



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de metales
del grupo 11 con ligantes fluorados

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Rafael Adrián Delgadillo Ruiz

Dr. Hugo Torrens Miquel
Facultad de Química

CDMX, AGOSTO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de metales del grupo 11 con ligantes fluorados

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Rafael Adrián Delgadillo Ruiz

Dr. Hugo Torrens Miquel
Facultad de Química



Ciudad de México, agosto 2019

JURADO ASIGNADO:

Dr. David Díaz

Dr. Juventino José García Alejandre

Dr. Juan Olguín Talavera

Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

Dr. Manuel José Amézquita Valencia

Tutor

Dr. Hugo Torrens Miquel

Sustentante

Q. Rafael Adrián Delgadillo Ruiz

Lugar donde se desarrolló el trabajo

Laboratorio 209 Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente a la Facultad de Química, por los espacios y servicios proporcionados que han permitido la realización de este trabajo y mi desarrollo profesional.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado por medio de la beca de maestría 620960, CVU de becario 818353.

Al proyecto PAIP 5000-9049 por el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto.

A los miembros del jurado por el tiempo invertido en la revisión y retroalimentación de este trabajo.

Al Dr. Hugo Torrens Miquel, que me acepto en su grupo de investigación y por el apoyo brindado en todo lo que he necesitado.

Al Dr. Luis Guillermo Moreno Alcántar, por el apoyo en la mejora de este trabajo y por la realización de unas muestras de RMN.

Al Dr. Ernesto Rivera por el acceso al espectrofluorometro que se encuentra bajo su resguardo.

Al personal técnico de la USAII, por realizar su mayor esfuerzo a pesar de las circunstancias adversas, especialmente al Dr. Marcos Flores Álamo por la resolución de las estructuras cristalinas.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Metalofilia/ Aurofília	3
2.2 Luminiscencia	5
2.3 Compuestos de coordinación de Au(I) y Ag(I)	8
Oro(I)	8
Plata(I)	13
2.4 Compuestos de Au y Ag con las fosfinas CP ₃ y PP ₃	16
3. HIPÓTESIS	23
4. OBJETIVOS	23
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
5.1 Caracterización de los compuestos	24
5.1.1 Compuestos de Oro	25
5.1.2 Compuestos de Plata	33
5.2 Resonancia magnética nuclear	39
Serie CP ₃ -Au-SR _F	39
Serie CP ₃ -Ag-SR _F	41
Serie PP ₃ -Au-SR _F	43
5.3 Cristalografía	47
5 CONCLUSIONES	69
6 SECCIÓN EXPERIMENTAL	70
6.1 Equipos y reactivos	70
6.1.1 Reactivos	70
6.1.2 Equipos	70
6.2 Procedimientos experimentales	71
6.2.1 Compuestos de oro	71
6.2.1.1 Derivados de la fosfina 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (CP ₃)	72
6.2.1.2 Derivados de la fosfina tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina (PP ₃)	77
6.2.2 Compuestos de plata	82
6.2.2.1 Derivados de la fosfina 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (CP ₃)	83
6.2.2.2 Derivados de la fosfina tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina (PP ₃)	87
7 BIBLIOGRAFÍA	91
Anexos	102

Abreviaturas

AE	Análisis elemental
CP3	1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoría de funcionales de la densidad)
Et ₂ O	Dietil éter
IR	Infrarrojo
ⁿ J _{AB}	Constante de acoplamiento entre A y B a n enlaces de distancia
m/z	Relación masa carga
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
p.f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo/(C ₆ H ₅)
ppm	Partes por millón
PP3	tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RX	Rayos X
SR _F	Generalización de tiolato fluorado
THT	Tetrahidrotiofeno

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados derivados del estudio químico de los derivados de Au(I) y Ag(I) con fosfinas polidentadas y tiolatos fluorados.

Las reacciones estudiadas dan lugar a cuatro series de compuestos de coordinación de Au(I) y Ag(I) con las fosfinas 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3 = \text{CP}_3$ y tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P} = \text{PP}_3$ y los tiolatos fluorados $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ -4 **1**, $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ **2**, $^-\text{SC}_6\text{HF}_4$ **3**, $^-\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,4 **4**, $^-\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4 **5**, $^-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -2 **6**, $^-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 **7**, $^-\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -4 **8** y $^-\text{SC}_6\text{H}_5$ **9**.

Los compuestos han sido caracterizados mediante espectroscopia de Infrarrojo (IR), análisis elemental (AE), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{19}F y ^{31}P y en algunos casos por difracción de rayos X de monocristal. Todos los compuestos se han obtenido en estado sólido como polvos incoloros estables a condiciones atmosféricas. Adicionalmente, se estudió el comportamiento emisor de los compuestos encontrando que la respuesta emisiva que estos presentan es en general baja y que no presenta una relación evidente con la fluoración de los ligantes tiolato.

Para la serie de compuestos $\text{CP}_3\text{-Au-SR}_\text{F}$ se encontró una relación entre el desplazamiento de la señal de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y la carga de Mulliken calculada para el átomo de oro, la cual a su vez depende del grado y el patrón de fluoración en el ligante tiolato.

Los resultados derivados de la difracción de rayos X de monocristal se discuten para racionalizar las estructuras moleculares, así como el empaquetamiento cristalino. En ninguna de las estructuras cristalinas obtenidas se presentan interacciones aurofílicas intramoleculares, sin embargo, el compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ presenta interacciones aurofílicas intermoleculares, por otro lado, los compuestos $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ no presentan interacciones aurofílicas, pero sí interacciones Au-S. La prevalencia de una interacción sobre la otra puede estar influenciada por el ligante aniónico y la estructura de la fosfina empleada.

1. INTRODUCCIÓN

El oro es un metal que fue descubierto como pepitas brillantes de color amarillo y es el primer metal conocido por las antiguas civilizaciones. El oro fue usado principalmente de forma ornamental, recientemente se dio un auge en el estudio de la química de este metal en sus diversos estados de oxidación (I y III los más comunes). El oro es el elemento que presenta más fuertemente los efectos relativistas, los cuales tienen un gran impacto en la química de este metal, por ejemplo, la mayoría de los compuestos de coordinación de oro(I) presentan un número de coordinación de dos y una geometría lineal.¹

Por otro lado, la plata tuvo un mayor uso desde su descubrimiento por ser más reactiva que el oro, entre sus usos más destacados es un potente agente microbicida, en acuñación de monedas, fotografía, radiografías de rayos X, por mencionar algunos. Aunque la química de la plata se ha estudiado ampliamente durante muchos años, esta presenta propiedades que hoy en día siguen siendo muy relevantes y de interés tecnológico, como la luminiscencia de varios de sus compuestos.

México es uno de los mayores productores de fluorita, azufre, plata y oro en el mundo. Por lo que, desde hace varios años, nuestro grupo de investigación ha estado interesado en el desarrollo de la química de nuevos ligantes fluoroazufrados y de sus compuestos de coordinación con metales de transición.²⁻

¹⁰ Recientemente este trabajo se ha centrado en el estudio de compuestos de oro y plata. ¹¹⁻¹⁶ Particularmente, nuestros estudios se han centrado en las interacciones metalofílicas, características de muchos compuestos de metales con configuración d^{10} . Estas interacciones pueden darse de manera intramolecular o intermolecular entre los centros metálicos. Las interacciones M-M son de interés, entre otras cosas porque frecuentemente a los compuestos que las presenten presentan también luminiscencia.

En este contexto, se realizó en este trabajo la síntesis y caracterización de los compuestos formados por oro(I) y plata(I) con las fosfinas polidentadas 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (CP_3) y tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina (PP_3) y una serie de ligantes fluoroazufrados. Posteriormente, se analizó la información estructural de los mismos obtenida mediante la interpretación de las técnicas de análisis espectroscópico y espectrométrico con el fin de identificar la presencia de interacciones metalofílicas u otras relevantes y establecer su posible efecto en la luminiscencia de los compuestos.

2. ANTECEDENTES

2.1 Metalofilia/ Aurofilia

Dependiendo de la estructura de los compuestos de coordinación de oro, muchos de estos, presentan interacciones entre sus centros metálicos. Estas interacciones son débiles para ser consideradas enlaces covalentes, pero son más fuertes que las interacciones de Van der Waals, ya que su energía es comparable con los enlaces de hidrógeno en el intervalo de 7-12 Kcal/mol.¹⁷⁻¹⁹ Este tipo de interacción llamada aurofilia por Schmidbaur en 1989,²⁰ suele observarse en el estado sólido como un acercamiento entre los centros metálicos de oro a distancias menores que la suma de sus radios de Van der Waals (3.6 Å),²¹ siendo lo más usual encontrar distancias alrededor de 3 Å de distancia.^{20,22,23} Un átomo de oro puede presentar más de una interacción aurofílica, que se puede dar de manera intramolecular o intermolecular.²⁴ Este tipo de atracción resulta inusual porque en principio se esperaría una repulsión entre átomos con el mismo estado de oxidación y carga similar.

El término aurofilia se refiere solamente a los compuestos de coordinación que tienen interacción Au-Au. Sin embargo, se ha observado que otros centros metálicos, principalmente aquellos con configuración de capa llena, presentan interacciones de naturaleza similar, a las cuales se les ha denominado genéricamente interacciones metalofílicas.²⁵

Desde un punto de vista de orbitales moleculares, no se esperaría una interacción atractiva para átomos de capa llena. Sin embargo, Hoffmann et al.^{26,27} concluyeron mediante la *extended Hückel theory* (EHT) que se puede explicar mediante una hibridación del orbital vacío $(n+1)s$ y el orbital lleno nd_z^2 . Pyykkö mostró mediante cálculos, la gran importancia de la correlación electrónica fortalecida por los efectos relativistas.^{28,29} Sin embargo al día de hoy todavía no hay una explicación tajante de como suceden dichas interacciones metalofílicas.

La metalofilia puede tener influencia en distintas propiedades de los compuestos que la presenten, por ejemplo, provocando estructuras diméricas^{30,31} o de mayor nuclearidad^{32,33} unidas por medio de estas interacciones metal-metal. Este tipo de estructuras en ocasiones presentan una luminiscencia intensa.^{34,35}

En disolución, las interacciones M-M compiten con la solvatación y es difícil que se mantengan, por ello lo más común es que sean observadas en estado sólido.³⁶⁻³⁸

En un estudio realizado por Puszyńska-Tuszkanow y colaboradores³⁹ demostraron, por medio de absorción de rayos X (XAS), y espectroscopias electrónicas y vibracionales, la presencia de interacciones Ag-Ag en estado sólido y en disolución en un compuesto polinuclear de plata(I) ($\{[Ag(1\text{-metilhidantoína})] \cdot 0.5H_2O\}_n$). Por medio de la absorción de rayos X de estructura fina confirmaron un número de coordinación de 3 del compuesto de coordinación e interacciones metalofílicas. Por otro lado, en la espectroscopia de Raman, observaron una banda a 83 cm^{-1} que asignaron a una vibración Ag-Ag [$\nu(Ag_2)$], esto fue sustentado por medio de cálculos teóricos con DFT. Además, el espectro del análisis electrónico mostró dos bandas anchas en $38,000\text{ cm}^{-1}$ en estado sólido y en $45,000\text{ cm}^{-1}$ en disolución, dichas bandas estaban compuestas de dos transiciones, una L-L y otra tentativamente asignada a Ag-Ag.

Fernández et al.⁴⁰ realizaron el estudio de oligomerización en disolución mediante interacciones aurofílicas en el compuesto bimetálico ($[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(OCMe_2)_2]_n$). La estructura de rayos X del compuesto muestra que la plata está enlazada a dos átomos de oro con una distancia de $2.7903(9)$ y $2.7829(9)$ Å, además existe una interacción Au-Au a $3.1674(11)$ Å, la cual es la que provoca que se formen cadenas poliméricas a través de esta (Figura 1). También estudiaron las propiedades ópticas de este compuesto en estado sólido (a temperatura ambiente y a 77 K) y en disolución de acetona a distintas concentraciones. La emisión del compuesto en acetona a una concentración diluida la asignaron al estado excitado localizado en el pentafluorofenilo, sin embargo, en el estado sólido la emisión proviene de un estado excitado centrado en el metal. Al realizar el estudio a diferentes concentraciones observaron que la banda que se mostraba no obedecía

la ley de Lambert-Beer, pero la desviación era consistente a la agregación de las moléculas mediante interacciones Au-Au en disolución provocando un desplazamiento hacia el rojo de la emisión, producto del aumento en el número de las interacciones aurofílicas. En estado sólido notaron que la emisión se desplaza hacia el azul al aumentar la temperatura, lo que sería consistente con un incremento en la distancia de separación Au-Au resultado de expansión térmica.

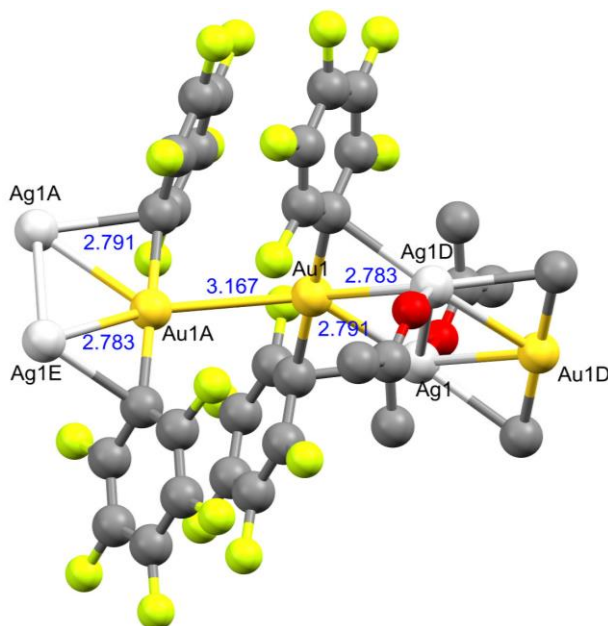


Figura 1. Estructura de rayos X del compuesto heterobimetálico en la cual se pueden observar los enlaces Ag-Au y la interacción Au...Au.

2.2 Luminiscencia

Luminiscencia es la emisión de fotones en el ultravioleta, visible o infrarrojo desde una especie en un estado electrónicamente excitado.⁴¹ Los tipos de luminiscencia se clasifican dependiendo de la forma de excitación, algunos ejemplos son:

- ❖ Fotoluminiscencia (fluorescencia, fosforescencia, fluorescencia retardada) → Absorción de luz (fotones).
- ❖ Radioluminiscencia → Radiación ionizante (Rayos X, α , β , γ).
- ❖ Bioluminiscencia → Proceso bioquímico.
- ❖ Quimioluminiscencia → Proceso Químico (oxidación).
- ❖ Triboluminiscencia → Fricción y fuerzas electrostáticas.

En la fotoluminiscencia particularmente, el modo de excitación es por medio de absorción de luz (fotones), lo que lleva a la especie a un estado electrónico excitado y posteriormente, la especie excitada se relaja a su estado basal por medio de la emisión de fotones. La fluorescencia (Figura 2a) y la fosforescencia (Figura 2b) se diferencian entre sí por la multiplicidad de espín en el estado excitado (singlete y triplete, respectivamente).

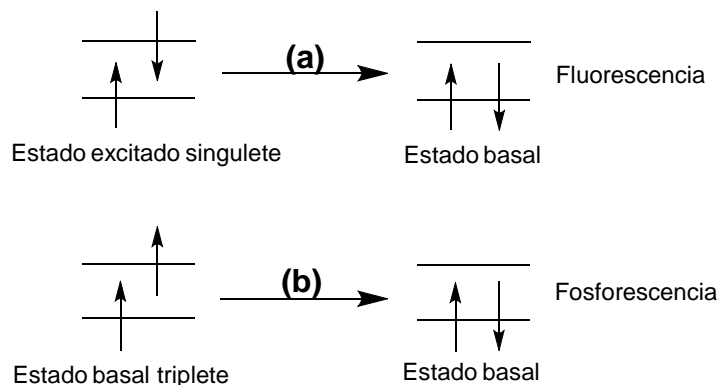


Figura 2. Imagen donde se observa la diferencia de spin en la Fluorescencia y Fosforescencia.

Esta diferencia en la multiplicidad de espín del estado excitado se ve reflejada en el tiempo de vida de la emisión (τ), debido a que la relajación se lleva a cabo de manera más rápida si el estado excitado es singlete (10^{-10} - 10^{-7} s), a diferencia del estado excitado triplete que tiene tiempos de vida de 10^{-6} s o incluso segundos.⁴¹

En el diagrama de Jablonski (Figura 3) se pueden observar de forma más detallada estos procesos, además del proceso de relajación no radiativo. El primer proceso que sucede es la excitación de los electrones desde el estado fundamental S_0 a un estado excitado S_1, S_2, \dots, S_n , sin embargo, la emisión se lleva a cabo desde el nivel excitado de menor energía (a esto se le conoce como la regla de Kasha), para llegar de un nivel S_n al nivel excitado de menor energía S_1 se lleva a cabo un proceso conocido como conversión interna.^{42,43}

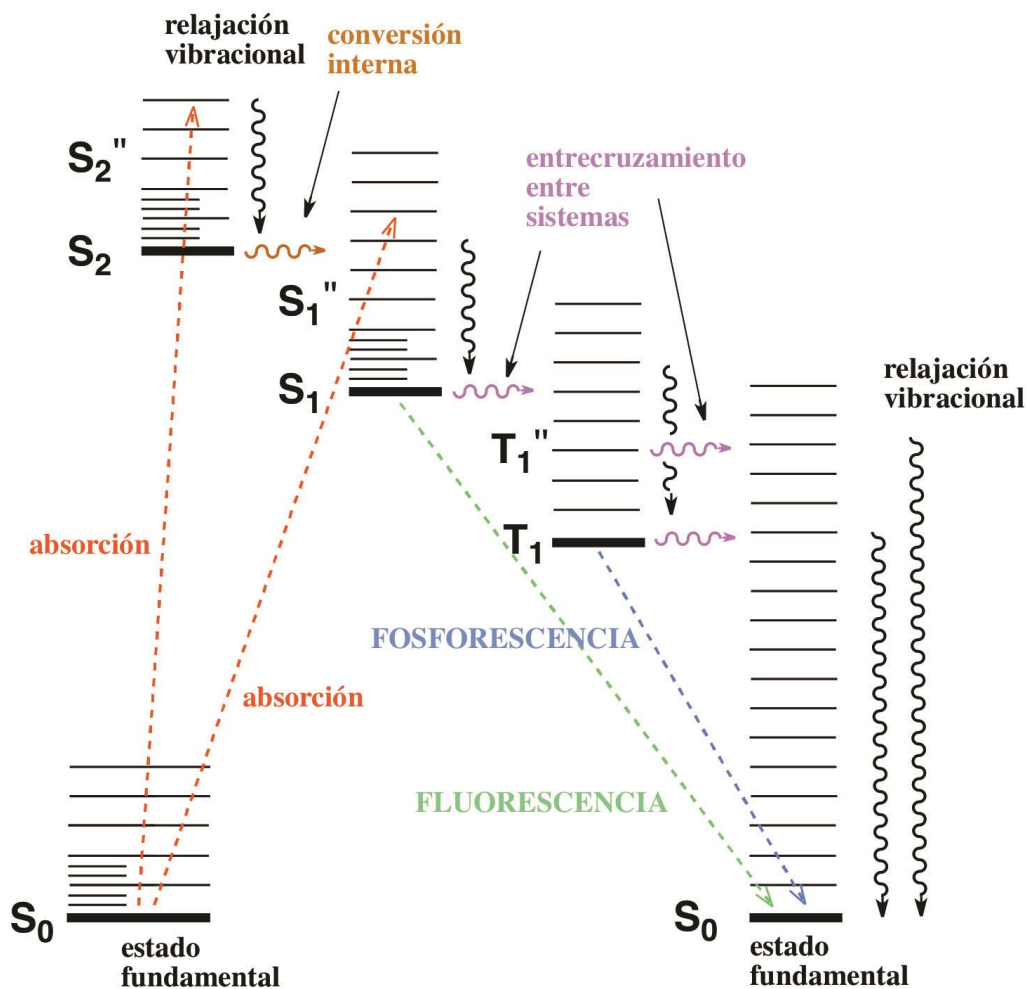


Figura 3. Diagrama de Jablonski.

El fenómeno de absorción se lleva a cabo si se cumplen las transiciones vibrónicas (una transición que involucra la transición electrónica y a su vez la transición vibracional).⁴⁴ Para llevar a cabo estas transiciones, el estado vibracional excitado (S_1'' , S_2'' , ..., S_n'') debe ser compatible con el estado vibracional que lo origina (a esto se le conoce como principio de Franck-Condon).⁴⁵ Una vez que se lleva a cabo esta transición vibrónica (que el electrón se encuentre en el estado S_1'' , S_2'' , ..., S_n''), el electrón se relajara a su estado fundamental excitado (S_1 , S_2 , ..., S_n) por medio de relajación vibracional.

Por último, cuando el electrón se encuentre en el estado excitado de más baja energía puede regresar al estado fundamental de diversas maneras. Una forma de relajación del electrón es directamente desde el nivel excitado S_1 al nivel S_0 , lo que provoca la emisión de fotones y da lugar a la fluorescencia; otra manera en la que

se puede relajar el electrón es mediante un entrecruzamiento entre sistemas, lo que provoca que cambie la multiplicidad de espín del electrón y que pasé a un estado triple T_1 . El electrón puede relajarse al estado fundamental S_0 desde el estado excitado T_1 , dando lugar a la fosforescencia. En ambos casos los fotones emitidos son de menor energía que los absorbidos, por lo que las bandas de emisión se desplazan hacia longitudes de onda mayores (a esto se le denomina desplazamiento de Stokes).⁴⁶ Por último, el electrón puede llegar al estado fundamental S_0 mediante relajación vibracional, desde cualquiera de los estados excitados S_1 o T_1 , provocando que no haya un proceso de luminiscencia.⁴¹

2.3 Compuestos de coordinación de Au(I) y Ag(I)

El oro y la plata son metales de transición que se ubican en el grupo 11 de la tabla periódica, por lo que tienen características similares en cuanto a reactividad química se refiere. El oro es el elemento que presenta con mayor fuerza los efectos relativistas,⁴⁷ lo que provoca al mismo tiempo marcadas diferencias con el resto de los metales del grupo 11, por ejemplo, el color amarillo a diferencia del color blanco de la plata o el bajo número de coordinación de dos en la mayoría de los compuestos de oro(I).

Oro(I)

En la química del oro(I) son predominantes los compuestos con número de coordinación dos y geometría lineal de la fórmula general $[AuXL]$. A lo largo del tiempo se han descrito muchos tipos de compuestos mononucleares, dinucleares y polinucleares con distintos tipos de ligantes. Algunos ligantes neutros utilizados son: fosfinas,^{31,48} arsinas,⁴⁹ isocianuros,⁵⁰ aminas,⁵¹ entre otros; y como ligantes aniónicos se tienen a los halogenuros,^{52,53} calcógenos,^{12,13} entre otros. En la Figura 4 se muestran algunos ejemplos de distintos compuestos de oro lineales, algunos de estos presentan interacciones aurofílicas y luminiscencia.^{48,51,53,54}

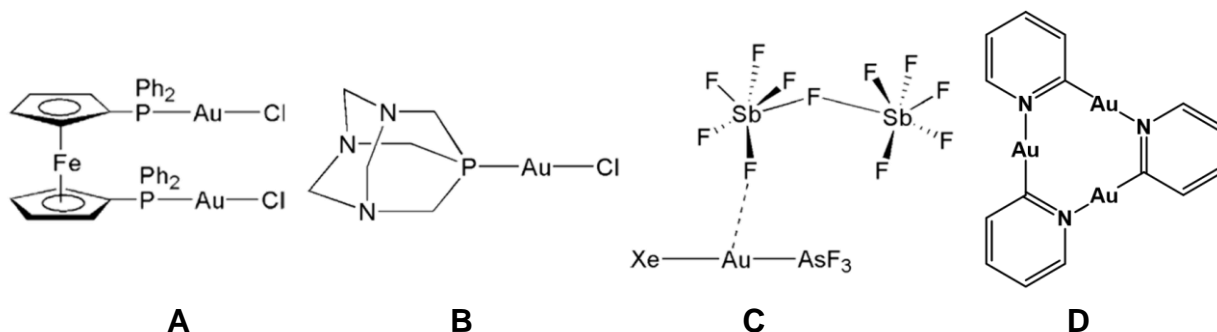


Figura 4. Diversos compuestos donde se ejemplifica la geometría del átomo de oro.

El oro(I) también puede presentar números de coordinación de tres o más, aunque estas especies son poco usuales. Lang y colaboradores⁵⁵ sintetizaron el compuesto heterobimetálico de Ti-Au, en el que el átomo de oro se encuentra coordinado a dos ligantes η^2 -acetileno, teniendo así un entorno plano trigonal (Figura 5).

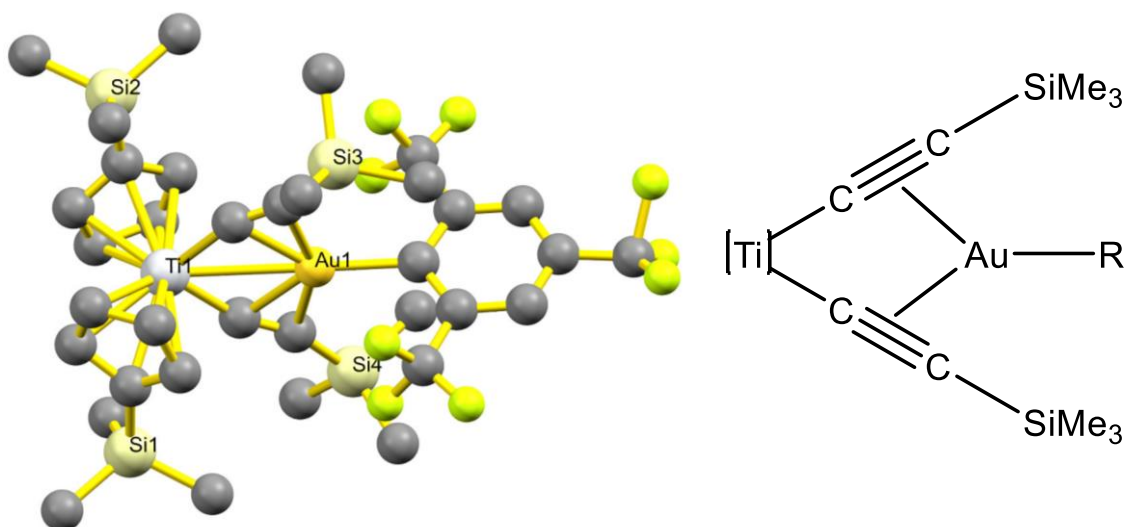


Figura 5. Estructura de rayos X del compuesto heterobimetálico Ti-Au a la izquierda y de forma simplificada a la derecha.

La luminiscencia en compuestos de oro fue reportada inicialmente en 1970, con un trabajo inicial en el que se estudiaron distintos compuestos formados por fosfinas y arsinas con metales del grupo 10 en distintas proporciones. Sin embargo, los detalles estructurales disponibles en ese estudio eran escasos.⁵⁶

Desde entonces una buena cantidad de compuestos luminiscentes con oro y fosfinas se han informado, generalmente utilizando ligantes aniónicos halogenuros. Por ejemplo, Assefa et al.⁴⁸ estudiaron el compuesto $[\text{AuCl}(\text{TPA})]$ el cual se muestra en la Figura 4B, y notaron que dicho compuesto presenta

interacciones Au-Au y una intensa luminiscencia roja (674 nm) a 78 K, sin embargo, al protonarse ([AuCl(TPA·HCl)]) la luminiscencia es amarilla (596 nm), este cambio en la luminiscencia lo correlacionaron con el cambio en la distancia de la interacción Au-Au.

Existen también, una extensa cantidad de compuestos de oro multinucleares, los cuales también presentan interacciones aurofílicas y/o luminiscencia. Los sistemas $[\text{Au}_2\{(\text{PR}_2)_2\text{CH}_2\}]^{2+}$ (R= Me, Ph, Cy) han sido estudiados por diversos grupos de investigación,⁵⁷⁻⁵⁹ debido a que dichos compuestos presentaron interacciones aurofílicas y luminiscencia (Figura 6). En particular el compuesto $[\text{Au}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2\}](\text{OTf})_2$ manifestó una gran luminiscencia con un rendimiento cuántico de 0.23 en disolución (estado excitado triplete con un tiempo de vida de 3.5 μs), presentó además, un pico ancho con un máximo de emisión en 520 nm y otro pico débil en 410 nm, por lo que el grupo de investigación de Ma lo propuso para ser usado en LEDs.⁶⁰

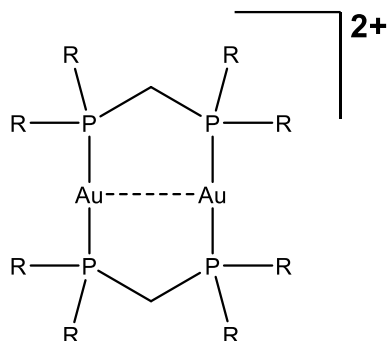


Figura 6. Estructura general de los compuestos.

Algunos otros ejemplos de compuestos multinucleares de oro que presentan interacciones aurofílicas, son los formados por fosfinas tri o tetradentadas, como los compuestos: $[\text{Au}_3\text{Cl}_3\{(\text{PPh}_2)_3\text{CH}\}_2]$ (Figura 7A), $[\text{Au}_3\text{Cl}_3(\mu\text{-dpmp})]$ (Figura 7B), $[\text{Au}_3(\mu\text{-dpmp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (Figura 7C) y el $[\text{Au}_4\text{Cl}_4(\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_4)]$ (Figura 7D). En la diversidad de ligantes utilizados para formar los compuestos multinucleares de oro también se encuentran ligantes del tipo fosfina-arsina, un ejemplo de esto es el compuesto $[\text{Au}_3\text{Cl}_3(\mu\text{-dpma})]$ (Figura 7E).⁶¹⁻⁶⁴

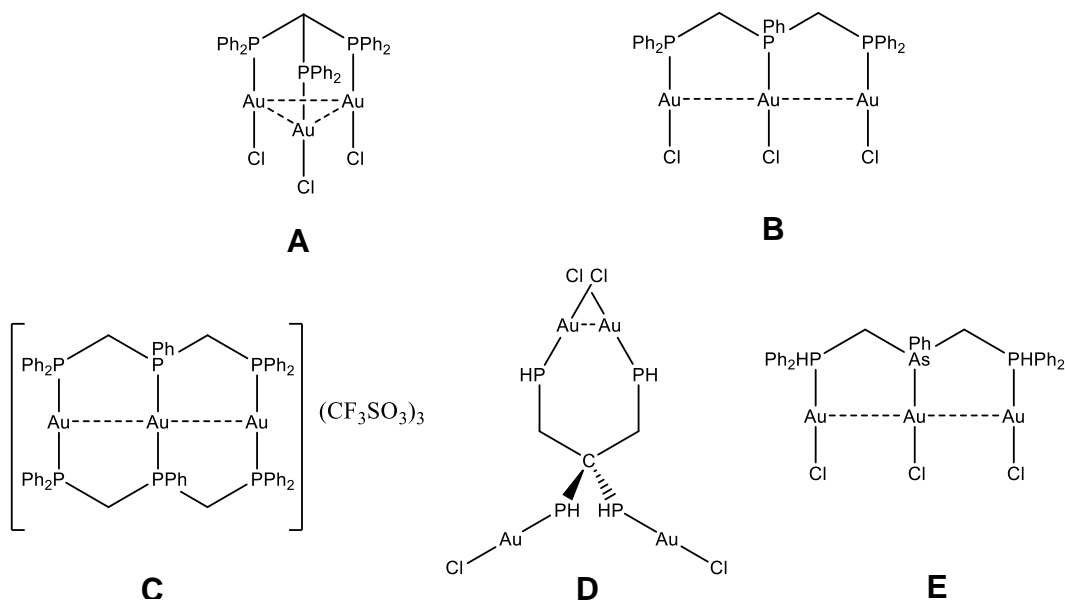


Figura 7. Estructuras de los diferentes compuestos multinucleares de oro.

Lei et al.⁶⁵ realizaron la síntesis de dos clusters luminiscentes de oro, los cuales presentan interacciones aurofílicas y luminiscencia. El compuesto $[\text{Au}_9(\text{PNC})_6](\text{BF}_4)_3$ (PNC = 2-difenilfosfinopiridil monoion) manifiesta una emisión de color verde ($\lambda_{\text{em}} = 499 \text{ nm}$) en estado sólido y del mismo color en disolución ($\lambda_{\text{em}} = 497 \text{ nm}$) a temperatura ambiente y un rendimiento cuántico del 21 %, mientras que el cluster $[\text{Au}_{11}(\text{PNC})_6(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_5$ (Figura 8) presenta en estado sólido una emisión de color rojo ($\lambda_{\text{em}} = 607 \text{ nm}$) a temperatura ambiente, pero en diclorometano presenta una emisión de color naranja ($\lambda_{\text{em}} = 578 \text{ nm}$) y un rendimiento cuántico del 48 % si es aerado con CH_2Cl_2 . Cuando el cluster $[\text{Au}_9(\text{PNC})_6](\text{BF}_4)_3$ es tratado con un exceso de $\text{Ph}_3\text{PAuBF}_4$ se forma el cluster $[\text{Au}_{11}(\text{PNC})_6(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_5$ el cual presenta una intensa luminiscencia de color naranja en solución y por ello presenta interacciones Au-Au no soportadas en disolución.

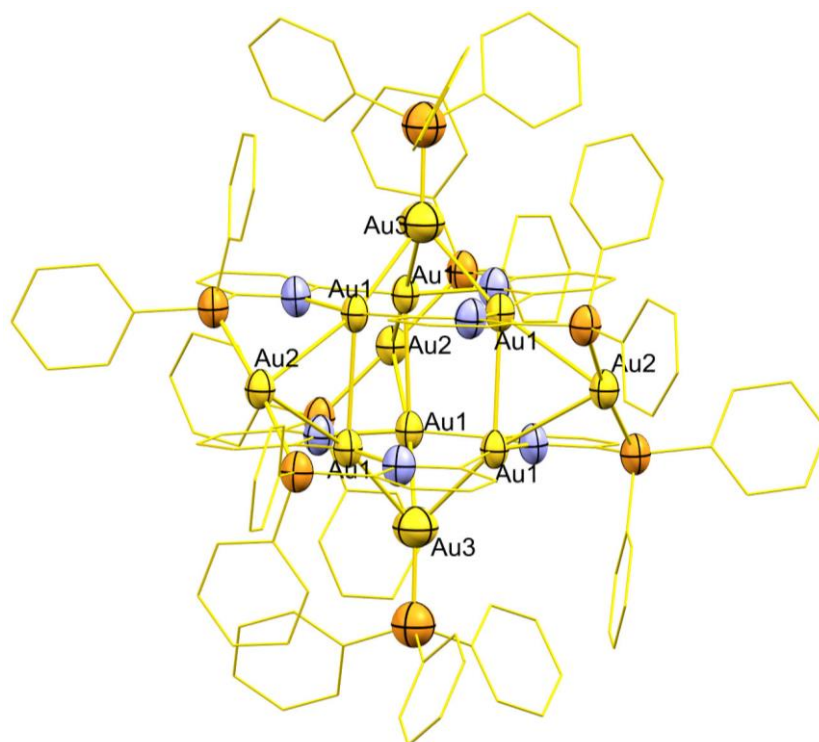


Figura 8. Estructura de rayos X del cluster $[Au_{11}(PNC)_6(PPh_3)_2](BF_4)_5$.

Además de las interacciones aurofílicas se pueden presentar otras interacciones intermoleculares, por ejemplo, cuando se tiene un ligante aniónico con azufre se pueden presentar interacciones Au-S, debido a que el oro(I) tiene una alta afinidad por el azufre, ya que ambos son especies blandas de acuerdo con la teoría de ABDB de Pearson. Como en el compuesto $[Au_2\{\mu-S_2P(OMe)_2\}(PPh_3)_2]^{2+}$, el cual presenta interacciones Au-Au- y Au-S (Figura 9).

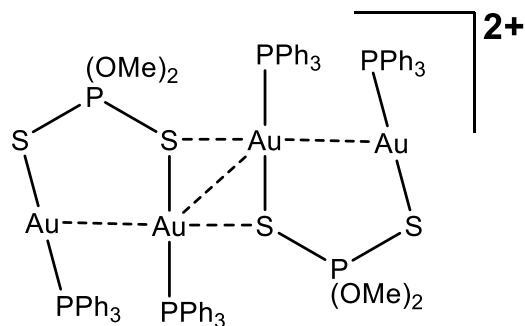


Figura 9. Estructura del compuesto $[Au_2\{\mu-S_2P(OMe)_2\}(PPh_3)_2]^{2+}$.

Plata(I)

Por otro lado, la plata a diferencia del oro presenta un número de coordinación más alto, lo que provoca que presente arreglos moleculares diferentes y más difíciles de predecir. Se ha observado que cuando se trata de fosfinas monodentadas se suelen obtener isómeros estructurales (cubano y “forma de escalera” Figura 10) dependiendo de los ligantes y su impedimento estérico, prefiriendo la forma de cubano cuando este último es menor. Por ejemplo, Teo y Calabrese^{66,67} informaron que los compuestos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]_4$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{Br}]_4$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{I}]_4$ presentan una estructura de cubano (Figura 10A), sin embargo, este último también presenta el isómero de escalera (Figura 10B). Asimismo Churchill y DeBoer^{68,69} reportaron la estructura del compuesto $[\text{Ag}(\text{PEt}_3)\text{I}]_4$, el cual presenta la forma de cubano. Ambos arreglos estructurales presentan interacciones argentofílicas y luminiscencia, la cual después ha sido estudiada por Vogler y colaboradores^{70,71} y mencionan que dicha luminiscencia es modificada fuertemente por las interacciones Ag-Ag presentes.

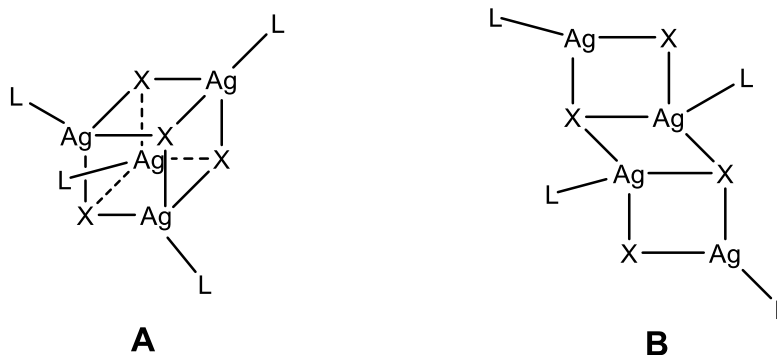


Figura 10. Ejemplos de diferentes isómeros estructurales de Ag(I), cubano (A) y escalera (B).

Bowmaker et al.⁷² realizaron la síntesis de diversos compuestos de plata con trifenilfosfina, y obtuvieron en la mayoría de los casos estructuras diméricas puentes por los halógenos. Por ejemplo el compuesto $[\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_4]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ es dimérico puenteado por bromuros (Figura 11A)⁷³, mientras que el complejo anhidro $\text{AgBr}:\text{PPh}_3$ es monomérico y es el primer ejemplo de un compuesto con coordinación plano trigonal del tipo $[\text{AgXL}_2]$ (Figura 11B).

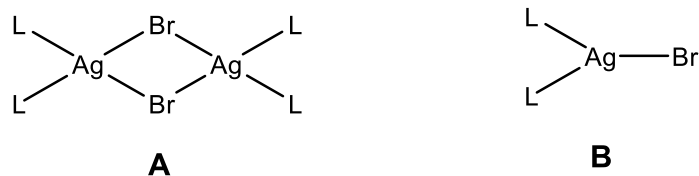


Figura 11. Estructuras generales donde se muestran dos arreglos distintos para Ag(I). Estructura A un arreglo dimérico puenteado por halogenuros y B una estructura plana trigonal.

Los compuestos de coordinación del tipo $[Ag(PR_3)_3]^+$ (tricoordinados de plata) son bastante raros, sin embargo, es posible obtenerlos cuando la demanda estérica del ligante es la adecuada. En un estudio realizado por Teo y Calabrese⁷⁴ con diferentes ligantes observaron que el efecto de grupos electroattractores como el F, es decir, ligantes pobres en electrones, comúnmente forman las especies $[MXL_3]$, donde la espectroscopia de IR indica la coordinación de los aniones. Estos grupos deficientes en electrones los vuelve eficientes aceptores de electrones π por parte del metal, lo que produce que se reduzca la densidad electrónica en el centro de Ag(I), favoreciendo la formación de los compuestos ya mencionados.

Otro arreglo muy interesante que pueden presentar los compuestos de plata es el de tipo de polímero en zigzag de cadenas de Ag-SCN-Ag-SCN, entrecruzadas en pares puenteadas por enlaces Ag-S y así forma cadenas dobles, presentando, una configuración escalonada, alternando anillos de cuatro y ocho miembros $[(Ag(\mu-S)_2Ag)$ y $(Ag(\mu-SCN)(\mu-NCS)Ag)]$ respectivamente (Figura 12), encontrado para el compuesto $[Ag(SCN)(P^{\eta}Pr_3)]$ ⁷⁵.

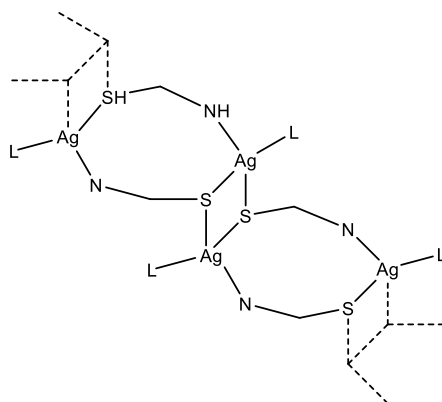


Figura 12. Estructura general del polímero $[Ag(SCN)(P^{\eta}Pr_3)]$, donde se ejemplifica el puenteo por átomos de azufre.

Así como en el ejemplo anterior, los feniltiolatos de plata son de carácter polimérico. Dance ⁷⁶ determinó que el arreglo de estos es de forma tubular, en términos de estructura molecular la unidad básica de sus compuestos es $[Ag_6(SPh)_8]^{2-}$, en los cuales observa 2 átomos de plata tetracoordinados con dos distancias cortas Ag-S (2.520 Å) y dos distancias largas Ag-S (2.820 Å); y 4 átomos de plata tricoordinados, los cuales presentan todas distancias cortas Ag-S. Además de presentarse interacciones Ag-Ag con una distancia alrededor de los 3Å.

Recientemente Veselska et al.⁷⁷ realizaron la síntesis de dos compuestos poliméricos de plata con tiolatos de forma laminar, $[Ag(p-SPhCO_2H)]_n$ y $[Ag(p-SPhCO_2Me)]_n$, los cuales presentan interacciones argentofílicas con distancias de 2.936(2) Å y 2.973(3) Å, y una intensa luminiscencia en 522 nm y 489 nm respectivamente.

En nuestro grupo de investigación se han realizado varios compuestos de plata con tiolatos fluorados y fosfinas bidentadas (Figura 13). Estos compuestos suelen presentar arreglos diméricos puenteados por el átomo de azufre, además de interacciones argentofílicas y una luminiscencia muy intensa.^{11,78}

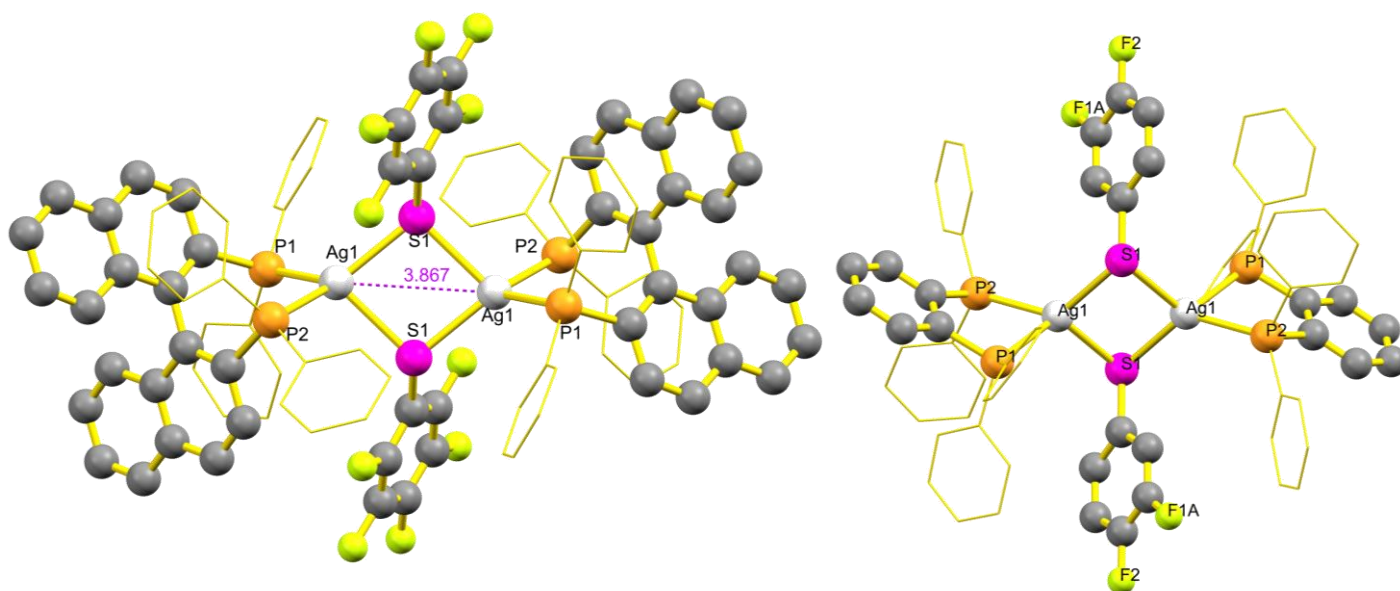


Figura 13. Estructuras diméricas de distintos compuestos de plata con tiolatos fluorados.

2.4 Compuestos de Au y Ag con las fosfinas CP₃ y PP₃

La síntesis de compuestos multinucleares de oro y plata se ha llevado a cabo por medio de distintos tipos de ligantes. El uso de fosfinas polidentadas es una de las formas más comunes de llegar a este tipo de compuestos. El uso de las fosfinas PP₃ o la CP₃ con oro y plata tuvo un gran auge en la década de los 90's, sin embargo, hay informes con otros metales desde mucho antes. Por ejemplo, Vaira y Stoppioni⁷⁹ realizaron la síntesis de unos compuestos de rodio con la fosfina PP₃, la cual actúa como quelato por medio de los cuatro átomos de fósforo al centro metálico (Figura 14).

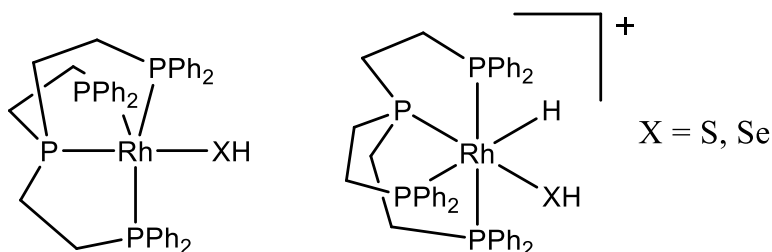


Figura 14. Estructura de los compuestos de Rh con la fosfina PP₃.

Por otro lado. El primer compuesto de oro con la fosfina CP₃ lo realizaron Cooper et al.⁸⁰ quienes obtuvieron la estructura de rayos X del compuesto [Au₃Cl₃(CP₃)], el cual presenta una interacción aurofílica intramolecular de 3.091 Å y una interacción Au-H de 2.485 Å (Figura 15).

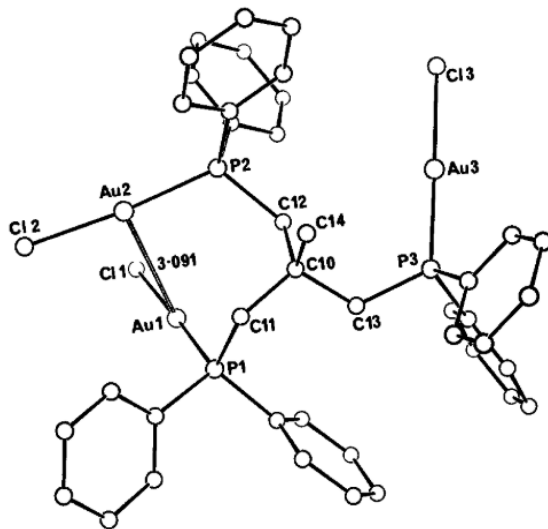


Figura 15. Estructura de rayos X del compuesto [Au₃Cl₃(CP₃)].

Fernández y colaboradores⁸¹ realizaron la síntesis de diversos compuestos de oro(I) y oro(III) con la fosfina CP_3 , observando que dependiendo de la estequiometría en la reacción la fosfina CP_3 puede adoptar diversas formas de coordinación al centro metálico. Particularmente cuando se trata solamente de oro(I); la fosfina se coordina a un átomo de oro por cada fósforo teniendo una relación de 3:1 oro/fosfina (Figura 16A), sin embargo, cuando intentaron realizar el compuesto en relación 2:1 oro/fosfina, observaron que un átomo de fósforo se oxida y los otros dos fósforos se coordinan cada uno a un centro metálico (Figura 16B). Asimismo, el compuesto monocoordinado con oro(I) no lo pudieron obtener, pero, con oro(III) sí lograron sintetizarlo (Figura 16C), cabe mencionar que con oro(III) se pueden encontrar más formas de coordinación con la fosfina.

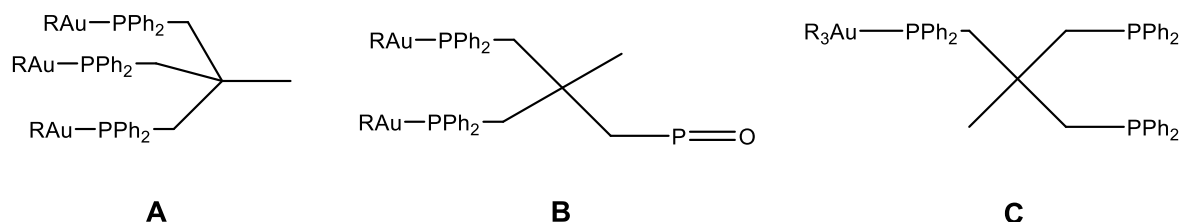


Figura 16. Distintas formas de coordinación de la fosfina CP_3 .

Sevillano et al.⁸² sintetizaron diversos compuestos de oro(I) y plata(I) con la fosfina CP_3 , de los cuales la estructura de rayos X del compuesto $[Au_3I_3(CP_3)]$ presenta una interacción aurofílica intramolecular de 3.326 Å y el compuesto $[Au_3Br_3(CP_3)]$ presenta una interacción aurofílica intermolecular de 3.048 Å (Figura 17). Por otro lado, en los compuestos del tipo $[AuX(CP_3)]$ ($X = Br, I$) y $[Au_3Cl_2(CP_3)_2]Cl$ observaron por resonancia de ^{31}P una mezcla de especies en disolución, sin embargo, la difracción de rayos X de este último muestra dos tipos distintos de Au(I), uno lineal y otro tetraédrico. Siendo este el primer ejemplo de Au(I) que contiene una mezcla de ambas geometrías (Figura 18).

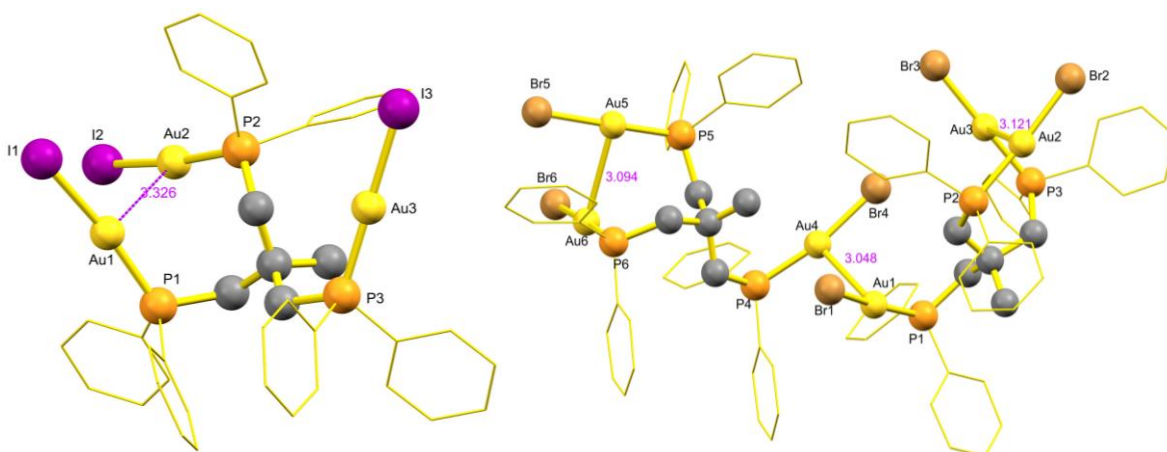


Figura 17. Estructuras de los compuestos $[\text{Au}_3\text{I}_3(\text{CP}_3)]$ a la izquierda y $[\text{Au}_3\text{Br}_3(\text{CP}_3)]$ a la derecha.

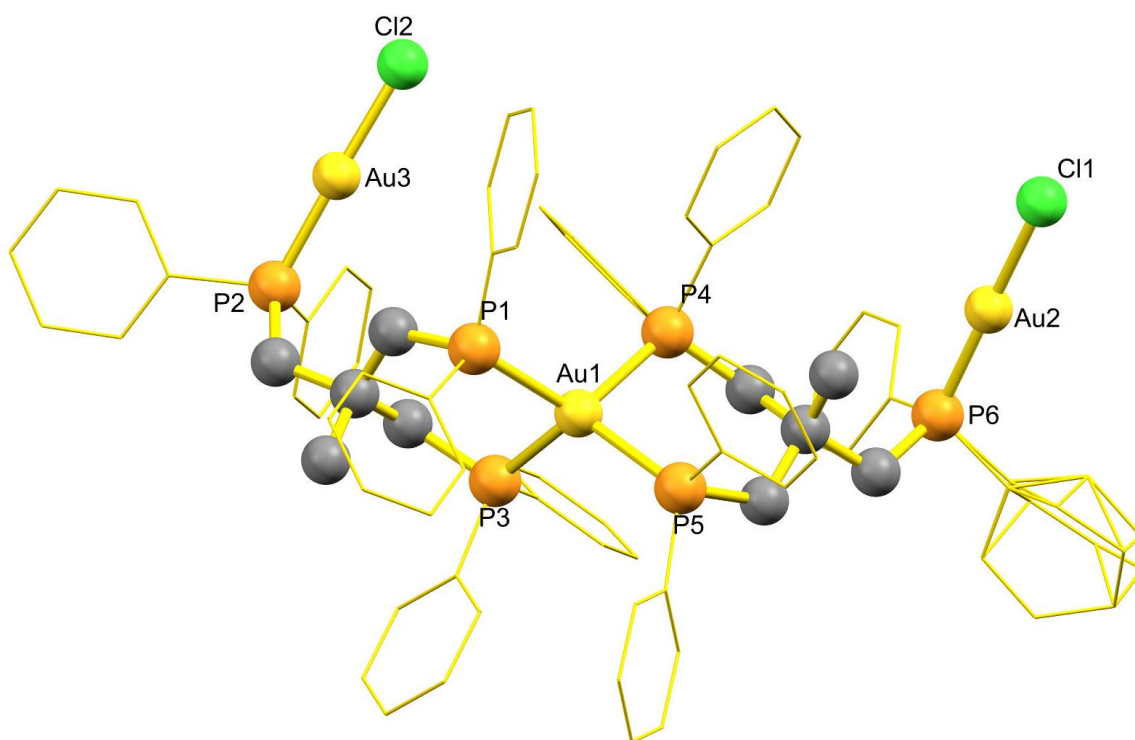


Figura 18. Estructura de $[\text{Au}_3\text{Cl}_2(\text{CP}_3)_2]\text{Cl}$ que muestra los dos átomos de oro con distinta geometría.

Respecto a los compuestos de plata, proponen la coordinación de la fosfina CP_3 por medio de la resonancia de ^{31}P y ^1H . Para el compuesto $[\text{Ag}_3(\text{NO}_3)_3(\text{CP}_3)]$, la resonancia de ^{31}P indica que la plata se coordina a un solo átomo de P y el nitrato actúa como ligante monodentado, además de que en RMN de ^1H observaron una señal equivalente para los tres grupos $-\text{CH}_2-$. Por otro lado, el compuesto $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{CP}_3)]$ muestra en resonancia de ^{31}P dos señales distintas, una que

correspondería a dos átomos de P coordinados a un átomo de plata y otra que sería de un P libre, el nitrato actúa como ligante bidentado y así la plata tendría una geometría tetraédrica (Figura 19).

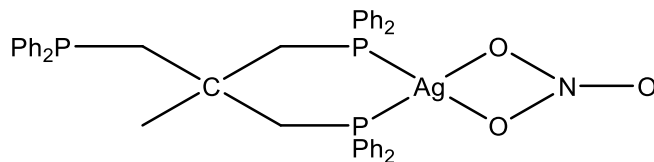


Figura 19. Estructura propuesta del compuesto $[Ag(NO_3)(CP_3)]$.

Camalli y Caruso⁸³ realizaron un estudio de resonancia de ³¹P de una serie de compuestos de plata con la fosfina CP₃ y distintos ligantes aniónicos. Observaron que los aniones de menor basicidad presentan un mayor desplazamiento químico y mayores constantes de acoplamiento J_{Ag-P} . Pudieron obtener la estructura cristalina del compuesto $[AgI(CP_3)]$ la cual muestra que la plata tiene una geometría tetraédrica y los tres átomos de fósforo de la fosfina están coordinados a la plata (Figura 20). Sin embargo, los datos de resonancia indican que en disolución un fósforo no se encuentra coordinado al metal y existe un comportamiento dinámico que no permite una definitiva asignación de la estructura.

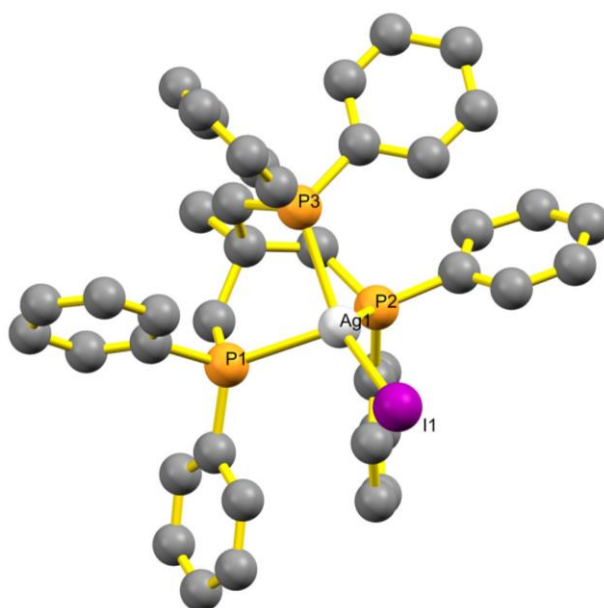


Figura 20. Estructura cristalina del compuesto $[AgI(CP_3)]$.

Montes y colaboradores⁸⁴ obtuvieron diversos compuestos de Ag(I) con las fosfinas CP₃, PP₃ y NP₃ a distintas relaciones estequiométricas metal:ligante y con diversos ligantes aniónicos. Lograron obtener todos los compuestos de las reacciones con estequiometría 1:1 con la fosfina CP₃ [AgX(CP₃)]. La estructura de rayos X de los aductos de plata con estequiometría 2:1 [Ag₂X₂(CP₃)], muestra que son cadenas infinitas en zigzag con centros de plata tri- y tetracoordinada y puenteadas por los halogenuros.

Observaron por RMN, IR y conductividad que la reacción de la fosfina PP₃ con nitrato de plata en estequiometría 1:1 forma el compuesto iónico [Ag₂(PP₃)₂](NO₃)₂, si se usa cloruro de plata el producto de la reacción es el compuesto [AgCl(PP₃)] el cual también es conductor en disolución, comportándose como un electrolito 1:1. La reacción en estequiometría 2:1 y 3:1 forma los compuestos neutros [Ag₂(NO₃)₂(PP₃)] y [Ag₃(NO₃)₃(PP₃)], los cuales son poco solubles en disolventes orgánicos.

En este estudio lograron observar, que mientras el Au(I) forma los aductos estequiométricos 3:1 y 4:1 con las fosfinas CP₃ y PP₃ respectivamente, la plata al reaccionar con estos ligantes tiende a formar los compuestos con estequiometría 2:1.

Previamente, Balch y Fung⁸⁵ realizaron la reacción de Me₂SAuCl con la fosfina PP₃ y obtuvieron el compuesto [Au₂(μ-PP₃)₂]Cl₂, cuya estructura de rayos X muestra un catión binuclear, en el cual cada PP₃ coordina a través de tres átomos de fósforo a un solo oro(I) y el otro brazo forma un puente al otro átomo de oro(I), teniendo así una geometría cercana a un tetraedro alrededor del oro (Figura 21). Este compuesto puede reaccionar con Me₂SAuCl para dar el compuesto [Au₄Cl₄(μ-PP₃)], el cual también puede prepararse de forma directa en estequiometría 4:1 metal/fosfina. La estructura de rayos X de este último, muestra interacciones aurofílicas intermoleculares con distancias de 3.061 y 3.140 Å (Figura 21).

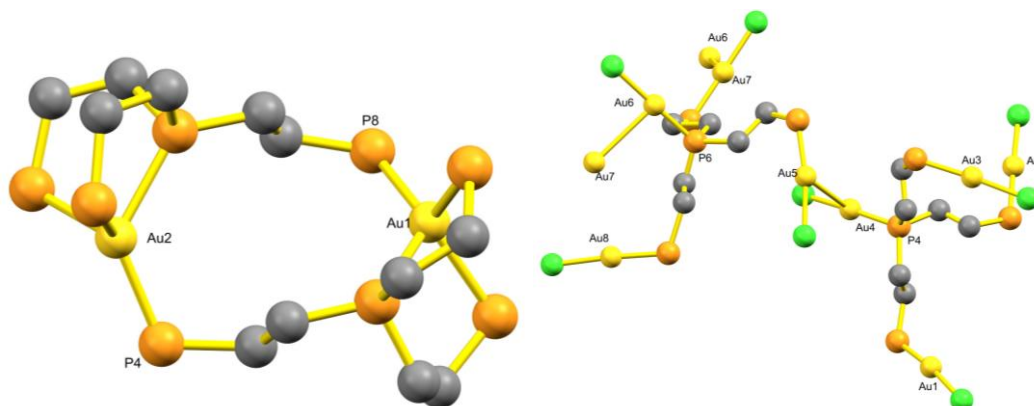


Figura 21. Estructuras de los compuestos $[\text{Au}_2(\mu\text{-PP}_3)_2]\text{Cl}_2$ a la izquierda y $[\text{Au}_4\text{Cl}_4(\mu\text{-PP}_3)]$ a la derecha.

Recientemente Fernández y colaboradores⁸⁶ realizaron la síntesis de diversos compuestos de Au(I) y Ag(I) con la fosfina PP_3 en diversas cantidades estequiométricas. Respecto a los compuestos del tipo $[\text{Au}_4\text{X}_4(\mu\text{-PP}_3)]$, particularmente los compuestos de Br y I, informaron su estructura de rayos X, la cual en ambos casos son agregados diméricos formados mediante interacciones aurofílicas intermoleculares (Figura 22). Algo muy interesante que encontraron, es que los compuestos $[\text{Au}_4\text{X}_4(\mu\text{-PP}_3)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) presentan propiedades luminiscentes a baja y a temperatura ambiente, mientras que el derivado con Cl no es emisor, por otro lado, los compuestos de plata $[\text{Ag}_2(\mu\text{-PP}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{AgCl}(\text{PP}_3)]$ no son luminiscentes a temperatura ambiente y a baja temperatura muestran emisiones más débiles que los compuestos de oro(I).

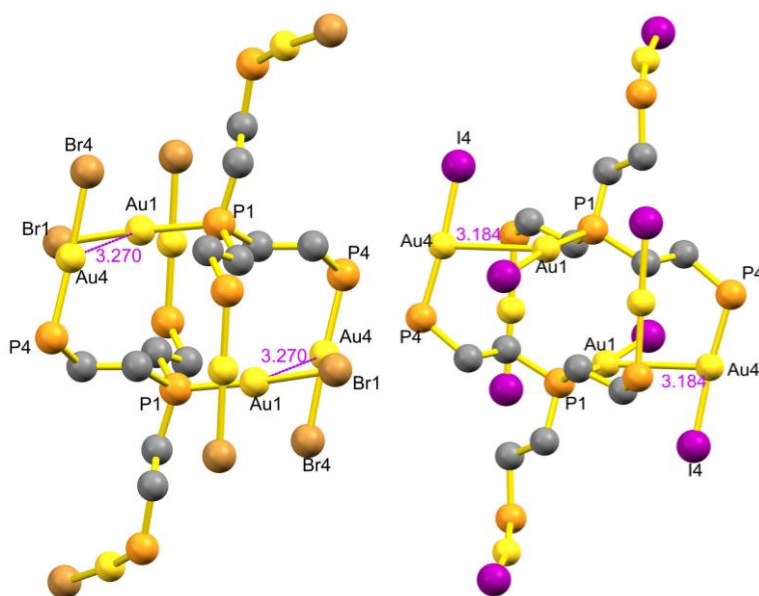


Figura 22. Estructuras de rayos X de los compuestos $[\text{Au}_4\text{Br}_4(\mu\text{-PP}_3)]$ a la izquierda y $[\text{Au}_4\text{I}_4(\mu\text{-PP}_3)]$ a la derecha.

Chen et al.⁸⁷ realizaron la síntesis de un nanocluster de Au con la fosfina PP3 ([Au₂₀(PP₃)₄Cl₄), el cual podría tener un potencial uso en catálisis.

En nuestro grupo de investigación se han estudiado diversos compuestos de oro(I) en los que se observan distintas interacciones además de las Au-Au. Por ejemplo, los compuestos [Au₂(SR_F)₂(μ-BIPHEP)] (SR_F = SC₆F₅ y SC₆F₄(CF₃)-4; BIPHEP = 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenil) presentaron interacciones Au-Au con distancias de 3.1862(5) y 3.0823(5) Å; Au-F con distancias 3.006(4) y 2.963(4) Å. Ambas distancias son menores a las respectivas sumas de los radios de Van der Waals. La interacción Au-F al ser inesperada, bajo la teoría de ABDB de Pearson, fue clasificada teóricamente como una interacción débil de capa cerrada.¹²

Por otro lado, en la serie de compuestos del tipo [Au₂(SR_F)₂(μ-dppe)] (dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano) se encontró una competencia entre las interacciones Au-Au y las Au-S. Dependiendo del ligante tiolato unido al átomo de oro se puede favorecer una u otra interacción, ya que al aumentar el grado de fluoración se reduce la probabilidad de interacciones aurofílicas y aumenta la formación de interacciones tiofílicas. Este cambio en la preferencia de interacciones del átomo de oro se debe a que al aumentar el grado de fluoración el oro se vuelve más pobre en densidad electrónica y por ende va a preferir las interacciones con un átomo más rico en electrones y se manifestarán las interacciones tiofílicas por encima de las aurofílicas. En ese estudio también se encontró que en la mayoría de las ocasiones en las que se forma la interacción Au-S, el ángulo de torsión Au/S/Au/S es cercano a 0°, es decir que los fragmentos presentes en la interacción se encuentran casi paralelos entre sí, y cuando se forma la interacción Au-Au el ángulo de torsión aumenta a 41°, es decir, los fragmentos se ordenan de forma más perpendicular.¹⁵

3. HIPÓTESIS

Las fosfinas empleadas en este trabajo (CP_3 y PP_3) son polidentadas, por lo que al coordinarse a los centros metálicos $Au(I)$ o $Ag(I)$ promoverán la formación de especies multinucleares.

La variación de la densidad electrónica en los centros metálicos ocasionada por la cantidad y posición de átomos de flúor en el ligante aniónico fluoroazufrado (SR_F^- , donde R_F es $C_6F_4CF_{3-4}$ **1**, C_6F_5 **2**, C_6HF_4 **3**, $C_6H_3F_{2-2,4}$ **4**, $3,4-F_2C_6H_3$ **5**, $2-FC_6H_4$ **6**, C_6H_4F-3 **7**, C_6H_4F-4 **8**, C_6H_5 **9**), unido a los diferentes centros metálicos oro(I) y plata(I), promoverá la formación de interacciones metalofílicas (*intra* o *intermoleculares*).

Asimismo, esta variación de la densidad electrónica en los centros metálicos se verá reflejada en el desplazamiento químico de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y posiblemente en la luminiscencia de los compuestos.

4. OBJETIVOS

- ❖ Sintetizar y caracterizar los compuestos de oro(I) y plata(I) del tipo $[Au_3(SR_F)_3(\mu-CP_3)]$, $[Au_4(SR_F)_4(\mu-PP_3)]$, $[Ag(SR_F)(\mu-CP_3)]$ y $[Ag(SR_F)(\mu-PP_3)]$. Estudiar el efecto de los ligantes utilizados en las propiedades espectroscópicas de los compuestos, particularmente en la resonancia de $^{31}P\{^1H\}$ y en la posible fotoluminiscencia de los mismo. Además de observar el efecto de la variación de la fosfina y el grupo tiolato en el empaquetamiento cristalino.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de los compuestos

La síntesis de los compuestos se describe en la sección 6.22. Una vez sintetizados los compuestos de coordinación se llevó a cabo la caracterización de estos por las técnicas de IR, AE y RMN (^1H , ^{19}F y ^{31}P).

A continuación, se muestra la caracterización detallada de un compuesto a manera de ejemplo, la caracterización de todos los compuestos sintetizados se reporta en la sección 6.22. Se realizaron cuatro series de compuestos con 9 diferentes tiolatos; las series se identificaron con el símbolo químico del metal, seguido de la letra de la fosfina utilizada (con la fosfina CP_3 se nombraron **C** y con la fosfina PP_3 se nombraron **D**), además del número del tiolato (**1-9**) correspondiente (Figura 23). Teniendo así, las series AuCX , AgCX , AuDX y AgDX .

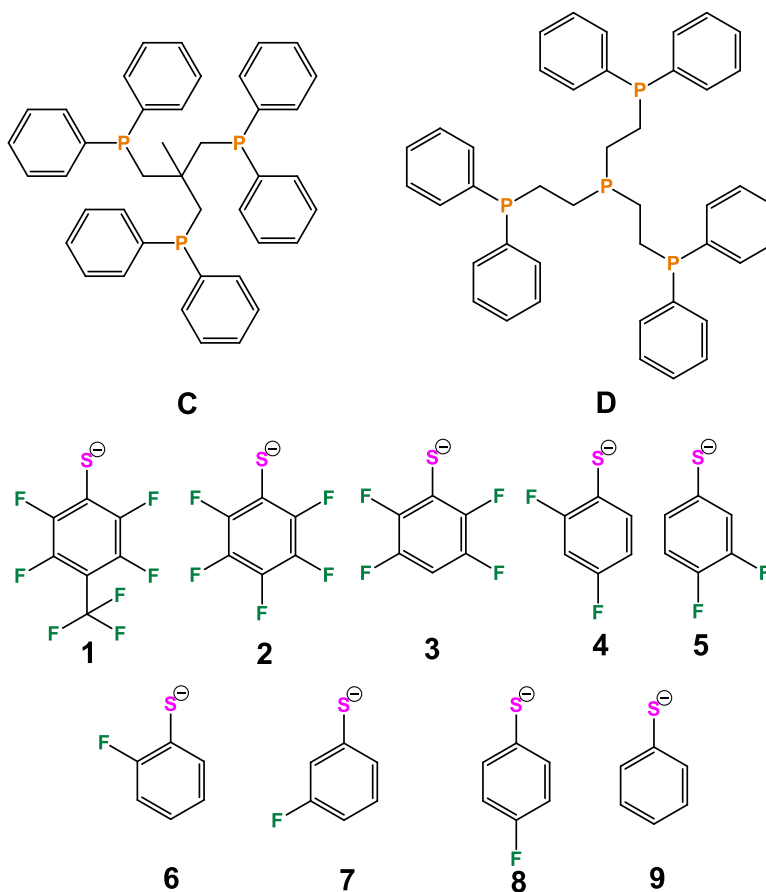


Figura 23. Estructura de las fosfinas y tiolatos utilizados, así como la letra y el número que los identifica.

5.1.1 Compuestos de Oro

El compuesto $[Au_4(SC_6H_3F_2-3,4)_4(\kappa^4-PP_3)]$ **AuD5** se utiliza como ejemplo de la caracterización de ambas series de oro(I), debido a que tienen grupos funcionales parecidos en ellas y por ende las absorciones de energía se encuentran en la misma región para IR. Los valores de las bandas en IR de todos los compuestos se encuentran en la Tabla 1, los valores de desplazamiento en RMN de los núcleos 1H , ^{19}F y ^{31}P se encuentran en la Tabla 2.

Infrarrojo

En el espectro de infrarrojo (Figura 24) podemos observar en $\bar{\nu} = 3051 \text{ cm}^{-1}$ una banda débil que corresponde a las vibraciones de estiramiento C-H aromáticas en los fenilos de la fosfina y el tiolato, en $\bar{\nu} = 2894 \text{ cm}^{-1}$ otra banda débil que corresponde a la vibración de estiramiento C-H alifática de los CH_2 del fragmento etileno en la fosfina, en $\bar{\nu} = 1588$ y 1489 cm^{-1} se encuentran dos absorciones que corresponden a la vibración C=C de los anillos aromáticos, en $\bar{\nu} = 1435$ y 1396 cm^{-1} podemos observar una señal media debida a la vibración de flexión C-H del grupo CH_2 del etileno en la fosfina, por último, las bandas más representativas y que pueden ayudar a la caracterización de los compuestos son las que corresponden a la absorción de la vibración de estiramiento C-F estas se encuentran en $\bar{\nu} = 1265, 1190, 1106$ y 1065 cm^{-1} .⁸⁸

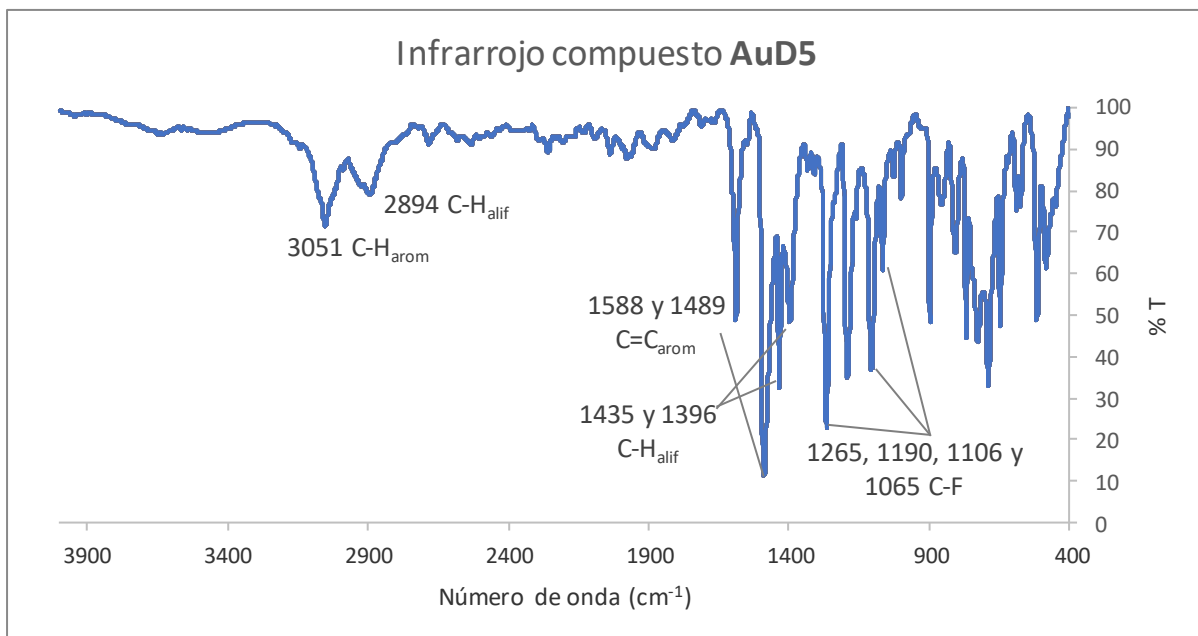


Figura 24. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ **AuD5**.

Al igual que en el compuesto **AuD5**, las señales en el IR observadas para el resto de los compuestos concuerdan con lo esperado. La Tabla 1 muestra las frecuencias de las señales observadas en los espectros de los respectivos compuestos.

Tabla 1. Bandas de vibración principales de las series de compuestos AuCX y AuDX.

Compuesto	Bandas IR (cm^{-1})				
	C-H _{ar}	C-H	C=C _{ar}	C-H	C-F
AuC1	3145, 3078 y 3057	2954, 2928 y 2873	1642	1382	1471, 1436, 1320, 1128 y 971
AuC2	3055	2955, 2922 y 2871	1504	1483 y 1390	1472, 1435, 1098, 1076 y 967
AuC3	3078 y 3053	2903	1625 y 1584	1370	1480, 1427, 1165, 1103 y 909
AuC4	3052	2952, 2925 y 2868	1587	1413	1473, 1435, 1133, 1109, 1099 y 960

AuC5	3052	2936 y 2887	1588	1395	1490, 1435, 1265, 1190 y 1099
AuC6	3051	2952, 2925 y 2904	1587 y 1562	1392	1464, 1435, 1212, 1099 y 1067
AuC7	3052	2951 y 2885	1591 y 1567	1331 y 1308	1463, 1434, 1255, 1098, 1082 y 1057
AuC8	3051 y 3026	2953 y 2886	1582	1391	1479, 1434, 1214, 1098 y 1083
AuC9	3051 y 3006	2988, 2952 y 2924	1575	1392 y 1378	-----
AuD1	3058	2926	1641	1384	1469, 1320, 1170, 1130 y 971
AuD2	3055	2902	1504	1412	1472, 1436, 1077, 967 y 852
AuD3	3053	2903	1625 y 1584	1370	1480, 1427, 1165, 1103 y 909
AuD4	3052	2919	1587	1412	1472, 1435, 1256, 1133, 1108 y 959
AuD5	3051	2894	1588 y 1489	1396	1435, 1265, 1190, 1106 y 1065
AuD6	3052	2919	1587 y 1562	1410	1463, 1435, 1250, 1210, 1103 y 1066
AuD7	3051	2922 y 2894	1591 y 1567	1417	1463, 1434, 1255, 1205, 1102 y 873
AuD8	3051 y 3025	2895	1582	1409	1478, 1435, 1214, 1102 y 1082
AuD9	3052 y 3006	2989, 2922 y 2895	1575	1408	-----

Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **AuD5** ($[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$, Figura 25) es posible asignar las señales que se esperarían para el compuesto. Los hidrógenos en las posiciones 2 y 6 de los grupos fenilo de la fosfina (**A**) dan un multiplete en $\delta = 7.67$ ppm que integra para 12; mientras que los hidrógenos en posición 3 y 5 (**B**) de los grupos fenilo de la fosfina se observan en $\delta = 7.50$ ppm y los hidrógenos que se encuentran en posición 4 (**C**) dan un multiplete en $\delta = 7.40$ ppm con integraciones de 12 átomos y 6 átomos respectivamente. En la región alifática se observan dos señales (**H y G**) atribuibles a los hidrógenos de los puentes etilo de la fosfina en $\delta = 2.86$ y 2.21 ppm, estas señales integran para 6 átomos de hidrógeno cada una de ellas. El pico que se observa que sobresale en la señal de 2.21 ppm se debe a acetona. En lo que respecta a las señales correspondientes a los grupos tiolato aparecen unos multipletes en la región de $\delta = 7.23$, 7.12 ppm y un cuarteto en 6.77 ppm para los hidrógenos en posición 2 (**D**), 5 (**E**) y 6 (**F**) respectivamente e integran para 4 átomos cada una.

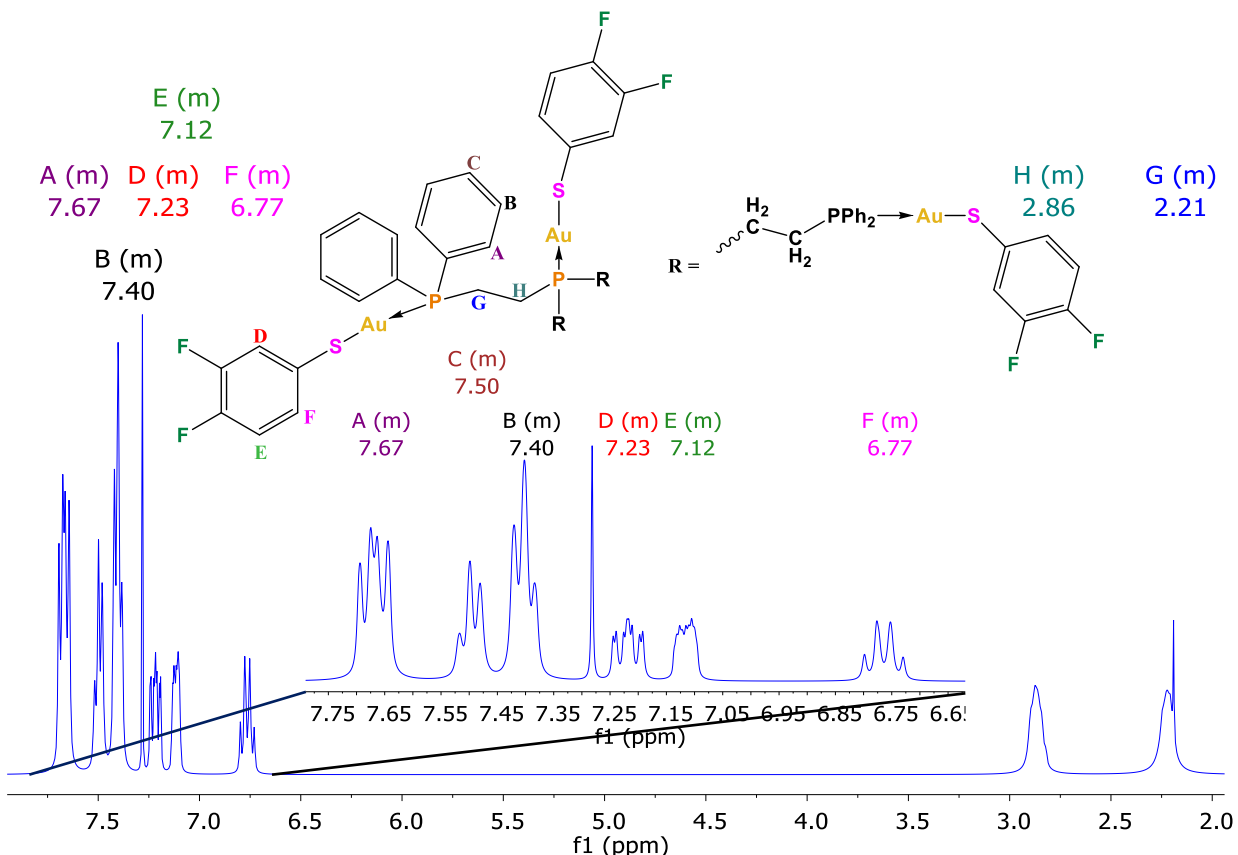


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ **AuD5**.

En el espectro de RMN de ^{19}F (Figura 26) se pueden ver 2 señales en $\delta = -138.1$ y -144.9 ppm que corresponden a los dos átomos de flúor de la parte del tiolato de la molécula. La señal en -138.1 ppm corresponde al flúor en posición 3 (meta, A) y la señal en -144.9 ppm corresponde al flúor en posición 4 (para, B). Aunque en la molécula, el grupo tiolato correspondiente al fósforo central presenta un ambiente magnético distinto a los otros tres, esto no se refleja en el espectro de resonancia de ^{19}F y los átomos de flúor no se logran diferenciar.

Por último, en el espectro de resonancia de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 27) observamos 2 señales en proporción 1:3 que se encuentran en $\delta = 36.0$ y 34.7 ppm que integran para 1 y 3 átomos de fósforo (A y B) respectivamente, esto debido a que uno de los átomos de fósforo (el central) no es magnéticamente equivalente a los otros tres. Al estar unidos estos átomos de fósforo por un etileno puede observarse el acoplamiento P-P a 3 enlaces de distancia ($^3J_{\text{P-P}}$) que se discutirá 5.2 más adelante 5.2.

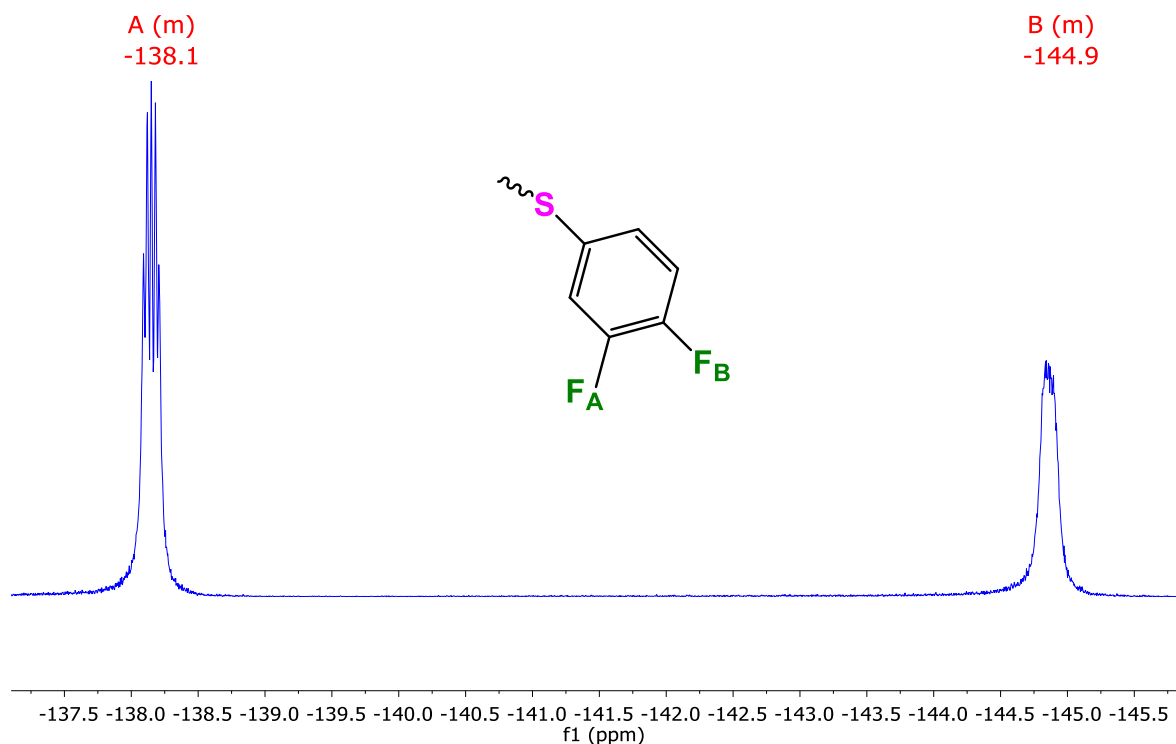


Figura 26. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ **AuD5**.

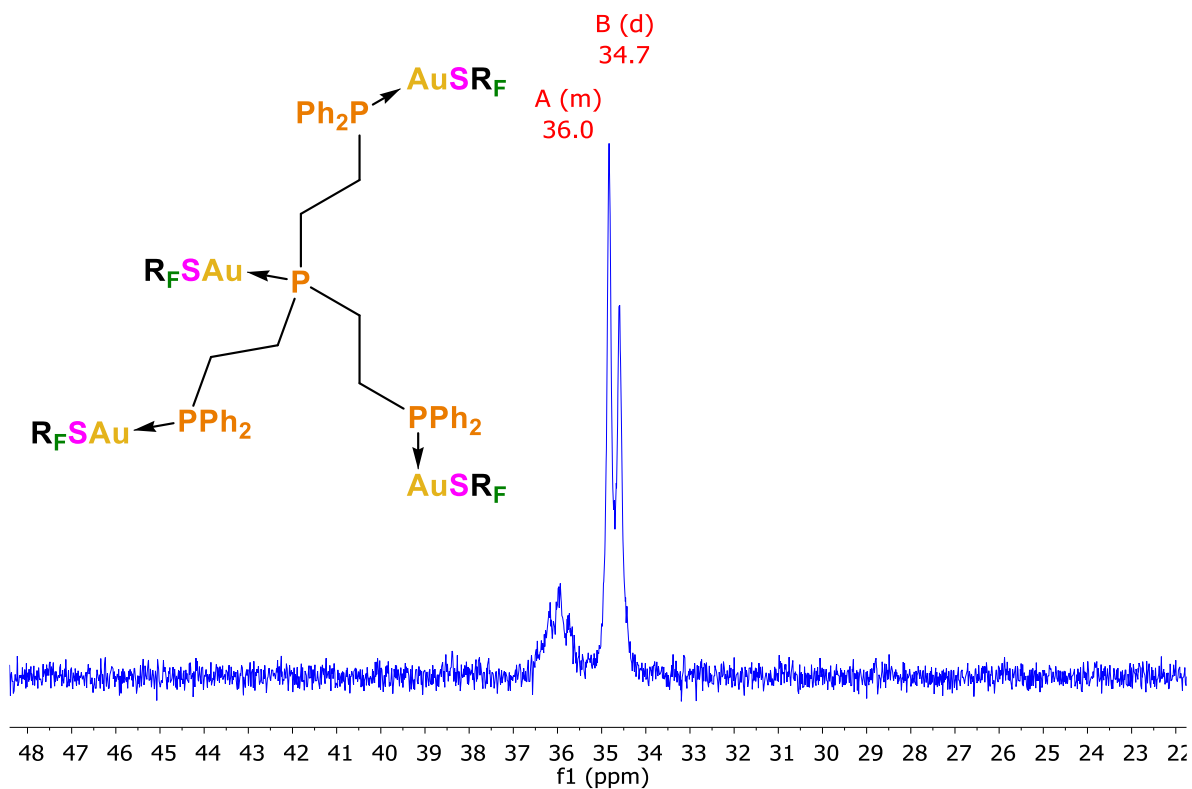


Figura 27. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ **AuD5**.

Al igual que en el compuesto **AuD5**, las señales en RMN de los distintos núcleos (^1H , ^{19}F y ^{31}P) observadas para el resto de los compuestos concuerdan con lo esperado. La Tabla 2 muestra los desplazamientos de las señales observadas en los espectros de los distintos núcleos de los respectivos compuestos.

Tabla 2. Tabla de desplazamiento de RMN de los distintos núcleos.

Compuesto	Desplazamiento RMN (ppm)						³¹ P
	¹ H		¹⁹ F				
	(integración)		(integración)				
	aromático	alifático	Orto	Para	Meta		
AuC1	7.67 (12) y 7.46 (18)	3.18 (6)	1.08 (3)	-131.8 (2)	-55.6 (3)	-143.8 (2)	21.7
AuC2	7.68 (12) y 7.45 (18)	3.21 (6)	1.05 (3)	-132.6 (2)	-162.6 (1)	-164.0 (2)	20.6
AuC3	7.71 (12), 7.43 (18) y 6.69 (3)	3.28 (6)	1.07 (3)	-134.9 (1)	-----	-140.9 (1)	20.9
AuC4	7.22 (12), 7.43 (21), 6.70 (3) y 6.63 (3)	3.32 (6)	1.03 (3)	-100.3 (1)	-116.5 (1)	-----	21.6
AuC5	7.68 (12), 7.47 (6), 7.42 (12), 7.19 (3), 7.11 (3) y 6.80 (3)	3.26 (6)	1.04 (3)	-----	-145.3 (1)	-138.6 (1)	21.6
AuC6	7.78 (12), 7.59 (3), 7.41 (21), 6.96 (3) y 6.90 (3)	3.40 (6)	1.01 (3)	-104.8	-----	-----	20.8
AuC7	7.73 (12), 7.45 (6), 7.40 (12), 7.28 (3), 7.20 (3), 7.00 (3) y 6.68 (3)	3.34 (6)	1.06 (3)	-----	-----	-114.2	22.3
AuC8	7.72 (12), 7.42 (24), 6.76 (6)	3.32 (6)	1.02 (3)	-----	-120.7	-----	22.2
AuC9	7.78 (12), 7.55 (6), 7.39 (18), 7.09 (6) y 7.00 (3)	3.41 (6)	1.02 (3)	-----	-----	-----	22.8

AuD1	7.71 (12), 7.51 (6) y.45 (12)	2.89 (6)	2.30 (6)	-131.7 (2)	-55.6 (3)	-143.6 (2)	35.8 (1) y 34.2(3)
AuD2	7.59 (12), 7.50 (6), 7.44 (12)	2.82 (6)	2.23 (6)	-132.6 (2)	-162.3 (1)	-163.8 (2)	36.3 (1) y 34.6 (3)
AuD3	7.71 (12), 7.45 (6), 7.41 (12) y 6.65 (4)	2.79 (6)	2.25 (6)	-132.9 (1)	-----	-140.8 (1)	35.8 (1) y 34.2 (3)
AuD4	7.68 (12), 7.48 (10), 7.38 (12) y 6.59 (8)	2.78 (6)	2.17 (6)	-100.3 (1)	-116.2 (1)	-----	35.8 (1) y 34.2 (3)
AuD5	7.67 (12), 7.50 (6), 7.40 (12), 7.22 (4), 7.12 (4) y 6.78 (4)	2.86 (6)	2.21 (6)	-----	-144.9 (1)	-138.2 (1)	35.8 (1) y 34.2 (3)
AuD6	7.70 (12), 7.61 (4), 7.38 (20) y 6.92 (4), 6.84 (6)	2.79 (6)	2.22 (6)	-104.6	-----	-----	35.8 (1) y 34.2 (3)
AuD7	7.66 (12), 7.44 (6), 7.36 (12), 7.21 (8), 6.93 (4) y 6.63 (4)	2.81 (6)	2.20 (6)	-----	-----	-113.8	35.8 (1) y 34.2 (3)
AuD8	7.65 (12), 7.46 (6), 7.39 (20) y 6.69 (8)	2.82 (6)	2.18 (6)	-----	-120.3	-----	35.8 (1) y 34.2 (3)
AuD9	7.68 (12), 7.52 (8), 7.43 (6), 7.35 (12) y 6.98 (12)	2.76 (6)	2.17 (6)	-----	-----	-----	35.8 (1) y 34.2 (3)

5.1.2 Compuestos de Plata

Infrarrojo

En el espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AgC2** (Figura 28) podemos observar en $\bar{\nu} = 3051$ una banda débil que corresponde a las vibraciones de estiramiento C-H aromáticas en los fenilos de la fosfina, en $\bar{\nu} = 2955$ y 2924 cm^{-1} dos señales débiles que corresponden a las vibraciones de estiramiento C-H del grupo CH_3 en la fosfina, en $\bar{\nu} = 1585$ y 1572 cm^{-1} se encuentran dos bandas que corresponden a la vibración C=C de los anillos aromáticos, en $\bar{\nu} = 1382$ cm^{-1} se observa una señal débil que corresponde a la vibración de flexión del grupo CH_3 , por último, las bandas más representativas y que pueden ayudar a la caracterización de los compuestos son las que corresponden a la absorción de la vibración C-F estas se encuentran en $\bar{\nu} = 1499, 1470, 1434$ y 964 cm^{-1} .⁸⁸

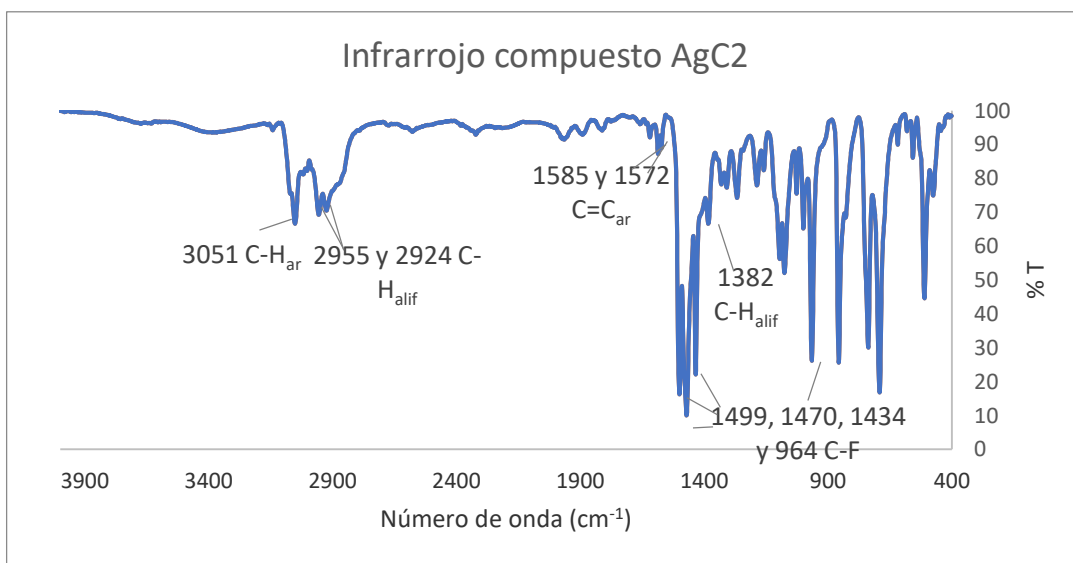


Figura 28. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AgC2**.

Las señales observadas en el compuesto **AgC2** concuerdan con lo esperado, así como las de los demás compuestos. En la Tabla 3 se encuentran las principales bandas de vibración para ambas series de compuestos de plata.

Tabla 3. Bandas de vibración principales de las series de compuestos AgCX y AgDX.

Compuesto	Bandas IR (cm ⁻¹)				
	C-H _{ar}	C-H	C=C _{ar}	C-H	C-F
AgC1	3052	2955 y 2924	1639 y 1619	1376	1468, 1434, 1318, 1122 y 968
AgC2	3051	2955 y 2924	1585 y 1572	1382	1499, 1470, 1434 y 964
AgC3	3051	2955 y 2923	1624 y 1583	1380	1477, 1433, 1420, 1161 y 1094
AgC4	3050 y 3017	2954 y 2923	1584	1411	1471, 1433, 1255, 1131, 1103 y 958
AgC5	3050	2954 y 2924	1586	1395	1489, 1433, 1264, 1189, 1094 y 897
AgC6	3051	2985, 2954 y 2924	1583	1380	1482, 1452, 1433, 1227, 1182 y 1085
AgC7	3050	2953 y 2923	1591 y 1566	1378	1462, 1433, 1253, 1204, 1093, 1056 y 873
AgC8	3051	2954 y 2923	1584	1390	1479, 1433, 1212 y 1082
AgC9	3045	2979, 2954 y 2925	1569	1411 y 1379	-----

AgD1	3072, 3052 y 3018	2933, 2910 y 2902	1643 y 1619	1375 y 1322	1470, 1433, 1114 y 965
AgD2	3053 y 3018	2933 y 2904	1570	1407 y 1383	1496, 1469, 1097, 1072 y 963
AgD3	3051 y 3021	2933 y 2903	1625 y 1582	1362	1476, 1432, 1418, 1163 y 1097
AgD4	3050 y 3017	2933 y 2909	1584 y 1571	1409 y 1310	1467, 1432, 1253, 1128 y 1108
AgD5	3070, 3051 y 3016	2902	1582	1408 y 1392	1484, 1432, 1262, 1185 y 1098
AgD6	3048 y 3014	2937 y 2902	1582 y 1570	1327	1477, 1453, 1431 y 1097
AgD7	3068, 3049 y 3015	2900	1590 y 1561	1408	1459, 1432, 1249 y 1097
AgD8	3068, 3050 y 3022	2933 y 2907	1583 y 1572	1409 y 1309	1473, 1432, 1207 y 1082
AgD9	3050 y 3001	2910 y 2890	1573	1408 y 1308	-----

Resonancia Magnética Nuclear

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **AgC3** (Figura 29) observamos para la parte alifática en $\delta = 2.03$ ppm un singulete que integra para 3 núcleos que corresponde a los hidrógenos del metilo (**A**); en $\delta = 2.70$ ppm hay una señal ancha que integra para 6 núcleos, que corresponde a los hidrógenos de los metilenos de la fosfina (**B**); en la región de los aromáticos aparece una señal en $\delta = 6.70$ ppm que integra para un núcleo que corresponde al hidrógeno en posición (para, **C**) del fragmento tiolato; por último, la señal que corresponde a los hidrógenos de los fenilos de la fosfina (**D**) aparece en $\delta = 7.30$ y se observa como un multiplete que integra para 30 núcleos. Las señales en campo alto entre 1.5 ppm y 0.5 ppm son debidas a grasa.

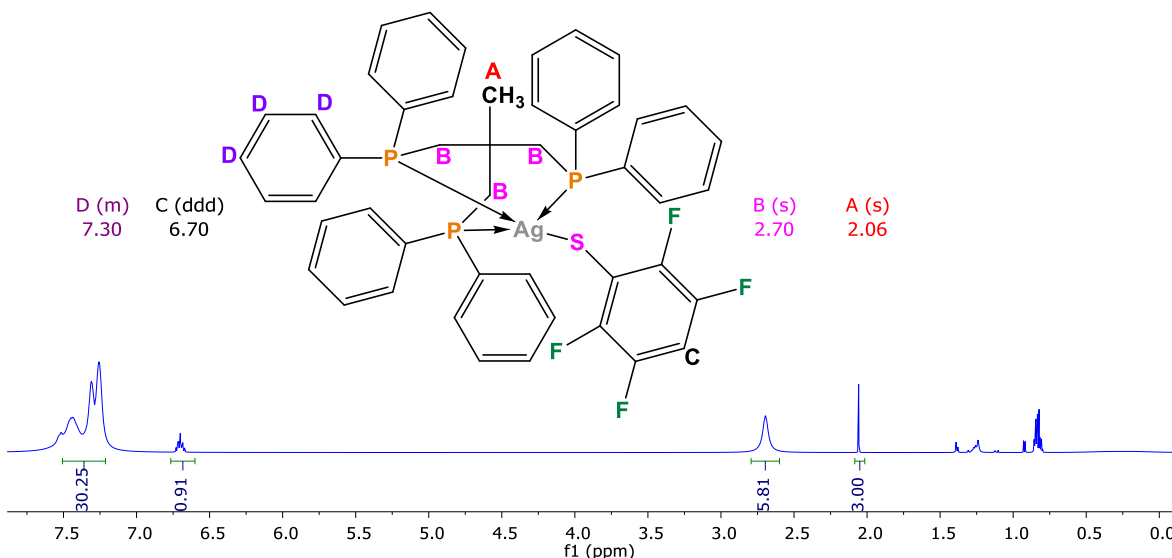


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{HF}_4)(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AgC3**.

En resonancia de ^{19}F del compuesto **AgC3** se pueden ver 2 señales en $\delta = -135.16$ y -143.99 ppm que corresponden a los cuatro átomos de flúor de la parte del tiolato de la molécula (Figura 30), la señal que se encuentra en -135.16 ppm corresponde a los flúor en posición 2, 6 (orto) y la señal en -146.99 a los dos flúor en posición 3, 5 (meta).

Por último, en resonancia de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **AgC5** (Figura 30) se encuentra una señal en $\delta = -17.5$ ppm, esto debido a que los tres átomos de

fósforo son magnéticamente equivalentes. Debido a que los átomos de fósforo se encuentran a cuatro enlaces de distancia en esta fosfina no es posible observar un acoplamiento entre dichos átomos de fósforo, además, se puede observar que la señal es ancha, por lo que no se observa el acoplamiento con el átomo de plata.

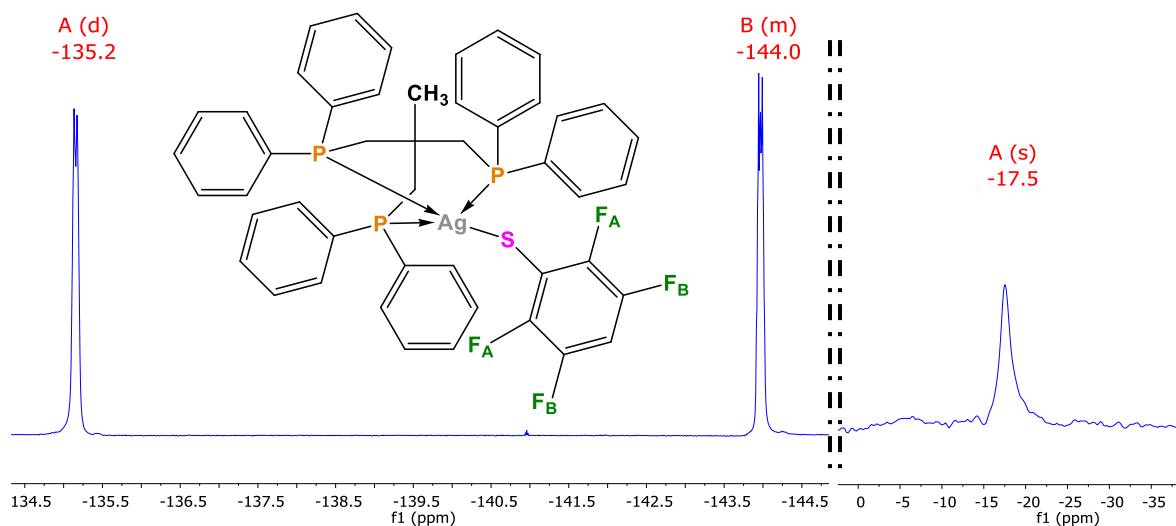


Figura 30. Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto [Ag(SC₆HF₄)(κ³-CP₃)] **AgC3** (a la izquierda) y Espectro de RMN de ³¹P{¹H} del compuesto [Ag(SC₆H₃F₂-3,4)(κ³-CP₃)] **AgC5** (a la derecha).

Tabla 4. Desplazamientos de los distintos núcleos para la serie AgCX.

Compuesto	Desplazamiento RMN (ppm)						
	¹ H		¹⁹ F			³¹ P	
	(integración)		(integración)				
	aromático	alifático		Orto	Para	Meta	
AgC1	7.32 (30)	2.70 (6)	2.03 (3)	-134.2 (2)	-55.5 (3)	-148.1 (2)	-25.8
AgC2	7.32 (30)	2.70 (6)	2.06 (3)	-134.9 (2)	-170.0 (1)	-167.8 (2)	-12.9
AgC3	7.30 (30) y 6.70 (1)	2.70 (6)	2.06 (3)	-135.2 (1)	-----	-144.0 (1)	-16.4
AgC4	7.45 (1), 7.29 (30), 6.53 (1) y 6.25 (1)	2.66 (6)	2.03 (3)	-101.6 (1)	-120.8 (1)	-----	-17.3
AgC5	7.31 (30), 7.14 (1), 7.05 (1) y 6.46 (1)	2.63 (6)	2.04 (3)	-----	-149.2 (1)	-141.0 (1)	-17.5
AgC6	7.53 (1), 7.32 (30), 7.08 (1), y 6.92 (2)	2.64 (6)	2.01 (3)	-119.6	-----	-----	-25.7
AgC7	7.33 (30), 7.14 (1), 7.08 (1), 6.63 (1) y 6.44 (1)	2.61 (6)	2.06 (3)	-----	-----	-116.1	-17.1
AgC8	7.29 (32) y 6.34 (2)	2.58 (6)	2.02 (3)	-----	-123.6	-----	-17.8
AgC9	7.30 (35)	2.28 (6)	2.02 (3)	-----	-----	-----	-----

5.2 Resonancia magnética nuclear

Serie CP₃-Au-SR_F

En RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ podemos observar tendencias en el desplazamiento químico de las señales con el grado de fluoración en las moléculas. Para la serie CP₃-Au-SR_F, podemos observar como a medida que disminuye el grado de fluoración en el grupo tiolato la señal de fósforo se desplaza hacia campo bajo (mayores partes por millón, Figura 31), lo que significa que el átomo de fósforo se encuentra más desprotegido. Este desplazamiento es inesperado, debido a que se esperaba que a mayor grado de fluoración el desplazamiento fuera hacia campo bajo (más partes por millón), por un efecto inductivo por parte del flúor.

Figura

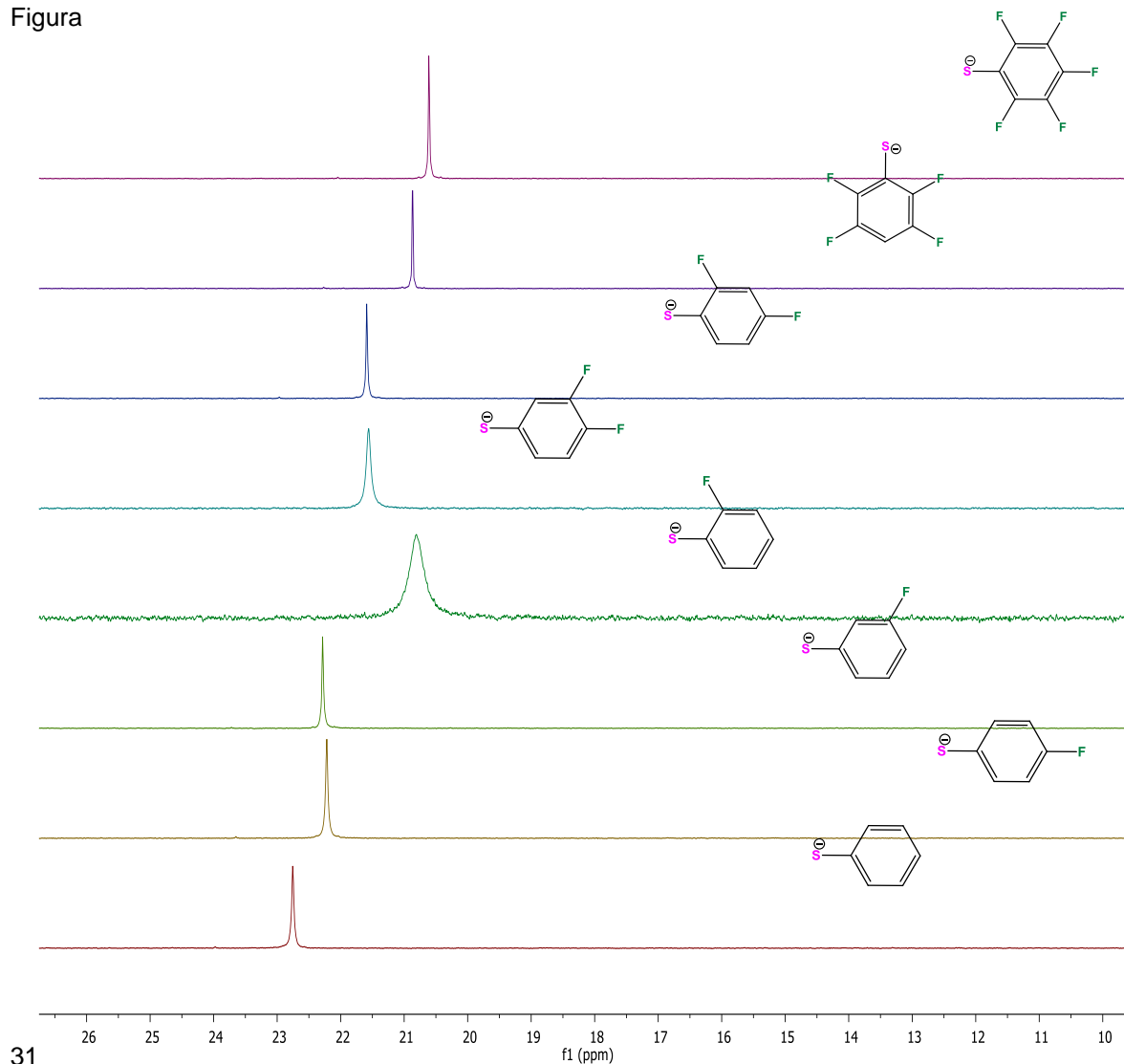


Figura 31. Apilamiento de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la serie de compuestos $\text{CP}_3\text{-Au-SR}_F$ donde se observa el desplazamiento de la señal en los distintos espectros.

Para explicar esto se realizó el cálculo de la carga de Mulliken[Ⓒ] para el sistema molecular Au-SR_F de manera simplificada, para observar el efecto que tiene el cambio en la cantidad y posición de los átomos de flúor en el oro. Se puede notar que conforme aumenta la cantidad de átomos de flúor en el tiolato, es decir, conforme aumenta el carácter electroattractor, aumenta la carga positiva en el átomo de oro. Podemos correlacionar este dato de la carga de Mulliken para el átomo de oro con el desplazamiento de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ como se observa en la siguiente gráfica (Figura 32).

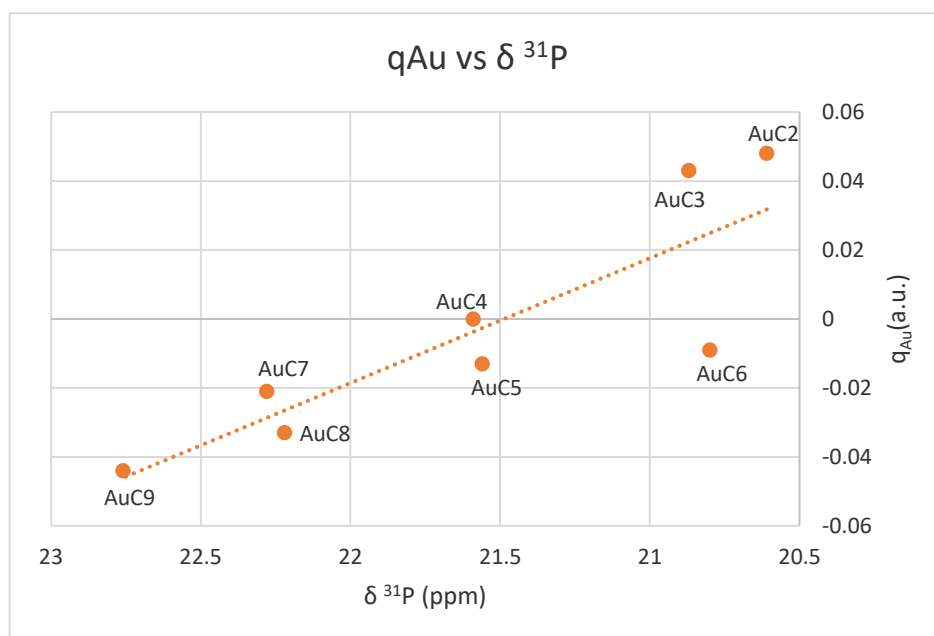


Figura 32. Correlación observada entre el desplazamiento de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la serie $\text{CP}_3\text{-Au-SR}_F$ con la carga de Mulliken calculada en el átomo de oro en los sistemas Au-SR_F correspondientes.

Se puede observar en la gráfica que cuando el desplazamiento de la señal de fósforo en resonancia aparece a mayores partes por millón la carga en el átomo de oro es menor. Moreno-Alcántar y colaboradores¹⁴ encontraron una relación entre el ligante aniónico unido al átomo de oro y el desplazamiento de la señal de

[Ⓒ] Carga de Mulliken calculada en la optimización del tiolato de oro molecular correspondiente utilizando el funcional B3LYP con la base LanL2DZ como están implementada en Gaussian09.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, por medio de la electronegatividad de equilibrio del átomo de fósforo (esta propiedad es resultado de la suma de las electronegatividades de los grupos enlazados al átomo de fósforo según Tong et al.⁸⁹), al cambiar de ligante aniónico de cloruro a azufre el carácter electrodonador del grupo aniónico aumenta, lo que provoca que la densidad electrónica en el oro aumente y a su vez la electronegatividad del metal disminuya marcadamente. Esto tiene como consecuencia, que la electronegatividad de equilibrio del átomo de fósforo se reduzca y, por ende, se desproteja más el núcleo de P y la señal en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparezca a campo bajo (mayores partes por millón).

Si el grupo tiolato tiene unidos grupos electroattractores como el flúor, provocará que el azufre no sea tan buen donador de densidad electrónica y por ello la densidad electrónica en el metal disminuya (aumentando la carga), lo que provocaría un desplazamiento de la señal hacia campo alto, de acuerdo con lo discutido anteriormente. Lo que explicaría la tendencia observada en la gráfica anterior de la serie $\text{CP}_3\text{-Au-SR}_F$ (Figura 32).

Serie $\text{CP}_3\text{-Ag-SR}_F$

Por otro lado, en la serie de compuestos $\text{CP}_3\text{-Ag-SR}_F$ el desplazamiento químico de la señal de la fosfina coordinada al metal no varía mucho en comparación con la fosfina libre, a diferencia de la serie de compuestos $\text{CP}_3\text{-Au-SR}_F$, es decir, las señales de los compuestos de coordinación siguen estando a campo alto (Figura 33). Además, podemos observar que en los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de algunos compuestos aparece una pequeña señal a mayores ppm. En el trabajo de Montes y colaboradores⁸⁴ proponen que dependiendo del ligante aniónico en el compuesto, la fosfina CP_3 puede coordinarse por los 3 átomos de fósforo o solamente por 2 de estos a un centro metálico. Es por esto por lo que se propone que en disolución existe un equilibrio entre la especie monomérica y la especie dimérica como el de la Figura 34 para explicar esa señal a mayores partes por millón.

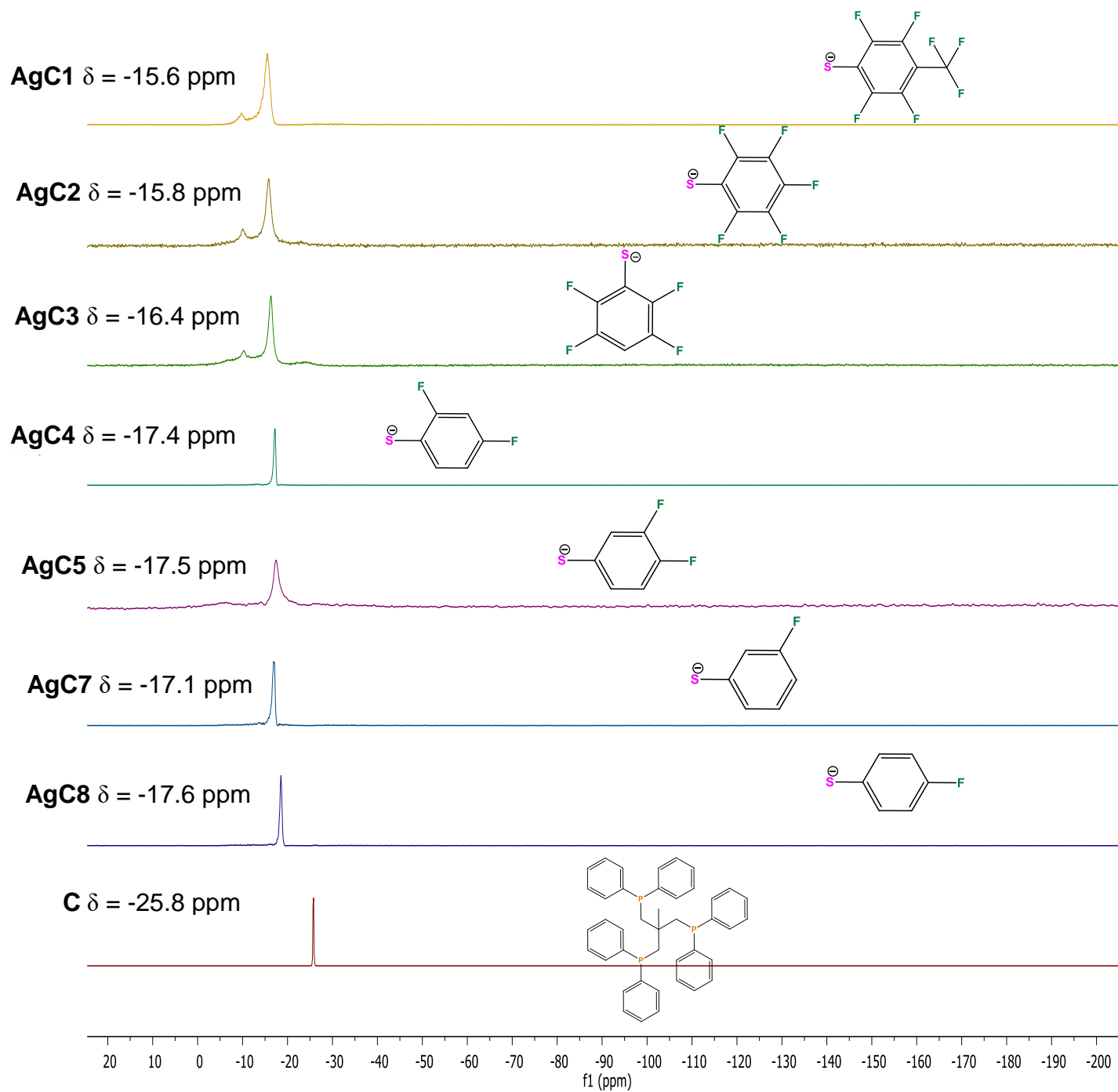


Figura 33. Apilamiento de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la serie de compuestos $\text{CP}_3\text{-Ag-SR}_F$ donde se observa que el desplazamiento de la señal en todos los casos se encuentra en ppm negativas.

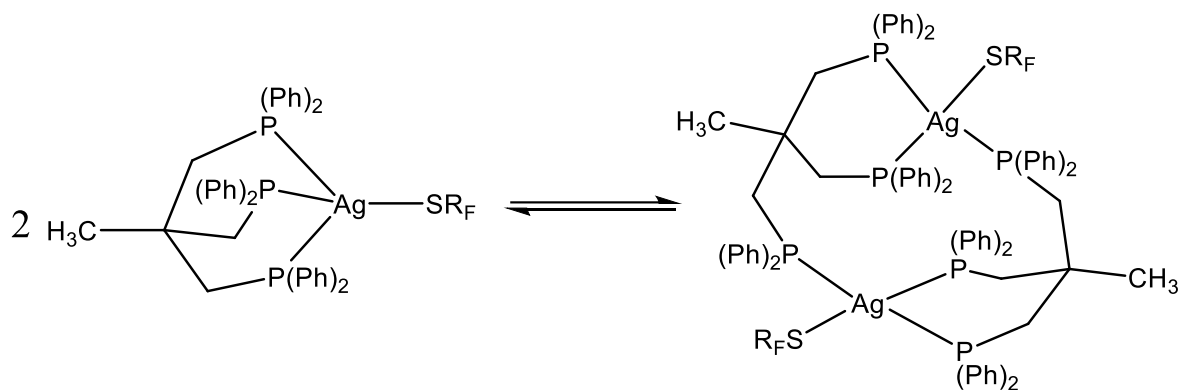


Figura 34. Equilibrio propuesto para algunos compuestos de la serie $CP_3\text{-Ag-SR}_F$.

Adicionalmente, en esta serie de compuestos, se observa que mientras disminuye el grado de fluoración en el anillo del tiolato la señal de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se recorre a campo alto (menores partes por millón), es decir, el átomo de fósforo se protege más (Figura 33). Sin embargo, el desplazamiento de la señal no es tan notorio, además en la Figura 33 no se pueden observar los acoplamiento Ag-P y se observan dos señales de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, todo esto producto del equilibrio en disolución de diversas especies, por lo que no es posible establecer una tendencia clara del efecto del ligante fluorado sobre el desplazamiento de la señal de fósforo. A diferencia de la serie $CP_3\text{-Au-SR}_F$ en la que en disolución se puede observar una sola especie y por lo tanto, establecer una tendencia entre el desplazamiento de la señal de fósforo con respecto al grado de fluoración en el ligante tiolato.

Serie $PP_3\text{-Au-SR}_F$

En esta serie de compuestos, debido a que en la fosfina hay dos fósforos magnéticamente distintos, en los espectros de RMN de ^{31}P se puede observar el acoplamiento entre dichos átomos de fósforo por medio del ángulo diedro, este también es llamado ángulo de torsión y es definido por tres enlaces consecutivos que conectan a cuatro átomos. Por convención de la IUPAC⁹⁰ el ángulo diedro es positivo para la diferencia en sentido de las manecillas del reloj de los enlaces (primero y tercero) que forman dicho ángulo.

Las constantes de acoplamiento y el ángulo diedro de los núcleos acoplados tienen una relación establecida mediante la ecuación de Karplus (Figura 35), hoy

en día para protón es bien sabido que existe una relación por medio de la ecuación de Karplus⁹¹ entre el ángulo diedro y las constantes de acoplamiento (J). Se esperaría que la constante de acoplamiento crezca considerablemente cuando los ángulos diedros son cercanos a 180° o a 0° y que cuando el ángulo diedro sea de 90° los valores de las constantes sean pequeños.

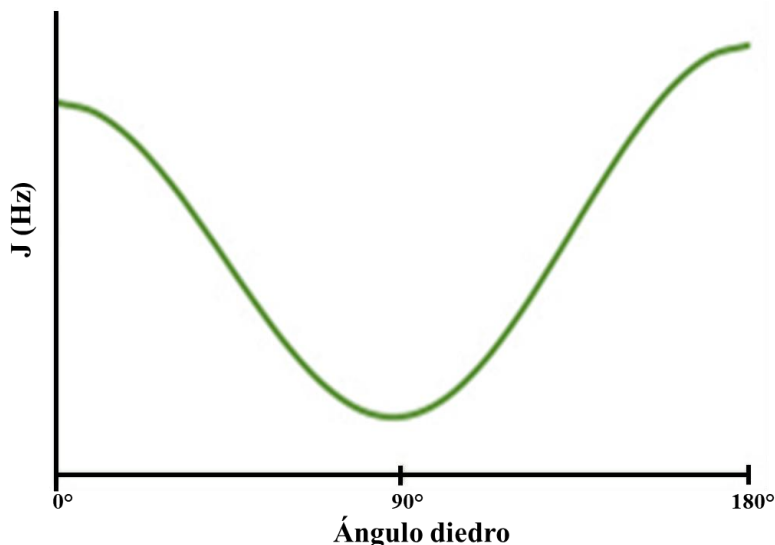


Figura 35. Curva de la ecuación de Karplus, la cual relaciona el ángulo diedro con la constante de acoplamiento a 3 enlaces de distancia (${}^3J_{AB}$).

Sin embargo, esta relación existe para distintos núcleos además de protón, como por ejemplo: ${}^3J_{NC}$, ${}^3J_{CC}$, ${}^3J_{PC}$, ${}^3J_{PP}$.⁹²⁻⁹⁴ Para los distintos núcleos se ha observado que la relación entre el ángulo diedro y las constantes de acoplamiento tiene un comportamiento análogo a la curva de Karplus (Figura 36) que presenta el ya conocido protón.

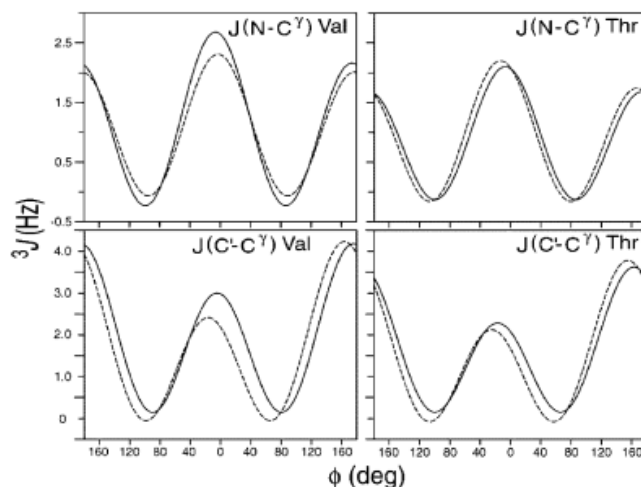


Figura 36. Ilustración de las diferentes curvas de Karplus para acoplamientos de distintos núcleos.

En este contexto, para la serie de compuestos de la fosfina PP_3 observamos que uno de los cuatro átomos de fósforo es magnéticamente distinto a los otros tres, lo que provoca dos señales en los espectros, más atrás. Los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de esta serie presentan los patrones esperados para un sistema de espines AB_3 . Dado que la relación $\Delta\nu/J$ es pequeña los espectros presentan patrones de acoplamiento de orden superior. En la Tabla 5 se muestran los valores de desplazamiento de las señales A, B y el valor estimado de la constante de acoplamiento $^3J_{AB}$, se puede notar que los valores de las constantes de acoplamiento varían entre sí, estos valores reproducen de buena manera el espectro experimental mediante una simulación[®] (Figura 37).

Tabla 5. Multipletes observados en los espectros de ^{31}P -RMN.

<i>Tiolato (Compuesto)</i>	δA (ppm)	δB (ppm)	$^3J_{AB}$ (Hz)
<i>SC₆F₄(CF₃)-4 (AuD1)</i>	35.83	34.15	175
<i>SC₆F₅ (AuD2)</i>	36.32	34.58	100
<i>SC₆HF₄ (AuD3)</i>	35.81	34.97	130
<i>SC₆H₃F₂-2,4 (AuD4)</i>	36.52	35.31	130
<i>SC₆H₃F₂-3,4 (AuD5)</i>	35.99	34.71	140
<i>SC₆H₄F-2 (AuD6)</i>	37.36	35.01	-----
<i>SC₆H₄F-3 (AuD7)</i>	36.42	35.28	135
<i>SC₆H₄F-4 (AuD8)</i>	36.64	35.2	140
<i>SC₆H₅ (AuD9)</i>	36.61	35.59	130

[®] Utilizando el simulador libre: <https://www.nmrdb.org/simulator/index.shtml?v=v2.87.7>

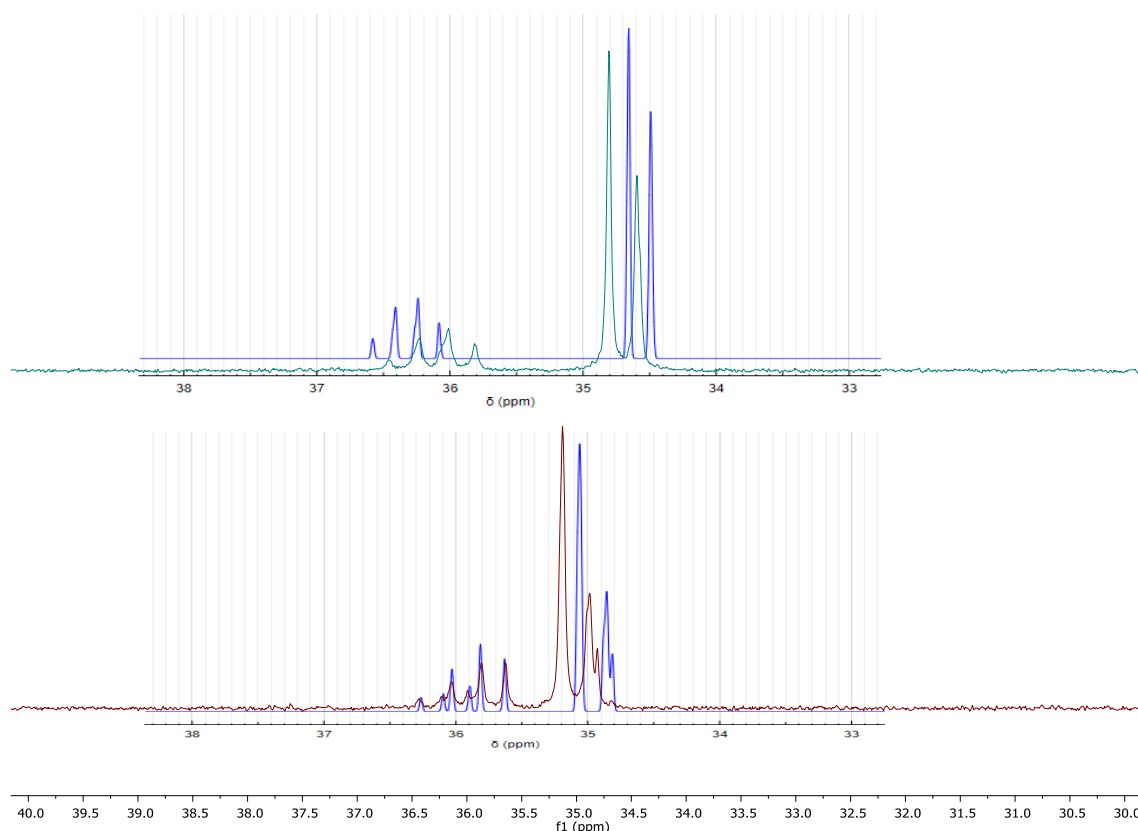


Figura 37. Comparación de los espectros simulados del compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{F}_5)_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ **AuD2** (arriba) y $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{HF}_4)_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ **AuD3** (abajo), con los respectivos espectros experimentales. De color rojo y verde y los simulados de color azul.

En el trabajo doctoral de Moreno-Alcántar⁹⁵ se realizó un estudio con la fosfina bis-2-difenilfosfinoetil-fenilfosfina (PP_2) en donde se observó que distintos compuestos de la misma serie presentaron acoplamientos muy diferentes (~ 49 y ~ 160 Hz). En dicho trabajo también se realizó la optimización del sistema $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_5)_3(\text{PP}_2)]$ en el cual se calculó el ángulo diedro con y sin interacciones aurofílicas, dando como resultado valores entre $60\text{-}80^\circ$ cuando había interacciones aurofílicas y entre $160\text{-}175^\circ$ cuando no había estas interacciones. Con estos resultados y de acuerdo con Karplus se pudo proponer el relacionar la constante de acoplamiento con el ángulo diedro, teniendo así que en ese sistema $\text{PP}_2\text{-Au-SR}_F$ los valores de constante de acoplamiento ~ 50 Hz podrían deberse cuando hay interacciones aurofílicas y cuando los valores se encuentran entre 150 y 165 Hz no se presentan dichas interacciones.

En el caso particular de este trabajo se tienen los valores estimados de $^3J_{\text{P-P}}$ para la serie de compuestos $\text{PP}_3\text{-Au-SR}_F$, los cuales se encuentran entre 100 y 175 Hz.

Con lo discutido anteriormente se puede sugerir que la constante de acoplamiento estimada en este caso podría indicar que en disolución la molécula se encuentra con un ángulo diedro diferente de 0° y en una conformación que no promueva las interacciones aurofílicas intramoleculares en disolución.

Con un estudio de resonancia a temperatura variable se podría observar si es posible que esta constante de acoplamiento P-P cambie y tenga valores bajos lo que indicaría un cambio conformacional en la molécula que podría originar interacciones aurofílicas en disolución.

5.3 Cristalografía

En los compuestos de oro las interacciones aurofílicas son unas de las interacciones de mayor interés, pero no son las únicas que se presentan y en diversas ocasiones otras interacciones (como las Au-S) pueden evitar que aparezcan las interacciones entre átomos de oro.

Otras interacciones importantes para considerar son los puentes de hidrógeno, o enlaces de hidrógeno. En este caso, un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo (o grupo electroattractor) es atraído por un dipolo, molécula o grupo funcional vecino, por lo general este último tiene pares de electrones libres. Esta interacción tan peculiar tiene un gran efecto en las propiedades de los compuestos si dicha interacción es fuerte, por ejemplo, en el caso del agua provoca que su punto de ebulición sea de 100°C . Una forma de saber que tan fuerte es este enlace de hidrógeno es por medio de la energía de estos; la distancia entre el hidrógeno y el átomo aceptor; la distancia entre el átomo enlazado al hidrógeno y el átomo aceptor del hidrógeno o por el ángulo de los enlaces, esto se resume en la Tabla 6.⁹⁶

Tabla 6. Propiedades de las interacciones de enlace de hidrógeno (A-H = enlace de hidrógeno ácido, B = enlace de hidrógeno básico).

	Fuerte	Moderado	Débil
Interacción A-H...B	Principalmente covalente	Principalmente electrostática	Electrostática
Energía de enlace (kJ/mol)	60-120	16-60	<12
Distancias de enlace (Å)			
H...B	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
A...B	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulos de enlace (°)	175-180	130-180	90-150

A continuación, se muestran los modelos de conectividad de unos compuestos y se analizarán las estructuras cristalinas que se lograron obtener.

Estructura cristalina de la serie [Au₃(SR_F)₃(κ³-CP₃)]

Se lograron obtener las estructuras cristalinas de [Au₃(SC₆H₃F_{2-3,4})₃(κ³-CP₃)] **AuC5** y [Au₃(SC₆H₄F-3)₃(κ³-CP₃)] **AuC7** (Figura 38). En ambos casos se puede observar el mismo tipo de estructura, en donde cada fosfina al ser tridentada se coordina por cada átomo de fósforo a un átomo de oro y este a su vez se coordina a un ligante tiolato, el oro presenta una geometría lineal con dos tipos de ligantes, uno de carácter aniónico (tiolato) y el otro de carácter neutro (fosfina).

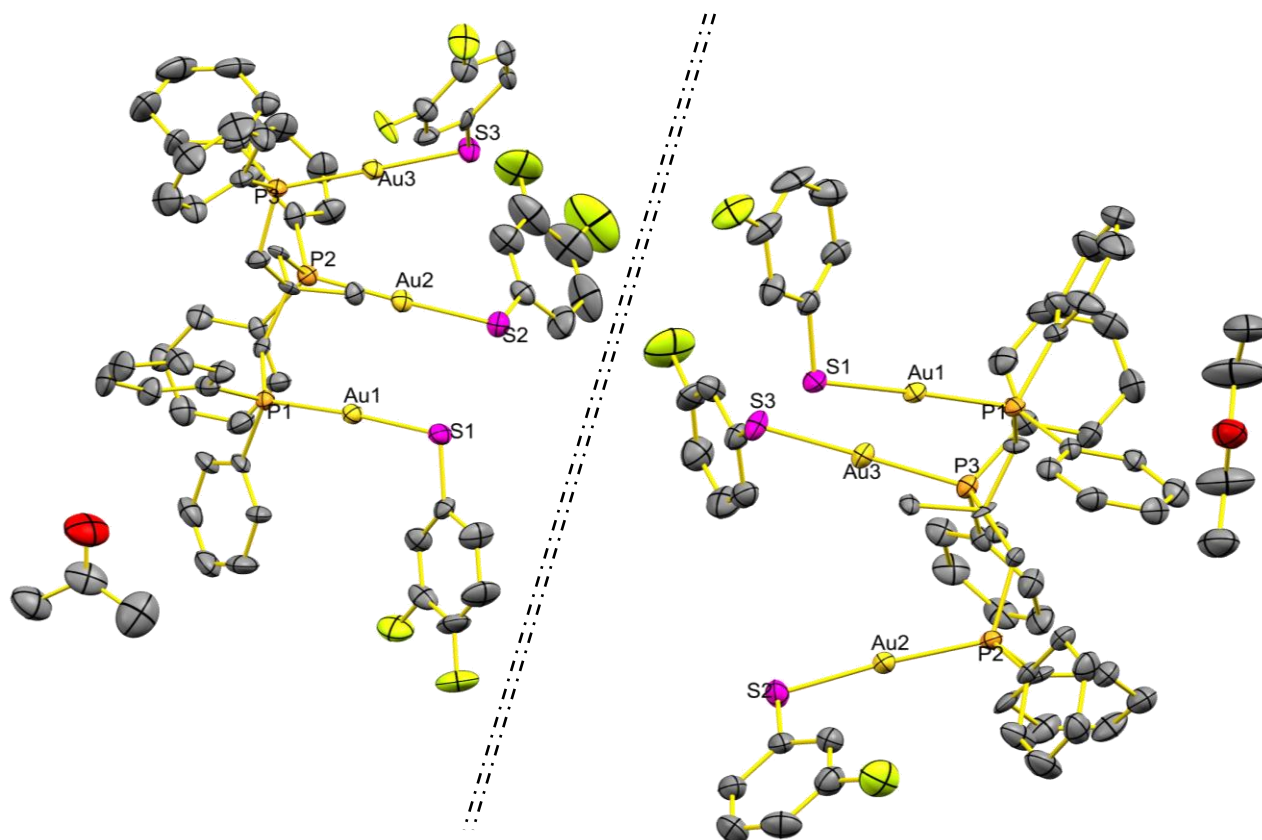


Figura 38. Estructuras moleculares de los compuestos $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ **AuC5** a la izquierda y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ **AuC7** a la derecha (modelo ORTEP al 60 %).

Las distancias principales en los compuestos son las que corresponden a los enlaces P-Au y Au-S, estas se resumen en la Tabla 7 para los dos compuestos ya mencionados de los que se tiene la estructura molecular. Las distancias de los enlaces P-Au tienen un valor entre 2.258(2) a 2.262(2) Å en el compuesto **AuC5** y de 2.248(2) a 2.258(2) Å en el compuesto **AuC7**. Por otro lado, las distancias de los enlaces Au-S en el compuesto **AuC5** son de 2.296(2) Å y para el compuesto **AuC7** las distancias se encuentran entre 2.285(2) y 2.310(2) Å. Se puede notar que no hay un cambio significativo en las distancias entre ambos compuestos, además de que todas las distancias se encuentran en el promedio de longitud para las mismas.

Tabla 7. Distancias principales referentes a los enlaces P-Au y Au- S.

Compuestos	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \text{AuC5}$	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \text{AuC7}$
Átomos	Distancias (Å)	
P1-Au1	2.262(2)	2.256(2)
P2-Au2	2.258(2)	2.258(2)
P3-Au3	2.259(2)	2.248(2)
Au1-S1	2.296(2)	2.296(2)
Au2-S2	2.296(2)	2.310(2)
Au3-S3	2.302(2)	2.285(2)

Se puede observar que, estos compuestos son entidades diméricas, las cuales se forman por medio de interacciones intermoleculares Au...S en ambos casos. El compuesto **AuC5** presenta interacción por parte de los tres átomos de Au y los tres S de cada molécula, el Au1 interacciona con el S3 de la otra molécula presentando la interacción más corta Au-S en esta molécula con una distancia de 3.384(2) Å, el Au2 presenta una distancia de 3.399(2) Å con el átomo S1, por último, la distancia más grande la presentan los átomos Au3...S2 con una distancia de 3.476(2) Å (Figura 39).

Por otro lado, el compuesto **AuC7** solamente presenta interacciones por medio de dos átomos de Au y dos S por molécula, el Au1 interacciona con el S2 a una distancia de 3.438(2) Å, mientras que el Au2 presenta una distancia mayor de 3.497(2) Å, la distancia Au3...S2 es de 3.584(2) Å que es mayor a la suma de los radios de Van der Waals y por lo tanto ya no es una interacción tiofílica (Figura 39).

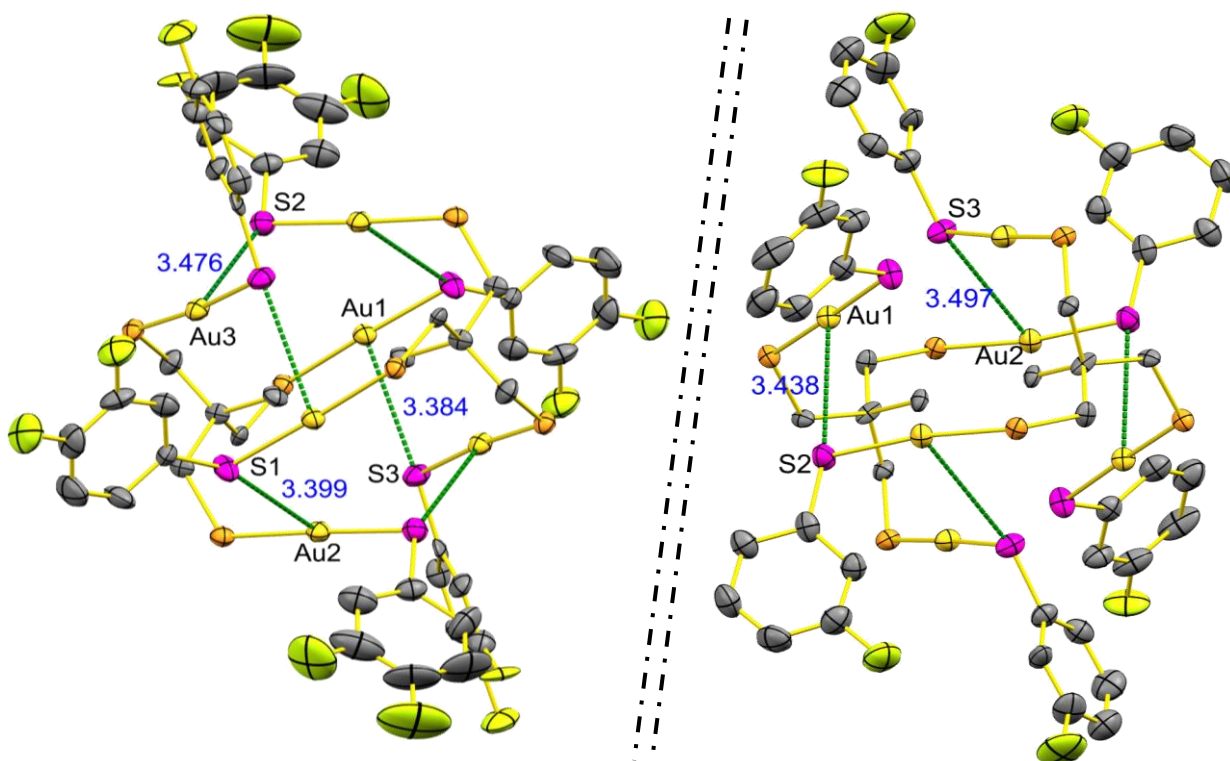


Figura 39. Estructura molecular de los compuestos [Au₃(SC₆H₃F_{2-3,4})₃(κ³-CP₃)] **AuC5** (izquierda) y [Au₃(SC₆H₄F-3)₃(κ³-CP₃)] **AuC7** (derecha), donde se muestran las interacciones Au-S (modelo ORTEP al 60 %, los hidrógenos y los fenilos de la fosfina se quitaron para mayor claridad).

Se podría esperar que los dímeros se formaran por medio de interacciones aurofílicas intermoleculares, sin embargo, en el compuesto **AuC5** las distancias Au...Au son 4.0851(5) Å y 4.2041(6) Å y en el compuesto **AuC7** las distancias entre centros metálicos son 4.0115(6) Å y 4.2080(6) Å. Dichas distancias entre átomos de oro son más grande que la suma de los radios de Van der Waals (>3.4 Å), por lo que las interacciones que se presentan son las Au-S (<3.46 Å), estas interacciones se resumen en la Tabla 8. Las interacciones Au...S provocan alrededor del átomo de oro una forma de "T" y esto mismo provoca una pequeña distorsión del ángulo S-Au-P entre 3 y 8 grados teniendo un rango desde 171.7° a 177.5° (Tabla 9) (Figura 40).

Tabla 8. Distancias principales de las interacciones intermoleculares.

Compuestos	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \text{ AuC5}$	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \text{ AuC7}$
Átomos	Distancias de interacciones (Å)	
Au1...S3	3.384(2)	3.438(2)
Au2...S1	3.399(2)	3.457(2)
Au3...S2	3.456(2)	3.584(2)*
Au1...Au2	4.0851(5)*	4.0115(6)*
Au2...Au3	4.2041(6)*	4.2080(6)*
Au...H	2.681	2.704
	2.708	2.768
	2.709	2.797

*Distancias mayores a la suma de los radios de Van der Waals de los átomos involucrados.

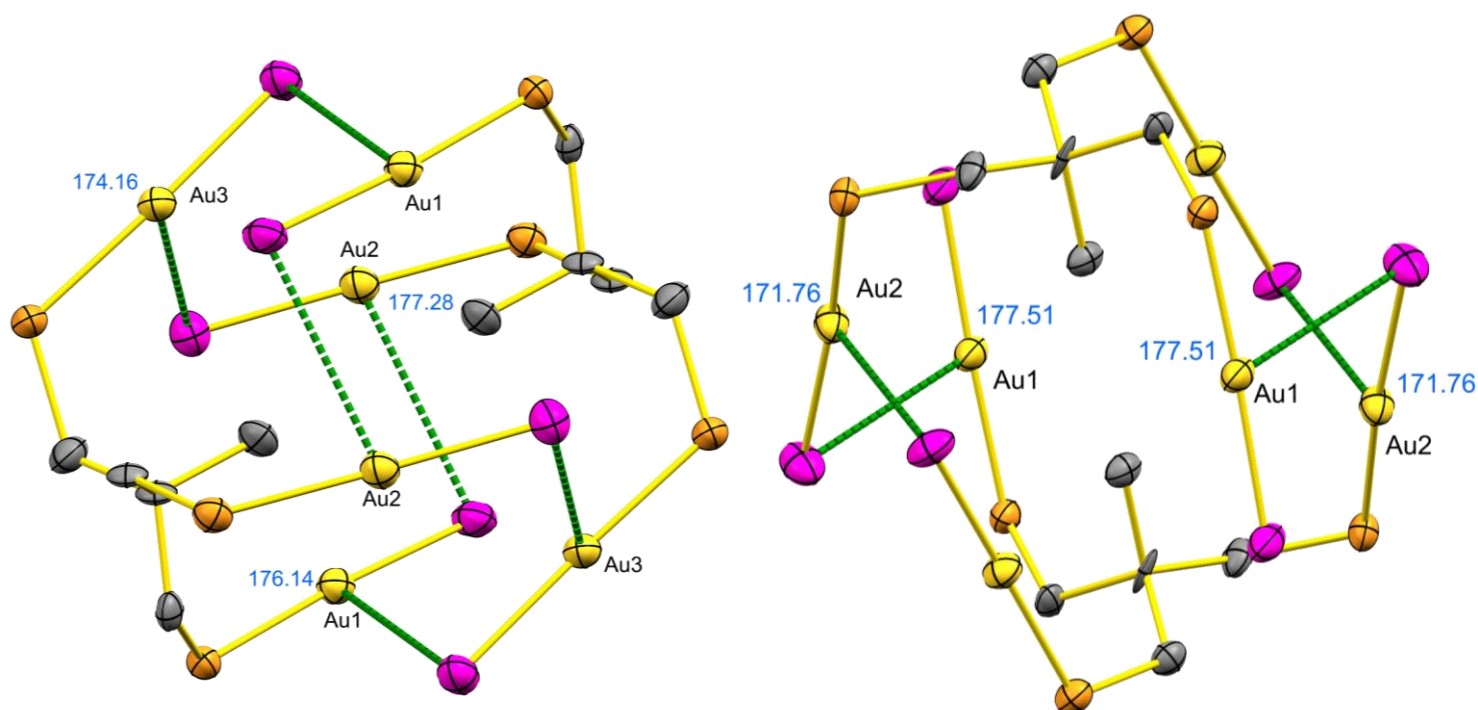


Figura 40. Estructura molecular de los compuestos $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \text{ AuC5}$ (izquierda) y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \text{ AuC7}$ (derecha), donde se muestra la forma de “T” alrededor del átomo de oro (modelo ORTEP al 60 %, los hidrógenos y los anillos aromáticos se quitaron para mayor claridad).

Esta interacción Au...S suele presentarse mucho en compuestos de oro con ligantes tiolato, esto debido a la gran afinidad que presenta el oro por el azufre. En trabajos realizados en el grupo de investigación^{15,95} se ha notado que en muchas ocasiones cuando se presentan estas interacciones tiofílicas, las interacciones

aurofílicas no se llevan a cabo. Si bien en ocasiones las dos interacciones podrían darse y cooperar en el arreglo cristalino en la mayoría de los casos solo prevalece una de las interacciones.

Otras interacciones destacables son las Au...H (Tabla 8). Estas interacciones se dan en ambas estructuras cristalinas y de manera intramolecular entre los átomos de oro y los hidrógenos del metilo de la fosfina (Figura 41), presentan una distancia aproximada entre 2.68 y 2.79 Å, que es menor a la suma de los radios de Van der Waals (2.86 Å)^{97,98}. Estas interacciones pueden ser promovidas por el arreglo que adopta la molécula, ya que al tener todos los anillos aromáticos del mismo lado provoca que el ángulo Au-P-C_{alif} se cierre hacia donde se encuentra el grupo menos voluminoso (CH₃), dicho ángulo debería ser de 120°, sin embargo, el ángulo se cierra hasta 4° dando un rango de 116° a 117°, y por lo mismo se acerca el átomo de oro a los hidrógenos del metilo y se da la interacción Au-H (los ángulos más relevantes se resumen en la Tabla 9).

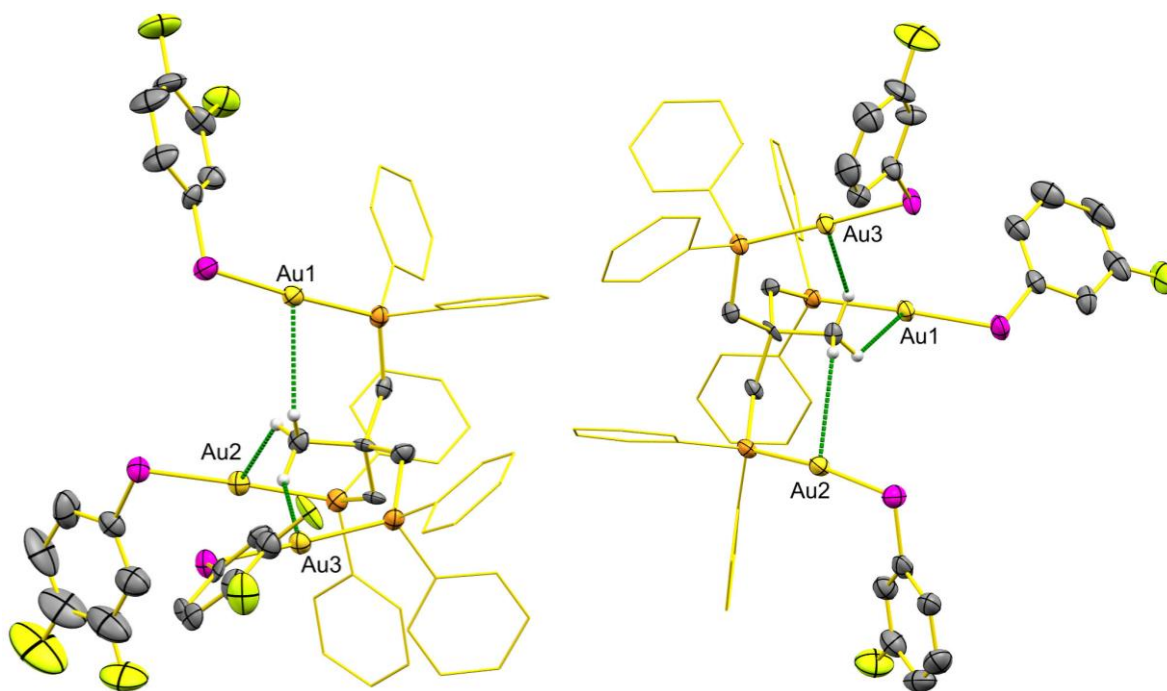


Figura 41. Estructura molecular de los compuestos $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC5** (izquierda) y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC7** (derecha), donde se muestran las interacciones Au-H (modelo ORTEP al 60 %).

Tabla 9. Resumen de ángulos principales en los compuestos **AuC5** y **AuC7**.

Compuestos	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \text{ AuC5}$	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \text{ AuC7}$
Átomos	Ángulos (°)	
P1-Au1-S1	176.14(8)	177.51(8)
P2-Au2-S2	177.28(8)	171.76(8)
P3-Au3-S3	174.16(8)	177.04(8)
Au1-P1-C7	116.8(2)	116.4(3)
Au2-P2-C9	116.8(3)	117.9(3)
Au3-P3-C28	116.2(3)	116.6(3)

Las interacciones Au...H sumadas a las interacciones Au...S impiden la formación de interacciones aurofílicas intermoleculares, esto podría explicarse por una ganancia energética en la formación del empaquetamiento cristalino que no se compensaría con la formación de las interacciones Au-Au.

Se puede observar que, estos compuestos cristalizaron con moléculas de disolvente en la estructura $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)] \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**AuC5** y **AuC7**, acetona y éter respectivamente), dichas moléculas de disolvente se encuentran en las respectivas redes intersticiales de los compuestos. Esto es interesante porque a pesar de que los cristales se obtuvieron por distintos métodos de cristalización y con diferentes mezclas de disolventes, ambos compuestos presentan estructuras cristalinas similares.

Dentro de las interacciones importantes de la estructura cristalina, además de las interacciones Au...S y Au...H, se encuentran los enlaces de hidrógeno los cuales pueden ayudar u evitar la formación de otras interacciones, así como estabilizar el empaquetamiento cristalino, estos se pueden dar debido a la presencia de los átomos de flúor en la molécula y por el disolvente atrapado en la estructura cristalina. En ambos casos el disolvente en la estructura cristalina tiene un átomo de oxígeno que es el que provoca dichos enlaces de hidrógeno.

En el compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_{2-3,4})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC5** (Figura 42) la molécula de acetona de disolvente que cristalizó en el empaquetamiento cristalino forma enlaces de hidrógeno entre el oxígeno de la acetona y los hidrógenos de los fenilos cercanos de las fosfinas. Los valores de distancia del enlace de hidrógeno ($\text{H}\cdots\text{O}$) van de 2.697-2.699 Å, las distancias entre los átomos C-O se encuentran entre 3.602-3.624 Å y el valor para ángulo C-H-O está entre 165.73° - 159.15° (Tabla 10).

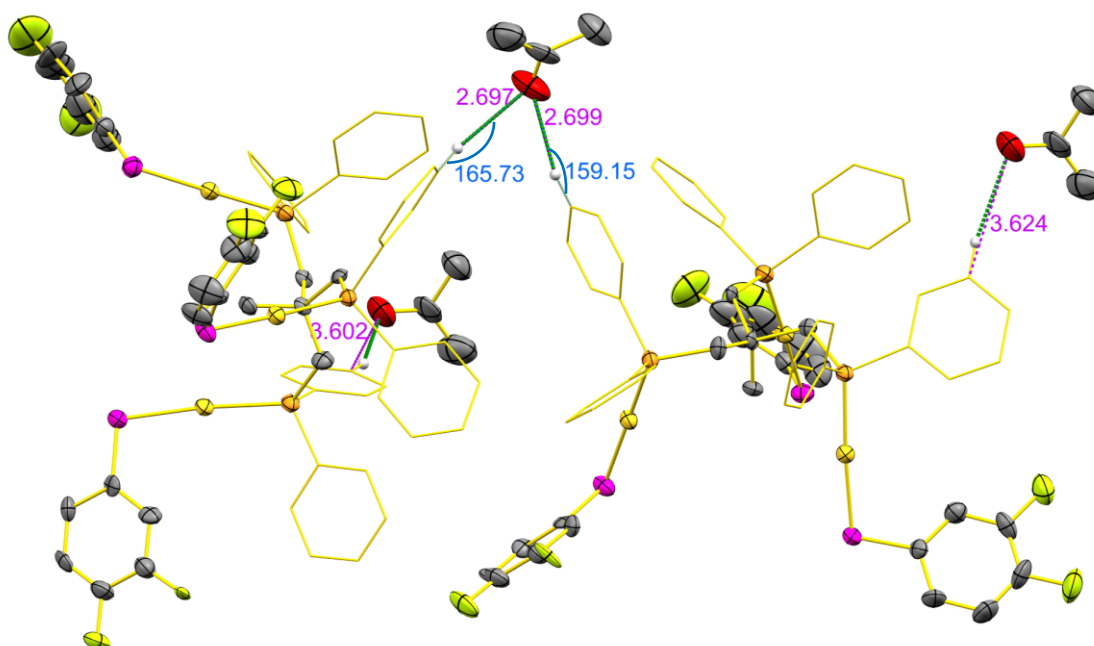


Figura 42. Estructura cristalina de $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_{2-3,4})_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC5**, en el cual se observan algunas de las interacciones $\text{O}\cdots\text{H}$ (verde), distancias (rosa) y ángulos (azul) referentes a los enlaces de hidrógeno (modelo ORTEP al 60%).

Por otro lado, los enlaces de hidrógeno formados por los átomos de flúor ($\text{H}\cdots\text{F}$) presentan distancias más cortas que las $\text{H}\cdots\text{O}$, cuyos valores se encuentran entre 2.467-2.653 Å para $\text{H}\cdots\text{F}$, respecto a los átomos C-F la distancia va de 3.011-3.464 Å y los ángulos de los átomos C-H-F tienen valores entre 109.9° - 154.2° (Figura 43, Tabla 10). Se pueden clasificar ambos enlaces de hidrógeno ($\text{H}\cdots\text{O}$ y $\text{H}\cdots\text{F}$) como débiles, tanto por las distancias $\text{H}\cdots\text{B}$, como la $\text{A}\cdots\text{B}$ y los ángulos entre los átomos involucrados, de acuerdo con lo descrito en la Tabla 6.⁹⁶

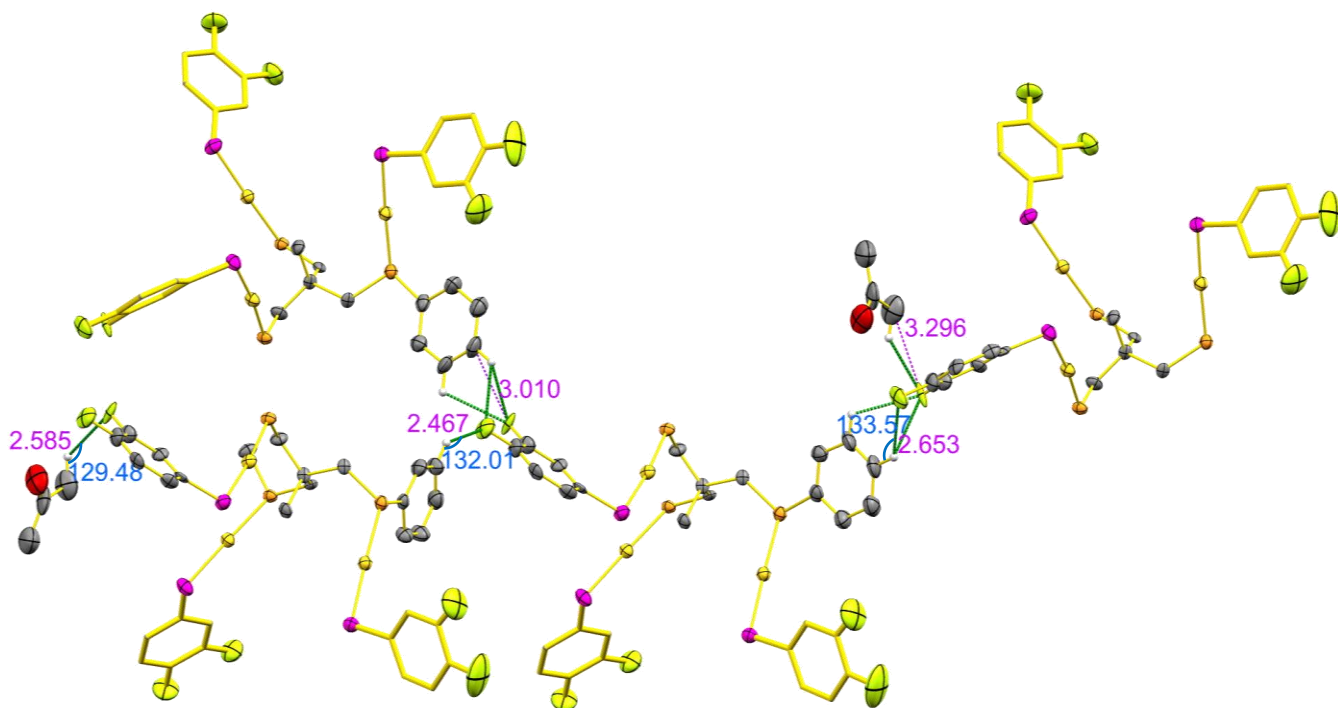


Figura 43. Estructura cristalina de $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC5**, en el cual se observan algunas de las interacciones $\text{F}\cdots\text{H}$ (verde), distancias (rosa) y ángulos (azul) referentes a los enlaces de hidrógeno (modelo ORTEP al 60%).

En el caso del sistema $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC7** (Figura 44), los enlaces de hidrógeno se forman con la molécula del disolvente éter y los fenilos cercanos de la fosfina. Los valores de distancias $\text{H}\cdots\text{O}$ van de 2.435-2.513 Å, la distancia para los átomos $\text{C}\cdots\text{O}$ se encuentran entre 3.318-3.343 Å, y los valores para el ángulo $\text{C-H}\cdots\text{O}$ son de 146.03°-154.49°. Por otra parte, los enlaces de hidrógeno debidos al enlace $\text{H}\cdots\text{F}$ tienen distancias de 2.457-2.618 Å para dichos átomos, en cuanto a los átomos $\text{C}\cdots\text{F}$ sus distancias van de 3.322-3.492 Å y los valores para el ángulo $\text{C-H}\cdots\text{F}$ se encuentra entre 151.36°-153.11° (Tabla 10). Al igual que en el caso anterior los valores indican que el enlace de hidrógeno es débil, según lo descrito en la Tabla 6.⁹⁶

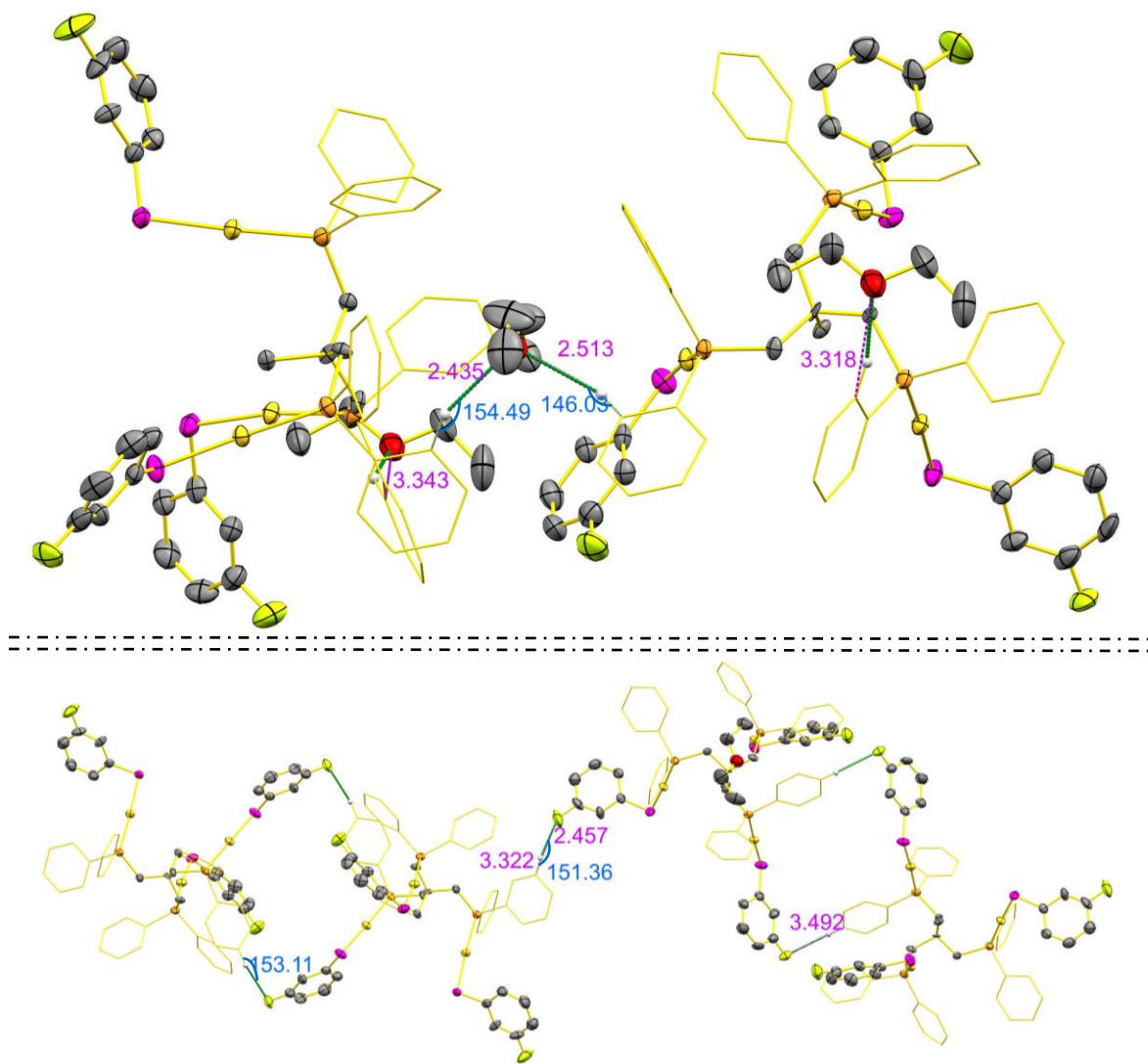


Figura 44. Estructura cristalina de $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC7**, en el cual se observan algunas de las interacciones (verde), distancias (rosa) y ángulos (azul) referentes a los enlaces de hidrógeno ($\text{H}\cdots\text{O}$ arriba y $\text{H}\cdots\text{F}$ abajo, modelo ORTEP al 60%).

Tabla 10. Distancias y ángulos referentes a los enlaces de hidrógeno.

	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ AuC5	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ AuC7
Átomos	Distancia (Å)	
H\cdotsO	2.697-2.699	2.435-2.513
C-O	3.602(2)-3.624(1)	3.318(8)-3.343(1)
H\cdotsF	2.467-2.653	2.457-2.618
C-F	3.011(2)-3.464(1)	3.322(1)-3.492(1)
	Ángulos (°)	
C-H-O	159.15-165.73	146.03-154.49
C-H-F	109.94-154.19	151.36-153.11

Estructura cristalina de la serie $[\text{Au}_4(\text{SR}_f)_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$

De esta serie de compuestos se logró obtener la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_4(\kappa^4\text{-PP}_3)] \text{ AuD5}$ (Figura 45).

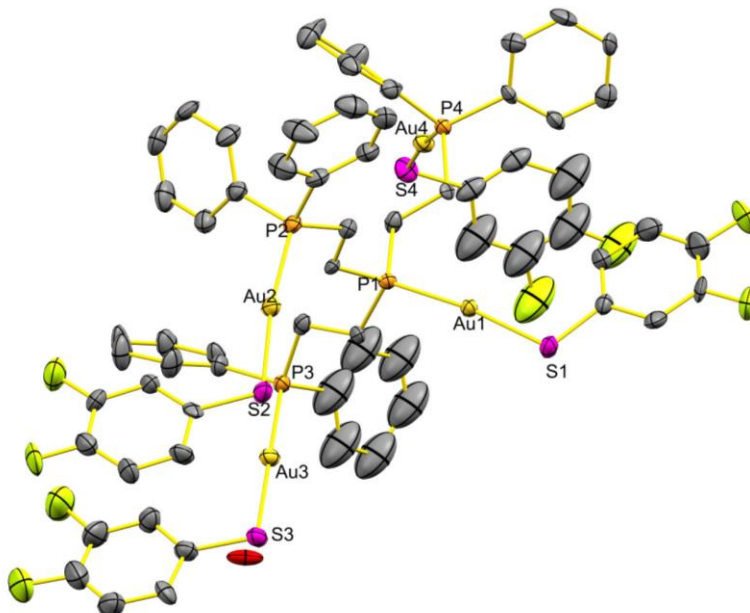


Figura 45. Se muestra la imagen de la estructura molecular del compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_4(\kappa^4\text{-PP}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **AuD5** (modelo ORTEP al 60%).

Las distancias principales para el compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_4(\kappa^4\text{-PP}_3)] \text{ AuD5}$ son las que corresponden a los enlaces P-Au y Au-S las cuales se resumen en la Tabla 11. Las distancias de los enlaces P-Au se encuentran entre 2.254(3)-2.270(2) Å, mientras que las distancias de los enlaces Au-S van de 2.305(4)-2.311(3) Å. Ambas distancias, se encuentran en el promedio de longitud de las mismas.

Tabla 11. Distancias principales de los enlaces P-Au y Au-S.

$[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_4(\kappa^4\text{-PP}_3)] \text{ AuD5}$

Átomos	Distancias (Å)
P1-Au1	2.268(3)
P2-Au2	2.270(2)
P3-Au3	2.269(2)
P4-Au4	2.254(3)
Au1-S1	2.306(3)
Au2-S2	2.307(3)
Au3-S3	2.311(3)
Au4-S4	2.305(4)

Este compuesto presenta un arreglo dimérico, sin embargo, el dímero no se forma por medio de las interacciones Au...S como los de la serie con la fosfina CP₃, este dímero se forma por medio de interacciones aurofílicas intermoleculares, las cuales en la otra serie de compuestos no estaban presentes. En la Figura 46 se puede observar que los Au1 interacciona con los Au3 a una distancia de 3.3018(7) Å, y al mismo tiempo Au1 interacciona con los Au2 a una distancia de 3.6261(7) Å, formando así cuatro interacciones aurofílicas, dos por cada Au1 (Tabla 12). Los átomos Au4 quedan muy alejados de los demás centros metálicos como para poder interactuar con ellos.

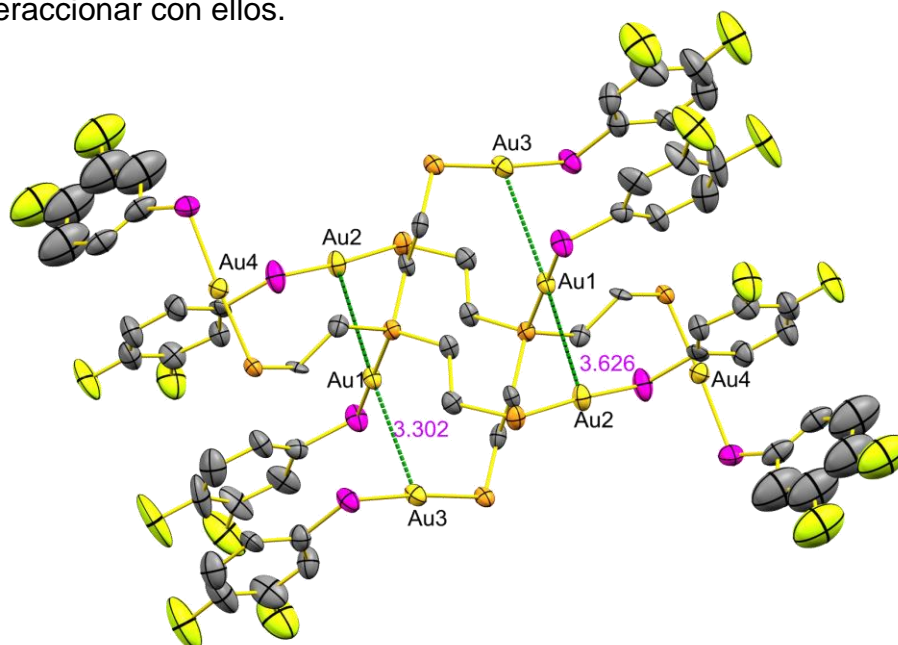


Figura 46. Estructura de $[Au_4(SC_6H_3F_2-3,4)_4(\kappa^4-PP_3)]$ **AuD5** en la cual se pueden observar las interacciones Au-Au (los hidrógenos y los fenilos de la fosfina fueron omitidos para una mayor claridad, modelo ORTEP al 60 %).

Otras interacciones importantes en este sistema son las Au...H, estas interacciones se presentan de forma intermolecular entre el átomo de oro y el hidrógeno del grupo etilo de la fosfina con una distancia menor a la suma de los radios de Van der Waals (entre 2.71 y 2.86 Å, Figura 47 y Tabla 12). Pudiera ser que está interacción sea circunstancial por el acomodo de las dos moléculas que interactúan para formar el dímero y por ello sea de carácter repulsiva⁹⁹.

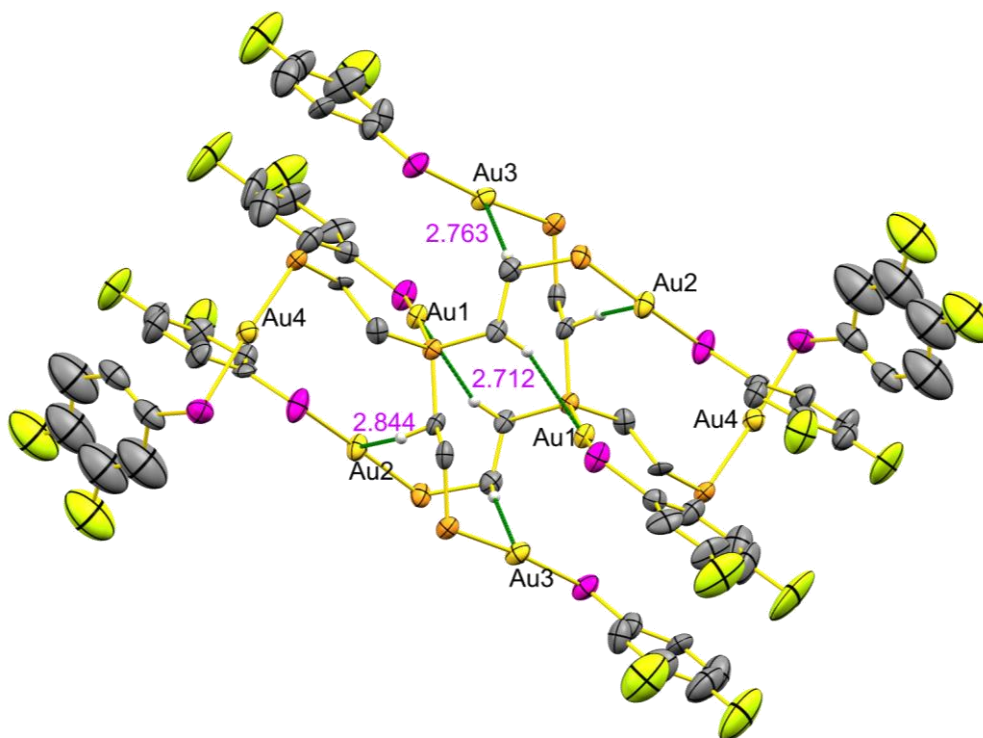


Figura 47. Estructura molecular de $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_{2-3,4})_4(\kappa^4\text{-PP}_3)] \text{AuD}_5$ en la cual se pueden observar las interacciones Au-H (los hidrógenos y los fenilos de la fosfina fueron omitidos para una mayor claridad, modelo ORTEP al 60 %).

Tabla 12. Distancias de las principales interacciones presentadas.

$[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_{2-3,4})_4(\kappa^4\text{-PP}_3)] \text{AuD}_5$	
Átomos	Distancias interacciones (Å)
Au1...Au3	3.3018(7)
Au1...Au2	3.6261(7)*
	2.7122
Au...H	2.7632
	2.8443
π...H	3.150-3.629
π...F	3.569

*Distancia mayor a la suma de los radios de Van der Waals de los átomos involucrados.

Las interacciones π - π aromáticas, también llamadas apilamiento π se da entre anillos aromáticos, frecuentemente uno de los anillos es rico en electrones y el otro es pobre en electrones, debido a interacciones interatómicas. Hay tres formas distintas en las que se pueden dar estas interacciones o apilamientos π : En forma de sándwich, en forma de T y paralelo desplazado (Figura 48).⁹⁶

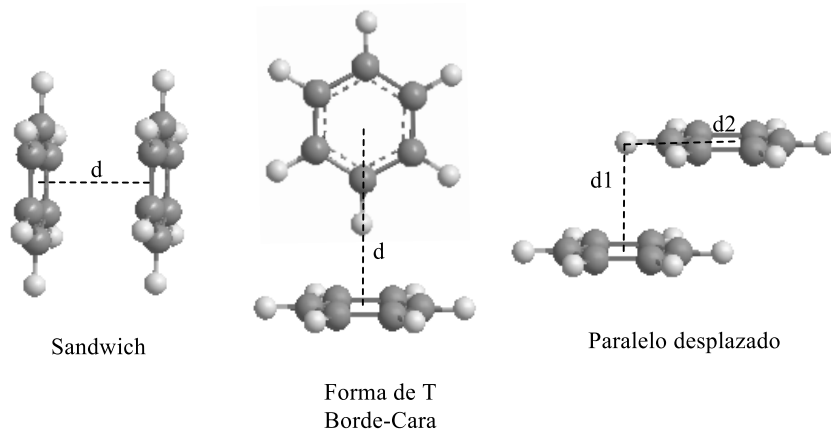


Figura 48. Se muestran los tres diferentes tipos de interacciones π que se pueden dar.

Una de las interacciones importantes a destacar en la estructura cristalina son las interacciones π con los anillos fluorados. Los apilamientos que se dan entre los anillos aromáticos son de dos tipos: paralelo desplazado y en forma de "T", como se muestra en la Figura 49. Estas interacciones se dan entre el centro del anillo aromático y los átomos de hidrógeno o incluso flúor del anillo cercano, y presentan distancias que van entre 3.39-3.62 Å (hidrógeno-anillo) y 3.56 Å (flúor-anillo) para los apilamientos paralelo desplazado y de 3.15 Å (hidrógeno-anillo) para el apilamiento en forma de "T".

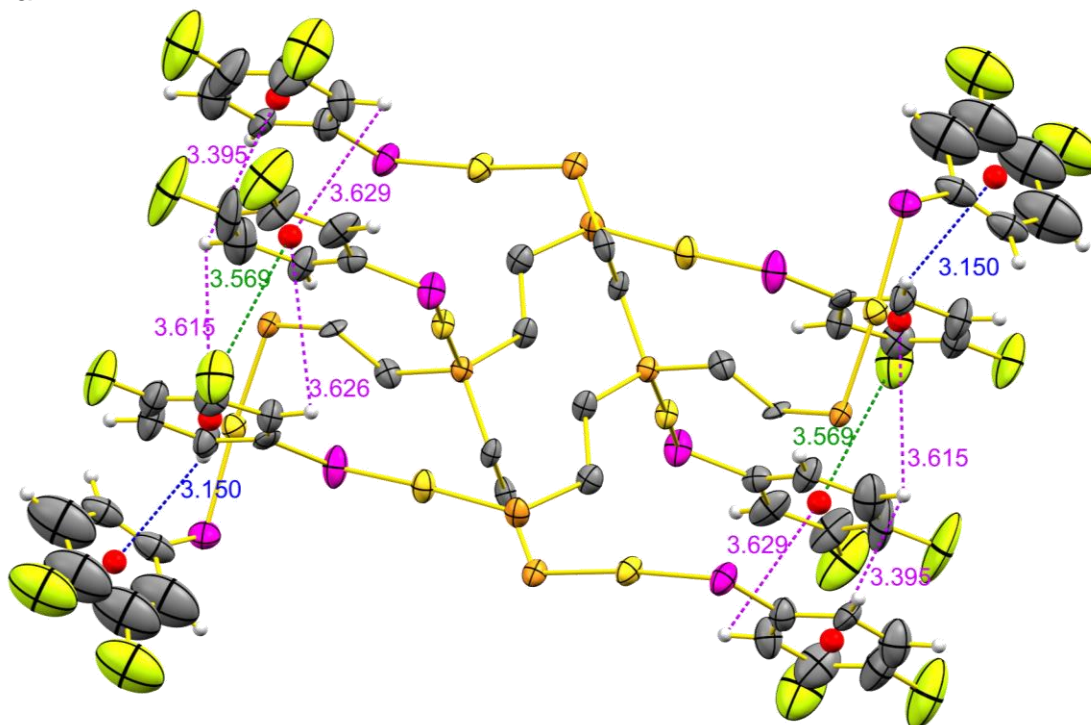


Figura 49. Se muestran las interacciones que dan lugar a los apilamientos π paralelo desplazado (modelo ORTEP al 60 %).

Las interacciones ya mencionadas tanto de apilamiento π , Au \cdots H y Au \cdots Au tienen una repercusión en los ángulos de los átomos involucrados en estas. El ángulo P-C-C (del carbono que tiene el hidrógeno que presenta la interacción Au-H) se modifica entre 2° y 9° haciendo que cambie de 109° a 111°, 114° y 118°, lo que ayuda a confirmar que se trata de una interacción repulsiva Au \cdots H (Figura 50)⁹⁹. Por otro lado, los apilamientos π y las interacciones Au \cdots Au tienen una repercusión en el ángulo P-Au-S, provocando que no sea totalmente lineal (180°) y se cierre entre 6° y 9° teniendo valores entre 171.5°-174.8°, estos ángulos se resumen en la Tabla 13.

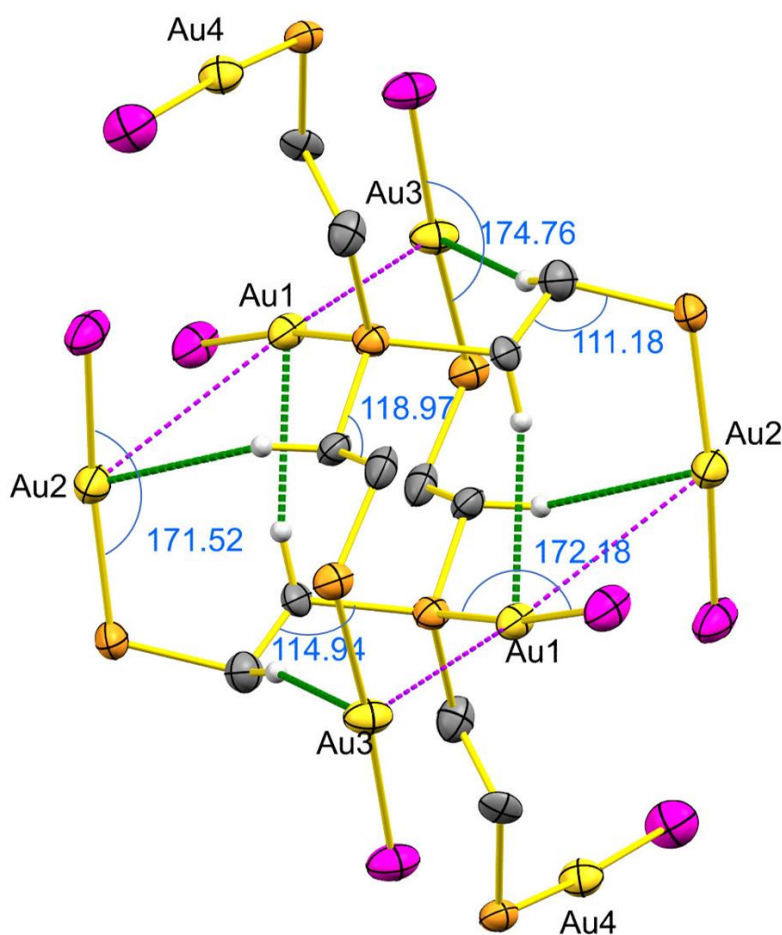
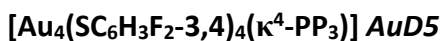


Figura 50. Estructura molecular de $[Au_4(SC_6H_3F_2-3,4)_4(\kappa^4-PP_3)] AuD_5$, se observan las interacciones Au-Au(rosa), Au-H(verde) y los ángulos P-Au-S y P-C-C (azul) (los hidrógenos y los anillos aromáticos fueron omitidos para una mayor claridad, modelo ORTEP al 60 %).

Tabla 13. Resumen de los principales ángulos.



Átomos	Ángulos(°)
P1-Au1-S1	172.2(1)
P2-Au2-S2	171.5(1)
P3-Au3-S3	174.8(1)
P4-Au4-S4	173.8(1)
	111.2(7)
P-C-C	114.9(7)
	119.0(7)

Al comparar las estructuras que presentan interacciones tiofílicas con la que tiene interacciones aurofílicas, se puede notar algo muy interesante en el ángulo de torsión (Figura 51). Y es que el ángulo S/Au/S/Au en los compuestos con interacción Au...S se encuentra alrededor de los 30° (más cercano a estar paralelos), mientras que el compuesto que presenta la interacción Au...Au tiene un ángulo de torsión S/Au/Au/S alrededor de los 115° (más cercano a encontrarse perpendiculares), esto tiene sentido y va de acuerdo a lo encontrado con el trabajo de Moreno-Alcántar, en el que en una búsqueda en la base de datos CCDS encontró que la mayoría de compuestos que presentan el fragmento (AuS)₂ el ángulo de torsión se espera que sea cercano a cero (los ángulos de torsión se resumen en la Tabla 14).

Tabla 14. Valores de los ángulos de torsión de los compuestos AuC5, AuC5 y AuD5.

Compuesto	Ángulo (°)			
	S/Au/S/Au		S/Au/Au/S	
AuC5	27.09(8)	27.21(8)	27.95(8)	-----
AuC7	29.02(8)		32.62(8)	-----
AuD5		-----	113.40(1)	115.29(1)

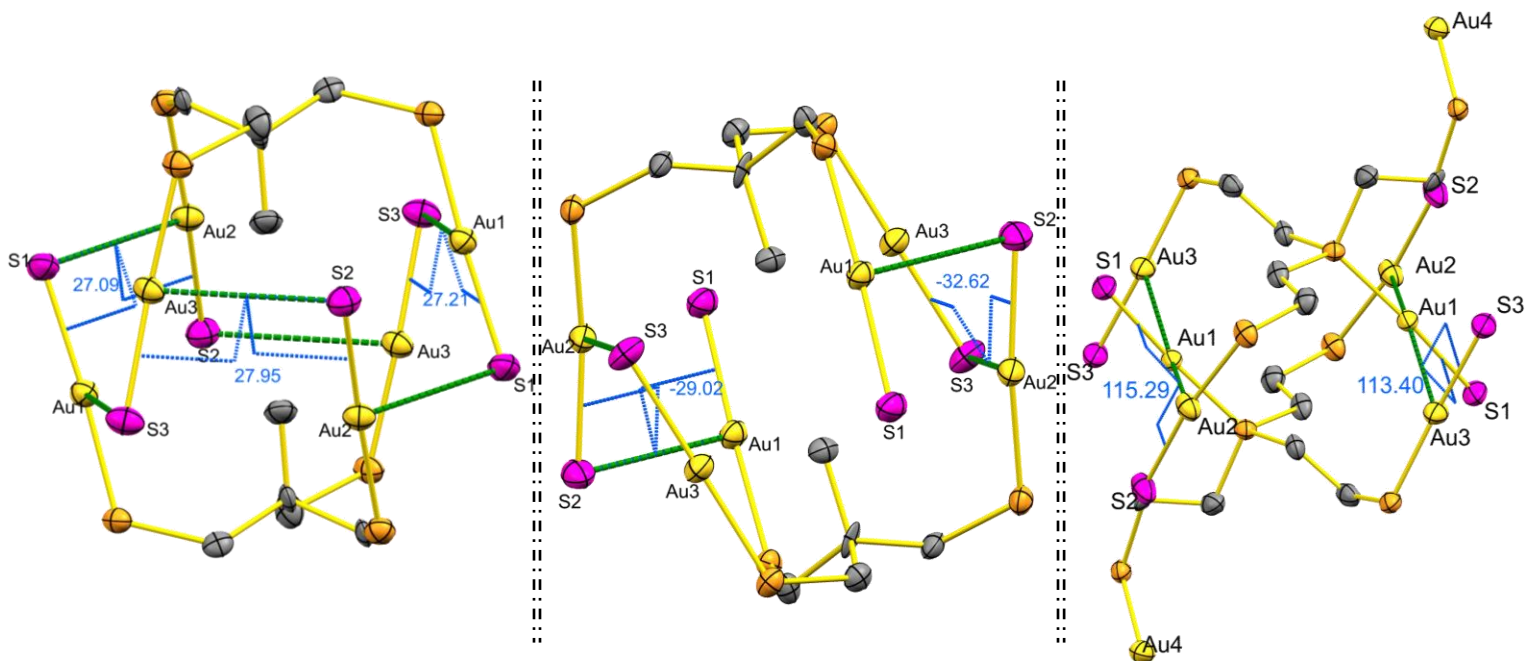


Figura 51. Ángulos diedros de las distintas estructuras cristalinas con las diferentes interacciones (Au...S y Au...Au), compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC5** (izquierda); $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)(\kappa^3\text{-CP}_3)]$ **AuC7** (centro) y $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ **AuD5** (derecha).

Compuesto multinuclear de plata

Durante la realización de este trabajo se intentó realizar la síntesis de compuestos multinucleares de plata con las fosfinas ya mencionadas y obtener compuestos del tipo $[\text{Ag}_3(\text{SR}_F)_3\text{CP}_3]$ y $[\text{Ag}_4(\text{SR}_F)_4\text{PP}_3]$. Con la fosfina CP_3 solo se obtuvo el compuesto con el tiolato pentafluorado, en todos los demás casos (incluyendo toda la serie de la fosfina PP_3) se obtuvieron sólidos insolubles.

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Ag}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]_2$ (Figura 52) presenta una estructura monomérica que se asemeja un poco a los compuestos diméricos de oro, pero con la plata enlazada por los átomos de azufre de manera que presenta un número de coordinación 3 y una geometría plana trigonal (Figura 53). Por el tipo de arreglo que presenta este compuesto no tiene interacciones metalofílicas Ag-Ag.

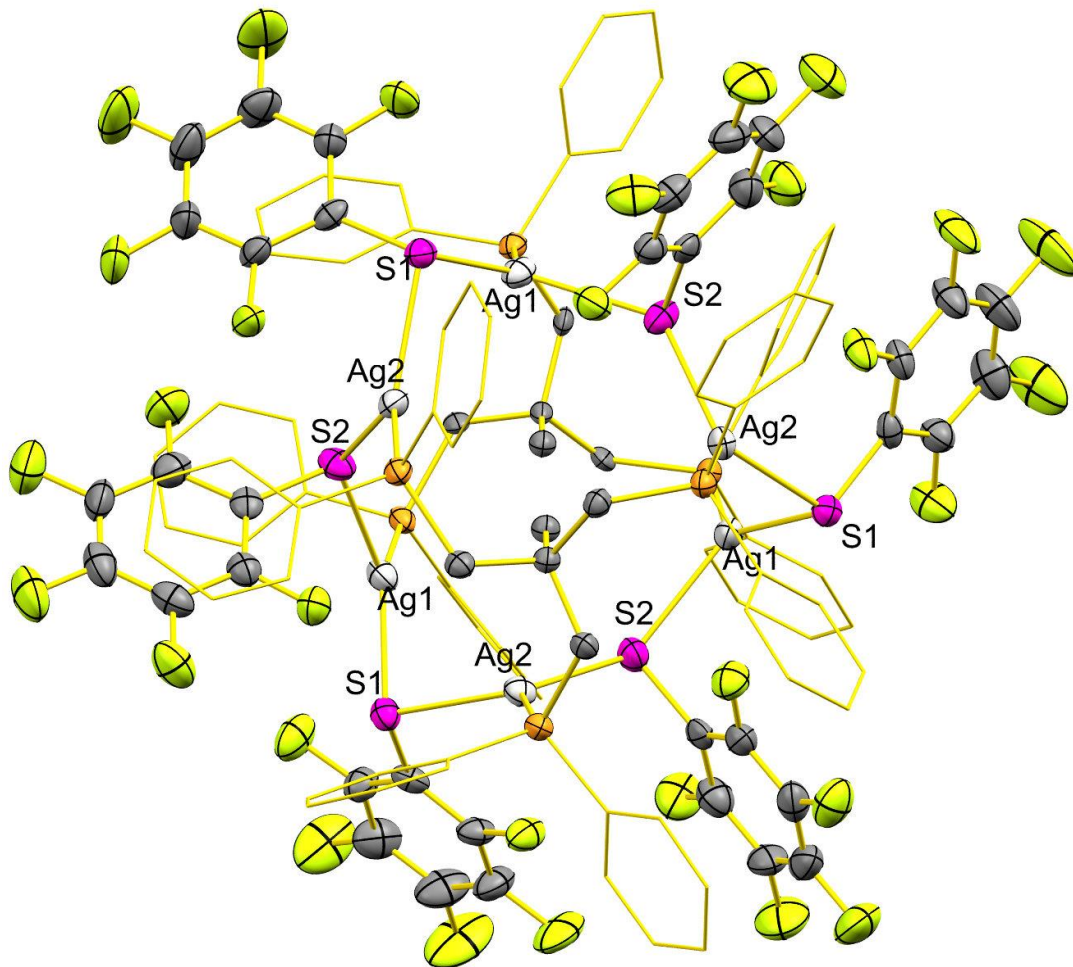


Figura 52. Estructura cristalina del compuesto $[Ag_3(SC_6F_5)_3(\kappa\text{-CP}_3)]_2$ (modelo ORTEP al 60 %).

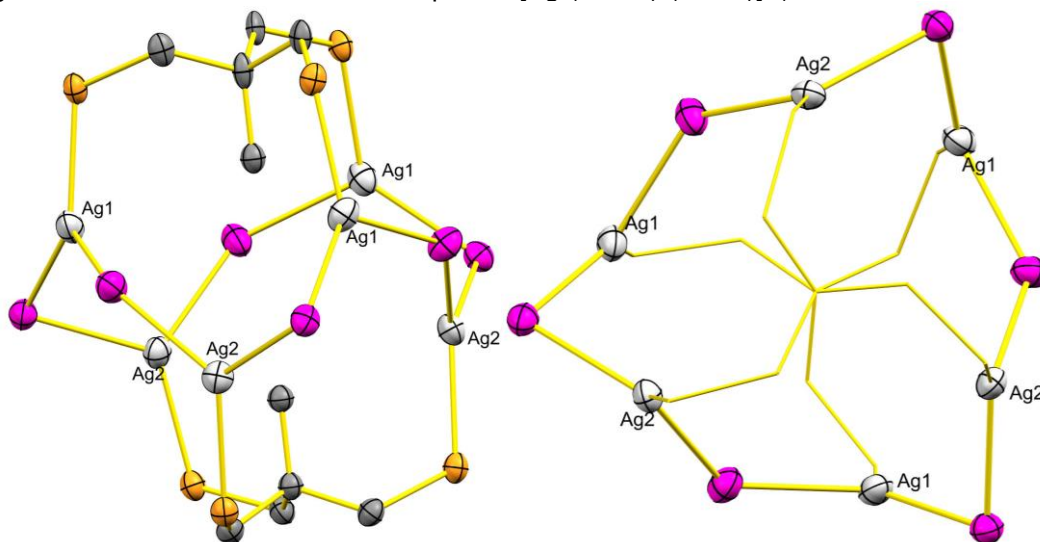


Figura 53. Vista lateral y por encima de la coordinación de la plata puentada por azufres (los anillos aromáticos fueron omitidos para mayor claridad, modelo ORTEP al 60 %).

Las distancias principales en este compuesto corresponden a los enlaces P-Ag y Ag-S. Las distancias P-Ag son de 2.422(2) Å y 2.430(2) Å, por otro lado, las distancias Ag-S tienen valores entre 2.455(2) Å a 2.547(1) Å, todas las distancias se encuentran en el promedio de longitud para las mismas (las distancias se resumen en la Tabla 15). El valor de la distancia entre el átomo de plata con los dos azufres se encuentra en el mismo rango alrededor de los 2.5 Å, a diferencia de los compuestos de Au-CP₃ en los que la distancia del enlace Au-S es alrededor de los 2.3 Å y la distancia de la interacción Au...S se encuentra alrededor de los 3.45 Å, en este compuesto la plata se enlaza covalentemente a ambos átomos de azufre y por ello la distancia hacia los dos átomos de azufre es similar (Figura 54).

Tabla 15. Principales distancias del compuesto [Ag₃(SC₆F₅)₃(κ³-CP₃)₂].

Compuesto	[Ag ₃ (SC ₆ F ₅) ₃ (κ ³ -CP ₃) ₂]
Átomos	Distancias (Å)
Ag1-P1	2.430(2)
Ag2-P2	2.422(2)
Ag1-S1	2.455(2)
Ag1-S2	2.547(1)
Ag2-S1	2.525(3)
Ag2-S2	2.538(2)

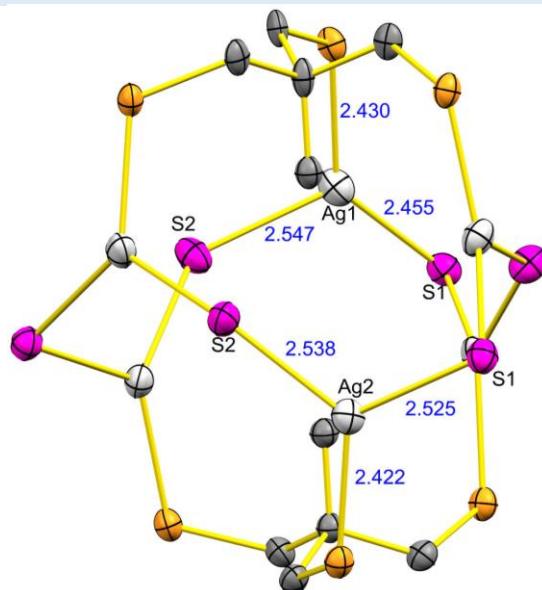


Figura 54. Estructura molecular del compuesto [Ag₃(SC₆F₅)₃(κ³-CP₃)₂] en el que se observan las distancias principales (los anillos aromáticos fueron omitidos para mayor claridad, modelo ORTEP al 60 %).

En este compuesto los ángulos más importantes son los que se encuentran alrededor del átomo de plata, debido a su geometría peculiar. Los ángulos en su mayoría se encuentran alrededor de los 120°, lo esperado para una geometría plana trigonal, pero con algunas distorsiones de hasta 13° (los ángulos se resumen en la Tabla 16, Figura 55).

Tabla 16. Principales ángulos del compuesto $[\text{Ag}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]_2$.

Compuesto	$[\text{Ag}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]_2$
Átomos	Ángulos (°)
S1-Ag1-S2	116.78(6)
S1-Ag1-P1	133.07(7)
S2-Ag1-P1	109.87(6)
S2-Ag2-S1	112.81(6)
S1-Ag2-P2	120.98(6)
S2-Ag1-P2	125.18(6)

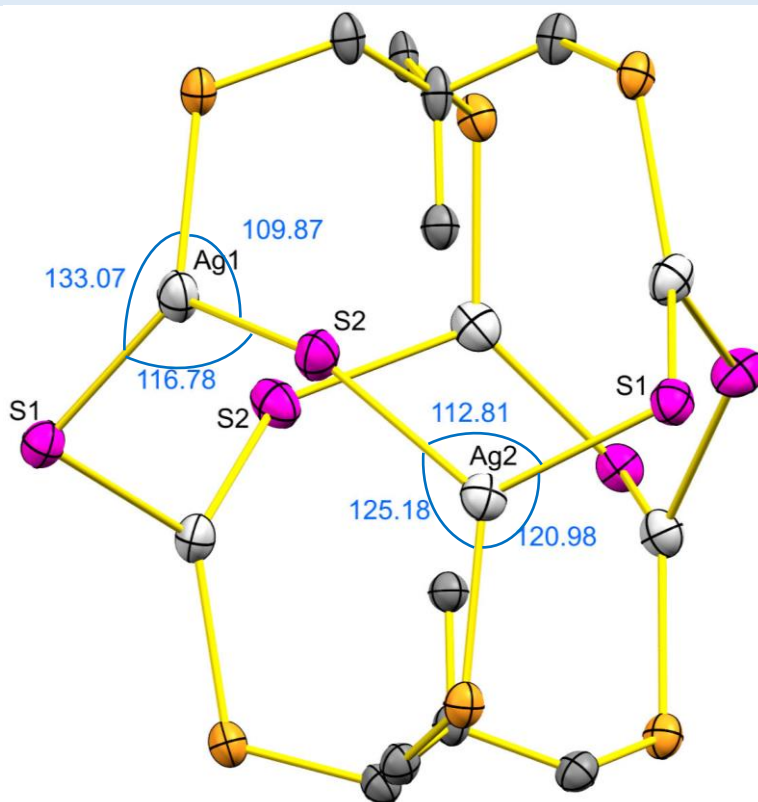


Figura 55 Estructura molecular del compuesto $[\text{Ag}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\kappa^3\text{-CP}_3)]_2$ en el que se observan los ángulos principales (los anillos aromáticos fueron omitidos para mayor claridad, modelo ORTEP al 60 %).

El compuesto tricoordinado de plata con nitrato⁸² ya se encuentra reportado, aunque no cristalizado, y por medio de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ proponen una estructura con geometría lineal para el átomo de plata. Montes et al.⁸⁴ realizaron la síntesis de diversos compuestos multinucleares de Ag(I) con la fosfina en cuestión, sin embargo, al intentar realizar la síntesis del compuesto $[\text{Ag}_3\text{Cl}(\text{CP}_3)]$ siempre obtenían el aducto de proporción 2:1 plata:fosfina.

5 CONCLUSIONES

A pesar de ser compuestos multinucleares (AuCX y AuDX), con la evidencia experimental que se tiene en este trabajo los compuestos sintetizados no presentan interacciones metalofílicas intramoleculares. Sin embargo, el compuesto $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_4(\kappa^4\text{-PP}_3)]$ (**AuD5**) presenta interacciones aurofílicas intermoleculares.

Comparando las estructuras cristalinas de las series $\text{CP}_3\text{-Au-SR}_F$ y $\text{PP}_3\text{-Au-SR}_F$ se puede observar que hay una competencia entre las interacciones aurofílicas y tiofílicas, debido a que si se presentan las interacciones Au-Au, las interacciones Au-S no se presentan y viceversa, las otras interacciones (Au-H, puentes de hidrógeno y apilamientos π) son interacciones secundarias de menor energía que no compiten con las anteriores, y por ende su manifestación se origina después de que se dan las de mayor energía.

No fue posible observar la presencia de interacciones Au-Au en disolución a través del ángulo diedro P/C/C/P por medio de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente. Si bien se logró observar el acoplamiento P-P a 3 enlaces de distancia ($^3J_{\text{P-P}}$), los valores obtenidos no indican la presencia de dichas interacciones.

Se encontró una relación entre el desplazamiento de la señal de fósforo en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en la serie $\text{CP}_3\text{-Au-SR}_F$, y la carga del átomo de oro, la cual cambia dependiendo del grado de fluoración en los tiolatos. De acuerdo con la electronegatividad de equilibrio del átomo de fósforo, si el fósforo está enlazado a un átomo con menor carga (más negativo), provocará que la electronegatividad del fósforo sea mayor, y viceversa.

Se estudió el comportamiento emisivo de los compuestos sintetizados en este trabajo. En general este comportamiento es bajo y no presenta una relación evidente con la fluoración de los ligantes tiolato.

6 SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1 Equipos y reactivos

6.1.1 Reactivos

Los disolventes orgánicos utilizados, fueron obtenidos de fuentes comerciales y utilizados sin tratamiento previo.

Las sales de oro y plata, así como los tioles fluorados fueron utilizados sin ningún tratamiento previo, tal cual fueron obtenidos de los proveedores comerciales.

6.1.2 Equipos

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

Los espectros de RMN fueron adquiridos en un espectrómetro de 9.4 T Marca Varían Modelo VNMR5 y en un espectrómetro Bruker 400 ultrashield. Los desplazamientos químicos están reportados relativos al estándar interno TMS $\delta = 0$ (^1H) y a las referencias externas CFCl_3 (^{19}F) o H_3PO_4 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) a 0 ppm. Los espectros fueron adquiridos en cloroformo (CDCl_3) en el caso de los compuestos de oro y en acetona ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) en el caso de los compuestos de plata.

La difracción de rayos X de monocristal fueron colectadas en un difractómetro Oxford Gemini "A" con un detector de área CCD, utilizando una fuente de radiación de $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ usando un monocromador de grafito.

Los espectros de emisión de los compuestos fueron medidos en un espectrofluorómetro Horiba Fluorolog-3, a temperatura ambiente de manera no cuantitativa sobre muestras sólidas depositadas sobre un cristal de cuarzo.

6.2 Procedimientos experimentales

6.2.1 Compuestos de oro

Síntesis del precursor de oro [AuCl(THT)]

El método general de síntesis se lleva a cabo mediante la reducción de Au(III) a Au(I) utilizando un exceso de tetrahidrotiofeno (THT) el cual también se usa como ligante para obtener el precursor [AuCl(THT)]¹⁰⁰.

Síntesis de los tiolatos de plomo

La síntesis de este tipo de compuestos ha sido muy estudiada^{101,102} y se han reportado diversas formas de sintetizarlos, una de ellas es la siguiente. A una disolución en agitación de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) en agua desionizada se le agrega el tiol correspondiente HSR_F (donde R_F es: $\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ -4, C_6F_5 , C_6HF_4 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,4, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -2, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -3, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -4, C_6H_5). Inmediatamente se forma un precipitado amarillo o blanco que se deja en agitación por una hora. El sólido obtenido se filtra al vacío y se lava con metanol frío y se deja secar al aire, posteriormente se lava con hexano para eliminar impurezas orgánicas.

Síntesis de los precursores de oro con fosfinas

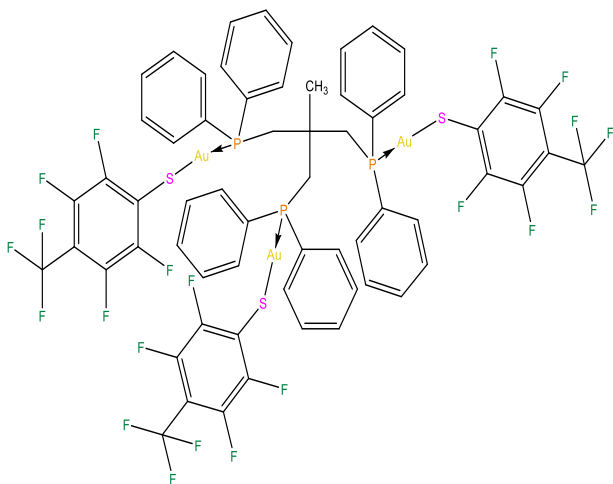
Los dos precursores de oro se sintetizaron de la misma forma. A una suspensión de [AuCl(THT)] en acetona se le agrega la fosfina disuelta en diclorometano en proporción estequiométrica 4:1 para la fosfina tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina (PP_3) y 3:1 para la 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (CP_3). Después de unos minutos se obtiene una disolución incolora la cual se deja en agitación por dos horas. Se reduce el volumen de la disolución utilizando un rotavapor, posteriormente se le agrega hexano lo cual provoca la precipitación de un sólido blanco que es el producto deseado. Dicho sólido se filtra al vacío y se lava con hexano.

Síntesis de las series de compuestos fosfina-oro-tiolato

Las series de compuestos se sintetizaron usando los precursores mencionados anteriormente. A una disolución del precursor oro-cloro en una mezcla 1:1 de diclorometano:acetona se le agrega el tiolato de plomo correspondiente en cantidad estequiométrica (3:2 tiolato/oro para la CP₃ y 2:1 tiolato/oro para la PP₃). La reacción se deja en agitación durante 24 horas, una vez terminado el tiempo de reacción se observa un polvo fino blanco precipitado que corresponde a PbCl₂ el cual se separa por filtración y la disolución resultante se reduce hasta un volumen ~3 mL, posteriormente se agrega hexano en exceso lo que provoca la precipitación de un polvo blanco correspondiente al producto fosfina-oro-tiolato. El producto se aísla por filtración y se lava con hexano.

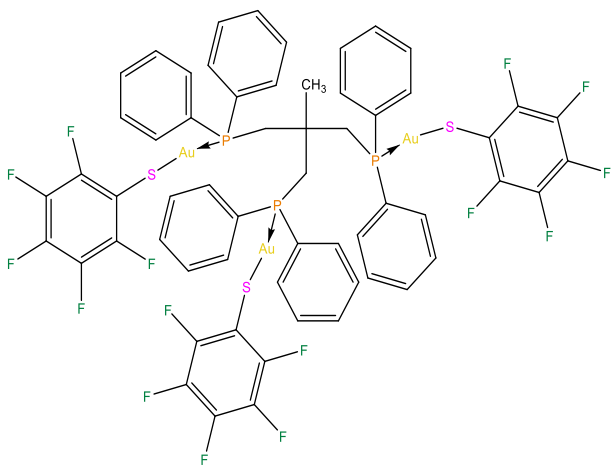
6.2.1.1. Derivados de la fosfina 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (CP₃)

[(AuSC₆F₄(CF₃)-4)₃(κ-CP₃)] AuCl



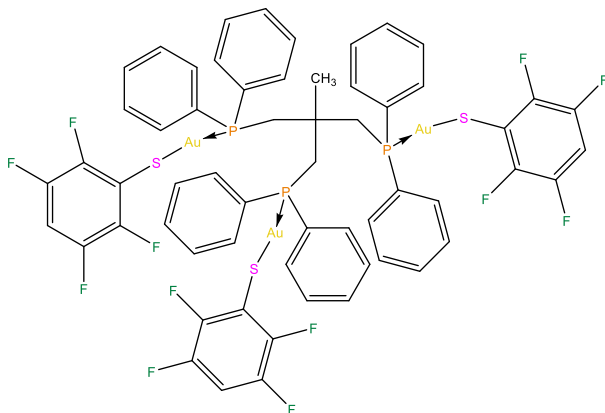
Polvo blanco, (45 mg, 45 %); A.E. Experimental: C, 38.3; H, 2.1; S, 4.8 Calc. para C₆₂H₃₉Au₃F₂₁P₃S₃: C, 37.9; H, 2.0; S, 4.9; p.f. 170°C; $\bar{\nu}$ /cm⁻¹ 3145, 3078 y 3057 (C-H_{ar}), 2954, 2928 y 2873 (C-H), 1642 (C=C_{ar}), 1382 (C-H), 1471, 1436, 1320, 1128 y 971 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) 7.67 (m, 12H), δ 7.46 (m, 18H) δ 3.18 (d, 6H), δ 1.08 (s, 3H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -56.08 (m, 3F), -132.86 (m, 2F), -145.77 (m, 2F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 21.70 (m, 3P) ppm.

[Au₃(SC₆F₅)₃(κ-CP₃)] AuC2



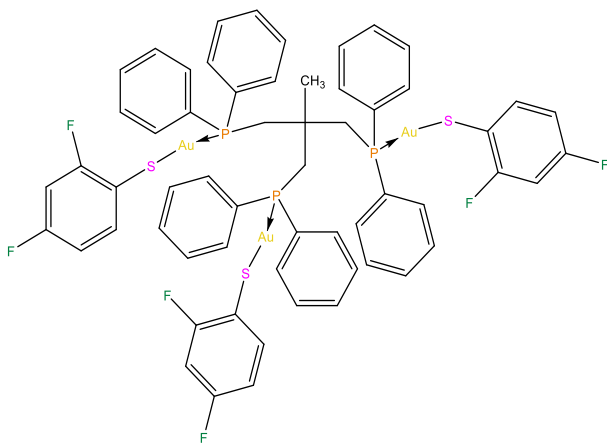
Polvo blanco, (85 mg, 85 %); A.E. Experimental: C, 39.6; H, 2.1; S, 4.7
Calc. para C₅₉H₃₉Au₃F₁₅P₃S₃: C, 39.0; H, 2.1; S, 5.3; p.f. 198°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H_{ar}), 2955, 2922 y 2871 (C-H), 1504 (C=C_{ar}), 1483, 1390 (C-H), 1472, 1435, 1098, 1076 y 967 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.68 (m, 12H), δ 7.45 (m, 18H) δ 3.21 (d, 6H), δ 1.05 (s, 3H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -132.63 (m, 2F), -162.62 (m, 1F), -164.04 (m, 2F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 20.61 (s, 3P) ppm.

[Au₃(SC₆HF₄)₃(κ-CP₃)] AuC3



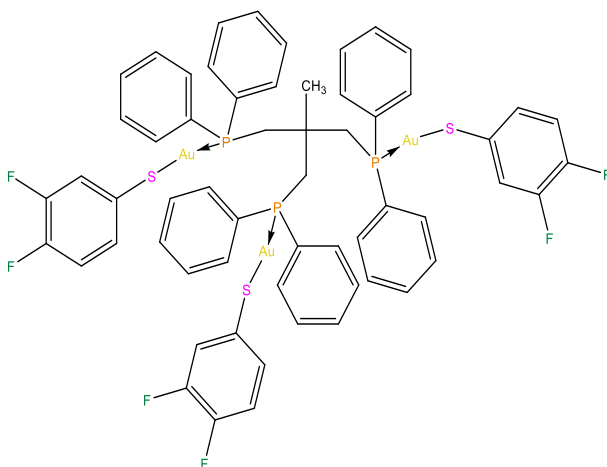
Polvo blanco, (70 mg, 70 %); A.E. Experimental: C, 40.4; H, 2.2; S, 5.3
Calc. para C₅₉H₄₂Au₃F₁₂P₃S₃: C, 40.2; H, 2.4; S, 5.4; p.f. 104°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3078, 3053 (C-H_{ar}), 2903 (C-H), 1625 y 1584 (C=C_{ar}), 1370 (C-H), 1480, 1427, 1165, 1103 y 909 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.71 (m, 12H), δ 7.43 (m, 18H), δ 6.69 (m, 3H), δ 3.28 (d, 6H), δ 1.07 (s, 3H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, cloroformo-d) δ -134.94 (m, 2F), -140.94 (m, 2F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 20.87 (s, 3P) ppm.

[Au₃(SC₆H₃F₂-2,4)₃(κ-CP₃)] AuC4



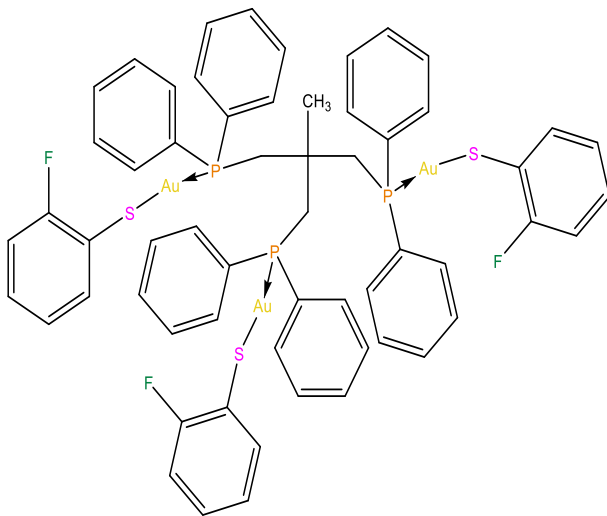
Polvo blanco, (78 mg, 78 %); A.E. Experimental: C, 43.0; H, 2.7; S, 6.1
Calc. para C₅₉H₄₈Au₃F₆P₃S₃: C, 42.9; H, 2.9; S, 5.8; p.f. 104°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3052 (C-H_{ar}), 2952, 2925 y 2868 (C-H), 1587 (C=C_{ar}), 1413 (C-H), 1473, 1435, 1133, 1109, 1099 y 960 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.22 (m, 12H), δ 7.43 (m, 21H), δ 6.70 (m, 3H), δ 6.63 (m, 3H), δ 3.32 (d, 6H), δ 1.03 (s, 3H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -100.25 (m, 1F), -116.46 (m, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, Cloroformo-d) δ 21.59 (s, 3P) ppm.

[Au₃(SC₆H₃F₂-3,4)₃(κ-CP₃)] AuC5



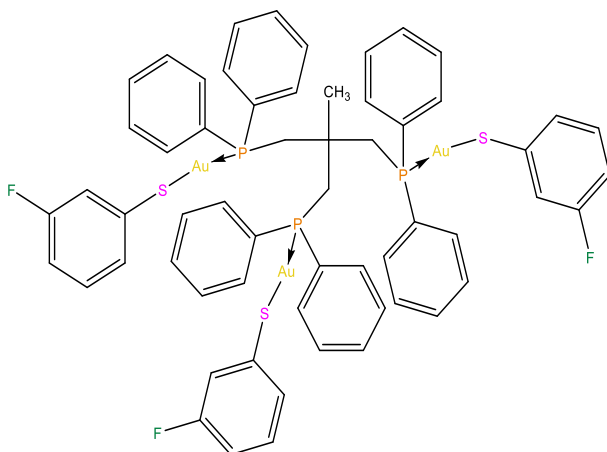
Polvo blanco, (82 mg, 82 %); A.E. Experimental: C, 43.0; H, 2.7; S, 5.8
Calc. para C₅₉H₄₈Au₃F₆P₃S₃: C, 42.9; H, 2.9; S, 5.8; p.f. 104°C; p.f. 105°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3052 (C-H_{ar}), 2936 y 2887 (C-H), 1588 (C=C_{ar}), 1395 (C-H), 1490, 1435, 1265, 1190 y 1099 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.68 (m, 12H), δ 7.47 (m, 6H), δ 7.42 (m, 12H), δ 7.19 (m, 3H), 7.11 (m, 3H), 6.80 (m, 3H), δ 3.26 (d, 6H), δ 1.04 (s, 3H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -138.57 (m, 1F), -145.33 (m, 1F). RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 21.56 (s, 3P) ppm.

[Au₃(SC₆H₄F-2)₃(κ-CP₃)] AuC6



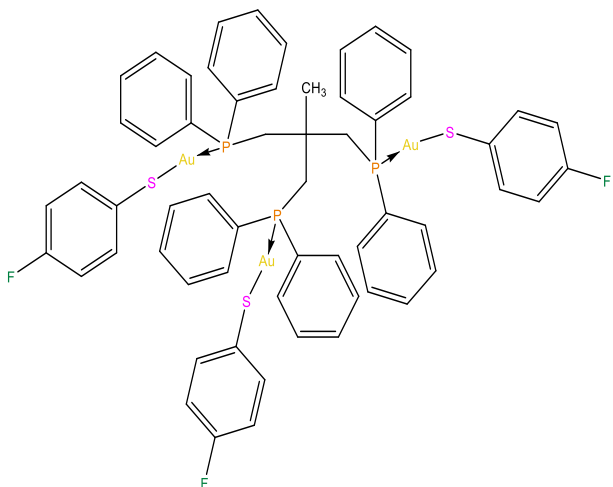
Polvo blanco, (83 mg, 83 %); A.E. Experimental: C, 43.1; H, 2.9; S, 5.4 Calc. para C₅₉H₅₁Au₃F₃P₃S₃: C, 44.3; H, 3.2; S, 5.8; p.f. 104°C; p.f. 117°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H_{ar}), 2952, 2925 y 2904(C-H), 1587 y 1562 (C=C_{ar}), 1392 (C-H), 1464, 1435, 1212, 1099 y 1067 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.78 (m, 12H), δ 7.59 (m, 3H), δ 7.41 (m, 21H), δ 6.96 (m, 3H), 6.90 (m, 3H), δ 3.40 (d, 6H), δ 1.01 (s, 3H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -104.81 (s, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 20.80 (s, 3P) ppm.

[Au₃(SC₆H₄F-3)₃(κ-CP₃)] AuC7



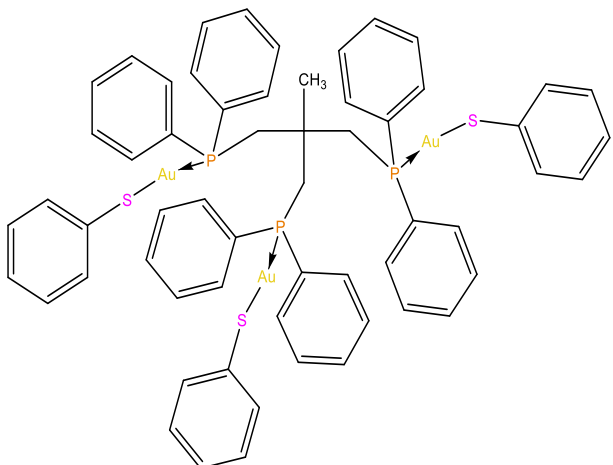
Polvo blanco, (82 mg, 82 %); A.E. Experimental: C, 44.4; H, 3.1; S, 5.6 Calc. para C₅₉H₅₁Au₃F₃P₃S₃: C, 44.3; H, 3.2; S, 5.8; p.f. 102°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3052 (C-H_{ar}), 2951 y 2885 (C-H), 1591 y 1567 (C=C_{ar}), 1331 y 1308 (C-H), 1463, 1434, 1255, 1098, 1082 y 1057 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.73 (m, 12H), δ 7.45 (m, 6H), δ 7.40 (m, 12H), δ 7.28 (m, 3H), 7.20 (m, 3H), 7.00 (m, 3H), δ 6.68 (m, 3H) δ 3.34 (d, 6H), δ 1.06 (s, 3H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -114.21 (s, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 22.28 (s, 3P) ppm.

[Au₃(SC₆H₄F-4)₃(κ-CP₃)] AuC8



Polvo blanco, (88 mg, 88 %); A.E. Experimental: C, 44.0; H, 3.0; S, 5.5 Calc. para C₅₉H₅₁Au₃F₃P₃S₃: C, 44.3; H, 3.2; S, 5.8; p.f. 108-111°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 y 3026 (C-H_{ar}), 2953 y 2886 (C-H), 1582 (C=C_{ar}), 1391 (C-H), 1479, 1434, 1214, 1098 y 1083 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.72 (m, 12H), δ 7.42 (m, 24H), δ 6.76 (m, 6H), δ 3.32 (d, 6H), δ 1.02 (s, 3H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -120.67 (s, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 22.22(s, 3P) ppm.

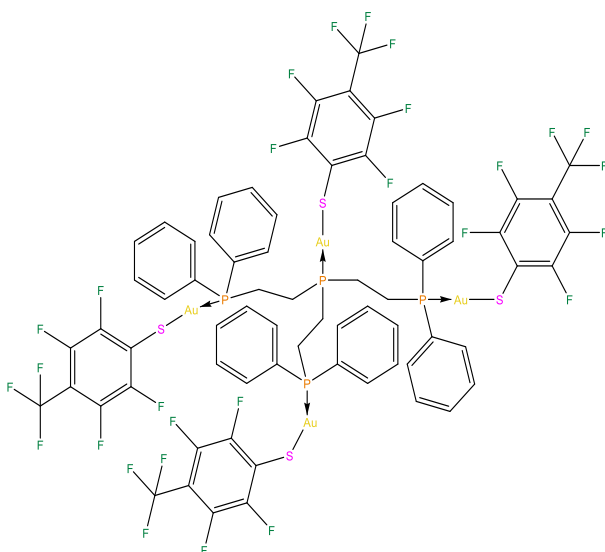
[Au₃(SC₆H₅)₃(κ-CP₃)] AuC9



Polvo blanco, (86 mg, 86 %); A.E. Experimental: C, 45.8; H, 3.4; S, 6.0 Calc. para C₅₉H₅₄Au₃P₃S₃: C, 45.9; H, 3.5; S, 6.2; p.f. 115°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 y 3006 (C-H_{ar}), 2988, 2952 y 2924 (C-H), 1575 (C=C_{ar}), 1392 y 1378 (C-H). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.78 (m, 12H), δ 7.55 (m, 6H), δ 7.39 (m, 18H), δ 7.09 (m, 6H), 7.00 (m, 3H), δ 3.41 (d, 6H), δ 1.02 (s, 3H) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 22.76 (s, 3P) ppm.

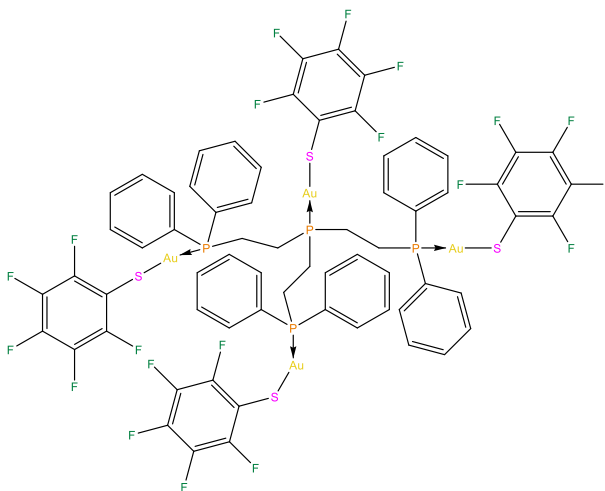
6.2.1.2 Derivados de la fosfina tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina (PP₃)

[Au₄(SC₆F₄(CF₃)-4)₄(κ-PP₃)] AuD1



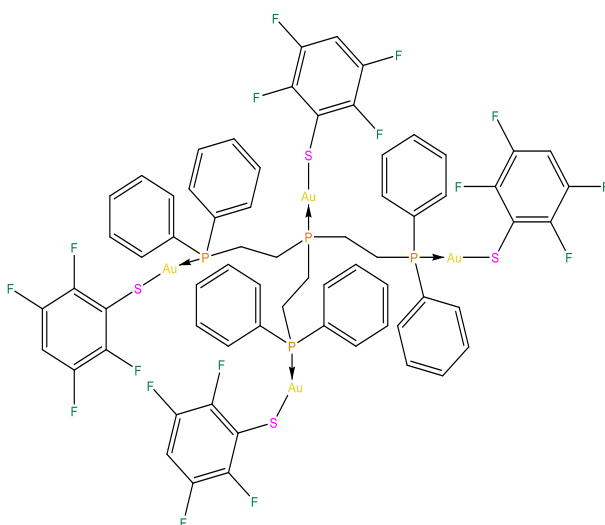
Polvo blanco, (65 mg, 65 %); p.f. 1113-115°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3058 (C-H_{ar}), 2926 (C-H), 1641 (C=C_{ar}), 1384 (C-H), 1469, 1320, 1170, 1130 y 971 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.71 (m, 12H), δ 7.51 (m, 6H), δ 7.45 (m, 12H), δ 2.89 (m, 6H), δ 2.30 (m, 6H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -55.64 (m, 3F), -131.74 (m, 2F) y -143.61 (m, 2F). RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 35.83 (m, 1P) y 34.20 (m, 3P) ppm.

[Au₄(SC₆F₅)₄(κ-PP₃)] AuD2



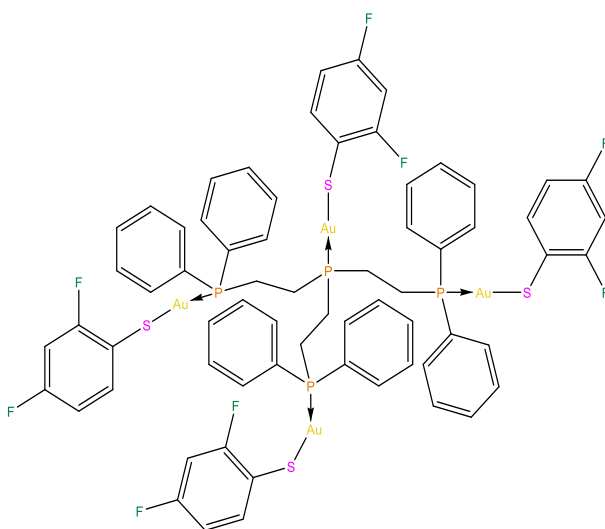
Polvo blanco, (87 mg, 87 %); p.f. 100-102°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H_{ar}), 2902 (C-H), 1504 (C=C_{ar}), 1412 (C-H), 1472, 1436, 1077, 967 y 852 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.59 (m, 12H), δ 7.50 (m, 6H), δ 7.44 (m, 12H), δ 2.82 (m, 6H), δ 2.23 (m, 6H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -132.61 (m, 2F), -162.26 (m, 1F) y -163.83 (m, 2F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 36.32 (m, 1P) y 34.58 (m, 3P) ppm.

[Au₄(SC₆HF₄)₄(κ-PP₃)] AuD3



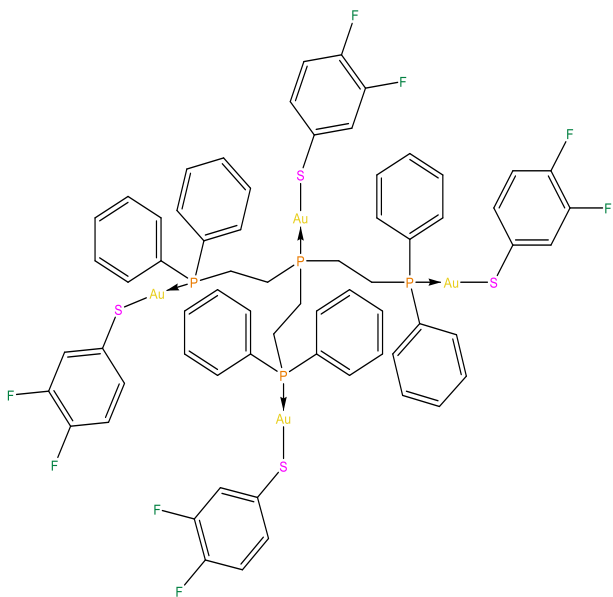
Polvo blanco, (87 mg, 87 %); p.f. 104°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3053 (C-H_{ar}), 2903 (C-H), 1625 y 1584 (C=C_{ar}), 1370 (C-H), 1480, 1427, 1165, 1103 y 909 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.71 (m, 12H), δ 7.45 (m, 6H), δ 7.41 (m, 12H), δ 6.65 (m, 4H), δ 2.79 (m, 6H), δ 2.25 (m, 6H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -132.87 (m, 2F), -140.75 (m, 2F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 35.81 (m, 1P) y 34.97 (m, 3P) ppm.

[Au₄(SC₆H₃F₂-2,4)₄(κ-PP₃)] AuD4



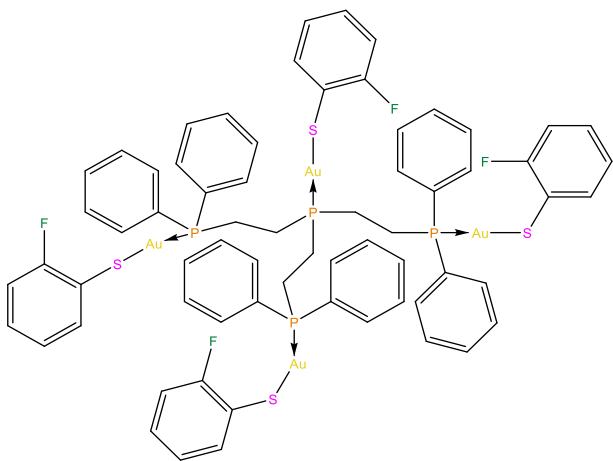
Polvo blanco, (84 mg, 84 %); p.f. 104-108°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3052 (C-H_{ar}), 2919 (C-H), 1587 (C=C_{ar}), 1412 (C-H), 1472, 1435, 1256, 1133, 1108 y 959 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.68 (m, 12H), δ 7.48 (m, 10H), δ 7.38 (m, 12H), δ 6.59 (m, 8H), δ 2.78 (m, 6H), δ 2.17 (m, 6H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -100.27 (m, 2F), -116.22 (m, 2F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 36.52 (m, 1P) y 35.31 (m, 3P) ppm.

[Au₄(SC₆H₃F₂-3,4)₄(κ-PP₃)] AuD5



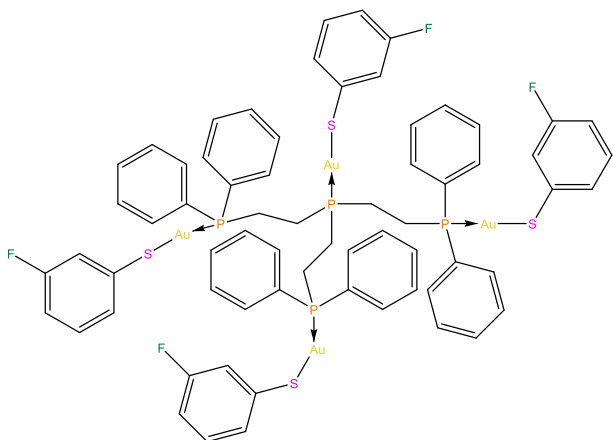
Polvo blanco, (60 mg, 60 %); $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H_{ar}), 2894 (C-H), 1588 y 1489 (C=C_{ar}), 1396 (C-H), 1435, 1265, 1190, 1106 y 1065 (C-F); p.f. 97-100°C; RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.67 (m, 12H), δ 7.50 (m, 6H), δ 7.40 (m, 12H), δ 7.22 (m, 4H), 7.12 (m, 4H), 6.78 (m, 4H), δ 2.86 (m, 6H), δ 2.21 (m, 6H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -138.16 (m, 4F), -144.89 (m, 4F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 35.99 (m, 1P), 34.71 (m, 3P) ppm.

[Au₄(SC₆H₄F-2)₄(κ-PP₃)] AuD6



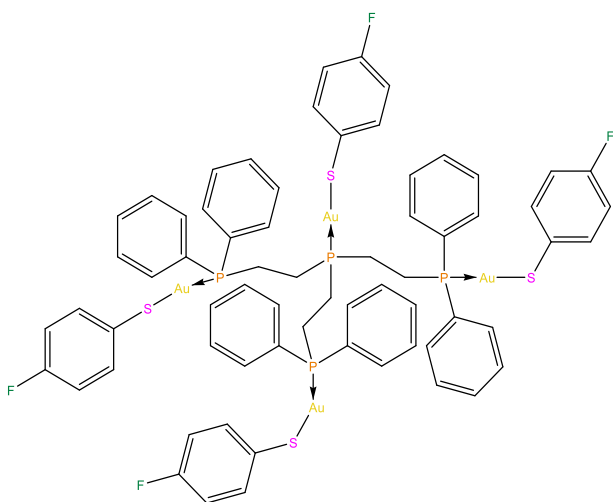
Polvo blanco, (74 mg, 74 %); p.f. 112°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3052 (C-H_{ar}), 2919 (C-H), 1587 y 1562 (C=C_{ar}), 1410 (C-H), 1463, 1435, 1250, 1210, 1103 y 1066 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.70 (m, 12H), δ 7.61 (m, 4H), δ 7.38 (m, 20H), δ 6.92 (m, 4H), 6.84 (m, 6H), 2.79 (m, 6H), δ 2.22 (m, 6H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -104.61 (m, 1) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 37.36 (m, 1P) y 35.01 (m, 3P) ppm.

[Au₄(SC₆H₄F-3)₄(κ-PP₃)] AuD7



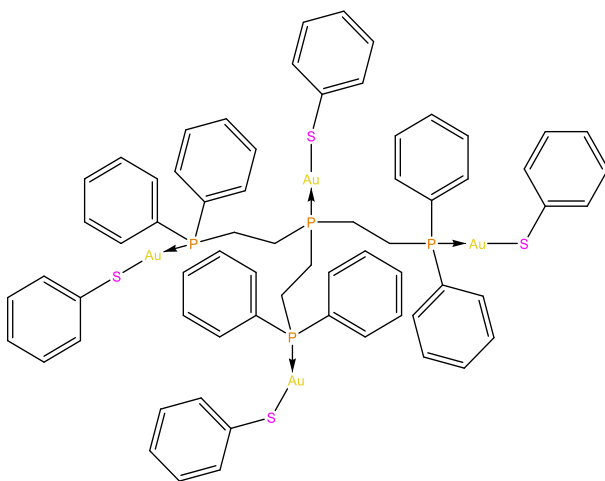
Polvo blanco, (91 mg, 91 %); p.f. 96-99°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H_{ar}), 2922 y 2894 (C-H), 1591 y 1567 (C=C_{ar}), 1417 (C-H), 1463, 1434, 1255, 1205, 1102 y 873 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.66 (m, 12H), δ 7.44 (m, 6H), δ 7.36 (m, 12H), δ 7.21 (m, 8H), 6.93 (m, 4H), 6.63 (m, 4H), δ 2.81 (m, 6H), δ 2.20 (m, 6H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, c CDCl₃, 25°C) δ -113.82 (m, 1) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 36.42 (m, 1P) y 35.28 (m, 3P) ppm.

[Au₄(SC₆H₄F-4)₄(κ-PP₃)] AuD8



Polvo blanco, (88 mg, 88 %); p.f. 108°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 y 3025 (C-H_{ar}), 2895 (C-H), 1582 (C=C_{ar}), 1409 (C-H), 1478, 1435, 1214, 1102 y 1082 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.65 (m, 12H), δ 7.46 (m, 6H), δ 7.39 (m, 20H), δ 6.69 (m, 8H), δ 2.82 (m, 6H), δ 2.18 (m, 6H) ppm. RMN ¹⁹F (376 MHz, CDCl₃, 25°C) δ -120.30 (m, 1) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 36.64 (m, 1P) y 35.20 (m, 3P) ppm.

[Au₄(SC₆H₅)₄(κ-PP₃)] AuD9



Polvo blanco, (63 mg, 63 %); p.f. 110°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3052 y 3006 (C-H_{ar}), 2989, 2922 y 2895 (C-H), 1575 (C=C_{ar}), 1408 (C-H). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 7.68 (m, 12H), δ 7.52 (m, 8H), δ 7.43 (m, 6H), δ 7.35 (m, 12H), 6.98 (m, 12H), δ 2.76 (m, 6H), δ 2.17 (m, 6H) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, CDCl₃, 25°C) δ 36.61 (m, 1P) y 35.59 (m, 3P) ppm.

6.2.2 Compuestos de plata

Síntesis de los tiolatos de plata

A una disolución en agitación de nitrato de plata (AgNO_3) en agua desionizada se le agrega el tiol correspondiente HSR_F (donde R_F es: $\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ -4, SC_6F_5 , C_6HF_4 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,4, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -2, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -3, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -4, C_6H_5). Inmediatamente se forma un precipitado amarillo o blanco que se deja en agitación por una hora. El sólido obtenido se filtra al vacío y se lava con metanol frío y se deja secar al aire, posteriormente se lava con hexano para eliminar impurezas orgánicas^{103,104}.

Síntesis de las series de compuestos fosfina-plata-tiolato

A una suspensión del tiolato de plata en acetona se le agrega la fosfina correspondiente (PP_3 o CP_3) en proporción estequiométrica 1:1 tiolato:fosfina. La mezcla se mantiene en sonicación unos minutos.

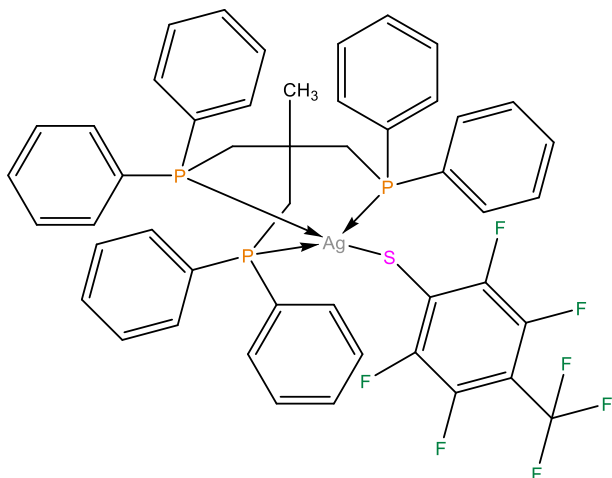
Para el caso de la fosfina CP_3 todos los compuestos son solubles por lo que se obtiene una disolución traslúcida a la cual se le reduce el volumen utilizando rotavapor, posteriormente se le agrega hexano lo cual provoca la precipitación de un sólido blanco que es el producto deseado. Dicho sólido se filtra al vacío y se lava con hexano.

En el caso de la fosfina PP_3 todos los productos son insolubles, se evapora el disolvente y el sólido se filtra al vacío y se lava con hexano.

Los compuestos de plata con CP_3 si se sintetizan a una temperatura más alta de 40°C se obtiene un precipitado insoluble parecido a los compuestos con la fosfina PP_3 .

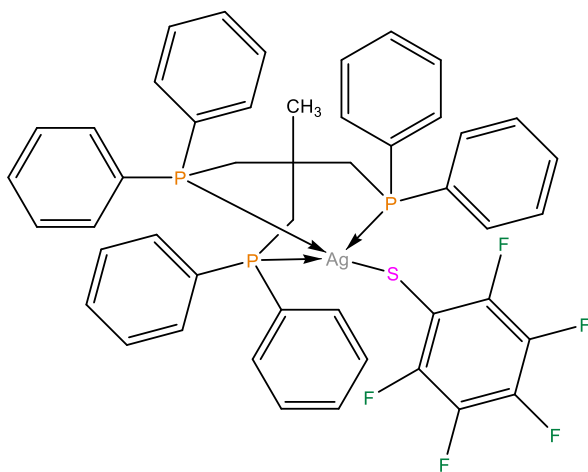
6.2.2.1. Derivados de la fosfina 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (CP₃)

[Ag(SC₆F₄(CF₃)-4)(κ-CP₃)] AgC1



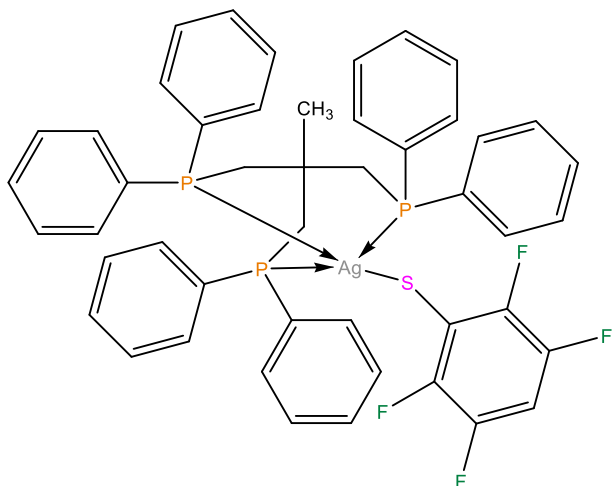
Polvo blanco, (76 mg, 76 %); A.E.
Experimental: C, 58.5; H, 3.9; S, 3.3
Calc. para C₄₈H₃₉AgF₇P₃S: C, 58.7; H, 4.0; S, 3.2; p.f. 104°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3052 (C-H_{ar}), 2955 y 2924 (C-H), 1639 y 1619 (C=C_{ar}), 1376 (C-H), 1468, 1434, 1318, 1122 y 968 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.32 (m, 30H), δ 2.70 (s, 6H) δ 2.03 (s, 3H) ppm. ¹⁹F (376 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -55.48(m, 3F), -134.24 (m, 2F), -148.12 (m, 2F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -25.81 (s, 3P) ppm.

[Ag(SC₆F₅)(κ-CP₃)] AgC2



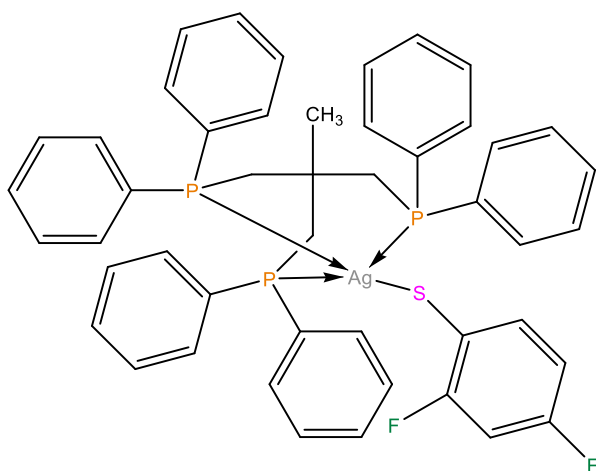
Polvo blanco, (52 mg, 52 %); A.E.
Experimental: C, 59.0; H, 4.1; S, 3.7
Calc. para C₄₇H₃₉AgF₅P₃S: C, 60.5; H, 4.2; S, 3.4; p.f. 110°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H_{ar}), 2955 y 2924 (C-H), 1585 y 1572 (C=C_{ar}), 1382 (C-H), 1499, 1470, 1434 y 964 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.32 (m, 30H), δ 2.70 (s, 6H) δ 2.06 (s, 3H) ppm. ¹⁹F (376 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -134.86 (m, 2F), -167.82 (m, 2F), -170.00 (m, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -12.89 (s, 3P) ppm.

[Ag(SC₆HF₄)(κ-CP₃)] AgC3



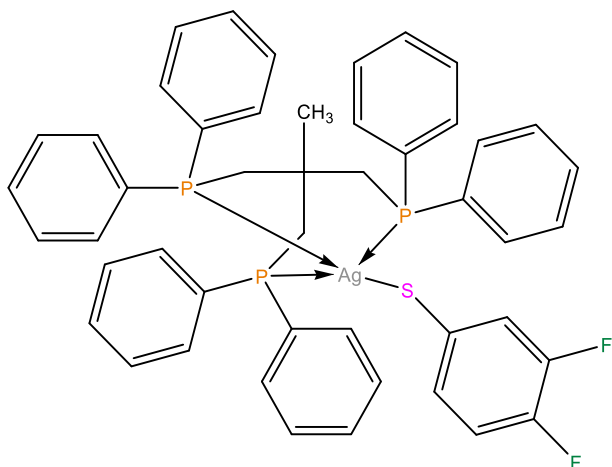
Polvo blanco, (78 mg, 78 %); A.E. Experimental: C, 61.3; H, 4.5; S, 3.2 Calc. para C₄₇H₄₀AgF₄P₃S: C, 61.7; H, 4.4; S, 3.5; p.f. 104°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H_{ar}), 2955 y 2923 (C-H), 1624 y 1583 (C=C_{ar}), 1380 (C-H), 1477, 1433, 1420, 1161 y 1094 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.30 (m, 30H), δ 6.70 (m, 1H), δ 2.70 (s, 6H) δ 2.03 (s, 3H) ppm. ¹⁹F (376 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -135.16 (m, 2F), -143.98 (m, 2F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -16.37 (s, 3P) ppm.

[Ag(SC₆H₃F₂-2,4)(κ-CP₃)] AgC4



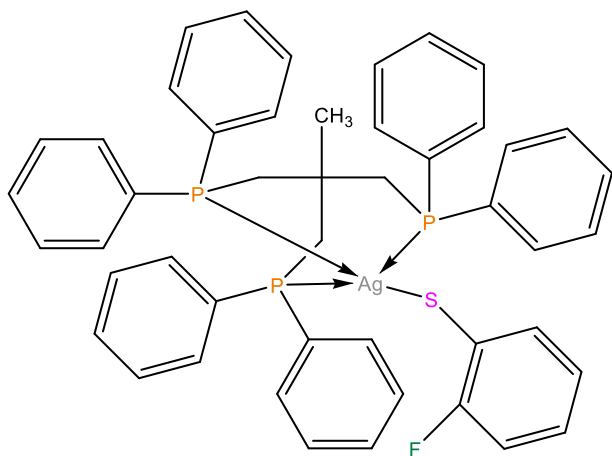
Polvo blanco, (59 mg, 59 %); A.E. Experimental: C, 60.1; H, 4.4; S, 3.3 Calc. para C₄₇H₄₂AgF₂P₃S: C, 64.3; H, 4.8; S, 3.6; p.f. 100°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3050 y 3017 (C-H_{ar}), 2954 y 2923 (C-H), 1584 (C=C_{ar}), 1411 (C-H), 1471, 1433, 1255, 1131, 1109 y 958 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.45 (m, 1H), δ 7.29 (m, 30H), δ 6.53 (m, 1H), δ 6.25 (m, 1H), δ 2.66 (m, 6H), δ 2.03 (m, 3H) ppm. ¹⁹F (376 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -101.57 (m, 1F), -120.83 (m, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -17.28 (s, 3P) ppm.

[Ag(SC₆H₃F₂-3,4)(κ-CP₃)] AgC5



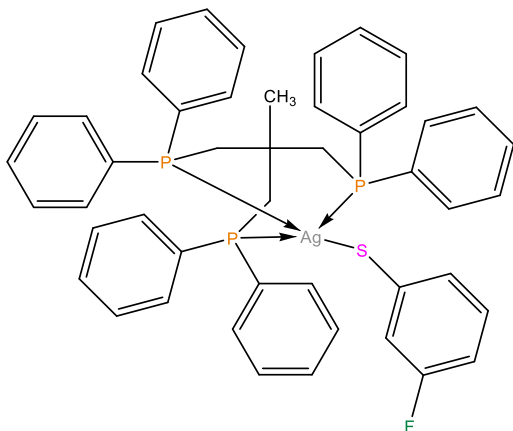
Polvo blanco, (47 mg, 47 %); A.E. Experimental: C, 60.6; H, 4.3; S, 3.4
Calc. para C₄₇H₄₂AgF₂P₃S: C, 64.3; H, 4.8; S, 3.6; p.f. 108°C (des); $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3050 (C-H_{ar}), 2954 y 2924 (C-H), 1586 (C=C_{ar}), 1395 (C-H), 1489, 1433, 1264, 1189, 1094 y 897 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.31 (m, 30H), δ 7.14 (m, 1H), δ 7.05 (m, 1H), δ 6.46 (m, 1H), δ 2.63 (m, 6H), δ 2.04 (m, 3H) ppm. ¹⁹F (376 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -140.97 (m, 1F), -149.21 (m, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -17.57 (s, 3P) ppm.

[Ag(SC₆H₄F-2)(κ-CP₃)] AgC6



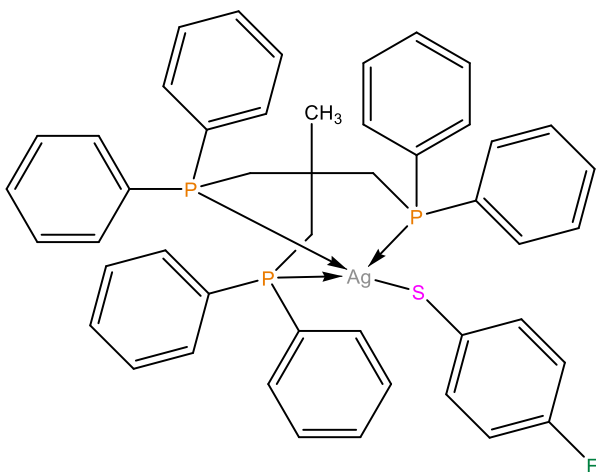
Polvo blanco, (45 mg, 45 %); A.E. Experimental: C, 63.3; H, 4.7; S, 3.6
Calc. para C₄₇H₄₃AgFP₃S: C, 65.6; H, 5.0; S, 3.7; p.f. 90°C (des); $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H_{ar}), 2985, 2954 y 2924 (C-H), 1583 (C=C_{ar}), 1380 (C-H), 1482, 1452, 1433, 1227, 1182 y 1085 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.53 (m, 1H), δ 7.32 (m, 30H), δ 7.08 (m, 1H), δ 6.92 (m, 2H), δ 2.64 (m, 6H), δ 2.01 (m, 3H) ppm. ¹⁹F (376 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -119.60 (m, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -25.68 (s, 3P) ppm.

[Ag(SC₆H₄F-3)(κ-CP₃)] AgC7



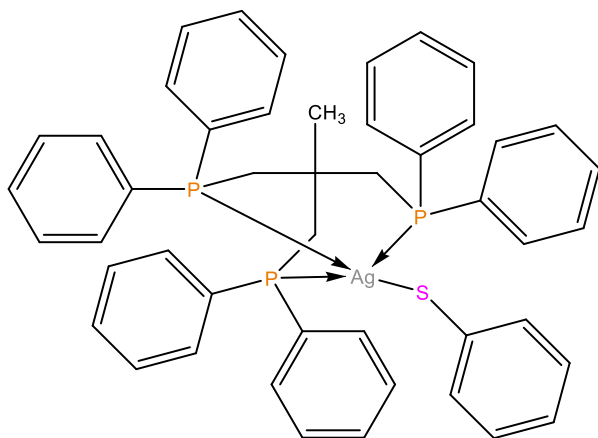
Polvo blanco, (43 mg, 43 %); A.E. Experimental: C, 62.8; H, 4.7; S, 3.8
Calc. para C₄₇H₄₃AgFP₃S: C, 65.6; H, 5.0; S, 3.7; p.f. 104°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3050 (C-H_{ar}), 2953 y 2923 (C-H), 1591 y 1566 (C=C_{ar}), 1378 (C-H), 1462, 1433, 1253, 1204, 1093, 1056 y 873 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.33 (m, 30H), δ 7.14 (m, 1H), δ 7.08 (m, 1H), δ 6.63 (m, 1H), δ 6.44 (m, 1H), δ 2.61 (m, 6H), δ 2.06 (m, 3H) ppm. ¹⁹F (376 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -116.07 (m, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -17.14 (s, 3P) ppm.

[Ag(SC₆H₄F-4)(κ-CP₃)] AgC8



Polvo blanco, (71 mg, 71 %); A.E. Experimental: C, 60.1; H, 4.6; S, 3.7
Calc. para C₄₇H₄₃AgFP₃S: C, 65.6; H, 5.0; S, 3.7; p.f. 108°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H_{ar}), 2954 y 2923 (C-H), 1584 (C=C_{ar}), 1390 (C-H), 1479, 1433, 1212 y 1082 (C-F); RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.29 (m, 32H), δ 6.34 (m, 2H), δ 2.58 (m, 6H), δ 2.02 (m, 3H) ppm. ¹⁹F (376 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -123.62 (m, 1F) ppm. RMN ³¹P (122 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ -17.78 (s, 3P) ppm.

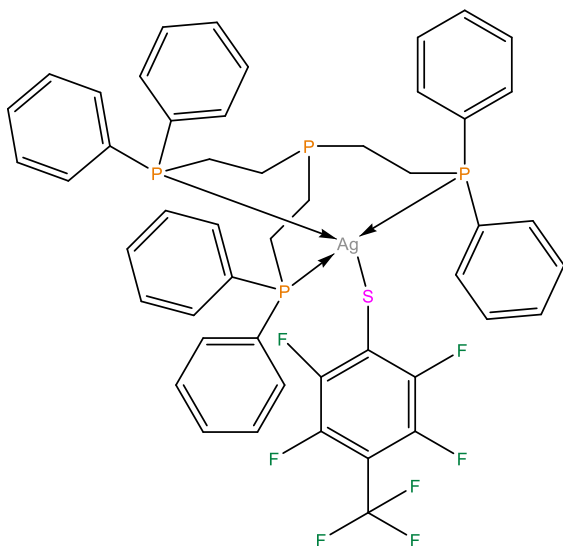
[Ag(SC₆H₅)(κ-CP₃)] AgC9



Polvo blanco, (47 mg, 47 %); A.E.
Experimental: C, 60.5; H, 4.8; S, 3.3
Calc. para C₄₇H₄₄AgP₃S: C, 67.0; H, 5.2; S, 3.8; p.f. 171°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3045 (C-H_{ar}), 2979, 2954 y 2925 (C-H), 1569 (C=C_{ar}), 1411 y 1379 (C-H). RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 25°C) δ 7.30 (m, 35H), δ 2.28 (m, 6H), δ 2.02 (m, 3H) ppm.

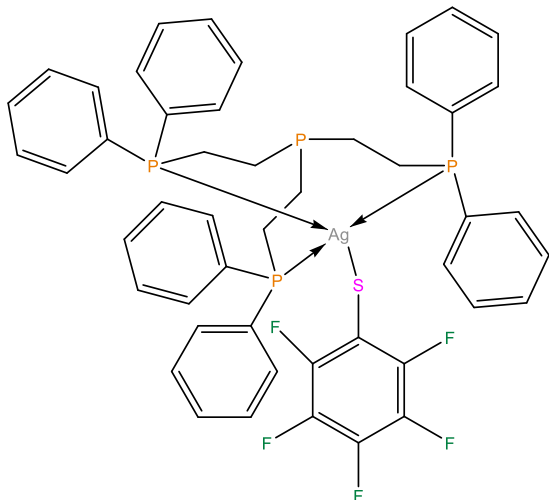
6.2.2.2 Derivados de la fosfina tris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina (PP₃)

[Ag(SC₆F₄(CF₃)-4)(κ-PP₃)] AgD1



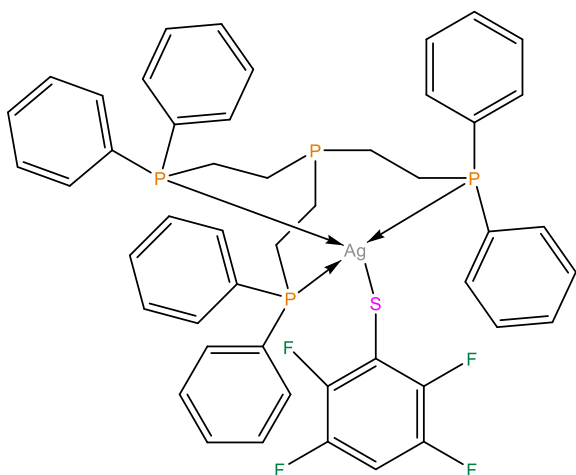
Polvo blanco, (95 mg, 95 %); A.E.
Experimental: C, 57.1; H, 4.0; S, 2.7
Calc. para C₄₉H₄₂AgF₇P₄S: C, 57.2; H, 4.1; S, 3.1; p.f. 233-234°C (des); $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3072, 3052 y 3018 (C-H_{ar}), 2933, 2910 y 2902 (C-H), 1643 y 1619 (C=C_{ar}), 1375 y 1322 (C-H), 1470, 1433, 1114 y 965 (C-F).

[Ag(SC₆F₅)(κ-PP₃)] AgD2



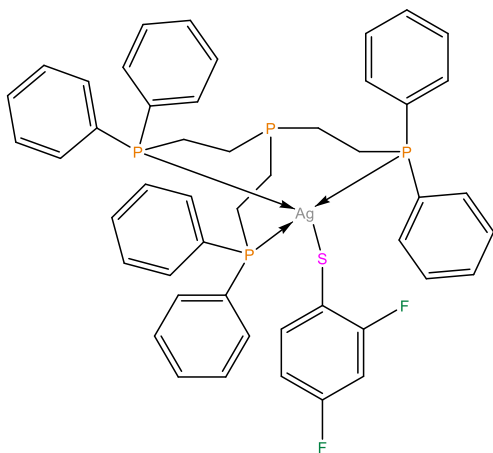
Polvo blanco, (93 mg, 93 %); A.E. Experimental: C, 58.8; H, 4.3; S, 3.4
Calc. para C₄₈H₄₂AgF₅P₄S: C, 59.0; H, 4.3; S, 3.3; p.f. 205°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3053 y 3018 (C-H_{ar}), 2933 y 2904 (C-H), 1570 (C=C_{ar}), 1407 y 1383 (C-H), 1496, 1469, 1097, 1072 y 963 (C-F).

[Ag(SC₆HF₄)(κ-PP₃)] AgD3



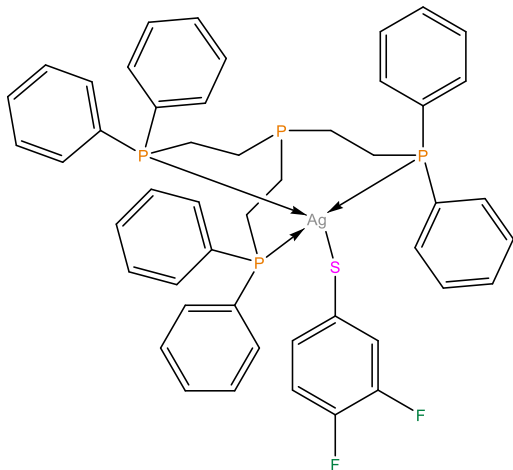
Polvo blanco, (92 mg, 92 %); A.E. Experimental: C, 60.1; H, 4.2; S, 3.1
Calc. para C₄₈H₄₃AgF₄P₄S: C, 60.0; H, 4.5; S, 3.3; p.f. 215-217°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3051 y 3021 (C-H_{ar}), 2933 y 2903 (C-H), 1625 y 1582 (C=C_{ar}), 1362 (C-H), 1476, 1432, 1418, 1163 y 1097 (C-F).

[Ag(SC₆H₃F₂-2,4)(κ-PP₃)] AgD4



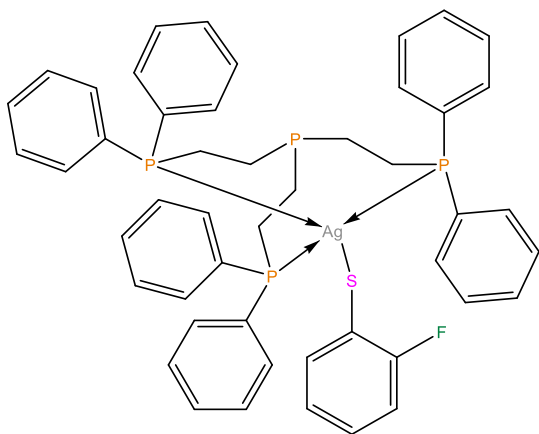
Polvo blanco, (93 mg, 93%); A.E. Experimental: C, 62.4; H, 4.7; S, 3.8
Calc. para C₄₈H₄₅AgF₂P₄S: C, 62.4; H, 4.9; S, 3.5; p.f. 223-225°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3050 y 3017 (C-H_{ar}), 2933 y 2909 (C-H), 1584 y 1571 (C=C_{ar}), 1409 y 1310 (C-H), 1467, 1432, 1253, 1128 y 1108 (C-F).

[Ag(SC₆H₃F₂-3,4)(κ-PP₃)] AgD5



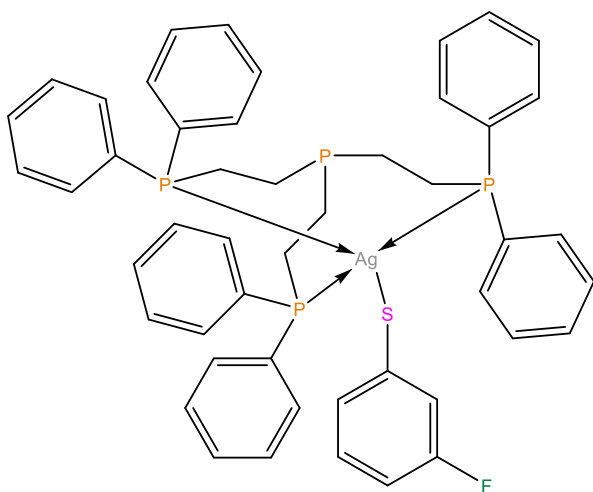
Polvo blanco, (90 mg, 90 %); A.E.
Experimental: C, 61.9; H, 4.7; S, 3.2
Calc. para C₄₈H₄₅AgF₂P₄S: C, 62.4;
H, 4.9; S, 3.5; p.f. 212-215°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
3070, 3051 y 3016 (C-H_{ar}), 2902
(C-H), 1582 (C=C_{ar}), 1408 y 1392
(C-H), 1484, 1432, 1262, 1185 y 1098
(C-F).

[Ag(SC₆H₄F-2)(κ-PP₃)] AgD6



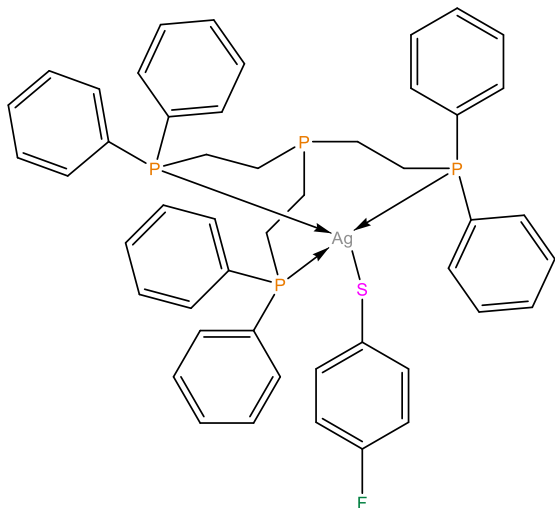
Polvo blanco, (60 mg, 60 %); A.E.
Experimental: C, 62.3; H, 5.0; S, 3.1
Calc. para C₄₈H₄₆AgFP₄S: C, 63.6; H,
5.1; S, 3.5; p.f. 160-162°C (des);
 $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3048 y 3014 (C-H_{ar}), 2937 y
2902 (C-H), 1582 y 1570 (C=C_{ar}),
1327 (C-H), 1477, 1453, 1431 y 1097
(C-F).

[Ag(SC₆H₄F-3)(κ-PP₃)] AgD7



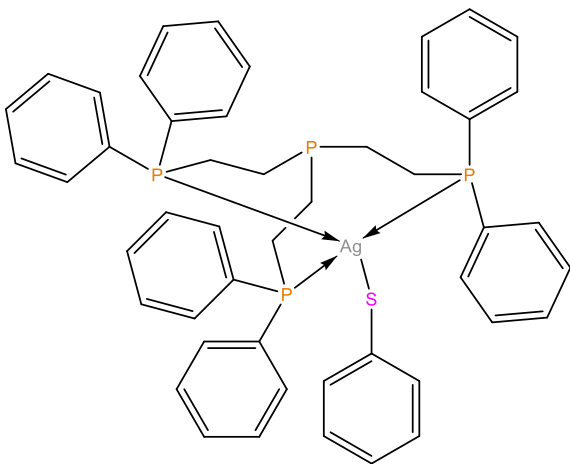
Polvo blanco, (85 mg, 85 %); A.E.
Experimental: C, 63.5; H, 4.9; S, 3.2
Calc. para C₄₈H₄₆AgFP₄S: C, 63.6; H,
5.1; S, 3.5; p.f. 218°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3068,
3049 y 3015 (C-H_{ar}), 2900 (C-H),
1590 y 1561 (C=C_{ar}), 1408 (C-H),
1459, 1432, 1249 y 1097 (C-F).

[Ag(SC₆H₄F-4)(κ-PP₃)] AgD8



Polvo blanco, (95 mg, 95 %); A.E.
Experimental: C, 63.3; H, 5.0; S, 3.4
Calc. para C₄₈H₄₆AgFP₄S: C, 63.6; H, 5.1; S, 3.5; p.f. 217°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3068, 3050 y 3022 (C-H_{ar}), 2933 y 2907 (C-H), 1583 y 1572 (C=C_{ar}), 1409 y 1309 (C-H), 1473, 1432, 1207 y 1082 (C-F).

[Ag(SC₆H₅)(κ-PP₃)] AgD9



Polvo blanco, (96 mg, 96 %); A.E.
Experimental: C, 64.7; H, 5.2; S, 3.5
Calc. para C₄₈H₄₇AgP₄S: C, 64.9; H, 5.3; S, 3.6; p.f. 213°C; $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ 3050 y 3001 (C-H_{ar}), 2910 y 2890 (C-H), 1573 (C=C_{ar}), 1408 y 1308 (C-H).

7 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Gimeno, C. M. *The Chemistry of Gold*; 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527623778.ch1>.
- (2) Rivera, G.; Bernès, S.; Torrens, H. Mono- and Bimetallic Platinum(II) and Palladium(II) Complexes Containing Fluorinated Benzothiolates. *Polyhedron* **2007**, *26* (15), 4276–4286. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.05.025>.
- (3) Arroyo, M.; Bernès, S.; Cerón, M.; Cortina, V.; Mendoza, C.; Torrens, H. Carbon–Fluorine Bond Cleavage in the Preparation of Osmium(III) and Osmium(IV) Fluorothiolate Complexes. Fluorine by Fluorine NMR-Assignment and Fluxional Processes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (12), 4857–4867. <https://doi.org/10.1021/ic0619660>.
- (4) Rivera, G.; Bernès, S.; Barbarín, C. R. de; Torrens, H. Heterobimetallic Platinum(II)–Palladium(II) Complexes Bridged by Fluorobenzenethiolates. Structure and Equilibria. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (14), 5122–5125. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.07.036>.
- (5) Mendoza, C.; Bernès, S.; Torrens, H.; Arroyo, M. Carbon–Fluorine Bond Activation in Thermolysis Reactions of the Osmium(IV) Perfluorothiolate Compounds [Os(SC₆F₅)₄(P(C₆H₄X-4)₃)] (X = CF₃, Cl, F, H, CH₃, and OCH₃). *Organometallics* **2010**, *29* (12), 2646–2659. <https://doi.org/10.1021/om901065g>.
- (6) Cerón, M.; Cortina, V.; Ramírez-Monroy, A.; Bernès, S.; Torrens, H.; Arroyo, M. Five-Coordinate Fluorobenzothiolate Osmium(IV) Complexes [Os(SRF)₄(PR₃)] (R_F=C₆F₄H-4, R₃=Ph₂(C₆F₅); R_F=C₆F₄H-4, R₃=(OPh)₃; R_F=C₆F₅, R₃=(OPh)₃): Single-Crystal Structures and Solution Structural Characterization. *Polyhedron* **2011**, *30* (7), 1250–1257. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.001>.
- (7) Moreno-Alcántar, G.; Arroyo, M.; Bautista, J. L.; Bernès, S.; Esturau-Escofet, N.; Torrens, H. Polyfluorinated Mercury Thiolates. ¹⁹⁹Hg NMR Studies and the Crystal Structure of [Hg(SC₆H₄(CF₃)-2)₂]. *J. Fluor. Chem.* **2013**, *156*, 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.09.001>.
- (8) Castillo-Blum, S. E.; Flores-Alamo, M.; Franco-Bodek, D.; Hernandez, G.; Torrens, H. Equilibrium Mixture from Platinum(II) with 4-(1H-Benzimidazol-2-Yl)-1,3-Thiazole (TBZ) and Polyfluorobenzothiolates. Molecular Structures of [PtCl₂(TBZ)], [Pt(SC₆F₄(CF₃)-4)₂(TBZ)] and [Pt₂(μ²-SC₆HF₄-4)₂(SC₆HF₄-4)₂(TBZ)₂]. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *45*, 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.03.038>.

- (9) Bernès, S.; Torrens, H. Bis(Pentafluorobenzenethiolato- κ S){(Pentafluorophenyl)Phenyl[3,4,5,6-tetrafluoro-2-(Pentafluorophenylsulfanyl)Phenyl]Phosphane- κ^2 P,S}platinum(II) dichloromethane hemisolvate. *IUCrData* **2016**, *1* (5), x160696. <https://doi.org/10.1107/S2414314616006969>.
- (10) Bernès, S.; Tiburcio, J.; Torrens, H. cis-Dichlorido(6,11-dihydrodibenzo[b,f][1,4]Dithiocine- κ^2 S,S')Palladium(II). *IUCrData* **2016**, *1* (6), x160852. <https://doi.org/10.1107/S241431461600852X>.
- (11) Moreno-Alcántar, G.; Nácar-Anaya, A.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. Luminescent Diphosphine Fluorophenylthiolate Silver(I) Compounds That Exhibit Argentophilic Interactions. *New J. Chem.* **2016**, *40* (8), 6577–6579. <https://doi.org/10.1039/C6NJ00984K>.
- (12) Moreno-Alcántar, G.; Manuel Guevara-Vela, J.; Delgadillo-Ruíz, R.; Rocha-Rinza, T.; Martín Pendás, Á.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. Structural Effects of Trifluoromethylation and Fluorination in Gold(I) BIPHEP Fluorothiolates. *New J. Chem.* **2017**, *41* (19), 10537–10541. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02202F>.
- (13) Moreno-Alcántar, G.; Hess, K.; Guevara-Vela, J. M.; Rocha-Rinza, T.; Martín Pendás, Á.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. π -Backbonding and Non-Covalent Interactions in the JohnPhos and Polyfluorothiolate Complexes of Gold(I). *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (37), 12456–12465. <https://doi.org/10.1039/C7DT00961E>.
- (14) Moreno-Alcántar, G.; Hernández-Toledo, H.; Guevara-Vela, J. M.; Rocha-Rinza, T.; Martín Pendás, Á.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. Stability and Trans Influence in Fluorinated Gold(I) Coordination Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (40), 4413–4420. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800567>.
- (15) Moreno-Alcántar, G.; Romo-Islas, G.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. Auophilicity vs. Thiophilicity: Directing the Crystalline Supramolecular Arrangement in Luminescent Gold Compounds. *New J. Chem.* **2018**, *42* (10), 7845–7852. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04354F>.
- (16) Moreno-Alcántar, G.; Romo-Islas, G.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. On the Selectivity of Silver Mediated Thiolate Transfer and the Crystal Structure of an Unprecedented Thiolate Chloride Argentate(I) Anion. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *95* (July), 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.025>.
- (17) Schmidbaur, H.; Dziwok, K.; Grohmann, A.; Müller, G. Further Evidence for Attractive Interactions between Gold(I) Centers in Binuclear Complexes. *Chem. Ber.* **1989**, *122* (5), 893–895. <https://doi.org/10.1002/cber.19891220517>.

- (18) Harwell, D. E.; Mortimer, M. D.; Knobler, C. B.; Anet, F. A. L.; Hawthorne, M. F. Auracarboranes with and without Au-Au Interactions: An Unusually Strong Auophilic Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (11), 2679–2685. <https://doi.org/10.1021/ja953976y>.
- (19) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; et al. Defining the Hydrogen Bond: An Account (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83* (8), 1619–1636. <https://doi.org/10.1351/pac-rep-10-01-01>.
- (20) Scherbaum, F.; Grohmann, A.; Huber, B.; Krüger, C.; Schmidbaur, H. “Auophilicity” as a Consequence of Relativistic Effects: The Hexakis(Triphenylphosphaneaurio)Methane Dication $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6\text{C}]_2^{\oplus}$. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (11), 1544–1546. <https://doi.org/10.1002/anie.198815441>.
- (21) Schmidbaur, H. The Auophilicity Phenomenon: A Decade of Experimental Findings, Theoretical Concepts and Emerging Applications. *Gold Bull.* **2000**, *33* (1), 3–10. <https://doi.org/10.1007/BF03215477>.
- (22) Schmidbaur, H.; Graf, W.; Müller, G. Weak Intramolecular Bonding Relationships: The Conformation-Determining Attractive Interaction between Gold(I) Centers. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (3), 417–419. <https://doi.org/10.1002/anie.198804171>.
- (23) Schmidbaur, H.; Scherbaum, F.; Huber, B.; Müller, G. Polyauriomethane Compounds. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, *27* (3), 419–421. <https://doi.org/10.1002/anie.198804191>.
- (24) Eggleston, D. S.; McArdle, J. V.; Zuber, G. E. Notes. Synthesis and Structure of μ -[Trans-1,2-Bis(Diphenylphosphino)Ethylene]Bis[Chlorogold(I)]. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1987**, No. 3, 677–679. <https://doi.org/10.1039/DT9870000677>.
- (25) Pyykkö, P.; Li, J.; Runeberg, N. Predicted Ligand Dependence of the Au(I)···Au(I) Attraction in $(\text{X AuPH}_3)_2$. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218* (1–2), 133–138. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)E1447-O](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)E1447-O).
- (26) Mehrotra, P. K.; Hoffmann, R. Copper(I)-Copper(I) Interactions. Bonding Relationships in d^{10} - d^{10} Systems. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (8), 2187–2189. <https://doi.org/10.1021/ic50186a032>.
- (27) Jiang, Y.; Alvarez, S.; Hoffmann, R. Binuclear and Polymeric Gold(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (5), 749–757. <https://doi.org/10.1021/ic00199a023>.
- (28) Pyykkö, P.; Zhao, Y. Ab Initio Calculations on the $(\text{ClAuPH}_3)_2$ Dimer with Relativistic Pseudopotential: Is the “Auophilic Attraction” a Correlation Effect? *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1991**, *30* (5), 604–605. <https://doi.org/10.1002/anie.199106041>.

- (29) Li, J.; Pyykkö, P. Relativistic Pseudo-Potential Analysis of the Weak Au(I)···Au(I) Attraction. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197* (6), 586–590. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85820-Z](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85820-Z).
- (30) Bates, P. A.; Waters, J. M. The Crystal and Molecular Structure of Dichloro-1,2-Bis(Diphenylphosphino)Ethanedigold(I). *Inorganica Chim. Acta* **1985**, *98* (2), 125–129. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84921-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84921-X).
- (31) Schwerdtfeger, P.; Hermann, H. L.; Schmidbaur, H. Stability of the Gold(I)–Phosphine Bond. A Comparison with Other Group 11 Elements. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (4), 1334–1342. <https://doi.org/10.1021/ic026098v>.
- (32) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C.; Zhou, Z.-Y. A Highly Soluble Luminescent Decanuclear Gold(I) Complex with a Propeller-Shaped Structure. *Angew. Chemie* **2000**, *112* (9), 1749–1751. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3757\(20000502\)112:9<1749::AID-ANGE1749>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3757(20000502)112:9<1749::AID-ANGE1749>3.0.CO;2-Q).
- (33) Song, H.-B.; Wang, Q.-M.; Mak, T. C. W.; Zhang, Z.-Z. A Novel Luminescent Copper(I) Complex Containing an Acetylenediide-Bridged, Butterfly-Shaped Tetranuclear Core. *Chem. Commun.* **2001**, *1* (17), 1658–1659. <https://doi.org/10.1039/b102717b>.
- (34) Yam, V. W. W.; Cheng, E. C. C. Highlights on the Recent Advances in Gold Chemistry—a Photophysical Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1806–1813. <https://doi.org/10.1039/b708615f>.
- (35) Yam, V. W. W.; Au, V. K. M.; Leung, S. Y. L. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d^8 and d^{10} Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7589–7728. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00074>.
- (36) Koshevoy, I. O.; Koskinen, L.; Haukka, M.; Tunik, S. P.; Serdobintsev, P. Y.; Melnikov, A. S.; Pakkanen, T. A. Self-Assembly of Supramolecular Luminescent Au^I-Cu^I Complexes: "Wrapping" an Au₆Cu₆ Cluster in a [Au₃(Diphosphine)₃]³⁺ "Belt". *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (21), 3942–3945. <https://doi.org/10.1002/anie.200800452>.
- (37) Koshevoy, I. O.; Chang, Y.-C.; Chen, Y.-A.; Karttunen, A. J.; Grachova, E. V.; Tunik, S. P.; Jänis, J.; Pakkanen, T. A.; Chou, P.-T. Luminescent Gold(I) Alkynyl Clusters Stabilized by Flexible Diphosphine Ligands. *Organometallics* **2014**, *33* (9), 2363–2371. <https://doi.org/10.1021/om5002952>.
- (38) Dau, T. M.; Chen, Y.-A.; Karttunen, A. J.; Grachova, E. V.; Tunik, S. P.; Lin, K.-T.; Hung, W.-Y.; Chou, P.-T.; Pakkanen, T. A.; Koshevoy, I. O. Tetragold(I) Complexes: Solution Isomerization and Tunable Solid-State Luminescence. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (24), 12720–12731. <https://doi.org/10.1021/ic501470v>.

- (39) Puszynska-Tuszkaw, M.; Staszak, Z.; Misiaszek, T.; Klepka, M. T.; Wolska, A.; Drzewiecka-Antonik, A.; Faltynowicz, H.; Cieslak-Golonka, M. Metallophilic Interactions in Polynuclear Ag(I) Complex with 1-methylhydantoin Studied by X-Ray Absorption, Electronic and Vibrational Spectroscopies. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *597*, 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.02.025>.
- (40) Fernández, E. J.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Pyykkö, P.; Sundholm, D. Luminescent Characterization of Solution Oligomerization Process Mediated Gold–Gold Interactions. DFT Calculations on $[Au_2Ag_2R_4L_2]_n$ Moieties. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (30), 7287–7293. <https://doi.org/10.1021/ja9942540>.
- (41) Valeur, B. *Molecular Fluorescence*; Wiley, 2001; Vol. 8. <https://doi.org/10.1002/3527600248>.
- (42) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9* (c), 14. <https://doi.org/10.1039/df9500900014>.
- (43) del Valle, J. C.; Catalán, J. Kasha's Rule: A Reappraisal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (19), 10061–10069. <https://doi.org/10.1039/C9CP00739C>.
- (44) Ahmed, F. A Good Example of the Franck-Condon Principle. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64* (5), 427. <https://doi.org/10.1021/ed064p427>.
- (45) Schwartz, S. E. The Franck-Condon Principle and the Duration of Electronic Transitions. *J. Chem. Educ.* **1973**, *50* (9), 608. <https://doi.org/10.1021/ed050p608>.
- (46) Espectroscopía de fluorescencia molecular https://www.ugr.es/~decacien/Planes/Quimica/Plan_1997/temarios/671111d-archivos/fundamentos/SEMINARIO_3.PDF.
- (47) Kaltsoyannis, N. Relativistic Effects in Inorganic and Organometallic Chemistry. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, No. 1, 1–12. <https://doi.org/10.1039/a605473k>.
- (48) Assefa, Z.; McBurnett, B. G.; Staples, R. J.; Fackler, J. P.; Assmann, B.; Angermaier, K.; Schmidbaur, H. Syntheses, Structures, and Spectroscopic Properties of Gold(I) Complexes of 1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantane (TPA). Correlation of the Supramolecular Au...Au Interaction and Photoluminescence for the Species (TPA)AuCl and [(TPA-HCl)AuCl]. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (1), 75–83. <https://doi.org/10.1021/ic00105a016>.
- (49) Harris, C. M.; Nyholm, R. S. 12. Complexes of a Ditertiary Arsine with Univalent and Tervalent Gold. *J. Chem. Soc.* **1957**, 63. <https://doi.org/10.1039/jr9570000063>.

- (50) Schneider, W.; Bauer, A.; Schmidbaur, H. (Isocyanide)Gold(I) Thiosalicylates: Supramolecular Assembly Based on Both Aurophilic and Hydrogen Bonding. *Organometallics* **1996**, *15* (26), 5445–5446. <https://doi.org/10.1021/om960682s>.
- (51) Vaughan, L. G. Organogold Chemistry. III. 2-Pyridylgold(I). *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (3), 730–731. <https://doi.org/10.1021/ja00706a066>.
- (52) Einstein, F. W. B.; Restivo, R. Bromo(Triphenylarsino)Gold(I). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31* (2), 624–626. <https://doi.org/10.1107/S0567740875003445>.
- (53) Hill, D. T.; Girard, G. R.; McCabe, F. L.; Johnson, R. K.; Stupik, P. D.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M.; Eggleston, D. S. [μ -1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]bis(chlorogold): Synthesis, Iron-57 and Gold-197 Mössbauer Spectroscopy, X-Ray Crystal Structure, and Antitumor Activity. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (18), 3529–3533. <https://doi.org/10.1021/ic00317a027>.
- (54) Seppelt, K. Metal-Xenon Complexes. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2003**, *629* (14), 2427–2430. <https://doi.org/10.1002/zaac.200300226>.
- (55) Lang, H.; Köhler, K.; Zsolnai, L. Unusual Coordination Mode of Organogold(I) Compounds: Trigonal-Planar Complexation of Gold(I) Centers by Alkynes. *Chem. Commun.* **1996**, 217 (17), 2043–2044. <https://doi.org/10.1039/CC9960002043>.
- (56) Ziolo, R. F.; Lipton, S.; Dori, Z. The Photoluminescence of Phosphine Complexes of d^{10} Metals. *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1970**, No. 17, 1124. <https://doi.org/10.1039/c29700001124>.
- (57) King, C.; Wang, J. chun; Khan, M. N. I.; Fackler, J. P. Luminescence and Metal-Metal Interactions in Binuclear Gold(I) Compounds. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (11), 2145–2149. <https://doi.org/10.1021/ic00310a026>.
- (58) Leung, K. H.; Phillips, D. L.; Tse, M.; Che, C.; Miskowski, V. M. Resonance Raman Investigation of the Au(I)–Au(I) Interaction of the $^1[d\sigma^*p\sigma]$ Excited State of $Au_2(dcpm)_2(ClO_4)_2$ (dcpm = Bis(dicyclohexylphosphine)methane). *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (20), 4799–4803. <https://doi.org/10.1021/ja990195e>.
- (59) Fu, W.-F.; Chan, K.-C.; Miskowski, V. M.; Che, C.-M. The Intrinsic $^3[d\sigma^*p\sigma]$ Emission of Binuclear Gold(I) Complexes with Two Bridging Diphosphane Ligands Lies in the Near UV; Emissions in the Visible Region Are Due to Exciplexes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38* (18), 2783–2785. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990917\)38:18<2783::AID-ANIE2783>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990917)38:18<2783::AID-ANIE2783>3.0.CO;2-I).

- (60) Ma, Y.; Che, C.-M.; Chao, H.-Y.; Zhou, X.; Chan, W.-H.; Shen, J. High Luminescence Gold(I) and Copper(I) Complexes with a Triplet Excited State for Use in Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (10), 852–857. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199907\)11:10<852::AID-ADMA852>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199907)11:10<852::AID-ADMA852>3.0.CO;2-R).
- (61) Stützer, A.; Bissinger, P.; Schmidbaur, H. Trichloro- μ_3 -[tris(diphenylphosphanyl)methane]-trigold(I): Aurophilicity in a Triangle of Gold Atoms. *Chem. Ber.* **1992**, *125* (2), 367–372. <https://doi.org/10.1002/cber.19921250213>.
- (62) Bardají, M.; Laguna, A.; Orera, V. M.; Villacampa, M. D. Synthesis, Structural Characterization, and Luminescence Studies of Gold(I) and Gold(III) Complexes with a Triphosphine Ligand. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (20), 5125–5130. <https://doi.org/10.1021/ic9801342>.
- (63) Schmidbaur, H.; Stützer, A.; Bissinger, P. Synthesis and Structure of Tetrakis(Diphenylphosphanylmethyl)Methane and Its Tetranuclear AuCl Complex. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1992**, *47* (5), 640–644. <https://doi.org/10.1515/znb-1992-0506>.
- (64) Balch, A. L.; Fung, E. Y.; Olmstead, M. M. Polynuclear ((Diphenylphosphino)Methyl)Phenylarsine Bridged Complexes of Gold(I). Bent Chains of Gold(I) and a Role for Au(I)-Au(I) Interactions in Guiding a Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (13), 5181–5186. <https://doi.org/10.1021/ja00169a028>.
- (65) Lei, Z.; Zhang, J.-Y.; Guan, Z.-J.; Wang, Q.-M. Intensely Luminescent Gold(I) Phosphinopyridyl Clusters: Visualization of Unsupported Aurophilic Interactions in Solution. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (79), 10902–10905. <https://doi.org/10.1039/C7CC06944H>.
- (66) Teo, B.-K.; Calabrese, J. C. Stereochemical Systematics of Metal Clusters. Structural Characterization of Tetrameric Triphenylphosphine Silver Chloride. An Analysis of Bonded vs. Nonbonded Interactions in the Cubane-like $(R_3Y)_4M_4X_4$ Species. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (10), 2467–2474. <https://doi.org/10.1021/ic50164a031>.
- (67) Teo, B.; Calabrese, J. C. Stereochemical Systematics of Metal Clusters. Crystallographic Evidence for a New Cubane \rightleftharpoons Chair Isomerism in Tetrameric Triphenylphosphine Silver Iodide, $(Ph_3P)_4Ag_4I_4$. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (10), 2474–2486. <https://doi.org/10.1021/ic50164a032>.
- (68) Churchill, M. R.; DeBoer, B. G. Molecules with an M_4X_4 Core. VII. Crystal and Molecular Structure of Tetrameric Triethylphosphinesilver(I) Iodide. *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (10), 2502–2507. <https://doi.org/10.1021/ic50152a042>.

- (69) Churchill, M. R.; Donahue, J.; Rotella, F. J. Molecules with an M_4X_4 Core. 8. Crystal Structures of Tetrameric Triethylphosphinesilver(I) Chloride and Triethylphosphinesilver(I) Bromide. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (11), 2752–2758. <https://doi.org/10.1021/ic50165a037>.
- (70) Vogler, A.; Kunkely, H. Photoluminescence of Tetrameric Silver(I) Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *158* (1–2), 74–76. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87296-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87296-3).
- (71) Ford, P. C.; Vogler, A. Photochemical and Photophysical Properties of Tetranuclear and Hexanuclear Clusters of Metals with d^{10} and s^2 Electronic Configurations. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26* (4), 220–226. <https://doi.org/10.1021/ar00028a013>.
- (72) Bowmaker, G. A.; Effendy, E.; Hanna, J. V.; Healy, P. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. Crystal Structures and Spectroscopic Studies of the Mononuclear Complex $[AgBr(PPh_3)_2]$ and Binuclear $[Ag_2X_2(PPh_3)_4] \cdot 2CHCl_3$ ($X = Cl$ or Br). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, No. 9, 1387–1397. <https://doi.org/10.1039/DT9930001387>.
- (73) Teo, B.-K.; Calabrese, J. C. Non-Bonded vs. Bonded Interactions in $(Ph_3P)_4Ag_2Br_2$ – $(Ph_3P)_4Ag_4Br_4$ and Its Stereochemical Analogue $[(RS)_4Fe_2S_2]^{2-}$ – $[(RS)_4Fe_4S_4]^{2-}$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, *158* (6), 185–186. <https://doi.org/10.1039/C39760000185>.
- (74) Baiada, A.; Jardine, F. H.; Willett, R. D.; Emerson, K. Synthesis of 3- and 4-Coordinate Coinage Metal $[ML_3][X]$, $[MXL_3]$, and $[ML_4][X]$ Complexes: Crystal Structures of $[Cu\{P(p-C_6H_4OCMe)_3\}_3][ClO_4]$ and $[Cu\{Sb(p-C_6H_4F)_3\}_4][BF_4]$. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (6), 1365–1370. <https://doi.org/10.1021/ic00006a037>.
- (75) Panattoni, C.; Frasson, E. Bond Lengths and Angles in $AgSCN.P(CH_2.CH_2.CH_3)_3$. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (12), 1258–1258. <https://doi.org/10.1107/S0365110X63003315>.
- (76) Dance, I. G. Crystallization and Structure of Bis(tetramethylammonium) Octakis(benzenethiolato)hexaargentate(I), Extending the Series of Cages $[M_4(SPh)_6]^{2-}$, $[M_5(SPh)_7]^{2-}$, $[M_6(SPh)_8]^{2-}$, and $[M_{12}(SPh)_{16}]^{4-}$. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (5), 1487–1492. <https://doi.org/10.1021/ic50219a031>.
- (77) Veselska, O.; Dessal, C.; Melizi, S.; Guillou, N.; Podbevšek, D.; Ledoux, G.; Elkaim, E.; Fateeva, A.; Demessence, A. New Lamellar Silver Thiolate Coordination Polymers with Tunable Photoluminescence Energies by Metal Substitution. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (1), 99–105. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01257>.
- (78) Godoy, J. E. Síntesis y Caracterización de Compuestos de Coordinación de Plata (I) Con Rac-BINAP y Ligantes Fluoroazufrados., Universidad Nacional Autónoma de México, 2019. Tesis de Licenciatura.

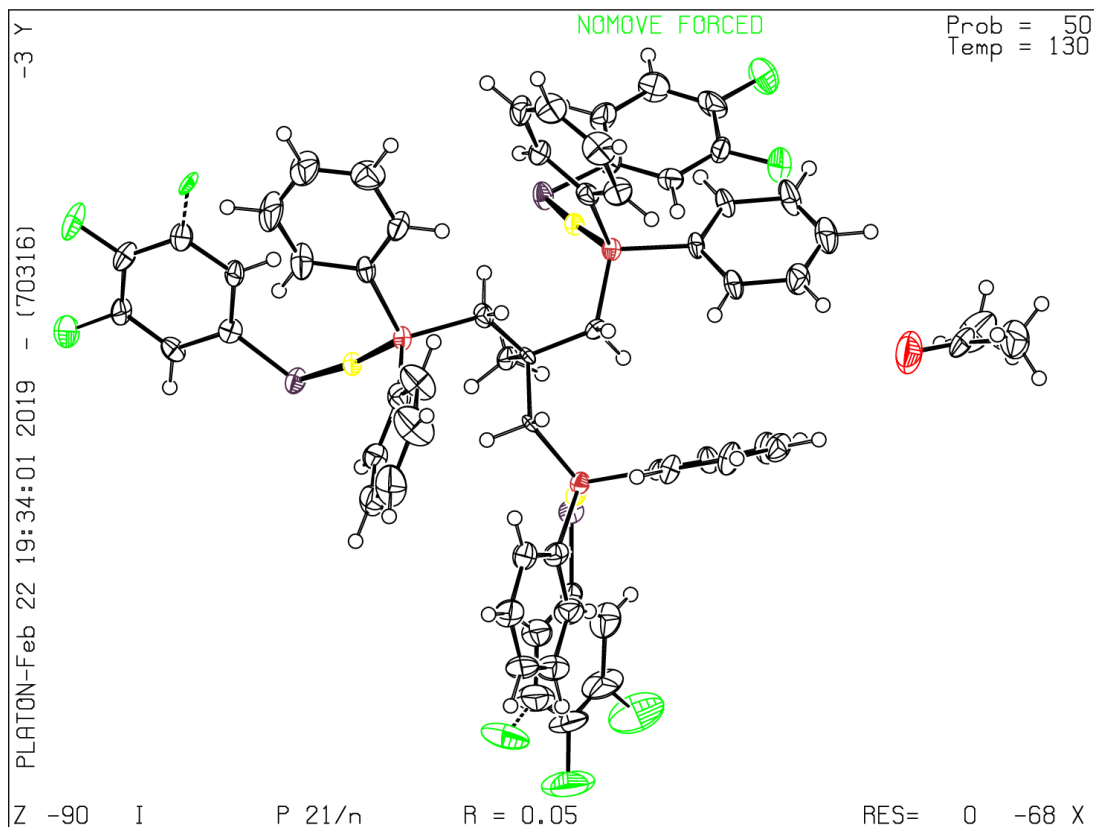
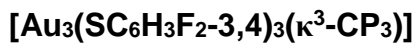
- (79) Di Vaira, M.; Stoppioni, P.; Peruzzini, M. Hydrochalcogenide and hydride-hydrochalcogenide complexes of rhodium with the tripodal tetraphosphine pp3. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333 (3), C53–C56. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)99821-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)99821-8).
- (80) Cooper, M. K.; Henrick, K.; McPartlin, M.; L. Latten, J. The Synthesis and X-Ray Structure of Trichloro-1,1,1-(diphenylphosphinomethyl)ethanetrigold(I). *Inorganica Chim. Acta* **1982**, 65 (1982), L185–L186. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)93540-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93540-0).
- (81) Fernández, E. J.; Concepción Gimeno, M.; Laguna, A.; Laguna, M.; López-de-Luzuriaga, J.; Olmos, E. Different Coordination Modes of the 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane ligand in gold(I) and gold(III) complexes. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514 (1–2), 169–175. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(95\)06025-R](https://doi.org/10.1016/0022-328X(95)06025-R).
- (82) Sevillano, P.; García, M. E.; Habtemariam, A.; Parsons, S.; Sadler, P. J. Different Coordination Modes of a Tripod Phosphine in Gold(I) and Silver(I) Complexes. *Met. Based. Drugs* **1999**, 6 (4–5), 211–221. <https://doi.org/10.1155/MBD.1999.211>.
- (83) Camalli, M.; Caruso, F. P NMR Study on the Ag(triphos)X Series (triphos = 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane, X = anion). Crystal and Molecular Structure of Ag(triphos)I. *Inorganica Chim. Acta* **1990**, 169 (2), 189–194. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80516-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80516-2).
- (84) Montes, J. A.; Rodríguez, S.; Fernández, D.; García-Seijo, M. I.; Gould, R. O.; García-Fernández, M. E. Comparative structural studies on silver(I) complexes with tripodal polyphosphines. Crystallographic characterisation of the first infinite chain structures in 2 : 1 adducts of silver(I) halides with e1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)Ethane. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, No. 6, 1110. <https://doi.org/10.1039/b106021j>.
- (85) Balch, A. L.; Fung, E. Y. Two- and Four-Coordinate Gold(I) Complexes of Tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphine. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (23), 4764–4768. <https://doi.org/10.1021/ic00348a034>.
- (86) Fernández, D.; García-Seijo, M. I.; Bardají, M.; Laguna, A.; García-Fernández, M. E. Gold(I) and Silver(I) Complexes Containing a Tripodal Tetraphosphine Ligand: Influence of the Halogen and Stoichiometry on the Properties. The X-Ray Crystal Structure of Two Gold(I) Dimeric Aggregates. *Dalt. Trans.* **2008**, 3 (19), 2633. <https://doi.org/10.1039/b716736a>.
- (87) Chen, J.; Zhang, Q. F.; Williard, P. G.; Wang, L. S. Synthesis and Structure Determination of a New Au₂₀ Nanocluster Protected by Tripodal Tetraphosphine Ligands. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (8), 3932–3934. <https://doi.org/10.1021/ic500562r>.

- (88) Pavia, Donald L; Lampman, Gary M; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*, 3rd ed.; Books/cole, 2001.
- (89) Tong, J.; Liu, S.; Zhang, S.; Li, S. Z. Prediction of ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts for Phosphines. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *67* (3–4), 837–846. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.08.041>.
- (90) Moss, G. P. Basic Terminology of Stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (12), 2193–2222. <https://doi.org/10.1351/pac199668122193>.
- (91) Wetzel, R. B.; Kenyon, G. L. Applicability of the Karplus Relation to $^{31}\text{PCC}^{13}\text{C}$ Coupling Constants. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, No. 8, 287. <https://doi.org/10.1039/c39730000287>.
- (92) Chou, J. J.; Case, D. A.; Bax, A. Insights into the Mobility of Methyl-Bearing Side Chains in Proteins from $^3\text{J}_{\text{CC}}$ and $^3\text{J}_{\text{CN}}$ Couplings. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8959–8966. <https://doi.org/10.1021/ja029972s>.
- (93) Salvador, P. Dependencies of J-Couplings upon Dihedral Angles on Proteins. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Elsevier Ltd., 2014; Vol. 81, pp 185–227. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800185-1.00005-X>.
- (94) Grossmann, G.; Lang, R.; Ohms, G.; Scheller, D. Dependence of Vicinal ^{31}P - ^{31}P and ^{31}P - ^{13}C Coupling Constants on the Dihedral Angle of α,β -Diphosphonates. *Magn. Reson. Chem.* **1990**, *28* (6), 500–504. <https://doi.org/10.1002/mrc.1260280606>.
- (95) Moreno Alcántar, L. G. Metalofilia y Luminiscencia En Compuestos de Coordinación Multinucleares de Oro y Plata Con Ligantes Fluoroazufrados, Universidad Nacional Autonoma de México, 2018. Tesis de Doctorado.
- (96) Atwood, Jerry I; Steed, J. W. *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed.; 2009.
- (97) Kraus, F.; Schmidbaur, H.; Al-juaid, S. S. Tracing Hydrogen Bonding $\text{Au}\cdots\text{H}-\text{C}$ at Gold Atoms: A Case Study. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (16), 9669–9674. <https://doi.org/10.1021/ic4014762>.
- (98) Bakar, M. A.; Sugiuchi, M.; Iwasaki, M.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Hydrogen Bonds to Au Atoms in Coordinated Gold Clusters. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 576. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00720-3>.
- (99) Schmidbaur, H.; Raubenheimer, H. G.; Dobrzańska, L. The Gold-Hydrogen Bond, Au-H, and the Hydrogen Bond to Gold, $\text{Au}\cdots\text{H}-\text{X}$. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 345–380. <https://doi.org/10.1039/c3cs60251f>.
- (100) Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Briggs, D. A.; Murray, H. H.; Fackler, J. P. (Tetrahydrothiophene)Gold(I) or Gold(III) Complexes; 2007; Vol. 1945, pp 85–91. <https://doi.org/10.1002/9780470132579.ch17>.

- (101) Brooker, S.; Buijink, J. K.; Edelman, F. T. Synthesis, Structure, and Reactivity of the First Stable Diaryllead(II) Compound. *Organometallics* **1991**, *10* (1), 25–26. <https://doi.org/10.1021/om00047a014>.
- (102) Yang, X.-J.; Wang, Y.; Wei, P.; Quillian, B.; Robinson, G. H. Syntheses and structures of new diaryl lead(II) compounds PbR_2 (1, R = 2,4,6-triphenylphenyl; 2, R = 2,6-bis(1'-naphthyl)phenyl). *Chem. Commun.* **2006**, 2 (4), 403–405. <https://doi.org/10.1039/B513401C>.
- (103) Beck, W.; Stetter, K. Homogene Pentafluorphenylmercapto-Metallkomplexe. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, 2 (12), 383–385. [https://doi.org/10.1016/S0020-1650\(66\)80002-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1650(66)80002-8).
- (104) Beck, W.; Stetter, K. H.; Tadros, S.; Schwarzhan, K. E. Darstellung, IR- und ^{19}F -KMR-Spektren von Pentafluorphenylmercapto-Metallkomplexen. *Chem. Ber.* **1967**, *100* (12), 3944–3954. <https://doi.org/10.1002/cber.19671001215>.

Anexos

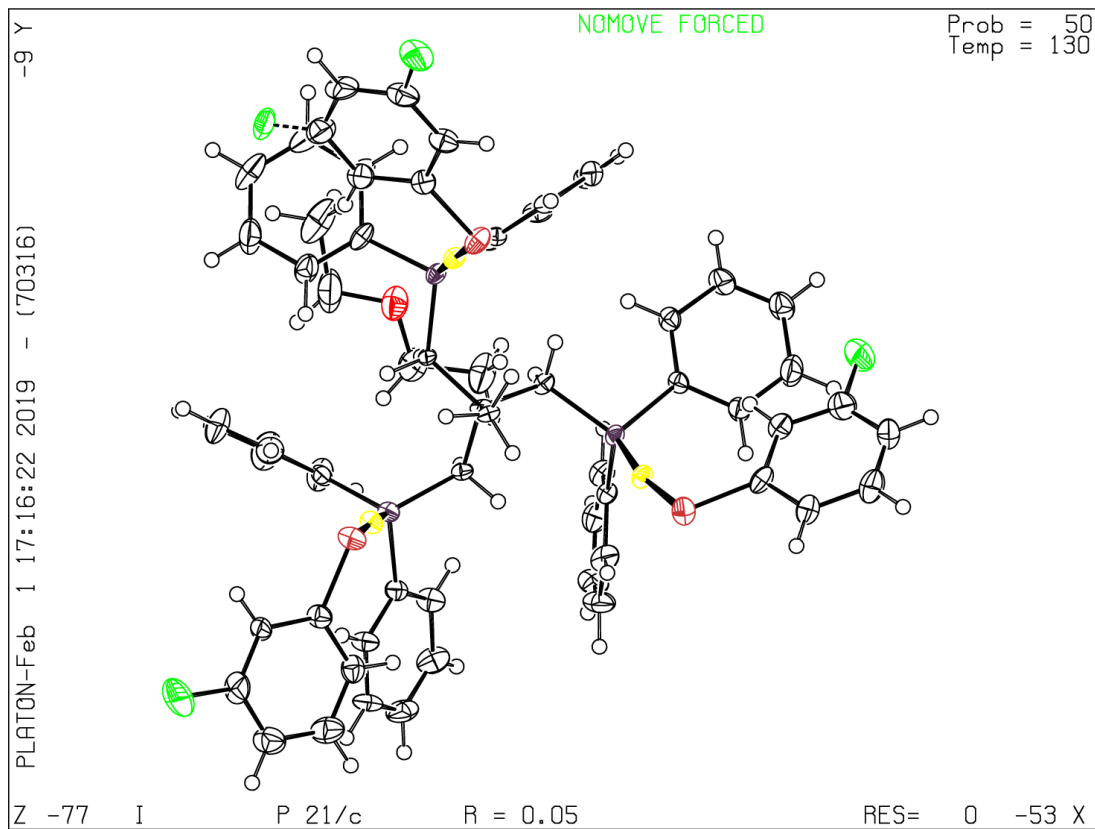
Datos Cristalográficos



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₆₂ H ₅₂ Au ₃ F ₆ O ₃ P ₃ S ₃	
Formula weight	1707.02	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 17.3955(8) Å	α = 90°.
	b = 21.8308(8) Å	β = 107.484(5)°.
	c = 18.3314(8) Å	γ = 90°.
Volume	6639.9(5) Å ³	
Z	4	

Density (calculated)	1.708 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.832 mm ⁻¹
F(000)	3264
Crystal size	0.230 x 0.150 x 0.130 mm ³
Theta range for data collection	3.467 to 29.679°.
Index ranges	-17<=h<=22, -20<=k<=30, -23<=l<=24
Reflections collected	35853
Independent reflections	15641 [R(int) = 0.0611]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.468 and 0.363
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15641 / 0 / 718
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0945
R indices (all data)	R1 = 0.0875, wR2 = 0.1169
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.936 and -1.911 e.Å ⁻³

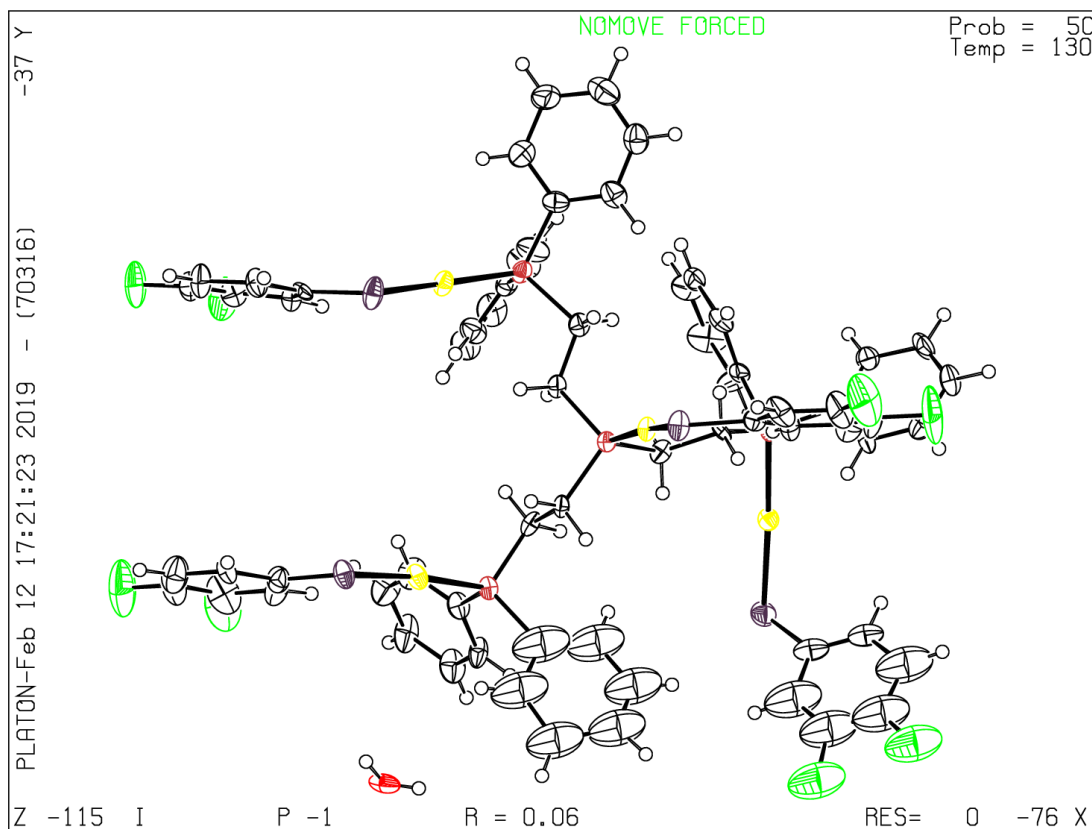
[Au₃(SC₆H₄F-3)₃(κ³-CP₃)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₆₃ H ₅₈ Au ₃ F ₃ O ₃ S ₃	
Formula weight	1668.08	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 14.5133(9) Å	α = 90°.
	b = 24.3119(9) Å	β = 112.055(7)°.
	c = 19.4153(9) Å	γ = 90°.
Volume	6349.3(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.745 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.136 mm ⁻¹	
F(000)	3204	

Crystal size	0.500 x 0.330 x 0.160 mm ³
Theta range for data collection	3.458 to 29.547°.
Index ranges	-18<=h<=19, -32<=k<=30, -22<=l<=26
Reflections collected	45578
Independent reflections	15470 [R(int) = 0.0619]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.359 and 0.109
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15470 / 0 / 698
Goodness-of-fit on F ²	1.047
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0470, wR2 = 0.0980
R indices (all data)	R1 = 0.0752, wR2 = 0.1099
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.341 and -2.002 e.Å ⁻³

[Au₄(SC₆H₃F₂-3,4)₄(κ⁴-PP₃)



Identification code

shelx

Empirical formula	C66 H56 Au4 F8 O P4 S4	
Formula weight	2057.09	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 14.2822(7) Å	$\alpha = 68.150(4)^\circ$.
	b = 15.2672(6) Å	$\beta = 74.299(4)^\circ$.
	c = 17.3496(9) Å	$\gamma = 88.241(4)^\circ$.
Volume	3369.9(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.027 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.962 mm ⁻¹	
F(000)	1944	
Crystal size	0.330 x 0.090 x 0.030 mm ³	
Theta range for data collection	3.377 to 29.585°.	
Index ranges	-18<=h<=17, -21<=k<=20, -21<=l<=22	
Reflections collected	38053	
Independent reflections	15978 [R(int) = 0.0715]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.759 and 0.220	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15978 / 0 / 712	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1156	
R indices (all data)	R1 = 0.1029, wR2 = 0.1414	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.299 and -3.138 e.Å ⁻³	