



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN DE ORO(I) CON TRIFENILFOSFINA
Y POLIFLUOROTIOLATOS.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTA

LUIS ANGEL TURCIO GARCÍA



Ciudad Universitaria, CDMX, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Dr. Hugo Torrens Miquel**
VOCAL: **Profesor: Dra. Silvia Elena Castillo Blum**
SECRETARIO: **Profesor: Dra. Susana Porcel García**
1er. SUPLENTE: **Profesor: M. en C. Víctor Fabián Ruíz Ruíz**
2° SUPLENTE: **Profesor: M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 209.
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA. UNIDAD DE POSGRADO,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA: Dr. Hugo Torrens Miquel

SUPERVISOR TÉCNICO: M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar

SUSTENTANTE: Luis Angel Turcio García

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

Turcio-García Luis Angel, Moreno-Alcántar Luis Guillermo, Flores-Álamo Marcos,

Torrens-Miquel Hugo

en el área de Química Inorgánica

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

51° Congreso Mexicano de Química y

35° Congreso Nacional de Educación Química

En la modalidad de cartel estudiantil

Turcio-García Luis Angel, Moreno-Alcántar Luis Guillermo, Flores-Álamo Marcos,

Torrens-Miquel Hugo

en el área de Química Supramolecular

28 de septiembre – 1° de octubre del 2016 Pachuca, Hidalgo, México.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por ser mi casa de estudios durante los últimos ocho años, por brindarme educación de calidad y darme las herramientas necesarias para crecer como profesional.

A la **Facultad de Química** por permitirme conocer lo fascinante e interesante que es la química, y todas sus áreas, durante este largo proceso de cinco años.

Al **Dr. Hugo Torrens** por permitirme unir a su grupo de investigación y brindarme su apoyo incondicional entre risas, descubrimientos, frustraciones y sorpresas. Gracias por estos últimos tres años y medio, tiempo en el que me he formado como científico gracias a su interés en incitar mi curiosidad sobre la Química de Coordinación.

Al **M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar** por ser un excelente amigo, por todo su apoyo brindado a lo largo de mi estadía en el laboratorio y por tener siempre tiempo para resolver todas mis dudas y problemas. Muchas gracias por todo lo que me has enseñado.

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

ÍNDICE

ÍNDICE	1
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	3
INTRODUCCIÓN	4
OBJETIVOS	6
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	7
1.1 Oro.....	7
1.1.1 Química de coordinación del oro.....	7
1.1.2 Efectos relativistas.....	8
1.1.3 Interacción aurofílica (Aurofilia).....	10
1.2 Fosfinas.....	14
1.2.1 Propiedades estéricas y electrónicas.....	15
1.2.2 Compuestos de coordinación con oro(I).....	17
1.3 Tiolatos.....	19
1.3.1 Fluorotiolatos.....	19
1.3.2 Compuestos de coordinación con oro(I).....	20
1.4 Química supramolecular.....	22
1.4.1 Arquitecturas supramoleculares.....	23
1.4.2 Puente de hidrógeno.....	24
1.4.3 Interacciones tipo π	27
1.4.4 Puente de halógeno.....	30
1.4.5 Interacción Au \cdots NM.....	33
1.4.6 Ensamblaje supramolecular de compuestos de oro(I).....	35
1.5 Luminiscencia.....	38
1.5.2 Fluorescencia y fosforescencia.....	39
1.5.3 Luminiscencia en compuestos de oro(I).....	42
1.5.4 Sensores: aurofilia y luminiscencia.....	44
CAPÍTULO 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
2.1 Caracterización de compuestos.....	47
2.1.1 Compuesto 1: [Au(SC ₆ F ₅)(PPh ₃)].....	47
2.1.2 Compuesto 2: [Au(SC ₆ F ₄ H-4)(PPh ₃)].....	57

2.1.3 Compuesto 3: [Au(SC ₆ F ₂ H ₃ -2,4)(PPh ₃)].	67
2.1.4 Compuesto 4: [Au(SC ₆ F ₂ H ₃ -3,5)(PPh ₃)].	79
2.1.5 Compuesto 5: [Au(SC ₆ F ₂ H ₃ -3,4)(PPh ₃)].	90
2.1.6 Compuesto 6: [Au(SC ₆ H ₄ F-2)(PPh ₃)].	102
2.1.7 Compuesto 7: [Au(SC ₆ H ₄ F-3)(PPh ₃)].	111
2.1.8 Compuesto 8: [Au(SC ₆ H ₄ F-4)(PPh ₃)].	119
2.1.9 Compuesto 9: [Au(SC ₆ H ₄ (CF ₃)-2)(PPh ₃)].	128
2.1.10 Compuesto 10: [Au(SCF ₃)(PPh ₃)].	138
2.2 Discusión de resultados.	145
2.2.1 Cristalografía.	145
2.2.2 Luminiscencia.	150
CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES	154
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	155
4.1 Reactivos.	155
4.2 Instrumentación.	156
4.3 Síntesis de las materias primas.	156
4.4 Síntesis de compuestos tipo [Au(SR _F)(PPh ₃)].	158
ANEXOS	172

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Å.....Angstrom	HSQC.....Heteronuclear Single-Quantum Correlation	MC.....Transición centrada en el metal
¹³ C.....Carbono-13	Hz.....Hertz	mg.....Miligramos
CDCl ₃Cloroformo deuterado	IR.....Infrarrojo	mL.....Mililitros
(CD ₃) ₂ CO.....Acetona deuterada	IL.....Transferencia de carga entre ligantes	mmol.....Milimol
CD ₂ Cl ₂Diclorometano deuterado	ⁿ J _{a-b}Acoplamiento entre a y b, a “n” enlaces	nm.....Nanómetros
CF ₃Trifluorometilo	λ _{abs}Longitud de onda de absorción	³¹ P.....Fósforo-31
CHCl ₃Cloroformo	λ _{em}Longitud de onda de emisión	Pb(SR _F) ₂Fluorotiolato de plomo
(CH ₃) ₂ CO.....Acetona	λ _{exc}Longitud de onda de excitación	P.f.....Punto de fusión
CO.....Carbonilo	λ _{max}Longitud de onda máxima	Ph.....Fenilo
δ.....Desplazamiento químico	L.....Ligante	ppm.....Partes por millón
d.....Doblete	LMCT.....Transferencia de carga de ligante a metal	PR ₃Fosfina
DMSO.....Dimetilsulfóxido	LMMCT.....Transferencia de carga de ligante a metal-metal	R.X.....Rayos X
E.....Energía	m.....Multiplete	S ₀Singulete basal
EM.....Espectrometría de masas	M.....Metal	S ₁Singulete excitado
eV.....Electronvolts	M ⁺Ion molecular	SR.....Tiolato
¹⁹ F.....Flúor-19	m/Z.....Relación masa-carga	SR _FFluorotiolato
FAB.....Bombardeo por átomos rápidos		T ₁Triplete excitado
g.....Gramos		THF.....Tetrahidrofurano
h.....Hora		UV-Vis.....Ultravioleta- Visible
¹ H.....Hidrógeno-1		v.....Frecuencia
		X.....Halógeno

INTRODUCCIÓN

La química de coordinación es una de las principales ramas de la química inorgánica, sin embargo, se encuentra muy relacionada con otras áreas de la química como la orgánica, analítica y teórica. Estas relaciones son necesarias para la síntesis, análisis, estudio y comprensión de las propiedades físicas y químicas de los compuestos de coordinación.

Junto con el interés académico sobre estas especies, estos compuestos de coordinación se encuentran en constante aplicación tanto en sistemas biológicos como industriales, Figura 1.

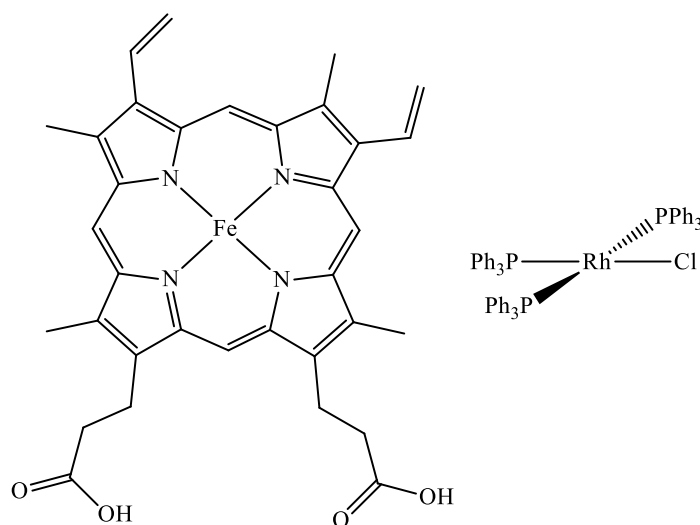


Figura 1. Compuestos de coordinación típicos: Grupo hemo y catalizador de Wilkinson.

Los aspectos necesarios para considerar a una molécula como un compuesto de coordinación permiten sintetizar una cantidad inimaginable de estructuras. El oro es uno de estos metales de transición que posee una cantidad muy grande de compuestos de coordinación, junto con las aplicaciones que ha desarrollado como metalofármacos, catálisis y nanociencia, es por ello que se ha puesto mucho interés por diversos grupos de investigación alrededor del mundo. Un producto de estas investigaciones ha vislumbrado una característica estructural de cierto interés, nombrada por los pioneros como *aurofilia* o *interacción aurofílica*.

Esta interacción aurofílica que presentan solamente algunos compuestos de coordinación de oro(I) en el estado sólido, ha mostrado afectar las propiedades fotofísicas de las moléculas

con respecto a las que no la presentan. Es por ello que esta propiedad ha sido aplicada en el diseño de sensores luminiscentes hacia distintos estímulos, tanto físicos como químicos.

Los compuestos estudiados en este trabajo utilizan trifenilfosfina como ligante común en todos ellos, siendo esta fosfina continuamente utilizada en catálisis con diversos metales de transición como platino, paladio, rodio y níquel; esto conlleva a mencionar la capacidad de aplicación de estos compuestos en catálisis. Inclusive, el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ es utilizado en reacciones de cicloisomerización de eninos.

Junto con la trifenilfosfina son utilizados ligantes tiolato, los cuales han sido usados con diversos metales de transición. Este tipo de ligantes son interesantes ya que es posible modificar sus propiedades estéricas y electrónicas por la introducción de átomos de flúor. Este elemento es el más electronegativo por lo que genera efectos importantes en las propiedades electrónicas del ligante tiolato, lo que se ve reflejado en las propiedades del metal al que se encuentra enlazado.

Se han utilizado estos tiolatos fluorados como ligantes con diversos metales de transición como mercurio, platino, paladio, osmio, rutenio, rodio e iridio en el grupo de investigación del Dr. Torrens, debido a su versatilidad y capacidad de coordinación hacia una vasta variedad de metales.

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de oro(I) con ligantes tiolatos fluorados y trifenilfosfina, en los que se busca estudiar la influencia de la variación electrónica y estérica de los tiolatos sobre las propiedades luminiscentes y estructurales en el arreglo cristalino.

OBJETIVOS

- Realizar la síntesis de una serie de compuestos de coordinación de oro(I) usando trifenilfosfina y polifluorotiolatos.
- Caracterizar por medio de técnicas espectroscópicas y difracción de rayos X de monocristal los compuestos con fórmula general $[\text{Au}(\text{SR}_F)(\text{PPh}_3)]$.
- Estudiar el efecto de los sustituyentes en los ligantes tiolato sobre las interacciones supramoleculares de los compuestos.
- Estudiar el fenómeno de luminiscencia para los compuestos sintetizados.

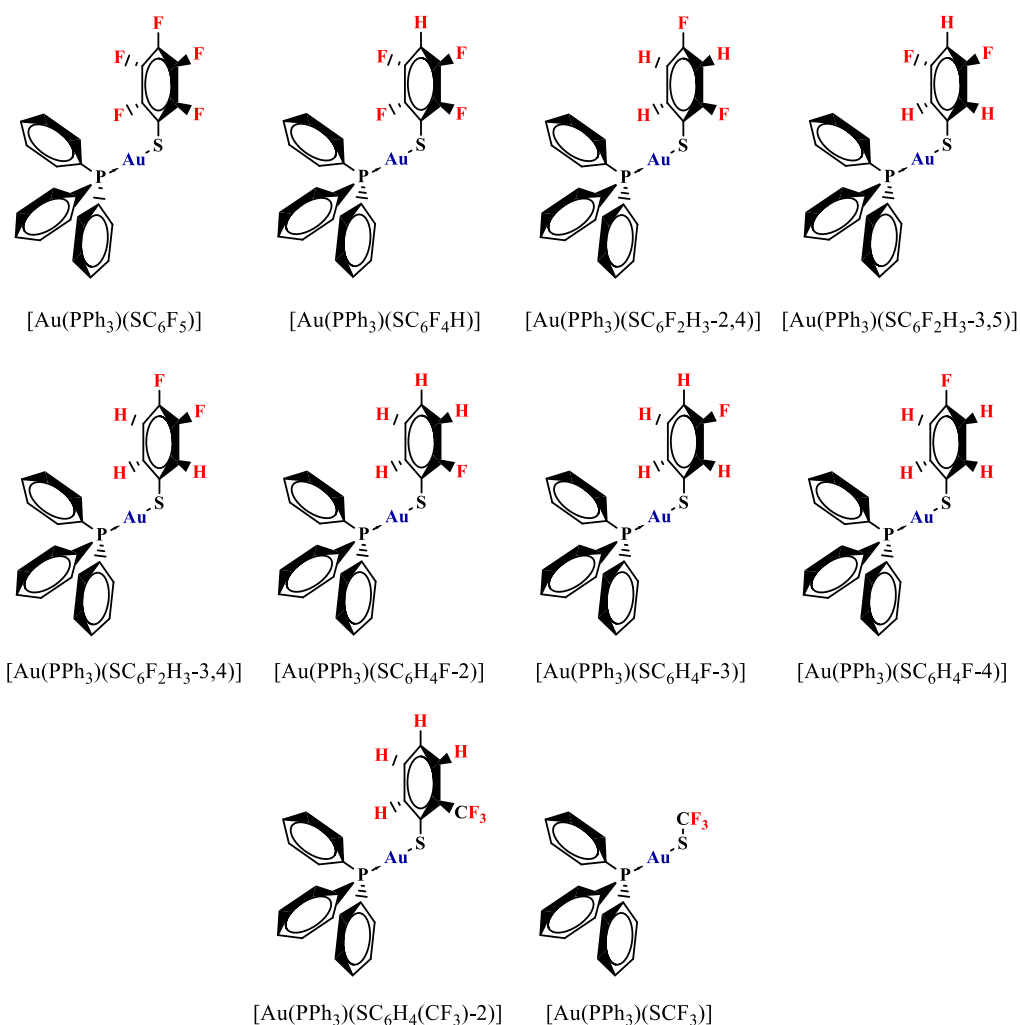


Figura 2. Serie de compuestos de coordinación de oro(I) a sintetizar y estudiar.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Oro

El oro es un metal que tiene color amarillo brillante y su símbolo es Au (del latín *aurum*). Es el metal más noble y tiene la más alta ductilidad y maleabilidad, su punto de fusión es 1063 °C. No es químicamente reactivo y tampoco es atacado por oxígeno, azufre ni por ácidos simples; solamente reacciona de forma rápida con los halógenos o con disoluciones que contiene o generen cloro, como el agua regia. Además, el oro tiene una conductividad térmica y eléctrica altas. Su número atómico es 79 y tiene un peso atómico de 196.967 g/mol. ^[1]

1.1.1 Química de coordinación del oro

La configuración electrónica del oro es $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ y puede presentar los estados de oxidación -1, 0, +1, +2, +3, +4 y +5. El Au^+ es el estado de oxidación más común en compuestos de coordinación, presenta una geometría lineal usualmente y son diamagnéticos, también llega a presentar una geometría trigonal y tetraédrica con diversos tipos de ligantes. Además, existen numerosos compuestos con Au^{3+} los cuales también son diamagnéticos, con una geometría cuadrada plana predominante. Los estados de oxidación con menor frecuencia son 1-, 2+, 4+ y 5+. Se ha encontrado la existencia del ion Au^- en sales tales como CsAu y FrAu las cuales son semiconductoras en estado sólido. A pesar de que se conocen varios compuestos que se pueden formular como especies de Au^{2+} la mayoría de ellos son especies de valencia mixta con Au^+ y Au^{3+} ; mientras que el resto de complejos de Au^{+2} son únicamente estables a baja temperatura dismutando con el aumento de ésta. Los compuestos con Au^{+4} son muy raros, siendo únicamente caracterizada la estructura de un compuesto con dos ligantes ditiolato, en una geometría cuadrada plana. Por otro lado, el Au^{+5} se tiende a estabilizar con la configuración d^6 ; sin embargo, este estado de oxidación ocurre solamente en fluorocompuestos presentando una geometría de coordinación octaédrica. ^[1]

1.1.2 Efectos relativistas

Un efecto relativista es el efecto experimentado por partículas que adquieren velocidades cercanas a la de la luz y que, por ello, se ven afectadas sus propiedades, particularmente su masa. Los efectos relativistas en química se deben a las altas velocidades de los electrones cuando se mueven cerca de un núcleo pesado.^[2] A lo largo de un periodo de la tabla periódica del grupo 1 al 18, existe un mayor efecto para el oro, donde el cociente entre el radio no relativista y el radio relativista presenta un mínimo para este elemento, Figura 3. Los efectos relativistas se ven reflejados en las propiedades de este átomo y en el de sus compuestos. El progreso en la química del oro fue posible a través de un estudio multidisciplinario, entre química inorgánica y química computacional, lo que permitió entender a mayor profundidad de su posición especial entre todos los metales dentro de la tabla periódica.^[3]

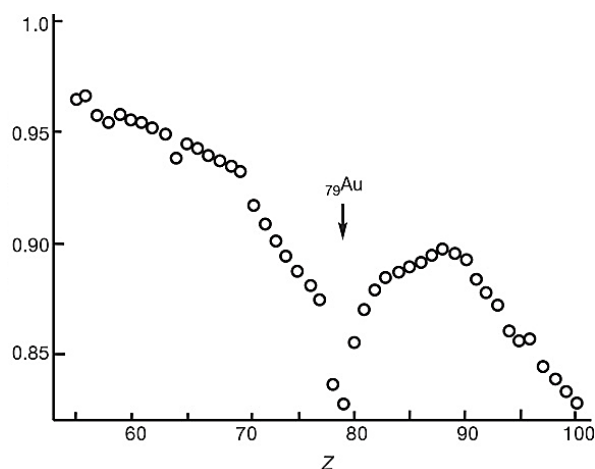


Figura 3. Contracción relativista de la capa 6s en los elementos Cs a Fm.

Los electrones s, que son los que más se aproximan al núcleo, son atraídos fuertemente por la alta carga nuclear y adquieren velocidades cercanas a la de la luz para tener un incremento relativista en velocidad y masa. Esta contracción del orbital 6s provoca una expansión de los orbitales 5d, es decir, se desestabilizan. La desestabilización produce un aumento en la energía del 5d, mientras que la energía del 6s disminuye y en un menor punto también se estabiliza el orbital 6p. Como consecuencia de esto existe una menor diferencia de energía entre los orbitales 5d y 6s, lo que da como resultado un traslape más efectivo, Figura 4. De

forma general, los efectos principales a un nivel de orbitales atómicos son la estabilización y contracción del orbital 6s, y la desestabilización y expansión del 5d. ^[4]

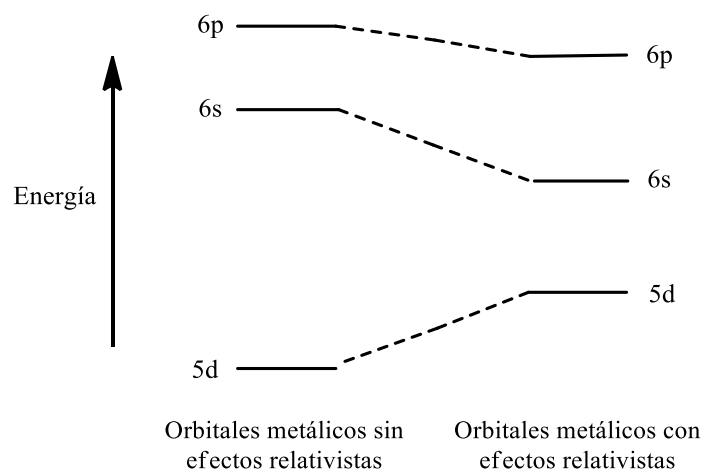


Figura 4. Orbitales de frontera del oro con y sin efectos relativistas.

Hay muchas consecuencias de este efecto en la química del oro: ^[5]

1. El color del oro. El oro tiene una absorción que comienza en 2.4 eV, atribuida a una transición de la capa llena 5d al nivel de Fermi (esencialmente la banda 6s). En consecuencia de esto refleja la luz roja y amarilla y absorbe fuertemente azul y violeta, Figura 5. La absorción análoga para la plata, sin embargo, se encuentra en el ultravioleta, en alrededor de 3.7 eV.



Figura 5. Colores del oro y la plata.

2. Una marcada reducción de las longitudes de enlaces covalentes que involucran átomos de oro se encuentra a menudo, y el radio covalente del oro es más pequeño que para la plata. Schmidbaur ha confirmado esto en los complejos isomorfos dicoordinados $[M(\text{PMes}_3)_2]\text{BF}_4$ ($M=\text{Ag}, \text{Au}$; Mes= mesitileno). La distancia del enlace Ag-P y Au-P son

2.4409(9) y 2.3525(10) Å, respectivamente, así que el oro dicoordinado es más pequeño que la plata por cerca de 0.09(1) Å. [6]

3. La desestabilización de los orbitales 5d permite la fácil formación del estado de oxidación +III en oro, pero este estado está casi ausente en plata; y la estabilización de los orbitales 6s explica la formación del estado de oxidación –I en oro, que es desconocido en plata. [3, 7]

1.1.3 Interacción aurofílica (Aurofilia)

El término *aurofilia* o *atracción aurofílica* ha sido usado extensamente para describir varios tipos de interacciones Au···Au dentro y entre compuestos de oro y sus consecuencias para las propiedades de los sistemas. Uno de los primeros químicos en hablar sobre este término fue Hubert Schmidbaur, el cual definió este término como “*la inesperada afinidad entre átomos de oro, aún con configuraciones electrónicas de capa cerrada y cargas eléctricas equivalentes*”. [8]

Considerando los efectos relativistas sobre los orbitales de valencia del oro, mencionados anteriormente, es como se ha llegado a explicar esta interacción entre centros metálicos de oro por diversos autores. Dado que la capa cerrada 5d¹⁰ del oro se desestabiliza ya no es químicamente inerte y puede interactuar con otros elementos, esto es, con otros átomos de oro u otros metales (Hg, Pb, Tl, Ag, Cu, Pt, Pd). [5, 9]

Estructuralmente los átomos de oro se aproximan entre sí a una distancia de equilibrio de entre 2.7-3.3 Å. Este intervalo incluye la distancia entre los átomos en el oro metálico (2.88 Å), se solapa con los intervalos de distancias establecidas para los pocos enlaces *reales* simples Au-Au (2.5-2.7 Å) y, además, resulta ser menor a la suma de los radios de van der Waals (3.32 Å). [5]

Un prerequisite para esta interacción aurofílica es el bajo número de coordinación que presenta el oro, dado que minimiza las repulsiones estéricas en las moléculas. Esto da lugar a que las conformaciones de los agregados sean escalonadas (cruzadas) o eclipsadas (paralelas) con las direcciones iguales u opuestas de las unidades individuales, en el caso de esta última, Figura 6. [10]

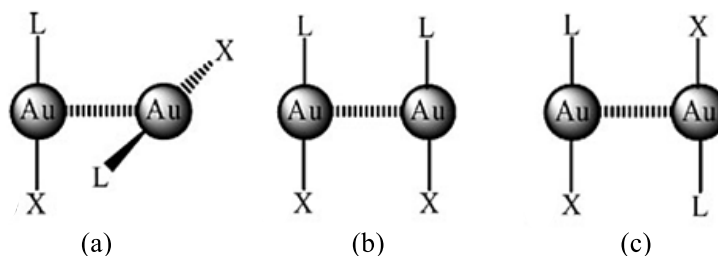


Figura 6. Conformación escalonada (a), eclipsada en misma dirección (b) y eclipsada en dirección opuesta (c).

Una de las primeras observaciones experimentales, que llevó al término *aurofilia*, fue la tendencia de compuestos mononucleares de oro dicoordinados a asociarse en dímeros, oligómeros, cadenas poliméricas, estructuras 2D o 3D. En la mayoría de los casos el principio “*el menor impedimento estérico del ligante produce la más alta dimensionalidad de la agregación*” normalmente se sigue como regla general en la formación de las estructuras finales. ^[11]

La típica coordinación lineal de los centros de oro(I) es frecuentemente distorsionada por la presencia de las interacciones aurofílicas, alejándose así del ángulo esperado de 180° . ^[11] Sin embargo, esta distorsión está en la dirección en que los átomos de oro se aproximan, indicando atracción, no repulsión, Figura 7. ^[10, 12]

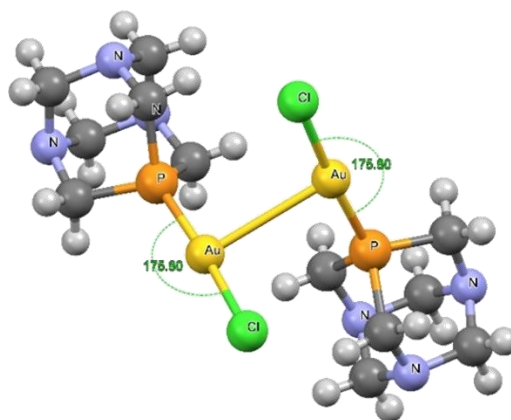


Figura 7. Distorsión en la geometría lineal alrededor del átomo de oro.

De cálculos teóricos la naturaleza de la atracción aurofílica es entendida como un efecto de dispersión con alguna contribución de transferencia de carga virtual. Una explicación más visual de este fenómeno ha sido propuesta por Pyykkö que describe la aurofilicidad como una “*inusualmente fuerte interacción de van der Waals*”. ^[13, 14]

1.1.3.1 Soportada, semisoportada y no soportada.

Debido a la estructura de los ligantes a los cuales los átomos de oro se encuentran unidos en ambos sitios de coordinación es posible categorizar a las interacciones aurofílicas en tres tipos: soportada, semisoportada y no soportada, Figura 8. ^[10]

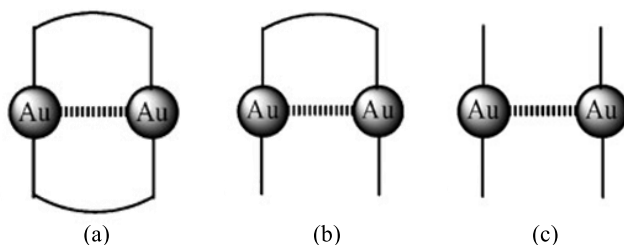


Figura 8. Tipos de interacción aurofílica: soportada (a), semisoportada (b) y no soportada (c).

Dos de ellas resultan ser interacciones intramoleculares dada la existencia de ligantes polidentados y el bajo número de coordinación del oro(I). La primera de estas interacciones es la *soportada* que ocurre cuando en ambos sitios de coordinación de los átomos de oro existen ligantes polidentados, generalmente bidentados, que fuerzan a que exista la interacción aurofílica. Junto con la interacción intramolecular se han informado casos donde ésta coexiste con interacciones intermoleculares formando estructuras de tipo cadena entre átomos de oro, Figura 9. ^[15]

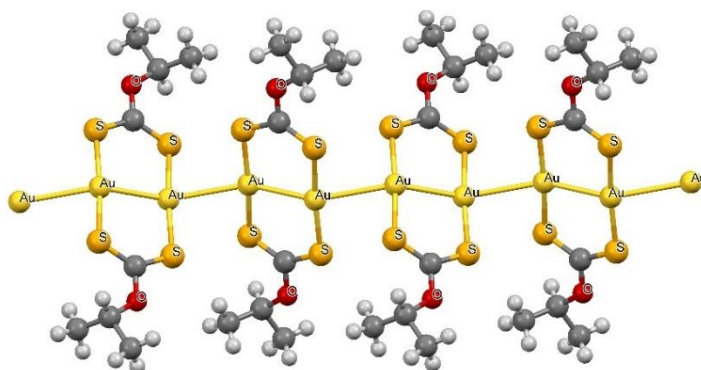


Figura 9. Estructura polimérica del catena-[[μ_2 -O-isopropilcarbonoditiolato]oro(I)]. ^[15]

El segundo tipo intramolecular es la *semisoportada* donde un ligante polidentado permite la unión de más de un centro metálico favoreciendo la interacción aurofílica. Sin embargo, es posible que esta interacción no sea intra- sino intermolecular debido a la alta flexibilidad que

pueden presentar algunos ligantes, tales como fosfinas bidentadas. ^[16] Un ejemplo de esto es la molécula $[\text{Au}_2(\text{dppp})(\text{BIT})_2]$ ($\text{BIT} = 2\text{-benzimidazoltiolato}$, $\text{dppp} = \text{bis}(\text{difenilfosfin})\text{propano}$), donde se producen contactos aurofílicos intramoleculares debido a las interacciones de los tiolatos con moléculas de ácido trifluoroacético. Retirar las moléculas de ácido trifluoroacético, haciendo uso de amoníaco, genera contactos aurofílicos intermoleculares no soportados por el ligante dada su flexibilidad, Figura 10.

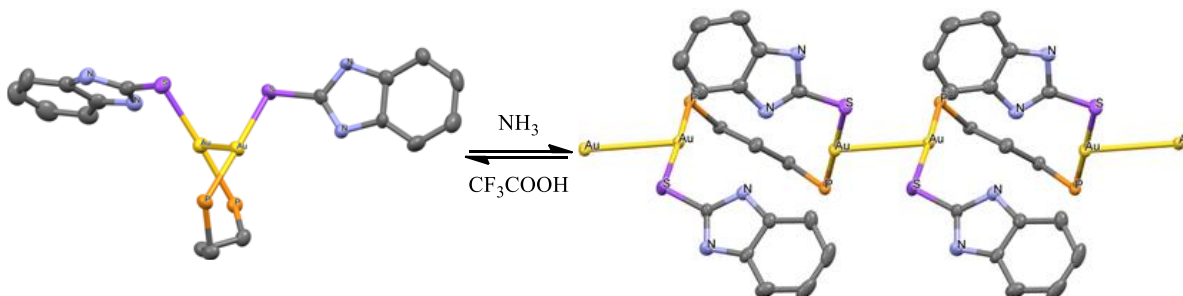


Figura 10. Representación intra- e intermolecular de la interacción aurofílica en $[\text{Au}_2(\text{dppp})(\text{BIT})_2]$ (anillos fenilos omitidos para mayor claridad). ^[16]

La interacción *no soportada* es aquella donde la aurofílicidad es intermolecular, dado que no existe un ligante polidentado que se encuentre uniendo a dos o más centros metálicos que participen en la interacción. La existencia de este tipo de interacciones se favorece con el uso de ligantes con bajo o nulo impedimento estérico que producen una alta agregación de las moléculas a través de interacciones aurofílicas. Esto es observado en el compuesto $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$, donde los centros metálicos se encuentran a una distancia de 2.9899 \AA formando una cadena polimérica, Figura 11. ^[17]

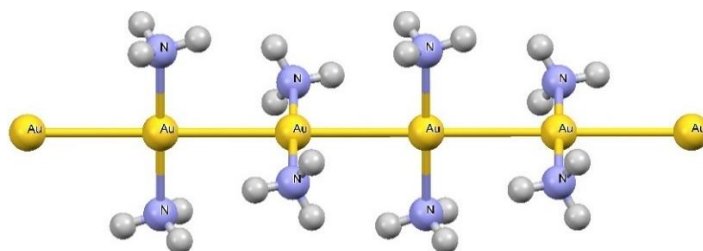


Figura 11. Estructura polimérica del $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$.

No siempre la existencia de centros metálicos de oro(I) produce interacciones aurofílicas, ya sea por un alto impedimento estérico de los ligantes o por el predominio de otras interacciones supramoleculares que proporcionen a la estructura cristalina mayor estabilidad.

Sin embargo, existen casos donde la interacción aurofílica muestra cooperatividad con otras interacciones en el arreglo cristalino. La principal interacción que llega a presentar cooperatividad con la interacción aurofílica es el puente de hidrógeno, tal como se muestra en las moléculas de la Figura 12 donde ambas interacciones están presentes en el arreglo cristalino de las moléculas. [18, 19]

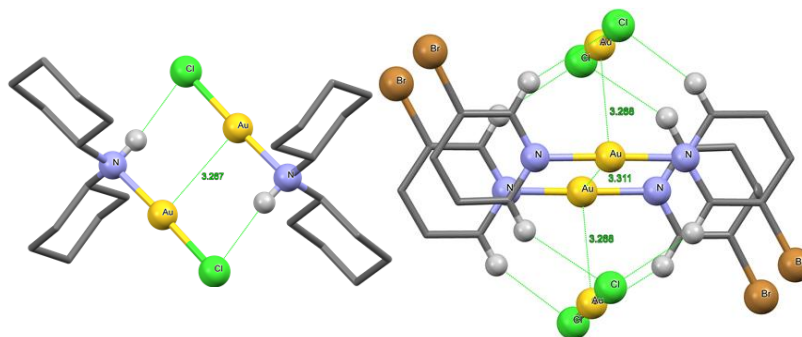


Figura 12. Estructuras de los compuestos $[\text{AuCl}\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}\}]$ y $[\text{Au}(3\text{-Br-py})_2](\text{AuCl}_2)$.

La aurofilicidad es un concepto útil en química sintética. Las principales ventajas de ésta en el diseño de estructuras moleculares son: la versatilidad y flexibilidad de las características geométricas de las interacciones aurofílicas y la baja energía de enlace de las interacciones individuales que permiten un auto-ensamble reversible. [20]

1.2 Fosfinas

Las fosfinas (PR_3) están dentro de los ligantes más importantes en la catálisis homogénea, y como consecuencia en toda la química organometálica. Todos los metales, particularmente los metales de transición tardíos (segunda y tercera serie), forman compuestos con estos ligantes trivalentes debido al par libre de electrones que posee el átomo de fósforo. El número de compuestos con metales de transición que contienen estos ligantes es inmenso, debido a la alta posibilidad de modificar los sustituyentes de la fosfina entre grupos alquilo, arilo, alcóxido o halógeno. [21] Esto tiene como consecuencia el controlar las propiedades estereoelectrónicas de las fosfinas mediante la elección de las propiedades electrónicas y de volumen de los grupos R. [22]

1.2.1 Propiedades estéricas y electrónicas

Como ya se mencionó, las fosfinas poseen un par de electrones libre que puede ser donado a un metal. Junto con esta característica de ser donadores σ estos ligantes también son aceptores π o ácidos π ; sin embargo, esta propiedad electrónica depende de los grupos R presentes en el ligante PR_3 . Para las fosfinas con grupos alquilo la acidez π es débil; los grupos arilo, dialquilamino y alcóxido son sucesivamente más eficaces en favorecer la acidez π . En el caso extremo del ligante PF_3 , la acidez π es tan grande como la encontrada en el CO. [23]

El orbital σ^* del enlace P-R es aquel que ejerce la función de aceptor π en el ligante PR_3 , Figura 13. El orden de acidez para incrementar el carácter π ácido es:



Para cuantificar el efecto electrónico de estos ligantes, Tolman comparó las frecuencias $\nu(\text{CO})$ de una serie de compuestos del tipo $\text{LNi}(\text{CO})_3$, incluyendo diferentes ligantes PR_3 . [24]

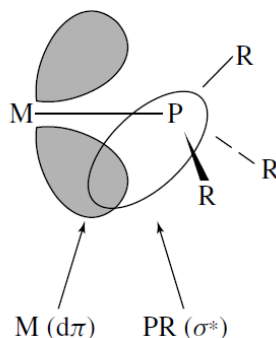


Figura 13. Orbital σ^* vacío de P-R ejerce la función de aceptor en compuestos M-PR_3 .

La segunda característica importante de los ligantes PR_3 es el tamaño estérico variable. Tolman también cuantificó este efecto estérico de las fosfinas con el *ángulo de cono* (Θ). Y lo obtuvo tomando un modelo de llenado de espacio del grupo $\text{M}(\text{PR}_3)$, desdoblado hacia atrás los sustituyentes R, y midiendo el ángulo de cono que contiene todo el ligante cuando el vértice del cono se encuentra en el metal, Figura 14. [24]

agregación de las moléculas a través de la interacción aurofílica, como se describe más adelante.

1.2.2 Compuestos de coordinación con oro(I)

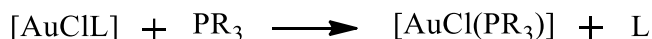
Los compuestos de coordinación de oro(I) con ligantes fosfinas son bien conocidos desde hace décadas. La fórmula típica de estos compuestos es $[\text{AuX}(\text{PR}_3)]$ donde X es un halógeno y PR_3 es una fosfina terciaria monodentada, aunque también existen compuestos de coordinación con este metal donde la fosfina es bidentada, tridentada o polidentada. El número de compuestos que contienen fosfinas terciarias como ligantes es grande debido a la utilización del fragmento AuL^+ , principalmente con $\text{L} = \text{PPh}_3$, en la síntesis de compuestos de oro(I). Sin embargo, en muchos casos la reactividad se centra en los otros ligantes y la unidad AuPPh_3^+ es sólo un precursor adecuado.

Los métodos más comunes para la síntesis son: ^[25, 26]

- a) Reducción de ácido tetracloroaurico con la fosfina terciaria que puede actuar tanto como agente reductor y como el ligante, es una reacción sencilla con altos rendimientos, que puede ser llevada a cabo con ligantes económicos y con una gran variedad de disolventes, sin ninguna precondition especial. Un equivalente del ligante es perdido en el proceso, y este aspecto necesita ser considerado.



- b) Desplazamiento de un ligante coordinado débilmente de $[\text{AuClL}]$ por un ligante fosfina. Compuestos con $\text{L} =$ sulfuro de alquilo o tetrahidrotiofeno (obtenido por reducción de $[\text{AuCl}_4]^-$ con SR_2 o SC_4H_8) son usados comúnmente como materiales de partida.



En el compuesto de coordinación $[\text{AuX}(\text{PR}_3)]$ es posible sustituir el ligante aniónico X por otros ligantes tales como tiolatos, acetiluros, o alcóxidos, entre los más comunes; e incluso

es posible la sustitución por un ligante neutro dando como consecuencia una especie catiónica de oro(I).

Dentro de las propiedades que tienen estos compuestos se encuentran la actividad catalítica [27, 28, 29], propiedades antitumorales [30, 31] y comportamiento luminiscente [32, 33].

Cuando el impedimento estérico del ligante es pequeño los compuestos de oro(I) con fosfinas, como otros compuestos de oro(I), se agregan en el estado sólido formando oligómeros mediante interacciones aurofílicas. [5] Dímeros, trímeros o cadenas poliméricas son observados, por ejemplo, con fosfinas primarias o con fosfinas secundarias. Los compuestos con fosfinas terciarias pequeñas, como $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$, $[\text{AuCN}(\text{PMe}_3)]$ o $[\text{AuCl}(\text{PCl}_3)]$, se encuentran agregados en el estado sólido a través de contactos $\text{Au}\cdots\text{Au}$ formando cadenas entre los centros metálicos de oro, Figura 16. [34, 35] Las fosfinas terciarias más voluminosas llegan a mostrar únicamente interacciones por dímeros, como $[\text{AuCl}(\text{TPA})]$ o $[\text{AuCl}(\text{DBP})]$ (TPA= 1,3,5-triaza-7-fosfoadamantano, DPA= 1-fenildibenzofosfol) [12].

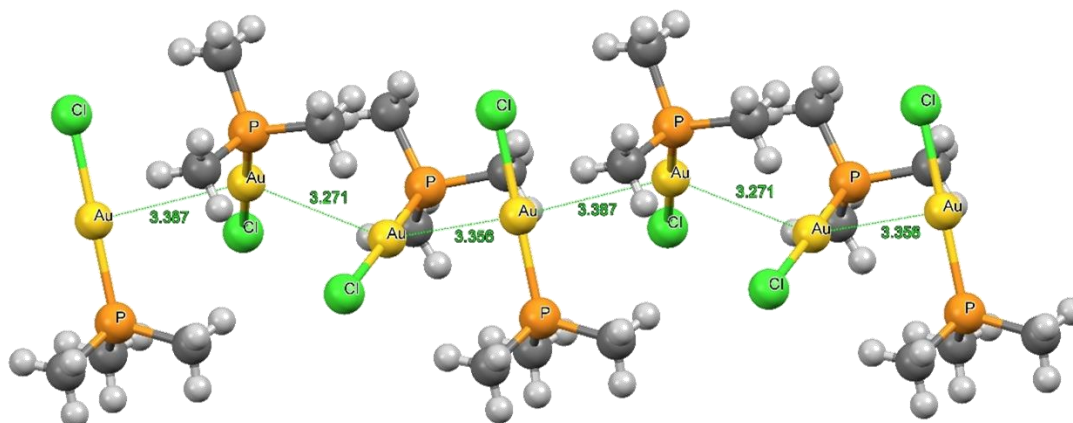


Figura 16. Cadena polimérica en el compuesto $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$.

Pyykkö y colaboradores realizaron un estudio teórico donde sugieren que la fuerza de la interacción aurofílica en compuestos del tipo $[\text{AuX}(\text{PH}_3)]$ aumenta del halógeno más duro (F) hacia el más blando (I), por lo que la distancia entre centros metálicos $\text{Au}\cdots\text{Au}$ en el dímero aumenta en la serie $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$. [36] Este estudio teórico concuerda con los resultados para la serie $[\text{AuX}(\text{PPh}_2\text{Me})]$, donde el dímero del compuesto con cloruro tiene una distancia entre los átomos de oro de $3.230(2)$ Å, mientras que los dímeros de los compuestos con bromuro y yoduro tienen una distancia de $3.119(2)$ y $3.104(2)$ Å, respectivamente. [37]

1.3 Tiolatos

Entre la gran variedad de ligantes aniónicos que pueden sustituir los halógenos en compuestos de oro son destacables los que contienen azufre como átomo donador. Los tiolatos son especies aniónicas que se derivan de los tioles, compuestos orgánicos análogos de los alcoholes donde el oxígeno es sustituido por azufre. Los tiolatos han sido usados ampliamente como ligantes en la química de coordinación, son ligantes blandos y son fuertes donadores de densidad electrónica con afinidad por ciertos metales de transición, con los que forman fuertes enlaces de coordinación los cuales resultan en una amplia gama de estructuras. [38]

Estos ligantes (RS^-) presentan una gran capacidad para modificar su habilidad coordinante, y el manipular las propiedades estéricas y electrónicas se puede lograr mediante la variación de la basicidad y volumen del sustituyente R.

1.3.1 Fluorotiolatos

Se ha observado que dependiendo de la basicidad de los sustituyentes R los tiolatos estabilizan compuestos de coordinación monoméricos o poliméricos. Una manera de ajustar la basicidad es mediante la introducción de átomos de flúor en el sustituyente. Esta basicidad puede ser determinada mediante los valores de electronegatividad de Mulliken-Jaffé de los grupos tiolato, donde la electronegatividad es mayor en el grupo tiolato con mayor número de átomos de flúor y es menor para aquellos con menor cantidad de átomos de flúor, Figura 17.

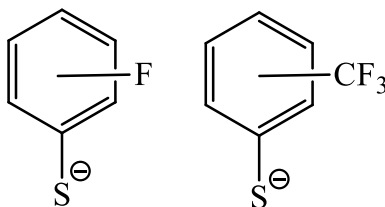


Figura 17. Estructura de ligantes bencenfluoroazufrados.

La sustitución de hidrógeno por flúor tiene dos consecuencias generales, la primera es topológica producto del cambio de dimensiones entre el H y el F, la segunda es electrónica derivada de la diferencia de carácter electroatractor entre ambos átomos. Es posible generalizar, que una molécula parcial o totalmente fluorada es distinta electrónicamente a su análoga no fluorada. ^[39] Al disminuir la basicidad del átomo de azufre debido a la polarización de la densidad electrónica hacia el sustituyente R se favorece la retrodonación por parte del metal hacia el tiolato. ^[40]

1.3.2 Compuestos de coordinación con oro(I)

Los compuestos de coordinación de oro(I) con tiolatos son ampliamente conocidos debido a la gran cantidad de sustituyentes que pueden contener este ligante. Desde tiolatos con sustituyentes alquilo, arilo, ácidos carboxílicos, aminos, heterociclos y hasta moléculas con relevancia biológica (como bases nitrogenadas o azúcares) son posibles sintetizar y coordinar a un centro metálico de oro(I) dada la alta afinidad de éste por el azufre. La fórmula de estos tiolatos de oro(I) es $[Au(SR)]$, y una de sus principales características es ser altamente insolubles en los disolventes más comunes. Estructuralmente estos compuestos son cadenas poliméricas o anillos -S-Au- debido a la dicoordinación del oro(I).

Los primeros usos de estos tiolatos de oro(I) fueron en el tratamiento de la artritis reumatoide. Compuestos como aurotioglucosa (Solganol), aurotiosulfato de sodio (Sanocrisina), aurotiomalato de sodio (Miocrisina) y el compuesto de Au(I) del ácido 4-amino-2-mercaptobenzoico (Krysolgan) fueron y son usados en el tratamiento contra esta enfermedad y otras, Figura 18. ^[41]

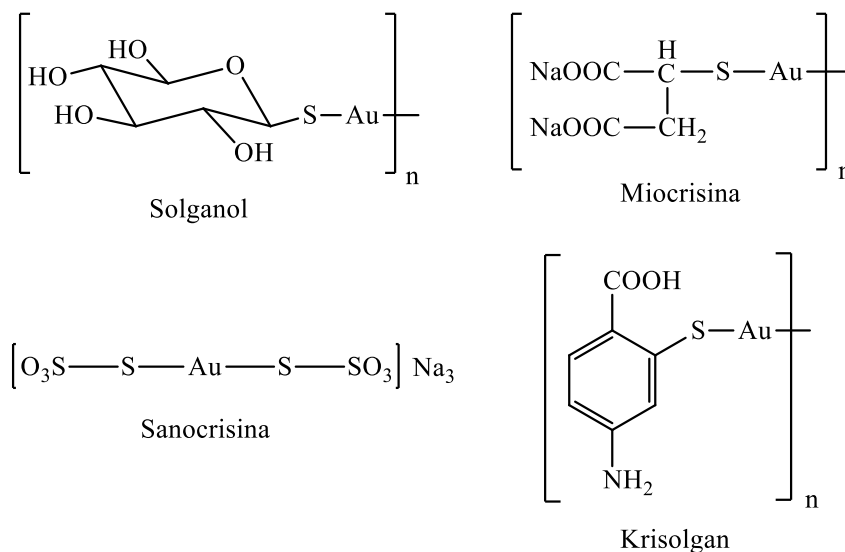


Figura 18. Fármacos usados en el tratamiento contra la artritis reumatoide.

La baja eficiencia de estos tiolatos como fármacos, consecuencia de su baja solubilidad, condujo a la síntesis de compuestos más liposolubles haciendo uso de fosfinas. Coates y colaboradores, en 1966, fueron los primeros en sintetizar este tipo de derivados con fórmula $[\text{Au}(\text{SR})(\text{PR}_3)]$, utilizando trietilfosfina y una serie de tiolatos alifáticos y aromáticos. ^[42] Posteriormente, en el año de 1985, fue sintetizado un compuesto monomérico de oro(I) con trietilfosfina y tetraacetiltioglucosa, conocido por su nombre comercial Auranofín, Figura 19. ^[41] Este fármaco es ampliamente usado en el tratamiento contra la artritis reumatoide hoy en día.

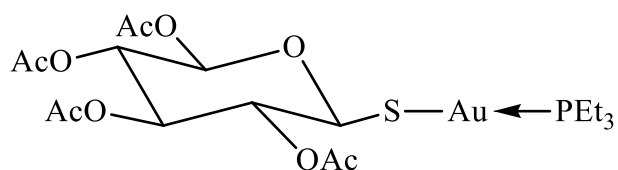


Figura 19. Estructura del fármaco Auranofín.

Hasta el año de 1992, Delgado y Hernández realizaron una variante a los compuestos de coordinación sintetizados por Coates, utilizando en su estudio trifetilfosfina y de igual manera tiolatos alifáticos y aromáticos. Sin embargo, el método de síntesis para estos compuestos con fórmula $[\text{Au}(\text{SR})(\text{PPh}_3)]$ fue distinto, ya que utilizaron sales de plomo(II). ^[43] Esta reacción es más conveniente al precipitar cloruro de plomo(II) como coproducto de reacción.

Este tipo de moléculas, al tener un centro metálico de oro(I), es posible que presenten aurofilicidad y es por ello que grupos de investigación les han estudiado con el fin de comprender este fenómeno y cómo inducirlo en los compuestos de coordinación. Fackler y colaboradores, al sustituir el átomo de cloro por feniltiolato (SPh) en la molécula $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (la cual es un monómero en estado sólido) mostró aurofilicidad en la estructura cristalina a pesar de ser un ligante más voluminoso. ^[44]

De igual forma Onaka, mostró que la sustitución de cloro por 4-piridíntiolato (S-4-py) induce una estructura de tetrámero con interacciones aurofílicas y de apilamiento $\pi \cdots \pi$. ^[45] Sin embargo, no siempre la sustitución de tiolatos sobre la molécula $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ induce una interacción aurofílica. Esto se demuestra en la molécula $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$ sintetizada por Yanagida, la cual no presenta interacción aurofílica, sino que únicamente hay apilamientos $\pi \cdots \pi$ entre los anillos aromáticos fluorados y no fluorados. ^[46]

Estas estructuras, sugieren que la presencia de la interacción aurofílica depende de un intrincado balance entre los efectos estéricos y electrónicos tanto de los ligantes tiolato como de las fosfinas. Existen muchos ligantes de tipo tiolato con una vasta variedad de sustituyentes, pero son escasos los compuestos de coordinación de oro(I) que presentan átomos de flúor en el tiolato. Es por ello el interés de sintetizar compuestos del tipo $[\text{Au}(\text{SR}_\text{F})(\text{PPh}_3)]$, utilizando átomos de flúor y grupos trifluorometilo en su estructura.

1.4 Química supramolecular.

La química supramolecular fue definida en 1978 por uno de sus principales exponentes, Jean-Marie Lehn, con la declaración: “*Así como hay un campo de química molecular basado en el enlace covalente, existe un campo de química supramolecular, la química de los ensamblados moleculares y de los enlaces intermoleculares*”. Coloquialmente ésta es definida como la “*química más allá de las moléculas*” y se ocupa de entidades organizadas de alta complejidad que resultan de la asociación de dos o más especies químicas manteniéndose unidas por fuerzas intermoleculares. Esa definición cubre un área muy amplia

de fenómenos químicos y estructurales, que se extiende a moléculas biológicas, compuestos de coordinación, y nuevos materiales, Figura 20. ^[47]

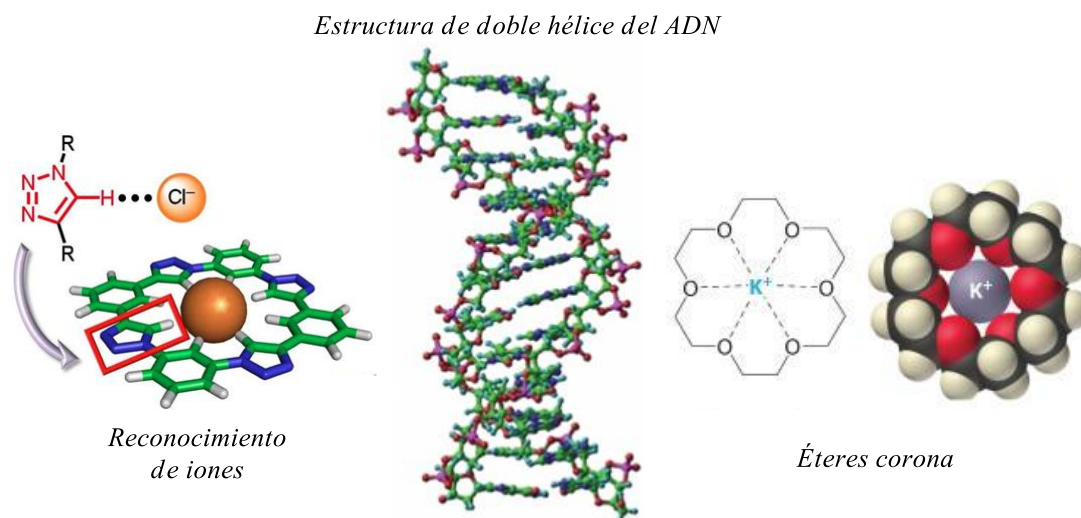


Figura 20. Ejemplos de estructuras supramoleculares

Por operar con enlaces covalentes, la química inorgánica y orgánica han creado una gran cantidad de diversas moléculas, con extraordinarias composiciones y estructuras. La química orgánica ha demostrado su importancia al llevar a cabo síntesis de complejas moléculas de origen natural, y también estructuras que nunca han existido. La química inorgánica a su vez, llevó a cabo la síntesis de compuestos sin carbono, tales como heterociclos inorgánicos y polímeros. ^[47] La cooperación entre ambas resulta en la química de coordinación (con ligantes orgánicos coordinados a átomos metálicos o iones a través de átomos donadores tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, etcétera). A su vez, estos compuestos de coordinación pueden asociarse a través de interacciones intermoleculares en ensamblados supramoleculares. Estas interacciones intermoleculares son tales como puente de hidrógeno, interacciones de tipo π , interacciones metal-no metal, interacciones por puente de halógeno, interacciones de capa cerrada, entre otras.

1.4.1 Arquitecturas supramoleculares

Muchos materiales supramoleculares de oro están formados como un resultado de interacciones oro-oro ($\text{Au}\cdots\text{Au}$) u oro-heterometal ($\text{Au}\cdots\text{M}$). Además de estas interacciones

entre centros metálicos, entre las cuales las interacciones aurofílicas son especialmente frecuentes, muchas entidades supramoleculares se encuentran formadas por otras interacciones intermoleculares. [5]

Las interacciones intermoleculares o también llamadas supramoleculares, se caracterizan por tener distancias interatómicas más largas que enlaces covalentes sencillos, pero más cortas que las distancias interatómicas de van der Waals de los átomos involucrados. Estas interacciones son con bastante frecuencia observadas en las determinaciones de estructuras cristalinas y representan interacciones más débiles que enlaces covalentes pero lo suficientemente fuertes como para influenciar en la geometría de los átomos de las moléculas involucradas y así mantenerlas juntas, ya sea formando desde dímeros hasta asociaciones supramoleculares de mayor tamaño. [48, 49]

Además de las interacciones intermoleculares también existen las interacciones intramoleculares, donde estas últimas conducen a la formación de anillos dentro de la molécula, que son de considerable importancia en el arreglo espacial de los átomos en la molécula. [50,47] En algunos casos las interacciones no son fuertes y debido a ello no pueden prevalecer en solución, pero pueden tener un mayor efecto en la construcción del cristal.

Realizando un análisis estructural de la molécula a sintetizar, puede hacerse uso de las interacciones intramoleculares e intermoleculares para conducir a un cierto arreglo estructural de los átomos en las moléculas o entre las moléculas, respectivamente. Es por ello que es importante mencionar algunas de las distintas interacciones supramoleculares que pueden estar presentes en las moléculas de este trabajo.

1.4.2 Puente de hidrógeno

Los puentes de hidrógeno son una especial interacción secundaria y de las más importantes interacciones no covalentes en el diseño de arquitecturas supramoleculares, debido a su fuerza y alto grado de direccionalidad. Representa un especial tipo de interacción dipolo-dipolo entre un donador de protón (D) y un aceptor de protón (A). Los donadores en el puente de hidrógeno son grupos con un átomo de hidrógeno unido a un átomo

electronegativo (como nitrógeno, oxígeno o carbono), por lo tanto, forma un dipolo con el átomo de hidrógeno que lleva a una a pequeña carga positiva. Los aceptores en el puente de hidrógeno son dipolos con átomos electroattractores por el que la carga positiva del átomo de hidrógeno puede interactuar. ^[51]

La fuerza del puente de hidrógeno puede ser muy diferente entre varios sistemas y depende de la electronegatividad del átomo al que el átomo de hidrógeno está unido, junto con la geometría que el puente de hidrógeno adopta en la estructura. Típicamente, la fuerza de esta interacción se encuentra en el intervalo de 4-60 kJ/mol, y en algunos casos compuestos ácidos tienen energías de puente de hidrógeno de 120 kJ/mol. ^[51]

	<i>Fuerte</i>	<i>Moderado</i>	<i>Débil</i>
Interacción D-H...A	Principalmente covalente	Principalmente electrostático	Electrostático
Energía de interacción (kJ/mol)	60-120	16-60	<12
Longitud H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
Longitud D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulo de interacción (°)	175-180	130-180	90-150

Tabla 1. Propiedades de las interacciones por puente de hidrógeno.

Los puentes de hidrógeno vienen en una amplia gama de longitudes, fuerzas y geometrías que pueden ser divididas en tres categorías (Tabla 1). Una interacción fuerte es algo similar en carácter a un enlace covalente, por lo que el átomo de hidrógeno está más cerca del punto central de los átomos donadores y aceptores. Los puentes de hidrógeno fuertes están formados entre ácidos fuertes y un buen aceptor de puentes de hidrógeno, ejemplos como el anión HF_2^- y la esponja de protones, Figura 21.

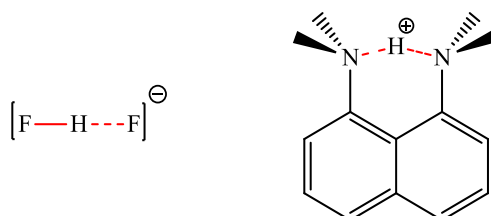


Figura 21. Puentes de hidrógeno fuertes.

Cuando los puentes de hidrógeno son de una fuerza intermedia se encuentran formados por grupos donadores neutros y aceptores neutros por medio de pares de electrones libres como, por ejemplo, la dimerización de ácidos carboxílicos o asociaciones de alcoholes por medio de sus grupos O-H, Figura 22.

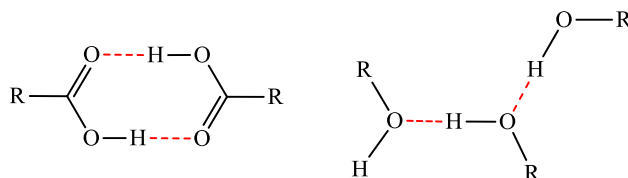


Figura 22. Puentes de hidrógeno de fuerza media.

Los puentes de hidrógeno débiles juegan un rol en la estabilización estructural y pueden ser significativos cuando una gran cantidad de ellos actúan en conjunto. Tienden a ser no lineales e involucran grupos no convencionales tales como donadores C-H, y grupos aceptores como anillos aromáticos π , alquenos o alquinos. Mientras que los puentes de hidrógeno con donadores C-H son los más débiles de la escala energética de puentes de hidrógeno, la presencia de átomos electronegativos cercanos al átomo de carbono puede aumentar significativamente la acidez del protón en C-H, resultando en un dipolo significativo, Figura 23.

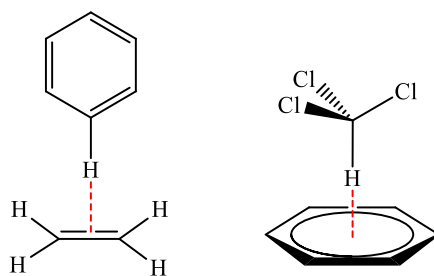


Figura 23. Puentes de hidrógeno débiles.

La importancia de las interacciones de los puentes de hidrógeno en la ingeniería de cristales es importante en sistemas orgánicos y en química de coordinación. Existen muchos grupos funcionales que son empleados en el diseño de estructuras cristalinas como lo son ácidos carboxílicos, aminas, amidas, halógenos, entre otros. Los tipos de geometrías que pueden ser adoptados en un puente de hidrógeno se muestran en la Figura 24.

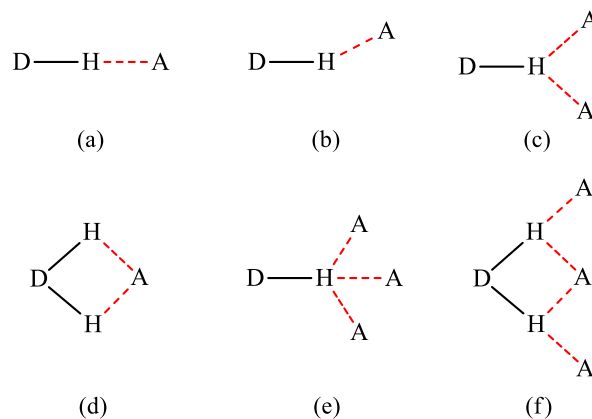


Figura 24. Tipos de geometrías de puentes de hidrógeno: (a) lineal; (b) curvado; (c) donador bifurcado; (d) aceptor bifurcado; (e) trifurcado; (f) tres centros bifurcados.

1.4.3 Interacciones tipo π

Hunter y Sanders a principios de los noventa establecieron un modelo aceptado extensamente que ofrecía “principios básicos” cualitativos para comprender y anticipar interacciones aromático-aromático, basados principalmente en suposiciones acerca de la polarizabilidad de sistemas π y argumentos electrostáticos. ^[52]

Estos autores y otros notaron que la densidad electrónica π en la mayoría de los anillos aromáticos crea un momento cuadrupolar con carga parcial negativa sobre ambas caras aromáticas y una carga parcial positiva alrededor de la periferia. Figura 25.

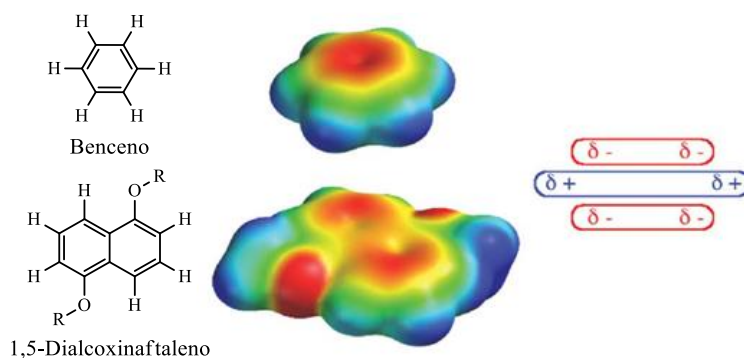


Figura 25. Momento cuadrupolar cualitativo de anillos aromáticos ricos en densidad electrónica.

Dos de estos momentos cuadrupolares en proximidad deberían evitar el apilamiento paralelo cara-cara (centrado en las caras), encontrándose a favor las interacciones perpendiculares de borde-cara (en forma de T) o de apilamiento paralelo descentrado (desplazamiento paralelo).

Figura 26. [52, 53]

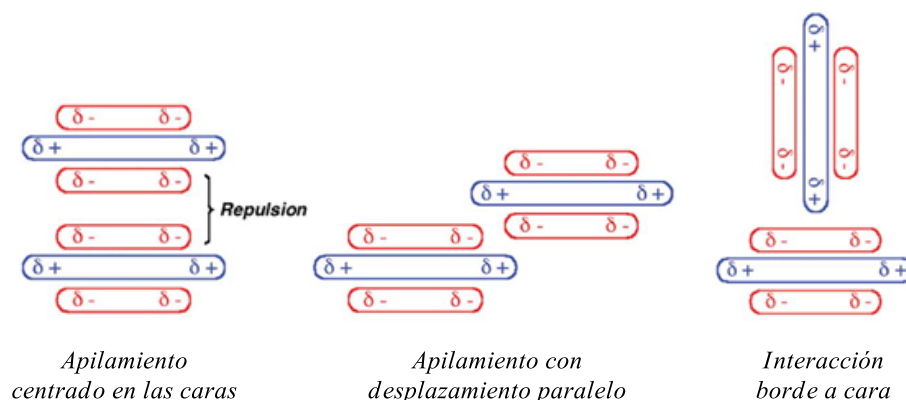


Figura 26. Modelos de apilamiento entre anillos aromáticos.

Notablemente, el modelo Hunter y Sanders, predice que la situación es completamente diferente cuando uno de los miembros de un par aromático posee grupos fuertemente electroattractores (nitro, carbonilo, halógenos) que polaricen la densidad electrónica π fuera del núcleo aromático con relación a un anillo aromático no sustituido, como benceno o naftaleno. Figura 27. [52, 53]

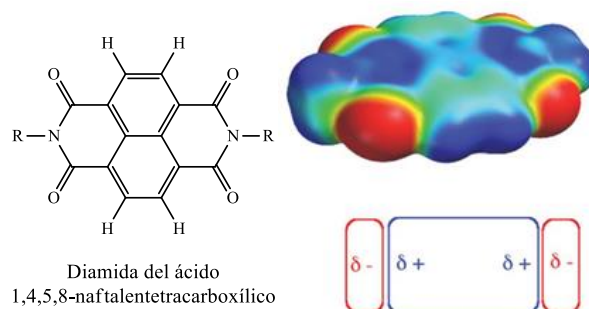


Figura 27. Momento cuadrupolar cualitativo de un anillo aromático con grupos electroattractores.

Una inversión en la dirección del momento cuadrupolar da como resultado un área central de relativa deficiencia electrónica, estableciendo así la disponibilidad para la atracción electrostática con un anillo aromático rico en densidad electrónica en el centro, dando lugar al apilamiento paralelo centrado en las caras, Figura 28. [52]

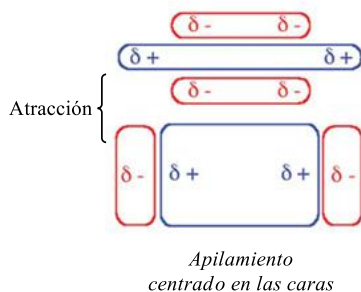


Figura 28. Apilamiento entre anillo aromático rico y deficiente en densidad electrónica.

Este modelo del momento cuadrupolar sirve para explicar la variedad de geometrías observadas en este tipo de interacciones. La orientación relativa de las dos moléculas que interactúan es determinada por las repulsiones electrostáticas entre los dos sistemas π .^[51]

Otro ejemplo sobre la inversión del momento cuadrupolar en un sistema aromático viene dado por la molécula de hexafluorobenceno, la cual presenta un momento cuadrupolar contrario al del benceno. En este caso es igualmente favorecida la interacción de apilamiento centrado en las caras entre el hexafluorobenceno y el benceno, dada la deficiencia electrónica del hexafluorobenceno en la región central y la zona rica en densidad electrónica del benceno. Figura 29.^[53]

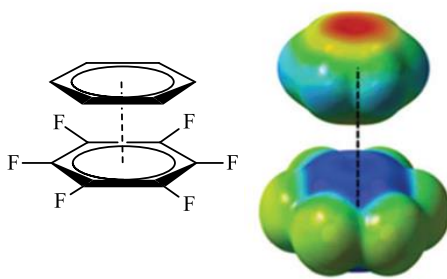


Figura 29. Apilamiento centrado en las caras entre benceno y hexafluorobenceno.

Por otro lado, la interacción borde a cara da lugar a motivos estructurales tales como el anillo aromático hexagonal del fenilo que se encuentra a menudo en compuestos que contienen tres o más anillos aromáticos, tales como complejos metálicos con trifenilfosfina (PPh_3). Un estudio de las interacciones π en la estructura cristalina de compuestos de coordinación encontró que un apilamiento con desplazamiento paralelo es el más común, con el vector entre los centroides de los anillos que forman un ángulo de aproximadamente 20° y distancias hasta 3.8 \AA .^[54]

1.4.4 Puente de halógeno

La mención más temprana de un complejo de adición de una molécula de dihalógeno con una base de Lewis parece ser $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{I}_2$, descrita por Guthrie en 1863. En 1949, el complejo formado por I_2 y benceno fue descrito. ^[55] Más tarde, durante los años cincuenta y temprano en los sesentas, Hassel y su equipo de trabajo se volvieron pioneros en estudios de difracción de compuestos de adición cristalinos formados por interacciones de dihalógenos con varias bases de Lewis. ^[56, 57]

Los años setentas y ochentas vieron investigaciones experimentales extensas para incluir la espectroscopía infrarroja de complejos base de Lewis-dihalógeno. A finales de los noventa y en años recientes, se vio un fuerte crecimiento en el número de publicaciones que involucraban aplicaciones de puentes de halógeno en química y materiales. Figura 30. ^[55]

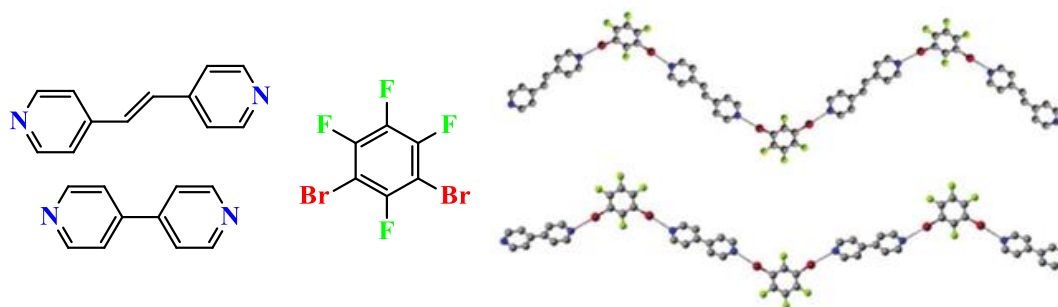


Figura 30. Interacciones por puente de halógeno entre 1,3-dibromotetrafluorobenceno y 4,4'-etan-1,2-diilpiridina o 4,4'-dipiridina.

Dado el interés de comprender este tipo de interacción supramolecular, fue que varios grupos de investigación en modelos computacionales estudiaron la topología de la densidad electrónica de diversas moléculas con átomos de halógeno unidos covalentemente. Esto dio como resultado mapas de potencial electrostático, mostrando así la existencia de regiones de potencial positivo, denominado *agujero sigma*, que se encuentra confinado en el alargamiento sobre el eje del enlace covalente R-X. ^[58] Un ejemplo de esto son las moléculas del tipo CF_3X en la Figura 31, para los diferentes átomos de halógeno. ^[59]

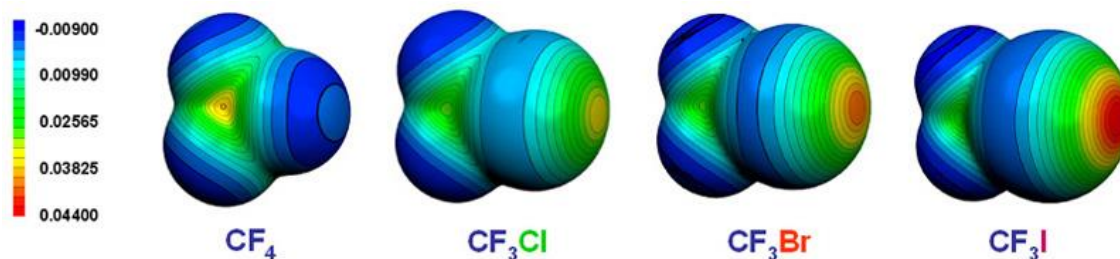


Figura 31. Mapas de potencial electrostático para CF_4 , CF_3Cl , CF_3Br y CF_3I mostrando el agujero σ sobre los átomos de halógeno.

El agujero sigma se refuerza con la capacidad electroattractora del resto de la molécula al que el átomo de halógeno se encuentra unido. ^[60] Es importante mencionar que el agujero sigma se refuerza con la polarizabilidad del átomo de halógeno; por lo tanto, la fuerza de unión se da en el orden $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ (el átomo de flúor puede actuar como un donador en un puente de halógeno, sólo cuando está unido a grupos electroattractores fuertes). ^[61, 62]

Con evidencia experimental, en 2009 la IUPAC introdujo la definición de puente de halógeno como: “Una interacción atractiva entre átomos de halógeno X de una molécula o fragmento R-X en donde R es un grupo más electronegativo que X o es el mismo X, y un átomo o grupo de átomos A en la misma molécula R-X o en una diferente molécula B, donde existe la evidencia de la formación de la interacción”. ^[63]

De la misma forma que el puente de hidrógeno, la interacción entre el halógeno y el donador debe cumplir una distancia menor a la de los radios de van de Waals para los diferentes halógenos. En el año de 1963, Sakurai realizó un análisis de estructuras cristalinas y encontró en el estado sólido, que los contactos $\text{R-X}\cdots\text{X-R}$ ocurren de forma preferente en dos geometrías las cuales fueron descritas posteriormente por Desiraju y Parthasarathy quienes clasificaron al puente de halógeno en dos tipos. Figura 32. ^[64]

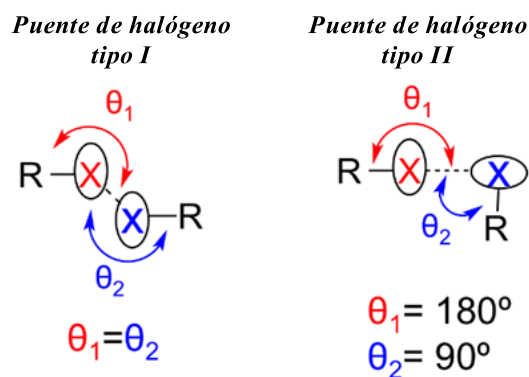


Figura 32. Tipos de puente de halógeno.

En puente de halógeno de *tipo I* se ha encontrado para todos los halógenos, y aún se encuentra a discusión si se llega a considerar un puente de halógeno formal según la definición de la IUPAC puesto que en este tipo de geometría el traslape entre la región electrofílica y nucleofílica es casi nula.

En cambio, el puente de halógeno *tipo II* se ha encontrado entre átomos de I y Br los cuales poseen una capacidad de polarización mayor que otros halógenos. Según un análisis de datos cristalográficos, esta geometría de puente de halógeno es la más frecuente en los sistemas cristalinos y se apega a la definición de la IUPAC, ya mencionada. ^[65]

Los átomos de flúor tienen una menor participación en este tipo de interacción en comparación con los otros halógenos, esto se debe a que el átomo de flúor es el más pequeño y el menos polarizable de todos ellos, y su capacidad como electrófilo hacia un nucleófilo (bases de Lewis) en un puente de halógeno es muy reducida. Pero, estudios teóricos y experimentales de densidad de carga sugieren la posibilidad de que la nube electrónica del átomo de flúor se polarice. ^[66]

Hay casos de moléculas donde existen contactos $F \cdots F$ donde un átomo de flúor actúa como donador y otro como aceptor, que es también conocido como un contacto de tipo II, diferenciándolo del contacto dispersivo tipo I que es sólo una consecuencia del decremento de la repulsión más que el incremento de la atracción, Figura 33. ^[67]

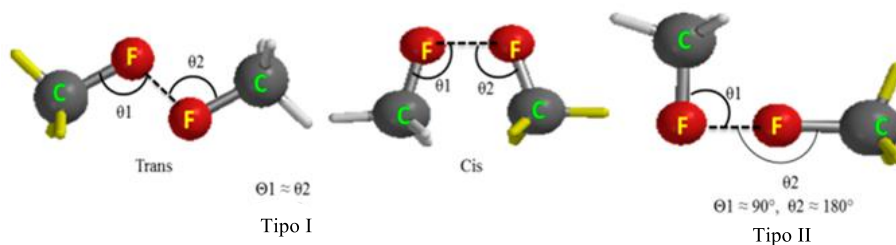


Figura 33. Tipos de contactos F...F.

Un ejemplo claro de la existencia de ambos tipos de contacto F...F bien definidos es en la molécula 4,4'-bis(pentafluorofenil)-2,2'-bi-1,3-tiazol. El contacto tipo I entre átomos de flúor tiene una distancia 2.824 Å, y el contacto tipo II tiene una distancia de 2.663 Å, ambos estabilizan la estructura cristalina junto con apilamientos $\pi \cdots \pi$. La interacción de tipo II es bastante corta; sin embargo, un átomo de flúor se encuentra participando en una interacción sustituta con un átomo de azufre. Figura 34. ^[67]

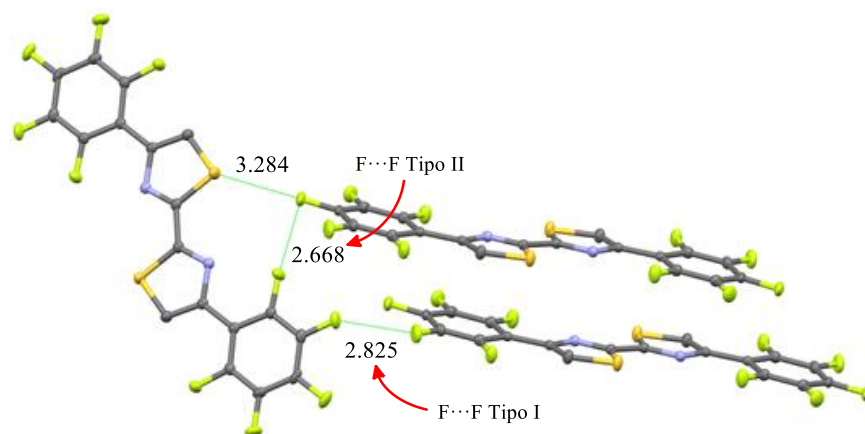


Figura 34. Puentes de halógeno F...F en el 4,4'-bis(pentafluorofenil)-2,2'-bi-1,3-tiazol.

1.4.5 Interacción Au...NM

Dado que el centro metálico en los complejos de oro usualmente presenta un carácter ácido, el contacto Au...NM se forma más fácilmente conforme la basicidad del no metal aumente y la acidez del oro aumente, dependiendo de los ligantes unidos a éste. Por lo tanto, hay muchas interacciones débiles de oro con halógenos, entre complejos catiónicos de oro y haluros o aniones en los que los halógenos formen parte. ^[5] Sin embargo, la mayoría de estos

contactos entre iones son individuales y por lo tanto no generan estructuras supramoleculares.^[68] Aunque en algunos casos los contactos catión-anión pueden dar lugar a estructuras extendidas donde los cationes de oro se agregan vía interacciones aurofílicas en cadenas infinitas lineales.

Junto con estos contactos entre átomos de oro con halógenos, los contactos con no metales, como calcógenos, pueden encontrarse presentes en algunos casos, Fig. 35.^[69] Los más frecuentes son con oxígeno o azufre, pero en muchos de estos casos las interacciones con oxígeno se presentan por interacciones iónicas con el anión (NO_3^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^-).^[5]

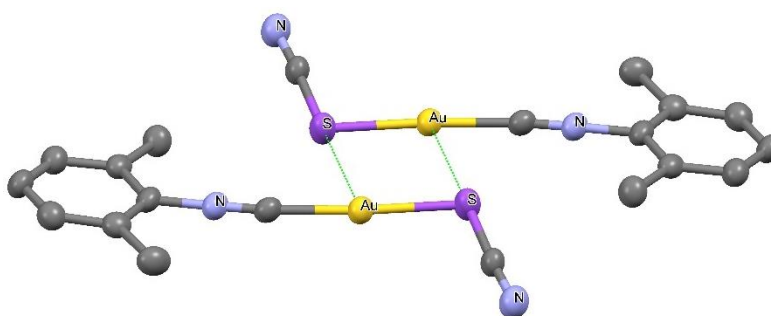


Figura 35. Interacciones $\text{Au}\cdots\text{S}$ en el dímero de $[\text{Au}(\text{SCN})\{\text{CN}(2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)\}]$.

Además, incluso pueden llegar a presentar estructuras donde las interacciones aurofílicas y las interacciones $\text{Au}\cdots\text{NM}$ cooperan entre sí para dar mayor estabilidad al arreglo cristalino. Tal como ocurre en el compuesto $[\text{Au}(\text{SCN})(\text{PMe}_3)]$, donde cuatro moléculas actúan en conjunto para formar una estructura de tipo silla entre cuatro átomos de oro y dos de azufre, Figura 36.^[69]

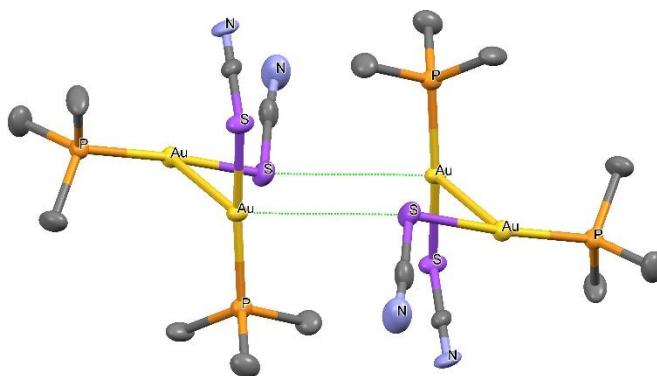


Fig. 36. Interacciones $\text{Au}\cdots\text{S}$ en el tetrámero de $[\text{Au}(\text{SCN})(\text{PMe}_3)]$.

1.4.6 Ensamblaje supramolecular de compuestos de oro(I).

Las interacciones aurofílicas pueden producir fascinantes estructuras supramoleculares y son conocidas por impartir energías de estabilización a sus estructuras cristalinas en el intervalo de 7-12 kcal/mol. Esta última observación atrajo la atención, ya que su energía es comparable a las moléculas asociadas por puentes de hidrógeno convencionales. Por lo tanto, se planteó la posibilidad de construir arquitecturas supramoleculares basadas en una combinación de interacciones aurofílicas y puentes de hidrógeno; no dejando de lado las interacciones de apilamiento π .^[70] Sin embargo, estas interacciones no siempre presentan cooperatividad para construir una estructura supramolecular con aurofilicidad, en algunos casos hay predominio de un solo tipo de interacción y se puede esperar una amplia gama de composiciones y estructuras.^[5]

La competencia que presenta la aurofilicidad con puentes de hidrógeno es muy clara en moléculas donde el predominio de esta última conduce a desfavorecer la interacción entre los centros metálicos de oro(I). Tal como ocurre en los compuestos mononucleares oro con fosfinas y 2-mercaptobenzamida. Estas moléculas se asocian por puentes de hidrógeno entre los grupos amida, e impiden la formación de la interacción aurofílica, Figura 37.^[71]

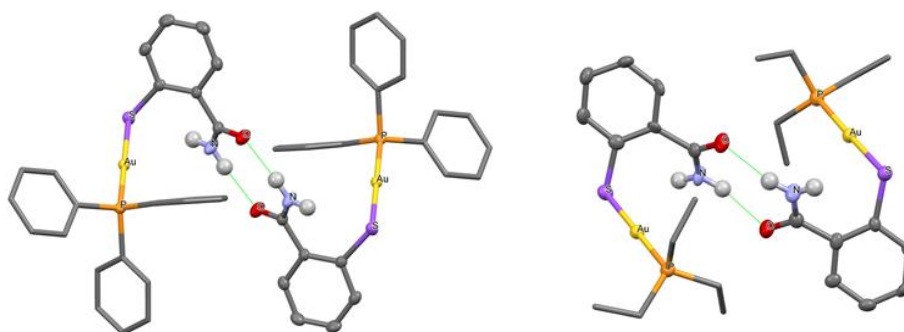


Figura 37. Puentes de hidrógeno en los compuestos $[\text{Au}(2\text{-SPhCONH}_2)(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Au}(2\text{-SPhCONH}_2)(\text{PET}_3)]$.

Al igual que los grupos amida, el grupo ácido carboxílico en la misma posición forma estructuras dimericas por puentes de hidrógeno. Estos compuestos de oro con ácido 2-mercaptobenzoico no muestran aurofilicidad en su estructura cristalina; sin embargo, al utilizar el ácido 4-mercaptobenzoico sí se presenta esta interacción formando un tetrámero, Figura 38.^[72,73] En esta última molécula la interacción aurofílica muestra cooperatividad con

el puente de hidrógeno para dar estabilidad al arreglo cristalino. Esto muestra que una diferente orientación geométrica de los sustituyentes induce patrones de conectividad completamente distintos.

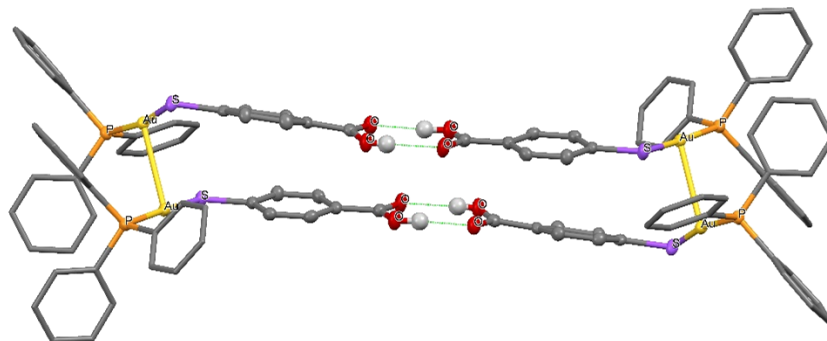


Figura 38. Estructura de tetrámero de la molécula $[\text{Au}(\text{SPhCOOH-4})(\text{PPh}_3)]$.

Una muestra de una mayor agregación con un impedimento estérico pequeño por parte del ligante es la molécula $[\text{Au}(\text{SPhCOOH-4})(\text{PPhMe}_2)]$, que es estructuralmente similar a la de la Figura 39; sin embargo, la estructura de ésta no es un tetrámero sino un polímero asociado por interacciones aurofílicas y puentes de hidrógeno. La sustitución de dos grupos fenilo por grupos metilo en la fosfina PPh_3 permite a los átomos de oro(I) aproximarse más entre sí, lo que favorece la formación de la estructura polimérica. ^[74]

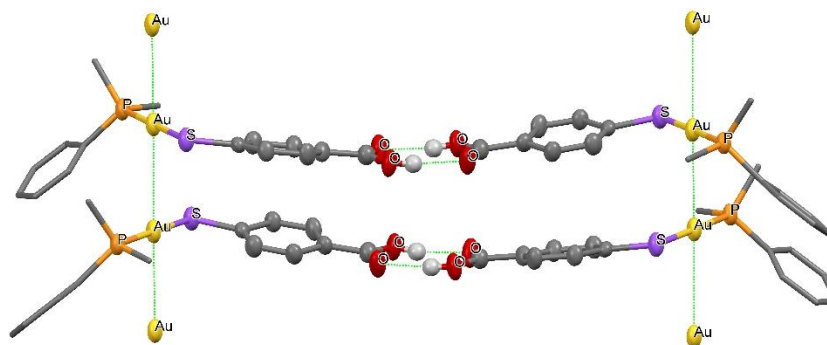


Figura 39. Estructura polimérica del compuesto $[\text{Au}(\text{SPhCOOH-4})(\text{PPhMe}_2)]$.

Es común que los sustituyentes de las fosfinas sean anillos aromáticos, principalmente en las fosfinas bidentadas. Estos anillos favorecen las interacciones de apilamiento π , y en ciertos casos estas interacciones se encuentran favorecidas sobre las aurofílicas. Un ejemplo de esto es el compuesto de oro(I) con dppe y el ácido 2-mercaptobenzoico, el cual presenta interacciones $\pi \cdots \pi$ e $\text{H} \cdots \pi$ entre los anillos aromáticos de la fosfina y los tiolatos. En esta

estructura los centros metálicos se encuentran comprometidos en interacciones del tipo $\text{Au}\cdots\text{S}$, por lo que la existencia de la interacción aurofílica es nula, Figura 40. [75]

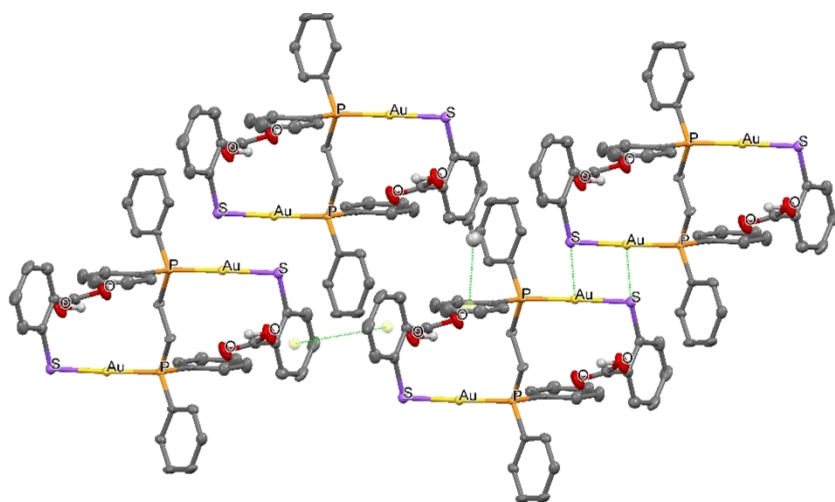


Figura 40. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SPhCOOH-2})_2(\text{dppe})]$.

Pese a que algunas moléculas contengan anillos aromáticos, la existencia de interacciones de apilamiento π no son favorecidas totalmente. Los sustituyentes en los ligantes de la molécula $[\text{Au}(\text{SPh})(\text{PPh}_3)]$ son todos anillos aromáticos fenilo, no obstante, la interacción que predomina en el arreglo cristalino es la aurofílicidad. La estructura es un dímero con conformación cruzada y distancia entre los centros metálicos de $3.155(2) \text{ \AA}$, Figura 41. [44]

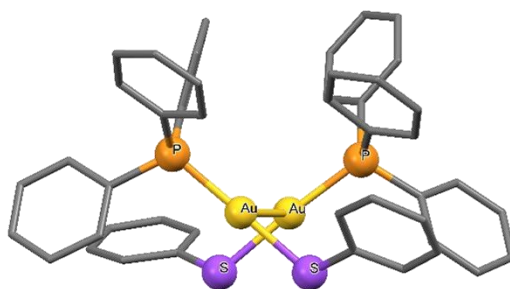


Figura 41. Estructura dimérica del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$.

Modificar el ligante feniltiolato (SPh) por su similar perfluorado, conduce a un arreglo cristalino totalmente distinto al de la Figura 42 sin la presencia de interacciones aurofílicas. La molécula $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$ presenta cooperatividad entre las distintas interacciones intermoleculares $\pi\cdots\pi$ que ocurren entre el anillo aromático fluorado del tiolato y los anillos aromáticos de la fosfina, que contribuyen a la arquitectura de la estructura cristalina. [46]

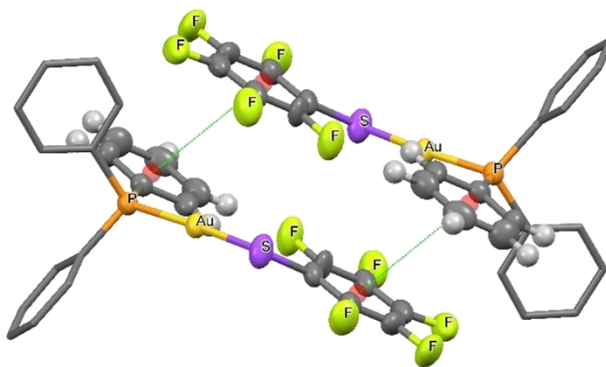


Figura 42. Estructura dimérica del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$.

La estructura cristalina de las moléculas de este tipo es claramente dependiente de los grupos funcionales en los ligantes, el impedimento estérico de éstos, y si la molécula posee uno o más de un centro metálico de oro(I). Estas características junto con las distintas interacciones supramoleculares permiten a las moléculas adoptar una amplia gama de estructuras en el estado sólido. Se puede decir que la aurofilia no es una interacción predominante, y en ciertas ocasiones se encuentra opacada por puentes de hidrógeno, interacciones de apilamiento π e incluso por interacciones $\text{Au}\cdots\text{S}$; no obstante, en ciertas ocasiones estas interacciones pueden presentar cooperatividad para dar un arreglo cristalino con interacciones aurofílicas.

1.5 Luminiscencia

La luminiscencia es una emisión de fotones (ultravioleta, visible o infrarrojo) de una especie electrónicamente excitada. Los diferentes tipos de luminiscencia están clasificados de acuerdo al modo de excitación, y una lista de estos fenómenos de luminiscencia es la siguiente:

- Fotoluminiscencia: Proveniente de una excitación por absorción de luz (fotones).
- Catodoluminiscencia: Proveniente de una excitación por incidir rayos catódicos.
- Termoluminiscencia: Proveniente de una excitación por calentamiento.
- Quimioluminiscencia: Proveniente de una excitación por un proceso químico.
- Triboluminiscencia: Proveniente de una excitación por fuerzas friccionales.

La forma de excitación más utilizada es la excitación por absorción de luz, la cual tiende a ser radiación ultravioleta. Sin embargo, el proceso de fotoluminiscencia se divide formalmente en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia, que depende de la naturaleza del estado excitado.

1.5.2 Fluorescencia y fosforescencia

Existen dos tipos de fotoluminiscencia dependiente de cuál sea la multiplicidad del estado excitado. La *fluorescencia* es el fenómeno por el cual se relaja la molécula de un estado excitado singulete (dos electrones tienen orientación de espines opuesta); Figura 43, al estado fundamental, y tiene una velocidad de decaimiento de alrededor de 10^{-9} s. La *fosforescencia* es un fenómeno por el cual se relaja la molécula de un estado excitado triplete (dos electrones tienen la misma orientación de espines), y su velocidad de decaimiento es alrededor de 10^{-3} - 10^2 s. [76]

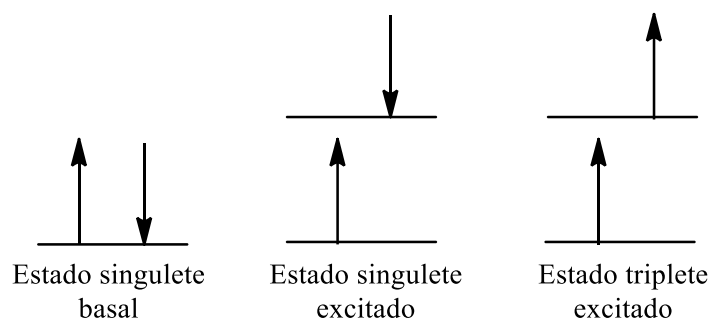


Figura 43. Multiplicidad del estado basal y estados excitados.

El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es muy pequeño, ya que la transición entre estados con misma multiplicidad es permitida ($S_1 \rightarrow S_0$); mientras que, el tiempo de decaimiento de la fosforescencia es mayor porque la transición entre estado excitados de distinta multiplicidad es prohibida ($T_1 \rightarrow S_0$) por incumplir con el principio de exclusión de Pauli.

El fenómeno de fotoluminiscencia es explicado típicamente con un diagrama de Jablonski en el cual se muestran todos los fenómenos que puede presentar una molécula al ser excitada, desde la excitación con radiación hasta los fenómenos de decaimiento, Figura 44.

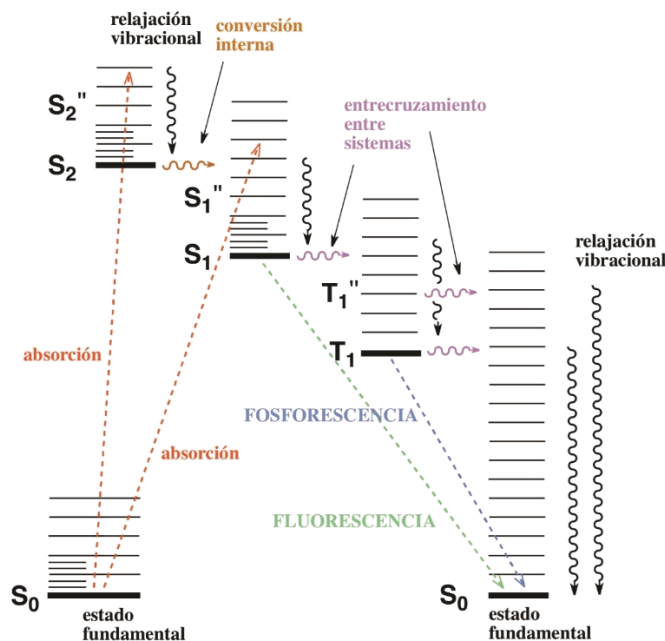


Figura 44. Diagrama de Jablonski.

El primer proceso es la *absorción* de radiación electromagnética que excita un electrón desde el estado electrónico fundamental (S_0) a un nivel vibracional más alto en el primer estado electrónico excitado singlete (S_1), descrito como $S_0 \rightarrow S_1$. Inclusive, la excitación puede llevar a algún otro estado electrónico excitado singlete de mayor energía (S_n), que llega al S_1 en un proceso de *conversión interna*.

En el nivel vibracional más alto del S_1 ocurre un proceso de *relajación vibracional*, llamado también *relajación no radiativa*, donde se va del nivel vibracional mayor al nivel vibracional fundamental (b). Una vez que esto ocurre, la molécula se relaja del estado electrónico excitado a un nivel vibracional en el estado electrónico fundamental en un proceso de fluorescencia ($S_1 \rightarrow S_0$) emitiendo radiación electromagnética (c). Cuando el electrón no vuelve al nivel vibracional más bajo en el estado fundamental, ocurre una relajación vibracional hacia el nivel vibracional fundamental (d), Figura 45.

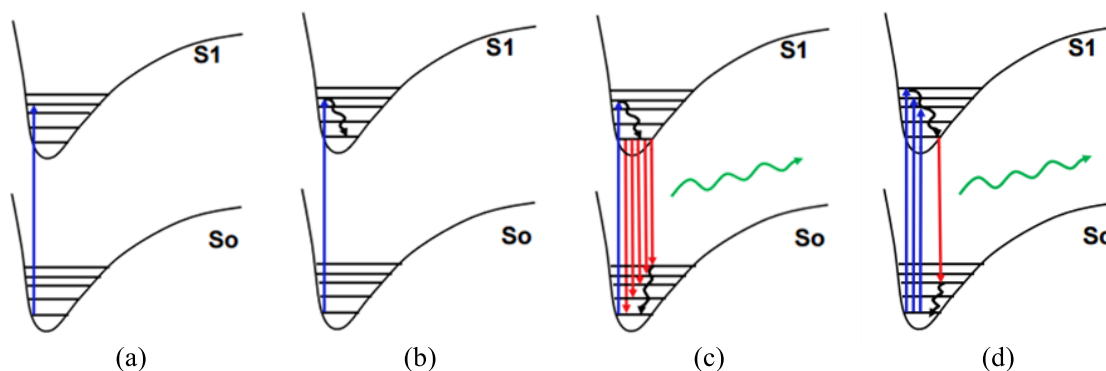


Figura 45. Procesos que ocurren en la fluorescencia.

Puede que ocurra una inversión de espín en el estado excitado generando un estado triplete excitado, $S_1 \rightarrow T_1$. Como se genera un cambio de multiplicidad se le denomina a este proceso *cruzamiento entre sistemas*. Una vez que esto ocurre se produce el decaimiento al estado fundamental en un proceso de fosforescencia ($T_1 \rightarrow S_0$) emitiendo radiación electromagnética.

La absorción y emisión de radiación por parte de una molécula genera dos espectros. El primero de ellos es el espectro de absorción que refleja los niveles vibracionales del estado electrónico excitado, y el segundo es un espectro de emisión que refleja los niveles vibracionales del estado electrónico fundamental. Idealmente un espectro de emisión es un espejo del espectro de absorción, Figura 46.

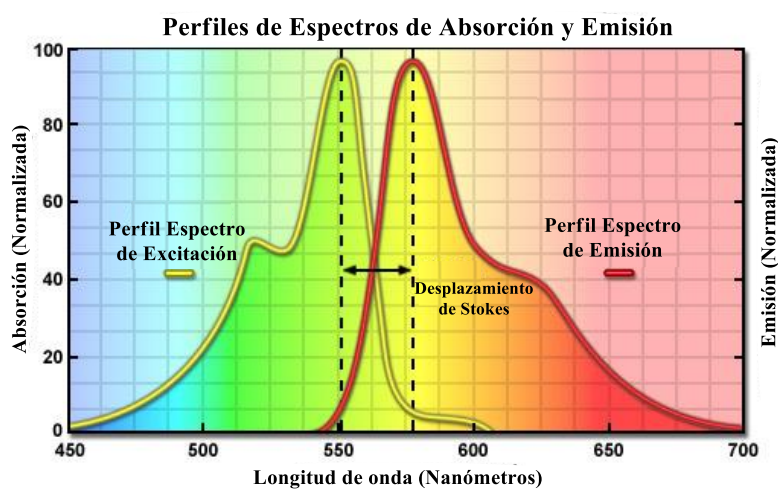


Figura 46. Espectro de absorción y emisión de una molécula luminiscente.

Dado que en el proceso de relajación es perdida energía, la longitud de onda de la radiación emitida es mayor que la longitud de onda absorbida, por lo que hay un corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*), Figura 45.

1.5.3 Luminiscencia en compuestos de oro(I).

Una particularidad que presentan los compuestos de coordinación de oro(I), que contienen regularmente ligantes fosfinas y tiolato o halogenuros es su luminiscencia. Las propiedades de luminiscencia de este tipo de moléculas se encuentran relacionadas con la estructura que presentan y sus características electrónicas.

Algunos autores sugieren que en la mayoría de los compuestos del tipo $[\text{Au}(\text{SR})(\text{PR}_3)]$, las propiedades de luminiscencia se deben principalmente a la naturaleza del ligante tiolato. Es común que las fosfinas contengan sustituyentes cromóforos como anillos aromáticos, sin embargo, los procesos ópticos que predominan son los que involucran la excitación del azufre con una posterior transferencia de carga al oro (LMCT).^[33, 77]

Fackler y colaboradores realizaron un estudio de las propiedades luminiscentes en una serie de compuestos $[\text{Au}(\text{SR})(\text{PR}_3)]$, introduciendo variaciones sistemáticas en el ligante tiolato y realizando un cambio en la fosfina. Los estudios de luminiscencia y la distancia $\text{Au}\cdots\text{Au}$ presentan interacción aurofílica se encuentran en la Tabla 2.^[33]

Compuesto	Excitación máx (nm)	Emisión máx (nm)	$\text{Au}\cdots\text{Au}$ (Å)
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{TPA})]$	358	596	Ninguna
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OMe-2})(\text{TPA})]$	365	589	3.263, 3.341
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})(\text{TPA})]$	368	685	----
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})(\text{TPA})]$	363	540	----
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-3})(\text{TPA})]$	365	702	3.078
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-4})(\text{TPA})]$	362	698	----
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{-3,5})(\text{TPA})]$	366	485	3.047
$[\text{Au}(\text{SCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{TPA})]$	348	669	----
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)]$	360	413	3.155
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{OMe-2})(\text{PPh}_3)]$	350	429	Ninguna
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})(\text{PPh}_3)]$	317	461	Ninguna

Tabla 2. Luminiscencia y distancias $\text{Au}\cdots\text{Au}$ para una serie de compuestos.

La fosfina TPA (1,3,5-triaza-7-fosfoadamantano) es utilizada en su estudio porque no presenta sistemas π que puedan absorber, por lo que transiciones entre ligantes no pueden ser

consideradas para longitudes de onda mayores a 210 nm. Bajo esta serie de compuestos determinaron que la emisión máxima de un compuesto no puede ser usada para predecir la presencia o ausencia de interacciones aurofílicas. Sin embargo, observaron un corrimiento al azul en la energía de emisión cuando el ligante tiolato SC_6H_5 era modificado a $\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-2}$. Además, la presencia de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ en el compuesto $[\text{Au}(\text{TPA})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-4})]$ provoca un corrimiento al rojo de la emisión máxima. La emisión de esta clase de compuestos sugiere que se puede afectar esta característica por dos factores:

- 1) La presencia de grupos electroattractores en el ligante tiolato.
- 2) La existencia de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ presentes.

Los grupos electroattractores en el tiolato podrían estabilizar el orbital del azufre, haciendo el ligante más difícil de oxidar y, por lo tanto, causar un corrimiento al azul en la emisión. En cambio, la presencia de contactos $\text{Au}\cdots\text{Au}$ podrían desestabilizar el orbital $5d_z^2$ del oro, mientras que el orbital $6p_z$ vacío es estabilizado. Esto último podría tener un efecto en disminuir la energía de la transición y causar un corrimiento al rojo de la energía de emisión, Figura 47. [77]

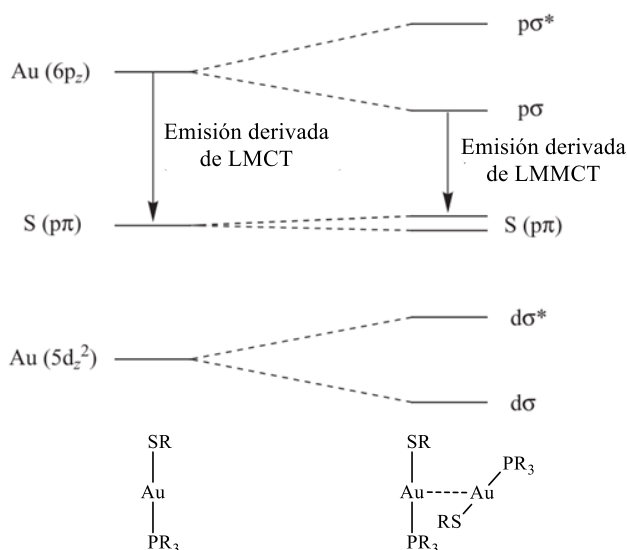


Figura 47. Representación esquemática esperada del desdoblamiento de orbitales con interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$.

El reemplazo del ligante TPA por PPh_3 complica más los resultados y asignaciones. Los orbitales π y π^* asociados a la PPh_3 se encuentran cercanos en energía a los orbitales del oro

y azufre, tal que un cambio en los sustituyentes con diferentes efectos electroattractores en los ligantes tiolato podrían afectar el relativo orden de estos orbitales. [78]

1.5.4 Sensores: aurofilia y luminiscencia.

El estudio de los compuestos de oro, las interacciones que forman y cómo se ven modificadas éstas tienen potenciales aplicaciones en el diseño de sensores luminiscentes. Se ha determinado que un cambio estructural por un estímulo externo en esta clase de moléculas modifica la respuesta luminiscente dada la formación de la interacción aurofílica en los sistemas. Los principales estímulos de los que dependen estos sensores de oro son iones metálicos y pH, no obstante, algunas moléculas también presentan mecanocromismo.

Un ejemplo de sensores a iones metálicos, son los compuestos de oro con fosfinas bidentadas y tiobenzómeros de corona sintetizados por Yam. Los cuales son específicos a varios iones metálicos alcalinos como efecto de la variación del tamaño del éter de corona. Cuando ocurre la encapsulación del ion metálico del tamaño apropiado, la interacción intramolecular $\text{Au}\cdots\text{Au}$ ocurre y la molécula es “activada”, por lo que la energía de emisión desciende de acuerdo a un cambio en la naturaleza de la emisión de $[\text{S}\rightarrow\text{Au}]$ LMCT a $[\text{S}\rightarrow\text{Au}\cdots\text{Au}]$ LMMCT. Como se observa en la Figura 48, la emisión a menor longitud de onda asociada a una LMCT desciende en intensidad y la emisión a mayor longitud asociada a una LMMCT aparece después de la adición de iones y asciende en intensidad. [79, 80, 81]

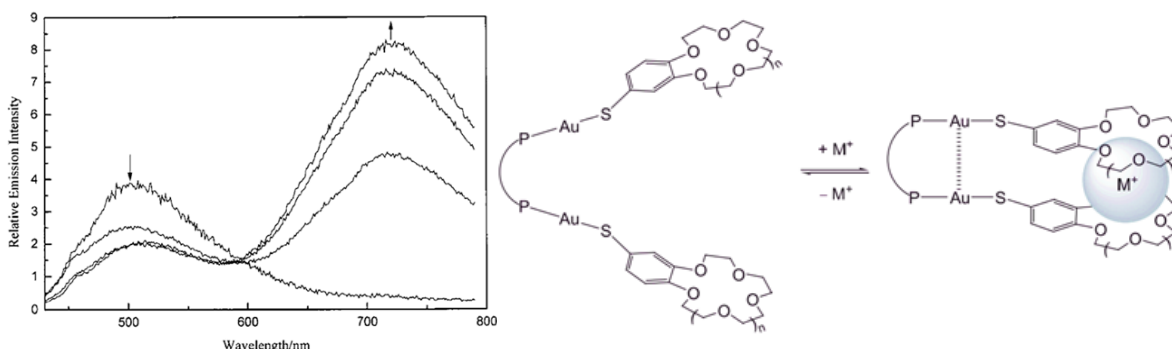


Figura 48. Espectro de emisión ($\lambda_{\text{exc}}=390$ nm) y mecanismo de reconocimiento de iones metálicos por un compuesto dinuclear de oro.

En cuanto a sensores con carácter ácido-base se encuentra el sistema molecular informado por Lee. Este presenta una respuesta luminiscente hacia vapores de ácidos o bases, y es utilizado como un interruptor por efecto de la interconversión reversible entre interacciones aurofílicas inter- e intramoleculares. [16]

La molécula dinuclear contiene una fosfina bidentada y 2-bencimidazoltiol. La presencia de ácido trifluoroacético genera una interacción aurofílica intramolecular que no produce una respuesta luminiscente, sin embargo, la adición de vapores de bases promueve interacciones aurofílicas intermoleculares que “activan” la respuesta luminiscente del compuesto, Figura 49.

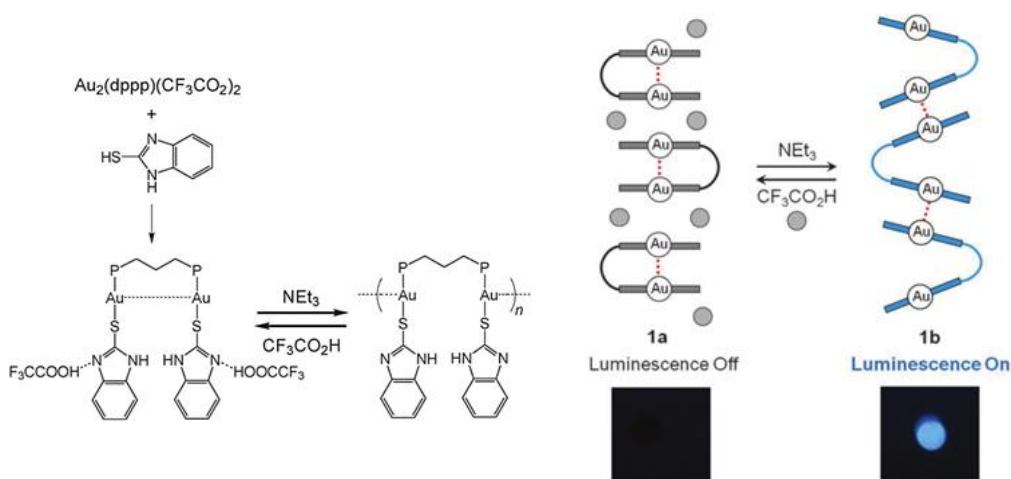


Figura 49. Proceso sintético e interruptor luminiscente vía interconversión reversible entre interacciones aurofílicas intra- e intermoleculares.

Con respecto a moléculas luminiscentes que poseen propiedades mecanocrómicas en el estado sólido, se tiene como referencia la informada por Sawamura. La molécula $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Au})_2(\mu\text{-1,4-diisocianobenceno})]$ presenta luminiscencia en el estado sólido, pero tras un proceso de pulverización presenta un cambio drástico en su respuesta luminiscente, sin embargo, tras la exposición de ésta a disolventes se restaura su luminiscencia original. [82]

Las distintas emisiones son atribuidas a distintos mecanismos de emisión. La estructura cristalina de la molécula sugiere que en el estado sólido la emisión azul es atribuida a la fosforescencia del estado excitado localizado en el ligante $\pi\text{-}\pi^*$, ya que no hay aurofilicidad. Mientras que el color verde debido a un corrimiento al rojo de la emisión, parece deberse a la interacción aurofílica presente en este nuevo material amorfo, Figura 50.

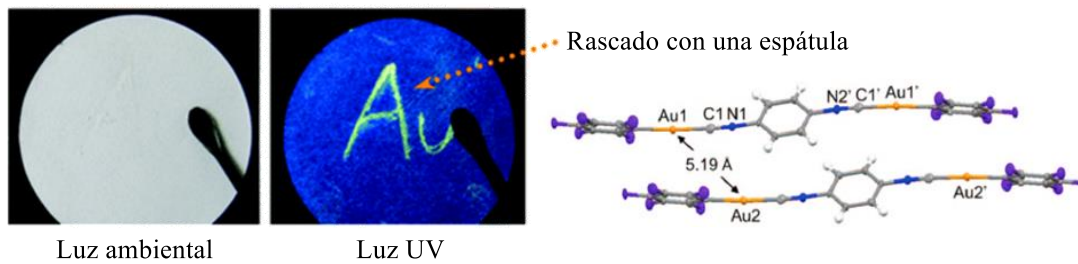


Figura 50. Fenómeno de mecanocromismo y estructura cristalina de $[(C_6F_5Au)_2(\mu\text{-}1,4\text{-diisocianobenceno})]$.

CAPÍTULO 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2.1 Caracterización de compuestos.

La caracterización se realizó mediante espectrometría de masas por bombardeo de átomos rápidos positivos (FAB⁺), espectroscopía vibracional de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹⁹F, ³¹P y HSQC (en casos necesarios) a temperatura ambiente, difracción de rayos X y luminiscencia. Se analizarán individualmente los compuestos sintetizados debido las diferencias que presentan.

2.1.1 Compuesto 1: [Au(SC₆F₅)(PPh₃)]

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 144-145 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺).**

En el espectro de masas, Figura 51, fue posible realizar la asignación del ion molecular, el cual es el fragmento en 658 *m/Z* que es el valor calculado de masa de la molécula. Dentro de este espectro de masas adquirido de 0 a 1500 *m/Z*, se observan fragmentos con mayor *m/Z* que el ion molecular e inclusive con mayor abundancia que éste. La presencia de estos fragmentos puede deberse a la técnica de ionización, no obstante, pueden deberse también a las propiedades que tiene el oro de formar interacciones aurofílicas y a la capacidad que tiene el azufre de fungir como ligante puente entre centros metálicos.

Debido a la existencia de fragmentos con mayor *m/Z* es posible dividir el espectro en dos regiones. La primera región es aquella con los fragmentos de menor *m/Z* con respecto al ion molecular, y la segunda es aquella con los fragmentos de mayor *m/Z*, Figura 52 y 53.

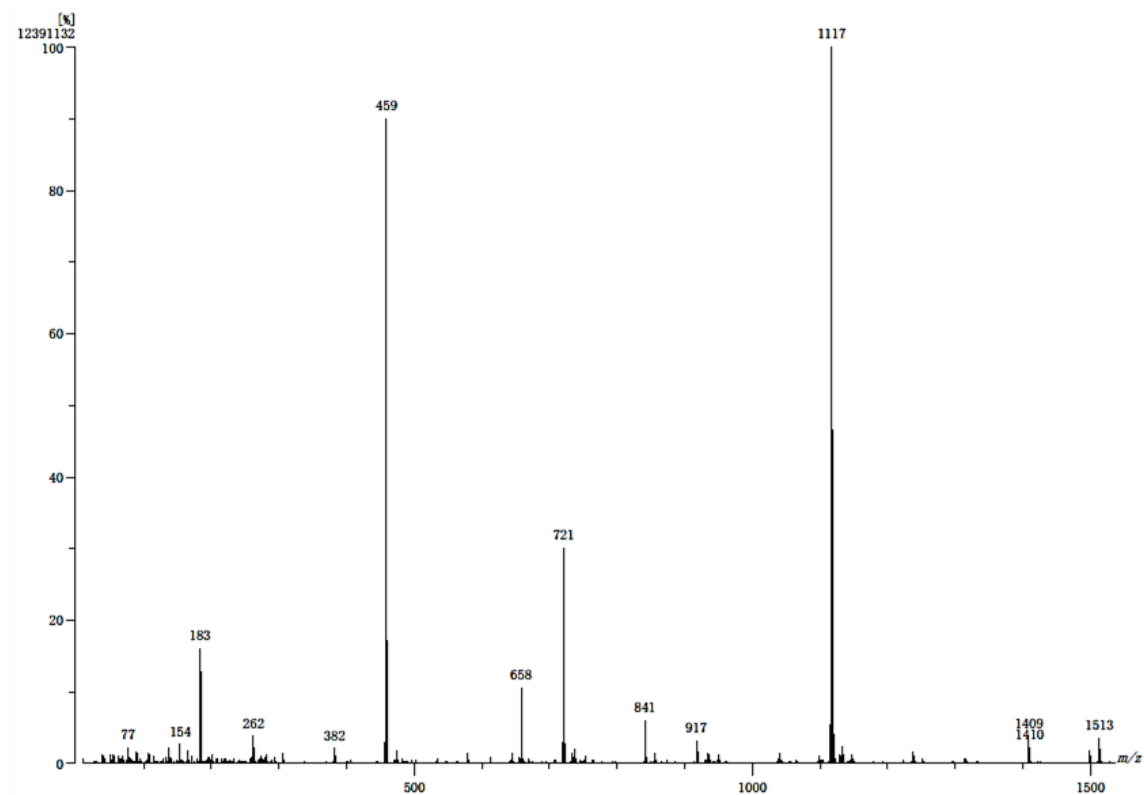


Figura 51. Espectro de masas del compuesto 1, por la técnica de FAB⁺.

La primera región contiene las señales de la fragmentación debida a la ionización de la molécula por el impacto de los átomos pesados. Se observa en el espectro que la abundancia del ion molecular es relativamente baja, mientras que la pérdida del ligante tiolato genera un ion con mayor abundancia. Es posible observar fragmentos por pérdida del átomo de oro y por pérdida de anillos aromáticos de la fosfina, Figura 52.

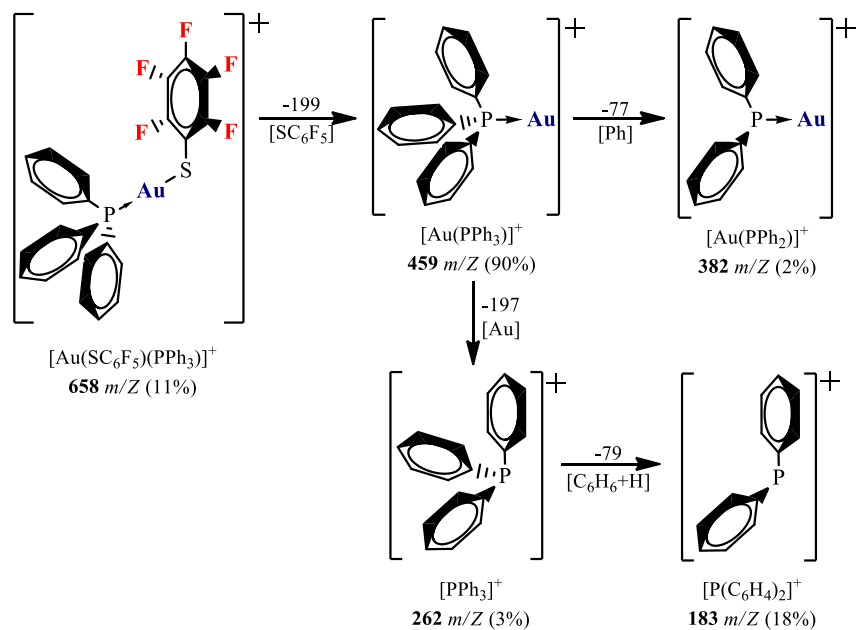


Figura 52. Diagrama de fragmentación propuesto para el ion molecular $[M]^+$.

En la segunda región es posible observarse el pico base del espectro, su relación m/z de 1117 permite proponer una estructura con un ligante tiolato sirviendo como puente entre dos fragmentos $[Au(PPh_3)]$. El fragmento con mayor relación m/z del espectro es de 1513, y del cual se propone una estructura donde dos moléculas del compuesto interactúan con un átomo de oro a través de los átomos de oro, Figura 53.

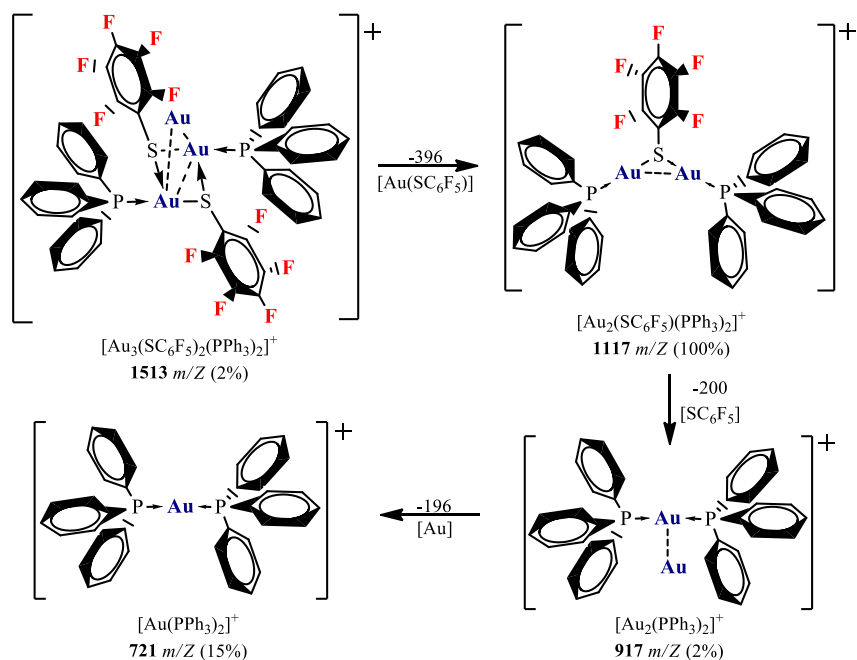


Figura 53. Diagrama de fragmentación propuesto para las especies con mayor m/z que $[M]^+$.

Es posible proponer una estructura al fragmento de 721 m/Z que podría corresponder a un átomo de oro coordinado con dos fosfinas. Esta última estructura propuesta existe como molécula aislada y caracterizada con distintos tipos de aniones.

En el caso del fragmento de 917 m/Z presenta una diferencia de 196 m/Z con el fragmento descrito anteriormente, lo cual corresponde a la masa de un átomo de oro. Se propone así una estructura con interacción entre los átomos de oro.

- IR

En el espectro infrarrojo se observan las bandas características de los estiramientos $C_{ar}-H$ que corresponden a los anillos de la fosfina en la región de 3000-3200 cm^{-1} . Se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones C-F con intensidad alta en 1507 y 1472 cm^{-1} , y con intensidad media en 1100 y 968 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a los enlaces C=C de los anillos aromáticos se encuentran en 1435 y 748 cm^{-1} presentando una intensidad alta y media, respectivamente, Figura 54.

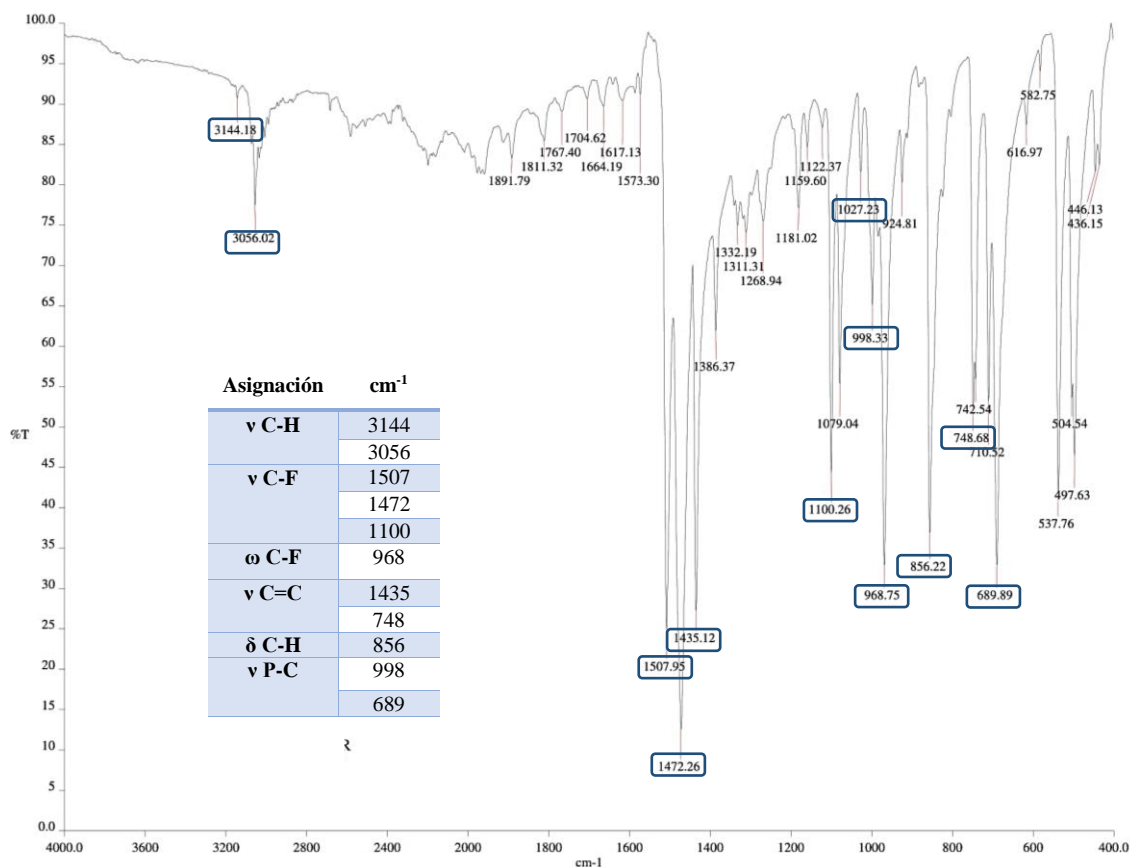


Figura 54. Espectro IR del compuesto 1, y tabla de asignaciones.

Con respecto a las vibraciones que involucran el átomo de oro, es imposible asignar la banda a la vibración S-Au, ya que ésta se encuentra en la región de 710-570 cm^{-1} , y no es posible distinguirla de las otras bandas.

- RMN

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , no proporciona mucha información, ya que el ligante tiolato no contiene átomos de hidrógeno, y los átomos de hidrógeno del ligante trifenilfosfina se encuentran todos en un multiplete en 7.56-7.69 ppm, Figura. Se observa un multiplete ya que los átomos de hidrógeno muestran acoplamiento $^1\text{H}-^1\text{H}$ y $^1\text{H}-^{31}\text{P}$, lo que impide distinguir los distintos protones de los anillos aromáticos, Figura 55.

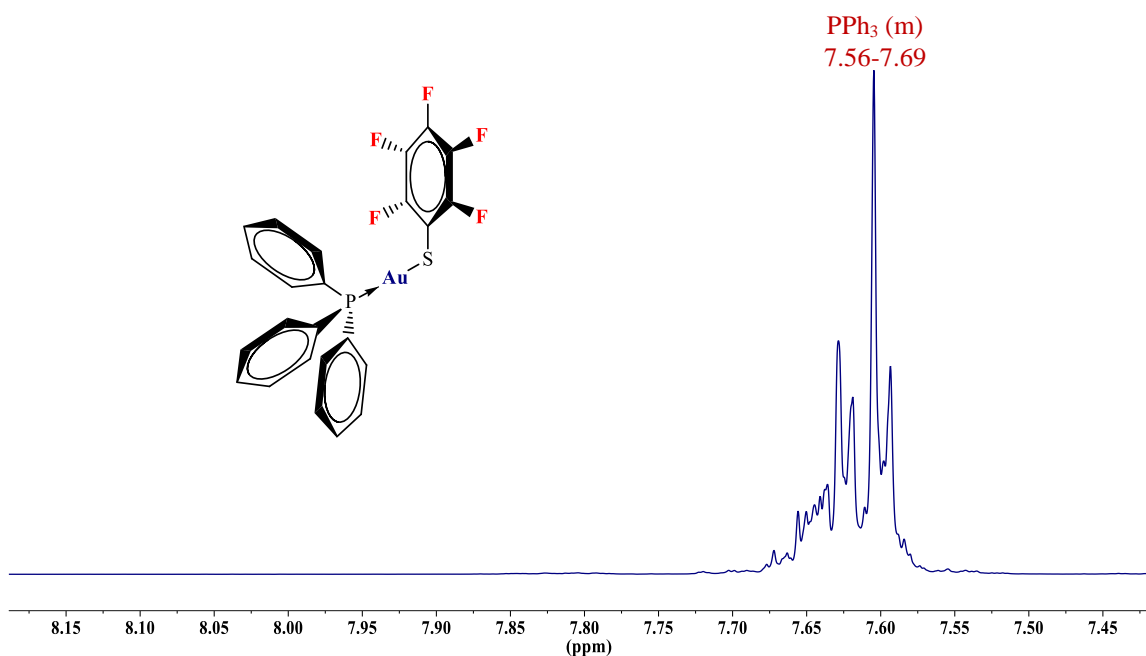


Figura 55. Espectro RMN ^1H del *Compuesto 1* (Acetona- d_6 , 400 MHz, 26°C).

En el espectro de RMN de ^{19}F , Figura 56, es posible asignar los tres tipos de átomos de flúor del ligante tiolato a las tres señales observadas, debido al patrón que presentan. La primera señal asignada es la del flúor en posición *para* al azufre, la cual se encuentra en -160.29 ppm, y la asignación de esta señal a este átomo de flúor es posible ya que muestra un comportamiento de triplete. La señal es la más simétrica de las tres observadas, por lo que se puede decir que presenta un acoplamiento con los dos átomos de flúor a tres enlaces de

distancia, sin embargo, las constantes de acoplamiento no pueden calcularse por tratarse de un espectro de segundo orden.

El átomo de flúor en posición *orto* al azufre es asignado a la señal en -128.87 ppm. Esta señal parece ser un doblete con un segundo acoplamiento, pero al no mostrar las señales más pequeñas bien definidas es imposible darle esta multiplicidad, además de ser un espectro de segundo orden. El primer acoplamiento es cercano a 25 Hz, por lo que se propone que otro átomo de flúor se encuentra a tres enlaces de distancia, como lo muestra el flúor *orto* al azufre.

Por último, la señal que se encuentra en -161.21 ppm corresponde al flúor en posición *meta* al azufre. Esta señal parece ser un triplete indicando que otros dos átomos de flúor se encuentran adyacentes a él; sin embargo, debido al ensanchamiento de las señales es seguro que existen otros acoplamientos.

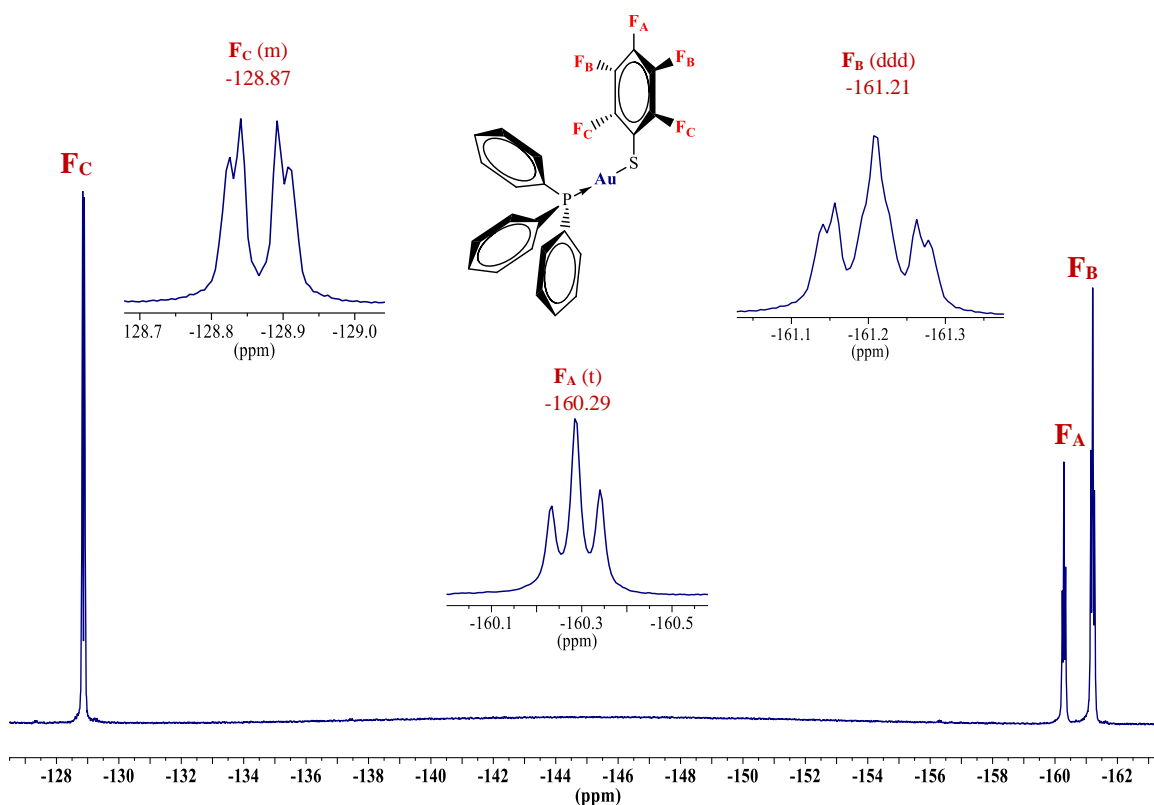


Figura 56. Espectro RMN ^{19}F del *Compuesto 1* (Acetona- d_6 , 376 MHz, 26°C) con asignaciones.

En el caso del espectro de RMN de ^{31}P muestra una única señal en 37.66 ppm que corresponder a un sólo átomo de fósforo en la molécula, Figura 57.

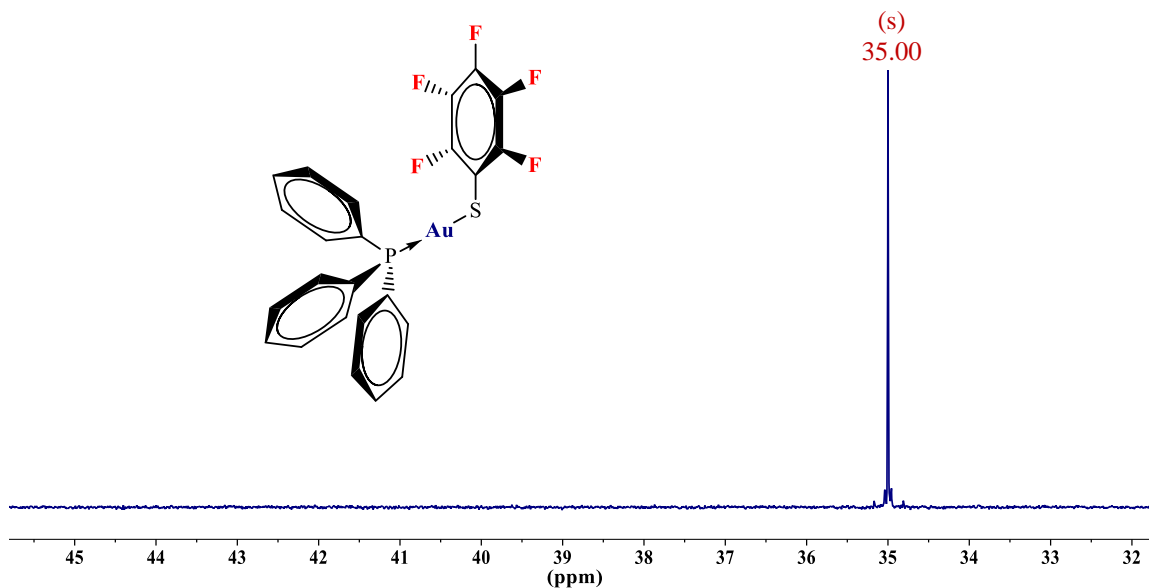


Figura 57. Espectro RMN de ^{31}P del *Compuesto 1* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- **Difracción de Rayos X de monocristal.**

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 58.

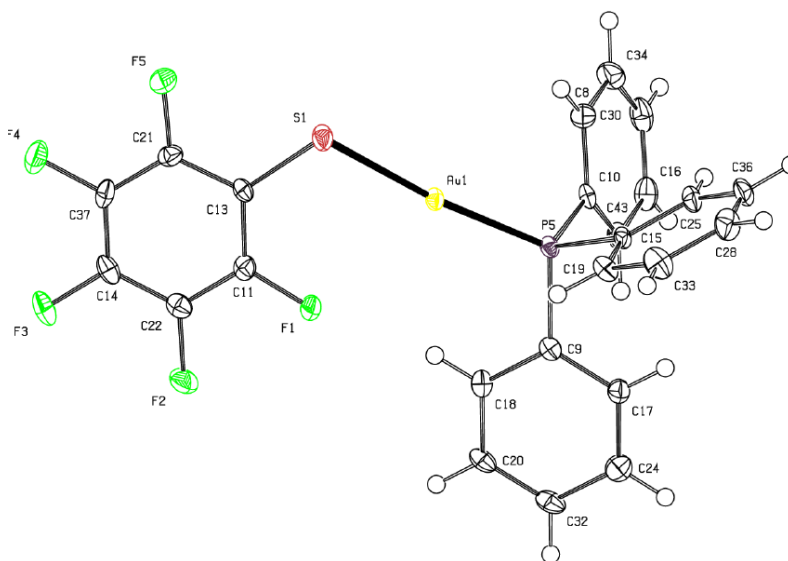


Figura 58. Vista en perspectiva del compuesto 1. Elipsoides al 50% de probabilidad.

En esta estructura se puede comprobar la cercanía a la geometría lineal alrededor del átomo de oro con un ángulo de enlace de 174.21° . El ángulo presente alrededor del átomo de azufre es de 108.62° , y es cercano al ángulo esperado de 109.5° para un tetraedro considerando los dos sustituyentes y los dos pares de electrones libres, Tabla 3.

Distancias de enlace	
P-Au	2.2500(11) Å
S-Au	2.3033(12) Å
S-C	1.763(5) Å
Ángulos de enlace	
P-Au-S	$174.21(4)^\circ$
C-S-Au	$108.62(15)^\circ$

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 1.

Esta molécula presenta un puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo de flúor *orto* al azufre y un hidrógeno de un anillo aromático de la fosfina con una distancia de 2.551 \AA , que resulta ser ligeramente menor a la suma de los radios de van der Waals (2.67 \AA) de los átomos de H (1.20 \AA) y F (1.47 \AA).^[83] Asimismo, se tiene una interacción Au...F intramolecular que resulta ser muy poco común. La distancia de esta última interacción es de $2.979(3) \text{ \AA}$ que también es menor a la suma de los radios de van der Waals (3.13 \AA) de los átomos de Au (1.66 \AA) y F, Figura 59.

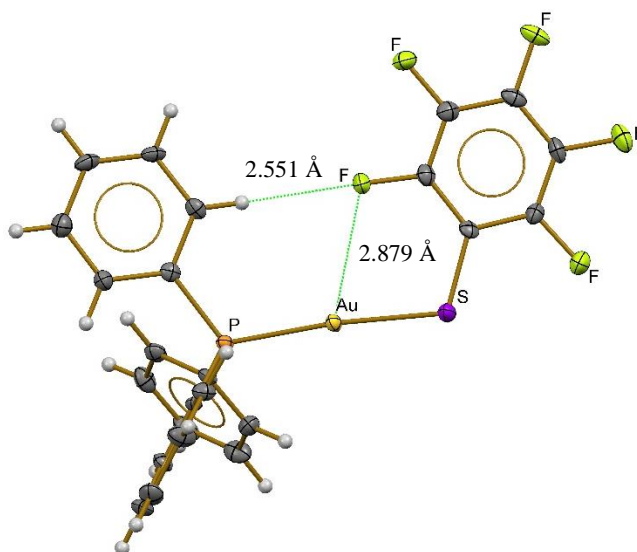


Figura 59. Interacciones intramoleculares en el compuesto 1.

Ninguna interacción aurofílica se observa en este compuesto, sin embargo, las moléculas se encuentran apiladas unas sobre otras en la estructura cristalina a través de interacciones de tipo π . Figura 60. Se observa que los anillos aromáticos, tanto de la fosfina como del tiolato, se encuentran interaccionando entre ellos a través de tres tipos de apilamientos. El primero de ellos ocurre entre el anillo aromático fluorado del tiolato y un anillo de la fosfina, mostrando un desplazamiento paralelo con una distancia entre centroides de 3.664 Å. Dos moléculas del compuesto forman un dímero al presentar dos interacciones de este primer tipo.

Los otros dos tipos de interacciones π ocurren entre anillos aromáticos similares, es decir, entre anillos fluorados de tiolatos o entre anillos de fosfinas. Las interacciones entre anillos fluorados presentan desplazamiento paralelo con una distancia entre centroides de 3.623 Å, y la distancia entre anillos no fluorados es de 4.261 Å. La distancia mayor entre los anillos aromáticos de las fosfinas es debida a la repulsión entre las nubes electrónicas de estos que impide un mayor acercamiento, Figura 60.

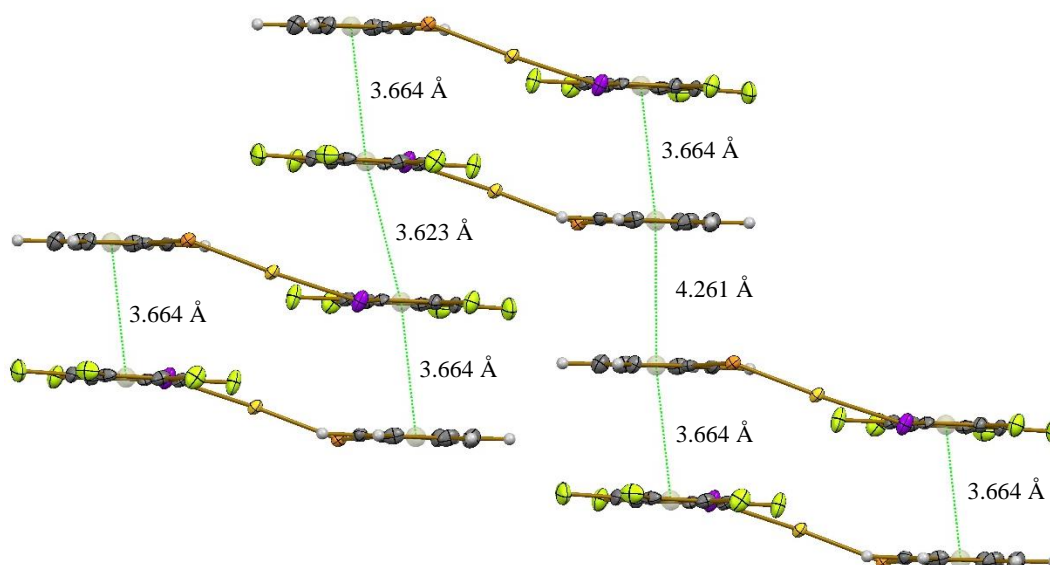


Figura 60. Interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$ en el compuesto 1.

- Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 438$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 398 nm, y un hombro en 382 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 370$ nm) del

compuesto se muestra un comportamiento similar, donde existe un máximo en 437 nm y un hombro notable en 415 nm, Figura 61.

Como es de esperarse, el espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado. Este corrimiento al rojo, también llamado *desplazamiento de Stokes*, entre las longitudes de onda máximas de absorción y emisión es de 39 nm para este compuesto.

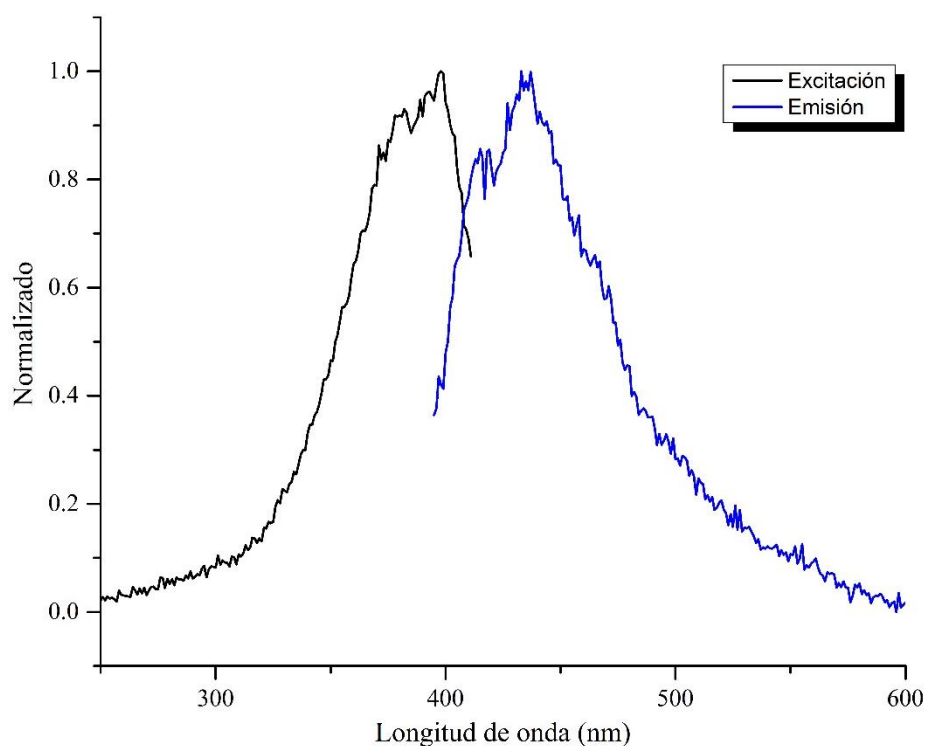


Figura 61. Espectro de excitación ($\lambda_{em} = 438$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 370$ nm) del compuesto 1.

Los espectros son prácticamente imágenes especulares, esto conlleva a asumir que muy probablemente los niveles vibracionales en el estado basal y excitado sean similares.

2.1.2 Compuesto 2: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 165-167 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺)**

En el espectro de masas de este compuesto se propone que el ion molecular corresponde a la señal en 640 m/Z y, de igual forma que en el compuesto 1, presenta una abundancia relativa bastante baja. En este espectro el pico base es el fragmento en 459 m/Z , además de observarse el fragmento en 1099 m/Z bastante cercano a esta abundancia relativa del 100%, Figura 62.

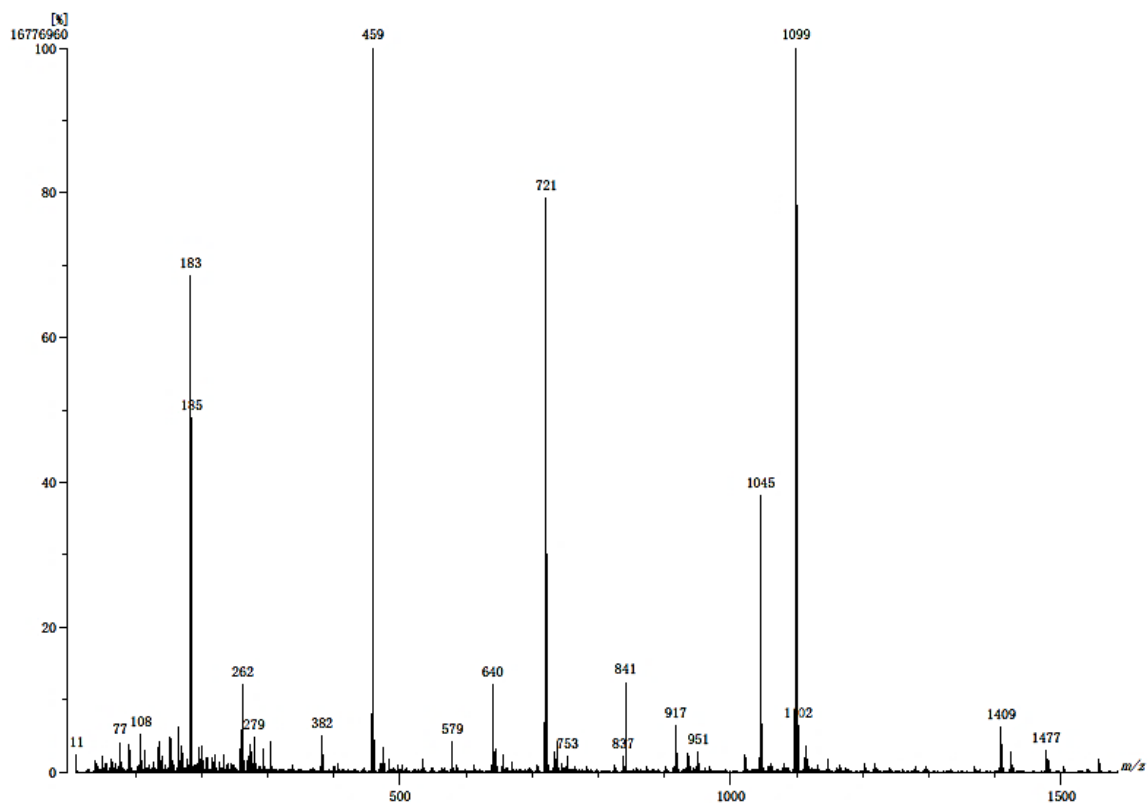


Figura 62. Espectro de masas del compuesto 2, por la técnica de FAB⁺.

El espectro de masas es similar al del compuesto 1, habiendo un cambio en la m/Z de los fragmentos que contienen tiolatos de las estructuras propuestas, ya que en este compuesto 2

hay una sustitución de un átomo de flúor por uno de hidrógeno en posición *para* al azufre. Además, las abundancias relativas de los fragmentos son distintas con respecto a cada uno de los compuestos.

Dada la similitud entre los fragmentos propuestos para esta serie de compuestos se proporciona en la Figura 63 un patrón de fragmentación general para las especies con menor relación m/Z que el ion molecular.

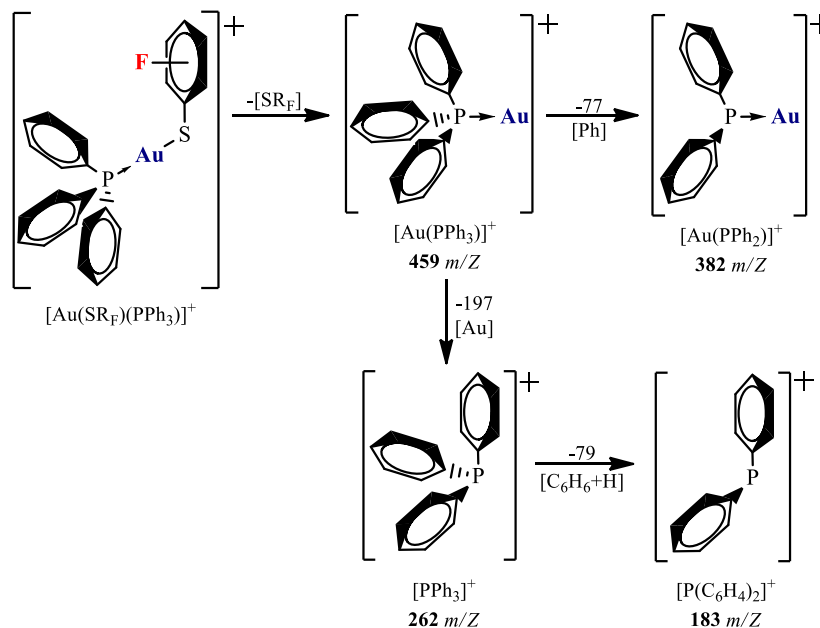


Figura 63. Diagrama general de fragmentación propuesto para especies con menor m/Z que $[\text{M}]^+$.

De igual forma, se proporciona el patrón de fragmentación para las especies con mayores m/Z que el ion molecular en la Figura 64.

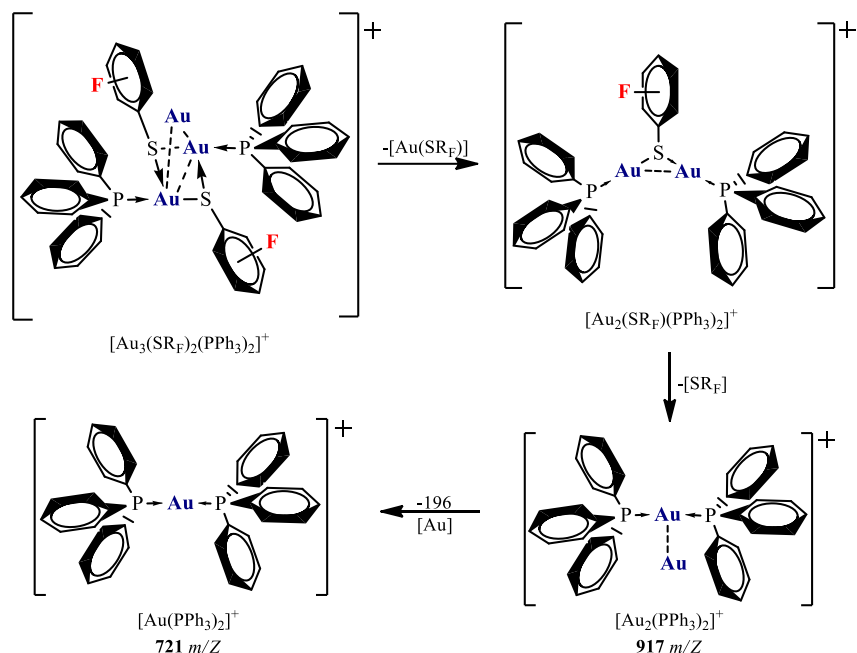


Figura 64. Diagrama general de fragmentación propuesto para especies con mayor m/Z que $[M]^+$.

Además, de una Tabla 4 que contiene estos fragmentos con la estructura propuesta y su abundancia relativa, para cada compuesto de la serie en su respectiva sección.

<i>Fragmento (m/Z)</i>	<i>Fórmula propuesta</i>	<i>Abundancia (%)</i>
1477	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	3
1099	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]^+$	99
917	$[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	8
721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	79
640	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]^+$	13
459	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$	100
382	$[\text{Au}(\text{PPh}_2)]^+$	6
262	$[\text{PPh}_3]^+$	13
183	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$	69

Tabla 4. Fragmentos y fórmulas propuestas para el compuesto 2.

- IR

En el espectro IR, Figura 65, de este compuesto se destaca la aparición de las bandas en 1587 y 1627 cm^{-1} que son atribuidas a los enlaces C=C del anillo aromático del tiolato

tetrafluorado, que no se encuentran presentes en el espectro IR del compuesto 1. Se observan las bandas en 1478 y 1428 cm^{-1} de intensidad alta y media, respectivamente, que son asociadas a las vibraciones C-F.

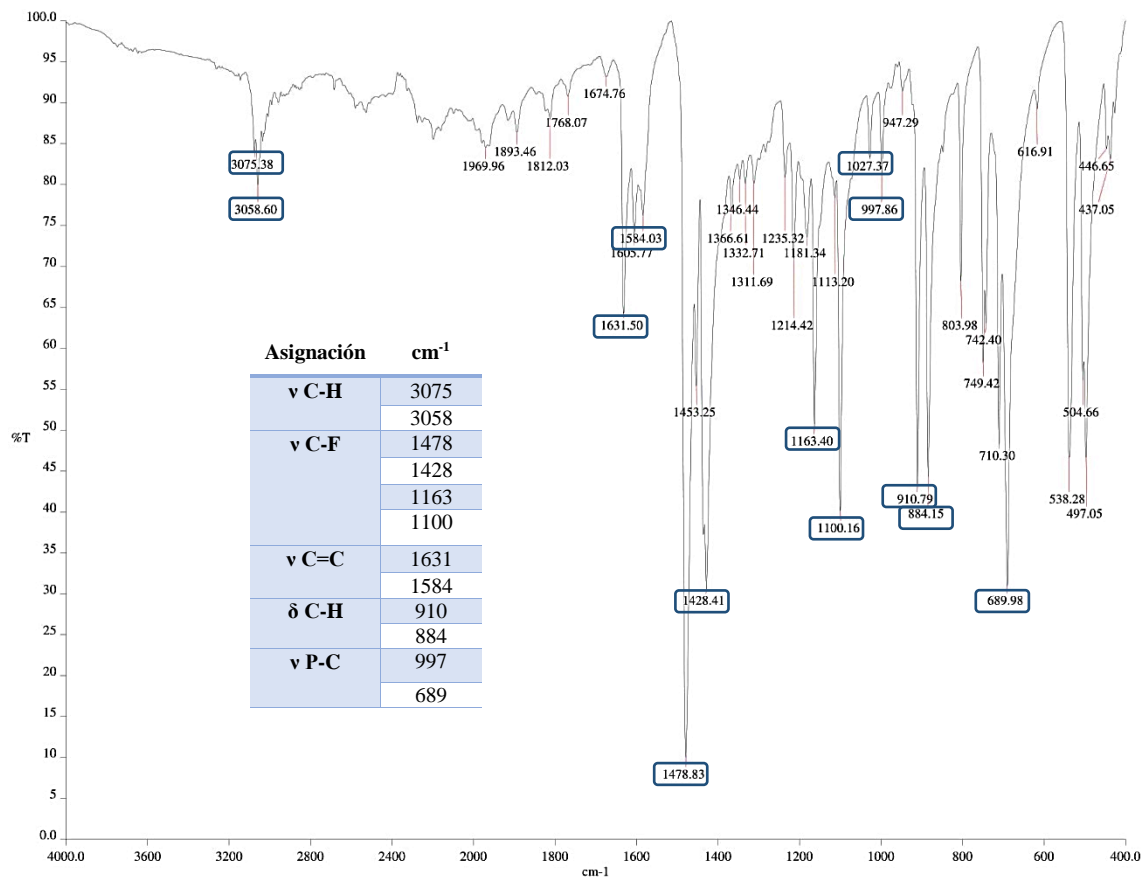


Figura 65. Espectro IR del compuesto 2 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro RMN de ^1H de este compuesto, Figura 66, muestra la señal del protón debida a la modificación del tiolato junto con el multiplete esperado de los anillos fenilos de la fosfina. El multiplete de los anillos fenilos se encuentra en 7.58-7.43 ppm, Figura 66. Por su parte, la señal debida al hidrógeno en posición *para* al azufre se encuentra en 6.69 ppm, teniendo un comportamiento de pseudo triple de triples. Esto debido al acoplamiento con los átomos de flúor en el anillo, sin embargo, las constantes de acoplamiento no pueden ser asignadas por tratarse de un espectro de segundo orden.

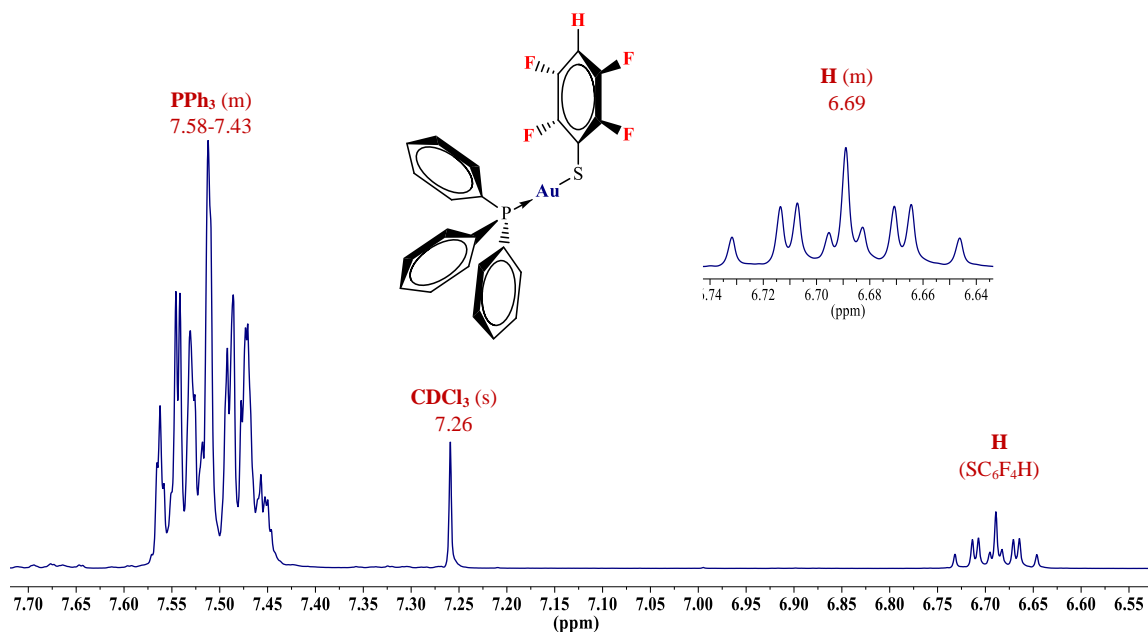


Figura 66. Espectro RMN ^1H del *Compuesto 2* (CDCl_3 , 400 MHz, 26°C).

En el espectro de RMN de ^{19}F , Figura 67, se observan dos señales que corresponden a los dos tipos de flúor de la molécula. La primera señal es la del flúor en posición *orto* al azufre, la cual se encuentra en -132.94 ppm. Esta señal parece ser un doblete, sin embargo, las señales que lo conforman son anchas por lo que no se le puede asignar esa multiplicidad. Se asignó esta señal a los átomos de flúor *orto* al azufre ya que en el compuesto 1 la señal a mayores ppm correspondía a esta posición.

La segunda señal corresponde a los átomos de flúor en posición *meta* al azufre. Esta señal en -141.27 ppm igualmente parece ser un doblete pero las señales son muy anchas, indicando que este átomo de flúor posee más acoplamientos de segundo orden.

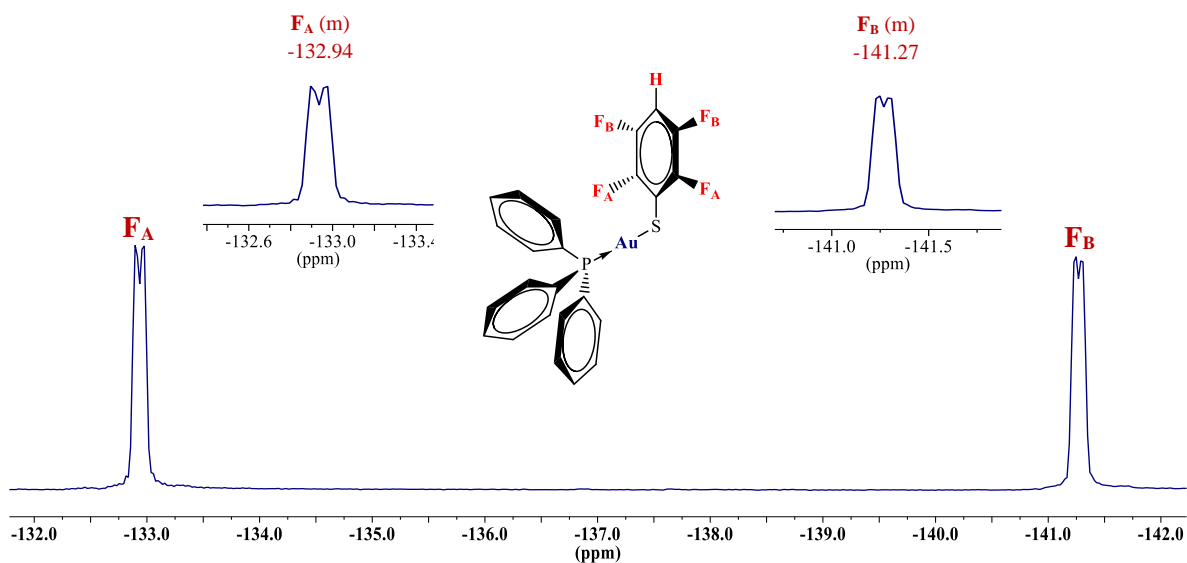


Figura 67. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 2* (CDCl_3 , 376 MHz, 26°C).

En el caso del estudio de RMN del núcleo de ^{31}P se observa una única señal en el espectro del compuesto, Figura 68.

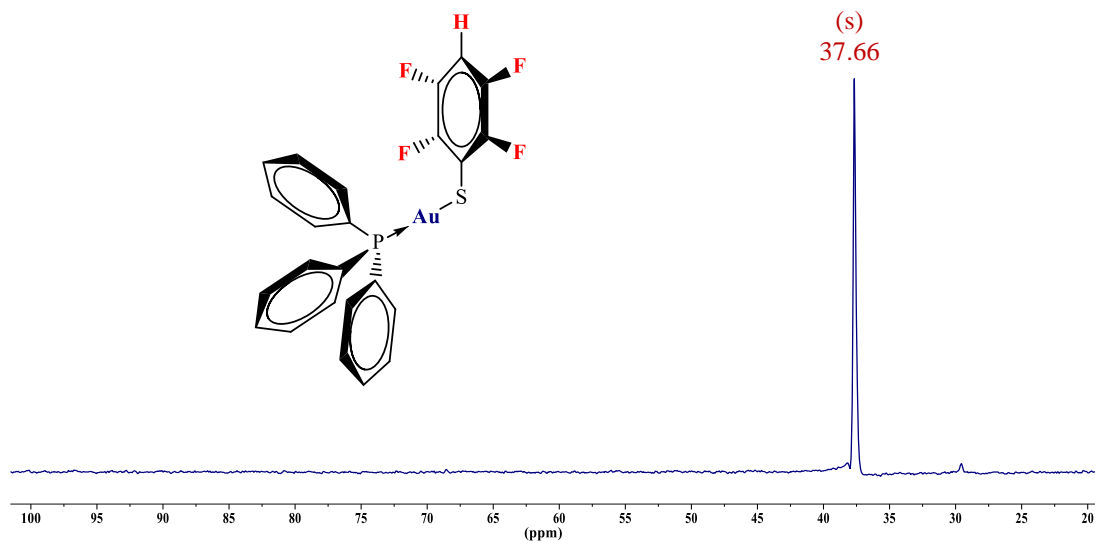


Figura 68. Espectro de RMN de ^{31}P del *Compuesto 2* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- Difracción de Rayos X de monocristal.

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 69.

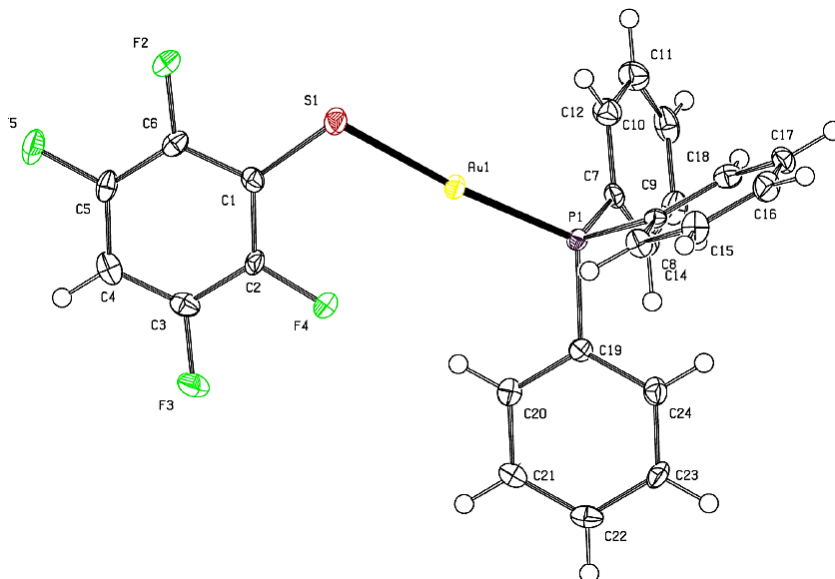


Figura 69. Vista en perspectiva del compuesto 2. Elipsoides al 50% de probabilidad.

En esta estructura se observa la cercanía a la geometría lineal del fragmento P-Au-S con un ángulo de enlace de 174.68° . El ángulo presente alrededor del átomo de azufre es de 107.65° , y es cercano al ángulo esperado de 109.5° , Tabla 5.

Distancias de enlace	
P-Au	2.2536(11) Å
S-Au	2.3040(11) Å
S-C	1.755(4) Å
Ángulos de enlace	
P-Au-S	174.68(4)°
C-S-Au	107.65(14)°

Tabla 5. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 2.

Esta molécula, al igual que el compuesto 1, presenta un puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo de flúor *orto* al azufre y un hidrógeno de un anillo de la fosfina con una distancia de 2.541 Å, siendo menor a la suma de los radios de van der Waals (2.67 Å) de ambos átomos. Junto con ésta, se tiene la interacción Au...F intramolecular con una distancia de 2.868(2) Å que es menor a la suma de los radios de van der Waals (3.13 Å).^[83] Ambas

interacciones también se presentan en el compuesto 1, sin embargo, las distancias en esta molécula 2 son ligeramente más cortas, Figura 70.

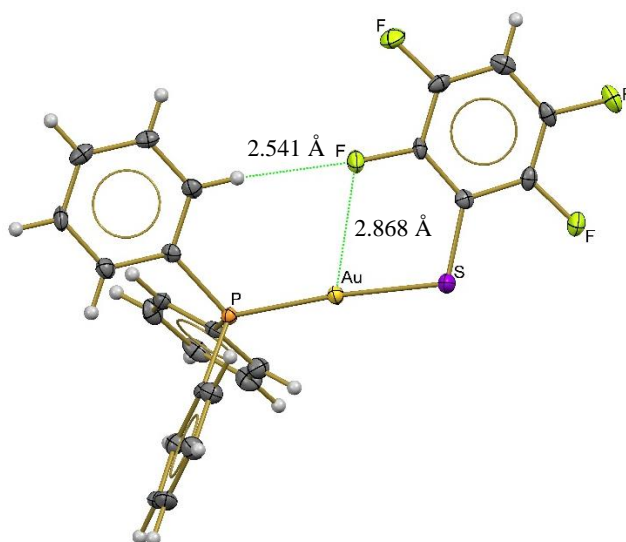


Figura 70. Interacciones intramoleculares en el compuesto 2.

La estructura cristalina de este compuesto resulta ser similar a la del compuesto 1 descrito con anterioridad. Las moléculas se encuentran apiladas en la estructura cristalina a través de interacciones de tipo π en tres tipos distintos, Figura 71. El primero entre un anillo fluorado y un anillo de la fosfina de otra molécula, con una distancia entre centroides de 3.621 Å. Este primer tipo de interacción genera una estructura dimérica en el compuesto, mientras que los otros dos tipos conllevan a que los dímeros se apilen en la estructura cristalina. La distancia entre centroides de los anillos fluorados es de 3.581 Å, y entre anillos no fluorados es de 4.356 Å.

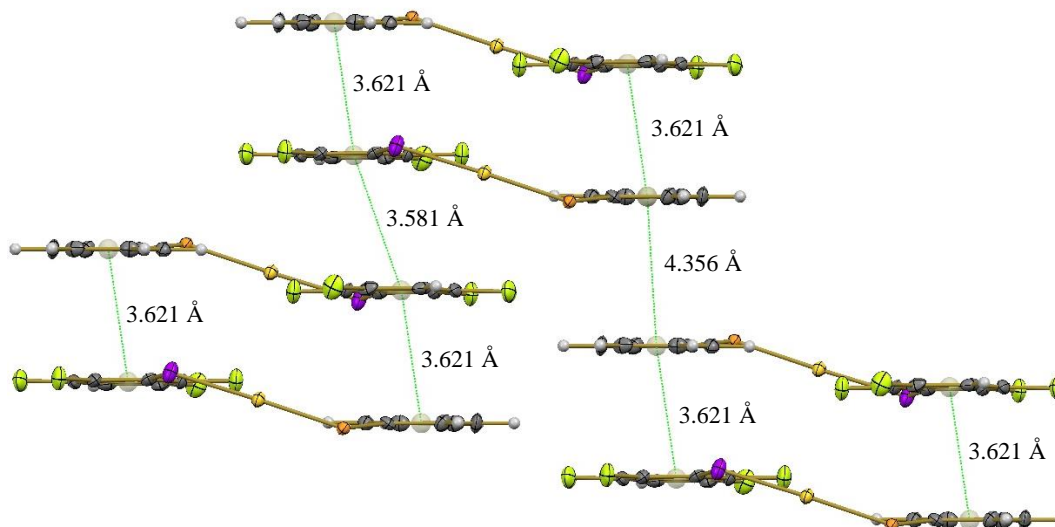


Figura 71. Interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$ en el compuesto 2.

Las distancias de las interacciones tanto intermoleculares como intramoleculares en este compuesto resultan ser más cortas que las presentes en el compuesto 1. La única modificación estructural en que difieren estos dos es la sustitución del átomo de flúor en posición *para* al azufre; sin embargo, el átomo de hidrógeno no está involucrado en interacciones por puente de hidrógeno que expliquen estas distancias más cortas. Es observado que este tiolato tetrafluorado genera un mayor empaquetamiento de la estructura cristalina que su similar pentafluorado.

- Luminiscencia

En el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 440$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 396 nm, y un hombro en 381 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 360$ nm) del compuesto se muestra un comportamiento similar, donde existe un máximo en 433 nm y un hombro notable en 414 nm, Figura 72.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado. El corrimiento al rojo, también llamado *desplazamiento de Stokes*, entre las longitudes de onda máximas de absorción y emisión es de 37 nm para este compuesto.

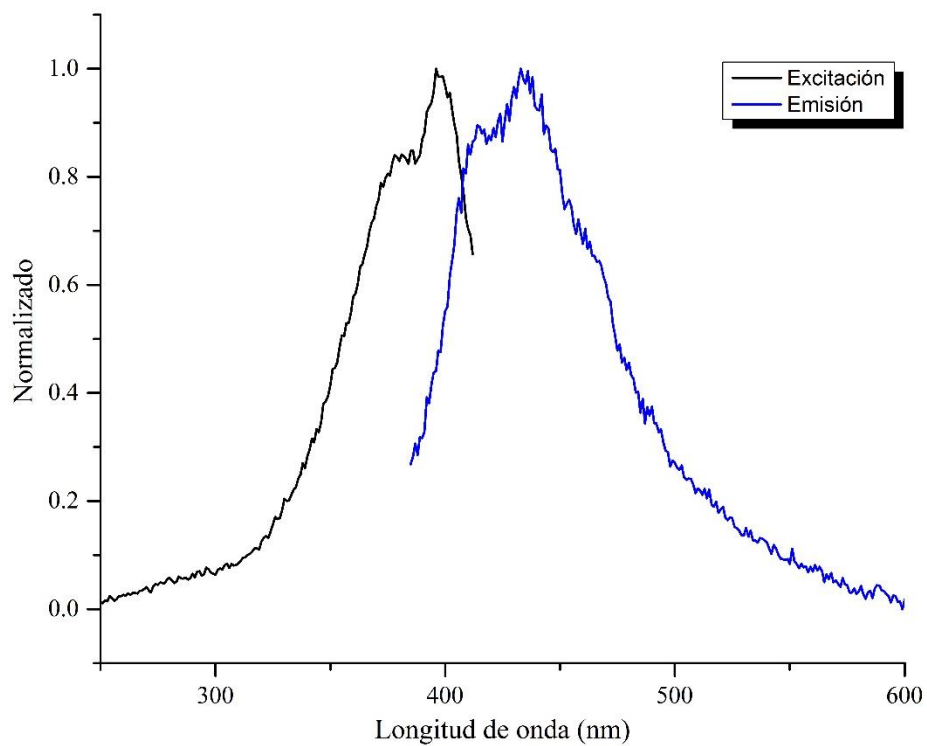


Figura 72. Espectros de excitación ($\lambda_{em} = 440$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 360$ nm) del compuesto 2.

2.1.3 Compuesto 3: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{-2,4})(\text{PPh}_3)]$

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 140-142 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺)**

En el espectro de masas de este compuesto se propone que el ion molecular corresponde al pico en 604 m/Z , sin embargo, su abundancia relativa del 22% no es tan baja como en los otros dos compuestos descritos con anterioridad, Figura 73.

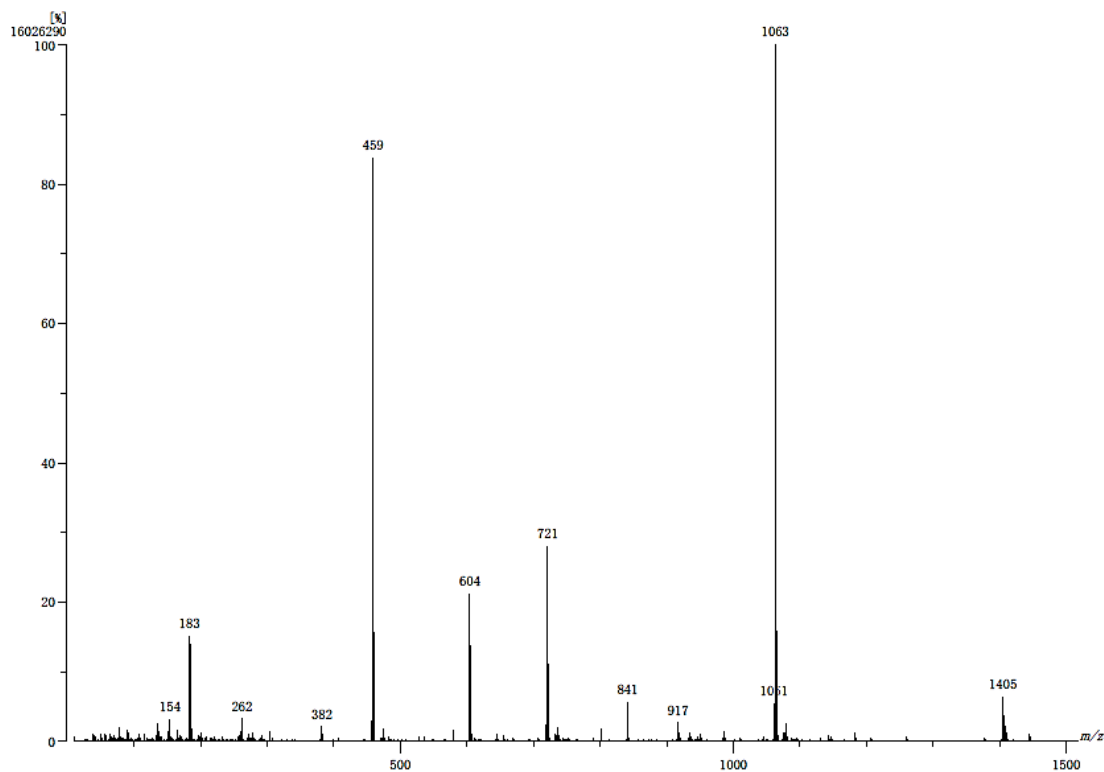


Figura 73. Espectro de masas del compuesto 3, por la técnica de FAB⁺.

Las asignaciones estructurales propuestas para las señales observadas en el espectro se muestran en las Figuras 63 y 64. En la Tabla 6 se muestran los fragmentos junto con las fórmulas de las estructuras propuestas y sus abundancias relativas para este compuesto. Para el caso de este compuesto, el pico base corresponde al fragmento con relación m/Z de 1063.

<i>Fragmento (m/Z)</i>	<i>Fórmula propuesta</i>	<i>Abundancia (%)</i>
1405	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	7
1063	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$	100
917	$[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	3
721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	28
604	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PPh}_3)]^+$	22
459	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$	84
382	$[\text{Au}(\text{PPh}_2)]^+$	3
262	$[\text{PPh}_3]^+$	5
183	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$	17

Tabla 6. Fragmentos y fórmulas propuestas para el compuesto 3.

- IR

En el espectro de este compuesto se observan la banda en 1586 cm^{-1} que es atribuida a los enlaces C=C del anillo aromático del tiolato difluorado. Se observan las bandas en 1477 y 1472 cm^{-1} de intensidad media, que son asociadas a las vibraciones C-F, Figura 74.

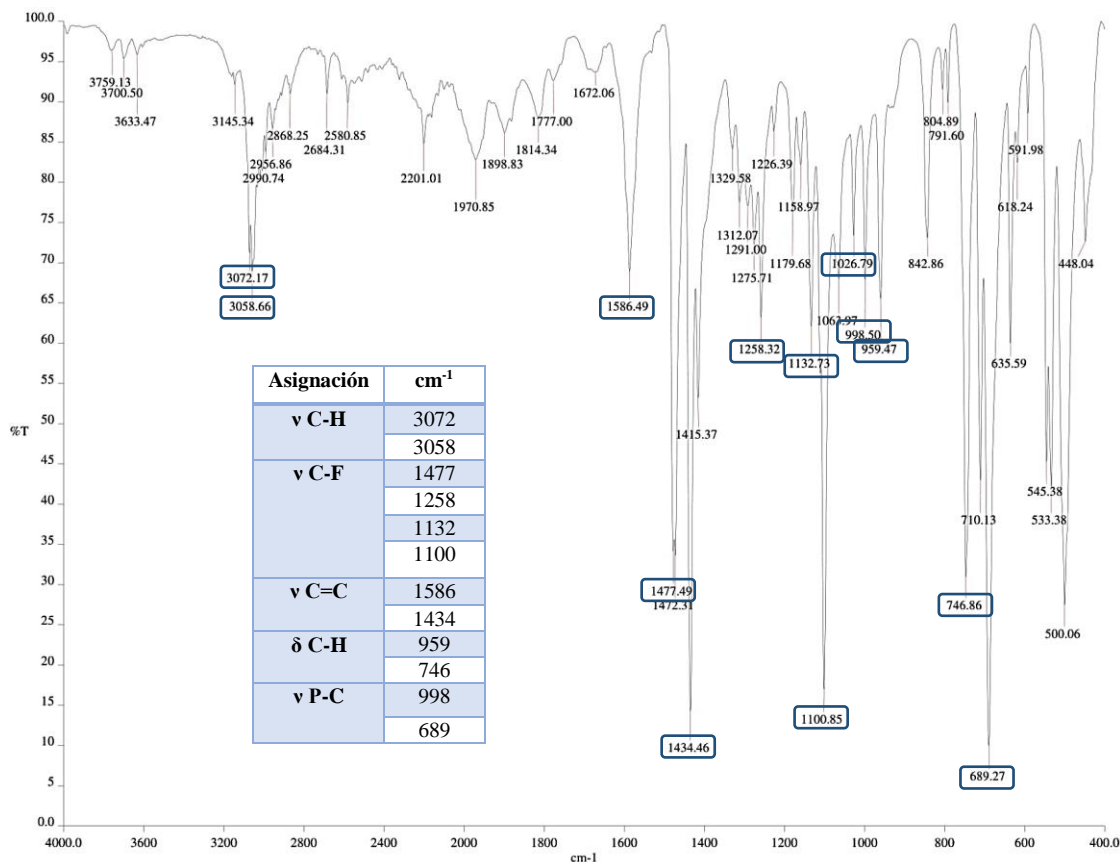


Figura 74. Espectro IR del compuesto 3 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro de RMN de ^1H muestra el multiplete en 7.57-7.42 ppm de los hidrógenos en los anillos de la fosfina. Muestra dos multipletes en 6.67 y 6.75 ppm, junto con otro en 7.58 ppm que se traslapa con el multiplete de la fosfina. Las señales en 7.58 ppm fueron posibles de diferenciar por un análisis de deconvolución, Figura 75.

El ligante tiolato de este compuesto 3 presenta tres tipos de protón, y el espectro muestra tres señales debida a estos. Sin embargo, la asignación de cuál protón corresponde a cada señal es complicada haciendo únicamente uso del desplazamiento. Es por ello que se realizó un análisis de RMN de ^{13}C y HSQC. El espectro de ^{13}C permite determinar cuáles señales corresponden a cada carbono en el anillo fluorado por el acoplamiento ^{13}C - ^{19}F característico, y el análisis de HSQC permite correlacionar cada protón a un átomo de carbono.

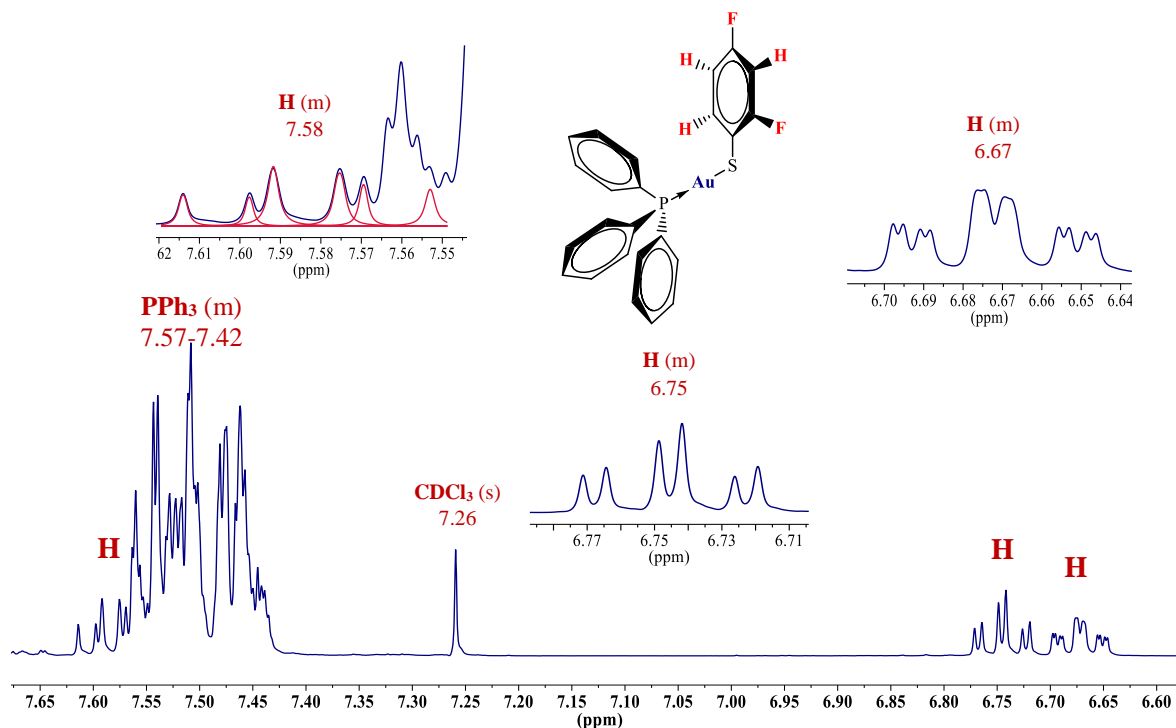


Figura 75. Espectro RMN de ^1H del *Compuesto 3* (CDCl_3 , 400 MHz, 26°C).

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Figura 76, muestra las cuatro señales asociadas a los cuatro tipos de carbono en la trifenilfosfina. El desplazamiento de los átomos de carbono en la trifenilfosfina libre está en la región de 128 a 137 ppm, y todos ellos son dobletes debido a su acoplamiento ^{13}C - ^{31}P .^[84] En este compuesto los cuatro dobletes se encuentran en 134.19, 131.74, 129.34 y 129.20 ppm, y muestran acoplamientos de 14.03, 2.64, 57.71 y 11.28 Hz, respectivamente.

En el caso del acoplamiento ^{13}C - ^{19}F los valores de las constantes permiten determinar el número de enlaces a los que se encuentran separados estos dos átomos. Los valores de las constantes de acoplamiento del flurobenzeno para uno, dos, tres y cuatro enlaces de distancia son 245, 21, 8 y 3 Hz, respectivamente.

En este espectro la señal en 103.68 ppm muestra dos acoplamientos con magnitud de 28.56 y 25.46 Hz, por lo que es asignado al carbono que se encuentra entre los dos átomos de flúor en el anillo ($^2\text{J}_{\text{C-F}} = 28.56$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 25.46$ Hz). La señal en 110.52 ppm posee dos acoplamientos cuya magnitud es de 21.01 y 4.02 Hz, lo que indica que se encuentra a dos y cuatro enlaces de distancia de átomos de flúor siendo el carbono en posición *meta* al azufre adyacente al átomo de flúor ($^2\text{J}_{\text{C-F}} = 21.01$ Hz, $^4\text{J}_{\text{C-F}} = 4.02$ Hz). Por último, la señal en 135.97

ppm corresponde al átomo de carbono *orto* al azufre, y posee dos acoplamientos con magnitud de 8.42 y 2.49 Hz (${}^3J_{C-F} = 8.42$ Hz, ${}^3J_{C-F} = 2.49$ Hz). La señal correspondiente al carbono unido al azufre no se aprecia en el espectro debido a que es un carbono cuaternario y su intensidad puede ser mínima.

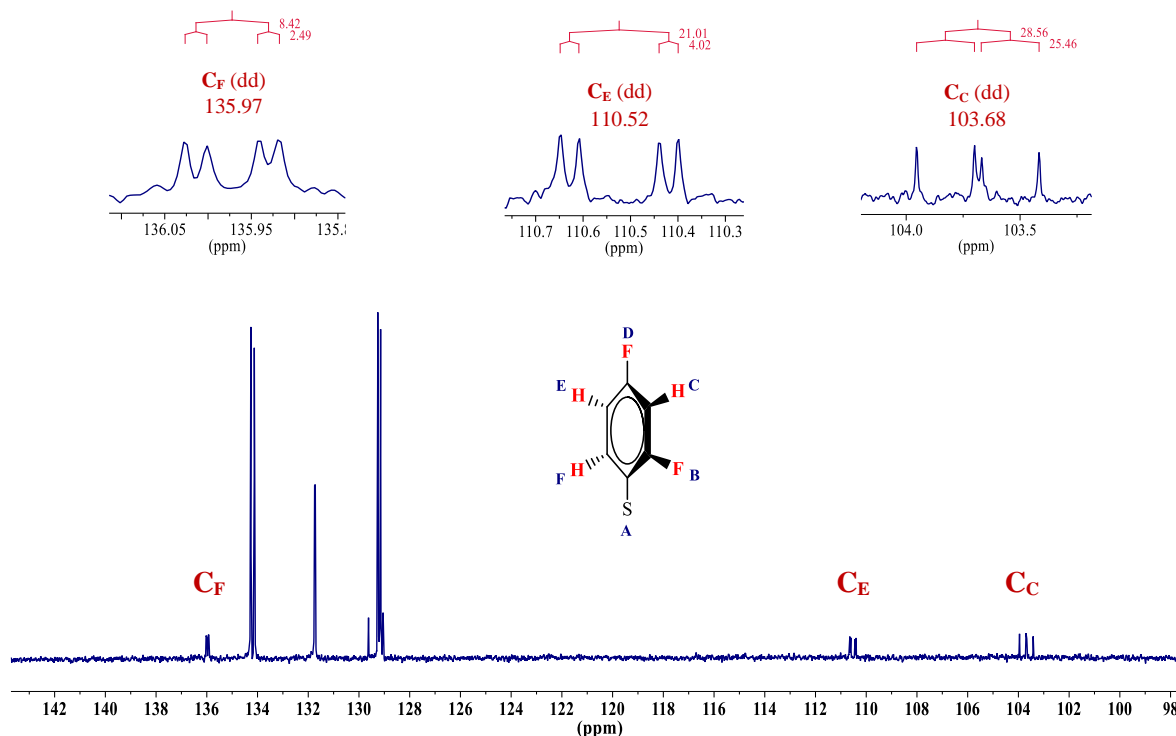


Figura 76. Espectro RMN de ${}^{13}C\{^1H\}$ del *Compuesto 3* ($CDCl_3$, 100 MHz, $26^\circ C$).

En el espectro HSQC, Figura 77, se observa la correlación entre los espectros de 1H y ${}^{13}C$ del compuesto que permite asignar los protones con los carbonos a los que se encuentran enlazados. El protón que se encuentra en 6.67 ppm corresponde al carbono que se encuentra en 110.54 ppm, por lo que es aquel que se encuentra adyacente a un átomo de flúor en el anillo.

En el caso del protón que se encuentra en un desplazamiento de 6.75 ppm correlaciona con el carbono en 103.69 ppm, por lo que es aquel que se encuentra en posición *meta* al azufre con ambos átomos de flúor adyacentes.

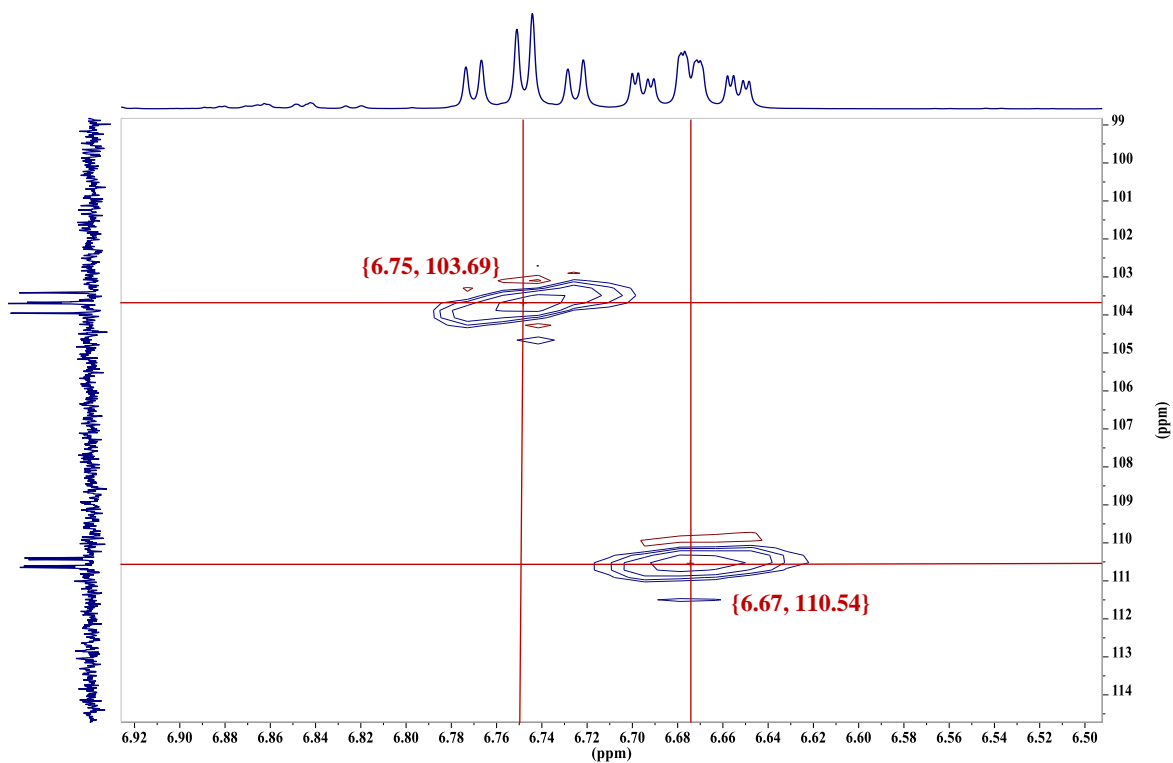


Figura 77. Ampliación del espectro HSQC del *Compuesto 3* (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz, 26°C).

Y, por último, el protón que se encuentra en 7.58 ppm corresponde al carbono que se encuentra en 135.97 ppm, por lo que el protón se encuentra en posición *orto* al átomo de azufre, Figura 78.

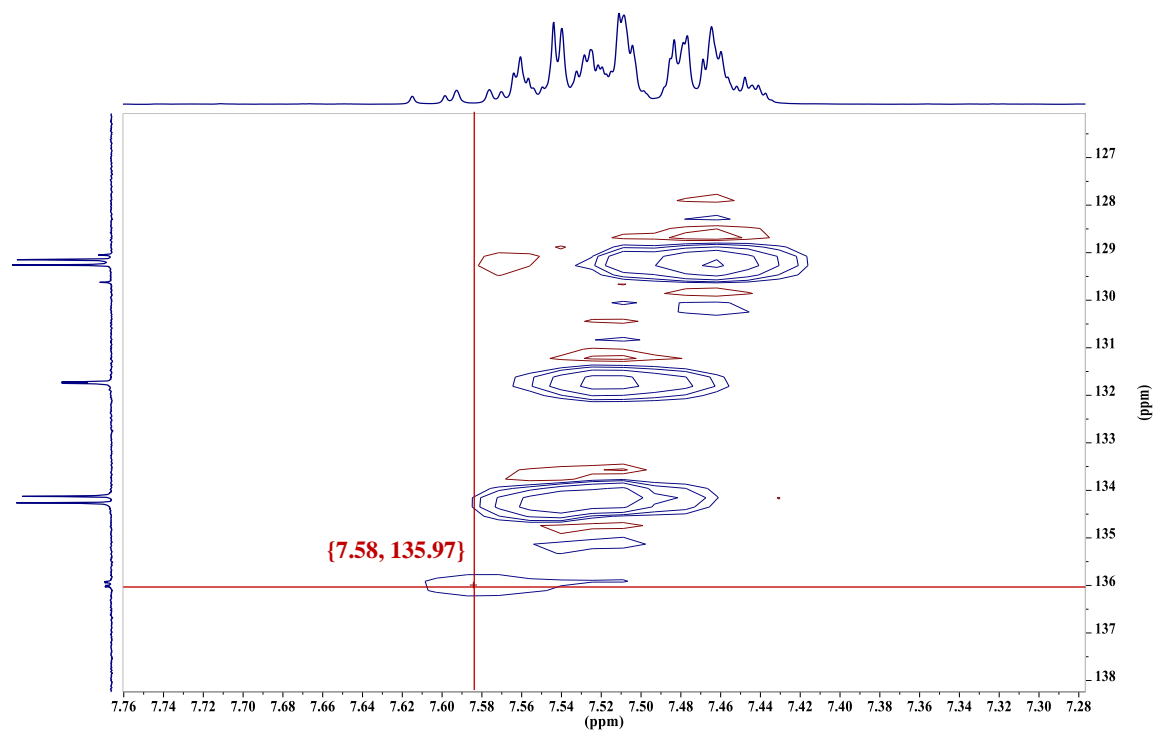


Figura 78. Ampliación del espectro HSQC del *Compuesto 3* (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz, 26°C).

En el espectro de RMN de ^{19}F , Figura 79, se observan dos señales que corresponden a los dos tipos de flúor de la molécula. La primera señal es la que se encuentra en -100.37 ppm y es un multiplete, se asigna al flúor en posición *orto* al azufre en el anillo. La segunda señal en -116.86 ppm corresponde al átomo de flúor en posición *para* al azufre, y posee también un patrón de multiplete.

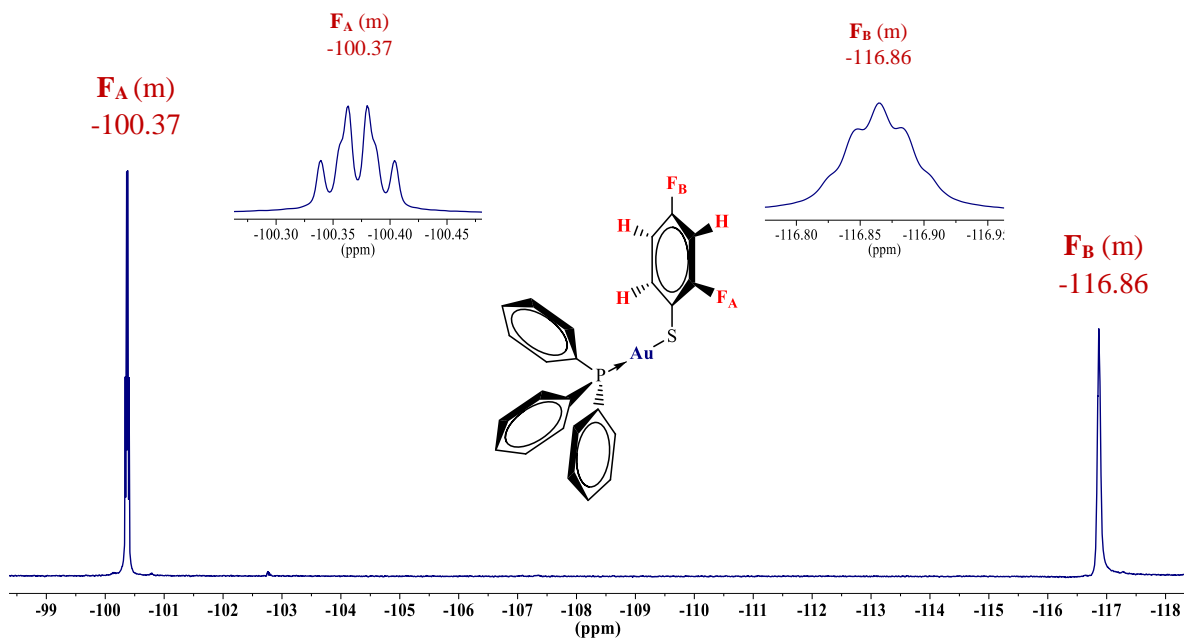


Figura 79. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 3* (CDCl_3 , 376 MHz, 26°C).

El estudio de RMN de ^{31}P presenta una única señal en el espectro en 38.17 ppm, Figura 80.

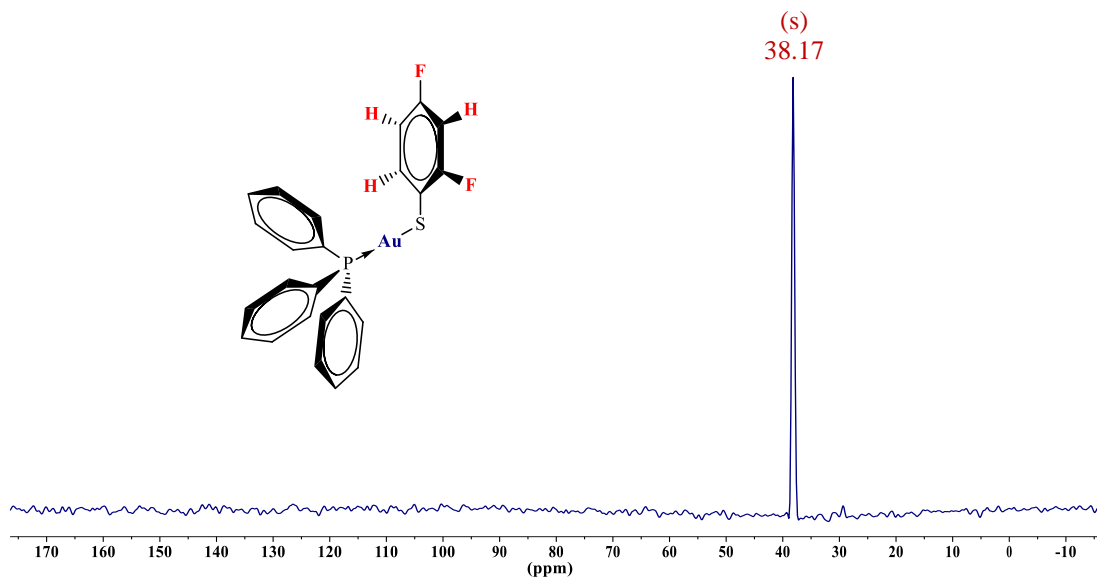


Figura 80. Espectro de RMN de ^{31}P del *Compuesto 3* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- Difracción de Rayos X de monocristal.

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 81.

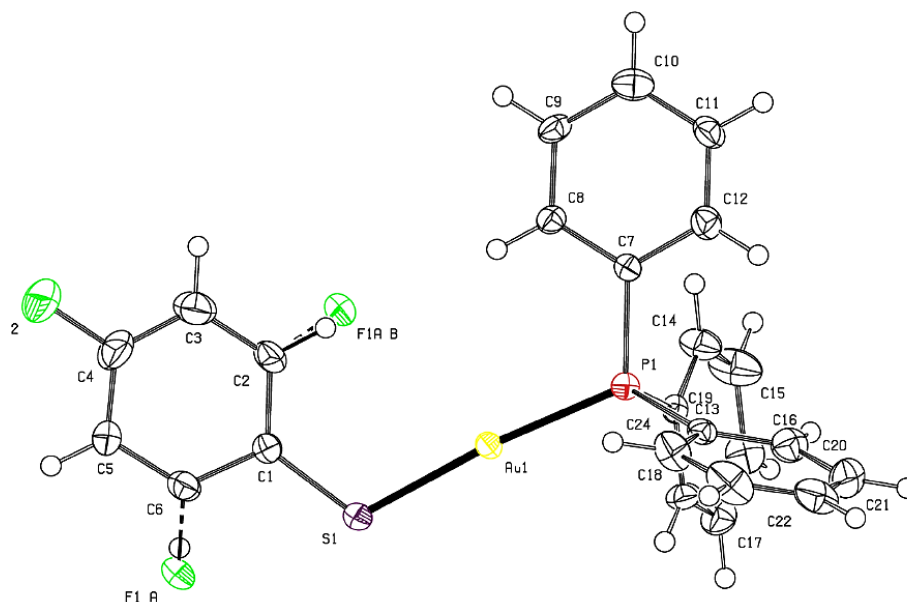


Figura 81. Vista en perspectiva del compuesto 3. Elipsoides al 50% de probabilidad.

En esta estructura se observa que el ángulo formado por el átomo de oro, azufre y fósforo se aleja un poco de la linealidad con un ángulo de 169.38° . El ángulo presente alrededor del átomo de azufre es de 112.03° , y es un poco mayor al ángulo esperado de 109.5° . La estructura cristalina muestra un desorden estructural del átomo de flúor en posición *orto* al azufre, presentando una relación del 36.9% para la orientación interior y 63.1% para la orientación exterior, Figura 7.

Distancias de enlace	
P-Au	2.2631(14) Å
S-Au	2.3103(13) Å
S-C	1.746(5) Å
Au...Au	3.0787(5)
Ángulos de enlace	
P-Au-S	169.38(5)°
C-S-Au	112.03(18)°

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 3.

Esta molécula, como las ya descritas, presenta un puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo de flúor *orto* al azufre y un hidrógeno de un anillo de la fosfina con una distancia de 2.560 Å, siendo ligeramente menor a la suma de los radios de van der Waals (2.67 Å) de ambos átomos. Además, está presente de nuevo la interacción Au···F que posee una distancia de 3.066(1) Å, encontrándose cercana a la suma de los radios de van der Waals (3.13 Å), Figura 82. ^[83]

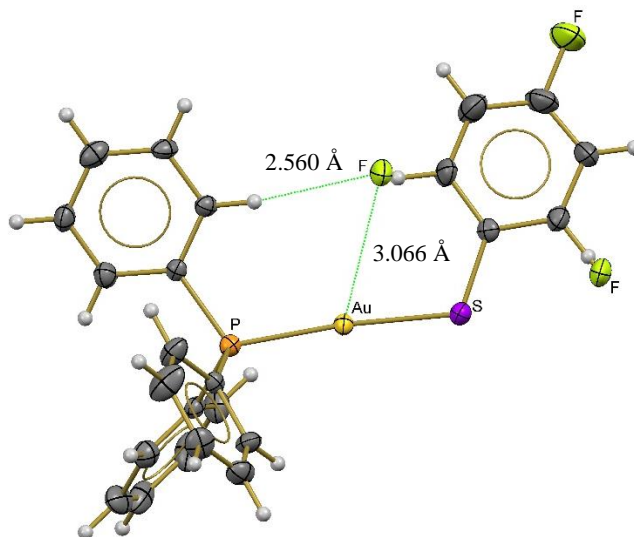


Figura 82. Interacciones intramoleculares y desorden estructural en el compuesto 3.

Particularmente este compuesto presenta interacción aurofílica en su estructura cristalina, formando estructuras diméricas entre las moléculas, Figura 83. La distancia de esta interacción es de 3.0787(5) Å que se encuentra dentro del intervalo establecido de distancias para esta interacción. Además, como se observa en la Tabla 7, el ángulo P-Au-S muestra una distorsión notable debido al impedimento estérico de ambos ligantes coordinados a los dos átomos de oro.

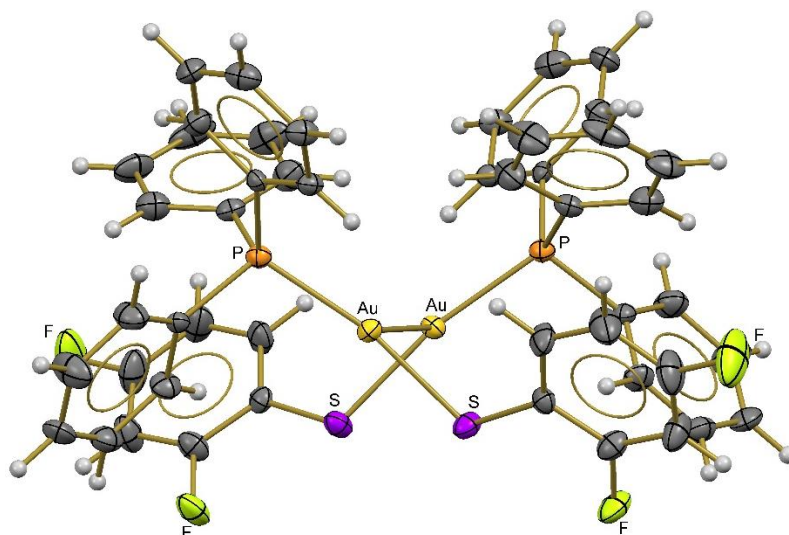


Figura 83. Interacción aurofílica en el compuesto 3.

Junto con esta interacción intermolecular que da la estructura dimérica, existen interacciones por puente de hidrógeno con distancia de 2.894 Å y ángulo C-H...S de 159.33°, que ocurren entre los átomos de azufre y los hidrógenos de los anillos de fosfinas pertenecientes a otros dímeros en la estructura cristalina, Figura 84. La distancia se clasifica como un puente de hidrógeno débil, sin embargo, estas interacciones son las que mantienen asociadas a los dímeros.

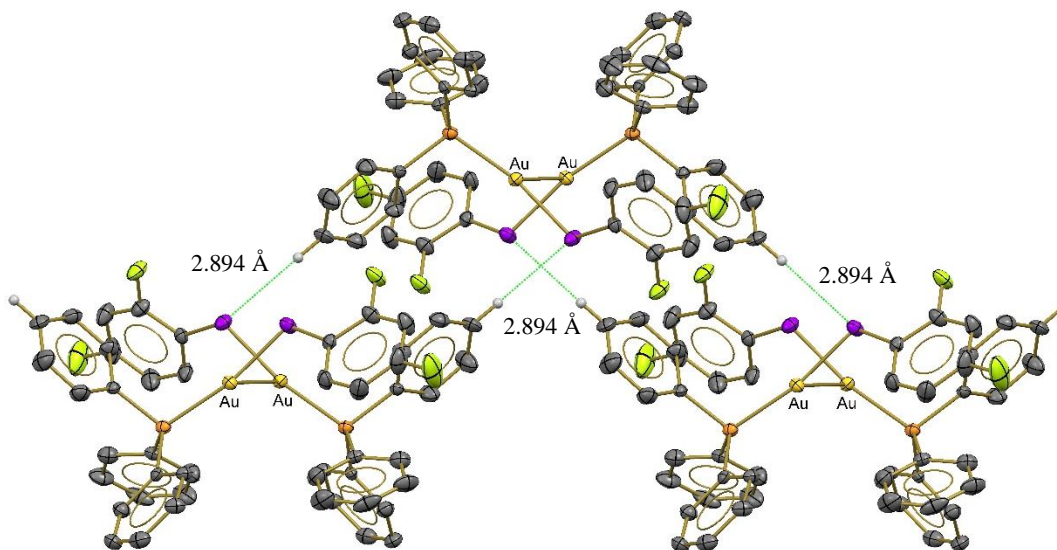


Figura 84. Asociaciones de dímeros por puentes de hidrógeno en el compuesto 3.

- Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 435 \text{ nm}$) de este compuesto se observa un máximo en 378 nm, y un hombro en 395 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$) del compuesto se muestra un comportamiento similar, donde existe un máximo en 436 nm, Figura 85.

La presencia de dos bandas en el espectro de absorción indica que no únicamente el primer estado electrónico participa, involucrándose así dos estados excitados. Se propone esto ya que el espectro de absorción refleja los niveles vibracionales del estado electrónico excitado.

Como es de esperarse, el espectro de excitación se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado. El corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*) entre las longitudes de onda máximas de absorción y emisión es de 58 nm para este compuesto.

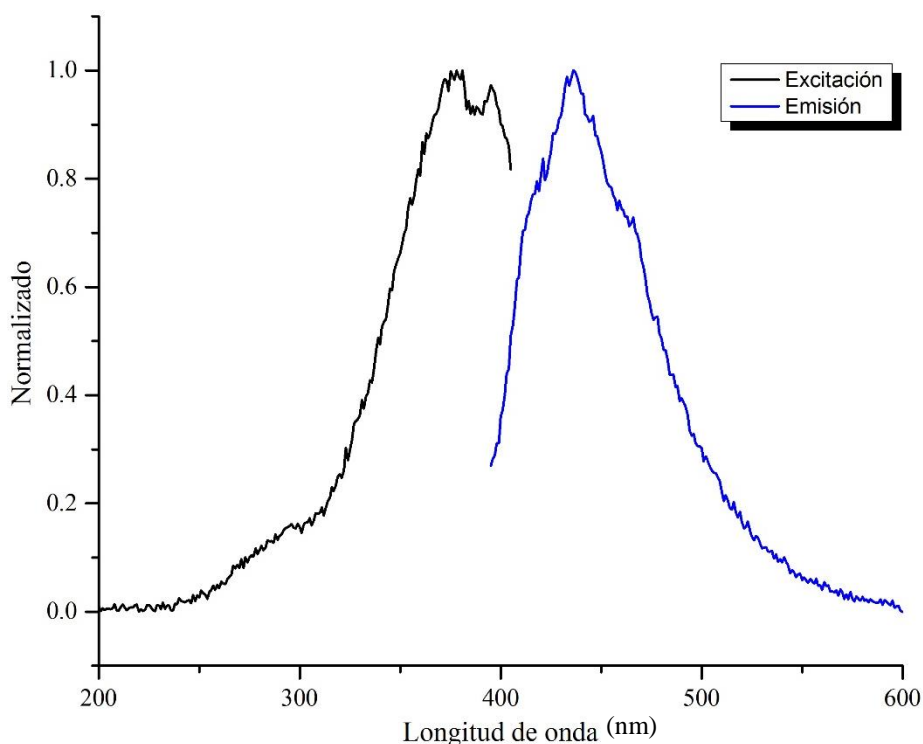


Figura 85. Espectros de excitación ($\lambda_{em} = 435 \text{ nm}$) y emisión ($\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$) del compuesto 3.

2.1.4 Compuesto 4: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{-3,5})(\text{PPh}_3)]$

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 140-142 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺).**

En el espectro de masas de este compuesto se propone que el ion molecular corresponde al pico en 604 m/z , y su abundancia relativa no es baja como en los compuestos anteriormente descritos, Figura 86.

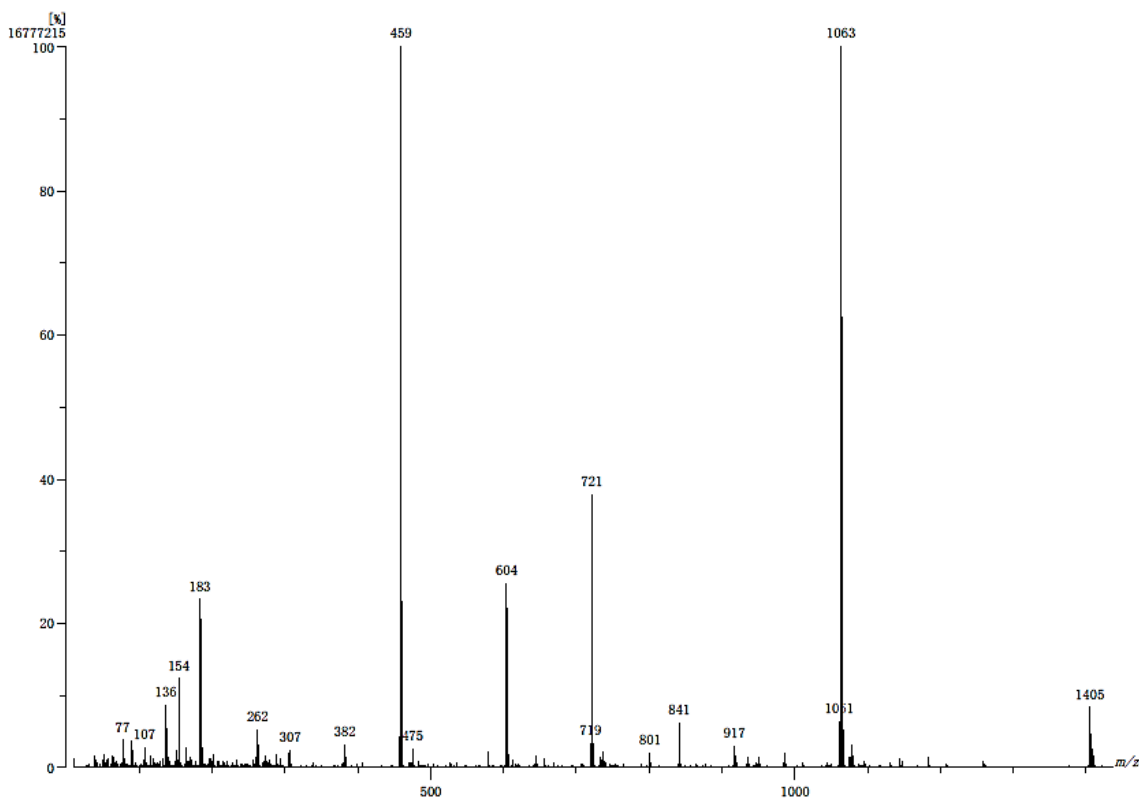


Figura 86. Espectro de masas del compuesto 4, por la técnica de FAB⁺.

Las asignaciones estructurales propuestas para las señales observadas en el espectro se muestran en las Figuras 63 y 64. En la Tabla 8 se muestran los fragmentos junto con las fórmulas de las estructuras propuestas y sus abundancias relativas para este compuesto. Para el caso de este compuesto, el pico base corresponde al fragmento con relación m/z de 459.

<i>Fragmento (m/Z)</i>	<i>Fórmula propuesta</i>	<i>Abundancia (%)</i>
1405	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	8
1063	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$	99
917	$[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	3
721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	38
604	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PPh}_3)]^+$	25
459	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$	100
382	$[\text{Au}(\text{PPh}_2)]^+$	3
262	$[\text{PPh}_3]^+$	6
183	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$	24

Tabla 8. Fragmentos y fórmulas propuestas para el compuesto 4.

- IR

En el espectro de este compuesto se observan las bandas en 1602 y 1575 cm^{-1} que son atribuida a los enlaces C=C del anillo aromático del tiolato difluorado. Se observan las bandas en 1479 y 1433 cm^{-1} , que son asociadas a las vibraciones C-F, Figura 87.

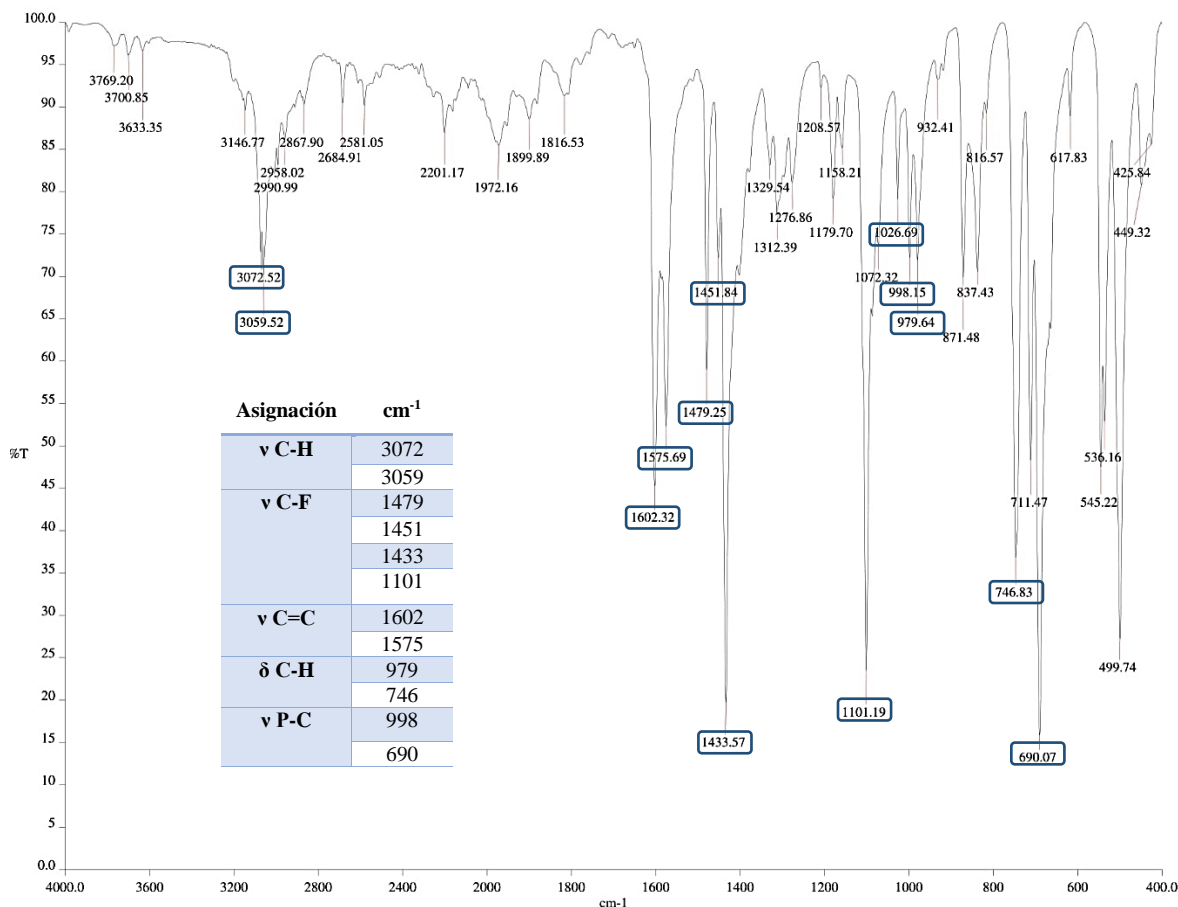


Figura 87. Espectro IR del compuesto 4 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro de RMN de ¹H, Figura 88, muestra el multiplete en 7.77-7.60 ppm de los hidrógenos en los anillos de la fosfina. Muestra dos patrones de señales en 6.86 y 7.15 ppm debido a que hay dos tipos de hidrógeno en el anillo del tiolato.

Las señales en 6.86 ppm muestra ser un pseudo triple de triples, sin embargo, por tratarse de un espectro de segundo orden esta asignación no es certera. Usando esta aproximación se puede asignar esta señal al hidrógeno en posición *para* al azufre ya que debería acoplarse con los átomos de flúor y posteriormente con los hidrógenos. Por otra parte, la señal en 7.15 ppm es un multiplete y se asigna a los dos hidrógenos en posición *orto* al azufre.

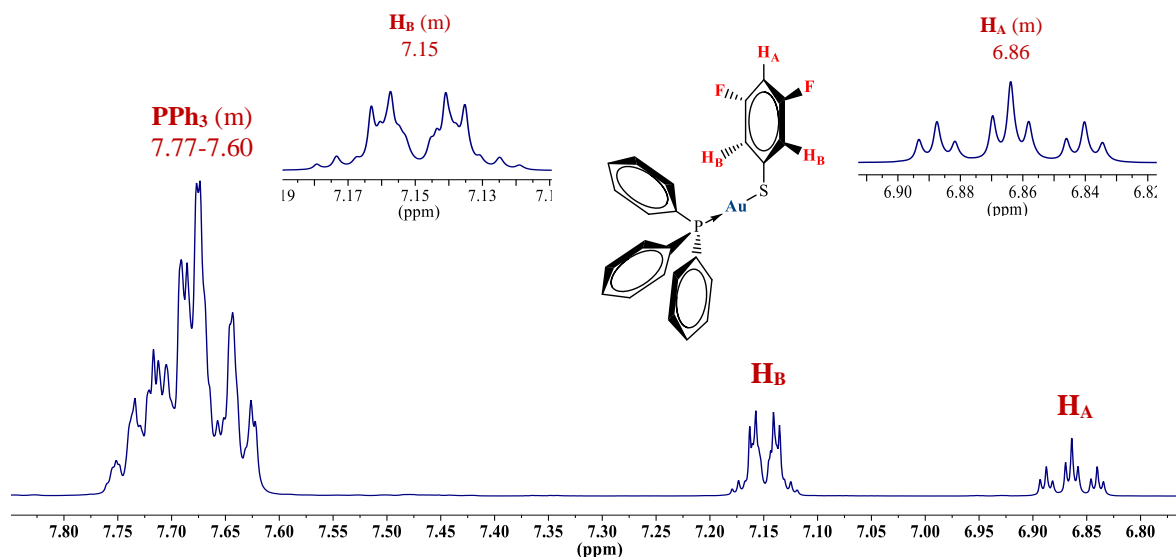


Figura 88. Espectro RMN de ^1H del *Compuesto 4* (DMSO- d_6 , 400 MHz, 26°C).

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Figura 89, muestra las cuatro señales asociadas a los cuatro tipos de carbono en la trifenilfosfina. En este compuesto los cuatro dobletes se encuentran en 134.37, 132.69, 130.19 y 129.20 ppm, y muestran acoplamientos con valores de 13.73, 2.31, 11.34 y 57.49 Hz, respectivamente.

En el espectro, el átomo de carbono que se encuentra unido al átomo de flúor se encuentra en 162.13 ppm, y es un doble de dobles. El acoplamiento del carbono con el flúor a un enlace de distancia tiene un valor de 246.42 Hz, y a tres enlaces de distancia de 14.39 Hz ($^1\text{J}_{\text{C-F}} = 246.42$ Hz, $^3\text{J}_{\text{C-F}} = 14.39$ Hz).

Las dos señales correspondientes a los átomos de carbono acoplados con los átomos de flúor se encuentran en 114.61 y 99.23 ppm. La primera de ellas en 114.61 ppm parece ser un doble de dobles, sin embargo, las líneas centrales son más pequeñas que las laterales, y este patrón se debe a que el espectro es de segundo orden. El acoplamiento entre las señales más intensas es de 25.38 Hz, que corresponde a una distancia de dos enlaces. Mientras que el valor de 6.75 Hz no coincide con una distancia de cuatro enlaces en la molécula, debería ser menor según lo informado en la literatura ($^2\text{J}_{\text{C-F}} = 25.38$ Hz).

La segunda señal en 99.23 ppm es un triplete que se tiene un valor de 26.17 Hz, lo que indica una distancia de dos enlaces. Por lo que es asignado al átomo de carbono entre los dos átomos de flúor (${}^3J_{C-F} = 26.17$ Hz).

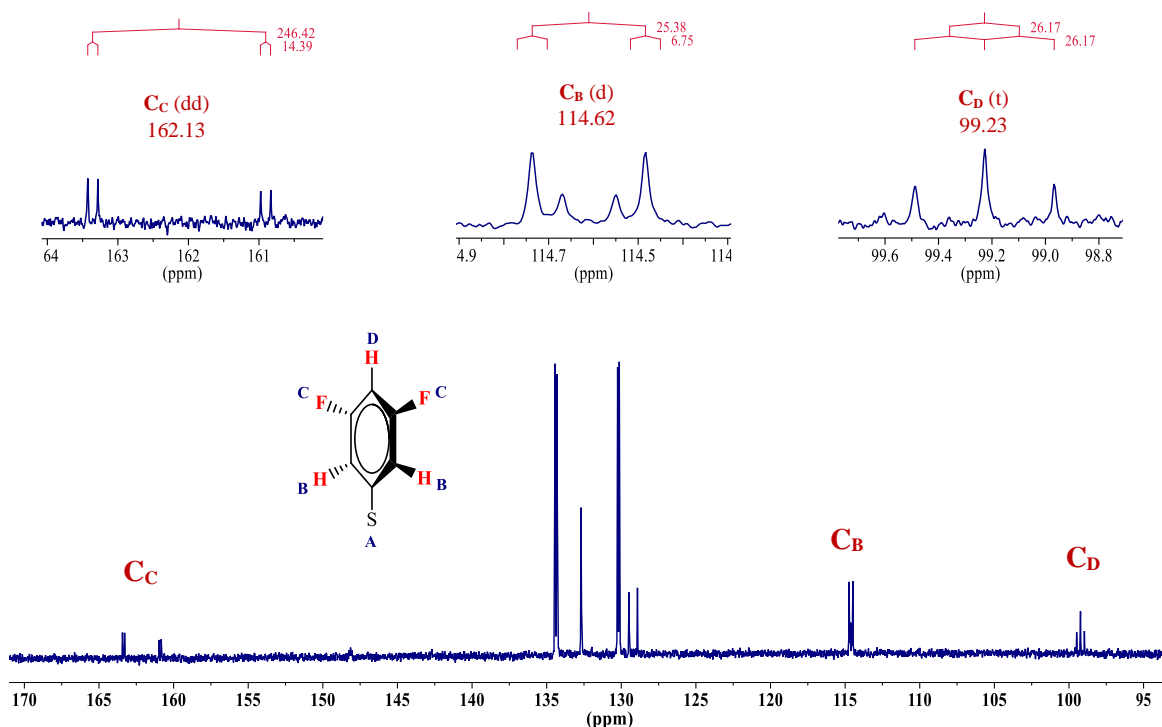


Figura 89. Espectro RMN de ${}^{13}C\{{}^1H\}$ del *Compuesto 4* (DMSO- d_6 , 100 MHz, 26°C)

En el espectro HSQC del compuesto se observa que el protón en 6.86 ppm corresponde al átomo de carbono en 99.23 ppm, confirmando así la asignación anterior de la posición *para* al átomo de azufre en el anillo, Figura 90. Por su parte, el protón en 7.15 ppm correlaciona con el carbono en 114.62 ppm, y ambos corresponden a la posición *orto* al azufre en el anillo. Con esto se confirma la identidad de cada protón en el anillo aromático del tiolato.

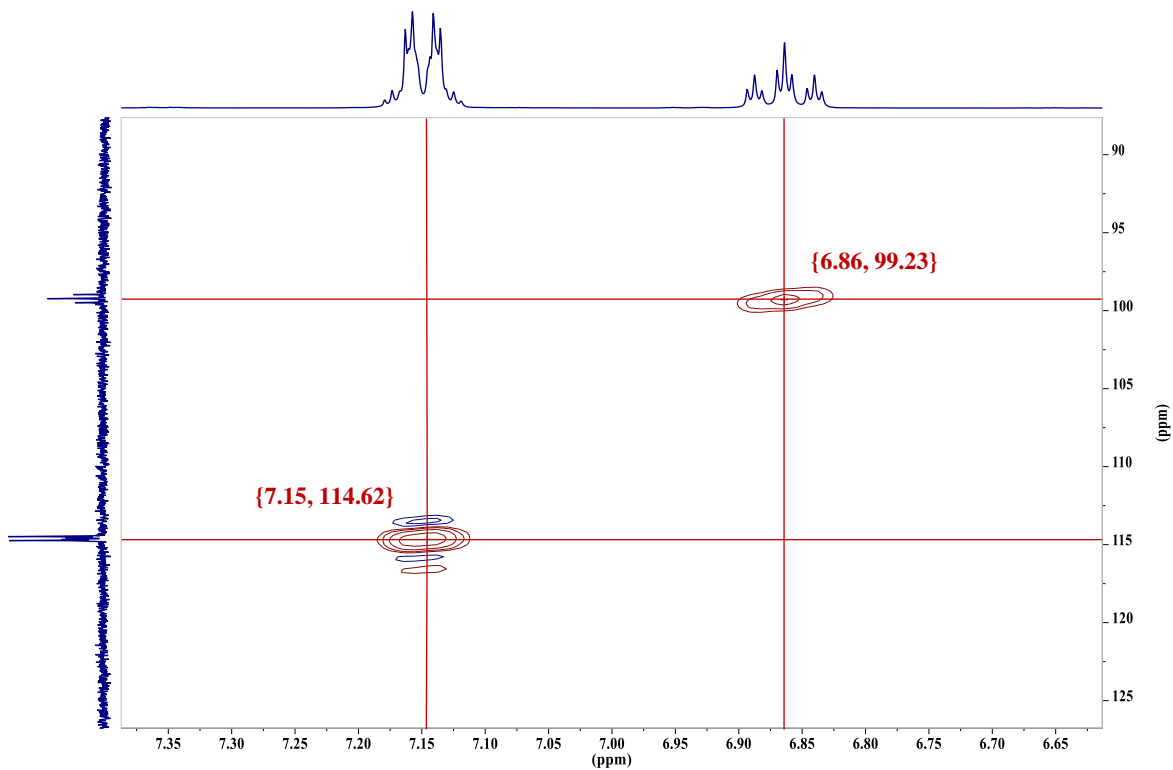


Figura 90. Ampliación del espectro HSQC del *Compuesto 4* (Acetona- d_6 , 400 MHz, 100 MHz).

En el espectro de RMN de ^{19}F se observa una única señal correspondiente al único tipo de flúor en el tiolato. Su patrón es de multiplete y se encuentra en -114.88 ppm, Figura 91.

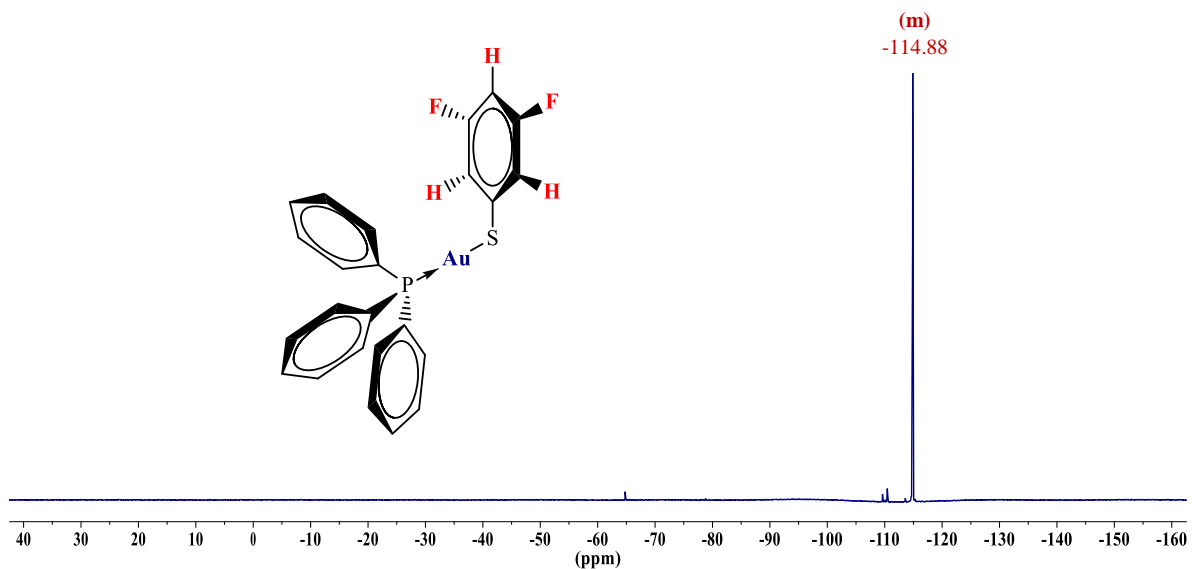


Figura 91. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 4* (CDCl_3 , 376 MHz, 26°C).

El espectro de ^{31}P muestra una señal correspondiente al único tipo de fósforo en la molécula, con un desplazamiento de 33.21 ppm, Figura 92.

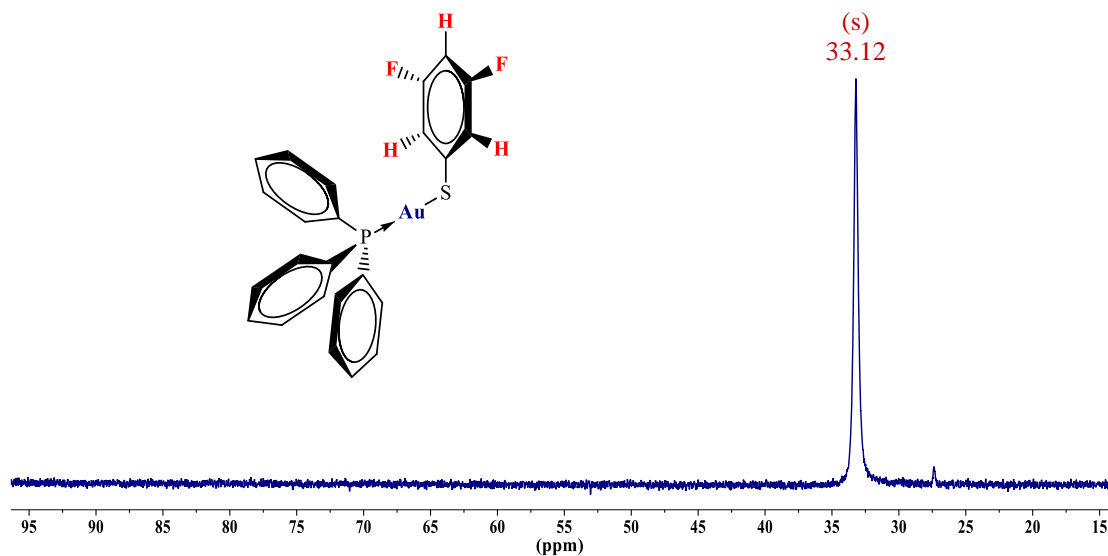


Figura 92. Espectro de RMN de ^{31}P del *Compuesto 4* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- Difracción de Rayos X de monocristal.

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetonitrilo. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 93.

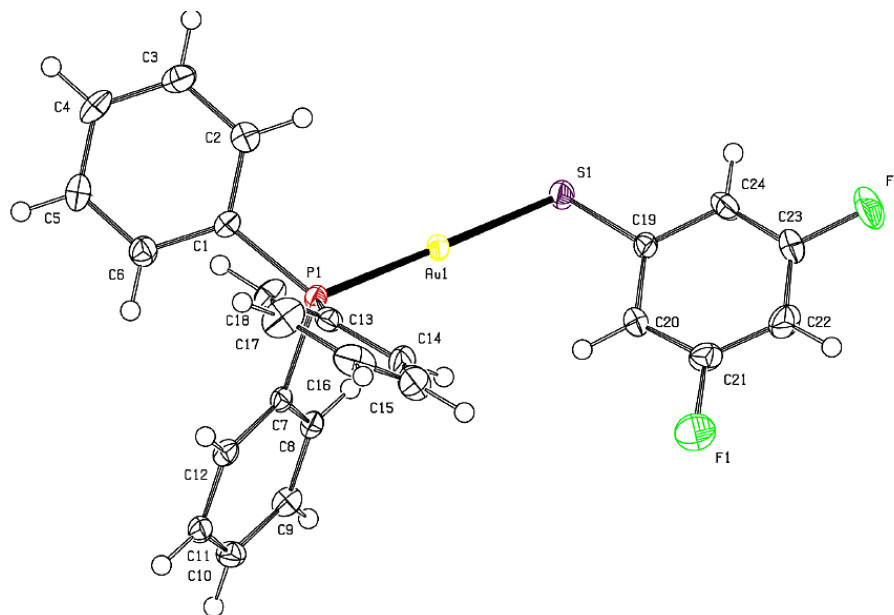


Figura 93. Vista en perspectiva del compuesto 4. Elipsoides al 50% de probabilidad.

En esta estructura se observa que el ángulo formado por los átomos de oro, azufre y fósforo (P-Au-S) es prácticamente lineal con un valor de 179.06° . El ángulo presente alrededor del átomo de azufre es de 106.02° , y es un poco menor al esperado de 109.5° , Tabla 9.

Distancias de enlace	
P-Au	2.2640(10) Å
S-Au	2.2995(10) Å
S-C	1.766(4) Å
Ángulos de enlace	
P-Au-S	179.06(3)°
C-S-Au	106.02(14)°

Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 4.

En esta molécula las interacciones predominantes son las intermoleculares, sin embargo, a diferencia de su similar difluorado en posiciones 2 y 4, esta molécula no presenta interacción aurofílica. El arreglo cristalino presenta una asociación dimérica por puentes de hidrógeno e interacciones π , Figura 94.

Los puentes de hidrógeno ocurren entre un átomo de flúor de un anillo tiolato y el hidrógeno *orto* al azufre del tiolato de otra molécula, y presentan una distancia de 2.456 Å con ángulo C-H...F de 145.04° . Estos dos puentes de hidrógeno son los encargados de asociar a los anillos tiolato de ambas moléculas que componen el dímero.

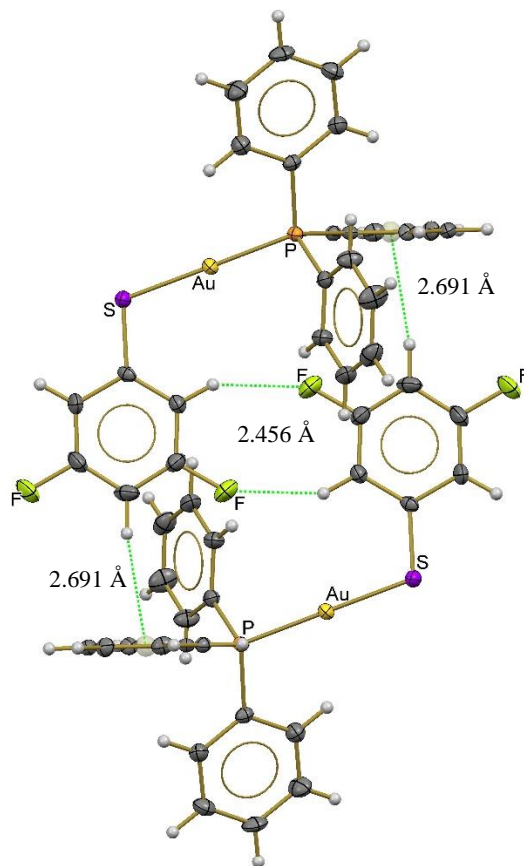


Figura 94. Estructura dimérica del compuesto 4.

En cuanto a las interacciones de tipo π , en este caso $H \cdots \pi$, ocurren entre el hidrógeno *para* al azufre del tiolato y un anillo fenilo de la fosfina de la otra molécula, y posee una distancia de 2.691 Å con ángulo $C-H \cdots \pi$ de 170.21° muy cercano a la linealidad. Esta interacción es consecuencia del efecto electrotractor de los dos átomos de flúor adyacentes que retiran densidad electrónica al hidrógeno, lo que permite su interacción con la nube π del anillo aromático de la fosfina.

- Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 507$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 391 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 391$ nm) existen dos bandas en 434 y 505 nm, siendo la primera de ellas la que presenta la emisión máxima, Figura 95.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado

excitado. El corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*) entre las longitudes de onda de la absorción y las dos emisiones es de 43 y 114 nm.

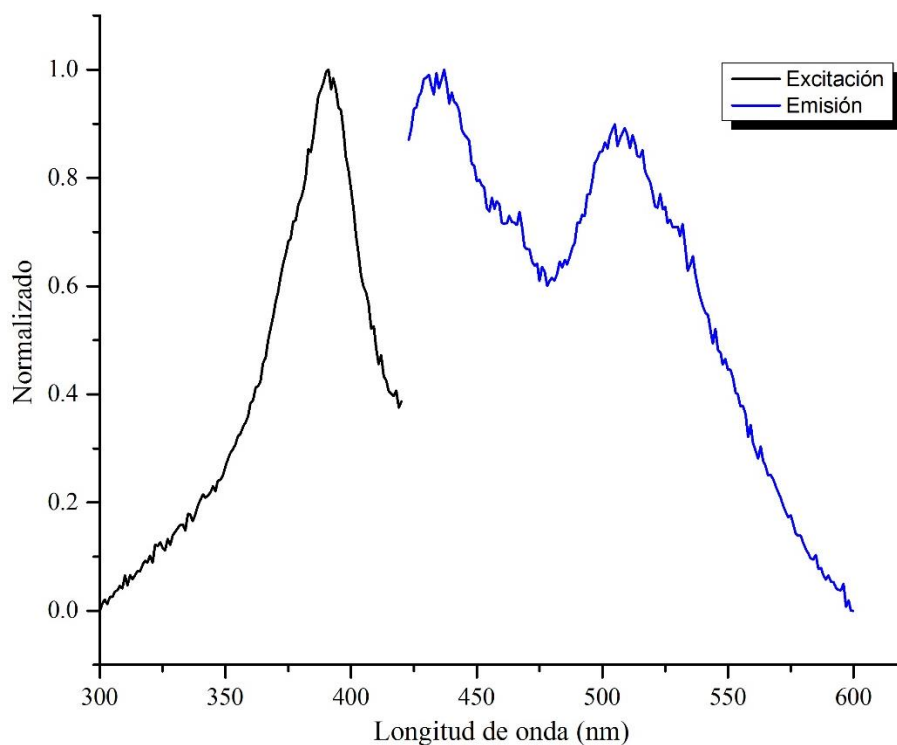


Figura 95. Espectros de excitación ($\lambda_{em} = 507$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 391$ nm) del compuesto 4.

La intensidad de la banda que se encuentra en 505 nm en el espectro de emisión es muy dependiente de la longitud de onda de excitación. Como se observa en la Figura 96, la excitación a menores longitudes de onda que el máximo de absorción produce un decremento en la intensidad de esta banda. Inclusive, la excitación a 345 nm hace imposible visualizar esta emisión en el espectro; por otro lado, la banda en 434 nm es apreciable a tan bajas longitudes de onda de excitación.

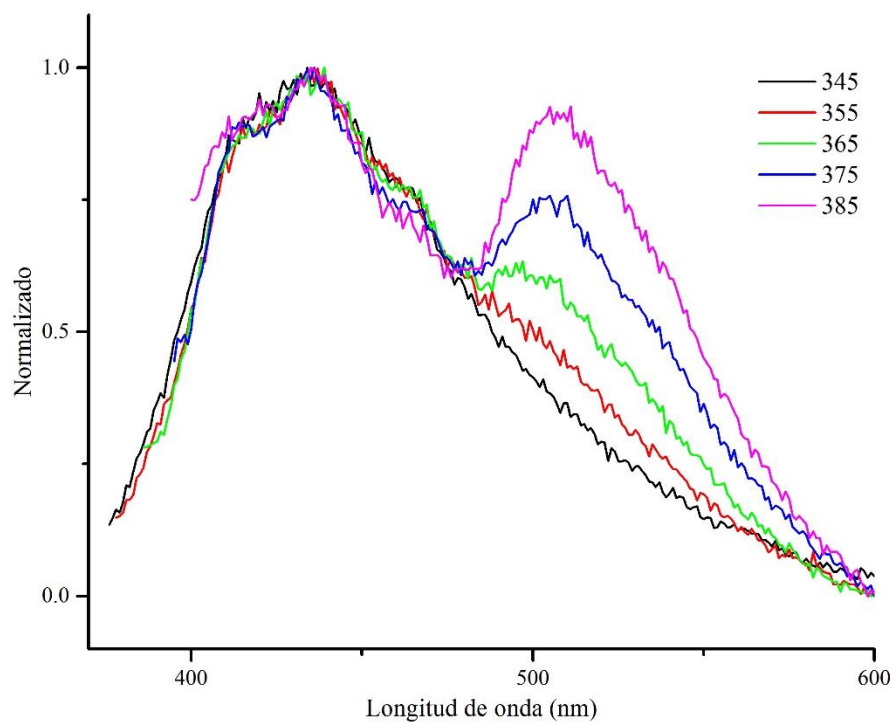


Figura 96. Espectros de emisión a distintas longitudes de excitación del compuesto 4.

2.1.5 Compuesto 5: [Au(SC₆F₂H₃-3,4)(PPh₃)]

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 140-142 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺).**

En el espectro de masas de este compuesto se propone que el ion molecular corresponde al pico en 604 *m/z*, sin embargo, su abundancia relativa del 20%, Figura 97.

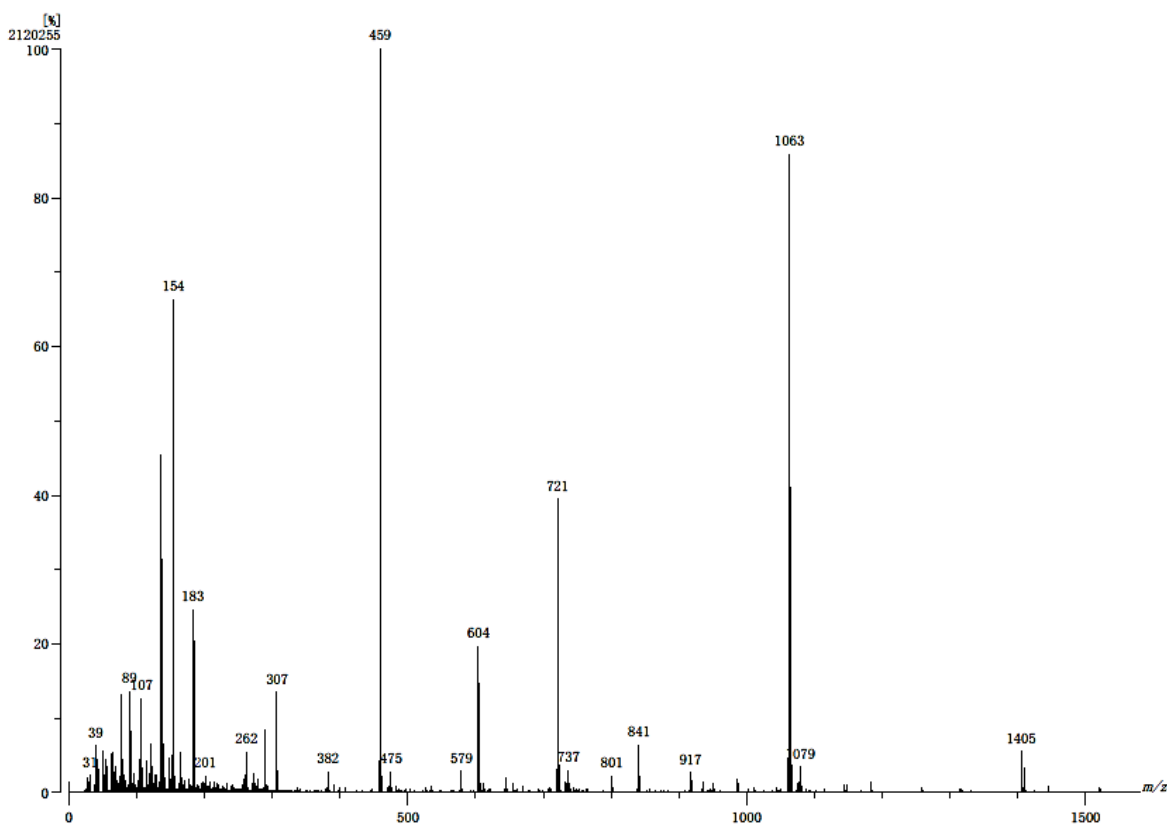


Figura 97. Espectro de masas del compuesto 5, por la técnica de FAB⁺.

Las asignaciones estructurales propuestas para las señales observadas en el espectro se muestran en las Figura 63 y 64. En la Tabla 10 se muestran los fragmentos junto con las fórmulas de las estructuras propuestas y sus abundancias relativas para este compuesto. Para el caso de este compuesto, el pico base corresponde al fragmento con relación *m/z* de 459.

<i>Fragmento (m/Z)</i>	<i>Fórmula propuesta</i>	<i>Abundancia (%)</i>
1405	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	7
1063	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$	86
917	$[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	3
721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	39
604	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PPh}_3)]^+$	20
459	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$	100
382	$[\text{Au}(\text{PPh}_2)]^+$	3
262	$[\text{PPh}_3]^+$	5
183	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$	25

Tabla 10. Fragmentos y fórmulas propuestas para el compuesto 5.

- IR

En el espectro de este compuesto se observan la banda en 1590 cm^{-1} que es atribuida a los enlaces C=C del anillo aromático del tiolato difluorado. Se observan las bandas en 1490, 1480 y 1267 cm^{-1} de intensidad alta, que son asociadas a las vibraciones C-F, Figura 98.

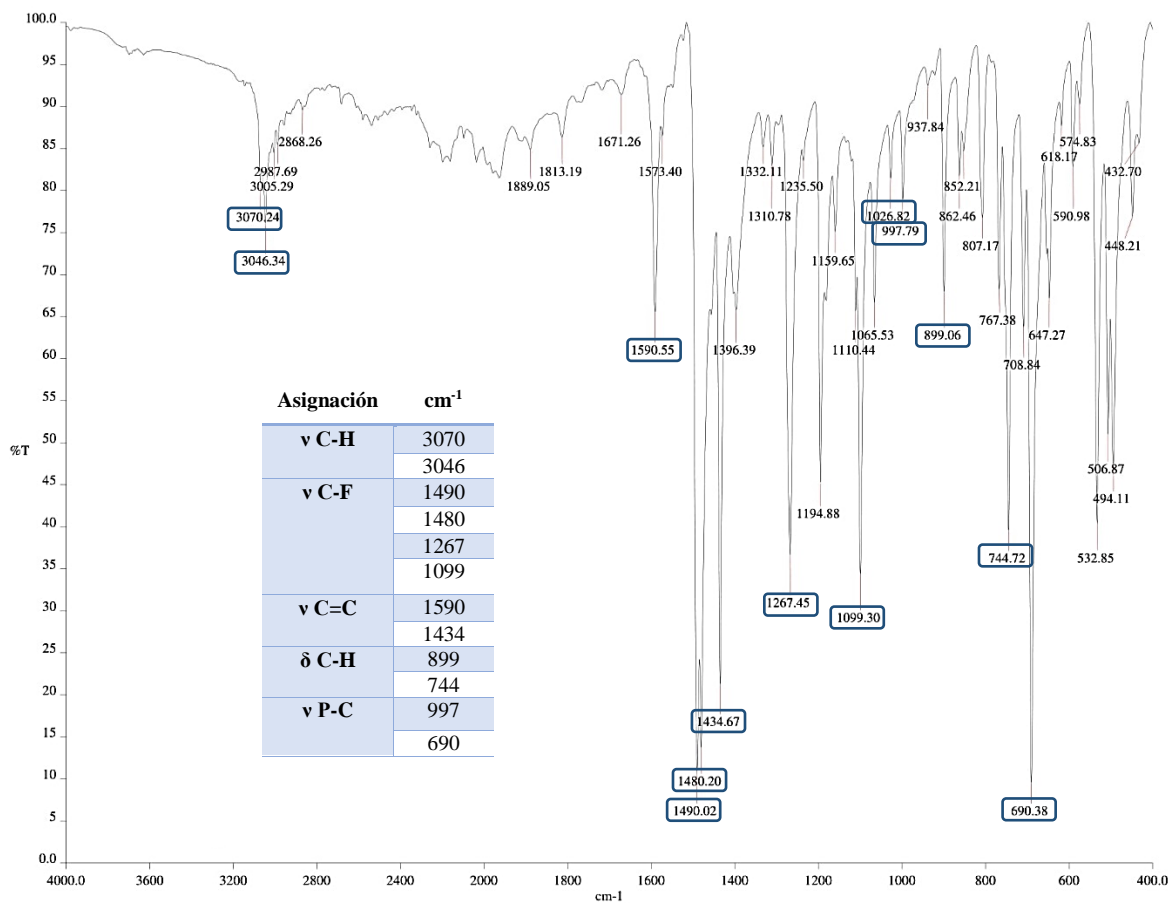


Figura 98. Espectro IR del compuesto 5 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro de RMN de ^1H , Figura 99, presenta el multiplete en 7.80-7.57 ppm de los hidrógenos en los anillos de la fosfina. Presenta tres conjuntos de señales en 7.44, 7.31 y 7.22 ppm. Todos estos conjuntos de señales pertenecientes al tiolato muestran un patrón de multiplete.

El ligante tiolato de este compuesto posee tres tipos de protón, y el espectro muestra tres señales. Sin embargo, la asignación de cada protón a su respectiva señal en el espectro es complicado haciendo uso únicamente del desplazamiento. Con ayuda de los experimentos de ^{13}C y HSQC se puede asignar correctamente cada protón del tiolato.

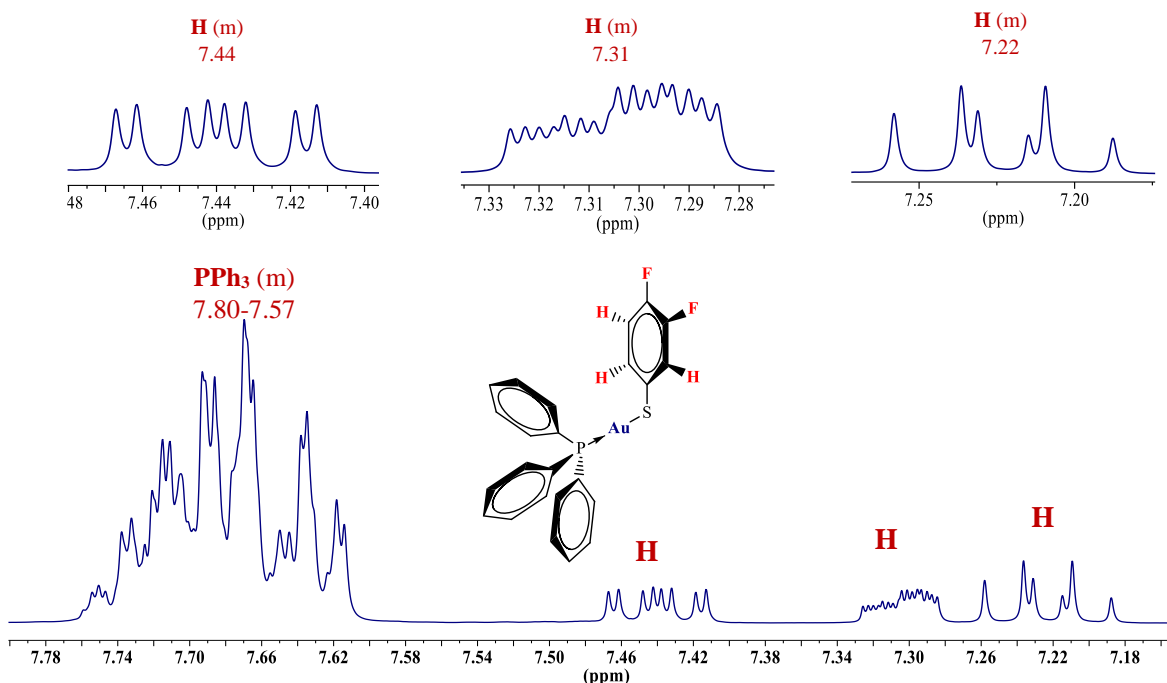


Figura 99. Espectro RMN de ^1H del *Compuesto 5* (DMSO- d_6 , 400 MHz, 26°C).

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Figura 100, muestra las cuatro señales asociadas a los cuatro tipos de carbono en la trifenilfosfina. En este compuesto los cuatro dobletes se encuentran en 134.38, 132.68, 130.21 y 129.28 ppm, y muestran acoplamiento de 13.72, 2.44, 11.40 y 57.11 Hz, respectivamente.

En el espectro las tres señales correspondientes a los átomos de carbono que muestran acoplamiento con el flúor se encuentran en 128.66, 120.26 y 117.42 ppm. La primera de estas en 128.66 ppm presenta un patrón de doble de dobles, con constantes de acoplamiento de 5.53 y 3.11 Hz, que corresponden a tres y cuatro enlaces de distancia, respectivamente. Por lo que se asigna al carbono *orto* al azufre que se encuentra a tres y cuatro enlaces de distancia de átomos de flúor ($^3\text{J}_{\text{C-F}} = 5.53$ Hz, $^4\text{J}_{\text{C-F}} = 3.11$ Hz).

Las otras dos señales restantes en 120.26 y 117.42 ppm muestran un patrón de doblete, y sus constantes de acoplamiento son 17.35 y 16.88 Hz, respectivamente. Ambas constantes de acoplamiento son cercanas al valor del acoplamiento $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ a dos enlaces de distancia de 21 Hz, sin embargo, la asignación de las señales a los carbonos en el anillo resulta complicado por sus similitudes.

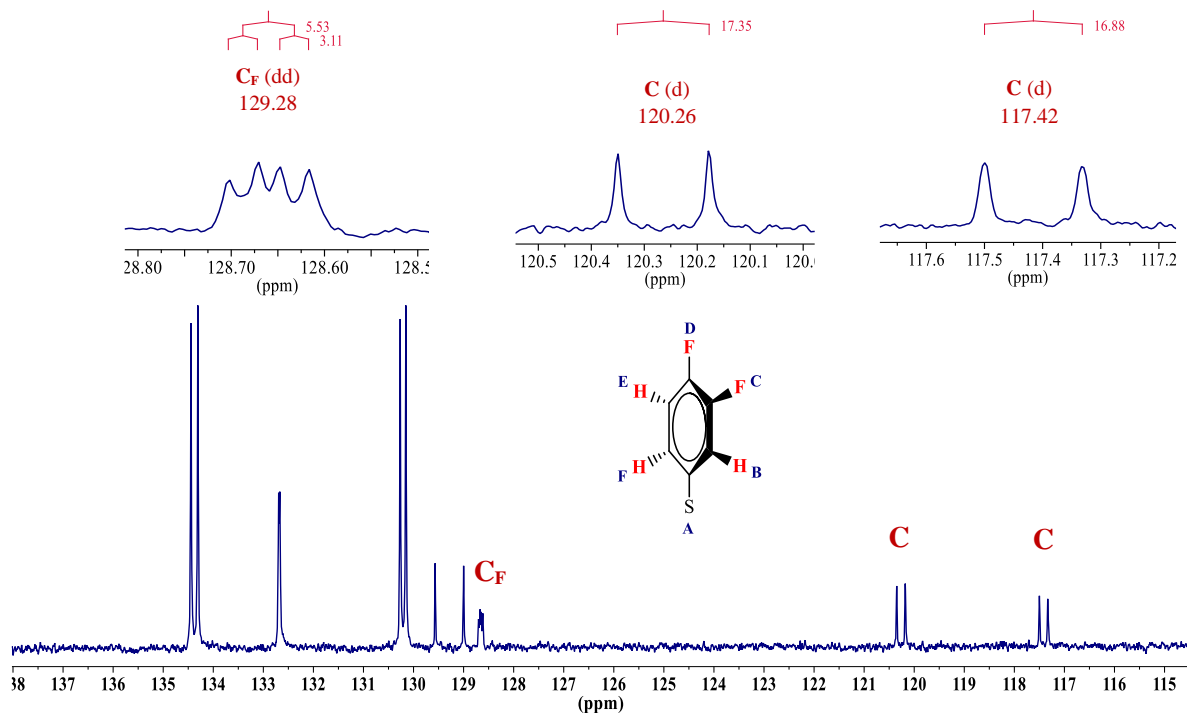


Figura 100. Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del *Compuesto 5* (DMSO- d_6 , 100 MHz, 26°C).

En el espectro HSQC se observa la correlación entre los protones del tiolato y sus átomos de carbono, y haciendo uso de las constantes de acoplamiento de los protones se asignan los átomos de carbono. El carbono en 129.28 ppm corresponde al protón en 7.30 ppm, que muestra un patrón de multiplete, Figura 101.

El protón que se encuentra en 7.44 ppm correlaciona con el carbono en 120.26 ppm. Y, por último, el protón en 7.22 ppm correlaciona en el espectro con el carbono en 117.42 ppm. A pesar de que ambos protones muestren patrones bien definidos en el espectro de ^1H , la asignación de los acoplamientos que presentan resulta ser difícil de asignar al ser un espectro de segundo orden. Esto conlleva a que estas dos señales no puedan ser asignadas en la estructura del ligante tiolato.

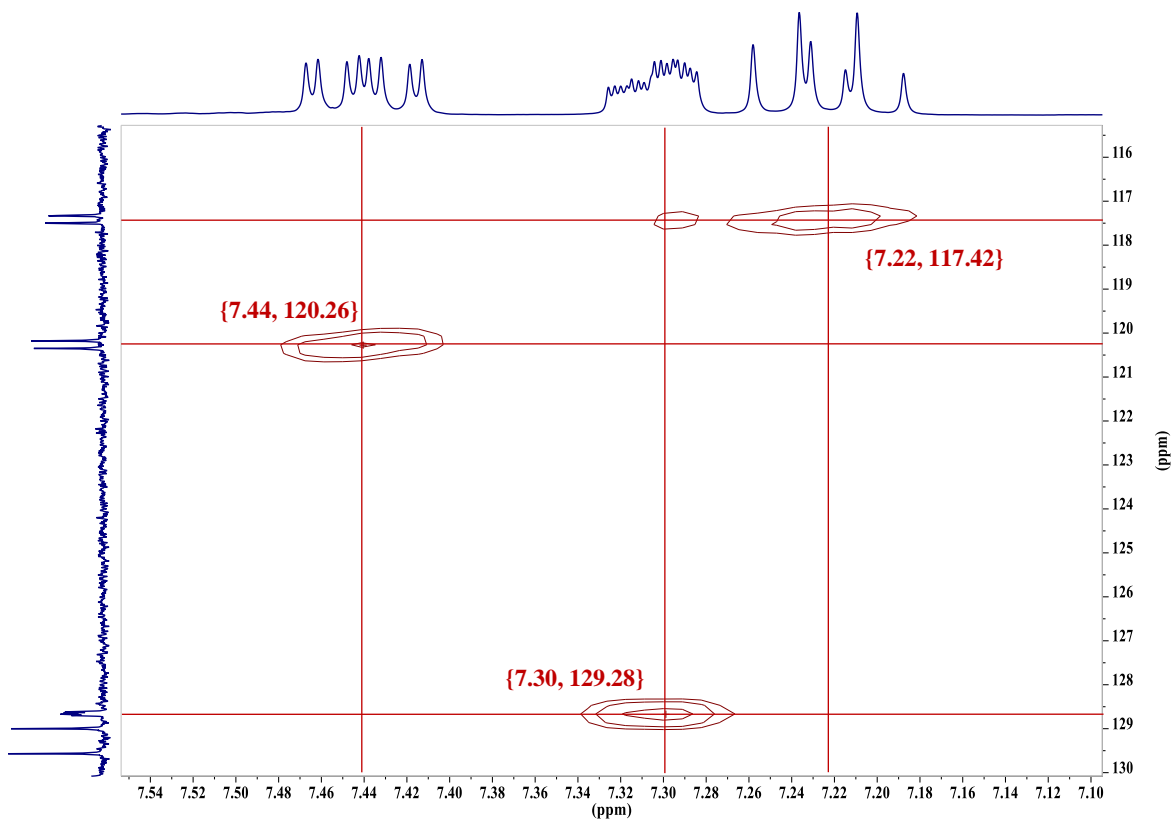


Figura 101. Ampliación del espectro HSQC del *Compuesto 5* (DMSO- d_6 , 400 MHz, 100 MHz).

En el espectro de RMN de ^{19}F se observan dos señales que corresponden a los dos tipos de flúor en la molécula. La primera señal en -141.58 ppm tiene un patrón de multiplete y es asignada al flúor en posición *para* al azufre, Figura 102. Y la segunda señal es un multiplete que se encuentra en -148.37 ppm, la cual corresponde al flúor en posición *meta* al azufre.

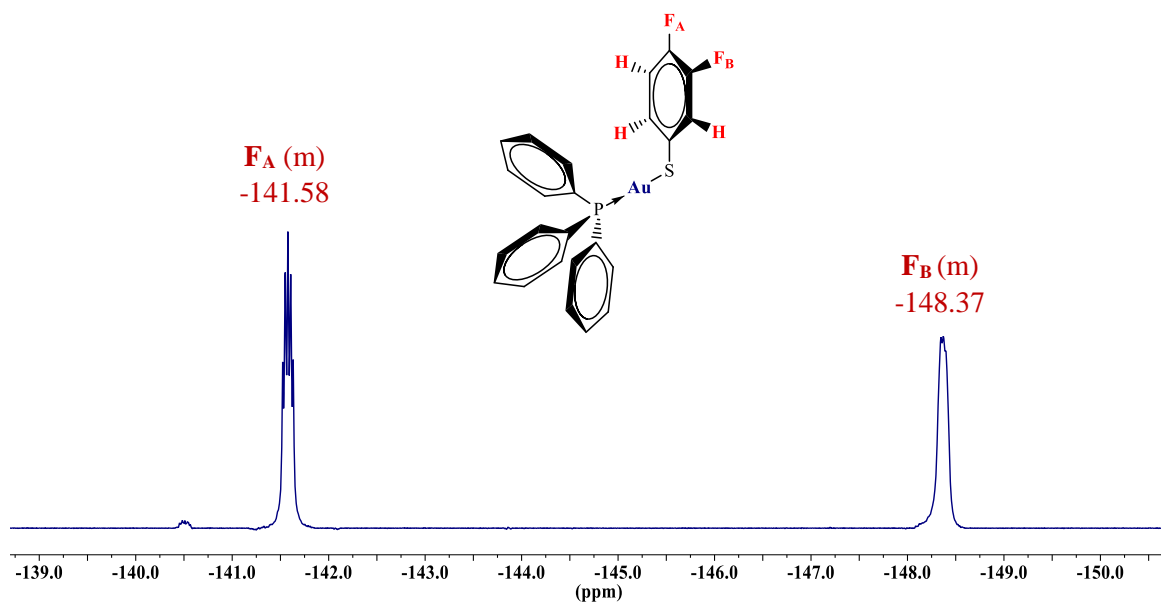


Figura 102. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 5* (CDCl_3 , 376 MHz, 26°C).

El estudio de RMN de ^{31}P presenta una única señal en el espectro en 35.97 ppm, Figura 103.

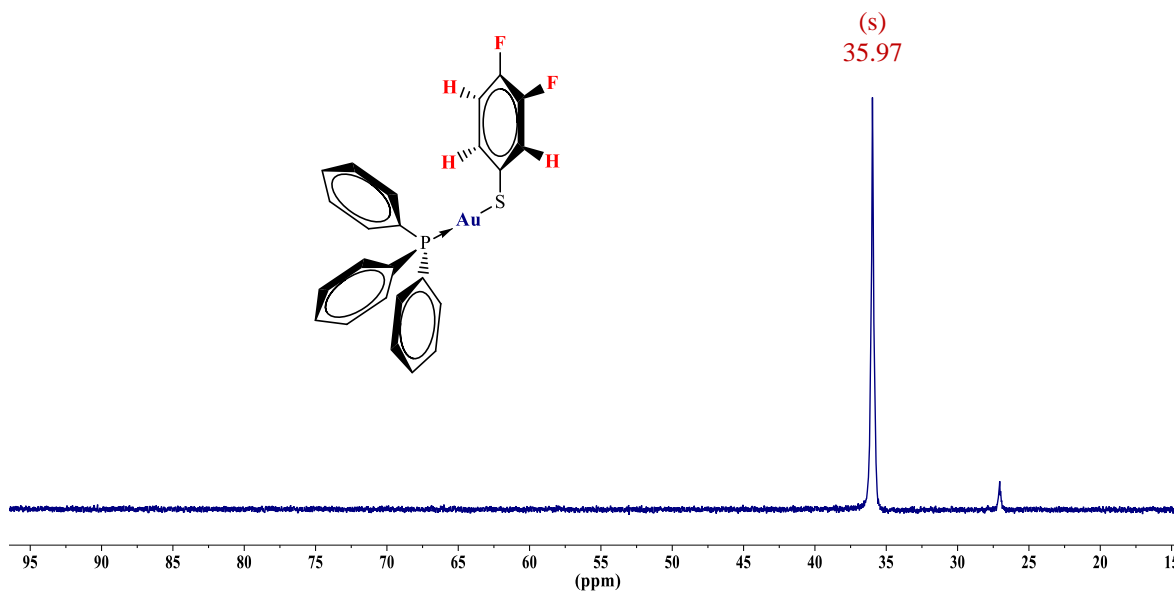


Figura 103. Espectro de RMN de ^{31}P del *Compuesto 5* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- **Difracción de Rayos X de monocristal.**

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en tetrahidrofurano. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 104.

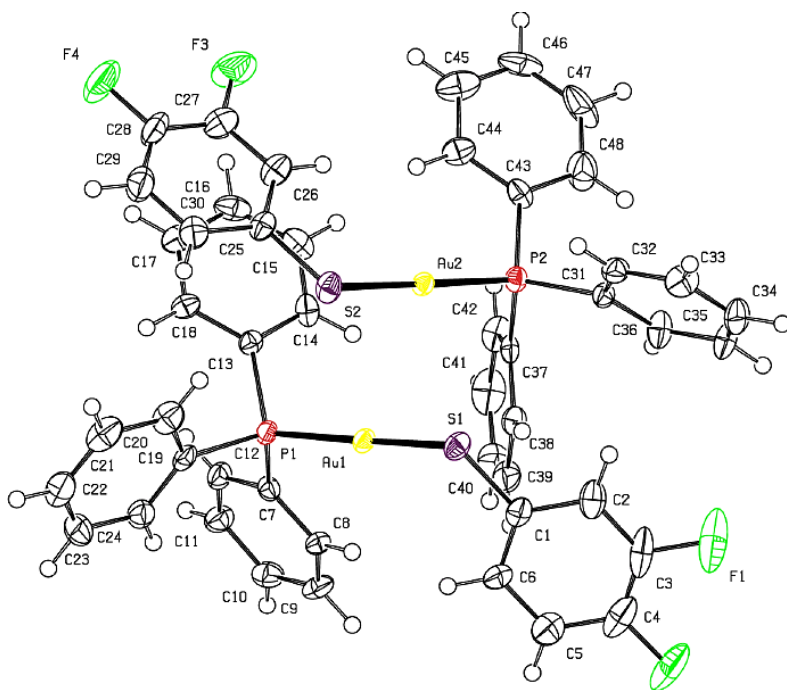


Figura 104. Vista en perspectiva del compuesto 5. Elipsoides al 50% de probabilidad.

Este compuesto presenta en el arreglo cristalino dos moléculas del mismo compuesto con ángulos y distancias de enlace diferentes. En estas moléculas se observa que el ángulo de enlace P-Au-S para una de ellas se encuentra un poco lejano de la linealidad con 175.13° , mientras que el otro es prácticamente lineal con 179.11° . Los ángulos de enlace C-S-Au presentes para ambas moléculas son muy cercanos entre sí, con valores de 107.40° y 107.99° , Tabla 11.

Distancias de enlace			
P(1)-Au(1)	2.2633(11) Å	P(2)-Au(2)	2.2608(11) Å
S(1)-Au(1)	2.3208(11) Å	S(2)-Au(2)	2.3073(11) Å
S(1)-C(1)	1.765(5) Å	S(2)-C(25)	1.753(5) Å
Au(1)⋯Au(2)	3.1010(3) Å		
Ángulos de enlace			
P(1)-Au(1)-S(1)	$175.13(4)^\circ$	P(2)-Au(2)-S(2)	$179.11(5)^\circ$
C(1)-S(1)-Au(1)	$107.40(16)^\circ$	C(25)-S(2)-Au(2)	$107.99(15)^\circ$

Tabla 11. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 5.

Este compuesto presenta interacción aurofílica en su estructura cristalina, formando estructuras diméricas entre las moléculas, Figura 105. La distancia de esta interacción intermolecular es de 3.1010(3) Å que se encuentra en el intervalo establecido para las distancias de esta interacción. A pesar de que existe esta interacción entre los centros metálicos de oro, el ángulo de enlace P-Au-S no muestra una gran distorsión. Una de las moléculas que conforma el dímero es prácticamente lineal, y la otra se aleja de la linealidad en alrededor de 5°.

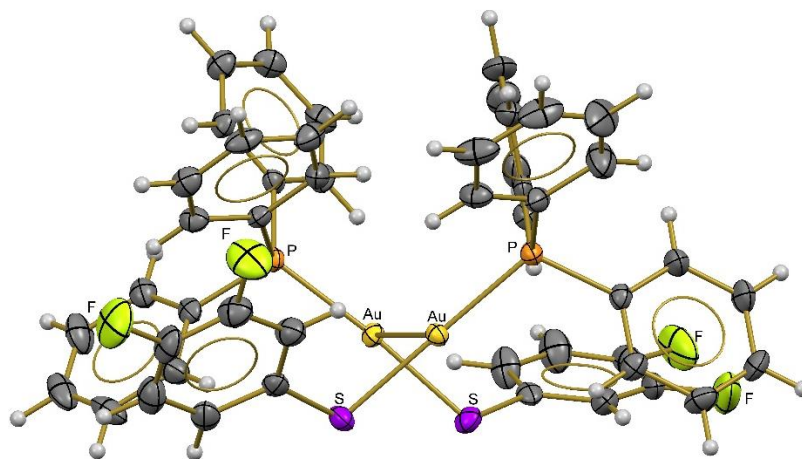


Figura 105. Interacción aurofílica en el compuesto 5.

Como ya se mencionó, las moléculas que conforman el dímero no son iguales en cuanto a distancias y ángulos de enlace. Otro factor que difiere entre estas dos moléculas es la orientación del anillo aromático del tiolato, específicamente el átomo de flúor *meta* al azufre. Una de estas moléculas muestra este átomo de flúor en dirección hacia la fosfina, mientras que en la otra este átomo se encuentra en dirección opuesta, Figura 106.

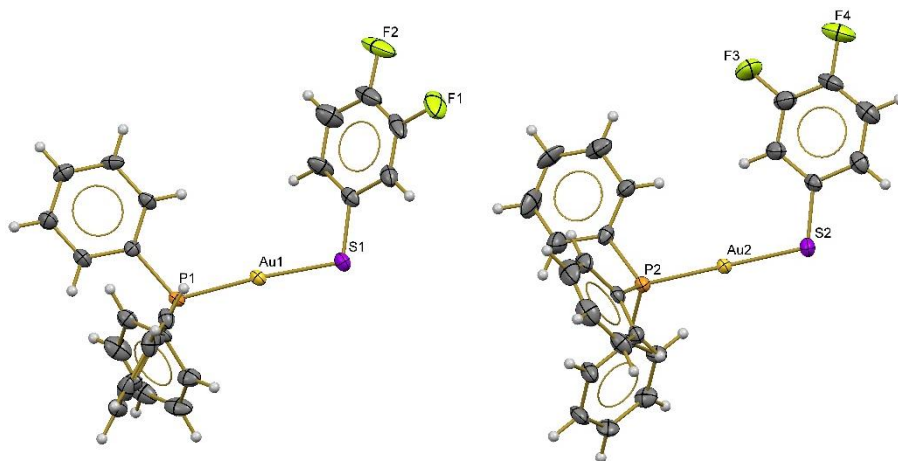


Figura 106. Moléculas que conforman el dímero del compuesto 5.

Esta variación en la orientación genera que el tipo de interacciones supramoleculares de cada una de las moléculas que conforma el dímero sean distintas. En el caso de la molécula que presenta el átomo de flúor en dirección opuesta a la fosfina, se asocia con otro dímero por medio de puentes de hidrógeno. Estos puentes de hidrógeno ocurren entre los hidrógenos de los fenilos y ambos átomos de flúor del tiolato. Las distancias ($H\cdots F$) y ángulos ($C-H\cdots F$) de estas interacciones para el flúor en posición *meta* al azufre es de 2.565 Å y 141.40°, y para el flúor en posición *para* es de 2.490 Å y 149.06°, Figura 107.

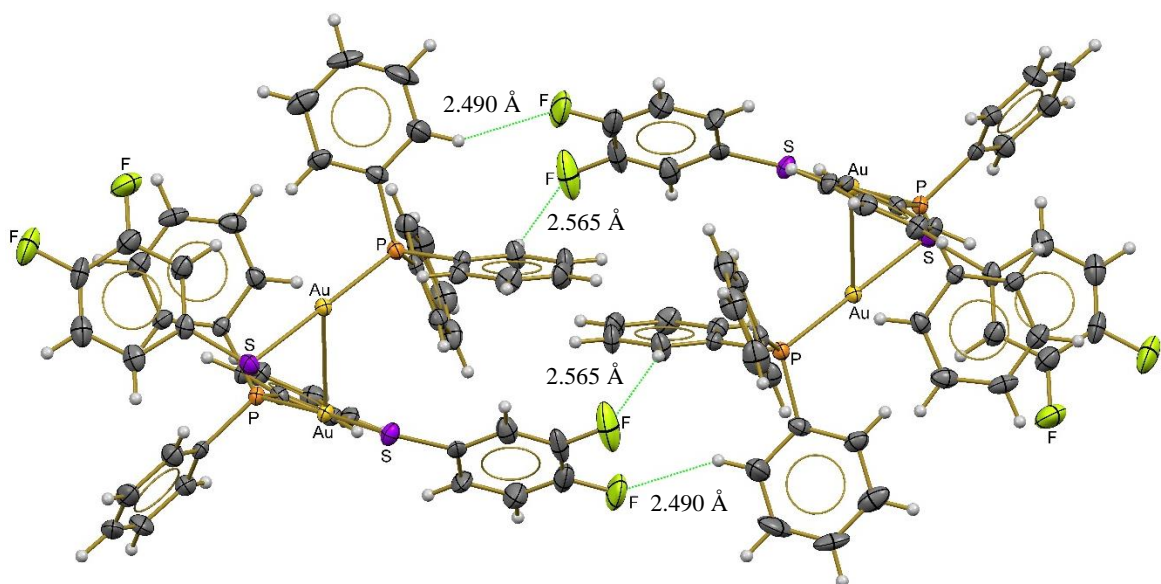


Figura 107. Asociación de dos dímeros por puentes de hidrógeno en el compuesto 5.

En cambio, la molécula que presenta el átomo de flúor *meta* en dirección a la fosfina muestra interacciones de apilamiento π . Las interacciones de tipo π ocurren dentro del dímero

mediadas por la interacción aurofílica, donde el anillo tiolato mencionado y un anillo aromático de una fosfina interaccionan con una distancia entre centroides de 3.983 Å mostrando desplazamiento paralelo. Y posteriormente este dímero interacciona con otro por medio del mismo tipo de interacciones entre anillos fenilos de dos fosfinas, con distancia entre centroides de 4.300 Å, Figura 108.

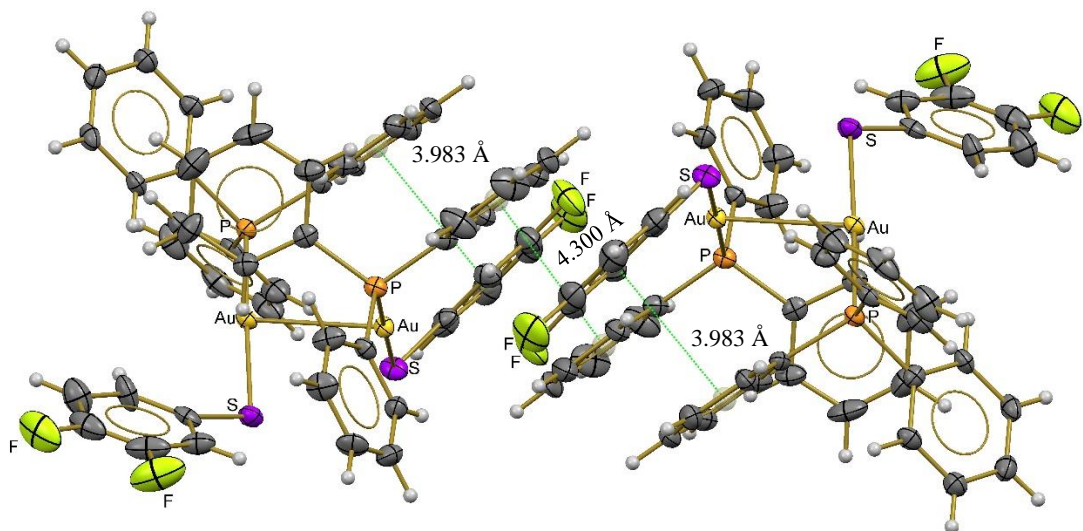


Figura 108. Asociación de dos dímeros por interacciones de tipo π en el compuesto 5.

- Luminiscencia

En el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 450$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 397 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 350$ nm) existe una banda de emisión máxima en 436 nm, Figura 109.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado. El corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*) entre las longitudes de onda de la absorción y emisión es de 39 nm.

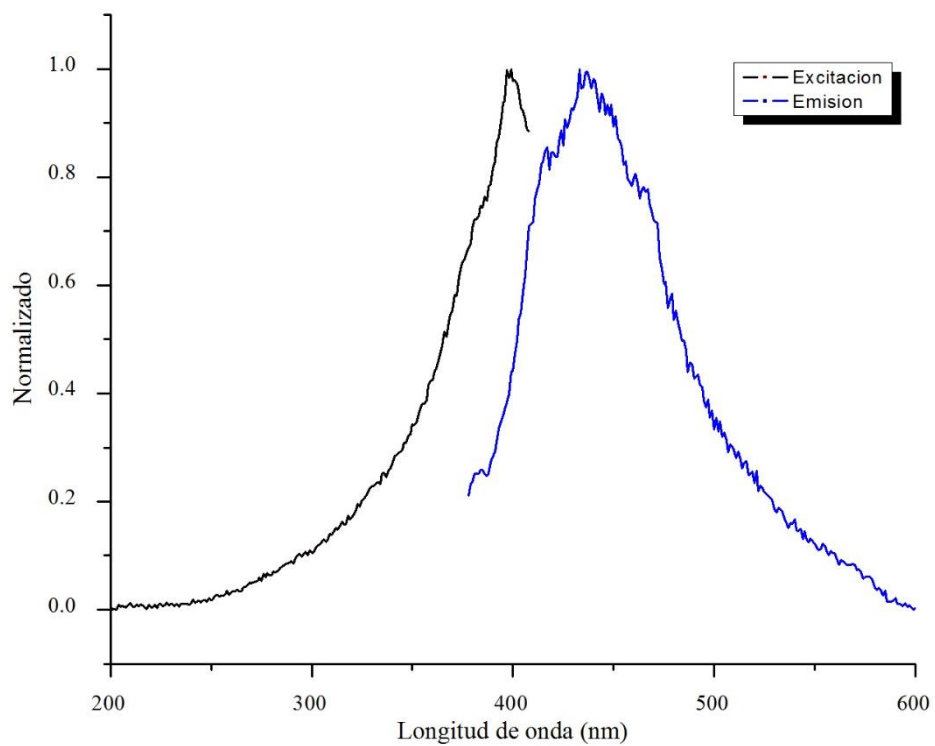


Figura 109. Espectros de excitación ($\lambda_{em} = 450$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 350$ nm) del compuesto 5.

2.1.6 Compuesto 6: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)(\text{PPh}_3)]$

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 144-145 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺).**

En el espectro de masas de este compuesto el ion molecular corresponde al pico en 586 m/z y muestra una abundancia relativa del 38%, Figura 110.

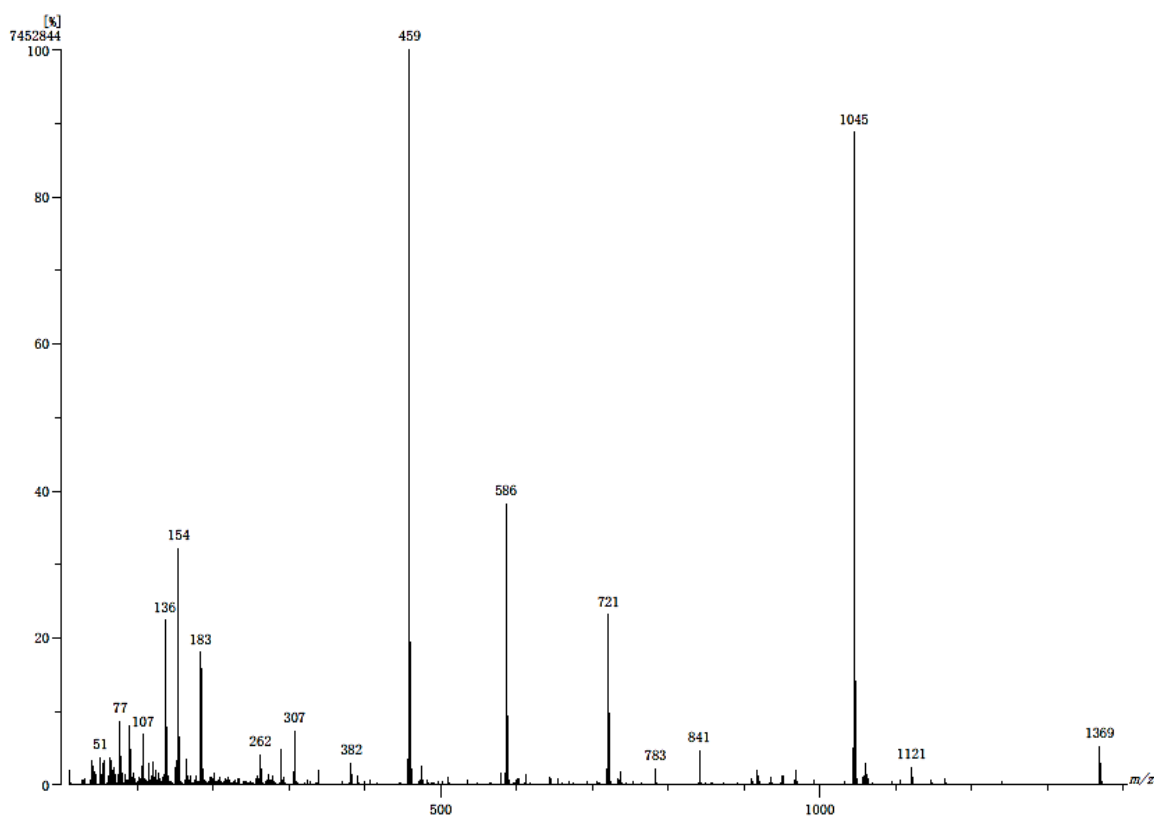


Figura 110. Espectro de masas del compuesto 6, por la técnica de FAB⁺.

Las asignaciones estructurales propuestas para las señales observadas en el espectro se muestran en las Figuras 63 y 64. En la Tabla 12 se muestran los fragmentos junto con las fórmulas de las estructuras propuestas y sus abundancias relativas para este compuesto. Para el caso de este compuesto, el pico base corresponde al fragmento con relación m/z de 459.

<i>Fragmento (m/Z)</i>	<i>Fórmula propuesta</i>	<i>Abundancia (%)</i>
1369	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	5
1045	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{FH}_4)(\text{PPh}_3)_2]^+$	88
721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	24
586	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{FH}_4)(\text{PPh}_3)]^+$	39
459	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$	100
382	$[\text{Au}(\text{PPh}_2)]^+$	3
262	$[\text{PPh}_3]^+$	4
183	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$	19

Tabla 12. Fragmentos y fórmulas propuestas para el compuesto 6.

- IR

En el espectro de este compuesto se observan las bandas de intensidad baja en 1588 y 1565 cm^{-1} que son atribuidas a los enlaces C=C del anillo aromático del tiolato monofluorado. Se observan las bandas en 1467 y 1461 cm^{-1} de intensidad media, que son asociadas a las vibraciones C-F, Figura 111.

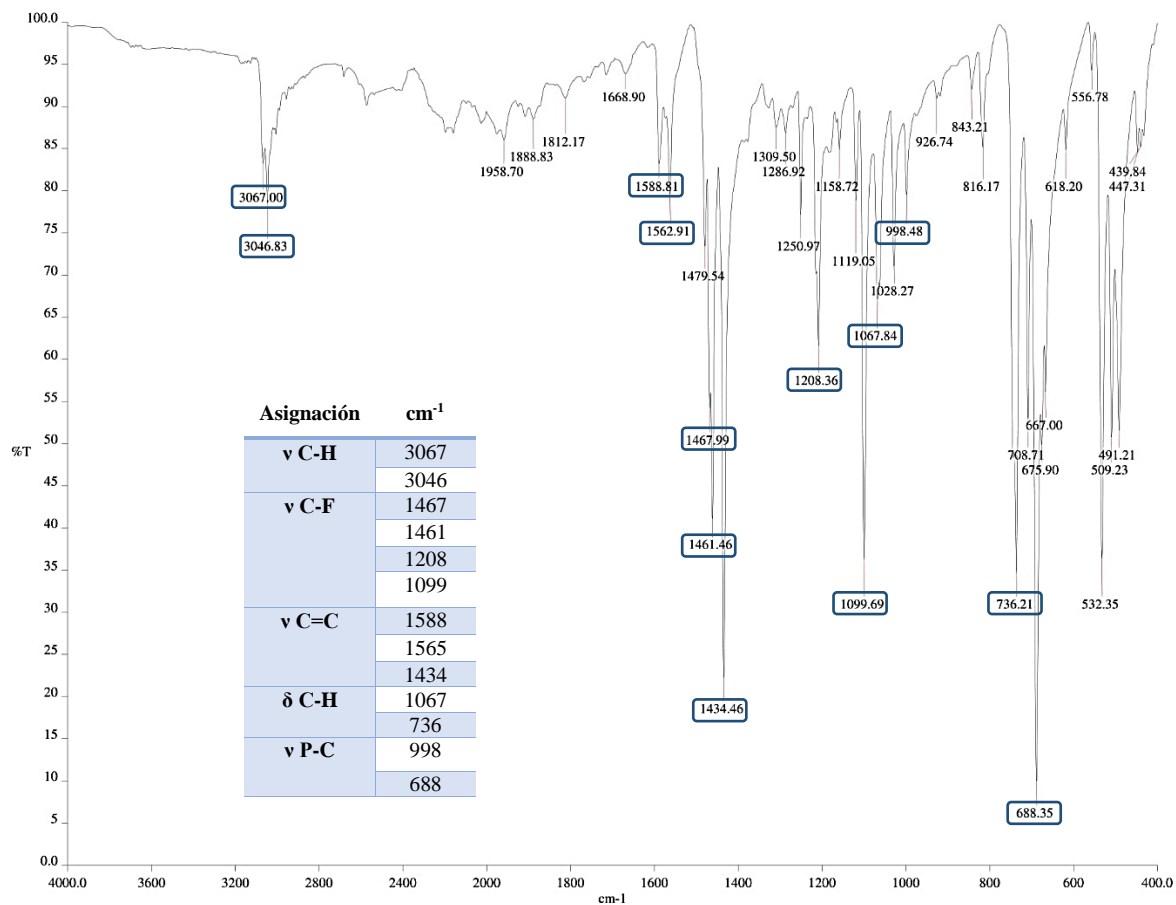


Figura 111. Espectro IR del compuesto 6 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro de ¹H-RMN presenta un multiplete en 7.58-7.44 ppm de los hidrógenos en los anillos de la fosfina, y otros tres conjuntos de señales en 7.67, 6.96 y 6.90 ppm con patrones de multipletes, Figura 112. El ligante tiolato de este compuesto presenta cuatro tipos de protón, y el espectro muestra tres multipletes debidos a estos. Las señales del protón faltante deben encontrarse traslapadas con el multiplete correspondiente a la fosfina.

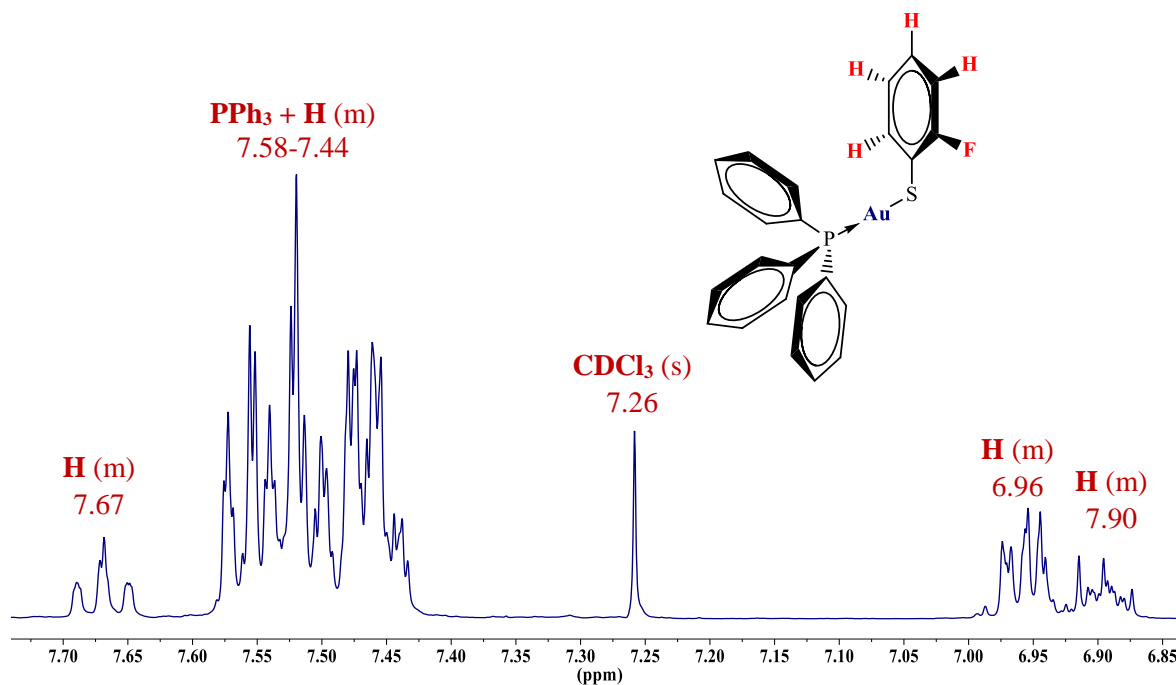


Figura 112. Espectro RMN de ^1H del *Compuesto 6* (CDCl_3 , 400 MHz, 26°C).

En el espectro de RMN de ^{19}F se observa una señal que corresponden al único tipo de flúor en la molécula, que se encuentra en posición *orto* al azufre. La señal se encuentra en -105.09 ppm, es un singlete y no muestra ningún acoplamiento con los hidrógenos, Figura 113.

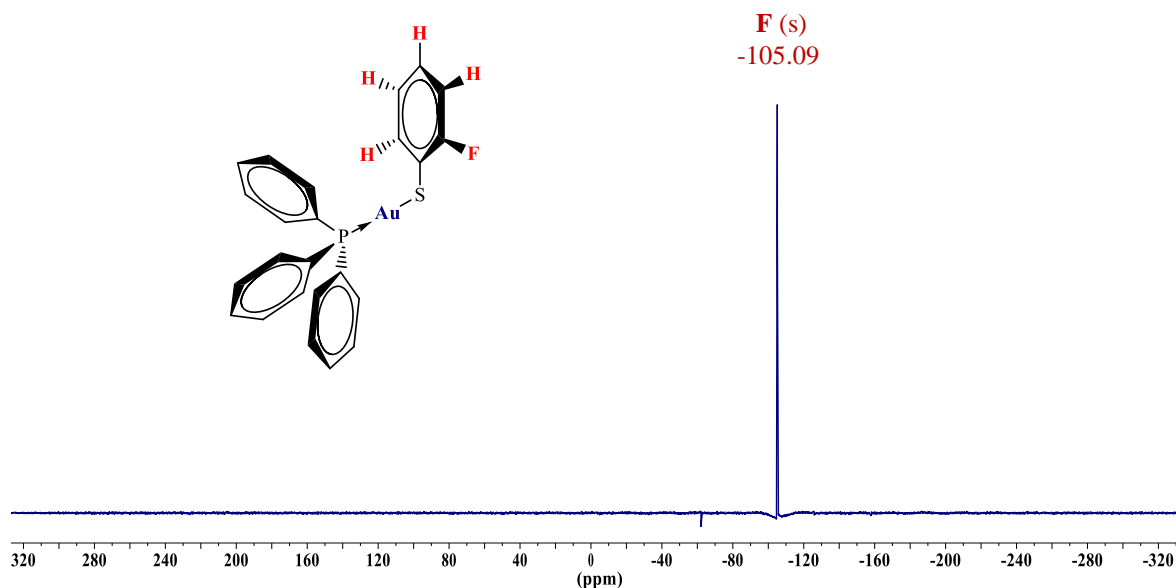


Figura 113. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 6* (CDCl_3 , 376 MHz, 26°C).

El estudio de RMN de ^{31}P presenta una única señal en el espectro en 38.17 ppm, Figura 114.

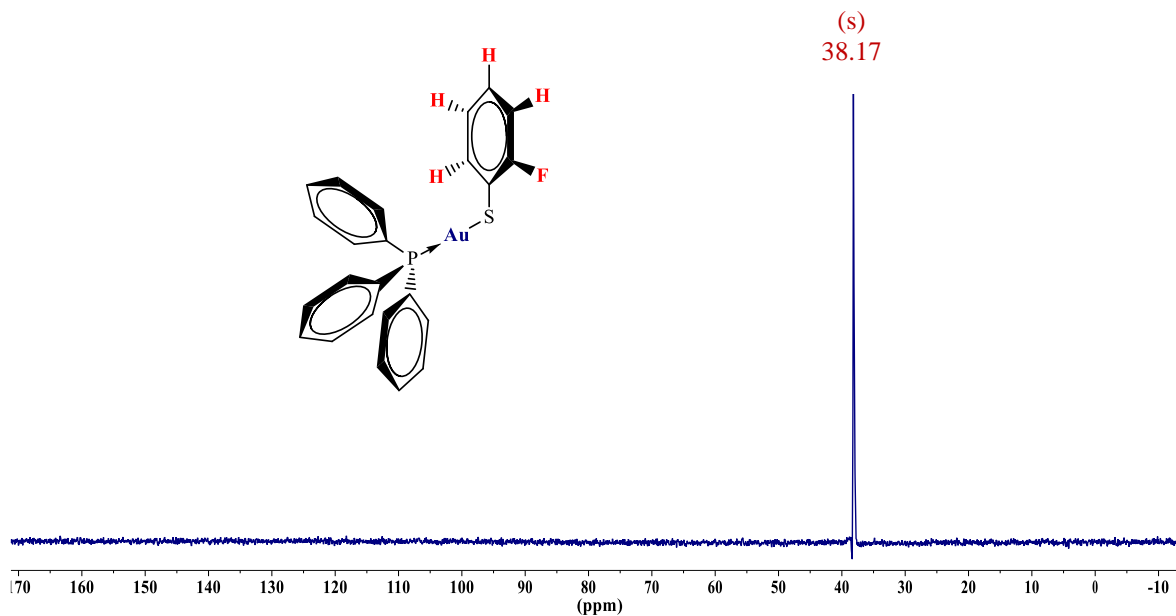


Figura 114. Espectro de RMN de ^{31}P del *Compuesto 6* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- **Difracción de Rayos X de monocristal.**

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 115.

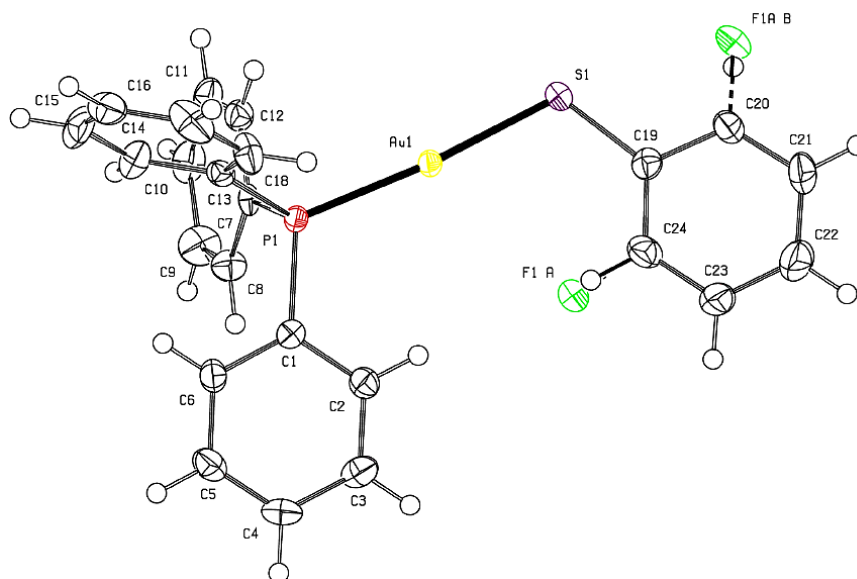


Figura 115. Vista en perspectiva del compuesto 6. Elipsoides al 50% de probabilidad.

En esta estructura se observa que el ángulo formado por el átomo de oro, azufre y fósforo se aleja un poco de la linealidad con un ángulo de 169.33° . El ángulo presente alrededor del átomo de azufre es de 112.42° , y es un poco mayor al ángulo esperado de 109.5° , Tabla 13. La estructura cristalina muestra un desorden estructural del átomo de flúor, presentando una relación del 49.0% para la orientación interior y 51.0% para la orientación exterior, Figura 115.

Distancias de enlace	
P-Au	2.2577(8) Å
S-Au	2.3007(8) Å
S-C	1.749(4) Å
Au...Au	3.1020(3) Å
Ángulos de enlace	
P-Au-S	169.33(3)°
C-S-Au	112.42(12)°

Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 6.

Esta molécula, presenta un puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo de flúor y un hidrógeno de un anillo de la fosfina con una distancia de 2.560 Å, siendo ligeramente menor a la suma de los radios de van der Waals (2.67 Å) de ambos átomos. Además, está presente de nuevo la interacción Au...F que posee una distancia de 3.036(1) Å, encontrándose cercana a la suma de los radios de van der Waals (3.13 Å), Figura 116. ^[83]

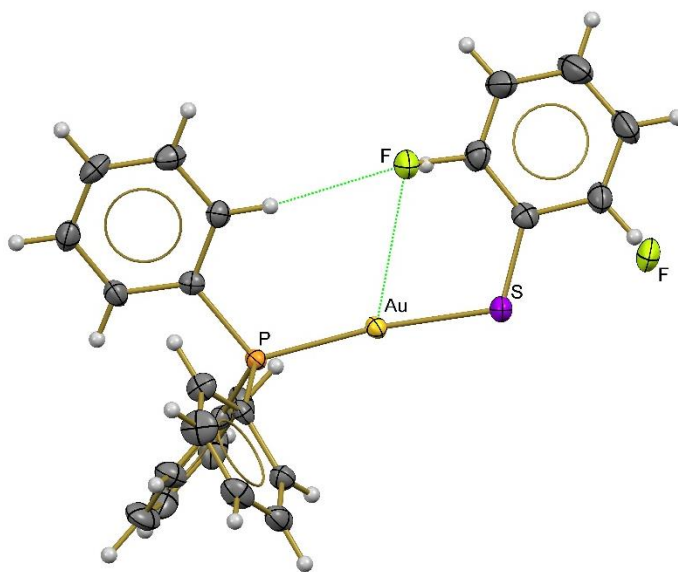


Figura 116. Interacciones intramoleculares y desorden estructural en el compuesto 6.

Este compuesto presenta interacción aurofílica en su estructura cristalina, formando estructuras diméricas entre las moléculas, Figura 117. La distancia de esta interacción es de 3.1020(3) Å que se encuentra dentro del intervalo establecido de distancias para esta interacción. Además, como se observa en la Tabla 13, el ángulo P-Au-S muestra una distorsión notable debido al impedimento estérico de ambos ligantes coordinados a los dos átomos de oro.

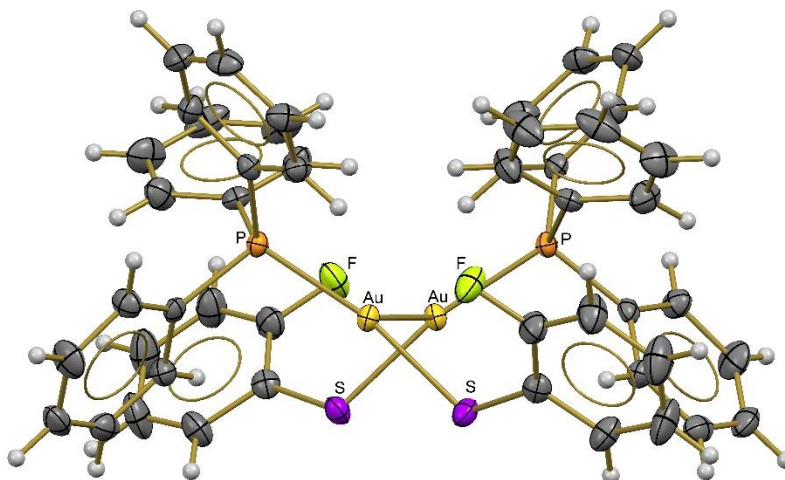


Figura 117. Interacción aurofílica en el compuesto 6.

Junto con esta interacción intermolecular que da la estructura dimérica, existen interacciones por puente de hidrógeno con distancia de 2.952 Å y ángulo C-H...S de 155.51°, que ocurren entre los átomos de azufre y los hidrógenos de los anillos de fosfinas pertenecientes a otros dímeros en la estructura cristalina, Figura 118. La distancia se clasifica como un puente de hidrógeno débil, sin embargo, estas interacciones son las que mantienen asociadas a los dímeros.

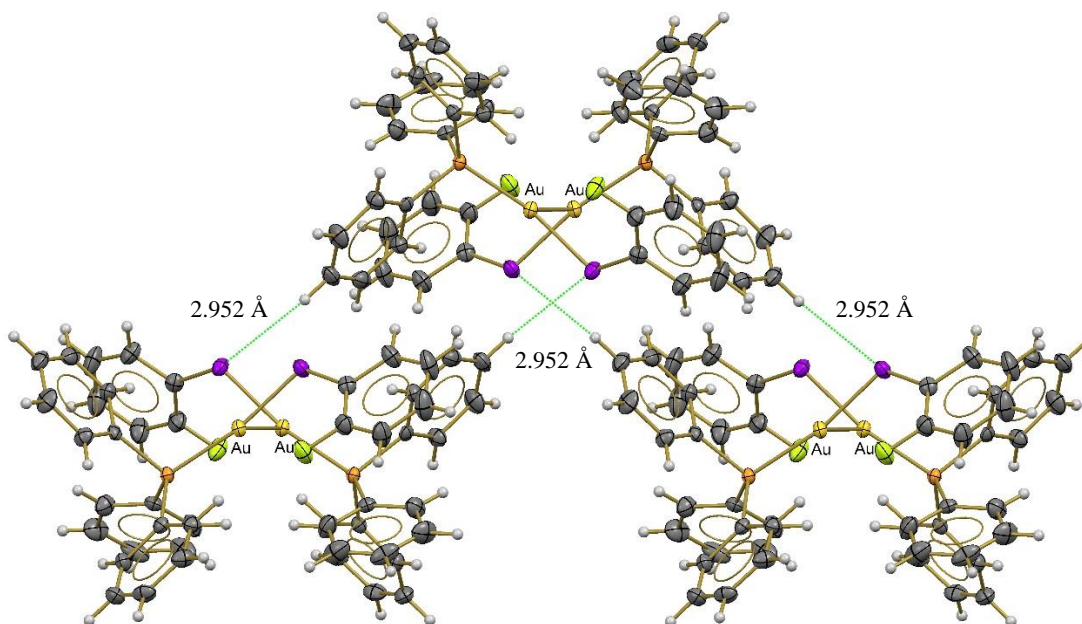


Figura 118. Asociaciones de dímeros por puentes de hidrógeno en el compuesto 6.

- Luminiscencia

En el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 448$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 393 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 370$ nm) del compuesto se muestra una banda con un máximo en 436 nm. El espectro de excitación muestra ser más ancho que el espectro de emisión, indicando que probablemente los niveles vibracionales del estado basal y excitado no son parecidos, Figura 119.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado. El corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*) entre las longitudes de onda máximas de absorción y emisión es de 43 nm para este compuesto.

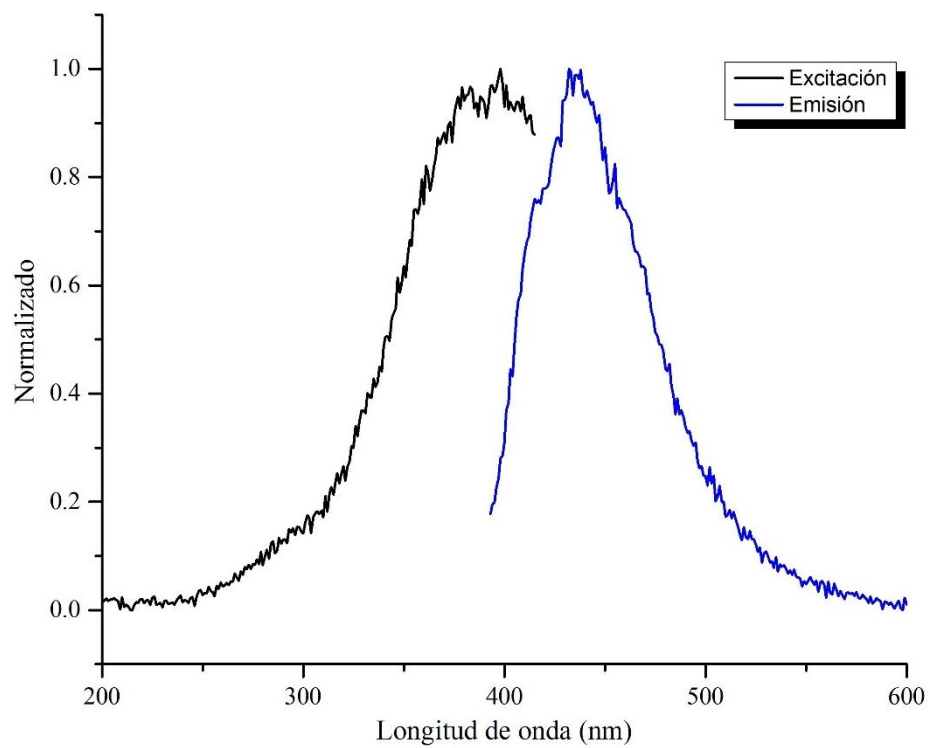


Figura 119. Espectros de excitación ($\lambda_{em} = 448$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 370$ nm) del compuesto 6.

2.1.7 Compuesto 7: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)(\text{PPh}_3)]$

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 151-153 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺).**

En el espectro de masas de este compuesto el ion molecular corresponde al fragmento en 586 m/Z , al presentar la misma masa molecular que el compuesto, Figura 120.

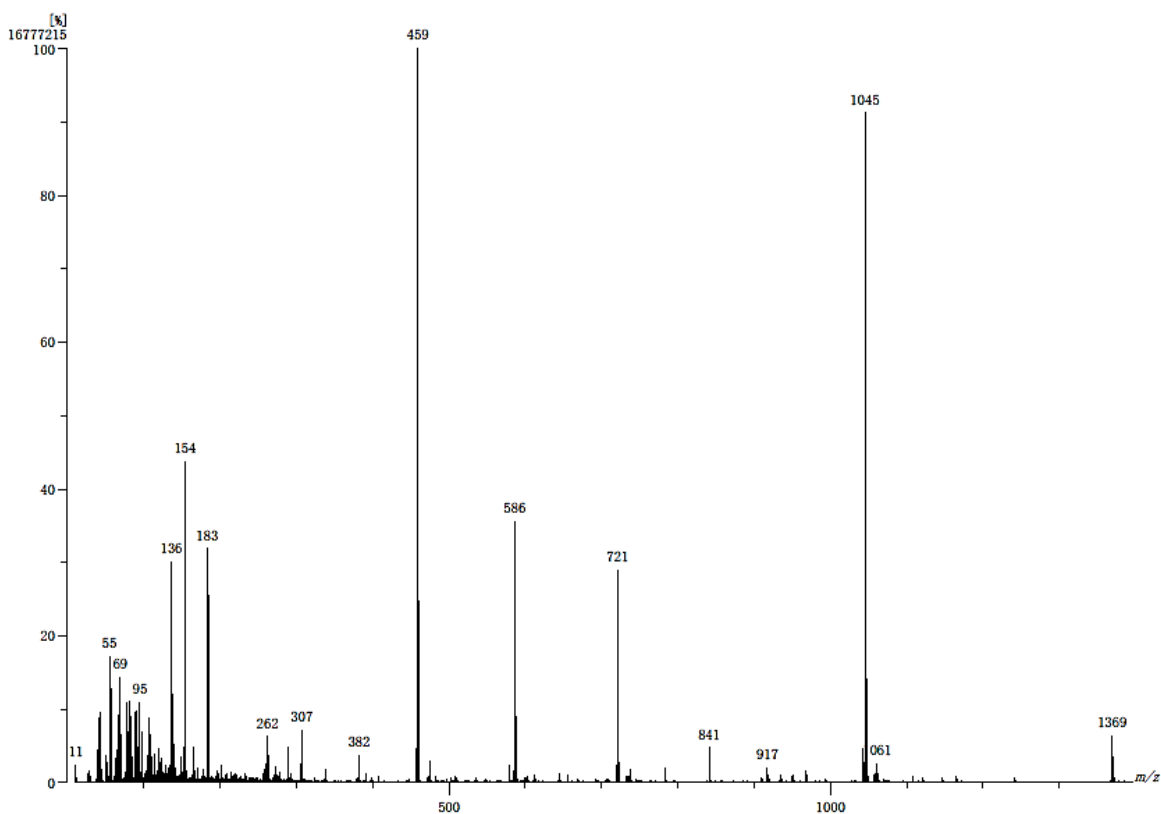


Figura 120. Espectro de masas del compuesto 7, por la técnica de FAB⁺.

Las asignaciones estructurales propuestas para las señales observadas en el espectro se muestran en las Figuras 63 y 64. En la Tabla 14 se muestran los fragmentos junto con las fórmulas de las estructuras propuestas y sus abundancias relativas para este compuesto. Para el caso de este compuesto, el pico base corresponde al fragmento con relación m/Z de 459.

<i>Fragmento (m/Z)</i>	<i>Fórmula propuesta</i>	<i>Abundancia (%)</i>
1369	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	6
1045	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{FH}_4)(\text{PPh}_3)_2]^+$	92
721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	28
586	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{FH}_4)(\text{PPh}_3)]^+$	36
459	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$	100
382	$[\text{Au}(\text{PPh}_2)]^+$	4
262	$[\text{PPh}_3]^+$	7
183	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$	33

Tabla 14. Fragmentos y fórmulas propuestas para el compuesto 7.

- IR

En el espectro de este compuesto se observan las bandas de intensidad alta en 1594 y 1567 cm^{-1} que son atribuidas a los enlaces C=C del anillo aromático del tiolato monofluorado. Se observan las bandas en 1476 y 1463 cm^{-1} de intensidad media, que son asociadas a las vibraciones C-F, Figura 121.

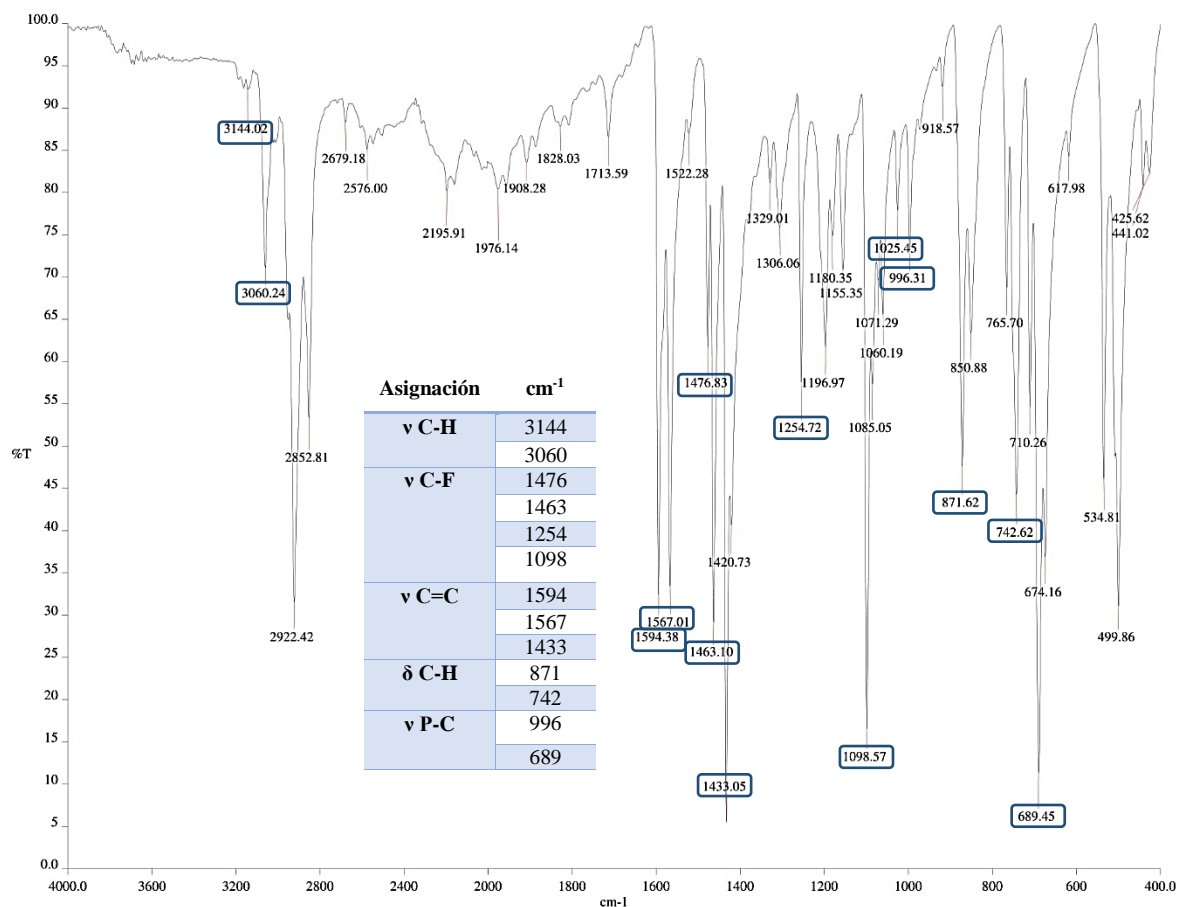


Figura 121. Espectro IR del compuesto 7 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro de RMN de ¹H presenta un multiplete en 7.60-7.41 ppm de los hidrógenos en los anillos de la fosfina, y otros tres conjuntos de señales en 7.33, 7.03 y 6.67 ppm, Figura 122. El ligante tiolato de este compuesto presenta cuatro tipos de protón, y el espectro muestra tres multipletes debidos a estos. Las señales del protón faltante deben encontrarse traslapadas con el multiplete correspondiente a la fosfina.

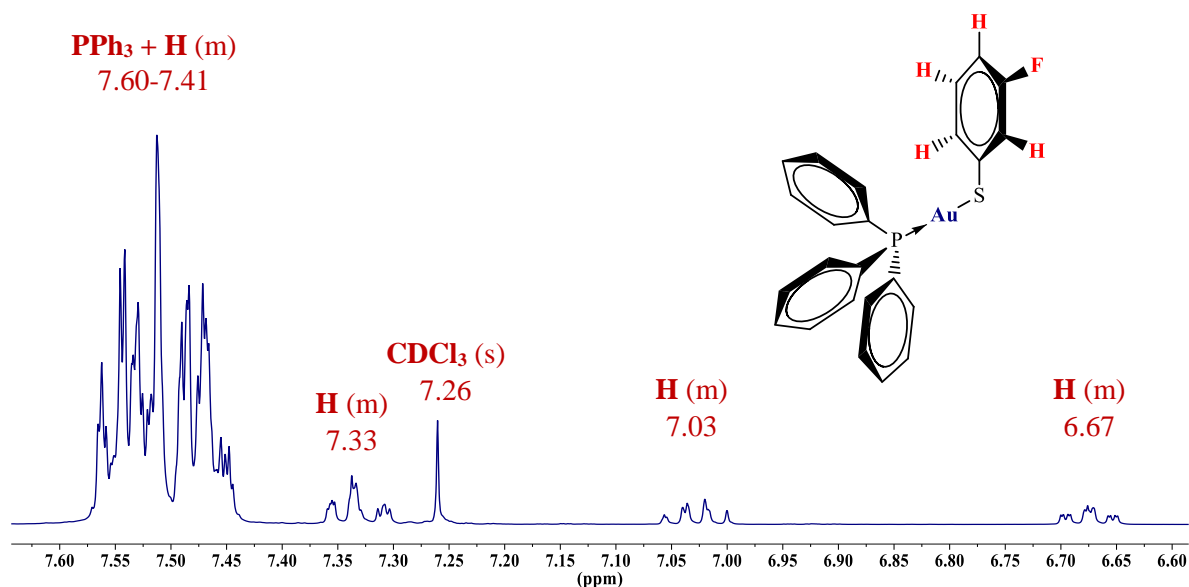


Figura 122. Espectro RMN de ¹H del *Compuesto 7* (CDCl₃, 400 MHz, 26°C).

En el espectro de RMN de ¹⁹F se observa una señal que corresponden al único tipo de flúor en la molécula, que se encuentra en posición *meta* al azufre. La señal se encuentra en -114.57 ppm y es un singlete, no mostrando ningún acoplamiento con los hidrógenos adyacentes, Figura 123.

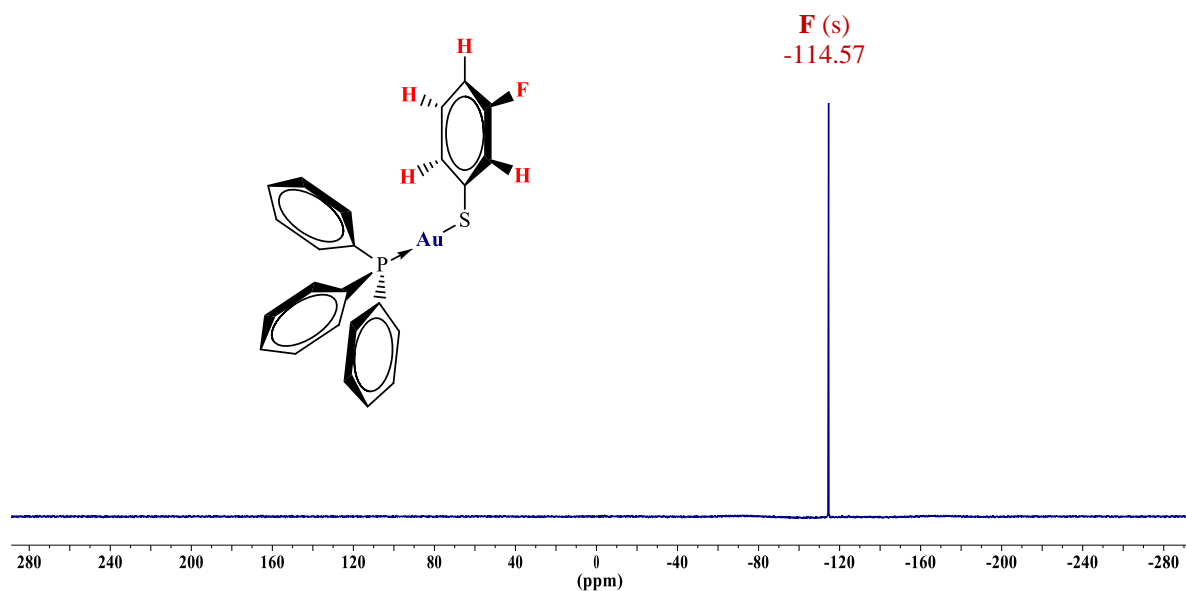


Figura 123. Espectro de RMN de ¹⁹F del *Compuesto 7* (CDCl₃, 376 MHz, 26°C).

El estudio de RMN de ^{31}P presenta una única señal en el espectro en 38.49 ppm, Figura 124.

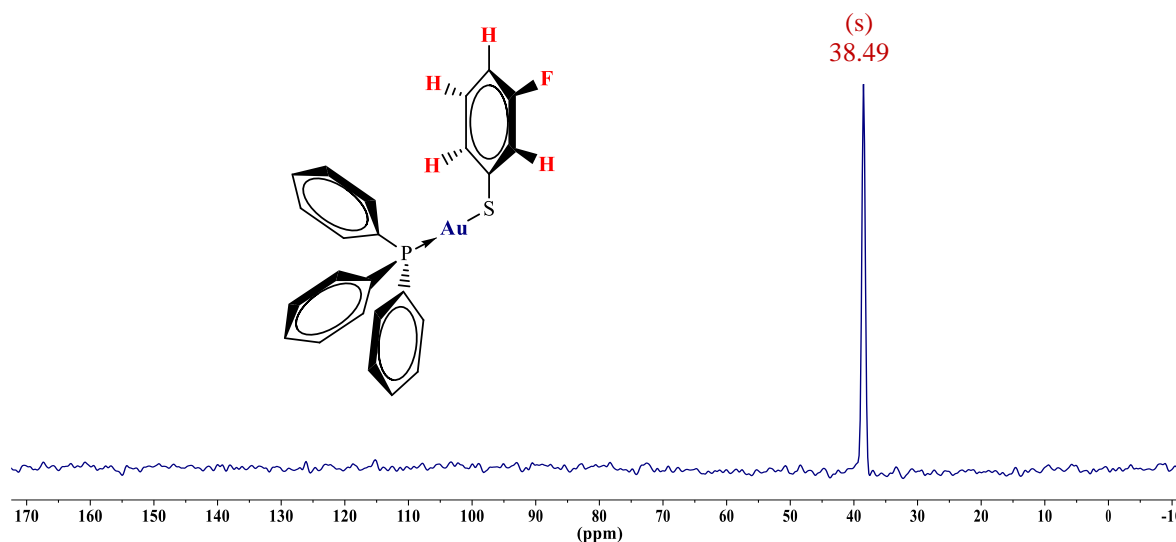


Figura 124. Espectro de RMN de ^{31}P del *Compuesto 7* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- **Difracción de Rayos X de monocristal.**

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 125.

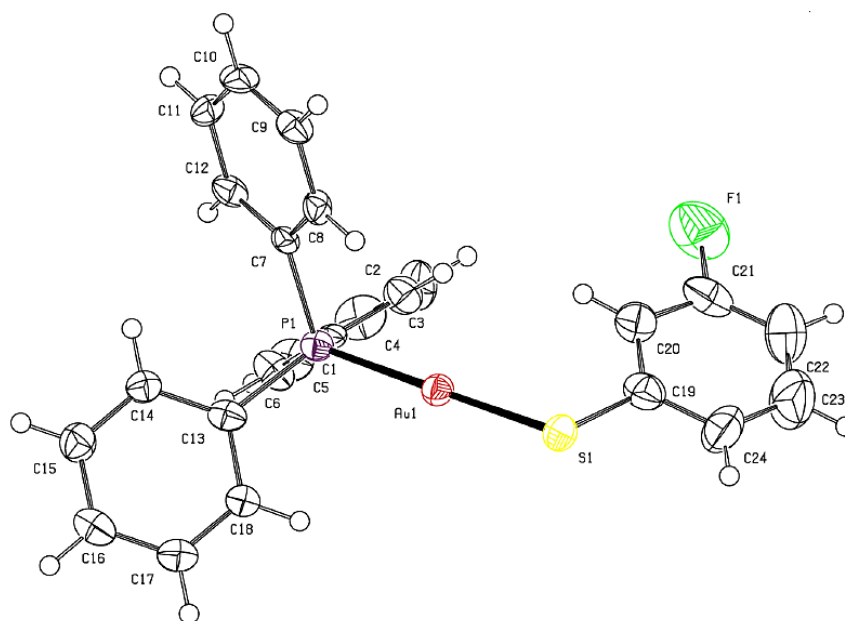


Figura 125. Vista en perspectiva del compuesto 7. Elipsoides al 50% de probabilidad.

En esta estructura se observa que el ángulo formado por el átomo de oro, azufre y fósforo es prácticamente lineal con un ángulo de 179.22° . El ángulo presente alrededor del átomo de azufre es de 105.07° , y es un poco menor al ángulo esperado de 109.5° , Tabla 15.

Distancias de enlace	
P-Au	2.2573(17) Å
S-Au	2.2895(17) Å
S-C	1.780(9) Å
Ángulos de enlace	
P-Au-S	$179.22(6)^\circ$
C-S-Au	$105.7(3)^\circ$

Tabla 15. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 7.

En esta molécula las interacciones predominantes son las intermoleculares, además muestra una estructura similar al compuesto difluorado en posiciones 3 y 5, que no presenta interacción aurofílica. El arreglo cristalino muestra una asociación dimérica por puentes de hidrógeno e interacciones π .

Los puentes de hidrógeno ocurren entre un átomo de flúor de un anillo tiolato y el hidrógeno *orto* al azufre del tiolato de otra molécula, con una distancia de 2.631 Å y con ángulo C-H...F de 145.25° , Figura 126. Estos dos puentes de hidrógeno son los encargados de asociar a los anillos tiolato de ambas moléculas que componen el dímero.

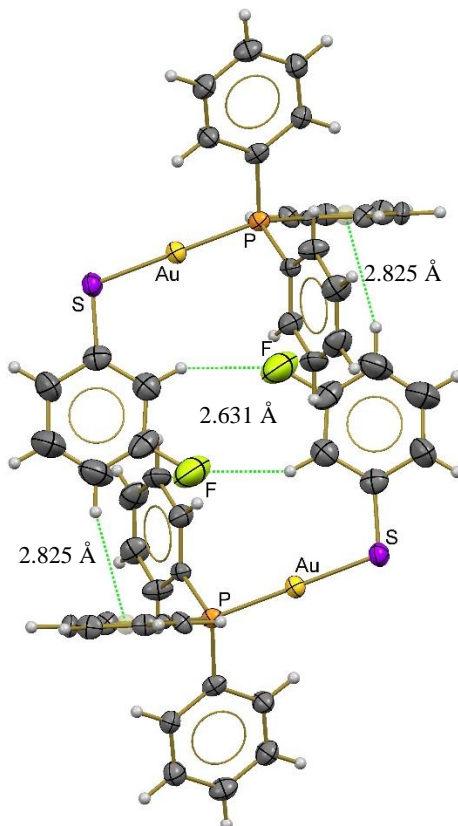


Figura 126. Estructura dimérica del compuesto 7.

En cuanto a las interacciones de tipo π , en este caso $H \cdots \pi$, ocurren entre el hidrógeno *para* al azufre del tiolato y un anillo fenilo de la fosfina de la otra molécula, y posee una distancia de 2.825 Å con ángulo $C-H \cdots \pi$ de 164.12°. Esta interacción es consecuencia del efecto electroatractor del átomo de flúor adyacente que retira densidad electrónica al hidrógeno, lo que permite su interacción con la nube π del anillo aromático de la fosfina.

- Luminiscencia

En el espectro de excitación ($\lambda_{exc} = 448$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 408 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 370$ nm) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 435 nm y este tiene un hombro en 416 nm. El espectro de emisión muestra ser más ancho que el espectro de excitación, indicando que probablemente los niveles vibracionales del estado basal y excitado no son parecidos, Figura 127.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la

molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado. El corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*) entre las longitudes de onda máximas de absorción y emisión es de 27 nm para este compuesto.

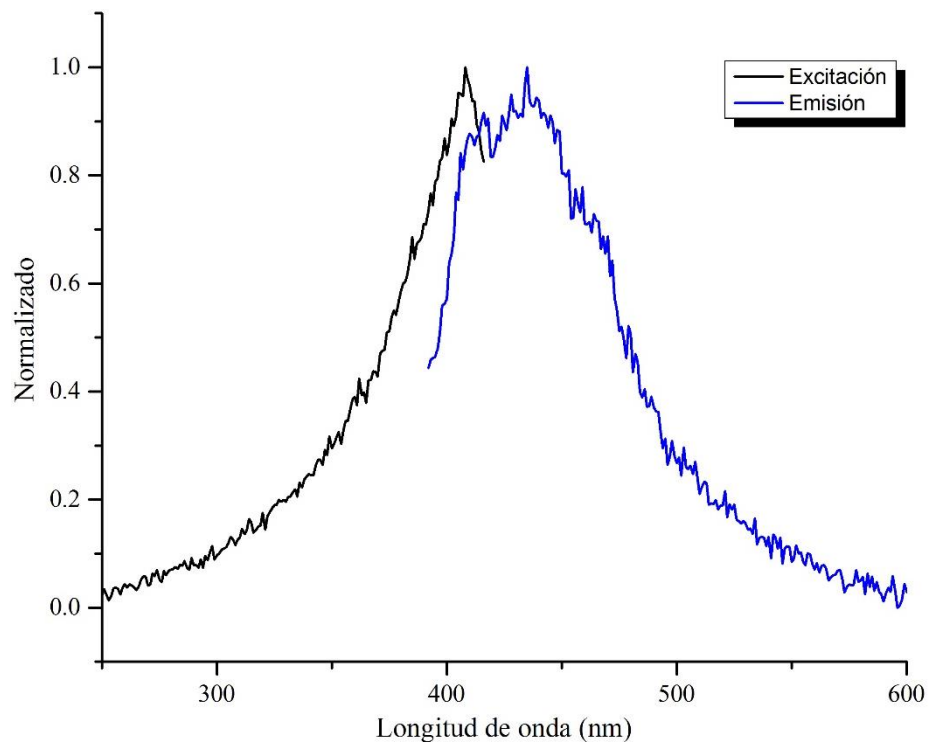


Figura 127. Espectros de excitación ($\lambda_{exc} = 448$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 370$ nm) del compuesto 7.

2.1.8 Compuesto 8: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-4)(\text{PPh}_3)]$

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 159-160 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺).**

En el espectro de masas de este compuesto el ion molecular corresponde al pico en 586 m/Z , y posee una abundancia del 19%, Figura 128.

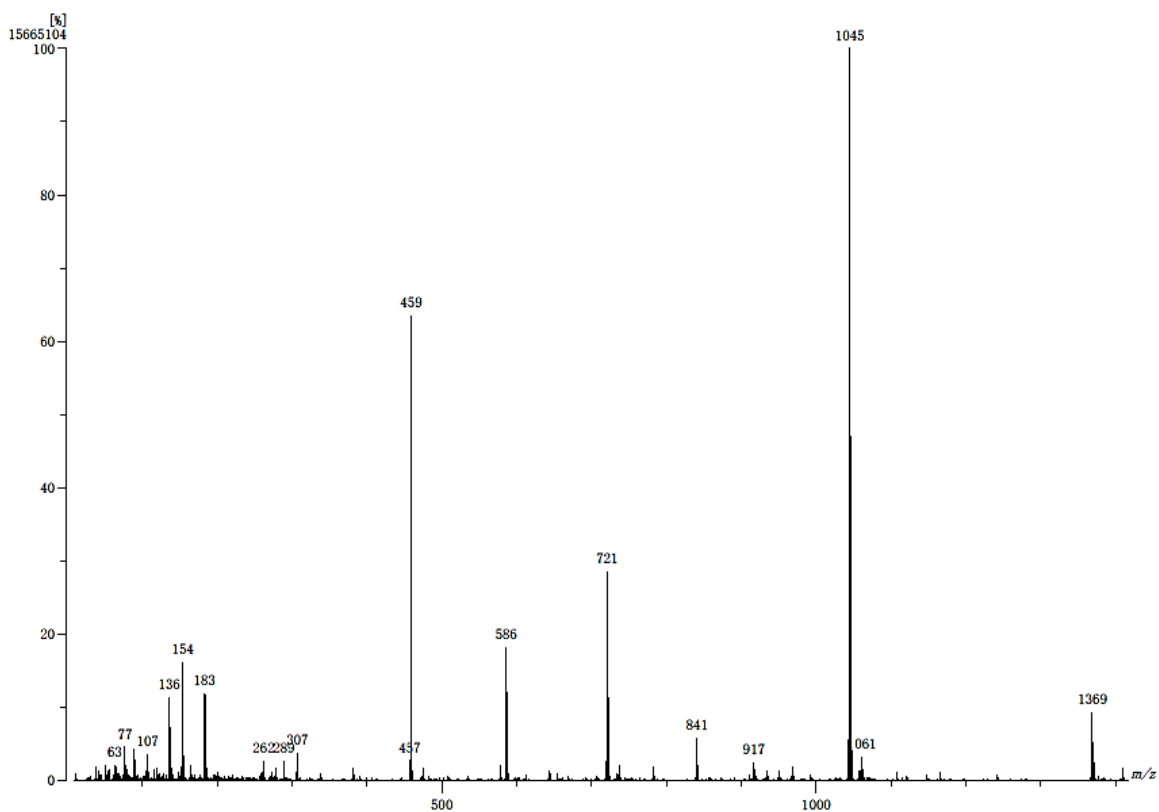


Figura 128. Espectro de masas del compuesto 8.

Las asignaciones estructurales propuestas para las señales observadas en el espectro se muestran en las Figuras 63 y 64. En la Tabla 16 se muestran los fragmentos junto con las fórmulas de las estructuras propuestas y sus abundancias relativas para este compuesto. Para este compuesto, el pico base corresponde al fragmento con relación m/Z de 1045.

<i>Fragmento (m/Z)</i>	<i>Fórmula propuesta</i>	<i>Abundancia (%)</i>
1369	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{FH}_4)_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	9
1045	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{FH}_4)(\text{PPh}_3)_2]^+$	100
917	$[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	2
721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	28
586	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{FH}_4)(\text{PPh}_3)]^+$	19
459	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$	65
262	$[\text{PPh}_3]^+$	3
183	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$	13

Tabla 16. Fragmentos y fórmulas propuestas para el compuesto 8.

- IR

En el espectro de este compuesto se observan las bandas de intensidad alta en 1582 y 1434 cm^{-1} que son atribuidas a los enlaces C=C del anillo aromático del tiolato monofluorado. Se observan las bandas en 1477 y 1213 cm^{-1} de intensidad media, que son asociadas a las vibraciones C-F, Figura 129.

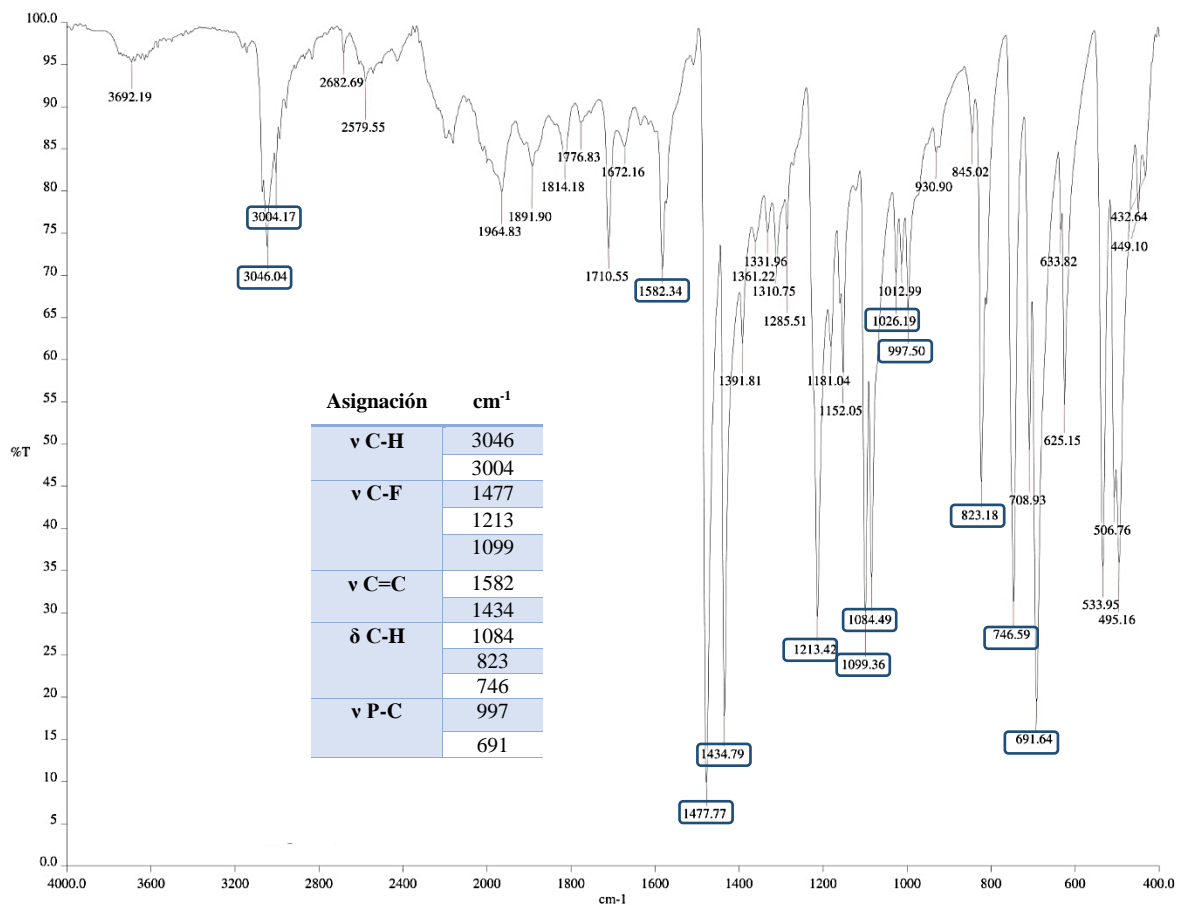


Figura 129. Espectro IR del compuesto 8 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro de RMN de ^1H presenta un multiplete en 7.51 ppm de los hidrógenos en los anillos de la fosfina, y otro en 6.80 ppm, Figura 130. El ligante tiolato de este compuesto presenta dos tipos de hidrógenos, y el espectro muestra sólo un multiplete debidos a estos. Las señales del protón faltante deben encontrarse traslapadas con el multiplete correspondiente a la fosfina.

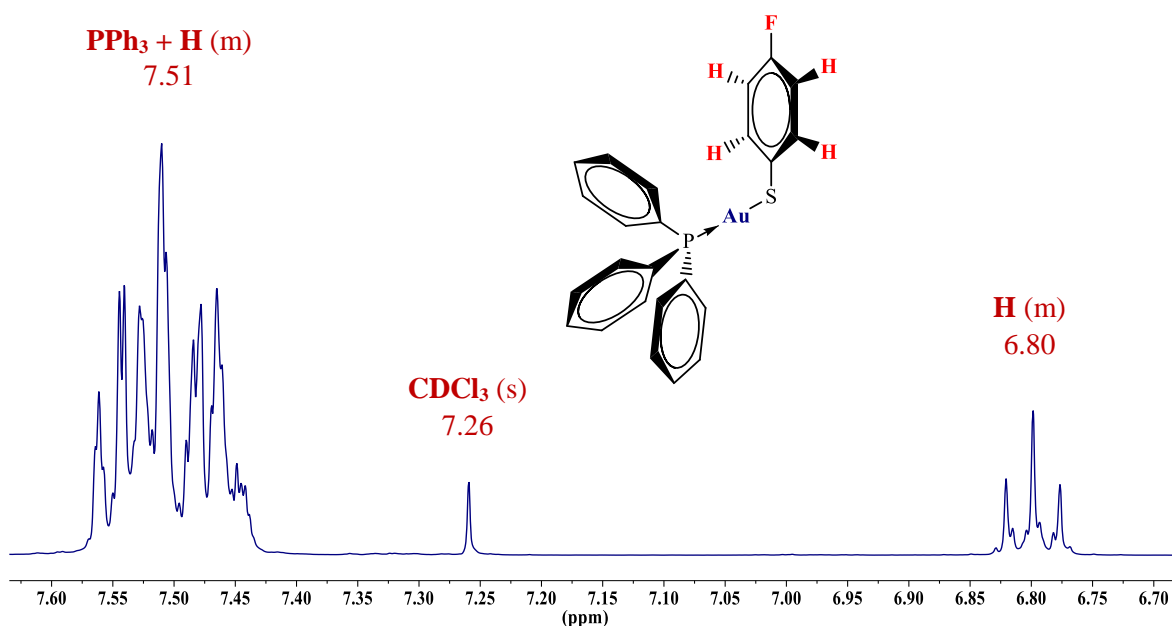


Figura 130. Espectro RMN de ^1H del *Compuesto 8* (CDCl_3 , 400 MHz, 26°C).

En el espectro de RMN de ^{19}F se observa una señal que corresponden al único flúor en la molécula, que se encuentra en posición *para* al azufre. La señal se encuentra en -121.17 ppm y es un singlete, no mostrando ningún acoplamiento con los hidrógenos, Figura 131.

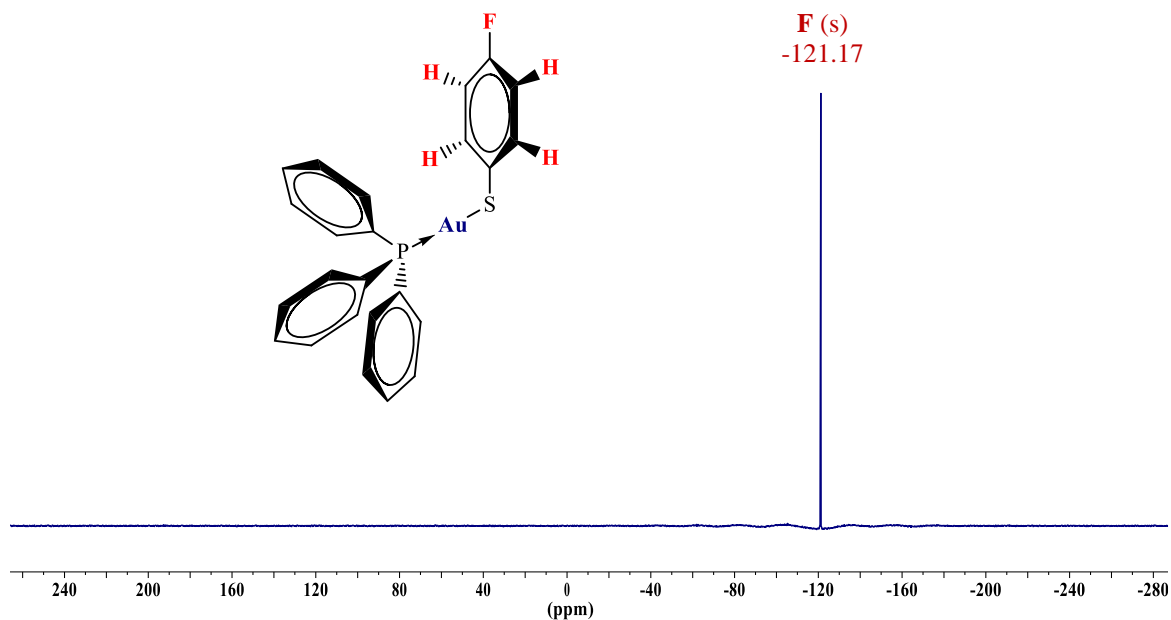


Figura 131. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 8* (CDCl_3 , 376 MHz, 26°C).

El estudio de RMN de ^{31}P presenta una única señal en el espectro en 37.80 ppm, Figura 132.

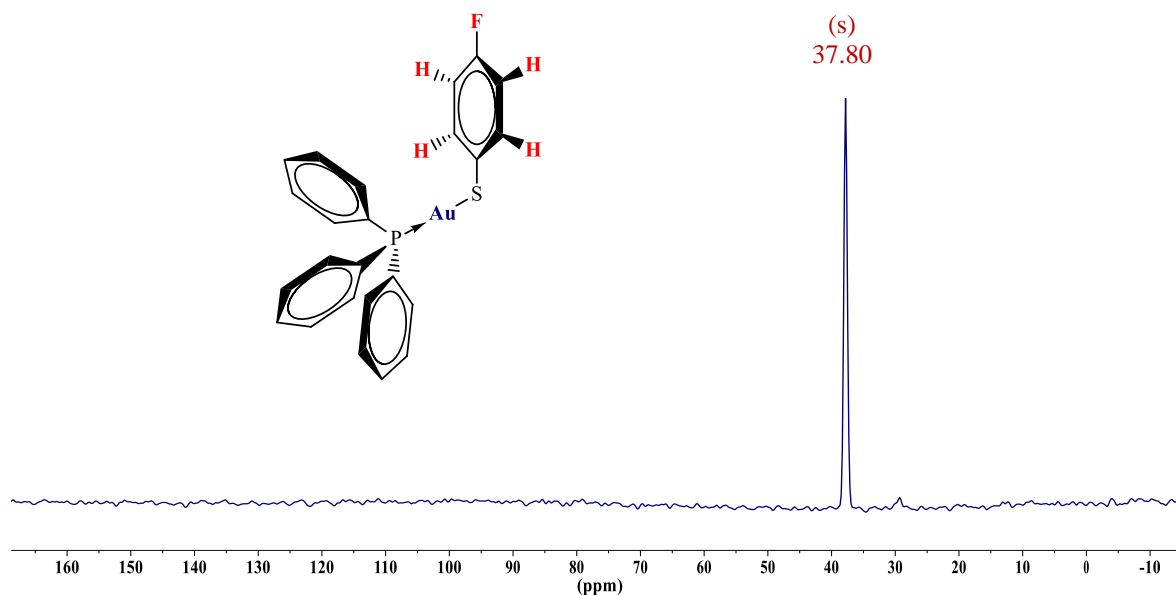


Figura 132. Espectro de RMN de ^{31}P del *Compuesto 8* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- **Difracción de Rayos X de monocristal.**

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 133.

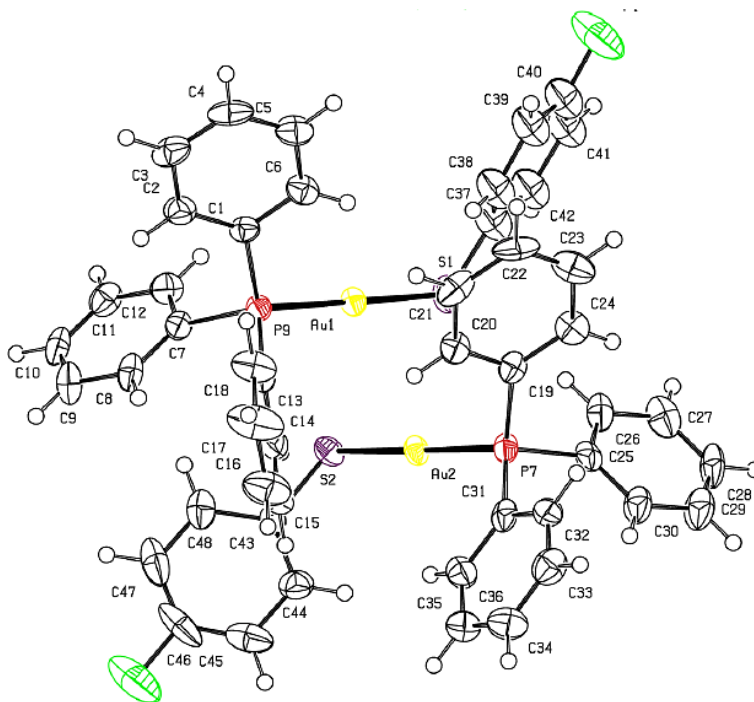


Figura 133 Vista en perspectiva del compuesto 8. Elipsoides al 50% de probabilidad.

Este compuesto presenta en el arreglo cristalino dos moléculas del mismo compuesto con ángulos y distancias de enlace diferentes. En estas moléculas se observa que el ángulo de enlace P-Au-S para ambas se encuentra un poco lejano de la linealidad con 176.86 y 177.78°, sin embargo, ambos son muy cercanos entre sí, Tabla 17. Los ángulos de enlace C-S-Au presentes para ambas moléculas no son muy cercanos entre sí, con valores de 109.1° y 106.2°.

Distancias de enlace			
P(9)-Au(1)	2.254(2) Å	P(7)-Au(2)	2.2603(17) Å
S(1)-Au(1)	2.305(2) Å	S(2)-Au(2)	2.3079(17) Å
S(1)-C(37)	1.711(8) Å	S(2)-C(43)	1.772(7) Å
Au(1)···Au(2)	3.1141(5) Å		
Ángulos de enlace			
P(9)-Au(1)-S(1)	177.78(7)°	P(7)-Au(2)-S(2)	176.86(7)°
C(37)-S(1)-Au(1)	109.1(4)°	C(43)-S(2)-Au(2)	106.2(2)°

Tabla 17. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 8.

Este compuesto presenta interacción aurofílica en su estructura cristalina, formando estructuras diméricas entre las moléculas, Figura 134. La distancia de esta interacción intermolecular es de 3.1141(5) Å, que se encuentra dentro del intervalo establecido para esta interacción aurofílica. Al igual que el compuesto 5, el ángulo de enlace P-Au-S no muestra una gran distorsión a pesar de la interacción entre los centros metálicos de oro.

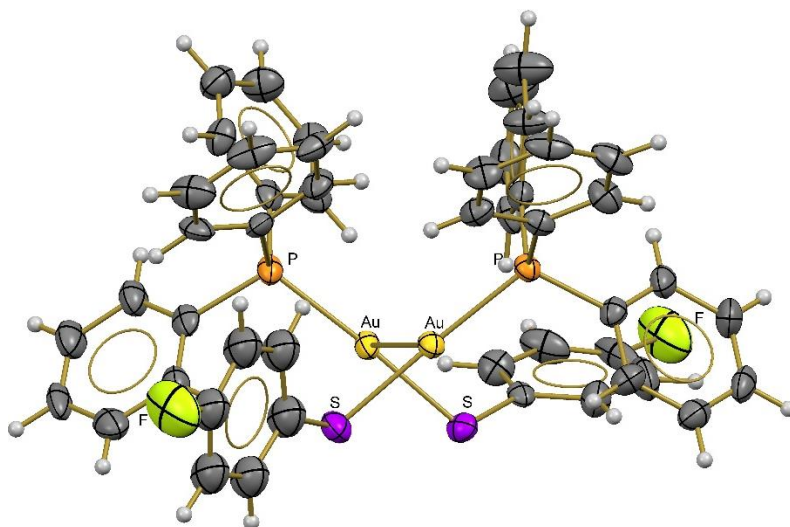


Figura 134. Interacción aurofílica en el compuesto 8.

Ambas moléculas que conforman el dímero no son iguales en distancias y ángulos de enlace. La principal variación ocurre en el ángulo de enlace Au-S-C donde uno es de 109.1° , cercano al ángulo esperado de 109.5° , mientras que el otro se aleja de éste con 106.2° , Figura 135.

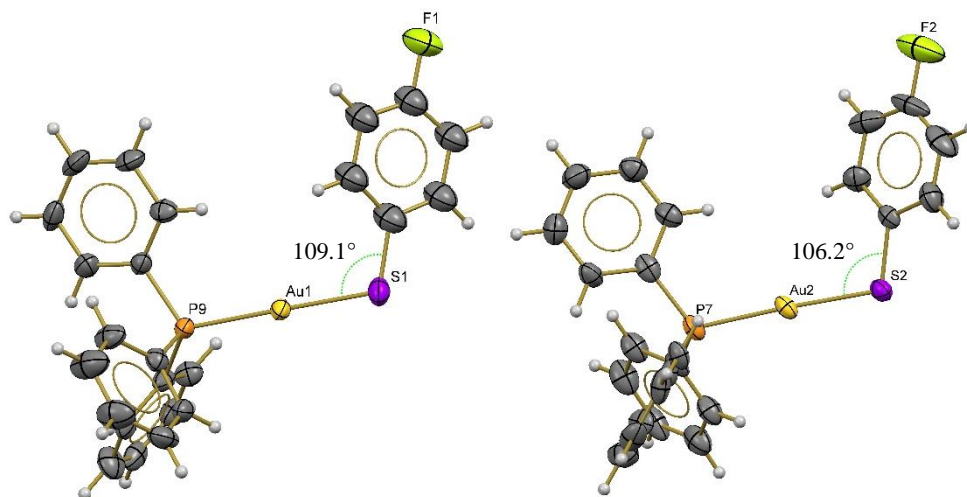


Figura 135. Moléculas que conforman el dímero del compuesto 8.

Esta variación en el ángulo de enlace Au-S-C genera que el tipo de interacciones supramoleculares de cada una de las moléculas que conforman el dímero sean distintas. En el caso de la primera molécula, con ángulo de 109.1° , se asocia con otro dímero por medio de puentes de hidrógeno. Estos puentes de hidrógeno son bifurcados por el aceptor, y ocurren entre los hidrógenos de los fenilos y el átomo de flúor del tiolato con distancias de 2.615 y 2.692 Å, y ángulos C-H...F de 125.71° y 95.42° , respectivamente, Figura 136.

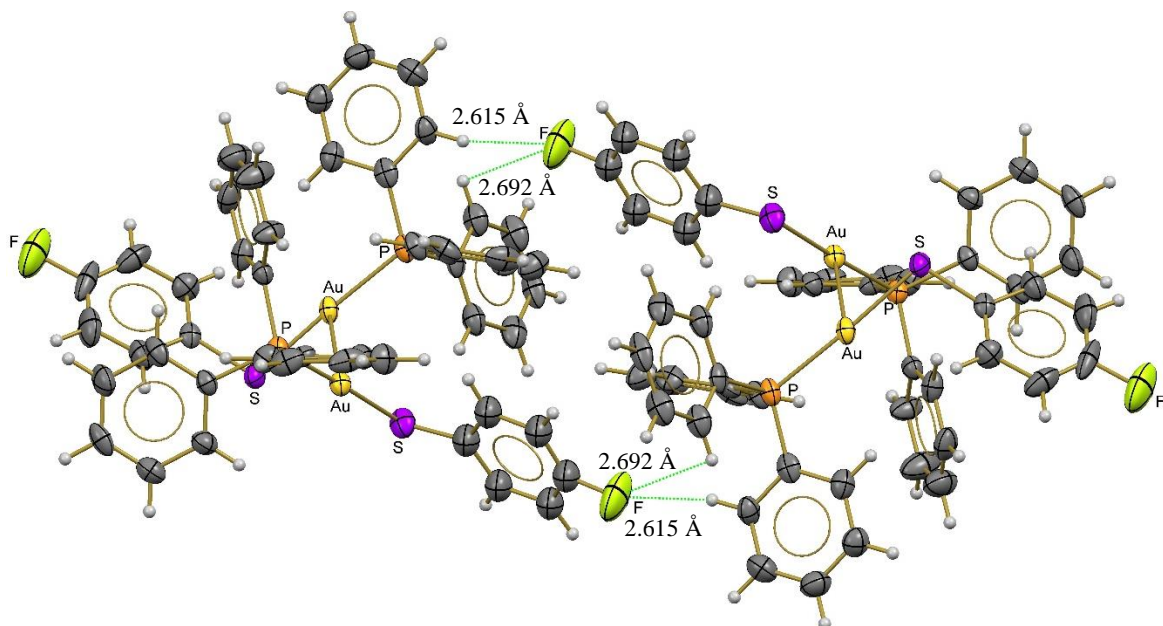


Figura 136. Asociaciones de dímeros por puentes de hidrógeno en el compuesto 8.

Por otra parte, la molécula que presenta el ángulo de enlace Au-S-C de 106.2° , muestra interacciones de tipo π , específicamente $\pi \cdots \pi$ y $H \cdots \pi$, Figura 137. Las interacciones $\pi \cdots \pi$ ocurren entre dos anillos fenilo de dos fosfinas, con distancia entre centroides de 3.905 \AA . En cambio, las interacciones $H \cdots \pi$ suceden entre un hidrógeno del fenilo y la nube π del anillo del tiolato, con distancia de 2.857 \AA y ángulo de 160.66° .

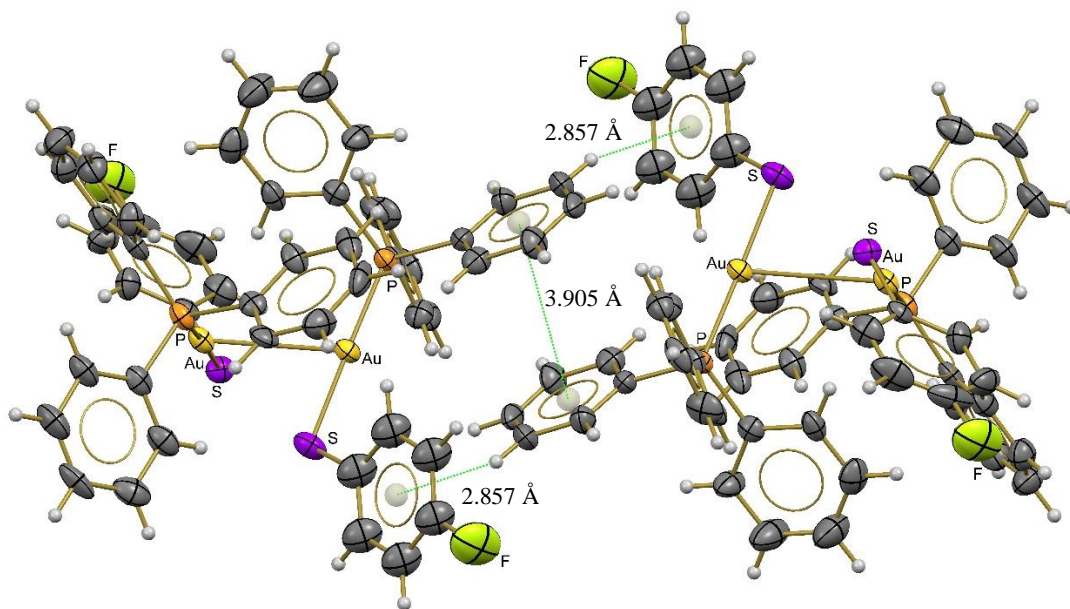


Figura 137. Asociación de dos dímeros por interacciones de tipo π en el compuesto 8.

- Luminiscencia

En el espectro de excitación ($\lambda_{exc} = 437 \text{ nm}$) de este compuesto se observa un máximo en 400 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 435 nm y este tiene un hombro en 411 nm, Figura 138. El espectro de emisión muestra ser más ancho que el espectro de excitación, indicando que probablemente los niveles vibracionales del estado basal y excitado no son parecidos, Figura 138.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado. El corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*) entre las longitudes de onda máximas de absorción y emisión es de 27 nm para este compuesto.

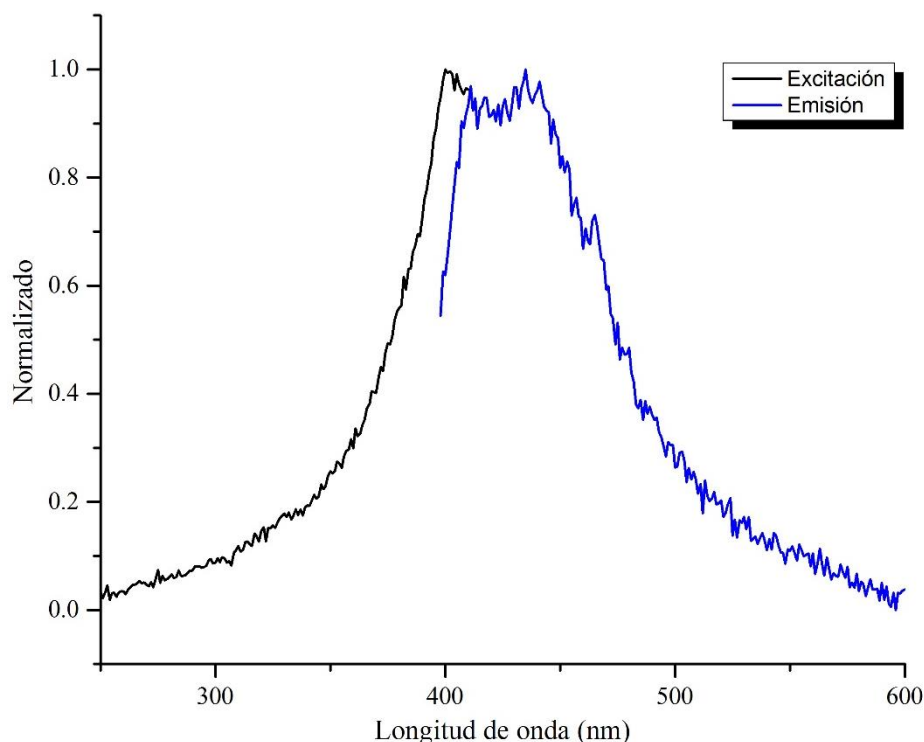


Figura 138. Espectros de excitación ($\lambda_{exc} = 437 \text{ nm}$) y emisión ($\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) del compuesto 8.

2.1.9 Compuesto 9: $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2})(\text{PPh}_3)]$

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 149-151 °C.

- **Espectrometría de masas (FAB⁺).**

En el espectro de masas de este compuesto el ion molecular corresponde al pico en 637 *m/z*, con una abundancia del 30%, Figura 139.

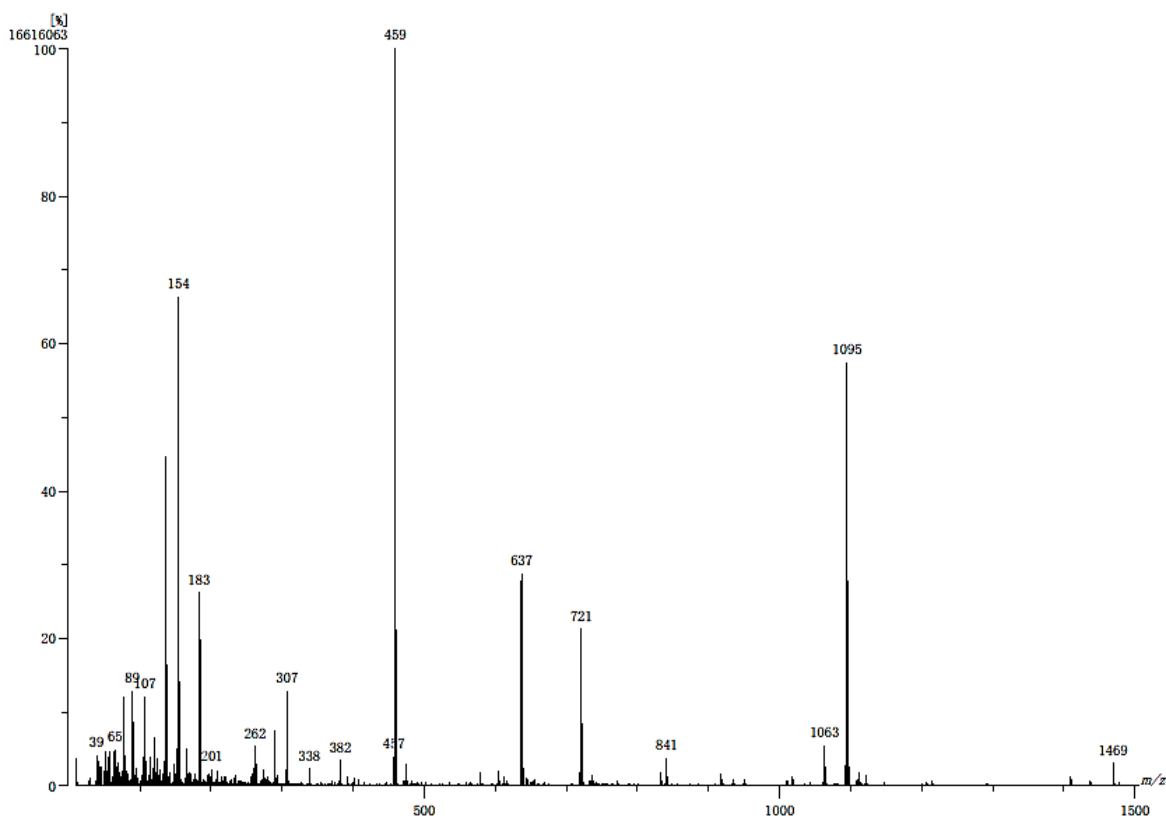


Figura 139. Espectro de masas del compuesto 9, por la técnica de FAB⁺.

Las asignaciones estructurales propuestas para las señales observadas en el espectro se muestran en las Figuras 63 y 64. En la Tabla 18 se muestran los fragmentos junto con las fórmulas de las estructuras propuestas y sus abundancias relativas para este compuesto. Para el caso de este compuesto, el pico base corresponde al fragmento con relación *m/z* de 1045.

<i>Fragmento (m/Z)</i>	<i>Fórmula propuesta</i>	<i>Abundancia (%)</i>
1469	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	3
1095	$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{PPh}_3)_2]^+$	57
721	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	22
637	$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3))(\text{PPh}_3)]^+$	30
459	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$	100
262	$[\text{PPh}_3]^+$	4
183	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$	28

Tabla 18. Fragmentos y fórmulas propuestas para el compuesto 9.

- IR

En el espectro de este compuesto se observan las bandas de intensidad baja en 1588, 1561 y 1433 cm^{-1} que son atribuidas a los enlaces C=C del anillo aromático del tiolato monofluorado. Se observan las bandas en 1308 y 1166 cm^{-1} de intensidad alta, que son asociadas a las vibraciones C-F, Figura 140.

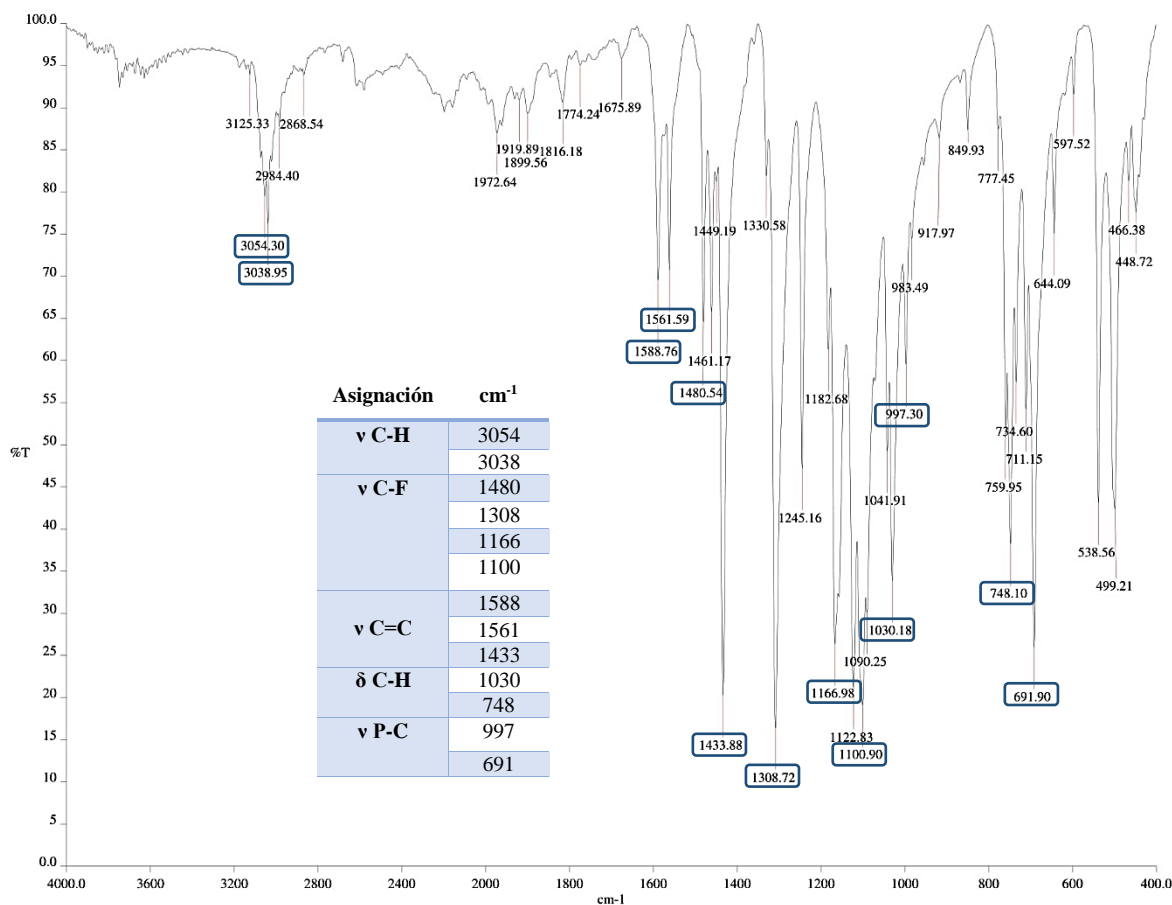


Figura 140. Espectro IR del compuesto 9 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro de RMN de ^1H muestra un multiplete en 7.60-7.41 ppm de los hidrógenos en los anillos de la fosfina, y otros tres multipletes en 7.03, 7.16 y 7.98 ppm, Figura 141. El ligante tiolato de este compuesto presenta cuatro tipos de hidrógenos, y el espectro muestra sólo tres multipletes debido a estos. Las señales del protón faltante deben encontrarse traslapadas con el multiplete correspondiente a la fosfina.

La señal en 7.03 ppm parece ser un triplete, sin embargo, las señales son muy anchas mostrando tener más acoplamiento con los demás hidrógenos en el anillo. Se puede destacar de esta señal que se encuentra acoplado con dos hidrógenos a tres enlaces de distancia.

Existe otro pseudo triplete en 7.16 ppm, indicando que se acopla con dos hidrógenos a tres enlaces de distancia. Estas dos señales que corresponden a los hidrógenos que presenten dos

hidrógenos adyacentes, sin embargo, distinguir cuál señal corresponde a cada uno haciendo uso únicamente del desplazamiento es imposible.

La señal en 7.98 ppm correspondería entonces a aquel con un solo hidrógeno adyacente a tres enlaces de distancia. Éste puede que sea aquel que se encuentra *orto* al azufre o el que se encuentra adyacente al grupo -CF₃. La determinación de cuál es, se hace con ayuda de los estudios en conjunto de RMN de ¹³C y HSQC.

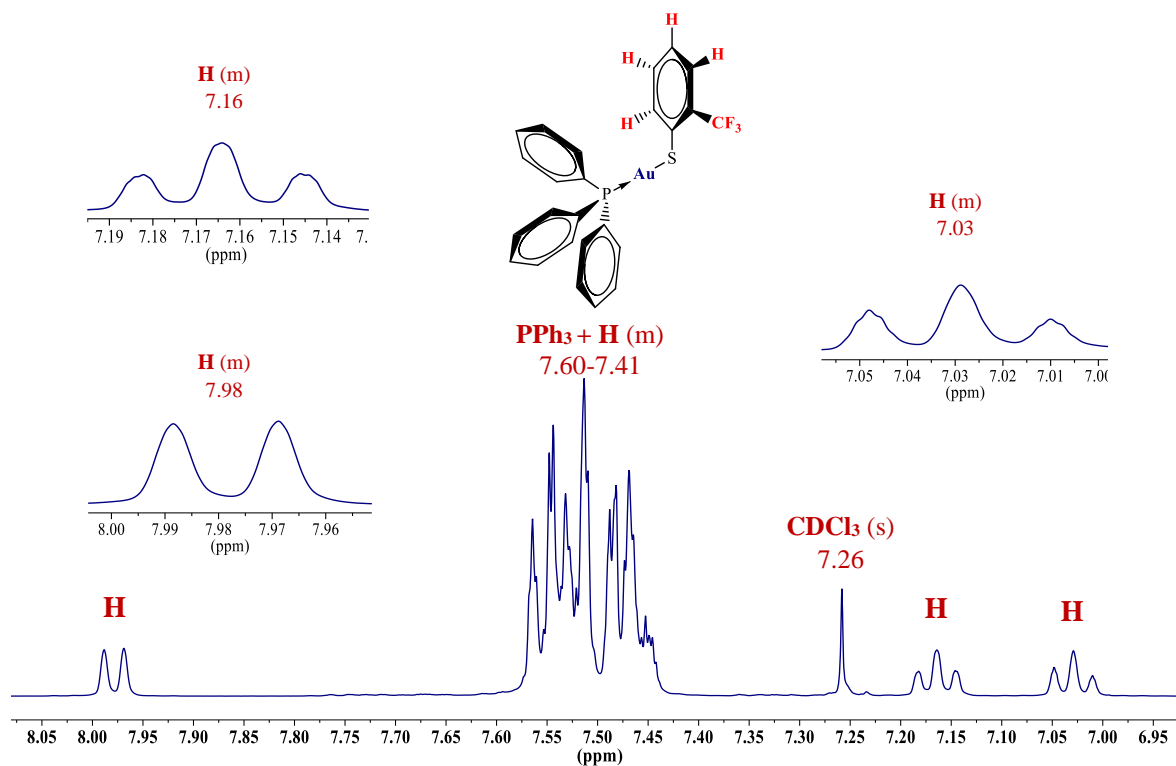


Figura 141. Espectro RMN de ¹H del *Compuesto 9* (CDCl₃, 400 MHz, 26°C).

El espectro de ¹³C{¹H}, Figura 142, muestra las cuatro señales asociadas a los cuatro tipos de carbono en la trifenilfosfina. En el caso de este compuesto, los cuatro dobletes se encuentran en 134.19, 131.79, 129.24 y 129.26 ppm, y poseen constantes de acoplamiento de 13.65, 2.57, 11.68 y 57.40 Hz, respectivamente.

La señal en 30.93 ppm corresponde al carbono del grupo trifluorometilo, sin embargo, no presenta acoplamiento con los átomos de flúor mostrando ser únicamente un singulete.

Los carbonos correspondientes al ligante tiolato, se encuentran en 123.33, 126.73, 130.00 y 137.05 ppm. Las señales en 123.33 y 137.05 ppm son singuletes, mientras que las otras dos

señales en 126.73 y 130.00 ppm son dobletes con constantes de acoplamiento de 5.98 y 0.80 Hz, respectivamente. Estos dos acoplamientos se atribuyen a la presencia de los átomos de flúor del grupo trifluorometilo.

El carbono que presenta el doblete con constante de acoplamiento de 5.98 Hz es aquel que se encuentra más cercano al grupo trifluorometilo, por lo que se asignan las señales en 126.73 ppm al carbono a tres enlaces de distancia de los átomos de flúor (${}^3J_{C-F} = 5.98$ Hz). Por otra parte, la señal en 130.00 ppm parece ser igualmente un doblete pero el acoplamiento es muy pequeño, se asigna así al carbono en posición *para* al carbono del azufre.

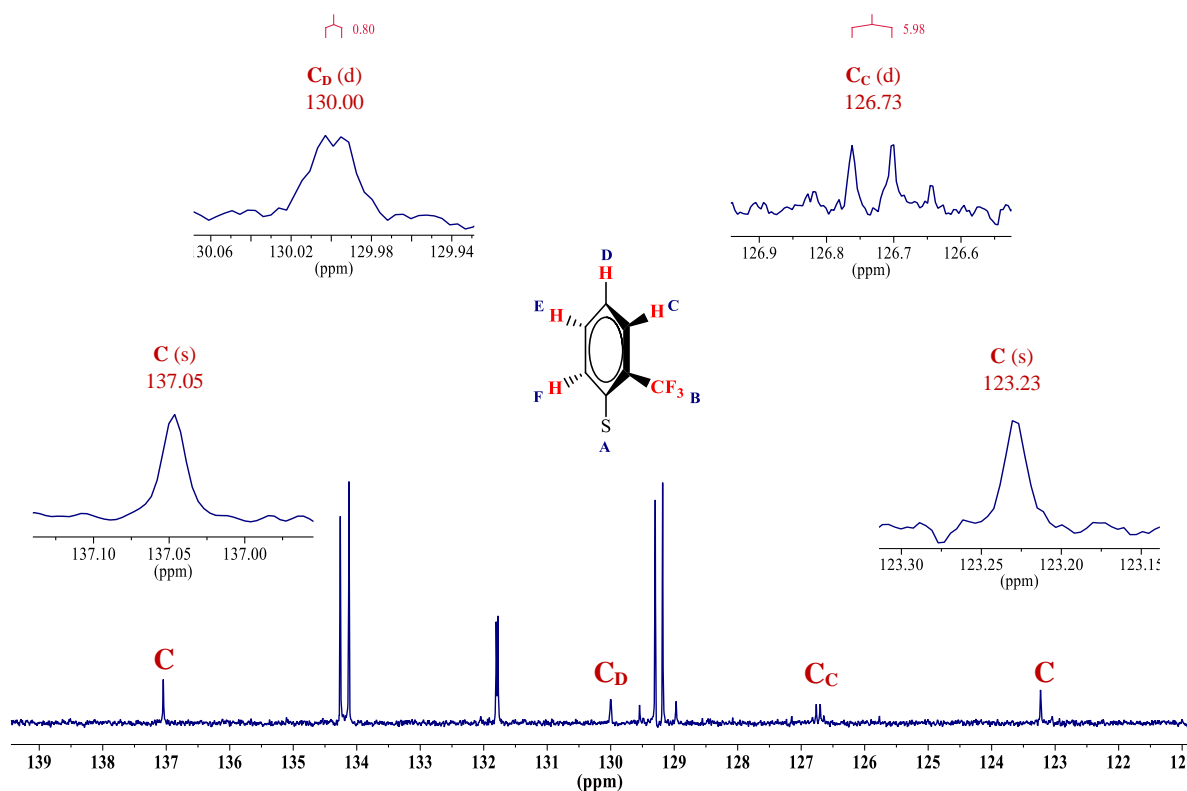


Figura 142. Espectro RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del *Compuesto 9* (CDCl_3 , 100 MHz, 26°C).

El espectro de HSQC muestra la correlación entre los protones del tiolato y sus correspondientes carbonos a los que se encuentran enlazados. El pseudo doblete del carbono que se encuentra a tres enlaces de distancia de los átomos de flúor en 126.73 ppm correlaciona con el protón que se encuentra en 7.56 ppm, mostrando que éste es el hidrógeno en posición *meta* al azufre con el grupo CF_3 adyacente. Y, además, se demuestra que la señal faltante en el espectro de ${}^1\text{H}$ se encontraba traslapada con las de la fosfina.

Debido a que solamente dos protones podían presentar patrón de pseudo doblete, y uno ya fue asignado, el pseudo doblete en 7.98 ppm corresponde al protón *orto* al azufre en el anillo. Este protón correlaciona con el carbono en 137.05 ppm en el espectro de HSQC, Figura 143.

El protón en 7.16 ppm que muestra un patrón de triplete correlaciona con el carbono en 130.00 ppm, por lo que este protón es asignado a aquel que se encuentra en posición *para* al azufre. Por último, el triplete en 7.03 ppm correlaciona con el carbono en 123.23 ppm, por lo que se asigna este protón al que se encuentra en posición *meta* al azufre y tiene dos hidrógenos adyacentes.

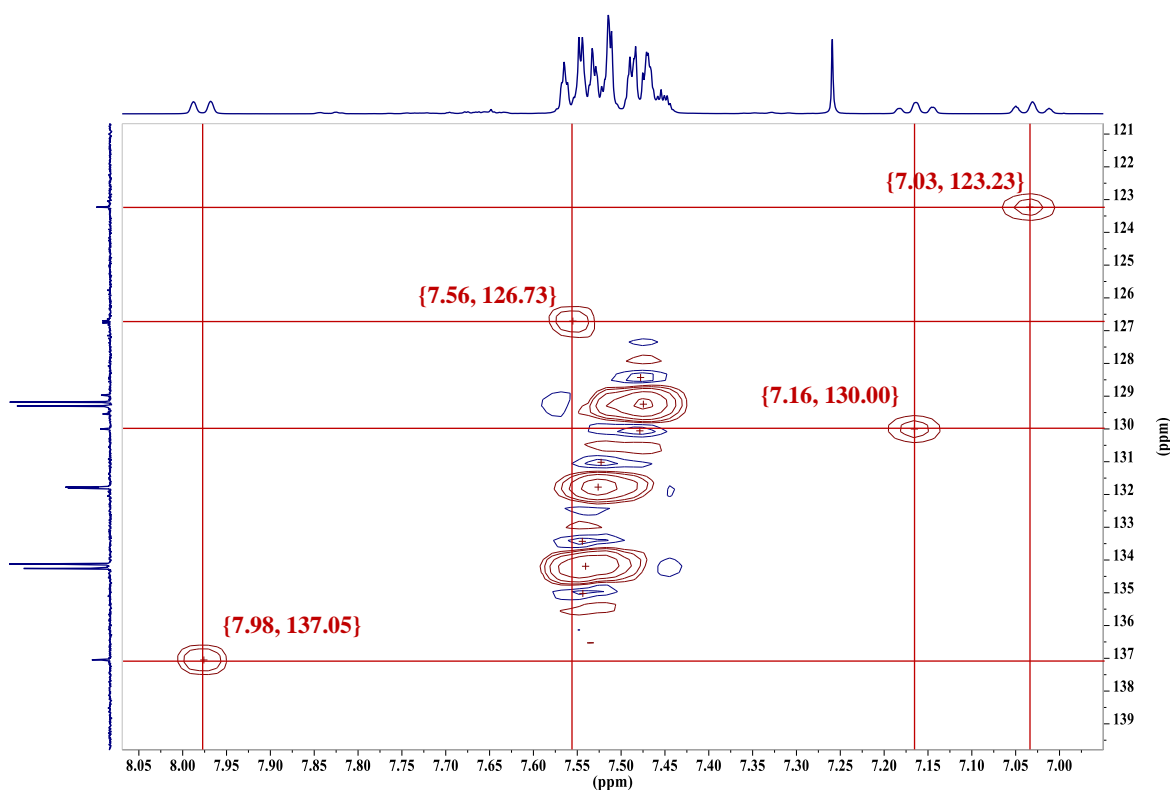


Figura 143. Espectro HSQC del *Compuesto 9* (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz, 26°C).

En el espectro de RMN de ^{19}F se observa una señal que corresponde a los átomos de flúor en el grupo trifluorometilo de la molécula. La señal se encuentra en -62.02 ppm y es un singulete, indicando que los tres átomos de flúor son equivalentes, Figura 144.

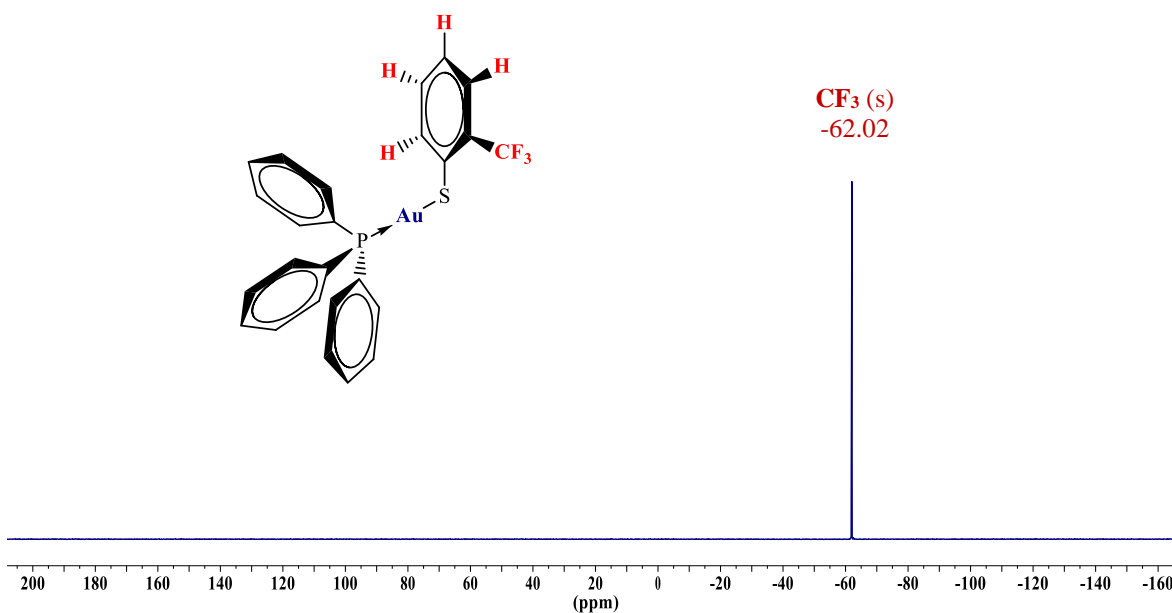


Figura 144. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 9* (CDCl_3 , 376 MHz, 26°C).

El estudio de RMN de ^{31}P presenta una única señal en el espectro en 38.28 ppm, Figura 145.

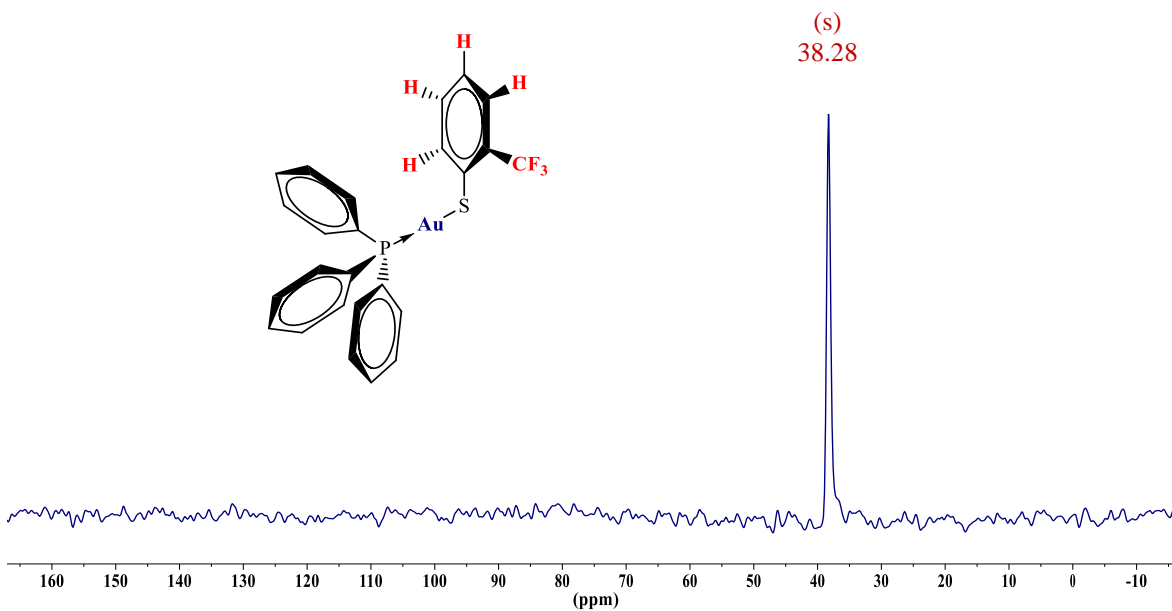


Figura 145. Espectro de RMN de ^{31}P del *Compuesto 9* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- Difracción de Rayos X de monocristal.

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por recristalización del compuesto en tolueno. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 146.

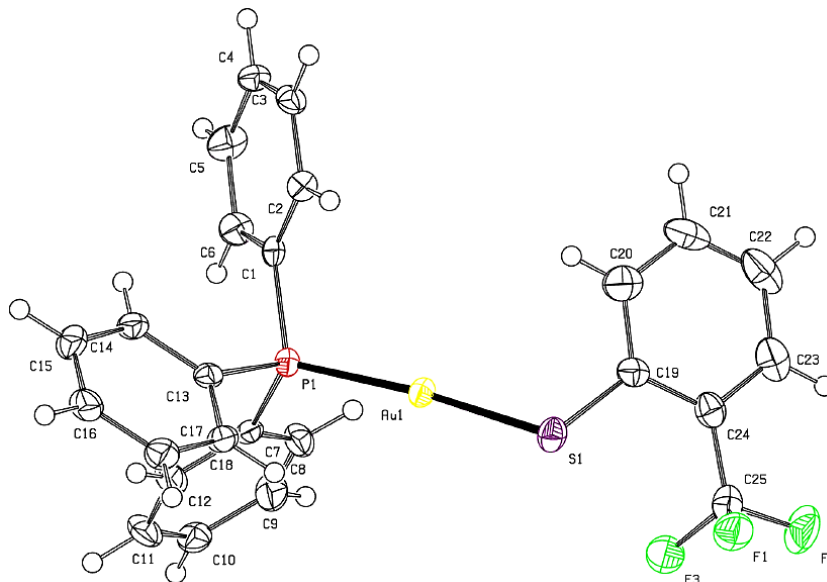


Figura 146. Vista en perspectiva del compuesto 9. Elipsoides al 50% de probabilidad.

En esta estructura se observa que el ángulo de enlace P-Au-S se aleja un poco de la linealidad con un ángulo de 173.54° , Tabla 19. El ángulo presente alrededor del átomo de azufre es de 105.66° , menor a lo esperado de 109.5° . Como se observa en la estructura, el sustituyente CF_3 se encuentra en dirección opuesta a la fosfina debido al impedimento estérico. Es por ello que, a diferencia de los compuestos con átomos de flúor en posición *orto*, no existe desorden estructural dentro de esta molécula.

Distancias de enlace	
P-Au	2.2581(11) Å
S-Au	2.3020(11) Å
S-C	1.783(4) Å
Ángulos de enlace	
P-Au-S	$173.54(4)^\circ$
C-S-Au	$105.66(16)^\circ$

Tabla 19. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 9.

El compuesto no presenta interacciones intramoleculares, por lo que las interacciones predominantes en el arreglo cristalino son las interacciones intermoleculares. Primero, las

moléculas forman interacciones de apilamiento π entre dos anillos fenilos de dos fosfinas, con una distancia de 4.353 Å. Cada anillo fenilo, además, interacciona con los grupos trifluorometilo por medio de puentes de hidrógeno con distancias de 2.631 y 2.939 Å, y ángulos C-H \cdots F de 125.02 y 161.38°, respectivamente, Figura 147.

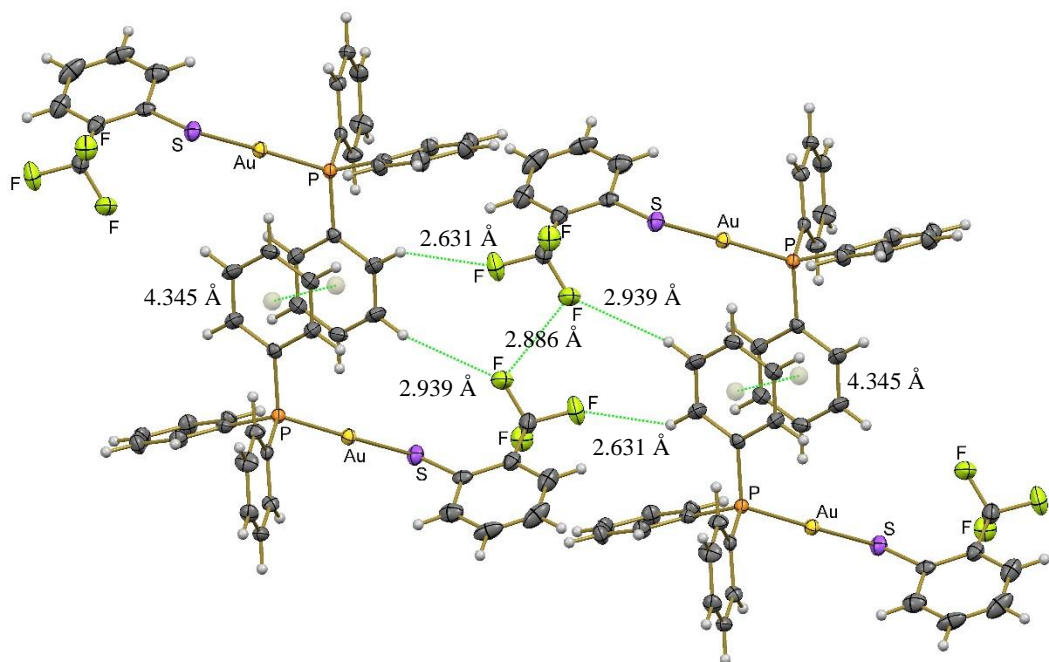


Figura 147. Interacciones intermoleculares en el compuesto 9.

Junto con estas interacciones, se presenta una interacción no vista con anterioridad en los otros compuestos. Ésta es un puente de halógeno entre dos átomos de flúor de dos grupos trifluorometilo con una distancia de 2.886 Å, que resulta ser un poco menor a la suma de los radios de van de Waals de los átomos involucrados (2.94 Å).

Esta interacción F \cdots F en el compuesto posee un ángulo C-F \cdots F de 110.37°, alejándose de la linealidad. Por lo que es clasificado como un contacto dispersivo tipo I, que solamente es una consecuencia del decremento de la repulsión entre los átomos.

- Luminiscencia

En el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 438$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 397 nm, por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{exc} = 310$ nm) del compuesto se observa una banda con el máximo en 438 nm. Los espectros de excitación y absorción son imágenes

especulares entre sí, indicando que probablemente los niveles vibracionales del estado basal y excitado sean parecidos, Figura 148.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado. El corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*) entre las longitudes de onda máximas de absorción y emisión es de 41 nm para este compuesto.

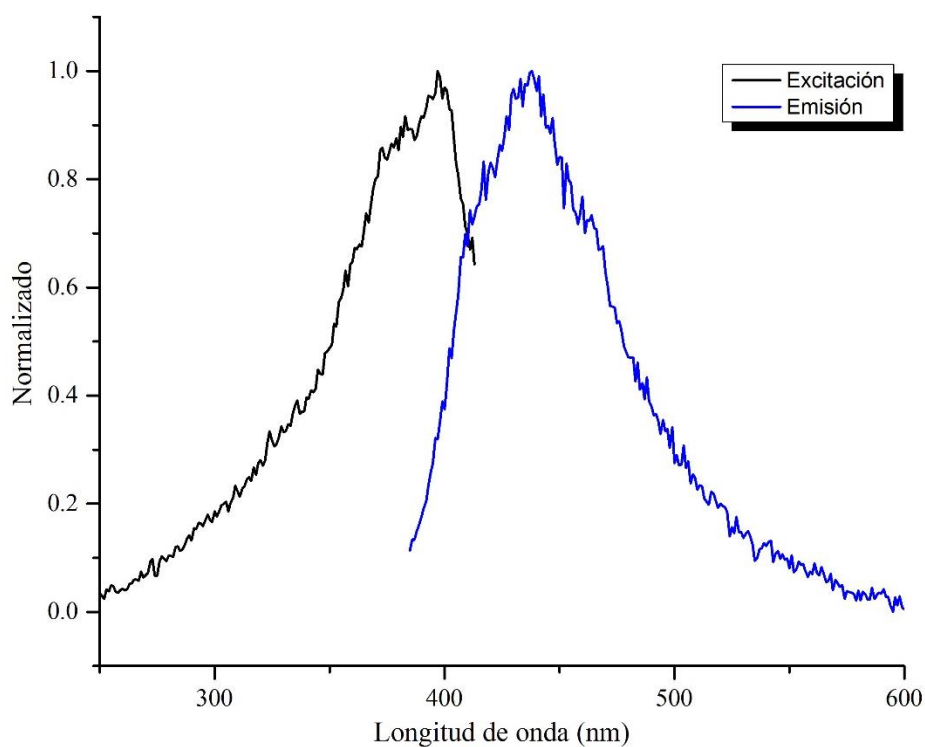


Figura 148. Espectros de excitación ($\lambda_{em} = 438$ nm) y emisión ($\lambda_{exc} = 310$ nm) del compuesto 9.

2.1.10 Compuesto 10: $[\text{Au}(\text{SCF}_3)(\text{PPh}_3)]$

Este compuesto es un sólido cristalino color blanco estable al aire, el cual posee un punto de fusión de 109-110 °C.

- IR

En el espectro de este compuesto se observan las bandas en 1584, 1479 y 1435 cm^{-1} que son atribuidas a los enlaces C=C de los anillos aromáticos de la fosfina. Se observan la banda en 1078 cm^{-1} de intensidad alta, que es asociada a la vibración C-F, Figura 149.

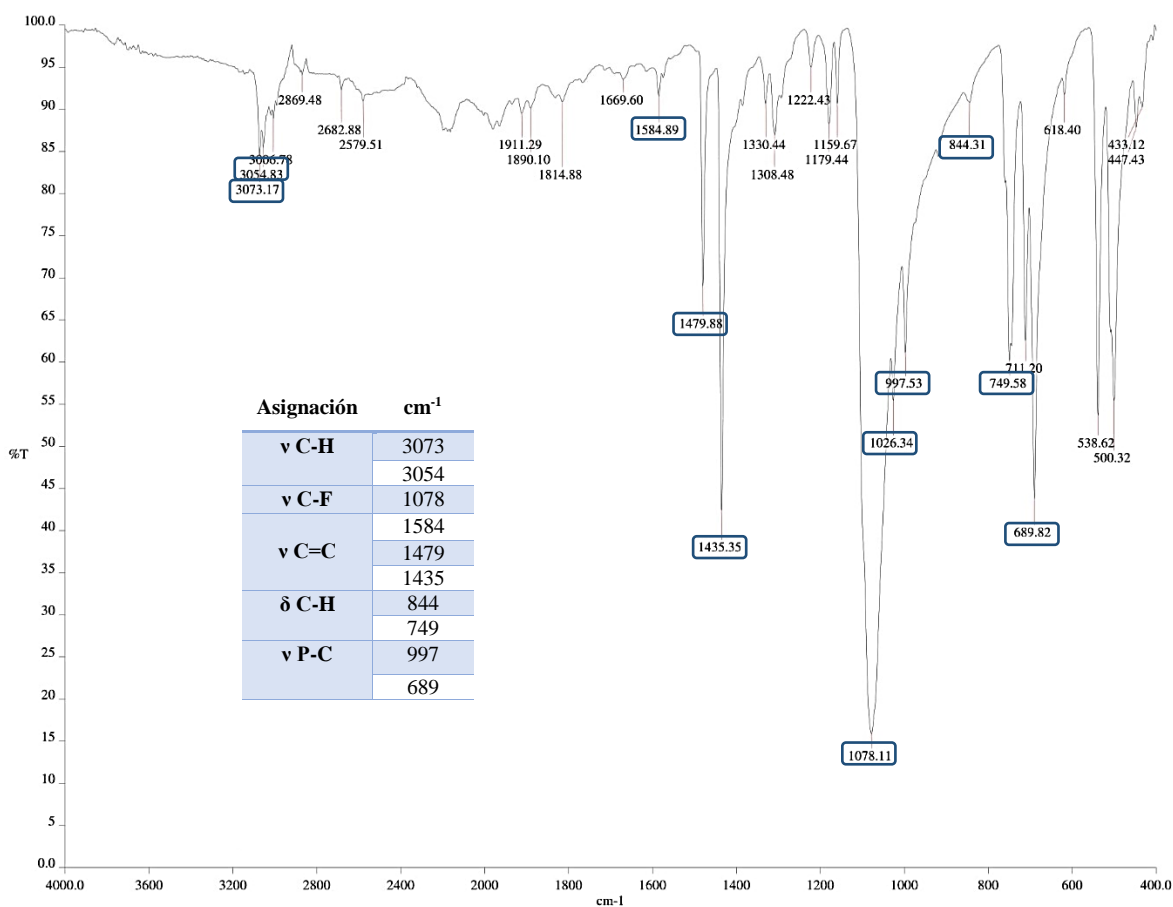


Figura 149. Espectro IR del compuesto 10 y tabla de asignaciones.

- RMN

El espectro de RMN de ^1H no muestra mucha información, ya que el ligante tiolato no contiene átomos de hidrógeno, y los átomos de hidrógeno del ligante trifenilfosfina se encuentran todos en un multiplete en 7.70-7.57 ppm, Figura 150.

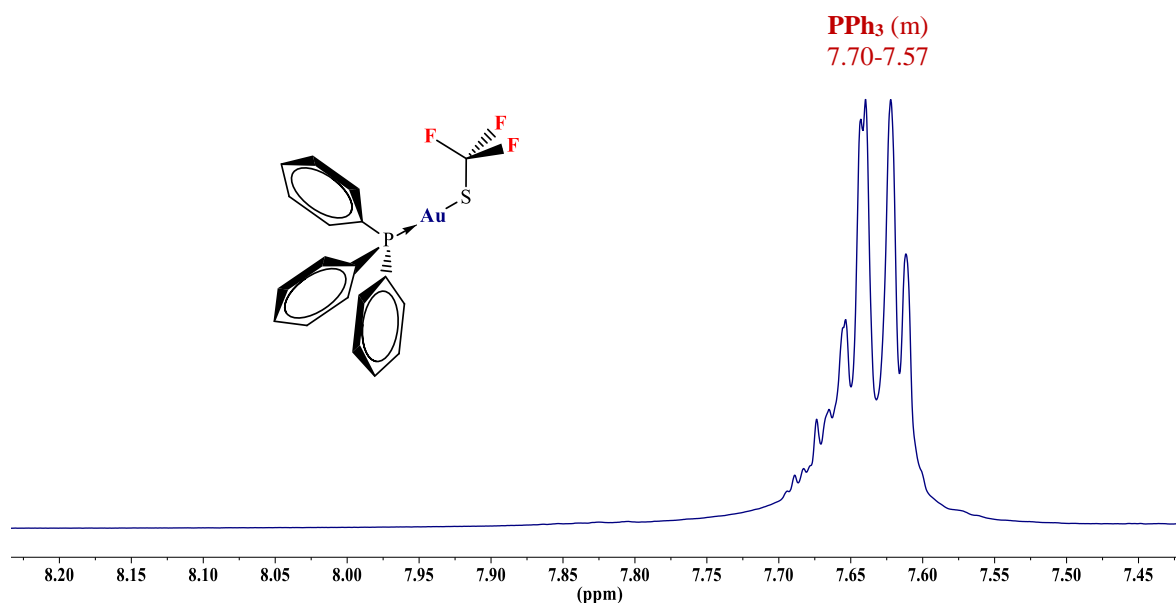


Figura 150. Espectro RMN de ^1H del *Compuesto 10* (Acetona- d_6 , 400 MHz, 26°C).

En el espectro de RMN de ^{19}F se observa una señal que corresponde a los átomos de flúor en el grupo trifluorometilo de la molécula. La señal se encuentra en -19.00 ppm y es un singulete, indicando que los tres átomos de flúor son equivalentes, Figura 151.

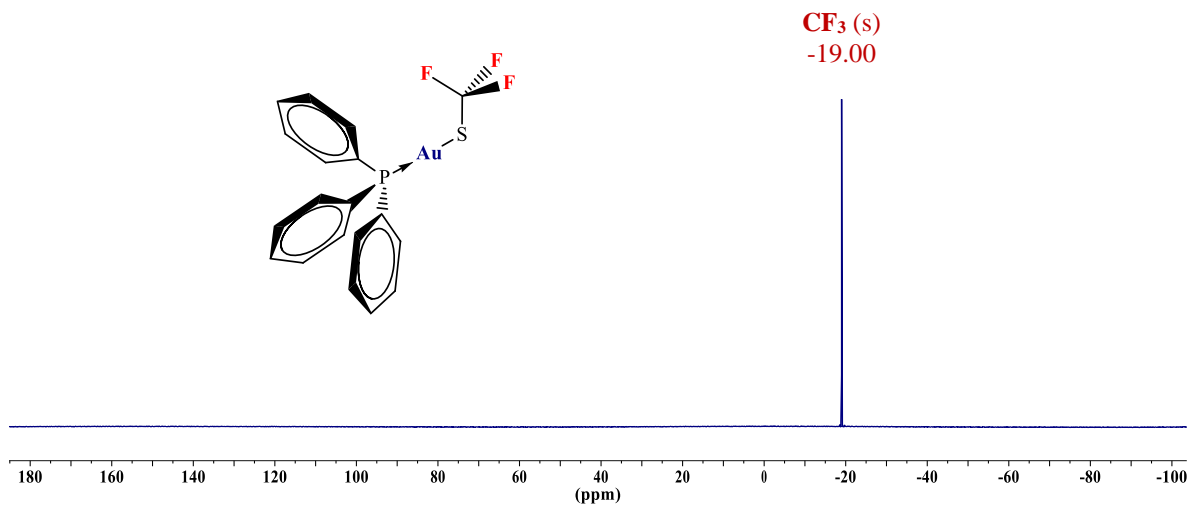


Figura 151. Espectro RMN de ^{19}F del *Compuesto 10* (Acetona- d_6 , 282 MHz, 26°C).

El estudio de RMN de ^{31}P presenta una única señal en el espectro en 38.06 ppm, Figura 152.

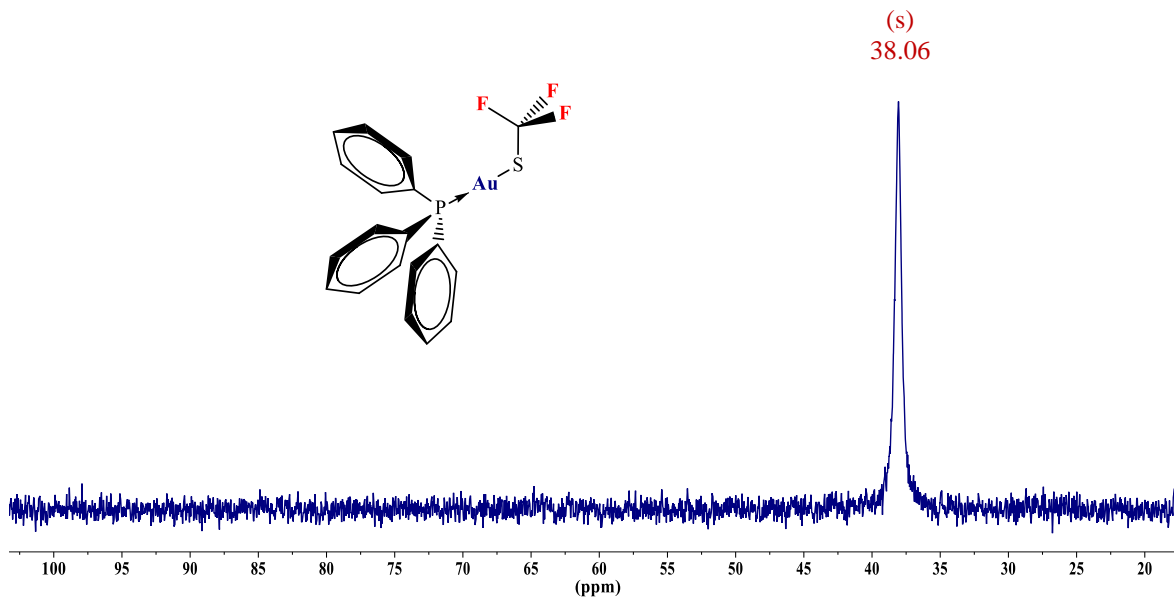


Figura 152. Espectro RMN de ^{31}P del *Compuesto 10* (CDCl_3 , 162 MHz, 26°C).

- Difracción de Rayos X de monocristal.

La obtención de cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo por difusión lenta de una disolución del compuesto en acetona. Se muestra la estructura del compuesto en la Figura 153.

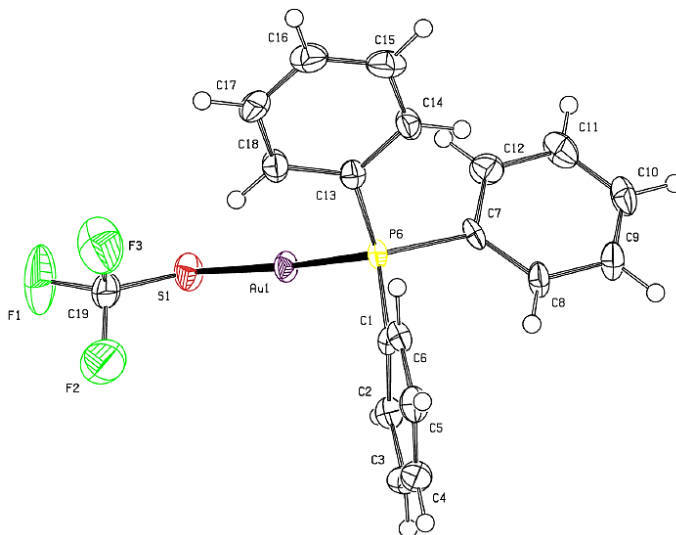


Figura 153. Vista en perspectiva del compuesto 10. Elipsoides al 50% de probabilidad.

En esta estructura se observa que el ángulo de enlace P-Au-S se encuentra cercano a la linealidad con 176.19° . El ángulo presente alrededor del azufre es de 101.0° , mucho menor al esperado de 109.5° , Tabla 20.

Distancias de enlace	
P-Au	2.2560(13) Å
S-Au	2.3052(14) Å
S-C	1.772(7) Å
Ángulos de enlace	
P-Au-S	176.19(5)°
C-S-Au	101.0(2)°

Tabla 20. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 10.

Esta molécula no posee interacciones intramoleculares, por lo que las interacciones intermoleculares son las que predominan en su estructura cristalina. A pesar de poseer un ligante tiolato con un muy pequeño impedimento estérico, el compuesto no presenta interacciones aurofílicas. Las interacciones predominantes que asocian a las moléculas son puentes de hidrógeno e interacciones de apilamiento π , Figura 154.

Las interacciones por puente de hidrógeno forman dímeros del compuesto, y son de dos tipos. En ambos tipos los hidrógenos se encuentran unidos al mismo anillo fenilo, mientras que los átomos aceptores son flúor y azufre. La distancia y ángulo de interacción para C-H...F es de 2.507 Å 125.24°, y para C-H...S es de 3.024 Å 132.37°.

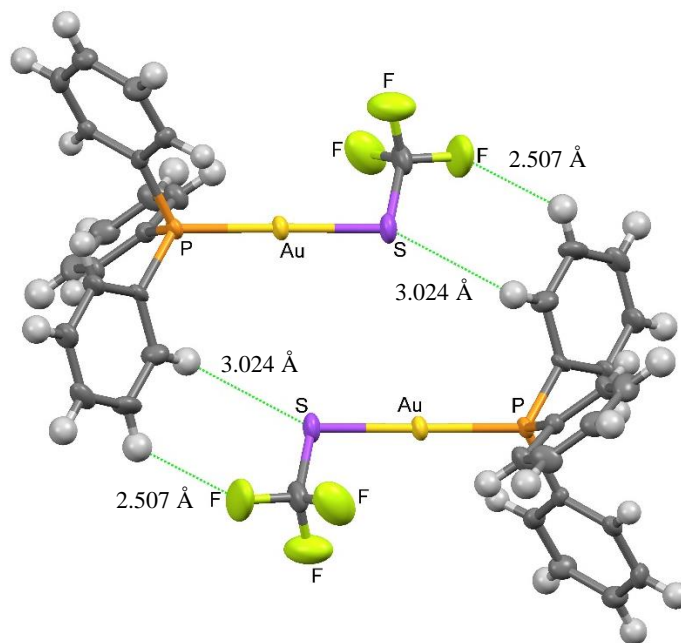


Figura 154. Dímero por puentes de hidrógeno del compuesto 10.

Estos dímeros interactúan entre sí por medio de interacciones de apilamiento π , Figura 155. Dos fenilos de dos dímeros muestran un desplazamiento paralelo considerable, y la distancia entre centroides es de 4.208 Å.

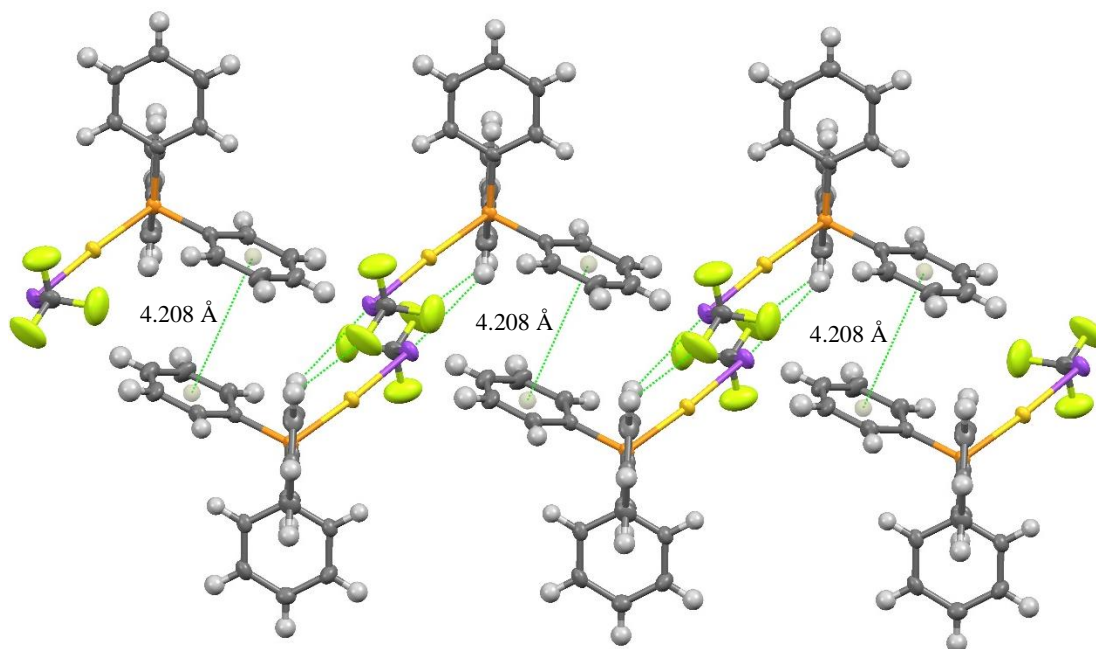


Figura 155. Asociaciones entre dímeros por interacciones de apilamiento π .

- Luminiscencia

En el espectro de excitación ($\lambda_{em} = 447$ nm) de este compuesto se observan dos bandas bastante separadas entre sí. La primera de ellas, y de mayor intensidad, tiene un máximo en 305 nm, por otra parte, la segunda banda presenta su máximo de absorción en 380 nm. La primera banda en 305 nm es más fina que la observada en 380 nm, Figura 156.

La excitación con ambas longitudes de onda genera dos espectros de emisión distintos. Cuando se excita en la longitud de onda de 305 nm se obtiene un espectro con una sola banda de emisión, teniendo un máximo en 448 nm. Por otro lado, cuando es excitado en la longitud de onda de 380 nm se obtiene un espectro con dos emisiones, el máximo se encuentra en 436 nm y el hombro que presenta está en 415 nm.

Ambos espectros de emisión se encuentran desplazados a mayores longitudes de onda, indicando que las energías de las radiaciones emitidas son menores que las energías de la radiación absorbida por la molécula, debido a la pérdida energética durante los procesos de relajación en el estado excitado.

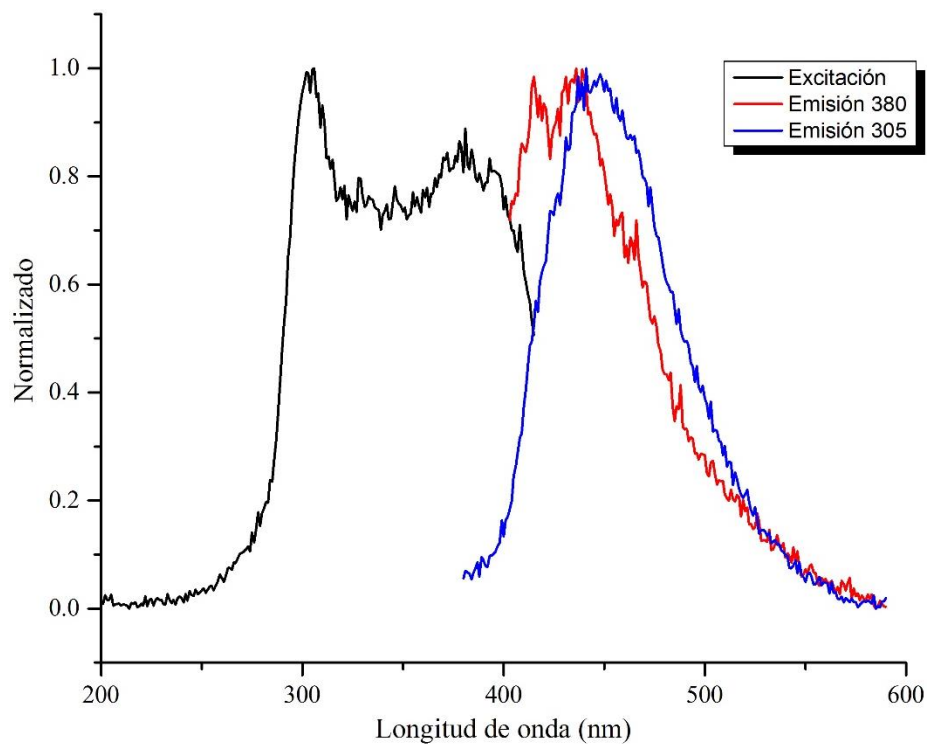


Figura 156. Espectros de excitación y emisión del compuesto 10.

El corrimiento al rojo (*desplazamiento de Stokes*) entre las longitudes de onda máximas de absorción y emisión para la excitación en 305 nm es de 143 nm. Mientras que, para la excitación en 380 nm, el desplazamiento de Stokes es de 56 nm.

2.2 Discusión de resultados.

2.2.1 Cristalografía.

Se obtuvieron las estructuras cristalinas de todos los compuestos sintetizados, los cuales pueden agruparse en cinco pares debido a las similitudes estructurales que estos presentan.

Primer par: Se compone de los compuestos $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$ (1) y $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]$ (2), los cuales presentan tres distintos tipos de interacciones de apilamiento π entre los anillos aromáticos, Figura 157. Estructuralmente, estos dos compuestos se caracterizan por presentar los ligantes tiolato con más átomos de flúor en su estructura. El compuesto 1 posee cinco átomos de flúor, mientras que el compuesto 2 posee cuatro átomos en el anillo del tiolato. A pesar de que el compuesto 1 posee más átomos de flúor que el compuesto 2, este último posee distancias entre centroides más cortas cuando se ven involucrados anillos fluorados.

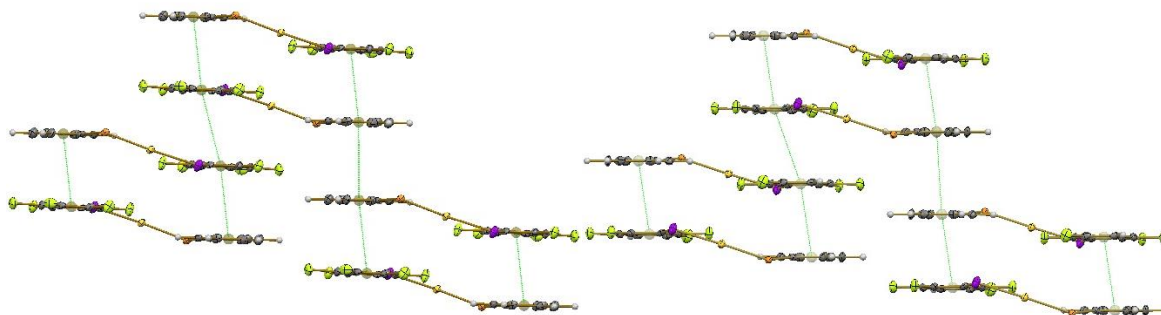


Figura 157. Interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$ en los compuestos 1 y 2.

Además, las interacciones intramoleculares $\text{F} \cdots \text{H}$ y $\text{F} \cdots \text{Au}$ son de igual forma ligeramente más cortas en el compuesto 2 que en el compuesto 1, Tabla 21. Estas distancias más cortas en las interacciones indican que el empaquetamiento en el compuesto tetrafluorado es más eficiente que en el compuesto pentafluorado.

Distancias de interacción (Å)		
	Compuesto 1	Compuesto 2
$\pi_F \cdots \pi_F$	3.623	3.581
$\pi_F \cdots \pi$	3.664	3.621
F \cdots H	2.551	2.541
F \cdots Au	2.879	2.868

Tabla 21. Distancias de interacciones en los compuestos 1 y 2.

Segundo par: Se compone de los compuestos que presentan interacciones aurofílicas formando estructuras diméricas, y donde las dos moléculas de estos dímeros son estructuralmente similares en ángulos y distancias de enlace, Figura 158. Estos dos compuestos son $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{-}2,4)(\text{PPh}_3)]$ (3) y $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}2)(\text{PPh}_3)]$ (6). Ambos compuestos poseen un átomo de flúor en posición 2 en el anillo del tiolato, además de un desorden estructural de éste mismo en distintas relaciones para cada uno.

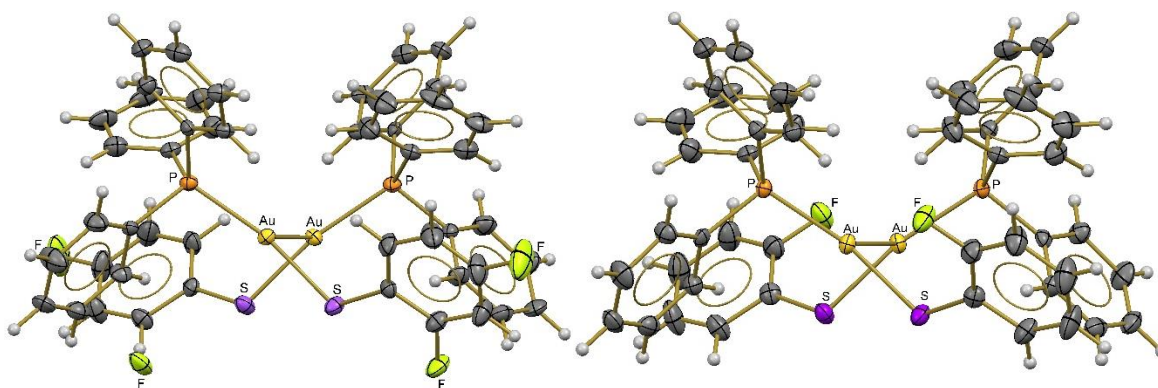


Figura 158. Interacción aurofílica en los compuestos 3 y 6.

La distancia entre los átomos de oro que forman dicha interacción aurofílica es de 3.0787(5) Å para el compuesto difluorado, y 3.1020(3) Å para el compuesto monofluorado. Esto indica que el tiolato difluorado aumenta la fuerza de la interacción aurofílica, lo cual se ve reflejado en la menor distancia entre los centros de oro(I), comparando ambos compuestos.

Esta tendencia a disminuir la distancia de interacción con la disminución de la blandura del ligante tiolato resulta ser contraria a la estudiada teórica y experimentalmente por Pyykkö y Toronto, los cuales proponen que un aumento en la blandura del ligante aniónico conlleva un aumento de la fuerza de la interacción aurofílica, reduciendo así la distancia de los átomos de oro involucrados. [36, 37]

Estructuralmente, la posición 2 sustituida en el anillo del tiolato favorece esta simetría en ambas moléculas del dímero. Estos dímeros se asocian entre sí en el arreglo cristalino a través de puentes de hidrógeno donde el átomo de azufre es el aceptor, donde la distancia para el compuesto 3 resulta ser menor que para el compuesto 6 siendo de 2.894 y 2.952 Å, respectivamente.

Tercer par: Se compone de los otros dos compuestos que presentan interacciones aurofílicas en toda la serie estudiada, sin embargo, en este caso las moléculas que conforman estos dímeros no poseen las mismas distancias y ángulos de enlace, Figura 159. Estos dos compuestos son $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{-}3,4)(\text{PPh}_3)]$ (5) y $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}4)(\text{PPh}_3)]$ (8).

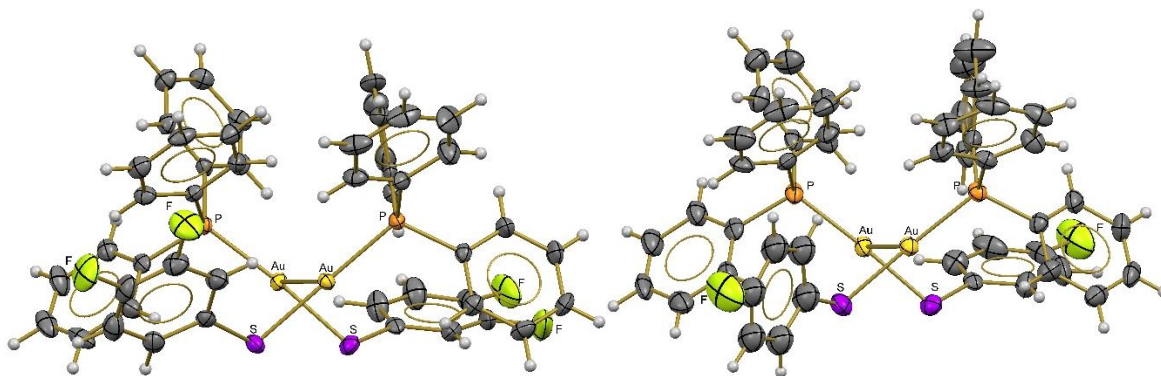


Figura 159. Estructura dimérica en los compuestos 5 y 8.

La distancia entre los átomos de oro que forman dicha interacción aurofílica es de 3.1010(3) Å para el compuesto difluorado, y 3.1141(5) Å para el compuesto monofluorado. Esto indica que el tiolato difluorado aumenta la fuerza de la interacción aurofílica, la cual se ve reflejada en la menor distancia entre los centros de oro(I); de igual forma a lo sucedido con el otro par que presenta interacciones aurofílicas.

Estructuralmente, la posición 4 favorece que cada una de las moléculas que conforman el dímero posea distancias y ángulos de enlace distintos, teniendo como consecuencia que las interacciones intermoleculares de cada molécula sean distintas. En su caso, el compuesto 5 presenta interacciones por puentes de hidrógeno para una molécula e interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$ para la otra. Por otra parte, el compuesto 8 presenta interacciones por puentes de hidrógeno en una molécula e interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$ y $\text{H} \cdots \pi$ en la otra.

Cuarto par: Se compone por los compuestos que presentan interacciones por puentes de hidrógeno ($C-H \cdots F$) e interacciones $H \cdots \pi$, formando estructuras diméricas de los compuestos, Figura 160. Estos dos son $[Au(SC_6F_2H_3-3,5)(PPh_3)]$ (4) y $[Au(SC_6H_4F-3)(PPh_3)]$ (7), y ambos compuestos muestran dos o una sustituciones, respetivamente, en la posición *meta* con respecto al átomo de azufre en el anillo aromático del tiolato.

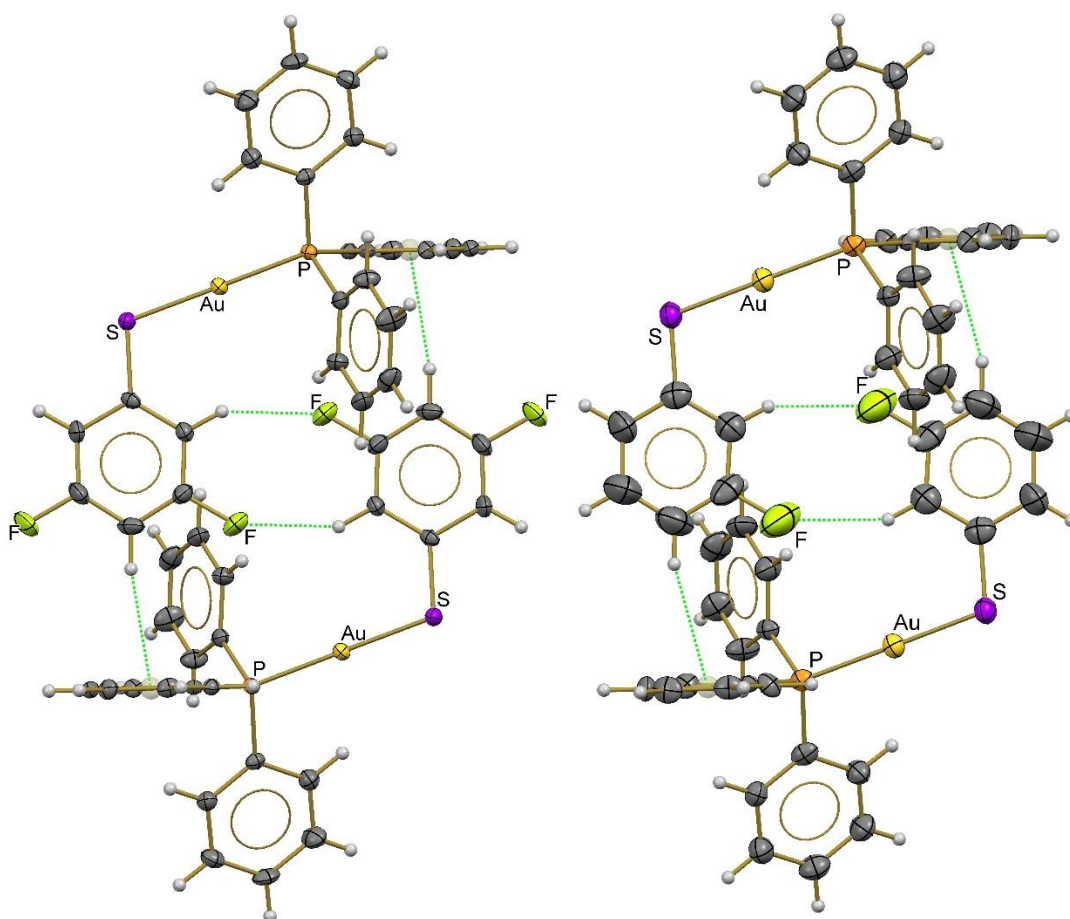


Figura 160. Estructuras diméricas de los compuestos 4 y 7.

Los puentes de hidrógeno que ocurren entre el hidrógeno *orto* al azufre del tiolato y el flúor de otro anillo tiolato, son los que asocian a ambas moléculas en las estructuras diméricas. En el caso del compuesto difluorado esta distancia es de 2.456 Å, y para el monofluorado es de 2.631 Å.

Por otra parte, las distancias en la interacción $C-H \cdots \pi$ entre el hidrógeno *para* al azufre del anillo tiolato y el anillo fenilo muestran una misma tendencia a hacerse más cortas del difluorado al monofluorado. Para el compuesto difluorado la distancia es 2.691 Å y para el

monofluorado es de 2.825 Å, lo que muestra que poseer dos átomos de flúor electroattractores adyacentes al átomo de hidrógeno genera una mayor acidez sobre el hidrógeno y la interacción con la nube π del anillo fenilo es más fuerte para el difluorado. Otro factor que lo demuestra es el ángulo C-H $\cdots\pi$, donde para el difluorado es de 170.21° y para el monofluorado es de 164.12°.

Quinto par: Este último se compone de los dos compuestos que contienen grupos trifluorometilo en su estructura, ya sea directamente unido al azufre o a través de un anillo aromático. Estos se caracterizan por poseer en sus estructuras interacciones por puentes de hidrógeno donde se involucran estos grupos -CF₃, junto con interacciones de apilamiento $\pi\cdots\pi$ que ocurren entre los anillos fenilo de las fosfinas. Estos dos compuestos son [Au(SC₆H₄(CF₃)-2)(PPh₃)] (9) y [Au(SCF₃)(PPh₃)] (10).

Particularmente el compuesto 9 posee, además, interacciones por puente de halógeno entre los átomos de flúor de estos grupos trifluorometilo, como ya se había descrito con anterioridad. Es posible decir que estos puentes de halógeno se encuentren soportados por los puentes de hidrógeno que ocurren entre cuatro moléculas, como se observa en la Figura 161.

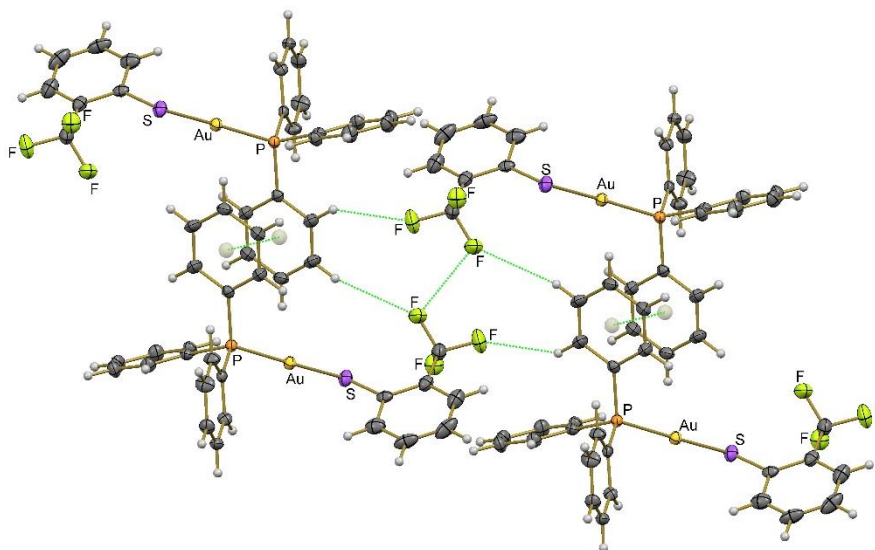


Figura 161. Interacciones intermoleculares en el compuesto 9.

El compuesto 10 a pesar de poseer un ligante tiolato con un impedimento estérico muy pequeño no muestra interacciones aurofílicas, lo que indica que el impedimento estérico del

ligante no es el único factor en la presencia de estas interacciones entre los átomos de oro. En muchos casos, otras interacciones supramoleculares como los puentes de hidrógeno e interacciones de apilamiento π en su arreglo cristalino.

Este compuesto con el ligante $-\text{SCF}_3$ forma estructuras díméricas a través de puentes de hidrógeno, y a su vez estos dímeros se asocian entre sí por interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$. Sin embargo, este arreglo en dímeros no ocurre en el compuesto 9, Figura 162.

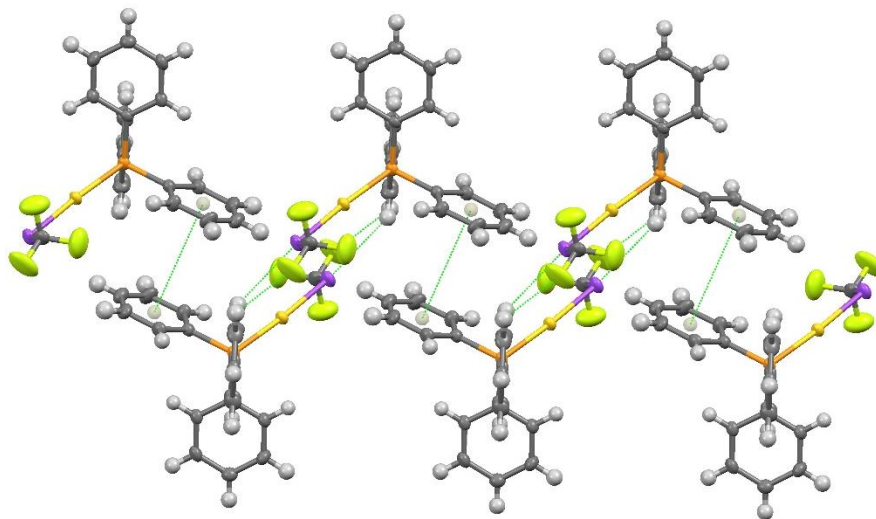


Figura 162. Interacciones intermoleculares en el compuesto 10.

2.2.2 Luminiscencia.

Para un análisis del efecto del sustituyente tiolato sobre las propiedades luminiscentes de los compuestos sintetizados se analizó también el precursor $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.

En el espectro de absorción (excitación) de este compuesto se observan una banda que tiene un máximo en 376 nm, además de un hombro pequeño en 396 nm. Por otro lado, la segunda banda presenta su máximo de absorción en 436 nm, y un hombro en 410 nm.

Estos espectros de excitación y emisión parecen ser imágenes especulares entre sí, por lo que probablemente los niveles vibracionales del estado basal y excitado sean muy similares entre sí.

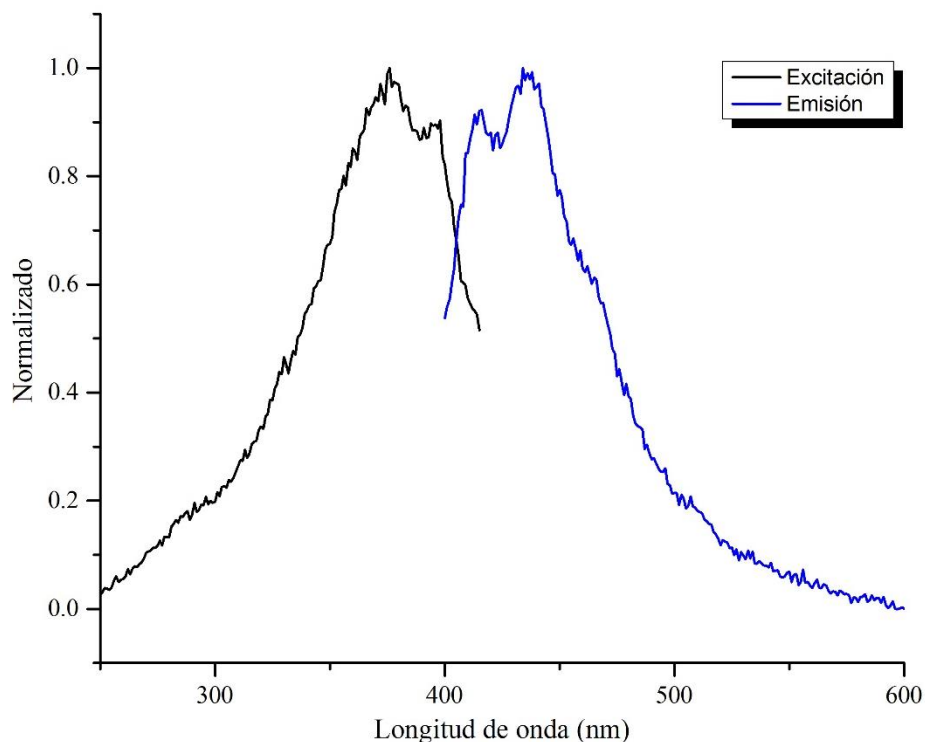


Figura 163. Espectros de excitación y emisión del precursor $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.

La Tabla 22 muestra los datos de las longitudes de onda de absorción y emisión máximas, además del desplazamiento de Stokes para cada compuesto sintetizado y el precursor.

Compuesto	Absorción λ_{max} (nm)	Emisión λ_{max} (nm)	Desplazamiento de Stokes (nm)
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$	398	437	39
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$	396	433	37
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{-2,4})(\text{PPh}_3)]$	378	436	58
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{-3,5})(\text{PPh}_3)]$	391	434	43
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3\text{-3,4})(\text{PPh}_3)]$	397	436	39
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{FH}_4\text{-2})(\text{PPh}_3)]$	393	436	43
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{FH}_4\text{-3})(\text{PPh}_3)]$	408	435	27
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{FH}_4\text{-4})(\text{PPh}_3)]$	400	435	35
$[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2})(\text{PPh}_3)]$	397	438	41
$[\text{Au}(\text{SCF}_3)(\text{PPh}_3)]$	305 (380)	448 (436)	143 (56)
$[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$	376	436	60

Tabla 22. Datos de mediciones de luminiscencia de los compuestos en estado sólido.

Dentro de los compuestos de coordinación de oro(I) con fosfinas y tiolatos, estas transiciones entre los niveles excitados y el basal han sido atribuidas a distintos fenómenos de transiciones como, por ejemplo, transferencias de carga del ligante al metal (LMCT) o del metal al ligante (MLCT), e inclusive transiciones entre ligantes (IL).^[77]

Los diez compuestos sintetizados mostraron una absorción dentro del intervalo de 378-408 nm, indicando que la transición en este proceso de absorción es similar para todos. Este intervalo de absorción se encuentra a mayores longitudes de onda que el precursor, indicando que absorben a menor energía. Por lo que se propone que los ligantes tiolato fluorados generan una disminución en la energía de transición, causando un ligero corrimiento al rojo de esta absorción.

Por otro lado, la emisión de todos los compuestos se encuentra muy cercana entre sí, en el intervalo de 433-438 nm. Inclusive la emisión del precursor se encuentra en esta región, lo que indica que este proceso es similar para todos los compuestos estudiados, y no es dependiente de la influencia electrónica del ligante tiolato.

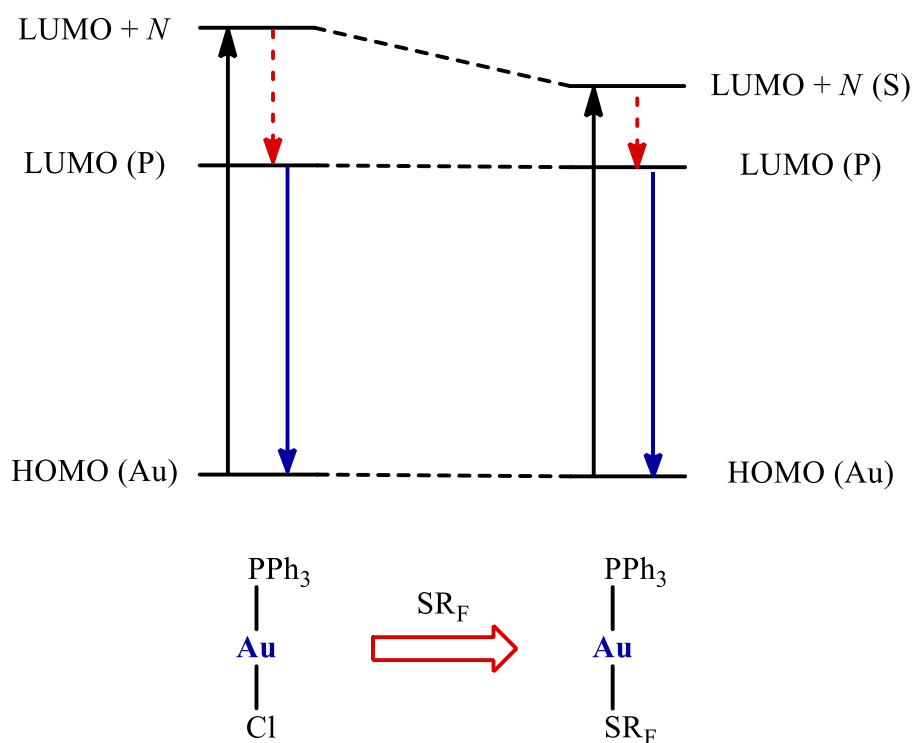


Figura 164. Diagrama de transiciones propuesto en el precursor y los compuestos estudiados.

Se ha informado que para las transiciones del tipo MLCT en compuestos de oro(I) la presencia de grupos electroattractores en los tiolatos genera una disminución en la energía de los orbitales π^* del ligante. Esto tiene como consecuencia que la transición $\text{Au}(5d) \rightarrow \text{S}(\pi^*)$ tenga un corrimiento hacia el rojo, como se observa en la serie de compuestos sintetizados.^[85] Sin embargo, la emisión debería desplazarse de igual forma que la absorción, lo cual no sucede en estos compuestos donde todos emiten en una longitud de onda muy similar.

De lo anteriormente dicho se propone el diagrama de la Figura 164, en el cual la absorción de los compuestos con fluorotiolatos ocurre del orbital HOMO centrado en el Au hacia un orbital $\text{LUMO}+N$ centrado en el tiolato, en una transición del tipo MLCT ($\text{Au} \rightarrow \text{S}$), este orbital $\text{LUMO}+N$ posteriormente decae en un proceso no radiativo hacia el orbital LUMO. Ya que la absorción puede ocurrir hacia un orbital $\text{LUMO}+1$ u otro de mayor energía, se propone un orbital $\text{LUMO}+N$.

Debido a que la emisión es muy similar para todos los compuestos inclusive el precursor, es posible que el orbital LUMO posea carácter principalmente de la fosfina y la transición de emisión sea del tipo LMCT ($\text{P} \rightarrow \text{Au}$).

Como puede observarse en la Tabla 22, no existe una tendencia en la absorción de las moléculas por la cantidad de átomos de flúor involucrados en el ligante tiolato, y mucho menos esto se refleja en las emisiones. De igual forma, los compuestos que presentan interacciones aurofílicas no muestran corrimientos importantes en sus longitudes de onda de absorción o emisión u otras emisiones. Resulta bastante peculiar que esta serie de compuestos no muestre un mayor cambio en sus propiedades fotofísicas, como era de esperarse dado lo informado en la literatura.

El único compuesto donde existe una segunda absorción es $[\text{Au}(\text{SCF}_3)(\text{PPh}_3)]$, en 305 nm, de la cual resulta una emisión en 448 nm. La modificación estructural que presenta este compuesto en comparación con los demás es que no es un fluorotiolato aromático sino alifático. Ya que la absorción se encuentra a una mayor energía es posible que se deba a una transición entre ligantes (IL) o centrada en el ligante tiolato (LC).

CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES

La síntesis de los compuestos se realizó con rendimientos y pureza excelentes de 80 a 90%.

El análisis del arreglo cristalino indicó que las interacciones supramoleculares presentes son de apilamiento $\pi \cdots \pi$, puentes de hidrógeno, puentes de halógeno e interacciones aurofílicas.

Las interacciones aurofílicas se encuentran en competencia con otras interacciones supramoleculares en las estructuras cristalinas, lo que conllevó a obtener solamente cuatro compuestos en los que se encuentra presente, donde las distancias Au \cdots Au están en el intervalo de 3.0787 a 3.1141 Å. Esto sugiere que la interacción aurofílica depende de un intrincado balance entre los efectos estéricos y electrónicos del ligante tiolato.

En su mayoría, las moléculas tienden a asociarse en dímeros a través de los distintos tipos interacciones supramoleculares, los cuales a su vez se asociaban unos con otros a través de otro tipo de interacciones e inclusive a través del mismo tipo.

El estudio de luminiscencia mostró que los compuestos tiolados presentan una emisión similar a la del precursor, pero una absorción distinta.

Las longitudes máximas de emisión medidas permiten proponer que éstas se deben a una transferencia de carga del ligante al metal (LMCT) [P \rightarrow Au] para el caso de los compuestos sintetizados.

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos.

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

<i>Reactivo</i>	<i>Marca</i>	<i>% Pureza</i>
P(C₆H₅)₃	Aldrich	99
K[AuCl₄]	Sigma-Aldrich	99
Pb(CH₃COO)₂	Analytyka	99.5
HS(C₆F₅)	Sigma-Aldrich	97
HS(C₆F₄H-4)	Sigma-Aldrich	97
HS(C₆F₂H₃-2,4)	Sigma-Aldrich	95
HS(C₆F₂H₃-3,4)	Sigma-Aldrich	94
HS(C₆F₂H₃-3,5)	Sigma-Aldrich	95
HS(C₆FH₄-2)	Sigma-Aldrich	97
HS(C₆FH₄-3)	Sigma-Aldrich	95
HS(C₆FH₄-4)	Sigma-Aldrich	98
HS(C₆H₄(CF₃)-2)	Sigma-Aldrich	96
AgF	Sigma-Aldrich	99
CS₂	J. T. Baker	100

Tabla 23. Lista de reactivos utilizados en las síntesis.

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

4.2 Instrumentación.

Los análisis fueron obtenidos gracias al apoyo de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

Los espectros de IR fueron adquiridos en un equipo FTIR Spectrum RXI de Pelkin Elmer con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} y con una resolución espectral mínima de 0.8 cm^{-1} , mediante reflectancia total atenuada (ATR).

Los espectros de RMN fueron adquiridos en espectrómetros de 300 y 400 MHz Marca Varian Modelo VNMRS, con sonda Broad Band Switchable de dos canales de radiofrecuencia ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$) ($^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$), Sonda de Detección Indirecta de dos canales de radiofrecuencia ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$) ($^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$), usando como referencia externa H_3PO_4 (0 ppm) para ^{31}P y ácido trifluoroacético (-76.55) para ^{19}F .

La espectrometría de masas de los compuestos se llevó a cabo en un equipo Espectrómetro de masas de la marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a cromatógrafo de gases de la marca Thermo, modelo Trace CG Ultra (columna capilar DB5), utilizando Bombarde con átomos rápidos como modo de ionización y detección de iones positivos (FAB+) en una matriz de alcohol nitrobenzílico (NBA).

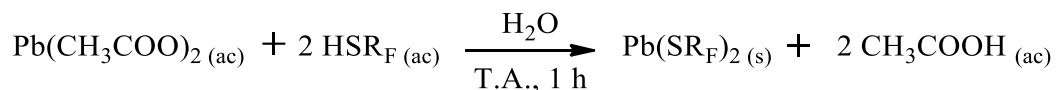
La difracción de rayos X en monocristal se llevó a cabo en un difractor de rayos X-monocristal Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), colimadores de 0.3, 0.5 y 0.9 mm para cada radiación.

Los espectros de UV-Vis y Fluorescencia se realizaron en un espectrofluorímetro Horiba Fluoromax, con lámpara de arco de Xenón con un rango de 220 a 600 nm para excitación y 290 a 850 nm para emisión.

4.3 Síntesis de las materias primas.

- 1) Síntesis de tiolatos de plomo.

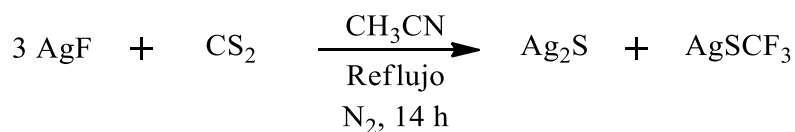
La síntesis de los tiolatos de plomo $\text{Pb}(\text{SR}_F)_2$ se realizó siguiendo el método informado, la reacción es la siguiente. ^[43]



Debe considerarse que los tioles y tiolatos de plomo son sustancias con olores muy fuertes, por lo que deben ser trabajados en la campana de extracción. Además, debe tenerse cuidado con los tiolatos de plomo debido a su toxicidad.

2) Síntesis del trifluorometiltiolato de plata(I)

La síntesis del AgSCF_3 se realizó siguiendo el método reportado por Emeléus, realizando ciertas modificaciones.



FTIR (cm⁻¹): 1058, 782, 753, 714.

3) Síntesis del precursor de oro.

Se utilizó la metodología informada por Braunstein y colaboradores, realizando ciertas modificaciones a la síntesis en cuanto a la purificación del producto. ^[86]

A una disolución de $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ (1.00 g, 2.65 mmol) en 35 mL de etanol al 95% se adicionó una disolución de trifenilfosfina (1.38 g, 5.29 mmol) en 15 mL del mismo disolvente, se dejó en agitación durante 5 minutos y se observó la aparición de un precipitado blanco, mostrando además un cambio de color de amarillo a blanco. Este sólido fue filtrado al vacío y lavado 2 veces con 10 mL de etanol. Posteriormente se disolvió este sólido en 20 mL de cloruro de metileno y fue filtrado al vacío con celita para eliminar el cloruro de potasio. A esta disolución se adicionaron 40 mL de etanol puro para precipitar el producto, y seguido a esto el sólido fue filtrado y lavado con 10 mL de etanol. De esto se obtuvo el compuesto

[AuCl(PPh₃)] con un rendimiento del 91% (1.19 g, 2.41 mmol). Este sólido blanco cristalino es altamente soluble en cloruro de metileno, cloroformo, acetona, THF y DMSO. Punto de fusión de 236-237 °C.

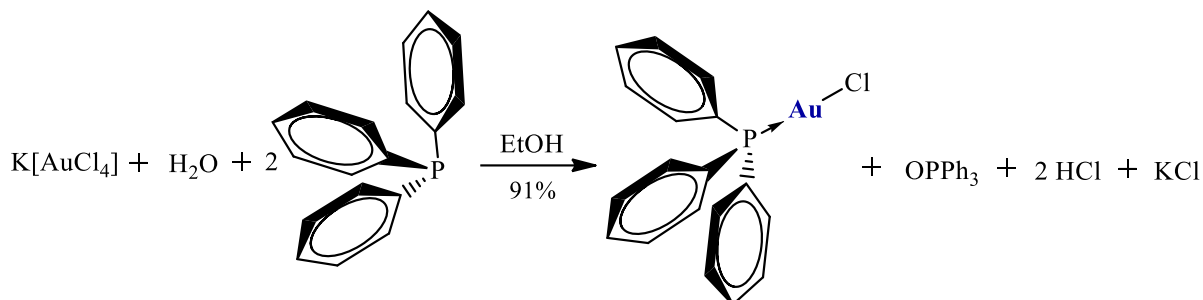


Figura 165. Síntesis del precursor [AuCl(PPh₃)].

4.4 Síntesis de compuestos tipo [Au(SR_F)(PPh₃)]

El procedimiento general para la síntesis de los once compuestos tipo [Au(SR_F)(PPh₃)] se describe a continuación.

A una disolución de [AuCl(PPh₃)] (200 mg, 0.404 mmol) en 15 mL de cloruro de metileno se adicionó una cantidad estequiométrica del respectivo fluorotiolato de plomo o plata en 10 mL del mismo disolvente. La mezcla se dejó en agitación durante 12 horas, tiempo en el cual se observó la aparición de un precipitado blanco que correspondía al subproducto cloruro de plomo o plata, PbCl₂ o AgCl. La reacción se filtró al vacío sobre una capa de celita del cual se obtuvo una disolución traslúcida. Posteriormente fue reducido el volumen de la disolución por medio de vacío a aproximadamente 5 mL, al que fue agregado hexano en exceso para precipitar el producto deseado. El sólido fue filtrado al vacío y lavado con hexano.

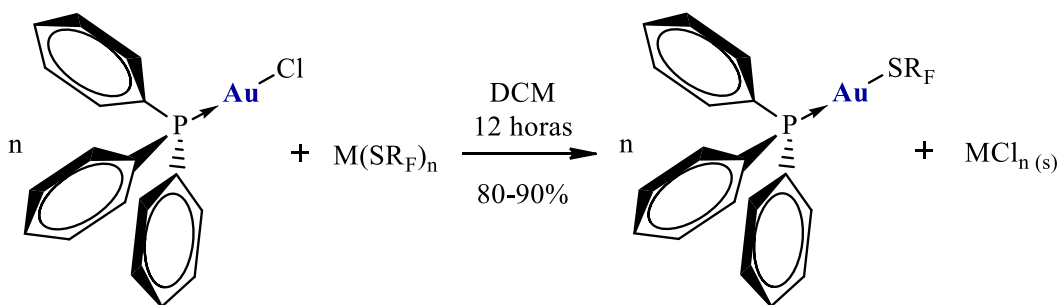
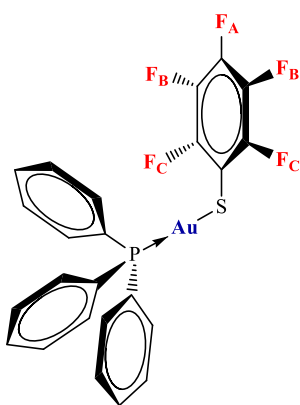


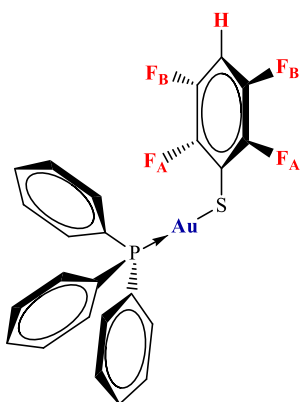
Figura 166. Síntesis general de los compuestos [Au(SR_F)(PPh₃)].

- Compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$ (1)



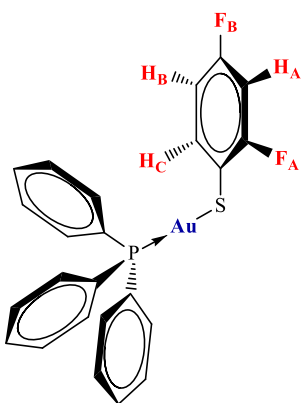
Se obtuvo un polvo cristalino color amarillo claro y se hizo una cristalización en acetona por evaporación lenta, de la cual se obtuvieron cristales ligeramente amarillos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 84% (0.2238 g, 0.340 mmol). P.f.: 144-145 °C. **IR (cm⁻¹):** 1507, 1472, 1435, 1100, 968, 856, 689. **EM (FAB⁺; m/Z):** [M]⁺ 658 (100 %), [M-SC₆F₅]⁺ 459 (11 %), [M+Au(PPh₃)]⁺ 1117 (90 %). **RMN ¹H ((CD₃)₂CO) δ (ppm):** 7.69-7.56 (m, 15H, PPh₃). **RMN ¹⁹F ((CD₃)₂CO) δ (ppm):** -128.87 (m, 2F, F_C-C₆F₅), -160.29 (m, 1F, F_A-C₆F₅), -161.21 (m, 2F, F_B-C₆F₅). **RMN ³¹P (CDCl₃) δ (ppm):** 35.00 (s, 1P, PPh₃).

- Compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})(\text{PPh}_3)]$ (2)



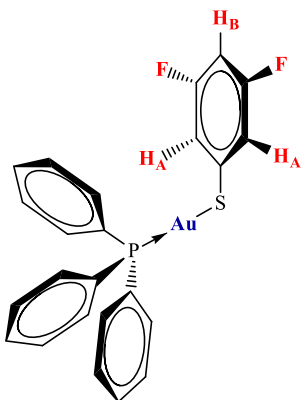
Se obtuvo un polvo cristalino color amarillo claro y se hizo una cristalización en acetona por evaporación lenta, de la cual se obtuvieron cristales amarillos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 89% (0.2307 g, 0.360 mmol). P.f.: 165-167 °C. **IR (cm⁻¹):** 1478, 1428, 1163, 1100, 910, 884, 689. **EM (FAB⁺; m/Z)** [M]⁺ 640 (13 %), [M-SC₆F₄H]⁺ 459 (100 %), [M+Au(PPh₃)]⁺ 1099 (100 %). **RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm):** 7.58-7.43 (m, 15H, PPh₃), 6.69 (m, 1H, H-C₆F₄H). **RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ (ppm):** -132.94 (m, 2F, F_A-C₆F₄H), -141.27 (m, 2F, F_B-C₆F₄H). **RMN ³¹P (CDCl₃) δ (ppm):** 37.66 (s, 1P, PPh₃).

- Compuesto **[Au(SC₆H₃F₂-2,4)(PPh₃)] (3)**



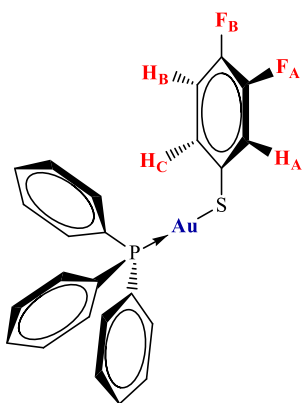
Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una cristalización en acetona/tolueno por evaporación lenta, de la cual se obtuvieron cristales translúcidos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 90% (0.2174 g, 0.360 mmol). P.f. 140-142 °C. **IR (cm⁻¹):** 1477, 1434, 1132, 1100, 746, 689. **EM (FAB⁺; m/Z)** [M]⁺ 640 (22 %), [M-SC₆F₂H₃]⁺ 459 (84 %), [M+Au(PPh₃)]⁺ 1063 (100 %). **RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm):** 7.58 (m, 1H, H_C-C₆H₃F₂), 7.57-7.42 (m, 15H, PPh₃), 6.75 (m, 1H, H_A-C₆H₃F₂), 6.67 (m, 1H, H_B-C₆H₃F₂). **RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm):** 135.97 (dd, C_C-H_C, ³J_{C-F} = 8.42 Hz, ³J_{C-F} = 2.49 Hz), 110.52 (dd, C_B-H_B, ²J_{C-F} = 21.01 Hz, ⁴J_{C-F} = 4.02 Hz), 103.68 (dd, C_A-H_A, ²J_{C-F} = 28.56 Hz, ²J_{C-F} = 25.46 Hz). **RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ (ppm):** -100.37 (m, 1F, F_A-C₆H₃F₂), -116.86 (m, 1F, F_B-C₆H₃F₂). **RMN ³¹P (CDCl₃) δ (ppm):** 38.17 (s, 1P, PPh₃).

- Compuesto **[Au(SC₆H₃F₂-3,5)(PPh₃)] (4)**



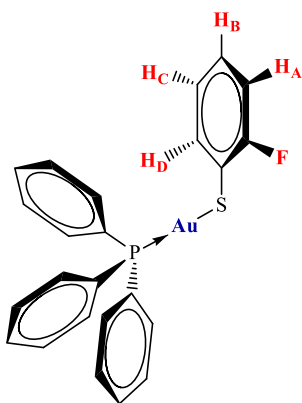
Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una cristalización en acetonitrilo por evaporación lenta, de la cual se obtuvieron cristales translúcidos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 90% (0.2171 g, 0.360 mmol). P.f. 161-162 °C. **IR (cm⁻¹):** 1602, 1575, 1479, 1433, 1101, 979, 746, 690. **EM (FAB⁺; m/Z):** [M]⁺ 640 (25 %), [M-SC₆F₂H₃]⁺ 459 (100 %), [M+Au(PPh₃)]⁺ 1063 (100 %). **RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm):** 7.77-7.60 (m, 15H, PPh₃), 7.15 (m, 2H, H_A-C₆H₃F₂), 6.86 (m, 1H, H_B-C₆H₃F₂). **RMN ¹³C (CDCl₃) δ (ppm):** 162.13 (dd, C-F, ¹J_{C-F} = 246.42 Hz, ³J_{C-F} = 14.39 Hz), 114.62 (dd, C_A-H_A, ²J_{C-F} = 25.38 Hz, ⁴J_{C-F} = 6.75 Hz), 99.23 (t, C_B-H_B, ¹J_{C-F} = 26.17 Hz). **RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ (ppm):** -114.88 (m, 1F, F-C₆H₃F₂). **RMN ³¹P (CDCl₃) δ (ppm):** 33.12 (s, 1P, PPh₃).

- Compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})(\text{PPh}_3)]$ (5)



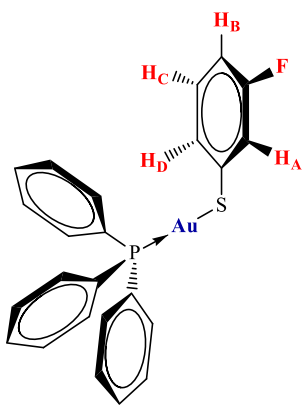
Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una cristalización en tetrahidrofurano (THF) por evaporación lenta, de la cual se obtuvieron cristales traslúcidos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 89% (0.2192 g, 0.363 mmol). P.f. 140-142 °C. **IR** (cm^{-1}): 1590, 1490, 1480, 1434, 1267, 1099, 744, 690. **EM (FAB⁺; m/Z)**: $[\text{M}]^+$ 640 (20%), $[\text{M}-\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3]^+$ 459 (100%), $[\text{M}+\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ 1063 (86 %). **RMN ¹H ((CD₃)₂SO) δ (ppm)**: 7.80-7.57 (m, 15H, PPh₃), 7.44 (m, 1H, H-C₆H₃F₂), 7.30 (m, 1H, H_C-C₆H₃F₂), 7.22 (m, 1H, H-C₆H₃F₂). **RMN ¹³C ((CD₃)₂SO) δ (ppm)**: 129.28 (dd, C_C-H_C, ³J_{C-F} = 5.53 Hz, ⁴J_{C-F} = 3.11 Hz), 120.26 (d, C, ²J_{C-F} = 17.35 Hz), 117.42 (d, C, ²J_{C-F} = 16.88 Hz). **RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ (ppm)**: -148.37 (m, 1F, F_A-C₆H₃F₂), -141.58 (m, 1F, F_B-C₆H₃F₂). **RMN ³¹P (CDCl₃) δ (ppm)**: 35.97 (s, 1P, PPh₃).

- Compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{PPh}_3)]$ (6)



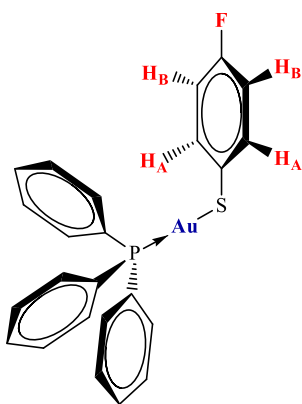
Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una cristalización en acetona por evaporación lenta, de la cual se obtuvieron cristales traslúcidos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 88% (0.2100 g, 0.358 mmol). P.f. 144-145 °C. **IR** (cm^{-1}): 1467, 1461, 1434, 1208, 1099, 1067, 736, 688. **EM (FAB⁺; m/Z)**: $[\text{M}]^+$ 586 (39%), $[\text{M}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$ 459 (100%), $[\text{M}+\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ 1045 (88%). **RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm)**: 7.67 (m, 1H, H-C₆H₄F), 7.58-7.44 (m, 16H, PPh₃+H), 6.96 (m, 1H, H-C₆H₄F), 6.90 (m, 1H, H-C₆H₄F). **RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ (ppm)**: -105.09 (s, 1F, F-C₆H₄F). **RMN ³¹P (CDCl₃) δ (ppm)**: 38.17 (s, 1P, PPh₃).

- Compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\text{PPh}_3)]$ (7)



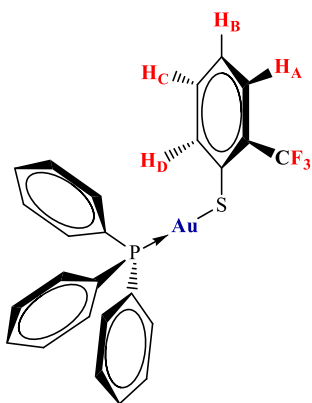
Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una cristalización en acetona por evaporación lenta, de la cual se obtuvieron cristales traslúcidos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 80% (0.1900 g, 0.324 mmol). P.f. 151-153 °C. **IR** (cm^{-1}): 1594, 1567, 1463, 1433, 1098, 871, 742, 689. **EM (FAB⁺; m/Z)**: $[\text{M}]^+$ 586 (39%), $[\text{M}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$ 459 (100%), $[\text{M}+\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ 1045 (95%). **RMN ¹H** (CDCl_3) δ (ppm): 7.60-7.41 (m, 16H, PPh_3+H), 7.33 (m, 1H, $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 7.03 (m, 1H, $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 6.67 (m, 1H, $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$). **RMN ¹⁹F** (CDCl_3) δ (ppm): -114.57 (s, 1F, $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$). **RMN ³¹P** (CDCl_3) δ (ppm): 38.49 (s, 1P, PPh_3).

- Compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})(\text{PPh}_3)]$ (8)



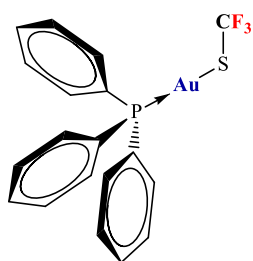
Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una cristalización en acetona por evaporación lenta, de la cual se obtuvieron cristales traslúcidos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 89% (0.2115 g, 0.361 mmol). P.f. 159-160 °C. **IR** (cm^{-1}): 1477, 1434, 1213, 1099, 1084, 823, 746, 691. **EM (FAB⁺; m/Z)**: $[\text{M}]^+$ 586 (19 %), $[\text{M}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$ 459 (65 %), $[\text{M}+\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ 1045 (100 %). **RMN ¹H** (CDCl_3) δ (ppm): 7.58-7.43 (m, 17H, PPh_3+2H), 6.80 (m, 1H, $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$). **RMN ¹⁹F** (CDCl_3) δ (ppm): -121.17 (s, F, $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$). **RMN ³¹P** (CDCl_3) δ (ppm): 37.80 (s, 1P, PPh_3).

- Compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-2})(\text{PPh}_3)]$ (9)



Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una recrystalización en tolueno, de la cual se obtuvieron cristales translúcidos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 87% (0.2238 g, 0.314 mmol). P.f. 149-151 °C. **IR** (cm^{-1}): 1433, 1308, 1166, 1100, 1030, 997, 748, 691. **EM (FAB⁺; m/Z)**: $[\text{M}]^+$ 637 (30%), $[\text{M}-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}]^+$ 459 (100 %), $[\text{M}+\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ 1095 (57 %). **RMN ¹H** (CDCl_3) δ (ppm): 7.98 (m, 1H, $\text{H}_\text{D}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 7.56 (m, 1H, $\text{H}_\text{A}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 7.60-7.41 (m, 15H, PPh_3), 7.16 (m, 1H, $\text{H}_\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 7.03 (m, 1H, $\text{H}_\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$). **RMN ¹⁹F** (CDCl_3) δ (ppm): -62.02 (s, 3F, $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$). **RMN ³¹P** (CDCl_3) δ (ppm): 38.28 (s, 1P, PPh_3).

- Compuesto $[\text{Au}(\text{SCF}_3)(\text{PPh}_3)]$ (10)



Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una cristalización por difusión lenta en acetona, de la cual se obtuvieron cristales translúcidos que fueron adecuados para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 80% (0.1824 g, 0.326 mmol). P.f. 109-110 °C. **IR** (cm^{-1}): 1479, 1435, 1078, 1026, 997, 749, 689. **RMN ¹H** (CDCl_3) δ (ppm): 7.70-7.57 (m, 15H, PPh_3). **RMN ¹⁹F** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ (ppm): -19.00 (s, 3F, $\text{F}-\text{CF}_3$). **RMN ³¹P** (CDCl_3) δ (ppm): 38.06 (s, 1P, PPh_3).

BIBLIOGRAFÍA

1. King, R. B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. (Wiley, Second edition, 2005).
2. Pyykkö, P. Relativistic effects in structural chemistry. *Chem. Rev.* **88**, 563–594 (1988).
3. Pyykkö, P. Relativity, Gold, Closed-Shell Interactions, and CsAu-NH₃. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 3573–3578 (2002).
4. Cotton, S. A. *Chemistry of Precious Metals*. (Blackie Academic & Professional, London, 1997). doi:10.1007/978-94-009-1463-6
5. Laguna, A. *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications*. (Wiley-VCH, Zaragoza, 2008). doi:10.1002/9783527623778
6. Bayler, A., Schier, A., Bowmaker, G. A. & Schmidbaur, H. Gold is smaller than silver. Crystal structures of [Bis (trimesitylphosphine) gold(I)] and [Bis (trimesitylphosphine) silver(I)] Tetrafluoroborate. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7006–7007 (1996).
7. Mudring, A. V. *et al.* Cesiumauride ammonia (1/1), CsAu. NH₃: A crystalline analogue to alkali metals dissolved in ammonia? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **41**, 120–124 (2002).
8. Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. (VCH, Tokyo, 1995).
9. Blake, A. J. *et al.* Influence of Crown Thioether Ligands in the Structures and of Perhalophenyl Groups in the Optical Properties of Complexes with Argentoaurophilic Interactions. *Inorg. Chem.* **53**, 10471–10484 (2014).
10. Schmidbaur, H. & Schier, A. A briefing on aurophilicity. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1931–51 (2008).
11. Schmidbaur, H. The fascinating implications of new results in gold chemistry. *Gold Bull.* **23**, 11–21 (1990).
12. Assefa, Z., McBurnett, B. G., Staples, R. J. & Fackler Jr., J. P. Structures and

- spectroscopic properties of gold(I) complexes of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (TPA). 2. Multiple-state emission from (TPA)AuX (X = Cl, Br, I) complexes. *Inorg. Chem.* **34**, 4965–4972 (1995).
13. Pykkoö, P. Theoretical chemistry of gold. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 4412–4456 (2004).
 14. Schmidbaur, H., Cronje, S., Djordjevic, B. & Schuster, O. Understanding gold chemistry through relativity. *Chem. Phys.* **311**, 151–161 (2005).
 15. Azani, M.-R. *et al.* The structural diversity triggered by intermolecular interactions between Au(I)S₂ groups: aurophilia and beyond. *Chem. a Eur. J.* **18**, 9965–76 (2012).
 16. Han, S., Yoon, Y. Y., Jung, O.-S. & Lee, Y.-A. Luminescence on–off switching via reversible interconversion between inter- and intramolecular aurophilic interactions. *Chem. Commun.* **47**, 10689–10691 (2011).
 17. Zheng, S.-L., Nygren, C. L., Messerschmidt, M. & Coppens, P. Ligand-unsupported Au(I) chains with short Au(I)...Au(I) contacts. *Chem. Commun. (Camb)*. 3711–3 (2006). doi:10.1039/b606999a
 18. Guy, J. J., Jones, P. G., Mays, M. J. & Sheldrick, G. M. Some Piperidine Derivatives of Gold(I): Crystal and Molecular Structure of Chloro(piperidine)gold(I). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 8–10 (1977).
 19. Freytag, M. & Jones, P. G. Hydrogen bonds C – H...Cl as a structure-determining factor in the gold(I) complex bis (3-bromopyridine) gold(I) dichloroaurate(I). *Chem. Commun.* 277–278 (2000).
 20. Schmidbaur, H. The aurophilicity phenomenon: A decade of experimental findings, theoretical concepts and emerging applications. *Gold Bull.* **33**, 3–10 (2000).
 21. Hartwig, J. F. *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*. 1128 (2010).
 22. Astruc, D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*. (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
 23. Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*. (Wiley-

- Interscience, Fourth edition, New Jersey, 2005).
24. Tolman, C. a. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **77**, 313–348 (1977).
 25. McCleverty, J. A. & Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II.* **7**, (2004).
 26. Uson, R., Laguna, A. & Laguna, M. *Inorganic Synthesis. Inorganic Syntheses* **26**, (1989).
 27. Gorin, D. J. & Toste, F. D. Relativistic effects in homogeneous gold catalysis. *Nature* **446**, 395–403 (2007).
 28. Hashmi, A. S. K. & Hutchings, G. J. Gold Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45**, 7896–7936 (2006).
 29. Teles, J. H., Brode, S. & Chabanas, M. Cationic gold(I) complexes: Highly efficient catalysts for the addition of alcohols to alkynes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **37**, 1415–1418 (1998).
 30. Ott, I. On the medicinal chemistry of gold complexes as anticancer drugs. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 1670–1681 (2009).
 31. McKeage, M. J., Maharaj, L. & Berners-Price, S. J. Mechanisms of cytotoxicity and antitumor activity of gold(I) phosphine complexes: The possible role of mitochondria. *Coord. Chem. Rev.* **232**, 127–135 (2002).
 32. Yam, V. W.-W. & Lo, K. K.-W. Luminescent polynuclear d10 metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **28**, 323–334 (1999).
 33. Tiekink, E. R. T. & Kang, J. G. Luminescence properties of phosphinegold(I) halides and thiolates. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 1627–1648 (2009).
 34. Angermaier, K., Zeller, E. & Schmidbaur, H. Crystal structures of chloro(trimethylphosphine) gold(I), chloro(tri-isopropylphosphine)gold(I) and bis(trimethylphosphine) gold(I) chloride. *J. Organomet. Chem.* **472**, 371–376 (1994).
 35. Ahrland, S., Aurivillius, B., Dreisch, K., Norén, B. & Oskarsson, A. Synthesis and

- Crystal Structure of Cyano(trimethylphosphine)gold(I). *Acta Chemica Scandinavica* **46**, 262–265 (1992).
36. Pyykkö, P., Li, J. & Runeberg, N. Predicted ligand dependence of the Au(I)...Au(I) attraction in (XAuPH₃)₂. *Chem. Phys. Lett.* **218**, 133–138 (1994).
37. Toronto, D. V., Weissbart, B., Tinti, D. S. & Balch, A. L. Solid State Structures and Gold-Gold Bonding in Luminescent Halo(dimethylphenylphosphine)gold(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **35**, 2484–2489 (1996).
38. Blower, P. J. & Dilworth, J. R. Thiolato-complexes of the transition metals. *Coord. Chem. Rev.* **76**, 121–185 (1987).
39. Bautista, J., Bertran, A., Bernés, S., Duran, U. & Torrens, H. Compuestos perazufrados de platino(II) con ditioéteres y tiolatos fluorados. *Rev. la Soc. Química México* **47**, 44–52 (2003).
40. Melman, J. H., Rohde, C., Emge, T. J. & Brennan, J. G. Trivalent lanthanide compounds with fluorinated thiolate ligands: Ln-F dative interactions vary with Ln and solvent. *Inorg. Chem.* **41**, 28–33 (2002).
41. Al-sa'ady, A. K. H., Moss, K., McAuliffe, C. A. & Parish, R. V. D. Mossbauer and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies on 'Myocrisin', 'Solganol', 'Auranofin', and Related GOLD(I) Thiolates. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1609–1616 (1984).
42. Coates, G. E., Kowala, C. & Swan, J. W. Coordination Compounds of Group IB Metals. I. Triethylphosphine Complexes of Gold(I) Mercaptides. *Aust. J. Chem.* **19**, 539–545 (1966).
43. Delgado, E. & Hernandez, E. Gold(I) complexes with thiolate and triphenylphosphine ligands. *Polyhedron* **11**, 3135–3138 (1992).
44. Fackler, J. P., Staples, R. J., Elduque, A. & Grant, T. Benzenethiolato(triphenylphosphine)gold(I). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **50**, 520–523 (1994).

45. Nunokawa, K., Onaka, S., Tatematsu, T., Ito, M. & Sakai, J. Substituent effects on aurophilicity and pi-pi interaction in crystals of arylphosphine-Au(I) derivatives. Synthesis and X-ray structural studies of compounds $(CX_3C_6H_4)_3P-Au-X$ and $\{(CF_3)_2C_6H_3\}_3P-Au-X$. *Inorganica Chim. Acta* **322**, 56–64 (2001).
46. Watase, S. *et al.* Aggregation through the Quadrupole Interactions of Gold(I) Complex with Triphenylphosphine and Pentafluorobenzenethiolate. *Chem. Lett.* **32**, 1070–1071 (2003).
47. Haiduc, I. & Edelman, F. T. *Supramolecular Organometallic Chemistry*. (1999).
48. Alcock, N. W. Secondary Bonding to Nonmetallic Elements. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1–58 (1972).
49. Alcock, N. W. & Countryman, R. M. Secondary Bonding. Part 1. Crystal and Molecular Structures of $(C_6H_5)_2IX$ (X=Cl, Br or I). *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 217–219 (1977).
50. Atwood, J. L. & Steed, J. W. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*. (CRS Press, New York, 2004). doi:10.1081/E-ESMC
51. Steed, J. W. & Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry. Science (New York, N.Y.)* (Wiley, Second edition, New York, 2009). doi:10.1016/j.tet.2005.12.052
52. Martinez, C. R. & Iverson, B. L. Rethinking the term ‘pi-stacking’. *Chem. Sci.* **3**, 2191 (2012).
53. Matthews, R. P., Welton, T. & Hunt, P. A. Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3238–3253 (2014).
54. Janiak, C. A critical account on pi-pi stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 3885–3896 (2000). doi:10.1039/b003010o
55. Legon, A. C. The halogen bond: an interim perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7736–7747 (2010).

56. Hassel, O. & Romming, C. Direct Structural Evidence for Weak Charge-Transfer Bonds in Solids Containing Chemically Saturated Molecules. *Q. Rev. Chem. Soc.* **16**, 1–18 (1962).
57. Hassel, O. Structural Aspects of Interatomic Charge-Transfer Bonding. *Science.* **170**, 497–502 (1970).
58. Priimagi, A., Cavallo, G., Metrangolo, P. & Resnati, G. The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials: Recent Advances. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2686–2695 (2013).
59. Clark, T., Hennemann, M., Murray, J. S. & Politzer, P. Halogen bonding : the σ -hole. 291–296 (2007). doi:10.1007/s00894-006-0130-2
60. Riley, K. E. *et al.* Halogen bond tunability I: the effects of aromatic fluorine substitution on the strengths of halogen-bonding interactions involving chlorine , bromine , and iodine. *J. Mol. Model* **17**, 3309–3318 (2011).
61. Metrangolo, P. *et al.* The fluorine atom as a halogen bond donor, viz. a positive site. *CrystEngComm* **13**, 6593–6596 (2011).
62. Politzer, P., Murray, J. S. & Concha, M. C. Halogen bonding and the design of new materials: organic bromides , chlorides and perhaps even fluorides as donors. *J. Mol. Model* **13**, 643–650 (2007).
63. Kloo, L. & Milano, P. Definition of the Halogen Bond (IUPAC Recommendations 2013). (2015). doi:10.1351/PAC-REC-12-05-10
64. Desiraju, G. R. & Parthasarathy, R. The Nature of Halogen-Halogen Interactions: Are Short Halogen Contacts Due to Specific Attractive Forces or Due to Close Packing of Nonspherical Atoms? *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8725–8726 (1989).
65. Mukherjee, A., Tothadi, S. & Desiraju, G. R. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different. *Accounts Chem. Reserch* **47**, 2514–2524 (2014).
66. Pavan, M. S., Prasad, K. D. & Row, T. N. G. Halogen bonding in fluorine: experimental charge density study on intermolecular F-F and F-S donor–acceptor

- contacts. *Chem. Commun.* 3–5 (2013). doi:10.1039/c3cc43513j
67. Siram Kanth, B. R., Karothu, D. P., Row, T. N. G. & Patil, S. Unique Type II Halogen ... Halogen Interactions in Penta fluorophenyl- Appended 2,2' -Bithiazoles. *Cryst. Growth Des.* **13**, 1045–1049 (2013).
68. Chen, H. W. & Tiekink, E. R. T. Chloro[tris(petrfluorophenyl)phosphine]gold(I). *Acta Crystallogr. Sect. E* 50–51 (2003). doi:10.1107/S1600536802023425
69. Mathieson, T., Schier, A. & Schmidbaur, H. Supramolecular chemistry of gold(I) thiocyanate complexes with thiophene, phosphine and isocyanide ligands, and the structure of 2,6-dimethylphenyl isocyanide. *J. Chem. Soc. Trans.* 1196–1200 (2001). doi:10.1039/b100117p
70. Tiekink, E. R. T. Supramolecular assembly of molecular gold(I) compounds: An evaluation of the competition and complementarity between aurophilic (Au...Au) and conventional hydrogen bonding interactions. *Coord. Chem. Rev.* **275**, 130–153 (2014).
71. Kang, J. *et al.* Supramolecular Aggregation of Mononuclear Triorganophosphinegold (I) 2-Mercaptobenzamides: Solution Structures, Thermal Decomposition, and Photoluminescence. **46**, 8228–8237 (2007).
72. De Vos, D., Clements, P., Pyke, S. M., Smyth, D. R. & Tiekink, E. R. T. Characterisation and in vitro cytotoxicity of triorganophosphinegold(I) 2-mercaptobenzoate complexes. *Met. Based. Drugs* **6**, 31–40 (1999).
73. De Vos, D., Smyth, D. R. & Tiekink, E. R. T. Triorganophosphinegold(I) n-Mercaptobenzoates,. *Met. Based. Drugs* **8**, 303–306 (2002).
74. Helmstedt, U., Lebedkin, S., Höcher, T., Blaurock, S. & Hey-Hawkins, E. 4-Thiolatobenzoate-bridged gold/zirconium complex and its mononuclear precursors. *Inorg. Chem.* **47**, 5815–5820 (2008).
75. Smyth, D. R., Vincent, B. R. & Tiekink, E. R. T. Solvent mediated disruption of intermolecular association in phosphinegold(I) thiolates: the relative importance of carboxylic acid dimer formation on crystal structure. *CrystEngComm* **2**, 115 (2000).

-
76. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH **8**, (2001).
77. Forward, J. M., Bohmann, D., Fackler, J. P. & Staples, R. J. Luminescence Studies of Gold(I) Thiolate Complexes. *Inorg. Chem.* **34**, 6330–6336 (1996).
78. Flamigni, L., Barbieri, A., Sabatini, C., Ventura, B. & Barigelletti, F. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Gold. *Photochem. Photophysics Coord. Compd. I* **281**, 143–203 (2007).
79. Yam, V. W.-W. & Cheng, E. C.-C. Highlights on the recent advances in gold chemistry--a photophysical perspective. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1806–1813 (2008).
80. Yam, V. W. W., Chan, C. L., Li, C. K. & Wong, K. M. C. Molecular design of luminescent dinuclear gold(I) thiolate complexes: From fundamentals to chemosensing. *Coord. Chem. Rev.* **216–217**, 173–194 (2001).
81. Yam, V. W. W., Li, C. K. & Chan, C. L. Proof of potassium ions by luminescence signaling based on weak gold-gold interactions in dinuclear gold(I) complexes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **37**, 2857–2859 (1998).
82. Ito, H. *et al.* Reversible Mechanochromic Luminescence of [(C₆F₅Au)₂(μ-1,4-Diisocyanobenzene)]. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10044–10045 (2008).
83. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451 (1964).
84. Pretsch, E., Buhlmann, P. & Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*. Springer (Springer-Verlag, Fourth edition, Berlin, 2010). doi:10.1021/ar100041j
85. Watase, S. *et al.* Solid-state luminescence and crystal structures of novel gold(I) benzenethiolate complexes. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 3585–3590 (2000). doi:10.1039/b006572m
86. Fackler Jr., J. P. *et al.* *Inorganic Syntheses*. *Inorganic Syntheses* **27**, (1990).

ANEXOS

Datos cristalográficos de los compuestos obtenidos.

Tabla 1. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆F₅)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₅ Au F ₅ P S	
Formula weight	658.36	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.0809(4) Å	α = 90°.
	b = 11.3209(5) Å	β = 97.147(4)°.
	c = 23.4717(10) Å	γ = 90°.
Volume	2130.58(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.052 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.131 mm ⁻¹	
F(000)	1256	
Theta range for data collection	3.599 to 29.604°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	10456	
Independent reflections	5017 [R(int) = 0.0328]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5017 / 0 / 290	
Goodness-of-fit on F ²	0.971	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0308, wR ₂ = 0.0678	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0407, wR ₂ = 0.0740	
Extinction coefficient	0.0058(2)	
Largest diff. peak and hole	1.131 and -2.003 e.Å ⁻³	

Tabla 2. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆F₄H)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ Au F ₄ P ₃ S	
Formula weight	640.36	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.0192(3) Å	α = 90°.
	b = 11.3730(4) Å	β = 96.340(4)°.
	c = 23.3460(9) Å	γ = 90°.
Volume	2116.19(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.010 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.170 mm ⁻¹	
F(000)	1224	
Theta range for data collection	3.512 to 29.592°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 7, -10 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	10767	
Independent reflections	5045 [R(int) = 0.0290]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5045 / 0 / 280	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0318, wR ₂ = 0.0659	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0408, wR ₂ = 0.0698	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.830 and -1.807 e.Å ⁻³	

Tabla 3. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆H₃F₂-2,4)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₈ Au F ₂ P S	
Formula weight	604.38	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.5571(11) Å	α = 90°.
	b = 16.4984(11) Å	β = 100.643(7)°.
	c = 16.7637(12) Å	γ = 90°.
Volume	4228.7(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.899 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.157 mm ⁻¹	
F(000)	2320	
Theta range for data collection	3.495 to 29.466°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -22 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	11787	
Independent reflections	5018 [R(int) = 0.0453]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5018 / 0 / 272	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0913	
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1004	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.406 and -2.180 e.Å ⁻³	

Tabla 4. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆H₃F₂-3,5)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₈ Au F ₂ P ₃ S	
Formula weight	604.38	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.0125(6) Å	α = 90°.
	b = 10.3454(5) Å	β = 103.640(4)°.
	c = 17.3227(7) Å	γ = 90°.
Volume	2092.05(17) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.919 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.234 mm ⁻¹	
F(000)	1160	
Theta range for data collection	3.490 to 29.497°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	11739	
Independent reflections	4930 [R(int) = 0.0375]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4930 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F ²	1.084	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0565	
R indices (all data)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0612	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.368 and -1.508 e.Å ⁻³	

Tabla 5. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆H₃F_{2-3,4})(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₈ Au F ₂ P ₃ S	
Formula weight	604.38	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.0749(6) Å	α = 97.815(4)°.
	b = 11.5800(6) Å	β = 93.985(4)°.
	c = 16.7458(7) Å	γ = 93.119(5)°.
Volume	2118.08(18) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.895 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.145 mm ⁻¹	
F(000)	1160	
Crystal size	0.420 x 0.310 x 0.180 mm ³	
Theta range for data collection	3.421 to 29.448°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	23553	
Independent reflections	9975 [R(int) = 0.0415]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9975 / 0 / 523	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0598	
R indices (all data)	R1 = 0.0467, wR2 = 0.0665	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.891 and -1.169 e.Å ⁻³	

Tabla 6. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆H₄F-2)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₉ Au F P S	
Formula weight	586.39	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.2426(9) Å	α = 90°.
	b = 16.4793(10) Å	β = 98.976(6)°.
	c = 16.5867(10) Å	γ = 90°.
Volume	4115.3(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.893 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.344 mm ⁻¹	
F(000)	2256	
Theta range for data collection	3.507 to 29.530°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 19, -22 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	18815	
Independent reflections	5113 [R(int) = 0.0386]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5113 / 0 / 263	
Goodness-of-fit on F ²	1.049	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0450	
R indices (all data)	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0486	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.691 and -0.675 e.Å ⁻³	

Tabla 7. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆H₄F-3)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₉ Au F P ₃ S
Formula weight	586.39
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 12.1542(9) Å α = 90°. b = 10.1167(5) Å β = 103.925(7)°. c = 17.2944(10) Å γ = 90°.
Volume	2064.0(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.887 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.322 mm ⁻¹
F(000)	1128
Theta range for data collection	3.454 to 29.505°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	10891
Independent reflections	4957 [R(int) = 0.0529]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4957 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.018
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0824
R indices (all data)	R1 = 0.0806, wR2 = 0.0997
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.673 and -1.998 e.Å ⁻³

Tabla 8. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆H₄F-4)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₄ H ₁₉ Au F P S	
Formula weight	586.39	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.9228(11) Å	α = 93.660(9)°.
	b = 12.2253(14) Å	β = 91.204(9)°.
	c = 15.970(2) Å	γ = 91.733(9)°.
Volume	2126.6(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.831 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.106 mm ⁻¹	
F(000)	1128	
Theta range for data collection	3.500 to 29.562°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	17672	
Independent reflections	9886 [R(int) = 0.0433]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9886 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F ²	1.050	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0805	
R indices (all data)	R1 = 0.0787, wR2 = 0.0971	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.911 and -1.421 e.Å ⁻³	

Tabla 9. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SC₆H₄(CF₃)-2)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₂₅ H ₁₉ Au F ₃ P S	
Formula weight	636.40	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.7278(6) Å	α = 103.609(5)°.
	b = 9.8759(5) Å	β = 109.823(5)°.
	c = 12.9326(7) Å	γ = 91.424(5)°.
Volume	1128.54(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.873 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.716 mm ⁻¹	
F(000)	612	
Theta range for data collection	3.395 to 29.416°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	8414	
Independent reflections	5235 [R(int) = 0.0305]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5235 / 0 / 280	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0609	
R indices (all data)	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0657	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.191 and -1.619 e.Å ⁻³	

Tabla 10. Datos cristalográficos obtenidos para [Au(SCF₃)(PPh₃)].

Empirical formula	C ₁₉ H ₁₅ Au F ₃ P S	
Formula weight	560.31	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 11.0727(9) Å	α = 90°.
	b = 9.7603(9) Å	β = 103.755(10)°.
	c = 17.770(2) Å	γ = 90°.
Volume	1865.3(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.995 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.111 mm ⁻¹	
F(000)	1064	
Theta range for data collection	3.789 to 29.402°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 10, -9 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	9579	
Independent reflections	4362 [R(int) = 0.0452]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4362 / 0 / 226	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0808	
R indices (all data)	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0877	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.276 and -1.528 e.Å ⁻³	