



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**NUEVOS COMPUESTOS DE PLATA(I) CON LIGANTES FOSFINAS Y
FLUOROFENILTIOLOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MARTHA ALEJANDRA CABALLERO MUÑOZ

DR. HUGO TORRENS MIQUEL

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**NUEVOS COMPUESTOS DE PLATA(I) CON LIGANTES FOSFINAS
Y FLUOROFENILTIOLOS**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.MARTHA ALEJANDRA CABALLERO MUÑOZ



Ciudad de México, diciembre 2019

JURADO ASIGNADO:

Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Dr. José Ivan Castillo Pérez

Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Dra. Susana Porcel García

Tutor

Dr. Hugo Torrens Miquel

Sustentante

Q. Martha Alejandra Caballero Muñoz

Lugar donde se desarrolló el trabajo

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

AGADECIMIENTOS

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.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado por medio de la beca de maestría 629333, CVU del becario 745885.

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, por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por su paciencia y apoyo en la realización de este trabajo.

Al Dr. Luis Guillermo Moreno Alcántar, por su asesoramiento que permitió enriquecer este trabajo.

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

Al personal técnico de la USAI, por realizar los análisis pertinentes, especialmente al Dr. Marcos Flores Álamo por la resolución de las estructuras cristalinas

Índice

INTRODUCCIÓN	6
MARCO TEÓRICO.....	8
1.1 Ag(I)	8
1.2 Metalofilia.....	11
2. Fosfinas.....	13
2.1 Ángulo de cono de Tolman	15
3. Tiolatos.....	17
4. Luminiscencia	19
5. RMN en compuesto de Plata.....	21
ANTECEDENTES	24
Compuesto de Ag(I) con fosfinas.....	24
Compuesto de Ag(I) con tiolatos.....	26
HIPÓTESIS.....	28
OBJETIVOS.....	29
RESULTADOS	30
Síntesis y caracterización	30
Resonancia Magnética Nuclear.....	34
Difracción de Rayos X de monocristal.....	46
LUMINISCENCIA.....	71
Análisis global.....	77
CONCLUSIONES	79
EXPERIMENTAL.....	81
Reactivos	81
Equipos.....	81
Compuestos con $P(C_6H_5)_3$	83
Compuestos con $P(p-C_6H_4Me)_3$	87
Compuestos con $P(p-C_6H_4Cl)_3$	91
ANEXOS	96
TABLAS CRISTALOGRAFICAS.....	96
Bibliografía	128

INTRODUCCIÓN

La plata es uno de los elementos con mayor abundancia que existen en México. Se cuenta, al menos, con 6 grandes zonas mineras que concentran minerales de plata, ubicadas en los estados de Chihuahua, Durango, Zacatecas, San Luis Potosí, Sonora, Oaxaca y la ciudad de México, (Figura 1).¹ La concentración de este metal hace que México se coloque, a nivel mundial, como el principal exportador de plata desde el año 2010.² Así mismo, en el contexto de este trabajo es importante apuntar que México es el segundo y noveno productor mundial de azufre y fluorita respectivamente.



Figura 1 Zonas de mayor importancia para la extracción de plata del país¹.

Los usos de la plata y sus compuestos son muy variados: desde la orfebrería; pasando por el yoduro de plata, el cual jugó un papel fundamental en el desarrollo de la fotografía y lo vuelve a hacer ahora porque permite la

producción de lluvia artificial. Por otro lado, en el ámbito de la medicina los usos de la plata van desde el tratamiento de quemaduras de fácil acceso, como lo es la sulfadiazina de plata, hasta innovadores tratamientos contra el cáncer, entre otras aplicaciones.

Desde otro punto de vista, en el aspecto químico, y en el contexto de este trabajo, es importante mencionar que la plata ha mostrado la presencia de interacciones débiles y muy raras, llamadas metalofílicas, que han sido asociadas al fenómeno de luminiscencia y cuya única prueba es la distancia entre dos centros metálicos, ya que esta debe ser menor a la suma de radios de Van der Waals de los átomos involucrados, sin embargo, dicho parámetro solo se puede obtener por medio de difracción de rayos x de monocristal.

Por otra parte, el estudio de compuestos con ligantes donadores por azufre se ha desarrollado ampliamente en múltiples direcciones. Nuestro grupo de investigación se ha enfocado en el estudio de compuestos de coordinación con ligantes tiolatos fluorados, en los que se varía el grado de fluoración, lo que permite modular algunas propiedades de los productos.

Este trabajo consta del estudio de compuestos de Ag(I), con ligantes fluorobencentiolatos y fosfinas del tipo $[P(p-C_6H_4R)_3]$, en las cuales R= H, CH₃ y Cl, así al modificar el ambiente electrónico de los compuestos, sus propiedades también variarían. De la misma forma se hace un análisis de las interacciones metalofílicas y las repercusiones de éstas.

MARCO TEÓRICO

Uno de los metales que ha poseído gran relevancia para el hombre es la plata. Este elemento se caracteriza por su color metálico, además de ser relativamente maleable y dúctil, cuya conductividad térmica ($429 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) es la más alta conocida, mientras que su conductividad eléctrica es de $6 \times 10^7 \text{ Sm}^{-1}$ a 20°C (la cual solo es superada por el grafeno). Adicionalmente la plata posee un alto índice de reflexión, y sus propiedades fotoquímicas son notables.³ Debido a su alta resistencia ante la oxidación y corrosión, es considerada como metal noble,⁴ aunque puede reaccionar con azufre y sulfuro de hidrogeno del medio ambiente, cubriéndose con una capa oscura. Rigurosamente para que un metal pueda considerarse como noble, se requiere que los electrones en la banda *d* no cruce el nivel de Fermi, esto se logra cuando dicha banda se encuentra llena.⁵

1.1 Ag(I)

En al ámbito científico la plata ha generado un gran impacto, por ejemplo: en el área de catálisis se ha conseguido un importante avance, debido a la variabilidad de estados de oxidación y geometrías que este metal puede adoptar, por citar un caso, es el de la especie Ag(I) ^{6,7} en la reacción aldólica⁸ que promueve la obtención de productos quirales, (Figura 2).

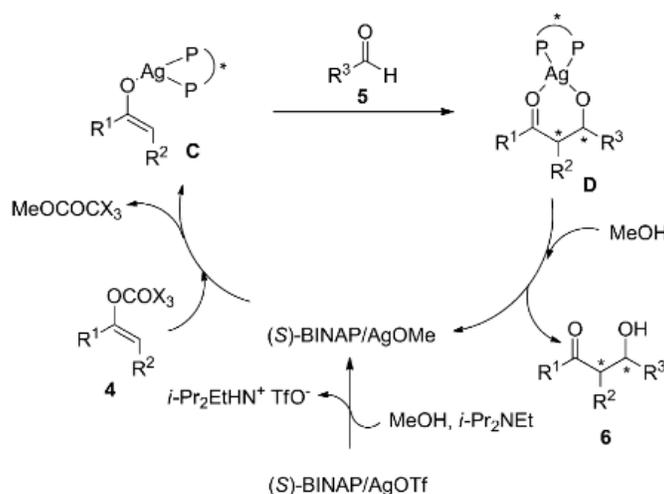


Figura 2 Ciclo catalítico propuesto para la reacción de condensación aldólica, promovida por compuesto de plata.

Los compuestos de plata más abundantes y estables son los de Ag(I). Sin embargo, los compuestos de plata con un estado de oxidación mayor a uno no son despreciables.

Para el caso de Ag(II) entre algunos compuestos conocidos se encuentran las sales mixtas del tipo Ag(II)M(IV)F₆, el segundo metal puede ser M=Pt, Pd, Rh, Ti, Rh, Sn y Pb.^{9 y 10} Estos compuestos fueron sintetizados por primera vez por Müller y Hoppe.¹¹ La configuración electrónica que adquiere la especie de Ag(II) es d^9 . Así al oxidarse de Ag(I) a Ag(II) se pierde la configuración estable de capa llena d^{10} , que un principio poseía el núcleo metálico, lo que genera que la especie Ag(II) sea inestable en comparación con Ag(I), esta inestabilidad se ve reflejada en el alto valor de potencial de reducción del par $E^{\circ}_{\text{Ag(II)/Ag(I)}} = +2.00 \text{ V}$ en HClO₄ 4F,¹² este parámetro indica que la especie Ag(II), va a tender a reducirse a Ag(I) fácilmente.

La especie Ag(III) presenta una configuración electrónica d^8 , sus compuestos más conocidos son las sales tetrafluoradas, así como algunas hexafluoradas, que contienen a los aniones [AgF₄]¹⁻ y [AgF₆]³⁻, respectivamente. El cambio en el número de coordinación no solo se ve reflejado la geometría del compuesto, que pasa de ser cuadrada a octaédrica, también provoca que pase de tener un comportamiento diamagnético a paramagnético, respectivamente.¹²

El estado de oxidación más estable de la plata es Ag(I), debido a que posee una configuración electrónica de capa cerrada d^{10} . Al igual que Au(I) y Hg(II), Ag(I) puede presentar un número de coordinación dos con geometría lineal. Esta geometría se presenta ya que la diferencia de energía entre los orbitales nd y $(n+1)s$ es pequeña, lo que permite la hibridación de los orbitales nd_{z^2} y $(n+1)s$. Para el caso del oro y mercurio la hibridación se ve favorecida por efectos relativistas, que provocan la expansión de los orbitales $6d$ y la contracción de los $5s$. Sin embargo, la plata no presenta efectos relativistas importantes, por lo cual, para que se vean beneficiados los compuestos lineales se utilizan ligantes muy voluminosos, como la fosfina Johnphos ((2-bifenil)di-*tert*-butilfosfina). Otra

estrategia es el uso de dos ligantes aniónicos, que fuerzan una geometría lineal, esto con el fin de disminuir la energía de repulsión. Por lo anterior, se puede decir que en cuestiones geométricas la Ag(I) posee una mayor similitud con Cu(I), si bien ambos metales pueden presentar un número de coordinación dos con geometría lineal, ambos tienden a ser tri y tetracoordinados, siendo las geometrías predilectas trigonal y tetraédrica. Además, aunque son pocos los ejemplos, existen informes de compuestos pentacoordinados de Ag(I).^{12 y 10}

En lo que refiere a la reactividad química de Ag(I), ésta posee un mayor parecido a la del Au(I). Ambos son metales que se pueden categorizar como ácidos blandos de Pearson, debido a su alta polarizabilidad y su bajo estado de oxidación. Por lo anterior, se espera que la plata forme con mayor facilidad un enlace con ligantes donadores por: arsénico,¹³ azufre,^{14,15} fósforo^{16,17} y selenio.¹⁸ De los compuestos de plata con azufre y fosfina se abundará con mayor detalle, en las secciones, 2. Fosfinas y 3. Tiolatos. A pesar de lo anterior, no significa que compuestos con bases duras de Lewis no existan, así se pueden mencionar algunos ejemplos, como el compuesto $[Ag(2\text{-bimOpe})_2]NO_3$, en el cual el ligante (2-bimOpe), que es polidentado, se enlaza por medio de los nitrógenos del benzimidazol al centro de plata.¹⁹

Debido a que Ag(I) presentan diferentes números de coordinación, y que es capaz de enlazarse a innumerables bases, pueden obtenerse una gran variedad de compuestos.

1.2 Metalofilia

El fenómeno conocido como metalofilia, que ya fue brevemente señalado en la introducción de este trabajo. Schmidbaur lo define formalmente como la interacción entre al menos dos átomos de la misma carga con una distancia igual o menor a la suma de sus radios de Van der Waals.²⁰

El comportamiento descrito por Schmidbaur en su definición de metalofilia, fue observado por primera vez en compuestos de Au(I), a través de los estudios de Mingos²¹ y Puddephatt²² y colaboradores, en los cuales examinaron un gran número de estructuras cristalinas, entre algunos de estos compuestos se encontraban los catenandos entre los cuales se favorece la interacción entre las cadenas por la interacción metalofílica presente, (Figura 3.a). El fenómeno de aurofilia, (como se le nombra a la metalofilia cuando los átomos que participan en la interacción son oro), llamo la atención por el hecho de que dos átomos de oro, ambos cargados positivamente, muestran una interacción atractiva entre ellos.¹² A estas interacciones se le asocian diferentes fenómenos, como las propiedades fotoquímicas que presentan los compuestos de oro(I) con pirazoles, imidazoles y triazoles, sintetizados por Vaughan²³ y Bovio²⁴ y esquematizados en la Figura 3.b.

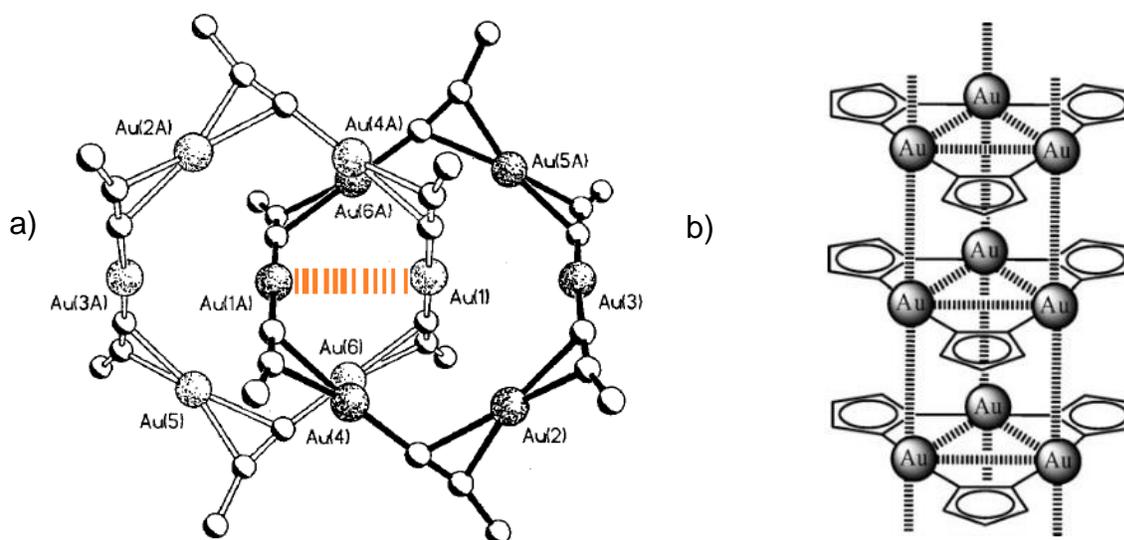


Figura 3 a). Catenando con interacción aurofílica,²¹ b) esquema para los compuestos con oro(I), pirazol, imidazol y triazol.

Posteriormente, se descubrió que el oro no es el único metal que presenta interacciones metalofílicas, también se dan en metales con configuración d^{10} y d^8 Pt(0), Ag(I), Cu(I), Rh(I) y Hg(II).²⁵ Para el caso particular de la Ag(I), esta interacción se nombra como argentofílica. La distancia a la que se puede presentar esta interacción abarca un intervalo entre 3.44 Å y 2.53 Å, el límite inferior está dado por la distancia que existe entre dos átomos Ag⁰, en fase gaseosa, que equivale a la menor distancia posible del enlace metálico correspondiente.²⁶ El límite superior varía según las consideraciones hechas por cada investigador, para Schimidbaur es de 3.44Å, que es igual a la suma de los radios de Van der Waals para dos átomos de plata. Este tipo de interacciones poseen una energía entre 5-15 kcalmol⁻¹ por lo cual son equiparables energéticamente con los puentes de hidrogeno.

Las interacciones metalofílica se pueden clasificar dependiendo del tipo de ligante que se utiliza: pueden ser soportadas, como se muestra en la figura 4.a, cuando se usa uno o más ligantes polidentados o ligantes puentes, de forma tal que se crean miembros cíclicos que contienen a los núcleos metálicos; semi-soportadas, (figura 4.b), cuando se usan ligantes polidentados sin la necesidad de formar anillos; y no soportadas cuando los núcleos metálicos que llevan a cabo la interacción se encuentran en moléculas independientes (figura 4.c). Sin embargo, las características de los ligantes dependen del metal que se esté utilizando, así como del número de coordinación y geometría de este. Para el caso de la Ag(I), la Figura 4 muestra algunos de los arreglos moleculares más comunes.²⁶

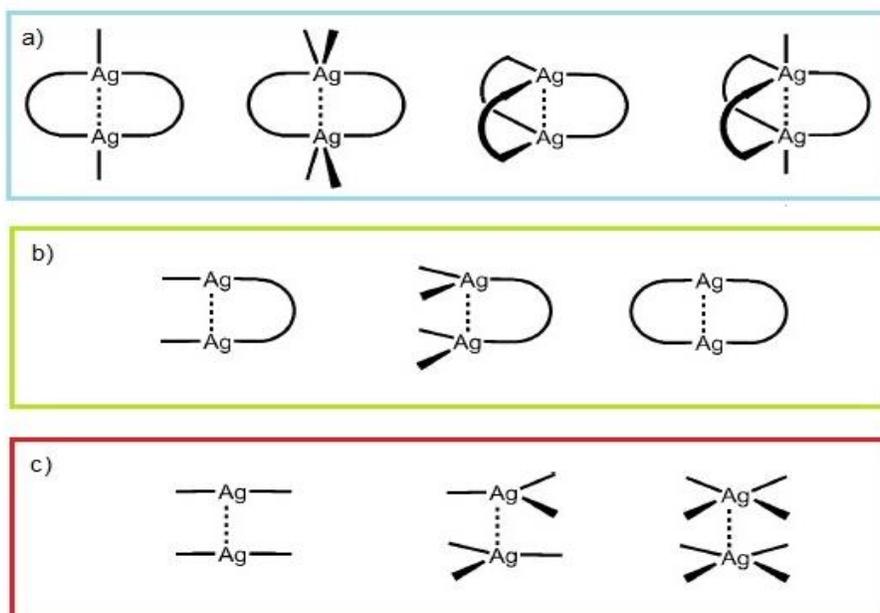


Figura 4 Tipos de interacciones argentofilicas a) soportadas, b) semi-soportadas y c) no soportadas.

2. Fosfinas

Recordando, este trabajo se centra en el estudio de compuestos de coordinación de plata con tioles y fosfinas. De esta manera, se exponen algunas propiedades de las fosfinas. Conviene puntualizar que estos son de los ligantes más profusamente utilizados en química de coordinación. El ejemplo más simple de esta familia de compuestos es la trimetilfosfina, $P(CH_3)_3$. Esta molécula es un compuesto simétrico, tetraédrico, con un par libre de electrones lo que le facilita que se pueda coordinar prácticamente con todos los metales de transición, estos últimos en los estados de oxidación más comunes y adoptar casi cualquier geometría para formar enlaces M-P. Desde luego, al variar los sustituyentes metilo por cualquier otro fragmento orgánico es claro que tenemos un incontable conjunto de compuestos.

No es extraño, que en esa gama enorme de compuestos, se encuentren también una gran variedad de aplicaciones, como en catálisis, por ejemplo: en la metátesis de olefinas, donde se lleva acabo el intercambio de carbonos sp^2 entre dos

olefinas diferentes para obtener dos nuevas olefinas, (Diagrama 1.a). Esta metodología además brinda la posibilidad de formar o romper ciclos.²⁷

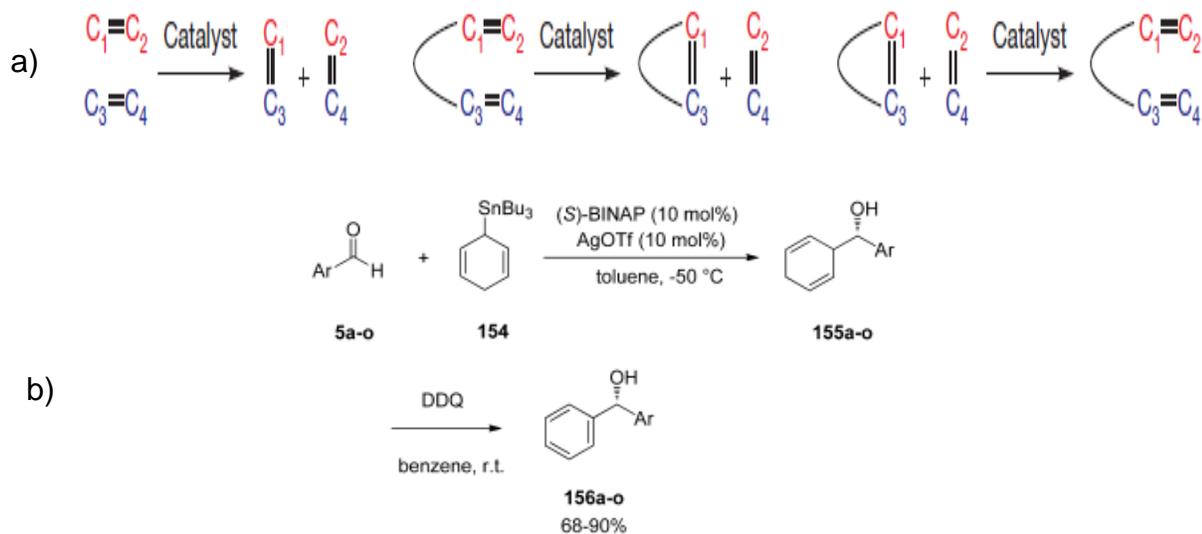


Diagrama 1. a) Tipos de metátesis de olefinas y b) alilación asimétrica de carbonilos.

Un ejemplo de metátesis son las reacciones llevadas a cabo por Grubbs con derivados de rutenio del tipo $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}'_3)_2]$. Estos catalizadores fueron seleccionados debido a su estabilidad y resistencia en medios próticos, además al poseer un centro quiral dirigen la reacción para obtener un isómero sobre otro. Tal es el caso de la polimerización tipo ROMP del norborneno, obteniéndose el compuesto *trans* en un 90%.²⁸

Compuestos de fosfinas con metales, como plata, también han sido ocupados como catalizadores, por ejemplo: en la alilación asimétrica de carbonilos para generar alcoholes quirales homoalílicos que pueden ser fácilmente convertidos β -hidroxicarbonilos. Algunos ejemplos de este tipos de reacción son las síntesis llevadas a cabo por Umeda y Studer, catalizadas por triflato de plata y (s)-BINAP (diagrama 1.b).²⁹

Las propiedades electrónicas y estéricas de las fosfinas se pueden controlar, por medio de la variación de sus sustituyentes. Así, existe la posibilidad de obtener moléculas altamente simétricas, cuando los tres sustituyentes son iguales u obtener centros quirales, cuando todos son diferentes.

Otro factor importante que presentan las fosfina es el fenómeno de retrodonación, por el cual, el metal una vez enlazado al ligante por medio de un enlace σ , comparte densidad electrónica desde sus orbitales d_{π} hacia el orbital σ^* (proveniente del enlace P-R) del ligante. ^{30,9}

Así al modificar el carácter electrónico de las fosfinas, por medio de los sustituyentes R, la energía del orbital σ^* cambia. Como se puede observar en el Diagrama 2, el uso de sustituyentes con alta electronegatividad, como con el fluoruro, reduce la energía del enlace P-R, esto permite llevar a cabo el fenómeno de retrodonación.

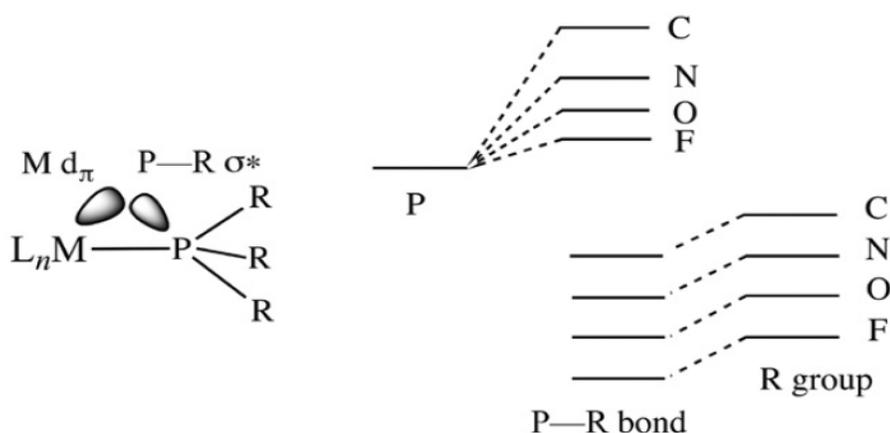


Diagrama 2. Energía de los orbitales moleculares σ^* del enlace Ag-P.

2.1 Ángulo de cono de Tolman

El ángulo de cono estudiado por Tolman, ^{31,32} se define como el ángulo formado entre el centro metálico, enlazado al átomo de fósforo, y los sustituyentes del ligante (Figura 5).

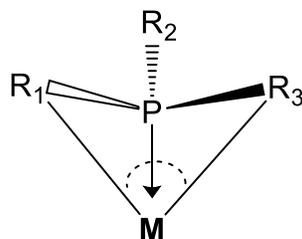


Figura 5 Ángulo de cono.

El ángulo de cono depende del número de coordinación del metal, la geometría alrededor del centro metálico y el impedimento estérico que generen los sustituyentes en el átomo de P y de otros ligantes.³³ El valor del ángulo de cono varía, aunque se trabaje con la misma fosfina, por el hecho de cambiar de centro metálico, su número de coordinación, geometría, o algún ligante, por ejemplo: el ángulo de cono para los compuesto de paladio $[Pd(PPh_3)_nR_m]Cl_x$; en los cuales $n = 1$ o 2 , m y $x = 0,1$ o 2 , se encuentra en un rango entre 150.3° y 170° ,³⁴ la variación en el ángulo de Tolman según a geometría y numero de coordinación del metal se puede observar en con la trifenilfosfina que pasa de 145° cuando se encuentra libre, a 168° con un metal que posee geometría lineal, 165.8° con geometría tetraédrica y 152° geometría octaédrica,³³ observándose que para estas fosfinas como los compuestos de paladio a mayor impedimento estérico el ángulo de cono se cierra.

Como lo describe Tolman, los factores estéricos que imponen las fosfinas tienen un fuerte impacto en resonancia magnética nuclear de ^{31}P ,^{35,36} por ejemplo: a pesar de que la electronegatividad es similar para las moléculas PMe_3 , PEt_3 , $P(i-Pr)_3$ y $P(t-Bu)_3$, el desplazamiento químico $\delta(^{31}P)$ que varía entre 62, 20.1, -20 y -63.3 ppm, respectivamente. Al mismo tiempo se puede observar que los distintos ángulos de cono se encuentran entre 118° , 132° , 160° y 182° , respectivamente. Así, conforme el ángulo crece el desplazamiento químico disminuye.¹⁷

Es claro que las fosfinas por sus propia constitución y los compuestos de coordinación que puede formar, dan lugar a una gran variedad de parámetros espectroscópicos relacionados con: IR, masas, ultravioleta-visible, y destacando entre los más informativos los relacionados con RMN. De manera que, la mayoría de los átomos en los compuestos con fosfinas pueden ser estudiados por RMN, por ejemplo: $[AgF(P(CH_3)_3)_3]$, en el cual se cuenta con dos isotopos de Ag: ^{107}Ag , ^{109}Ag y con un isotopo para los siguientes elementos: ^{19}F , ^{31}P , ^{13}C y 1H , lo cual hace viable el estudio de este compuesto por medio de esta técnica.

3. Tiolatos

La segunda entidad química que constituyen los compuestos sintetizados en esta tesis son los tiolato (SR^-), derivados del tiol correspondiente (HSR) Estas especies son tetraédricas y asimétricas, con dos pares de electrones libres. Son base de Lewis, y blandas de acuerdo a Pearson.³⁷ Por esta razón, estos ligantes tienen la capacidad de coordinarse con facilidad a los metales de transición.

Los tiolatos tienen la capacidad de donar consecutivamente hasta tres de sus pares de electrones libres, por lo cual, el átomo de azufre puede unirse a varios centros metálicos, en lo que se conoce como ligantes puente. De manera que, se pueden obtener estructuras, como los reportados por Bradley, quien a partir de $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4]$ sintetizó la familia de compuestos $[\text{Pt}_2(\mu\text{-S})_2(\text{PPh}_3)_4\text{PdL}]$,³⁸ o los sintetizados por Torrens y colaboradores en compuestos de paladio y platino $[(\text{dppe})\text{Pt}(\pi\text{-SR}_F)_2\text{Pd}(\text{dppe})]$,³⁹ en los cuales se aprovecha esta propiedad para enlazar dos núcleos heterometálicos, y que se ejemplifican en la Figura 6.a, en los cuales $\text{dppe} = \text{bisdifenilfosfinaetano}$, (figura 5.b)

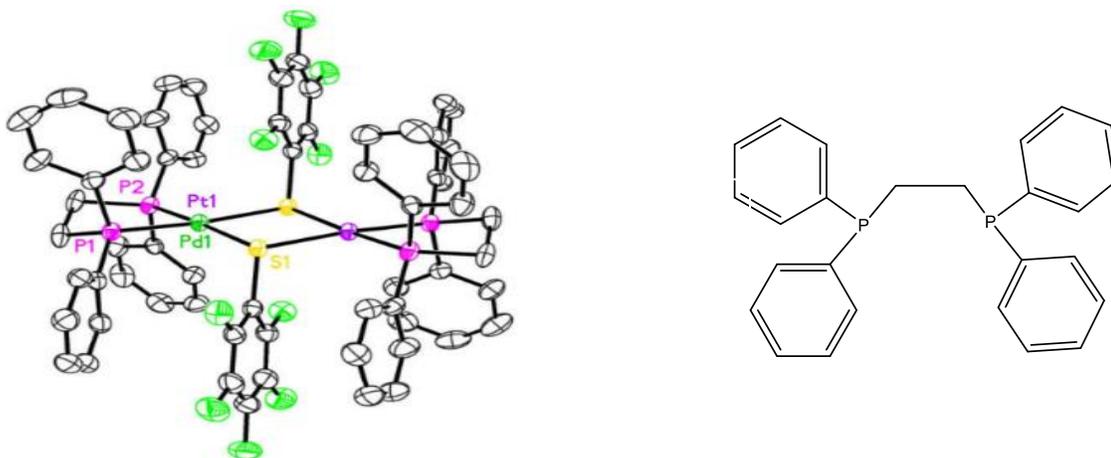


Figura 6. a) Estructura cristalina de $[(\text{dppe})\text{Pt}(\pi\text{-SC}_6\text{F}_5)_2\text{Pd}(\text{dppe})]$ y b) $\text{dppe} = \text{bisdifenilfosfinaetano}$.

Al igual que las fosfinas, el comportamiento electrónico de los tiolatos se modifica por medio de sus sustituyentes. Una estrategia para modular algunas propiedades de los tiolatos es la sustitución los protones por flúor en el fragmento alquílico o arílico, según sea el caso. Así el uso de ligantes fluoroazufrados puede servir para controlar las propiedades de los compuestos según el grado de fluoración del

ligante, por ejemplo: los compuestos de Pt(II) con ligantes fluorobencetiolatos de fórmula $[\text{Pt}(\text{SR}_F)(\text{triphos})]^+$, (Figura 7). En estos compuestos se puede observar por medio de las constantes de acoplamiento $^1J^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}_{\text{trans}}$ y $^1J^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}_{\text{cis}}$, cómo cambia la influencia *trans* al variar el grado de fluoración del fluorofeniltiolato. De forma que, al aumentar el grado de fluoración el acoplamiento Pt – P es mayor (fósforo *trans* al tiolato), por lo cual la influencia *trans* del tiolato es menor, como se puede observar en la Gráfica 1.⁴⁰

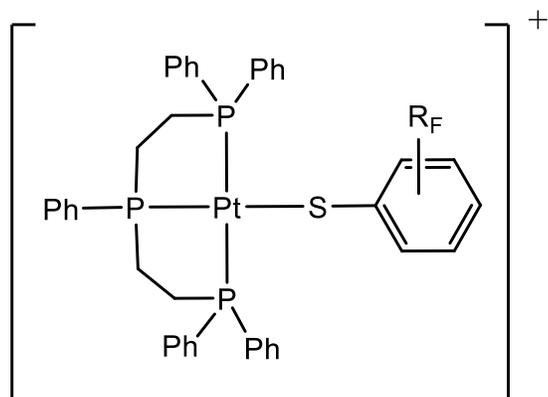
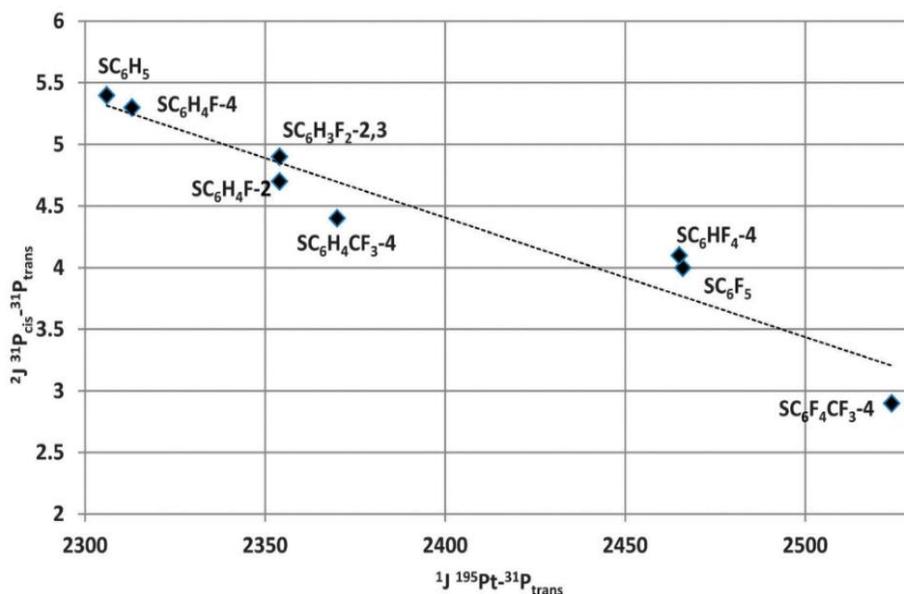


Figura 7. Estructura base de los cationes platino $(\text{SR}_F)(\text{triphos})]^+$, donde el átomo de flúor puede tomar cualquier posición de los hidrógenos, así como también puede ser 1 hasta 7.



Gráfica 1. Variación de las constantes de acoplamiento Pt-P, según el grado de fluoración del tiolato.

4. Luminiscencia

El proceso por el cual una molécula emite energía en forma de luz, tras haber sido excitada se conoce como luminiscencia. Este fenómeno se puede clasificar según la fuente de energía: triboluminiscencias, catodoluminiscencia, termoluminiscencia, electroluminiscencia y bioluminiscencia.⁴¹ Este trabajo se centra en la fluorescencia y fosforescencia, ambas se llevan a cabo por un mismo proceso electrónico. La diferencia entre estos dos fenómenos radica en el método de relajación por el cual tras haber sido excitados a un nivel S_1 regresan al estado basal S_0 , (diagrama 3).

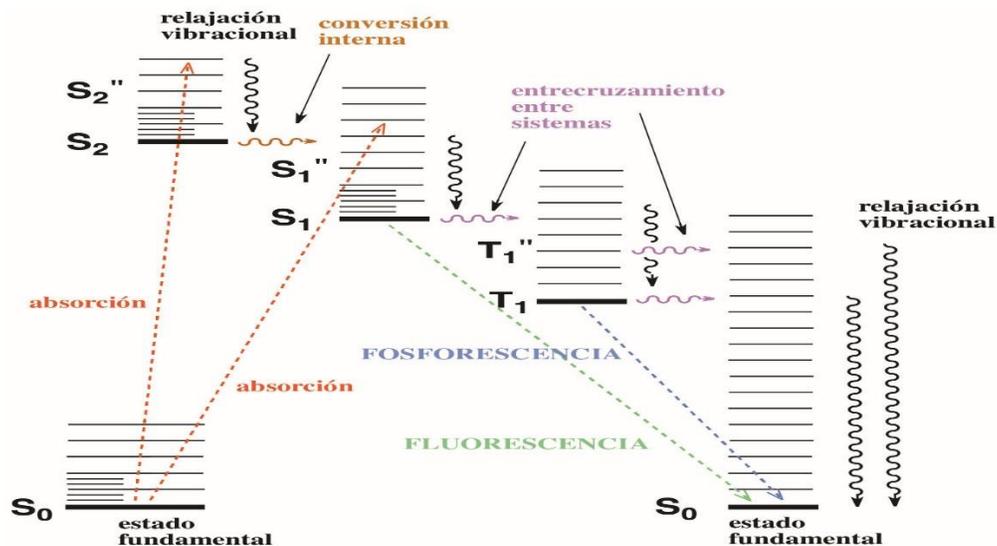


Diagrama 3. Diagrama de Jablonski.

En el diagrama de Jablonski, se puede observar claramente las diferencias entre fluorescencia y fosforescencia (Diagrama 3). Ambos fenómenos comienzan con la absorción de energía por parte de un electrón para llegar a un nivel excitado S_1 o S_2 . En el caso de la fluorescencia, el decaimiento del electrón se lleva a cabo desde el nivel S_1 al fundamental, S_0 . Si un electrón se relaja desde el nivel S_2 primero se tiene que llevar una emisión no radiativa (que puede ser vibracional y es conocida como conversión interna) para llegar al nivel S_1 . Por otra parte, en el fenómeno de fosforescencia, una vez que el electrón se encuentra en S_1 realiza un entrecruzamiento de sistema, con el cual el valor de espín cambia, y llega a un nivel T_1 , desde el cual decae a través de otro entrecruzamiento al

estado fundamental. Este proceso compite con la fluorescencia, de manera que la transición $T_1 \rightarrow S_0$ es más lenta.⁴²

Recientemente, se ha estudiado el fenómeno de fluorescencia retardada, el cual se distingue por tener dos entrecruzamientos de sistemas, uno asociado al proceso $S_1 \rightarrow T_1$ y otro inverso del $T_1 \rightarrow S_1$. Para que este proceso ocurra debe cumplirse que: la fosforescencia y el decaimiento no radiante desde un estado triple sean lentos, además el gap entre el nivel T_1 y S_1 tiene que ser pequeño, usualmente menor a 0.2 eV.⁴³

Las emisiones ya descritas pueden ser asociadas a diferentes tipos de transiciones como: metal-ligante MLCT; ligante-metal; centradas en el ligante⁴⁴ o metal-metal, estas ultima destaca por qué se puede deber a la presencia de interacciones metalofílicas, en este último caso se ha propuesto que está asociada a la transición, $nd\sigma^* \rightarrow (n+1)p\sigma$. Esta teoría fue formulada por Gray para los compuestos de Rh(I) y Pt(II),^{45,46} y por Chi-Ming para compuesto de Ag(I) del tipo $[AgPR_3X]$, como el caso de $[Ag_2(\mu-dppm)_2]PF_6$ que tiene la característica de presentar interacciones metalofílicas con una distancia de 2.936 Å.⁴⁷

Como se mencionó antes, la luminiscencia puede verse afectada por la presencia de interacciones metalofílica, ya que estas disminuyen la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO.⁴⁸

Las interacciones metalofílicas han sido aprovechadas por diferentes autores para favorecer la luminiscencia, por ejemplo: los compuestos de oro (I) sintetizados por Yam,^{49,50} lo cuales al ser expuestos a iones K^+ o Mg^{2+} forman interacciones aurofílicas. Para el compuesto con ligantes azufrados, (Figura 8.a), se puede observar en el espectro de emisión que, al agregar diferentes concentraciones de una disolución de K^+ se observa una mayor intensidad en el máximo de emisión, (Figura 9).

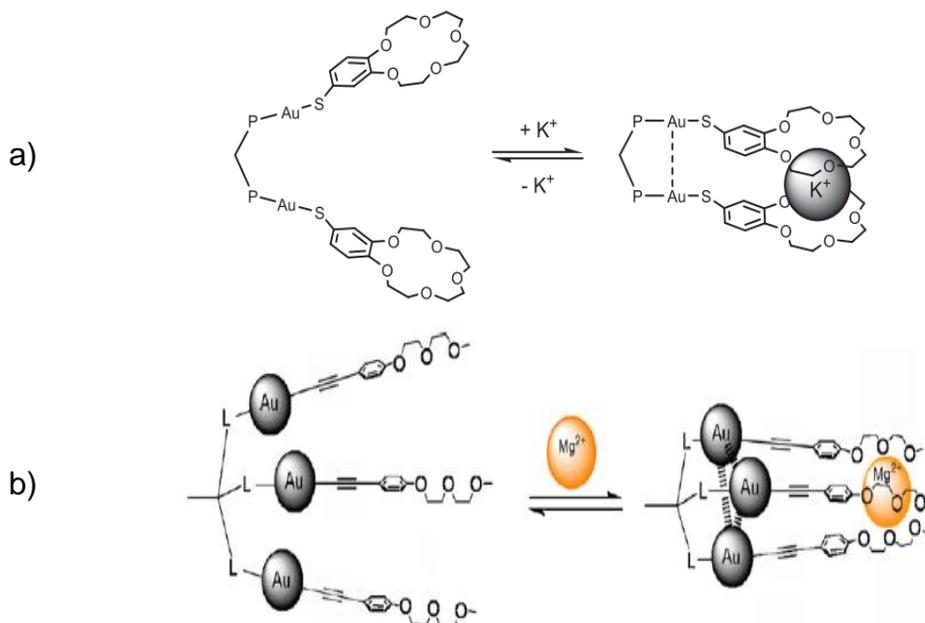


Figura 8. Sensores de Au(I), sensible a iones alcalinos y alcalinotérreos.

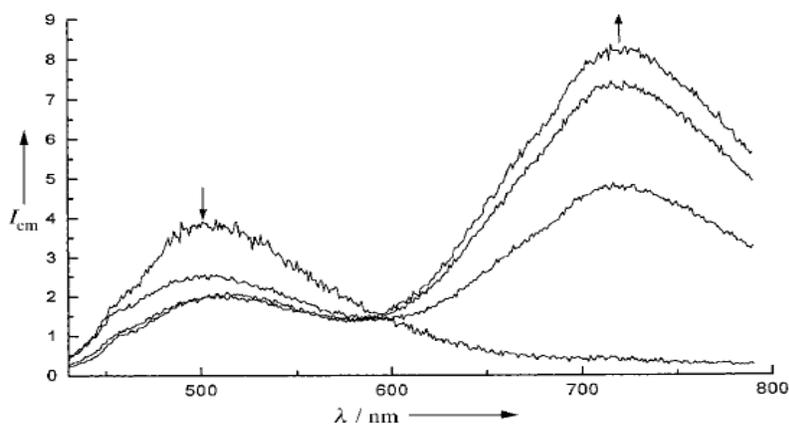


Figura 9. Espectro de luminiscencia de los sensores con Au(I).

5. Resonancia Magnética Nuclear en compuestos de Plata

Como se mencionó la plata posee dos isótopos activos en resonancia magnética nuclear ^{107}Ag y ^{109}Ag , ambos cuentan con un espín nuclear $I = \frac{1}{2}$, y sus abundancias relativas son 51.8% y 48.2%, respectivamente. Sin embargo, cuentan con constantes giromagnéticas pequeñas, $\gamma_{\text{Ag-107}} = -1.87 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ y $\gamma_{\text{Ag-109}} = -1.205 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$. Al considerar que la sensibilidad de los núcleos posee una dependencia cubica respecto a la constante giromagnética, $\text{sensibilidad} = A\gamma^3$, se tiene que: a) el isótopo más fácil de observar es ^{109}Ag y b) las señales producidas por este isótopo son pequeñas en comparación con otros

núcleos, como ^{13}C ($\gamma = 6.728 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$), así la respuesta de Ag^{109} es solo un 0.28 de la de ^{13}C a pesar de que su abundancia sea 43 veces mayor.⁵¹ Adicional a lo anterior, se conoce que el mecanismo principal por el cual se relaja el núcleo de Ag es vía anisotrópica, lo que provoca que tenga tiempos de relajación cortos.⁵²

Las propiedades que presentan los isótopos de plata hacen que se dificulte el estudio de sus compuestos a través de ^{109}Ag -RMN, por lo tanto, se requiere de técnicas más cuidadosas. Una estrategia es el uso de RMN bidimensional heteronuclear, HMQC, HMBC o INEPT, en esta última se aprovecha la transferencia de polarización para aumentar la señal del núcleo con menor constante giromagnética o abundancia. Una segunda estrategia consiste en el análisis unidimensional de núcleos que presenten constantes de acoplamiento con los isótopos de plata, por ejemplo, ^{31}P o ^{13}C .

Uno de los análisis más utilizados en el estudio de los compuestos de coordinación de plata con fosfinas es ^{31}P -RMN, este isótopo no solo cuenta con una abundancia natural del 100%, además su constante giromagnética es; $\gamma = 10.8829 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$, brindándole una buena sensibilidad al sistema. Así mismo, el núcleo de ^{31}P posee constantes de acoplamiento con plata, estas son lo suficientemente grandes para poder ser medidas, los valores de dichas constantes son $^1\text{J}^{107}\text{Ag}-^{31}\text{P} = 464 \text{ Hz}$ y $^1\text{J}^{109}\text{Ag}-^{31}\text{P} = 536 \text{ Hz}$.

Sin embargo, se ha demostrado que en disolución los compuestos Ag-P poseen un equilibrio de intercambio de ligantes, así, entre dos moléculas, con diferente isótopo de plata cada una, existe el intercambio de fosfina, como se muestra en el Análisis de temperatura variable de ^{31}P . Diagrama 4. Esto genera que usualmente el espectro de ^{31}P en disolución, a temperatura ambiente, se vea como un singulete. Para obtener un espectro donde la velocidad de intercambio de ligantes sea lenta, y brinde información sobre el acoplamiento Ag-P, se puede hacer usos de: disolventes viscosos (cuando la muestra no presente problemas de solubilidad en estos), geles o un análisis de temperatura variable. Además, estos métodos

ayudan a disminuir los efectos anisotrópicos asociados a la plata. Bergbreite por medio de análisis de temperaturas variables, (Figura 10), determinó las constantes de velocidad de intercambio, para la serie de compuesto del tipo $[\text{AgX}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{R})]$.⁵³

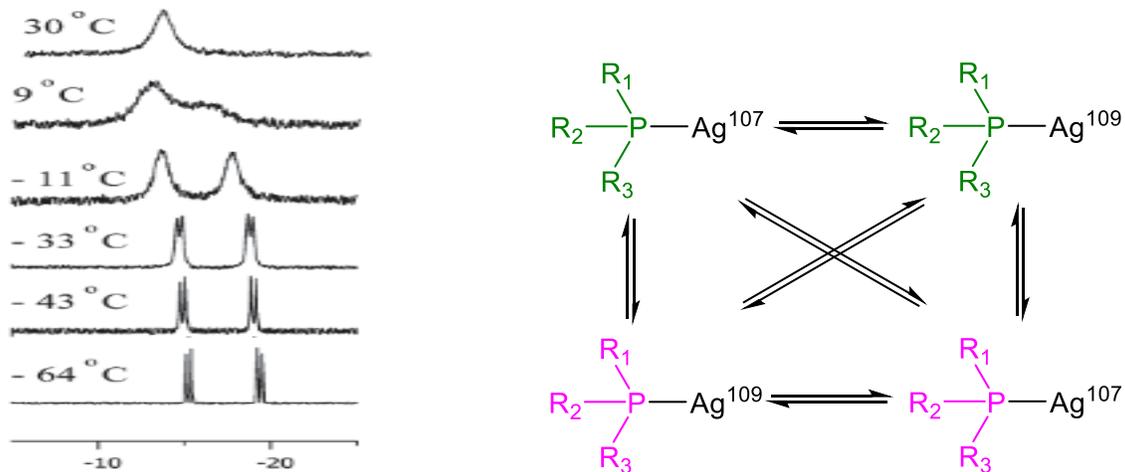


Figura 10. Análisis de temperatura variable de ^{31}P . Diagrama 4 Intercambios de ligantes fosfinas

ANTECEDENTES

Compuesto de Ag(I) con fosfinas

Existe una diversidad de compuestos de Ag(I) con fosfinas, por ejemplo, $[\text{Ag}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{rac-BINAP})]_2$,⁵⁴ $[\text{Au}_4(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4})_4(\text{K}_4\text{-PP}_3)]$,⁵⁵ (en este último la fosfina PP_3 es Itris[2-(difenilfosfino)etil]fosfina], etc. Sin embargo, en los compuestos con monofosfinas cabe destacar aquellos que han presentado interacciones metalofílicas. Usualmente los compuestos con fórmula mínima $[\text{AgPR}_3\text{X}]$ forman dímeros, estos se encuentran puenteados por el ligante X, el cual sirve como un bloque de construcción para formar cubanos por ejemplo: $[\text{Ag}(\text{Cl})(\text{PH}_3)]$, (Figura 11)²⁶. También se pueden presentar los compuestos $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2\text{dppB}_2]$, en el cual dppB es la fosfina *bis*-difenilfosfinobenceno, de la misma forma se puentean por medio de los ligantes tiolato.

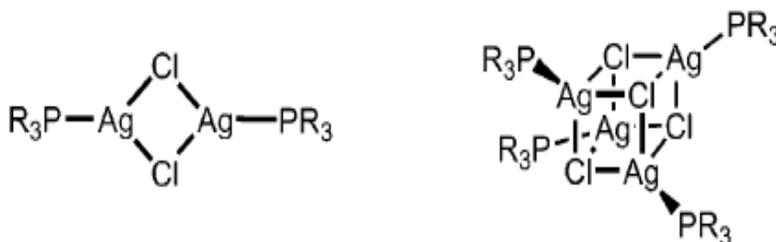


Figura 11. Dímero y cubano derivados de $[\text{AgClPR}_3]$.

Un caso particular de los compuestos $[\text{Ag}(\text{Cl})(\text{PR}_3)]$ (ejemplificados en la Figura 11. Dímero y cubano derivados de $[\text{AgClPR}_3]$) es el obtenido con trifenilfosfina, este cubano ha mostrado aumentar la actividad catalítica al doble del SnCl_2 en la síntesis de bis(indol)feniletano a partir de acetofenona e indol⁵⁶. Cuando se utiliza la *tris-p*-tolitriphenilfosfina, el cubano ha mostrado propiedades anticancerígenas al ser probado contra la leucemia.⁵⁷ Los estudios de luminiscencia del tetrámero con trifenilfosfina en comparación con los del monómero señalan que, la emisión en el rojo que presenta, está asociada a un transferencia metal-metal y que está a su vez se da entre los orbitales 4d y 5s, porque le energía entre el orbital HOMO y LUMO disminuye (Figura 12).⁵⁸

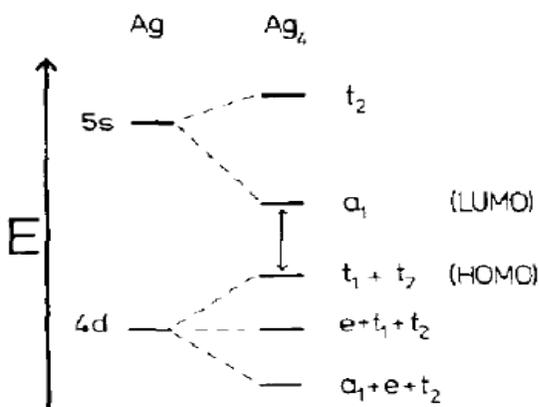


Figura 12. Diagrama de orbitales moleculares para el monómero y cubano de $[AgCIPR_3]$

Los cubanos presentados, así como un compuesto análogo con trifenilfosfina, en los cuales se varía el halógeno por bromo, presentan interacciones metalofílicas, para el compuesto con cloro estas interacciones se presentan a 3.218 Å y para el compuesto bromado se ubican a 3.316 Å y 3.200 Å. Estos compuestos presentan equilibrios dinámicos en disolución, por lo cual sus espectros de ^{31}P -RMN solo se muestran como singuletes.⁵⁹

Para que se pueda dar una interacción metalofílica no soportada se requiere del uso de ligantes voluminosos (Figura 13.a) y que el anión tenga poca capacidad para formar puentes como en la molécula $[AgPCy_3(O_2CCF_3)]$.⁶⁰

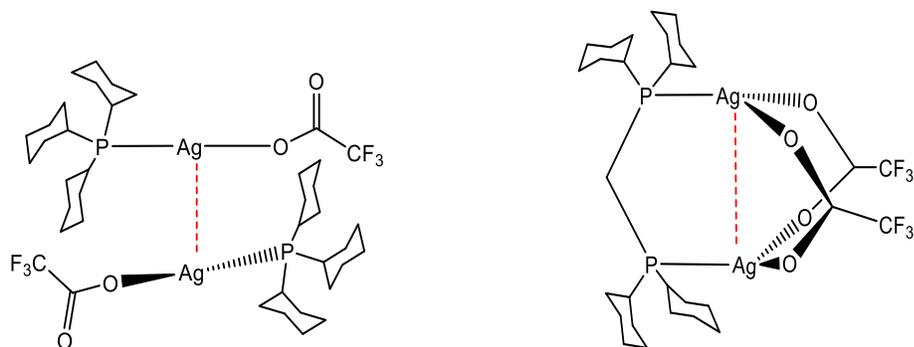


Figura 13. a) Interacciones metalofílicas del tipo no soportadas en el compuesto $[AgPCy_3(O_2CCF_3)]$, B) interacciones metalofílicas soportadas con por ligantes puente

Como se mencionó en la sección 1.2, dependiendo de si se utiliza un ligante monodentado o polidentado se da un tipo de interacción metalofílica. En la figura 13.b se presenta el compuesto con la fosfina *dcpm*, que favorece las interacciones metalofílicas soportadas y permite la formación de puentes por

medio de los iones trifluoroacetato y que incluyen a los átomos de plata. Como cabe esperar la distancia entre los átomos de plata disminuye pasando de 3.095 Å, en la interacción no soportada, a 2.938 Å en la soportada (figura 13.a y 13.b, respectivamente), aumentando el grado de interacción entre los centros metálicos.

Compuesto de Ag(I) con tiolatos

Como se sabe, los tiolatos sirven como ligantes puentes, por lo cual, se puede propiciar interacciones metalofílicas al usarlos, y que a su vez se favorezca la luminiscencia, por ejemplo: los compuestos sintetizados por Moreno⁶¹ de fórmula $[Ag(dppBz)SR_F]$, responden al ser irradiados con luz ultravioleta. Dichas emisiones se asocian a la transferencia de carga del tipo MLCT. La estructura cristalina de estos compuestos muestra una distancia Ag - Ag de 3.1 Å, (Figura 14). Por otra parte Yam⁴⁴ observo en los compuestos $[M_4(dppm)_4(\mu_4-E)]$, en los que $M = Cu$ o Ag y $E = S, Se$ o Te , que en aquellos con S^{2-} y $Ag(I)$ sus máximos de emisión se encontraban a mayor energía, (Figura 15), estableciendo que la transición tiene principalmente un carácter LMCT.

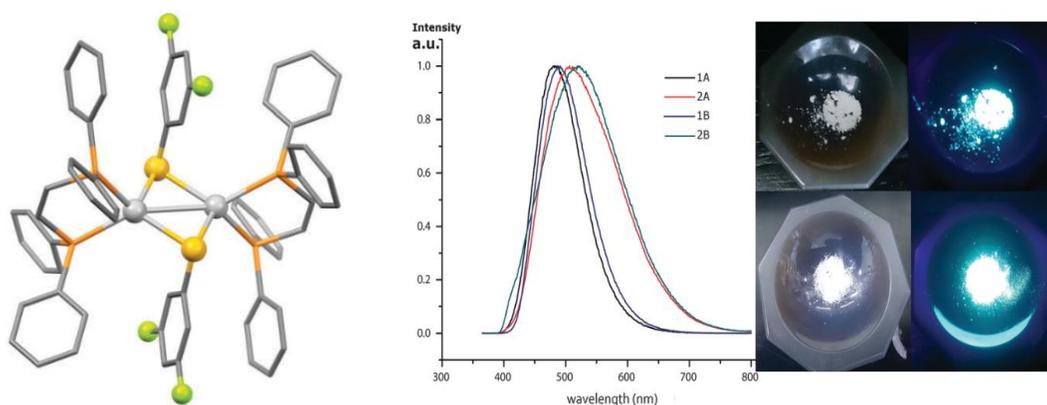


Figura 14. Estructura del compuesto $[Ag(dppBz)SR_F]$ y espectro de luminiscencia del mismo.

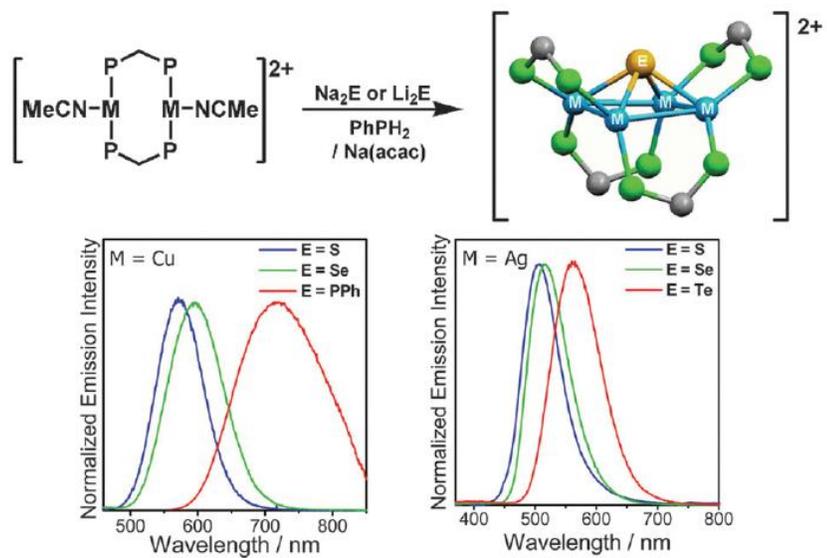


Figura 15. Tetramero de plata y cobre con diferentes calcógenos puente y sus espectros de emisión.

HIPÓTESIS

Tanto el cambio del sustituyente R en la fosfina (Figura 16.a), como el grado de fluoración del tiolato de plata (Figura 16.b), afectaran las propiedades espectroscópicas de los compuestos, por ejemplo: en resonancia magnética nuclear; luminiscencia en el estado sólido de forma que se pueda obtener un desplazamiento en el máximo de emisión según el tiolato utilizado y el grado de fluoración de este.

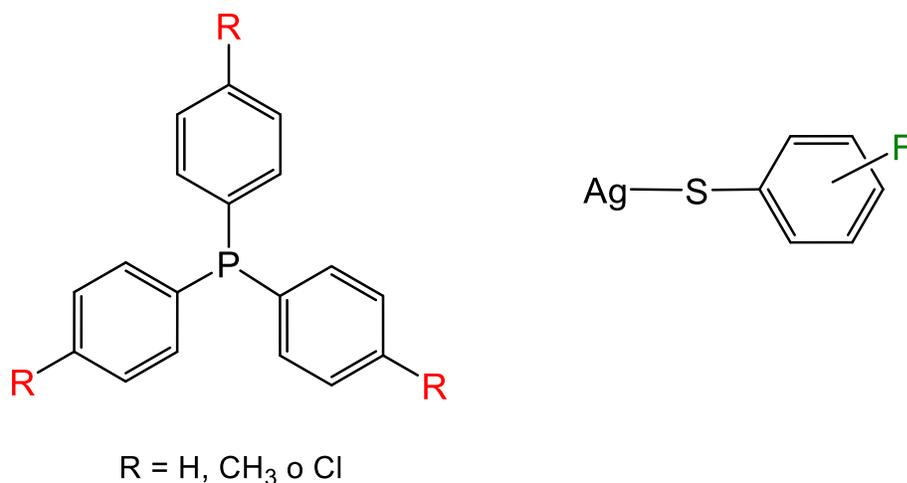


Figura 16. Estructuras base de los ligantes utilizados a) fosfinas y b) tiolatos.

Debido al cambio de fosfina y grado de fluoración de los tiolatos, el impedimento estérico se modificará, y por ende la probabilidad de que se lleven a cabo las interacciones argentofílicas.

OBJETIVOS

Estudiar la reacción entre tiolatos de plata $[Ag(SC_6H_mF_n)]$, en los cuales se varía el fluorobencentiolato (Figura 17), y las fosfinas $P-pC_6H_4R$, $R= H, CH_3$ y Cl . Caracterizar los productos obtenidos y realizar un estudio comparativo entre los estos. Observar el comportamiento argentofílico y sus consecuencias:

- En el estado sólido determinar qué compuestos presentan interacciones metalofílicas por medio de análisis de difracción de rayos X de monocristal.
- Hacer un análisis por medio de resonancia magnética nuclear del comportamiento del desplazamiento de ^{31}P en función del grado de fluoración.
- Observar cuales son los efectos del cambio del sustituyente R en la fosfina, así como con el grado fluoración en luminiscencia y su relación con la metalofilia.

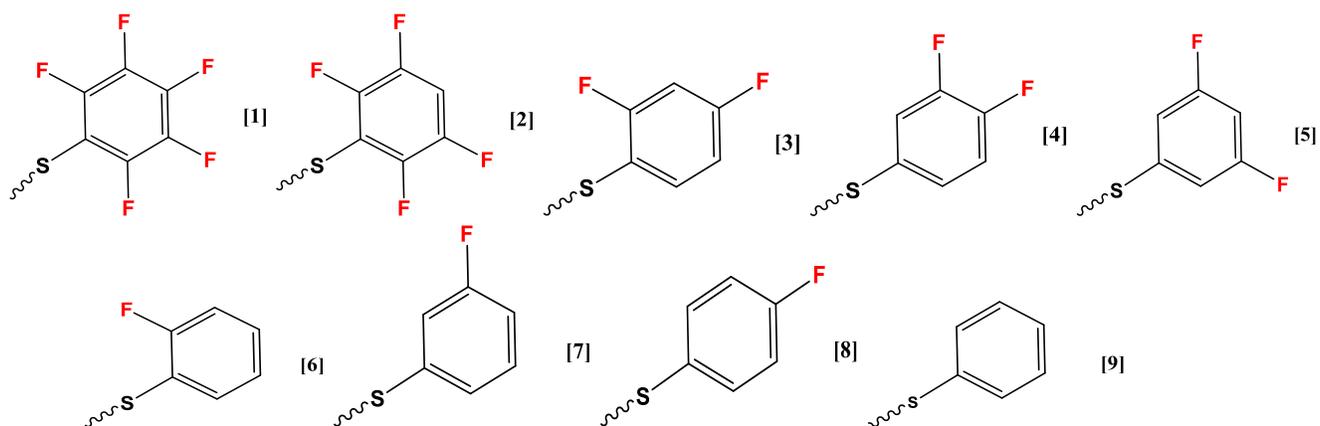


Figura 17. Fluorofeniltiolatos utilizados en la síntesis de los compuestos $[Ag(SR_F)(P-pC_6H_4R)]$.

RESULTADOS

Síntesis y caracterización

La obtención de los compuestos con fórmula mínima $[AgSR_F(P(p-C_6H_4X)_3)]$ se llevó a través de dos reacciones secuenciales.

La primera de las síntesis consistió en la formación de las sales de plata $[AgSR_F]$, en las cuales el fragmento R_F hace referencia a un benceno con diversos grados de fluoración. Así, a una disolución de nitrato de plata en agua desionizada, y en agitación, se le añadió el tiol correspondiente. Los reactivos al entrar en contacto produjeron un sólido, color blanco-amarillo. La reacción se dejó en agitación por 30 minutos, pasado este tiempo el sólido se filtró al vacío y lavo con agua fría y metanol. Una vez seco el producto, se realizó lavados con hexano para eliminar disulfuros, (Diagrama 5).

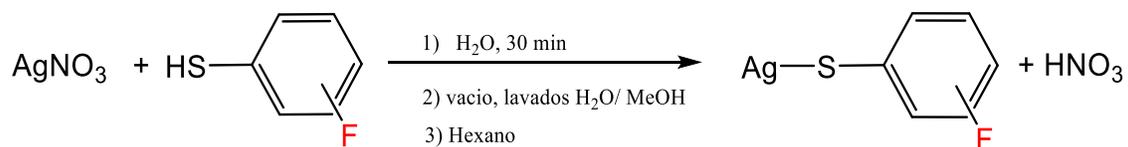


Diagrama 5. Síntesis de los tiolatos de $Ag(I)$.

A partir del producto $[AgSR_F]$ se obtienen los compuestos de fórmula mínima $[AgSR_F(P(p-C_6H_4X)_3)]$, para esto, el tiolato de plata se pone en agitación en 20 mL de acetona, posteriormente se añade un equivalente de la fosfina $P(p-C_6H_4X)_3$ y se deja en agitación durante 5 horas, tiempo en el cual se nota un cambio. De manera que, la dispersión formada por el tiolato pasa a formar una disolución translúcida e incolora. Las aguas madres se secan en rotavapor, para obtener el compuesto final en sólido, este es lavado tres veces con 10 mL de EtOH frío para eliminar los restos de fosfina presente. Finalmente se dejó secar al vacío, (diagrama 6).

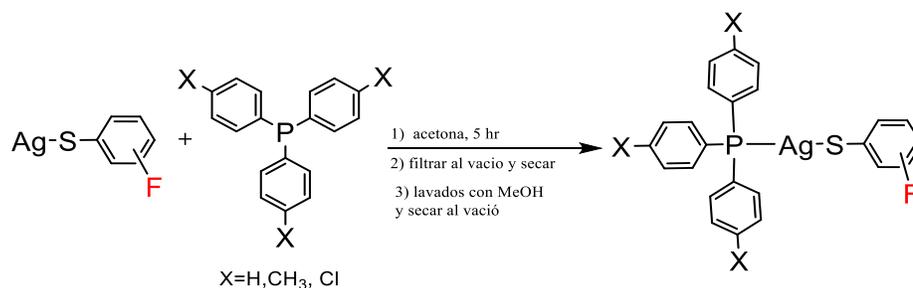
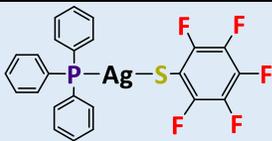
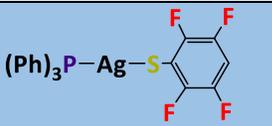
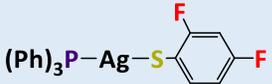
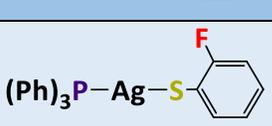
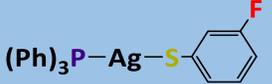
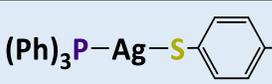
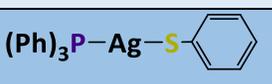
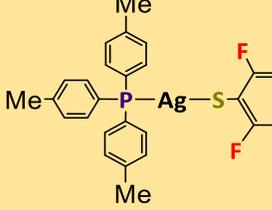
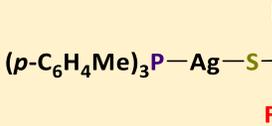
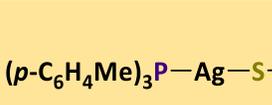
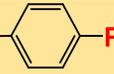
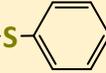
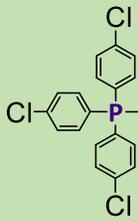
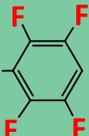
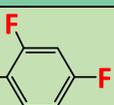
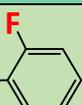


Diagrama 6. Síntesis de los compuestos $[Ag(SR_F)(P(p-C_6H_4X)_3)]$.

En la siguiente tabla se resumen los rendimientos obtenidos de las síntesis realizadas, así como las claves asignadas a cada compuesto.

Tabla 1. Estructuras, claves y Rendimientos para los compuestos $[Ag(SR_F)(P(p-C_6H_4X)_3)]$.

Compuesto	Estructura	Clave	Rendimiento
$[Ag(SC_6F_5)(P(C_6H_5)_3)]$		AF5	90 %
$[Ag(SC_6F_4H-4)(P(C_6H_5)_3)]$		AF4	65 %
$[Ag(SC_6H_3F_2-2,4)(P(C_6H_5)_3)]$		A24F2	50 %
$[Ag(SC_6H_3F_2-3,4)(P(C_6H_5)_3)]$		A34F2	85 %
$[Ag(SC_6H_4F-2)(P(C_6H_5)_3)]$		A2F	80 %
$[Ag(SC_6H_4F-3)(P(C_6H_5)_3)]$		A3F	95 %
$[Ag(SC_6H_4F-4)(P(C_6H_5)_3)]$		A4F	90 %
$[Ag(SC_6H_5)(P(C_6H_5)_3)]$		AH5	50 %
$[Ag(SC_6F_5)(P(C_6H_4Me)_3)]$		BF5	77.55 %
$[Ag(SC_6F_4H-4)(P(C_6H_4Me)_3)]$		BF4	75 %
$[Ag(SC_6H_3F_2-2,4)(P(C_6H_4Me)_3)]$		B24F2	70 %

[Ag(SC₆H₃F₂-3,4)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	B34F2	85 %
[Ag(SC₆H₄F-2)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	B2F	55 %
[Ag(SC₆H₄F-3)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	B3F	80 %
[Ag(SC₆H₄F-4)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	B4F	70 %
[Ag(SC₆H₅)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	BH5	60 %
[Ag(SC₆F₅)(P(C₆H₅)₃)]	 $\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	CF5	95 %
[Ag(SC₆F₄H-4)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	CF4	65 %
[Ag(SC₆H₃F₂-2,4)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	C24F2	70 %
[Ag(SC₆H₃F₂-3,4)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	C34F2	92 %
[Ag(SC₆H₄F-2)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	C2F	50 %
[Ag(SC₆H₄F-3)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	C3F	80 %
[Ag(SC₆H₄F-4)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	C4F	50 %
[Ag(SC₆H₅)(P(C₆H₅)₃)]	$(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3\text{P}-\text{Ag}-\text{S}$ 	CH5	74 %

Los compuestos obtenidos fueron analizados y caracterizados por medio de IR, análisis elemental (A.E), RMN de ^1H , ^{19}F y ^{31}P , espectroscopía de Uv-visible, luminiscencia en el estado sólido, y en los casos donde se pudieron obtener cristales óptimos, difracción de rayos X de monocristal. La caracterización detallada de cada uno de los compuestos se presenta en la sección experimental.

En estos compuestos resulta particularmente interesante el análisis de los espectros de RMN, luminiscencia y Difracción de rayos X de monocristal debido a que brindan información acerca de su comportamiento químico y las posibles causas de este.

En este sentido, a continuación, se realiza el estudio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de los núcleos de ^{19}F y ^{31}P .

Resonancia Magnética Nuclear

En todos los compuestos estudiados a 25°C, los espectros de ^{31}P -RMN en CHCl_3 , presentan lo que parece un singulete. En los compuestos de plata se observa que dicha señal se encuentra a mayor frecuencia en comparación con la fosfina libre (-10 ppm para trifenilfosfina, - 10.61 ppm *p*-tolilfosfina y - 13 ppm tris-*p*-clorotriphenilfosfina). Por su parte, en los compuestos de plata la señal se observa, en las tres familias, entre 0 y 10 ppm, esto indica que el núcleo observado sufrió una desprotección debido a la formación de un enlace con la plata, (Figura 18).

Ambos hechos indican no solamente la formación del enlace Ag-P, esto a su vez puede sugerir dos cosas: a) la existencia de una sola especie en disolución, y b) en el caso que se formen varias especies en disolución, estas sustancias coexisten en equilibrios rápidos y no es posible detectarlas individualmente, por lo cual solo se observa el promedio de la señales de las diferentes especies.

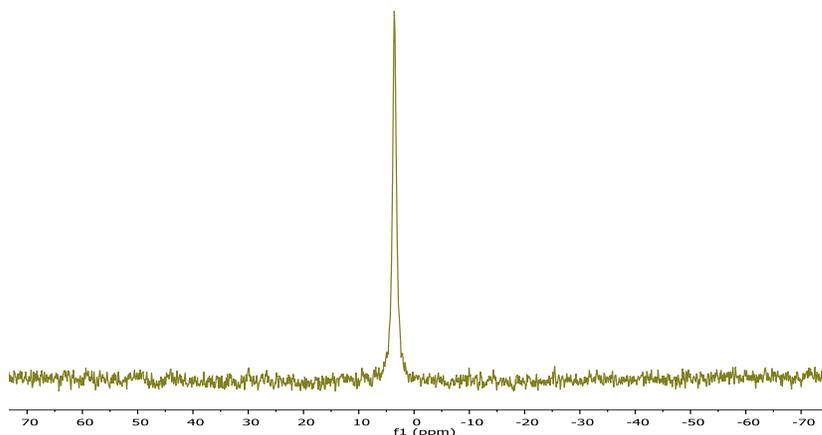


Figura 18. Espectro de ^{31}P -RMN del compuesto $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]_n$.

Por otro lado, se esperaba que los compuestos presentaran acoplamiento P – Ag, sin embargo, su ausencia puede deberse a que a temperatura ambiente, entre las diferentes especies existentes (en las cuales varía el isótopo de plata Ag^{107} y Ag^{109}) la velocidad de intercambio de ligantes fosfina es rápida. Además, $\text{Ag}(\text{I})$ al poder presentar diferentes geometrías en disolución puede presentar equilibrios entre una y otra.

Con el fin de obtener una mayor cantidad de información se llevó a cabo el estudio de ^{31}P -RMN a temperatura variable en el intervalo de -50 a 25°C.

La Figura 19 presenta los espectros obtenidos a temperatura variable para el compuesto AF5.

En la Figura 18 es posible observar que el singulete a temperatura ambiente comienza a desdoblarse. Así de 25 a 15 °C se estrecha la señal, de 10 a -30°C la señal se ensancha, esto se puede deber a que las velocidades de los equilibrios de intercambio entre las diferentes especies en disolución presentes disminuyen. Para -40°C se logra visualizar la formación de nuevas señales notablemente, una en $\delta = 7.15$ ppm y otra en $\delta = 9.16$ ppm. Finalmente, a la temperatura de -50°C se identifica lo que aparentemente es un doble de dobles, (Figura 20), con la primera señal centrada en $\delta = 7.11$ pm y la segunda en $\delta = 9.29$ ppm, entre ambas existe una estructura compleja.

Suponiendo que la señal generada a -50°C es un doble de dobles, las constantes de acoplamiento del enlace Ag-P son de $J = 489$ Hz y $J = 525$ Hz. Como se mencionó en la sección 5. Resonancia Magnética Nuclear en compuestos de Plata, estos valores se encuentran asignados en el intervalo para el acoplamiento $\text{Ag}^{107}\text{-P}^{31}$ y $\text{Ag}^{109}\text{-P}^{31}$, respectivamente.

Sin embargo, aún a la temperatura de -50°C la señal no se encuentra totalmente resuelta, esto sugiere la posibilidad de que existan otras especies en disolución (Figura 21)

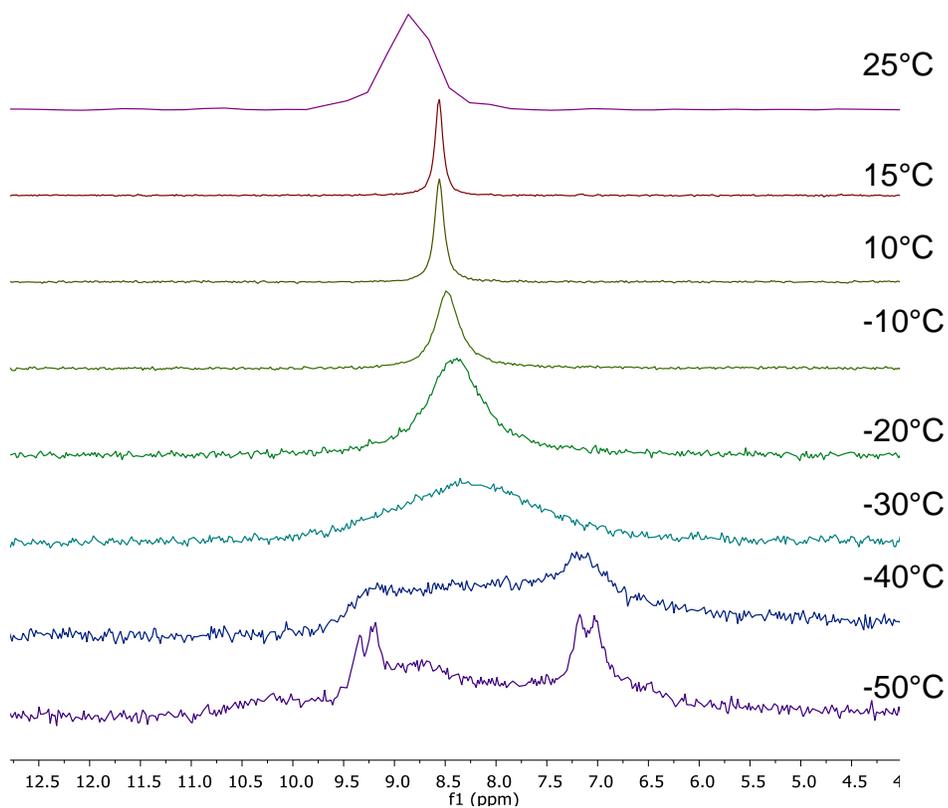


Figura 19. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (600 MHz- CDCl_3) a temperatura variable desde 25°C a -50°C del compuesto AF5

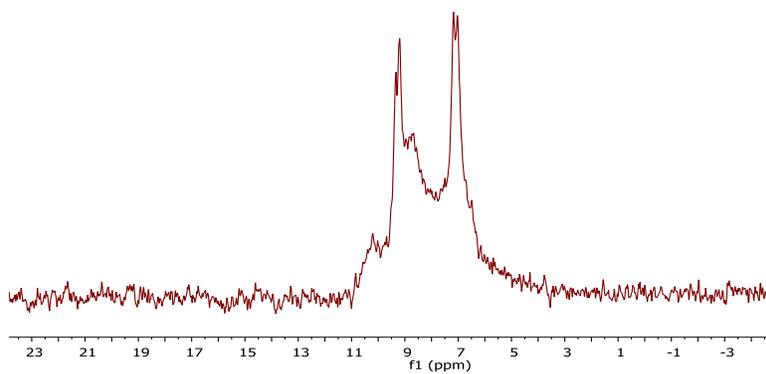


Figura 20. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (600 MHz- CDCl_3) -50°C del compuesto AF5

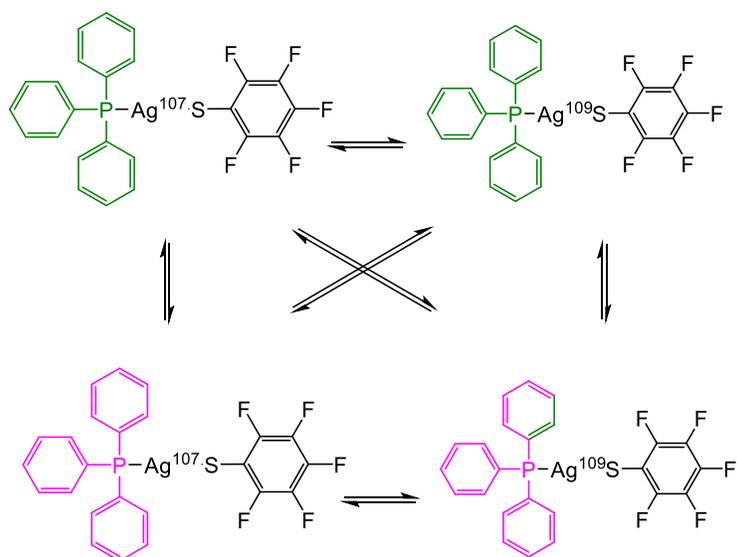


Figura 21. Equilibrios en disolución observados en RMN.

El compendio de espectros de ^{19}F a temperatura variable del compuesto $[\text{Ag}_6(\mu_3\text{-SC}_6\text{F}_5)_6(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_5)_3)_6]$, se muestra en la Figura 22. De manera que el espectro a 25°C presenta tres singuletes en $\delta = -164.67$ ppm, $\delta = -164.46$, $\delta = -132.56$ ppm con intensidades 1:2:2 que corresponde a proporción de flúor en el tiolato. Al igual que con el núcleo de fósforo conforme se descende la temperatura, la señal se va ensanchando hasta llegar a -40°C , donde se observa la presencia de nuevas señales entre -166.70 a -163.87 ppm. Por otra parte la señal en $\delta = -132.56$ ppm se desdobra en tres singuletes en $\delta = -134.09$, $\delta = -132.03$ y $\delta = -129.26$ ppm, esto indica que muy probablemente en disolución a temperatura baja los equilibrios entre las diversas especies existentes disminuyan sus velocidades y puedan ser observadas.

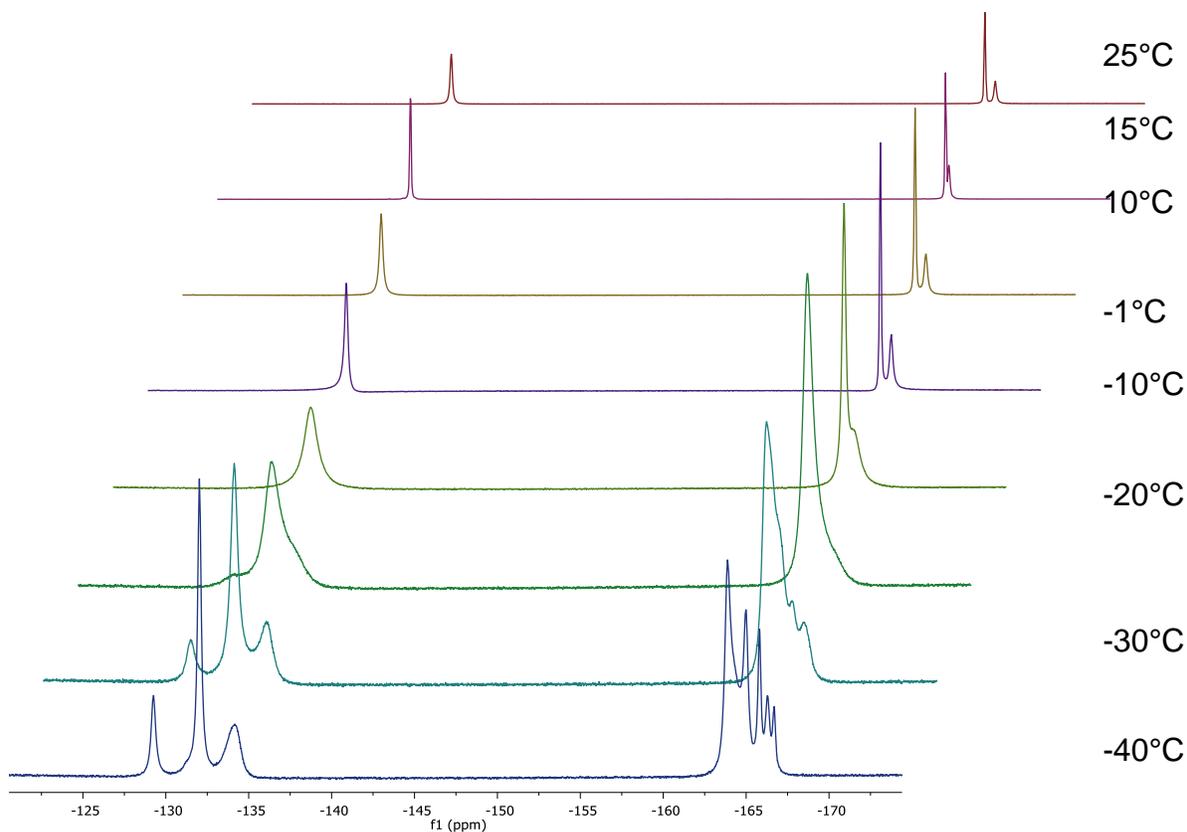


Figura 22 Espectro de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (600 MHz- CDCl_3) a temperatura variable desde 25°C a -40°C del compuesto AF5.

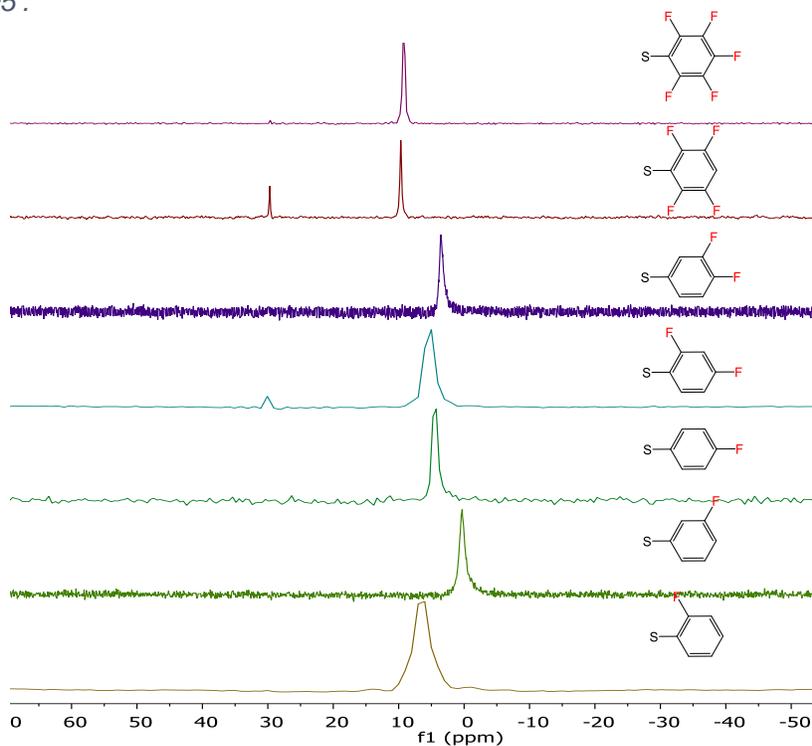


Figura 23. Compilación de espectros de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (600 MHz- CDCl_3) de los compuestos $[\text{Ag}(\text{SR}_F)(\text{P}(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$.

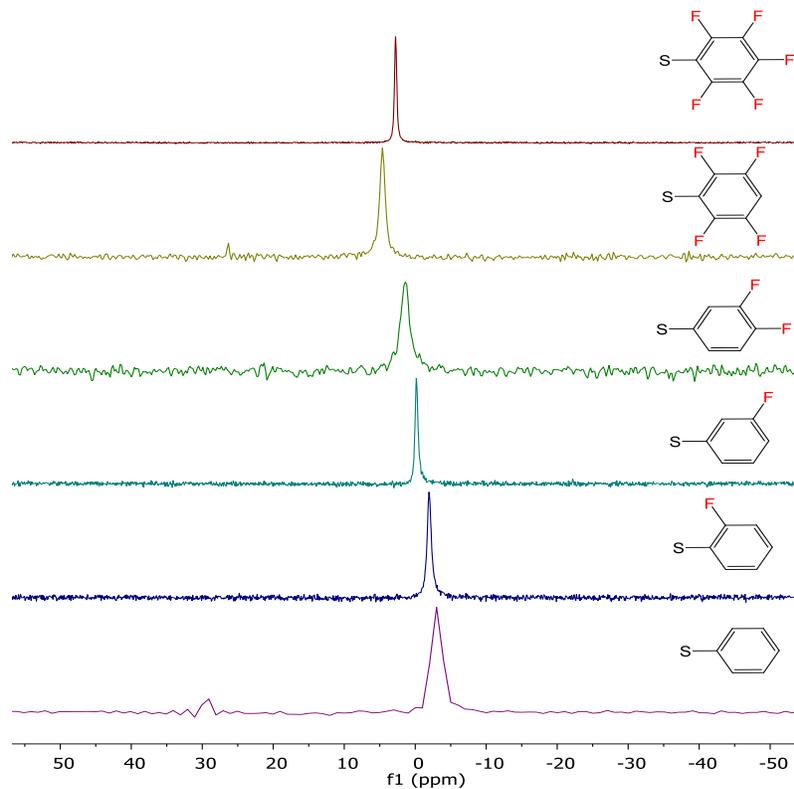


Figura 24. Compilación de espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (600 MHz- CDCl_3) de los compuestos $[\text{Ag}(\text{SR}_F)(\text{P}(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$.

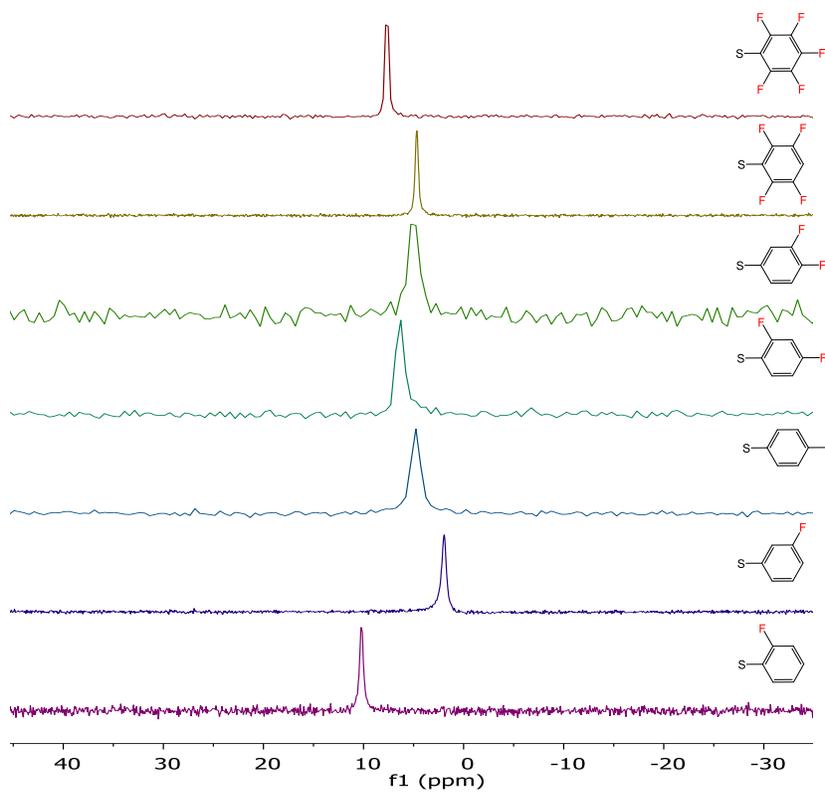
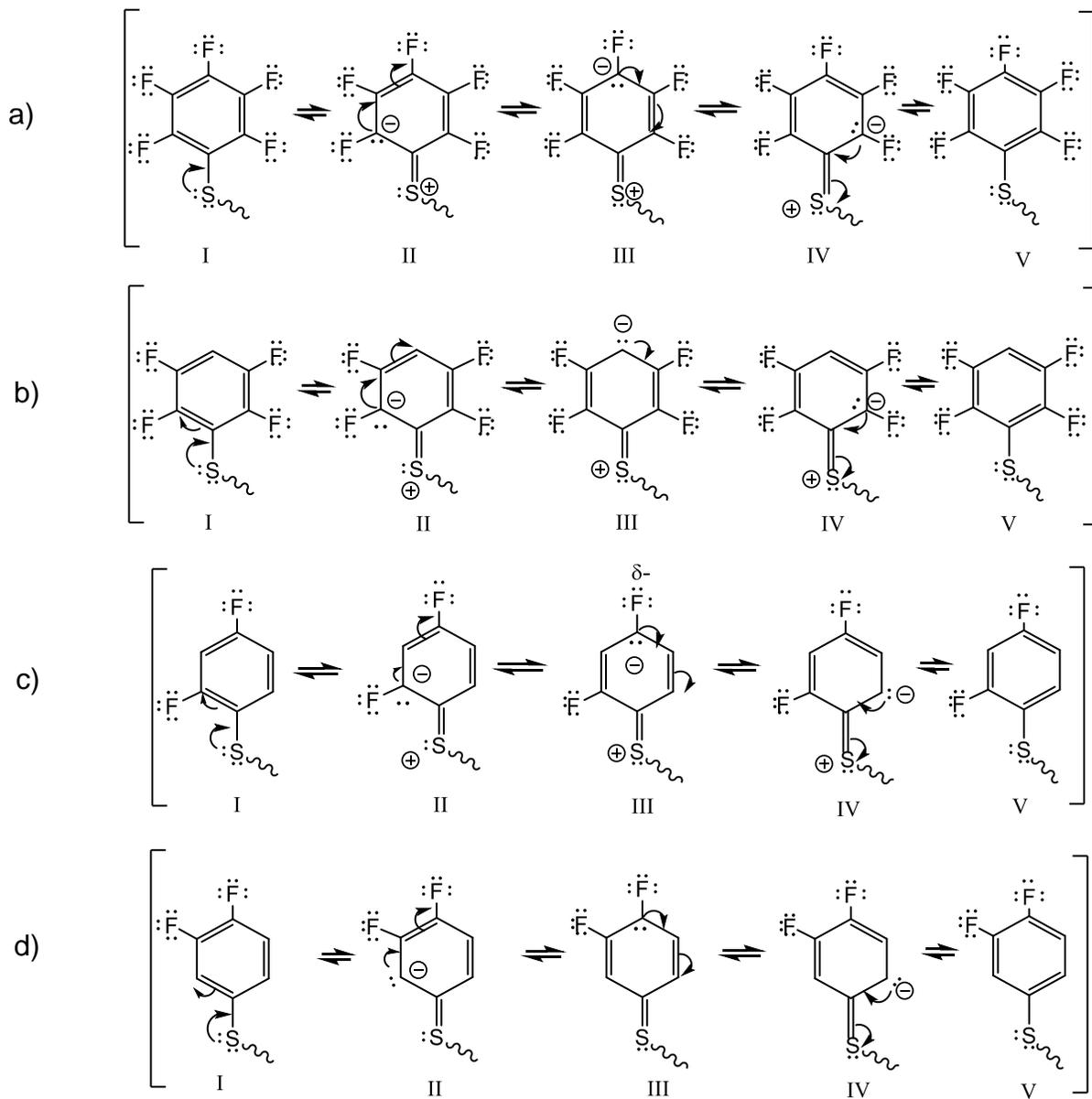


Figura 25. Compilación de espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (600 MHz- CDCl_3) de los compuestos $[\text{Ag}(\text{SR}_F)(\text{P}(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_3)]$.

En las Figura 23, 24 y 25, se muestra la compilación de espectros de ^{31}P para cada familia, en cada una de ellas se varía el grado de fluoración de los tiolatos.

En las compilaciones de las Figura 23, 24 y 25, se observa en general que: el compuesto pentafluorado en las tres familias (AF5, BF5 y CF5) se encuentra a mayor frecuencia respecto a los de menor grado fluoración, (7.76 ppm con trifenilfosfina, 7.51 ppm con *p*-tolilfosfina y 2.70 ppm *tris-p*-clorofenilfosfina). Lo anterior se explica al considerar los efectos de resonancia, inductivo e hiperconjugación, los cuales dependen del azufre, grado de fluoración y posición de los átomos flúor, en el feniltiolato. Como se ve en Figura 26.a, los efectos inductivos que generan los átomos de flúor en las posiciones 2, 4, y 6, aunados a los efectos de resonancia del átomo de azufre, generan que en los compuestos pentafluorados la densidad electrónica del tiolato se ubique principalmente sobre el anillo y que se desproteja el átomo de azufre. Así, para compensar el déficit de densidad electrónica que presenta el azufre en el tiolato, el enlace Ag-S se polariza a favor del calcógeno, lo que se traduce en un aumento de la retrodonación por parte de la plata hacia el azufre. Esto provoca indirectamente que en el enlace Ag-P disminuya la retrodonación, consecuentemente el átomo de fósforo donara mayor densidad electrónica, aumentando el carácter σ de dicho enlace. A su vez esta base queda desprotegida, por lo cual tiene mayor efecto el campo magnético externo aplicado, provocando que su señal de ^{31}P se desplace a campo bajo.



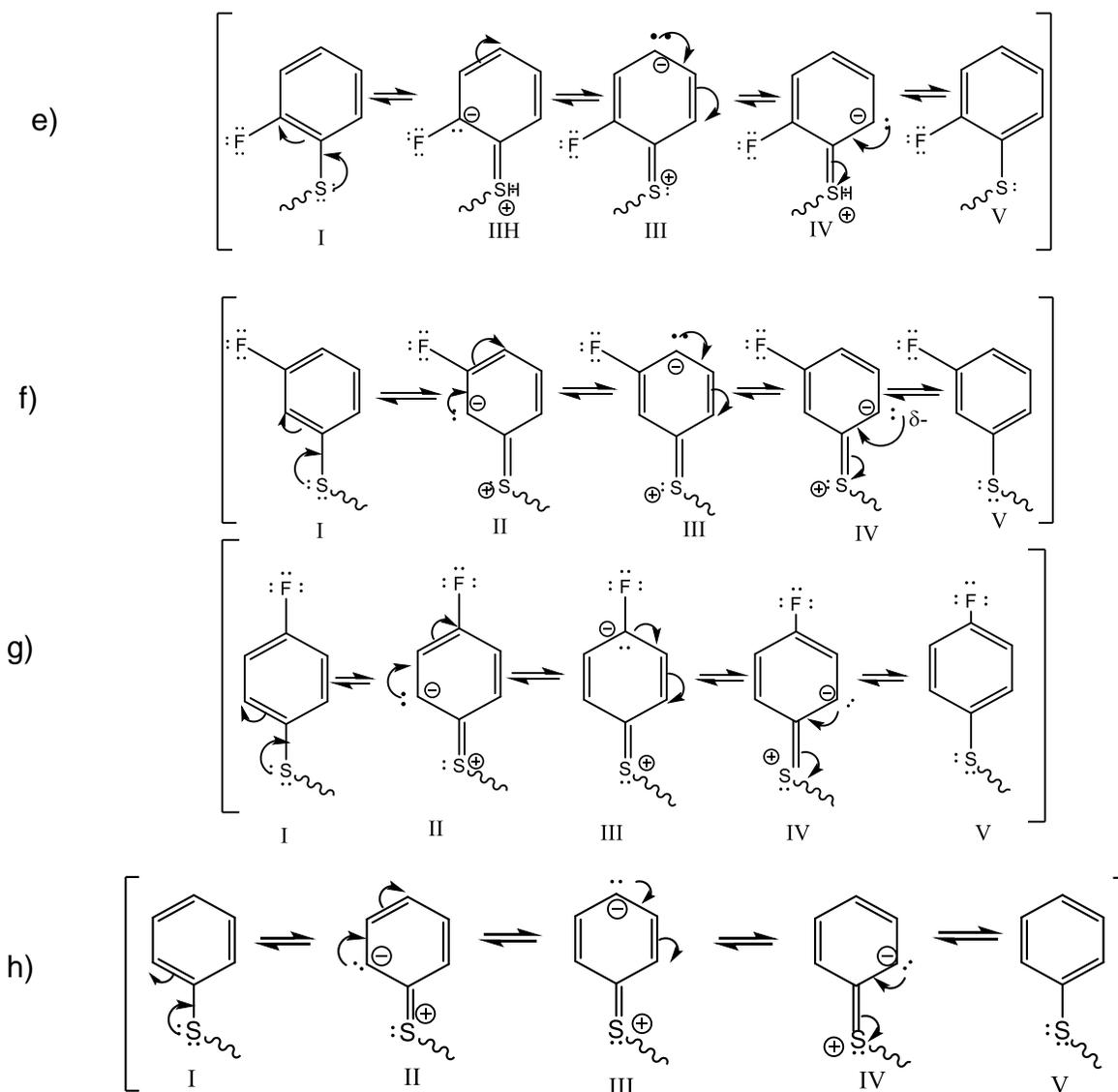


Figura 26. Estructuras resonantes para los tiolatos.

Considerando lo ya discutido para el compuesto pentafluorado, se tiene el caso contrario con el tiolato monofluorado en posición *meta* (figura 326f), y el benciotolato (figura 26.h), estos presentan el menor desplazamiento químico en cada familia, ($A_{3F} \delta = 0.32$ ppm, $B_{3F} \delta = 2.03$ ppm y $CH_5 \delta = -3.07$ ppm). En estas sustancias predominan los efectos de resonancia que ejerce el átomo azufre en el fragmento correspondiente al tiolato como se observa en las figuras 26.f y h. Así mismo en la figura 26.f, se aprecia que los efectos inductivos del átomo de flúor en posición *meta* no contribuye de manera significativa a la polarización de la densidad electrónica, como lo harían los átomos de flúor en las posiciones 2,4 y 6

en el compuesto pentafluorado. Así la densidad electrónica en el fragmento tiolato será más uniforme en el compuesto monofluorado en posición *meta* que en el pentafluorado. Esto tiene como consecuencia que el enlace Ag-S se polarice en menor grado que en el caso de los compuestos pentafluorados. Por lo cual, no se requiere que la retrodonación del átomo de plata hacia fósforo disminuya tanto para compensar el déficit de densidad electrónica que presenta el átomo de azufre, por ende, la desprotección del átomo de fósforo es menor.

Los compuestos difluorados tienen un menor desplazamiento en comparación con los pentafluorados, pero mayor a los monofluorado en posición *meta*. De manera que, los compuestos sustituidos con átomos de flúor en el anillo del feniltiolato en posición 2 y 4, se encuentra más desprotegido (A24F2 δ = 4.98 ppm, B24F2 δ = 6.31 ppm), esto se debe a que en estos se suman los efectos inductivos de las dos posiciones, Figura 26.c. Mientras que en los compuestos sustituidos con átomos de flúor en las posiciones 3 y 4 solo se observaran los efectos del sustituyente en posición 4,(Figura 26.d).

Por lo anterior se esperaría que el compuesto *orto*-monofluorado tenga un menor desplazamiento químico que los difluorados, pero como se puede ver en los espectros esto no necesariamente es cierto, por ejemplo, en los productos con trifenilfosfina y *p*-tolilfosfina se ubican en 6.34 ppm y 10.13 ppm, respectivamente. Esto se debe a que la densidad electrónica se localiza sobre esta posición.

También se puede decir que en general el orden de los compuestos monofluorados de mayor a menor frecuencia es *orto*, *para* y *meta*. Debido a los efectos inductivos.

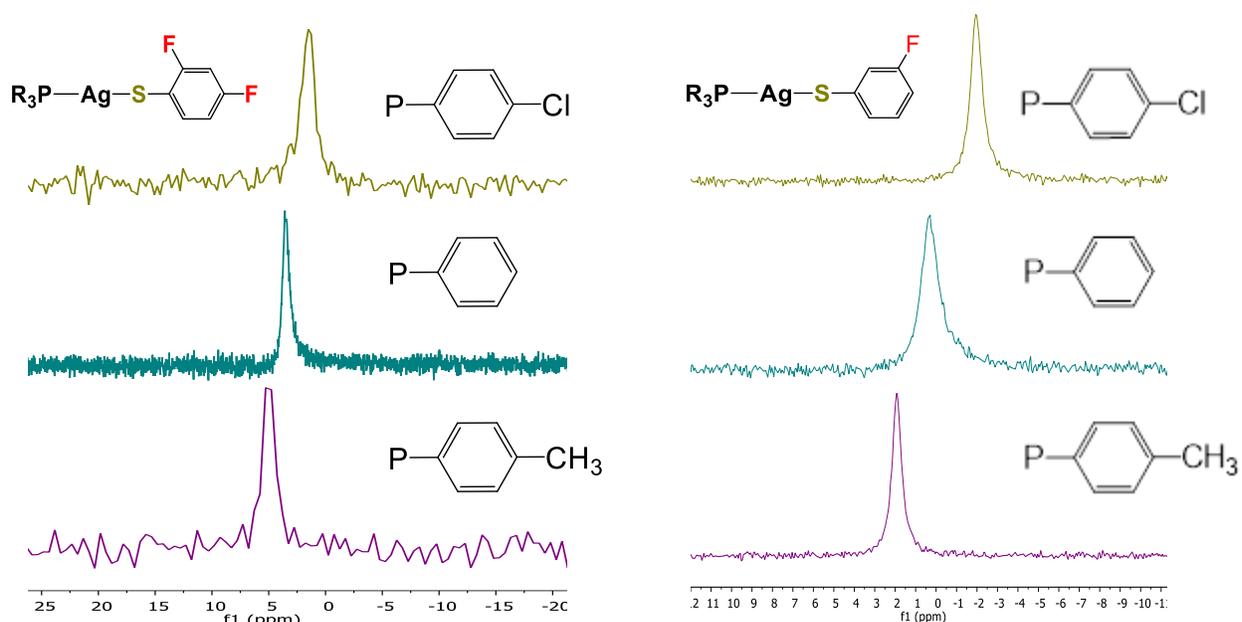


Figura 27. Espectro de ^{31}P para los compuestos a) C34F2, A34F2 y B34F2 y b) C3F, A3F y B3F.

En la Figura 27.a y b, se hace la comparación entre de los espectro de ^{31}P para los compuestos con el mismo tiolato de la tres familias, con el fin de analizar los efectos de cambiar la fosfina (figura 27.a compuestos con el tiolato difluorado en posiciones 3 y 4 y figura 27.b con tiolato monofluorado en posición *meta*). De este modo, se encontró que en general los compuestos con tris-*p*-clorofenilfosfina tienen un menor desplazamiento, y los compuestos con *p*-tolilfosfina están a mayor frecuencia, esta tendencia se visualiza al comparar con los compuestos contra trifenilfosfina, así se tiene que: para el tiolato difluorado en posición 3 y 4, $\delta_{\text{C34F2}} = 1.43\text{ppm}$, $\delta_{\text{A34F2}} = 3.51\text{ppm}$, $\delta_{\text{B34F2}} = 5.02\text{ppm}$ y para el monofluorado en posición *meta* por $\delta_{\text{C3F}} = -1.95\text{ppm}$, $\delta_{\text{A3F}} = 0.31\text{ppm}$ y $\delta_{\text{B3F}} = 1.92\text{ppm}$.

Tabla 2. desplazamiento químico de ^{31}P , para diferentes familias de tiolatos variando el ligantes fosfina.

Compuesto	^{31}P δ (ppm)	Compuesto	^{31}P δ (ppm)	Compuesto	^{31}P δ (ppm)
C34F2	1.43	C3F	-1.95	C2F	-0.17
A34F2	3.51	A3F	0.31	A2F	6.34
B34F2	5.02	B3F	1.92	B2F	10.13

El comportamiento anterior se puede explicar debido al efecto inductivo que ejerce el cloro en la fosfina, provocando que la densidad electrónica se polarice en sentido del halogenuro, por cual el carácter del fósforo como donador σ disminuye, pero aumenta el carácter π -aceptor, lo que resulta en la protección del núcleo de ^{31}P . Caso contrario la *p*-tolilfosfina que por medio de resonancia se comporta como un electrodonador, haciendo que el carácter σ donador del fósforo aumenta y la retrodonación disminuya y por lo tanto se desproteja el núcleo de fósforo.

Difracción de Rayos X de monocristal

Se pudo obtener 6 monocristales de manera independiente cada uno, a través de cristalización lenta por difusión en acetona. Los compuestos estudiados fueron: AF5, CF5, A2F, BH5, CH5, A24F2 cada uno de ellos se explicará individualmente.

AF5: [Ag(SC₆F₅)(P(C₆H₅)₃)]

El compuesto con formula mínima [Ag(SC₆F₅)(P(C₆H₅)₃)], cristalizó en forma del hexámero [Ag₆(μ₃-SC₆F₅)₆(P(C₆H₅)₃)₆], que posee un arreglo espacial de prisma hexagonal, (figura 29).

Este cristal se puede construir tomando como unidad base el fragmento [Ag(SC₆F₅)(P(C₆H₅)₃)]. Así al unir monómeros de forma vertical, por medio de dos enlaces Ag-S, se obtienen: el dímero (Figura 28. B), y el trímero (Figura 28.C). La unión de dos trímeros construye a la molécula (Figura 28.D).

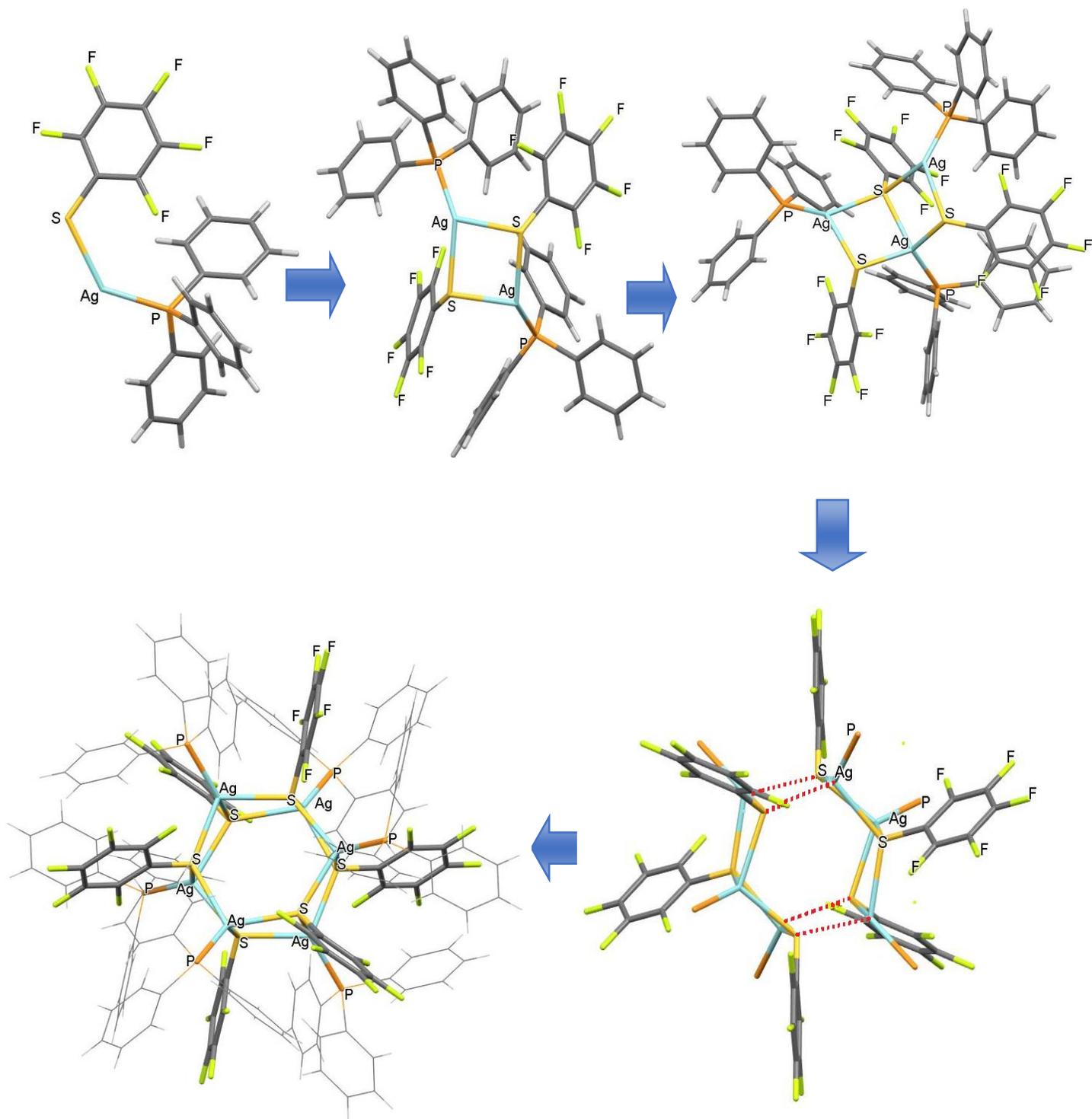


Figura 28. Ciclo de construcción de la estructura cristalina de $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$ a partir del monómero.

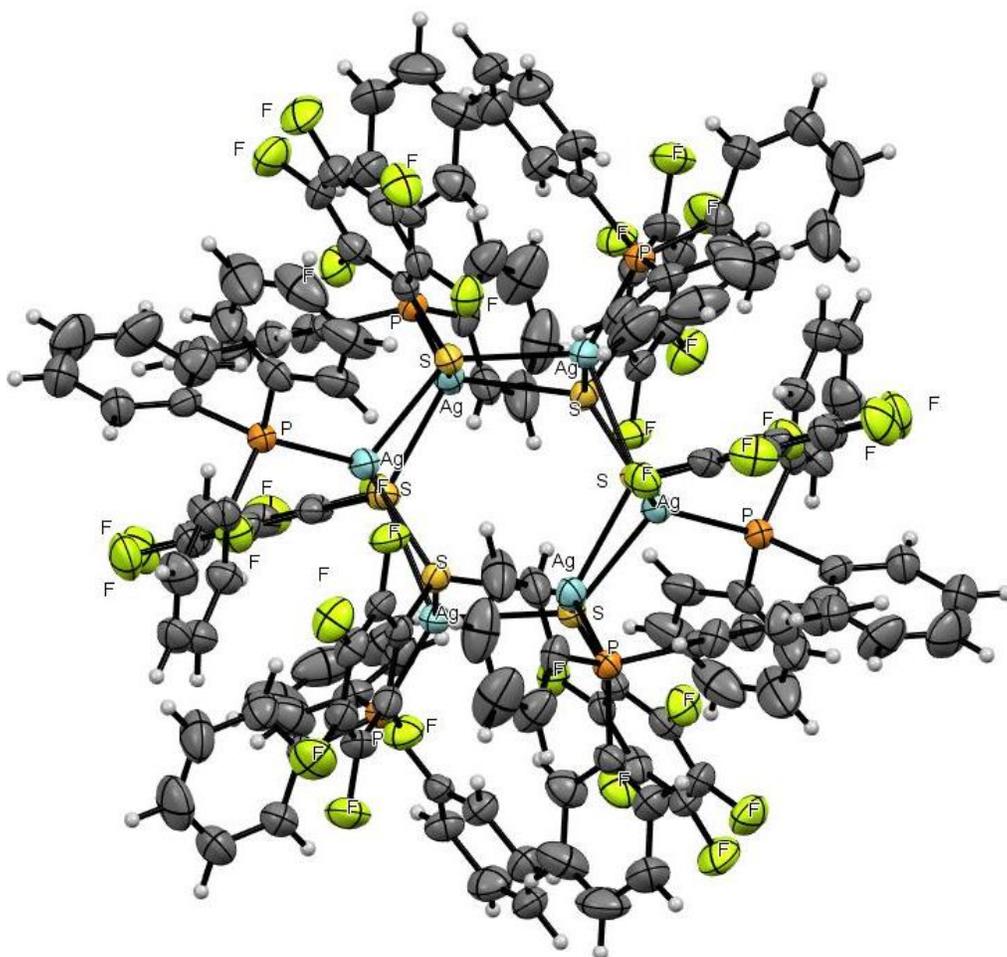


Figura 29. Estructura cristalina de $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$.

En el hexamero, los átomos de plata y azufre se encuentran intercalados en los vértices del prisma hexagonal. De forma que, cada tiolato sirve como puente entre tres átomos de plata, dos de estos átomos metálicos se ubican en la cara del hexágono y tiene una distancia Ag-S = 2.6068(9)Å y el tercer átomo de plata esta sobre el pilar, y la distancia de enlace con azufre es de Ag-S = 2.6952(10)Å. El ángulo formado entre los átomos de azufre-plata-azufre en las caras hexagonales es $\alpha=110.0^\circ$, mientras que, el ángulo plata-azufre-plata $\beta=129.95(4)^\circ$ el ángulo sobre la cara rectangular azufre-plata-azufre es $\phi=85.82(3)^\circ$, y el ángulo plata-azufre-plata es $\epsilon=93.34^\circ$, (figura30).

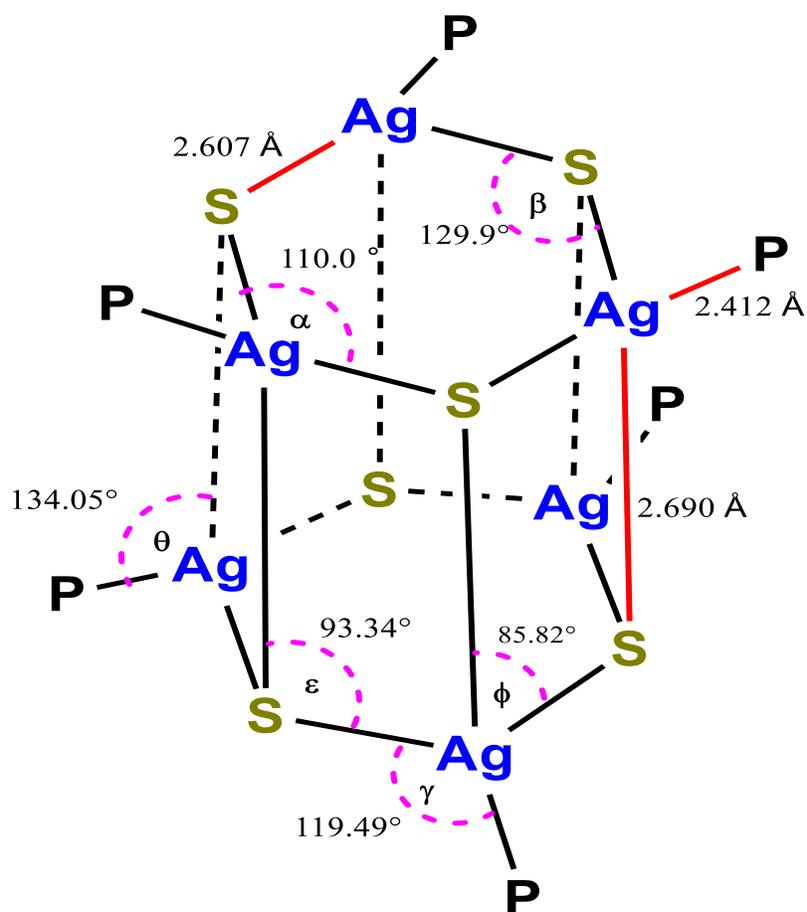


Figura 30. Estructura del compuesto $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$ sin fenilos, con ángulos de enlace y distancias de enlace.

En el prisma, la distancia plata-fósforo es de 2.4122(10) Å. El ángulo formado entre fósforo-plata-azufre sobre la cara hexagonal es de $\gamma = 119.49(3)^\circ$. Mientras que, el ángulo fósforo-plata-azufre $\theta = 134.06(3)^\circ$.

Las distancias Ag-Ag son: en la cara hexagonal de 4.27(8) Å y sobre la cara rectangular de 3.85(3) Å, por lo cual se puede afirmar que no existen interacciones metalofílicas. Sin embargo, existen otros tipos de interacciones que son importantes y le brindan estabilidad a la molécula, como las interacciones π - π F- π , puentes de hidrogeno intermoleculares e intramoleculares (figura 31).

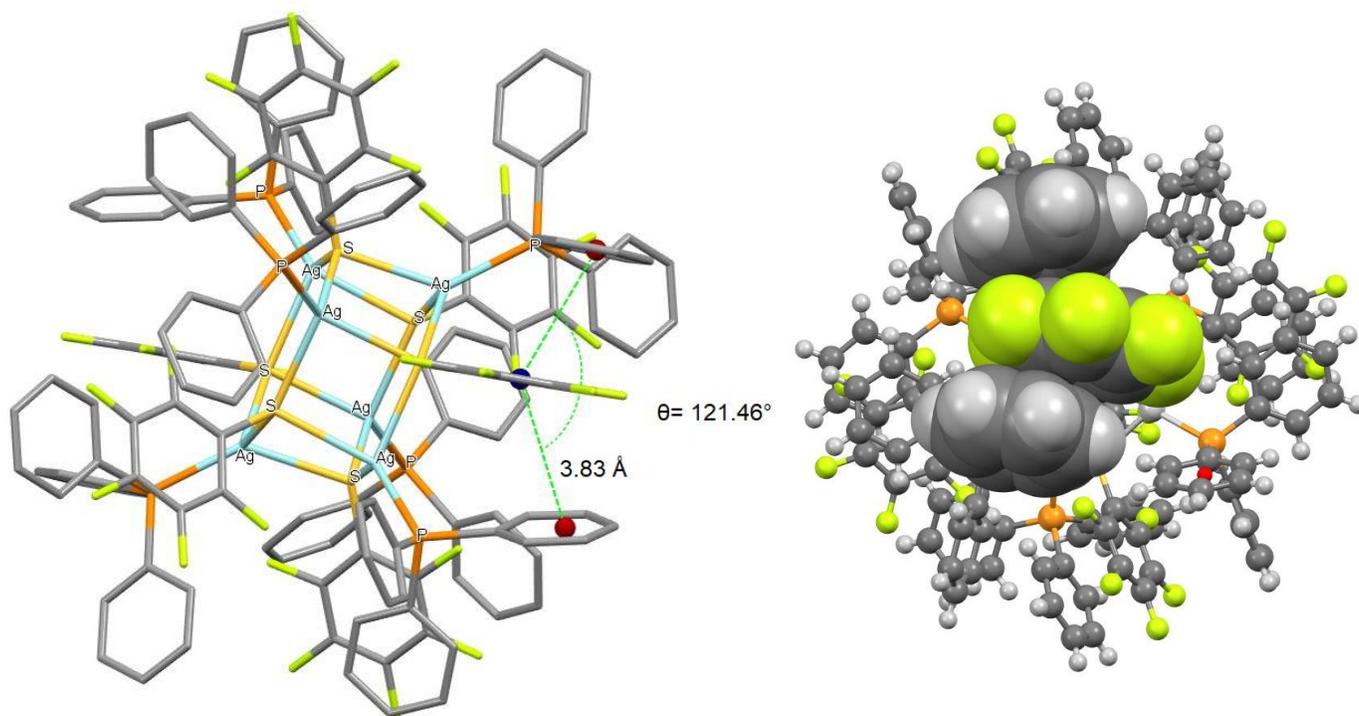


Figura 31 Apilamiento π - π en $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$.

Es posible identificar la formación de un apilamiento π - π - π (fenilo-pentafluorofenilo-fenilo) desplazado. Dicha interacción se da a una distancia de 3.388(7)Å entre los centroides de los anillos, dos de los tres fenilos de cada fosfina y todos los fluorofenilos participan en este tipo de interacciones, (Figura 31). El ángulo formado por los centroides es de $\theta = 121.46(4)^\circ$. La dirección de estos apilamientos es la misma que permite la formación de hélices que giran en contra de las manecillas del reloj, (Figura 32). Por otra parte, este arreglo alternado en las hélices permite la formación de puentes de hidrogeno entre los flúor del tiolato de una cara y los fenilos de las fosfinas de la otra cara.

En la Figura 32, resaltan los huecos hexagonales que se presentan las moléculas del compuesto. Este arreglo se extiende con el apilamiento de varias moléculas formando canales hexagonales a lo largo de la red cristalina, en la dirección del eje cristalográfico C (Figura 33).

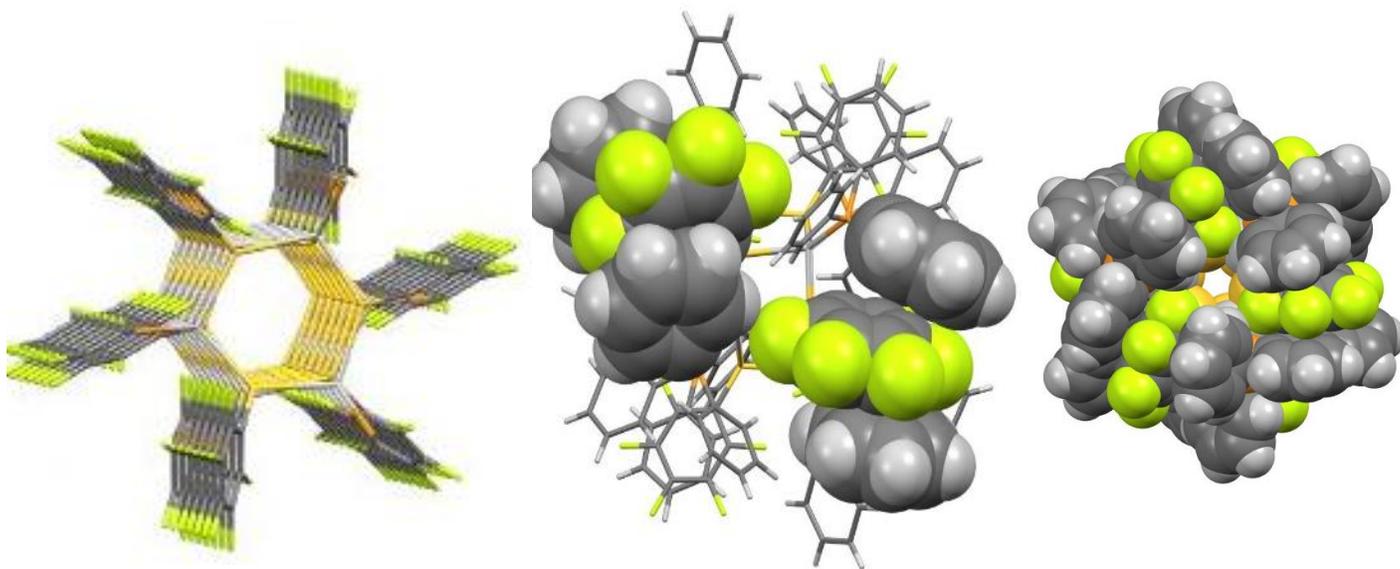


Figura 32 Hélices de compuesto $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$.

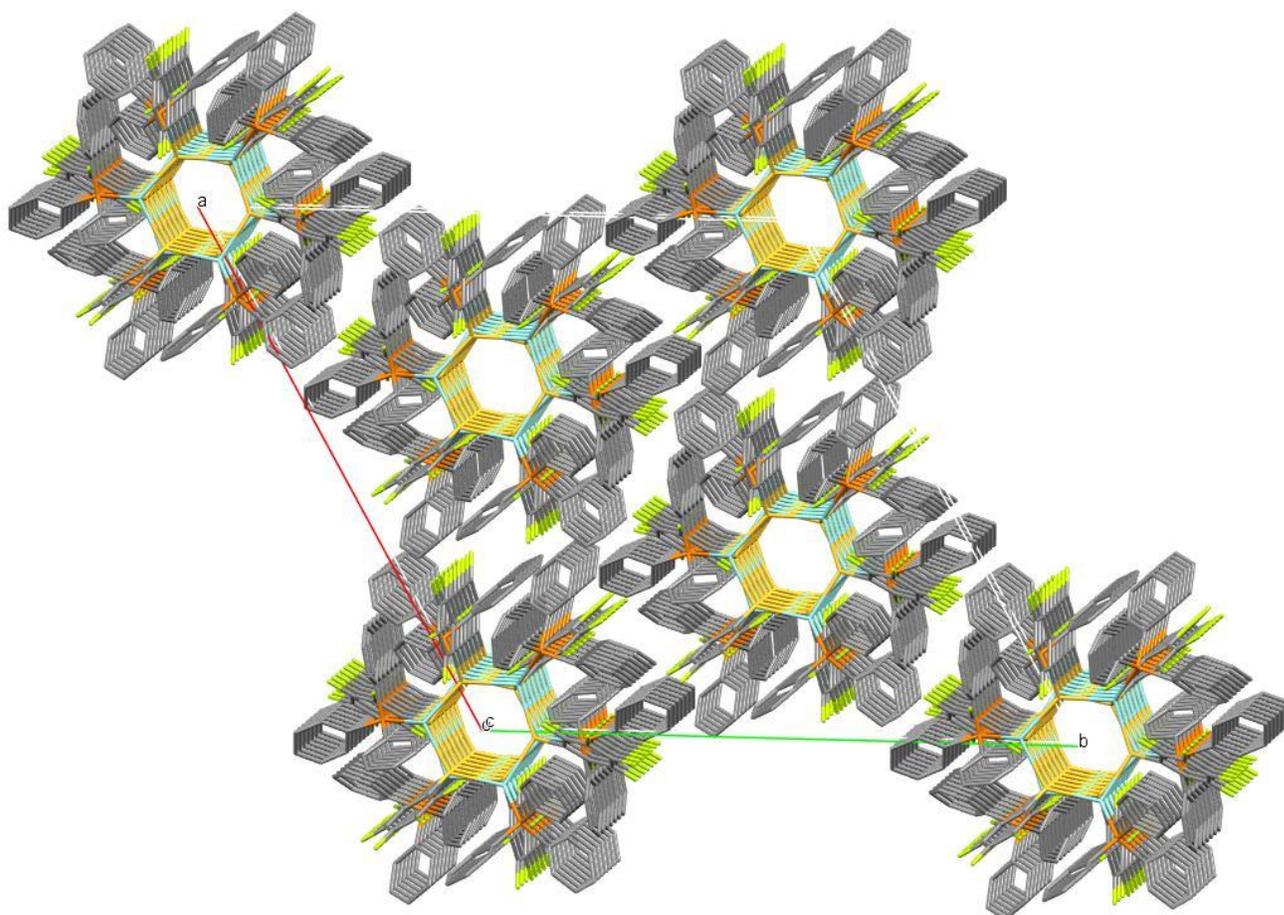


Figura 33. Red cristalina del compuesto $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$.

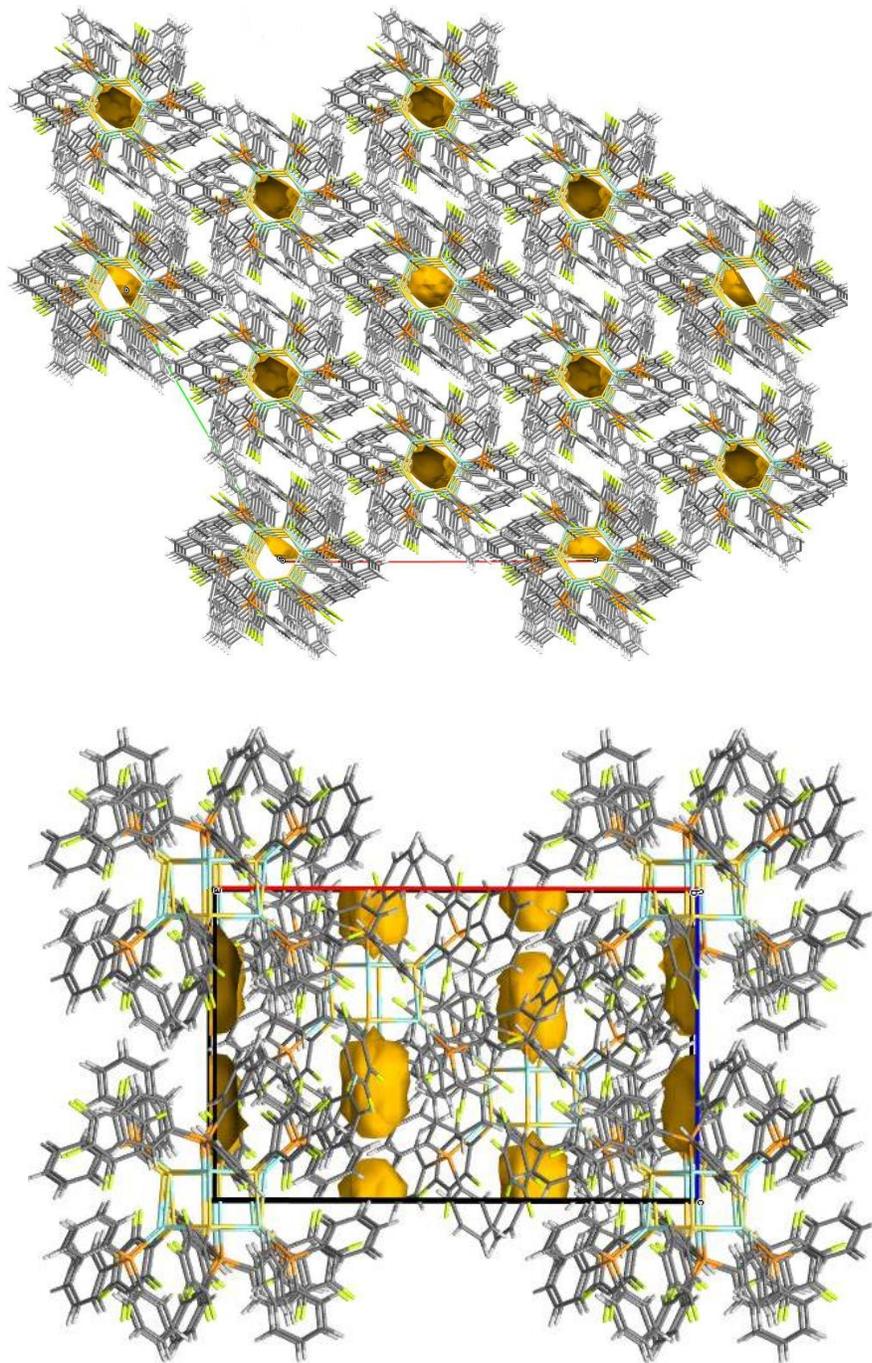


Figura 34. Huecos en la red del compuesto $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$.

Se calculó el volumen que ocupan los huecos en la celda, tomando como referencia el radio de un átomo de hidrogeno. Dando como resultado que los espacios, macados en la figura 34 como las superficies elipsoidales, abarcan el 1.7% del volumen de la celda, equivalente a 170.24 \AA^3 .Ademas se puede observar que estos huecos se ubican por arriba y debajo del prisma hexagonal de cada molécula.

CF5:[Ag(SC₆F₅)(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)]

La estructura cristalina del compuesto CF5, con formula minima [Ag(SC₆F₅)(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)], cristalizó en forma del hexámero [Ag₆(μ₃-SC₆F₅)₆(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)₆], en una estructura cristalina similar a la del compuesto AF5. Sin embargo, en esta estructura las caras hexagonales en el prisma hexagonal poseen una configuración de silla a diferencia de la pasada donde tienden a la planaridad, Figura 35.

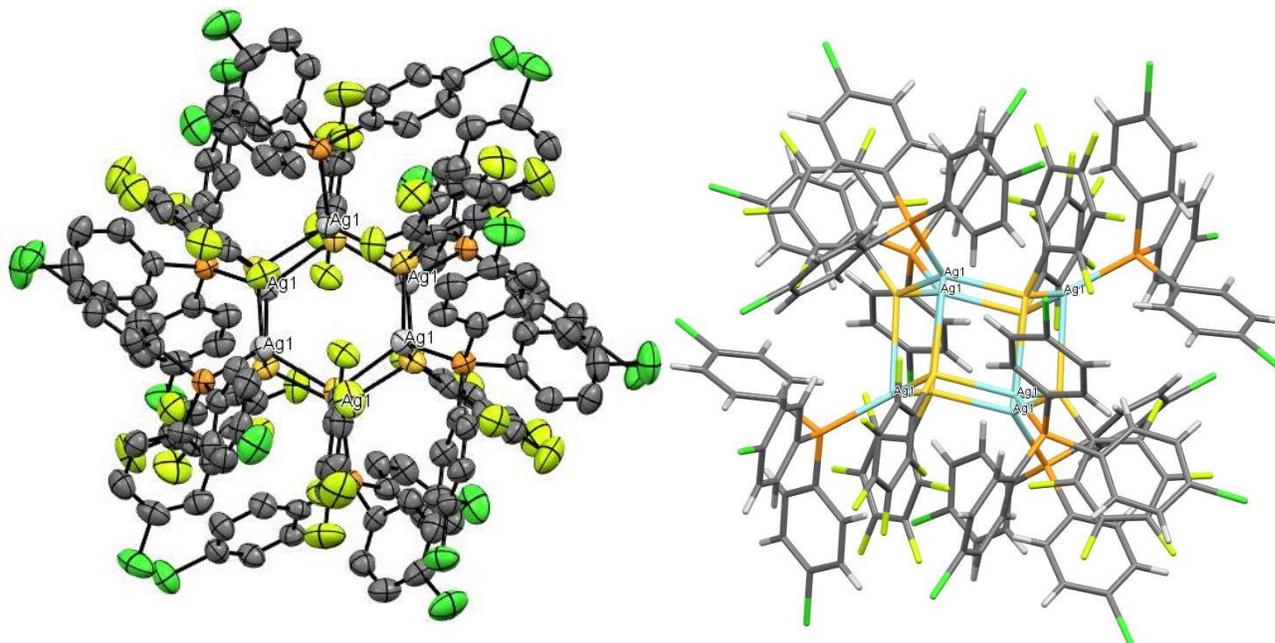


Figura 35. Estructura cristalina del compuesto [Ag₆(μ₃-SC₆F₅)₆(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)₆].

La distancia de enlace plata-azufre en las caras hexagonales del prisma es de 2.520 Å y sobre el pilar de 3.010 Å. Los ángulos en la cara hexagonal son azufre-plata-azufre $\beta = 121.28(5)^\circ$, plata-azufre-plata = $112.89(5)^\circ$, en la cara rectangular azufre – plata - azufre $\epsilon = 81.8(4)^\circ$ y plata – azufre –plata $\Phi = 98.77(5)^\circ$. Al comparar estas distancias con las que presenta el compuesto AF5 (2.607 Å en la cara y 2.690 Å en el pilar), se observa que en las caras hexagonales del prisma la distancia plata-azufre disminuye, provocando que el impedimento estérico entre los fenilos y fluorofenilos de dicha cara aumente, así para disminuir las repulsiones adquieren una configuración de silla, (figura 36).

Por otra parte, la distancia plata-fósforo es de 2.4485(13) Å. Los ángulos azufre-plata-fósforo son: en la cara hexagonal del prisma $\theta = 115.75(4)^\circ$ y en el pilar $\gamma = 120.27(4)^\circ$. Así, se advierte que la distancia plata-fósforo no tiene variaciones considerables al compararla con la distancia que se presenta en el compuesto AF5 (2.412 Å), tampoco el ángulo θ (en el compuesto AF5 tiene un valor de 119.49°), sin embargo, el ángulo γ tiene un variación de 13.78° , esta diferencia indica que el impedimento estérico entre las caras del compuesto CF5 disminuye, debido a la elongación del enlace plata-azufre del pilar del prisma (Figura 36).

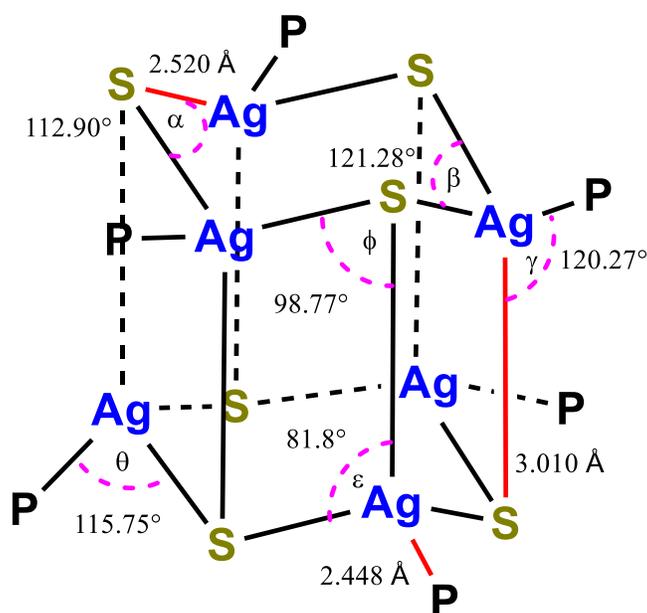


Figura 36. . Estructura del compuesto $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6].sin\ fenilos$, con ángulos de enlace y distancias de enlace.

La distancia plata-plata, en las caras hexagonales es de 4.19(8) Å, y sobre las caras rectangulares de 4.210(7) Å. En este caso tampoco se presentan interacciones metalofílicas.

De la misma forma que en el compuesto con trifenilfosfina, se reconoce la composición de un apilamiento $\pi-\pi_F-\pi$ desplazado (figura 37), entre dos fenilos de diferente fosfina con el pentafluorofenilo del tiolato, la distancia entre los centroides es de 3.605(6) Å y el ángulo que se forma entre los centroides de los fragmentos involucrados es de $146.95(3)^\circ$. Sin embargo, esta estructura no forma hélices. Por otro lado, la molécula conserva la quiralidad.

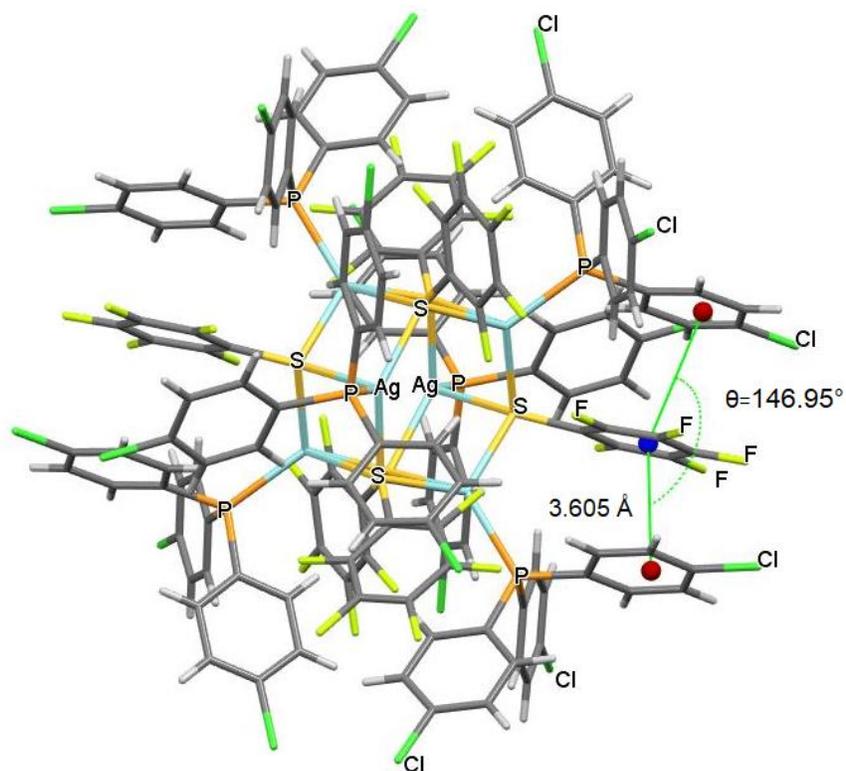


Figura 37. Interacción $\pi - \pi_F$ en el compuesto $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$.

La celda cristalina del compuesto CF5 al igual que con el compuesto AF5 presenta huecos hexagonales, no obstante, la distancia entre moléculas de diferentes planos paralelos es mayor. Por otro lado, entre las moléculas que se ubican en un mismo plano aumentan las interacciones (Figura 38).

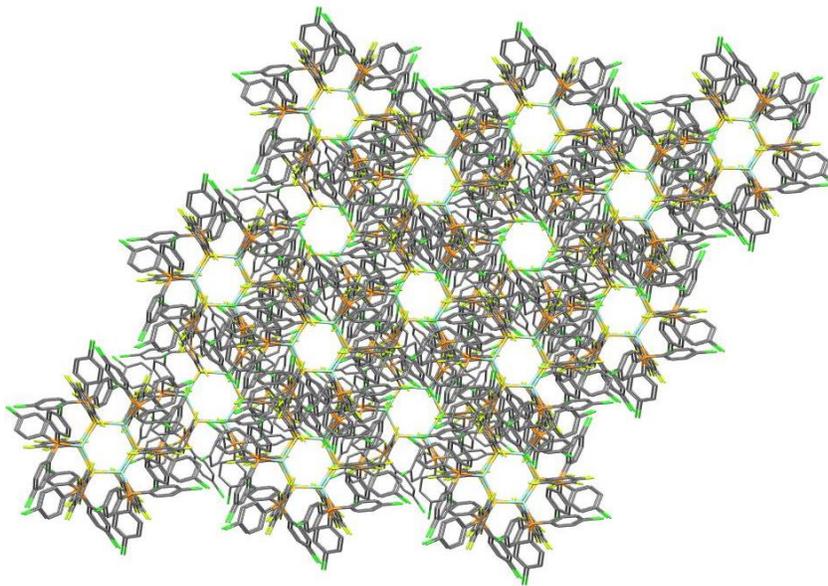


Figura 38. Red cristalina del compuesto $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$.

Al comparar los huecos existentes en las estructuras cristalinas de los compuestos AF5 y CF5, da como resultado que el compuesto con trifenilfosfina tiene huecos equivale al 1.7% (145.07 \AA^3), mientras el de la *tris-p*-clorofenilfosfina equivalen al 10.4 % de su volumen total (1242.06 \AA^3), esto nos indica que el producto clorado es un material más poroso, (Figura 39).

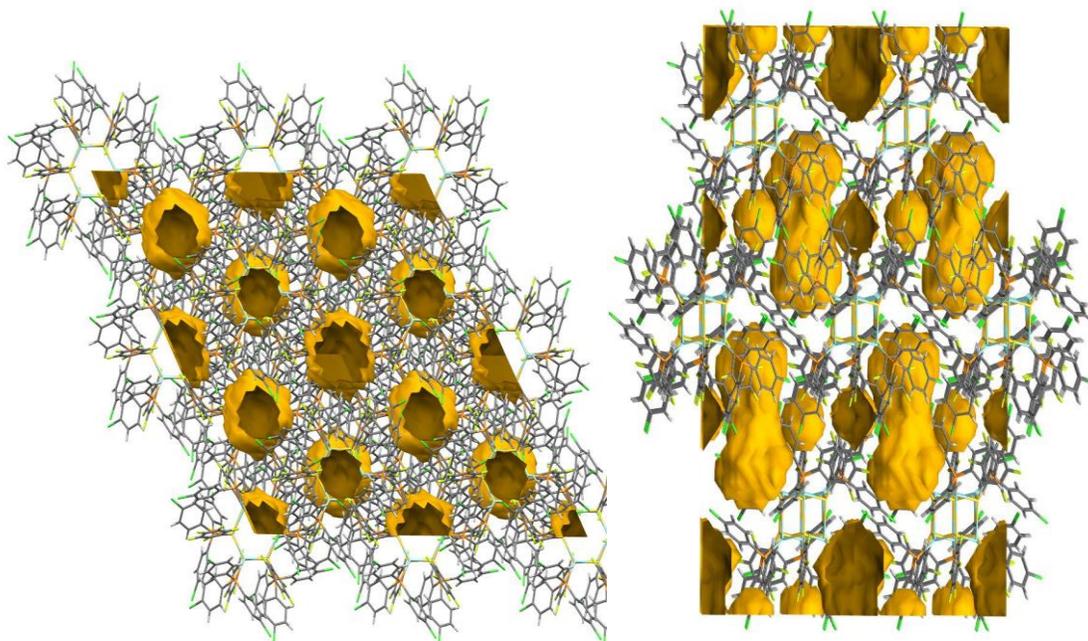


Figura 39. Huecos del compuesto $[\text{Ag}_6(\mu_3\text{-SC}_6\text{F}_5)_6(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)_6]$.

C24F2: $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$

El compuesto C24F2 con fórmula mínima $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$, cristalizó en forma del octamero $[\text{Ag}_8(\mu_2\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_6(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)_6]$. Este molécula posee una estructura cristalina conformada por un prisma hexagonal distorsionado, al cual se le adicionan dos unidades extras del fragmento $\text{SR}_f\text{-Ag-PR}_3$, estos se ubican en dos de los pilares, uno a 180° del otro (Figura 40). La formación de estos enlaces se favorece, ya que en las caras hexagonales (del prisma principal) presentan configuración de bote, orientadas en direcciones contrarias sobre plano b-c.

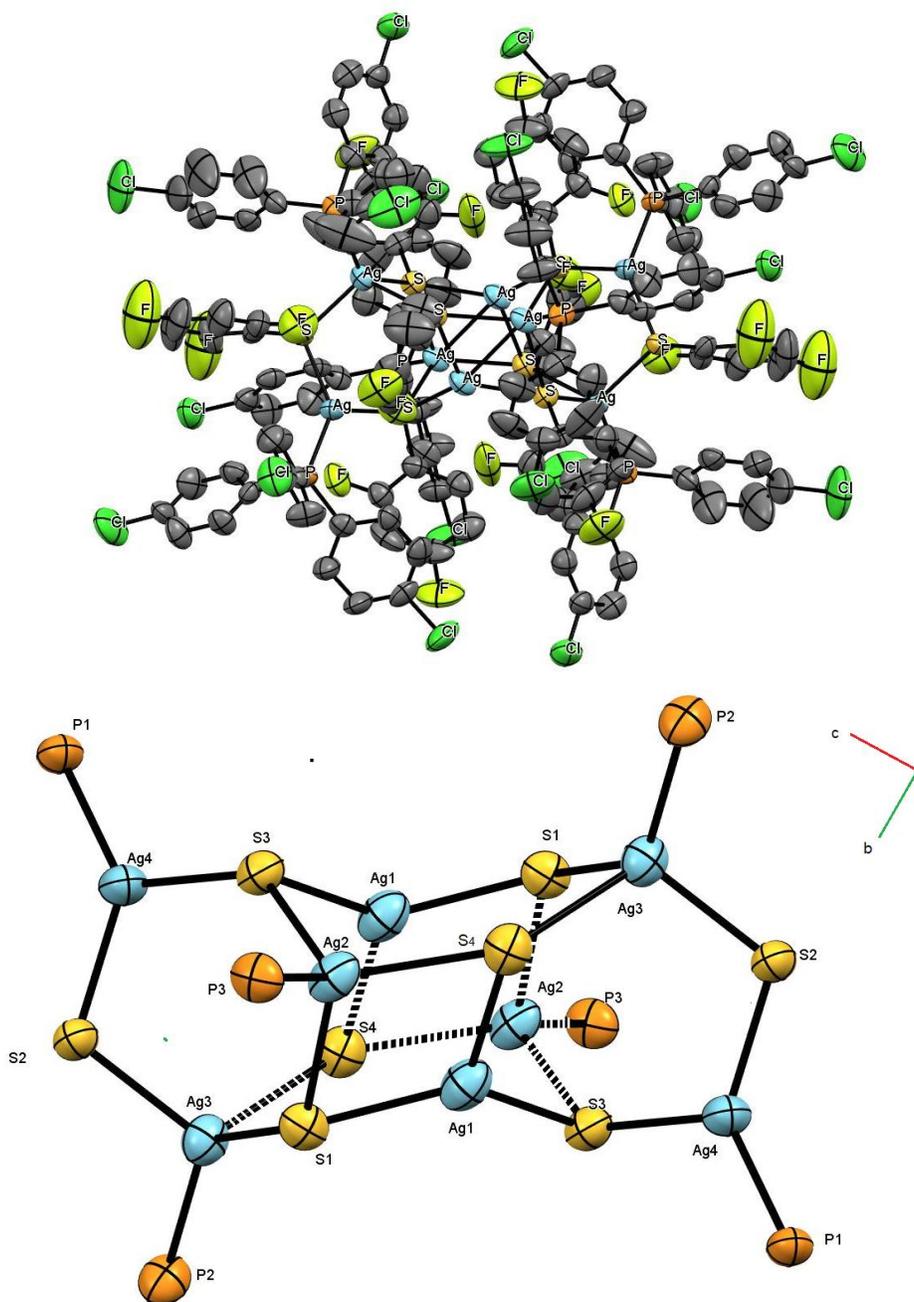


Figura 40. a) Estructura cristalina del compuesto $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$ y b).estructura cristalina del compuesto $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$ sin fenilos y fluorofenilos.

Este compuesto se puede construir a partir del fragmento $[Ag(SC_6H_3F_2-2,4)(P(p-C_6H_4Cl)_3)]$. La unión de los monómeros se lleva a cabo por medio de una plata-azufre. En la Figura 41 se presenta la formación del dímery trímero.

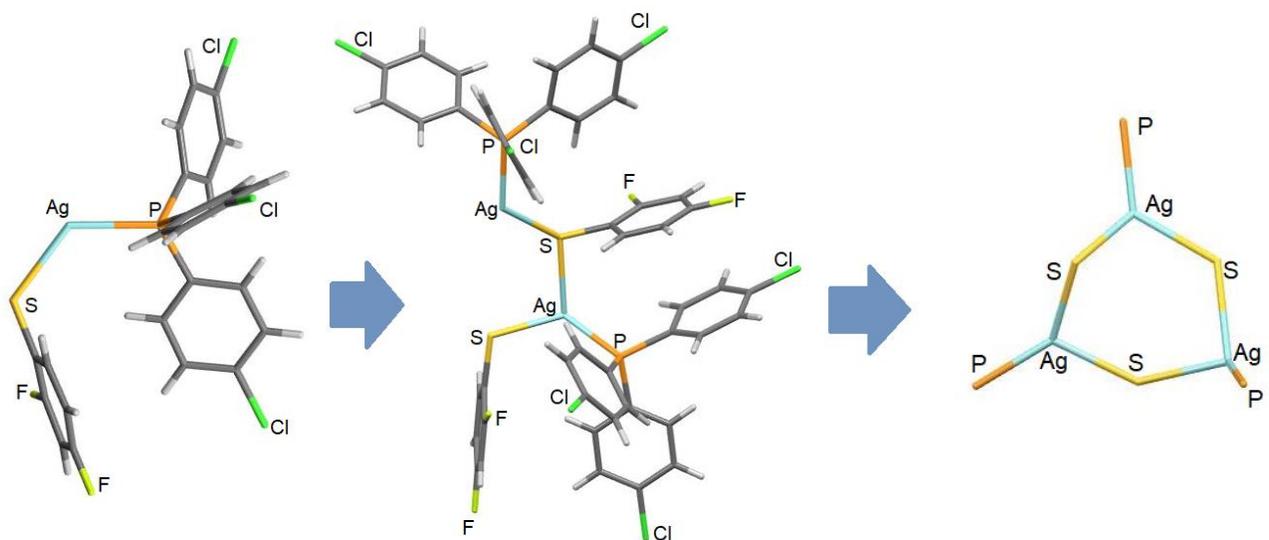


Figura 41. Construcción del trímero del compuesto $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$ a partir del monómero.

Posteriormente el trímero se enlaza con un fragmento $[Ag(SC_6H_3F_2-2,4)]$. La unión de dos de estos trimeros de manera antiparalela forma el cristal, (Figura 42).

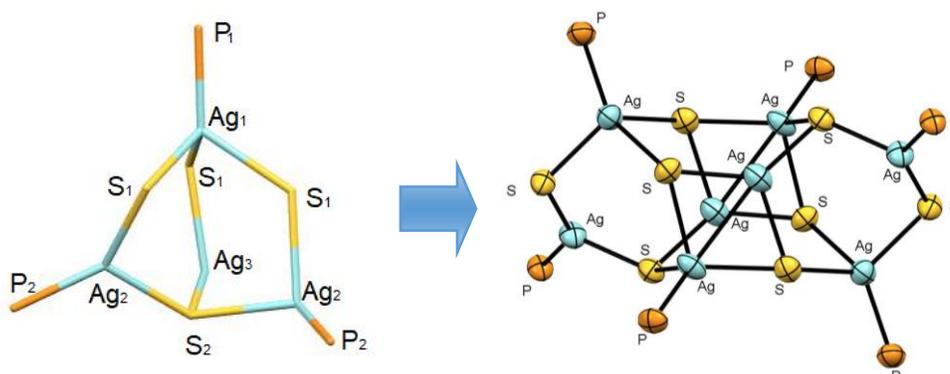


Figura 42. Construcción de la celda unidad a partir del trímero del compuesto $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$.

La estabilidad de la estructura cristalina se deriva en parte a la existencia de interacciones argentofílicas entre los núcleos metálicos que se encuentra sobre las caras del prisma hexagonal principal, dichas interacciones tienen un valor de: $Ag_1 - Ag_1 = 3.2378(10) \text{ \AA}$, $Ag_1 - Ag_2 = 3.0025(7) \text{ \AA}$ y $Ag_1 - Ag_2 = 3.443(8) \text{ \AA}$, (Figura 43)

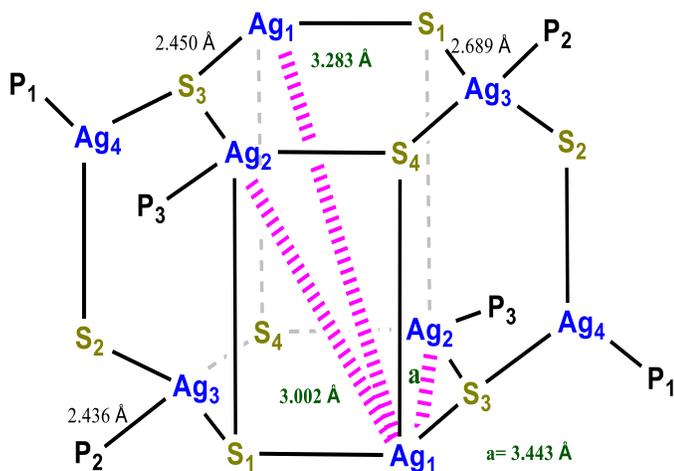


Figura 43. Estructura del compuesto $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$ sin fenilos y con distancias de enlace.

Por otra parte, los enlaces Ag - S están en un intervalo de 2.450(16) Å- 2.689(16) Å, siendo los más cortos aquellos que están unidos a una plata con interacción argentofílica, S₃ - Ag₁, (Figura 43) .

Contrastando con los compuestos pentafluorados, cabe resaltar que en el compuesto difluorado existen núcleos de plata (Ag₁) que no presentan enlace con el ligante fosfina. Esto se explica debido a la formación de interacciones argentofílicas por parte de este núcleo, ya que particularmente en la estructura cristalina, dicho núcleo presenta tres interacciones al mismo tiempo.

Las moléculas del compuesto $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$ presentan son principalmente puentes de hidrogeno tanto intramoleculares como intermoleculares (Figura 44). También existen apilamientos $\pi - \pi_F$, estos se presentan entre el sustituyente del azufre S₁ y un fenilo de la fosfina de P₃ a 3.717(5) Å, entre el tiolato con átomo donador S₃ y la fosfina de P₁, esta interacción se da a 3.707(7) Å. Otro tipo de interacciones que se presentan es la borde-cara, entre la fosfina P₃ y tiolato S₃ a 3.197(9) Å.

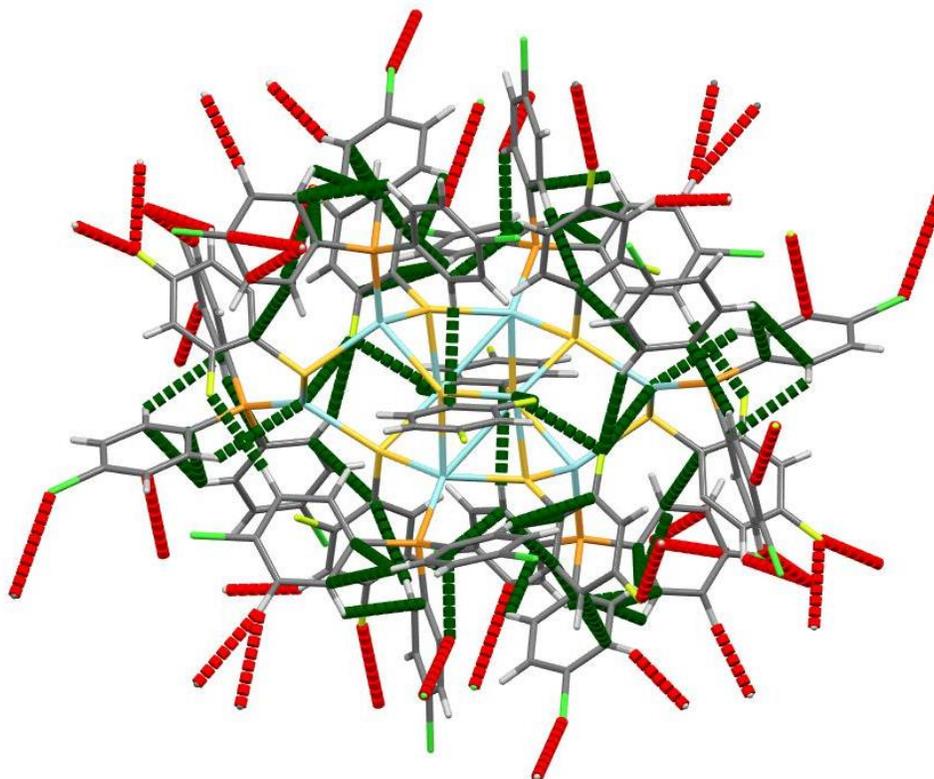


Figura 44. Puentes de hidrogeno inter e intramoleculares $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$.

En la red cristalina del compuesto C24F, las moléculas presentan un ordenamiento (Figura 45). Lo anterior sumado al impedimento estérico de los ligantes evita la formación de huecos a partir del prisma central, como en los compuestos AF5 y CF5, sin embargo, los huecos existentes se forman entre moléculas del compuesto. El volumen que ocupan los huecos en la celda equivale al 4.9%(820.24 Å³, figura 46). Haciendo que este material sea menos poroso que el compuesto CF5

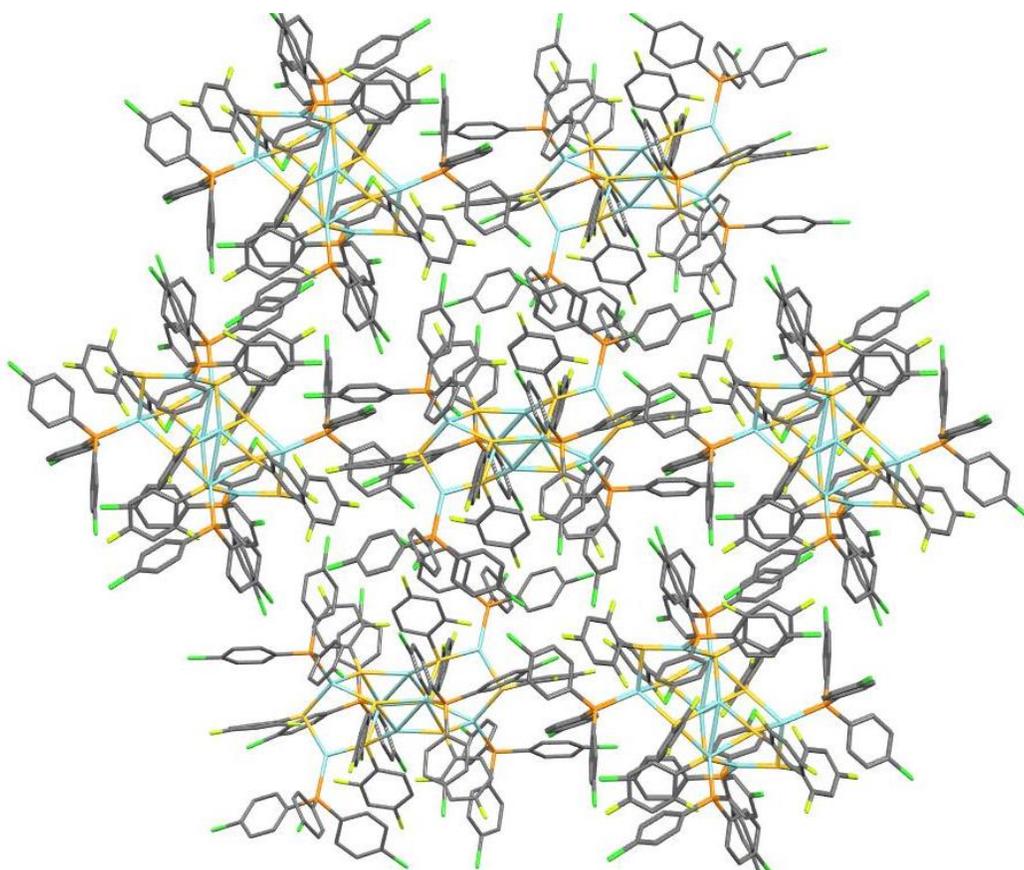


Figura 45 Red cristalina del compuesto $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$.

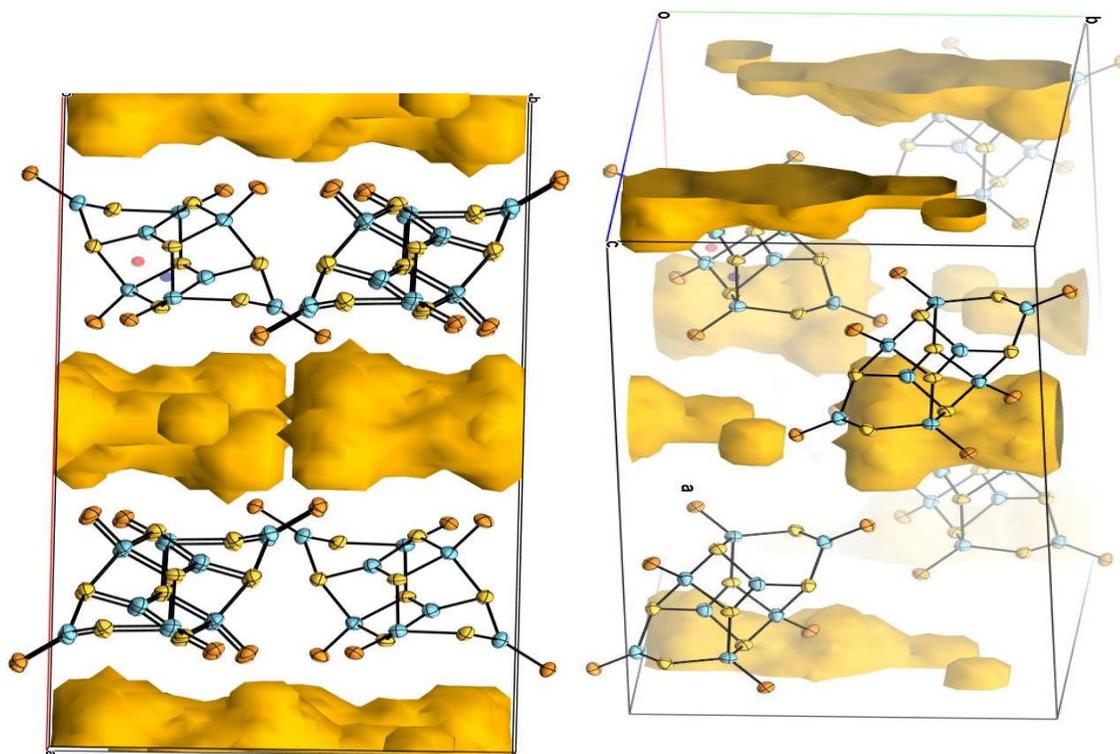


Figura 46 Huecos. en la red cristalina del compuesto $[Ag_8(\mu_2-SC_6H_3F_2-2,4)_6(\mu_3-SC_6H_3F_2-2,4)_2(P(p-C_6H_4Cl)_3)_6]$.

BH5: [Ag(SC₆H₅)(P(*p*-C₆H₄Me)₃)]

El compuesto BH5 con fórmula mínima [Ag(SC₆H₅)(P(*p*-C₆H₄Me)₃)] cristalizó en el tetrámero [Ag₄(μ₂-SC₆H₅)₄(P(*p*-C₆H₄Me)₃)₄], este forma un ciclo de ocho miembros, conformado por 4 enlaces Ag-S, de esta manera los átomos de azufre de cada tiolato enlazan a dos centros metálicos de plata, así el tiolato funcionan como ligante puente. En esta estructura se distingue entre dos tipos de núcleos de plata. El primero de estos centros metálicos posee un número de coordinación dos con geometría lineal, Ag₁. El segundo tiene un número de coordinación cuatro con geometría tetraédrica, Ag₂, (Figura 47).

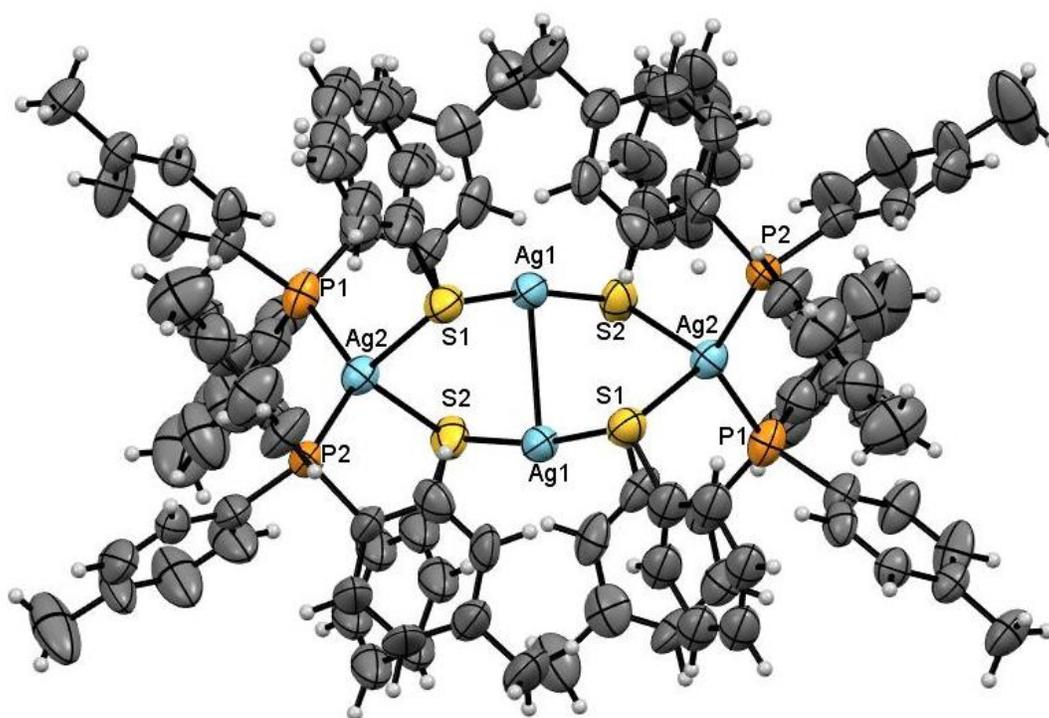


Figura 47 Estructura cristalina del compuesto [Ag₄(μ₂-SC₆H₅)₄(P(*p*-C₆H₄Me)₃)₄].

Es interesante notar que, los dos fragmentos S-Ag₁-S quedan paralelos uno con otro, lo que permite que los núcleos metálicos presenten interacción argentofílica, a una distancia de 2.9312(10) Å. Al igual que el cristal anterior, A24F2, los centros con interacciones metalofílicas no forma enlaces con el ligante fosfina.

Por otra parte, el núcleo de plata con geometría tetraédrica está enlazado a dos ligantes fosfinas y dos tiolatos. En este compuesto no hay diferencia entre los ligantes tiolato. Sin embargo, se advierte que las distancias Ag-S son diferentes. Así, con el centro el núcleo de plata lineal, Ag₁, la distancia de enlace a azufre es de 2.3630(17) Å. Mientras que, con el centro metálico tetraédrico, Ag₂, la distancia Ag - S es de 2.6674(16) Å.

Una notable diferencia con las otras estructuras es que no existen interacciones entre los sustituyentes de los ligantes. A pesar de ello, el impedimento estérico generado por las fosfinas hace que los dos ligantes tiolatos (con centro donador por el átomo de azufre S₁) posean una orientación sobre el plano b-c perpendicular a los tiolatos provenientes del átomo de azufre S₂. Esto permite que átomos azufre S₁ interactúen con los átomos de plata Ag₁ (a los que no están directamente enlazados), a una distancia de 3.554(8) Å. Esta interacción junto con la interacción argentofílica favorece que molécula se pliegue sobre sí misma.

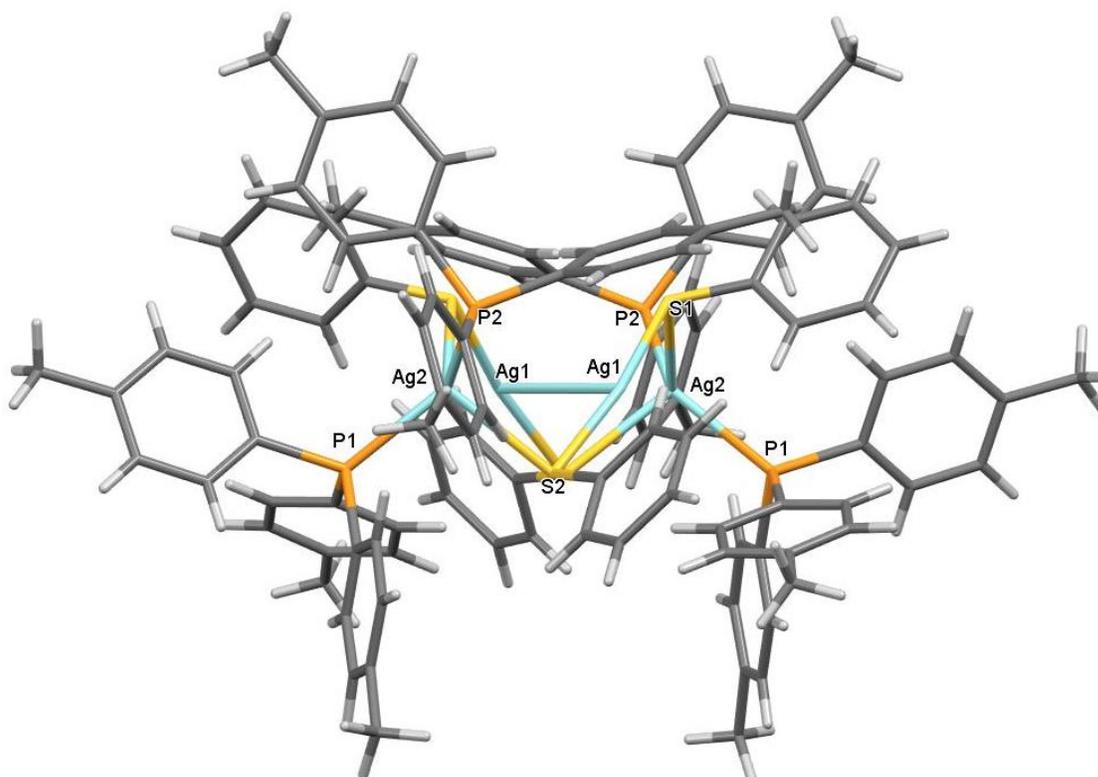


Figura 48. Posición de los sustituyentes en compuesto $[Ag_4(\mu_2-SC_6H_5)_4(P(p-C_6H_4Me)_3)_4]$.

Con el fin de disminuir las repulsiones entre los sustituyentes de los ligantes, debidas al impedimento estérico, la fosfina con átomo donador P₁ se orienta sobre el plano bc con dirección contraria al resto de los ligantes. Esto permite que dos fenilos, uno de cada fosfina P₁, que den paralelos, permitiendo la formación de cavidades entre dos moléculas. (Figura 48).

Aunado a lo anterior y a que el ordenamiento de las moléculas a lo largo de la red cristalina sobre el plano bc es alternado, ayuda a la forman huecos que poseen un volumen de 1860.45 Å³, lo que equivale al 16.7%, (Figura 49).

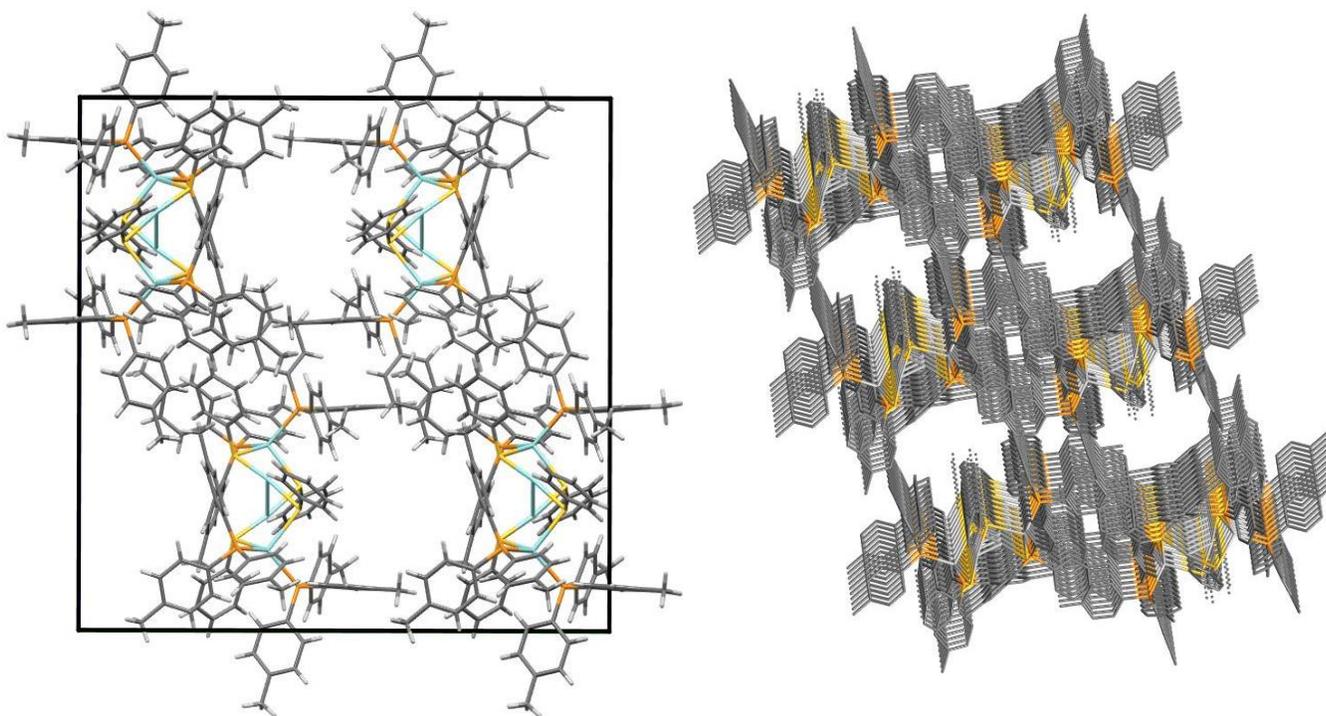


Figura 49. Red cristalina del compuesto $[Ag_4(\mu_2-SC_6H_5)_4(P(p-C_6H_4Me)_3)_4]$.

Al analizar los huecos formados en la red cristalina del compuesto, se descubrió que estos forman túneles, (Figura 50). Dichas estructuras se forman solamente con las moléculas de un mismo plano, sin que exista conexión entre los conductos de diferentes planos. Así mismo estos espacios tienen un acomodo en zigzag.

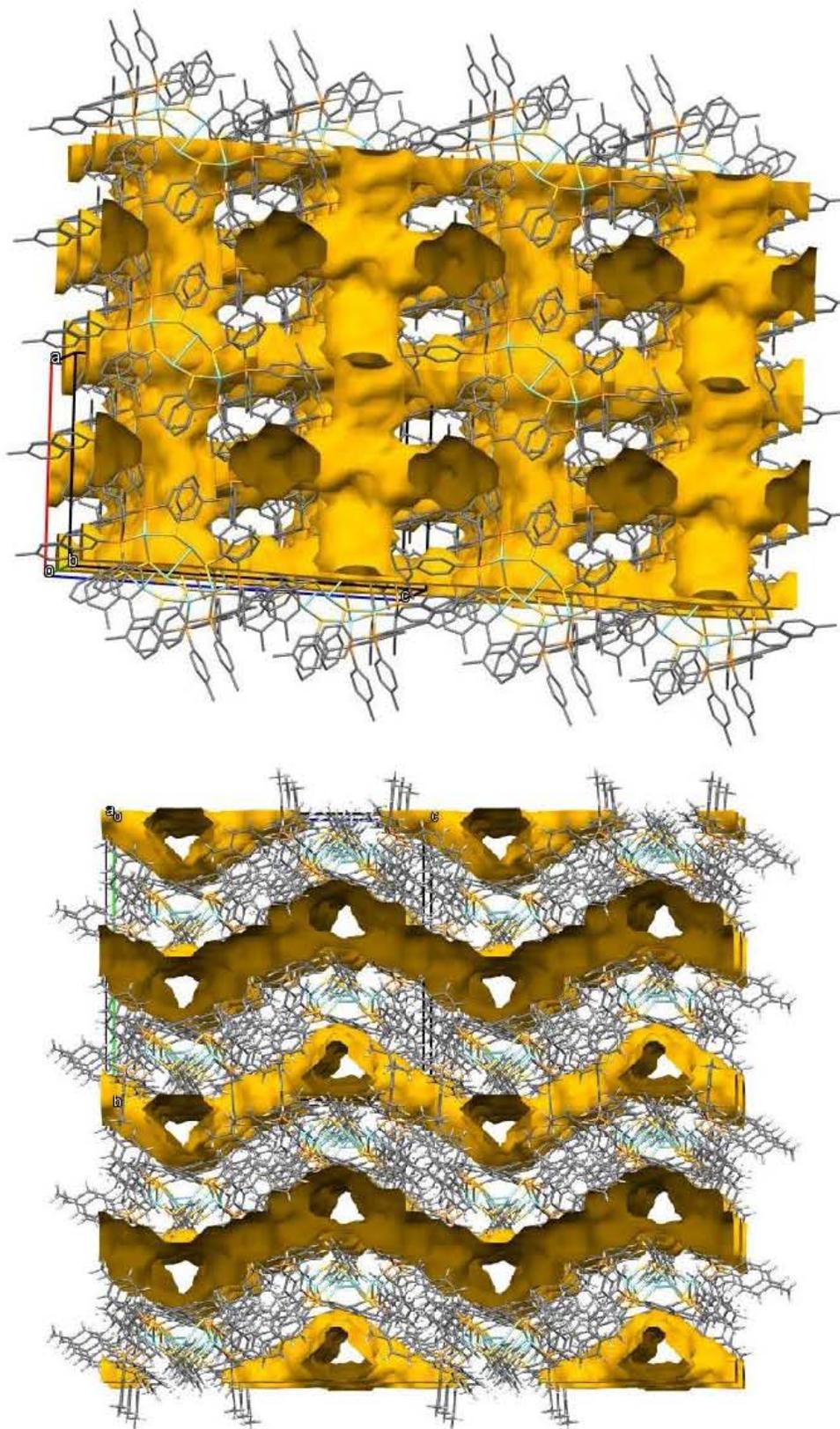


Figura 50. Huecos en la red cristalina del compuesto $[Ag_4(\mu_2-SC_6H_5)_4(P(p-C_6H_4Me)_3)_4]$.

AH5:[Ag(SC₆H₅)(P(C₆H₅)₃)]

El producto AH5, cuya fórmula mínima es [Ag(SC₆H₅)(P(C₆H₅)₃)] cristalizó en forma del tetrámero [Ag₄(μ₂-SC₆H₅)₂(μ₃-SC₆H₅)₂(P(C₆H₅)₃)₄]. Al igual que su análogo con la *p*-tolilfosfina, se compone por un ciclo de ocho miembros. No obstante, los centros metálicos presentan un ambiente de coordinación distinto, (Figura 51). De manera que, se puede ubicar dos núcleos de plata tetracoordinados, Ag₁, cada uno forma enlaces con tres ligandos tiolato y una fosfina. Así, estos dos centros de plata y los dos tiolatos con átomo donador S₁ forman un plano romboidal. A su vez los núcleos metálicos (Ag₁) del plano tienen una interacción argentofílica entre ellos a 3.3607(5) Å. La segunda especie de plata, denominada como Ag₂, está en un ambiente tricoordinado. Este último núcleo se enlaza a dos tiolatos y a una fosfina, y se posiciona sobre o por debajo del plano que forman Ag₁-S₁-Ag₁-S₁. Así mismo, el núcleo de plata Ag₂ lleva a cabo una interacción argentofílica con plata Ag₁, dicha interacción está a una distancia 3.0954(3) Å.

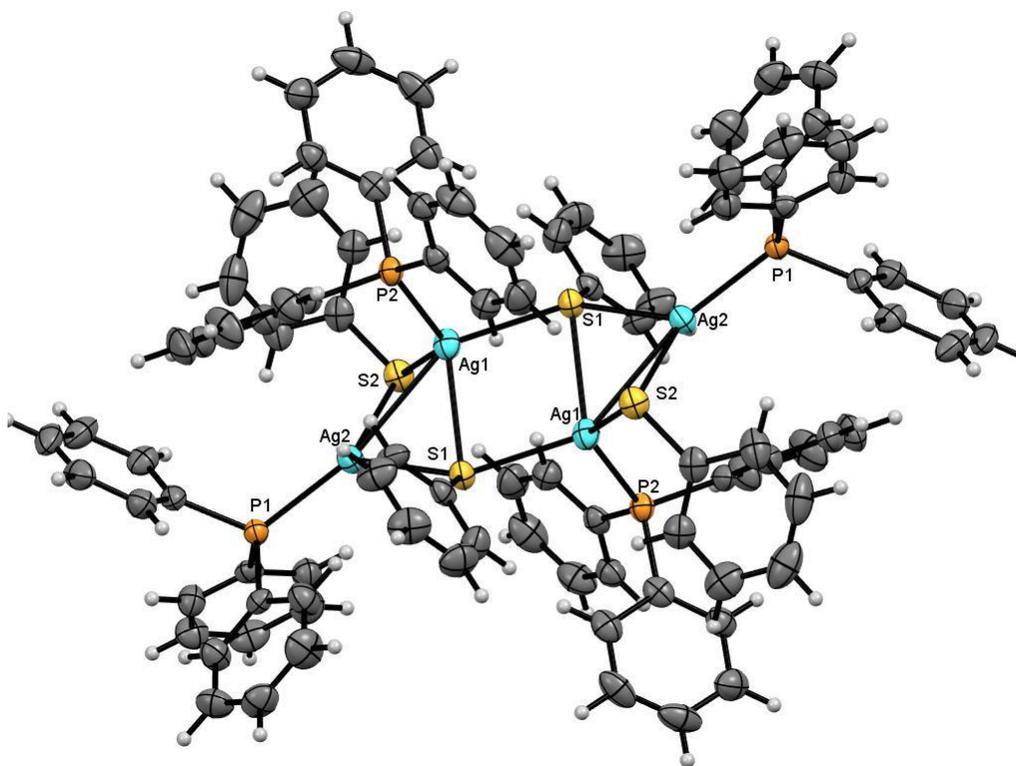


Figura 51 Estructura cristalina del compuesto [Ag₄(μ₂-SC₆H₅)₂(μ₃-SC₆H₅)₂(P(C₆H₅)₃)₄].

Las distancias de enlace plata-azufre son, $Ag_1 - S_1 = 2.7084 (8) \text{ \AA}$, $Ag_1 - S_1 = 2.6278 (7) \text{ \AA}$, $Ag_1 - S_2 = 2.5608(8) \text{ \AA}$, $Ag_2 - S_1 = 2.583 (7) \text{ \AA}$ y $Ag_2 - S_2 = 2.5129 (7) \text{ \AA}$, los ángulos azufre-plata son $S_1-Ag_1-S_1 = 101.95(2)^\circ$, $Ag_1-S_1-Ag_1 = 78.05(2)^\circ$, $S_1-Ag_1-S_2 = 89.11(2)^\circ$, $S_1-Ag_2-S_2 = 75.18(2)^\circ$, y $Ag_2-S_2-Ag_1 = 71.55(2)^\circ$. Mientras que las distancias de enlace plata- fósforo son de $Ag_1 - P_2 = 2.4409 (8) \text{ \AA}$, $Ag_2 - P_1 = 2.4035(8) \text{ \AA}$. Se puede notar que las distancias de enlace tanto de enlace plata-azufre y plata – fósforo son similares para ambos núcleos.

Los fenilos de los ligantes interactúan entre ellos por medio de interacciones borde-cara, esta interacción se da entre el tiolato del S2 y la fosfina de P2 a $3.46 (6) \text{ \AA}$.

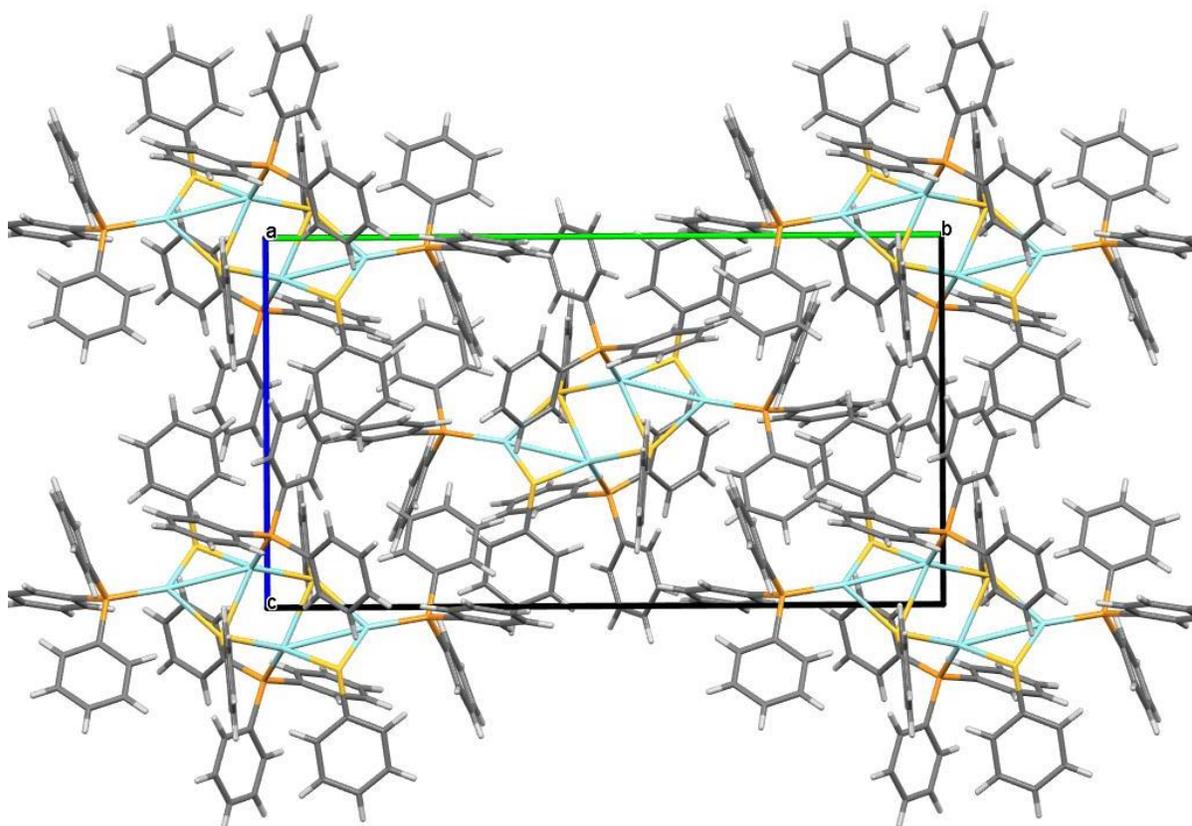


Figura 52 Red cristalina del compuesto $[Ag_4(\mu_2-SC_6H_5)_4(P(C_6H_5)_3)_4]$.

El arreglo que poseen las moléculas en la celda es alternado, (Figura 52). De manera que, se promueven las interacciones de Van der Waals, generando que el empaquetamiento de las moléculas más compacto que en los casos anteriores. Lo anterior evita la formación de huecos.

A2F: [Ag(SC₆H₄F-2)(P(C₆H₅)₃)]

Finalmente el compuesto A2F, [Ag(SC₆H₄F-2)(P(C₆H₅)₃)] cristalizó como el tetrámero [Ag₄(μ₂-SC₆H₄F-2)₂(μ₃-SC₆H₄F-2)₂(P(C₆H₅)₃)₄] al igual que el compuesto AH5, se agrupa en un ciclo de 8 miembros, (Figura 53). Los núcleos de plata son tricoordinados y tetracoordinados, la esfera de coordinación primaria para estos núcleos es similar a la que presentan los centros metálicos en el compuesto [Ag(SC₆H₅)(P(C₆H₅)₃)].

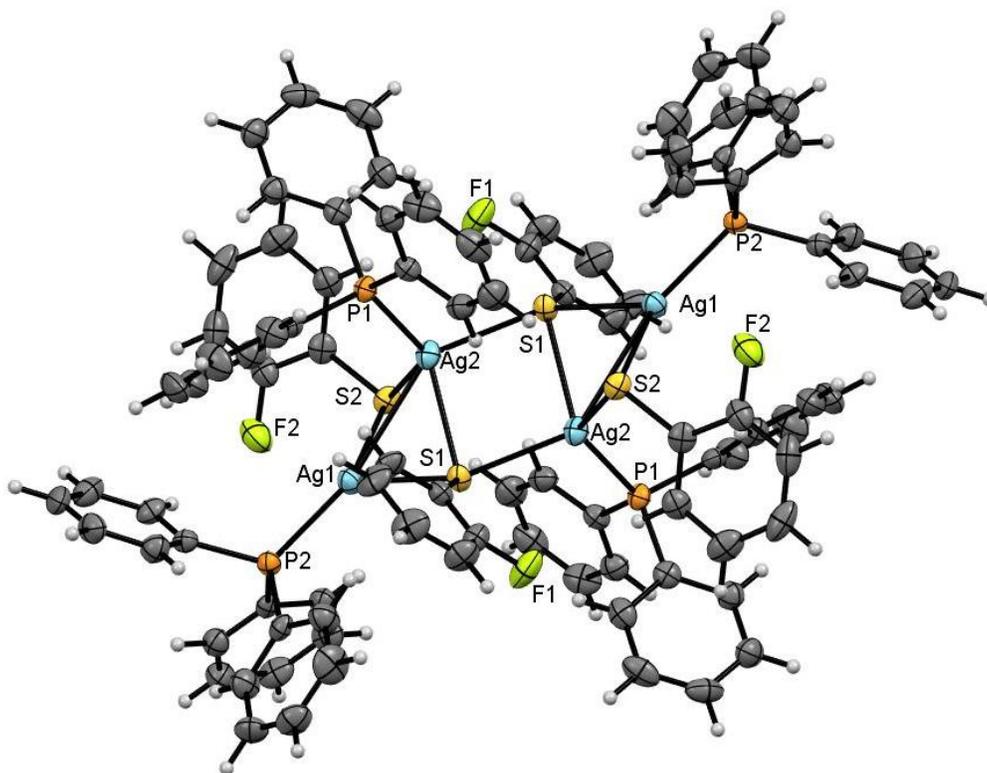


Figura 53. Estructura cristalina del compuesto [Ag₄(μ₂-SC₆H₄F-2)₂(μ₃-SC₆H₄F-2)₂(P(C₆H₅)₃)₄].

En este compuesto los cuatro átomos de plata presentan interacciones metalofílicas. Estas interacciones son Ag₁ – Ag₂ y Ag₂-Ag₂, las distancias a las que se presentan son: Ag₁ – Ag₂ = 3.126(4) Å y Ag₂-Ag₂= 3.493(6) Å. En este compuesto las interacciones argentofílicas se encuentran a mayor distancia, que en el compuesto AH5 que presenta una estructura cristalina similar. Esta diferencia se puede deber a que como se mencionó en la sección de RMN, el *orto*-fluorofeniltiolato genera una mayor atracción de los electrones hacia el fluorofenilo. Lo anterior provoca que, la retrodonación por parte de la plata hacia el azufre aumente generando que el enlace plata-azufre se fortalezca. Así, la

densidad electrónica disponible para llevar a cabo la interacción metalofílica disminuye.

Las distancias de enlace plata – azufre son $Ag_1 - S_1 = 2.587(8) \text{ \AA}$, $Ag_1 - S_2 = 2.517(8) \text{ \AA}$, $Ag_2 - S_1 = 2.623(8) \text{ \AA}$, $Ag_2 - S_1 = 2.731(8) \text{ \AA}$ y $Ag_2 - S_2 = 2.561(8) \text{ \AA}$. Los ángulos son $S_1 - Ag_2 - S_1 = 98.56(2)^\circ$, $Ag_2 - S_1 - Ag_2 = 81.44(2)^\circ$, $Ag_2 - S_1 - Ag_1 = 71.92(2)^\circ$, $S_2 - Ag_1 - S_1 = 92.55(3)^\circ$ y $Ag_2 - S_2 - Ag_1 = 75.99(2)^\circ$. Las distancias en el plano son similares a las que presenta compuesto AH5, sin embargo, los ángulos de enlace son más cerrados por lo cual el plano principal tiende a ser un cuadrado. Esta sutil diferencia se ve reflejada, también contribuye a que las interacciones argentofílicas se encuentren a mayor distancia en este compuesto que en el AH5. Por otra parte, las distancia de enlace plata – fósforo es de $Ag_2 - P_1 = 2.4293(9) \text{ \AA}$ y $Ag_1 - P_2 = 2.4035(8) \text{ \AA}$, estas no tienen una variación significativa respecto al compuesto AH5.

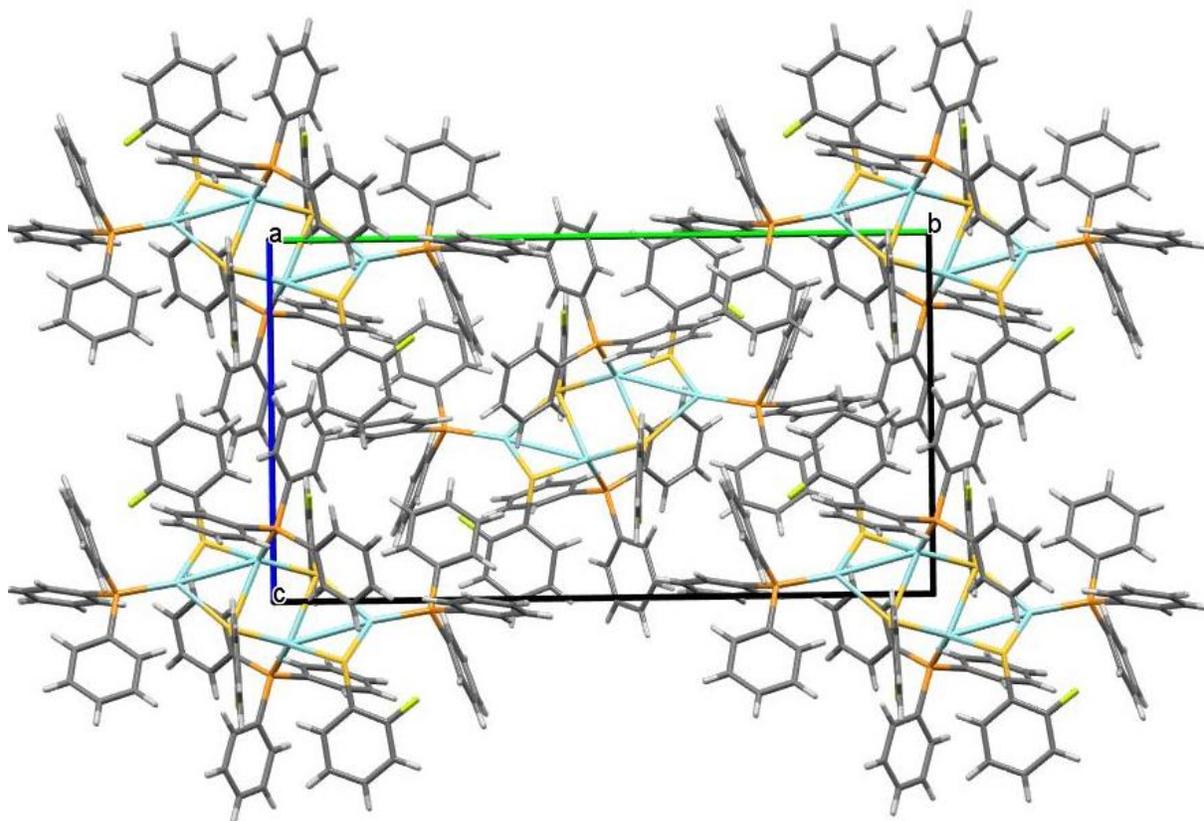


Figura 54. Red cristalina del compuesto $[Ag_4(\mu_2-SC_6H_4F-2)_2(\mu_3-SC_6H_4F-2)_2(P(C_6H_5)_3)_4]$.

Las interacciones que se pueden presentar en el compuesto no solamente son de Van der Waals, si no también borde cara entre el tiolato y un fenilo de la fosfina P_1 a $3.106(4) \text{ \AA}$.

El arreglo molecular en la celda para el compuesto A2F es el mismo que para el compuesto AH5, (Figura 54). Sin embargo, a pesar de la existencia de puentes de hidrogeno o interacciones $\pi - \pi_F$, no se da la formación de huecos en la celda, pero el empaquetamiento no es tan compacto.

Las estructuras cristalinas de los seis compuestos indican que, a mayor grado de fluoración del tiolato, se favorece la construcción de prismas y huecos en la red, ya que le impedimento estérico que presentan estos compuestos es mayor que en los demás. Caso contrario con el bencentiolato y *orto*-fluorofeniltiolato, ambos con trifenilfosfina, este comportamiento se explica ya que, con los compuestos con estos ligantes, tienen un empaquetamiento más compacto debido a que las interacciones que predominan en estos compuesto son de Van der Waals, por lo cual para que se lleven a cabo es necesario que las moléculas se aproximen entre ellas evitando la formación de huecos.

Cuando se tienen los tiolatos, *orto*-fluorofeniltiolato y feniltiolato la probabilidad de que se presenten interacciones metalofílicas aumenta, ya que en estos compuestos la retrodonación por parte de la plata al tiolato es menor que con los compuestos con mayor grado de fluoración. Así, los núcleos metálicos tienen mayor densidad de electrónica para realizar interacciones argentofílicas. Por otra parte, se puede hablar del hecho de que las interacciones metalofílicas se favorecen en aquellos núcleos con un arreglo tetraédrico, y que estos generalmente están coordinados a ligantes puentes, en este caso los tiolatos. Por lo que respecta a la fosfina, aquellas que induzcan o favorezcan la retrodonación en un mayor grado, evitan la formación de interacciones argentofílicas, ya que este tipo de enlace genera que la densidad electrónica en torno del átomo de plata disminuya y por ende su probabilidad de interactuar con otro átomo metálico.

Finalmente se observó que un elemento afín a todas las estructuras cristalinas es el fragmento $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SR}_F)_2(\text{PR}_3)_2]$ a partir de la unión de varios de estos fragmentos en diferente orden, se puede obtener las estructuras cristalinas presentadas.

LUMINISCENCIA

Para poder realizar los experimento de luminiscencia se obtuvo previamente un espectro de absorción en la zona del UV-visible, de manera que, se llevó a cabo un barrido entre 400nm - 600nm. Con lo cual se obtuvo un máximo de absorción, la longitud a la que se presentó dicho máximo fue seleccionada para excitar en los experimentos de luminiscencia. Así, los productos de las tres familias al ser irradiados con luz ultravioleta, y excitados a una longitud de onda de 365 nm, muestran emisión de luz, el color de la emisión cambia dependiendo de la fosfina que se utilizó. Al comparar las fosfinas libres con los productos, la emisión cambia de un color azul, a naranja con trifenilfosfina y *p*-tolilfosfina, y amarillo con tris-*p*-clorotrifenilfosfina, respectivamente.

El análisis de luminiscencia para las tres familias se plantea de forma general, dando las posibles causas de las transiciones que se observan.

P(C₆H₅)₃

Para los compuestos con trifenilfosfina se realizó un barrido en Uv-visible en el estado sólido entre 250nm-600 nm, se obtuvo que el máximo de absorción esta en 323 nm. Dicha longitud de onda fue seleccionada para realizar la excitación en los espectros de emisión de fluorescencia.

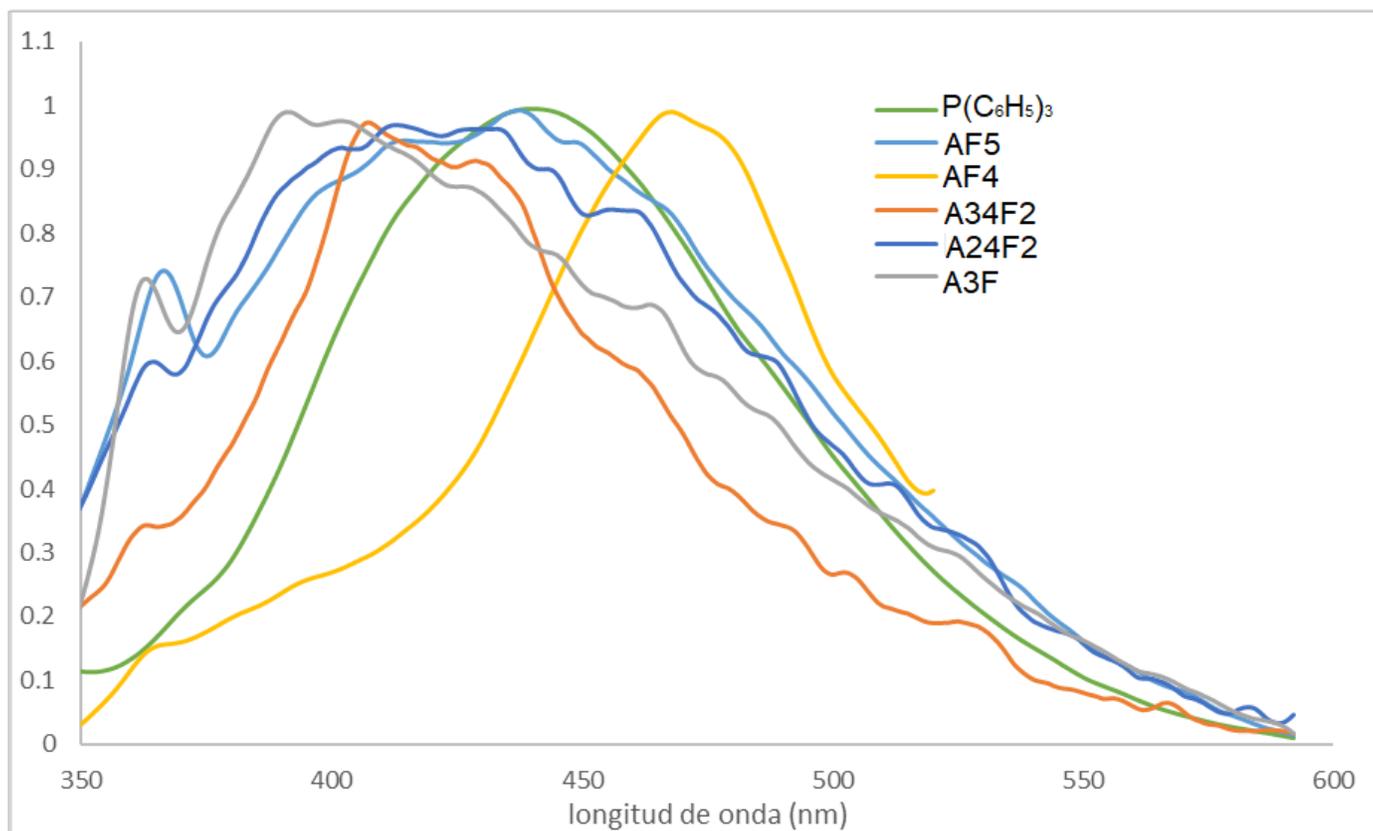


Figura 55. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente para la familia de compuestos de fórmula mínima $[Ag(SR_F)(P(C_6H_5)_3)]$,

En los espectros de emisión, (Figura 55), se hace notar, que la señal generada por los compuestos $[Ag(SC_6F_5)(P(C_6H_5)_3)]$, $[Ag(SC_6H_3F_2-2,4)(P(C_6H_5)_3)]$, $[Ag(SC_6H_4F-3)(P(C_6H_5)_3)]$, es muy similar para los tres. Lo anterior indica que la emisión se genera a través de procesos afines a los tres tipos de compuestos. Al comparar la señal producida por la trifenilfosfina y la de estos tres compuestos, se visualiza un hombro entre 363 y 367 nm para los compuesto con plata, esta segunda señal se genera ya sea que porque: a) al estar en el estado excitado existan dos vías de relajación que sean análogas en energía, por lo cual ambas puedan ser observadas o b) es que tanto el hombro como la señal principal (que se ubica entre 391 nm y 437 nm según sea el caso del compuesto), se generan por diferentes transiciones, a su vez estas se generan en diferentes parte de la molécula. La segunda opción parece ser más viable al considerar la estructura cristalina del compuesto pentafluorado, se podría esperar que diferentes fragmentos sean capaces de tener transiciones electrónicas. Cabe aclarar que esto no afirma que los otros dos compuestos, (A24F2 y A3F) tengan una

estructura similar a la del compuesto AF5, pero sí que las transiciones que originan el fenómeno de luminiscencia son similares en los tres compuestos

Para los compuestos con el ligante monofluorado en posición *orto* y *meta*, y el bencentiolato, las emisiones no fueron muy intensas, pues esta es menor a las 15 000 cuentas en comparación de los demás miembros de la misma familia con al menos 60,000 cuentas.

P(*p*-C₆H₅Cl)₃

Para la familia de los compuestos derivados de la tris-*p*-clorotriphenilfosfina, el máximo de absorción se encuentre en 270 nm.

Esta familia de productos se divide en dos grupos dependiendo de su comportamiento en el espectro de emisión, (Figura 56). El primer grupo se conforma por [Ag(SC₆F₅)(P(*p*-C₆H₄Cl))], [Ag(SC₆HF₄)(P(*p*-C₆H₄Cl))], [Ag(SC₆H₃F₂-3,4)(P(*p*-C₆H₄Cl))] y [Ag(SC₆H₄F-3)(P(*p*-C₆H₄Cl))], presentan una señal entre 350 nm y 460 nm, la cual se compone de un pico, con máximo en 398 nm y dos hombros uno entre 371 nm – 378 nm y el segundo entre 418 nm - 430 nm. También se observa un pico en 316 nm. El segundo grupo está constituido por: [Ag(SC₆H₄F-2)(P(*p*-C₆H₄Cl))] y [Ag(SC₆H₃F₂-2,4)(P(*p*-C₆H₄Cl))], cuyo máximo está en 420 nm. Finalmente, el compuesto [Ag(SC₆H₅)(P(*p*-C₆H₄Cl))], presenta un espectro que queda intermedio entre los dos grupos.

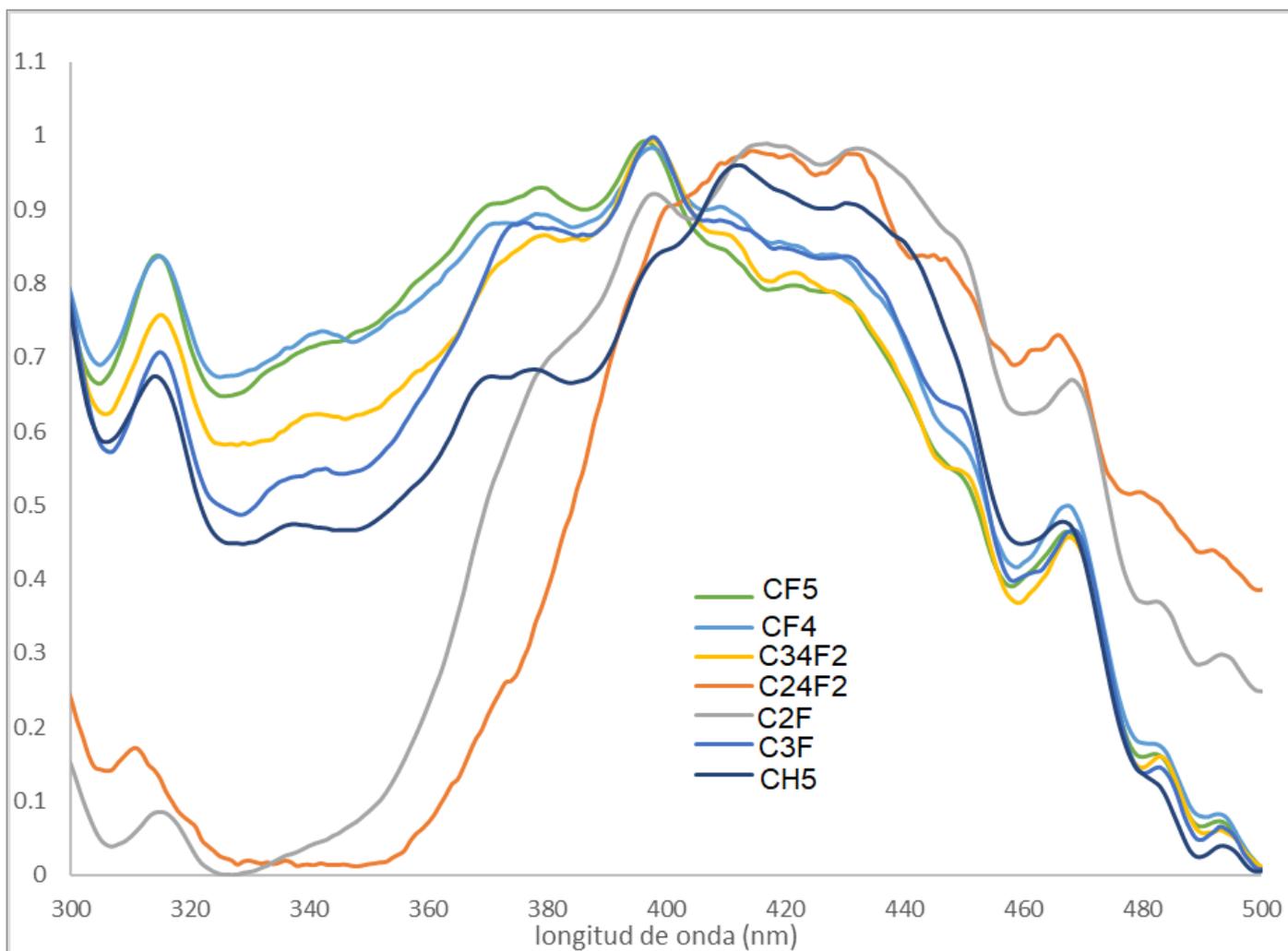


Figura 56 Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente para la familia de compuestos de formula $[Ag(SR_F)(P(p-C_6H_4Cl)_3)]$,

Aparte de las consideraciones ya tomadas con los compuestos con trifenilfosfina que pueden ser aplicadas en estos, se tiene que tomar en cuenta que se obtuvieron dos estructuras cristalinas diferentes, y que en ambos se exhiben distintos núcleos de plata, por lo cual cada uno de estos puede llevar a cabo diferentes tipos de transiciones, ya se M-L o M-M estas últimas se pueden presentar, por ejemplo: en el compuesto $[Ag(SC_6H_3F_2-2,4)(P(p-C_6H_4Cl))]$.

$P(p\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_3$

Esta última familia fue irradiada en 270 nm. Además, esos productos muestran un espectro bastante similar entre ellos, tienen máximos entre 507-512 nm, (Figura 57). Esto nos sugiere que, en el estado sólido, estas moléculas pueden tener una estructura parecida entre ellas. Los análisis realizados a las otras dos familias son fácilmente aplicables a esta.

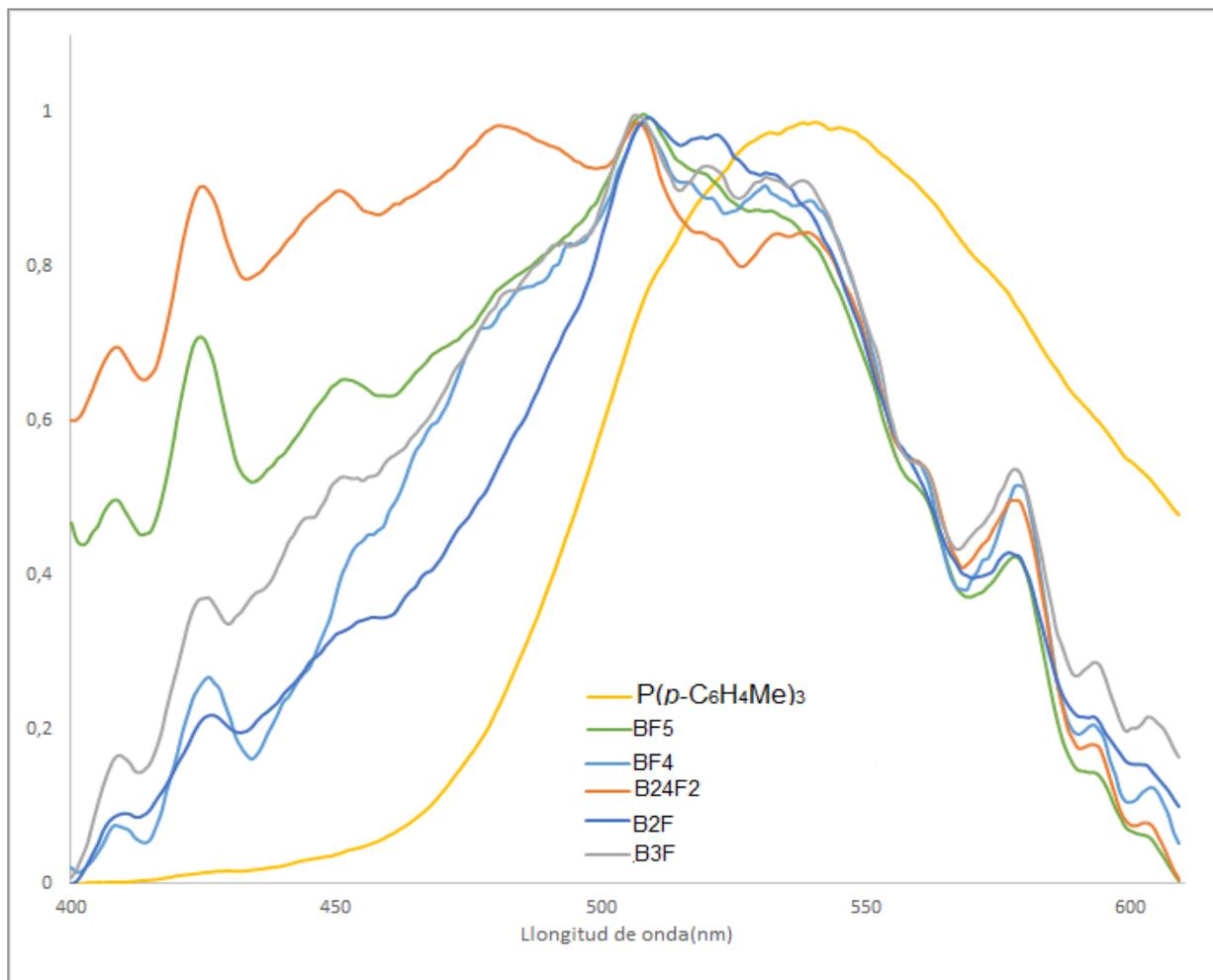


Figura 57 Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente para la familia de compuestos de fórmula mínima $[Ag(SR_F)(P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3)]$,

En general no se observa ninguna correlación clara entre el grado de fluoración y la emisión, pues en algunos casos como con la tris-*p*-clorotrifenílfosfina existe una gran diferencia entre los compuestos según la posición y el número de flúor y en otros como la *p*-tolilfosfina el cambio es nulo.

Al variar la fosfina se observa que dependiendo del sustituyente R en posición *para* en el fenilo, se determinará en qué región se encuentra el máximo de emisión de los compuestos. Así el máximo se ubica entre 400 nm-410nm para la trifenilfosfina, 507-512 nm con *p*-tolilfosfina y 398 nm o 420 nm con tris-*p*-clorofenilfosfina.

El aspecto que tome el espectro dependerá exclusivamente de la estructura de la molécula en el estado sólido, ya que esta depende de la geometría de los metales involucrados, por ende, si se pueden llevar transiciones M-M.

Por último, se propone que existan transiciones M-L. Esto debido a que la emisión de la fosfina libre, y por tanto la energía asociada a este proceso, se modifica al coordinarse al átomo de plata.

Análisis global

Al analizar la evidencia experimental se advierte que las propiedades físicas de los productos si se verán afectadas por el cambio electrónico en los ligantes, tanto fosfina como tiolato. Sin embargo, el grado en el que se modifiquen las respuestas obtenidas al hacer estas variaciones y como se lleve a cabo, dependerá del estado de agregación en el que se estudie.

Cuando se realiza el estudio de los compuestos en disolución, se observa que entre los factores que tienen mayor influencia están: la retrodonación, la cual puede ser promovida por el aumento del carácter π aceptor del P, esto se puede realizar con fosfinas con grupos electroattractores como Cl, generando que el núcleo de fósforo se encuentre protegido al ser expuesto a un campo magnético, por otro lado las fosfinas sustituidas con grupo electrodonadores aumentan el carácter σ donador, desprotegiendo al núcleo de fósforo. Los efectos que genera el fluorofeniltiolato dependerán del grado de fluoración de este y la posición en la que encuentre el o los átomos de flúor. Así los compuestos monofluorados en posición *orto* promueven que el enlace Ag-S se fortalezca, seguidos por los que tiene flúor en posición *para* y finalmente aquellos que están en posición *meta* o que no contiene flúor.

Cuando se llevaba a cabo el análisis de los compuestos en estado sólido, el factor que determina las propiedades del compuesto es la estructura cristalina de estos, así como el arreglo en la red. Se puede promover que la estructura cristalina presente ciertas interacciones, al cambiar el ligante fluorofeniltiolato, por ejemplo: con los tiolatos con un grado de fluoración igual o menor a dos se favorecen las interacciones argentofílicas intramoleculares, ya que el impedimento estérico de los ligantes no impide la formación de estas interacciones. Por otro lado, en los compuestos con un grado de fluoración igual o mayor a dos, se promueven la formación de sólidos con huecos ya que en estos el empaquetamiento es menos compacto. Sin embargo, se advierte que el compuesto $[Ag(SC_6H_5)(P(p-C_6H_4Me)_3)]$ forma huecos, debido a la disminución de las repulsiones entre los ligantes fosfinas.

También se puede generalizar que con el uso de trifenilfosfina el empaquetamiento es mayor, en comparación con los cristales análogos de las otras dos familias.

CONCLUSIONES

Mediante la síntesis propuesta fue posible obtener tres familias de compuestos, que son representadas por las fórmulas mínimas: $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_{m-n}\text{F}_n)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]$, $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_{m-n}\text{F}_n)(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3)]$ y $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_{m-n}\text{F}_n)(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$.

En estos compuestos se pudo notar una variación en las propiedades espectroscópicas como: desplazamiento químico de ^{31}P , luminiscencia y difracción de rayos X, al variar las propiedades electrónicas de los ligantes tiolato y fosfina.

Los efectos de variar el grado de fluoración en los ligantes tiolato son notorios en disolución. Al realizar los experimentos de resonancia magnética nuclear, se tiene que: con los ligantes tiolato con mayor grado de fluoración, la densidad electrónica de estos se polariza en mayor proporción, lo que provoca la desprotección del núcleo de fósforo, de forma que, el desplazamiento químico de fósforo $\delta^{31}\text{P}$ pasa de: -10.0 ppm para la trifenilfosfina, a 9.23 ppm en el compuesto AF5, y 9.68 ppm en AF4; mientras que la *p*-tolilfosfina el $\delta^{31}\text{P}$ tiene un valor de -10.61 ppm cambia a 7.51 ppm en el compuesto BF5 y 6.31 ppm en BF4; por su parte el valor de esta parámetro en la *p*-clorotrifenilfosfina -13 ppm cambia a 2.70 ppm en el compuesto CF5 y 4.60 ppm en CF4. También dependerá de la posición que tome el átomo de flúor en el anillo, el grado de desprotección de menor a mayor según la posición es: *meta*<*para*<*orto*, esto se ve reflejado con mayor facilidad en los compuestos monofluorados, de manera que el $\delta^{31}\text{P}$ de estos compuestos en cada familia son: A3F $\delta^{31}\text{P}$ = 0.31 ppm, A4F $\delta^{31}\text{P}$ = 4.41 ppm y A2F $\delta^{31}\text{P}$ = 6.34 ppm; B3F $\delta^{31}\text{P}$ = 1.92 ppm, B4F $\delta^{31}\text{P}$ = 4.62 ppm y B2F $\delta^{31}\text{P}$ = 10.13 ppm y C3F $\delta^{31}\text{P}$ = -1.95 ppm, y C2F $\delta^{31}\text{P}$ = -0.17 ppm.

Por otra parte, un factor que contribuye a modificar de las propiedades de los productos es la fosfina. Así, los estudios de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en disolución, indican que el uso de sustituyentes electroattractores en la fosfina aumenta la retrodonación por parte de la plata, esto genera que la

protección del núcleo de fósforo sea más efectiva, caso contrario cuando se utilizan sustituyentes electrodonadores. Lo anterior se observa en el $\delta^{31}\text{P}$, en general al comparar los compuesto con un mismo tiolato, pero variando la fosfina, se obtiene que los compuestos con *p*-clorotrifetilfosfina presentan el menor desplazamiento químico, con *p*-tolilfosfina el mayor desplazamiento y con trifetilfosfina en un rango intermedio entre los dos anteriores, por ejemplo: para los compuestos difluorados en posición 3 y 4, C34F2 $\delta^{31}\text{P}$ =1.43 ppm, A34F2 $\delta^{31}\text{P}$ = 3.51 ppm y B34F2 $\delta^{31}\text{P}$ = 5.02 ppm.

En luminiscencia no se nota una tendencia clara en como el ligante fluoroazufrado afecta esta propiedad. Caso contrario al variar la fosfina, así al considerar como valor de referencia los máximos de emisión obtenidos con trifetilfosfina (400-410 nm), se percibe que al usar sustituyentes electrodonadores como en el caso de la *p*-clorotrifetilfosfina los máximos de emisión se mueven a menor energía (507 - 520 nm), con sustituyentes electroattractores como la *p*-olilfosfina, en general, los máximos se posicionan a mayor energía (398 nm), o en algunos casos a menor energía (420 nm). Sin embargo, el elemento que define el comportamiento en luminiscencia de los compuesto es la estructura cristalina del compuesto, ya que esta varía dependiendo del compuesto.

Finalmente, de las estructuras cristalinas, se puede decir que fue posible observar interacciones metalofílicas en los compuestos con menor grado de fluoración, estas se encuentran a las distancias de: 3.237(10) Å y 3.002 (7) Å en el compuesto C24F2, 2.931(10) Å en BH5, 3.095(3) Å y 3.361(5) Å en AH5, y 3.126 (4)Å y 3.433(6) Å en A2F. La existencia de estas, así como el empaquetamiento dependerá principalmente de las interacciones que se presente en la red cristalina. La presencia de huecos en las moléculas, son consecuencia del empaquetamiento, con un empaquetamiento más efectivo se forman huecos. Así, las moléculas de los compuestos en los que predomina las interacciones del tipo puente de hidrogeno o apilamiento π - π - π generan cristales más porosos.

EXPERIMENTAL

Reactivos

Tanto los tiolatos como el nitrato de plata fueron utilizados como se obtuvieron del proveedor sin ninguna clase de tratamiento previo, (tabla 3).

Tabla 3. Pureza del tiolatos utilizados.

Reactivo	Marca	% Pureza
AgNO₃	Merck	98
HSC₆F₅	Sigma Aldrich	97
HS(C₆HF₄-2,3,4,5)	Sigma Aldrich	97
HS(C₆H₃F₂-2,4)	Sigma Aldrich	95
HS(C₆H₃F₂-3,4)	Sigma Aldrich	95
HS(C₆H₄F-2)	Sigma Aldrich	96
HS(C₆H₄F-3)	Sigma Aldrich	95
HS(C₆H₄F-4)	Sigma Aldrich	98
HS(C₆H₅)	Sigma Aldrich	96

Las fosfinas por otra parte fueron purificadas y comprobada su pureza por medio de punto de fusión, resonancia magnética nuclear de protón y fósforo, así como análisis elemental.

Los disolventes orgánicos fueron previamente secados con malla molecular.

Equipos

Los análisis estructurales fueron realizados en la unidad de apoyo a la investigación e industria (USAI), en el instituto de materiales de la UNAM (IM-UNAM) y la facultad de Química.

Los espectros de IR fueron obtenidos por reflectancia total atenuada (ATR), en un equipo FTIR Spectrum RXI Perkin Elmer en un rango de 4000 a 400 cm⁻¹ en la USAI

Los estudios de análisis elemental se llevaron a cabo en un analizador elemental Perkin Elmer 2400 sensible a carbono, nitrógeno, hidrogeno y azufre, en la USAII.

La difracción de rayos X de monocristal, se obtuvo en un Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector Atlas 135 mm de área activa, equipado con baja temperatura Cryojet, los estudios se realizaron a 130 K.

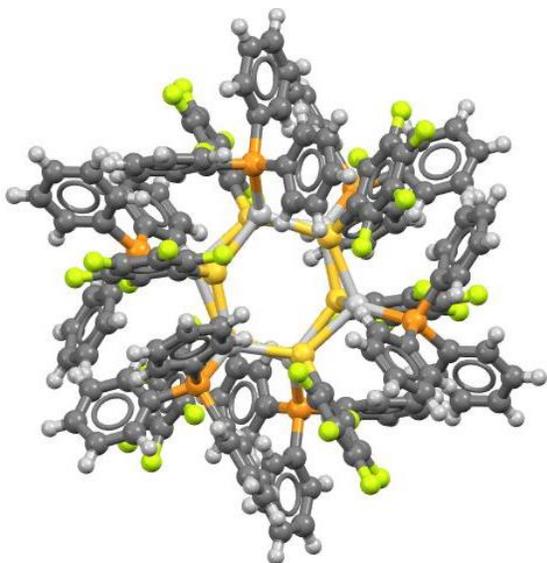
La RMN de los diferentes núcleos fue adquirida en equipos de 400 MHz, en el caso de ^1H los espectros fueron referenciados con TMS en un equipo Varian MR y en un Varian VNMRS, los núcleos de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en el último equipo mencionado en, las referencias para estos fueron ácido trifluoroacético y ácido fosfórico respectivamente, se usaron como disolvente CDCl_3 y acetona- D_6 (se especifica en cada compuesto), en la USAII.

Los espectros de fluorescencia se realizaron en un espectrofluorometro marca Horiba Fluoromax-4, con lámpara de arco de Xenón con una ventana óptica de 220 a 600 nm para emisión y 290 a 850 nm para la excitación, que se encuentra bajo el resguardo del Dr. Ernesto Rivera.

A continuación, se presenta la caracterización de los compuestos dividida según la fosfina que se utilizó.

Compuestos con $P(C_6H_5)_3$

$[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$



Del compuesto $[Ag_6(\mu_3-SC_6F_5)_6(P(C_6H_5)_3)_6]$ se obtuvo 225 mg, de un polvo blanco cristalino, con un rendimiento del 90%, p.f. = 90°C y soluble en acetona

Presenta las siguientes señales en IR en ν_{max}/cm^{-1} : 2918 vs(C-H_{ar}); 1502 (C=C_{arF}); 1471 (C=C_{ar}); 967 (CF). El análisis elemental experimental indica que C, 53.095%; H, 2.790% Calc. para $[Ag(SC_6F_5)(P(p-C_6H_5)_3)]$ C;

50.64%;H,2.66%. Los análisis de RMN se llevaron a cabo en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente. En el espectro de protón se obtuvo en un equipo de 400 MHz en $\delta=7.14-7.28$ ppm se tiene un múltiple (m), en $\delta=7.31-7.38$ ppm un multiplete (m) la relación que se encuentra entre ambos protones es de 4:1 respectivamente, de forma que la primera señal es asociada a los protones en *orto* y *meta* y la segunda al protón en *para*. Los espectros de ^{19}F y ^{31}P se realizaron en un equipo de 600 MHz en $CDCl_3$ ocupado como referencia CCl_3F y H_3PO_4 (externa) respectivamente y a temperatura ambiente detectándose en ^{31}P -RMN $\delta=9.23$ ppm un singlete (s); ^{19}F -RMN $\delta=-133.7$ ppm (s), ^{19}F -RMN $\delta=-165.3$ ppm (s) y ^{19}F -RMN $\delta=-165.7$ ppm (s) la proporción de los picos en el espectro de flúor es 2:2:1 como cabría esperar para el tiolato pentafluorado

$[Ag(SC_6HF_4)(P(C_6H_5)_3)]$

Polvo blanco,(160 mg,65%), p.f.= 91°C y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR ν_{max}/cm^{-1} : 3010 vs(C-H_{ar}); 1506 (C=C_{arF}); 1465 (C=C_{ar}); 950 (CF) A.E.experimental C, 52.998%; H,2.812% Calc. para $[Ag(SC_6HF_4)(P(p-C_6H_5)_3)]$ C; 52.29%;H,2.93%; 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta=7.21-7.30$ ppm (m, 4H), $\delta=7.31-$

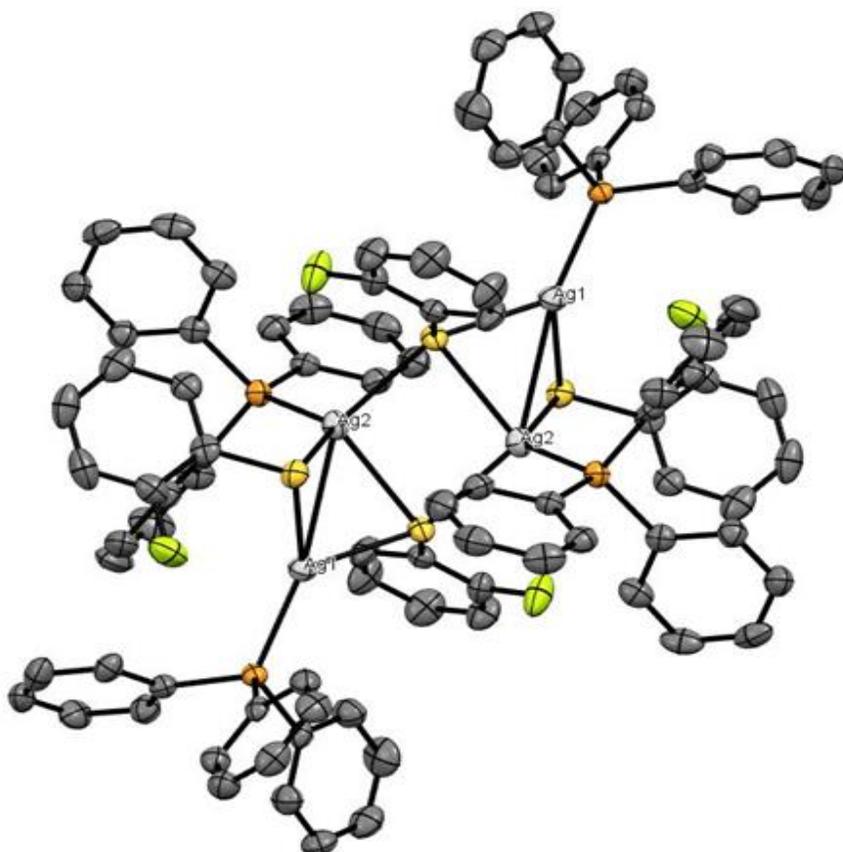
7.38 ppm (m, H), δ =6.28-6.37 ppm (m, H), ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) δ =-133.10 ppm, δ =-141.21 ppm, ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . δ =9.68

[Ag(SC₆H₃F₂-2,4)(P(C₆H₅)₃)] .

Polvo blanco,(125 mg,50%), p.f.= 95°C y soluble en acetone; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3001 vs(C-H_{ar}); 1511 (C=C_{arF}); 1475 (C=C_{ar}); 969 (CF) A.E.experimental C, 54.695%; H,3.90% Calc. para [Ag(SC₆H₂F₂-2,4)(P(*p*-C₆H₅)₃)] C; 55.94%; H, 3.52 %; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.20-7.28 ppm (m, 4H), δ = 7.30-7.35 ppm (m, H), δ = 5.94-6.04 ppm (m, H), δ = 6.09-6.18ppm (m, H), δ 7.22-7.30ppm (m, H) ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) δ = -99.79 ppm (s,F), δ = -118.48 ppm (s, F); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . δ = 5.06ppm (s)

[Ag(SC₆H₃F₂-3,4)(P(C₆H₅)₃)]

Polvo blanco,(210 mg,85%), p.f.= 97°C y soluble en acetone; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2918 vs(C-H_{ar}); 1509 (C=C_{arF}); 1480 (C=C_{ar}); 975 (CF) A.E.experimental C, 55.095%; H,3.60% Calc. para [Ag(SC₆H₂F₂-3,4)(P(*p*-C₆H₅)₃)] C; 55.94%; H, 3.52 %; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.20-7.30 ppm (m, 4H), δ = 7.31-7.38 ppm (m, H), δ = 6.08-6.15 ppm (m, H), δ = 6.77-6.91ppm (m, 2H), ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) δ = -145.20 ppm (s,F), δ = -152.76 ppm (s, F); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . δ =3.51 ppm (s)



[Ag₄(μ₃SC₆H₄F-2)₂(μ₂SC₆H₄F-2)₂(P(C₆H₅)₃)₄]

Polvo blanco,(200 mg,80%), p.f.= 89°C-91°Cy soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR v_{max}/cm^{-1} : 3015 vs(C-H_{ar}); 1502 (C=C_{arF}); 1480 (C=C_{ar}); 950 (CF) A.E.experimental C, 56.73%; H,3.75% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-2)(P(*p*-C₆H₅)₃)] C; 57.96%;H 3.85%; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ=7.10-7.18 ppm (m, 4H), δ=7.19-7.28 ppm (m, H); δ = 6.28-6.34ppm (m, H), δ = 6.43-6.49ppm, δ = 6.57-6.64ppm (m, H), δ = 7.33-7.39ppm (m, H) ¹⁹F-RMN (600 MHz,CHCl₃) δ = -121.301 ppm (s); ³¹P-RMN (600 MHz,CH₃P) . δ = 6.45 ppm (s)

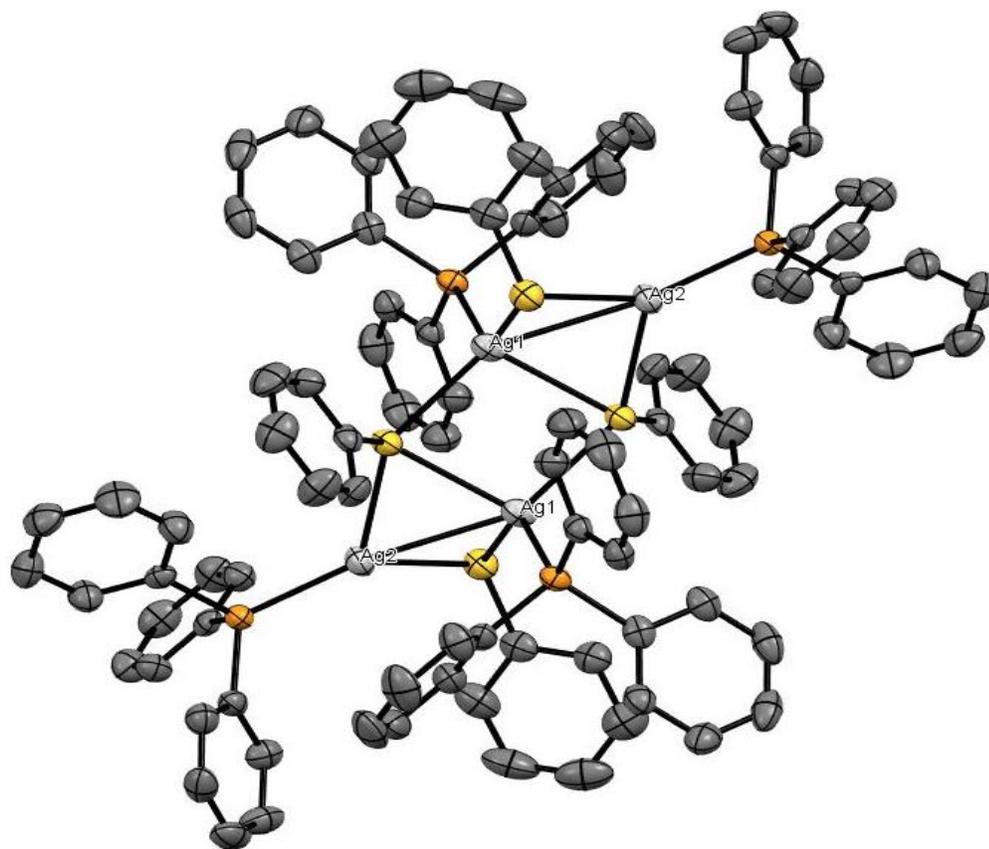
[Ag(SC₆H₄F-3)(P(C₆H₅)₃)]

Polvo blanco,(240 mg,95%), p.f.= 100°C-102°C y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR v_{max}/cm^{-1} : 3019 vs(C-H_{ar}); 1510 (C=C_{arF}); 1475 (C=C_{ar}); 955 (CF) A.E.experimental C, 57.075%; H,3.620% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-3)(P(*p*-C₆H₅)₃)] C; 57.96%;H 3.85%; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ=6.89-7.02 ppm (m,

4H), δ =7.04-7.15 ppm (m, H), δ = 6.28-6.43ppm (m, 3H), δ = 6.75-6.89ppm (m, H);
 ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) δ = -122.10 ppm (s); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . δ =
0.24ppm (s)

[Ag(SC₆H₄F-4)(P(C₆H₅)₃)]

Polvo blanco,(230 mg,90%), p.f. = 76°C – 77°C y soluble en acetona, cloroformo y
cloruro de metileno; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2950 vs(C-H_{ar}); 1505 (C=C_{ar}F); 1464 (C=C_{ar});
973 (CF) A.E.experimental C, 57.862%; H,3.97% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-4)(P(*p*-
C₆H₅)₃)] C; 57.96%;H 3.85%; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ =7.14-7.26 ppm (m,
4H), δ =7.28-7.38 ppm (m, H), δ = 6.03-6.20ppm (m, 2H), δ = 6.88-7.03ppm (m, H);
 ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) δ = -104.35ppm (s); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . δ =
4.41ppm (s)



[Ag₄(μ₃-SC₆H₅)₂(μ₂-SC₆H₅)₂(P(C₆H₅)₃)₄]

Polvo blanco, (130 mg, 50%), p.f.= 105-107°C y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2985 vs(C-H_{ar}); 1503 (C=C_{arF}); 1468 (C=C_{ar}); 963 (CF) A.E.experimental C, 60.350%; H,4.58% Calc. para [Ag(SC₆H₅)(P(*p*-C₆H₅)₃)] C; 60.14%; H,4.21%; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ=7.18-7.25 ppm (m, 4H), δ=7.32-7.35 ppm (m, H); δ=6.28-6.35 ppm (m, 3H), δ=6.40-6.45 ppm (m, H);

Compuestos con P(*p*-C₆H₄Me)₃

[Ag(SC₆F₅)(P(*p*-C₆H₄Me)₃)]

Del compuesto [Ag(SC₆F₅)] se obtuvo 190 mg, de un polvo blanco cristalino, con un rendimiento del 77.55%, p.f. = 120°C-122°C y soluble en acetona

Presenta las siguientes señales en en $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2922 vs(C-H_{ar}); 2866 vs (C-H); 1501 (C=C_{arF}); 1474 (C=C_{ar}); 968 (CF). El análisis elemental experimental indica

que C, 53.080%; H,3.39% Calc. para $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{P}(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3)]$ C; 53.05%;H,3.46 %. Los análisis de RMN se llevaron a cabo en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente. En el espectro de protón se obtuvo en un equipo de 400 MHz en $\delta=7.03\text{-}7.12\text{ppm}$ se tiene un múltiple (m), en $\delta=6.92\text{-}6.99\text{ ppm}$ un multiplete (m) la relación que se encuentra entre ambos protones es de 2:2 respectivamente, de forma que la primera señal es asociada a los protones en *orto* y la segunda al protón en *meta*, en $\delta=2.28\text{ ppm}$ la señal asociada a los protones del metilo en posición *para* de la fosfina. Los espectros de ^{19}F y ^{31}P se realizaron en un equipo de 600 MHz en CDCl_3 ocupado como referencia CCl_3F y H_3PO_4 (externa) respectivamente y a temperatura ambiente detectándose en ^{31}P -RMN $\delta=7.51\text{ ppm}$ un singulete (s); ^{19}F -RMN $\delta= -132.83\text{ ppm}$ (s), ^{19}F -RMN $\delta=-165.2\text{ ppm}$ (s) y ^{19}F -RMN $\delta=-165.5\text{ ppm}$ (s) la proporción de los picos en el espectro de flúor es 2:2:1 como cabría esperar para el tiolato pentafluorado

$[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{HF}_4) (\text{P}(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{Me}\})_3)]$

Polvo blanco,(190 mg, 75%), p.f.= $135^\circ\text{C}\text{-}137^\circ\text{C}$ y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3019 vs(C-H_{ar}); 2850 vs(C-H_{ar}); 1508(C=C_{arF}); 1461 (C=C_{ar}); 986 (CF) A.E.experimental C, 53.85%; H,3.44% Calc. para $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{HF}_4) (\text{P}(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{Me}\})_3)]$ C; 54.65%;H,3.74%; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta=6.89\text{-}7.02\text{ ppm}$ (m, 2H), $\delta=7.07\text{-}7.17\text{ ppm}$ (m, 2H), $\delta=6.17\text{-}29\text{ ppm}$ (m, 2H), $\delta=7.25\text{ ppm}$ (s, 9H); ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) $\delta=-138.94\text{ppm}$ (s), $\delta=-172.69\text{ppm}$ (s) ^{31}P -RMN (600 MHz,MeP) $\delta=4.78\text{ ppm}$.

$[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,4) (\text{P}(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3)]$

Polvo blanco,(175 mg,70%), p.f.= $115^\circ\text{C}\text{-}116^\circ\text{C}$ y soluble en acetone; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$:3005 vs(C-H_{ar}); 2876 vs(C-H); 1510 (C=C_{arF}); 1480 (C=C_{ar}); 971 (CF) A.E.experimental C, 53.095%; H,2.790% Calc. para $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{F}_2\text{-}2,4) (\text{P}(\textit{p}\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{Me}\})_3)]$ C; 58.18%; H, 4.34 %; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.91\text{-}6.99\text{ppm}$

(m, 2H), $\delta = 7.04-7.15$ ppm (m, 2H), $\delta=7.18-7.32$ ppm (m, H), $\delta=6.10-6.21$ ppm (m, H), $\delta=5.99-6.09$ ppm (m, H), $\delta=7.25$ ppm (s, 9H); ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) $\delta = -138.89$ ppm (s,F), $\delta = -147$ ppm (s, F); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . $\delta = 6.31$ ppm (s)

[Ag(SC₆H₃F₂-3,4)(P(*p*-C₆H₄{Me})₃)]

Polvo blanco,(210 mg,85%), p.f.= 105°C-107°C y soluble en acetone; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3010 vs(C-H_{ar}); 2859 vs(C-H); 1507 (C=C_{ar}F); 1476 (C=C_{ar}); 968 (CF) A.E.experimental C, 56.65%; H,4.26% Calc. para [Ag(SC₆H₂F₂-3,4) (P(*p*-C₆H₄{Me})₃)] C; 58.18%; H, 4.34 %; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.89-7.09$ ppm (m, 2H), $\delta = 7.11-7.23$ ppm (m, 2H), $\delta=6.79-6.88$ ppm (m, 2H), $\delta=6.26-6.37$ ppm (m, H), $\delta=2.20$ ppm (s, 9H), ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) $\delta = -100$ ppm (s,F), $\delta = -118$ ppm (s, F); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . $\delta = 5.08$ ppm (s)

[Ag(SC₆H₄F-2) (P(*p*-C₆H₄Me)₃)]

Polvo blanco,(140 mg,55%), p.f.= 104° - 106°C y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2926 vs(C-H_{ar}); 2860 vs(C-H); 1505 (C=C_{ar}F); 1476 (C=C_{ar}); 972 (CF) A.E.experimental C, 62.04%; H,4.59% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-2) (P(*p*-C₆H₄Me)₃)] C; 60.12%;H 4.67%; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta=6.86-7.01$ ppm (m, 2H), $\delta=7.03-7.17$ ppm (m, 2H), $\delta=7.28-7.39$ ppm (m, H), $\delta=6.69-6.78$ ppm (m, H), $\delta=6.48-6.60$ ppm (m, H), $\delta=6.25-6.36$ ppm (m, H) $\delta=2.18$

ppm (s, 9H); ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) $\delta = -121.40$ ppm (s); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . $\delta = 10.13$ ppm (s)

[Ag(SC₆H₄F-3) (P(*p*-C₆H₄Me)₃)]

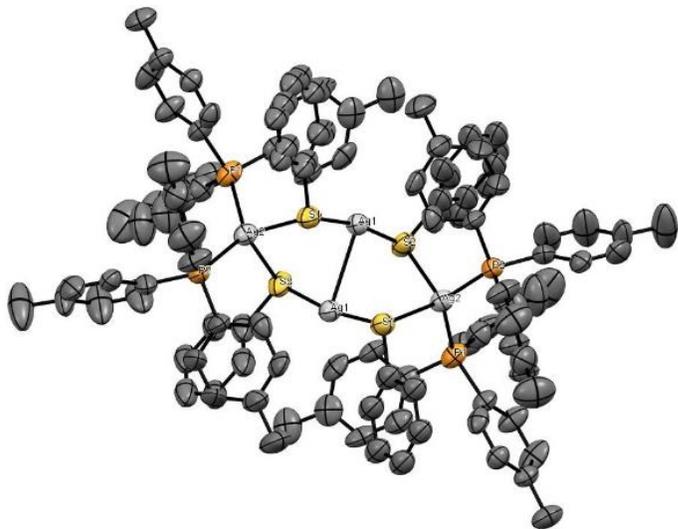
Polvo blanco, (205 mg, 80%), p.f. = 120°C-121°C y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2916 vs(C-H_{ar}); 2859 vs(C-H_{ar}); 1505 (C=C_{ar}F); 1474 (C=C_{ar}); 969 (CF) A.E. experimental C, 61.85%; H, 4.59% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-3) (P(*p*-C₆H₄Me)₃)] C; 60.12%; H 4.67%; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.09-7.17$ ppm (m, 2H), $\delta = 7.18-7.27$ ppm (m, 2H), $\delta = 6.89-6.98$ ppm (m, H), $\delta = 6.75-6.82$ ppm (m, H), $\delta = 6.26-6.38$ ppm (m, 2H), $\delta = 2.13$ ppm (s, 9H); ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) $\delta = -121.54$ ppm (s); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) . $\delta = 2.03$ ppm (s)

[Ag(SC₆H₄F-4) (P(*p*-C₆H₄Me)₃)]

Polvo blanco, (180 mg, 70%), p.f. = 109°C-110°C y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2922 vs(C-H_{ar}); 2867 vs(C-H_{ar}); 1507 (C=C_{ar}F); 1469 (C=C_{ar}); 971 (CF) A.E. experimental C, 59.3%; H, 4.60% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-4) (P(*p*-C₆H₄CH₃)₃)] C; 60.12%; H 4.67%; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.97-7.08$ ppm (m, 2H), $\delta = 6.89-6.96$ ppm (m, 2H), $\delta = 6.03-6.18$ ppm (m, 4H),

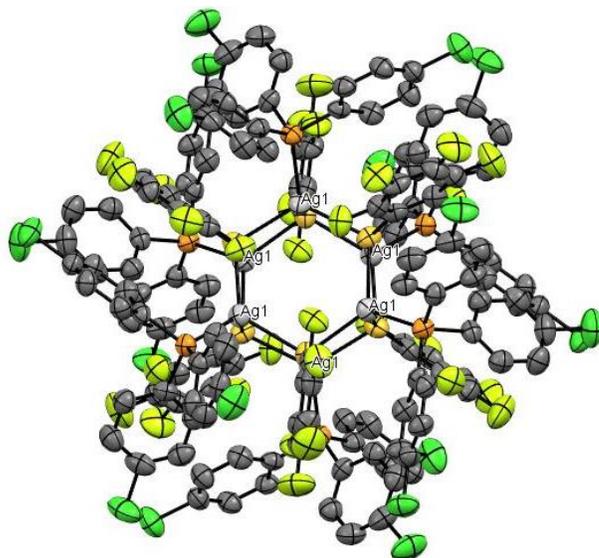
$\delta=6.22$ ppm (s, 9H); ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) $\delta = -107.68$ ppm (s); ^{31}P -RMN (600 MHz, CH_3P) $\delta = 4.62$ ppm (s)

[Ag₄(μ_2 -SC₆H₅)₄(P(*p*-C₆H₄Me)₃)₄]



Polvo blanco, (155 mg, 60%),
p.f. = 165-167°C y soluble en
acetona, cloroformo y cloruro de
metileno; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2923
vs(C-H_{ar}); 2860 vs(C-H); 1506
(C=C_{arF}); 1478 (C=C_{ar}); 972 (CF)
A.E. experimental C, 61.90%; H
4.96% Calc. para
[Ag(SC₆H₅)(P(*p*-C₆H₄Me)₃)] C;
62.20%; H, 5.03 %; ^1H -RMN (400

MHz, CDCl_3) $\delta=7.20$ -7.34 ppm (m, 2H), $\delta=7.49$ -7.58 ppm (m, 2H), $\delta=6.81$ -7.17
ppm (s, 5H), $\delta=7.24$ ppm (m, 9H).



Compuestos con P(*p*-C₆H₄Cl)₃

[Ag(μ_3 -SC₆F₅)₆(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)₆]

Del compuesto [Ag(SC₆F₅)(P(*p*-
C₆H₄Cl)₃)] se obtuvo 235 mg, de
un polvo blanco cristalino, con un

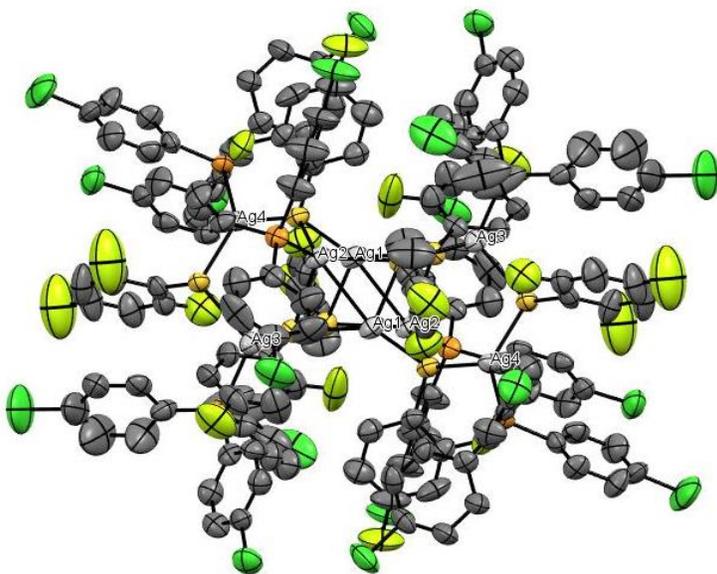
rendimiento del 95%, p.f. = 135°C-137°C y soluble en acetona

Presenta las siguientes señales en IR en $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2915 vs(C-H_{ar}); 1498 (C=C_{arF}); 1469 (C=C_{ar}); 969 (CF). El análisis elemental experimental indica que C, 41.24%; H,1.73% Calc. para [Ag(SC₆F₅)(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)] C; 42.86%;H,1.80%. Los análisis de RMN se llevaron a cabo en disolución de CDCl₃ a temperatura ambiente. en el espectro de protón se obtuvo en un equipo de 400 MHz en $\delta=7.03-7.21$ ppm se tiene un múltiple (m), que integra para 5. Los espectros de ¹⁹F y ³¹P se realizaron en un equipo de 600 MHz en CDCl₃ ocupado como referencia CCl₃F y H₃PO₄ (externa) respectivamente y a temperatura ambiente detectándose en ³¹P-RMN $\delta=2.70$ ppm un singlete (s); ¹⁹F-RMN $\delta=-139.11$ ppm (s), ¹⁹F-RMN $\delta=-169.89$ ppm (s) y ¹⁹F-RMN $\delta=-171.31$ ppm (s) la proporción de los picos en el espectro de flúor es 2:2:1 como cabría esperar para el tiolato pentafluorado

[Ag(SC₆HF₄)(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)]

Polvo blanco,(160 mg,65%), p.f.= 125°C- 126°Cy soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2913 vs(C-H_{ar});1503 (C=C_{arF}); 1475 (C=C_{ar}); 975 (CF) A.E.experimental C, 51.05%; H,2.86 % Calc. para [Ag(SC₆HF₄)(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)] C; 52.29%;H,2.93%; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) $\delta=7.50-7.39$ ppm (m, 2H), $\delta=7.36-7.26$ ppm (m, 2H), $\delta=6.13-6.23$ ppm (m, H);¹⁹F-RMN (600 MHz,CHCl₃) $\delta=-132.70$ ppm (s), $\delta=-140.07$ ppm (s)³¹P-RMN (600 MHz,CH₃P) $\delta=4.60$ ppm

[Ag(SC₆H₃F₂-2,4)(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)]₈



Polvo blanco,(180 mg,70%), p.f.= 131°C - 133°C y soluble en acetone; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2923 vs(C-H_{ar}); 1498 (C=C_{arF}); 1468 (C=C_{ar}); 961 (CF)

A.E.experimental C, 46.05%; H,2.37% Calc. para $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{F}_2-2,4)(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$
C; 44.42%; H, 2.29 %; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05\text{-}7.15$ ppm (m, 2H), $\delta = 7.14\text{-}7.23$ ppm (m, 2H), $\delta = 7.25\text{-}7.33$ ppm (m, H), $\delta = 6.81\text{-}6.88$ ppm (m, H), $\delta = 6.68\text{-}6.77$ ppm (m, H).

$[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)(\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$

Polvo blanco,(230 mg,92%), p.f.= $121^\circ\text{C}\text{-}122^\circ\text{C}$ y soluble en acetone; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$:
2915 vs(C-H_{ar}); 1505 (C=C_{arF}); 1473 (C=C_{ar}); 969 (CF) A.E.experimental C,
45.89%; H,2.54% Calc. para $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{F}_2-3,4) (\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3)]$ C; 46.60%; H,
2.44%; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.14\text{-}7.22$ ppm (m, 2H), $\delta = 6.96\text{-}7.09$ ppm
(m, 2H), $\delta = 6.82\text{-}6.92$ ppm (m, H), $\delta = 6.70\text{-}6.79$ ppm (m, H), $\delta = 6.22\text{-}6.35$ ppm (m,
H); ^{19}F -RMN (600 MHz, CHCl_3) $\delta = - 136.26$ ppm (s,F), $\delta = - 142.6$ ppm (s, F); ^{31}P -
RMN (600 MHz, CH_3P) . $\delta = 1.32$ ppm (s)

[Ag(SC₆H₄F-2) (P(*p*-C₆H₄Cl)₃)]

Polvo blanco,(125 mg,50%), p.f.= 128°C-130°Cy soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2925 vs(C-H_{ar}); 1508 (C=C_{arF}); 1479 (C=C_{ar}); 974 (CF) A.E.experimental C, 47.03%; H,2.70% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-2) (P(*p*-C₆H₄Cl)₃)] C; 47.99%;H 2.69%; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ =7.05-7.13 ppm (m, 2H), δ =6.94-7.04 ppm (m, 2H), δ = 7.31-7.38ppm (m, H), δ = 6.65-6.74ppm (m, 1H); δ = 6.31-6.42ppm (m, 2H);¹⁹F-RMN (600 MHz,CHCl₃) δ = -120.89ppm (s); ³¹P-RMN (600 MHz,CH₃P) . δ = -0.17ppm (s)

[Ag(SC₆H₄F-3) (P(*p*-C₆H₄Cl)₃)]

Polvo blanco,(200 mg,80%), p.f.= 143°C-144°Cy soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2920 vs(C-H_{ar}); 1498 (C=C_{arF}); 1467 (C=C_{ar}); 963 (CF) A.E.experimental C, 48.91%; H,2.730% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-3) (P(*p*-C₆H₄Cl)₃)] C; 47.99%;H 2.69%; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ =7.09-7.19 ppm (m, 2H), δ =6.95-7.06 ppm (m, 2H), δ = 6.86-7.33ppm (m, H), δ = 6.81-6.94ppm (m, H), δ = 6.36-6.50ppm (m, 2H); ¹⁹F-RMN (600 MHz,CHCl₃) δ = -111.89ppm (s); ³¹P-RMN (600 MHz,CH₃P) . δ =-1.95 ppm (s)

[Ag(SC₆H₄F-4) (P(*p*-C₆H₄Cl)₃)]

Polvo blanco,(125 mg,50%), p.f.= 121°C- 123°Cy soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR v_{\max}/cm^{-1} : 2923 vs(C-H_{ar}); 1510 (C=C_{ar}F); 1465 (C=C_{ar}); 960 (CF) A.E.experimental C, 45.85%; H,2.790% Calc. para [Ag(SC₆H₄F-4) (P(*p*-C₆H₄Cl)₃)] C, 47.99%;H 2.69 %; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ =7.03-7.13 ppm (m, 2H), δ =6.86-6.95 ppm (m, 2H), δ = 6.75-6.83ppm (m, 2H), δ = 6.62-6.71ppm (m,2H)

[Ag(SC₆H₅) (P(*p*-C₆H₄Cl)₃)]

Polvo blanco,(185mg,74%), p.f.= 165-167°C y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno; IR v_{\max}/cm^{-1} : 2918 vs(C-H_{ar}); 1503 (C=C_{ar}F); 1478 (C=C_{ar}); 955 (CF) A.E.experimental C, 48.050%; H,2.82% Calc. para [Ag(SC₆H₅)(P(*p*-C₆H₄Cl)₃)] C; 49.47%; H,2.94%; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ =6.93-7.21 ppm (m, 5H), δ =6.40-6.76ppm (m, 5H); ³¹P-RMN (600 MHz,CH₃P) δ =-3.07 ppm

ANEXOS

TABLAS CRISTALOGRAFICAS

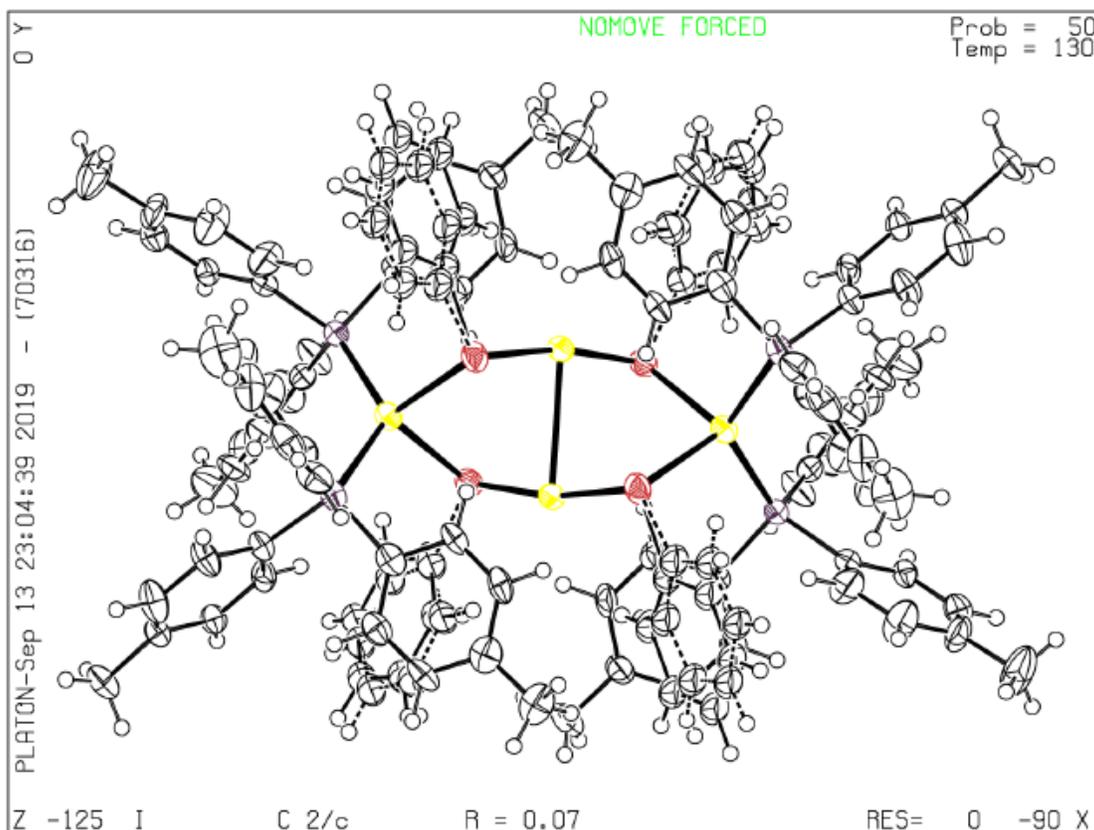


Table 4. Estructura refinada para el compuesto BH5 y datos cristalograficos

Empirical formula	C108 H104 Ag4 P4 S4	
Peso	2085.51	
Temperatura	130(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclinic	
Grupo espacial	C 2/c	$\alpha = 90^\circ$.
Dimensiones de la celda unidad	$a = 15.8445(11)$ Å	$\beta =$
	$b = 26.4336(16)$ Å	$92.064(6)^\circ$.
	$c = 26.6367(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$11148.9(13)$ Å ³	
Z		4
Densidad (calcula)	1.242 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.865 mm ⁻¹	

F(000)		4256
Tamaño del crista	0.540 x 0.160 x 0.140 mm ³	
Rango para la recolección de datos	3.367 to 29.463°.	
Indice de rango	-15<=h<=21, -35<=k<=34, -36<=l<=33	
Reflexiones colectadas		31882
Reflexiones independientes	13145 [R(int) = 0.1362]	
Ángulo complementario a theta = 25.242°	99.7 %	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ₂	
Datos / restricciones / parametros	13145 / 0 / 501	
Exactitud de ajuste en F2	0.962	
R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1670	
Indice R (todos los datos)	R1 = 0.1561, wR2 = 0.2260	
Coefficiente de extinción	n/a	
Mayor diferencia de pico y agujero	1.322 and -1.184 e.Å ⁻³	

Ag(1)-S(2)	2.3595(17)	C(12)-C(13)	1.406(10)	C(31)-H(31)	0.9500
Ag(1)-S(1)	2.3630(17)	C(12)-H(12)	0.9500	C(32)-C(33)	1.383(12)
Ag(1)-Ag(1)#1	2.9312(10)	C(13)-H(13)	0.9500	C(32)-C(35)	1.526(11)
Ag(2)-P(2)	2.4609(18)	C(14)-H(14A)	0.9800	C(33)-C(34)	1.381(11)
Ag(2)-P(1)	2.4613(19)	C(14)-H(14B)	0.9800	C(33)-H(33)	0.9500
Ag(2)-S(2)#1	2.6281(17)	C(14)-H(14C)	0.9800	C(34)-H(34)	0.9500
Ag(2)-S(1)	2.6674(16)	C(15)-C(20)	1.387(8)	C(35)-H(35A)	0.9800
S(1)-C(7A)	1.73(5)	C(15)-C(16)	1.394(9)	C(35)-H(35B)	0.9800
S(1)-C(7B)	1.80(7)	C(16)-C(17)	1.377(9)	C(35)-H(35C)	0.9800
S(2)-C(1B)	1.676(10)	C(16)-H(16)	0.9500	C(36)-C(41)	1.393(10)
S(2)-C(1A)	1.852(6)	C(17)-C(18)	1.398(8)	C(36)-C(37)	1.400(9)
P(1)-C(15)	1.825(7)	C(17)-H(17)	0.9500	C(37)-C(38)	1.384(9)
P(1)-C(1)	1.826(7)	C(18)-C(19)	1.384(9)	C(37)-H(37)	0.9500
P(1)-C(8)	1.839(7)	C(18)-C(21)	1.512(9)	C(38)-C(39)	1.399(10)
P(2)-C(29)	1.809(7)	C(19)-C(20)	1.407(9)	C(38)-H(38)	0.9500
P(2)-C(22)	1.825(7)	C(19)-H(19)	0.9500	C(39)-C(40)	1.387(10)
P(2)-C(36)	1.831(7)	C(20)-H(20)	0.9500	C(39)-C(42)	1.489(10)
C(1)-C(6)	1.403(10)	C(21)-H(21A)	0.9800	C(40)-C(41)	1.374(10)
C(1)-C(2)	1.413(9)	C(21)-H(21B)	0.9800	C(40)-H(40)	0.9500
C(2)-C(3)	1.376(9)	C(21)-H(21C)	0.9800	C(41)-H(41)	0.9500
C(2)-H(2)	0.9500	C(22)-C(27)	1.391(10)	C(42)-H(42A)	0.9800
C(3)-C(4)	1.403(10)	C(22)-C(23)	1.406(9)	C(42)-H(42B)	0.9800
C(3)-H(3)	0.9500	C(23)-C(24)	1.367(9)	C(42)-H(42C)	0.9800
C(4)-C(5)	1.393(10)	C(23)-H(23)	0.9500	C(1A)-C(2A)	1.3900
C(4)-C(7)	1.507(10)	C(24)-C(25)	1.403(10)	C(1A)-C(6A)	1.3900
C(5)-C(6)	1.371(9)	C(24)-H(24)	0.9500	C(2A)-C(3A)	1.3900
C(5)-H(5)	0.9500	C(25)-C(26)	1.383(10)	C(2A)-H(2A)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500	C(25)-C(28)	1.516(10)	C(3A)-C(4A)	1.3900
C(7)-H(7A)	0.9800	C(26)-C(27)	1.381(10)	C(3A)-H(3A)	0.9500
C(7)-H(7B)	0.9800	C(26)-H(26)	0.9500	C(4A)-C(5A)	1.3900
C(7)-H(7C)	0.9800	C(27)-H(27)	0.9500	C(4A)-H(4A)	0.9500
C(8)-C(13)	1.366(10)	C(28)-H(28A)	0.9800	C(5A)-C(6A)	1.3900
C(8)-C(9)	1.382(9)	C(28)-H(28B)	0.9800	C(5A)-H(5A)	0.9500
C(9)-C(10)	1.396(10)	C(28)-H(28C)	0.9800	C(6A)-H(6A)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(29)-C(30)	1.390(10)	C(7A)-C(12A)	1.39(4)
C(10)-C(11)	1.353(11)	C(29)-C(34)	1.401(9)	C(7A)-C(8A)	1.42(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(30)-C(31)	1.380(10)	C(8A)-C(9A)	1.39(2)
C(11)-C(12)	1.367(12)	C(30)-H(30)	0.9500	C(8A)-H(8A)	0.9500
C(11)-C(14)	1.534(10)	C(31)-C(32)	1.398(10)	C(9A)-C(10A)	1.411(19)

C(9A)-H(9A)	0.9500	C(7A)-S(1)-Ag(2)	106.9(15)
C(10A)-C(11A)	1.370(18)	C(7B)-S(1)-Ag(2)	107(2)
C(10A)-H(10A)	0.9500	Ag(1)-S(1)-Ag(2)	91.49(5)
C(11A)-C(12A)	1.42(3)	C(1B)-S(2)-Ag(1)	117.1(6)
C(11A)-H(11A)	0.9500	C(1A)-S(2)-Ag(1)	101.5(3)
C(12A)-H(12A)	0.9500	C(1A)-S(2)-Ag(2)#1	104.0(3)
C(1B)-C(2B)	1.3900	Ag(1)-S(2)-Ag(2)#1	94.46(6)
C(1B)-C(6B)	1.3900	C(15)-P(1)-C(1)	102.0(3)
C(2B)-C(3B)	1.3900	C(15)-P(1)-C(8)	104.5(3)
C(2B)-H(2B)	0.9500	C(1)-P(1)-C(8)	103.9(3)
C(3B)-C(4B)	1.3900	C(15)-P(1)-Ag(2)	120.6(2)
C(3B)-H(3B)	0.9500	C(1)-P(1)-Ag(2)	112.3(2)
C(4B)-C(5B)	1.3900	C(8)-P(1)-Ag(2)	111.8(2)
C(4B)-H(4B)	0.9500	C(29)-P(2)-C(22)	103.5(3)
C(5B)-C(6B)	1.3900	C(29)-P(2)-C(36)	105.3(3)
C(5B)-H(5B)	0.9500	C(22)-P(2)-C(36)	103.5(3)
C(6B)-H(6B)	0.9500	C(29)-P(2)-Ag(2)	109.7(2)
C(7B)-C(12B)	1.42(6)	C(22)-P(2)-Ag(2)	118.8(3)
C(7B)-C(8B)	1.45(7)	C(36)-P(2)-Ag(2)	114.7(2)
C(8B)-C(9B)	1.40(3)	C(6)-C(1)-C(2)	118.2(7)
C(8B)-H(8B)	0.9500	C(6)-C(1)-P(1)	123.8(5)
C(9B)-C(10B)	1.36(3)	C(2)-C(1)-P(1)	118.0(6)
C(9B)-H(9B)	0.9500		
C(10B)-C(11B)	1.36(3)		
C(10B)-H(10B)	0.9500		
C(11B)-C(12B)	1.40(5)		
C(11B)-H(11B)	0.9500		
C(12B)-H(12B)	0.9500		
S(2)-Ag(1)-S(1)	169.27(7)		
S(2)-Ag(1)-Ag(1)#1	83.67(5)		
S(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	85.71(5)		
P(2)-Ag(2)-P(1)	128.49(6)		
P(2)-Ag(2)-S(2)#1	110.98(6)		
P(1)-Ag(2)-S(2)#1	100.91(6)		
P(2)-Ag(2)-S(1)	101.00(6)		
P(1)-Ag(2)-S(1)	110.35(6)		
S(2)#1-Ag(2)-S(1)	102.67(5)		
C(7A)-S(1)-Ag(1)	110.4(17)		
C(7B)-S(1)-Ag(1)	106(2)		

Tabla 6. Ángulo de enlace [Å] para BH5

H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(31)-C(30)-H(30)	119.1
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(20)-C(19)-H(19)	119.8	C(29)-C(30)-H(30)	119.1
C(13)-C(8)-C(9)	119.1(6)	C(15)-C(20)-C(19)	120.8(6)	C(30)-C(31)-C(32)	120.0(7)
C(13)-C(8)-P(1)	117.7(5)	C(15)-C(20)-H(20)	119.6	C(30)-C(31)-H(31)	120.0
C(9)-C(8)-P(1)	123.2(6)	C(19)-C(20)-H(20)	119.6	C(32)-C(31)-H(31)	120.0
C(8)-C(9)-C(10)	119.7(8)	C(18)-C(21)-H(21A)	109.5	C(33)-C(32)-C(31)	118.8(7)
C(8)-C(9)-H(9)	120.2	C(18)-C(21)-H(21B)	109.5	C(33)-C(32)-C(35)	121.6(8)
C(10)-C(9)-H(9)	120.2	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	C(31)-C(32)-C(35)	119.6(8)
C(11)-C(10)-C(9)	121.7(8)	C(18)-C(21)-H(21C)	109.5	C(34)-C(33)-C(32)	120.9(8)
C(11)-C(10)-H(10)	119.1	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	C(34)-C(33)-H(33)	119.5
C(9)-C(10)-H(10)	119.1	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33)	119.5
C(10)-C(11)-C(12)	118.4(7)	C(27)-C(22)-C(23)	118.2(6)	C(33)-C(34)-C(29)	121.0(8)
C(10)-C(11)-C(14)	120.8(8)	C(27)-C(22)-P(2)	119.1(5)	C(33)-C(34)-H(34)	119.5
C(12)-C(11)-C(14)	120.8(9)	C(23)-C(22)-P(2)	122.7(5)	C(29)-C(34)-H(34)	119.5
C(11)-C(12)-C(13)	121.2(8)	C(24)-C(23)-C(22)	119.6(6)	C(32)-C(35)-H(35A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	119.4	C(24)-C(23)-H(23)	120.2	C(32)-C(35)-H(35B)	109.5
C(13)-C(12)-H(12)	119.4	C(22)-C(23)-H(23)	120.2	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(8)-C(13)-C(12)	119.8(8)	C(23)-C(24)-C(25)	122.9(6)	C(32)-C(35)-H(35C)	109.5
C(8)-C(13)-H(13)	120.1	C(23)-C(24)-H(24)	118.6	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
C(12)-C(13)-H(13)	120.1	C(25)-C(24)-H(24)	118.6	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(11)-C(14)-H(14A)	109.5	C(26)-C(25)-C(24)	116.6(6)	C(41)-C(36)-C(37)	118.5(7)
C(11)-C(14)-H(14B)	109.5	C(26)-C(25)-C(28)	122.0(7)	C(41)-C(36)-P(2)	124.0(5)
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(24)-C(25)-C(28)	121.4(7)	C(37)-C(36)-P(2)	117.4(5)
C(11)-C(14)-H(14C)	109.5	C(27)-C(26)-C(25)	121.7(7)	C(38)-C(37)-C(36)	120.4(7)
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	119.2	C(38)-C(37)-H(37)	119.8
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(25)-C(26)-H(26)	119.2	C(36)-C(37)-H(37)	119.8
C(20)-C(15)-C(16)	118.5(6)	C(26)-C(27)-C(22)	121.0(7)	C(37)-C(38)-C(39)	121.5(6)
C(20)-C(15)-P(1)	122.7(5)	C(26)-C(27)-H(27)	119.5	C(37)-C(38)-H(38)	119.3
C(16)-C(15)-P(1)	118.8(5)	C(22)-C(27)-H(27)	119.5	C(39)-C(38)-H(38)	119.3
C(17)-C(16)-C(15)	120.5(6)	C(25)-C(28)-H(28A)	109.5	C(40)-C(39)-C(38)	116.8(7)
C(17)-C(16)-H(16)	119.7	C(25)-C(28)-H(28B)	109.5	C(40)-C(39)-C(42)	121.6(7)
C(15)-C(16)-H(16)	119.7	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(38)-C(39)-C(42)	121.6(6)
C(16)-C(17)-C(18)	121.5(6)	C(25)-C(28)-H(28C)	109.5	C(41)-C(40)-C(39)	122.8(7)
C(16)-C(17)-H(17)	119.2	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(41)-C(40)-H(40)	118.6
C(18)-C(17)-H(17)	119.2	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(39)-C(40)-H(40)	118.6
C(19)-C(18)-C(17)	118.2(6)	C(30)-C(29)-C(34)	117.4(6)	C(40)-C(41)-C(36)	120.0(7)
C(19)-C(18)-C(21)	119.8(6)	C(30)-C(29)-P(2)	118.2(5)	C(40)-C(41)-H(41)	120.0
C(17)-C(18)-C(21)	121.9(6)	C(34)-C(29)-P(2)	124.4(6)	C(36)-C(41)-H(41)	120.0
C(18)-C(19)-C(20)	120.4(6)	C(31)-C(30)-C(29)	121.9(7)	C(39)-C(42)-H(42A)	109.5

C(39)-C(42)-H(42B)	109.5	C(7A)-C(12A)-H(12A)	119.6
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	C(11A)-C(12A)-H(12A)	119.7
C(39)-C(42)-H(42C)	109.5	C(2B)-C(1B)-C(6B)	120.0
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	C(2B)-C(1B)-S(2)	120.2(9)
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5	C(6B)-C(1B)-S(2)	119.7(9)
C(2A)-C(1A)-C(6A)	120.0	C(3B)-C(2B)-C(1B)	120.0
C(2A)-C(1A)-S(2)	123.6(4)	C(3B)-C(2B)-H(2B)	120.0
C(6A)-C(1A)-S(2)	116.4(4)	C(1B)-C(2B)-H(2B)	120.0
C(1A)-C(2A)-C(3A)	120.0	C(2B)-C(3B)-C(4B)	120.0
C(1A)-C(2A)-H(2A)	120.0	C(2B)-C(3B)-H(3B)	120.0
C(3A)-C(2A)-H(2A)	120.0	C(4B)-C(3B)-H(3B)	120.0
C(2A)-C(3A)-C(4A)	120.0	C(5B)-C(4B)-C(3B)	120.0
C(2A)-C(3A)-H(3A)	120.0	C(5B)-C(4B)-H(4B)	120.0
C(4A)-C(3A)-H(3A)	120.0	C(3B)-C(4B)-H(4B)	120.0
C(5A)-C(4A)-C(3A)	120.0	C(6B)-C(5B)-C(4B)	120.0
C(5A)-C(4A)-H(4A)	120.0	C(6B)-C(5B)-H(5B)	120.0
C(3A)-C(4A)-H(4A)	120.0	C(4B)-C(5B)-H(5B)	120.0
C(4A)-C(5A)-C(6A)	120.0	C(5B)-C(6B)-C(1B)	120.0
C(4A)-C(5A)-H(5A)	120.0	C(5B)-C(6B)-H(6B)	120.0
C(6A)-C(5A)-H(5A)	120.0	C(1B)-C(6B)-H(6B)	120.0
C(5A)-C(6A)-C(1A)	120.0	C(12B)-C(7B)-C(8B)	117(5)
C(5A)-C(6A)-H(6A)	120.0	C(12B)-C(7B)-S(1)	121(6)
C(1A)-C(6A)-H(6A)	120.0	C(8B)-C(7B)-S(1)	122(4)
C(12A)-C(7A)-C(8A)	119(4)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	119(3)
C(12A)-C(7A)-S(1)	125(4)	C(9B)-C(8B)-H(8B)	120.3
C(8A)-C(7A)-S(1)	116(3)	C(7B)-C(8B)-H(8B)	120.4
C(9A)-C(8A)-C(7A)	119(2)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	119(2)
C(9A)-C(8A)-H(8A)	120.6	C(10B)-C(9B)-H(9B)	120.3
C(7A)-C(8A)-H(8A)	120.5	C(8B)-C(9B)-H(9B)	120.3
C(8A)-C(9A)-C(10A)	121.6(13)	C(9B)-C(10B)-C(11B)	125(2)
C(8A)-C(9A)-H(9A)	119.2	C(9B)-C(10B)-H(10B)	117.6
C(10A)-C(9A)-H(9A)	119.2	C(11B)-C(10B)-H(10B)	117.6
C(11A)-C(10A)-C(9A)	119.4(14)	C(10B)-C(11B)-C(12B)	117(2)
C(11A)-C(10A)-H(10A)	120.3	C(10B)-C(11B)-H(11B)	121.5
C(9A)-C(10A)-H(10A)	120.3	C(12B)-C(11B)-H(11B)	121.5
C(10A)-C(11A)-C(12A)	120.0(16)	C(11B)-C(12B)-C(7B)	122(3)
C(10A)-C(11A)-H(11A)	120.0	C(11B)-C(12B)-H(12B)	118.8
C(12A)-C(11A)-H(11A)	120.0	C(7B)-C(12B)-H(12B)	119.0
C(7A)-C(12A)-C(11A)	121(2)		

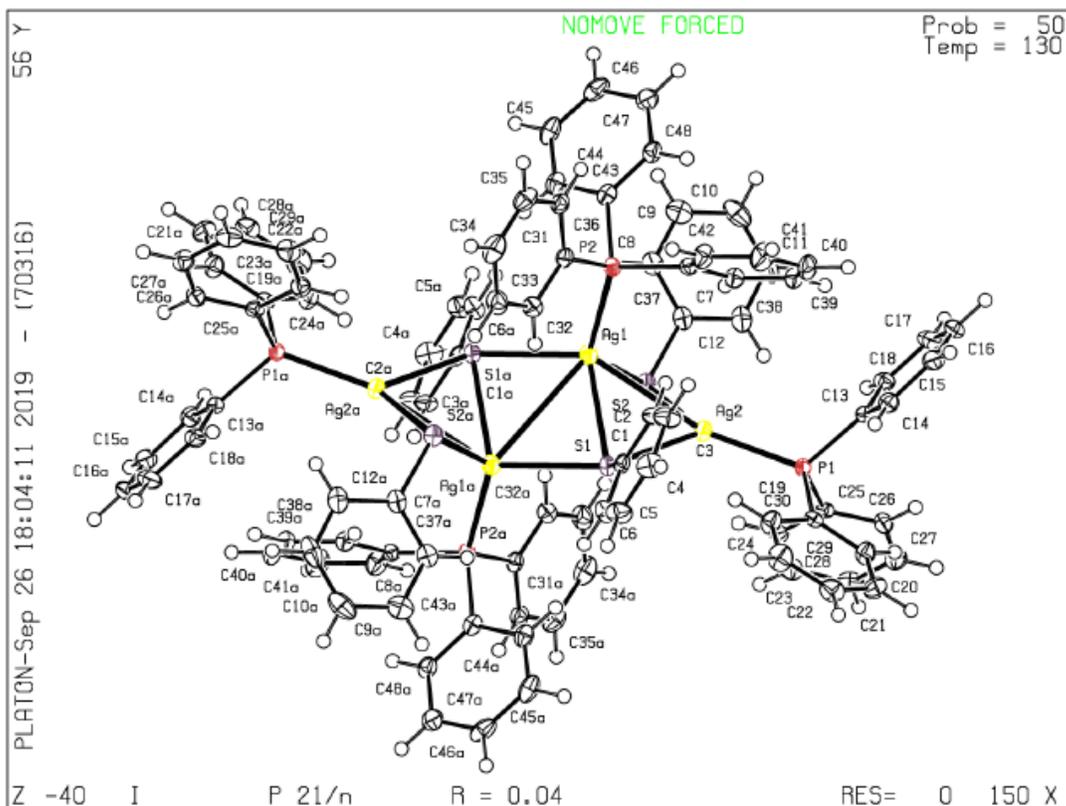


Table 6. Estructura refinada para el compuesto AH5 y datos cristalograficos parametro

Empirical formula	C ₄₈ H ₄₀ Ag ₂ P ₂ S ₂	
Peso	958.60	
Temperatura	130(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclinic	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.9389(11) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 24.0592(9) Å	$\beta = 99.177(7)^\circ$.
	c = 13.3922(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	4115.6(4) Å ³	
Z		4
Densidad (calcula)	1.547 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.164 mm ⁻¹	
F(000)		1936
Tamaño del crista	0.510 x 0.410 x 0.240 mm ³	
Rango para la recolección de datos	3.420 to 29.574°.	
Indice de rango	-17<=h<=17, -32<=k<=21, -	

	17<=l<=13	
Reflexiones colectadas		21779
Reflexiones independientes	9759 [R(int) = 0.0343]	
Ángulo complementario a theta = 25.242°	99.7 %	
Corrección de la absorción	Analytical	
Max y min de transmisión	0.771 and 0.650	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ₂	
Datos / restricciones / parametros	9759 / 0 / 487	
Exactitud de ajuste en F ₂		1.051
R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0829	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.0909	
Coefficiente de extinción	n/a	
Mayor diferencia de pico y agujero	2.364 and -0.649 e.Å ⁻³	

C(1)-C(6)	1.390(4)	C(20)-C(21)	1.376(4)	C(39)-H(39)	0.9500
C(1)-C(2)	1.404(4)	C(20)-H(20)	0.9500	C(40)-C(41)	1.380(5)
C(1)-S(1)	1.773(3)	C(21)-C(22)	1.389(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(2)-C(3)	1.387(4)	C(21)-H(21)	0.9500	C(41)-C(42)	1.386(5)
C(2)-H(2)	0.9500	C(22)-C(23)	1.376(5)	C(41)-H(41)	0.9500
C(3)-C(4)	1.383(5)	C(22)-H(22)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	C(23)-C(24)	1.391(5)	C(43)-C(48)	1.396(4)
C(4)-C(5)	1.390(5)	C(23)-H(23)	0.9500	C(43)-C(44)	1.397(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500	C(43)-P(2)	1.831(3)
C(5)-C(6)	1.384(5)	C(25)-C(26)	1.393(4)	C(44)-C(45)	1.394(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(25)-C(30)	1.400(4)	C(44)-H(44)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500	C(25)-P(1)	1.831(3)	C(45)-C(46)	1.385(5)
C(7)-C(8)	1.396(4)	C(26)-C(27)	1.395(4)	C(45)-H(45)	0.9500
C(7)-C(12)	1.401(4)	C(26)-H(26)	0.9500	C(46)-C(47)	1.389(5)
C(7)-S(2)	1.772(3)	C(27)-C(28)	1.386(5)	C(46)-H(46)	0.9500
C(8)-C(9)	1.388(5)	C(27)-H(27)	0.9500	C(47)-C(48)	1.391(4)
C(8)-H(8)	0.9500	C(28)-C(29)	1.389(5)	C(47)-H(47)	0.9500
C(9)-C(10)	1.385(5)	C(28)-H(28)	0.9500	C(48)-H(48)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(29)-C(30)	1.380(4)	Ag(1)-P(2)	2.4409(8)
C(10)-C(11)	1.383(6)	C(29)-H(29)	0.9500	Ag(1)-S(2)	2.5608(8)
C(10)-H(10)	0.9500	C(30)-H(30)	0.9500	Ag(1)-S(1)#1	2.6278(7)
C(11)-C(12)	1.389(5)	C(31)-C(36)	1.393(4)	Ag(1)-S(1)	2.7084(8)
C(11)-H(11)	0.9500	C(31)-C(32)	1.394(4)	Ag(1)-Ag(2)	3.0954(3)
C(12)-H(12)	0.9500	C(31)-P(2)	1.831(3)	Ag(1)-Ag(1)#1	3.3607(5)
C(13)-C(14)	1.394(4)	C(32)-C(33)	1.390(4)	Ag(2)-P(1)	2.4035(8)
C(13)-C(18)	1.401(4)	C(32)-H(32)	0.9500	Ag(2)-S(2)	2.5129(8)
C(13)-P(1)	1.827(3)	C(33)-C(34)	1.386(5)	Ag(2)-S(1)	2.5833(7)
C(14)-C(15)	1.390(4)	C(33)-H(33)	0.9500		
C(14)-H(14)	0.9500	C(34)-C(35)	1.386(5)		
C(15)-C(16)	1.389(5)	C(34)-H(34)	0.9500		
C(15)-H(15)	0.9500	C(35)-C(36)	1.389(4)		
C(16)-C(17)	1.382(5)	C(35)-H(35)	0.9500		
C(16)-H(16)	0.9500	C(36)-H(36)	0.9500		
C(17)-C(18)	1.387(4)	C(37)-C(42)	1.394(4)		
C(17)-H(17)	0.9500	C(37)-C(38)	1.399(4)		
C(18)-H(18)	0.9500	C(37)-P(2)	1.827(3)		
C(19)-C(24)	1.389(4)	C(38)-C(39)	1.387(4)		
C(19)-C(20)	1.392(4)	C(38)-H(38)	0.9500		
C(19)-P(1)	1.829(3)	C(39)-C(40)	1.390(5)		

C(6)-C(1)-C(2)	118.4(3)	C(15)-C(14)-C(13)	120.5(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(3)
C(6)-C(1)-S(1)	119.6(2)	C(15)-C(14)-H(14)	119.8	C(28)-C(27)-H(27)	119.7
C(2)-C(1)-S(1)	121.8(2)	C(13)-C(14)-H(14)	119.8	C(26)-C(27)-H(27)	119.7
C(3)-C(2)-C(1)	120.3(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.3(3)	C(27)-C(28)-C(29)	119.6(3)
C(3)-C(2)-H(2)	119.8	C(16)-C(15)-H(15)	119.8	C(27)-C(28)-H(28)	120.2
C(1)-C(2)-H(2)	119.8	C(14)-C(15)-H(15)	119.8	C(29)-C(28)-H(28)	120.2
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(3)	C(17)-C(16)-C(15)	119.5(3)	C(30)-C(29)-C(28)	120.0(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.6	C(17)-C(16)-H(16)	120.2	C(30)-C(29)-H(29)	120.0
C(2)-C(3)-H(3)	119.6	C(15)-C(16)-H(16)	120.2	C(28)-C(29)-H(29)	120.0
C(3)-C(4)-C(5)	119.2(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.6(3)	C(29)-C(30)-C(25)	121.1(3)
C(3)-C(4)-H(4)	120.4	C(16)-C(17)-H(17)	119.7	C(29)-C(30)-H(30)	119.5
C(5)-C(4)-H(4)	120.4	C(18)-C(17)-H(17)	119.7	C(25)-C(30)-H(30)	119.5
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(3)	C(17)-C(18)-C(13)	120.3(3)	C(36)-C(31)-C(32)	119.3(3)
C(6)-C(5)-H(5)	119.8	C(17)-C(18)-H(18)	119.9	C(36)-C(31)-P(2)	122.5(2)
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(13)-C(18)-H(18)	119.9	C(32)-C(31)-P(2)	118.2(2)
C(5)-C(6)-C(1)	120.9(3)	C(24)-C(19)-C(20)	118.5(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.0(3)
C(5)-C(6)-H(6)	119.6	C(24)-C(19)-P(1)	119.5(2)	C(33)-C(32)-H(32)	120.0
C(1)-C(6)-H(6)	119.6	C(20)-C(19)-P(1)	121.9(2)	C(31)-C(32)-H(32)	120.0
C(8)-C(7)-C(12)	118.0(3)	C(21)-C(20)-C(19)	121.1(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(3)
C(8)-C(7)-S(2)	120.2(2)	C(21)-C(20)-H(20)	119.4	C(34)-C(33)-H(33)	119.9
C(12)-C(7)-S(2)	121.8(3)	C(19)-C(20)-H(20)	119.4	C(32)-C(33)-H(33)	119.9
C(9)-C(8)-C(7)	121.4(3)	C(20)-C(21)-C(22)	119.8(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(3)
C(9)-C(8)-H(8)	119.3	C(20)-C(21)-H(21)	120.1	C(35)-C(34)-H(34)	120.0
C(7)-C(8)-H(8)	119.3	C(22)-C(21)-H(21)	120.1	C(33)-C(34)-H(34)	120.0
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(3)	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)	119.8(3)
C(10)-C(9)-H(9)	119.9	C(23)-C(22)-H(22)	120.1	C(34)-C(35)-H(35)	120.1
C(8)-C(9)-H(9)	119.9	C(21)-C(22)-H(22)	120.1	C(36)-C(35)-H(35)	120.1
C(11)-C(10)-C(9)	119.0(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.2(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.5(3)
C(11)-C(10)-H(10)	120.5	C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(9)-C(10)-H(10)	120.5	C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(31)-C(36)-H(36)	119.8
C(10)-C(11)-C(12)	121.4(3)	C(19)-C(24)-C(23)	120.4(3)	C(42)-C(37)-C(38)	119.0(3)
C(10)-C(11)-H(11)	119.3	C(19)-C(24)-H(24)	119.8	C(42)-C(37)-P(2)	123.8(2)
C(12)-C(11)-H(11)	119.3	C(23)-C(24)-H(24)	119.8	C(38)-C(37)-P(2)	117.2(2)
C(11)-C(12)-C(7)	120.0(3)	C(26)-C(25)-C(30)	118.7(3)	C(39)-C(38)-C(37)	120.7(3)
C(11)-C(12)-H(12)	120.0	C(26)-C(25)-P(1)	123.9(2)	C(39)-C(38)-H(38)	119.6
C(7)-C(12)-H(12)	120.0	C(30)-C(25)-P(1)	117.4(2)	C(37)-C(38)-H(38)	119.6
C(14)-C(13)-C(18)	118.7(3)	C(25)-C(26)-C(27)	120.0(3)	C(38)-C(39)-C(40)	119.6(3)
C(14)-C(13)-P(1)	122.1(2)	C(25)-C(26)-H(26)	120.0	C(38)-C(39)-H(39)	120.2
C(18)-C(13)-P(1)	119.1(2)	C(27)-C(26)-H(26)	120.0	C(40)-C(39)-H(39)	120.2

C(41)-C(40)-C(39)	119.9(3)	S(1)#1-Ag(1)-Ag(1)#1	52.041(17)
C(41)-C(40)-H(40)	120.0	S(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	49.907(16)
C(39)-C(40)-H(40)	120.0	Ag(2)-Ag(1)-Ag(1)#1	98.554(10)
C(40)-C(41)-C(42)	120.8(3)	P(1)-Ag(2)-S(2)	137.34(3)
C(40)-C(41)-H(41)	119.6	P(1)-Ag(2)-S(1)	126.38(3)
C(42)-C(41)-H(41)	119.6	S(2)-Ag(2)-S(1)	93.05(2)
C(41)-C(42)-C(37)	120.0(3)	P(1)-Ag(2)-Ag(1)	160.99(2)
C(41)-C(42)-H(42)	120.0	S(2)-Ag(2)-Ag(1)	53.111(18)
C(37)-C(42)-H(42)	120.0	S(1)-Ag(2)-Ag(1)	56.101(17)
C(48)-C(43)-C(44)	119.2(3)	C(13)-P(1)-C(19)	102.41(13)
C(48)-C(43)-P(2)	123.2(2)	C(13)-P(1)-C(25)	104.07(13)
C(44)-C(43)-P(2)	117.6(2)	C(19)-P(1)-C(25)	104.64(13)
C(45)-C(44)-C(43)	120.3(3)	C(13)-P(1)-Ag(2)	119.54(10)
C(45)-C(44)-H(44)	119.9	C(19)-P(1)-Ag(2)	117.34(10)
C(43)-C(44)-H(44)	119.9	C(25)-P(1)-Ag(2)	107.21(9)
C(46)-C(45)-C(44)	120.1(3)	C(37)-P(2)-C(31)	105.09(13)
C(46)-C(45)-H(45)	119.9	C(37)-P(2)-C(43)	102.94(14)
C(44)-C(45)-H(45)	119.9	C(31)-P(2)-C(43)	103.65(13)
C(45)-C(46)-C(47)	119.9(3)	C(37)-P(2)-Ag(1)	113.60(10)
C(45)-C(46)-H(46)	120.0	C(31)-P(2)-Ag(1)	114.26(10)
C(47)-C(46)-H(46)	120.0	C(43)-P(2)-Ag(1)	115.94(10)
C(46)-C(47)-C(48)	120.2(3)	C(1)-S(1)-Ag(2)	107.32(10)
C(46)-C(47)-H(47)	119.9	C(1)-S(1)-Ag(1)#1	107.58(9)
C(48)-C(47)-H(47)	119.9	Ag(2)-S(1)-Ag(1)#1	139.94(3)
C(47)-C(48)-C(43)	120.2(3)	C(1)-S(1)-Ag(1)	110.99(10)
C(47)-C(48)-H(48)	119.9	Ag(2)-S(1)-Ag(1)	71.55(2)
C(43)-C(48)-H(48)	119.9	Ag(1)#1-S(1)-Ag(1)	78.05(2)
P(2)-Ag(1)-S(2)	123.63(3)	C(7)-S(2)-Ag(2)	110.01(10)
P(2)-Ag(1)-S(1)#1	106.02(3)	C(7)-S(2)-Ag(1)	105.96(10)
S(2)-Ag(1)-S(1)#1	113.62(3)	Ag(2)-S(2)-Ag(1)	75.18(2)
P(2)-Ag(1)-S(1)	120.32(3)		
S(2)-Ag(1)-S(1)	89.11(2)		
S(1)#1-Ag(1)-S(1)	101.95(2)		
P(2)-Ag(1)-Ag(2)	107.73(2)		
S(2)-Ag(1)-Ag(2)	51.704(18)		
S(1)#1-Ag(1)-Ag(2)	145.072(19)		
S(1)-Ag(1)-Ag(2)	52.344(16)		
P(2)-Ag(1)-Ag(1)#1	128.51(2)		
S(2)-Ag(1)-Ag(1)#1	107.51(2)		

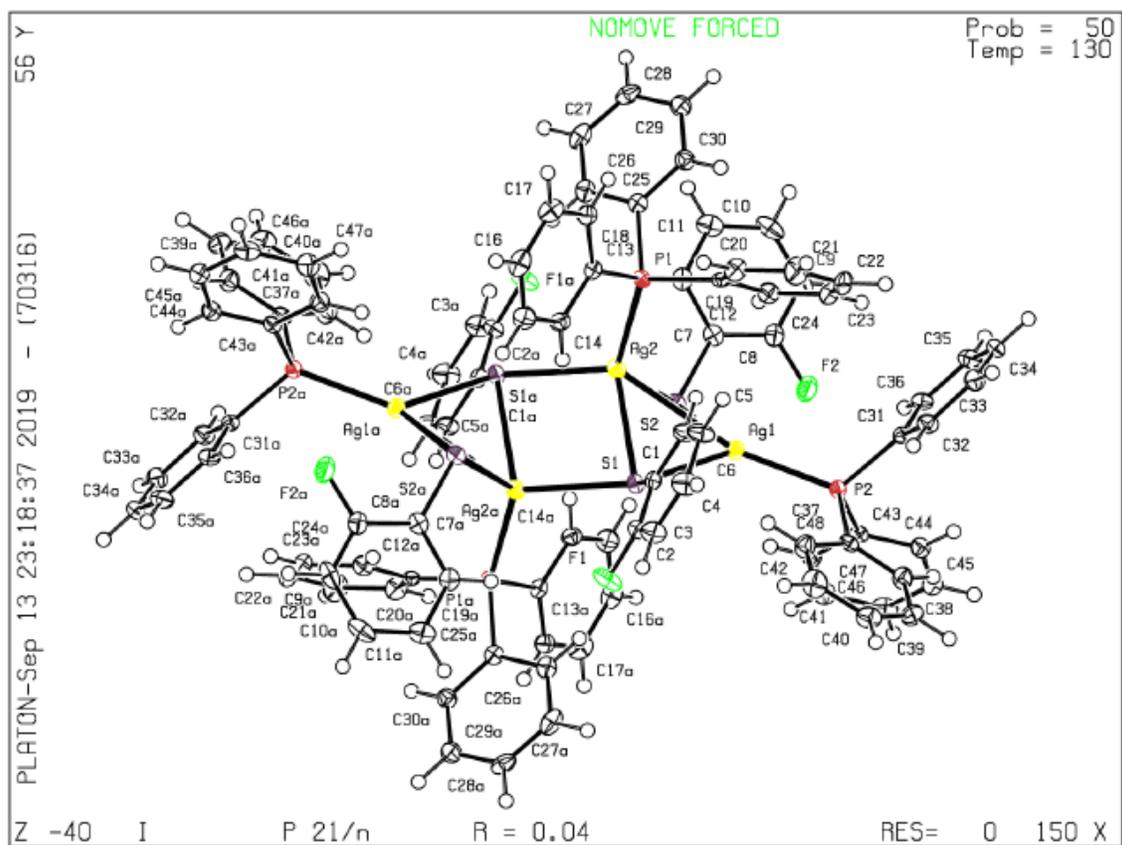


Table 9. Estructura refinada para el compuesto A2F y dato parametro

Empirical formula	C ₄₈ H ₃₈ Ag ₂ F ₂ P ₂ S ₂	
Peso	994.58	
Temperatura	130(2) K	$\alpha = 90^\circ$.
Longitud de onda	0.71073 Å	$\beta = 99.451(6)^\circ$.
Sistema cristalino	Monoclinic	$\gamma = 90^\circ$.
Grupo espacial	P 21/n	
Z		4
Densidad (calcula)	1.605 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.174 mm ⁻¹	
F(000)		2000
Tamaño del crista	0.510 x 0.470 x 0.260 mm ³	
Rango para la recolección de datos	3.490 to 29.639°.	
Indice de rango	-16 ≤ h ≤ 17, -32 ≤ k ≤ 23, -13 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones colectadas		20917
Reflexiones independientes	9657 [R(int) = 0.0456]	

Ángulo complementario a theta = 25.242°	99.7 %	
Corrección de la absorción	Analytical	
Max y min de transmisión	0.738 and 0.625	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ₂	
Datos / restricciones / parametros	9657 / 0 / 505	
Exactitud de ajuste en F ₂		1.054
R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0805	
Indice R (todos los datos)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.0916	
Coefficiente de extinción	n/a	
Mayor diferencia de pico y agujero	0.900 and -1.074 e.Å ⁻³	

1

C(1)-C(6)	1.381(4)	C(20)-C(21)	1.386(5)	C(39)-H(39)	0.9500
C(1)-C(2)	1.396(4)	C(20)-H(20)	0.9500	C(40)-C(41)	1.382(5)
C(1)-S(1)	1.768(3)	C(21)-C(22)	1.392(5)	C(40)-H(40)	0.9500
C(2)-F(1)	1.365(4)	C(21)-H(21)	0.9500	C(41)-C(42)	1.399(4)
C(2)-C(3)	1.374(4)	C(22)-C(23)	1.388(5)	C(41)-H(41)	0.9500
C(3)-C(4)	1.373(5)	C(22)-H(22)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	C(23)-C(24)	1.378(5)	C(43)-C(44)	1.393(4)
C(4)-C(5)	1.392(5)	C(23)-H(23)	0.9500	C(43)-C(48)	1.394(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(24)-H(24)	0.9500	C(43)-P(2)	1.837(3)
C(5)-C(6)	1.379(4)	C(25)-C(30)	1.390(4)	C(44)-C(45)	1.388(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(25)-C(26)	1.398(4)	C(44)-H(44)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500	C(25)-P(1)	1.833(3)	C(45)-C(46)	1.384(5)
C(7)-C(12)	1.390(4)	C(26)-C(27)	1.384(4)	C(45)-H(45)	0.9500
C(7)-C(8)	1.393(4)	C(26)-H(26)	0.9500	C(46)-C(47)	1.388(5)
C(7)-S(2)	1.773(3)	C(27)-C(28)	1.377(5)	C(46)-H(46)	0.9500
C(8)-F(2)	1.359(4)	C(27)-H(27)	0.9500	C(47)-C(48)	1.375(5)
C(8)-C(9)	1.374(5)	C(28)-C(29)	1.399(5)	C(47)-H(47)	0.9500
C(9)-C(10)	1.379(5)	C(28)-H(28)	0.9500	C(48)-H(48)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(29)-C(30)	1.379(4)	Ag(1)-P(2)	2.4032(8)
C(10)-C(11)	1.385(5)	C(29)-H(29)	0.9500	Ag(1)-S(2)	2.5167(8)
C(10)-H(10)	0.9500	C(30)-H(30)	0.9500	Ag(1)-S(1)	2.5869(8)
C(11)-C(12)	1.390(4)	C(31)-C(32)	1.392(4)	Ag(1)-Ag(2)	3.1258(4)
C(11)-H(11)	0.9500	C(31)-C(36)	1.407(4)	Ag(2)-P(1)	2.4293(9)
C(12)-H(12)	0.9500	C(31)-P(2)	1.818(3)	Ag(2)-S(2)	2.5607(8)
C(13)-C(18)	1.385(4)	C(32)-C(33)	1.389(5)	Ag(2)-S(1)#1	2.6227(8)
C(13)-C(14)	1.404(4)	C(32)-H(32)	0.9500	Ag(2)-S(1)	2.7311(8)
C(13)-P(1)	1.825(3)	C(33)-C(34)	1.381(5)		
C(14)-C(15)	1.389(5)	C(33)-H(33)	0.9500		
C(14)-H(14)	0.9500	C(34)-C(35)	1.395(5)		
C(15)-C(16)	1.381(5)	C(34)-H(34)	0.9500		
C(15)-H(15)	0.9500	C(35)-C(36)	1.381(5)		
C(16)-C(17)	1.393(5)	C(35)-H(35)	0.9500		
C(16)-H(16)	0.9500	C(36)-H(36)	0.9500		
C(17)-C(18)	1.390(4)	C(37)-C(42)	1.388(4)		
C(17)-H(17)	0.9500	C(37)-C(38)	1.390(4)		
C(18)-H(18)	0.9500	C(37)-P(2)	1.832(3)		
C(19)-C(20)	1.395(4)	C(38)-C(39)	1.384(4)		
C(19)-C(24)	1.400(4)	C(38)-H(38)	0.9500		
C(19)-P(1)	1.825(3)	C(39)-C(40)	1.379(5)		

C(6)-C(1)-C(2)	115.4(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.8(3)	C(28)-C(27)-C(26)	119.7(3)
C(6)-C(1)-S(1)	123.8(2)	C(15)-C(14)-H(14)	120.1	C(28)-C(27)-H(27)	120.1
C(2)-C(1)-S(1)	120.7(2)	C(13)-C(14)-H(14)	120.1	C(26)-C(27)-H(27)	120.1
F(1)-C(2)-C(3)	117.5(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.9(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.1(3)
F(1)-C(2)-C(1)	118.5(3)	C(16)-C(15)-H(15)	119.5	C(27)-C(28)-H(28)	120.0
C(3)-C(2)-C(1)	123.9(3)	C(14)-C(15)-H(15)	119.5	C(29)-C(28)-H(28)	120.0
C(4)-C(3)-C(2)	118.8(3)	C(15)-C(16)-C(17)	119.9(3)	C(30)-C(29)-C(28)	120.0(3)
C(4)-C(3)-H(3)	120.6	C(15)-C(16)-H(16)	120.0	C(30)-C(29)-H(29)	120.0
C(2)-C(3)-H(3)	120.6	C(17)-C(16)-H(16)	120.0	C(28)-C(29)-H(29)	120.0
C(3)-C(4)-C(5)	119.6(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.0(3)	C(29)-C(30)-C(25)	120.6(3)
C(3)-C(4)-H(4)	120.2	C(18)-C(17)-H(17)	120.5	C(29)-C(30)-H(30)	119.7
C(5)-C(4)-H(4)	120.2	C(16)-C(17)-H(17)	120.5	C(25)-C(30)-H(30)	119.7
C(6)-C(5)-C(4)	119.9(3)	C(13)-C(18)-C(17)	121.8(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.9(3)
C(6)-C(5)-H(5)	120.0	C(13)-C(18)-H(18)	119.1	C(32)-C(31)-P(2)	122.1(2)
C(4)-C(5)-H(5)	120.0	C(17)-C(18)-H(18)	119.1	C(36)-C(31)-P(2)	118.9(2)
C(5)-C(6)-C(1)	122.4(3)	C(20)-C(19)-C(24)	118.8(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.5(3)
C(5)-C(6)-H(6)	118.8	C(20)-C(19)-P(1)	123.4(3)	C(33)-C(32)-H(32)	119.7
C(1)-C(6)-H(6)	118.8	C(24)-C(19)-P(1)	117.7(2)	C(31)-C(32)-H(32)	119.7
C(12)-C(7)-C(8)	116.6(3)	C(21)-C(20)-C(19)	120.6(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(3)
C(12)-C(7)-S(2)	120.7(2)	C(21)-C(20)-H(20)	119.7	C(34)-C(33)-H(33)	119.8
C(8)-C(7)-S(2)	122.6(2)	C(19)-C(20)-H(20)	119.7	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
F(2)-C(8)-C(9)	118.4(3)	C(20)-C(21)-C(22)	119.8(3)	C(33)-C(34)-C(35)	119.8(3)
F(2)-C(8)-C(7)	119.0(3)	C(20)-C(21)-H(21)	120.1	C(33)-C(34)-H(34)	120.1
C(9)-C(8)-C(7)	122.6(3)	C(22)-C(21)-H(21)	120.1	C(35)-C(34)-H(34)	120.1
C(8)-C(9)-C(10)	119.6(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.0(3)	C(36)-C(35)-C(34)	120.2(3)
C(8)-C(9)-H(9)	120.2	C(23)-C(22)-H(22)	120.0	C(36)-C(35)-H(35)	119.9
C(10)-C(9)-H(9)	120.2	C(21)-C(22)-H(22)	120.0	C(34)-C(35)-H(35)	119.9
C(9)-C(10)-C(11)	119.9(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.1(3)	C(35)-C(36)-C(31)	120.2(3)
C(9)-C(10)-H(10)	120.0	C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(35)-C(36)-H(36)	119.9
C(11)-C(10)-H(10)	120.0	C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(31)-C(36)-H(36)	119.9
C(10)-C(11)-C(12)	119.4(3)	C(23)-C(24)-C(19)	120.6(3)	C(42)-C(37)-C(38)	118.7(3)
C(10)-C(11)-H(11)	120.3	C(23)-C(24)-H(24)	119.7	C(42)-C(37)-P(2)	119.5(2)
C(12)-C(11)-H(11)	120.3	C(19)-C(24)-H(24)	119.7	C(38)-C(37)-P(2)	121.7(2)
C(7)-C(12)-C(11)	121.9(3)	C(30)-C(25)-C(26)	118.8(3)	C(39)-C(38)-C(37)	120.9(3)
C(7)-C(12)-H(12)	119.1	C(30)-C(25)-P(1)	123.6(2)	C(39)-C(38)-H(38)	119.6
C(11)-C(12)-H(12)	119.1	C(26)-C(25)-P(1)	117.6(2)	C(37)-C(38)-H(38)	119.6
C(18)-C(13)-C(14)	118.6(3)	C(27)-C(26)-C(25)	120.9(3)	C(40)-C(39)-C(38)	120.2(3)
C(18)-C(13)-P(1)	123.6(2)	C(27)-C(26)-H(26)	119.6	C(40)-C(39)-H(39)	119.9
C(14)-C(13)-P(1)	117.8(2)	C(25)-C(26)-H(26)	119.6	C(38)-C(39)-H(39)	119.9

C(39)-C(40)-C(41)	119.9(3)	P(1)-Ag(2)-Ag(1)	107.37(2)
C(39)-C(40)-H(40)	120.0	S(2)-Ag(2)-Ag(1)	51.370(18)
C(41)-C(40)-H(40)	120.0	S(1)#1-Ag(2)-Ag(1)	141.27(2)
C(40)-C(41)-C(42)	119.8(3)	S(1)-Ag(2)-Ag(1)	51.889(17)
C(40)-C(41)-H(41)	120.1	C(13)-P(1)-C(19)	104.93(14)
C(42)-C(41)-H(41)	120.1	C(13)-P(1)-C(25)	104.20(14)
C(37)-C(42)-C(41)	120.5(3)	C(19)-P(1)-C(25)	102.50(14)
C(37)-C(42)-H(42)	119.8	C(13)-P(1)-Ag(2)	113.79(11)
C(41)-C(42)-H(42)	119.8	C(19)-P(1)-Ag(2)	113.44(11)
C(44)-C(43)-C(48)	118.9(3)	C(25)-P(1)-Ag(2)	116.61(10)
C(44)-C(43)-P(2)	123.6(2)	C(31)-P(2)-C(37)	102.38(14)
C(48)-C(43)-P(2)	117.5(2)	C(31)-P(2)-C(43)	104.12(14)
C(45)-C(44)-C(43)	119.9(3)	C(37)-P(2)-C(43)	104.68(14)
C(45)-C(44)-H(44)	120.1	C(31)-P(2)-Ag(1)	119.51(10)
C(43)-C(44)-H(44)	120.1	C(37)-P(2)-Ag(1)	117.49(11)
C(46)-C(45)-C(44)	120.5(3)	C(43)-P(2)-Ag(1)	107.04(10)
C(46)-C(45)-H(45)	119.7	C(1)-S(1)-Ag(1)	105.88(10)
C(44)-C(45)-H(45)	119.7	C(1)-S(1)-Ag(2)#1	109.36(10)
C(45)-C(46)-C(47)	119.7(3)	Ag(1)-S(1)-Ag(2)#1	141.76(3)
C(45)-C(46)-H(46)	120.1	C(1)-S(1)-Ag(2)	111.93(11)
C(47)-C(46)-H(46)	120.1	Ag(1)-S(1)-Ag(2)	71.94(2)
C(48)-C(47)-C(46)	119.9(3)	Ag(2)#1-S(1)-Ag(2)	81.44(2)
C(48)-C(47)-H(47)	120.0	C(7)-S(2)-Ag(1)	109.63(11)
C(46)-C(47)-H(47)	120.0	C(7)-S(2)-Ag(2)	103.95(11)
C(47)-C(48)-C(43)	121.0(3)	Ag(1)-S(2)-Ag(2)	75.99(2)
C(47)-C(48)-H(48)	119.5		
C(43)-C(48)-H(48)	119.5		
P(2)-Ag(1)-S(2)	137.04(3)		
P(2)-Ag(1)-S(1)	126.91(3)		
S(2)-Ag(1)-S(1)	92.55(3)		
P(2)-Ag(1)-Ag(2)	161.69(2)		
S(2)-Ag(1)-Ag(2)	52.640(19)		
S(1)-Ag(1)-Ag(2)	56.171(18)		
P(1)-Ag(2)-S(2)	125.02(3)		
P(1)-Ag(2)-S(1)#1	109.32(3)		
S(2)-Ag(2)-S(1)#1	112.61(3)		
P(1)-Ag(2)-S(1)	118.77(3)		
S(2)-Ag(2)-S(1)	88.32(2)		
S(1)#1-Ag(2)-S(1)	98.56(2)		

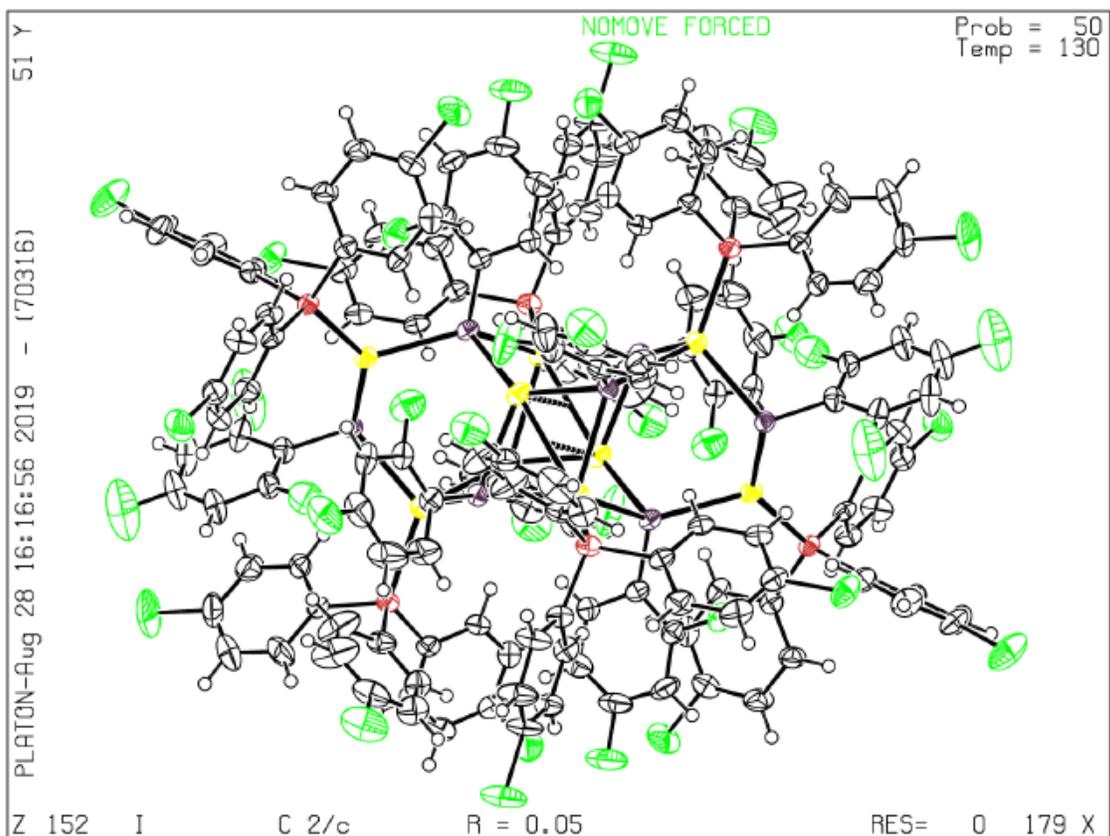


Table 12. Estructura refinada para el compuesto A24F2 y datos cristalograficos

Empirical formula	C156 H94 Ag8 Cl18 F18 P6 S8	
Peso	4253.67	
Temperatura	130(2) K	
Longitud de onda	1.54184 Å	
Sistema cristalino	Monoclinic	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensiones de la celda unidad	a = 32.8597(15) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 17.0580(9) Å	$\beta = 101.256(5)^\circ$.
	c = 30.1795(15) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	16590.8(14) Å ³	
Z		4
Densidad (calcula)	1.703 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	12.152 mm ⁻¹	
F(000)		8368

Tamaño del crista	0.430 x 0.350 x 0.170 mm ³	
Rango para la recolección de datos	3.409 to 73.570°.	
Indice de rango	-40<=h<=21, -21<=k<=20, -28<=l<=37	
Reflexiones colectadas		32798
Reflexiones independientes	16292 [R(int) = 0.0617]	
Ángulo complementario a theta = 25.242°	99.8 %	
Corrección de la absorción	Analytical	
Max y min de transmisión	0.247 and 0.065	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parametros	16292 / 1 / 958	
Exactitud de ajuste en F ²		1.059
R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1189	
Indice R (todos los datos)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1437	
Coefficiente de extinción	n/a	
Mayor diferencia de pico y agujero	2.408 and -1.859 e.Å ⁻³	

C(1)-C(2)	1.370(10)	C(20)-C(21)	1.391(10)	C(39)-H(39)	0.9500
C(1)-C(6)	1.418(10)	C(20)-H(20)	0.9500	C(40)-C(41)	1.339(17)
C(1)-S(3)	1.766(7)	C(21)-C(22)	1.384(11)	C(40)-Cl(5)	1.752(8)
C(2)-F(1)	1.360(9)	C(21)-H(21)	0.9500	C(41)-C(42)	1.436(15)
C(2)-C(3)	1.368(12)	C(22)-C(23)	1.382(12)	C(41)-H(41)	0.9500
C(3)-C(4)	1.387(15)	C(22)-Cl(3)	1.740(8)	C(42)-H(42)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500	C(23)-C(24)	1.371(11)	C(43)-C(44)	1.377(11)
C(4)-C(5)	1.352(14)	C(23)-H(23)	0.9500	C(43)-C(48)	1.401(11)
C(4)-F(2)	1.371(10)	C(24)-H(24)	0.9500	C(43)-P(2)	1.828(7)
C(5)-C(6)	1.387(11)	C(25)-C(26)	1.370(11)	C(44)-C(45)	1.355(12)
C(5)-H(5)	0.9500	C(25)-C(30)	1.385(11)	C(44)-H(44)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500	C(25)-S(2)	1.772(7)	C(45)-C(46)	1.355(15)
C(7)-C(8)	1.395(10)	C(26)-F(3)	1.317(10)	C(45)-H(45)	0.9500
C(7)-C(12)	1.400(10)	C(26)-C(27)	1.395(10)	C(46)-C(47)	1.33(2)
C(7)-P(1)	1.814(7)	C(27)-C(28)	1.398(14)	C(46)-Cl(6)	1.730(10)
C(8)-C(9)	1.350(11)	C(27)-H(27)	0.9500	C(47)-C(48)	1.413(19)
C(8)-H(8)	0.9500	C(28)-C(29)	1.351(15)	C(47)-H(47)	0.9500
C(9)-C(10)	1.381(12)	C(28)-F(4)	1.364(11)	C(48)-H(48)	0.9500
C(9)-H(9)	0.9500	C(29)-C(30)	1.358(12)	C(49)-C(50)	1.367(11)
C(10)-C(11)	1.379(12)	C(29)-H(29)	0.9500	C(49)-C(54)	1.384(10)
C(10)-Cl(1)	1.743(7)	C(30)-F(5)	1.251(13)	C(49)-S(1)	1.774(6)
C(11)-C(12)	1.424(10)	C(31)-C(32)	1.376(10)	C(50)-F(6)	1.345(10)
C(11)-H(11)	0.9500	C(31)-C(36)	1.385(10)	C(50)-C(51)	1.409(12)
C(12)-H(12)	0.9500	C(31)-P(2)	1.821(7)	C(51)-C(52)	1.354(14)
C(13)-C(18)	1.388(10)	C(32)-C(33)	1.379(11)	C(51)-H(51)	0.9500
C(13)-C(14)	1.402(9)	C(32)-H(32)	0.9500	C(52)-F(7)	1.360(10)
C(13)-P(1)	1.819(7)	C(33)-C(34)	1.378(11)	C(52)-C(53)	1.377(14)
C(14)-C(15)	1.383(10)	C(33)-H(33)	0.9500	C(53)-C(54)	1.388(11)
C(14)-H(14)	0.9500	C(34)-C(35)	1.388(11)	C(53)-H(53)	0.9500
C(15)-C(16)	1.393(11)	C(34)-Cl(4)	1.743(8)	C(54)-H(54)	0.9500
C(15)-H(15)	0.9500	C(35)-C(36)	1.386(11)	C(55)-C(56)	1.376(11)
C(16)-C(17)	1.418(12)	C(35)-H(35)	0.9500	C(55)-C(60)	1.390(11)
C(16)-Cl(2)	1.733(8)	C(36)-H(36)	0.9500	C(55)-S(4)	1.784(7)
C(17)-C(18)	1.372(11)	C(37)-C(38)	1.364(12)	C(56)-F(8)	1.306(10)
C(17)-H(17)	0.9500	C(37)-C(42)	1.374(13)	C(56)-C(57)	1.374(11)
C(18)-H(18)	0.9500	C(37)-P(2)	1.836(7)	C(57)-C(58)	1.355(14)
C(19)-C(20)	1.384(10)	C(38)-C(39)	1.391(12)	C(57)-H(57)	0.9500
C(19)-C(24)	1.389(10)	C(38)-H(38)	0.9500	C(58)-C(59)	1.359(15)
C(19)-P(1)	1.827(7)	C(39)-C(40)	1.360(14)	C(58)-F(9)	1.365(9)

C(59)-C(60)	1.417(13)	Ag(1)-S(3)#1	2.4500(16)
C(59)-H(59)	0.9500	Ag(1)-S(1)	2.4999(15)
C(60)-H(60)	0.9500	Ag(1)-S(4)	2.6006(17)
C(61)-C(62)	1.377(10)	Ag(1)-Ag(2)	3.0025(7)
C(61)-C(66)	1.401(10)	Ag(1)-Ag(1)#1	3.2378(10)
C(61)-P(3)	1.823(7)	Ag(2)-P(3)	2.4314(16)
C(62)-C(63)	1.416(10)	Ag(2)-S(3)	2.5814(16)
C(62)-H(62)	0.9500	Ag(2)-S(4)	2.6279(16)
C(63)-C(64)	1.363(10)	Ag(2)-S(1)	2.6883(16)
C(63)-H(63)	0.9500	Ag(3)-P(2)	2.4357(17)
C(64)-C(65)	1.369(12)	Ag(3)-S(2)	2.5590(16)
C(64)-Cl(7)	1.747(8)	Ag(3)-S(1)	2.6152(15)
C(65)-C(66)	1.390(13)	Ag(3)-S(4)#1	2.6840(16)
C(65)-H(65)	0.9500	Ag(4)-P(1)	2.3946(16)
C(66)-H(66)	0.9500	Ag(4)-S(2)	2.4369(15)
C(67)-C(72)	1.386(10)	Ag(4)-S(3)	2.5353(16)
C(67)-C(68)	1.394(10)		
C(67)-P(3)	1.826(7)		
C(68)-C(69)	1.392(10)		
C(68)-H(68)	0.9500		
C(69)-C(70)	1.374(11)		
C(69)-H(69)	0.9500		
C(70)-C(71)	1.391(11)		
C(70)-Cl(8)	1.743(7)		
C(71)-C(72)	1.386(11)		
C(71)-H(71)	0.9500		
C(72)-H(72)	0.9500		
C(73)-C(78)	1.377(12)		
C(73)-C(74)	1.381(10)		
C(73)-P(3)	1.826(8)		
C(74)-C(75)	1.401(13)		
C(74)-H(74)	0.9500		
C(75)-C(76)	1.380(14)		
C(75)-H(75)	0.9500		
C(76)-C(77)	1.394(13)		
C(76)-Cl(9)	1.736(8)		
C(77)-C(78)	1.391(12)		
C(77)-H(77)	0.9500		
C(78)-H(78)	0.9500		

C(2)-C(1)-C(6)	116.2(7)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(7)	C(26)-C(27)-C(28)	115.2(8)
C(2)-C(1)-S(3)	122.0(5)	C(15)-C(14)-H(14)	119.7	C(26)-C(27)-H(27)	122.4
C(6)-C(1)-S(3)	121.8(6)	C(13)-C(14)-H(14)	119.7	C(28)-C(27)-H(27)	122.4
F(1)-C(2)-C(3)	117.1(7)	C(14)-C(15)-C(16)	119.6(7)	C(29)-C(28)-F(4)	119.8(10)
F(1)-C(2)-C(1)	118.2(7)	C(14)-C(15)-H(15)	120.2	C(29)-C(28)-C(27)	123.8(8)
C(3)-C(2)-C(1)	124.7(7)	C(16)-C(15)-H(15)	120.2	F(4)-C(28)-C(27)	116.2(10)
C(2)-C(3)-C(4)	116.3(8)	C(15)-C(16)-C(17)	120.6(7)	C(28)-C(29)-C(30)	117.1(9)
C(2)-C(3)-H(3)	121.8	C(15)-C(16)-Cl(2)	119.1(6)	C(28)-C(29)-H(29)	121.5
C(4)-C(3)-H(3)	121.8	C(17)-C(16)-Cl(2)	120.2(6)	C(30)-C(29)-H(29)	121.5
C(5)-C(4)-F(2)	120.5(9)	C(18)-C(17)-C(16)	117.9(7)	F(5)-C(30)-C(29)	115.7(9)
C(5)-C(4)-C(3)	123.0(8)	C(18)-C(17)-H(17)	121.1	F(5)-C(30)-C(25)	119.9(8)
F(2)-C(4)-C(3)	116.5(9)	C(16)-C(17)-H(17)	121.1	C(29)-C(30)-C(25)	124.4(8)
C(4)-C(5)-C(6)	119.0(8)	C(17)-C(18)-C(13)	122.8(7)	C(32)-C(31)-C(36)	118.9(7)
C(4)-C(5)-H(5)	120.5	C(17)-C(18)-H(18)	118.6	C(32)-C(31)-P(2)	122.7(5)
C(6)-C(5)-H(5)	120.5	C(13)-C(18)-H(18)	118.6	C(36)-C(31)-P(2)	118.3(5)
C(5)-C(6)-C(1)	120.7(7)	C(20)-C(19)-C(24)	119.9(6)	C(33)-C(32)-C(31)	121.2(6)
C(5)-C(6)-H(6)	119.6	C(20)-C(19)-P(1)	121.6(5)	C(33)-C(32)-H(32)	119.4
C(1)-C(6)-H(6)	119.6	C(24)-C(19)-P(1)	118.4(6)	C(31)-C(32)-H(32)	119.4
C(8)-C(7)-C(12)	119.1(7)	C(19)-C(20)-C(21)	120.5(6)	C(32)-C(33)-C(34)	119.1(7)
C(8)-C(7)-P(1)	117.4(5)	C(19)-C(20)-H(20)	119.8	C(32)-C(33)-H(33)	120.4
C(12)-C(7)-P(1)	123.5(5)	C(21)-C(20)-H(20)	119.8	C(34)-C(33)-H(33)	120.4
C(9)-C(8)-C(7)	121.6(7)	C(22)-C(21)-C(20)	118.2(7)	C(33)-C(34)-C(35)	121.3(7)
C(9)-C(8)-H(8)	119.2	C(22)-C(21)-H(21)	120.9	C(33)-C(34)-Cl(4)	118.9(6)
C(7)-C(8)-H(8)	119.2	C(20)-C(21)-H(21)	120.9	C(35)-C(34)-Cl(4)	119.8(6)
C(8)-C(9)-C(10)	119.9(7)	C(23)-C(22)-C(21)	121.7(7)	C(34)-C(35)-C(36)	118.2(7)
C(8)-C(9)-H(9)	120.1	C(23)-C(22)-Cl(3)	119.6(6)	C(34)-C(35)-H(35)	120.9
C(10)-C(9)-H(9)	120.1	C(21)-C(22)-Cl(3)	118.6(6)	C(36)-C(35)-H(35)	120.9
C(9)-C(10)-C(11)	121.4(7)	C(24)-C(23)-C(22)	119.4(7)	C(31)-C(36)-C(35)	121.3(7)
C(9)-C(10)-Cl(1)	120.2(6)	C(24)-C(23)-H(23)	120.3	C(31)-C(36)-H(36)	119.3
C(11)-C(10)-Cl(1)	118.4(6)	C(22)-C(23)-H(23)	120.3	C(35)-C(36)-H(36)	119.3
C(10)-C(11)-C(12)	118.7(7)	C(23)-C(24)-C(19)	120.2(7)	C(38)-C(37)-C(42)	120.6(8)
C(10)-C(11)-H(11)	120.6	C(23)-C(24)-H(24)	119.9	C(38)-C(37)-P(2)	123.8(6)
C(12)-C(11)-H(11)	120.6	C(19)-C(24)-H(24)	119.9	C(42)-C(37)-P(2)	115.6(7)
C(7)-C(12)-C(11)	119.3(7)	C(26)-C(25)-C(30)	115.7(7)	C(37)-C(38)-C(39)	120.4(8)
C(7)-C(12)-H(12)	120.4	C(26)-C(25)-S(2)	123.0(6)	C(37)-C(38)-H(38)	119.8
C(11)-C(12)-H(12)	120.4	C(30)-C(25)-S(2)	121.3(6)	C(39)-C(38)-H(38)	119.8
C(18)-C(13)-C(14)	118.4(7)	F(3)-C(26)-C(25)	120.1(6)	C(40)-C(39)-C(38)	118.8(9)
C(18)-C(13)-P(1)	119.2(5)	F(3)-C(26)-C(27)	115.9(8)	C(40)-C(39)-H(39)	120.6
C(14)-C(13)-P(1)	122.4(5)	C(25)-C(26)-C(27)	123.8(8)	C(38)-C(39)-H(39)	120.6

C(41)-C(40)-C(39)	122.8(8)	C(52)-C(53)-C(54)	117.5(7)	C(65)-C(66)-C(61)	120.8(8)
C(41)-C(40)-Cl(5)	117.1(8)	C(52)-C(53)-H(53)	121.2	C(65)-C(66)-H(66)	119.6
C(39)-C(40)-Cl(5)	120.1(9)	C(54)-C(53)-H(53)	121.2	C(61)-C(66)-H(66)	119.6
C(40)-C(41)-C(42)	118.6(9)	C(53)-C(54)-C(49)	122.5(8)	C(72)-C(67)-C(68)	119.4(7)
C(40)-C(41)-H(41)	120.7	C(53)-C(54)-H(54)	118.7	C(72)-C(67)-P(3)	122.8(5)
C(42)-C(41)-H(41)	120.7	C(49)-C(54)-H(54)	118.7	C(68)-C(67)-P(3)	117.7(5)
C(37)-C(42)-C(41)	118.6(11)	C(56)-C(55)-C(60)	117.1(7)	C(69)-C(68)-C(67)	120.5(6)
C(37)-C(42)-H(42)	120.7	C(56)-C(55)-S(4)	124.0(6)	C(69)-C(68)-H(68)	119.7
C(41)-C(42)-H(42)	120.7	C(60)-C(55)-S(4)	118.9(6)	C(67)-C(68)-H(68)	119.7
C(44)-C(43)-C(48)	116.0(8)	F(8)-C(56)-C(55)	119.8(6)	C(70)-C(69)-C(68)	119.3(6)
C(44)-C(43)-P(2)	119.5(5)	F(8)-C(56)-C(57)	115.8(8)	C(70)-C(69)-H(69)	120.4
C(48)-C(43)-P(2)	124.5(7)	C(55)-C(56)-C(57)	124.4(8)	C(68)-C(69)-H(69)	120.4
C(45)-C(44)-C(43)	122.8(8)	C(58)-C(57)-C(56)	117.8(8)	C(69)-C(70)-C(71)	120.8(7)
C(45)-C(44)-H(44)	118.6	C(58)-C(57)-H(57)	121.1	C(69)-C(70)-Cl(8)	120.0(6)
C(43)-C(44)-H(44)	118.6	C(56)-C(57)-H(57)	121.1	C(71)-C(70)-Cl(8)	119.2(6)
C(46)-C(45)-C(44)	120.8(10)	C(57)-C(58)-C(59)	121.0(8)	C(72)-C(71)-C(70)	119.8(7)
C(46)-C(45)-H(45)	119.6	C(57)-C(58)-F(9)	119.7(9)	C(72)-C(71)-H(71)	120.1
C(44)-C(45)-H(45)	119.6	C(59)-C(58)-F(9)	119.2(9)	C(70)-C(71)-H(71)	120.1
C(47)-C(46)-C(45)	119.5(10)	C(58)-C(59)-C(60)	121.1(9)	C(71)-C(72)-C(67)	120.0(7)
C(47)-C(46)-Cl(6)	118.7(9)	C(58)-C(59)-H(59)	119.5	C(71)-C(72)-H(72)	120.0
C(45)-C(46)-Cl(6)	121.5(11)	C(60)-C(59)-H(59)	119.5	C(67)-C(72)-H(72)	120.0
C(46)-C(47)-C(48)	120.8(10)	C(55)-C(60)-C(59)	118.6(9)	C(78)-C(73)-C(74)	118.3(8)
C(46)-C(47)-H(47)	119.6	C(55)-C(60)-H(60)	120.7	C(78)-C(73)-P(3)	116.5(5)
C(48)-C(47)-H(47)	119.6	C(59)-C(60)-H(60)	120.7	C(74)-C(73)-P(3)	125.2(7)
C(43)-C(48)-C(47)	119.8(11)	C(62)-C(61)-C(66)	119.2(7)	C(73)-C(74)-C(75)	120.7(9)
C(43)-C(48)-H(48)	120.1	C(62)-C(61)-P(3)	117.6(5)	C(73)-C(74)-H(74)	119.7
C(47)-C(48)-H(48)	120.1	C(66)-C(61)-P(3)	123.0(6)	C(75)-C(74)-H(74)	119.7
C(50)-C(49)-C(54)	116.6(7)	C(61)-C(62)-C(63)	119.9(6)	C(76)-C(75)-C(74)	119.5(7)
C(50)-C(49)-S(1)	123.9(6)	C(61)-C(62)-H(62)	120.1	C(76)-C(75)-H(75)	120.3
C(54)-C(49)-S(1)	119.5(6)	C(63)-C(62)-H(62)	120.1	C(74)-C(75)-H(75)	120.3
F(6)-C(50)-C(49)	119.2(7)	C(64)-C(63)-C(62)	119.1(7)	C(75)-C(76)-C(77)	121.1(8)
F(6)-C(50)-C(51)	117.3(8)	C(64)-C(63)-H(63)	120.5	C(75)-C(76)-Cl(9)	120.8(7)
C(49)-C(50)-C(51)	123.4(8)	C(62)-C(63)-H(63)	120.5	C(77)-C(76)-Cl(9)	118.2(7)
C(52)-C(51)-C(50)	116.7(9)	C(63)-C(64)-C(65)	122.3(7)	C(76)-C(77)-C(78)	117.5(9)
C(52)-C(51)-H(51)	121.7	C(63)-C(64)-Cl(7)	118.8(6)	C(76)-C(77)-H(77)	121.2
C(50)-C(51)-H(51)	121.7	C(65)-C(64)-Cl(7)	118.9(6)	C(78)-C(77)-H(77)	121.2
C(51)-C(52)-F(7)	118.1(9)	C(64)-C(65)-C(66)	118.7(7)	C(73)-C(78)-C(77)	122.9(8)
C(51)-C(52)-C(53)	123.2(8)	C(64)-C(65)-H(65)	120.6	C(73)-C(78)-H(78)	118.5
F(7)-C(52)-C(53)	118.6(8)	C(66)-C(65)-H(65)	120.6	C(77)-C(78)-H(78)	118.5

S(3)#1-Ag(1)-S(1)	134.23(5)	C(43)-P(2)-Ag(3)	115.2(2)
S(3)#1-Ag(1)-S(4)	112.28(5)	C(37)-P(2)-Ag(3)	112.2(3)
S(1)-Ag(1)-S(4)	112.80(5)	C(61)-P(3)-C(73)	106.3(3)
S(3)#1-Ag(1)-Ag(2)	163.02(4)	C(61)-P(3)-C(67)	101.4(3)
S(1)-Ag(1)-Ag(2)	57.63(4)	C(73)-P(3)-C(67)	104.3(3)
S(4)-Ag(1)-Ag(2)	55.38(4)	C(61)-P(3)-Ag(2)	112.3(2)
S(3)#1-Ag(1)-Ag(1)#1	100.44(4)	C(73)-P(3)-Ag(2)	115.4(2)
S(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	81.95(4)	C(67)-P(3)-Ag(2)	115.7(2)
S(4)-Ag(1)-Ag(1)#1	77.47(4)	C(49)-S(1)-Ag(1)	114.5(2)
Ag(2)-Ag(1)-Ag(1)#1	66.853(19)	C(49)-S(1)-Ag(3)	112.6(2)
P(3)-Ag(2)-S(3)	113.57(6)	Ag(1)-S(1)-Ag(3)	120.51(6)
P(3)-Ag(2)-S(4)	119.76(5)	C(49)-S(1)-Ag(2)	105.4(2)
S(3)-Ag(2)-S(4)	107.46(5)	Ag(1)-S(1)-Ag(2)	70.61(4)
P(3)-Ag(2)-S(1)	112.90(5)	Ag(3)-S(1)-Ag(2)	126.79(6)
S(3)-Ag(2)-S(1)	93.76(5)	C(25)-S(2)-Ag(4)	102.6(2)
S(4)-Ag(2)-S(1)	106.10(5)	C(25)-S(2)-Ag(3)	109.9(3)
P(3)-Ag(2)-Ag(1)	141.03(5)	Ag(4)-S(2)-Ag(3)	106.49(6)
S(3)-Ag(2)-Ag(1)	103.75(4)	C(1)-S(3)-Ag(1)#1	113.5(2)
S(4)-Ag(2)-Ag(1)	54.53(4)	C(1)-S(3)-Ag(4)	112.8(2)
S(1)-Ag(2)-Ag(1)	51.76(4)	Ag(1)#1-S(3)-Ag(4)	103.29(6)
P(2)-Ag(3)-S(2)	116.80(5)	C(1)-S(3)-Ag(2)	103.6(2)
P(2)-Ag(3)-S(1)	125.49(6)	Ag(1)#1-S(3)-Ag(2)	86.33(5)
S(2)-Ag(3)-S(1)	97.50(5)	Ag(4)-S(3)-Ag(2)	133.85(6)
P(2)-Ag(3)-S(4)#1	114.15(6)	C(55)-S(4)-Ag(1)	106.1(3)
S(2)-Ag(3)-S(4)#1	114.42(5)	C(55)-S(4)-Ag(2)	101.9(2)
S(1)-Ag(3)-S(4)#1	83.84(5)	Ag(1)-S(4)-Ag(2)	70.09(4)
P(1)-Ag(4)-S(2)	136.54(5)	C(55)-S(4)-Ag(3)#1	109.8(2)
P(1)-Ag(4)-S(3)	120.30(5)	Ag(1)-S(4)-Ag(3)#1	108.16(6)
S(2)-Ag(4)-S(3)	101.95(5)	Ag(2)-S(4)-Ag(3)#1	147.03(6)
C(7)-P(1)-C(13)	104.0(3)		
C(7)-P(1)-C(19)	106.3(3)		
C(13)-P(1)-C(19)	102.9(3)		
C(7)-P(1)-Ag(4)	112.0(2)		
C(13)-P(1)-Ag(4)	119.7(2)		
C(19)-P(1)-Ag(4)	110.7(2)		
C(31)-P(2)-C(43)	101.6(3)		
C(31)-P(2)-C(37)	105.3(3)		
C(43)-P(2)-C(37)	103.5(4)		
C(31)-P(2)-Ag(3)	117.5(2)		

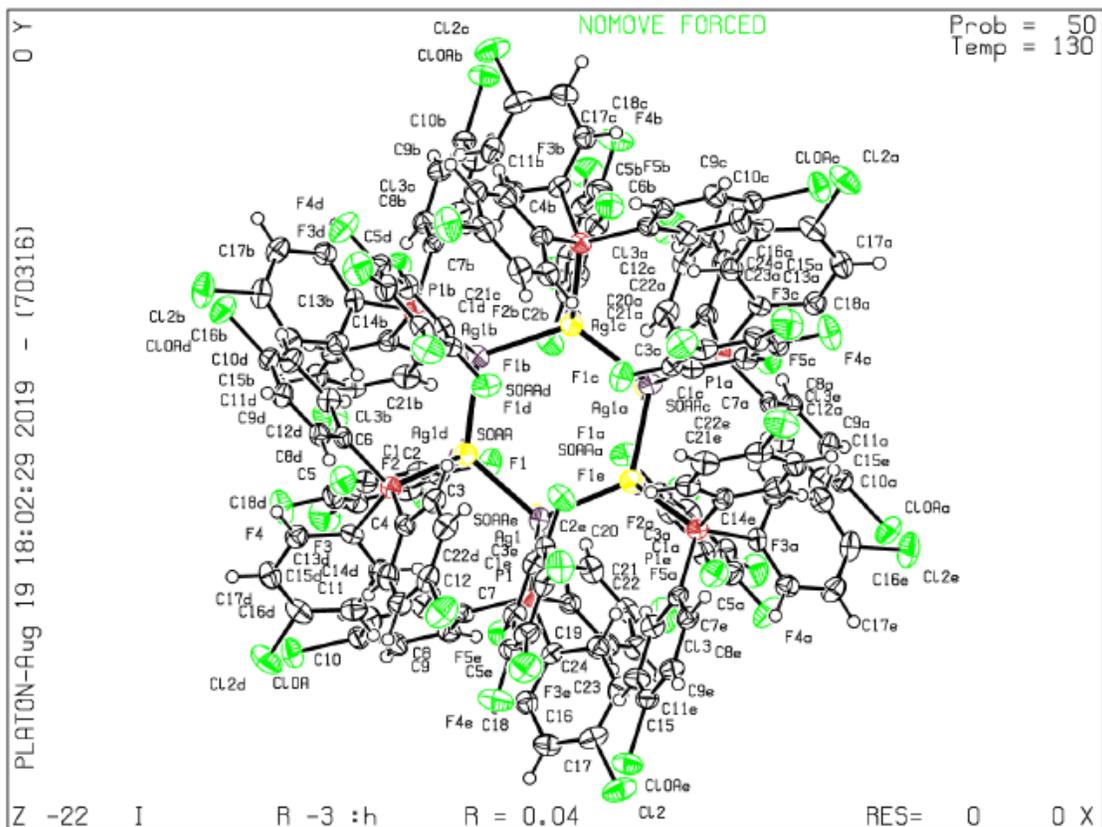


Table 15. Estructura refinada para el compuesto CF5 y datos cristalograficos

Empirical formula	C144 H72 Ag6 Cl18 F30 P6 S6	
Peso	4035.51	
Temperatura	130(2) K	
Longitud de onda	1.54184 Å	
Sistema cristalino	Trigonal	
Grupo espacial	R -3 :H	
Dimensiones de la celda unidad	a = 17.712(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17.712(2) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 43.792(6) Å	$\gamma = 120^\circ$
Volumen	11898(3) Å ³	
Z		3
Densidad (calcula)	1.690 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	10.655 mm ⁻¹	
F(000)		5940
Tamaño del crista	0.420 x 0.330 x 0.330 mm ³	
Rango para la recolección de datos	3.518 to 73.652°	

Indice de rango	-19<=h<=21, -21<=k<=14, -54<=l<=53	
Reflexiones colectadas		19415
Reflexiones independientes	5240 [R(int) = 0.0723]	
Ángulo complementario a theta = 25.242°	99.9 %	
Corrección de la absorción	Analytical	
Max y min de transmisión	0.188 and 0.048	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ₂	
Datos / restricciones / parametros	5240 / 0 / 316	
Exactitud de ajuste en F ₂		1.019
R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0984	
Indice R (todos los datos)	R1 = 0.0707, wR2 = 0.1120	
Coefficiente de extinción	n/a	
Mayor diferencia de pico y agujero	0.613 and -1.167 e.Å ⁻³	

C(1)-C(2)	1.393(7)	C(20)-C(21)	1.389(7)
C(1)-C(6)	1.394(7)	C(20)-H(20)	0.9500
C(1)-S(0AA)	1.757(5)	C(21)-C(22)	1.392(8)
C(2)-F(1)	1.342(6)	C(21)-H(21)	0.9500
C(2)-C(3)	1.372(7)	C(22)-C(23)	1.367(8)
C(3)-F(2)	1.348(6)	C(22)-Cl(3)	1.728(5)
C(3)-C(4)	1.375(8)	C(23)-C(24)	1.408(7)
C(4)-F(3)	1.340(6)	C(23)-H(23)	0.9500
C(4)-C(5)	1.382(8)	C(24)-H(24)	0.9500
C(5)-F(4)	1.344(6)	Ag(1)-P(1)	2.4485(13)
C(5)-C(6)	1.370(7)	Ag(1)-S(0AA)#1	2.5191(13)
C(6)-F(5)	1.353(6)	Ag(1)-S(0AA)	2.5200(13)
C(7)-C(12)	1.381(7)	C(2)-C(1)-C(6)	114.9(5)
C(7)-C(8)	1.395(6)	C(2)-C(1)-S(0AA)	122.0(4)
C(7)-P(1)	1.824(5)	C(6)-C(1)-S(0AA)	123.1(4)
C(8)-C(9)	1.393(7)	F(1)-C(2)-C(3)	117.0(4)
C(8)-H(8)	0.9500	F(1)-C(2)-C(1)	120.0(4)
C(9)-C(10)	1.381(7)	C(3)-C(2)-C(1)	122.9(5)
C(9)-H(9)	0.9500	F(2)-C(3)-C(2)	120.9(5)
C(10)-C(11)	1.375(7)		
C(10)-Cl(0A)	1.741(5)		
C(11)-C(12)	1.402(7)		
C(11)-H(11)	0.9500		
C(12)-H(12)	0.9500		
C(13)-C(14)	1.388(7)		
C(13)-C(18)	1.392(7)		
C(13)-P(1)	1.821(5)		
C(14)-C(15)	1.380(7)		
C(14)-H(14)	0.9500		
C(15)-C(16)	1.375(8)		
C(15)-H(15)	0.9500		
C(16)-C(17)	1.364(8)		
C(16)-Cl(2)	1.747(6)		
C(17)-C(18)	1.395(8)		
C(17)-H(17)	0.9500		
C(18)-H(18)	0.9500		
C(19)-C(24)	1.393(7)		
C(19)-C(20)	1.393(7)		
C(19)-P(1)	1.815(5)		

F(2)-C(3)-C(4)	118.9(5)	C(16)-C(15)-C(14)	118.9(5)	C(13)-P(1)-C(7)	104.2(2)
C(2)-C(3)-C(4)	120.2(5)	C(16)-C(15)-H(15)	120.6	C(19)-P(1)-Ag(1)	118.66(17)
F(3)-C(4)-C(3)	120.8(5)	C(14)-C(15)-H(15)	120.6	C(13)-P(1)-Ag(1)	110.03(16)
F(3)-C(4)-C(5)	120.4(5)	C(17)-C(16)-C(15)	122.2(5)	C(7)-P(1)-Ag(1)	115.12(17)
C(3)-C(4)-C(5)	118.8(5)	C(17)-C(16)-Cl(2)	119.4(5)	C(1)-S(OAA)-Ag(1)#2	101.34(16)
F(4)-C(5)-C(6)	120.5(5)	C(15)-C(16)-Cl(2)	118.3(5)	C(1)-S(OAA)-Ag(1)	101.50(17)
F(4)-C(5)-C(4)	119.5(5)	C(16)-C(17)-C(18)	118.7(5)	Ag(1)#2-S(OAA)-Ag(1)	112.89(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.0(5)	C(16)-C(17)-H(17)	120.6		
F(5)-C(6)-C(5)	117.4(5)	C(18)-C(17)-H(17)	120.6		
F(5)-C(6)-C(1)	119.5(5)	C(13)-C(18)-C(17)	120.3(5)		
C(5)-C(6)-C(1)	123.1(5)	C(13)-C(18)-H(18)	119.8		
C(12)-C(7)-C(8)	119.0(5)	C(17)-C(18)-H(18)	119.8		
C(12)-C(7)-P(1)	116.2(4)	C(24)-C(19)-C(20)	118.4(5)		
C(8)-C(7)-P(1)	124.8(4)	C(24)-C(19)-P(1)	122.6(4)		
C(9)-C(8)-C(7)	121.0(5)	C(20)-C(19)-P(1)	118.9(4)		
C(9)-C(8)-H(8)	119.5	C(21)-C(20)-C(19)	121.8(5)		
C(7)-C(8)-H(8)	119.5	C(21)-C(20)-H(20)	119.1		
C(10)-C(9)-C(8)	118.4(5)	C(19)-C(20)-H(20)	119.1		
C(10)-C(9)-H(9)	120.8	C(20)-C(21)-C(22)	118.4(5)		
C(8)-C(9)-H(9)	120.8	C(20)-C(21)-H(21)	120.8		
C(11)-C(10)-C(9)	122.3(5)	C(22)-C(21)-H(21)	120.8		
C(11)-C(10)-Cl(OA)	118.4(4)	C(23)-C(22)-C(21)	121.4(5)		
C(9)-C(10)-Cl(OA)	119.4(4)	C(23)-C(22)-Cl(3)	119.4(5)		
C(10)-C(11)-C(12)	118.5(5)	C(21)-C(22)-Cl(3)	119.2(4)		
C(10)-C(11)-H(11)	120.7	C(22)-C(23)-C(24)	119.6(5)		
C(12)-C(11)-H(11)	120.7	C(22)-C(23)-H(23)	120.2		
C(7)-C(12)-C(11)	120.9(5)	C(24)-C(23)-H(23)	120.2		
C(7)-C(12)-H(12)	119.5	C(19)-C(24)-C(23)	120.3(5)		
C(11)-C(12)-H(12)	119.5	C(19)-C(24)-H(24)	119.9		
C(14)-C(13)-C(18)	119.0(5)	C(23)-C(24)-H(24)	119.9		
C(14)-C(13)-P(1)	116.9(4)	P(1)-Ag(1)-S(OAA)#1	115.75(4)		
C(18)-C(13)-P(1)	124.1(4)	P(1)-Ag(1)-S(OAA)	121.60(4)		
C(15)-C(14)-C(13)	120.8(5)	S(OAA)#1-Ag(1)-S(OAA)	121.28(5)		
C(15)-C(14)-H(14)	119.6	C(19)-P(1)-C(13)	102.9(2)		
C(13)-C(14)-H(14)	119.6	C(19)-P(1)-C(7)	104.3(2)		

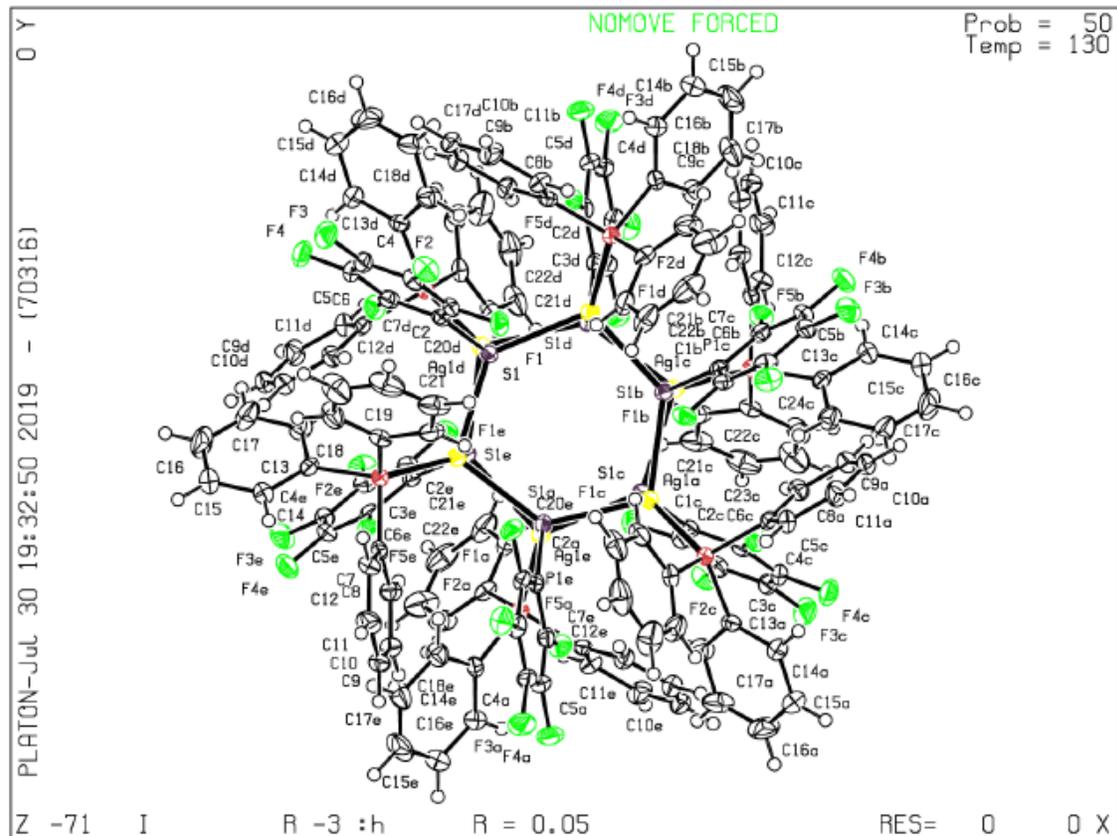


Table 18. Estructura refinada para el compuesto CF5 y datos cristalográficos

Empirical formula	C144 H90 Ag6 F30 P6 S6	
Peso	3415.55	
Temperatura	130(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Trigonal	
Grupo espacial	R -3 :H	
Dimensiones de la celda unidad	a = 27.6753(15) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 27.6753(15) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 15.1069(10) Å	$\gamma = 120^\circ$
Volumen	10020.5(13) Å ³	
Z		3
Densidad (calcula)	1.698 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.122 mm ⁻¹	
F(000)		5076
Tamaño del crista	0.450 x 0.360 x 0.130 mm ³	
Rango para la recolección de datos	3.348 to 29.604°	
Indice de rango	-35<=h<=28, -25<=k<=37, -20<=l<=15	
Reflexiones colectadas		10934

Reflexiones independientes	5253 [R(int) = 0.0494]	
Ángulo complementario a theta = 25.242°	99.7 %	
Corrección de la absorción	Analytical	
Max y min de transmisión	0.863 and 0.703	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	
Datos / restricciones / parametros	5253 / 0 / 289	
Exactitud de ajuste en F ²		1.062
R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1033	
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1206	
Coefficiente de extinción	n/a	
Mayor diferencia de pico y agujero	1.415 and -1.080 e.Å ⁻³	

C(1)-C(2)	1.398(5)	C(20)-C(21)	1.397(6)
C(1)-C(6)	1.400(5)	C(20)-H(20)	0.9500
C(1)-S(1)	1.757(4)	C(21)-C(22)	1.364(7)
C(2)-F(1)	1.345(4)	C(21)-H(21)	0.9500
C(2)-C(3)	1.364(5)	C(22)-C(23)	1.369(7)
C(3)-F(2)	1.347(4)	C(22)-H(22)	0.9500
C(3)-C(4)	1.372(5)	C(23)-C(24)	1.390(6)
C(4)-F(3)	1.348(4)	C(23)-H(23)	0.9500
C(4)-C(5)	1.375(6)	C(24)-H(24)	0.9500
C(5)-F(4)	1.353(4)	Ag(1)-P(1)	2.4122(10)
C(5)-C(6)	1.372(5)	Ag(1)-S(1)#1	2.6065(9)
C(6)-F(5)	1.338(4)	Ag(1)-S(1)	2.6068(9)
C(7)-C(12)	1.388(5)	Ag(1)-S(1)#2	2.6952(10)
C(7)-C(8)	1.391(5)		
C(7)-P(1)	1.826(4)	C(2)-C(1)-C(6)	114.9(3)
C(8)-C(9)	1.379(5)	C(2)-C(1)-S(1)	122.3(3)
C(8)-H(8)	0.9500	C(6)-C(1)-S(1)	122.8(3)
C(9)-C(10)	1.374(6)	F(1)-C(2)-C(3)	117.8(3)
C(9)-H(9)	0.9500	F(1)-C(2)-C(1)	119.1(3)
C(10)-C(11)	1.380(6)	C(3)-C(2)-C(1)	123.1(3)
C(10)-H(10)	0.9500	F(2)-C(3)-C(2)	120.6(4)
C(11)-C(12)	1.401(6)		
C(11)-H(11)	0.9500		
C(12)-H(12)	0.9500		
C(13)-C(14)	1.385(5)		
C(13)-C(18)	1.400(5)		
C(13)-P(1)	1.819(4)		
C(14)-C(15)	1.386(6)		
C(14)-H(14)	0.9500		
C(15)-C(16)	1.387(7)		
C(15)-H(15)	0.9500		
C(16)-C(17)	1.377(7)		
C(16)-H(16)	0.9500		
C(17)-C(18)	1.379(6)		
C(17)-H(17)	0.9500		
C(18)-H(18)	0.9500		
C(19)-C(24)	1.381(6)		
C(19)-C(20)	1.388(6)		
C(19)-P(1)	1.830(4)		

F(2)-C(3)-C(4)	119.2(3)	C(14)-C(15)-C(16)	118.6(4)	S(1)-Ag(1)-S(1)#2	85.81(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.3(3)	C(14)-C(15)-H(15)	120.7	C(13)-P(1)-C(7)	103.37(17)
F(3)-C(4)-C(3)	121.1(3)	C(16)-C(15)-H(15)	120.7	C(13)-P(1)-C(19)	102.51(17)
F(3)-C(4)-C(5)	120.1(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.7(4)	C(7)-P(1)-C(19)	103.34(17)
C(3)-C(4)-C(5)	118.8(4)	C(17)-C(16)-H(16)	119.7	C(13)-P(1)-Ag(1)	117.92(12)
F(4)-C(5)-C(6)	120.1(3)	C(15)-C(16)-H(16)	119.7	C(7)-P(1)-Ag(1)	112.47(12)
F(4)-C(5)-C(4)	119.3(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.7(4)	C(19)-P(1)-Ag(1)	115.46(13)
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(4)	C(16)-C(17)-H(17)	119.7	C(1)-S(1)-Ag(1)#3	114.26(12)
F(5)-C(6)-C(5)	117.5(3)	C(18)-C(17)-H(17)	119.7	C(1)-S(1)-Ag(1)	104.88(12)
F(5)-C(6)-C(1)	120.2(3)	C(17)-C(18)-C(13)	119.5(4)	Ag(1)#3-S(1)-Ag(1)	129.95(4)
C(5)-C(6)-C(1)	122.2(3)	C(17)-C(18)-H(18)	120.2	C(1)-S(1)-Ag(1)#4	119.61(12)
C(12)-C(7)-C(8)	119.2(3)	C(13)-C(18)-H(18)	120.2	Ag(1)#3-S(1)-Ag(1)#4	93.35(3)
C(12)-C(7)-P(1)	122.8(3)	C(24)-C(19)-C(20)	119.3(4)	Ag(1)-S(1)-Ag(1)#4	93.34(3)
C(8)-C(7)-P(1)	118.0(3)	C(24)-C(19)-P(1)	123.9(3)		
C(9)-C(8)-C(7)	120.4(4)	C(20)-C(19)-P(1)	116.8(3)		
C(9)-C(8)-H(8)	119.8	C(19)-C(20)-C(21)	120.0(4)		
C(7)-C(8)-H(8)	119.8	C(19)-C(20)-H(20)	120.0		
C(10)-C(9)-C(8)	120.8(4)	C(21)-C(20)-H(20)	120.0		
C(10)-C(9)-H(9)	119.6	C(22)-C(21)-C(20)	120.1(5)		
C(8)-C(9)-H(9)	119.6	C(22)-C(21)-H(21)	120.0		
C(9)-C(10)-C(11)	119.4(4)	C(20)-C(21)-H(21)	120.0		
C(9)-C(10)-H(10)	120.3	C(21)-C(22)-C(23)	120.1(4)		
C(11)-C(10)-H(10)	120.3	C(21)-C(22)-H(22)	120.0		
C(10)-C(11)-C(12)	120.5(4)	C(23)-C(22)-H(22)	120.0		
C(10)-C(11)-H(11)	119.7	C(22)-C(23)-C(24)	120.8(5)		
C(12)-C(11)-H(11)	119.7	C(22)-C(23)-H(23)	119.6		
C(7)-C(12)-C(11)	119.6(4)	C(24)-C(23)-H(23)	119.6		
C(7)-C(12)-H(12)	120.2	C(19)-C(24)-C(23)	119.7(4)		
C(11)-C(12)-H(12)	120.2	C(19)-C(24)-H(24)	120.1		
C(14)-C(13)-C(18)	119.0(4)	C(23)-C(24)-H(24)	120.1		
C(14)-C(13)-P(1)	122.7(3)	P(1)-Ag(1)-S(1)#1	119.49(3)		
C(18)-C(13)-P(1)	118.2(3)	P(1)-Ag(1)-S(1)	115.19(3)		
C(13)-C(14)-C(15)	121.4(4)	S(1)#1-Ag(1)-S(1)	109.99(4)		
C(13)-C(14)-H(14)	119.3	P(1)-Ag(1)-S(1)#2	134.06(3)		
C(15)-C(14)-H(14)	119.3	S(1)#1-Ag(1)-S(1)#2	85.82(3)		

Bibliografía

1. <https://www.inegi.org.mx/temas/mineria/>
2. <https://www.forbes.com.mx/mexico-primer-lugar-en-produccion-de-plata-a-nivel-mundial-en-2017>
3. Edwards, H. W. & Petersen, R. P. *Reflectivity of evaporated silver films*. *Physical Review* **50**, 871 (1936).
4. King, B. R. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. (Wiley-VCH, 2005).
5. Hüger, E. & Osuch, K. *Making a noble metal of Pd*. *Europhys. Lett.* **71**, 276–282 (2005).
6. Caballero, A. *et al.* *Silver-Catalyzed C-C Bond Formation Between Methane and Ethyl Diazoacetate in Supercritical CO₂*. *Science*. **332**, 835–838 (2011).
7. Maestre, L., Sameera, W. M. C., Díaz-Requejo, M. M., Maseras, F. & Pérez, P. J. *A general mechanism for the copper- and silver-catalyzed olefin aziridination reactions: Concomitant involvement of the singlet and triplet pathways*. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1338–1348 (2013).
8. Pellissier, H. *Enantioselective Silver-Catalyzed Transformations*. *Chem. Rev.* **116**, 14868–14917 (2016).
9. Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*. (Pearson, 2005).
10. Graudejus, O., Elder, S. H., Lucier, G. M., Shen, C. & Bartlett, N. *Room Temperature Syntheses of AuF₆⁻ and PtF₆⁻ Salts, Ag + AuF₆⁻, Ag²⁺ + PtF₆²⁻, and Ag²⁺ + PdF₆²⁻, and an Estimate for E(MF₆⁻) [M = Pt, Pd]*. *Inorg. Chem.* **38**, 2503–2509 (1999).
11. Müller, B. & Hoppe, R. *Fluoride mit zweiwertigem Silber. Zur Kenntnis der Verbindungen AgII[MF₆] mit M = Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Rh, Pd, Pt*. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **392**, 37–41 (1972).
12. Cotton, F. A. & Wilkinson, G. *Química inorgánica avanzada*. (Limusa, 1986).
13. Banti, C. N., C., Tasiopoulos, A. J. & Hadjikakou, S. K. *New metallo-therapeutics of NSAIDs against human breast cancer cells*. *Eur. J. Med. Chem.* **143**, 1687–1701 (2018).

14. Chen, Y. D., Zhang, L. Y., Shi, L. X. & Chen, Z. N. *Syntheses, characterization, and luminescence of PtII-M I (M = Cu, Ag, Au) heterometallic complexes by incorporating Pt(diimine)(dithiolate) with [M2(dppm)2]2+ (dppm = Bis(diphenylphosphino)methane)*. *Inorg. Chem.* **43**, 7493–7501 (2004)
15. Song, K. Y. *et al.* *Two-Dimensional Silver-Thiocyanate Layers Directed by Viologens: Structural Transformations upon Low Pressure Stimuli, Piezochromic Luminescence, Photocurrent Responses, and Photocatalytic Properties*. *Cryst. Growth Des.* **19**, 177–192 (2019).
16. Titov, A. A. *et al.* *Luminescent Complexes of the Trinuclear Silver(I) and Copper(I) Pyrazolates Supported with Bis(diphenylphosphino)methane*, *Inorg. Chem.*, **58**, 8645–8656 (2019)
17. Socol, S. M. & Verkade, J. G. *Ligation of Phosphorus Ligands to Silver(I). 2. Electronic and Steric Effects in the Coordination of One to Four P(OR)3 and PR3 Ligands*. *Inorg. Chem.* **23**, 3487–3493 (1984).
18. Yam, V. W. W. *et al.* *Luminescent homo- and heteropolynuclear platinum(II) chalcogenido aggregates based on [Pt2E2 (P??N)4] units (E = S, Se)*. *Chem. A Eur. J.* **8**, 4121–4128 (2002).
19. Kalinowska-Lis, U. *et al.* *Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of silver(I) and copper(II) complexes of phosphate derivatives of pyridine and benzimidazole*. *ChemMedChem* **9**, 169–176 (2014).
20. Schmidbaur, H. & Schier, A. *A briefing on aurophilicity*. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1931–51 (2008).
21. Mingos, D. M. P., Yau, J., Menzer, S. & Williams, D. J. *A Gold(I)[2]Catene*. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **34**, 1894–1895 (1995).
22. Richard J. Puddephatt. *The chemistry of gold* -. (Elsevier Scientific Publishing Company, 1978).
23. L. G. Vaughan & Sheppard, W. A. *Chloride Is the Fastest Process*; *J. Am. Chem. Soc.* **11**, 730–731 (1970).
24. Bovio, B., Burini, A. & Pietroni, B. R. *Reactions of trimeric 1-benzyl-2-gold(I)imidazole leading to AuI carbene complexes. Crystal structure of [1-benzyl-3-benzoyl-imidazolin-2-yliden]chlorogold(I)*. *J. Organomet. Chem.* **452**, 287–291 (1993).
25. Katz, M. J. *et al.* *The use of aurophilic and other metal–metal interactions as crystal engineering design elements to increase structural dimensionality*. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1884 (2008).

26. Schmidbaur, H. & Schier, A. Argentophilic Interactions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **54**, 746–784 (2015).
27. Hoveyda, A. H. & Zhugralin, A. R. The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction. *Nature* **450**, 243–251 (2007).
28. Schwab, P., Grubbs, R. H. & Ziller, J. W. Synthesis and Applications of RuCl₂(CHR')(PR₃)₂: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 100–110 (1996).
29. Umeda, R. & Studer, A. Ag-catalyzed stereoselective cyclohexadienyl transfer: A novel entry into arylphenylmethanols. *Org. Lett.* **10**, 993–996 (2008).
30. Pacchioni, G. & Bagus, P. S. Metal-Phosphine Bonding Revisited. Basicity, Acidity, and the Role of Phosphorus d Orbitals in Zerovalent Metal-Phosphine Complexes. *Inorg. Chem* **31**, 4391–4398 (1992).
31. Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* **354**, (Wiley-VCH, 2005).
32. Tolman, C. A. Phosphorus ligand exchange equilibria on zerovalent nickel. Dominant role for steric effects. *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2956–2965 (1970).
33. Jover, J. & Cirera, J. Computational assessment on the Tolman cone angles for P-ligands. *Dalt. Trans.* 1772 (2019).
34. Petitjean, M. Analytical algorithms for ligand cone angles calculations. Application to triphenylphosphine palladium complexes. *Comptes Rendus Chim.* (2015).
35. Tolman, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **77**, 313–348 (1977).
36. Ardizzoia, G. A. & Brenna, S. Interpretation of Tolman electronic parameters in the light of natural orbitals for chemical valence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 5971–5978 (2017).
37. Rayner-Canham, G. *Química Inorgánica Descriptiva*. (W. H. Freeman and Company, 2000).
38. White, B. C., Harrison, D., Henderson, W., Nicholson, B. K. & Andy Hor, T. S. Synthesis and characterisation of adducts of [Pt₂(μ-S)₂(PPh₃)₄] with organo-palladium and platinum-hydride substrates. *Inorganica Chim. Acta* **363**, 2387–2393 (2010).

39. 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* **362**, 5122–5125 (2009).
40. Tiburcio, J., Bernès, S. & Torrens, H. Electronic and steric effects of triarylphosphines on the synthesis, structure and spectroscopical properties of mononuclear rhodium(I)-chloride complexes. *Polyhedron* **25**, 1549–1554 (2006).
41. Richard, T. *understanding Solids The Science of Materials. Scientific American* **255**, (John Wiley & Sons, Ltd, 1986).
42. Castellan, G. W. *Physycal Chemistry*.
43. Penfold, T. J., Dias, F. B. & Monkman, A. P. The theory of thermally activated delayed fluorecence for organic light emitting diodes. *Chem. Commun.* **54**, 3926–3935 (2018).
44. Yam, V. W. W. & Wong, K. M. C. Luminescent metal complexes of d6, d8 and d 10 transition metal centres. *Chem. Commun.* **47**, 11579–11592 (2011).
45. Hsu, C.-Y. & Orchin, M. Hydridotrichlorostannatocarbonylbis(triphenylphosphine)platinum(II), PtH(SnCl₃)(CO)(PPh₃)₂, as a selective hydroformylation catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3553–3553 (1975).
46. Debnath, R. & Bera, S. C. Emission spectra of α -naphthil. *J. Phys. Chem.* **84**, 2623–2626 (1980).
47. Che, C. M. *et al.* Spectroscopic evidence for argentophilicity in structurally characterized luminescent binuclear silver(I) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2464–2468 (2000).
48. Yeung, M. C. L. & Yam, V. W. W. Luminescent cation sensors: from host-guest chemistry, supramolecular chemistry to reaction-based mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 4192–4202 (2015).
49. He, X. & Yam, V. W.-W. Luminescent gold(I) complexes for chemosensing. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 2111–2123 (2011).
50. Yam, V. W. W., Li, C. K. & Chan, C. L. Proof of potassium ions by luminescence signaling based on weak gold - Gold interactions in dinuclear gold(I) complexes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **37**, 2857–2859 (1998).
51. Penner, G. H. & Liu, X. Silver NMR spectroscopy. *Prog. Nucl. Magn. Reson.*

- Spectrosc.* **49**, 151–167 (2006).
52. Zangger, K. & Armitage, I. M. Silver and gold NMR. *Met. Based. Drugs* **6**, 239–245 (1999).
 53. Bergbreiter, D. E. & Yang, Y.-C. Variable-Temperature NMR Studies of Soluble Polymer-Supported Phosphine–Silver Complexes. *J. Org. Chem.* **75**, 873–878 (2010).
 54. Godoy Gerardo Jesús, Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de plata(I) con rac-BINAP y ligantes fluoroazufrados. (UNAM, 2019).
 55. Delgadillo Ruiz Rafael, Compuesto de coordinación de metals del grupo 11 con ligantes fluorados. (UNAM, 2019).
 56. Mukhi, P. *et al.* Serendipitous isolation of [Ag(PPh₃)Cl]₄ and its catalytic reactivity as a bimetallic partner to SnCl₂. *Inorganica Chim. Acta* **486**, 101–103 (2019).
 57. Zartilas, S. *et al.* Tetrameric 1:1 and monomeric 1:3 complexes of silver(I) halides with tri(p-tolyl)-phosphine: A structural and biological study. *Inorganica Chim. Acta* **362**, 1003–1010 (2009).
 58. Vogler, A. & Kunkely, H. Photoluminescence of tetrameric silver(I) complexes. *Chem. Phys. Lett.* **158**, 74–76 (1989).
 59. Venter, G. J. S., Roodt, A. & Meijboom, R. Self-assembly in tetrameric 1:1 silver(I) halide:tri-p-tolylphosphine complexes: An in-depth structural investigation. *Inorganica Chim. Acta* **362**, 2475–2479 (2009).
 60. Che, C.-M. *et al.* Spectroscopic Evidence for Argentophilicity in Structurally Characterized Luminescent Binuclear Silver(I) Complexes. (2000). doi:10.1021/ja9904890
 61. Moreno-Alcántar, G., Nácar-Anaya, A., Flores-Álamo, M. & Torrens, H. Luminescent diphosphine fluorophenylthiolate silver(i) compounds that exhibit argentophilic interactions. *New J. Chem.* **40**, 6577–6579 (2016).