 25. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu\text{-dppa})]$  en donde se muestran las distancias del apilamiento  $\pi$  (las unidades de las distancias son Å).

Otro dato en donde se ve reflejado el gran efecto que tiene el apilamiento  $\pi$  en el arreglo cristalino es en el ángulo oro-azufre-carbono que tendría que ser de  $109^\circ$ , de los cuatro átomos de azufre en el cristal los dos internos presentan un ángulo (Au-S-C) de  $109.86(2)^\circ$ , sin embargo, los dos átomos de azufre externos tienen un ángulo (Au-S-C) de  $106.46(2)^\circ$  esto es probable que se deba a que el fenilo fluorado de estos azufres se encuentra en dirección de los otros anillos fluorados provocando que el ángulo Au-S-C se cierre un poco (aproximadamente  $3^\circ$ ) como se muestra en la Figura 26.

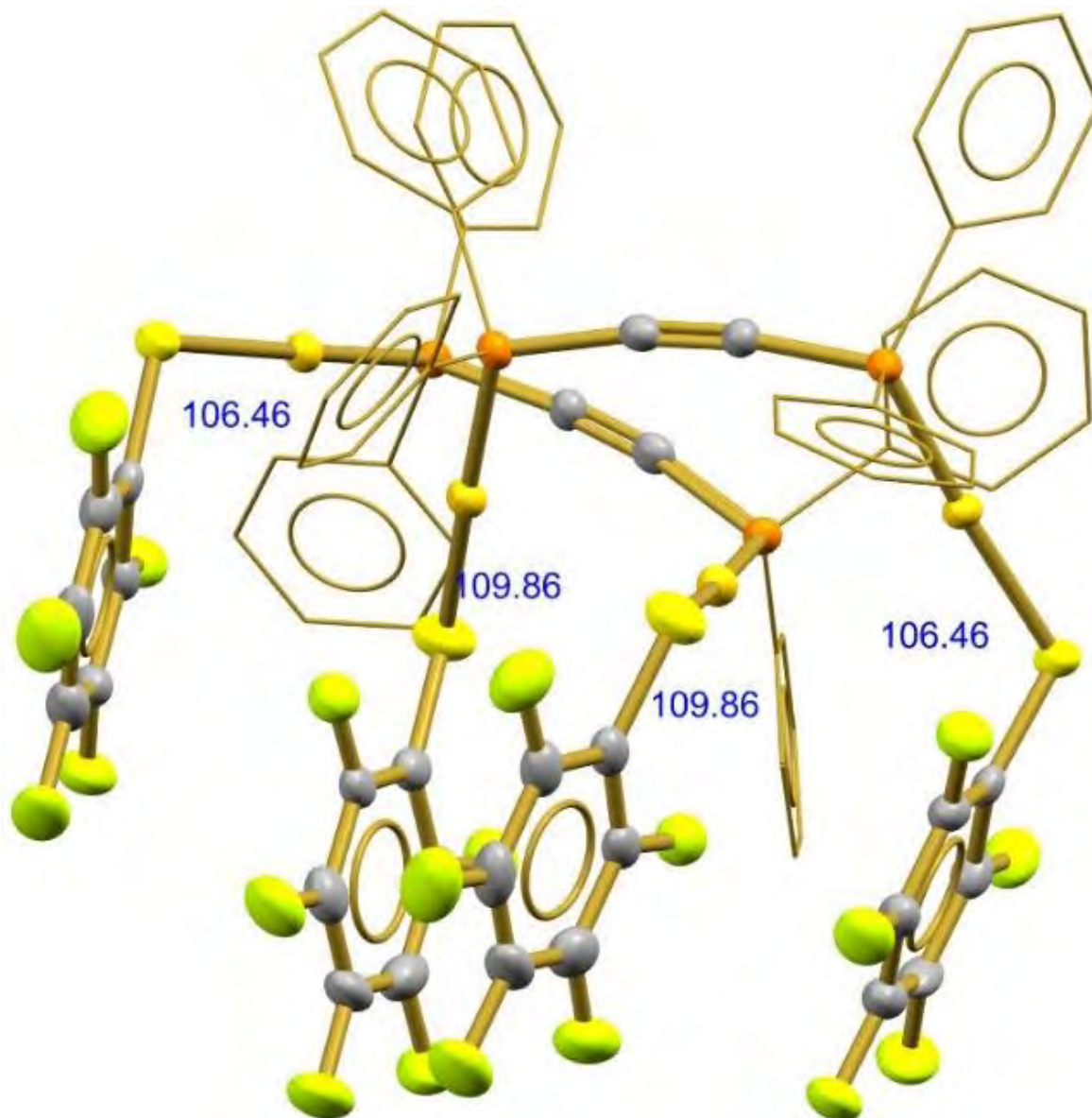


Figura 26. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppa)]$  en donde se observa que se cierra el ángulo Au-S-C de la molécula (las unidades de los ángulos son grados).

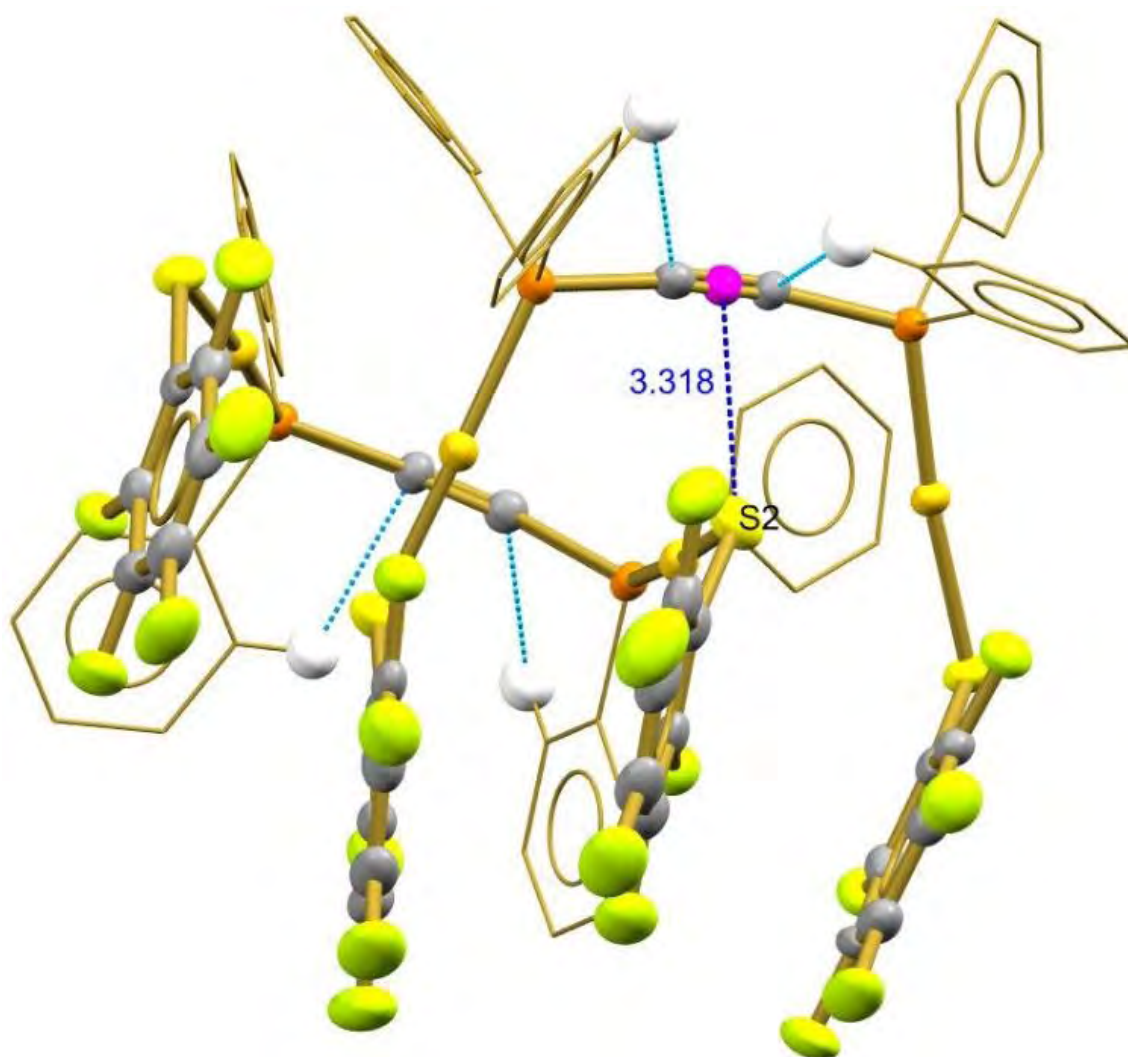


Figura 27. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu\text{-dppa})]$  en donde se observan dos interacciones distintas una intramolecular C-H (de color azul) y la otra del azufre al triple enlace del acetileno (las unidades de las distancias son Å).

Unas interacciones interesantes que se pueden observar en la Figura 27 se dan con el acetileno de la dppa, los carbonos presentan una interacción intramolecular C-H que se da con hidrógenos de los fenilos de la misma fosfina (con una distancia alrededor de 2.85 Å menor a la suma de los radios de Van der Waals de estos átomos). Y otra interacción es del átomo de azufre de otra molécula con la nube electrónica del enlace triple del acetileno (con una distancia alrededor de 3.318 Å).



Por ultimo resulta interesante la existencia de interacciones Au-F<sub>orto</sub>, favorecidas por los apilamientos pi previamente discutidos, en este caso las distancias observadas son de 3.098(3) Å y 3.010(3) Å (como se observa en la Figura 28), ambas distancias son ligeramente menores a la suma de radios de van der Waals de los átomos que es de: 3.13 Å.

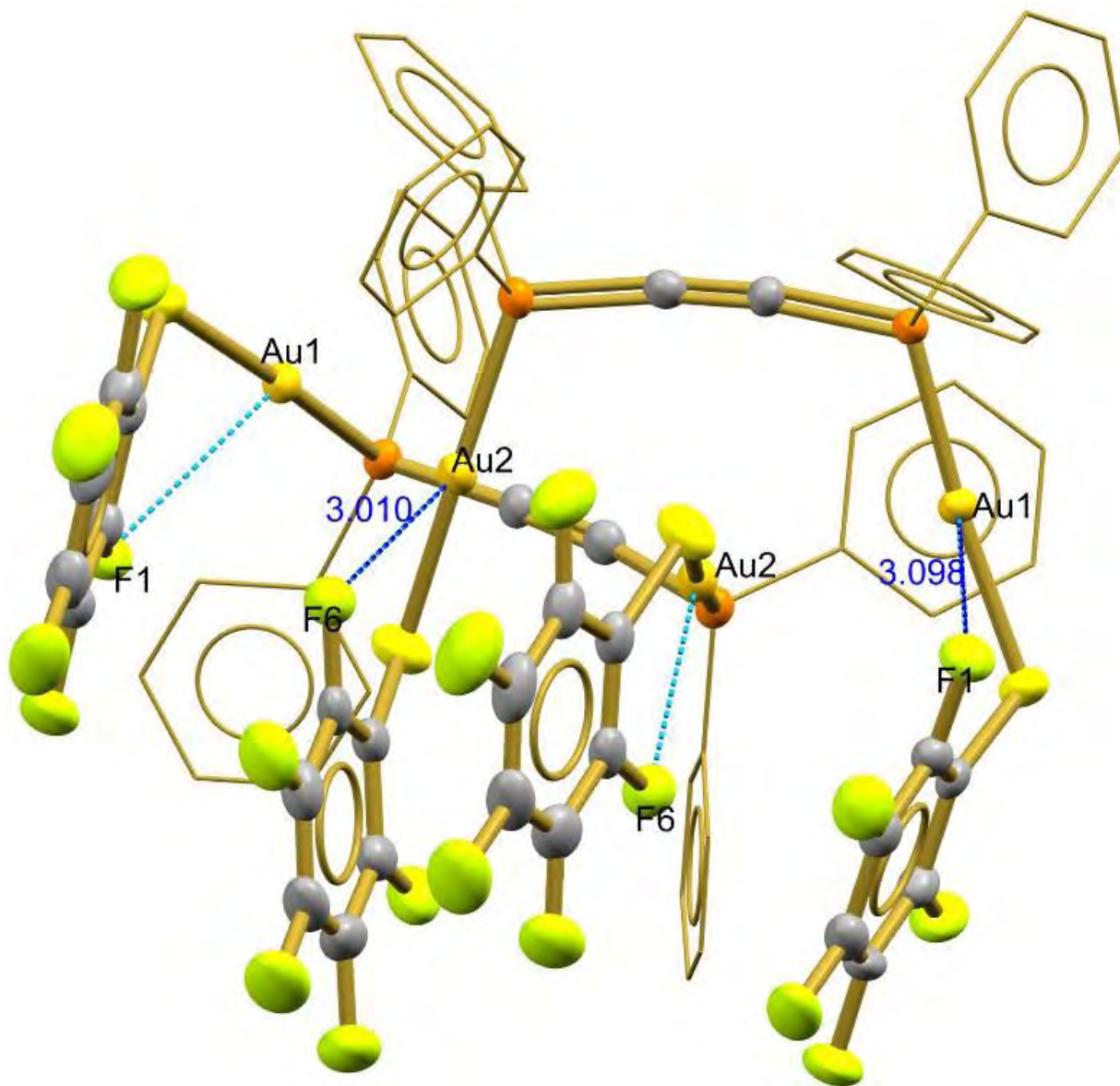


Figura 28. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu\text{-dppa})]$  en donde se observan de color azul las interacciones intramoleculares Au-F (las unidades de las distancias son Å).

### 6.1.3 Compuesto 3: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** El dato obtenido experimentalmente para este compuesto es de 39.5% parecido a lo esperado teóricamente que es 39.67%, con un error de 0.25% para carbono.

**Espectrometría de masas.** En el espectro de masas para este compuesto (Figura 29) se observa, una señal en 1347 m/z con una intensidad del 38% correspondiente al ion molecular más un átomo de oro  $[\text{M}^+\text{+Au}]^{+31}$ , también aparece una señal en 969 m/z con una intensidad del 42% que corresponde al ion molecular menos un grupo tiolato  $[\text{M}^+\text{-SR}_F]^+$ , en 591 m/z se encuentra una señal con intensidad del 4% que corresponde a la fosfina dppa más un solo átomo de oro  $[\text{dppa+Au}]^+$  y en 154 m/z está el pico base correspondiente a la matriz en la que se hizo el estudio que es alcohol 3-nitrobencílico.

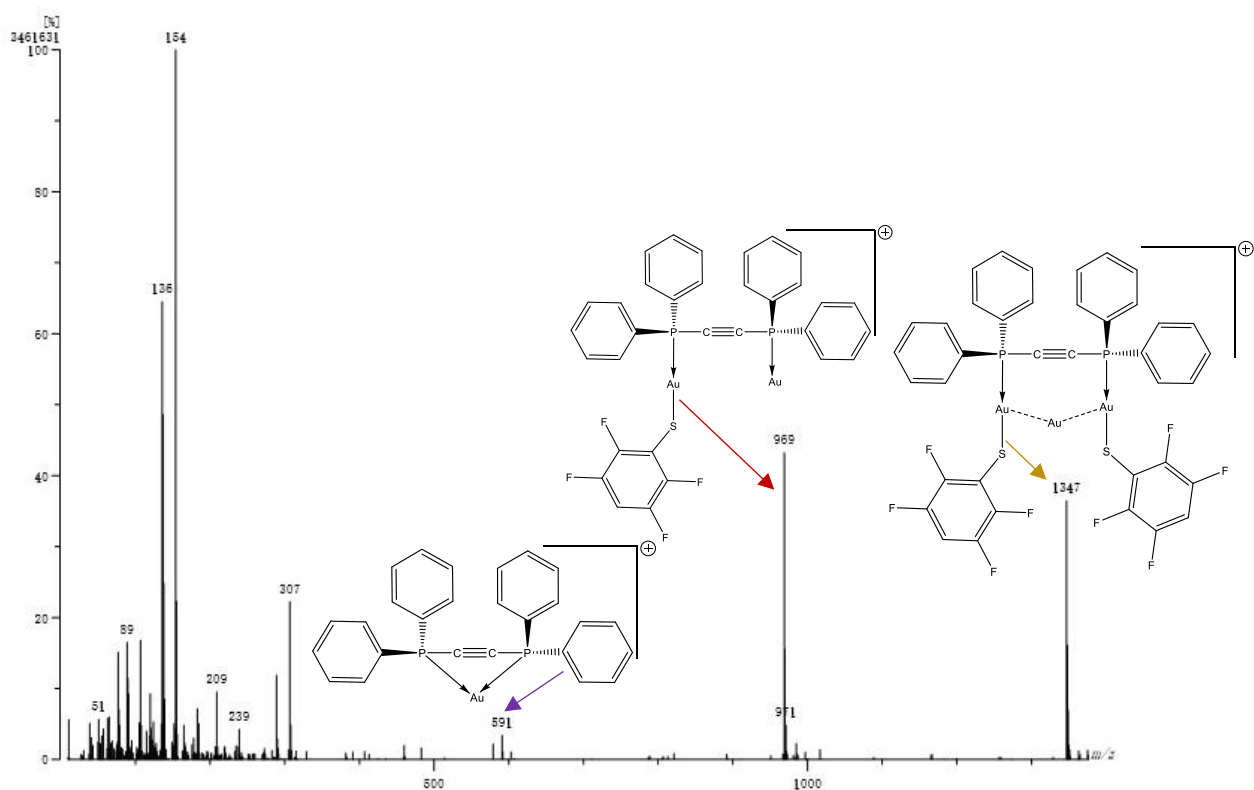


Figura 29. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 30) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $C\equiv C$  es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región ( $2250-2100\text{ cm}^{-1}$ ); con una intensidad media se observan 2 señales que corresponden a la vibración  $C=C$  aromáticos que se encuentran en  $1622$  y  $1582\text{ cm}^{-1}$ ; las señales más representativas del espectro que corresponden a la vibración  $C-F$  aparecen con una intensidad fuerte en  $1478$ ,  $1437$ ,  $1426$ ,  $1367$ ,  $1165$  y  $1101\text{ cm}^{-1}$ ; por último, las señales de la vibración  $C-H$  de los hidrógenos aromáticos se encuentran en  $906$ ,  $881$ ,  $845$ ,  $825$ ,  $815$ ,  $741$ ,  $709$  y  $685\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte<sup>32</sup>.

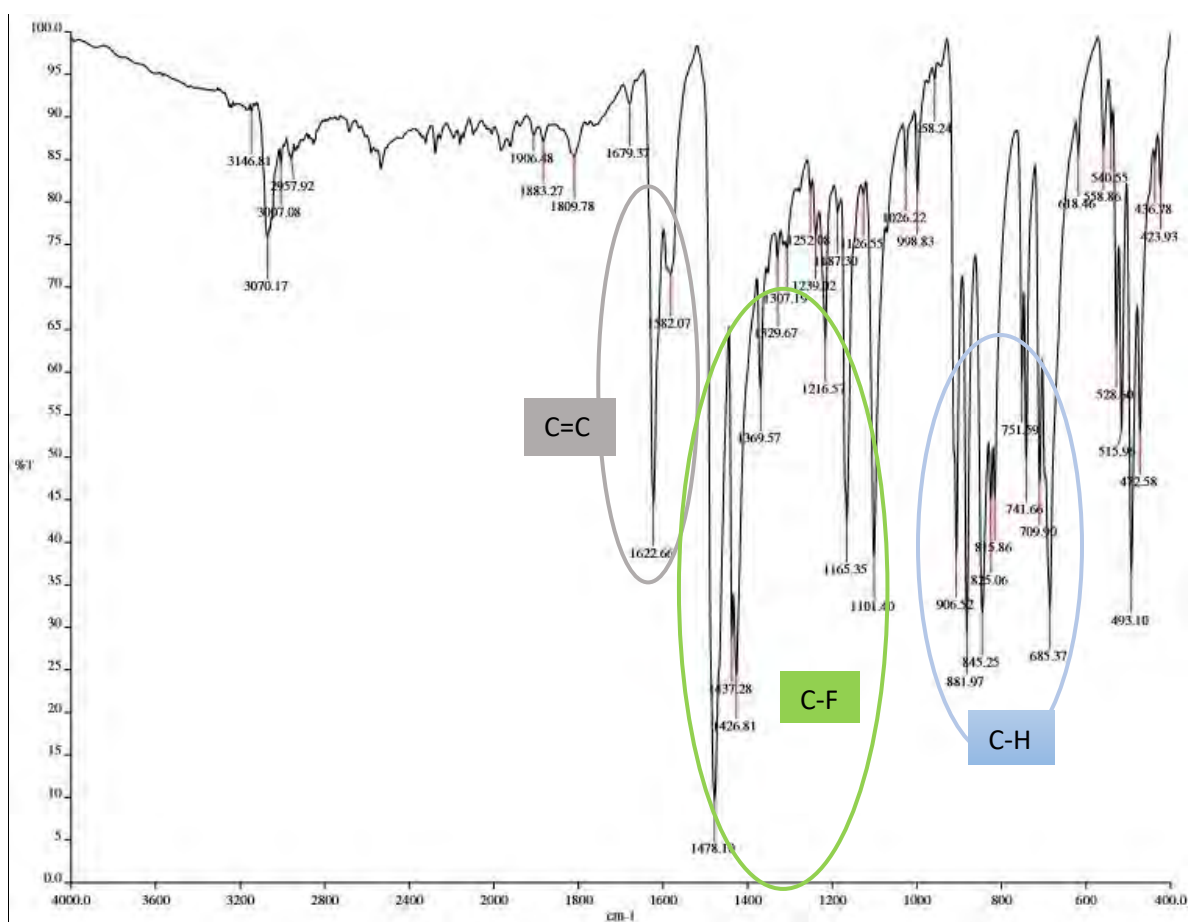


Figura 30. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Au_2(SC_6HF_4)_2(\mu-dppa)]$ .

**RMN.** En el espectro de  $^{31}\text{P}$  se puede observar un singulete  $\delta = 10.77$  ppm que se debe a los dos átomos de fósforo presentes en la molécula que al ser químicamente equivalente dan una sola señal. En el espectro de  $^{19}\text{F}$  (Figura 31) se observan dos señales, un multiplete  $\delta = -133.09$  ppm que corresponde a los átomos de flúor en posición *orto* (2 y 6) respecto al azufre y otro multiplete  $\delta = -141.03$  ppm que corresponde a los átomos de flúor en posición *meta* (3 y 5) respecto al azufre. Por otro lado, en resonancia de  $^1\text{H}$  se observan tres multipletes  $\delta = 7.78$  ppm,  $\delta = 7.57$  ppm y  $\delta = 7.53$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, y un multiplete  $\delta = 6.73$  ppm que corresponde al único hidrógeno en la parte del tiolato el cual se encuentra en posición *para* (4) respecto al azufre.

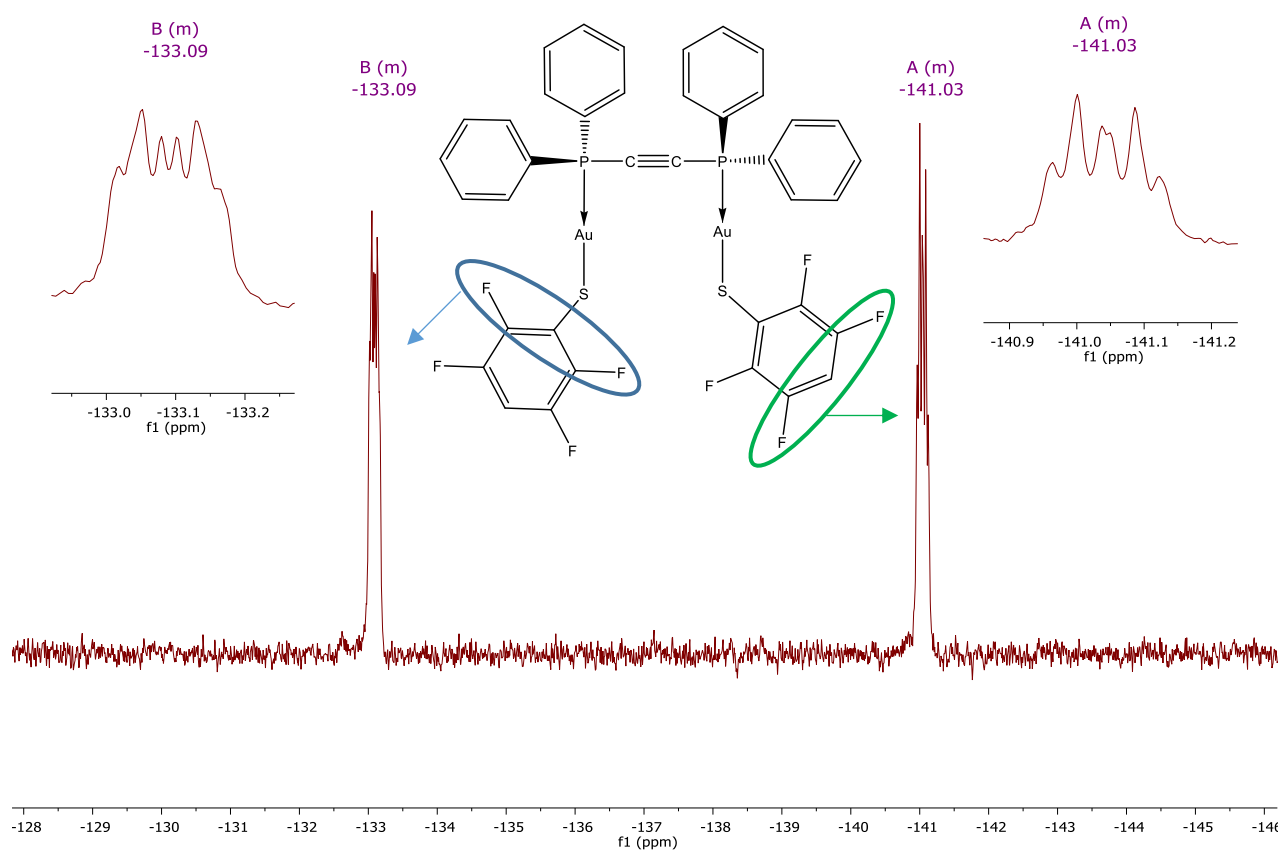


Figura 31. Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .



**Luminiscencia.** En el espectro de absorción de este compuesto (Figura 32) se observa un máximo en 397 nm, aunque para este compuesto no se observa muy bien un hombro definido como en los otros compuestos, dicho hombro se nota un poco alrededor de los 384 nm de igual forma se observa el mismo patrón alrededor de los 410 nm, por otro lado, el espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350 \text{ nm}$ ) muestra un máximo en 436 nm y otras dos señales bien definidas la segunda en 419 nm y la tercera más pequeña en 464 nm. El máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).

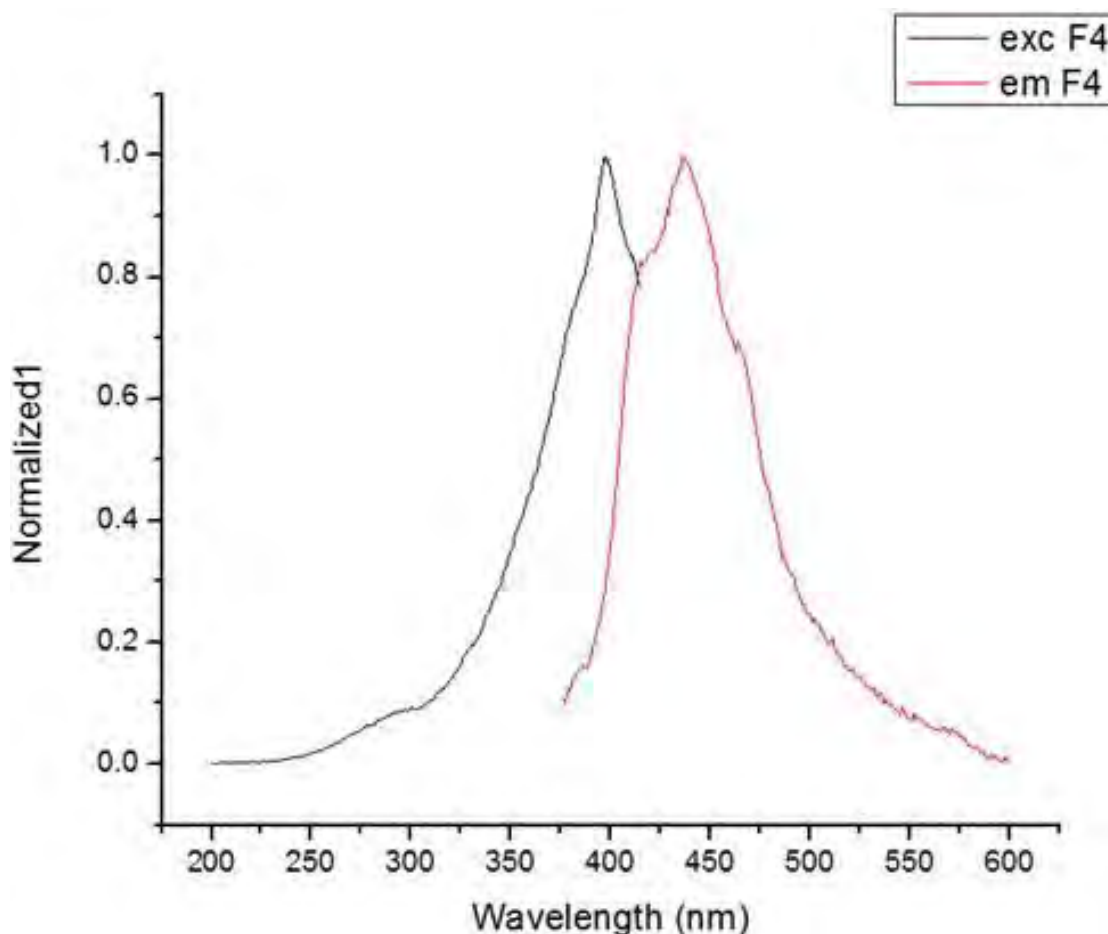


Figura 32. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[Au_2(SC_6HF_4)_2(\mu-dppa)]$ .

**Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .** Este compuesto muestra un arreglo monomérico, en el cual no hay interacciones aurofílicas ni intermoleculares y mucho menos intramoleculares, sin embargo, de los datos más relevantes que se observan en la estructura cristalina son los ángulos formados entre los átomos Au-S-C los cuales se esperarían que fueran de  $109^\circ$  y al medirlos se ve que son un poco más pequeños siendo de  $107.68(3)^\circ$ , y los ángulos de la fosfina P-C-C son de  $173.60(7)^\circ$  teniendo una distorsión de  $6.4^\circ$  de cada lado pero que como se distorsionan de lados opuestos a un plano imaginario se compensan y por lo tanto la linealidad de la fosfina se conserva como se observa en la Figura 33.

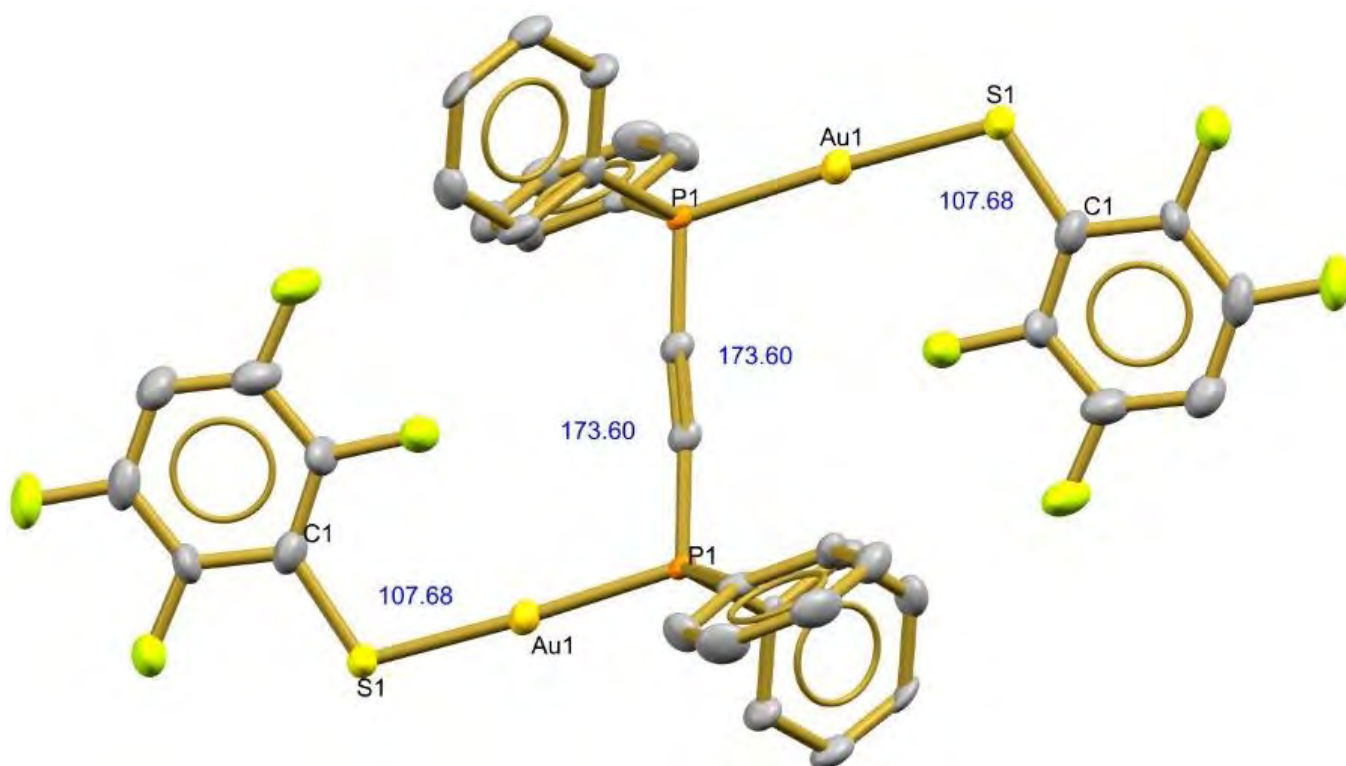


Figura 33. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppa})]$  en donde se observan el ángulo Au-S-C y el ángulo del acetileno de la dppa (P-C-C) (las unidades de los ángulos son grados).

Como se puede observar en la Figura 33 los ángulos P-C-C y Au-S-C se cierran hacia el mismo lado, lo que indica que el cierre del ángulo en el átomo de azufre repercute en el ángulo del acetileno-fosforo haciendo que este también se cierre. La razón por la que se cierra el ángulo Au-S-C puede deberse a interacciones intermoleculares F-H y F-C de los átomos de flúor (puentes de hidrógeno con una distancia alrededor de  $2.65 \text{ \AA}$  e interacciones flúor-carbono con una distancia de  $3.050(1) \text{ \AA}$ ) como se observa en la Figura 34.

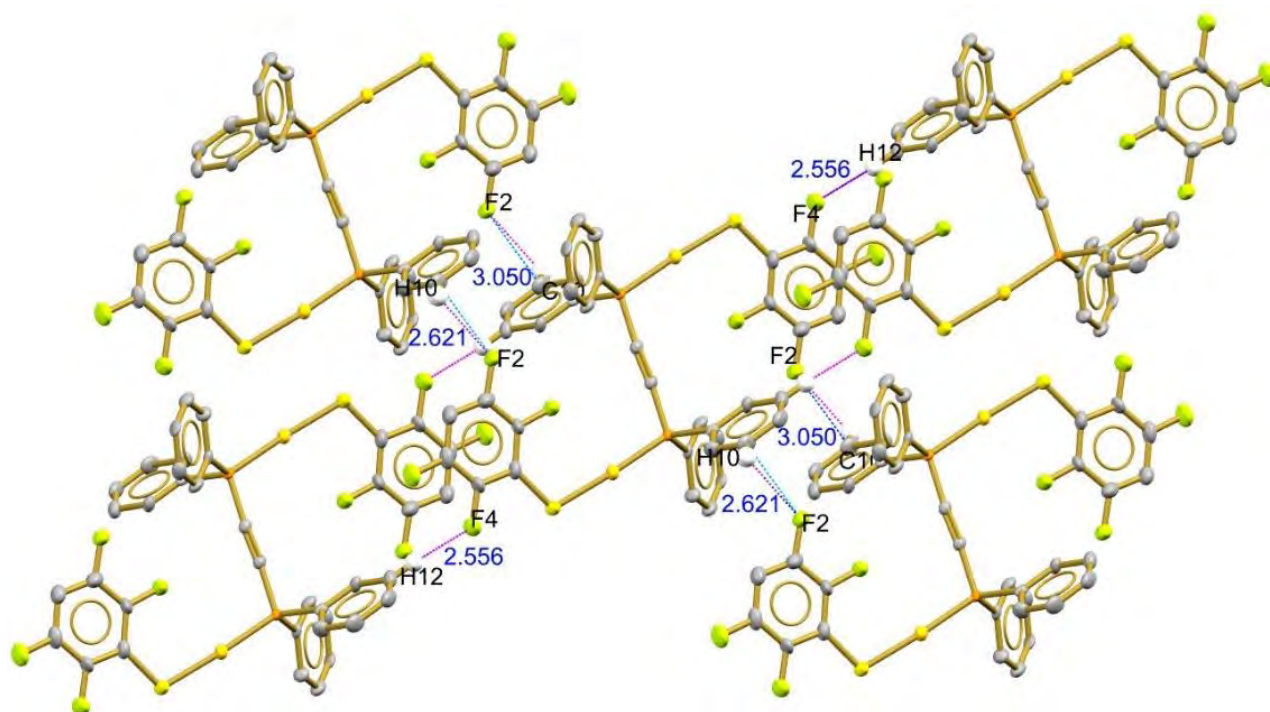


Figura 34. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6HF_4)_2(\mu-dppa)]$  en donde se observan interacciones F-C (de color azul) e interacciones F-H (de color magenta) (las unidades de las distancias son Å).

Unas de las interacciones más interesantes que se pueden observar en la estructura cristalina de este compuesto son las que se las interacciones intramoleculares Au-F que tienen una distancia de 2.858(7) Å, que se pueden observar en la Figura 35.

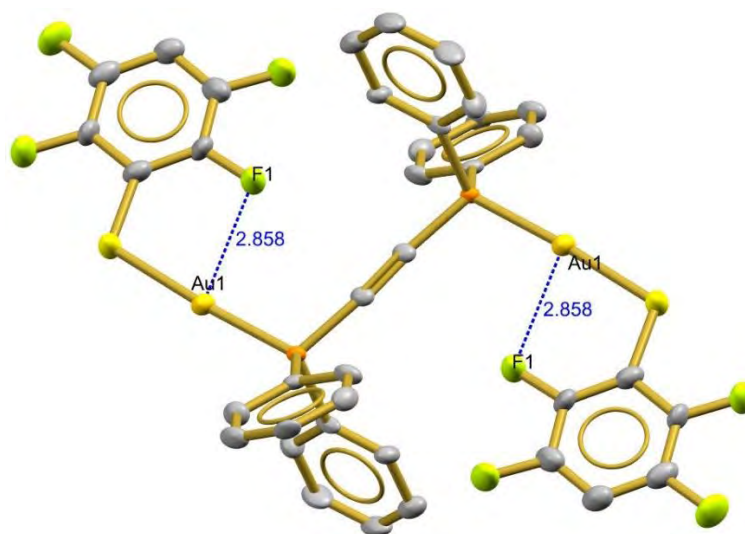


Figura 35. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6HF_4)_2(\mu-dppa)]$  en donde se observa la interacción Au-F (las unidades de las distancias son Å).

### 6.1.4 Compuesto 4: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** El dato experimental de este compuesto es bueno para carbono siendo de 42.8% en comparación con el teórico que es de 42.05% dando un error del 1.78%.

**Espectrometría de masas.** En el espectro de masas para este compuesto (Figura 36) se puede observar en 1339 m/z con una abundancia relativa del 75% una señal que corresponde al ion molecular más un solo átomo de oro  $[\text{M}^+\text{Au}]^+$ ; en 1712 m/z aparece una señal con una abundancia relativa del 5% que correspondería al ion molecular más 2 átomos de oro y un tiolato completo menos uno  $[\text{M}^++2\text{Au}+1\text{SR}_F]^{+31}$ ; en 591 m/z está una señal con una abundancia relativa del 13% que corresponde a la fosfina más un solo átomo de oro  $[\text{dppa}+\text{Au}]^+$ ; en 209 m/z observamos la señal que corresponde al acetileno con sólo una fosfina con una abundancia del 34%, por tanto también la señal del complemento del ligante, es decir, la fosfina con solamente dos fenilos en 185 m/z con una abundancia del 32%; por último el pico base se encuentra en 965 m/z y corresponde al ion molecular menos un grupo tiolato  $[\text{M}^+-\text{SR}_F]^+ [\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)(\mu\text{-dppa})]^+$ .

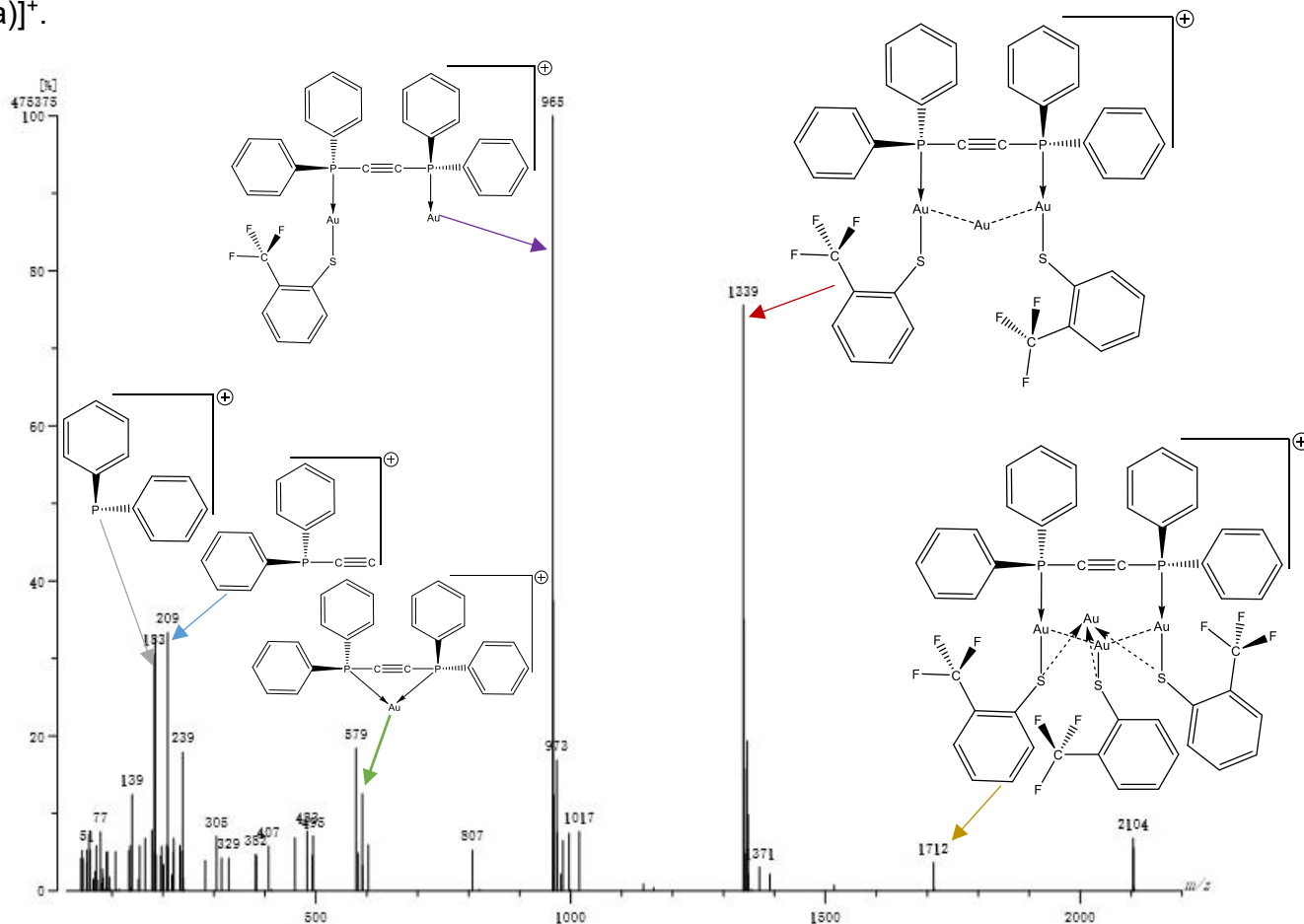


Figura 36. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 37) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $C\equiv C$  es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región ( $2250-2100\text{ cm}^{-1}$ ); se observan en 1590, 1571, 1479 y  $1468\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad media las señales de las vibraciones del enlace doble  $C=C$  aromáticos; de las señales más características de toda esta familia de compuestos es la vibración  $C-F$ , para este compuesto se encuentran estas señales con intensidad fuerte en 1436, 1310, 1258, 1171, 1113, 1097 y  $1030\text{ cm}^{-1}$ ; por último, las señales de la vibración  $C-H$  para hidrógenos aromáticos aparecen en 743 y  $690\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte<sup>32</sup>.

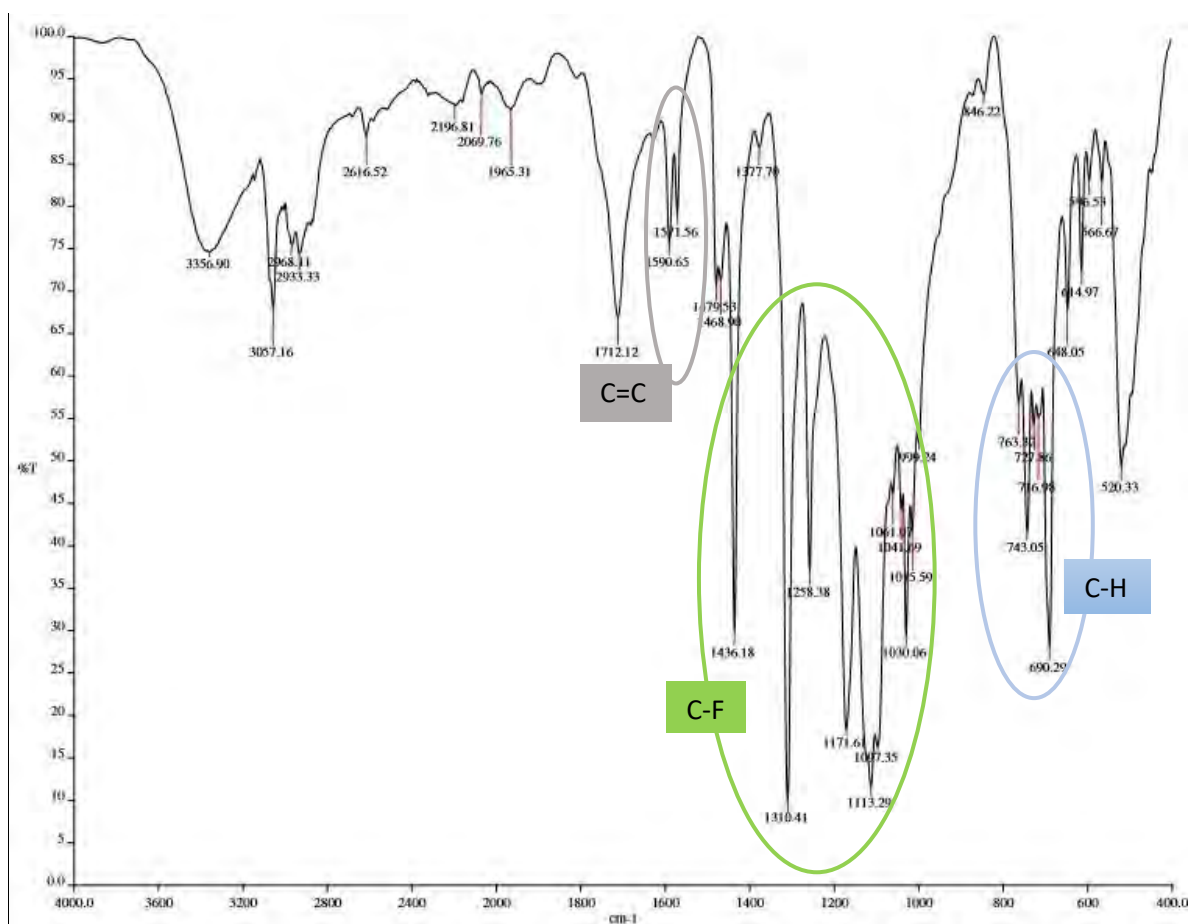


Figura 37. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4(CF_3)_2)_2(\mu-dppa)]$ .

**RMN.** En resonancia de  $^1\text{H}$  se observan tres multipletes  $\delta = 7.67$  ppm,  $\delta = 7.45$  ppm y  $\delta = 7.26$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, y otras cuatro señales  $\delta = 7.81$  ppm,  $\delta = 6.99$  ppm,  $\delta = 6.87$  ppm y  $\delta = 6.78$  ppm que corresponden a los protones del tiolato; la señal de 7.81 ppm corresponde al hidrógeno en posición *meta* (3) respecto al azufre al estar junto al grupo trifluorometil esto hace que la señal sea distinta a la del otro hidrógeno en posición *meta* y que se desplace a más ppm; la señal de 6.99 ppm corresponde al otro hidrógeno en posición *meta* (5) respecto al azufre; la señal de 6.87 ppm corresponde al hidrógeno en posición *orto* (6) respecto al azufre y por último, la señal en 6.78 ppm corresponde al hidrógeno en posición *para* (4) respecto al azufre.

**Luminiscencia.** En el espectro de absorción (excitación) se observan tres picos, en 449 nm, 440 nm y el máximo en 466 nm. Por otro lado, el espectro de emisión de este compuesto ( $\lambda_{\text{excitación}} = 400$  nm) también presenta un comportamiento distinto al del resto de la familia de compuestos, ya que no parece que fuera el espejo del espectro de absorción (excitación), además de que presenta dos máximos de emisión muy claros, el primero en 441 nm y el segundo en 605-614 nm (aproximadamente con el doble de intensidad que la primera emisión) con una caída algo lenta en comparación con la del resto de la familia de estos compuestos. Como se puede ver en la Figura 38.

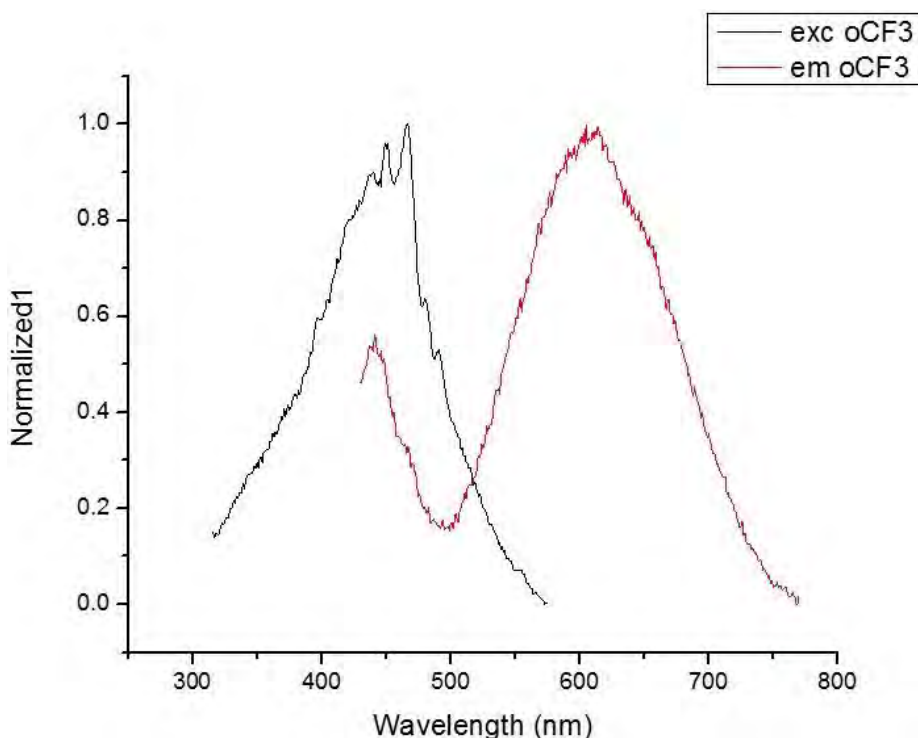


Figura 38. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppa})]$ .



### 6.1.5 Compuesto 5: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** Para este compuesto en el dato experimental de carbono es de 41% en comparación con el dato teórico que es de 42.05%, se observa un porcentaje de error del 2.50% lo cual es aceptable.

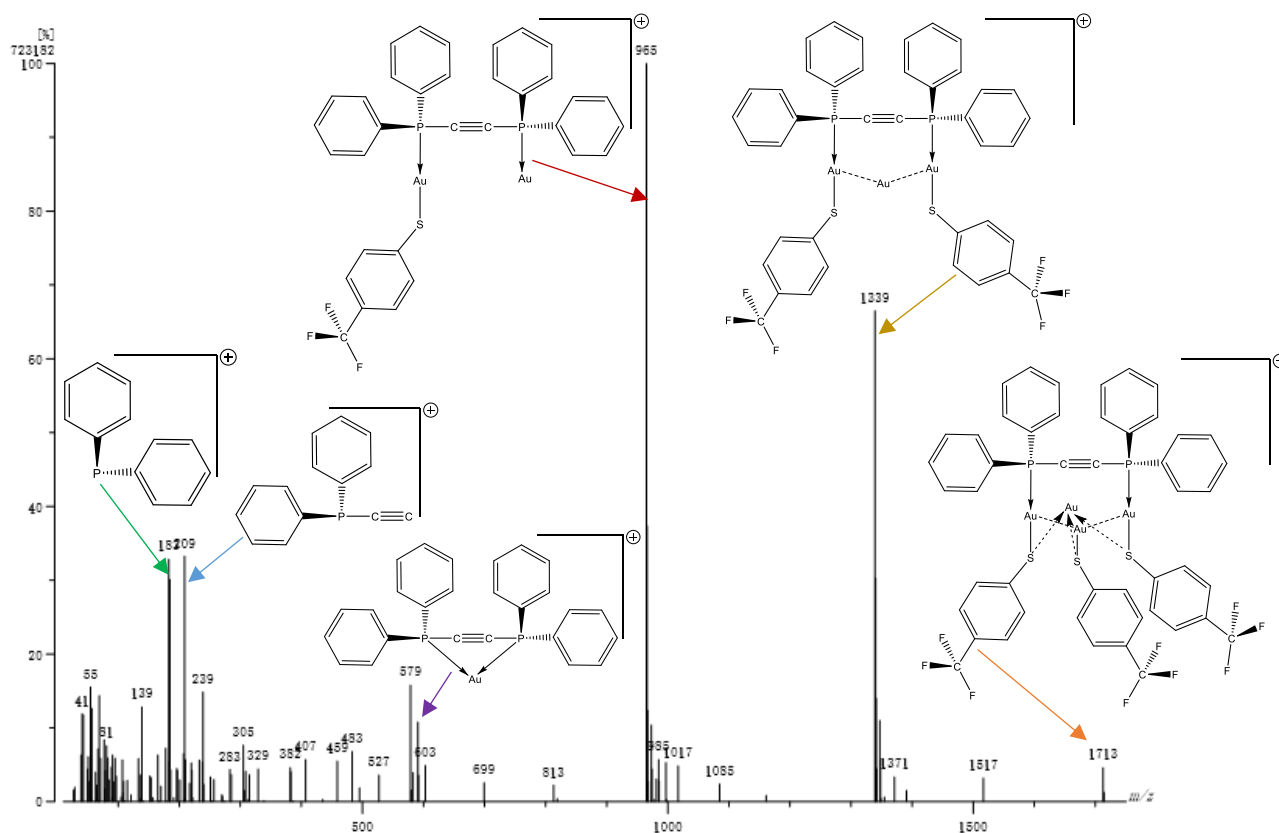


Figura 39. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Espectrometría de masas.** El espectro de masas de este compuesto (Figura 39) es muy similar al del compuesto 5, se observa una señal en 1339 m/z con una abundancia relativa del 68% que corresponde al ion molecular más un átomo de oro  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$ ; aparece una señal en 1713 m/z correspondiente al ion molecular más dos átomos de oro y sólo un grupo tiolato  $[\text{M}^+ + 2\text{Au} + \text{SR}_F]^+$  con una abundancia del 6%<sup>31</sup>; en 591 m/z hay una señal con una abundancia del 12% que corresponde a la fosfina (dppa) más un solo átomo de oro  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$ ; en 209 m/z con una abundancia del 32% se encuentra una señal que corresponde al rompimiento de la fosfina quedando solamente uno de los dos átomos de fósforo con los fenilos y el acetileno, por lo cual la señal del otro fragmento de la fosfina que es sólo un átomo de fósforo con dos fenilos está en

185 m/z con una abundancia relativa del 30%; por último el pico base en 965 m/z corresponde al ion molecular menos un grupo tiolato completo  $[M^+ - SR_F]^+$   $[Au_2(SC_6H_4(CF_3)_4)(\mu-dppa)]^+$ .

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 40) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $C\equiv C$  es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región ( $2250-2100\text{ cm}^{-1}$ ); en  $1599\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una señal de intensidad mediana que se debe a la vibración del enlace doble  $C=C$  de los carbonos aromáticos presentes en los fenilos del compuesto; las señales más importantes en infrarrojo para este compuesto se deben a la vibración  $C-F$ , dichas señales se observan con una intensidad fuerte en  $1325$ ,  $1158$ ,  $1117$ ,  $1101$ ,  $1088$ ,  $1061$  y  $1012\text{ cm}^{-1}$ ; por último, las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos del compuesto con una intensidad fuerte aparecen en  $826$ ,  $742$  y  $689\text{ cm}^{-1}$  <sup>32</sup>.

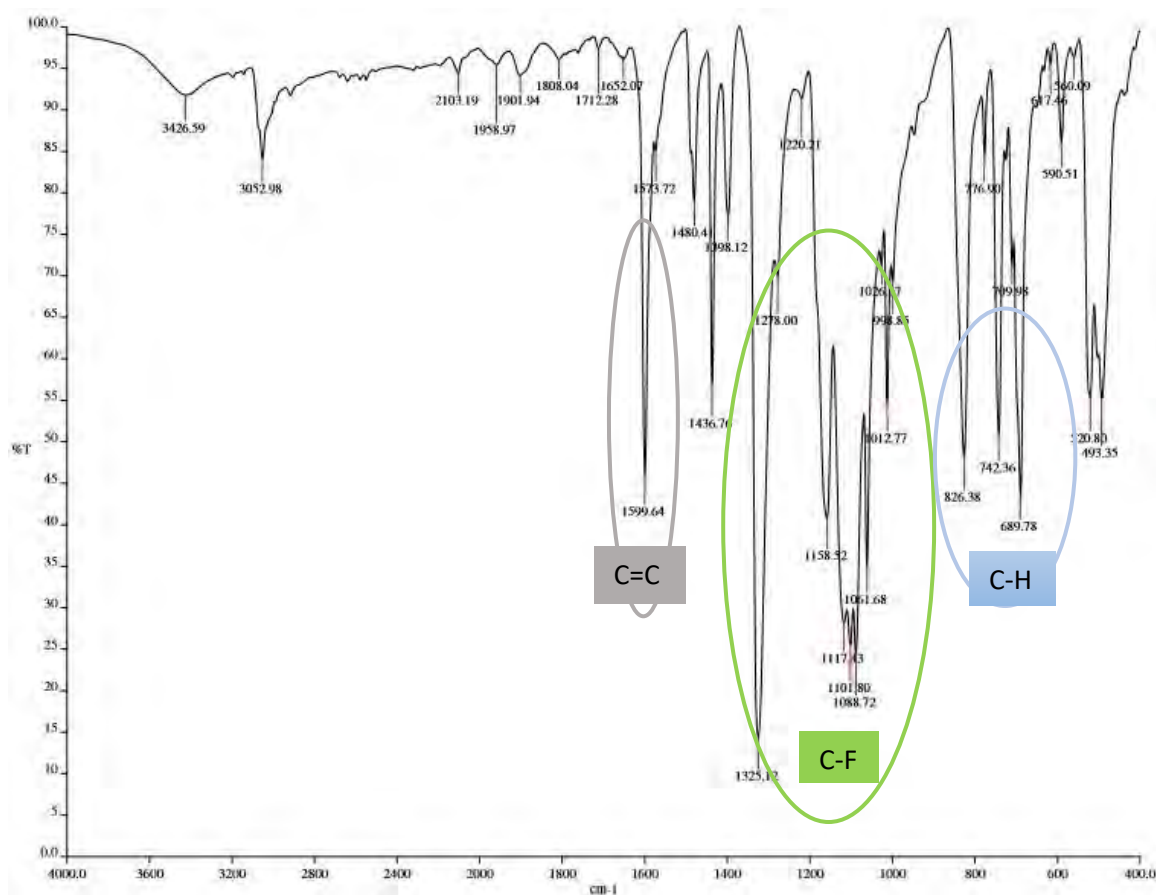


Figura 40. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4(CF_3)_4)_2(\mu-dppa)]$ .



**Luminiscencia.** El espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350 \text{ nm}$ ) es un poco parecido al compuesto anterior. En el espectro de excitación (absorción) se observa claramente un máximo en 377 nm y otras dos señales a los lados como pequeños hombros, uno apenas apreciable alrededor de 365 nm, y el otro más notable alrededor de 395 nm. Por otro lado, el espectro de emisión en un principio parecería ser el espejo del espectro de excitación (absorción), ya que presenta un comportamiento parecido al anterior, teniendo un máximo en 441 nm y dos pequeños hombros a los lados apenas notables alrededor de 419 nm y 465 nm, sin embargo, este espectro presenta una segunda emisión alrededor de 550-600 nm (aproximadamente con la mitad de intensidad que de la primera emisión). Como se puede observar en la Figura 41. El máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).

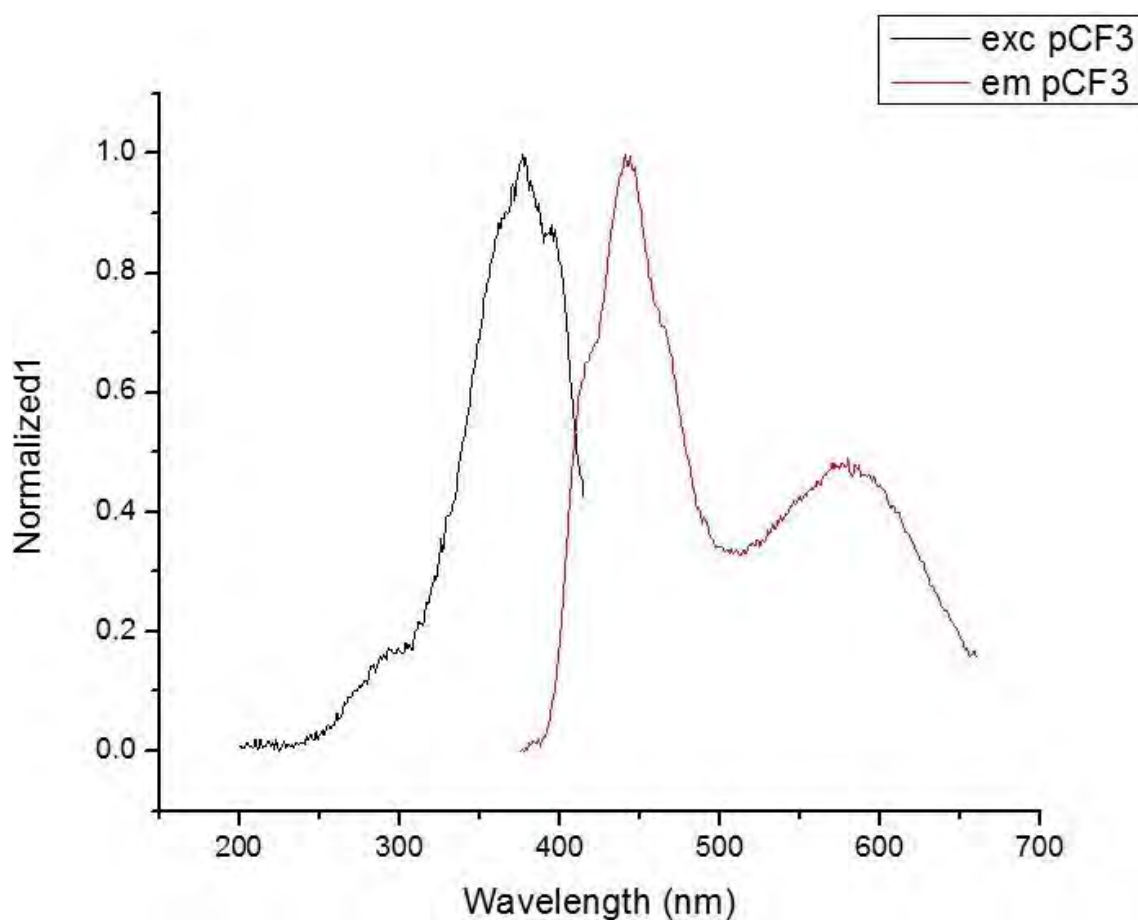


Figura 41. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4(CF_3)_4)_2(\mu-dppa)]$ .

### 6.1.6 Compuesto 6: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** El dato obtenido experimentalmente para carbono es muy bueno siendo de 42.7% en comparación con el dato teórico que se esperaba de 42.31%, dando un error del 0.92%.

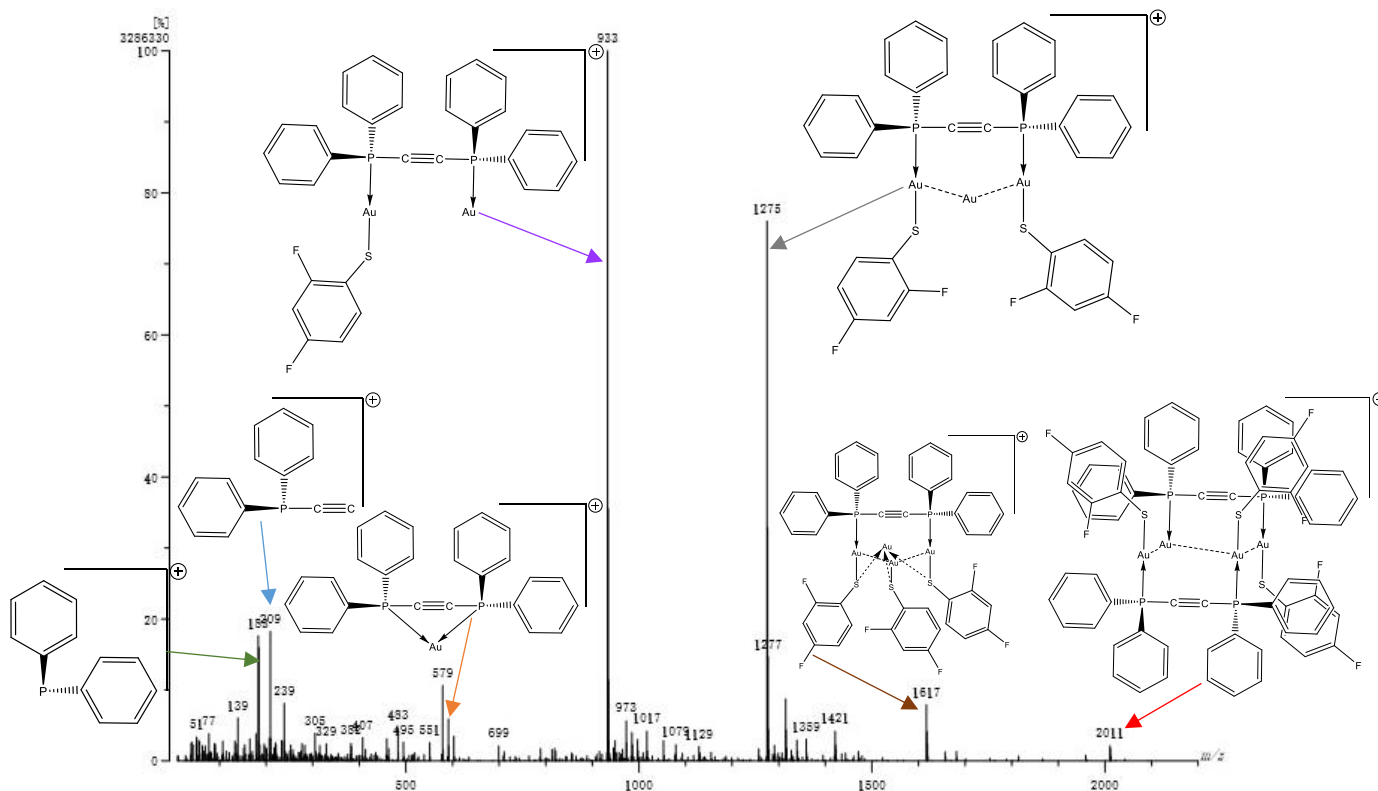


Figura 42. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Espectrometría de masas.** En el espectro de masas para este compuesto (Figura 42) se encuentra en 2011 m/z una señal que corresponde a dos veces el ion molecular menos un grupo tiolato completo  $[2\text{M}^+ - 1\text{SR}_F]^+$  con una abundancia relativa del 3%; aparece una señal en 1617 m/z con una abundancia del 10% que corresponde al ion molecular más dos átomos de oro y sólo un grupo tiolato  $[\text{M}^+ + 2\text{Au} + \text{SR}_F]^{+31}$ ; en 1275 m/z se observa una señal claramente con una abundancia del 78% que corresponde al ion molecular más un átomo de oro  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$ ; en 591 m/z hay una señal que corresponde al fragmento de la fosfina libre con un átomo de oro nada más  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$ , con una abundancia del 7%; dos señales que aparecen en todos los espectros de esta familia de compuestos son las que corresponden al rompimiento de la fosfina sola quedando solamente uno de los dos átomos de fósforo con los fenilos y el acetileno que aparece en 209 m/z con abundancia del 18% y la otra señal es el resto de esa parte de la molécula, que

es un solo átomo de fósforo con dos fenilos en 185 m/z con una abundancia relativa del 16%; por último el pico base está 933 m/z y corresponde al ion molecular menos un grupo tiolato  $[M^+ - SR_F]^+$ .

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo (Figura 43) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $C\equiv C$  es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región ( $2250-2100\text{ cm}^{-1}$ ); se observa una señal de intensidad mediana en  $1587\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración del enlace doble  $C=C$  de los grupos aromáticos de la molécula; las señales más útiles en el espectro de infrarrojo para esta familia de compuestos son las producidas por la vibración del enlace  $C-F$ , dichas señales se encuentran en 1474, 1436, 1414, 1257, 1134, 1101 y  $961\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte; las últimas señales representativas son las ocasionadas por la vibración del enlace  $C-H$  de los hidrógenos aromáticos de la molécula, estas señales aparecen en 841, 742, 688 y  $633\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte<sup>32</sup>.

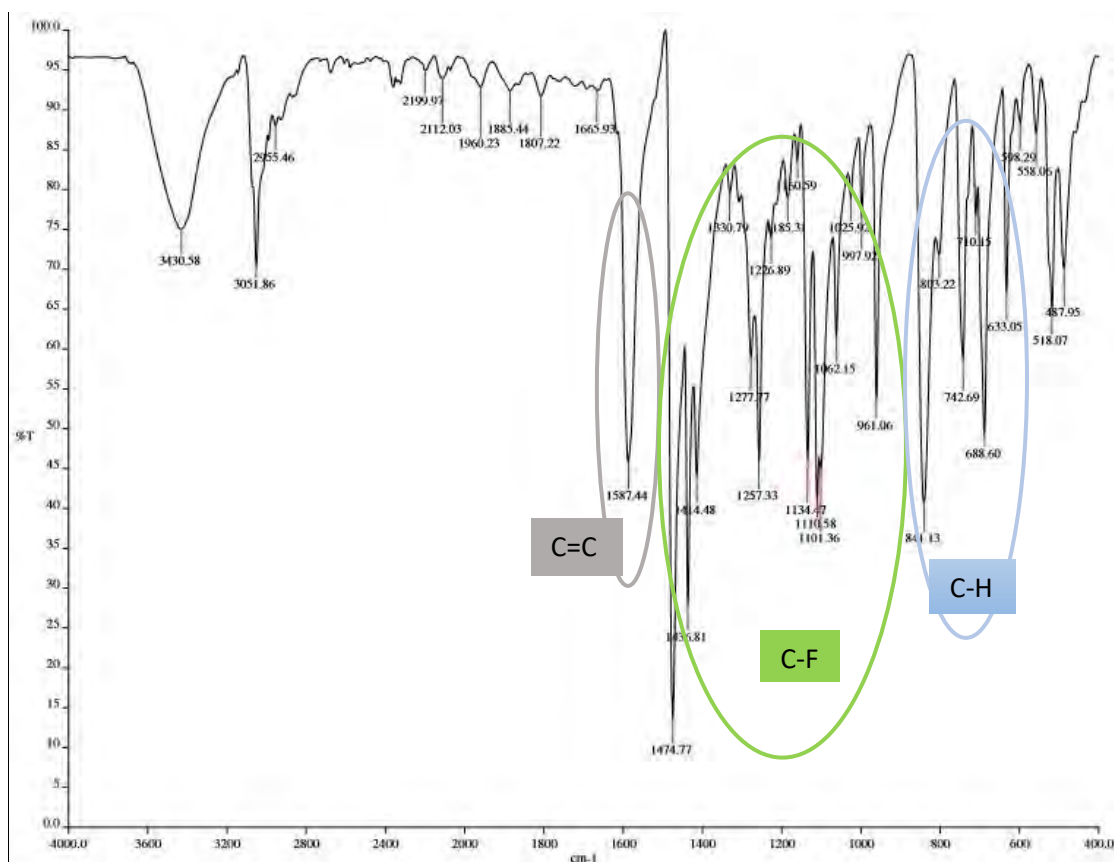


Figura 43. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_2-2,4)_2(\mu-dppa)]$ .

**Luminiscencia.** En el espectro de excitación (absorción) se observan dos señales muy claras, la primera es el máximo en 380 nm y la segunda se encuentra en 396 nm. En el espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350 \text{ nm}$ ) se puede ver un máximo en 448 nm y otra señal intensa en 465 nm, teniendo así un patrón de emisiones parecido en los dos espectros (excitación-emisión), sin embargo, el espectro de emisión presenta también un pequeño hombro poco notable alrededor de 420 nm y una meseta alrededor de los 524-565 nm en la relajación de la emisión. Es interesante que los espectros de este compuesto presentan el mismo comportamiento (Figura 44) y no uno tipo espejo. Se puede pensar por esto que es el mismo mecanismo el que se lleva a cabo en la absorción y en la emisión. Además de que el máximo en la emisión está poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, es decir, la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (deslazamiento de Stokes).

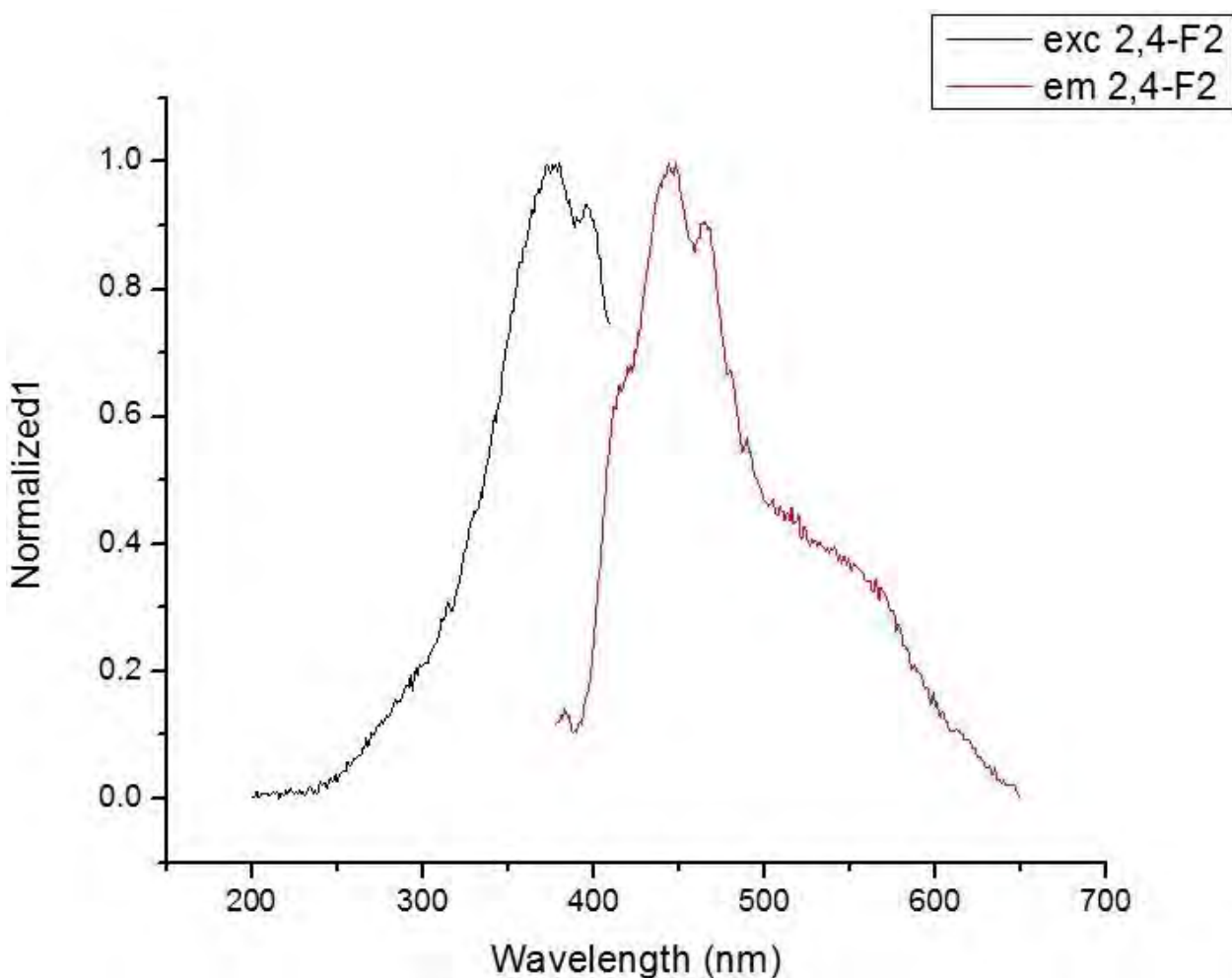


Figura 44. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_2-2,4)_2(\mu-dppa)]$ .

**Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .** Este compuesto muestra un arreglo dimérico, en el cual se observan interacciones aurofílicas intermoleculares, se observa una interacción interna de 3.450(5) Å y otras dos externas pero que no son de la misma distancia a diferencia del compuesto 3 ( $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})]$ ) en donde las interacciones externas son de la misma distancia, dichas interacciones en este compuesto tienen una distancia de 3.293(4) Å y la más corta de todas de 3.030(4) Å que se pueden observar en la Figura 45<sup>33</sup>.

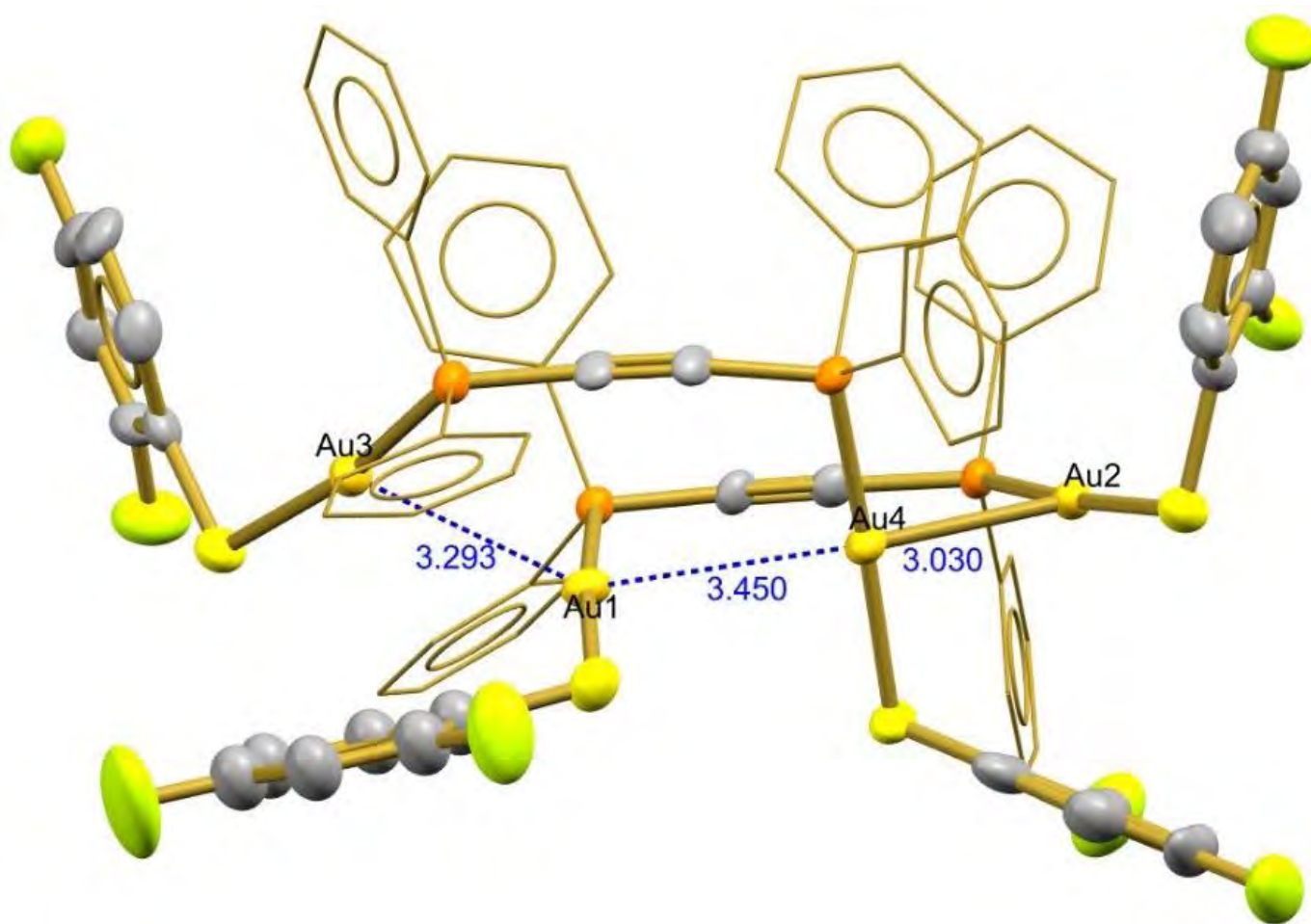


Figura 45. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2(\mu\text{-dppa})]$  en donde se observan las interacciones aurofílicas Au-Au (las unidades de las distancias son Å).

Figura 46 se puede observar una distorsión en la linealidad de la fosfina en el ángulo de los enlaces fosforo-carbono-carbono, que debería de ser de  $180^\circ$  pero los ángulos en el cristal son de  $177.14(8)^\circ$  para el átomo de fosforo externo y de  $172.78(8)^\circ$  para el átomo de fosforo interno. Ambos ángulos se cierran hacia el mismo lado de la molécula (como en el compuesto 2) lo que hace que no se compensen (como en el caso del compuesto 3) y que la distorsión sea evidente, siendo dicha distorsión de  $\sim 5^\circ$ .

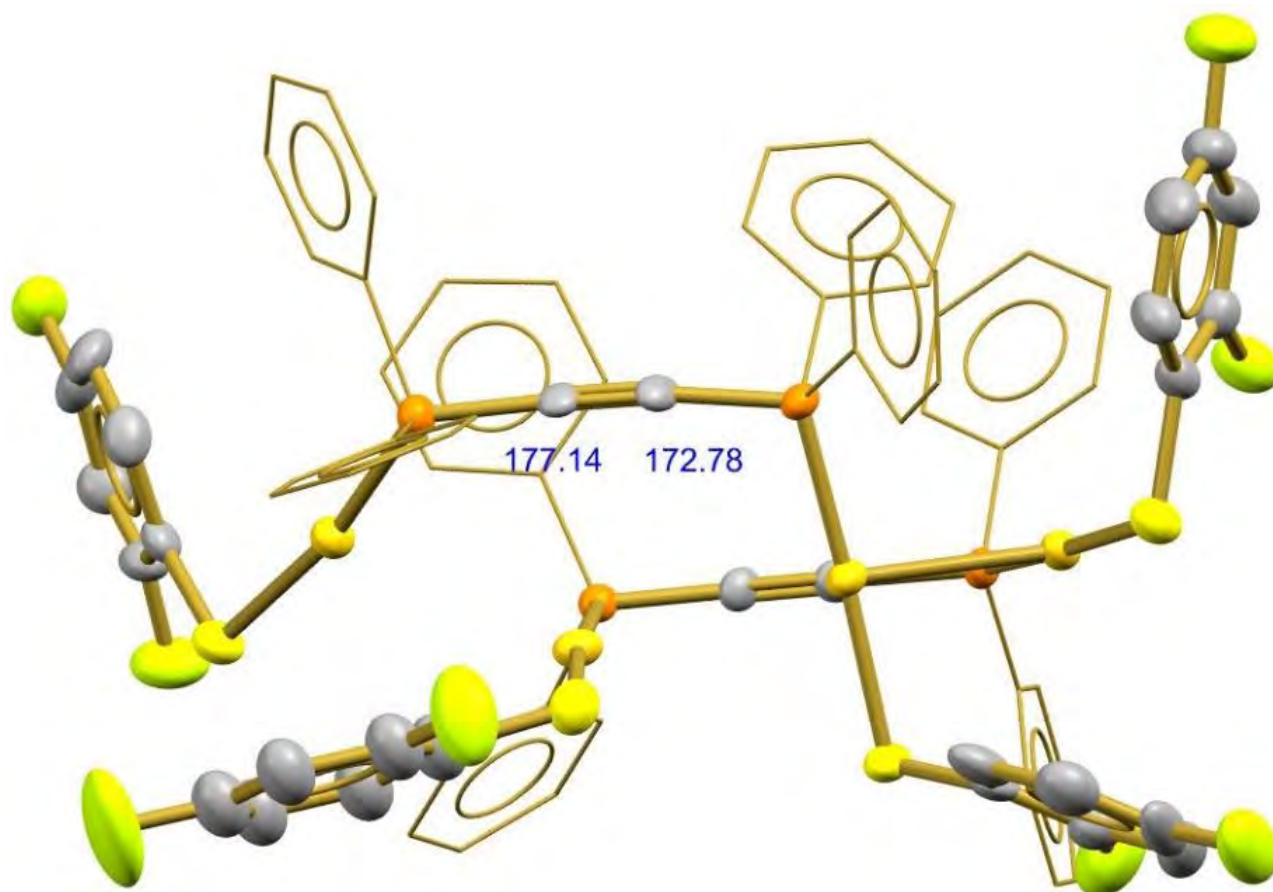


Figura 46. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_2-2,4)_2(\mu-dppa)]$  donde se observa la distorsión en la linealidad de la dppa (P-C-C) (las unidades de los ángulos son grados).

Es interesante observar que el ángulo Au-S-C no es como se esperaría ( $109^\circ$ ), en el arreglo cristalino tiene diferentes variaciones, algunas son medianas de  $105.07(4)^\circ$  y  $104.78(3)^\circ$ , otra más grande de  $102.86(3)^\circ$  y la más grande de casi  $10^\circ$  de diferencia es de  $100.84(3)^\circ$ , el átomo de azufre que presenta dicha distorsión de casi  $10^\circ$  presenta una interacción intermolecular S-C con dos carbonos del fenilo fluorado de otra molécula (con una distancia de  $3.395(1) \text{ \AA}$  y  $3.453(1) \text{ \AA}$ ). El átomo de oro que esta junto a ese átomo de azufre es el que presenta mayor distorsión en la



linealidad de su ángulo (P-Au-S) y tiene una interacción Au-C con un carbono del fenilo fluorado de otra molécula (con una distancia de 3.238(1) Å, cabe destacar que dicho carbono presenta al mismo tiempo la interacción con el átomo de azufre). Por último, es interesante observar que del mismo lado del plano para donde se cierran dos de los ángulos Au-S-C se cierra también el ángulo P-Au-S como se observa en la Figura 47.

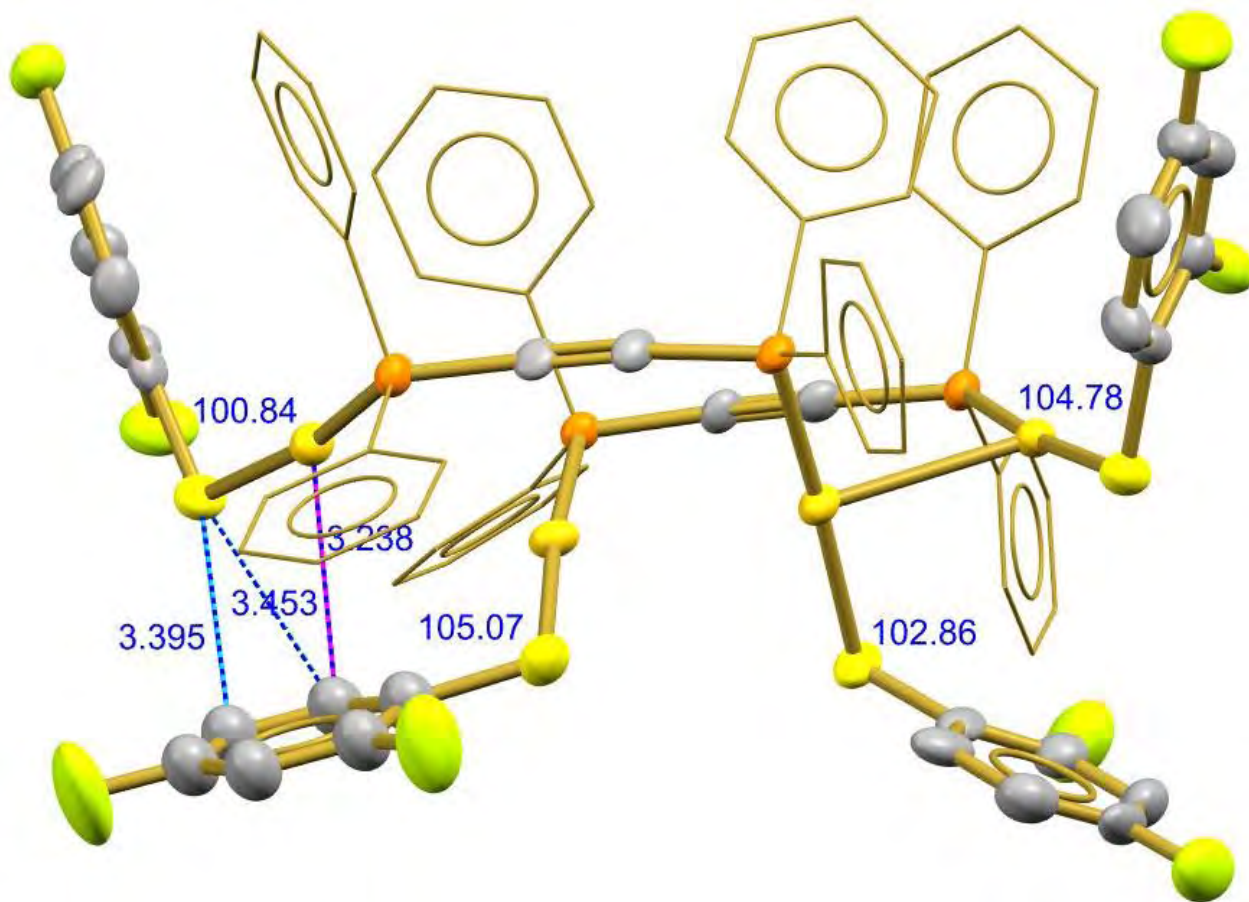


Figura 47. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_{2-2,4})_2(\mu-dppa)]$  donde se observa que el ángulo Au-S-C no es de  $109^\circ$ , también se observan interacciones intermoleculares S-C (de color azul) y Au-C (de color magenta) (las unidades de las distancias son Å y de los ángulos son grados).

Se muestra que el ángulo P-Au-S no es como se espera, debería ser completamente lineal ( $180^\circ$ ) pero se encuentra que el ángulo es bastante diferente, habiendo variaciones cortas de  $176.61(8)^\circ$ , medianas de  $173.62(8)^\circ$  y  $173.47(8)^\circ$ , y la más grande variación de más de  $10^\circ$  es de  $169.46(8)^\circ$ . Estas variaciones pueden deberse a las interacciones que presentan los tiolatos que

están unidos a los átomos de oro como las interacciones intramoleculares e intermoleculares Au-H<sup>34</sup> (con una distancia alrededor de 2.9 Å menor a la suma de los radios de Van der Waals) y F-H (con una distancia alrededor de 2.6 Å menor a la suma de los radios de Van der Waals de estos átomos) que se observan en la Figura 48.

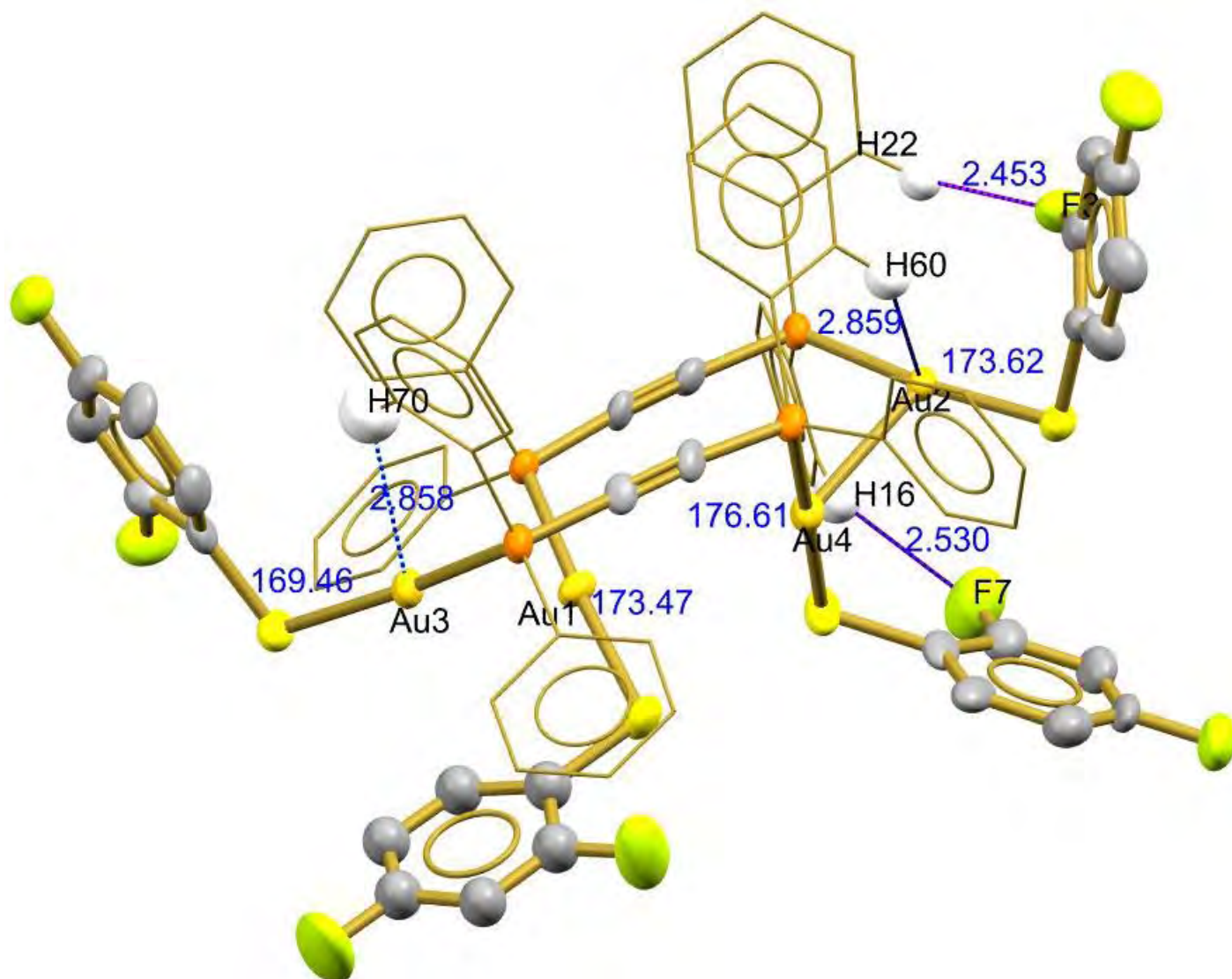


Figura 48. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_{2-2,4})_2(\mu-dppa)]$  donde se observa que el ángulo del átomo de oro no es  $180^\circ$ , también se observan interacciones intramoleculares e intermoleculares Au-H (de color azul y color negro respectivamente) y F-H (de color magenta y de color púrpura respectivamente) (las unidades de las distancias son Å y de los ángulos son grados).



### 6.1.7 Compuesto 7: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** Para este compuesto el dato obtenido experimentalmente para carbono es de 42.4% siendo muy parecido al valor teórico de 42.31%, con un error tan solo del 0.21%.

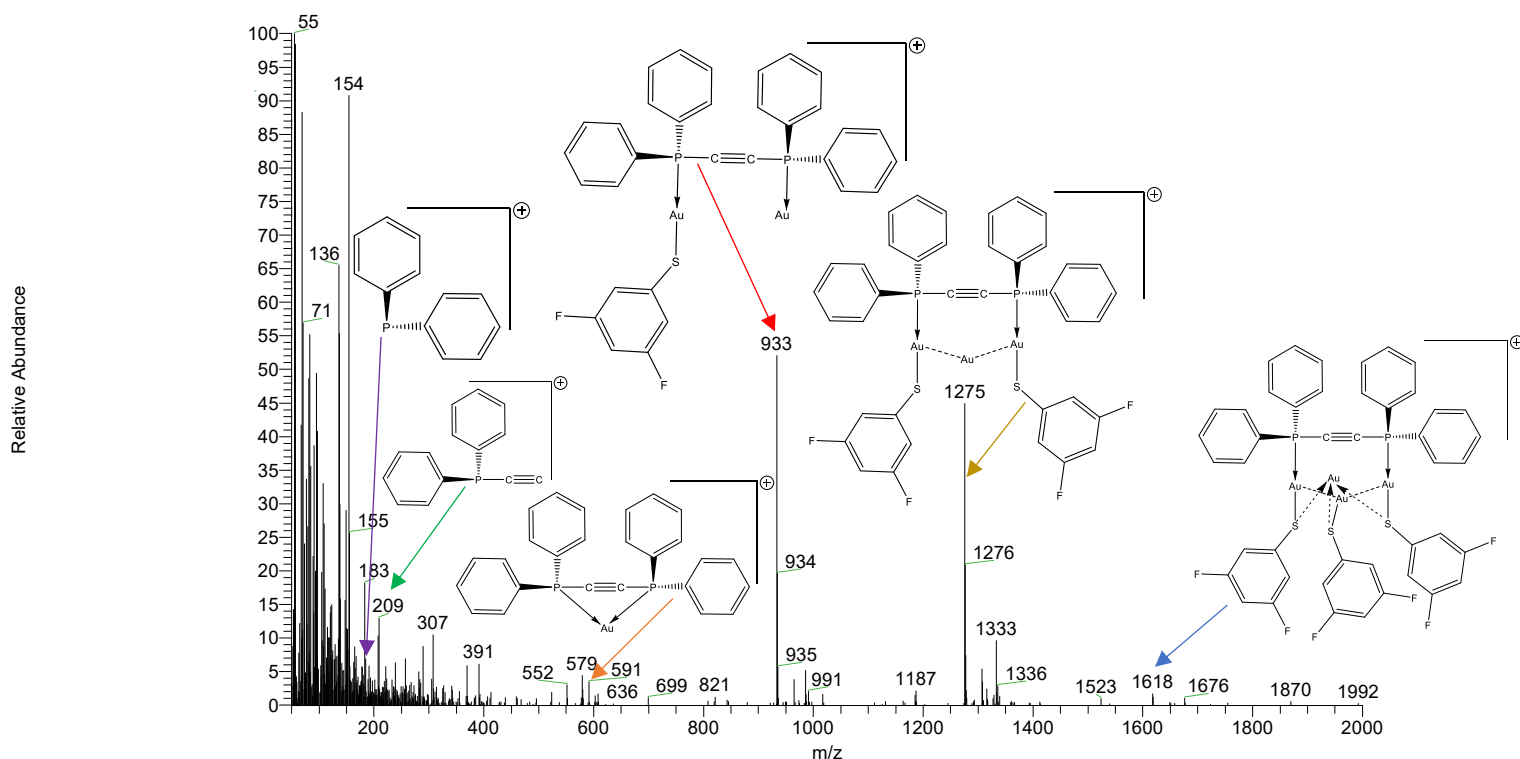


Figura 49. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Espectrometría de masas.** Las señales representativas en el espectro de masas de este compuesto (Figura 49) se esperarían similares al anterior, ya que ambos tienen la misma fórmula molecular. Se observa en 1275 m/z con una abundancia relativa del 46% una señal que corresponde al ion molecular más un átomo de oro  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$ ; en 933 m/z aparece una señal correspondiente al ion molecular menos un grupo tiolato completo  $[\text{M}^+ - \text{SR}_F]^+$  con una abundancia relativa del 53%; en 1618 m/z hay una señal con una abundancia relativa del 2% que corresponde al ion molecular más dos átomos de oro y un grupo tiolato más uno  $[\text{M}^+ + 2\text{Au} + \text{SR}_F]^{+31}$ ; en 591 m/z está una señal que corresponde a la fosfina libre (dppa) más un átomo de oro  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$  con una abundancia relativa del 5%; por último la señal que se encuentra en 209 m/z corresponde a la fragmentación de la fosfina quedando solamente el acetileno con un átomo de fósforo y sus dos fenilos con una abundancia relativa del 14% y también aparece el complemento de esa

fragmentación que es un solo átomo de fósforo con sus dos fenilos en 185 m/z con una abundancia del 7%.

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 50) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple C≡C es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región (2250-2100  $\text{cm}^{-1}$ ); en este espectro las señales que corresponden a la vibración del enlace doble C=C de los carbonos aromáticos aparecen con una intensidad fuerte a diferencia de los otros espectros en donde dichas señales aparecen con intensidad mediana y se encuentran en 1600 y 1574  $\text{cm}^{-1}$ ; las señales más importantes de este espectro se observan con una intensidad fuerte en 1451, 1435, 1273, 1107, 1098, 1084 y 978  $\text{cm}^{-1}$  provocadas por la vibración del enlace C-F; por último las señales debidas a la vibración C-H de los hidrógenos aromáticos aparecen con una intensidad fuerte en 872, 832, 809, 752, 740, 687 y 664  $\text{cm}^{-1}$  <sup>32</sup>.

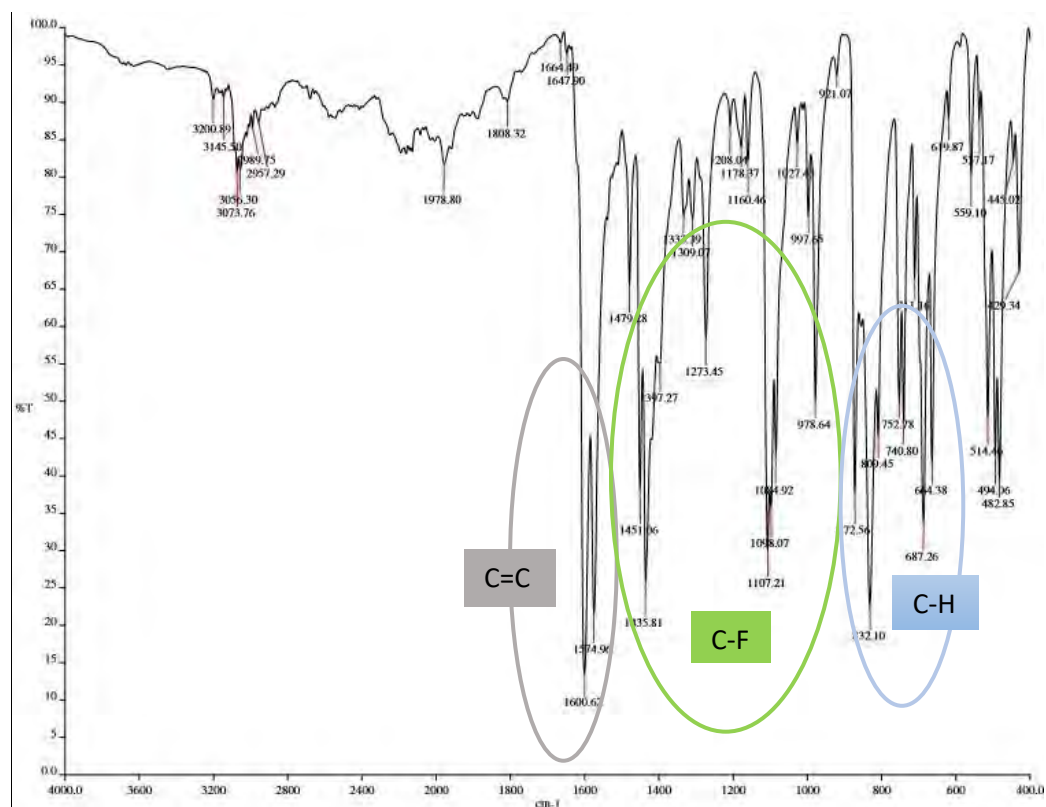


Figura 50. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**RMN.** Por otro lado, en el espectro de  $^{19}\text{F}$  se observa una señal  $\delta = -111.49$  ppm que integra para uno, que corresponde a los átomos de flúor en posición *meta* (3 y 5) respecto al azufre, estos por su posición son químicamente equivalentes lo que hace que sólo aparezca una señal para estos y que integre para uno. En resonancia de  $^1\text{H}$  se observan tres multipletes  $\delta = 7.77$  ppm,  $\delta = 7.57$  ppm y  $\delta = 7.51$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, y otras dos señales  $\delta = 7.06$  ppm y  $\delta = 6.45$  ppm que corresponden a los protones del tiolato; la señal de 7.06 ppm corresponde a los hidrógenos en posición *orto* (2 y 6) respecto al azufre, dicha señal integra para dos como se espera ya que ambos hidrógenos son químicamente equivalentes; la señal de 6.45 ppm corresponde al hidrógeno en posición *para* (4) respecto al azufre e integra para uno, es un multiplete de segundo orden por el acoplamiento con los átomos de flúor que se encuentran a su lado y por ello no se puede hacer un análisis más completo.

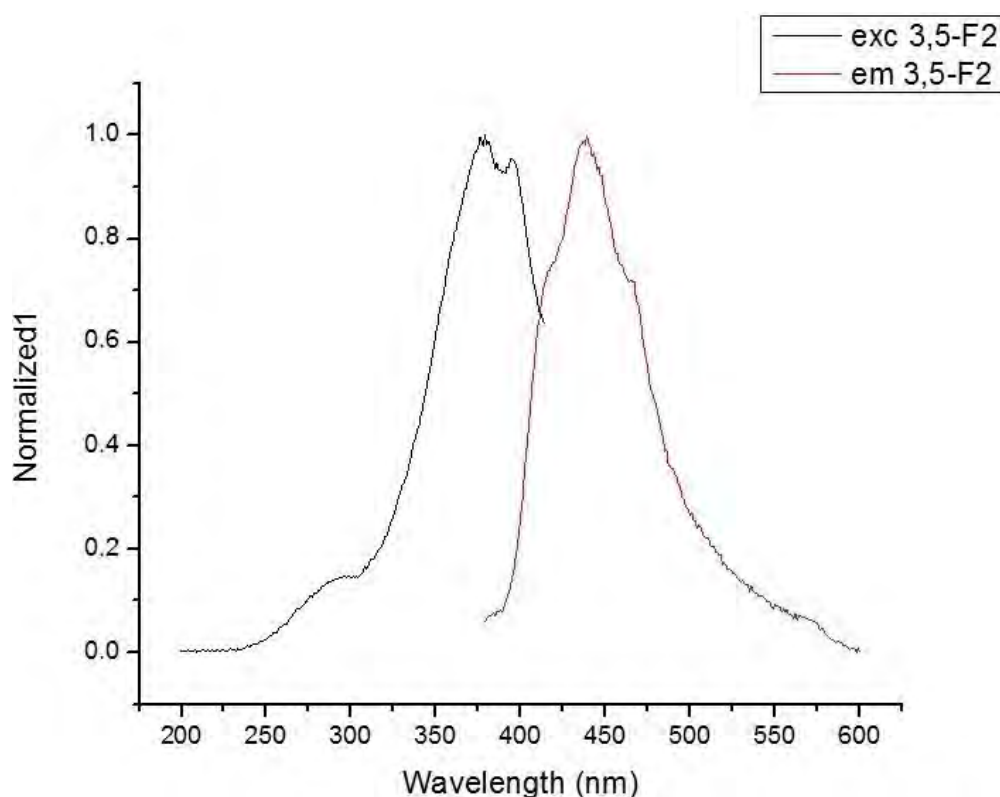


Figura 51. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Luminiscencia.** En la Figura 51, se muestran el espectro de excitación (absorción) y emisión de este compuesto. El espectro de excitación (absorción) de este compuesto es muy parecido al del compuesto anterior siendo que presenta el mismo comportamiento, se observan claramente dos señales, la primera es un máximo en 379 nm y la segunda señal se encuentra en 394 nm siendo como un sobretono. En el espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350$  nm) se puede ver

una señal con un máximo en 439 nm y dos señales más pequeñas a los lados, siendo unos pequeños hombros de este máximo y que se encuentran alrededor de 418 y 465 nm, este comportamiento de presentar dos señales adicionales al máximo es muy frecuente en los espectros de esta familia de compuestos ya que aparece en casi todos los espectros de estos compuestos. El máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).

**Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .** Este compuesto muestra un arreglo dimérico muy parecido al compuesto anterior que también es difluorado pero en posiciones diferentes a este. La estructura cristalina de este compuesto presenta interacciones aurofílicas diferentes, dos interacciones externas y una interna, en este caso las externas tienen la misma distancia 3.608(8) Å la cual se encuentra en el límite de lo que se podría considerar como interacción aurofílica, la distancia de la interacción aurofílica interna es más corta que las interacciones externas siendo de 3.263(7) Å. Como se observa en la Figura 52<sup>33</sup>.

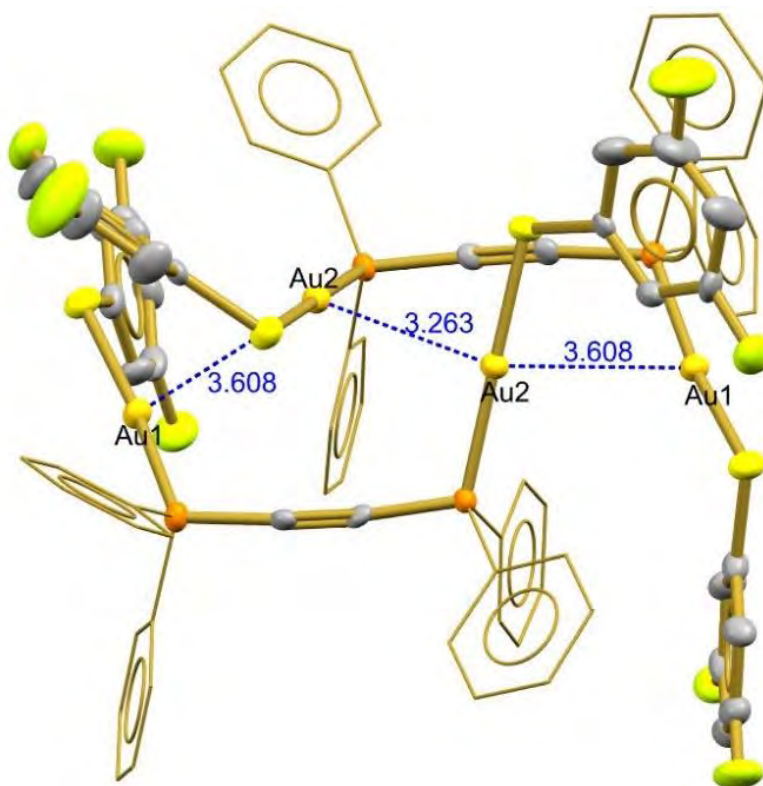


Figura 52. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_2(\mu\text{-dppa})]$  en la cual se observan interacciones aurofílicas y las distancias de estas (las unidades de las distancias son Å).

En la estructura cristalina de este compuesto se observa también una distorsión en la linealidad del acetileno en la fosfina (dppa), en este caso los ángulos observados son de  $174.29(7)^\circ$  y de  $173.81(8)^\circ$ , ambas distorsiones se encuentran hacia el mismo lado del plano por lo que no existe una compensación de dicha distorsión (como en el caso del compuesto 4), dicha distorsión se vuelve evidente siendo de  $\sim 6^\circ$  (Figura 53).

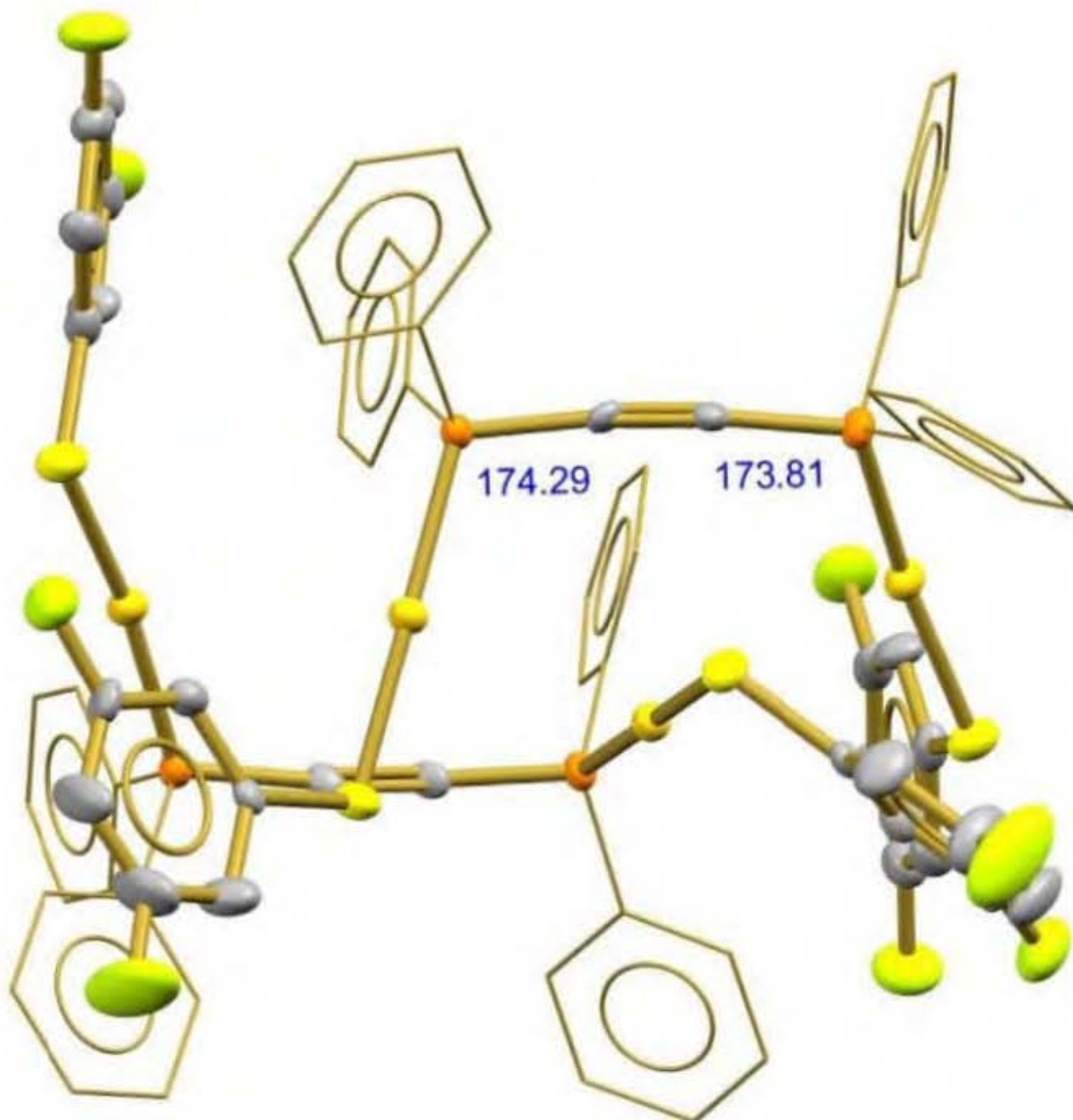


Figura 53. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_2-3,5)_2(\mu-dppa)]$  donde se observa la distorsión en la linealidad de la dppa (P-C-C) (las unidades de los ángulos son grados).



Una de las razones de dicha distorsión en la linealidad del acetileno en la fosfina (P-C-C) es como ya se ha propuesto en los compuestos anteriores las interacciones aurofílicas que existen en la estructura cristalina. En la Figura 54 se observan interacciones intramoleculares C-H del acetileno de la dppa con hidrógenos de los fenilos de la fosfina de la misma molécula (con una distancia alrededor de 2.75 Å de color magenta) y también interacciones intermoleculares C-H de los carbonos del acetileno de la dppa con un solo hidrógeno de un fenilo de la fosfina de otra molécula (con una distancia alrededor de 2.9 Å de color púrpura), además de una interacción intermolecular del átomo de azufre con el enlace triple del (con una distancia de 3.459 Å de color azul).

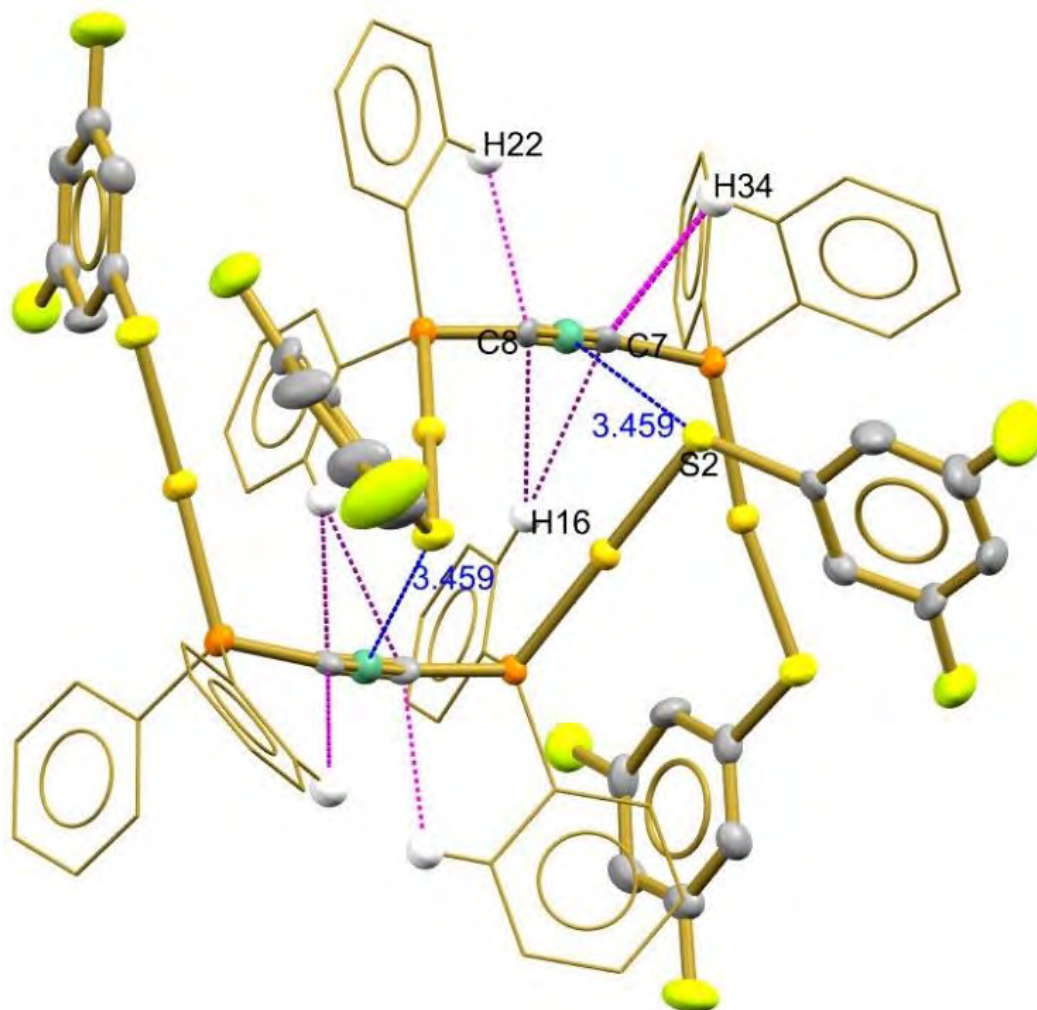


Figura 54. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_2-3,5)_2(\mu-dppa)]$  donde se observan interacciones intramoleculares C-H (de color magenta) e interacciones intermoleculares C-H (de color púrpura) y S-acetileno (centroide color azul) (las unidades de las distancias son Å).

Otras interacciones que vale la pena mencionar que son importantes en la estructura cristalina del compuesto son interacciones intramoleculares Au-H<sup>34</sup> del átomo de oro con un hidrógeno del fenilo fluorado (con una distancia alrededor de 2.85 Å) e interacciones intermoleculares S-H del átomo de azufre con un hidrógeno del fenilo de la fosfina de otra molécula (con una distancia alrededor de 3 Å menor a la suma de los radios de Van der Waals de los átomos) como se observa en la Figura 55.

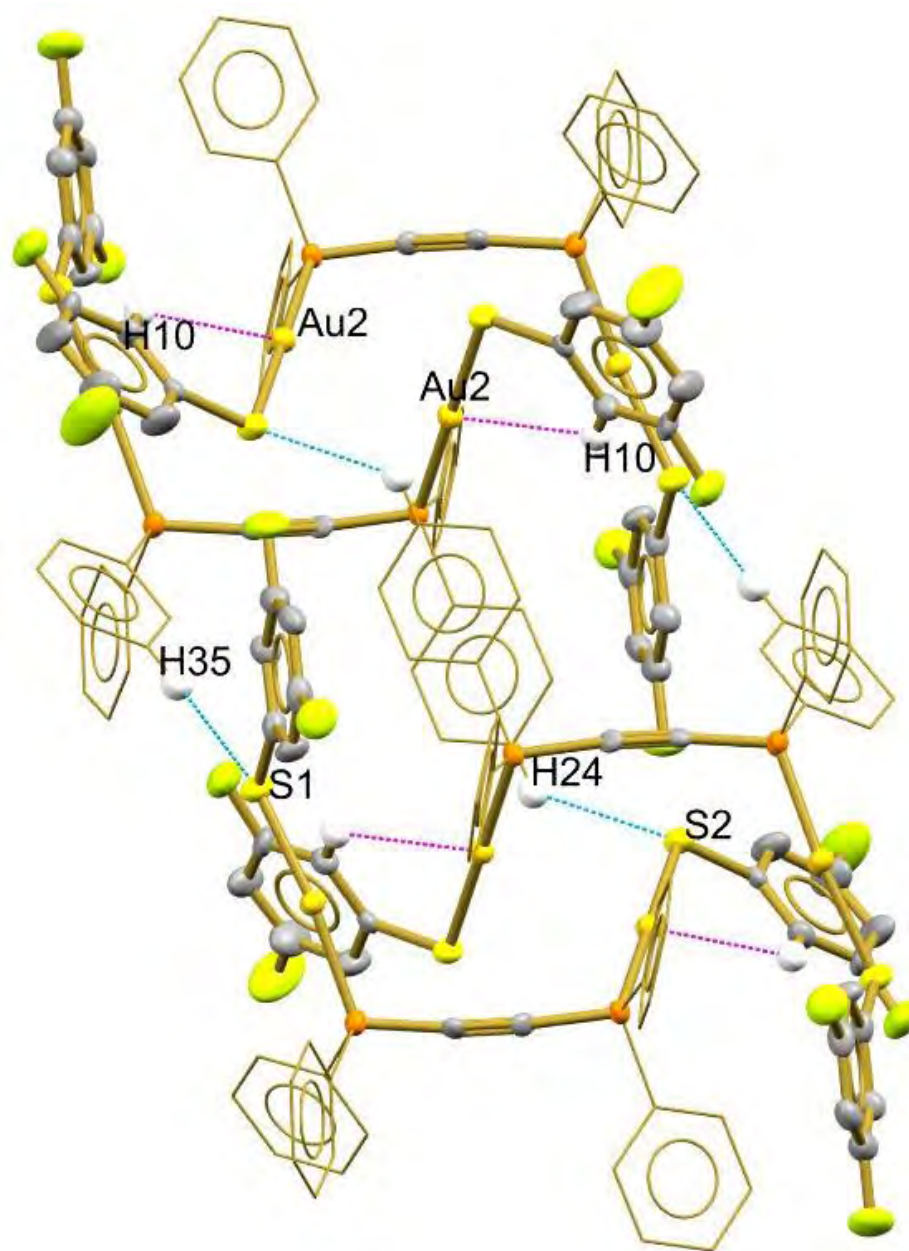


Figura 55. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_2-3,5)_2(\mu-dppa)]$  donde se observan interacciones Au-H (de color magenta) y S-H (de color azul).

Se pueden observar en la Figura 56 dos apilamientos  $\pi$  diferentes en esta estructura cristalina, el primero es de un átomo de flúor con la nube  $\pi$  de un anillo aromático de la fosfina de otra molécula (con una distancia de 3.523 Å), este apilamiento parece ser más del tipo en forma de T (T-shaped o borde-cara). El segundo apilamiento  $\pi$  es del mismo anillo aromático, pero con un anillo fluorado de otra molécula distinta (diferente a la del apilamiento anterior), este apilamiento es del tipo paralelo desplazado y tiene una distancia de 3.899 Å entre las dos nubes  $\pi$  y 3.875 Å de la nube  $\pi$  de este anillo al átomo de flúor de la otra molécula.

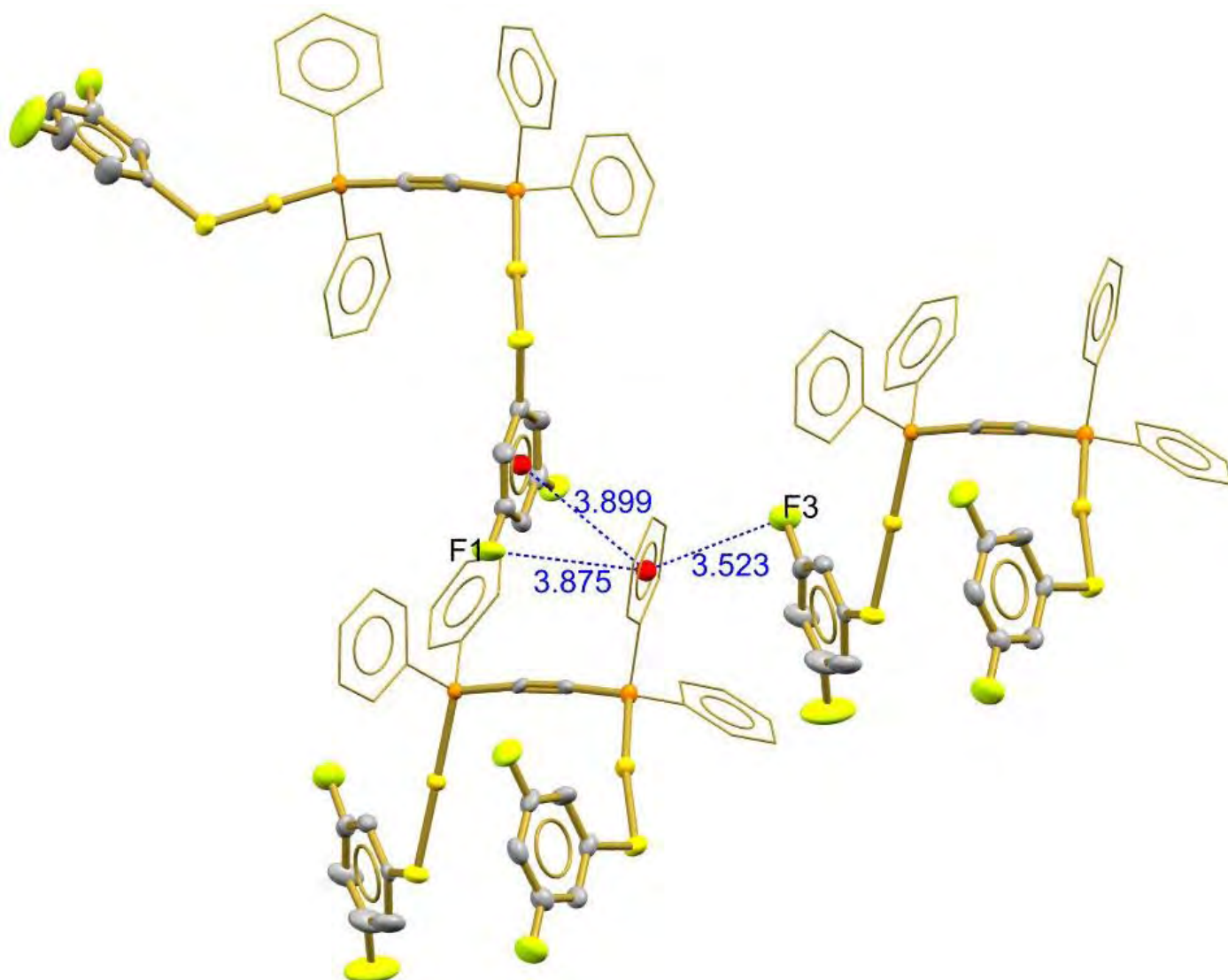


Figura 56. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_2-3,5)_2(\mu-dppa)]$  en donde se observan las dos interacciones  $\pi$  (forma de T y paralelo desplazado) (las unidades de las distancias son Å).



Por último, respecto al ángulo P-Au-S que se esperaría que sea de  $180^\circ$  al tener una geometría lineal con dos sustituyentes se observa que un átomo de oro si cumple lo que esperamos ya que su ángulo es de  $179.32(8)^\circ$  y es bastante cercano, sin embargo, el otro átomo de oro tiene un ángulo de  $170.07(8)^\circ$  que es muy diferente de lo que esperamos  $\sim 10^\circ$  de diferencia (como se observa en la Figura 57), lo cual puede deberse a las interacciones intermoleculares (ya mencionadas anteriormente) que se presentan en la estructura cristalina, ya que el tiolato enlazado al átomo de oro que es prácticamente lineal tiene varias interacciones (C-F y S-H) del lado contrario del plano de donde se cierra el ángulo P-Au-S por lo que compensa ese cierre y hace que quede prácticamente lineal.

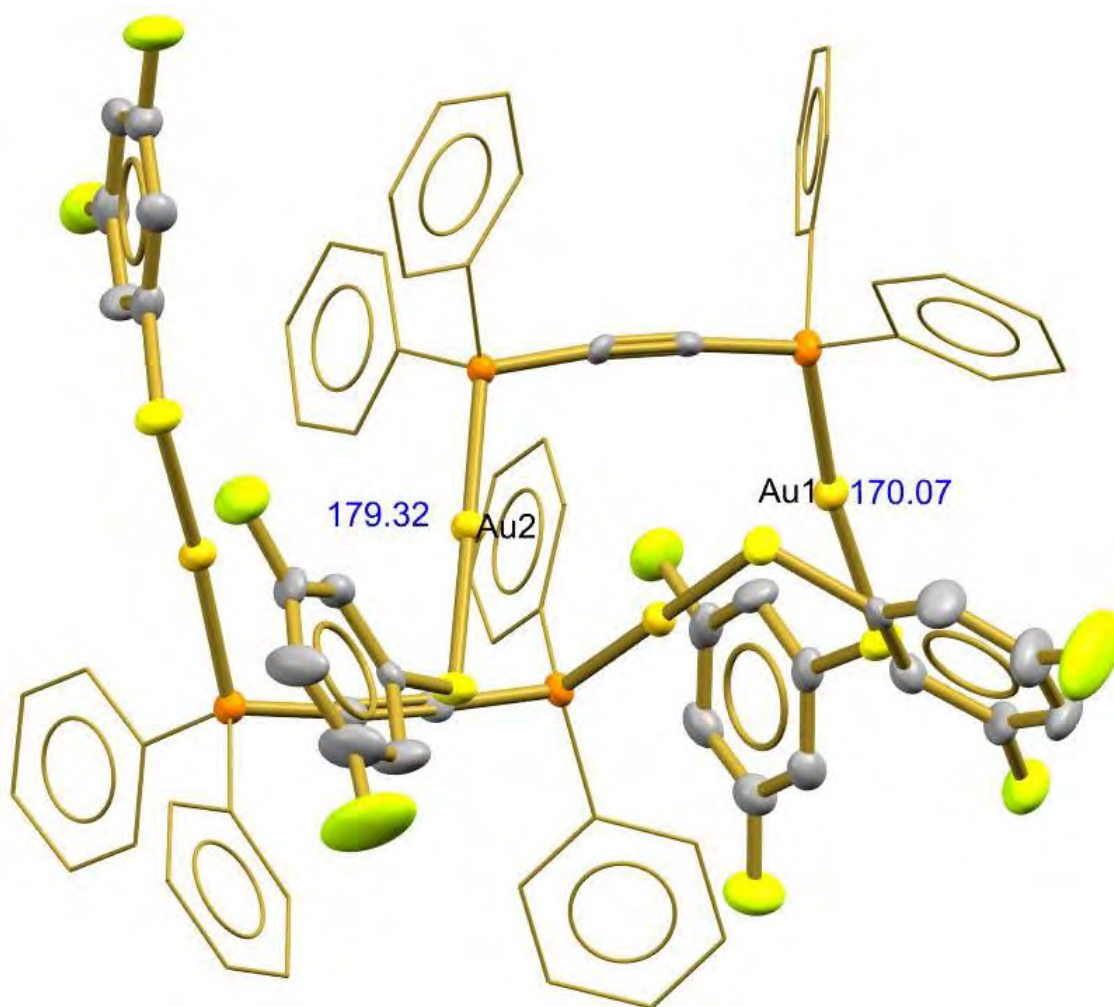


Figura 57. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_3F_2-3,5)_2(\mu-dppa)]$  donde se observa la diferencia entre los ángulos P-Au-S (las unidades de los ángulos son grados).

### 6.1.8 Compuesto 8: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** El dato teórico y el dato experimental para el compuesto son similares para carbono siendo 39.45% y 38.2% respectivamente, con un error del 3.16%.

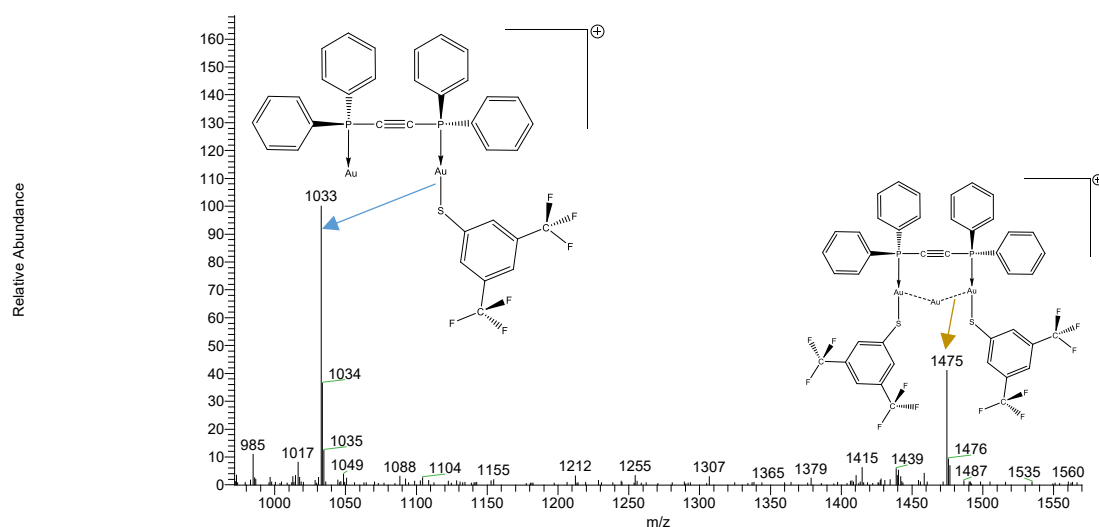
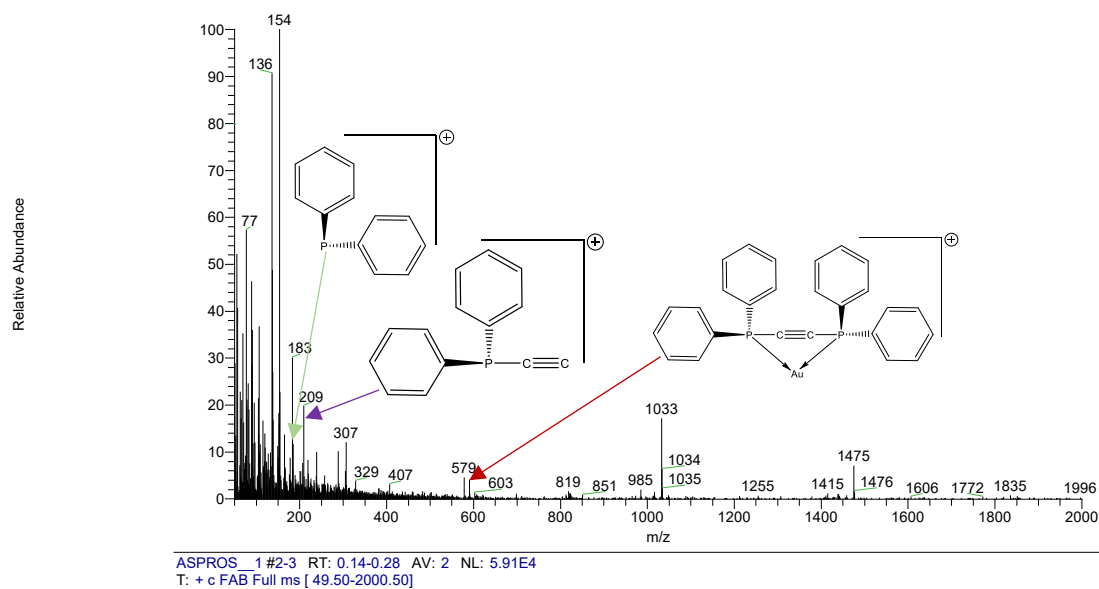


Figura 58. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Espectrometría de masas.** En el espectro de masas (Figura 58) es posible asignar en 1033 m/z con una abundancia del 17% la señal correspondiente al ion molecular menos un grupo tiolato  $[\text{M}^+ - \text{SR}_F]^+$ , en 1475 m/z hay una señal con una abundancia del 8% a la molécula completa más un átomo de oro  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^{+31}$ , en 591 m/z aparece una señal que corresponde a la fosfina con un solo átomo de oro  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$  con una abundancia del 4%, en 154 m/z se encuentra el pico base y corresponde a la matriz en la que se hizo el estudio que es alcohol 3-nitrobenílico, la señal en 209 m/z corresponde al acetileno con sólo una fosfina con una abundancia del 21% y

por tanto también se observa el complemento del ligante, es decir, la fosfina con solamente dos fenilos en 185 m/z con una abundancia del 12%.

**RMN.** En resonancia de  $^1\text{H}$  se observan tres multipletes  $\delta = 7.76$  ppm,  $\delta = 7.58$  ppm y  $\delta = 7.52$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, y otras dos señales  $\delta = 7.98$  ppm y  $\delta = 7.93$  ppm que corresponden a los protones del tiolato, la señal de 7.98 ppm corresponde a los hidrógenos en posición *orto* (2 y 6) respecto al azufre y la señal de 7.93 ppm corresponde al hidrógeno en posición *para* (4) respecto al azufre.

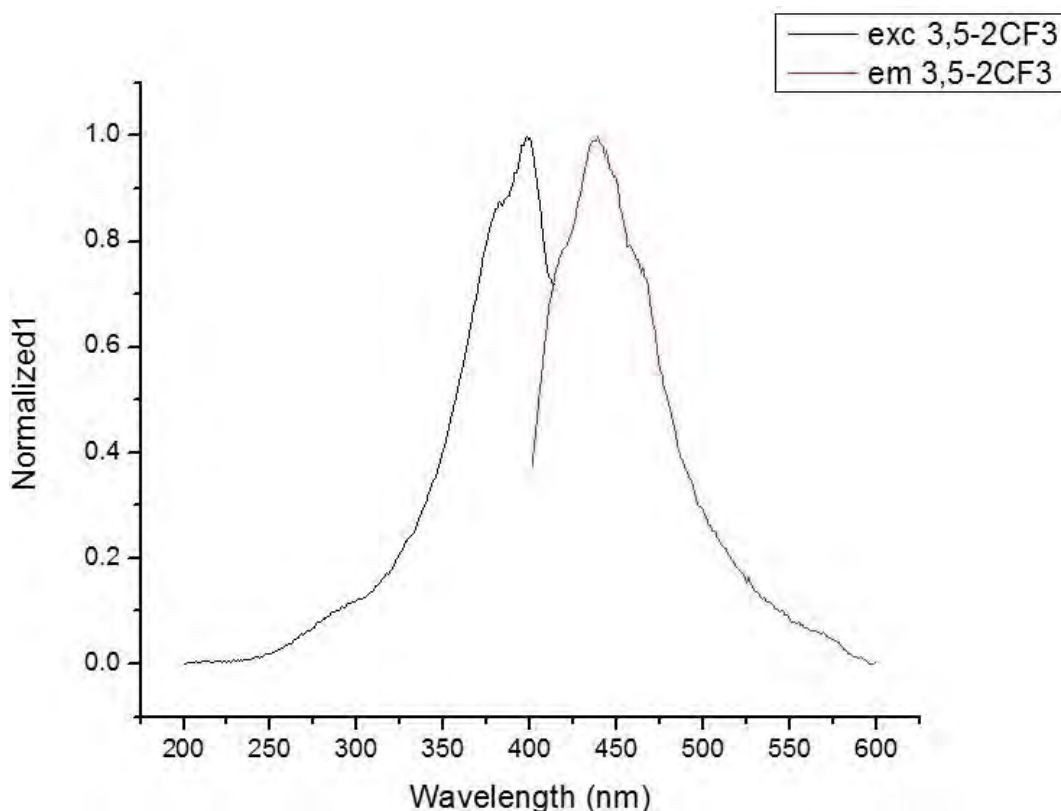


Figura 59. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Luminiscencia.** Se observa en el espectro de absorción (excitación) de este compuesto un máximo en 398 nm y un pequeño hombro en 382 nm, por otro lado, el espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350$  nm) presenta un comportamiento muy parecido al espectro de absorción (Figura 59), un máximo en 439 nm, un hombro más pequeño poco notable en 419 nm y otro hombro más notable alrededor de los 460 nm. El máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).

### 6.1.9 Compuesto 9: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** El dato obtenido experimentalmente para el compuesto es de 43.8% muy similar al teórico de 43.78%, con un error del 0.04% para carbono.

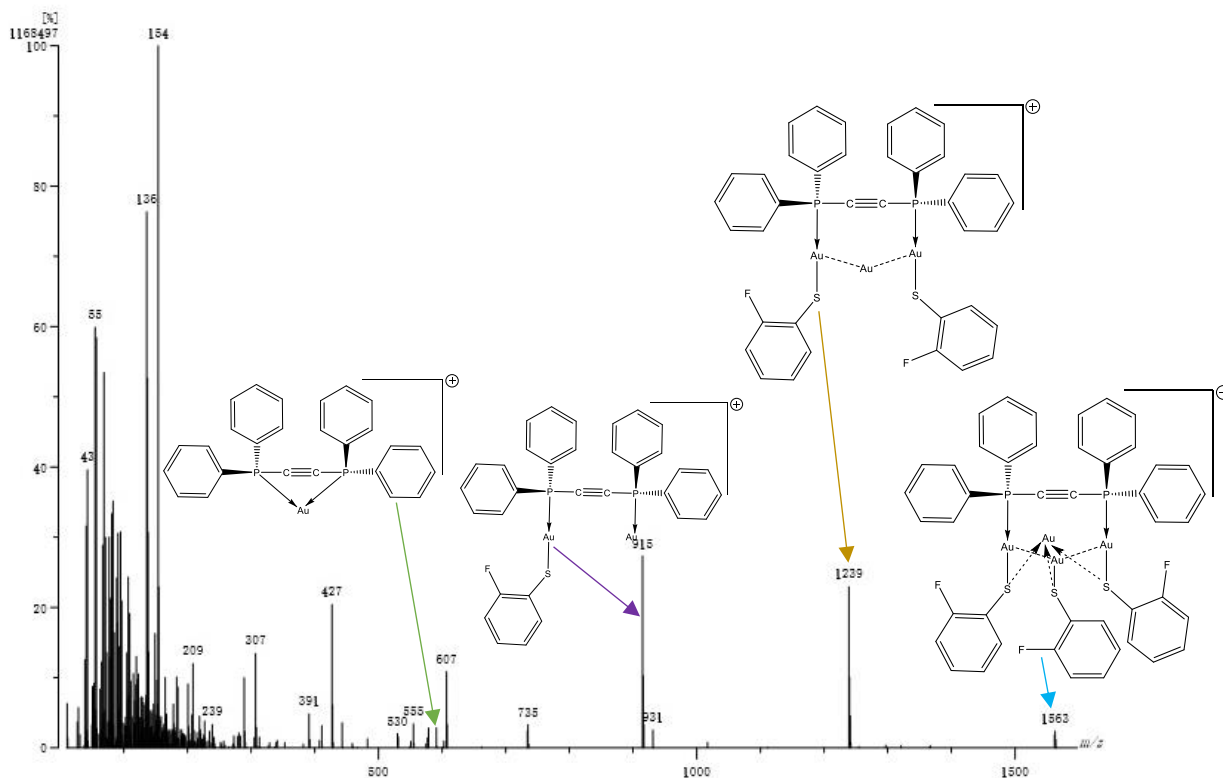


Figura 60. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Espectrometría de masas.** En el espectro de masas de este compuesto (Figura 60) se observa en 1563 m/z con una abundancia del 4% una señal que corresponde al ion molecular más dos átomos de oro y solamente un grupo tiolato  $[\text{M}^+ + 2\text{Au} + \text{SR}_F]^{+31}$ ; en 1239 m/z aparece una señal que corresponde al ion molecular más un solo átomo de oro nada más  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$  con una abundancia relativa del 25%; se encuentra una señal característica de esta familia de compuestos que corresponde al ion molecular pero con la pérdida de un grupo tiolato  $[\text{M}^+ - \text{SR}_F]^+$  completo en 915 m/z con una abundancia relativa del 30%; hay una señal que corresponde a la fosfina sola más un átomo de oro  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$  nada más en 591 m/z con una abundancia del 4%; por último, el pico base está en 154 m/z que corresponde a la matriz en la que se hizo el estudio el cual es alcohol 3-nitrobencílico.

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 61) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $C\equiv C$  es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región ( $2250-2100\text{ cm}^{-1}$ ); en  $1587$  y  $1563\text{ cm}^{-1}$  se observan dos señales provocadas por la vibración de los enlaces dobles  $C=C$  de los carbonos aromáticos con una intensidad mediana; las señales más representativas de este espectro de infrarrojo son las correspondientes a la vibración  $C-F$ , estas señales aparecen con una intensidad fuerte en  $1464$ ,  $1436$ ,  $1252$ ,  $1213$ ,  $1101$ ,  $1067$  y  $1028\text{ cm}^{-1}$ ; por último, se encuentran señales con intensidad fuerte en  $840$ ,  $819$ ,  $741$ ,  $688$  y  $671\text{ cm}^{-1}$ , estas señales corresponden a la vibración de los enlaces  $C-H$  aromáticos de la molécula<sup>32</sup>.

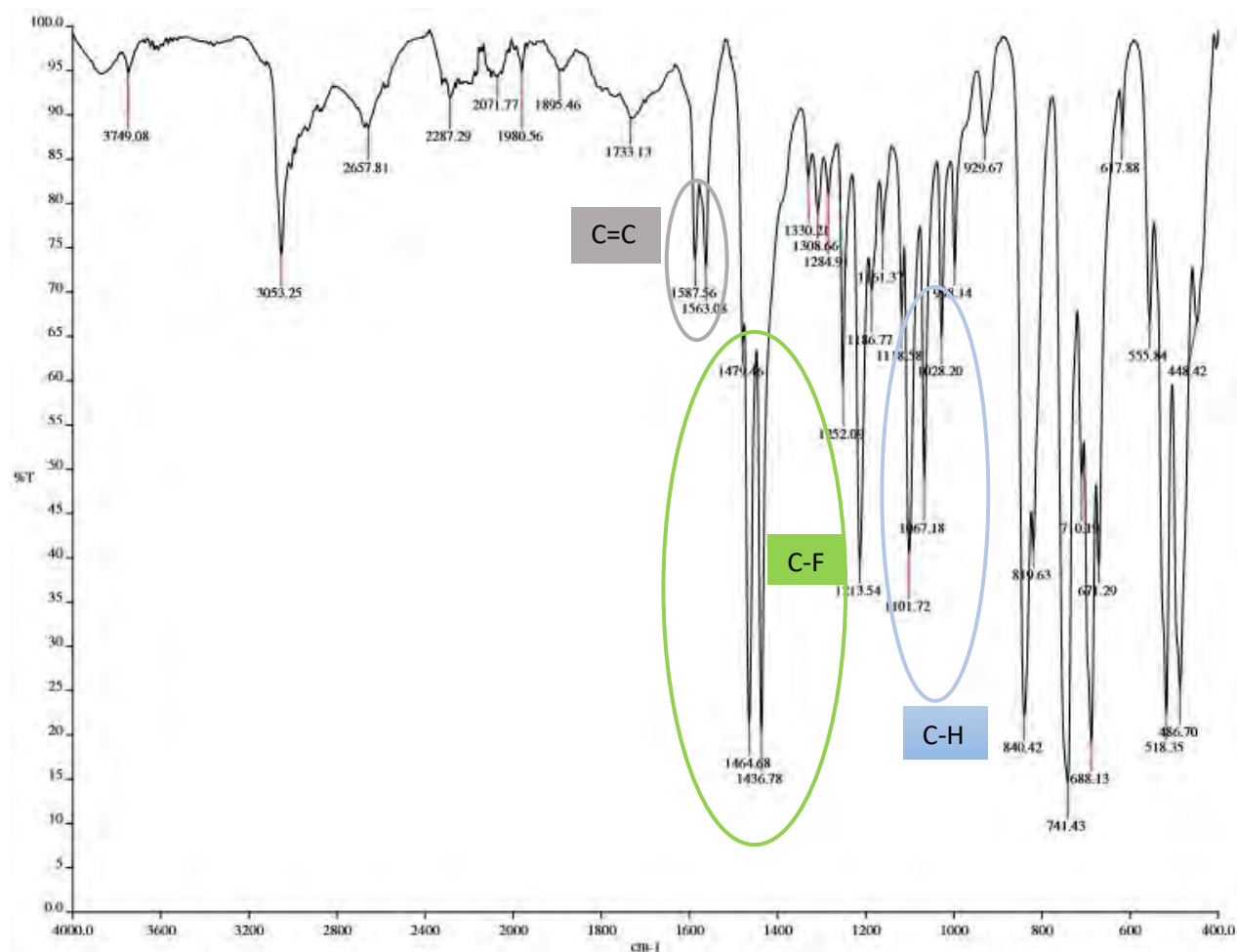


Figura 61. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-2)_2(\mu-dppa)]$ .

**RMN.** En el espectro de  $^{31}\text{P}$  se observa una señal  $\delta = 10.73$  ppm debido a los dos átomos de fósforo en la molécula que son químicamente equivalentes. Por otro lado, en el espectro de  $^{19}\text{F}$  (Figura 62) se observa una señal  $\delta = -105.08$  ppm que corresponde al único átomo de flúor en la molécula en posición *orto* (2) respecto al azufre. En resonancia de  $^1\text{H}$  se observan tres multipletes  $\delta = 7.78$  ppm,  $\delta = 7.57$  ppm y  $\delta = 7.49$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, y otras cuatro señales  $\delta = 7.59$  ppm,  $\delta = 7.23$  ppm,  $\delta = 6.96$  ppm y  $\delta = 6.91$  ppm que corresponden a los protones del tiolato; la señal de 7.59 ppm corresponde al hidrógeno en posición *para* (4) respecto al azufre, dicha señal integra para uno como se espera; la señal de 7.23 ppm corresponde al hidrógeno en posición *orto* (6) respecto al azufre e integra para uno; la señal que se encuentra en 6.96 ppm y que integra para uno también corresponde al hidrógeno en posición *meta* (5) respecto al azufre y posición *para* respecto al átomo de flúor; por último, la señal en 6.91 ppm corresponde al hidrógeno en posición *meta* (3) respecto al azufre y posición *orto* respecto al átomo de flúor. Estos dos hidrógenos aparecen en diferente desplazamiento químico debido a que ambos se encuentran en posiciones diferentes respecto al átomo de flúor de la molécula.

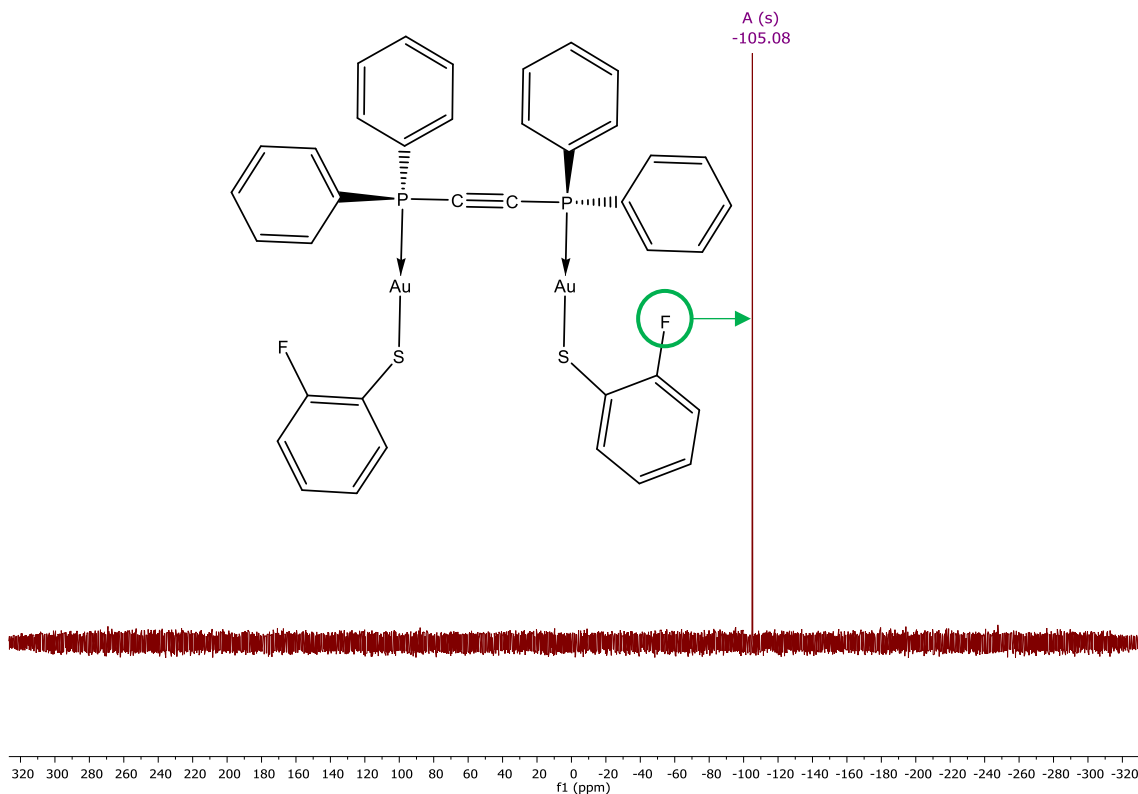


Figura 62. Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Luminiscencia.** En el espectro de excitación (absorción) de este compuesto se observan dos señales muy evidentes, un máximo en 398 nm y la otra señal se encuentra en 382 nm, este espectro no tiene un patrón de una señal máxima y las otras señales como hombros a lado de dicho máximo y es por eso que no se parece al espectro de emisión, por lo que tampoco se puede decir que el espectro de emisión es el espejo del espectro de excitación (absorción). Por otro lado, en el espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350 \text{ nm}$ ) se encuentra un máximo de emisión y dos señales pequeñas a los lados como unos pequeños hombros, dicho máximo está en 440 nm y los hombros se encuentran alrededor de 420 nm y alrededor de 463 nm respectivamente. Como se observa en la Figura 63. El máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).

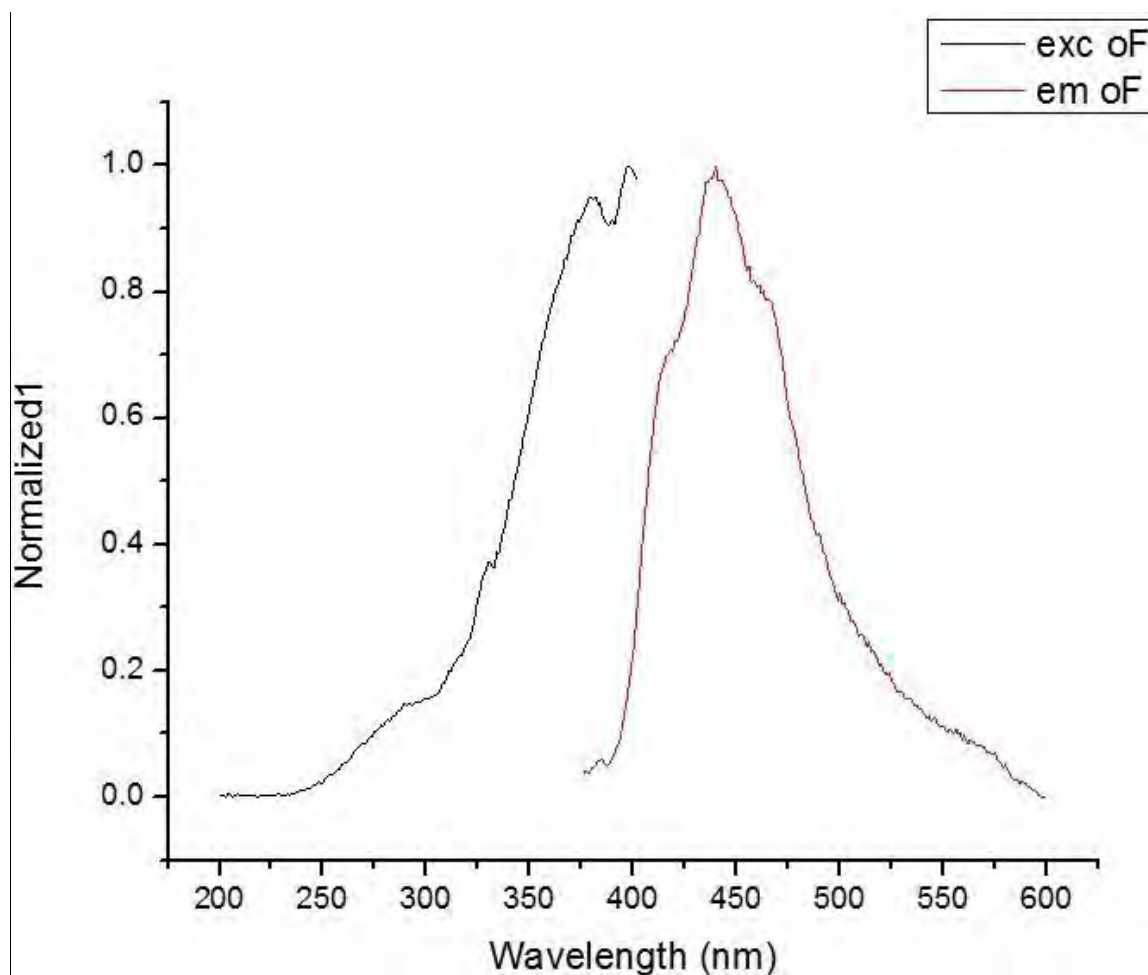


Figura 63. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\mu\text{-dppa})]$ .



**Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\mu\text{-dppa})]$ .** Este compuesto muestra un arreglo monomérico parecido al compuesto 3 ( $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppa})]$ ), en este compuesto no se observan interacciones aurofílicas intramoleculares ni intermoleculares. De los datos más importantes a destacar en esta estructura cristalina son los ángulos Au-S-C que no presentan el ángulo esperado de  $109^\circ$ , el ángulo se cierra dando  $105.86(2)^\circ$ ; por otro lado, los ángulos de la fosfina P-C-C son de  $173.83(4)^\circ$  dando una distorsión de  $6.17^\circ$  en la linealidad de la dppa, sin embargo, dicha distorsión se da hacia lados opuestos de un plano imaginario y por lo tanto se compensan y la linealidad de la fosfina se conserva. Como se observa en la Figura 64, el ángulo Au-S-C se cierra hacia el mismo lado que el ángulo P-C-C, siendo una de las razones por las que dicho ángulo no es de  $180^\circ$  como se esperaba.

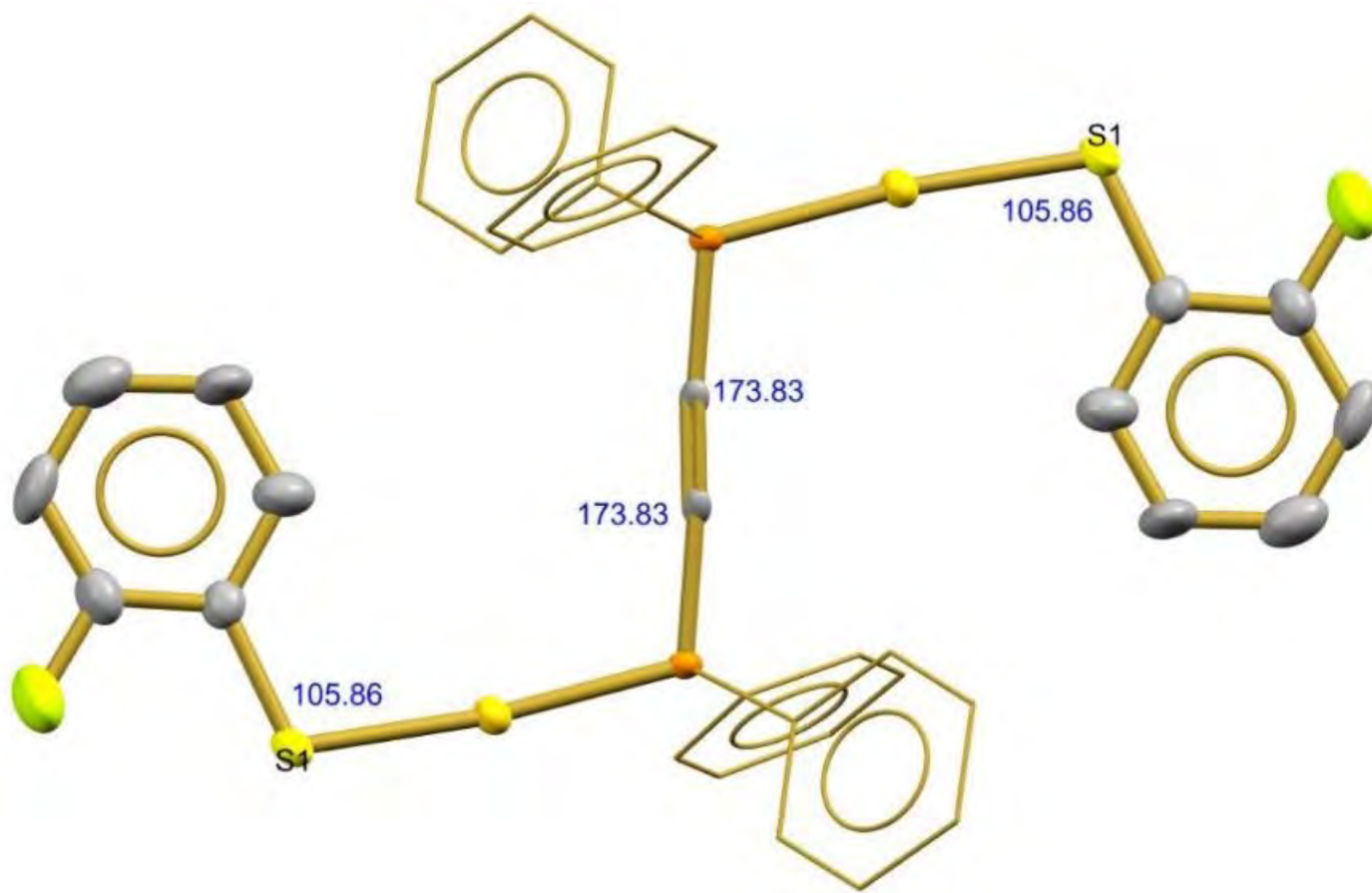


Figura 64. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\mu\text{-dppa})]$  donde se observan los ángulos Au-S-C y los ángulos del acetileno de la dppa (las unidades de los ángulos son grados).



La razón por la que el ángulo Au-S-C se cierra un total de  $3.14^\circ$  es podría ser que existe en ese mismo plano una interacción intramolecular Au-H<sup>34</sup> con una distancia alrededor de  $2.83 \text{ \AA}$  que es menor a la suma de radios de Van der Waals de estos átomos como se observa en la Figura 65.

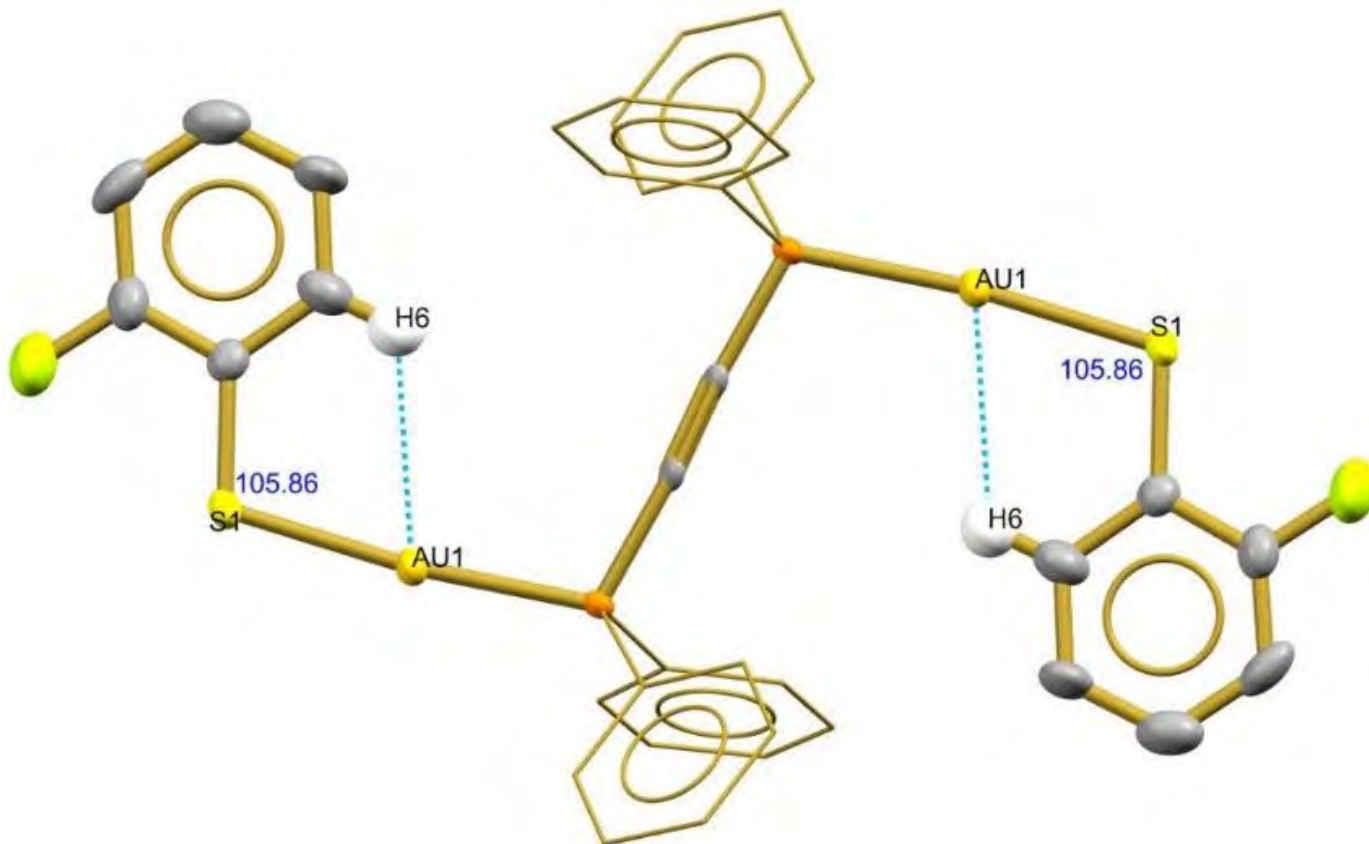


Figura 65. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppa})]$  en la cual se observa la interacción intramolecular Au-H y en el mismo lado el ángulo del átomo de azufre (las unidades de los ángulos son grados).

Entre otras interacciones importantes a tomar en cuenta son interacciones intermoleculares F-H (puentes de hidrógeno con una distancia alrededor de  $2.4 \text{ \AA}$ ) e interacciones intermoleculares Au-S y S-S (con una distancia de  $3.214(1) \text{ \AA}$  y  $3.564(2) \text{ \AA}$  respectivamente) que se pueden observar en la Figura 66 y Figura 67 respectivamente. Es bastante interesante observar en la Figura 67 como las interacciones entre los átomos Au-S forman un romboide perfecto. Además de que el acercamiento de este átomo de azufre al átomo de oro puede ser una de las razones por la que el ángulo P-Au-S pierde linealidad ( $180^\circ$  teóricamente) y sea de  $173.75(5)^\circ$  haciendo que se cierre  $6.25^\circ$  del lado opuesto del plano del acercamiento de dichos átomos, como se puede observar en la Figura 67.

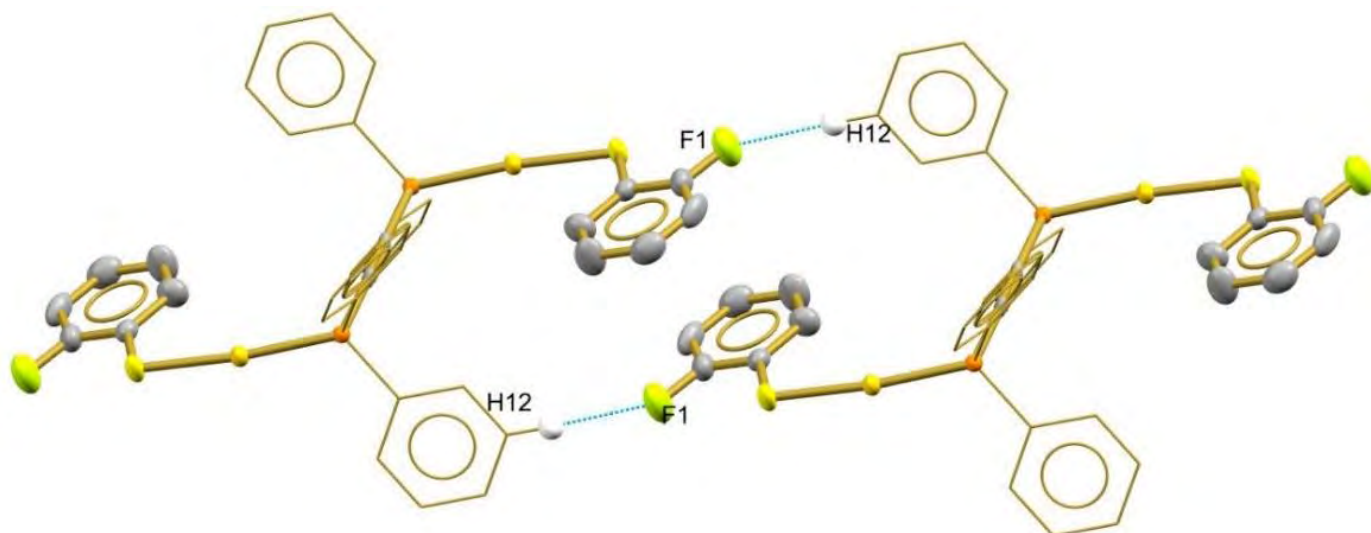


Figura 66. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-2)_2(\mu-dppa)]$  en la cual se observa la interacción intermolecular F-H.

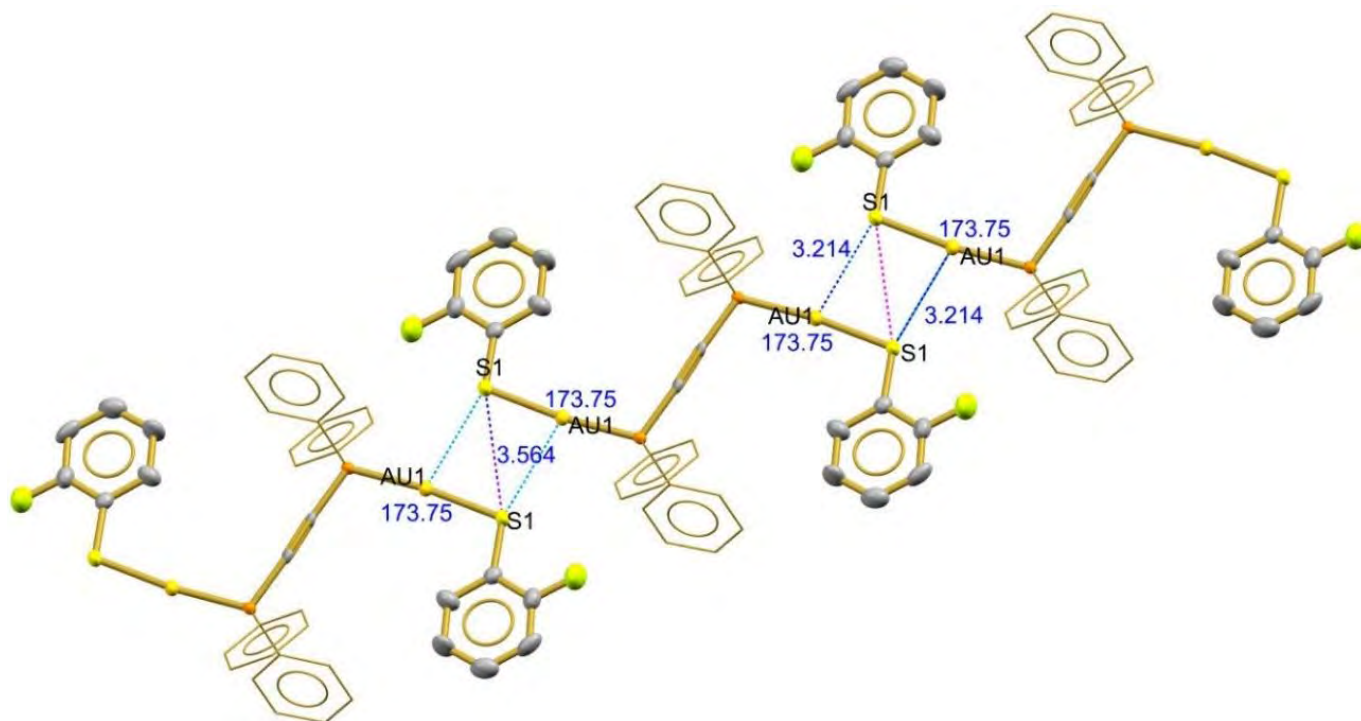


Figura 67. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-2)_2(\mu-dppa)]$  donde se observa la pérdida de la linealidad del ángulo P-Au-S debido a la interacción intermolecular Au-S, también se muestran las interacciones intermoleculares Au-S (de color azul) formando un romboide y S-S (color magenta) (las unidades de las distancias son Å y de los ángulos son grados).

Este compuesto también presenta apilamiento  $\pi$  en dos partes distintas de la molécula, uno se da entre fenilos fluorados con distancias C-centroide 3.481 Å y centroide-centroide 3.617 Å y el otro es entre fenilos de la fosfina con distancias C-centroide 3.750 Å y centroide-centroide 3.779 Å como se observa en la Figura 68.

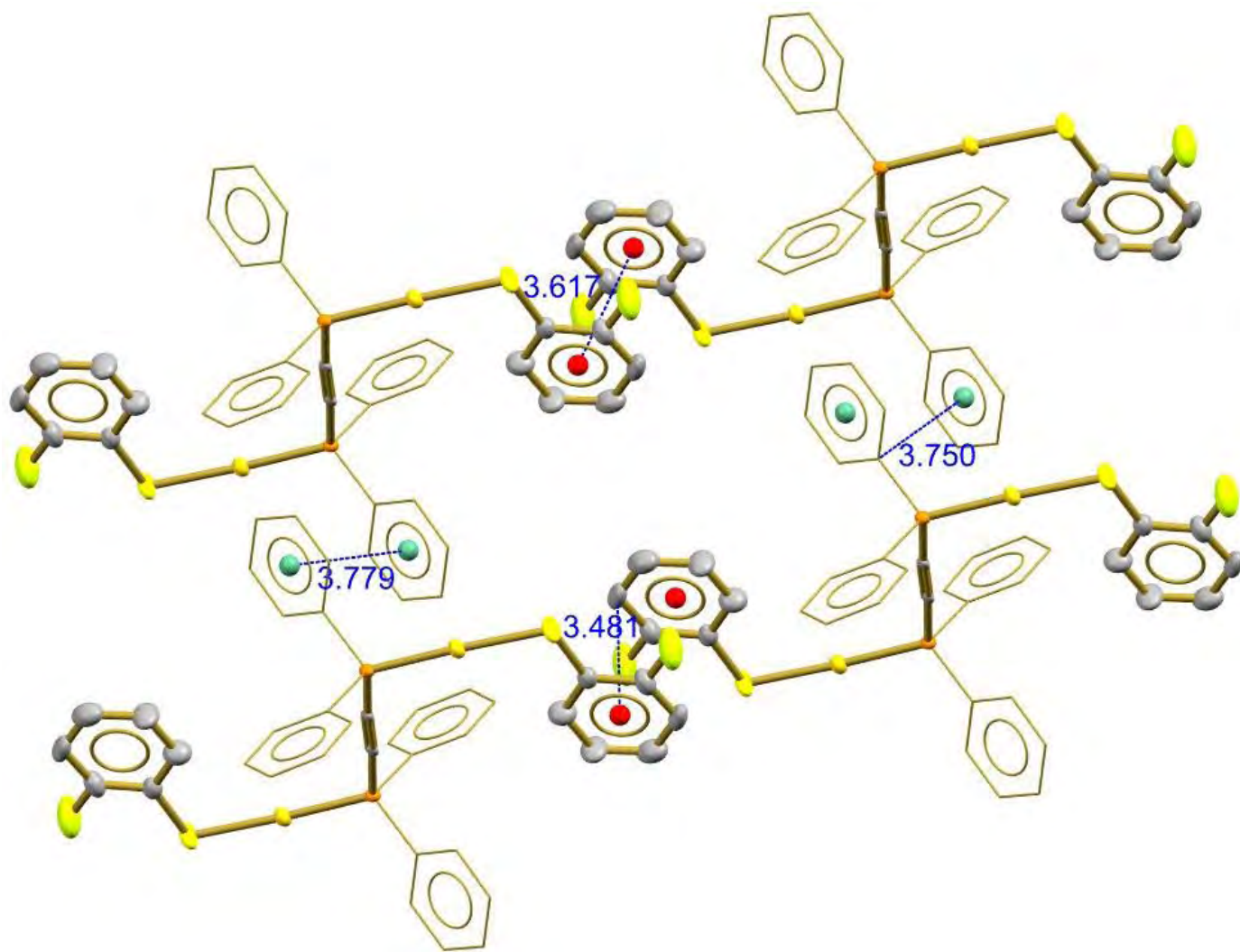


Figura 68. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-2)_2(\mu-dppa)]$  en donde se observan apilamientos  $\pi$  entre los diferentes anillos aromáticos (las unidades de las distancias son Å).

Aunque la estructura cristalina de este compuesto es similar a la del compuesto 3 este compuesto no presenta interacciones Au-F, a diferencia del compuesto 3 que si las presenta.

### 6.1.10 Compuesto 10: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** Para este compuesto el dato experimental de carbono es de 42.2%, bastante aceptable en comparación del teórico de 43.78%, presentando un porcentaje de error calculado de tan solo el 3.60% siendo un error muy aceptable.

**Espectrometría de masas.** En el espectro de masas de este compuesto (Figura 69) se observa una señal en 1563 m/z que corresponde al ion molecular más dos átomos de oro y solamente un grupo tiolato  $[\text{M}^+ + 2\text{Au} + \text{SR}_F]^+$  con una abundancia relativa del 7%<sup>31</sup>; en 1239 m/z está una señal con una abundancia relativa del 36% correspondiente al ion molecular más un átomo de oro  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$ ; en 915 m/z hay una señal muy característica de la familia de compuestos que corresponde al ion molecular menos un grupo tiolato completo  $[\text{M}^+ - \text{SR}_F]^+$  con una abundancia relativa del 35%; se encuentra una señal en 591 m/z que corresponde a la fosfina sola más un átomo de oro  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$  con una abundancia relativa del 4%; por último, en 154 m/z aparece el pico base que corresponde a la matriz en la que se hizo el estudio que es alcohol 3-nitrobencílico.

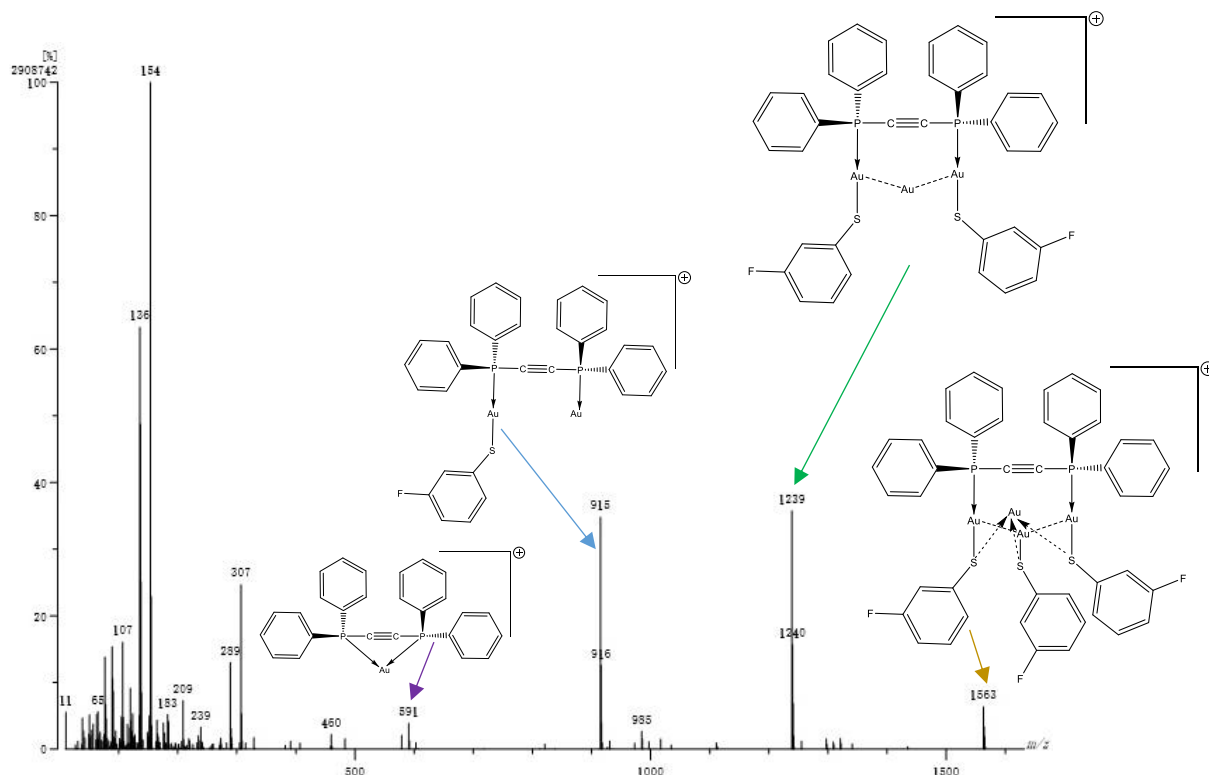


Figura 69. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 70) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $C\equiv C$  es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región ( $2250-2100\text{ cm}^{-1}$ ); se observan dos señales de intensidad fuerte en  $1591$  y  $1568\text{ cm}^{-1}$  debidas a la vibración del enlace doble  $C=C$  de los carbonos aromáticos; las señales más representativas de este compuesto son las provocadas por la vibración del enlace  $C-F$ , dichas señales se encuentran con una intensidad fuerte en  $1464$ ,  $1435$ ,  $1255$ ,  $1207$ ,  $1101$ ,  $1082$ ,  $1057$  y  $997\text{ cm}^{-1}$ ; con una intensidad también fuerte aparecen unas señales en  $874$ ,  $838$ ,  $773$ ,  $740$ ,  $710$ ,  $687$  y  $679\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración del enlace  $C-H$  de los hidrógenos aromáticos de los fenilos<sup>32</sup>.

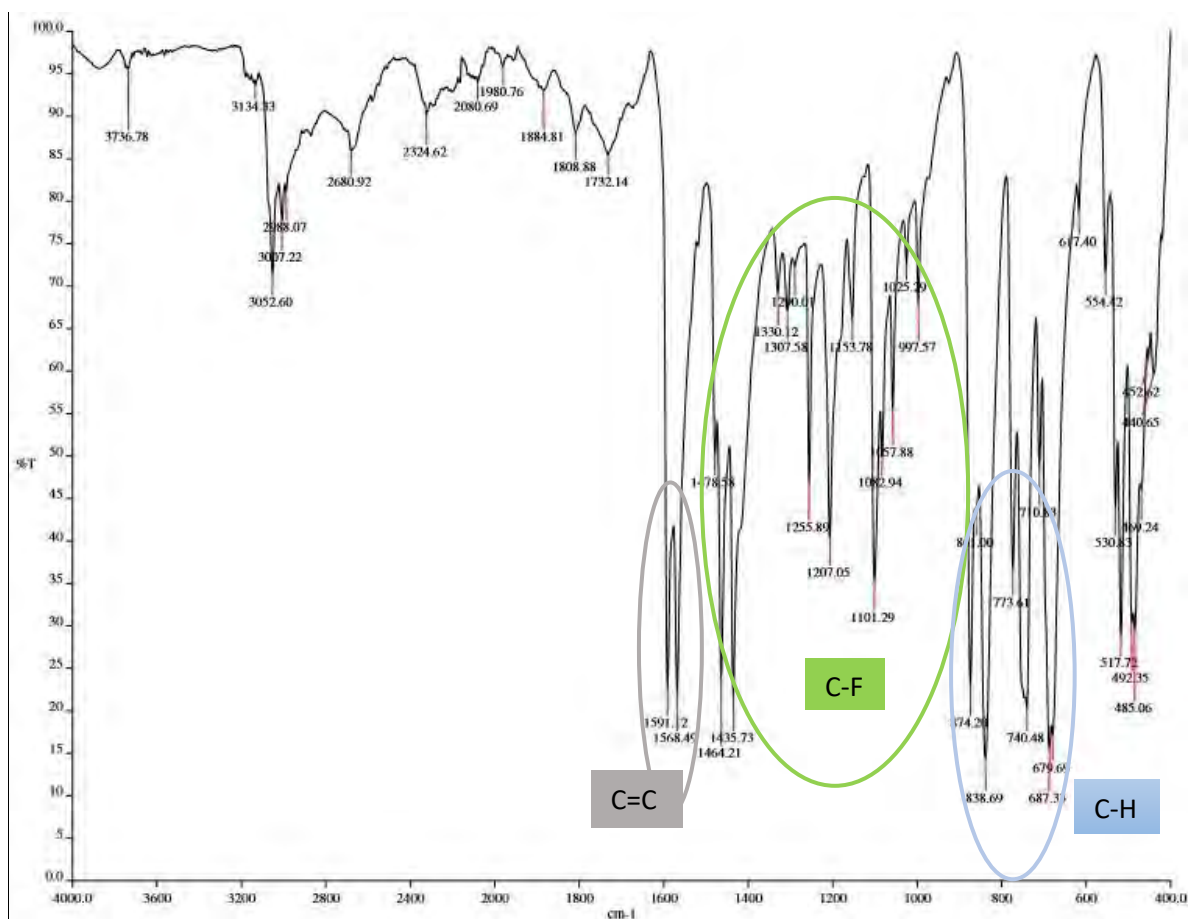


Figura 70. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-3)_2(\mu-dppa)]$ .



**RMN.** En el espectro de  $^{31}\text{P}$  se observa una señal  $\delta = 9.07$  ppm debido a los dos átomos de fósforo en la molécula que son químicamente equivalentes. Por otro lado, en el espectro de  $^{19}\text{F}$  (Figura 71) se observa una señal  $\delta = -114.30$  ppm que corresponde al único átomo de flúor en la molécula en posición *meta* (3) respecto al azufre. En resonancia de  $^1\text{H}$  se observan tres multipletes  $\delta = 7.76$  ppm,  $\delta = 7.56$  ppm y  $\delta = 7.49$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, y otras tres señales  $\delta = 7.26$  ppm,  $\delta = 7.00$  ppm y  $\delta = 6.69$  ppm que corresponden a los protones del tiolato; la señal de 7.26 ppm son dos señales encimadas y se observa como un solo multiplete que corresponde a los hidrógenos en posición *orto* (2) y *meta* (5) respecto al azufre, dicha señal integra para tres aunque se esperarí que fuera para dos, pero aparece en medio la señal del cloroformo; la señal de 7.00 ppm corresponde al hidrógeno en posición *orto* (6) respecto al azufre e integra para uno; por último, la señal que se encuentra en 6.69 ppm y que integra para uno corresponde al hidrógeno en posición *para* (4) respecto al azufre y posición *orto* respecto al átomo de flúor.

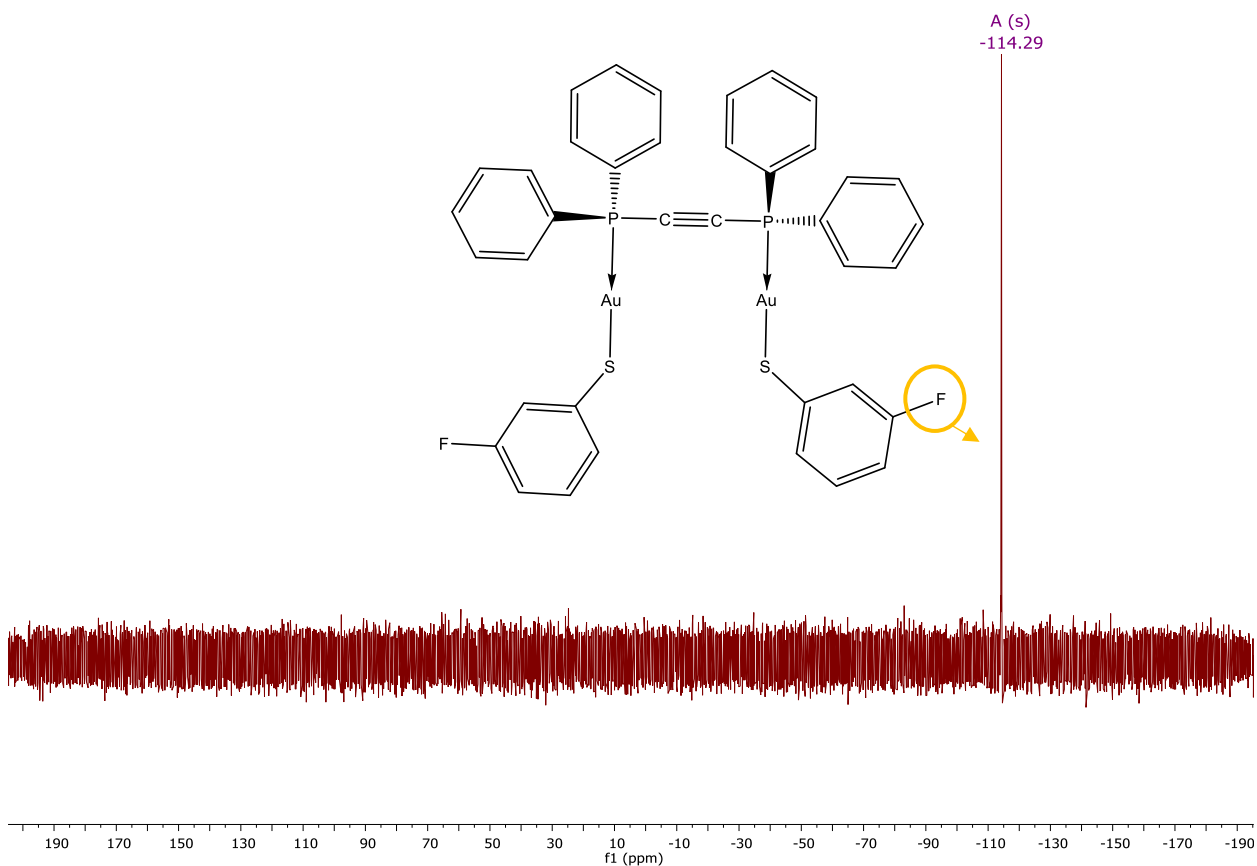


Figura 71. Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Luminiscencia.** En el espectro de excitación (absorción) de este compuesto se observan dos señales bastante claras, el máximo que se encuentra en 376 nm y una segunda señal que se encuentra en 397 nm; por otro lado, el espectro de emisión ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350 \text{ nm}$ ) de este compuesto no parece ser el espejo del espectro de excitación (absorción), sin embargo, tiene un comportamiento similar a este (Figura 72), por lo tanto también presenta un máximo que se observa en 442 nm y una segunda emisión que se encuentra alrededor de 464 nm. Parece que antes del máximo se iba a formar un hombro alrededor de 416 nm lo que hubiera hecho que el comportamiento fuera similar al de la mayoría de los demás compuestos. Debido a que ambos espectros se parecen, se puede pensar que es el mismo mecanismo el que se lleva a cabo en la absorción y en la emisión. Además de que el máximo en la emisión está poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, es decir, la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (deslazamiento de Stokes).

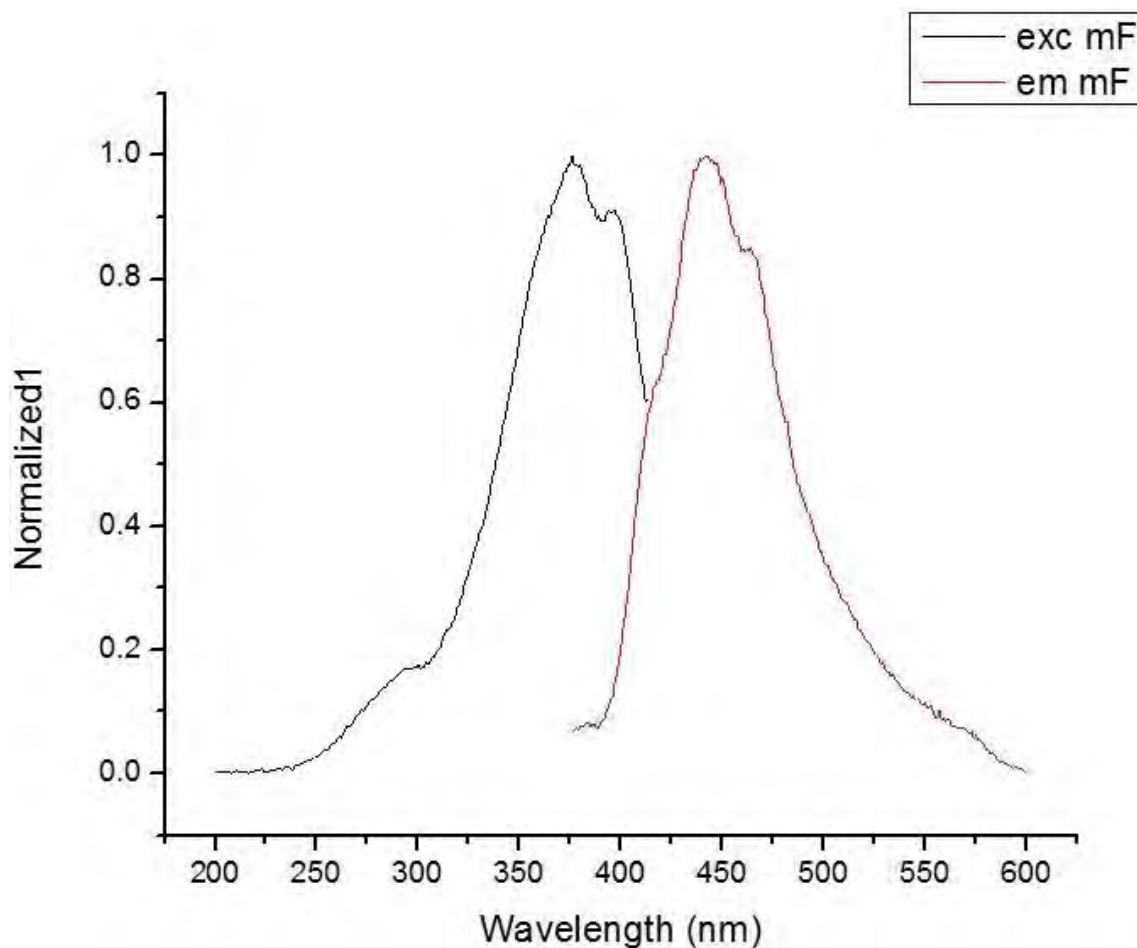


Figura 72. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\mu\text{-dppa})]$ .

**Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\mu\text{-dppa})]$ .** Este compuesto muestra un arreglo cristalino distinto a los demás de esta familia de compuestos, si bien muestra un arreglo cristalino dimérico, este compuesto no presenta un arreglo como tipo pinza por lo que no presenta tres interacciones aurofílicas solamente presenta dos interacciones aurofílicas y con ellas se observa un arreglo muy interesante en el que se ve como si formara un octágono (tomando como un solo lado los enlaces de los átomos P-C-C-P) gracias a esas dos únicas interacciones Au-Au como se observa en la Figura 73.

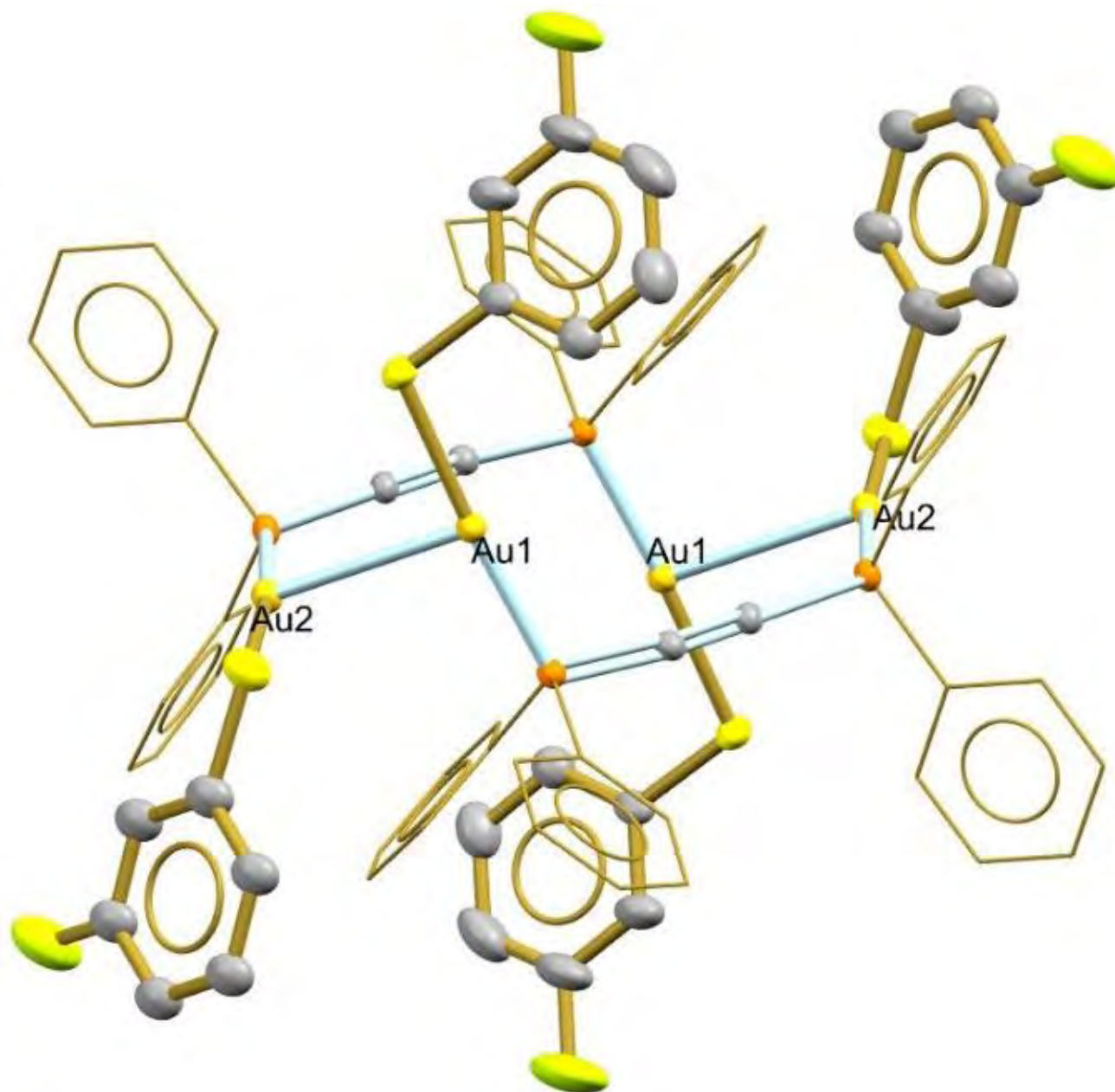


Figura 73. Estructura de rayos X del compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\mu\text{-dppa})]$  en donde se observa que el dímero forma un ciclo de doce miembros gracias a las interacciones aurofílicas.



Este compuesto cristalizó con disolvente (cloroformo) dentro del empaquetamiento cristalino como se puede observar bien en la Figura 74. Como ya se mencionó antes este compuesto presenta dos interacciones aurofílicas con una distancia de 3.049(5) Å que se muestran abajo en la Figura 74<sup>33</sup>.

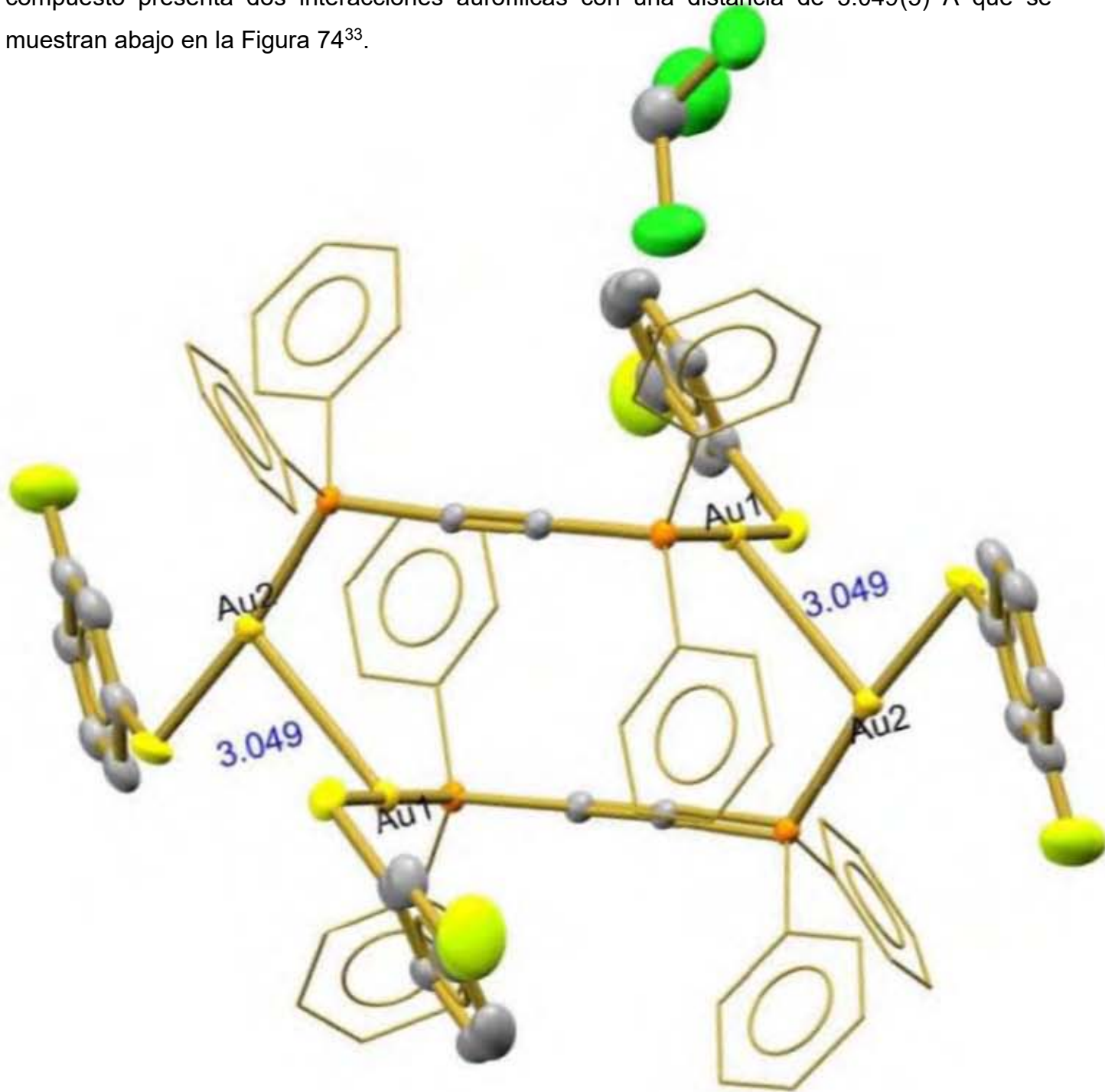


Figura 74. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-3)_2(\mu-dppa)]$  en donde se observan las interacciones Au-Au y también se observa disolvente de cristalización (cloroformo) en la estructura cristalina (las unidades de las distancias son Å).

En el caso de este compuesto se observa que la linealidad de la dppa se modifica muy poco, de un lado el ángulo P-C-C es de  $174.58(4)^\circ$  y del otro lado de la fosfina es de  $176.70(4)^\circ$ , se podría pensar que la distorsión es de  $4.36^\circ$ , pero en este caso las distorsiones son de lados opuestos del plano por lo que se compensa un poco, siendo en realidad una distorsión de tan solo  $2.12^\circ$  hacia adentro del plano (en ambos diméros) como se observa en la Figura 75, se puede explicar esto debido en parte a la interacción aurofílica y en parte a interacciones intramoleculares C-H de los carbonos del acetileno con hidrógenos de los fenilos de la misma dppa con una distancia alrededor de  $2.74 \text{ \AA}$  (como se observa en la Figura 76).

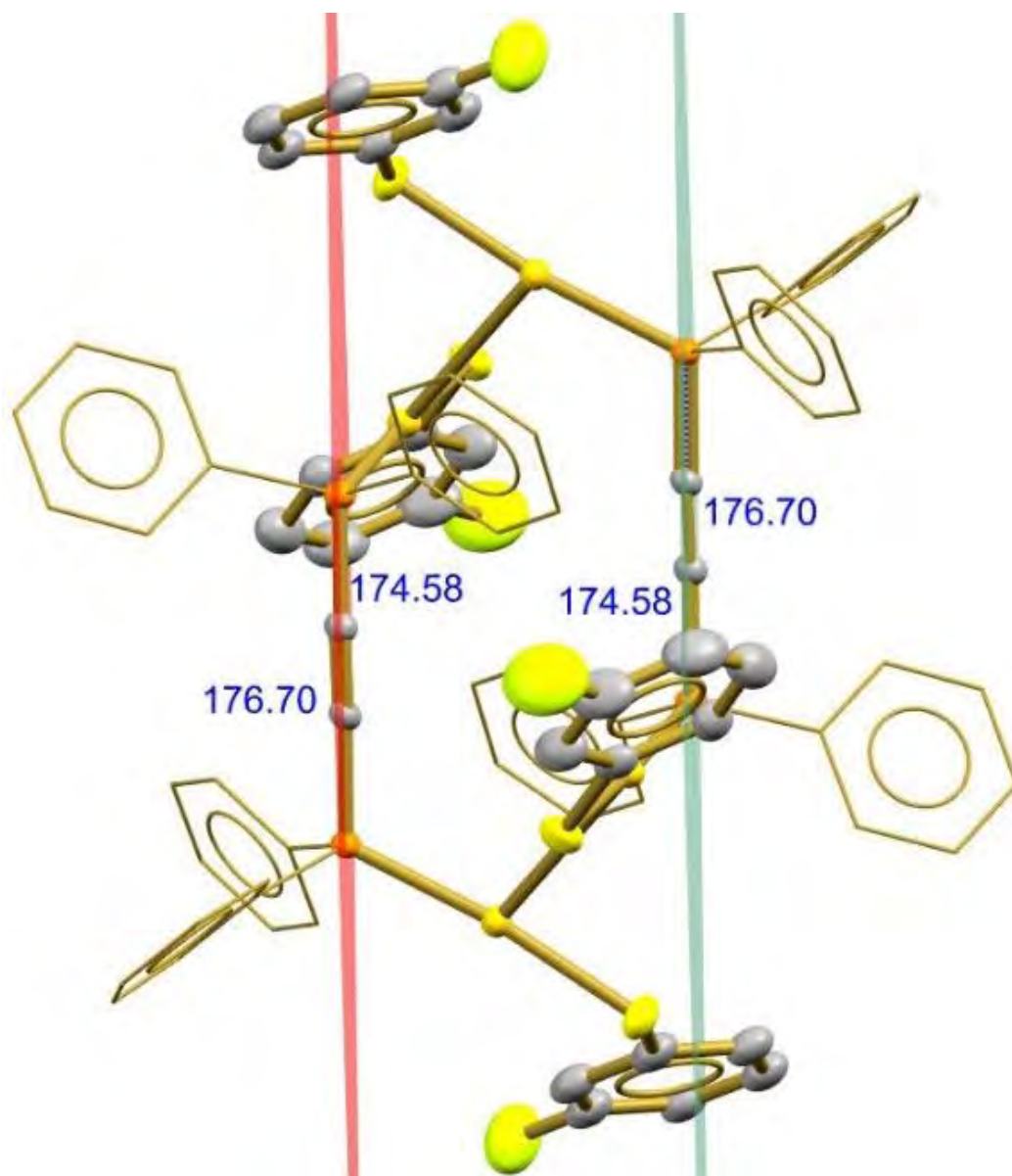


Figura 75. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-3)_2(\mu-dppa)]$  donde se observan los ángulos del acetileno de la dppa y la dirección del plano en la que se cierran (las unidades de los ángulos son grados).

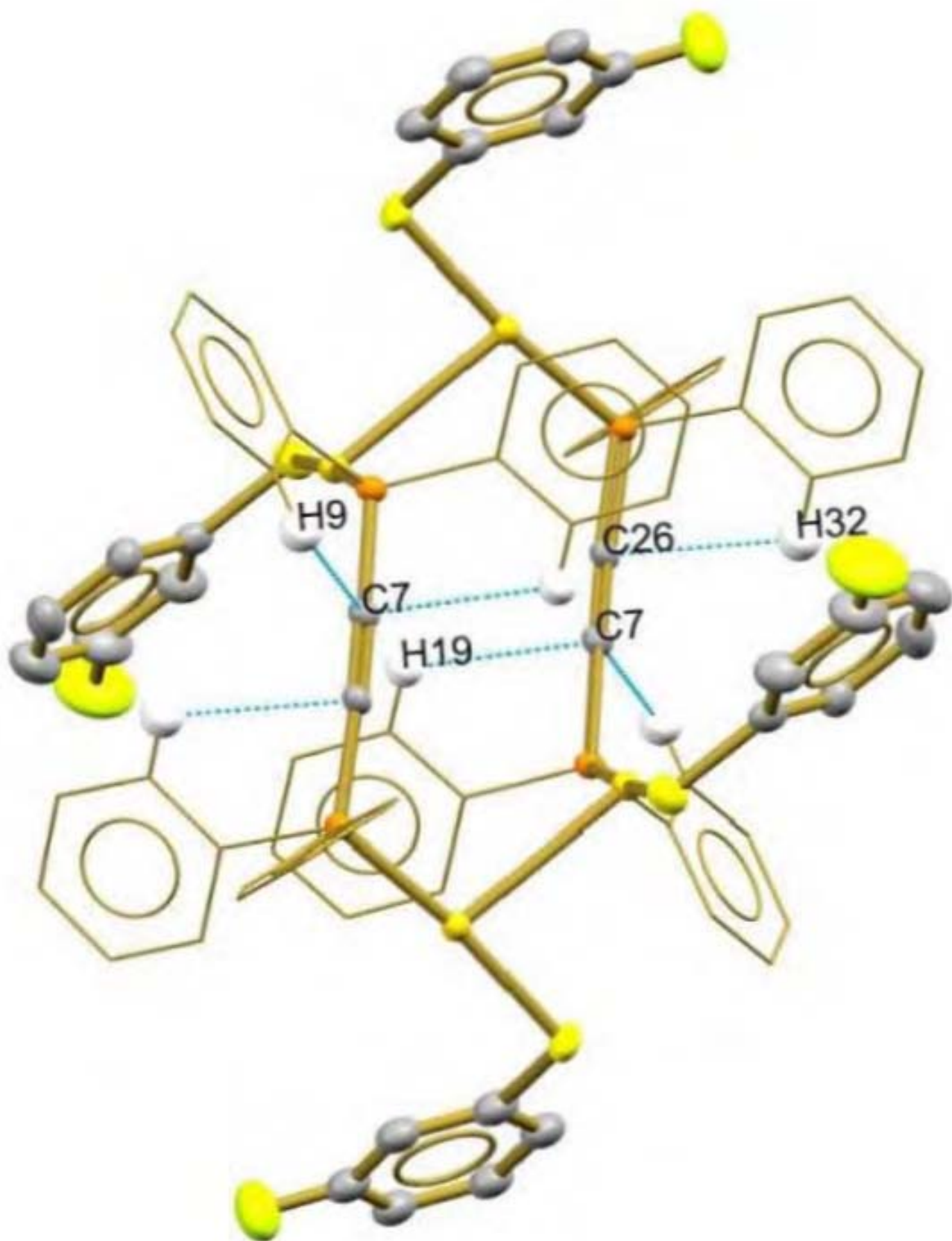


Figura 76. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-3)_2(\mu-dppa)]$  donde se ven las interacciones intramoleculares C-H del acetileno con los hidrógenos de los fenilos de la fosfina.

Este compuesto muestra (en la Figura 77) una distorsión de 5 y 8 grados ( $175.77(5)^\circ$  y  $172.94(5)^\circ$ ) para el ángulo P-Au-S debido a la interacción aurofílica ya comentada anteriormente, dicho ángulo se cierra al lado opuesto del plano de donde se da esta interacción, lo que hace pensar que esta es la principal responsable de la distorsión de estos ángulos.

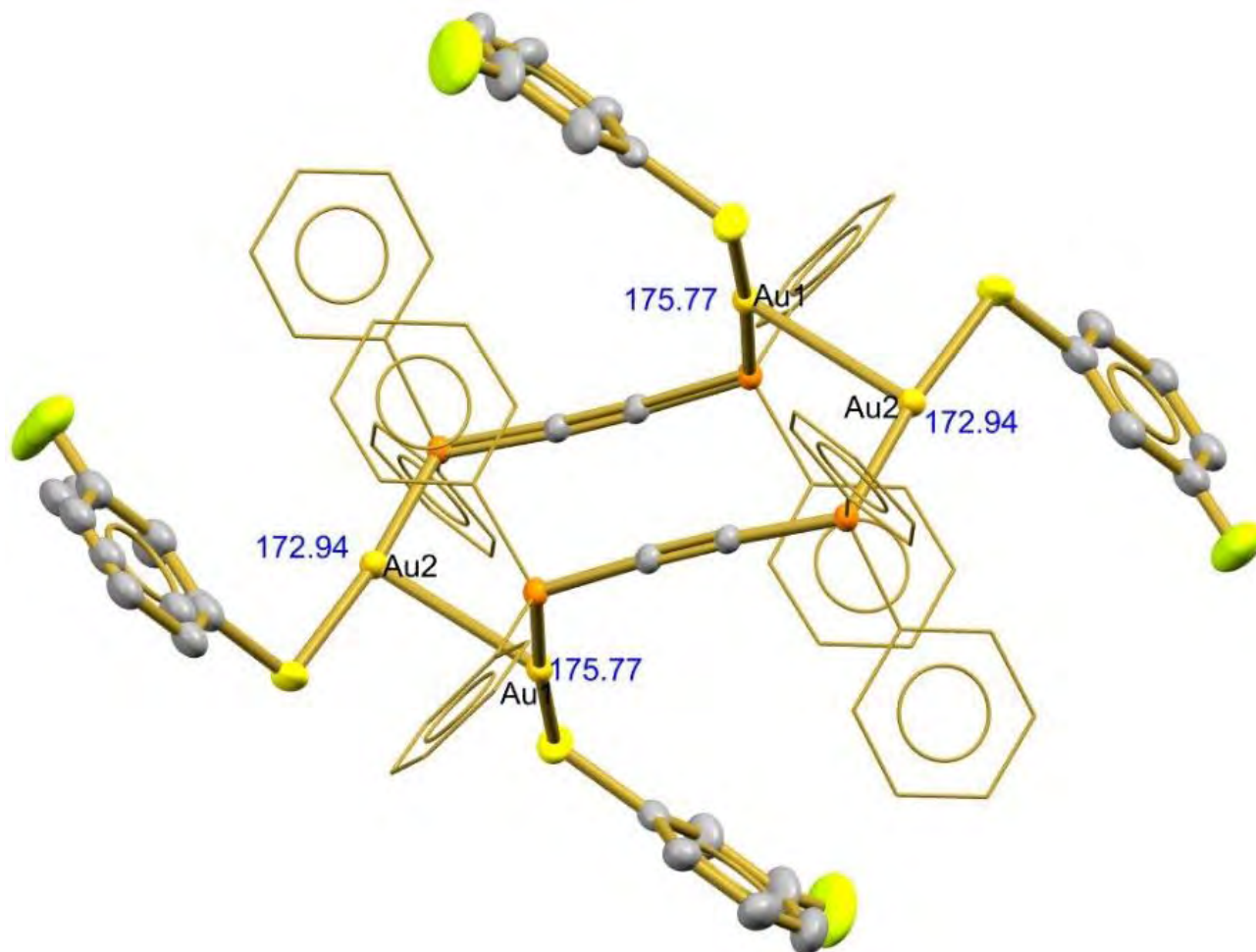


Figura 77. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-3)_2(\mu-dppa)]$  donde observa la distorsión de la linealidad en el ángulo P-Au-S (las unidades de los ángulos son grados).

### 6.1.11 Compuesto 11: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\mu\text{-dppa})]$

**Espectrometría de masas.** El espectro de masas de este compuesto (Figura 78) presenta los picos en igual  $m/z$  que los dos compuestos anteriores ya que los tres son monofluorados, se observa una señal en 1563  $m/z$  correspondiente al ion molecular más dos átomos de oro y solamente un grupo tiolato  $[\text{M}^+ + 2\text{Au} + \text{SR}_\text{F}]^+$  con una abundancia relativa del 5%<sup>31</sup>; otra señal característica de esta familia de compuestos aparece en 1239  $m/z$  con una abundancia relativa del 44% que corresponde al ion molecular más un átomo de oro solamente  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$ ; se encuentra en 915  $m/z$  una señal con una abundancia relativa del 66% que corresponde al ion molecular con la pérdida de un solo grupo tiolato completo  $[\text{M}^+ - \text{SR}_\text{F}]^+$ ; para este compuesto hay en 1043  $m/z$  una señal que corresponde al ion molecular más uno, esto es algo poco observado en los espectros de esta familia de compuestos, dicha señal tiene una abundancia relativa del 9%; en 591  $m/z$  está una señal con una abundancia relativa del 8% que corresponde a la fosfina más un átomo de oro nada más  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$ ; en 209  $m/z$  se puede observar una señal que corresponde a la fragmentación de la fosfina quedando solamente el acetileno con un átomo de fosforo y sus dos fenilos con una abundancia relativa del 21% y también aparece el complemento de esa fragmentación que es un solo átomo de fosforo con sus dos fenilos en 185  $m/z$  con una abundancia del 22%; por último, el pico base está en 154  $m/z$  que corresponde a la matriz en la que se hizo el estudio que es alcohol 3-nitrobencílico.



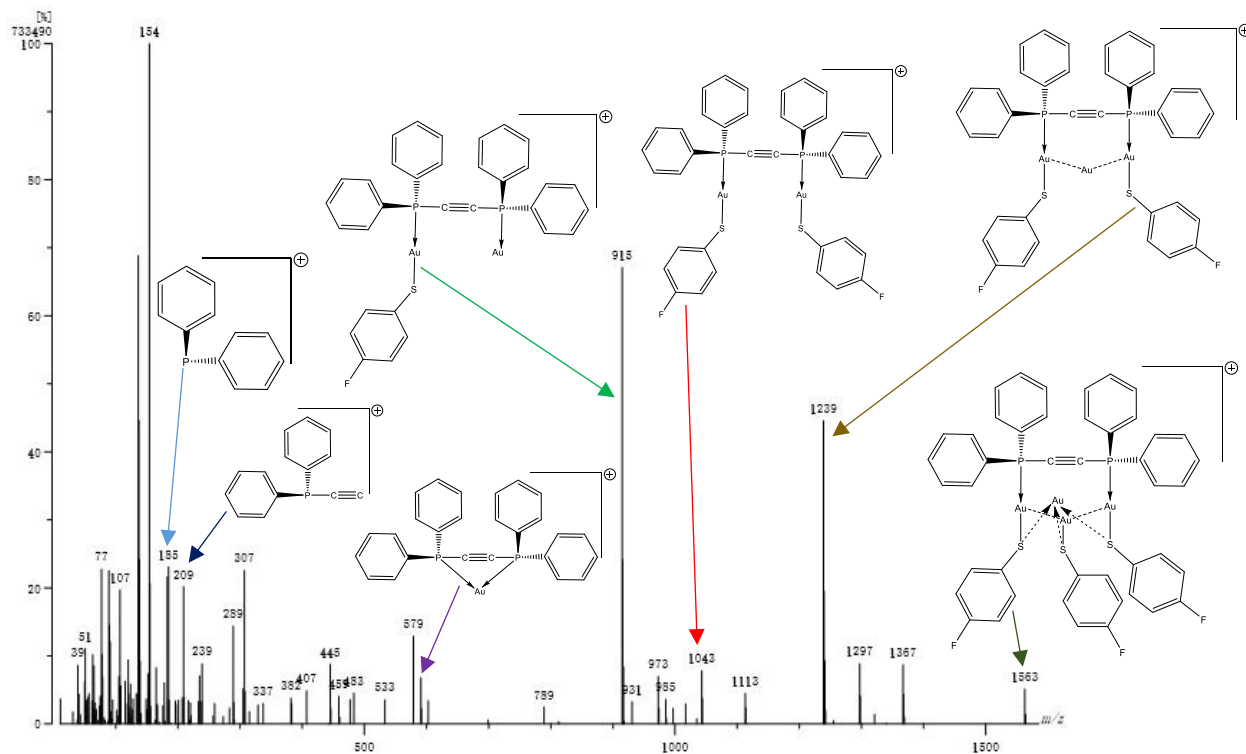


Figura 78. Espectro de masas del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-4)_2(\mu-dppa)]$ .

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 79) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $C\equiv C$  es poco intensa y se superpone a otros sobretonos que aparecen en esa región ( $2250-2100\text{ cm}^{-1}$ ); se observa una señal de intensidad mediana en  $1585\text{ cm}^{-1}$  provocada por la vibración del enlace doble  $C=C$  de los carbonos aromáticos de los fenilos; las señales más características y útiles de este compuesto son las que se deben a la vibración del enlace  $C-F$ , estas se encuentran en  $1483, 1436, 1225, 1155, 1122, 1100, 1082$  y  $1012\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte en su mayoría y algunas medianas; por último, las señales provocadas por la vibración del enlace  $C-H$  de los hidrógenos aromáticos aparecen en  $822, 744, 690$  y  $623\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte<sup>32</sup>.

## Resultados y Discusión

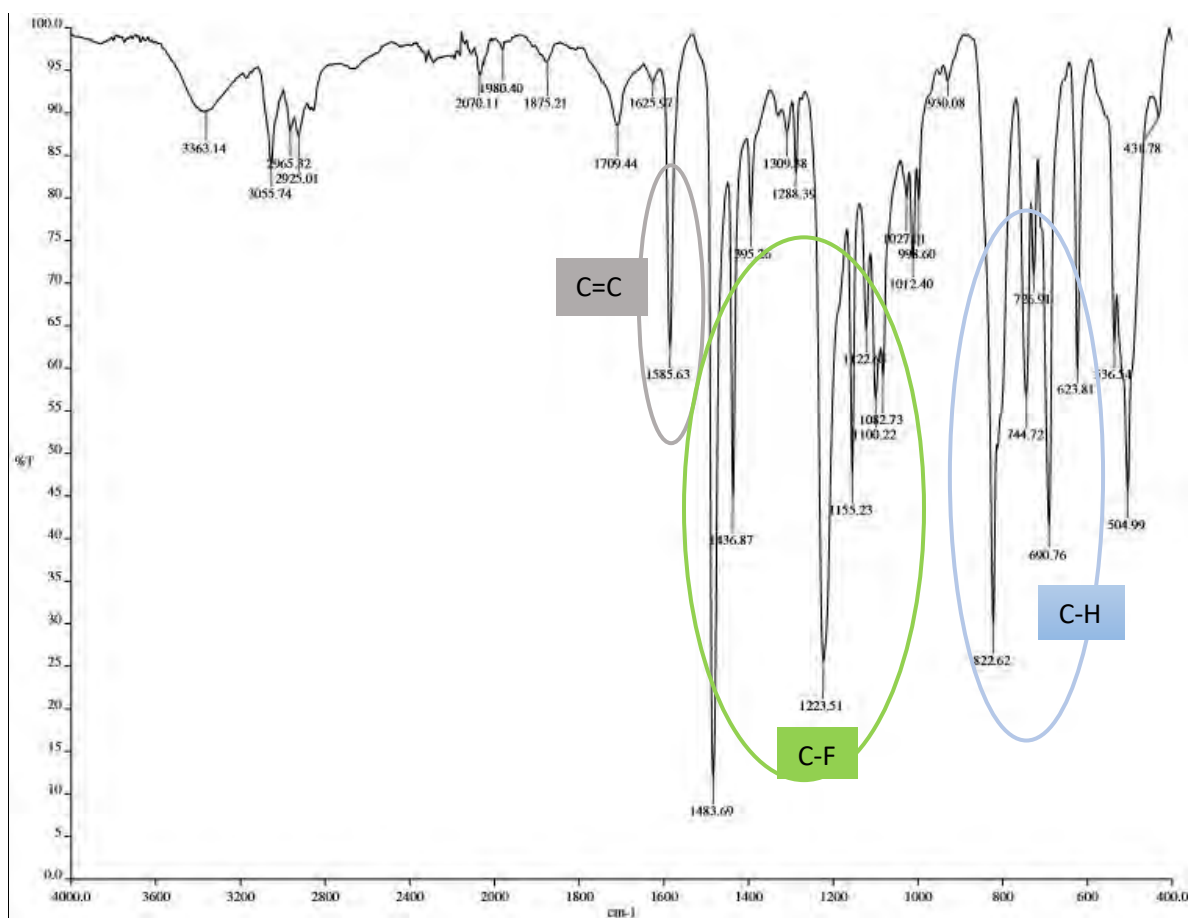


Figura 79. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-4)_2(\mu-dppa)]$ .

**Luminiscencia.** Se observa en el espectro de absorción (excitación) de este compuesto un máximo en 379 nm y la otra señal casi de la misma intensidad en 393 nm, el comportamiento de este espectro es distinto al del espectro de emisión ( $\lambda_{excitación} = 350$  nm) (como para decir que es su imagen del espejo), el cual muestra un máximo en 438 nm y dos pequeñas señales a los lados que se encuentran alrededor de 417 nm y de 463 nm respectivamente. Como se puede apreciar en la Figura 80. El máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).



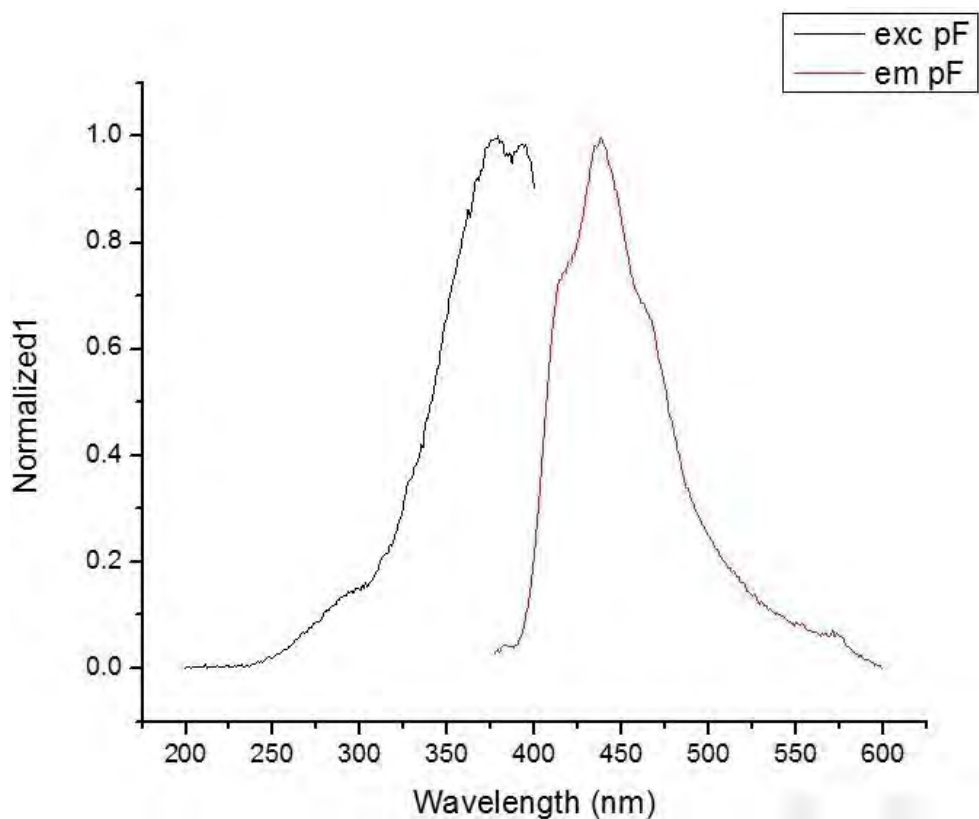


Figura 80. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[Au_2(SC_6H_4F-4)_2(\mu-dppa)]$ .

Cabe resaltar que los espectros de absorción (excitación) de los tres compuestos monofluorados son muy parecidos entre sí. Si bien los espectros de emisión de la mayoría de compuestos son parecidos, esto no pasa con los de absorción (excitación) y es por esto que es importante mencionar el parecido de estos tres espectros de absorción (excitación).

### 6.1.12 Compuesto 12: $[\text{Au}_2(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2(\mu\text{-dppa})]$

**Análisis elemental.** Para este compuesto el dato experimental para carbono es de 33.3% y el dato teórico esperado es de 35.38%, dando un porcentaje de error del 5.87% lo cual es apenas aceptable.

**Espectrometría de masas.** En el espectro de masas de este compuesto (Figura 81) se observa una señal que corresponde a dos veces el ion molecular menos un grupo tiolato completo más uno  $[2\text{M}^+ - \text{SR}_F]^+$  en 1922 m/z con una abundancia relativa del 1%<sup>31</sup>; aparece en 1215 m/z con una abundancia relativa del 89% una señal que corresponde al ion molecular más un solo átomo de oro  $[\text{M}^+ + \text{Au}]^+$ ; en 1527 m/z se encuentra una señal que corresponde al ion molecular más dos átomos de oro y solamente un grupo tiolato  $[\text{M}^+ + 2\text{Au} + \text{SR}_F]^+$  con una abundancia relativa del 11%; en 903 m/z hay una señal con abundancia relativa del 47% correspondiente al ion molecular menos un grupo tiolato completo  $[\text{M}^+ - \text{SR}_F]^+$ ; en 591 m/z está una señal que corresponde a la fosfina sola más un átomo de oro solamente  $[\text{dppa} + \text{Au}]^+$  con una abundancia relativa del 3%; para este compuesto es posible observar la señal que corresponde al ion molecular  $[\text{M}^+]$  menos uno en 1017 m/z con una abundancia relativa del 5%; por último la señal que se encuentra en 209 m/z corresponde a la fragmentación de la fosfina quedando solamente el acetileno con un átomo de fósforo y sus dos fenilos con una abundancia relativa del 12% y también aparece el complemento de esa fragmentación que es un solo átomo de fósforo con sus dos fenilos en 185 m/z con una abundancia del 6%.

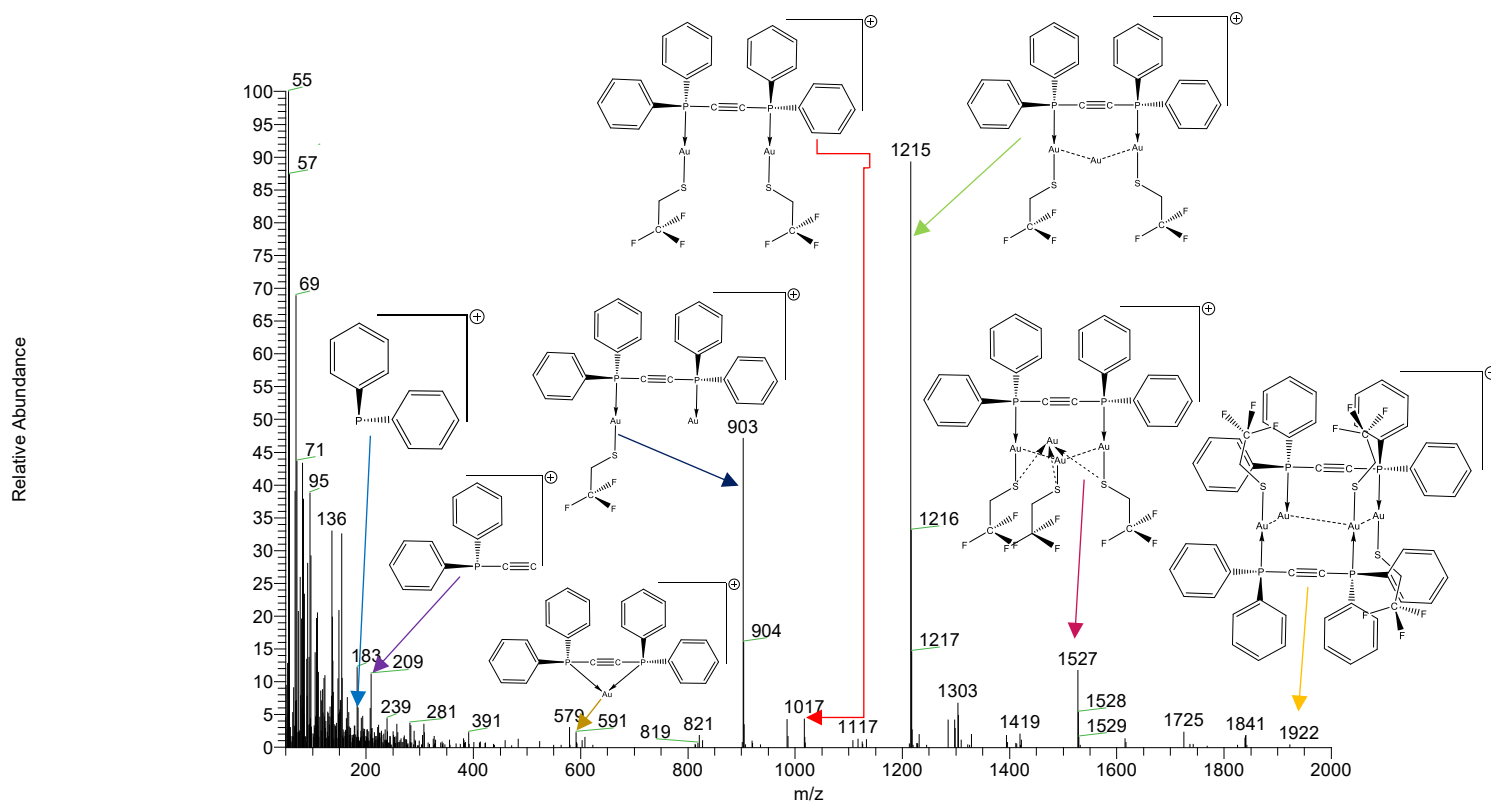


Figura 81. Espectro de masas del compuesto  $[Au_2(SCH_2CF_3)_2(\mu-dppa)]$ .

**Infrarrojo.** En el espectro de infrarrojo de este compuesto (Figura 82) la señal correspondiente a la vibración del enlace triple  $C\equiv C$  es poco intensa y se sobrepone a otros sobretonos que aparecen en esa región ( $2250-2100\text{ cm}^{-1}$ ); las señales provocadas por la vibración del enlace doble  $C=C$  de los carbonos aromáticos aparecen con una intensidad débil en  $1586$  y  $1574\text{ cm}^{-1}$  y otra con intensidad mediana en  $1480\text{ cm}^{-1}$ ; para este compuesto en particular se encuentran unas señales con una intensidad mediana en  $1437$  y  $1421\text{ cm}^{-1}$  provocadas por la vibración del enlace  $C-H$  que no son aromáticas debido a que son del  $CH_2$  en la parte del tiolato; otras señales muy características son las provocadas por la vibración del enlace  $C-F$  que están en  $1301$ ,  $1259$ ,  $1234$ ,  $1100$  y  $1062\text{ cm}^{-1}$  con intensidad fuerte; por último, las señales que se observan en  $838$ ,  $742$ ,  $688$  y  $635\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte corresponden a la vibración del enlace  $C-H$  de los hidrógenos aromáticos del compuesto<sup>32</sup>.

## Resultados y Discusión

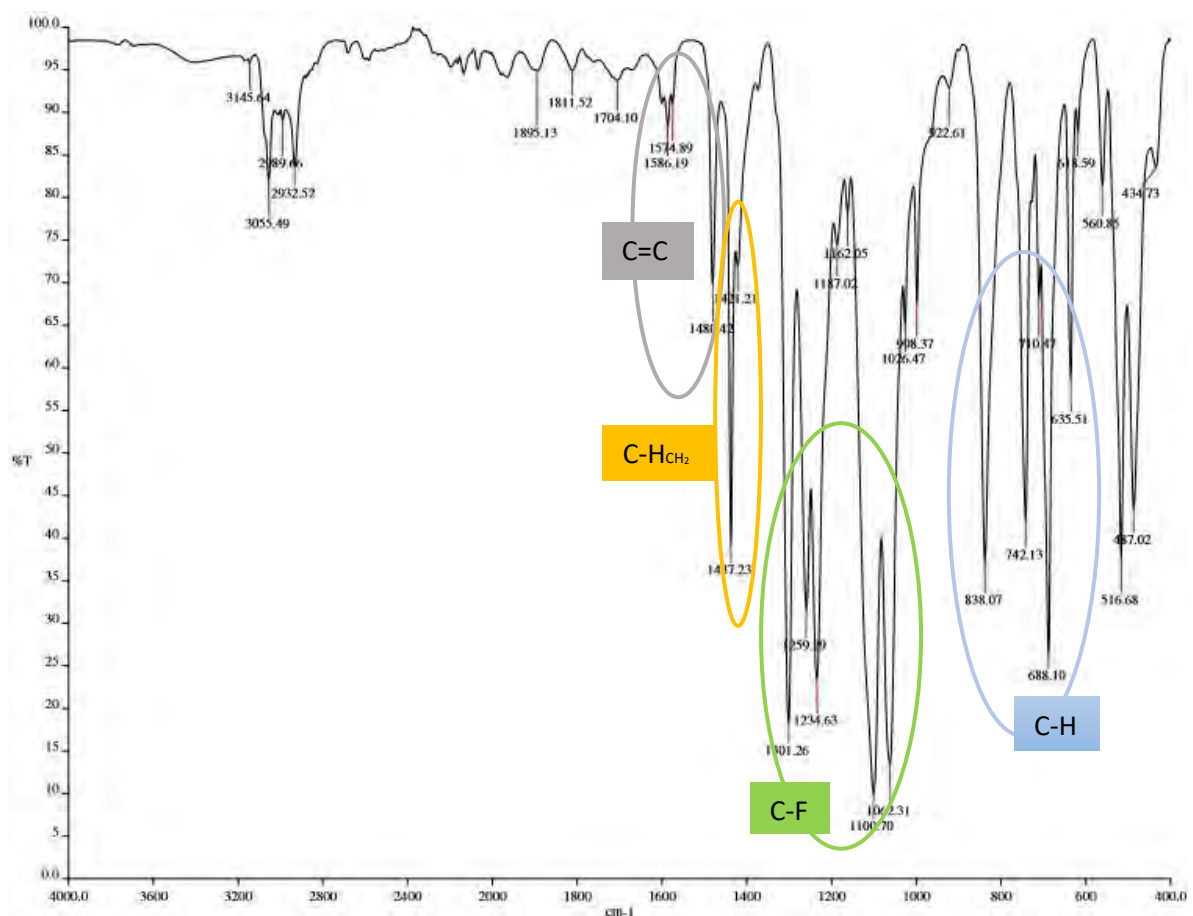


Figura 82. Espectro de infrarrojo del compuesto  $[Au_2(SCH_2CF_3)_2(\mu-dppa)]$ .

**RMN.** En el espectro de  $^{31}P$  se observa una señal  $\delta = 10.82$  ppm debido a los dos átomos de fósforo en la molécula que son químicamente equivalentes. Por otro lado, en el espectro de  $^{19}F$  se observa un triplete  $\delta = -68.03$  ppm que integra para uno, que corresponde a los átomos de flúor del trifluorometilo, estos tres átomos de flúor son químicamente equivalentes y eso hace que sólo aparezca una señal para estos y que integre para uno (como se puede observar en la Figura 83). En resonancia de  $^1H$  (Figura 84) se observan tres multipletes  $\delta = 7.75$  ppm,  $\delta = 7.57$  ppm y  $\delta = 7.51$  ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos de la fosfina, y un cuadruplete  $\delta = 3.51$  ppm que corresponde a los protones del CH<sub>2</sub> del tiolato debido al acoplamiento de los hidrógenos del metileno con los tres átomos de flúor del trifluorometilo vecino.

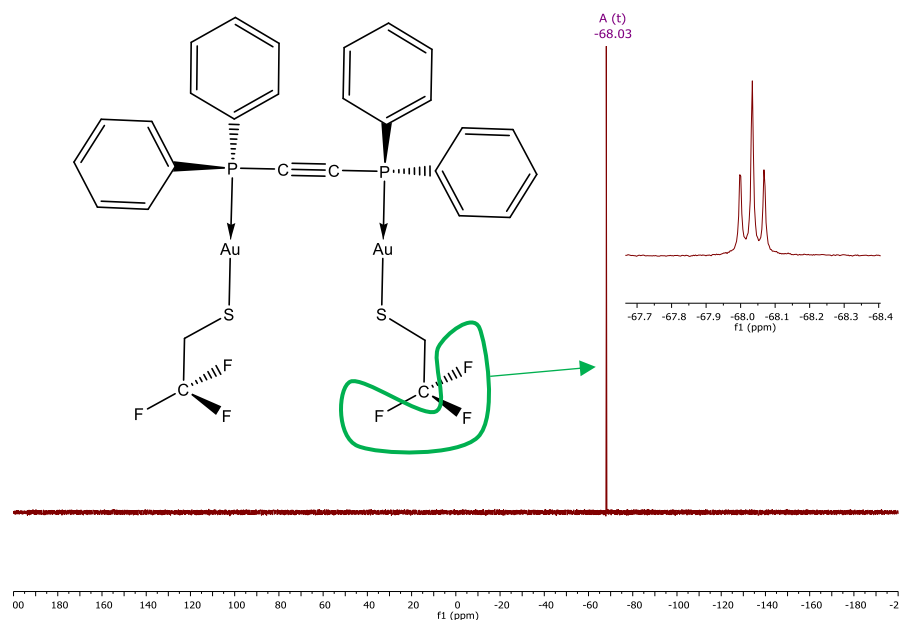


Figura 83. Espectro de <sup>19</sup>F-RMN del compuesto  $[Au_2(SCH_2CF_3)_2(\mu-dppa)]$ .

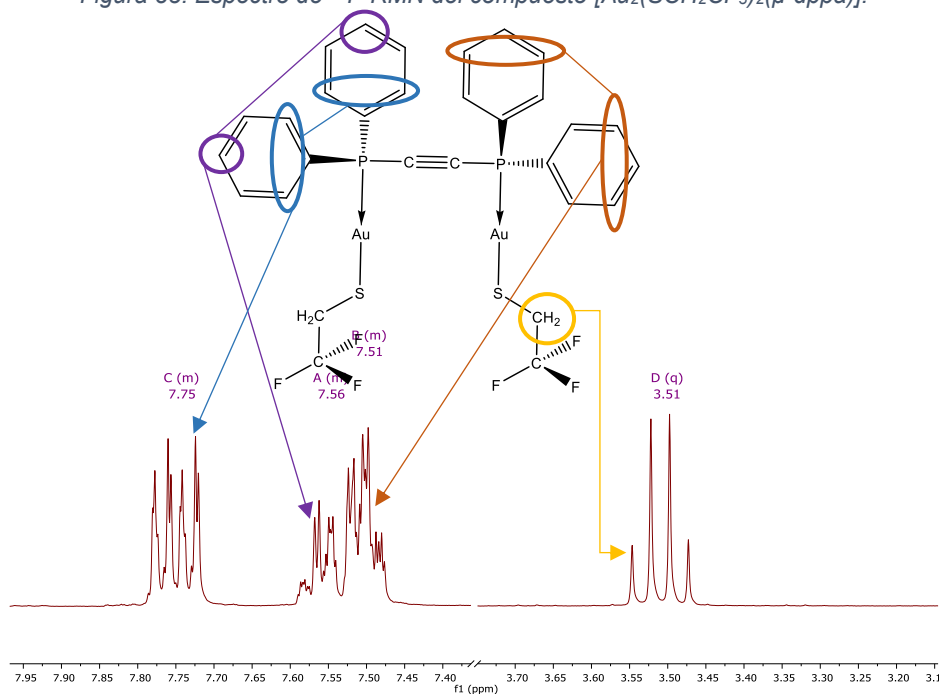


Figura 84. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto  $[Au_2(SCH_2CF_3)_2(\mu-dppa)]$ .

**Luminiscencia.** El espectro de excitación (absorción) de este compuesto muestra un máximo muy claro en 396 nm y otras señales antes de este máximo alrededor de 381 nm y 375 nm, este espectro tampoco se parece al espectro de emisión de este compuesto; por otro lado, en el espectro de emisión ( $\lambda_{excitación} = 350$  nm) se observa un máximo muy claro y dos señales

más pequeñas a los lados como pequeños hombros, el máximo se encuentra en 439 nm y las otras dos señales de los lados están alrededor de 419 nm y 464 nm respectivamente (como se observa en la Figura 85). El máximo del espectro de emisión se encuentra poco desplazado a mayores longitudes de onda respecto al espectro de absorción, lo que quiere decir que la energía de emisión es menor que la radiación responsable de su excitación (desplazamiento de Stokes).

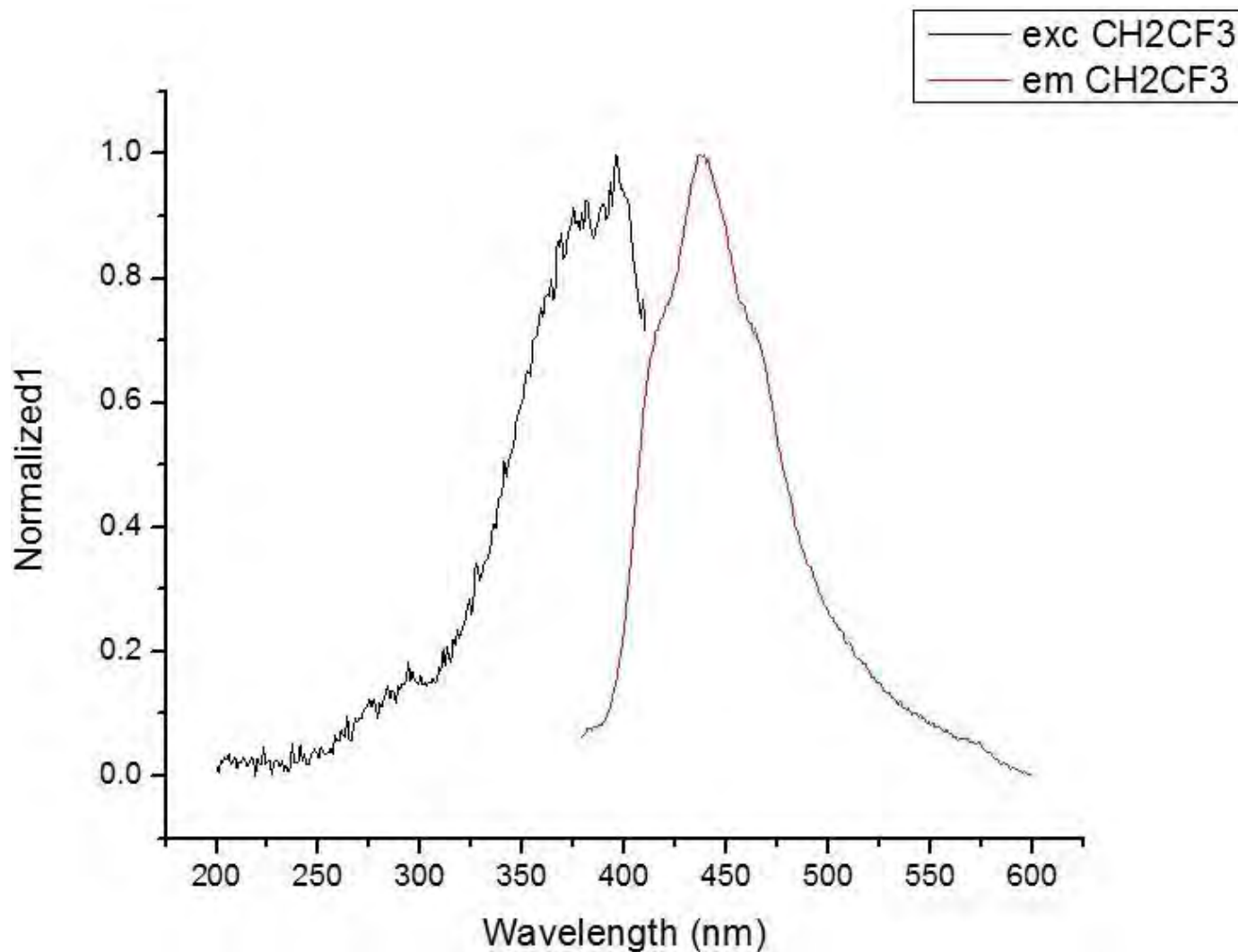


Figura 85. Espectro de excitación y emisión del compuesto  $[Au_2(SCH_2CF_3)_2(\mu-dppa)]$ .

## 6.2 Comparación de desplazamiento de $^{31}\text{P}$ -RMN

De los datos que se tienen de la resonancia de  $^{31}\text{P}$  de esta familia de compuestos se compararon los desplazamientos químicos (se muestra un apilamiento de los espectros comparados en la Figura 86) y se observa una tendencia de cómo afecta la cantidad o posición de los átomos de flúor al desplazamiento de la señal del átomo de fosforo.

Mientras más átomos de flúor tiene la molécula la señal se desplaza a mayores partes por millón (ppm) esto quiere decir que el átomo al que se le hace el estudio (fosforo en este caso) se encuentra más desprotegido, es decir, tiene menos densidad electrónica a su alrededor y por ello es que dicha señal se desplaza a campo bajo (frecuencia baja). Para el caso de los monofluorados al tener la misma cantidad de átomos de flúor la razón de la diferencia del desplazamiento es por la posición del flúor, al estar más cerca del átomo de azufre el efecto inductivo es más efectivo que al estar más lejos lo que hace que se pueda desplazar la señal del átomo de fosforo. El caso del alquiltiolato al ser una cadena muy corta entre el átomo de azufre y los átomos de flúor ( $-\text{SCH}_2\text{CF}_3$ ) favorece a que por efecto inductivo los átomos de flúor atraigan densidad electrónica y desprotejan al átomo de fosforo, provocando que el núcleo de fosforo se encuentre aún más desprotegido que en el compuesto que tiene cuatro átomos de flúor en el anillo aromático.

Para el compuesto tetrafluorado con un trifluorometil en posición *para* se tiene un comportamiento muy particular, el grupo trifluorometil es un grupo electroatractor y al encontrarse en la posición *para* respecto al azufre les cambia la polaridad a los carbonos del anillo aromático, lo que provoca un efecto inverso al compuesto con 5 átomos de flúor en el anillo aromático y no desprotege tanto al átomo de fosforo, por lo que la señal no se desplaza tanto a campo bajo.



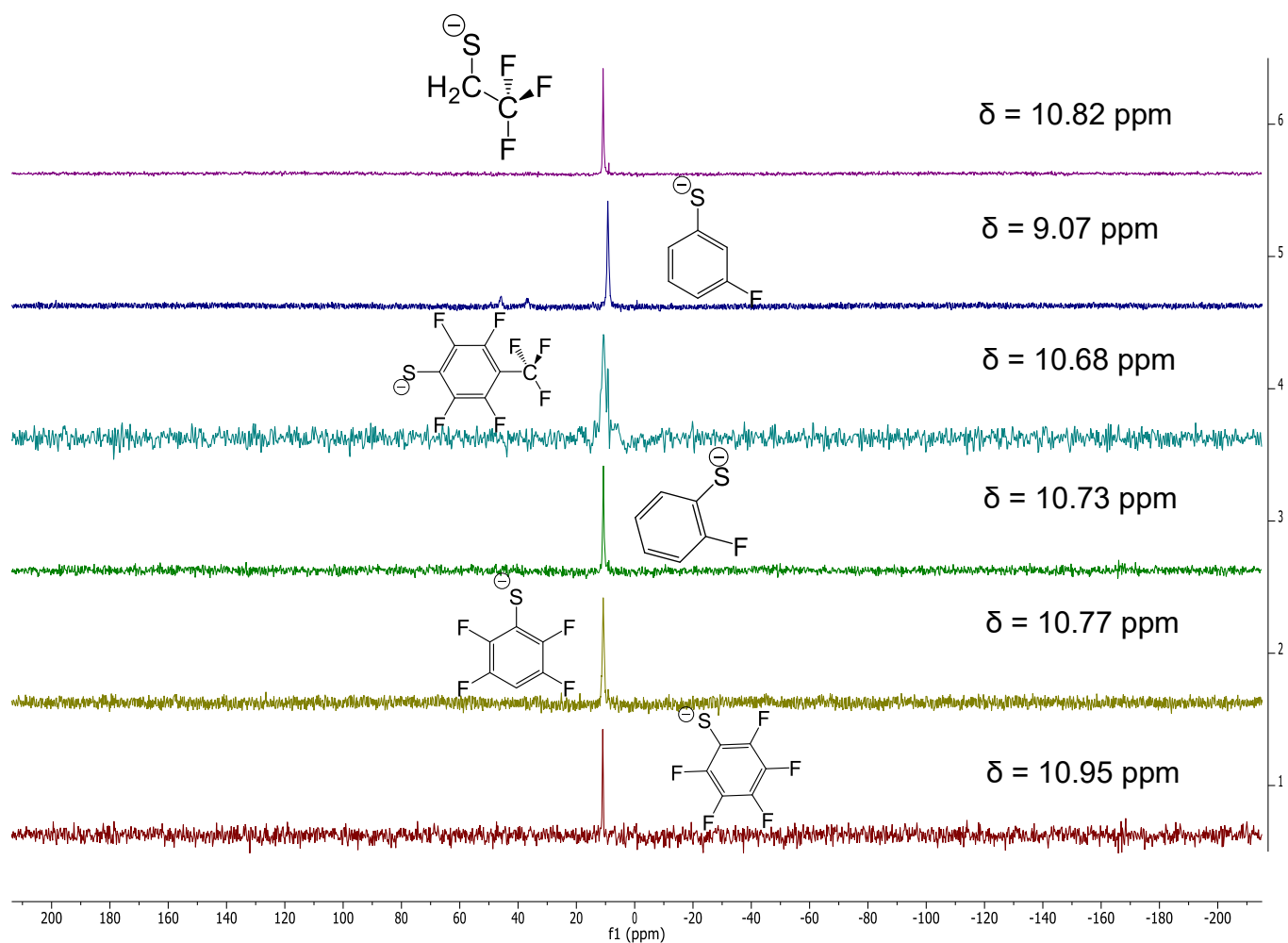


Figura 86. Se muestra el apilamiento de los distintos espectros de  $^{31}\text{P}$  de la familia de compuestos en donde se compara el desplazamiento de la señal mostrada.

### 6.3 Cristalografía

Se obtuvieron seis estructuras cristalinas de los compuestos de esta familia, los cuales presentan tres formas distintas de cristalización. La primera es en forma de dímeros (tipo pinza, Figura 87), dentro de esta forma hay dos distintas, una que presenta interacciones aurofílicas y apilamiento  $\pi$  y la otra que solo tiene interacciones aurofílicas; la segunda forma es en monómeros, dicha forma no presenta interacciones aurofílicas (Figura 88), pero presenta otro tipo de interacciones interesantes; y la tercera forma solo se observó en un compuesto y es un dímero en el que se observan interacciones aurofílicas y un arreglo muy especial, formando un ciclo de doce miembros favorecido por dichas interacciones aurofílicas (Figura 89).

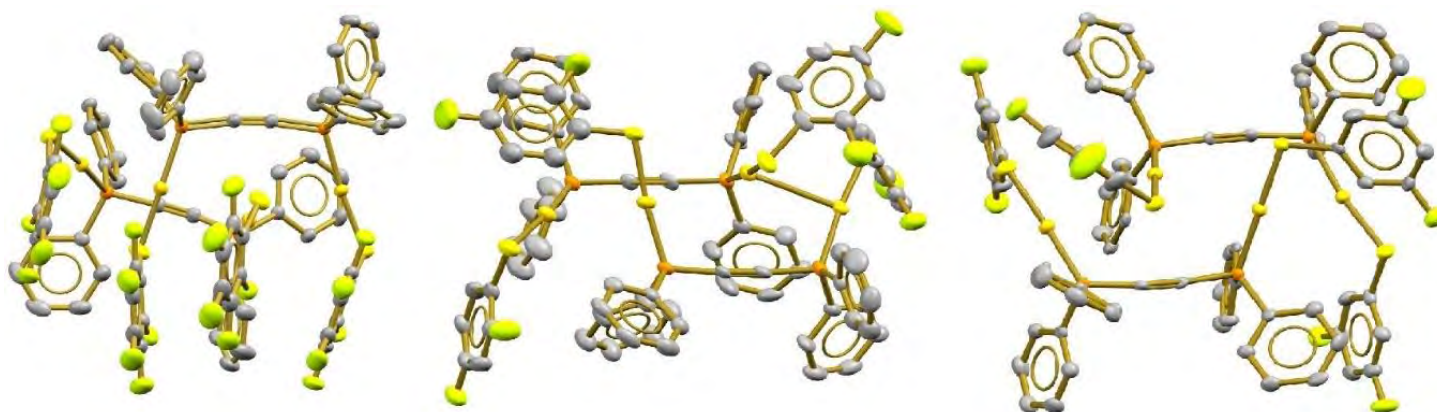
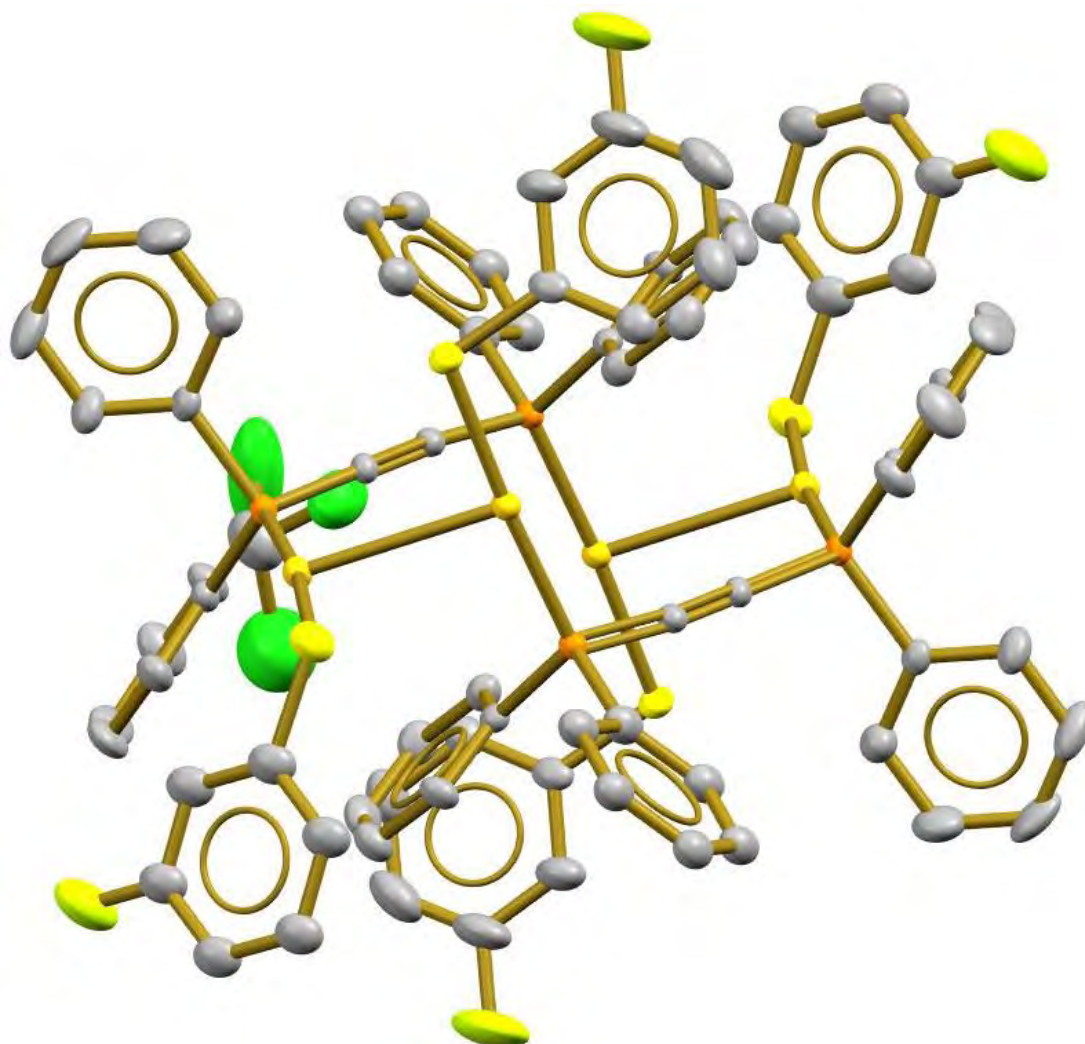


Figura 87. Compuestos que presentan un arreglo en tipo de pinza.



Figura 88. Compuestos monoméricos en difracción de rayos X



*Figura 89. Compuesto formando un dímero con forma de octágono.*

En la Tabla 2 se muestran resumidas las distancias más importantes de las estructuras cristalinas de los compuestos. Lo primero que se puede observar es que los compuestos que muestran un arreglo monomérico son moléculas muy simétricas, ya que presentan una sola distancia para ambos lados de la molécula, lo que no pasa con los compuestos que tienen un arreglo dimérico. Estos últimos, presentan distancias distintas en ambos lados de la molécula y uno en particular en ambas moléculas del dímero (es decir que todas sus distancias son distintas). Estas distancias son un reflejo de las interacciones intra e intermoleculares (discutidas anteriormente) que tienen estos compuestos.

Tabla 2. Tabla de comparación de las distancias más importantes de los compuestos.

Compuesto	Arreglo	Distancia de enlaces (Å)			
		P-Au	Au-S	P-C	C≡C
[Au <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppa)]	Dímero	2.257(2); 2.252(1)*	2.310(2); 2.308(1)*	1.756(5); 1.759(4)*	1.206(6)
[Au <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2-2,4</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppa)]	Dímero	2.255(2); 2.259(2)*	2.312(2); 2.308(2)*	1.763(8); 1.765(9)*	1.196(1)
Otra molécula		2.259(2); 2.243(2)*	2.314(2); 2.298(3)*	1.754(9); 1.749(8)*	1.203(1)
[Au <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2-3,5</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppa)]	Dímero	2.250(2); 2.262(2)	2.296(2); 2.286(2)	1.741(9); 1.755(9)	1.214(1)
[Au <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (μ-dppa)]	Monómero	2.249(2)	2.308(2)	1.765(1)	1.215(1)
[Au <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-2) <sub>2</sub> (μ-dppa)]	Monómero	2.240(1)	2.300(8)	1.763(5)	1.205(7)
[Au <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-3) <sub>2</sub> (μ-dppa)]	Dímero	2.254(1); 2.250(1)*	2.297(1); 2.301(1)*	1.762(4); 1.768(5)*	1.194(6)

\*Primer datos es el lado interno de la molécula.

## 6.4 Luminiscencia

En la mayoría de los espectros de esta familia de compuestos hay una cercanía en los máximos de absorción y emisión, este desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (del espectro de emisión) se conoce como el desplazamiento de Stokes. En el cual se observa que las bandas de fluorescencia molecular están formadas principalmente por bandas que tienen longitudes de onda más largas y, por tanto, energías menores que la banda de radiación responsable de su excitación.

En algunos casos particulares como en los compuestos 1 ( $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_2(\mu\text{-dppa})]$ ), 2 ( $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppa})]$ ) y 8 ( $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_{2-3,5})_2(\mu\text{-dppa})]$ ) se puede observar un comportamiento tipo espejo entre los espectros de absorción y de emisión (como se observa en la Figura 90), debido a la simetría de los espectros y al principio de Franck-Condon se puede sugerir que los niveles vibracionales final e inicial de la molécula son similares y que el traslape de las funciones de onda vibracionales de ambos estados es muy alto. Este principio se aplica para la absorción y para la emisión lo que da como consecuencia la simetría de espejo en ambos espectros. Es importante mencionar que el principio de Franck-Condón junto con la regla de Kasha es lo que dan esta simetría en los espectros.

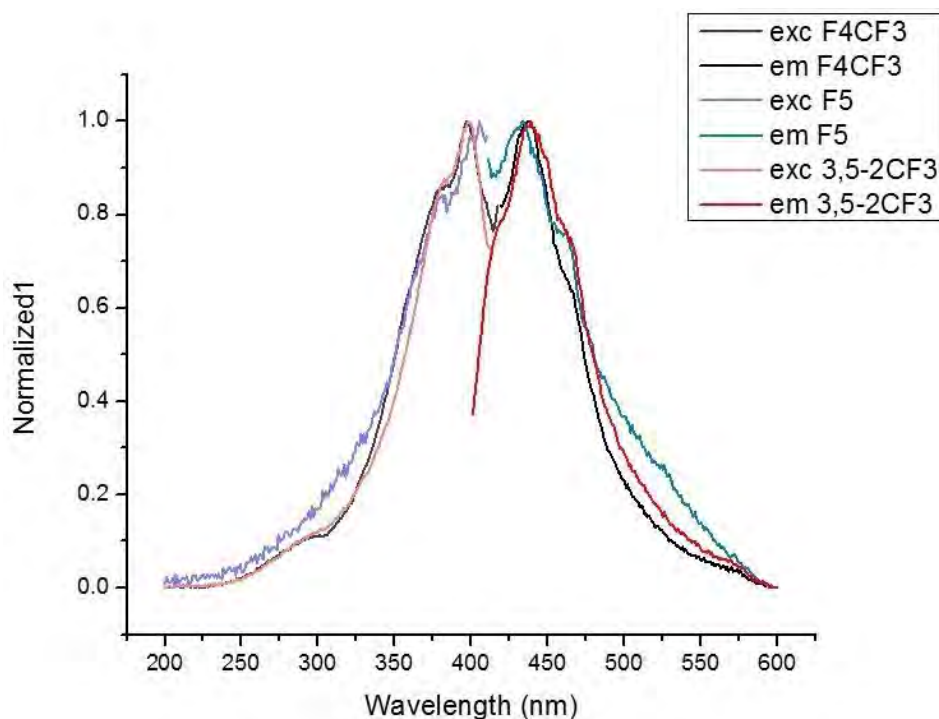


Figura 90. Espectros de absorción y emisión de los compuestos 1, 2 y 8 en donde se observa el comportamiento tipo espejo.

Algo muy interesante se observa en los espectros de absorción (excitación) de los compuestos que tienen una fórmula molecular igual, por ejemplo, en el caso de los dos difluorados, ambos espectros muestran un comportamiento muy similar, se aprecia un máximo y en seguida una segunda señal (como se observa en la Figura 91). Mismo caso para los tres compuestos monofluorados, en estos también los espectros de absorción (excitación) son muy similares entre sí, se observan dos señales muy juntas y de intensidad muy parecida (como se observa en la Figura 92).

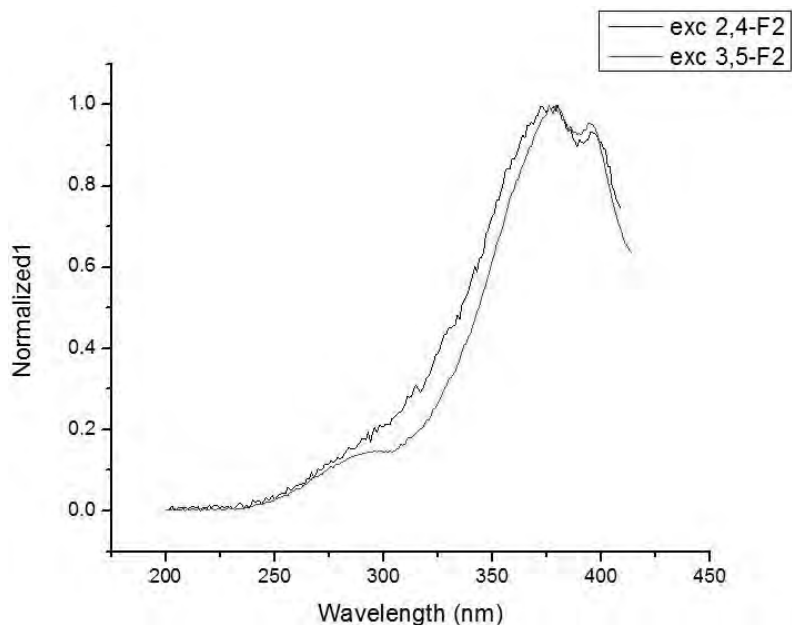


Figura 91. Espectros de absorción de los compuestos 6 y 7 en donde se observa la similitud entre ellos.

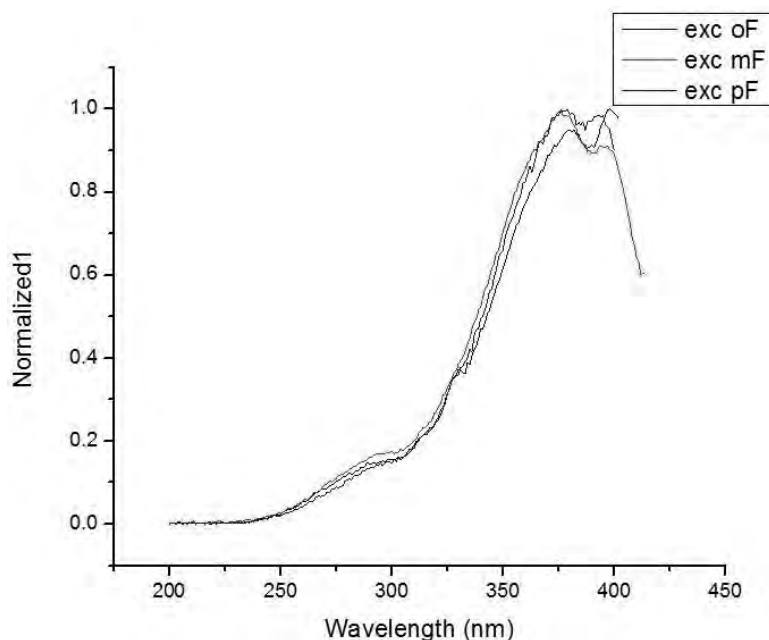


Figura 92. Espectros de absorción de los compuestos 9, 10 y 11 en donde se observa la similitud entre ellos.



Los espectros de emisión de toda la familia de compuestos son en su mayoría parecidos ( fueron obtenidos con  $\lambda_{\text{excitación}} = 390 \text{ nm}$  para el compuesto 2,  $400 \text{ nm}$  para el compuesto 4 y  $350 \text{ nm}$  para el resto de los compuestos), mostrando un máximo y dos señales tipo hombro a los lados (Figura 93), sin embargo se observa que hay cuatro compuestos que tienen un comportamiento más distintivo, estos cuatro compuestos presentan una segunda emisión a diferencia de los demás compuestos de esta familia, se muestran en la Figura 94 de forma separada los espectros de emisión de estos compuestos, se aprecia que dos de esos cuatro compuestos muestran esa segunda emisión de forma muy evidente (a diferencia de los otros dos en donde dicha emisión es muy tenue), en la Figura 95 se encuentran los espectros de emisión de estos dos compuestos por separado, algo interesante de los compuestos que originan esos espectros es que ambos tienen como sustituyente en el anillo aromático del tiolato un trifluorometilo en diferente posición.

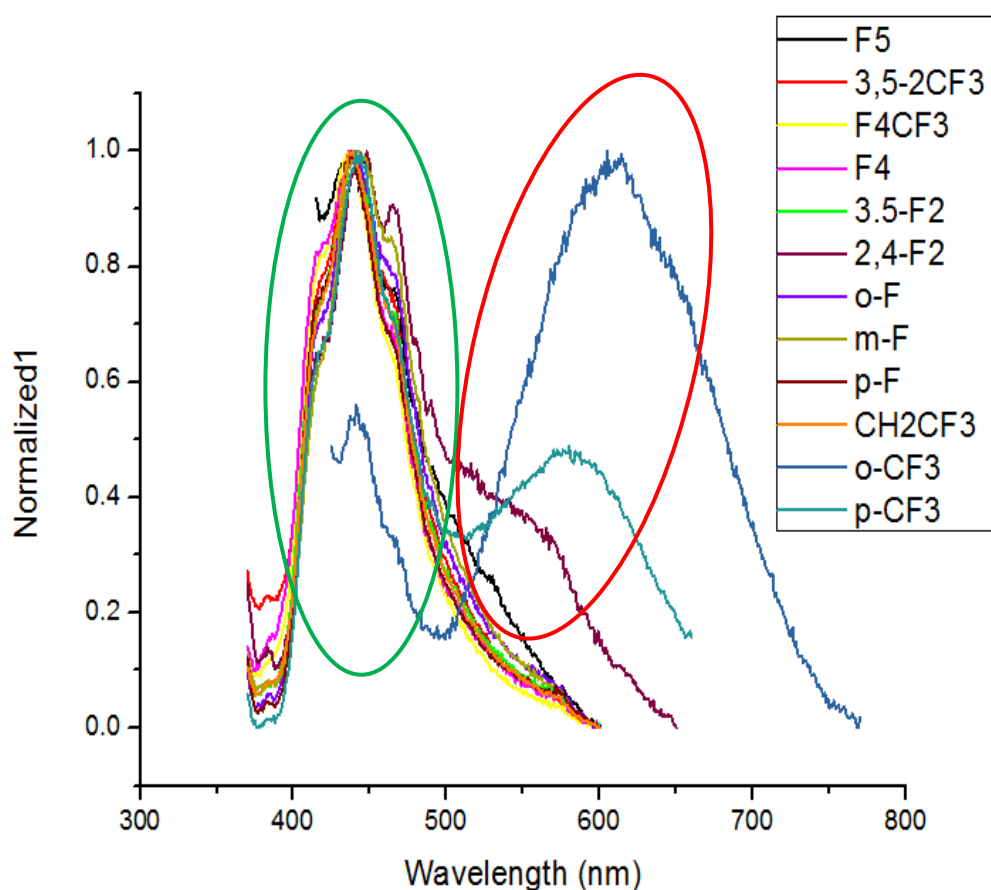


Figura 93. Espectro de emisión de toda la familia de compuestos sintetizados ( $\lambda_{\text{excitación}} = 350 \text{ nm}$ ), en el ovalo verde se muestra el comportamiento similar de todos los compuestos y en el ovalo rojo la segunda emisión de los cuatro compuestos.



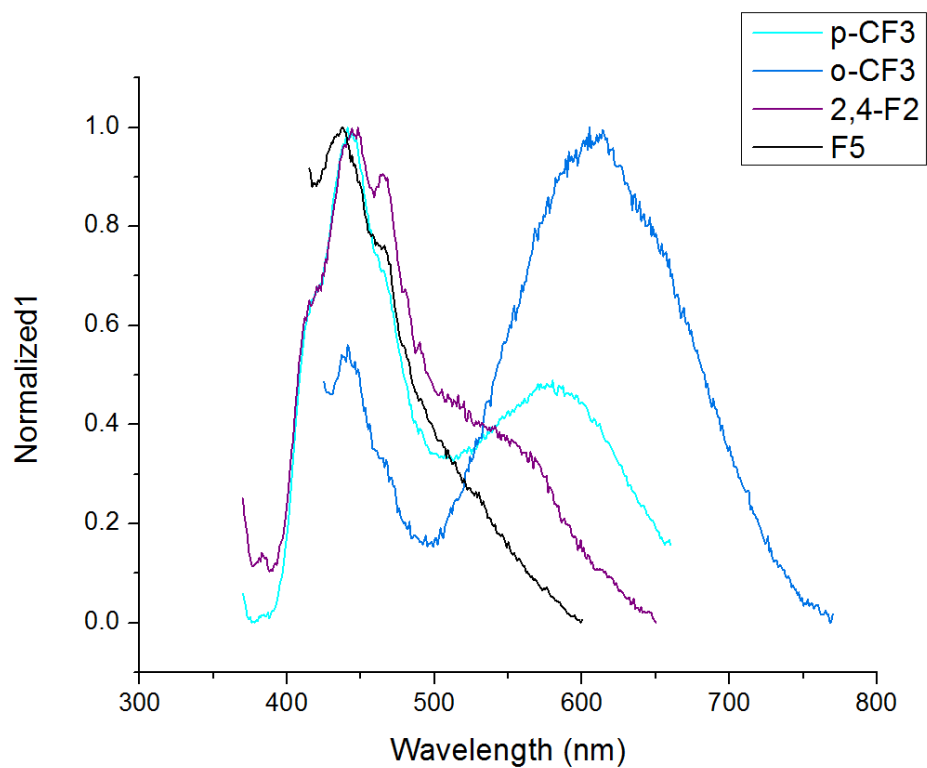


Figura 94. Espectro de emisión de los compuestos  $[Au_2(C_6F_5)_2(dppa)]$  (negro),  $[Au_2(C_6H_3F_2-2,4)_2(dppa)]$  (guinda),  $[Au_2(C_6H_4CF_3-4)_2(dppa)]$  (azul claro) y  $[Au_2(C_6H_4CF_3-2)_2(dppa)]$  (azul fuerte).

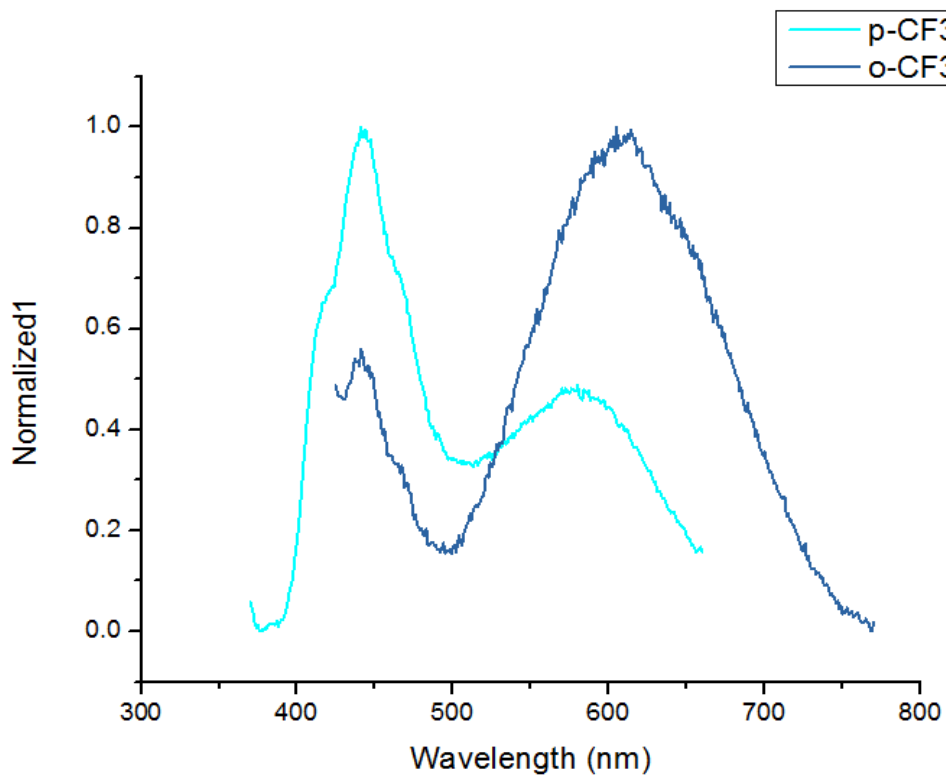
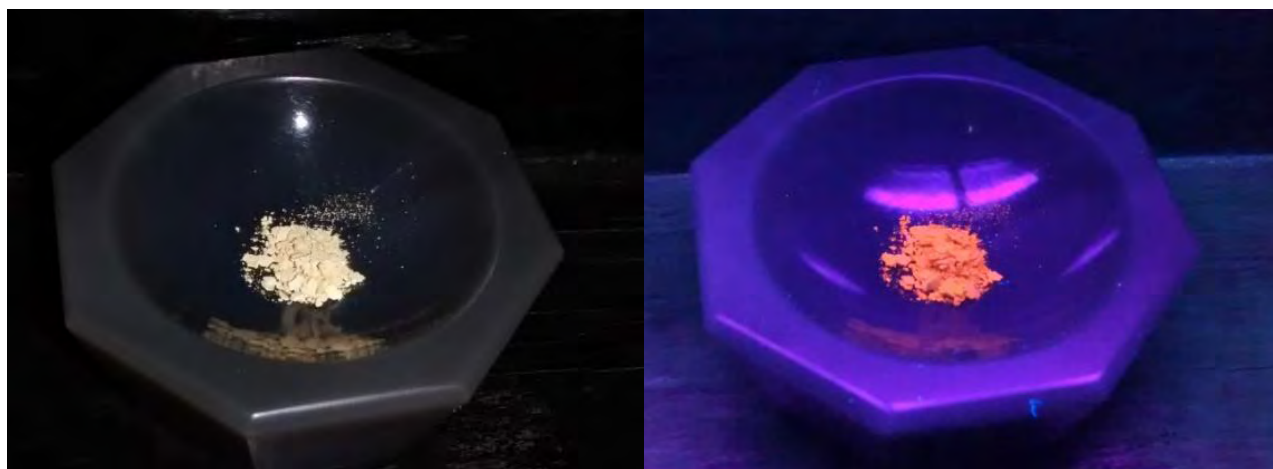


Figura 95. Espectro de emisión de los compuestos  $[Au_2(C_6H_4CF_3-4)_2(dppa)]$  (azul claro) y  $[Au_2(C_6H_4CF_3-2)_2(dppa)]$  (azul fuerte).

La luminiscencia de varios de los compuestos estudiados puede ser observada de color naranja al ser expuestos a la luz ultravioleta en una lámpara de laboratorio a 356 nm (Figura 96).



*Figura 96. Fotografías antes y después de ser puesto a la luz ultravioleta del compuesto  $[Au_2(C_6H_4CF_3-4)_2(dppa)]$  donde se puede observar que luminesce en color naranja.*

## 7. Conclusiones

La ruta de síntesis empleada para estos compuestos es adecuada, dado que los productos se obtienen con buenos rendimientos que van del 60 al 90%, además es conveniente dado que los procesos de purificación requeridos no son exhaustivos.

El cambiar el ligante tiolato unido al átomo de oro trae variaciones en el desplazamiento de la señal de  $^{31}\text{P}$ -RMN, estas variaciones son consecuencia de la influencia tanto de la cantidad de átomos de flúor como de su posición relativa en el ligante tiolato.

Las interacciones aurofílicas se encuentran en competencia con otro tipo de interacciones supramoleculares, sin embargo, en aquellos compuestos en que se dan dichas interacciones son tan importantes que pueden favorecer la formación de cristales y promueven diferentes tipos de arreglos en ellos. En estos compuestos se observan estructuras con interacciones Au-Au unidimensionales o en otro de los casos la formación de un ciclo de doce miembros puentado por interacciones aurofílicas.

Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y aurofílicas intramoleculares e intermoleculares de las moléculas juegan un papel muy importante como se observa en la difracción de rayos X, ya que estas no sólo pueden promover ciertos tipos de arreglos cristalinos (como por ejemplo, en el caso del compuesto 2 con las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y del compuesto 10 formando un anillo de doce miembros puentado por las interacciones aurofílicas), a su vez también modifican las distancias y ángulos esperados de la molécula provocando distorsiones muy interesantes como la observada en la linealidad del ángulo P-C-C de la dppa.

En los espectros de emisión de toda la familia podemos ver una emisión que es similar para todos los compuestos, por lo que es probable que se trate de una transición que involucre a la fosfina y/o al metal, ya que este es el único factor constante en todos los compuestos, además en algunos compuestos se observa una segunda emisión que, dado que no es constante en la familia, es probable que involucre en su mecanismo al ligante.

## 8. Referencias

- (1) Secretaría de economía. perfil de mercado de la fluorita [http://economia.gob.mx/files/comunidad\\_negocios/industria\\_comercio/informacionSectorial/minero/pm\\_fluorita\\_1013.pdf](http://economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_fluorita_1013.pdf) (accessed sep 17, 2015).
- (2) Gimeno, M. C. En *Modern Supramolecular Gold Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2009; pp 1–63.
- (3) Nabavizadeh, S. M.; Sepehrpour, H.; Jamshidi, M.; Hosseini, F. N.; Owczarzak, A. M.; Kubicki, M. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *808*, 34–41.
- (4) Betanzos Lara, S. Relación entre Aurofilicidad, Estructura y Luminiscencia en Complejos Dinucleares de Au(I) con Difosfinas Puente y Ligantes Tiolato, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- (5) Carranza Pérez, D. K. Síntesis y Caracterización de Compuestos Binucleares de oro con Diarsinas y Tiolatos Fluorados, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- (6) Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*, 5 Edición.; John Wiley & Sons, Inc.: New Haven, Connecticut, 1988.
- (7) Hainfeld, J. F.; Dilmanian, F. A.; Slatkin, D. N.; Smilowitz, H. M. *J. Pharm. Pharmacol.* **2008**, *60* (8), 977–985.
- (8) Hess Frieling, K. M. Síntesis y caracterización de compuestos de oro(I) con JohnPhos y ligantes fluoroazufrados, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- (9) Díaz Rosas, C. L. Síntesis y Caracterización de Nuevos Compuestos de Coordinación de Oro(I) con XPHOS y Fluorofeniltiolatos, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- (10) Hernández Toledo, H. C. Síntesis de Nuevos Compuestos de Oro(I) con Fluoroarilfosfinas y Fluorotiolatos., Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- (11) Carranza Pérez, D. K. Síntesis y Estudio de Compuestos de Oro con Arsinas y Polifluoro Tiolatos, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- (12) Scherbaum, F.; Grohmann, A.; Huber, B.; Krüger, C.; Schmidbaur, H. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (11), 1544–1546.

## Referencias

- (13) Eggleston, D. S.; McArdle, J. V.; Zuber, G. E. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1987**, Núm. 3, 677–679.
- (14) Fernandez, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M. 2001.
- (15) Ahmed, F. *J. Chem. Educ.* **1987**, 64 (5), 427.
- (16) Schwartz, S. E. *J. Chem. Educ.* **1973**, 50 (9), 608.
- (17) Espectroscopia de fluorescencia molecular  
[http://www.ugr.es/~decacien/Planes/Quimica/Plan\\_1997/temarios/671111d-archivos/fundamentos/SEMINARIO 3.PDF](http://www.ugr.es/~decacien/Planes/Quimica/Plan_1997/temarios/671111d-archivos/fundamentos/SEMINARIO_3.PDF) (accessed dic 11, 2016).
- (18) Burley, S.; Petsko, G. *Science (80-. )*. **1985**, 229 (4708), 23–28.
- (19) Brandys, M.-C.; Puddephatt, R. J. *Chem. Commun.* **2001**, Núm. 14, 1280–1281.
- (20) Johansson, M. J.; Gorin, D. J.; Staben, S. T.; Toste, F. D. **2005**, Núm. I, 18002–18003.
- (21) Ton, L. I. P.; Dori, Z. V. I. **1970**, Núm. 1124, 1–2.
- (22) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C.; Zhu, N. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, 40 (9), 1763–1765.
- (23) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C.; Zhou, Z.-Y. *Angew. Chemie* **2000**, 112 (9), 1749–1751.
- (24) Yam, V. W.; Cheng, E. C.; Cheung, K.-K. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, 38 (1–2), 197–199.
- (25) Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P.; Staples, R. J. *Inorg. Chem.* **1995**, 34 (25), 6330–6336.
- (26) Watase, S.; Nakamoto, M.; Kitamura, T.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; Yanagida, S. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, Núm. 20, 3585–3590.
- (27) Cart, A. J.; Efarty, A. *Inorg. Chem.* **1969**, 8 (3), 543.
- (28) Bardají, M.; Teresa de la Cruz, M.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Martínez, J.; Dolores Villacampa, M. *Inorganica Chim. Acta* **2005**, 358 (5), 1365–1372.
- (29) Chia, E. Y.; Naeem, S.; Delaude, L.; White, A. J. P.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Dalt. Trans.* **2011**, 40 (25), 6645.

## Referencias

- (30) C/H/N-Analysis [https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn\\_eng.htm](https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chn_eng.htm) (accessed ene 12, 2017).
- (31) Bruce, M. I.; Liddell, M. J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 263–274.
- (32) Pavia, Lampman, K. *No Introduction to Spectroscopy*, third edit.; Bellingham, Washington, 2001.
- (33) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (9), 1931.
- (34) Schmidbaur, H.; Raubenheimer, H. G.; Dobrzańska, L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (1), 345–380.

## Anexo: Datos Cristalográficos

**Tabla 1. Datos cristalográficos y de refinamiento para el compuesto [Au<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-dppa)].**

Identification code	shelx	
Empirical formula	C38 H20 Au2 F10 P2 S2	
Formula weight	1186.53	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 22.0491(14) Å	α = 90°.
	b = 13.4188(5) Å	β = 119.393(8)°.
	c = 27.7549(18) Å	γ = 90°.
Volume	7154.8(9) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	2.203 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	8.481 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4464	
Crystal size	0.490 x 0.330 x 0.250 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.473 to 29.576°.	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 26, -18 ≤ k ≤ 17, -37 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	24319	
Independent reflections	8627 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8627 / 0 / 487	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.083	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0631	
R indices (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0694	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.339 and -1.424 e.Å <sup>-3</sup>	



**Tabla 2. Datos cristalográficos y de refinamiento para el compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppa})]$ .**

Identification code	shelx	
Empirical formula	C19 H11 Au F4 P S	
Formula weight	575.27	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.2941(6) Å	$\alpha = 73.788(8)^\circ$ .
	b = 11.1523(9) Å	$\beta = 70.486(8)^\circ$ .
	c = 11.9767(14) Å	$\gamma = 76.451(6)^\circ$ .
Volume	990.42(17) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.929 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	7.648 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	542	
Crystal size	0.400 x 0.110 x 0.018 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.501 to 29.686°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	10947	
Independent reflections	4754 [R(int) = 0.0650]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4754 / 0 / 235	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1040	
R indices (all data)	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1153	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.573 and -2.534 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabla 3. Datos cristalográficos y de refinamiento para el compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\mu\text{-dppa})]$ .**

Identification code	shelx	
Empirical formula	C76 H52 Au4 F8 P4 S4	
Formula weight	2157.16	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.7888(4) Å	$\alpha = 104.031(3)^\circ$ .
	b = 15.1728(6) Å	$\beta = 92.896(3)^\circ$ .
	c = 20.3370(7) Å	$\gamma = 92.809(3)^\circ$ .
Volume	3517.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	2.037 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	8.590 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2040	
Crystal size	0.400 x 0.340 x 0.190 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.457 to 29.471°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	39294	
Independent reflections	16742 [R(int) = 0.0503]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	16742 / 0 / 775	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0907	
R indices (all data)	R1 = 0.0807, wR2 = 0.1092	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.370 and -1.605 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabla 4. Datos cristalográficos y de refinamiento para el compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2(\mu\text{-dppa})]$ .**

Identification code	shelx	
Empirical formula	C76 H52 Au4 F8 P4 S4	
Formula weight	2157.16	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 28.3567(15) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 12.2688(6) Å	$\beta = 93.669(4)^\circ$ .
	c = 19.8119(9) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6878.5(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.083 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	8.786 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4080	
Crystal size	0.370 x 0.270 x 0.260 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.499 to 29.595°.	
Index ranges	-38<=h<=37, -16<=k<=16, -23<=l<=24	
Reflections collected	19923	
Independent reflections	8129 [R(int) = 0.0685]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8129 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1352	
R indices (all data)	R1 = 0.0798, wR2 = 0.1500	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	4.307 and -4.150 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabla 5. Datos cristalográficos y de refinamiento para el compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\mu\text{-dppa})]$ .**

Identification code	shelx	
Empirical formula	C38 H28 Au2 F2 P2 S2	
Formula weight	1042.60	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.3558(7) Å	$\alpha = 96.967(6)^\circ$ .
	b = 10.8959(7) Å	$\beta = 110.805(7)^\circ$ .
	c = 11.5776(9) Å	$\gamma = 101.680(6)^\circ$ .
Volume	943.21(13) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.836 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	7.998 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	494	
Crystal size	0.250 x 0.150 x 0.070 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.461 to 29.521°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -15<=k<=14, -15<=l<=15	
Reflections collected	8490	
Independent reflections	4429 [R(int) = 0.0430]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4429 / 0 / 208	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.036	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0653	
R indices (all data)	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0703	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.668 and -1.184 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabla 6. Datos cristalográficos y de refinamiento para el compuesto  $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\mu\text{-dppa})]$**

Identification code	shelx	
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>29</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	1161.96	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 12.1381(3) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 21.9349(5) Å	$\beta = 94.846(2)^\circ$ .
	c = 14.3342(3) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3802.81(15) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.030 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	8.151 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2208	
Crystal size	0.260 x 0.200 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.404 to 30.159°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -27 ≤ k ≤ 28, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	27930	
Independent reflections	9838 [R(int) = 0.0292]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9838 / 120 / 395	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.050	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0758	
R indices (all data)	R1 = 0.0466, wR2 = 0.0821	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.829 and -2.209 e.Å <sup>-3</sup>	