



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**TIOSEMICARBAZONAS FLUORADAS  
Y SUS COMPUESTOS DE ORO(I)**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. REBECA VIETO PEÑA



TUTOR: DR. HUGO TORRENS MIQUEL  
AÑO: 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Hugo Torrens Miquel por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por su confianza, su amistad y su inmenso apoyo en todo momento.

A los miembros del jurado: Dr. Anatoly Yatsimirsky, Dra. María de Jesús Rosales Hoz, Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dr. Jesús Valdés Martínez y Dr. Ronan Marie Le Lagadec por sus valiosas aportaciones en este trabajo.

Al Dr. Juan Luis Bautista Martínez y al Dr. Jorge Tiburcio Baez por la colaboración en este trabajo.

A los miembros de la USAI por el apoyo en realización de las diferentes técnicas de análisis: (IR) Q. Marisela Gutierrez Franco, (Rx monocristal) Dr. Marcos Flores Alamo, (Análisis Elemental) M. en C. Nayeli López Balbiaux y QFB. Victor Lemus Neri, (RMN) M. en C. Rosa Isela del Villar Franco, (E. Masas) Q. Georgina Duarte L. y Margarita Guzmán.

A CONACyT por la beca otorgada durante 2 años.

A DGAPA-UNAM por el apoyo económico en el proyecto IN 204908.

A la DGP-UNAM por el apoyo económico mediante el programa "Fomento a la graduación".

A la UNAM por mi formación y por representar mi segunda casa.

Este trabajo fue presentado en el 44° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA con la participación de dos posters:

"Nuevos ligantes tiosemicarbazona fluorados"

"Síntesis de compuestos de oro(I) con tiosemicarbazonas fluoradas"

Lugar de desarrollo: Lab. 209 Departamento de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

A mi mejor amiga: mi madre  
y a mi gran amor: Edgar.

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ABREVIATURAS.....	<i>vi</i>
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	2
2.1. Tiosemicarbazonas .....	2
2.1.1. Propiedades químicas .....	2
2.1.2. Aplicaciones.....	4
2.1.3. Tiosemicarbazonas fluoradas .....	7
2.1.4. Compuestos de coordinación con tiosemicarbazonas.....	10
2.1.5. Aplicaciones.....	13
2.1.6. Compuestos de coordinación con tiosemicarbazonas fluoradas.....	16
2.1.7. Aplicaciones.....	16
2.2. Química del oro .....	18
2.2.1. Efectos relativistas .....	19
2.2.2. Aurofilicidad .....	20
2.2.3. Luminiscencia.....	21
2.2.3.1. Compuestos luminiscentes.....	22
2.3. Aplicaciones de los compuestos de coordinación con oro(I).....	25
2.4. Compuestos de oro(I) con ligantes derivados de la tiourea.....	27
3. OBJETIVOS.....	29
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1. Reactivos e instrumentación.....	30
4.2. Síntesis de las tiosemicarbazonas.....	31
4.2.1. Síntesis de la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona <b>(1)</b> .....	32
4.2.2. Síntesis de la 2,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona <b>(2)</b> .....	32
4.2.3. Síntesis de la 2,6-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona <b>(3)</b> .....	33
4.2.4. Síntesis de la 3,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona <b>(4)</b> .....	34
4.2.5. Síntesis de la 3,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona <b>(5)</b> .....	34
4.2.6. Síntesis de la 4-fluorobenzofenona tiosemicarbazona <b>(6)</b> .....	35

4.3. Síntesis de los compuestos de oro(I).....	36
4.3.1. Síntesis del (2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) <b>(7)</b> .....	37
4.3.2. Síntesis del (2,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) <b>(8)</b> .....	37
4.3.3. Síntesis del (2,6-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) <b>(9)</b> .....	38
4.3.4. Síntesis del (3,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) <b>(10)</b> .....	38
4.3.5. Síntesis del (3,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) <b>(11)</b> .....	39
4.3.6. Síntesis del (4-difluorobenzofenona tiosemicarbonato)oro(I) <b>(12)</b> .....	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
5.1. Discusión de las tiosemicarbonos.....	40
5.1.1. Análisis elemental.....	40
5.1.2. Espectroscopia de infrarrojo.....	41
5.1.3. Espectrometría de masas.....	43
5.1.4. Resonancia Magnética Nuclear.....	48
5.1.4.1. RMN <sup>1</sup> H.....	48
5.1.4.2. RMN <sup>13</sup> C.....	51
5.1.4.3. RMN <sup>19</sup> F.....	54
5.1.5. Análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal.....	55
5.1.5.1. 2,4-Difluorobenzaldehído tiosemicarbono <b>(1)</b> .....	55
5.1.5.2. 2,5-Difluorobenzaldehído tiosemicarbono <b>(2)</b> .....	57
5.1.5.3. 2,6-Difluorobenzaldehído tiosemicarbono <b>(3)</b> .....	59
5.1.5.4. 3,4-Difluorobenzaldehído tiosemicarbono <b>(4)</b> .....	62
5.1.5.5. 3,5-Difluorobenzaldehído tiosemicarbono <b>(5)</b> .....	64
5.1.5.6. 4-Fluorobenzofenona tiosemicarbono <b>(6)</b> .....	65
5.2. Discusión de los compuestos de oro(I).....	68
5.2.1. Análisis elemental.....	68
5.2.2. Espectroscopia de infrarrojo.....	69
5.2.3. Espectrometría de masas.....	71
5.2.4. Resonancia Magnética Nuclear.....	75
6. CONCLUSIONES.....	76
7. BIBLIOGRAFÍA.....	77

8. ANEXOS .....	83
8.1. ANEXO I .....	83
8.2. ANEXO II.....	119

## ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

<b>Figura</b>	<b>Pág.</b>
1. Configuración molecular de las (tio)semicarbazonas.....	2
2. Tautómeros en tiosemicarbazonas.....	3
3. Derivados de TSCs utilizados en la determinación de Pd(II).....	4
4. TSC utilizada en un electrodo selectivo de Hg <sup>2+</sup> . .....	5
5. Red cristalina de la pirrol-2-carboxialdehído tiosemicarbazona.....	6
6. Estructura del Triapine®.....	7
7. Formas ceto-enol de la 1-fenil-3-metil-4-(4-fluorobenzal)-5-pirazolona-4- metiltiosemicarbazona.....	9
8. TSC alifática fluorada.....	10
9. Algunos de los posibles modos de coordinación de las TSCs. ....	12
10. Coordinación inusual de las TSCs.....	12
11. Arreglo supramolecular de [Mn(Ac <sub>4</sub> Ph) <sub>2</sub> ]. ....	13
12. Compuesto de paladio utilizado como catalizador. ....	14
13. Compuesto de zinc con actividad antitumoral. ....	15
14. Paladaciclo con tiosemicarbazona fluorada. ....	16
15. TSC <i>N</i> -sustituida derivada del 4-fluorobenzaldehído. ....	17
16. Estructura del compuesto [Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Hfbt)]NO <sub>3</sub> .....	17
17. Orbitales frontera del oro con y sin efectos relativistas. ....	20
18. Compuestos de oro(I) con ditiofosfanatos. ....	23
19. (a) Síntesis de [Au <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> -Hbtsc) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> · 2CH <sub>3</sub> CN. (b) Dímeros formando cavidad. ....	24
20. (a) Ligante HLPPh. (b) Compuesto [Au <sub>2</sub> (HLPPh) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> . ....	24
21. Fármacos utilizados en el tratamiento de la artritis reumatoide. ....	26

22.	Estructura y arreglo cristalino de $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2]\text{ClO}_4$ .	27
23.	Ejemplo de un compuesto de oro(I) con un derivado de tiourea.	28
24.	Espectro de IR del ligante (1).	42
25.	Espectro de masas del ligante (1).	45
26.	Espectro de masas del ligante (6).	48
27.	Espectro de RMN $^1\text{H}$ del ligante (1).	49
28.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ del ligante (1).	52
29.	Espectro de RMN $^{19}\text{F}$ del ligante (1).	55
30.	Estructura molecular de la 2,4-difluorobenzaldehído tsc (1).	57
31.	Celda unitaria de (1).	57
32.	Arreglo cristalino de (1), vista a lo largo del eje b.	58
33.	Estructura molecular de la 2,5-difluorobenzaldehído tsc (2).	59
34.	Interacciones intermoleculares del ligante (2).	60
35.	Unidad asimétrica de la 2,6-difluorobenzaldehído tsc (3).	61
36.	Celda unitaria del ligante (3).	62
37.	Red cristalina del ligante (3), vista a través del eje c.	63
38.	Estructura molecular de la 3,4-difluorobenzaldehído tsc (4).	63
39.	Arreglo tridimensional del ligante (4).	64
40.	Estructura molecular de la 3,5-difluorobenzaldehído tsc (5).	65
41.	Ensamble molecular del ligante (5).	66
42.	Estructura molecular de la 4-fluorobenzofenona tsc (6).	66
43.	Celda unitaria de la 4-fluorobenzofenona tsc.	67
44.	Red tridimensional del ligante (6), vista a través del eje a.	68
45.	Espectro de IR del compuesto (7).	71
46.	Espectro de masas del compuesto (7).	73

<b>Tabla</b>		<b>Pág.</b>
1.	Análisis elemental de las tiosemicarbazonas.	42
2.	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas en IR de los ligantes (1) al (6).	44
3.	Abundancia relativa de los picos en MS de los ligantes (1) al (5).	47

4.	Asignaciones de RMN <sup>1</sup> H de los ligantes (1) al (6) δ(ppm), J(Hz).....	51
5.	Asignaciones de RMN <sup>13</sup> C de los ligantes (1) al (6) δ(ppm), J(Hz).....	54
6.	Asignaciones de RMN <sup>19</sup> F de los ligantes (1) al (6) δ(ppm).....	56
7.	Análisis elemental de los compuestos de coordinación. ....	70
8.	Posición (cm <sup>-1</sup> ) y asignación de las bandas en IR de los compuestos (7) al (12).....	72
9.	Abundancia relativa de los picos en MS de los ligantes (7) al (12).....	76
10.	Datos cristalográficos de los ligantes (1) y (2).....	119
11.	Datos cristalográficos de los ligantes (3) y (4). ....	120
12.	Datos cristalográficos de los ligantes (5) y (6). ....	121
13.	Distancias y ángulos de enlace del ligante (1). ....	122
14.	Distancias y ángulos de enlace del ligante (2). ....	122
15.	Distancias y ángulos de enlace del ligante (3). ....	123
16.	Distancias y ángulos de enlace del ligante (4). ....	125
17.	Distancias y ángulos de enlace del ligante (5). ....	125
18.	Distancias y ángulos de enlace del ligante (6). ....	126

**Esquema****Pág.**

1.	Reacción de obtención de tiosemicarbazonas. ....	32
2.	Reacción de obtención de los compuestos de oro(I).....	37
3.	Fragmentación del ligante (1).....	46
4.	Fragmentación de los compuestos de coordinación.....	74
5.	Estructuras propuestas para los iones formados en masas.....	75

**ABREVIATURAS**

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	Acetona deuterada
$^\circ\text{C}$	Grado Celsius
Å	Angstrom
$\text{CF}_3\text{COOH}$	Ácido trifluoroacético
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Ácido acético
$\text{CHCl}_3$	Cloroformo
$\text{cm}^{-1}$	Número de onda
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
DMSO- $d_6$	Dimetil sulfóxido deuterado
EtOH	Etanol
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo Rápido de Átomos
IE	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
KBr	Bromuro de potasio
m	Media
m	Multiplete
$m/z$	Relación masa-carga
MHz	Mega Hertz
mmol	Milimol
MS	Espectrometría de masas
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	Trietilamina
p.f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
r	Balanceo
RMN $^{13}\text{C}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (13)
RMN $^{19}\text{F}$	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor (19)
RMN $^1\text{H}$	Resonancia Magnética Nuclear de Próton (1)

RMN <sup>31</sup> P	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo (31)
s	Fuerte
s	Singulete
sa	Singulete ancho
SCs	Semicarbazonas
sh	Hombro
t	Triplete
TMS	Tetrametilsilano
TSCs	Tiosemicarbazonas
tt	Triplete de tripletes
v	Muy
w	Débil
δ	Deformación o flexión en el plano
δ	Desplazamiento químico
ν	Vibración de tensión
ω	Aleteo

## 1. INTRODUCCIÓN

En nuestro grupo de investigación estamos interesados en el desarrollo de la química de nuevos ligantes fluoroazufrados y sus compuestos de coordinación con metales de transición. Los compuestos fluorados son interesantes debido a las características intrínsecas del flúor, el papel que desempeña en la estructura molecular y la influencia en sus propiedades.

Las tiosemicarbazonas (TSCs) son ligantes muy versátiles en la síntesis de una amplia variedad de compuestos de coordinación, debido al número y naturaleza de los átomos donadores que poseen. Además pueden actuar como especies neutras o aniónicas presentando modos de coordinación muy variados.

Este tipo de compuestos derivados de TSCs tienen aplicación en numerosos ámbitos de la química como en analítica, supramolecular, bioinorgánica e industrial entre otras. Por otro lado, el interés en la química del oro se origina por su contribución en el campo de la medicina, catálisis y más recientemente en nanotecnología. Además, las propiedades fotofísicas de sus compuestos, permiten que tengan potenciales aplicaciones en electrónica.

En este contexto se sintetizaron y caracterizaron completamente, tanto en estado sólido como en disolución, seis nuevas tiosemicarbazonas fluoradas y se utilizaron como ligantes en su forma aniónica para llevar a cabo la reacción de coordinación con  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  con el objetivo de obtener los compuestos de oro(I) neutros. La caracterización de los compuestos de coordinación se hizo mediante análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas por  $\text{FAB}^+$  y resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución con  $\text{DMSO-d}_6$  a temperatura ambiente.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Tiosemicarbazonas

#### 2.1.1 Propiedades químicas

Las aminas forman compuestos orgánicos llamados iminas cuando reaccionan con aldehídos o cetonas; éstas contienen el grupo funcional C=N y también se les denomina bases de Schiff. El grupo carbonilo de los aldehídos y cetonas puede interactuar también con otros derivados del amoníaco como: hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH), hidracina (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), fenilhidracina (NH<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), semicarbazida (NH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>) y tiosemicarbazida (NH<sub>2</sub>NHCSNH<sub>2</sub>).

Las semicarbazonas (SCs) y tiosemicarbazonas (TSCs) son una clase de compuestos orgánicos que se forman por la condensación de una cetona o un aldehído con semicarbazida o tiosemicarbazida. En general, las cetonas reaccionan más lentamente que los aldehídos y se requiere de temperaturas más altas y mayores tiempos de reacción.<sup>1</sup> En estas moléculas el esqueleto C=N-NH-CX-NH<sub>2</sub> es usualmente casi plano y presentan una configuración E, en la cual el átomo X (O, S) se encuentra *trans* al nitrógeno imínico fig. 1; sin embargo, las TSCs en las cuales el grupo amino se encuentra completamente sustituido o el azufre se encuentra sustituido por grupos alquilo, cristalizan con el átomo de azufre en posición *cis* al nitrógeno imínico (configuración Z) fig. 1. Entre los factores que determinan el arreglo *trans* se encuentran los estéricos, electrónicos y el más importante es que los átomos de nitrógeno de la amina y el imínico se encuentran en posiciones que son adecuadas para dar lugar a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular que confiere estabilidad a la molécula.<sup>2</sup>

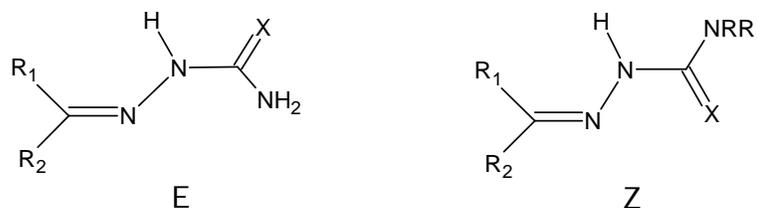


Fig. 1. Configuración molecular de las (tio)semicarbazonas.

De acuerdo a la nomenclatura de compuestos orgánicos de IUPAC, estos compuestos de fórmula general  $R^1R^2C=N-NH-CX-NH_2$  se nombran agregando el nombre semicarbazona ( $X=O$ ) o tiosemicarbazona ( $X=S$ ) después del nombre del aldehído RCHO o cetona  $RR^1C=O$  correspondiente.

Las tiosemicarbazonas presentan un equilibrio tautomérico, en disolución, entre las especies tiona-tiol, fig. 2.

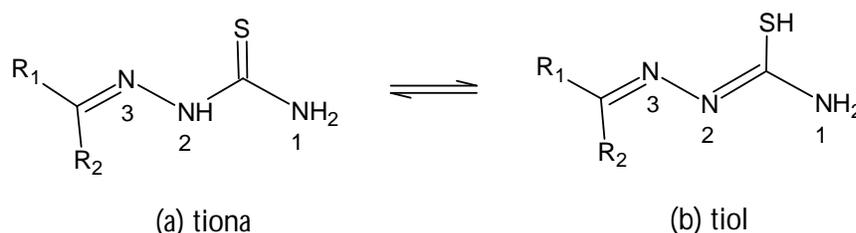


Fig. 2. Tautómeros en tiosemicarbazonas.

Este equilibrio tautomérico permite que las tiosemicarbazonas sean excelentes precursores en la preparación de una amplia variedad de compuestos de coordinación.

Como ligantes, estos compuestos son muy versátiles debido al número y naturaleza de los átomos donadores que poseen. Con dos o más átomos donadores dan lugar a la formación de especies quelato particularmente estables y pueden actuar como especies neutras o aniónicas. Se comporta como especie neutra cuando el tautómero se encuentra en forma tiona (a) y como ligantes aniónicos cuando se encuentra en forma tiol (b) fig. 2. Cuando está como tiol, al ser un ácido, reacciona en presencia de una base generando un tiolato que puede interactuar con iones metálicos.

En estos compuestos, los átomos de azufre y nitrógeno con sus enlaces al centro metálico, pueden generar sistemas con deslocalización  $\pi$ , especialmente cuando los sustituyentes enlazados al carbono imínico son aromáticos, estos factores y la flexibilidad en la configuración permiten la posibilidad de una gran variedad de modos de coordinación.

### 2.1.2 Aplicaciones

Debido a las características intrínsecas de estos ligantes, entre las distintas aplicaciones que poseen se encuentran su uso como sensores moleculares, cuyo desarrollo se encuentra en auge por el amplio intervalo de aplicaciones industriales, medioambientales y biológicas, que implican la detección de iones metálicos en alimentos, medicamentos, etc. También tienen propiedades relevantes en medicina, biología, ingeniería de cristales y en química supramolecular.

En años recientes las (tio)semicarbazonas se han utilizado ampliamente en química analítica para determinaciones espectrofotométricas y gravimétricas, estudios potenciométricos y como indicadores visuales, entre otras aplicaciones.<sup>3</sup> Por ejemplo, A. V. Reddy y su grupo de investigación, han utilizado derivados de TSCs en la determinación espectrofotométrica y extractiva de diversos iones metálicos, estos compuestos actúan como agentes quelatantes para extraer metales de distintas muestras. Estos autores han llevado a cabo determinaciones espectrofotométricas de zinc(II) y cobre(II) en alimentos como chile, leche, vegetales con hojas; en aguas industriales residuales y en muestras farmacéuticas. Además, han extraído níquel(II) en matrices ambientales y en aleaciones metálicas estándar.<sup>4-7</sup> Así mismo, han hecho estos estudios para determinar paladio(II) en mezclas sintéticas y en hidrogenación catalítica utilizando piridoxal-4-fenil-3-tiosemicarbazona (PPT) y bencilditiosemicarbazona (BDTSC), fig. 3.<sup>8, 9</sup>

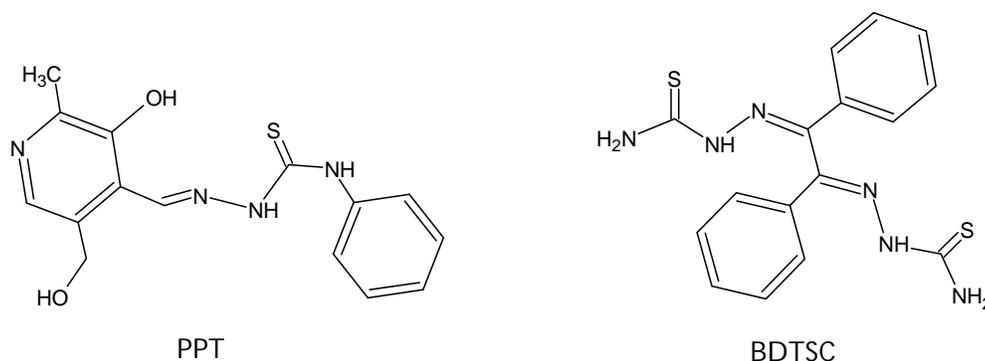


Fig. 3. Derivados de TSCs utilizados en la determinación de Pd(II).

También dentro de la Química Analítica, otras aplicaciones son el diseño de materiales con propiedades ópticas, específicamente moléculas fotocromicas. El efecto fotocromico se define como una transformación reversible entre dos isómeros teniendo diferentes espectros de absorción con la irradiación. Por ejemplo Jia y colaboradores han hecho estudios espectroscópicos sobre algunas TSCs derivadas de la pirazolona y los resultados muestran que son compuestos que presentan fotocromismo y acidicromismo, este último efecto está relacionado con una dependencia del pH de la absorción de la irradiación.<sup>10, 11</sup> En este contexto, los laboratorios L'OREAL en Paris tienen una patente sobre cosméticos para el cabello en forma de aerosol que contienen moléculas fotocromicas derivadas de TSCs. Estos cosméticos permiten que con la exposición a la luz solar, el cabello cambie a color azul-violeta y en la oscuridad regrese a color amarillo pálido.<sup>12</sup>

Dentro de este campo del conocimiento Mahajan *et al.* desarrollaron la fabricación de un electrodo selectivo a iones  $Hg^{2+}$  en el que se utiliza por primera vez una TSC (salicilaldehído tiosemicarbazona) como ionóforo, fig. 4, éste es un trabajo importante en este rubro ya que estos electrodos no se encuentran comercialmente disponibles.<sup>13</sup>

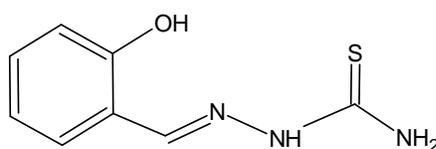


Fig. 4. TSC utilizada en un electrodo selectivo de  $Hg^{2+}$ .

La química supramolecular es aquella que se encarga de estudiar los ensambles moleculares y sus enlaces intermoleculares. Una de sus ramas es la ingeniería de cristales; cuyo objetivo consiste en diseñar nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas específicas, sintetizar subunidades y estudiar sus interacciones intermoleculares.

En este contexto, las tiosemicarbazonas tienen un gran potencial como componentes en el diseño de especies supramoleculares debido a que poseen la capacidad de formar múltiples puentes de hidrógeno. El átomo de nitrógeno de la tioamida y el NH actúan como donadores de protones, el nitrógeno imínico y el átomo de azufre se comportan como aceptores de protones en la formación de enlaces de hidrógeno. Esto permite que sean

útiles como elementos de reconocimiento en ingeniería de cristales, especialmente si el carbono azometino se encuentra  $\alpha$  a un anillo aromático homo- o heterocíclico con capacidad para formar puentes de hidrógeno. En este caso el potencial para formar enlaces no covalentes se incrementa por la posibilidad de formar interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ .

Castiñeiras y colaboradores han estudiado la química supramolecular de las TSCs derivadas del pirrol. Han encontrado que estas moléculas estabilizan su red cristalina por medio de puentes de hidrógeno, fig. 5. Por ejemplo el pirrol-2-carboxialdehído tiosemicarbazona que adopta una configuración E, presenta interacciones intramoleculares N(1)-H...N(3) y se estabiliza por interacciones intermoleculares N(2)-H...S y/o N(pirrol)-H...S entre el átomo de azufre con el N(2) y el átomo de nitrógeno del pirrol; estas dos interacciones crean una red bidimensional.<sup>14</sup>

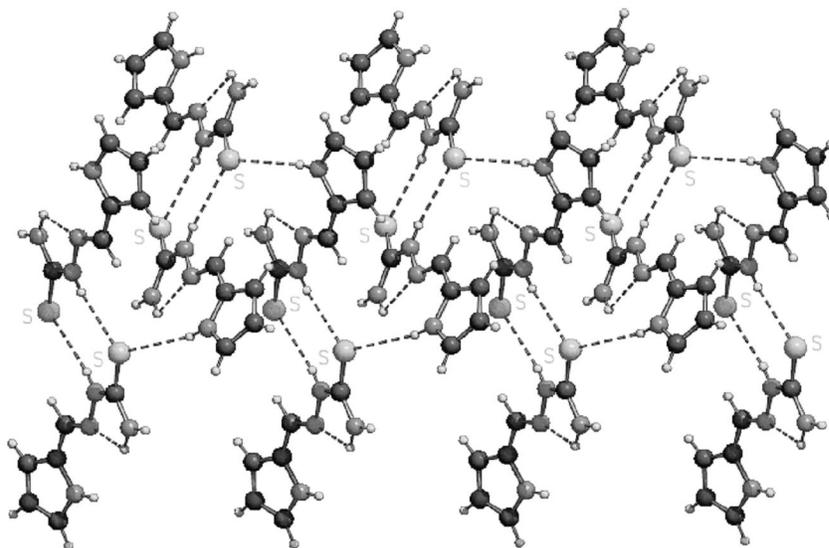


Fig. 5. Red cristalina de la pirrol-2-carboxialdehído tiosemicarbazona.

Por otro lado, las aplicaciones biológicas de las tiosemicarbazonas son muy amplias. Se utilizan como antifúngicos,<sup>15</sup> antibacteriales,<sup>16</sup> antivirales,<sup>17-20</sup> pesticidas,<sup>21</sup> entre otras.

Dentro del campo de la medicina, se ha comprobado que las TSCs derivadas de la 2-acetilpiridina son potenciales agentes contra la malaria.<sup>22</sup> Otro tipo de TSCs son efectivas

contra el mal de Chagas, un padecimiento originado por parásitos y que representa la causa número uno de enfermedades del corazón en Latinoamérica.<sup>23, 24</sup> Asimismo, protegidas por patentes, algunas SCs y TSCs derivadas de carbociclos y heterociclos sustituidos son una familia de compuestos farmacéuticamente aceptados como precursores en la elaboración de medicamentos, ya que actúan como bloqueadores de canales de sodio. Estos fármacos son utilizados para el tratamiento del daño cerebral causado por isquemia, para el tratamiento y prevención de condiciones neurodegenerativas, *e.g.* esclerosis lateral amiotrófica (enfermedad degenerativa de la neurona motora), enfermedades oculares y oícas que involucran toxicidad glutámica, neuropatía diabética, incontinencia urinaria, asimismo son empleados como anticonvulsivos, antidepresores, anestésicos locales y anti-arrítmicos.<sup>25</sup> Kabada *et al.* han patentado algunas SCs y TSCs derivadas de piridil cetonas, por su efectividad como anticonvulsivos no neurotóxicos.<sup>26</sup>

El compuesto 3-aminopiridina-2-carboxaldehído tiosemicarbazona (Triapine®) fig. 6, es utilizado como agente anticancerígeno y antitumoral. Estudios *in vivo* en ratones, demuestran que el Triapine® es activo contra de la leucemia, el cáncer de pulmón y el de ovario.<sup>27</sup> Además se han llevado a cabo tratamientos, en pacientes con cáncer avanzado, utilizando una combinación de Triapine® y gemcitabine (2',2'-difluoro-2'-deoxicitidina) para determinar el perfil de seguridad y las dosis máximas toleradas.<sup>28</sup>

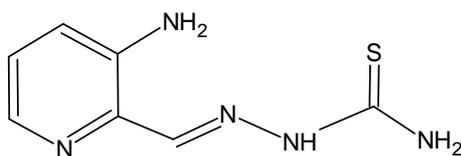


Fig. 6. Estructura del Triapine®.

### 2.1.3 Tiosemicarbazonas fluoradas

El estudio de la química de los compuestos fluoroorgánicos es un campo relativamente inusual pero muy interesante debido a las propiedades intrínsecas del flúor, el papel que desempeña en la estructura molecular de diversos compuestos y la influencia en sus propiedades. Estas moléculas tienen aplicaciones en un amplio intervalo de las ciencias relacionadas con la química desde la teórica a la sintética, incluyendo nuevos materiales, agroquímicos y biomedicina.<sup>29</sup>

Dentro de la medicina, se ha encontrado que la presencia de átomos de flúor en diversas moléculas, modifica sus propiedades biológicas. Por ejemplo en algunas cetonas, esteroides, vitamina D, pirimidinas y aminos neuroactivas, la presencia de flúor potencia su actividad, en los carbohidratos facilita el estudio de su transporte y metabolismo de azúcares, en los aminoácidos y en los ácidos carboxílicos permite que se comporten como inhibidores de algunas enzimas. Además, una variedad de fármacos fluorados tienen ventajas terapéuticas significativas en el tratamiento de diversas enfermedades respecto de sus análogos no fluorados. Otra aplicación de los compuestos fluorados se da en la tomografía de emisión de positrones (PET por sus siglas en inglés), éste es un método de imagen *in vivo* que utiliza radiomarcadores, en este caso  $^{19}\text{F}$ , para seguir la trayectoria de procesos bioquímicos en humanos y animales.<sup>30</sup>

En la literatura se encuentran publicados pocos estudios sobre tiosemicarbazonas fluoradas. Un ejemplo de ello es la investigación que desarrolla Jia *et al.* en la cual, desarrollan nuevos cristales orgánicos con fotocromismo. Este tipo de moléculas son interesantes no sólo para el diseño de nuevos materiales ópticos para el procesamiento y almacenamiento de datos, sino también porque las transformaciones moleculares fotoinducidas pueden ser utilizadas para ganar control sobre otras propiedades físicas en estado sólido. Además, este tipo de materiales, tienen un potencial prometedor como dispositivos optoelectrónicos y con propiedades de óptica no lineal. Los compuestos estudiados por Jia contienen un anillo pirazolona y experimentan un proceso de fotoisomerización como resultado de la isomerización de la forma enol (I) a la forma ceto

(III), como se muestra en la figura 7. Este mecanismo se debe a la doble transferencia de protón *intra-* e *inter-*molecular via puentes de hidrógeno.<sup>31, 32</sup>

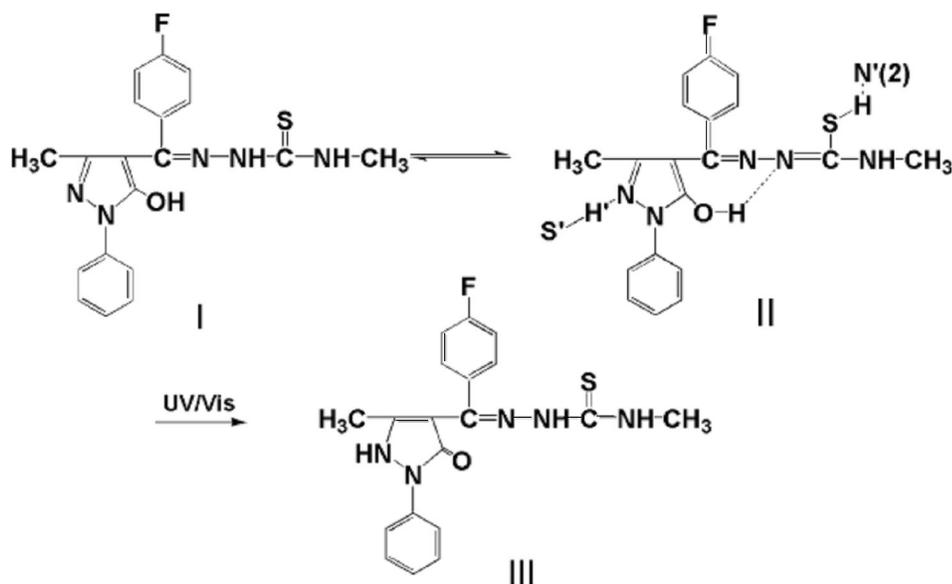


Fig. 7. Formas ceto-enol de la 1-fenil-3-metil-4-(4-fluorobenzal)-5-pirazolona-4-metiltiosemicarbazona.

Por otro lado, uno de los trabajos con TSCs fluoradas dio lugar a una patente en la cual se utilizan estos compuestos en la regulación del crecimiento de plantas para combatir el desarrollo de maleza en los cultivos.<sup>33</sup>

También J. L. Bautista *et al.* han sintetizado nuevas tiosemicarbazonas a partir de furfuraldehídos fluorados. Estas moléculas presentan una configuración E, que está favorecida por la existencia de un puente de hidrógeno intramolecular. Además muestran una deslocalización en el sistema  $\pi$  sobre el furano y la tiosemicarbazona. Asimismo, se hicieron pruebas biológicas para determinar su actividad bactericida. Se encontró que tienen actividades comparables a las del fármaco Furacin (nitrofurazona) y se determinó que las moléculas con menor número de átomos de flúor en su estructura tienen mayor efectividad que la nitrofurazona.<sup>34</sup>

Las TSCs citadas anteriormente contienen en su estructura grupos aromáticos, de hecho sólo se encuentra informada la síntesis de una TSC alifática fluorada, fig. 8. Esta molécula

(6-cloro-3,4,4,5,5,6,6-heptafluoro-hex-2-enal tiosemicarbazona) se obtuvo colateralmente en la síntesis de 5-per(poli)fluoroalquil-2,3-dihidro-1,4-diazepinas.<sup>35</sup>

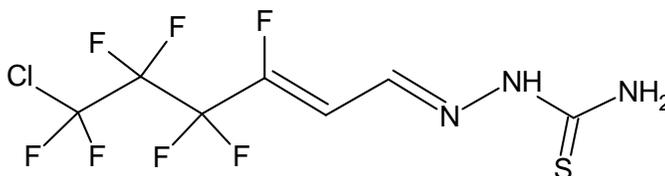


Fig. 8. TSC alifática fluorada.

#### 2.1.4 Compuestos de coordinación con tiosemicarbazonas

La química de coordinación constituye uno de los campos más importantes de la química inorgánica, no sólo por su amplitud y complejidad sino por el gran volumen de investigación que se le dedica. La importancia de la química de coordinación se ve incrementada debido a su contribución en el desarrollo de otras ramas de la química. Un ejemplo puntual de ello lo constituyen aquellos compuestos de coordinación que desempeñan un papel crucial en procesos biológicos, lo que ha dado origen a la química bioinorgánica.

Los compuestos de coordinación presentarán distintas propiedades dependiendo tanto de las características del ion metálico central como de la naturaleza de los ligantes. Así mismo, el comportamiento del metal en el proceso de formación de un compuesto de coordinación está determinado fundamentalmente por su carga, tamaño y configuración electrónica.

Las posibilidades de coordinación de las TSCs derivan de los diferentes átomos donadores que contienen en su estructura. Existe un gran número de publicaciones de compuestos de coordinación con metales de transición y metales del grupo principal con este tipo de ligantes. Recientes investigaciones demuestran que los sustituyentes en el C(imínico) del esqueleto de la tiosemicarbazona desempeñan un papel importante en la forma de coordinación y la nuclearidad de los compuestos. Ejemplos de estos trabajos son: por un

lado los que desarrollan T. S. Lobana y sus colaboradores, en el primero utilizaron cobre(I) para sintetizar compuestos mono- y dinucleares<sup>36</sup> y en el segundo emplearon paladio(II) para obtener moléculas mononucleares<sup>37</sup>. Por otro lado, Vila *et al.* sintetizaron un sistema ciclopaladado tetranuclear en el que la TSC actúa de forma tridentada.<sup>38</sup>

Se ha observado que gracias a la versatilidad de estos ligantes se pueden tener diversos modos de coordinación, tanto en su forma aniónica como en la neutra. Además el número de coordinación que presenta el metal es muy variado; dependiendo del derivado de TSC y del metal que se utilice, en la figura 9 se pueden observar algunos de los posibles modos de coordinación de estos ligantes. Existen diversas publicaciones de compuestos de coordinación con metales de transición y del grupo principal, en las que se presentan los modos (I) al (IV); siendo el modo (III) el que se ilustra en más ejemplos.<sup>2, 39, 40</sup> Los modos (V) y (IX) están particularmente asociados a compuestos con elementos del grupo 13, aunque también se presentan algunos de los anteriores. Los modos (VI) y (VII) utilizan todos los átomos donadores de la tiosemicarbazona desprotonada; mientras que el (VIII) es un ejemplo interesante en el que el ligante con una configuración E, se enlaza a tres centros metálicos nuevamente utilizando todos sus potenciales átomos donadores. De manera más específica, se ha encontrado que el modo de coordinación (X) se muestra en un compuesto de estaño(IV) en donde la coordinación de la TSC desprotonada es monodentada.<sup>41</sup> Así mismo, se han encontrado compuestos mononucleares con paladio(II), platino(II), níquel(II) y cobre(II) que exhiben el modo (XIV).<sup>42-44</sup> Con Ni<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> también se han informado sistemas dinucleares con 5-metil-2-hidroxiacetofenona tiosemicarbazonas N(sustituidas) en las que R, R' = O.<sup>45</sup>

En la literatura se le ha denominado al modo de coordinación (XV), fig. 9, como inusual. Éste se presenta en compuestos de coordinación con rutenio, osmio, talio y plomo; y ha sido estudiado por diferentes grupos de investigación. Ellos explican este tipo de coordinación mediante dos factores: (a) el puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del anillo fenólico y el nitrógeno imínico bloquea la posibilidad de coordinación con este átomo de nitrógeno como se aprecia en la figura 10 y (b) el impedimento estérico debido a los sustituyentes del carbono imínico.<sup>46-50</sup>

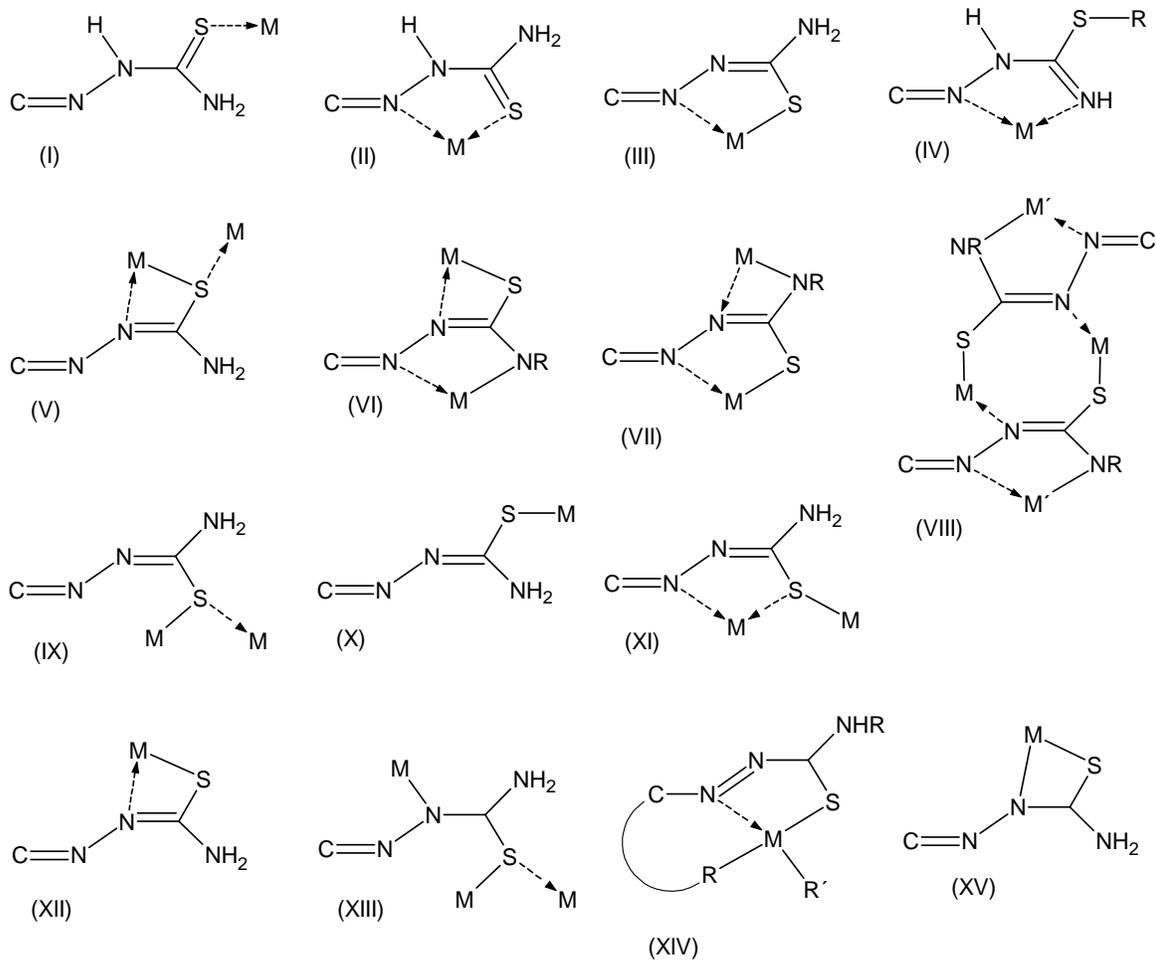


Fig. 9. Algunos de los posibles modos de coordinación de las TSCs.

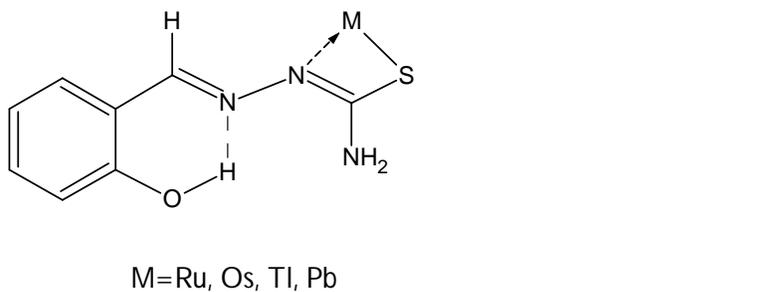


Fig. 10. Coordinación inusual de las TSCs.

### 2.1.5 Aplicaciones

Los compuestos de coordinación derivados de TSCs tienen aplicación en numerosos ámbitos de la química como, por ejemplo en las áreas analítica, supramolecular, bioinorgánica e industrial entre otras. En particular el estudio sobre las aplicaciones analíticas y la actividad biológica de los compuestos de coordinación con ligantes TSCs se ha incrementado constantemente debido a las propiedades químicas intrínsecas de estas moléculas que les permite comportarse como especies altamente reactivas frente a iones metálicos.

Resulta interesante el estudio de los arreglos supramoleculares que exhiben los compuestos de coordinación con TSCs. En este contexto se han desarrollado trabajos en los cuales se utiliza por un lado paladio(II) y platino(II) con 2-hidroxiacetofenona *N*(4)-etiltiosemicarbazona<sup>43</sup> y por otro manganeso(II) con 4-fenil-2-acetilpiridina tiosemicarbazona  $[\text{Mn}(\text{Ac}_4\text{Ph})_2]$ .<sup>51</sup> En ambas publicaciones se demuestra que la estructura supramolecular de estos sistemas se estabiliza mediante las interacciones *intra*- e *inter*-moleculares de tipo puente de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Fig. 11.

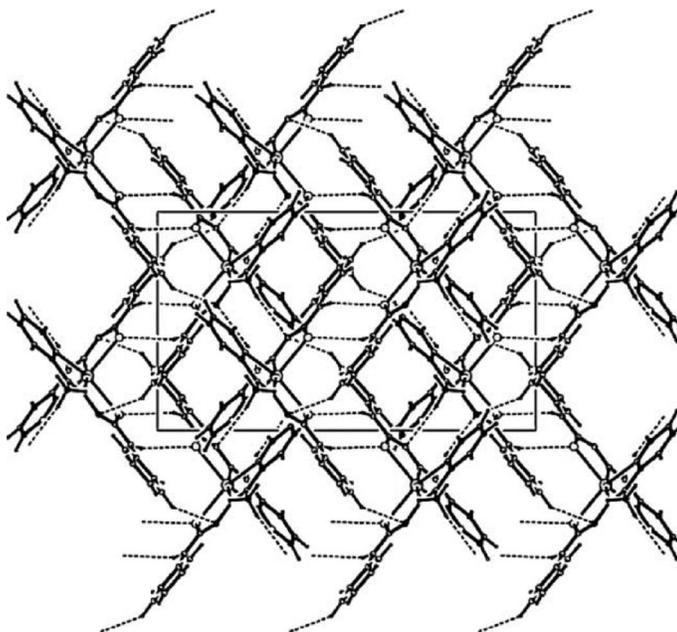


Fig. 11. Arreglo supramolecular de  $[\text{Mn}(\text{Ac}_4\text{Ph})_2]$ .

Una de las aplicaciones en el ámbito de la química industrial es la utilización de compuestos de coordinación que actúan como catalizadores en diversas reacciones de importancia económica. Un ejemplo de ello es la utilización de un compuesto de paladio con salicilaldehído *N*(4)-etiltiosemicarbazona, fig. 12, que cataliza eficientemente la reacción de Heck, con bromuros de arilo con estireno, bajo atmósfera de argón, siendo selectivo a *trans*-estilbeno. En este compuesto la tiosemicarbazona se une al átomo de platino a través de los átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre presentando el modo (XIV).<sup>52</sup> También otro ejemplo sobre un compuesto con este tipo de coordinación contiene como centro metálico un átomo de platino. La relevancia de este trabajo estriba en que es un sistema que presenta intensas absorciones en la región del visible y del ultravioleta, además de ser fluorescente en la región del visible a temperatura ambiente.<sup>53</sup>

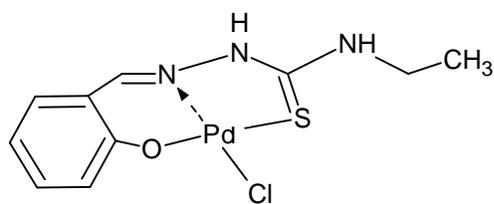


Fig. 12. Compuesto de paladio utilizado como catalizador.

Dentro de la amplia cantidad de publicaciones referentes a compuestos de coordinación con TSCs, un considerable número de ellas trata sobre sus aplicaciones biológicas y farmacológicas. De hecho la actividad biológica de las TSCs como especies libres en la mayoría de los casos se incrementa por la presencia de algunos iones metálicos esto debido a su capacidad para formar quelatos.

Existe una gran cantidad de investigaciones en donde se han comprobado las propiedades antitumorales y anticancerígenas de fármacos basados en sistemas con TSCs que contienen cobre(II), paladio(II) y platino(II).<sup>54-57</sup>

Un ejemplo en particular de lo anterior son las moléculas estudiadas por Ranninger y su grupo de investigación, las cuales son sistemas tetranucleares ciclometalados con TSCs. El centro de su estructura es un anillo de ocho miembros alternando átomos de metal y azufre en una conformación de bote, causando en algunos casos, la formación de dos

isómeros geométricos. Los diferentes isómeros muestran distintas actividades antitumorales las cuales fueron especialmente significativas con derivados de platino. De la misma forma, los compuestos mono- y dinucleares exhiben esta misma actividad.<sup>58</sup> Además de estas propiedades biológicas, se ha demostrado que compuestos de  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$  derivados de la piridina-2-carbaldehído tiosemicarbazona, tienen actividad en contra del virus causante del herpes simple.<sup>59</sup> Adicionalmente se han sintetizado compuestos de este ligante y (1E)-1-piridin-2-il-etan-1-ona tiosemicarbazona con iones zinc(II), fig. 13 y se determinó que son potenciales antitumorales con actividad similar o mejor que el fármaco que contiene *cis*-platino.<sup>60</sup>

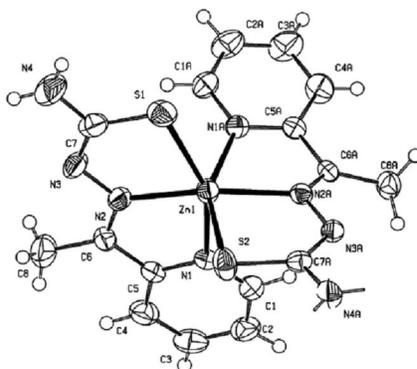


Fig. 13. Compuesto de zinc con actividad antitumoral.

Otras aplicaciones biológicas de los compuestos de coordinación con TSCs es la actividad antifúngica y antibacterial exhibida por algunos compuestos con átomos de manganeso(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(I), cobre(II) y zinc(II).<sup>61-64</sup> Además existen compuestos como el 5-nitrotiofeno-2-carbaldehído tiosemicarbazona con platino(II) y 5-nitrofuran-2-carboxialdehído tiosemicarbazona con cobre(II) que han mostrado actividad contra protozoarios como la *E. Histolítica* comúnmente llamada amiba.<sup>65, 66</sup>

Dentro de este contexto biológico también se han estudiado otros átomos metálicos como el cobre(II), níquel(II), hierro(II) y manganeso(II) coordinados a la 2-acetilpiridina tiosemicarbazona y algunos derivados. Una investigación de la actividad de estas moléculas en ratones mostró que el compuesto con el ion  $\text{Cu}^{2+}$  fue el más activo contra la malaria, seguido del compuesto con  $\text{Fe}^{2+}$  y el que contiene  $\text{Ni}^{2+}$  fue inactivo. Por otro lado también se estudió su actividad antitumoral y el resultado fue que todos los compuestos

tienen potencial acción contra la leucemia, siendo el más efectivo el de cobre y el de menor eficacia el compuesto con níquel.<sup>67</sup>

### 2.1.6 Compuestos de coordinación con tiosemicarbonas fluoradas

### 2.1.7 Aplicaciones

Como se señaló antes, se han informado estudios sobre tiosemicarbonas que contienen en su estructura átomos de fluor y sus compuestos de coordinación. Vila y su grupo de investigación han desarrollado nuevos compuestos ciclopaladados en los que las TSCs actúan como ligantes tridentados [C, N, S]. Esta característica permite que se comporten como especies tipo pinza asegurando la coordinación con tres de los cuatro sitios disponibles alrededor del metal. Esta serie de moléculas tienen potencial aplicación en química organometálica, fig. 14.<sup>68, 69</sup>

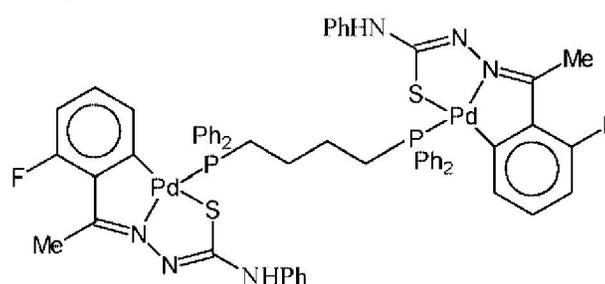


Fig. 14. Paladacilo con tiosemicarbona fluorada.

Otro grupo de investigación es el de Ferrari *et al.* quienes, desde el año 2000, han desarrollado la síntesis de varias tiosemicarbonas fluoradas *N*-sustituidas, fig. 15 y sus compuestos de coordinación. Han utilizado iones metálicos como níquel(II) y cobre(I) y han determinado que las moléculas que contienen  $\text{Ni}^{2+}$  tienen una geometría cuadrada, coordinándose dos ligantes alrededor del metal de manera bidentada. Además hicieron ensayos biológicos *in vitro* para establecer su actividad contra la leucemia, en líneas celulares de humano, encontrando que algunos de los ligantes son inhibidores de la proliferación de este tipo de células. El compuesto de coordinación derivado de la 4-fluorobenzaldehído tiosemicarbona presentó una mayor inhibición que su ligante libre.<sup>70, 71</sup>

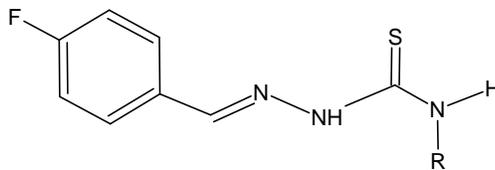


Fig. 15. TSC *N*-sustituida derivada del 4-fluorobenzaldehído.

En el trabajo más reciente de Ferrari *et al.* se emplearon sales de cobre(I) en presencia de trifetilfosfina, para formar las especies  $[\text{CuNO}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{PPh}_3)_4]$  y  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{PPh}_3)_2]$ , las cuales se hicieron reaccionar con algunas tiosemicarbazonas derivadas del 4-fluorobenzaldehído para obtener seis distintos compuestos de coordinación. La estructura molecular muestra una coordinación bidentada por parte del ligante TSC, a través de los átomos de azufre y nitrógeno, formando un anillo de cinco miembros y la geometría alrededor del átomo de cobre es la de un tetraedro distorsionado, fig. 16.<sup>72</sup>

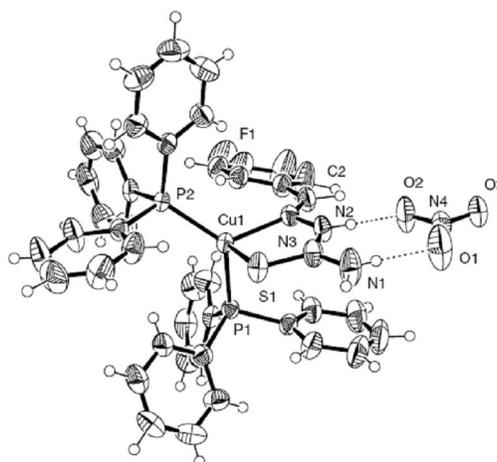


Fig. 16. Estructura del compuesto  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{Hfbt})]\text{NO}_3$ .

En este contexto, J. L. Bautista y su grupo de investigación, han sintetizado compuestos de coordinación derivados de la 2-furfuraltiosemicarbazona con cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pd}^{2+}$ . Estas moléculas son estables y neutras. La coordinación del metal con dos ligantes es bidentada, a través del nitrógeno imínico y del azufre, con una geometría cuadrada y una configuración *trans*.

## 2.2 Química del oro

El oro es un metal que tiene color amarillo brillante y su símbolo es Au (del latín *aurum*). Es el metal más noble y tiene la más alta ductilidad y maleabilidad, su punto de fusión es 1063 °C. No es químicamente reactivo y tampoco es atacado por oxígeno, azufre ni por ácidos simples; pero reacciona rápidamente con los halógenos o con disoluciones que contienen o generan cloro, como el agua regia. Además el oro tiene una conductividad térmica y eléctrica altas. Su número atómico es 79 y tiene un peso atómico de 196.967 g/mol.<sup>73</sup>

La configuración electrónica del oro es  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$  y puede presentar los estados de oxidación -1, 0, 1+, 2+, 3+, 4+ y 5+. El  $\text{Au}^{1+}$  es el estado de oxidación más común en compuestos de coordinación, y, en general, presenta una geometría lineal, trigonal o tetraédrica con diversos tipos de ligantes y con halogenuros. También existen numerosos compuestos con  $\text{Au}^{3+}$  los cuales son diamagnéticos y muy estables; sus compuestos pueden exhibir varias geometrías siendo la cuadrada la más usual. Su coordinación puede ocurrir con diversos ligantes incluyendo alquílicos y halogenuros. Los estados de oxidación de menor frecuencia son 1-, 2+, 4+ y 5+. Se ha encontrado que la existencia del ion  $\text{Au}^-$  se presenta en sales tales como  $\text{Cs}^+\text{Au}^-$  y  $\text{Rb}^+\text{Au}^-$  las cuales son semiconductoras y también existe en el compuesto  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$ . A pesar de que se conocen varios compuestos que se pueden formular como especies de oro(II) la mayoría de ellos son especies de valencia mixta con  $\text{Au}(\text{I})$  y  $\text{Au}(\text{III})$ . Por otro lado, el  $\text{Au}(\text{V})$  se tiende a estabilizar con la configuración  $d^6$ ; sin embargo este estado de oxidación ocurre solamente en fluoro-compuestos presentando una geometría octaédrica alrededor del metal.<sup>74</sup>

Se han preparado algunos compuestos con ligantes ditiotiofenos de oro(IV);<sup>75</sup> sin embargo todavía no es totalmente convincente la existencia de este estado ya que los cálculos teóricos de orbitales moleculares sugieren que el ion metálico de estas moléculas está mejor descrito como oro(III).

### 2.2.1. Efectos relativistas

Un efecto relativista es el efecto experimentado por partículas que adquieren velocidades cercanas a la de la luz ( $c = 299\,792\,458$  m/s) y que, por ello, ven afectadas sus propiedades, particularmente su masa. Los efectos relativistas en química se deben a las altas velocidades de los electrones cuando estos se mueven cerca de un núcleo pesado.<sup>76</sup> A lo largo de un periodo de la tabla periódica del grupo 1 al 18, existe un máximo local de este efecto para el oro, que está dentro del grupo 11 (de los metales acuñables Cu, Ag, Au). Los efectos relativistas se ven reflejados en las propiedades de este átomo y en el de sus compuestos. De hecho el progreso en la química del oro fue posible a través de una aproximación multidisciplinaria, lo que permitió un entendimiento más profundo de su posición especial entre todos los metales dentro de la tabla periódica.<sup>77</sup>

Los electrones s que son los que más se aproximan al núcleo, son atraídos fuertemente por la alta carga nuclear y adquieren velocidades cercanas a la de la luz para tener un incremento relativista en velocidad y masa. Debido a la expansión de los orbitales 5d, se contrae el orbital 6s y en menor proporción también lo hace el 6p; es decir, la energía del 5d aumenta por lo que se desestabiliza, mientras que la energía del 6s disminuye, dando estabilidad y en un menor punto también se estabiliza el 6p. Como consecuencia de esto existe una menor diferencia de energía entre los orbitales 5d y 6s, lo que da como resultado un traslape más efectivo, fig. 17. En resumen los efectos principales a un nivel de orbitales atómicos son la estabilización y la contracción del orbital 6s y la desestabilización y expansión del 5d.<sup>78</sup>

Estos efectos permiten al oro formar enlaces covalentes más fuertes y más cortos y es también responsable de las interacciones aurofílicas. Otra consecuencia de estos efectos es el color del oro, que se atribuye a la transición de los orbitales 5d llenos al nivel de Fermi, por lo tanto absorbe azul y violeta y refleja rojo y amarillo.<sup>79</sup>

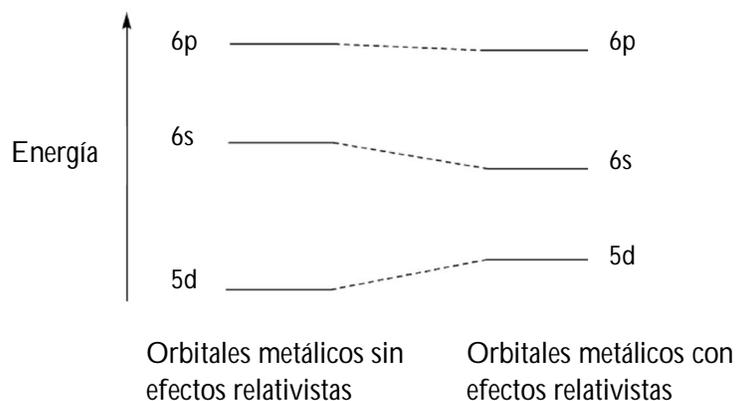


Fig. 17. Orbitales frontera del oro con y sin efectos relativistas.

### 2.2.2. Aurofilicidad

El concepto aurofilicidad fue introducido para describir un fenómeno presente en la química estructural del oro, que no se puede racionalizar mediante conceptos convencionales del enlace químico.

Este término fue acuñado por primera vez en 1989 por Schmidbaur para expresar un nuevo tipo de enlace intermedio entre el enlace covalente/iónico y las interacciones de van der Waals. El concepto se refiere a la inesperada atracción entre dos o más átomos de oro en compuestos en los cuales los metales ya se encuentran químicamente saturados de acuerdo a los conceptos convencionales de valencia.<sup>80</sup>

Este nuevo tipo de enlace químico puede tener varias características: (a) en los centros metálicos con número de coordinación dos, la interacción ocurre perpendicularmente al eje molecular; (b) los efectos estéricos permiten que las distancias metal-metal sean claramente más cortas que la suma de los radios de van der Waals (3.7 Å), generalmente alrededor de 3.0 Å; (c) varios átomos de oro pueden acercarse a otro átomo de oro en especies polinucleares; (d) la energía de enlace asociada con esta interacción es generalmente pequeña, no obstante más grande que la energía estándar de interacciones de van der Waals y similar a la de los enlaces de hidrógeno; (e) cuando el compuesto está en

disolución, en la mayoría de los casos predomina la solvatación de los monómeros sobre las interacciones intermoleculares que existen en estado sólido.

Resulta sorprendente que la atracción aurofílica se ha encontrado en componentes con la misma carga eléctrica (dos cationes o dos aniones), en donde se esperaría una repulsión electrostática. Esta observación indica que el enlace Au-Au se impone frente a ciertas fuerzas repulsivas.<sup>81</sup>

El fenómeno de aurofilicidad no sólo se manifiesta de manera intramolecular sino también se presenta intermolecularmente. De hecho, cuando existen impedimentos estéricos, no ocurren interacciones intramoleculares; sin embargo éstas pueden ser reemplazadas por intermoleculares. Estas últimas pueden permitir auto-ensambles moleculares útiles en el diseño de sistemas supramoleculares.

Aurofilicidad es un concepto útil en química sintética. Las principales ventajas en el diseño de estructuras moleculares son: a) la versatilidad y flexibilidad de las características geométricas de las interacciones aurofílicas y b) la baja energía de enlace de las interacciones individuales que permiten un auto-ensamble reversible. De manera más importante, en muchos casos se considera que esta interacción es la responsable de las propiedades luminiscentes de los compuestos de oro(I).<sup>82, 83</sup>

### 2.2.3. Luminiscencia

El fenómeno de luminiscencia consiste en la emisión de radiación electromagnética, en la región del visible, por un cuerpo relativamente frío. Esto ocurre cuando un electrón regresa al estado basal desde un estado excitado y emite energía en forma de luz. Dependiendo de la fuente de excitación, se conocen diversos tipos de luminiscencia, por ejemplo la fotoluminiscencia se manifiesta si la fuente de excitación es la radiación electromagnética.<sup>84</sup>

La importancia de las interacciones metal-metal y el establecimiento de sus enlaces en el estado excitado han estimulado un amplio interés en estudiar la luminiscencia de

compuestos metálicos, en particular una extensa parte de estas investigaciones está relacionada con especies metálicas que tienen una configuración  $d^{10}$ .

El estudio de las propiedades luminiscentes de los compuestos de oro(I) tienen ventajas ya que su configuración electrónica consiste en una capa cerrada  $d^{10}$ , las transiciones d-d no están permitidas y por lo tanto se pueden explorar diversos tipos de transiciones.<sup>85</sup>

Las interacciones aurofílicas han mostrado modificar las propiedades de luminiscencia de los compuestos de oro(I) de diferentes maneras. Los números de onda de las emisiones dependen considerablemente del grado de agregación causado por los enlaces metal-metal y muchos compuestos de oro(I) exhiben una emisión dependiente de la concentración en disolución. Las interacciones aurofílicas no necesariamente requieren de enlaces formales entre los centros metálicos, los contactos oro-oro entre moléculas vecinas son suficientes para ejercer la misma influencia.<sup>86</sup>

#### 2.2.3.1. Compuestos luminiscentes

El primer informe sobre complejos  $d^{10}$  con propiedades luminiscentes data de 1970 cuando Dori y colaboradores estudiaron el comportamiento luminiscente en compuestos con fosfinas y cobre(I), plata(I), oro(I), níquel(0), paladio(0) y platino(0). El primer compuesto de oro(I) luminiscente fue  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>87</sup> Desde entonces se han sintetizado un gran número de compuestos que presentan esta propiedad.

El grupo de Yam y colaboradores han estudiado extensivamente las propiedades de compuestos de oro(I) di-, tri- y polinucleares que presentan luminiscencia.<sup>88</sup> Ellos han discutido como las propiedades luminiscentes de compuestos dinucleares que contienen fosfinas y ligantes tiolato pueden ser controladas por medio del diseño molecular. De hecho llevan a cabo estudios detallados para entender el origen espectroscópico, el cual es útil en el diseño de quimiosensores versátiles, así como de moléculas optoelectrónicas y dispositivos de encendido y apagado, todos basados en la interacción débil metal-metal como bloque de construcción.<sup>89</sup>

Otro grupo de investigación que se ha dedicado ampliamente a estudiar compuestos de oro(I) luminiscentes es el de John P. Fackler. Ellos utilizan ligantes que contienen átomos de azufre y fósforo (ditiofosfonatos), fig. 18, porque les resulta de gran interés el enlace Au-S, pues estos compuestos frecuentemente exhiben interacciones débiles intermoleculares (5-10 kcal/mol) entre los átomos de oro. Se ha demostrado que las propiedades luminiscentes de sistemas dinucleares de oro(I) con ditiolatos, están gobernadas tanto por las interacciones aurofílicas como por una transferencia de carga ligante-metal (LMCT por sus siglas en inglés).<sup>90</sup>

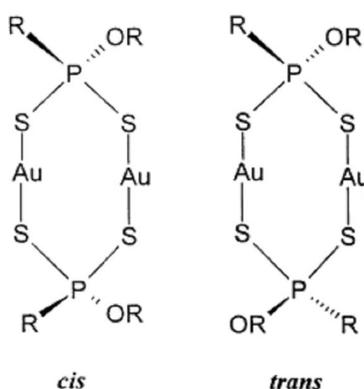


Fig. 18. Compuestos de oro(I) con ditiofosfanatos.

Una publicación de 2008, cuando una buena parte de nuestro trabajo ya se había desarrollado, el grupo de T. S. Lobana y colaboradores informó sobre el primer ejemplo de un compuesto iónico de oro(I) con una TSC  $[\text{Au}_2(3\text{-NO}_2\text{-Hbtsc})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . La reacción se lleva a cabo con el ligante 3-nitrobenzaldehído tiosemicarbazona (3-NO<sub>2</sub>-Hbtsc), AuCl y PPh<sub>3</sub> en acetonitrilo como se observa en la figura 19 (a). Este compuesto exhibe una banda intensa de emisión de fluorescencia en 383 nm con una excitación a 300 nm y dos bandas de intensidad media en 413 nm y 436 nm con una excitación en 350 nm. La fluorescencia de estas moléculas se atribuye a una transferencia de carga del ligante al metal LMCT. La coordinación del oro se da con dos ligantes a través de sus átomos de azufre de manera lineal. En estado sólido se forman dímeros en los cuales dos moléculas se unen, una con la otra, vía interacciones Au--Au (3.698 Å) y S--S (3.477 Å) formando una cavidad de seis miembros, como se aprecia en la figura 19 (b).<sup>91</sup>

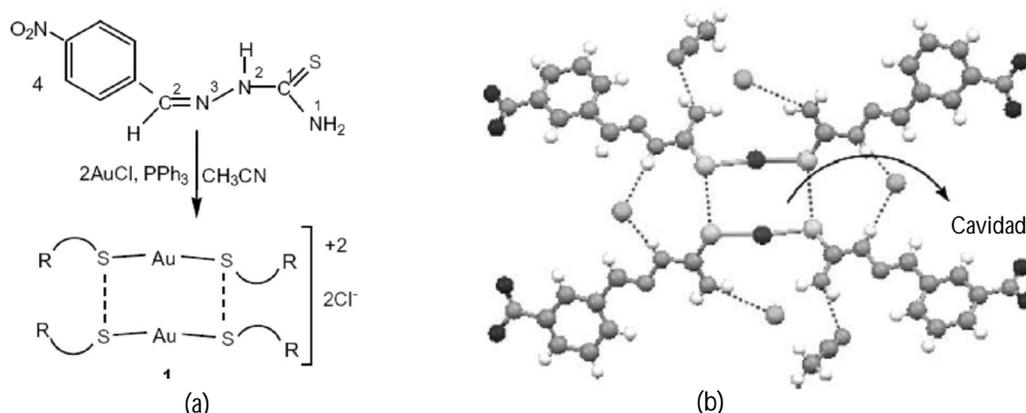


Fig. 19. (a) Síntesis de  $[Au_2(3-NO_2-Hbtsc)_4]Cl_2 \cdot 2CH_3CN$ . (b) Dímeros formando cavidad.

También el grupo de Pedrido y colaboradores están estudiando derivados de TSCs coordinados a metales con una configuración  $d^{10}$  ( $Cu^I$ ,  $Ag^I$ ,  $Au^I$ ), el ligante que utilizan es fosfaniltiosemicarbazona 2-[2-(difenilfosfanil)benciliden]-*N*-feniltiosemicarbazona (HLPPh), fig. 20 (a). En particular sintetizaron un compuesto de oro:  $[Au_2(HLPPh)_2]Cl_2$  el cual es dinuclear y cada átomo de oro posee una geometría lineal distorsionada, coordinado al átomo de fósforo de una molécula de ligante y al átomo de azufre de un segundo ligante. Ambos ligantes se encuentran en su forma neutra y la carga catiónica del compuesto se compensa con dos contraiones cloruro fig. 20 (b). El espectro de emisión de este compuesto muestra una intensa banda en 470 nm cuando es excitado a 330 nm. Se puede explicar esta luminiscencia por una transición intraligante o por una transferencia de carga metal-ligante (IL, MLCT por sus siglas en inglés respectivamente), y no por las interacciones  $Au-Au$  que tienen una distancia de 7.72 Å. Esto pone de manifiesto que la existencia de interacciones oro-oro no es una condición necesaria para la luminiscencia.<sup>92</sup>

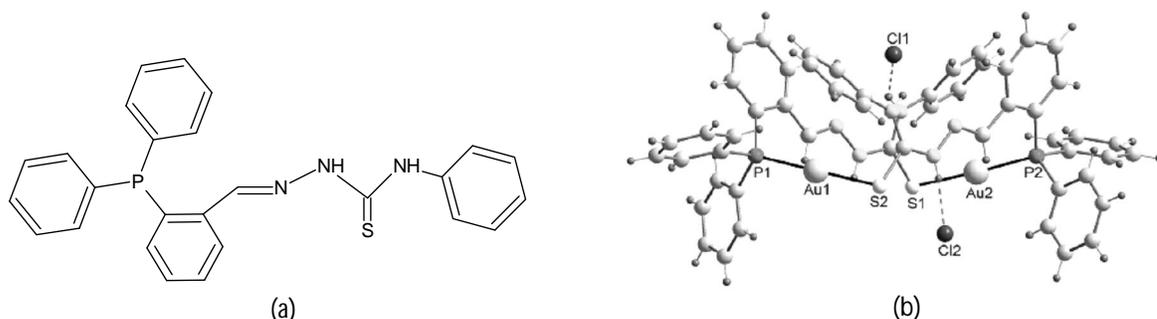


Fig. 20. (a) Ligante HLPPh. (b) Compuesto  $[Au_2(HLPPh)_2]Cl_2$ .

### 2.3. Aplicaciones de los compuestos de coordinación con oro(I)

El interés en la química del oro se origina no sólo por su valor comercial<sup>93</sup> sino por su contribución en el campo de la medicina, síntesis, catálisis y más recientemente en nanotecnología. Además, las propiedades fotofísicas (luminiscencia y, en general, propiedades ópticas) de sus compuestos, permiten que tengan potenciales aplicaciones en electrónica.

A pesar de que por mucho tiempo se había considerado al oro como catalíticamente inactivo, se ha demostrado un enorme potencial de su uso como catalizador. Aun más, el oro es efectivo en muchas reacciones para las cuales previamente no se había identificado ningún catalizador. Aunque los compuestos de oro se emplean efectivamente tanto en catálisis homogénea como heterogénea, el número de publicaciones sobre esta última es considerablemente mayor.<sup>94-96</sup>

En el contexto de la reciente nanociencia y nanotecnología, las nanopartículas de oro también llamadas coloides de oro, son las nanopartículas de metales más estables y éstas exhiben excelentes características tales como su ensamble en múltiples tipos, el comportamiento de sus partículas individuales, su tamaño relacionado a electrónica y su fabricación.<sup>97</sup>

Los materiales basados en compuestos de oro han sido de gran utilidad en el campo de la electrónica y han sido empleados como diodos que emiten luz, dispositivos optoelectrónicos, sistemas microelectromecánicos, sensores, chips, etc.<sup>98, 99</sup>

En el campo de la química bioinorgánica, la cual estudia el papel que desempeñan los compuestos metálicos en sistemas biológicos, los compuestos metálicos con oro poseen un enorme potencial de aplicaciones en medicina.<sup>100</sup> Han sido de gran interés en el desarrollo de fármacos para el tratamiento de diversas enfermedades tales como artritis, cáncer, SIDA, asma bronquial y malaria.<sup>101, 102</sup>

En particular, está documentado que el miocrisin [tiomalato de oro(I) (Autm)<sub>n</sub>], el solganol [tioglucosa de oro(I) (Autg)<sub>n</sub>] y el auranofin [2,3,4,6-tetra-o-acetil-1-tio-β-D-

glucopiranosato-(S)-trietilfosfina oro(I)], fig. 21, son medicamentos que se han utilizado exitosamente por muchos años en el tratamiento de la artritis reumatoide.<sup>103-105</sup> Además de este uso, un gran número de compuestos de oro(I) tienen potenciales propiedades antitumorales, por ejemplo, el auranofin y  $[\text{Au}(\text{dppe})_2]\text{Cl}$  (dppe=1,2-bis(difenilfosfino)etano). Asimismo,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  y compuestos con tiocianato de oro(I) han sido investigados como agentes quimioterapéuticos, incluyendo principalmente estudios relacionados con la actividad antitumoral y anti-VIH.<sup>106, 107</sup>

También se han desarrollado agentes quelato para su uso en medicina en casos de intoxicación por metales, por ejemplo se han diseñado compuestos quelato con fosfinas solubles en agua que pueden coordinarse a elementos como el platino, paladio, renio y oro.<sup>108</sup>

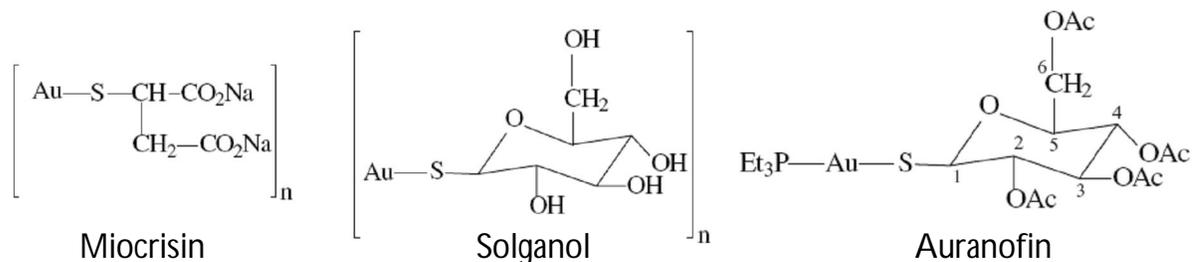


Fig. 21. Fármacos utilizados en el tratamiento de la artritis reumatoide.

#### 2.4. Compuestos de oro(I) con ligantes derivados de la tiourea.

La tiourea ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) es una molécula orgánica que puede ser utilizada como un ligante versátil ya que tiene una gran capacidad para formar compuestos estables con metales de transición, de hecho estas especies han sido utilizadas en la recuperación de metales pesados de disoluciones de desecho.

Se han sintetizado compuestos de oro(I) con dos tioureas del tipo  $[\text{Au}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2]\text{Br}$ ,  $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Au}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2]\text{ClO}_4$ , la coordinación se da a través de los átomos de azufre con un número de coordinación de dos y una geometría lineal alrededor del centro metálico fig. 22. Además en el arreglo de la red cristalina se observan interacciones débiles Au--Au.<sup>109, 110</sup> Asimismo, está informado otro trabajo con bis-tioureas aniónicas

$[\text{Au}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2]^+$  los contraiones utilizados son cloruro y sulfato. En estas síntesis la tiourea actúa como un agente reductor ya que las sales utilizadas como materia prima son de Au(III) y los compuestos obtenidos contienen iones Au(I).<sup>111</sup>

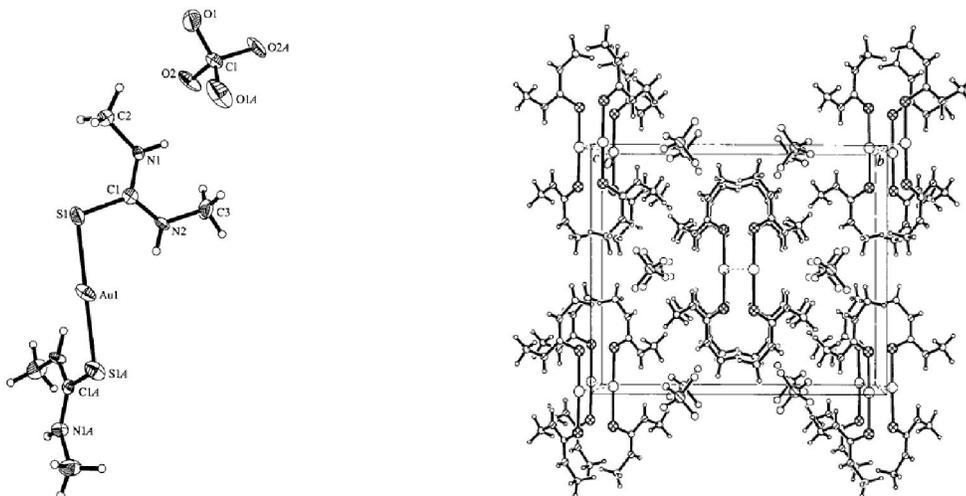


Fig. 22. Estructura y arreglo cristalino de  $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2]\text{ClO}_4$ .

Existe un informe sobre una nueva molécula en donde se utiliza como ligante un derivado de la vitamina K<sub>3</sub>, menadiona, ( $\text{NaK}_3\text{TSC}$ ). La reacción se lleva a cabo con cloro(trietilfosfina)oro(I) y el compuesto obtenido es  $[\text{AuPEt}_3(\text{K}_3\text{TSC})]$ , este consiste en moléculas discretas en las que la geometría alrededor del oro es casi lineal y se coordina a través del átomo de fósforo de la fosfina y azufre de la TSC. Un estudio preliminar *in vitro* mostró que mientras el ligante libre tiene poca actividad anti-cancerígena, el compuesto con oro exhibe una actividad significativa de este tipo.<sup>112</sup>

El compuesto clorotrietilfosfina oro(I)  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ , se sintetiza mediante la reacción de trietilfosfina con ácido cloroaurico en alcohol. La molécula tiene geometría lineal con un ángulo P-Au-Cl de 179.68 °. Las distancias Au-P y Au-Cl son 2.235 Å y 2.279 Å respectivamente.<sup>113</sup> Esta molécula ha sido utilizada como precursor en la síntesis de otros compuestos de coordinación.<sup>114, 115</sup>

En este contexto, se han informado algunos compuestos con  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  en los que se utilizan ligantes que contienen azufre el cual se coordina al átomo de oro. Particularmente

se sintetizó un compuesto con una tiourea y ésta se utilizó en su forma neutra por lo tanto el compuesto es catiónico y tiene como contraion un cloruro. La geometría alrededor del centro metálico es lineal distorsionada debido a que hay una interacción Au-N(2) 3.418 Å.<sup>116</sup>

En el año 2006 se publicó un trabajo llevado a cabo por Henderson y colaboradores en el que se sintetizan compuestos oro(I) utilizando ligantes como la tiourea y derivados de ella. En este trabajo se prepararon 14 moléculas de las cuales 12 contienen ligantes en su forma aniónica y para desprotonarlos utilizaron una base (trimetilamina). Los compuestos restantes se hicieron con una sal de tiourea Na[MeNHC(S)NCN]. Las 14 moléculas sintetizadas contienen diferentes sustituyentes: alifáticos, quirales, cromofóricos y grupos funcionales fig. 23.<sup>117</sup>

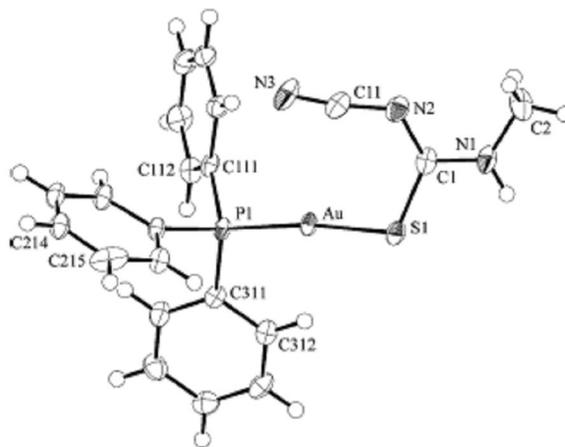


Fig. 23. Compuesto de oro(I) con trifenilfosfina y un derivado de tiourea.

### 3. OBJETIVOS

#### General

⇒ Sintetizar nuevas tiosemicarbazonas fluoradas y sus compuestos de oro(I).

#### Particulares

⇒ Llevar a cabo la síntesis y caracterización de nuevas tiosemicarbazonas fluoradas a partir de tiosemicarbazida y difluoroaldehídos o fluorocetonas.

⇒ Estudiar las interacciones por puentes de hidrógeno e interacciones débiles en las tiosemicarbazonas sintetizadas.

⇒ Sintetizar y caracterizar los compuestos de oro(I) a partir de los nuevos ligantes tiosemicarbazona en su forma aniónica y el reactivo  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ .

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Reactivos e instrumentación

Todos los reactivos fueron suministrados por Aldrich Co., excepto  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  que fue adquirido de la compañía Strem Chemicals. Los disolventes provienen de la compañía JT Baker y ambos, reactivos y disolventes, fueron empleados sin previa purificación.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en sistemas abiertos tras comprobar que ni los reactivos ni los productos presentan evidencia de ser sensibles a estas condiciones.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher Johns y los microanálisis se determinaron en un analizador elemental Fisons modelo EA1108.

Los espectros de infrarrojo (IR), se determinaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum RXI, en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , empleando pastillas de KBr grado espectroscópico.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  se registraron en un espectrómetro Varian modelo VNMRS, MR de 400 MHz. Los desplazamientos químicos se informan en partes por millón, en el caso de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron referenciados a TMS  $\delta = 0$  y en RMN  $^{19}\text{F}$  se utilizó como referencia externa  $\text{CF}_3\text{COOH}$   $\delta = -77$  ppm; las constantes de acoplamiento se informan en hertz (Hz). Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

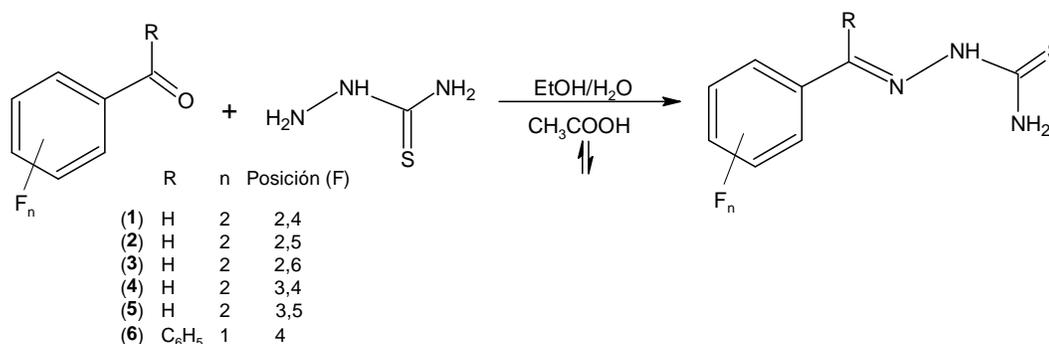
Los análisis de espectrometría de masas por impacto electrónico, se obtuvieron en un espectrómetro de masas Thermo-Electron modelo DFS (Double Focus Sector) utilizando un analizador de doble sector (magnético y eléctrico de geometría inversa). Para obtener el espectro de los ligantes se empleó la técnica de ionización electrónica con una sonda para introducción directa. Para los compuestos de coordinación se usó un espectrómetro Jeol JMS-AXSOS HA utilizando la técnica de FAB<sup>+</sup> con bombardeo de iones de Cesio, utilizando una matriz de alcohol nitrobenzílico, introducción directa y una temperatura de la cámara menor a 50° C.

Los datos de rayos X fueron colectados a temperatura ambiente en un aparato Oxford Diffraction Gemini "A" equipado con una fuente de rayos X de molibdeno aumentada, con un monocromador de grafito  $\text{Mo } \kappa_{\alpha}$  y un detector CCD-Atlas. Todas las reflexiones fueron colectadas utilizando la técnica " $\omega$ -scan" con  $\Delta\omega=1.0^{\circ}$ . Los parámetros de la celda unitaria fueron obtenidos de un refinamiento de mínimos cuadrados. A todos los datos se les aplicó la corrección por absorción empírica. La estructura se resolvió utilizando el programa SHELXLS-97 y se refinó con SHELXL-97.

#### 4.2. Síntesis de las tiosemicarbazonas

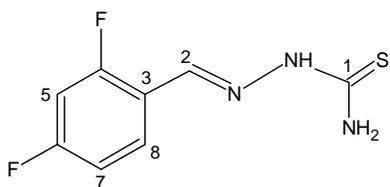
El procedimiento experimental para la síntesis de los compuestos (**1** a **6**) se ejemplifica a continuación y se ilustra en el esquema 1.

Se preparó una disolución del aldehído (4.65 mmol) o cetona (3.66 mmol) correspondiente en 10 mL de etanol a temperatura ambiente. Al mismo tiempo, se disolvió tiosemicarbazida con una relación estequiométrica (1:1) en 10 mL de una mezcla etanol-agua (1:1) y se adicionó a la disolución anterior. Se agregaron 0.2 mL de ácido acético como catalizador. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y se calentó a reflujo durante varias horas. Posteriormente, se evaporó la disolución a presión reducida hasta un tercio de su volumen inicial, se filtró al vacío y se hicieron lavados con agua destilada caliente.



Esquema 1. Reacción de obtención de tiosemicarbazonas.

#### 4.2.1. Síntesis de la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (1)

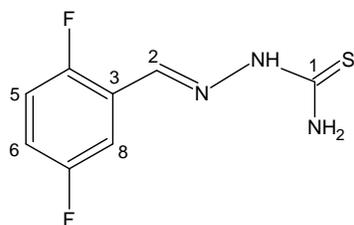


Tiempo de reacción: 10 h.

Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y se hizo una cristalización en acetona de la cual se obtuvieron cristales incoloros que fueron adecuados para la difracción de rayos

X de monocristal. Rendimiento 82.68 % (0.8268 g, 3.84 mmol). P.f. 186-187° C. Análisis elemental para C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S: Calculado % C (44.64); % H (3.28); % N (19.52); % S (14.90); encontrado % C (45.09); % H (3.02); % N (19.05) % S (15.28). IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$  3400,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  3240,  $\nu(\text{NH})$  3154,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1600,  $\nu(\text{C}-\text{F})$  1499 y 1142,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  851. MS-IE: [M]<sup>+</sup> *m/z* 215 (100 %). RMN <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  (ppm) 10.65 (sa, 1H, -NH-), 8.37 (s, 1H, CH<sub>imino</sub>), 8.22 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 7.95 (sa, 1H, NH<sub>2</sub>), 7.60 (sa, 1H, NH<sub>2</sub>), 7.09 (m, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>). RMN <sup>13</sup>C ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  (ppm) 179.77 (s, C-1), 163.78 (dd, C-6, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 251.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 12.4 Hz), 161.56 (dd, C-4, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 253.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 12.2 Hz), 134.32 (dd, C-2, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.7 Hz), 128.21 (dd, C-8, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 9.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 4.3 Hz), 118.77 (dd, C-3, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 10.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.8 Hz), 112.17 (dd, C-7, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.0, Hz, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.5 Hz), 103.93 (t, C-5, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 25.7 Hz). RMN <sup>19</sup>F ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  (ppm) -107.78 (m, 1F, F<sub>o</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>), -117.72 (m, 1F, F<sub>p</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>).

#### 4.2.2. Síntesis de la 2,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (2)



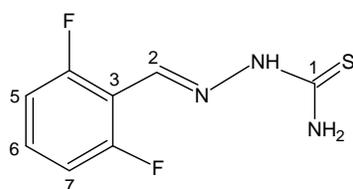
Tiempo de reacción: 25 h.

Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y mediante la evaporación lenta de una disolución en acetona se obtuvieron cristales incoloros apropiados para su estudio de

rayos X de monocristal. Rendimiento 80.5 % (0.8050 g, 3.74 mmol). P.f. 187-188 °C. Análisis elemental para C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S: Calculado % C (44.64); % H (3.28); % N (19.52); % S (14.90); encontrado % C (44.35); % H (3.14); % N (19.53) % S (15.07). IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$  3405,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  3243,  $\nu(\text{NH})$  3160,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1601,  $\nu(\text{C}-\text{F})$  1488 y 1115,

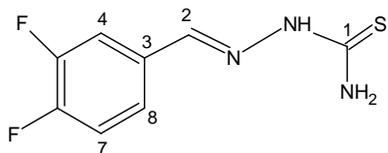
$\nu(\text{C}=\text{S})$  820. MS-IE:  $[\text{M}]^+$   $m/z$  215 (10 %). RMN  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  (ppm) 10.67 (sa, 1H, -NH-), 8.37 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{imino}}$ ), 8.12 (sa, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 7.96 (m, 1H,  $\text{H}_8$ ), 7.63 (sa, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 7.24 (m, 2H,  $\text{H}_5, \text{H}_6$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 180.91 (s, C-1), 159.90 (dd, C-7,  $^1J_{\text{CF}} = 240.53$  Hz,  $^4J_{\text{CF}} = 2.1$  Hz), 158.50 (dd, C-4,  $^1J_{\text{CF}} = 246.5$  Hz,  $^4J_{\text{CF}} = 2.4$  Hz), 134.73 (dd, C-2,  $^3J_{\text{CF}} = 4.9$  Hz), 124.56 (dd, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 12.4$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 8.6$  Hz), 118.98 (dd, C-8,  $^2J_{\text{CF}} = 25.3$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 8.9$  Hz), 118.32 (dd, C-6,  $^2J_{\text{CF}} = 24.3$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 8.8$  Hz), 113.06 (dd, C-5,  $^2J_{\text{CF}} = 26.0$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 3.3$  Hz). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  (ppm) -119.77 (m, 1F,  $\text{F}_o\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ ), -128.40 (m, 1F,  $\text{F}_m\text{-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ ).

#### 4.2.3. Síntesis de la 2,6-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (**3**)



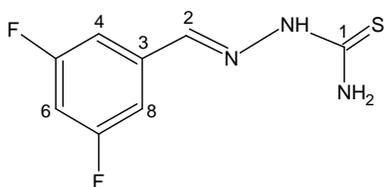
Tiempo de reacción: 24 h.

Se obtuvo un polvo color blanco y a través de la evaporación lenta de una disolución en etanol se obtuvieron cristales incoloros adecuados para llevar a cabo la difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 92 % (0.9200 g, 4.28 mmol). P.f. 195 °C. Análisis elemental para  $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_2\text{N}_3\text{S}$ : Calculado % C (44.64); % H (3.28); % N (19.52); % S (14.90); encontrado % C (45.01); % H (3.34); % N (19.56) % S (15.75). IR (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  3430, 3410,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$  3264,  $\nu(\text{NH})$  3158,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1601,  $\nu(\text{C}-\text{F})$  1459 y 1150,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  876. MS-IE:  $[\text{M}]^+$   $m/z$  215 (70 %). RMN  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  (ppm) 10.66 (sa, 1H, -NH-), 8.32 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{imino}}$ ), 7.60 (sa, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 7.50 (m, 2H,  $\text{NH}_2, \text{H}_6$ ), 7.11 (m, 2H,  $\text{H}_5, \text{H}_7$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  (ppm) 180.81 (s, C-1), 162.02 (dd, C-4,  $^1J_{\text{CF}} = 255.2$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 6.5$  Hz), 162.00 (dd, C-8,  $^1J_{\text{CF}} = 255.2$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 6.5$  Hz), 133.44 (s, C-2), 132.46 (t, C-6,  $^3J_{\text{CF}} = 10.8$  Hz), 113.01 (m, C-5, C-7), 112.56 (t, C-3,  $^2J_{\text{CF}} = 13.5$  Hz). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  (ppm) -113.02 (m, 2F,  $\text{F-C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ ).

4.2.4. Síntesis de la 3,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (**4**)

Tiempo de reacción: 27 h.

Se obtuvo un polvo color marfil y con una recristalización de una disolución etanólica, se lograron cristales incoloros apropiados para su estudio estructural por rayos X. Rendimiento 95 % (0.9500 g, 4.42 mmol). P.f. 196-197 °C. Análisis elemental para C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S: Calculado % C (44.64); % H (3.28); % N (19.52); % S (14.90); encontrado % C (44.64); % H (3.21); % N (19.32) % S (14.82). IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  3426,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$  3273,  $\nu(\text{NH})$  3167,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1609,  $\nu(\text{C}-\text{F})$  1510 y 1158,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  828. MS: [M]<sup>+</sup>  $m/z$  215 (75 %). RMN <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  (ppm) 10.56 (sa, 1H, -NH-), 8.15 (s, 1H, CH<sub>imino</sub>), 8.05 (sa, 1H, NH<sub>2</sub>), 7.94 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 7.58 (m, 2H, NH<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>), 7.38 (m, 1H, H<sub>7</sub>). RMN <sup>13</sup>C ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  (ppm) 180.72 (s, C-1), 152.00 (dd, C-6, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 13.1 Hz), 151.47 (dd, C-5, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 246.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 13.1 Hz), 140.99 (t, C-2, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.4 Hz), 133.13 (dd, C-3, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.8 Hz), 125.82 (dd, C-8, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.4 Hz), 118.50 (d, C-4, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 17.9 Hz), 115.82 (d, C-7, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 18.7 Hz). RMN <sup>19</sup>F ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  (ppm) -136.97 (m, 1F, F<sub>m-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub></sub>), -138.82 (m, 1F, F<sub>p-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub></sub>).

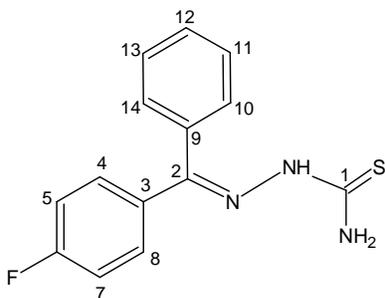
4.2.5. Síntesis de la 3,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (**5**)

Tiempo de reacción: 24 h.

Se obtuvo un polvo cristalino color blanco y a través de una cristalización en etanol se consiguieron cristales incoloros que fueron adecuados para la difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 86.2 % (0.8620 g, 4.01 mmol). P.f. 199-200 °C. Análisis elemental para C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S: Calculado % C (44.64); % H (3.28); % N (19.52); % S (14.90); encontrado % C (44.74); % H (3.18); % N (19.79) % S (15.06). IR (KBr,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  3395,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$  3238,  $\nu(\text{NH})$  3158,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1605,  $\nu(\text{C}-\text{F})$  1467 y 1124,  $\nu(\text{C}=\text{S})$

855. MS:  $[M]^+$   $m/z$  215 (20 %). RMN  $^1H$  ( $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  (ppm) 10.68 (sa, 1H, -NH-), 8.16 (s, 1H,  $CH_{imino}$ ), 8.13 (sa, 1H,  $NH_2$ ), 7.67 (sa, 1H,  $NH_2$ ), 7.51 (m, 2H,  $H_4, H_8$ ), 7.05 (tt, 1H,  $H_6$ ,  $^3J_{HF} = 9.1$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.4$  Hz). RMN  $^{13}C$  ( $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  (ppm) 179.92 (s, C-1), 163.27 (dd, C-5,  $^1J_{CF} = 246.6$  Hz,  $^3J_{CF} = 12.9$  Hz), 163.14 (dd, C-7,  $^1J_{CF} = 246.6$  Hz,  $^3J_{CF} = 12.9$  Hz), 139.74 (t, C-2,  $^4J_{CF} = 3.6$  Hz), 138.31 (t, C-3,  $^3J_{CF} = 9.9$  Hz), 109.88 (dd, C-4, C-8,  $^2J_{CF} = 19.2$  Hz,  $^4J_{CF} = 7.3$  Hz), 104.60 (t, C-6,  $^2J_{CF} = 26.2$  Hz). RMN  $^{19}F$  ( $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  (ppm) -110.40 (m, 2F,  $F_m-C_6H_3F_2$ ).

#### 4.2.6. Síntesis de la 4-fluorobenzofenona tiosemicarbazona (**6**)



Tiempo de reacción: 144 h.

Se obtuvo un polvo cristalino color marfil y de la evaporación lenta de una disolución en etanol se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento 86.48 % (0.8648 g, 4.02 mmol). P.f. 205 °C. Análisis elemental para  $C_{14}H_{12}FN_3S$ :

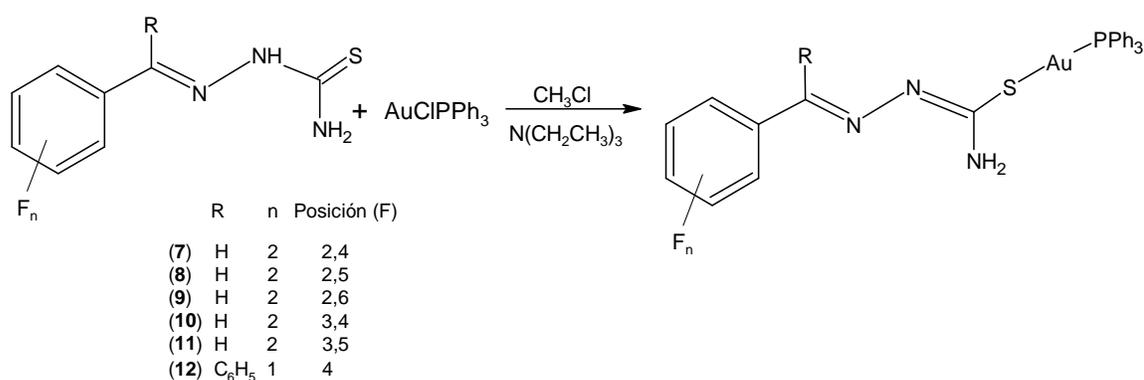
Calculado % C (61.52); % H (4.42); % N (15.37); % S (11.73); encontrado % C (61.53); % H (4.56); % N (15.47) % S (11.71). IR (KBr,  $\nu$   $cm^{-1}$ ):  $\nu_{as}(NH_2)$  3430,  $\nu_s(NH_2)$  3353,  $\nu(NH)$  3248,  $\nu(C=N)$  1595 y  $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C-F)$  1499 y 1155,  $\nu(C=S)$  854. MS:  $[M]^+$   $m/z$  273 (14 %). RMN  $^1H$  ( $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  (ppm) 8.52 (sa, 1H, -NH-), 8.12 (sa, 1H,  $NH_2$ ), 7.76 (sa, 1H,  $NH_2$ ), 7.70 (m, 2H,  $H_4, H_8$ ), 7.64 (m, 2H,  $H_{10}, H_{14}$ ), 7.46 (m, 1H,  $H_{12}$ ), 7.39 (m, 2H,  $H_{11}, H_{13}$ ), 7.15 (tt, 2H,  $H_5, H_7$ ,  $^3J_{HF} = 9.9$  Hz,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz). RMN  $^{13}C$  ( $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  (ppm) 179.48 (s, C-1), 163.66 (d, C-6,  $^1J_{CF} = 248.58$  Hz), 148.36 (C-2), 136.84 (s, C-9), 133.28 (d, C-3,  $^4J_{CF} = 3.1$  Hz), 130.17 (s, C-12), 129.92 (s, C-10, C-14), 129.78 (d, C-4, C-8  $^3J_{CF} = 8.5$  Hz), 128.43 (s, C-11, C-13), 115.17 (d, C-5, C-7  $^2J_{CF} = 21.9$  Hz). RMN  $^{19}F$  ( $(CD_3)_2CO$ ):  $\delta$  (ppm) -111.36 (m, 1F,  $F_p-C_6H_3F$ ).

### 4.3. Síntesis de los compuestos de oro(I)

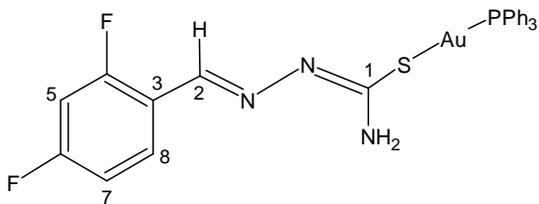
El procedimiento experimental para la síntesis de los compuestos (**7** a **12**) se ejemplifica a continuación y se ilustra en el esquema 2.

Se preparó una disolución de la tiosemicarbazona correspondiente (0.44 mmol para (**1**)-(**5**) y 0.41 mmol para (**6**)) en 30-40 mL de cloroformo con agitación magnética y calentamiento. Posteriormente se agregó una cantidad equimolar de trietilamina y se mantuvo en agitación durante unos minutos. Por otro lado, en el matraz de reacción se disolvió otra cantidad equimolar de AuClPPh<sub>3</sub> en 5 mL de cloroformo. A esta disolución se le adicionó la primera y se mantuvo en agitación durante 1 h. La reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina.

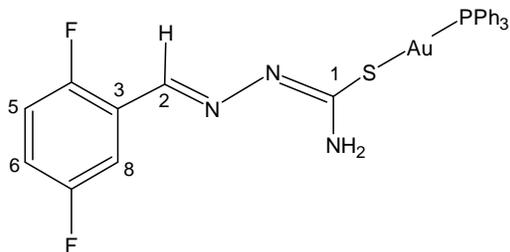
Posteriormente, la mezcla de reacción se evaporó completamente a presión reducida y se formó una capa amarilla adherida al matraz. Se agregó agua destilada a temperatura ambiente y con una espátula se raspó para obtener un sólido amarillo viscoso. Éste se molió con una pequeña cantidad de hexano hasta lograr un polvo fino, que se colocó en un matraz de bola con agua destilada. La mezcla heterogénea formada se mantuvo en agitación durante 1 h. Finalmente se filtró al vacío, se le hicieron varios lavados con agua destilada y se dejó secar.



Esquema 2. Reacción de obtención de los compuestos de oro(I).

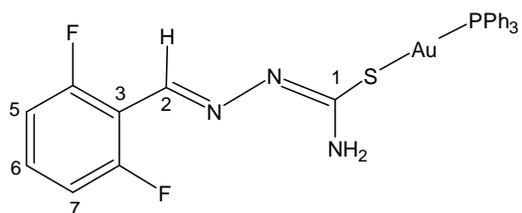
4.3.1. Síntesis del (2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (**7**)

Se obtuvo un polvo cristalino color amarillo claro Rendimiento 76.66 % (0.230 g, 0.34 mmol). P.f. 115-116 °C. Análisis elemental para  $C_{26}H_{21}F_2N_3SAuP$ : Calculado % C (46.37); % H (3.14); % N (6.24); % S (4.76); encontrado % C (46.13); % H (3.11); % N (5.99) % S (4.57). IR (KBr,  $\nu$   $cm^{-1}$ ):  $\nu_{as}(NH_2)$  3433,  $\nu_s(NH_2)$  3320,  $\nu(C=C)$  1586,  $\nu(C=N)$  1563,  $\nu(C-F)$  1480 y 1137,  $\nu(P-Au)$  1101,  $\nu(C=S)$  815. MS-FAB<sup>+</sup>:  $[S(AuPPh_3)_3]^+$   $m/z$  1409 (23 %),  $[(PPh_3Au)_2(TSC^-)]^+$   $m/z$  1132 (67 %),  $[S(AuPPh_3)_2]^+$   $m/z$  950 (9 %),  $[Au(PPh_3)_2]^+$   $m/z$  721 (35 %),  $[TSC^-AuPPh_3]^+$   $m/z$  673 (15 %),  $[AuPPh_3]^+$  459 (100 %).

4.3.2. Síntesis del (2,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (**8**)

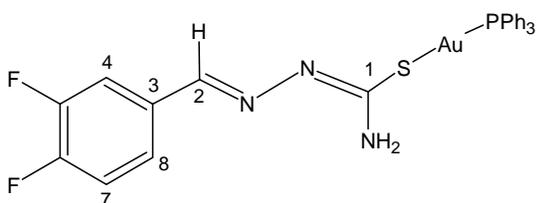
Se obtuvo un polvo cristalino color amarillo claro Rendimiento 79 % (0.237 g, 0.35 mmol). P.f. 89-90 °C. Análisis elemental para  $C_{26}H_{21}F_2N_3SAuP$ : Calculado % C (46.37); % H (3.14); % N (6.24); % S (4.76); encontrado % C (46.81); % H (3.21); % N (6.05) % S (4.49). IR (KBr,  $\nu$   $cm^{-1}$ ):  $\nu_{as}(NH_2)$  3434,  $\nu_s(NH_2)$  3371,  $\nu(C=C)$  y  $\nu(C=N)$  1580,  $\nu(C-F)$  1480 y 1175,  $\nu(P-Au)$  1101,  $\nu(C=S)$  812. MS-FAB<sup>+</sup>:  $[S(AuPPh_3)_3]^+$   $m/z$  1409 (29 %),  $[(PPh_3Au)_2(TSC^-)]^+$   $m/z$  1132 (24 %),  $[S(AuPPh_3)_2]^+$   $m/z$  950 (5 %),  $[Au(PPh_3)_2]^+$   $m/z$  721 (43 %),  $[AuPPh_3]^+$  459 (100 %).

#### 4.3.3. Síntesis del (2,6-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (**9**)



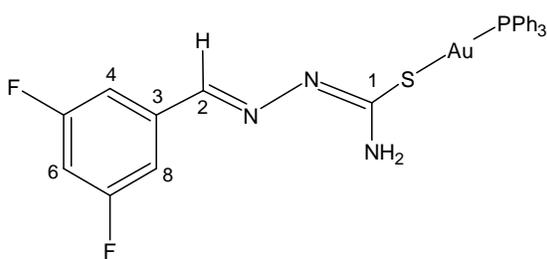
Se obtuvo un polvo cristalino color amarillo claro Rendimiento 75 % (0.225 g, 0.33 mmol). P.f. 140-141 °C. Análisis elemental para  $C_{26}H_{21}F_2N_3SAuP$ : Calculado % C (46.37); % H (3.14); % N (6.24); % S (4.76); encontrado % C (46.28); % H (3.04); % N (5.90) % S (4.54). IR (KBr,  $\nu\text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$  3432,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  3318,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1598,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1570,  $\nu(\text{C}-\text{F})$  1481 y 1162,  $\nu(\text{P}-\text{Au})$  1101,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  869. MS-FAB<sup>+</sup>:  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]^+$   $m/z$  1409 (7 %),  $[(\text{PPh}_3\text{Au})_2(\text{TSC}^-)]^+$   $m/z$  1132 (66 %),  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2]^+$   $m/z$  950 (9 %),  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$   $m/z$  721 (31 %),  $[\text{TSC}^- \cdot \text{AuPPh}_3]^+$   $m/z$  673 (6 %),  $[\text{AuPPh}_3]^+$  459 (100 %).

#### 4.3.4. Síntesis del (3,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (**10**)



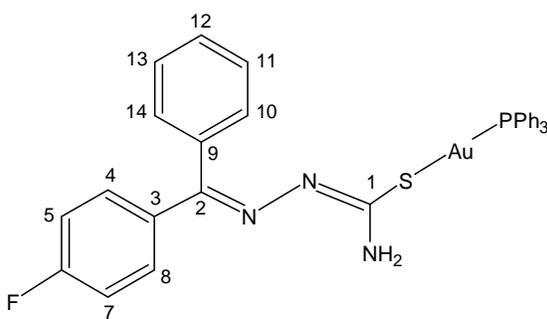
Se obtuvo un polvo cristalino color amarillo claro Rendimiento 76.66 % (0.230 g, 0.34 mmol). P.f. 94-95 °C. Análisis elemental para  $C_{26}H_{21}F_2N_3SAuP$ : Calculado % C (46.37); % H (3.14); % N (6.24); % S (4.76); encontrado % C (46.32); % H (3.14); % N (5.93) % S (4.53). IR (KBr,  $\nu\text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$  3435,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  3267,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1586,  $\nu(\text{C}-\text{F})$  1480 y 1159,  $\nu(\text{P}-\text{Au})$  1101,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  819. MS-FAB<sup>+</sup>:  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]^+$   $m/z$  1409 (55 %),  $[(\text{PPh}_3\text{Au})_2(\text{TSC}^-)]^+$   $m/z$  1132 (25 %),  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2]^+$   $m/z$  950 (5 %),  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$   $m/z$  721 (31 %),  $[\text{TSC}^- \cdot \text{AuPPh}_3]^+$   $m/z$  673 (10 %),  $[\text{AuPPh}_3]^+$  459 (100 %).

#### 4.3.5. Síntesis del (3,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazonato)oro(I) (**11**)



Se obtuvo un polvo cristalino color amarillo claro Rendimiento 91.66 % (0.275 g, 0.41 mmol). P.f. 90-92 °C. Análisis elemental para  $C_{26}H_{21}F_2N_3SAuP$ : Calculado % C (46.37); % H (3.14); % N (6.24); % S (4.76); encontrado % C (46.20); % H (3.16); % N (5.94) % S (4.51). IR (KBr,  $\nu$   $cm^{-1}$ ):  $\nu_{as}(NH_2)$  3437,  $\nu_s(NH_2)$  3271,  $\nu(C=C)$  y  $\nu(C=N)$  1582,  $\nu(C-F)$  1481 y 1160,  $\nu(P-Au)$  1101,  $\nu(C=S)$  853. MS-FAB<sup>+</sup>:  $[S(AuPPh_3)_3]^+$   $m/z$  1409 (17 %),  $[(PPh_3Au)_2(TSC^-)]^+$   $m/z$  1132 (95 %),  $[S(AuPPh_3)_2]^+$   $m/z$  950 (10 %),  $[Au(PPh_3)_2]^+$   $m/z$  721 (44 %),  $[TSC^-AuPPh_3]^+$   $m/z$  673 (17 %),  $[AuPPh_3]^+$  459 (100 %).

#### 4.3.6. Síntesis del (4-fluorobenzofenona tiosemicarbazonato)oro(I) (**12**)



Se obtuvo un polvo cristalino color amarillo claro Rendimiento 89.33 % (0.268 g, 0.40 mmol). P.f. 142-143 °C. Análisis elemental para  $C_{32}H_{26}FN_3SAuP$ : Calculado % C (52.54); % H (3.58); % N (5.74); % S (4.38); encontrado % C (52.98); % H (3.65); % N (5.57) % S (4.15). IR (KBr,  $\nu$   $cm^{-1}$ ):  $\nu_{as}(NH_2)$  3486,  $\nu_s(NH_2)$  3368,  $\nu(C=C)$  1597,  $\nu(C=N)$  1557,  $\nu(C-F)$  1479 y 1155,  $\nu(P-Au)$  1101,  $\nu(C=S)$  841. MS-FAB<sup>+</sup>:  $[S(AuPPh_3)_3]^+$   $m/z$  1409 (56 %),  $[(PPh_3Au)_2(TSC^-)]^+$   $m/z$  1190 (24 %),  $[S(AuPPh_3)_2]^+$   $m/z$  950 (5 %),  $[TSC^-AuPPh_3]^+$   $m/z$  731 (14 %)  $[Au(PPh_3)_2]^+$   $m/z$  721 (30 %),  $[AuPPh_3]^+$  459 (100 %).

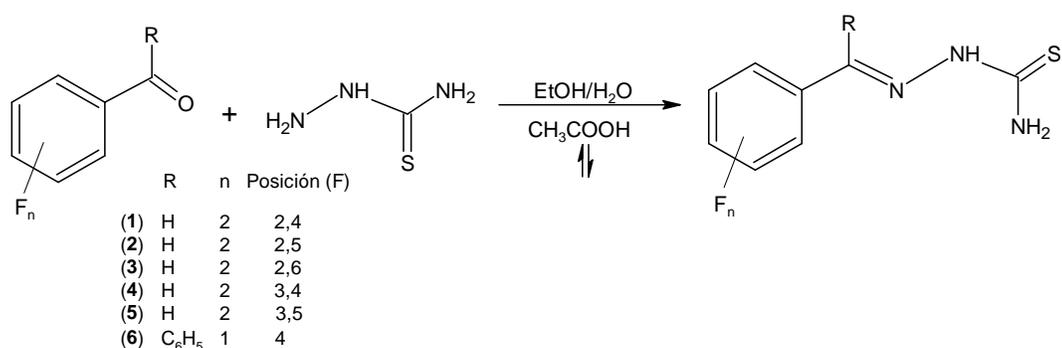


## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Discusión de las tiosemicarbazonas

La síntesis de las tiosemicarbazonas (**1** a **6**) se llevó a cabo mediante el procedimiento general de obtención de iminas ilustrado en el esquema 1. La caracterización se realizó mediante análisis elemental, espectroscopia vibracional de infrarrojo, espectrometría de masas por impacto electrónico, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  en disolución con acetona deuterada ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) a temperatura ambiente y difracción de rayos X de monocristal.

Debido a que los ligantes presentan un comportamiento similar, para las técnicas de IR y RMN se discutirá detalladamente sólo el caso del ligante (**1**) y para espectrometría de masas, se han separado en dos grupos para una mejor organización de los datos, ya que los ligantes (**1**) al (**5**) presentan un patrón de fragmentación similar y al mismo tiempo diferente del ligante (**6**) por la diferencia de pesos moleculares. Los resultados de todos los ligantes se concentran en las tablas organizadas por cada técnica. En difracción de rayos X el análisis se realizará individualmente.



Esquema 1. Reacción de obtención de tiosemicarbazonas.

#### 5.1.1. Análisis elemental

Los resultados de la técnica de análisis elemental que se llevó a cabo en estado sólido de los diferentes ligantes, se concentran en la tabla 1. En ella se muestra la comparación entre los valores calculados teóricamente y los encontrados experimentalmente, los cuales presentan una concordancia adecuada.

Tabla 1. Análisis elemental de las tiosemicarbonas.

Ligante	Fórmula	Calculado (encontrado)			
		% C	% H	% N	% S
(1)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S	44.64 (45.09)	3.28 (3.02)	19.52 (19.05)	14.90 (15.28)
(2)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S	44.64 (44.35)	3.28 (3.14)	19.52 (19.53)	14.90 (15.07)
(3)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S	44.64 (45.01)	3.28 (3.34)	19.52 (19.56)	14.90 (15.75)
(4)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S	44.64 (44.64)	3.28 (3.21)	19.52 (19.32)	14.90 (14.82)
(5)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S	44.64 (44.74)	3.28 (3.18)	19.52 (19.79)	14.90 (15.06)
(6)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> FN <sub>3</sub> S	61.52 (61.53)	4.42 (4.56)	15.37 (15.47)	11.73 (11.71)

## 5.1.2. Espectroscopia de infrarrojo

⇒ Discusión sobre la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (1)

El espectro de absorción IR del ligante (1), registrado en la zona entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> se muestra en la figura 24.

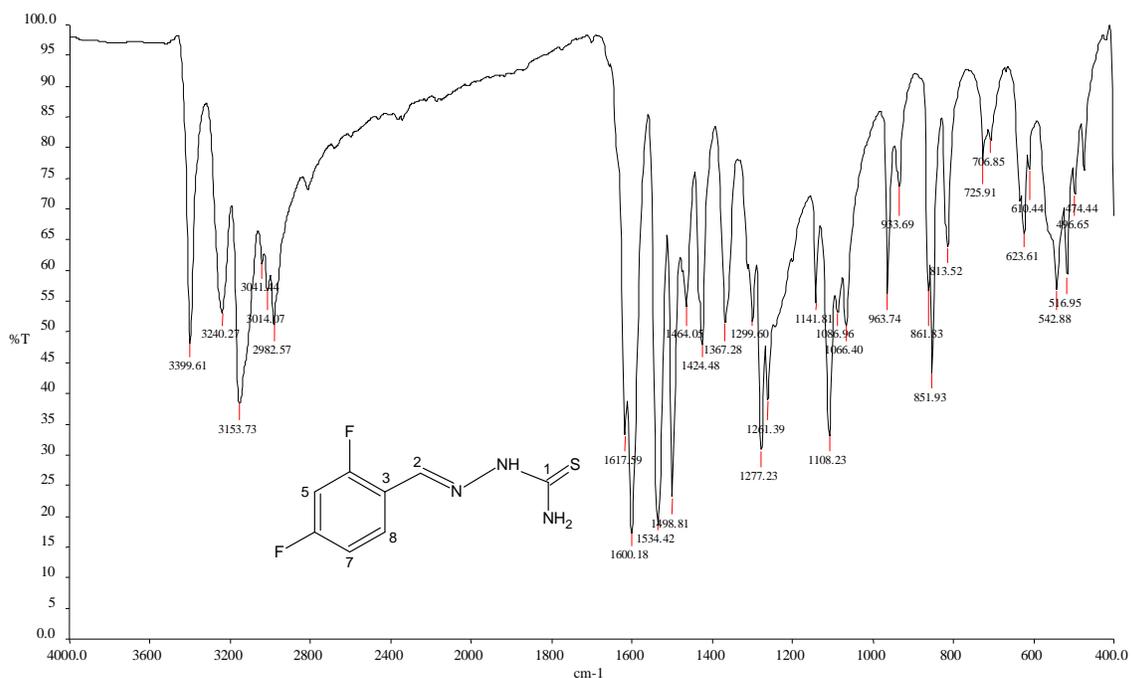


Fig. 24. Espectro de IR del ligante (1).

En el espectro las bandas que se encuentran en 3400, 3240  $\text{cm}^{-1}$  son asignables a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de  $\text{NH}_2$  respectivamente, mientras que la banda registrada en 3154  $\text{cm}^{-1}$  se ha asignado a la vibración  $\nu(\text{NH})$ . La señal aguda, que aparece en el espectro como un hombro, en 1618  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de flexión en el plano de  $\delta(\text{NH})$  y  $\delta(\text{NH}_2)$ . Ambos modos de vibración se registran en la literatura dentro del intervalo de 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  con intensidades medias o débiles. El wagging o aleteo de  $\text{NH}_2$ ,  $\omega(\text{NH}_2)$ , se registra con una banda de intensidad media en 1367  $\text{cm}^{-1}$ . La vibración del rocking o balanceo de  $\text{NH}_2$ ,  $\rho(\text{NH}_2)$  ha sido asignada a la señal en 1066  $\text{cm}^{-1}$ .

En la banda muy intensa observada en 1600  $\text{cm}^{-1}$  pueden incluirse dos asignaciones:  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del anillo aromático y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del grupo imino. Por otro lado, la banda intensa que se encuentra situada en 1534  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar también a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y a la vibración de tensión C-N como ha sido asignado en moléculas similares.<sup>118</sup> Esta banda se encuentra en el intervalo 1471-1613  $\text{cm}^{-1}$  para compuestos que presentan el fragmento  $-\text{N}-\text{C}=\text{S}$ . La señal que se encuentra en 1277  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de tensión  $\nu(\text{C}-\text{N})$  y también tiene una contribución de la vibración  $\nu(\text{C}=\text{S})$ .<sup>119</sup>

Por otro lado las vibraciones  $\nu(\text{C}-\text{F})$  dan lugar a las señales que se observan en 1499 y 1142  $\text{cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte y débil respectivamente. Finalmente, la banda de intensidad débil observada en 852  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , como ha sido informado en la literatura.<sup>120, 121</sup>

Con respecto al posible tautomerismo entre las formas tiona-tiol del ligante; la presencia de las bandas debidas a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{S})$  en 1277,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  en 814 y  $\nu(\text{N}-\text{H})$  en 3154  $\text{cm}^{-1}$ . También la ausencia de la banda  $\nu(\text{S}-\text{H})$  que se encuentra en un intervalo típico de 2600-2540  $\text{cm}^{-1}$ , indica que, en estado sólido, existe el tautómero tiona. Lo anterior se puede corroborar con la estructura obtenida por difracción de rayos X de monocristal.

La tabla 2 contiene las posiciones de las bandas más significativas y sus respectivas asignaciones, las cuales se hicieron basadas en la literatura.<sup>122</sup> Los símbolos que aparecen

en dicha tabla para designar los modos de vibración tienen el significado habitual en estudios de este tipo y su equivalencia se encuentra al pie de la tabla y en la sección de abreviaturas.

Tabla 2. Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas en IR de los ligantes (1) al (6).

Asignación	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3400 s	3405 s	3430 m 3410 m	3426 s	3395 s	3430 s 3353 w
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3240 m	3243 m	3264 m	3273 m	3238 m	3248 w
$\nu(\text{NH})$	3154 s	3160 s	3158 s	3167 s	3158 s	3149 w
$\delta(\text{NH}_2)$ , $\delta(\text{NH})$	1618 sh	---	1624 s	1618 sh	1623 sh	---
$\nu(\text{C}=\text{C})$ , $\nu(\text{C}=\text{N})$	1600 vs	1601 vs	1601 s	1609 s	1605 s	1595 s
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1534 vs	1535 vs	1536 vs	1531 s	1531 vs	---
$\nu(\text{C}-\text{F})$	1499 s	1488 s	1460 s	1510 vs	1467 m	1499 sh
$\omega(\text{NH}_2)$	1367 m	1367 m	1382 s	1373 w	1317 vs	1322 w
$\nu(\text{C}-\text{N})$ , $\nu(\text{C}=\text{S})$	1277 s	1274 s	1291 s	1282 vs	1294 w	1278 w
$\nu(\text{C}-\text{F})$	1142 w	1115 m	1150 w	1158 w	1124 m	1155 w
$r(\text{NH}_2)$	1066 w	1081 s	1102 m	1095 w	1100 m	1084 w
$\nu(\text{C}=\text{S})$	852 m	820 m	876 m	828 w	855 w	854 w

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (sh) hombro; (v) muy.

### 5.1.3. Espectrometría de masas

⇒ Discusión sobre la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (1)

En el análisis de espectrometría de masas por impacto electrónico se muestra la estabilidad térmica del sistema al observarse el ion molecular  $[\text{M}^+]$  en  $m/z$  215 unidades, que además corresponde al pico base, fig. 25. Lo anterior también está en concordancia con la regla de número de átomos de nitrógeno que dice: un número impar de masa molecular

corresponde a un número impar de átomos de nitrógeno en la molécula y en este caso son tres nitrógenos con una masa impar de 215 g/mol.

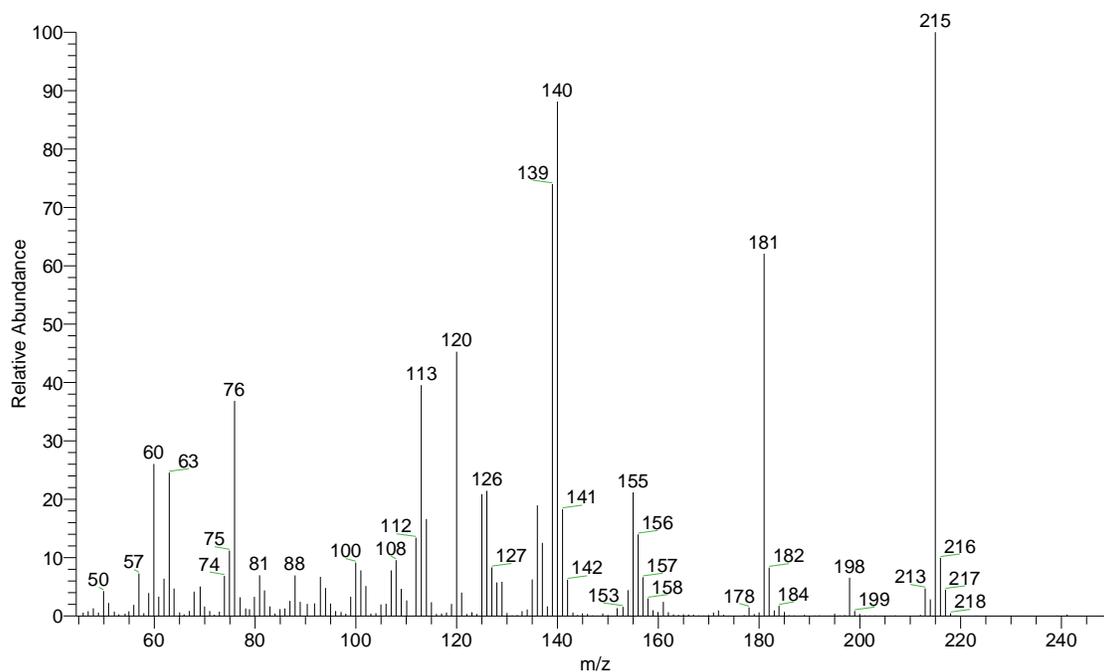
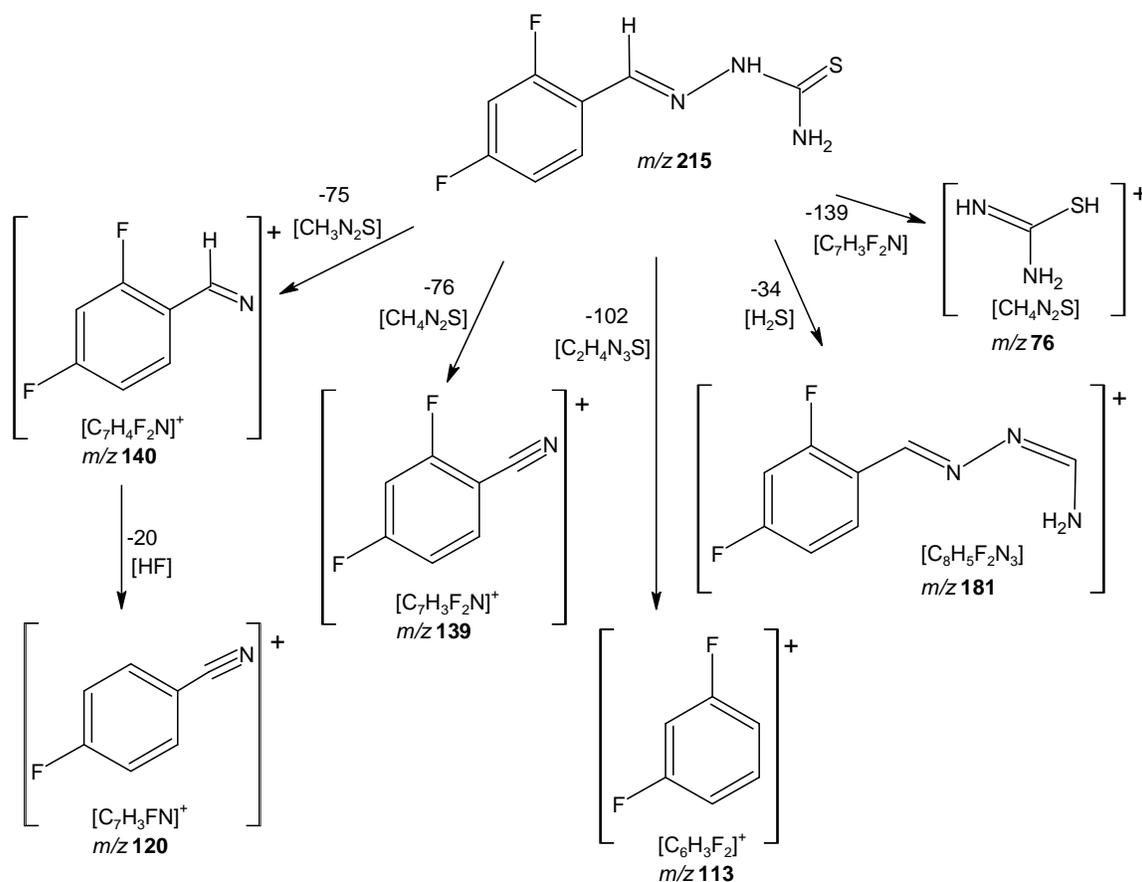


Fig. 25. Espectro de masas del ligante (1).

El pico que se observa en  $m/z$  181 corresponde al fragmento  $[C_8H_6F_2N_3]^+$  y se debe a la pérdida de  $H_2S$  ó  $[M^+ - 34]$ . La señal registrada en  $m/z$  140 con una abundancia relativa del 88 % corresponde al ion  $[C_7H_4F_2N]^+$  debido a una ruptura  $\alpha$  al N(3), es decir el rompimiento del enlace N(3)-N(2), dicha intensidad demuestra la estabilidad de este ion. A su vez, se propone que este fragmento puede perder posteriormente HF con una masa de 20 para producir el ion  $[C_7H_3FN]^+$  con una relación  $m/z$  de 120. También se sugiere que a partir del ion molecular se den las pérdidas de 76 y 102 unidades originando a los fragmentos  $[C_7H_3F_2N]^+$  y  $[C_6H_3F_2]^+$  los cuales se observan en  $m/z$  139 y 113 respectivamente. Finalmente el pico que se encuentra en  $m/z$  76 con una abundancia relativa del 38 %, se debe a la pérdida de un residuo de tiourea.

En el esquema 3 se muestra el patrón de fragmentación de la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona en el que se ilustran los fragmentos observados con mayor abundancia relativa.



Esquema 3. Fragmentación de ligante (1).

La tabla 3 corresponde a los ligantes (1) al (5) y contiene los fragmentos más significativos que aparecen en los espectros de masas con su respectiva relación  $m/z$  indicando la abundancia relativa de cada uno. Los picos base, es decir los de una abundancia del 100 %, se resaltaron en negrita, para su fácil localización.

Tabla 3. Abundancia relativa de los picos en MS de los ligantes (1) al (5).

Iones	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
	Abundancia Relativa (%)				
M <sup>+</sup> . [C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S] m/z <b>215</b>	<b>100</b>	12	70	74	20
[C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> m/z 181	62	44	9	59	53
[C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> N] <sup>+</sup> m/z 140	87	56	33	73	57
[C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> N] <sup>+</sup> m/z <b>139</b>	72	<b>100</b>	18	82	<b>100</b>
[C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> FN] <sup>+</sup> m/z 120	44	43	22	5	5
[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> m/z <b>113</b>	38	58	5	<b>100</b>	91
[CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S] <sup>+</sup> m/z 89	---	---	61	---	---
[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> m/z <b>77</b>	---	---	<b>100</b>	---	---
[CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S] <sup>+</sup> m/z 76	36	42	30	39	13

⇒ Discusión de espectrometría de masas sobre la 4-fluorobenzofenona tiosemicarbazona (6)

De manera similar a los ligantes anteriores, la 4-fluorobenzofenona tsc es térmicamente estable mostrando el ion molecular [M<sup>+</sup>] en *m/z* 273 unidades, fig. 26. Así mismo nuevamente existe concordancia con la regla de número de átomos de nitrógeno, que en este caso son tres nitrógenos con una masa impar de 273 g/mol.

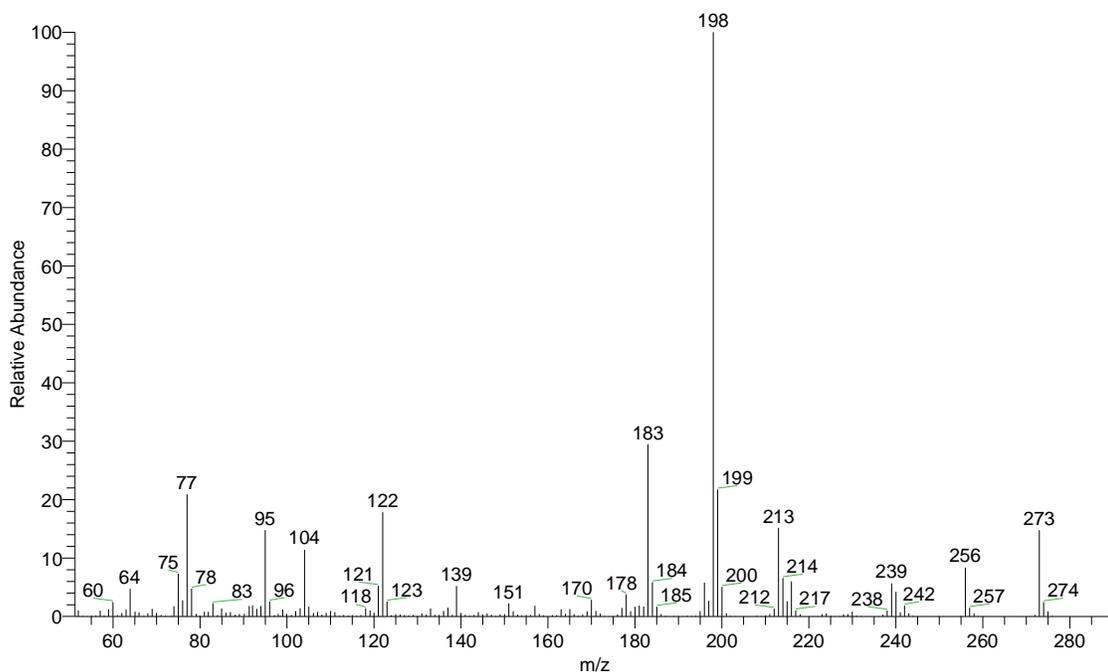


Fig. 26. Espectro de masas del ligante (6).

El ion molecular al perder 60 unidades que son atribuibles a  $[\text{CSNH}_2]$  produce el ion ubicado en  $m/z$  213  $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{FN}_2]^+$  con una abundancia relativa del 15 %.

El pico base se observa en  $m/z$  198 unidades y corresponde al ion  $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{FN}]^+$  el cual se obtiene por una ruptura  $\alpha$  al N(3), con la pérdida del fragmento  $[\text{NHCSNH}_2]$ . Cabe destacar que este rompimiento también fue observado en el patrón de fragmentación de los demás ligantes.

La señal registrada en  $m/z$  183 con una abundancia relativa del 29 % corresponde al fragmento  $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}]^+$ . El pico base cuando pierde el anillo aromático no fluorado produce el ion  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{FN}]$  observado en  $m/z$  122 el cual es análogo al pico en  $m/z$  139 unidades de los otros ligantes, que además corresponde al pico base de (2) y (5) mostrando evidencia de la estabilidad de este ion.

Los picos observados en  $m/z$  95 y  $m/z$  77 unidades pertenecen a los sistemas aromáticos: fluorado y no fluorado respectivamente.

#### 5.1.4. Resonancia Magnética Nuclear

Los ligantes tiosemicarbazona, para efectos de RMN tienen dos fragmentos independientes: la parte aromática,  $C_6H_nF_m-CH$ , y la porción tiosemicarbazona  $NNHC(S)NH_2$ .

Para todos los compuestos, el fragmento bencílico es de segundo orden y por lo tanto los datos obtenidos directamente del espectro sólo pueden ser aproximados. Utilizando la numeración mostrada en la figura 27, el sistema magnético para protones y núcleos de flúor en la porción bencílica del ligante (1) puede definirse como  $A(5)B(7)C(8)D(2)X(F)Y(F)$ ; de modo similar para el ligante (2),  $A(5)B(6)C(8)D(2)X(F)Y(F)$ . En el caso del (3) el sistema de espín es  $A_2(5,7)B(6)C(2)X(F)Y(F)$ . Así mismo, en el compuesto (4) el sistema magnético es  $A_2(4,8)B(6)C(2)X(F)Y(F)$ . Para el ligante (5) es  $A(4)B(7)C(8)D(2)X(F)Y(F)$ . Finalmente el (6) contiene dos anillos aromáticos, el anillo fluorado presenta un sistema  $A_2(4,8)B_2(5,7)X(F)$  y el no fluorado exhibe el sistema  $A_2(10,14)B_2(11,13)C(12)$ . En todos los ligantes, el segundo fragmento,  $NNHC(S)NH_2$ , está formado por singuletes de primer orden.

##### 5.1.4.1. RMN $^1H$

⇒ Discusión sobre la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (1)

El espectro de RMN  $^1H$  de este ligante se muestra en la figura 27, el cual fue adquirido en disolución de acetona deuterada. Las señales que se encuentran a campo alto en el espectro, corresponden a la acetona con un quintuplete en 2.06 ppm y un singulete en 2.10 ppm y al agua residual en el disolvente con un singulete en 2.9 ppm.<sup>123</sup>

El espectro de RMN  $^1H$  es de segundo orden, en el cual se observan a campo bajo un conjunto de seis señales. El singulete ancho que se ubica en 10.65 ppm integra para un hidrógeno y se asignó al NH. La siguiente señal es un singulete en 8.37 ppm que corresponde al hidrógeno del carbono imínico. Los protones del sistema aromático

forman un sistema de espín ABCXY. El pico en 8.22 ppm se asignó al protón H<sub>5</sub> y es un multiplete debido a que se está acoplado a los dos átomos de flúor a tres enlaces de distancia y con una menor intensidad se acopla al H(7).

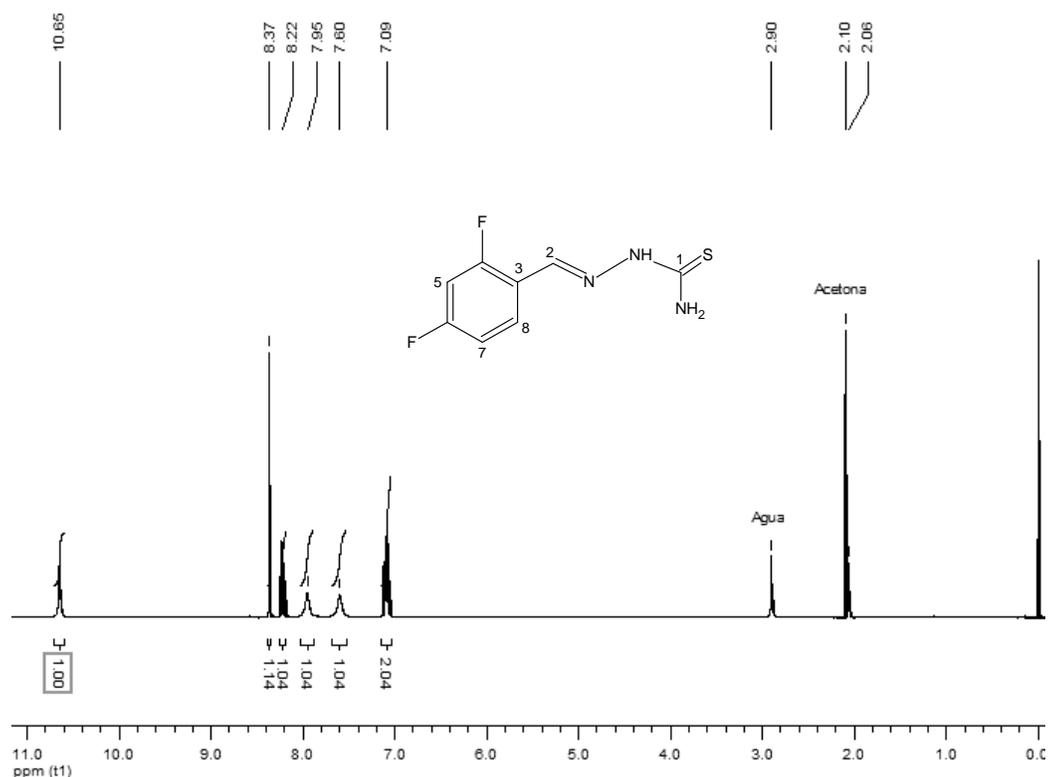


Fig. 27. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del ligante (1).

Es interesante notar la presencia de dos señales anchas que se asignan a los protones del grupo NH<sub>2</sub> en 7.95 y 7.60 ppm. Esto proporciona evidencia respecto a la no equivalencia de los átomos de hidrógeno unidos al N(1) provocada por la existencia del puente de hidrógeno N(1)-H...N(3) en disolución.<sup>124</sup> Este comportamiento ha sido observado en otras tiosemicarbazonas, además esta interacción intramolecular también se manifiesta en estado sólido como se puede comprobar en el análisis por rayos X. Se propone llevar a cabo experimentos de RMN <sup>1</sup>H a temperatura variable, para poder observar la dinámica de los protones de la amina terminal y corroborar si a una temperatura alta, el movimiento de los protones es mayor y como consecuencia se observe una sola señal para ambos.

Así mismo, se observa un multiplete en un desplazamiento químico de 7.09 ppm que integra para dos protones, que corresponden a H<sub>7</sub> y H<sub>8</sub>.

Finalmente cabe destacar que no se observa ninguna señal que corresponda a S-H, la cual en tiosemicarbonas aparece aproximadamente en 4 ppm. Ésto sugiere que la forma tautomérica tiona también está favorecida en disolución así como en estado sólido como se comprobó mediante espectroscopia de infrarrojo y se confirmará mediante el estudio estructural por difracción de rayos X.

Tabla 4. Asignaciones de RMN <sup>1</sup>H de los ligantes (1) al (6) δ(ppm), J(Hz).

Base de hidrógeno	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
NH <sub>2</sub>	7.95 sa 7.60 sa	8.12 sa 7.63 sa	7.60 sa 7.50 m	8.05 sa 7.58 m	8.13 sa 7.67 sa	8.12 sa 7.76 sa
NH	10.65 sa	10.67 sa	10.66 sa	10.56 sa	10.68 sa	8.52 sa
C-2	8.37 s	8.37 m	8.32 s	8.15 s	8.16 s	---
C-4	---	---	---	7.58 m	7.51	7.70 m
C-5	8.22 m	7.24 m	7.11 m	---	---	7.15 tt <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =9.9 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.8
C-6	---	7.24 m	7.50 m	---	7.05 tt <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =9.1 <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> =2.4	---
C-7	7.09 m	---	7.11 m	7.38 m	---	7.15 tt <sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =9.9 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.8
C-8	7.09 m	7.96 m	---	7.94 m	7.51 m	7.70 m
C-10, C-14	---	---	---	---	---	7.64 m
C-11, C-13	---	---	---	---	---	7.39 m
C-12	---	---	---	---	---	7.46 m

Abreviaturas: (s) singulete; (sa) singulete ancho; (tt) triplete triplicado; (m) multiplete.

5.1.4.2. RMN  $^{13}\text{C}$ 

⇒ Discusión sobre la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (**1**)

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de este ligante se muestra en la figura 28, en el que se han indicado las señales correspondientes al disolvente en el que fue adquirido con sus respectivos desplazamientos químicos.<sup>123</sup> Así mismo, se muestra la estructura del ligante con la numeración que se utilizará para realizar las asignaciones de cada átomo de carbono.

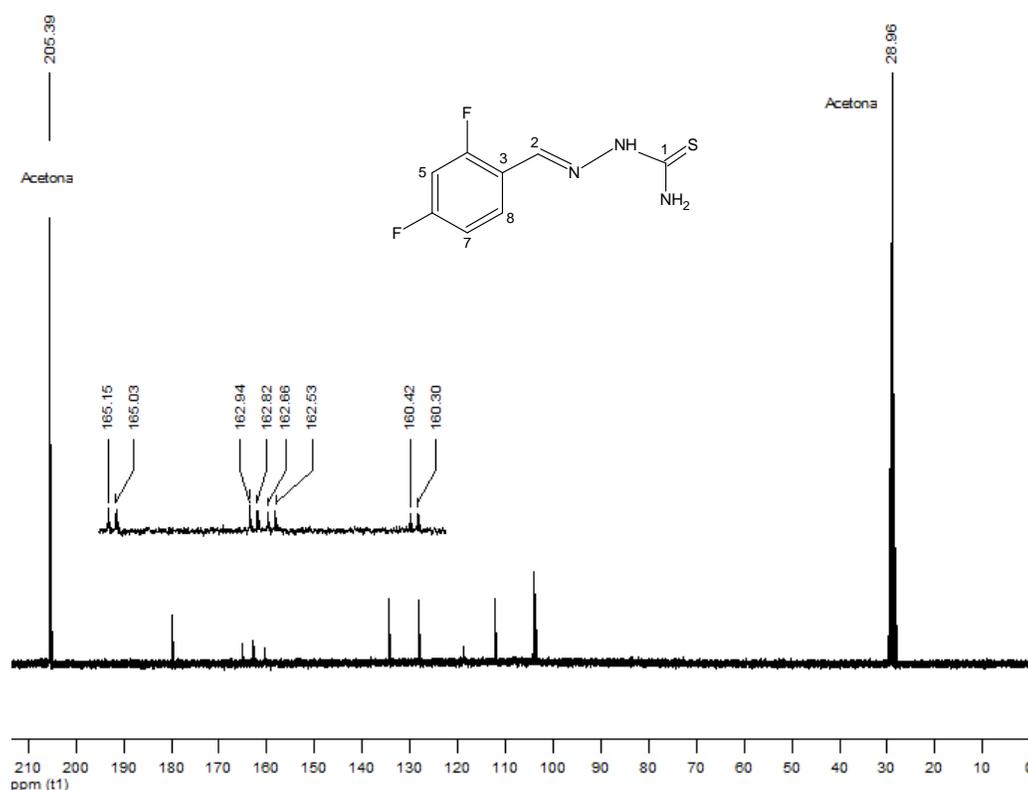


Fig. 28. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del ligante (**1**).

El espectro exhibe nueve picos, además de los dos señalados anteriormente, y es de primer orden debido a que las señales no son solamente singuletes, por el contrario, presentan diferentes multiplicidades ya que el experimento no está desacoplado con el núcleo de  $^{19}\text{F}$ . Las asignaciones para cada carbono se detallan a continuación.

El singulete que se muestra en 179.77 ppm corresponde al C(1). Posteriormente se observa un conjunto de señales y en la parte superior se muestra una expansión en donde se aprecia que son ocho picos, los cuales constituyen dos dobles de dobles y corresponden a los átomos de carbono base de flúor. Esto es, el primer par y el tercero forman un doble de dobles (dd) que pertenece al C(6) con un desplazamiento químico en 163.78 ppm y constantes de acoplamiento  $^1J_{CF} = 251.1$  Hz y  $^3J_{CF} = 12.4$  Hz. El segundo par y el cuarto forman el otro doble de dobles que se asignó al C(4) con  $\delta = 161.56$  ppm y constantes a uno y tres enlaces de 253.0 y 12.2 Hz respectivamente. Este comportamiento se debe a que existe un fuerte acoplamiento con los átomos de flúor a un enlace de distancia y como consecuencia los valores de las  $^1J_{CF}$  son grandes, de hecho en la literatura esta constante tiene un valor de 245.1 Hz.<sup>122</sup>

La señal que se encuentra en 134.32 ppm se asignó al C(2), es un doble de dobles y su constante de acoplamiento con el átomo de flúor más próximo es de 4.7 Hz. La siguiente señal presenta la misma multiplicidad y tiene un  $\delta = 128.21$  ppm que pertenece al C(8). El C(3) fue asignado al doble de dobles cuyo desplazamiento químico es 118.77 ppm y sus constantes de acoplamiento son  $^2J_{CF} = 10.2$  Hz y  $^4J_{CF} = 3.8$  Hz, además su intensidad indica que se trata de un carbono cuaternario.

Finalmente los picos que se ubican a mayor campo, son asignables a los carbonos 7 y 5 respectivamente. El C(7) se ubica en 112.17 ppm y exhibe una multiplicidad de doble de dobles acoplándose al átomo de flúor que se encuentra a dos enlaces con un valor de constante de 22.0 Hz; el valor estimado en la literatura es de 21 Hz,<sup>122</sup> lo que aceptablemente concuerda con el valor real. Además a una distancia de cuatro enlaces se acopla con el átomo de flúor del C(4) con  $^4J_{CF} = 3.5$  Hz. Por último, el C(5) que tiene un acoplamiento con los dos átomos de flúor a dos enlaces, se asignó a la señal que se encuentra en 103.93 ppm que presenta una multiplicidad de triplete y el valor de esta constante es de 25.7 Hz.

En la tabla 5 se muestran las asignaciones para cada átomo de carbono de los ligantes (1) al (6) con sus respectivos desplazamientos químicos, multiplicidades y constantes de acoplamiento carbono-flúor.

Tabla 5. Asignaciones de RMN  $^{13}\text{C}$  de los ligantes (1) al (6)  $\delta(\text{ppm})$ ,  $J(\text{Hz})$ .

Carbono	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	179.77 s	180.91 s	180.81 s	180.72 s	179.92 s	179.48 s
2	134.32 dd $^3J_{\text{CF}}=4.7$	134.73 dd $^3J_{\text{CF}}=4.9$	133.44 s	140.99 t $^4J_{\text{CF}}=2.4$	139.74 t $^4J_{\text{CF}}=3.6$	148.36 s
3	118.77 dd $^2J_{\text{CF}}=10.2$ $^4J_{\text{CF}}=3.8$	124.56 dd $^2J_{\text{CF}}=12.4$ $^3J_{\text{CF}}=8.6$	112.56 t $^2J_{\text{CF}}=13.5$	133.13 dd $^3J_{\text{CF}}=6.5$ $^4J_{\text{CF}}=3.8$	138.31 t $^3J_{\text{CF}}=9.9$	138.28 d $^4J_{\text{CF}}=3.1$
4	161.56 dd $^1J_{\text{CF}}=253.0$ $^3J_{\text{CF}}=12.2$	158.50 dd $^1J_{\text{CF}}=246.5$ $^4J_{\text{CF}}=2.4$	162.02 dd $^1J_{\text{CF}}=255.2$ $^3J_{\text{CF}}=6.5$	118.50 d $^2J_{\text{CF}}=17.9$	109.88 m $^2J_{\text{CF}}=19.2$ $^4J_{\text{CF}}=7.3$	129.78 d $^3J_{\text{CF}}=8.5$
5	103.93 t $^2J_{\text{CF}}=25.7$	113.06 dd $^2J_{\text{CF}}=26.0$ $^3J_{\text{CF}}=3.3$	113.01 m	151.47 dd $^1J_{\text{CF}}=246.3$ $^2J_{\text{CF}}=13.1$	163.27 dd $^1J_{\text{CF}}=246.6$ $^3J_{\text{CF}}=12.9$	115.17 d $^2J_{\text{CF}}=21.9$
6	163.78 dd $^1J_{\text{CF}}=251.1$ $^3J_{\text{CF}}=12.4$	118.32 dd $^2J_{\text{CF}}=24.3$ $^3J_{\text{CF}}=12.4$	132.46 t $^3J_{\text{CF}}=10.8$	152.00 dd $^1J_{\text{CF}}=250.0$ $^2J_{\text{CF}}=13.1$	104.60 t $^2J_{\text{CF}}=26.2$	163.66 d $^1J_{\text{CF}}=248.58$
7	112.17 dd $^2J_{\text{CF}}=22.0$ $^4J_{\text{CF}}=3.5$	159.90 dd $^1J_{\text{CF}}=240.5$ $^4J_{\text{CF}}=2.1$	113.01 m	115.82 d $^2J_{\text{CF}}=18.7$	163.14 dd $^1J_{\text{CF}}=246.6$ $^3J_{\text{CF}}=12.9$	115.17 d $^2J_{\text{CF}}=21.9$
8	128.21 dd $^3J_{\text{CF}}=9.9$ $^3J_{\text{CF}}=4.3$	118.98 dd $^2J_{\text{CF}}=25.3$ $^3J_{\text{CF}}=8.9$	162.00 dd $^1J_{\text{CF}}=255.2$ $^3J_{\text{CF}}=6.5$	125.82 dd $^3J_{\text{CF}}=6.7$ $^4J_{\text{CF}}=3.4$	109.88 dd $^2J_{\text{CF}}=19.2$ $^4J_{\text{CF}}=7.3$	129.78 d $^3J_{\text{CF}}=8.5$
9	---	---	---	---	---	136.84 s
10, 14	---	---	---	---	---	129.92 s
11, 13	---	---	---	---	---	128.43 s
12	---	---	---	---	---	130.17 s

Abreviaturas: (s) singulete; (d) doblete; (t) triplete; (dd) doble de dobles; (m) multiplete.

5.1.4.3. RMN  $^{19}\text{F}$ 

⇒ Discusión sobre la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (**1**)

El espectro se muestra en la figura 29. Se aprecian dos señales con sus respectivas expansiones, cada una de las cuales pertenece a un átomo de flúor de la molécula y tienen una relación de integrales de 1:1. La señal que se encuentra en -107.78 ppm se asignó al flúor que se encuentra en el C-4 (*orto* respecto al C-3) y la que se ubica en -117.72 ppm corresponde al que está en el C-6 (*para*).

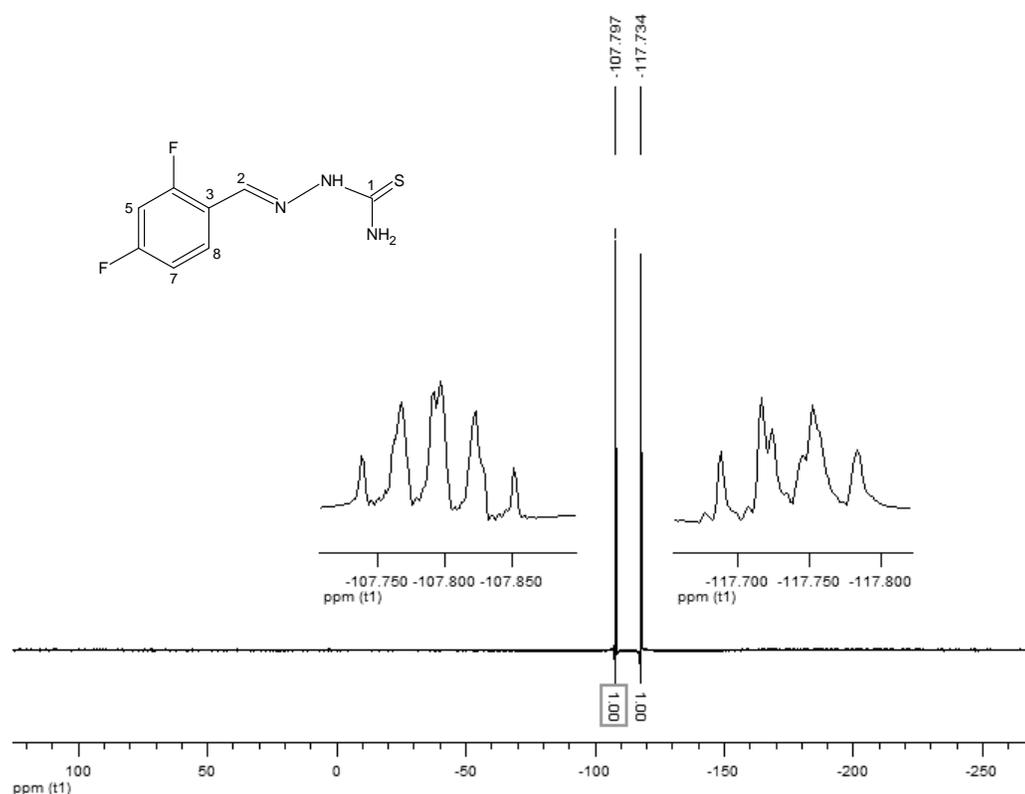


Fig. 29. Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  del ligante (**1**).

En la tabla 6 se colocaron los valores de los desplazamientos químicos para las señales de los átomos de flúor para los ligantes (**1**) al (**6**), en la que se indica el número de carbono base de flúor. Como se puede observar, para los ligantes (**3**) y (**5**) se observa una sola señal debido a que los átomos de flúor son equivalentes.

Tabla 6. Asignaciones de RMN  $^{19}\text{F}$  de los ligantes (1) al (6)  $\delta(\text{ppm})$ .

Ligante	Base de flúor 1,	Base de flúor 2
(1)	C-4, -107.78	C-6, -117.72
(2)	C-4, -119.77	C-7, -128.40
(3)	C-4, -113.02	C-8, -113.02
(4)	C-5, -136.97	C-6, -138.82
(5)	C-5, -110.40	C-7, -110.40
(6)	C-6, -111.36	---

#### 5.1.5. Análisis estructural por difracción de rayos X de monocristal

La estructura en estado sólido de todos los ligantes fue determinada por difracción de rayos X de monocristal, ya que se obtuvieron cristales adecuados en tamaño y forma para realizar este tipo de estudio. Las tablas de los datos cristalográficos, de las distancias y ángulos de enlace se encuentran en el anexo II. Las figuras 37 y 44 fueron generadas en el programa Mercury 1.4.1.<sup>125</sup> y el resto en ORTEP-3 para Windows<sup>126</sup> con los elipsoides a un 50 % de probabilidad.

##### 5.1.5.1. 2,4-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (1)

Los cristales incoloros de la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona se obtuvieron de la evaporación lenta de una disolución de acetona y tienen un sistema cristalino monoclinico. La estructura muestra que la molécula es casi plana, el ángulo diedro formado entre el fragmento tiosemicarbazona y el anillo aromático es de 13.28°. Además, tiene una configuración E respecto al C(1)-N(2), es decir, el átomo de azufre se encuentra *trans* al nitrógeno imínico N(3). Esto se favorece debido al puente de hidrógeno intramolecular entre un átomo de hidrógeno del NH<sub>2</sub> y el N(3) con una distancia de 2.252

Å, formando un anillo de cinco miembros comprendido por N(1), H(1)N(1), C(1), N(2) y N(3). La estructura con la numeración correspondiente se muestra en la figura 30.

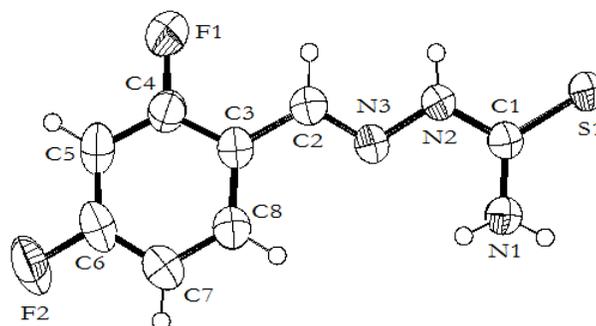


Fig. 30. Estructura molecular de la 2,4-difluorobenzaldehído tsc (1).

Las distancias de enlace C(1)-N(1) a 1.315(2) Å, C(1)-N(2) a 1.340(19) Å y N(2)-N(3) a 1.369(17) Å son menores a los valores esperados para un enlace sencillo (C-N a 1.36 Å, N-N a 1.45 Å), lo que indica la existencia de un carácter parcial de enlace doble sugiriendo una deslocalización electrónica en la porción tiosemicarbazona de la molécula. Por otro lado, la distancia C(2)-N(3) a 1.273(19) Å es consistente con el valor de un enlace doble (C=N a 1.28 Å). La distancia C(1)-S a 1.690(16) Å es más cercana a la esperada para un enlace doble C=S a 1.60 Å que para uno sencillo C-S 1.82 Å. Estas distancias de enlace apoyan la existencia de la 2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona en la forma tautomérica tiona en estado sólido.

La celda unitaria contiene cuatro moléculas que se acomodan en dos pares. Cada par se acomoda de forma escalonada y en posición alternada, esta orientación se encuentra favorecida por los puentes de hidrógeno N-H...S con distancias promedio de 2.545 Å, así como por la estructura casi plana de cada molécula.

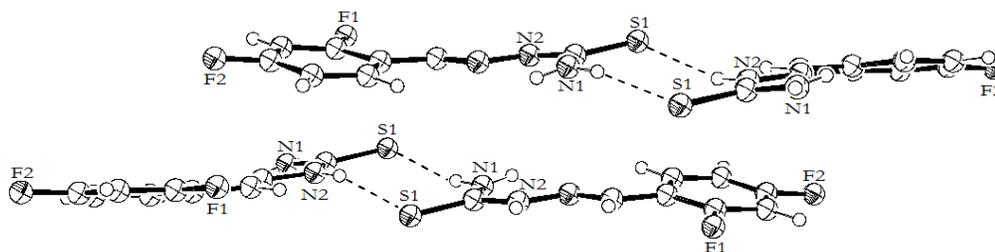


Fig. 31. Celda unitaria de (1).

El arreglo cristalino está estabilizado por los puentes de hidrógeno N(1)-H...S a 2.550 Å (167.54°) y N(2)-H...S a 2.539 Å (162.41°); estos valores se encuentran dentro del intervalo de 2.5-3.2 Å y ángulo de enlace X-H...A >130° correspondientes a un puente de hidrógeno de fuerza media o normal.<sup>127</sup> Así mismo existen interacciones intermoleculares entre los átomos de F(2), con el H(7) de otra molécula a 2.611 Å. Además, en el arreglo cristalino se acomodan dos filas de moléculas de forma paralela a lo largo del eje b, con una distancia interplanar de 3.445 Å. Este ensamble se estabiliza por interacciones  $\pi$ - $\pi$  con un desplazamiento paralelo entre los anillos aromáticos, fig. 32.<sup>128, 129</sup> Este tipo de apilamientos han sido encontrados en otras tiosemicarbazonas, en las que el C(2) está sustituido por un sistema *homo*- o heterocíclico. Lo que les otorga cierta planaridad permitiendo estas interacciones.<sup>14</sup>

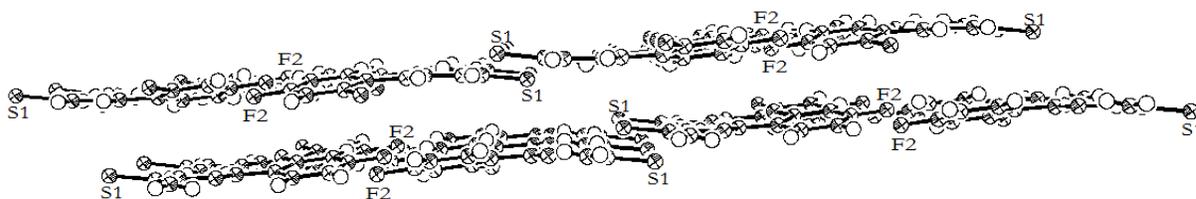


Fig. 32. Arreglo cristalino de (1), vista a lo largo del eje b.

#### 5.1.5.2. 2,5-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (2)

La 2,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona cristaliza en un sistema monoclinico de la misma manera que el ligante (1); los cristales incoloros se obtuvieron a través de la evaporación lenta de una disolución de acetona. La estructura cristalina es prácticamente plana, el ángulo diedro es de 5.86° y la configuración molecular E está determinada por la presencia del puente de hidrógeno intramolecular N(1)-H...N(3) con una distancia de 2.279 Å, fig. 33.

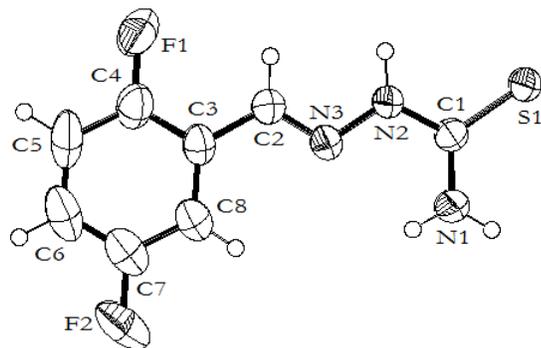


Fig. 33. Estructura molecular de la 2,5-difluorobenzaldehído tsc (**2**).

La distancia C(2)-N(3) a 1.270(19) Å es un valor aceptado para un enlace doble, por otro lado, las distancias de enlace C(1)-N(1) a 1.318(19) Å, C(1)-N(2) a 1.344(18) Å, y N(2)-N(3) a 1.375(17) Å muestran la existencia de un carácter parcial de enlace doble, ya que son intermedias entre los valores de uno sencillo y uno doble. Lo anterior sugiere una deslocalización electrónica en la porción de la tiosemicarbazona. El valor de la distancia C(1)-S de 1.688(15) Å manifiesta la presencia de la forma tiona en estado sólido.

La celda unitaria está conformada por cuatro moléculas, las cuales se acomodan de la misma forma que el ligante (**1**). Así mismo, la red cristalina también se estabiliza por puentes de hidrógeno intermoleculares de clasificación moderada: N(1)-H...S y N(2)-H...S con distancias de 2.529 y 2.444 Å y ángulos de 175.96° y 155.82° respectivamente. Además existen interacciones entre los átomos de F(2) con el H(6) a 2.444 Å, como se muestra en la fig. 34. Se sugiere que la planaridad de la estructura molecular permite la formación de apilamientos de tipo  $\pi$ - $\pi$  deslizados entre sí. Estos apilamientos y las interacciones intermoleculares, crean dos redes bidimensionales a lo largo del eje b paralelas entre sí con una distancia interplanar de 3.816 Å.

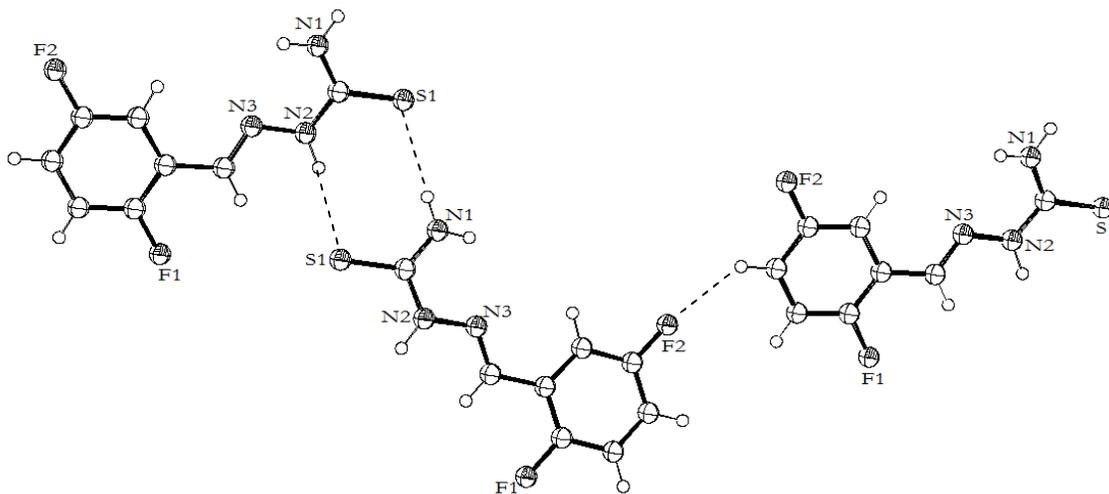


Fig. 34. Interacciones intermoleculares del ligante (2).

### 5.1.5.3. 2,6-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (3)

A través de la evaporación lenta de una disolución etanólica se obtuvieron cristales incoloros de (2) que fueron adecuados para llevar a cabo la difracción de rayos X; el sistema en el que cristaliza es monoclinico. A diferencia de los demás ligantes, la unidad asimétrica está constituida por tres moléculas como se observa en la figura 35. La molécula (a) es ortogonal a (b) y (c), el ángulo diedro formado entre el plano del anillo aromático y la fracción tiosemicarbazona de (a) es  $31.69^\circ$  lo cual confirma que no es plana.

Por otro lado, las moléculas (b) y (c) son casi planas con ángulos diedros entre el anillo aromático y la porción tiosemicarbazona de  $8.14^\circ$  y  $10.12^\circ$  respectivamente. Debido a esto, se pueden acomodar de forma paralela orientadas de manera alternada y ligeramente desfasadas entre sí, su distancia interplanar es de  $3.383 \text{ \AA}$ .

Se sugiere que la desviación de la planaridad de la molécula (a), esté inducida por la presencia de dos puentes de hidrógeno bifurcados de clasificación débil.<sup>127</sup> El primero se forma entre  $N(1b)\text{-H}\cdots N(3a)$  a  $2.696 \text{ \AA}$  (intermolecular) y  $N(1b)\text{-H}\cdots N(3b)$  a  $2.317 \text{ \AA}$  (intramolecular), el segundo está constituido por  $N(1b)\text{-H}\cdots F(2b)$  a  $2.493 \text{ \AA}$  (intermolecular) y  $N(1a)\text{-H}\cdots N(3a)$  a  $2.299 \text{ \AA}$  (intramolecular). Ambas interacciones intramoleculares, además de representar los mayores componentes de cada enlace bifurcado por su menor distancia, son las que promueven la configuración *trans* respecto a

los átomos C(1)-N(2) en las moléculas (a) y (b). De la misma manera, el puente de hidrógeno N(1c)-H...N(3c) a 2.282 Å le otorga la configuración E a la molécula (c), fig. 35. Se propone que estas interacciones entre las moléculas (a) y (b) y la manera en la que se acomoda (c) respecto a ellas, son las que permiten que la unidad asimétrica esté conformada por 3 moléculas.

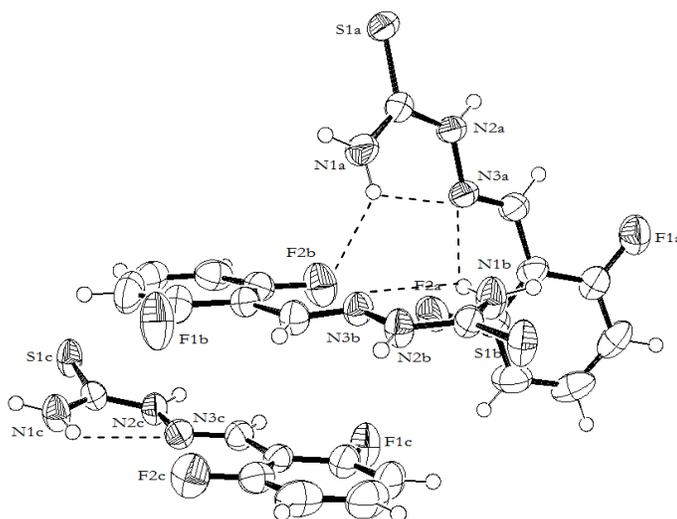


Fig. 35. Unidad asimétrica de la 2,6-difluorobenzaldehído tsc (**3**).

Los promedios de las distancias de enlace C(1)-N(1), C(1)-N(2) y N(2)-N(3) 1.322 Å, 1.343 Å a 1.377 Å respectivamente, son menores a los valores esperados para un enlace sencillo, lo que sugiere una deslocalización electrónica en la porción tiosemicarbazona de las tres moléculas. La distancia promedio C(1)-S es 1.691 Å, este valor nos proporciona evidencia de la presencia del tautómero tiona en estado sólido de las tres moléculas que conforman la unidad asimétrica.

Debido a que la unidad asimétrica está conformada por 3 moléculas y que Z (número de unidades asimétricas contenidas en la celda unitaria) es 4, la celda unidad contiene un total de 12 moléculas. En el centro de la celda hay cuatro moléculas (planas) paralelas con orientación alternada, ligeramente deslizadas entre sí y de forma escalonada. Las dos del centro forman planos perfectamente paralelos con una distancia de 2.883 Å. En la parte superior de la celda hay una molécula (no plana) en posición ortogonal a las centrales, de la misma manera que en la parte inferior. Finalmente en cada extremo lateral se acomodan tres moléculas, dos de las cuales son paralelas y están alternadas. Ver figura 36, en la que

sólo se etiquetaron los átomos de azufre para ubicación de las orientaciones y comodidad en la visualización.

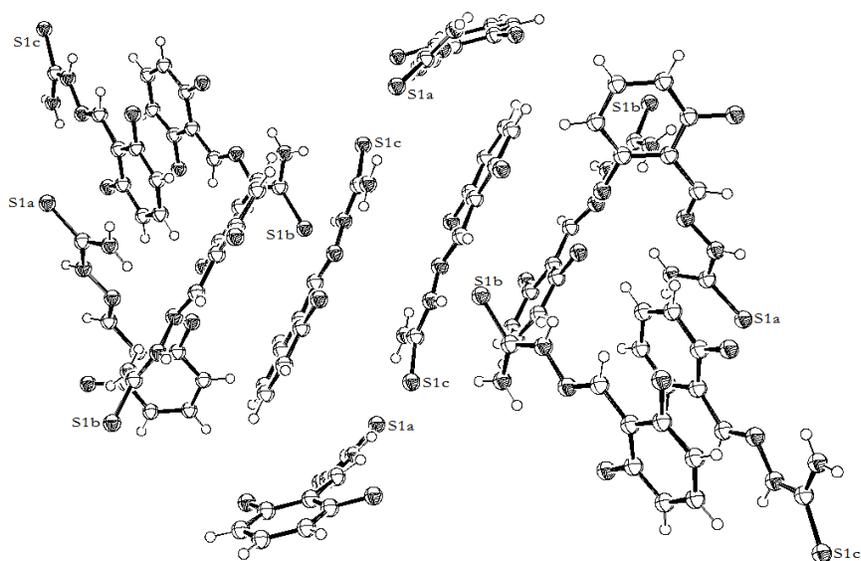


Fig. 36. Celda unitaria del ligante (3).

El empaquetamiento está gobernado por diferentes puentes de hidrógeno intermoleculares. Los que tienen como aceptor un átomo de azufre: N(1a)-H...S(1b) a 2.629 Å (160.16°), N(2b)-H...S(1a) a 2.536 Å (168.85°), N(1c)-H...S(1a) a 2.656 Å (173.59°), N(2a)-H...S(1c) a 2.542 Å (163.98°), y los que tienen aceptores átomos de nitrógeno y flúor: N(1b)-H...N(3a) a 2.696 Å (133.33°) y N(1b)-H...F(2b) a 2.493 Å (130.21°). Todos estos valores de distancias y ángulos permiten que sean clasificados como enlaces de hidrógeno de fuerza moderada o normal. También en el arreglo tridimensional varias moléculas se acomodan de manera paralela y se apilan entre sí con distancias interplanares en promedio de 2.9 Å, fig. 37. Se sugiere que debido a las interacciones y el arreglo que presentan las moléculas contenidas en la unidad asimétrica, la red cristalina presenta estas características, que a su vez son distintas de las encontradas en los demás ligantes.

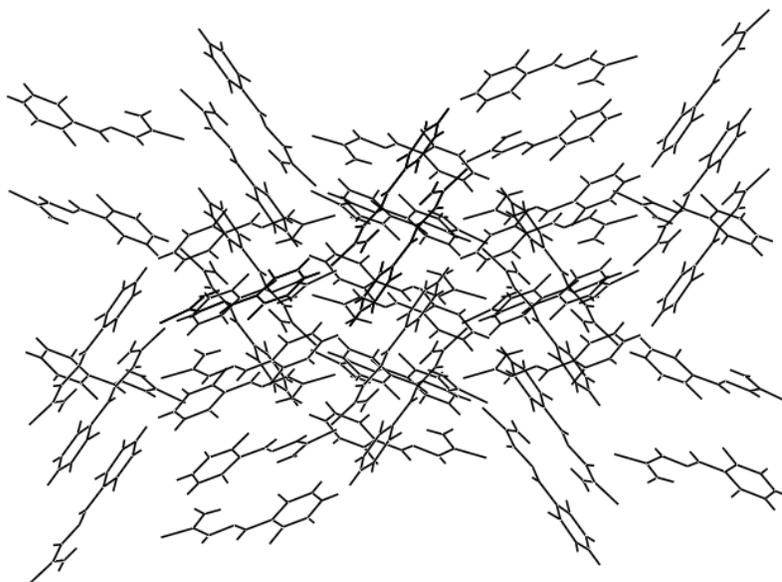


Fig. 37. Red cristalina del ligante (3), vista a través del eje c.

#### 5.1.5.4. 3,4-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (4)

Una recristalización en etanol de la 3,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona permitió obtener cristales incoloros los cuales se utilizaron para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, a diferencia de las moléculas anteriores, su sistema cristalino es triclinico. La estructura es prácticamente plana de hecho su ángulo diedro es pequeño  $4.53^\circ$  y presenta una configuración E, que puede ser inducida por el enlace de hidrógeno intramolecular N(1)-H...N(3) con una distancia de  $2.260 \text{ \AA}$  que permite la formación de un anillo de cinco miembros, fig. 38.

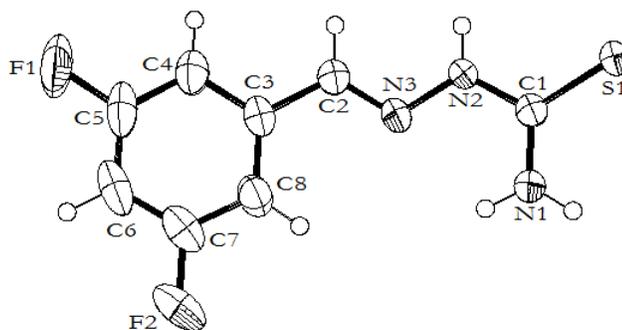


Fig. 38. Estructura molecular de la 3,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (4).

La molécula tiene una deslocalización electrónica en la parte de la tiosemicarbazona ya que las distancias de enlace C(1)-N(1) a 1.326(18) Å, C(1)-N(2) a 1.341(17) Å, C(1)-S a 1.679(14) Å y N(2)-N(3) a 1.377(15) Å dan evidencia de la existencia de un carácter parcial de enlace doble, debido a que son menores a las distancias esperadas para un enlace sencillo. Además, son estas distancias dan evidencia de la existencia de la molécula en su forma tiona en estado sólido. Por otro lado, la distancia del enlace imínico C(2)-N(3) a 1.274(17) Å es un valor aceptado para un enlace doble.

La celda unitaria, a diferencia de todos los demás ligantes, posee dos moléculas que se encuentran en planos paralelo, están en orientación alternada entre sí y deslizadas, la distancia entre planos es de 2.916 Å. El arreglo tridimensional está basado en una serie de interacciones intermoleculares moderadas N(2)-H...S a 2.503 Å con un ángulo de 167.31°, entre moléculas adyacentes ligeramente escalonadas entre sí con una distancia interplanar de 0.474 Å. Además, por interacciones con los átomos de flúor N(1)-H...F(1) a 2.219 Å (150.92°). La planaridad de las moléculas y la orientación alternada entre ellas son factores muy importantes en la estabilidad del ensamble molecular, ya que permiten la existencia de apilamientos de tipo  $\pi$ - $\pi$  en los cuales los anillos aromáticos se hallan deslizados entre sí y tienen una distancia interplanar de 3.390 Å, fig. 39.

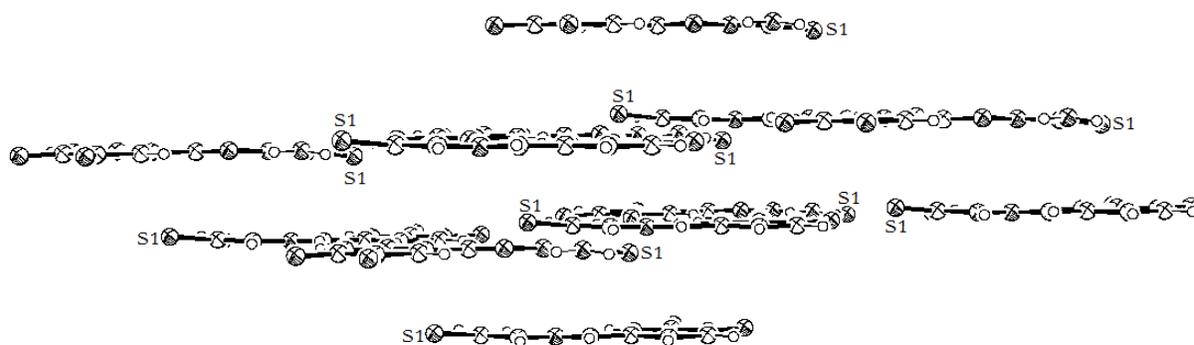


Fig. 39. Arreglo tridimensional del ligante (4).

5.1.5.5. 3,5-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (**5**)

Los cristales incoloros de la 3,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona tienen un sistema monoclinico y se obtuvieron mediante una cristalización en etanol. La estructura molecular es casi plana, el ángulo diedro formado entre la fracción tiosemicarbazona y el anillo aromático es de  $10.86^\circ$ . Así mismo, tiene una configuración E, en la cual el átomo de azufre se encuentra *trans* al nitrógeno imínico N(3), favorecida por el puente intramolecular N(1)-H...N(3) a 2.233 Å, formando un anillo de cinco miembros comprendido por N(1), H(1)N(1), C(1), N(2) y N(3), fig. 40.

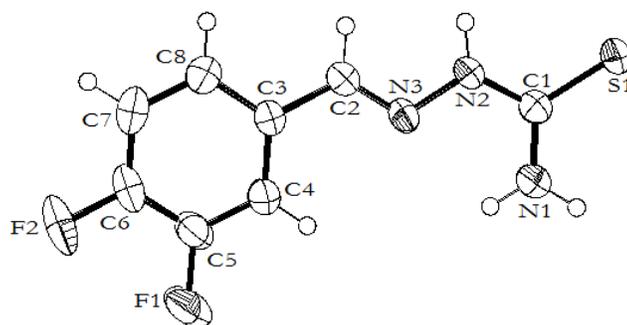


Fig. 40. Estructura molecular de la 3,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (**5**).

La porción de la tiosemicarbazona presenta una deslocalización electrónica. Esto se asume por los valores de las distancias de enlace C(1)-N(1) a 1.316(19) Å, C(1)-N(2) a 1.344(19) Å, C(1)-S a 1.689(14) Å y N(2)-N(3) a 1.370(16) Å; ya que son intermedias entre las esperadas para uno sencillo y uno doble. Lo anterior muestra evidencia que en estado sólido el tautómero favorecido es la forma tiona y que está presente una deslocalización electrónica en la porción TSC. Por el contrario, la distancia C(2)-N(3) a 1.277(19) Å sí corresponde a un valor para un enlace doble.

La celda unitaria tiene un comportamiento similar que los ligantes (**1**) y (**2**). Se acomodan cuatro moléculas en dos pares, cada molécula de un par está en un plano y ambos se encuentran desfasados. El empaquetamiento es un arreglo tridimensional estabilizado por los puentes de hidrógeno de fuerza media N(1)-H...S a 2.519 Å ( $165.88^\circ$ ) y N(2)-H...S a 2.584 Å ( $158.04^\circ$ ) y la interacción intermolecular del F(2) con el H(6) a una distancia de 2.628 Å. Así como los ligantes (**1**), (**2**) y (**4**) que exhiben una estructura casi plana y como

consecuencia apilamientos  $\pi$ - $\pi$ , la 3,5-difluorobenzaldehído TSC también presenta este comportamiento. En este caso, las filas de moléculas se estabilizan por interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  con los anillos aromáticos desfasados y una distancia interplanar de 3.450 Å. Ver figura 41, en la que se etiquetaron solamente algunos átomos de azufre.

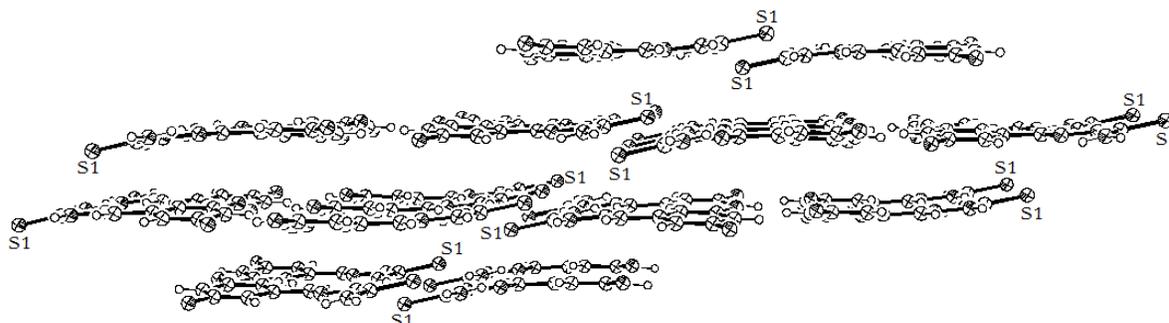


Fig. 41. Ensemble molecular del ligante (5).

#### 5.1.5.6. 4-Fluorobenzofenona tiosemicarbazona (6)

Los cristales incoloros de la 4-fluorobenzofenona tiosemicarbazona se obtuvieron a través de la evaporación lenta de una mezcla de disolventes orgánicos, su sistema cristalino es triclinico así como el del ligante (4) La estructura molecular no es plana, debido a que los anillos se encuentran en planos casi ortogonales. El ángulo formado entre la fracción de la tiosemicarbazona y el anillo aromático fluorado es de  $61.14^\circ$ , con el anillo no fluorado es  $30.17^\circ$  y el formado entre ambos sistemas aromáticos es  $78.38^\circ$ , fig. 42.

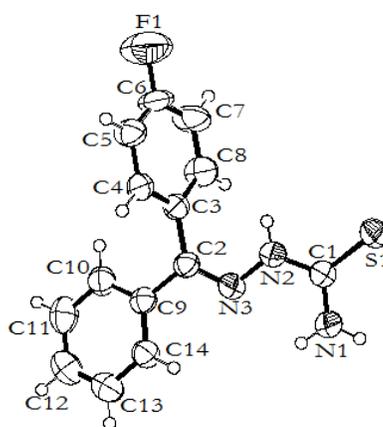


Fig. 42. Estructura molecular de la 4-fluorobenzofenona tsc (6).

Se sugiere que el puente de hidrógeno intramolecular N(1)-H...N(3) a 2.273 Å, y la formación de un anillo de cinco miembros constituido por N(1), H(1)N(1), C(1), N(2) y N(3), sean los factores que determinan la configuración E presente en la molécula, en la cual el S se encuentra *trans* al N(3).

La distancia C(2)-N(3) a 1.278(5) Å corresponde al valor de un enlace doble. Por otro lado, las distancias de enlace C(1)-N(1) a 1.316(5) Å, C(1)-N(2) a 1.347(5) Å, C(1)-S a 1.686(4) Å y N(2)-N(3) a 1.374(5) Å son menores a los valores esperados para un enlace sencillo, mostrando evidencia del carácter parcial de enlace doble en la porción tiosemicarbazona lo que indica una deslocalización electrónica además de que el tautómero favorecido en la forma tiona.

La celda unitaria contiene ocho moléculas que presentan interacciones entre ellas, fig. 43, en la que se etiquetaron únicamente los átomos de azufre y está vista a través del eje a. El arreglo cristalino se muestra en la figura 44 y está estabilizado en las interacciones intermoleculares N(1)-H(1)...S con distancias de 2.580 Å, que corresponden a un puente de hidrógeno de fuerza media a fuerte y un ángulo de 175.77°, este valor se halla dentro de la clasificación de una direccionalidad fuerte. Así mismo hay otra interacción N(1)-H...F con una distancia de 2.259 Å y un ángulo de 142.55°.

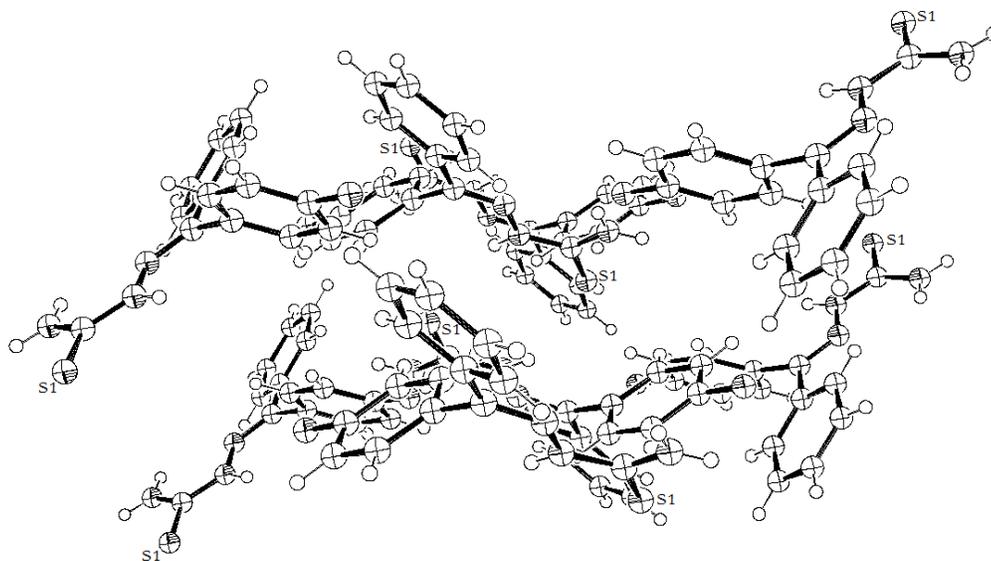


Fig. 43. Celda unitaria de la 4-fluorobenzofenona tiosemicarbazona.

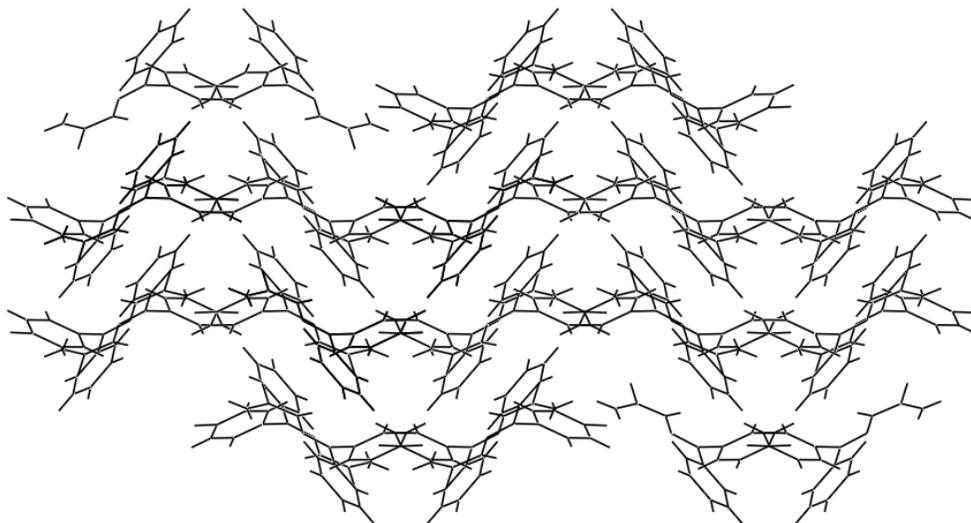


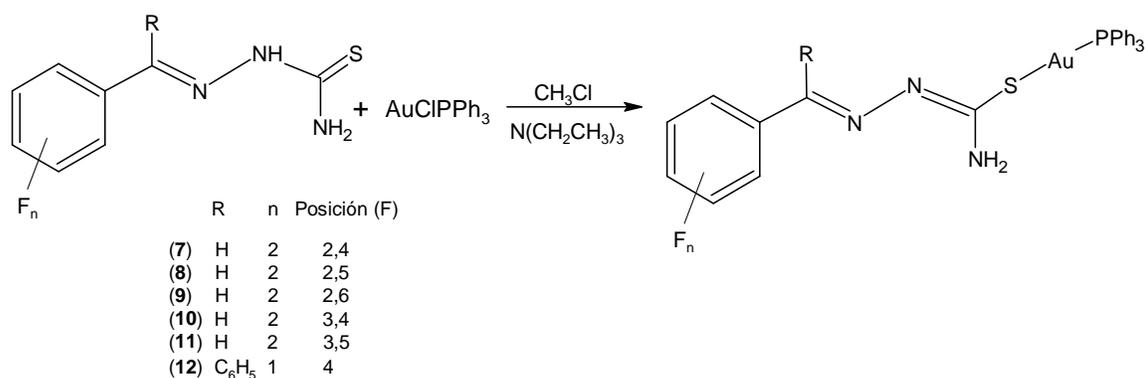
Fig. 44. Red tridimensional del ligante (6), vista a través del eje a.

En resumen se puede decir que para los ligantes (1), (2), (4) y (5), la presencia de una cierta planaridad en su estructura molecular y la orientación alternada entre moléculas, permiten la existencia de apilamientos de tipo  $\pi$ - $\pi$  en los cuales los anillos aromáticos se hallan desfasados entre sí. Por el contrario, los ligantes (3) y (6) son estructuras no planas, lo que impide este tipo de apilamientos provocando la diferencia en su arreglo tridimensional respecto a los demás ligantes.

Referente a la 2,6-difluorobenzaldehído TSC, se propone que las interacciones de tipo puente de hidrógeno bifurcado entre las moléculas (a) y (b) y la manera en la que se acomoda (c) respecto a ellas, son las que permiten que la unidad asimétrica esté conformada por 3 moléculas. Debido a esto y al valor de  $Z=4$  para esta molécula, la celda unitaria contiene un total de 12 moléculas.

## 5.2. Discusión de los compuestos de oro(I)

La síntesis de los compuestos de oro(I) se llevó a cabo utilizando el ligante en forma aniónica y el reactivo  $[\text{AuClPPh}_3]$ , con el objetivo de obtener moléculas neutras, esquema 2. La caracterización se hizo mediante análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, espectrometría de masas por  $\text{FAB}^+$  y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución con DMSO deuterado a temperatura ambiente.



Esquema 2. Reacción de obtención de los compuestos de oro(I).

## 5.2.1. Análisis elemental

Los resultados de la técnica de análisis elemental que se llevó a cabo en estado sólido de los diferentes compuestos, se concentran en la tabla 7, en la cual se hace la comparación entre los valores calculados teóricamente y los encontrados experimentalmente. Se puede apreciar que hay una gran concordancia entre ambos valores. Esta evidencia nos proporciona apoyo para proponer que en estado sólido se lleva a cabo la formación de los compuestos propuestos  $[\text{AuTSC}(\text{PPh}_3)]$ .

Tabla 7. Análisis elemental de los compuestos de coordinación.

Ligante	Fórmula	Calculado (encontrado)			
		% C	% H	% N	% S
(7)	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> SAuP	46.37 (46.13)	3.14 (3.11)	6.24 (5.99)	4.76 (4.57)
(8)	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> SAuP	46.37 (46.81)	3.14 (3.21)	6.24 (6.05)	4.76 (4.49)
(9)	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> SAuP	46.37 (46.28)	3.14 (3.04)	6.24 (5.90)	4.76 (4.54)
(10)	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> SAuP	46.37 (46.32)	3.14 (3.14)	6.24 (5.93)	4.76 (4.53)
(11)	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> SAuP	46.37 (46.20)	3.14 (3.16)	6.24 (5.94)	4.76 (4.51)
(12)	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> FN <sub>3</sub> SAuP	52.54 (52.98)	3.58 (3.65)	5.74 (5.57)	4.38 (4.15)

### 5.2.2. Espectroscopia de infrarrojo

⇒ Discusión sobre el (2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (7)

Todos los compuestos de coordinación tienen un comportamiento similar en espectroscopia de infrarrojo, por ello se discutirá de manera detallada solamente el compuesto (7) y la información de los demás compuestos se concentra en la tabla 8 y los espectros se encuentran en el anexo I.

El espectro de IR del compuesto (7), registrado en la zona entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> se muestra en la figura 45.

En el espectro las bandas que se encuentran en 3433 y 3320 cm<sup>-1</sup> están relacionadas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de NH<sub>2</sub> respectivamente. La banda aguda en 1614 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de flexión en el plano de δ(NH<sub>2</sub>). La señal correspondiente a la vibración ν(NH), que en el ligante libre está en 3154 cm<sup>-1</sup>, no se observa en el espectro. Esto muestra fuerte evidencia de el ligante se coordina en su forma aniónica para la formación del compuesto neutro.

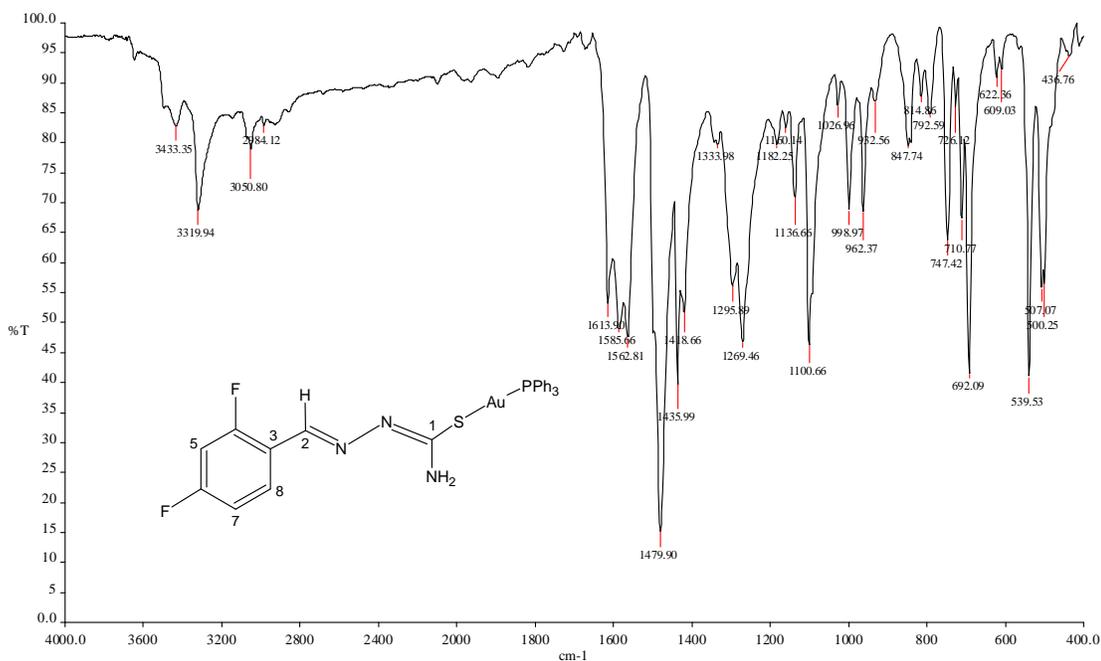


Fig. 45. Espectro de IR del compuesto (7).

Las bandas observadas en 1586 y 1563  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del anillo aromático y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del grupo imino respectivamente. Por otro lado las vibraciones  $\nu(\text{C}-\text{F})$  pertenecen a las señales que se observan en 1480 y 1137  $\text{cm}^{-1}$  con una intensidad fuerte y débil respectivamente. Finalmente, la banda de intensidad media observada en 815  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\nu(\text{C}-\text{S})$ , y está desplazada a menores frecuencias respecto al ligante libre, con ello se propone que la coordinación del metal se lleva a cabo a través del átomo de azufre de la tiosemicarbazona. Todos los compuestos exhiben este desplazamiento y el promedio de  $\Delta\nu$  es de ca. 12  $\text{cm}^{-1}$ . Este comportamiento se ha observado en sistemas similares.<sup>130, 131</sup>

Así mismo, la comparación de los espectros del ligante libre y del compuesto de coordinación, exhibe la presencia de una nueva banda a ca. 1100  $\text{cm}^{-1}$ , característica de los átomos de fósforo tetravalentes coordinados a un metal con al menos un sustituyente fenilo.<sup>132</sup> Este comportamiento se observa en todos los compuestos sintetizados.

Con esta evidencia, nuevamente se sugiere que en estado sólido se obtienen los compuestos de fórmula  $[\text{AuTSC}(\text{PPh}_3)]$ .

La tabla 8 contiene las posiciones y sus respectivas asignaciones de las bandas más significativas para los compuestos de coordinación, las cuales se hicieron basadas en la literatura.<sup>133</sup> Los símbolos que aparecen en dicha tabla para designar los modos de vibración tienen el significado habitual en estudios de este tipo y su equivalencia se encuentra al pie de la tabla y en la sección de abreviaturas.

Tabla 8. Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) y asignación de las bandas en IR de los compuestos (7) al (12).

Asignación	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3433 w	3434 w	3432 m	3435 w	3437 w	3486 w
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3320 w	3371 w	3318 m	3267 m	3271 w	3368 w
$\delta(\text{NH}_2)$	1614 sh	---	1620 sh	---	1620 sh	---
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1586 m	1580 m	1598 w	1586 m	1582 vs	1597 sh
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1563 m	1580 m	1570 s	1586 m	1582 vs	1557 m
$\nu(\text{C}-\text{F})$	1480 vs	1480 vs	1481 vs	1480 vs	1481 s	1479 vs
$\nu(\text{C}-\text{F})$	1137 w	1175 w	1162 w	1159 w	1160 w	1155 w
$\nu(\text{P}-\text{Au})$	1101 m					
$\nu(\text{C}-\text{S})$	815 w	812 w	869 w	819 w	853 w	841 w

Abreviaturas: (s) fuerte; (m) media; (w) débil; (sh) hombro; (v) muy.

### 5.2.3. Espectrometría de masas

⇒ Discusión sobre el (2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (7)

Todos los compuestos sintetizados presentan el mismo patrón de fragmentación en espectrometría de masas por  $\text{FAB}^+$ , por lo que se discutirá de manera detallada solamente el compuesto (7). Los espectros de todos los compuestos se encuentran en el anexo I.

En la figura 46 se aprecia el espectro de masas del compuesto (7), en él, se ve un conjunto de picos. Los que tienen una relación masa-carga <200 unidades están relacionados con la matriz utilizada en el experimento (alcohol nitrobenílico).

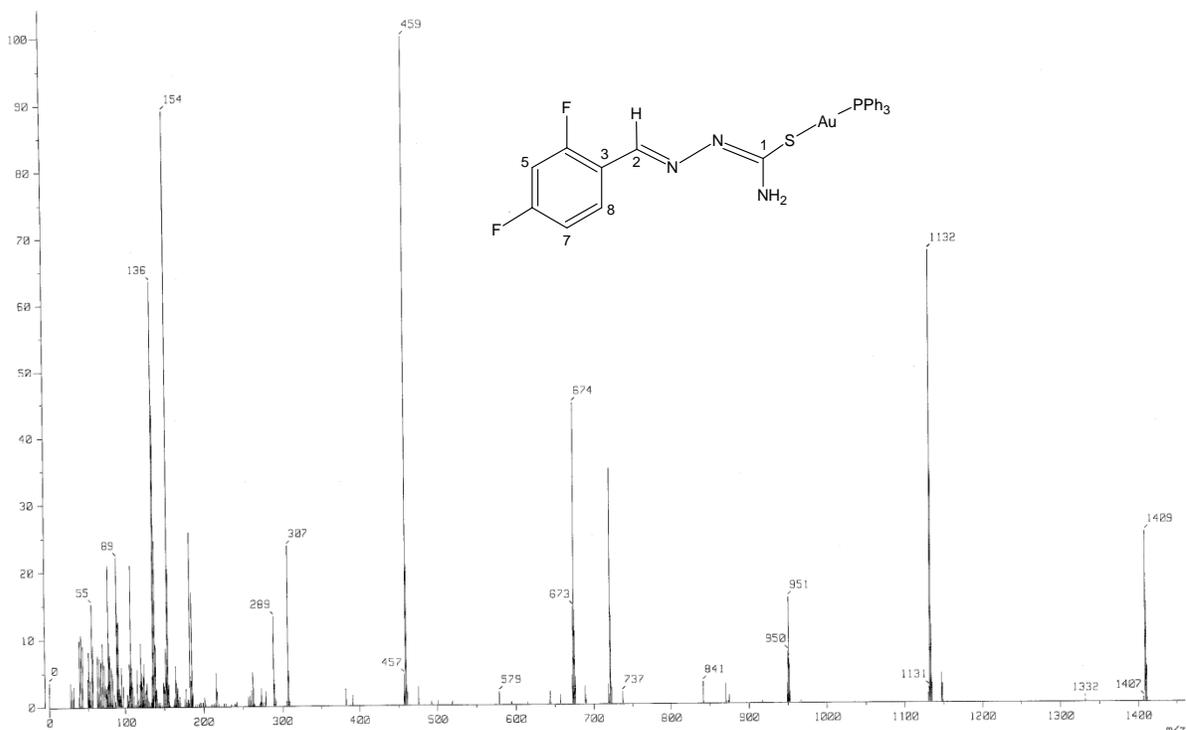


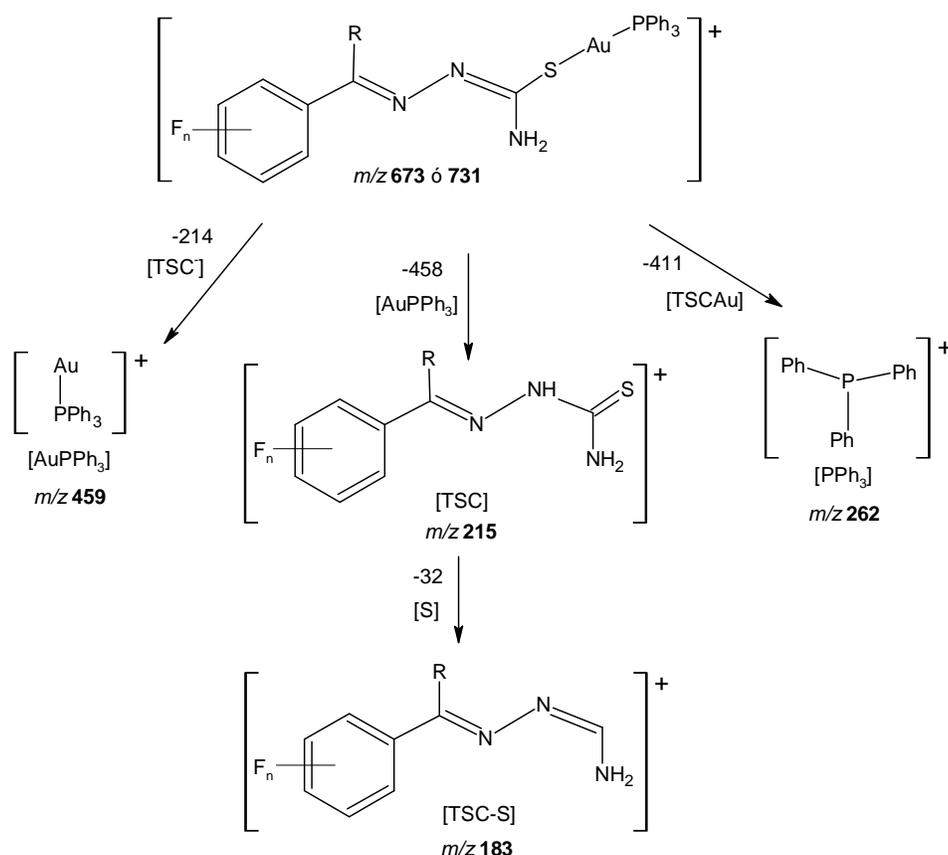
Fig. 46. Espectro de masas del compuesto (7).

El peso del compuesto esperado es de 673 g/mol y en el espectro se puede observar un pico en  $m/z$  673 con una abundancia relativa del 15 %, además también se aprecia una señal en  $m/z$  674 que puede asignarse al compuesto protonado, el cual tiene una intensidad relativa de 45 % indicando una estabilidad aceptable para este ion. El pico base está en 459 unidades y corresponde al fragmento  $[\text{AuPPh}_3]^+$ , cabe mencionar que este fragmento es también el ion más estable en todos los compuestos. En el esquema 4 se muestra la propuesta de la fragmentación de los compuestos de coordinación únicamente a partir del peso molecular correspondiente a las moléculas esperadas; 673 para los compuestos (6) al (11) y 731 para el (12).

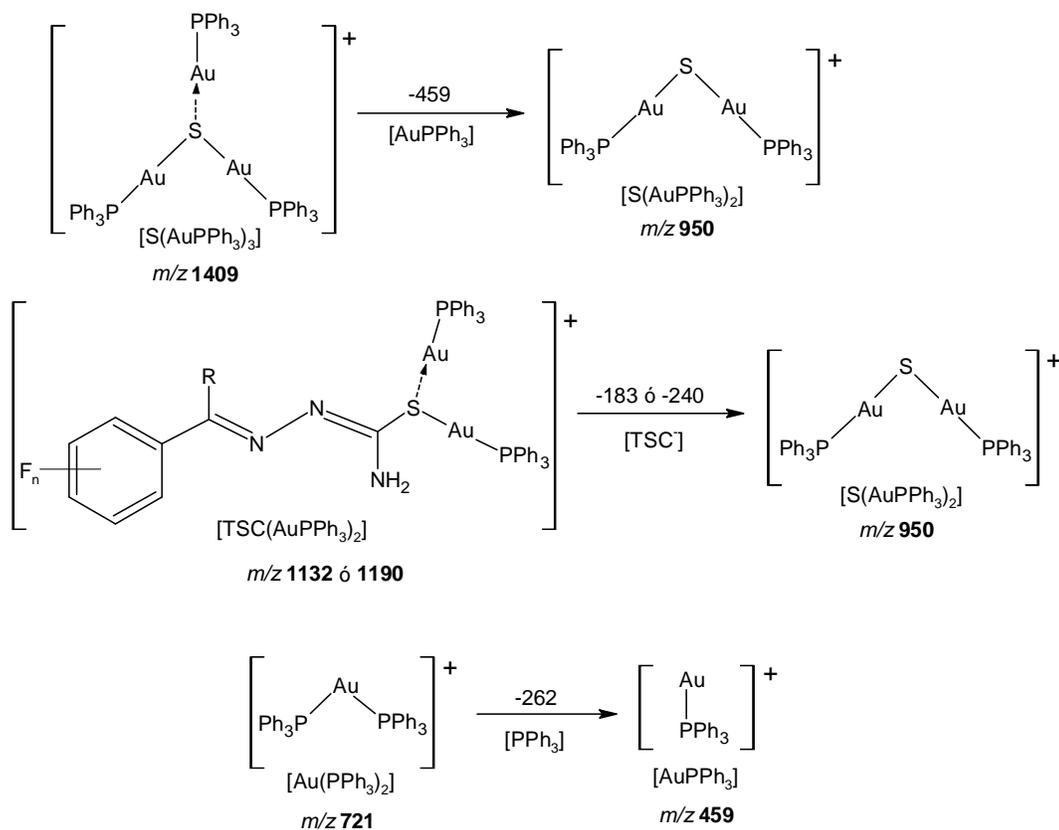
En 721 unidades se observa un pico con una abundancia relativa del 35 % y pertenece al fragmento  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$  y el que se encuentra en  $m/z$  1132 con abundancia del 67 %,

corresponde a  $[(\text{Au PPh}_3)_2(\text{TSC monoaniónica})]^+$ . Estos fragmentos han sido observados previamente en otros compuestos de oro(I) con tioureas<sup>117</sup> y se ha sugerido que en el último ion, la coordinación a cada uno de los átomos de oro se lleve a cabo a través del átomo de azufre, en este caso de la tiosemicarbazona.

Se propone que el pico que se encuentra a mayor  $m/z$  1409 con una abundancia del 25 %, pertenezca al fragmento  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]^+$ . A su vez, este ion pierde una especie ( $\text{AuPPh}_3$ ) dando como resultado el pico relacionado a  $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2]^+$  que se encuentra en 950 unidades. Así mismo, en el espectro podemos observar el ion correspondiente a la masa del ligante (215 g/mol) menos el átomo de azufre en 183 unidades con una abundancia relativa del 25 %. También se pueden apreciar, aunque con abundancias del 5 %, los picos concernientes a la tiosemicarbazona y a la trifenilfosfina en 215 y 262 unidades respectivamente.



Esquema 4. Fragmentación de los compuestos de coordinación.



Esquema 5. Estructuras propuestas para los iones formados en masas.

En la tabla 9 se concentran los datos de todos los compuestos de coordinación, indicando las abundancias relativas de cada pico. Para el compuesto (**12**), debido a que el peso molecular de la TSC utilizada es diferente, se indica la relación masa-carga correspondiente al peso de ese fragmento.

Con base en el análisis por espectrometría de masas se propone que además de la formación del compuesto esperado, existen otras especies en disolución que probablemente se encuentren en equilibrio.

Tabla 9. Abundancia relativa de los picos en MS de los ligantes (7) al (12).

Iones	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
	Abundancia Relativa (%)					
[TSC·AuPPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 673	15	---	6	10	17	<i>m/z</i> 731 14
[TSCAuPPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 674	45	20	26	27	59	<i>m/z</i> 732 67
[S(AuPPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 1409	23	29	7	55	28	56
[(PPh <sub>3</sub> Au) <sub>2</sub> TSC] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 1132	67	24	66	25	95	<i>m/z</i> 1190 24
[S(AuPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 950	9	5	9	5	10	5
[Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 721	35	43	36	31	44	30
[AuPPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 459	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
[PPh <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 262	5	5	5	5	6	5
[TSC] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 215	5	---	2	4	6	<i>m/z</i> 274 10
[TSC-S] <sup>+</sup> <i>m/z</i> 183	25	29	18	25	26	---

#### 5.2.4 Resonancia Magnética Nuclear

Como consecuencia de que se propone la existencia de una mezcla de especies que pudieran estar en equilibrio:  $[\text{AuTSC}(\text{PPh}_3)] \rightleftharpoons [\text{TSC}(\text{AuPPh}_3)_2] \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]$ , que se obtiene en las disoluciones de los compuestos de oro, los espectros obtenidos mediante la técnica de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F y <sup>31</sup>P son sobreposiciones de los diversos espectros de las especies individuales y, por lo tanto no pudieron ser resueltos. Por tal motivo no se discute esta parte de los estudios en disolución; aunque, todos los espectros se localizan en el anexo I.



## 6. CONCLUSIONES

- ⇒ Es posible llevar a cabo la síntesis de una nueva familia de tiosemicarbazonas fluoradas a través de la reacción de condensación entre tiosemicarbazida y aldehídos o cetonas fluorados.
- ⇒ Con base en los estudios tanto en estado sólido como en disolución, se concluye que todas las TSCs presentan el tautómero tiona y tienen una configuración E respecto al enlace C(1)-N(2).
- ⇒ La existencia del puente de hidrógeno intramolecular N(1)-H...N(3), permite la formación de un anillo de cinco miembros entre N(1), H(1)N(1), C(1), N(2) y N(3) lo cual favorece la configuración E de todos los ligantes sintetizados.
- ⇒ En estado sólido las TSCs, excepto la 2,6-difluorobenzaldehído TSC y la 4-fluorobenzofenona TSC, tienen una estructura cristalina casi plana, lo que permite la formación de apilamientos de tipo  $\pi$ - $\pi$  con desfase paralelo de los anillos aromáticos, confiriendo estabilidad al arreglo cristalino.
- ⇒ En la 2,6-difluorobenzaldehído TSC, las interacciones entre la moléculas (a) y (b), así como la manera en la que se acomoda (c) respecto a ellas, es lo que permiten que la unidad asimétrica esté conformada por 3 moléculas. Debido a esto y al valor de  $Z=4$ , la celda unitaria contiene un total de 12 moléculas.
- ⇒ Los puentes de hidrógeno intermoleculares N(1)-H...S y N(2)-H...S son los que permiten la estabilización de la red cristalina de todos los ligantes TSC.
- ⇒ Con la evidencia obtenida mediante análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo se puede decir que a través de la reacción de coordinación entre AuClPPh<sub>3</sub> con los ligantes en forma aniónica, se pueden obtener los compuestos de oro(I) derivados de TSC en forma pura en estado sólido.
- ⇒ Con los estudios por IR, se concluye que la coordinación en los compuestos [AuTSC(PPh<sub>3</sub>)], es monodentada y se lleva a cabo a través del átomo de azufre.
- ⇒ Con base en los estudios por espectrometría de masas se infiere que una de las especies formadas corresponde al compuesto esperado de fórmula [AuTSC (PPh<sub>3</sub>)].

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. J. March, M. B. Smith, March's Advanced Organic Chemistry, 5a Ed., John Wiley & Sons Inc., (2001), Cap. 16.
2. J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, 209 (2000) 197-261.
3. R. B. Singh, B. S. Garg, R. P. Singh, *Talanta*, 25 (1978) 619-632.
4. B. K. Reddy, J. R. Kumar, L. S. Sarma, A. V. Reddy, *Anal. Lett.*, 35 (2002) 1415-1427.
5. L. S. Sarma, J. R. Kumar, K. J. Reddy, A. V. Reddy, *J. Agric. Food Chem.*, 53 (2005) 5492-5498.
6. K. J. Reddy, J. R. Kumar, C. Ramachandraiah, T. Thriveri, A. V. Reddy, *Food Chem.*, 101 (2007) 585-591.
7. C. Ramachandraiah, J. R. Kumar, K. J. Reddy, S. L. Narayana, A. V. Reddy, *J. Environ. Manage.*, 88 (2008) 729-736.
8. L. S. Sarma, J. R. Kumar, K. J. Reddy, A. K. Kumar, A. V. Reddy, *Anal. Sci.*, 18 (2002) 1257-1261.
9. B. K. Reddy, K. J. Reddy, J. R. Kumar, A. K. Kumar, A. V. Reddy, *Anal. Sci.*, 20 (2004) 925-930.
10. B. H. Peng, G. F. Liu, L. Liu, D. Z. Jia, K. B. Yu, *J. Mol. Struct.*, 692 (2004) 217-222.
11. B. H. Peng, G. F. Liu, L. Liu, D. Z. Jia, K. B. Yu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 171 (2005) 243-249.
12. G. Kalopissis, G. Ghilardi, A. Ormancey, French Patent FR 1604929 (1971).
13. R. K. Mahajan, Inderpreet Kaur, T. S. Lobana, *Talanta*, 59 (2003) 101-105.
14. R. Alonso, E. Bermejo, R. Carballo, A. Castiñeiras, T. Pérez, *J. Mol. Struct.*, 606 (2002) 155-173.
15. B. G. Benns, B. A. Gingras, C. H. Bayley, *Appl. Microbiol.*, 8 (1961) 353-356.
16. D. Nardi, E. Massarani, A. Tajana, L. Degen, M. J. Magistretti, *J. Med. Chem.*, 10 (1971) 530-533.
17. D. H. Jones, R. Slack, S. Squires, K. R. H. Wooldridge, *J. Med. Chem.*, 8 (1965) 676-680.
18. M. P. L. Caton, D. H. Jones, R. Slack, S. Squires, K. R. H. Wooldridge, *J. Med. Chem.*, 8 (1965) 680-683.
19. C. Shipman Jr. S. H. Smith, J. C. Drach, D. L. Klayman, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 19 (1981) 682-685.
20. D. C. Quenelle, K. A. Keith, E. R. Kern, *Antivir. Res.*, 71 (2006) 24-30.
21. K. C. Joshi, S. C. Bahel, *J. Indian Chem. Soc.*, 40 (1963) 85-86.
22. D. L. Klayman, J. P. Scovill, J. F. Bartosevich, C. J. Mason, *J. Med. Chem.*, 22 (1979) 1367-1373.
23. H. R. Wilson, G. R. Revankar, R. L. Tolman, *J. Med. Chem.*, 17 (1974) 760-761.

24. X. Du, C. Guo, E. Hansell, P. S. Doyle, C. R. Caffrey, T. P. Holler, J. H. McKerrow, F. E. Cohen, *J. Med. Chem.*, 45 (2002), 2695-2707.
25. Y. Wang, X. Cai Sui, N. C. Lan, V. I. Ilyin, J. F. W. Keana, E. Weber, European Patent EP 1568690 (2005).
26. P. K. Kadaba, Z. Lin, US Patent US 5942527 (1999).
27. R. A. Finch, M. C. Liu, S. P. Grill, W. C. Rose, R. Loomis, K. M. Vasquez, Y. C. Cheng, A. C. Sartorelli, *Biochem. Pharmacol.*, 59 (2000) 983-991.
28. Y. Yen, K. Margolin, J. Doroshow, M. Fishman, B. Johnson, C. Clairmont, D. Sullivan, M. Sznol, *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 54 (2004) 331-342.
29. P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry*, 2a Ed., Wiley-Vch, (2004) Cap. 1.
30. M. Hudlický, A. E. Pavlath, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II*, ACS Monograph, (1995) Caps. 6 y 8.
31. H. Chai, G. F. Liu, L. Liu, D. Z. Jia, *Spectrochim. Acta A*, 61 (2005) 2590-2594.
32. Y. Zhong, L. Liu, G. Liu, D. Wu, J. Guo, D. Jia, *J. Mol. Struct.*, 889 (2008) 259-264.
33. R. J. Lynn, K. J. Lee, G. C. Gaylord, European Patent EP 19810300330 (1981).
34. J. L. Bautista, J. Tiburcio, H. Torrens, *Synthesis*, 6 (2005) 899-902.
35. Q. F. Wang, Y. Y. Mao, C. M. Hu, *J. Fluor. Chem.*, 94 (1999) 79-81.
36. T. S. Lobana, Rekha, R. J. Butcher, A. Castineiras, E. Bermejo, P. V. Bharatam, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 1535-1542.
37. T. S. Lobana, G. Bawa, G. Hundal, A. P. S. Pannu, R. J. Butcher, B. J. Liaw, C. W. Liu, *Polyhedron*, 26 (2007) 4993-5000.
38. L. Adrio, J. M. Antelo, J. J. Fernández, K. K. Hii, M. T. Pereira, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, 694 (2009) 747-751.
39. T. S. Lobana, S. Khanna, R. Sharma, G. Hundal, R. Sultana, M. Chaudhary, R. J. Butcher, A. Castiñeiras, *Cryst. Growth Des.*, 8 (2008) 1203-1212.
40. T. S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.*, 253 (2009) 977-1055.
41. S. Weng Ng, V. G. Kumar Das, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 211-220.
42. A. I. Matesanz, J. Mosa, I. García, C. Pastor, P. Souza, *Inorg. Chem. Commun.*, 7 (2004) 756-759.
43. L. Papathanasis, M. A. Demertzis, P. N. Yadav, D. Kovala-Demertzi, C. Prentjas, A. Castiñeiras, S. Skoulíka, D. X. West, *Inorg. Chim. Acta*, 357 (2004) 4113-4120.
44. D. X. West, G. A. Bain, J. Butcher, J. P. Jasinski, Y. Li, Y. Pozdniakv, J. Valdés-Martínez, A. R. Toscano, S. Henández-Ortega, *Polyhedron*, 15 (1996) 665-674.
45. E. Labisbal, K. D. Haslow, A. Sousa-Pedrares, J. Valdés-Martínez, S. Henández-Ortega, D. X. West, *Polyhedron*, 22 (2003) 2831-2837.
46. F. Basuli, S. M. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5645-5647.
47. F. Basuli, M. Ruf, C. G. Pierpont, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 6113-6116.

48. F. Basuli, S. M. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.*, 39 **(2000)** 1120-1127.
49. J. S. Casas, E. E. Castellano, A. Macías, M. C. Rodríguez-Argüelles, A. Sánchez, J. Sordo, J. Zukerman-Schpector, *Inorg. Chim. Acta*, 260 **(1997)** 183-188.
50. J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda-Varela, *Inorg. Chem. Commun.*, 7 **(2004)** 1109-1112.
51. D. Kovala-Demertzi, U. Gangadharmath, M. A. Demertzis, Y. Sanakis, *Inorg. Chem. Commun.*, 8 **(2005)** 619-622.
52. D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, M. A. Demertzis, J. P. Jasiski, F. J. Andreadaki, I. D. Kostas, *Tetrahedron Letters*, 45 **(2004)** 2923-2926.
53. S. Halder, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *Polyhedron*, 26 **(2007)** 2741-2748.
54. Z. Afrasiabi, E. Sinn, S. Padhye, S. Dutta, S. Padhye, C. Newton, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Inorg. Biochem.*, 95 **(2003)** 306-314.
55. A. G. Quiroga, J. M. Pérez, E. I. Montero, D. X. West, C. Alonso, C. N. Ranninger, *J. Inorg. Biochem.*, 75 **(1999)** 293-301.
56. A. Iakovidou, A. Papageorgiou, M. A. Demertzis, E. Mioglou, D. Mourelatos, A. Kotsis, P. N. Yadav, D. Kovala-Demertzi, *Anti-Cancer Drugs*, 12 **(2001)** 65-70.
57. A. I. Matesanz, P. Souza, *J. Inorg. Biochem.*, 101 **(2007)** 1354-1361.
58. A. G. Quiroga, C. N. Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, 248 **(2004)** 119-133.
59. T. Varadinova, D. Kovala-Demertzi, M. Rupelieva, M. A. Demertzis, P. Genova, *Acta Virol.*, 45 **(2001)** 87-94.
60. D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, J. Wiecek, S. Skoulika, T. Varadinova, M. A. Demertzis, *J. Inorg. Biochem.*, 100 **(2006)** 1558-1567.
61. R. K. Agarwal, S. Prasad, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 3 **(2005)** 271-288.
62. E. M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G. M. Bouet, M. A. Khan, X. D. Thanh, *J. Inorg. Biochem.*, 86 **(2001)** 565-571.
63. H. A. Tang, L. F. Wang, R. D. Yang, *Trans. Met. Chem.*, 28 **(2003)** 395-398.
64. S. Chandra, S. Raizada, M. Tyagi, A. Gautam, *Bioinorg. Chem. Apps.*, **(2007)** 1-7.
65. N. Bharti, F. Athar, M. R. Maurya, A. Azam, *Bioorg. Med. Chem.*, 12 **(2004)** 4679-4684.
66. S. Sharma, F. Athar, M. R. Maurya, F. Naqvi, A. Azam, *Eur. J. Med. Chem.*, 40 **(2005)** 557-562.
67. J. P. Scovill, D. L. Klayman, C. F. Franchino, *J. Med. Chem.*, 25 **(1982)** 1261-1264.
68. L. A. Adrio, A. Amoedo, J. M. Antelo, J. J. Fernández, J. Martínez, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. M. Vila, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 **(2005)** 2204-2209.
69. J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, M. López-Torres, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, 691 **(2006)** 2891-2901.
70. M. B. Ferrari, S. Capacchi, G. Reffo, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, P. Lunghi, *J. Inorg. Biochem.*, 81 **(2000)** 89-97.

71. M. B. Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta*, 312 (2001) 81-87.
72. M. B. Ferrari, F. Bisceglie, C. Cavalieri, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Polyhedron*, 26 (2007) 3774-3782.
73. R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, 1a Ed., Elsevier, (1978) Cap. 1.
74. S. A. Cotton, F. A. Hart, *The Heavy Transition Elements*, 1a Ed., John Wiley & Sons Inc., (1975) Cap. 8.
75. D. Belo, H. Alves, E. B. Lopes, M. T. Duarte, V. Gama, R. T. Henriques, M. Almeida, A. Pérez-Benítez, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Eur. J.*, 7 (2001) 511-519.
76. P. Pyykko, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 563-594.
77. P. Pyykko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 3573-3578.
78. S. A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*, 1a Ed., Chapman & Hall, (1997) Cap. 4.
79. M. C. Gimeno, A. Laguna, *Gold Bull.*, 36 (2003) 83-92.
80. F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 27 (1988) 1544-1546.
81. A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 5324-5325.
82. H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 23 (1990) 11-21.
83. H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 33 (2000) 3-10.
84. R. Tilly, *Colour and the Optical Properties of Materials*, 1a. Ed., John Wiley & Sons Inc., (2000) Cap. 9.
85. E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López de Luzuriaga, *An. Real Soc. Esp. Quím.*, 2 (2001) 34-40.
86. R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 2093-2126.
87. R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *J. Chem. Soc. D*, 17 (1970) 1124-1125.
88. V. W. W. Yam, *Pure Appl. Chem.*, 738 (2001) 543-548.
89. V. W. W. Yam, C. L. Chan, C. K. Li, K. M. C. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 216-217 (2001) 173-194.
90. W. E. van Zyl, J. M. López-de-Luzuriaga, A. A. Mohamed, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 4579-4589.
91. T. S. Lobana, S. Khanna, R. J. Butcher, *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (2008) 1433-1435.
92. A. Castiñeiras, R. Pedrido, G. Pérez-Alonso, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 32 (2008) 5106-5111.
93. C. W. Coti, R. J. Holliday, *Gold Bull.*, 37 (2004) 20-26.
94. A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.*, 37 (2004) 51-65.
95. G. J. Hutchings, *Gold Bull.*, 37 (2004) 3-11.
96. A. S. K. Hashmi, J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006), 7896-7936.
97. M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 293-346.
98. T. M. McCleskey, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1733-1734.

99. T. W. Ellis, *Gold Bull.*, 37 (2004) 66-71.
100. S. P. Fricker, *Gold Bull.*, 29 (1996) 53-60.
101. E. R. T. Tiekink, *Crit. Rev. Oncol. Hemat.*, 42 (2002) 225-248.
102. E. R. T. Tiekink, *Gold Bull.*, 36 (2003) 117-124.
103. C. F. Shaw III, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2589-2600.
104. Z. Guo, P. J. Sadler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38 (1999) 1512-1531.
105. S. L. Best, P. J. Sadler, *Gold Bull.*, 29 (1996) 87-93.
106. S. Ahmad, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 231-243.
107. S. Ahmad, A. A. Isab, S. Ali, A. R. Al-Arfaj, *Polyhedron*, 25 (2006) 1633-1645.
108. K. V. Katti, H. Gali, C. J. Smith, D. E. Berning, *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 9-17.
109. L. C. Porter, J. P. Fackler, J. Costamagna, R. Schmidt, *Acta Cryst.*, C48 (1992) 1751-1754.
110. R. J. Staples, J. P. Fackler, J. Costamagna, *Acta Cryst.*, C53 (1997) 1555-1558.
111. O. E. Piro, E. E. Castellano, R. C. V. Piatti, A. E. Bolzán, A. J. Arvia, *Acta Cryst.*, C (2002) 252-255.
112. J. S. Casas, E. E. Castellano, J. Ellena, M. D. Couce, J. Ellena, A. Sánchez, J. Sordo, C. Taboada, *J. Inorg. Biochem.*, 100 (2006) 1858-1860.
113. N. C. Baenzinger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Cryst.*, B32 (1976) 962-963.
114. R. Faggianhi, E. Howard-Locck, J. L. Lock, M. A. Turner, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 1568-1575.
115. L. S. Ahmed, W. Clegg, D. A. Davies, J. R. Dilworth, M. R. J. Elsegood, D. V. Griffiths, L. Horsburgh, J. R. Miller, N. Wheatley, *Polyhedron*, 18 (1999) 593-600.
116. A. A. Isab, M. Fettouhi, S. Ahmad, L. Ouahab, *Polyhedron*, 22 (2003) 1349-1354.
117. W. Henderson, B. K. Nicholson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta*, 359 (2006) 204-214.
118. M. Mashima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1964) 974-984.
119. M. Yıldız, H. Ünver, D. Erdener, A. Kiraz, N. O. Iskeleli, *J. Mol. Struct.*, 919 (2009) 227-234.
120. D. M. Wile, T. Suprunchuk, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1087-1089.
121. J. Marthakutty, V. Suni, R. N. Chandini, M. R. Prathapachandra Kurup, F. Hoong-Kun, *J. Mol. Struct.*, 705 (2004) 63-70.
122. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*, 3a Ed., Springer, (2000), Caps. 4, 6.
123. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 7512-7515.
124. G. M. de Lima, J. L. Neto, H. Beraldo, H. G. L. Siebald, D. J. Duncalf, *J. Mol. Struct.*, 604 (2002) 287-291.
125. Mercury Version 1.4.1, Cambridge Crystallographic.
126. L. J. Farrugia, ORTEP3 for Windows, Version 2.01, University of Glasgow, (1997).  
L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.

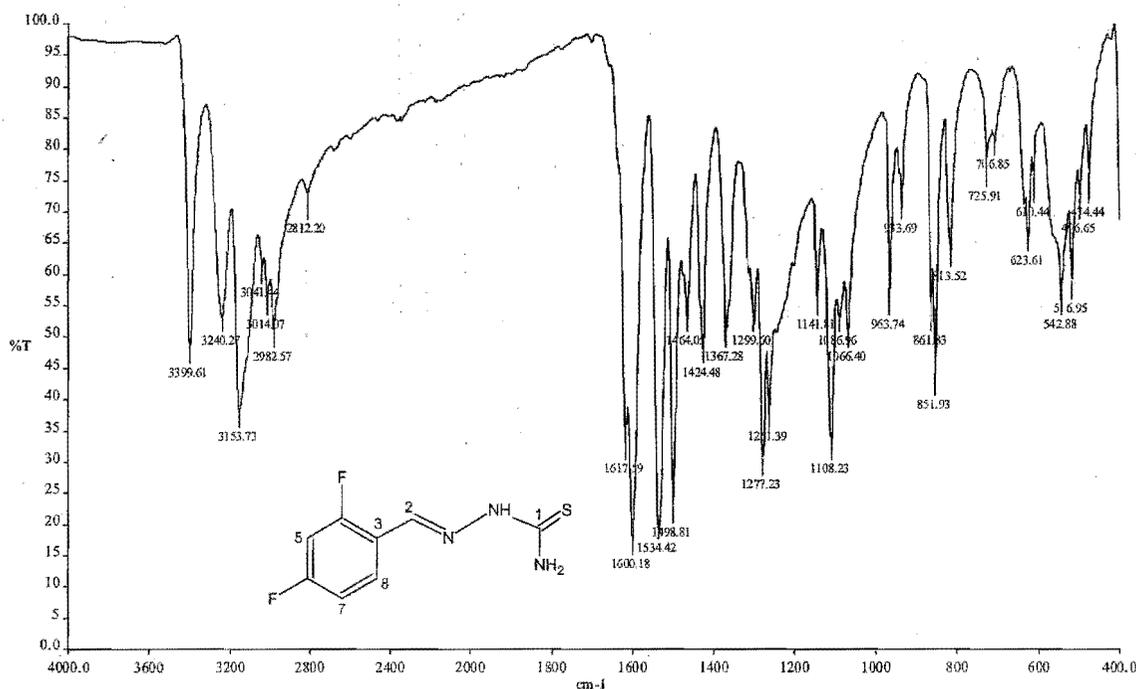
127. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 **(2002)** 48-76.
128. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 **(1990)** 5525-5534.
129. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **(2000)** 3885-3896.
130. S. Chandra, U. Kumar, *Spectrochim. Acta A*, 61 **(2005)** 219-224.
131. P. F. Rapheal, E. Manoj, M. R. Prathapachandra Kurup, E. Suresh, *Polyhedron*, 26 **(2007)** 607-616.
132. W. W. Goflemen, H. B. Jonassen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 **(1969)** 1536-1537.
133. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5a Ed., John Wiley & Sons Inc., **(1997)**, Sec. 3.

## 8. ANEXOS

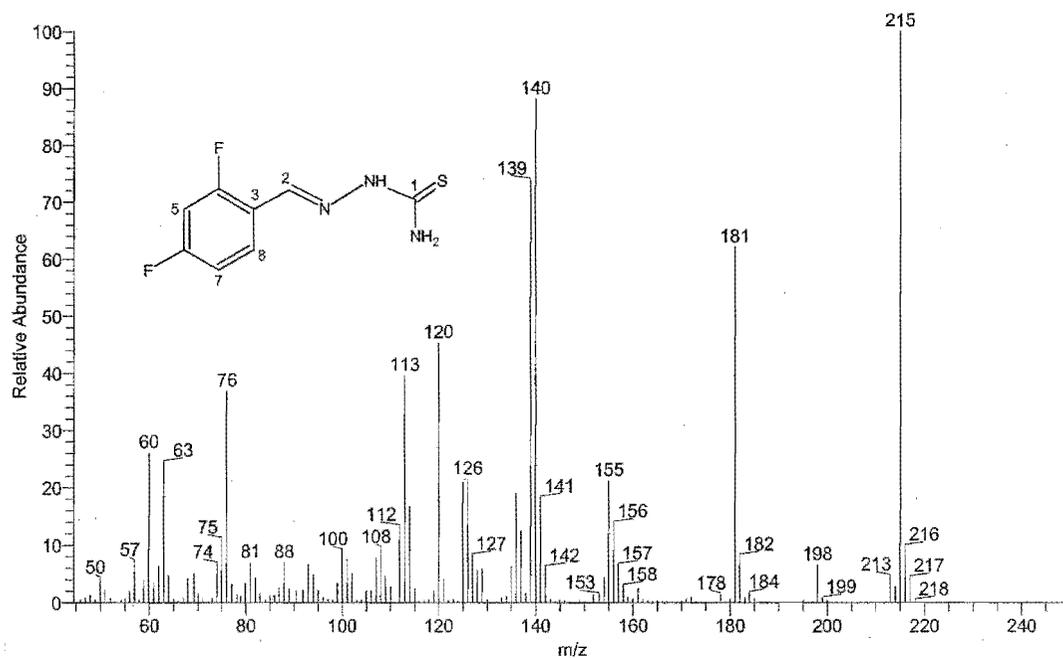
### 8.1. Anexo I

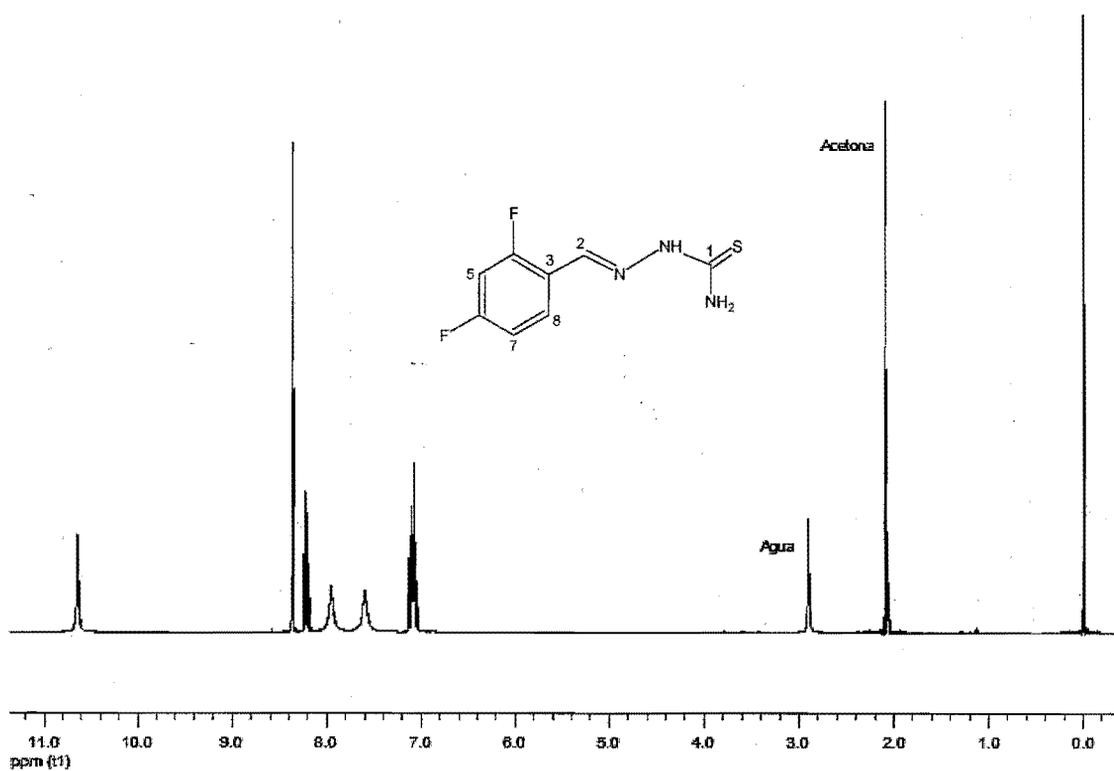
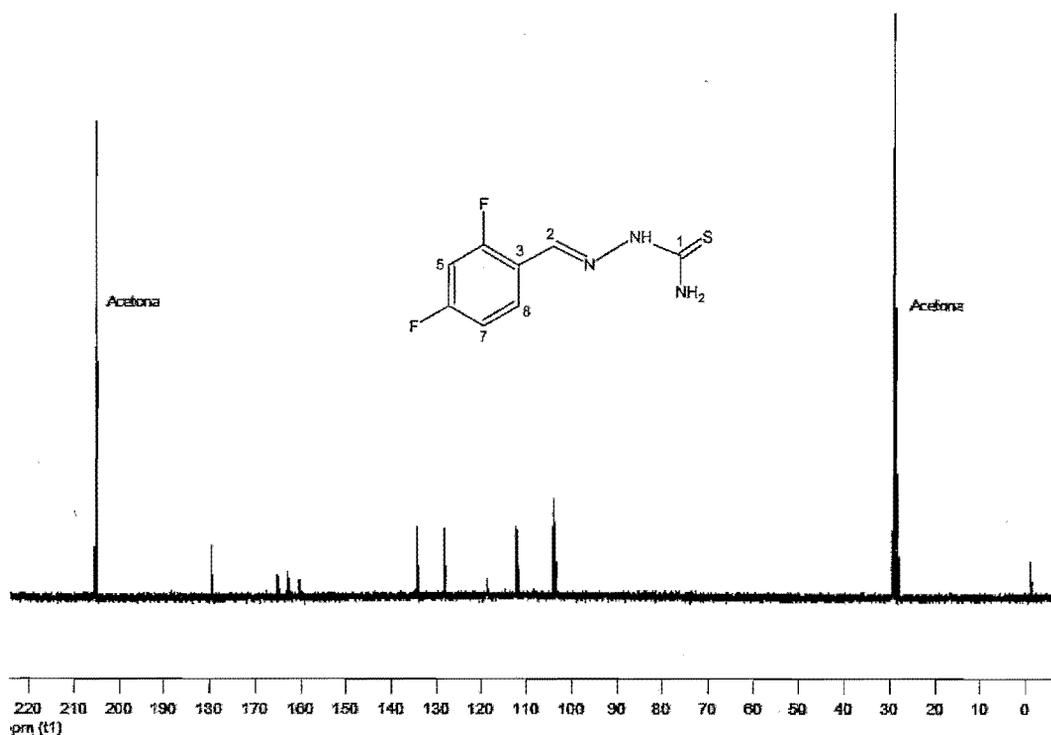
#### 2,4-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (1)

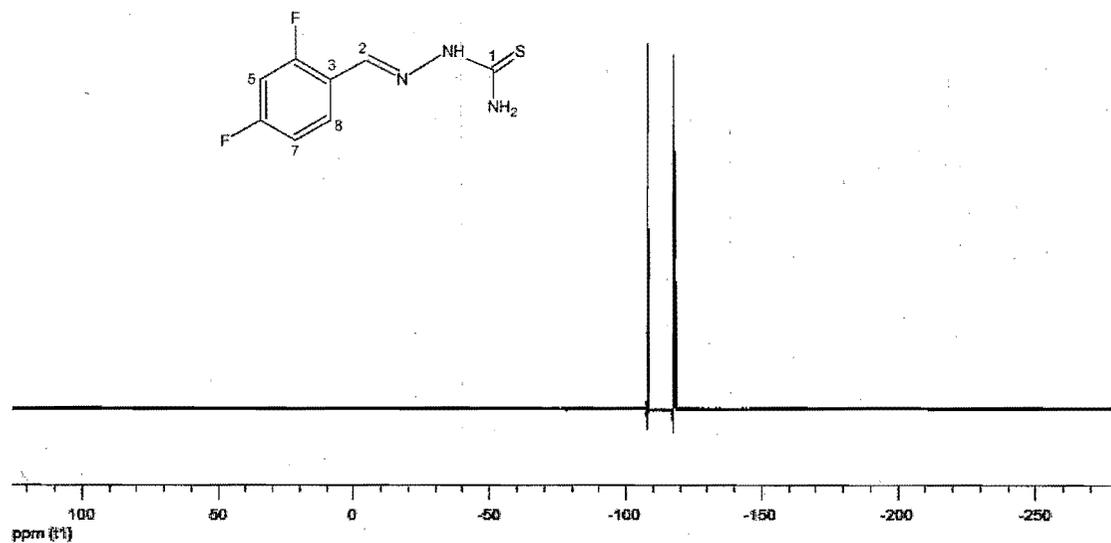
⇒ Infrarrojo



⇒ Espectrometría de masas

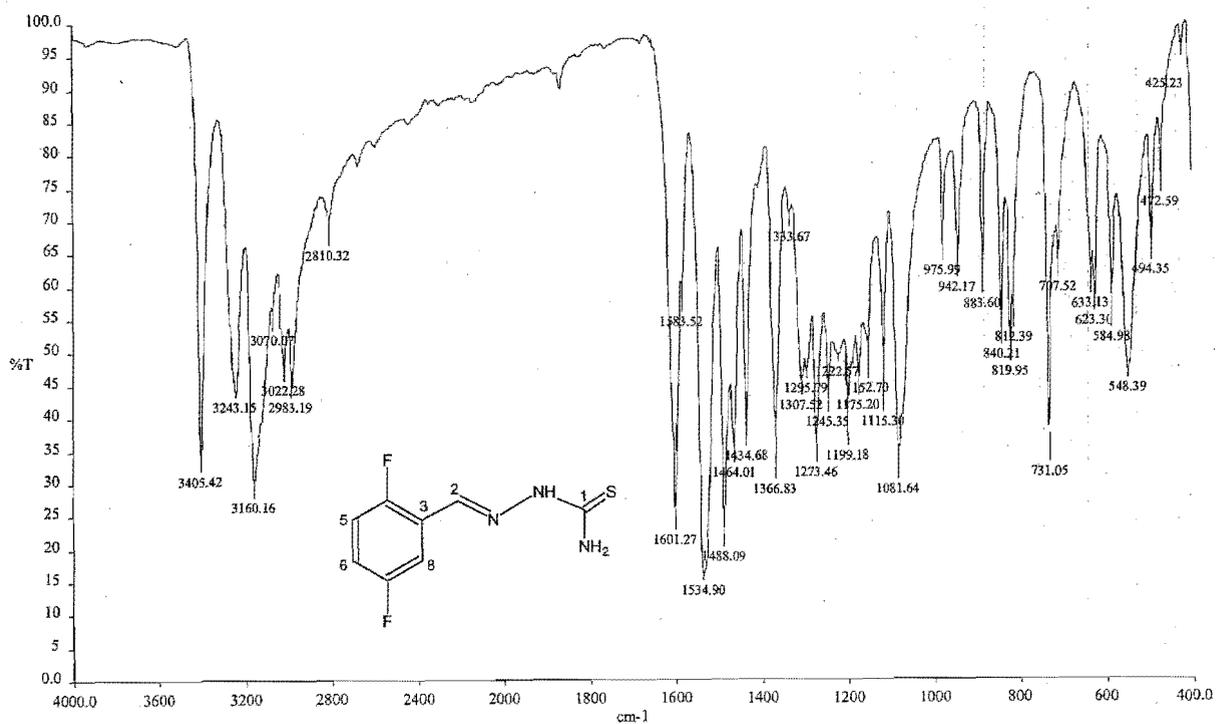


⇒ RMN  $^1\text{H}$ ⇒ RMN  $^{13}\text{C}$ 

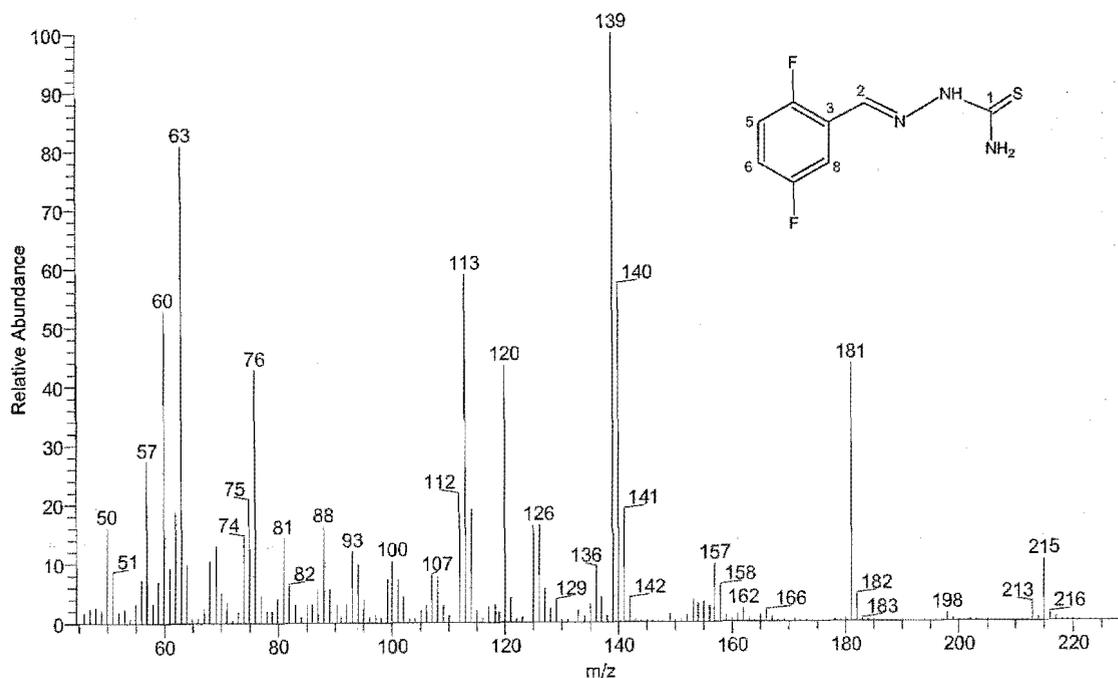
⇒ RMN  $^{19}\text{F}$ 

## 2,5-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (2)

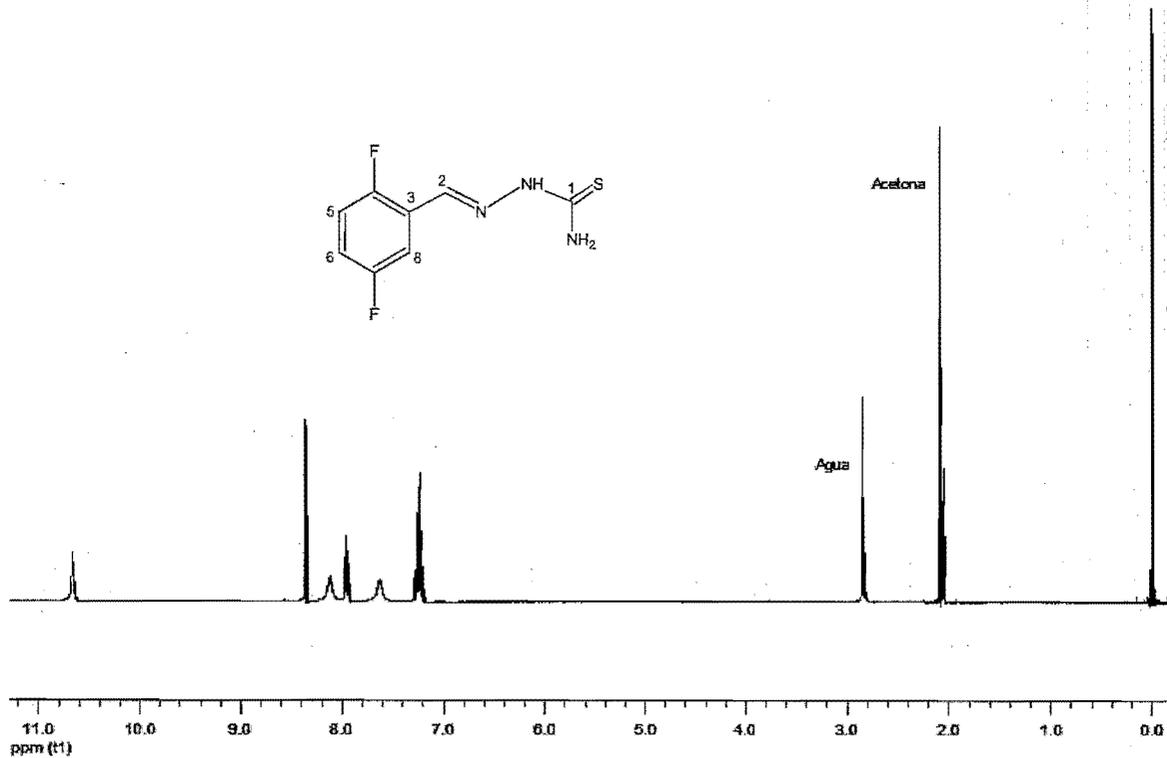
⇒ Infrarrojo



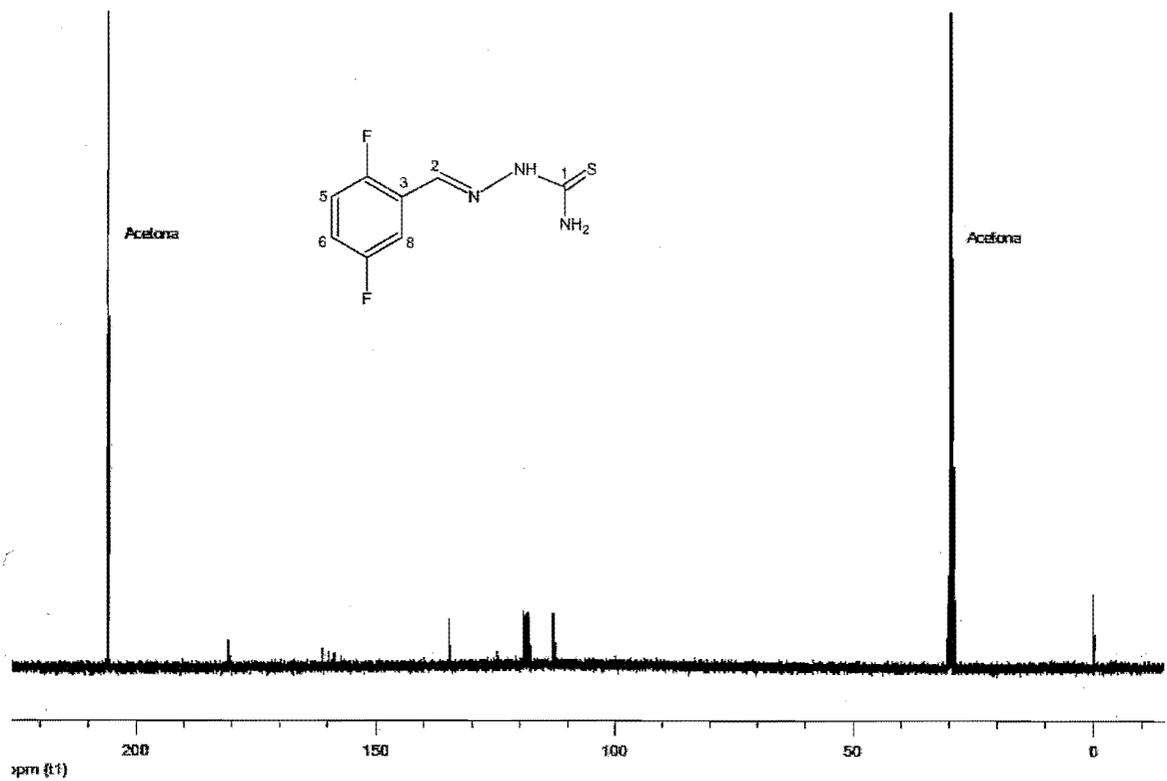
⇒ Espectrometría de masas

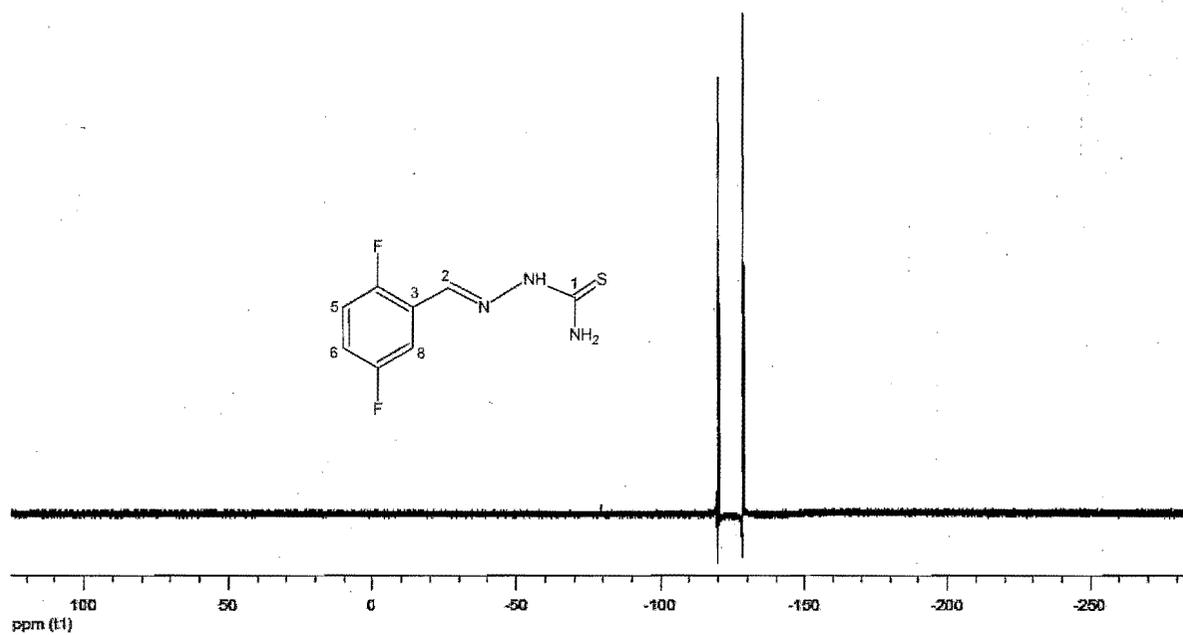


⇒ RMN <sup>1</sup>H



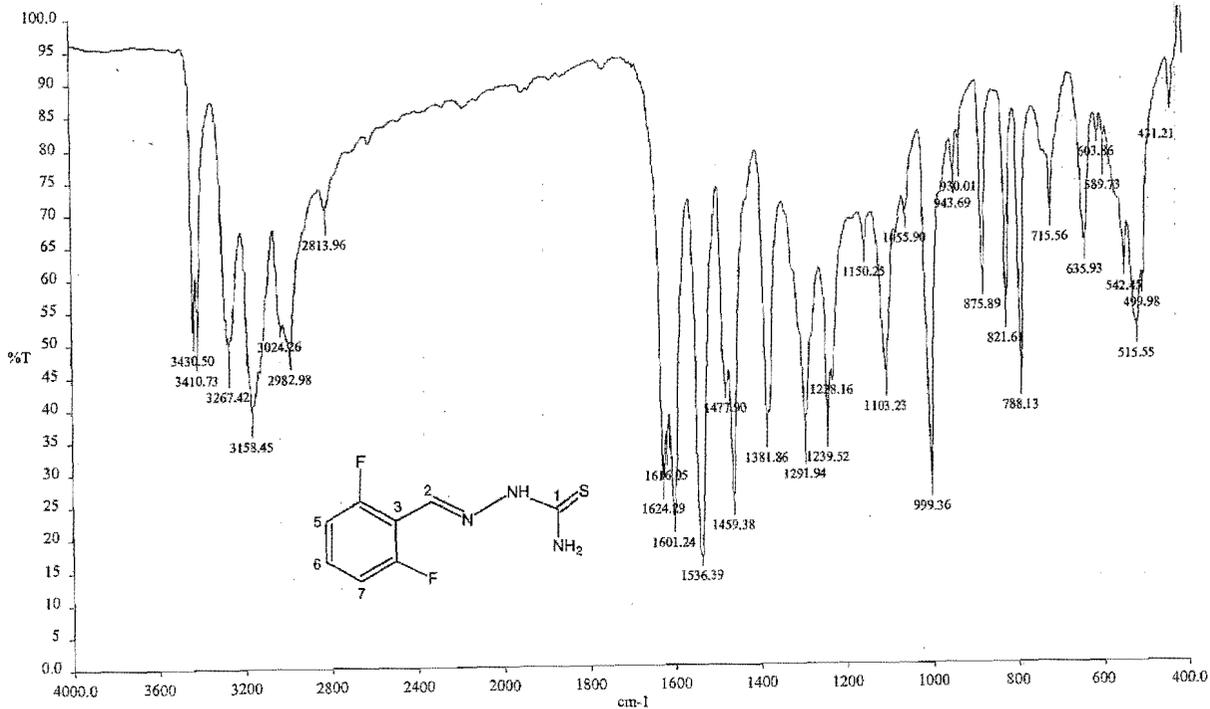
⇒ RMN <sup>13</sup>C



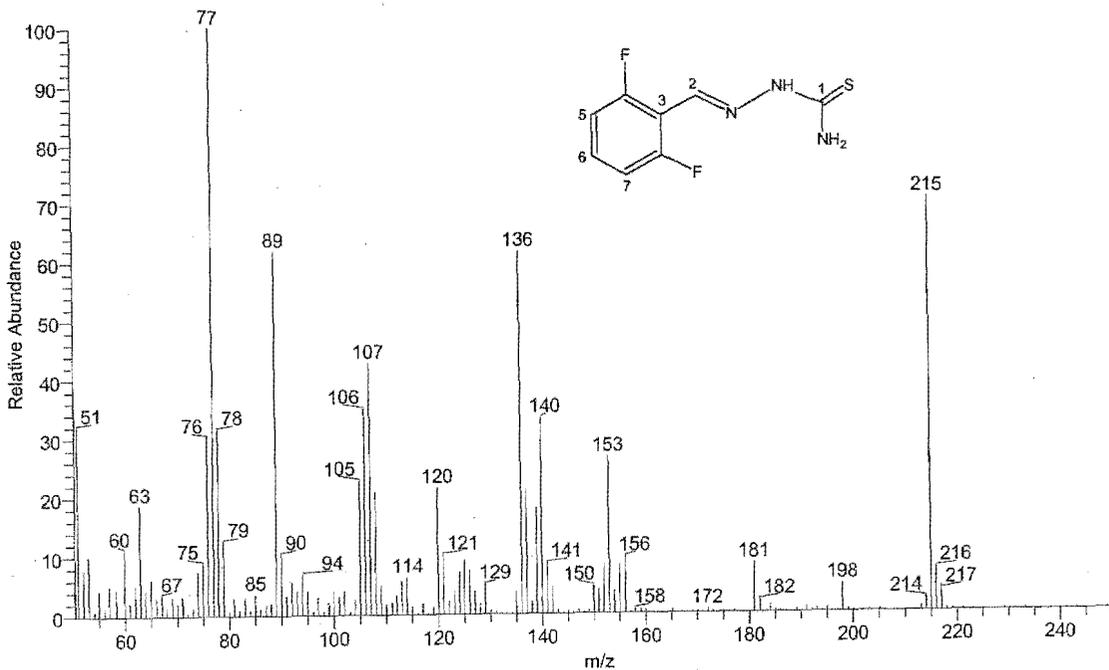
⇒ RMN  $^{19}\text{F}$ 

### 2,6-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (3)

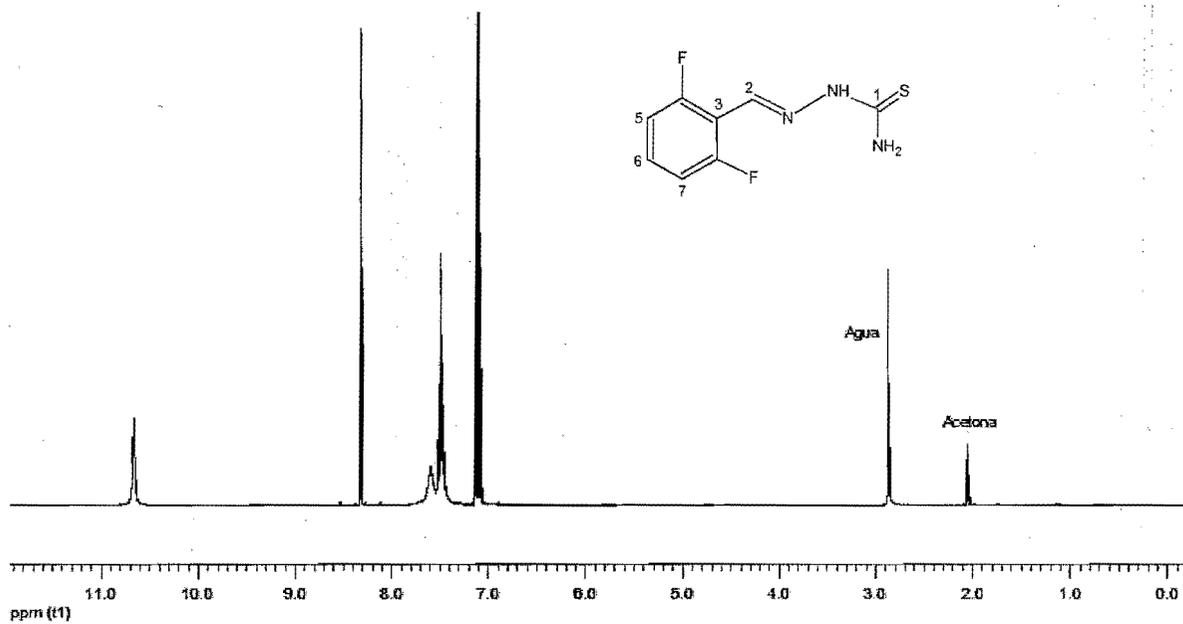
⇒ Infrarrojo



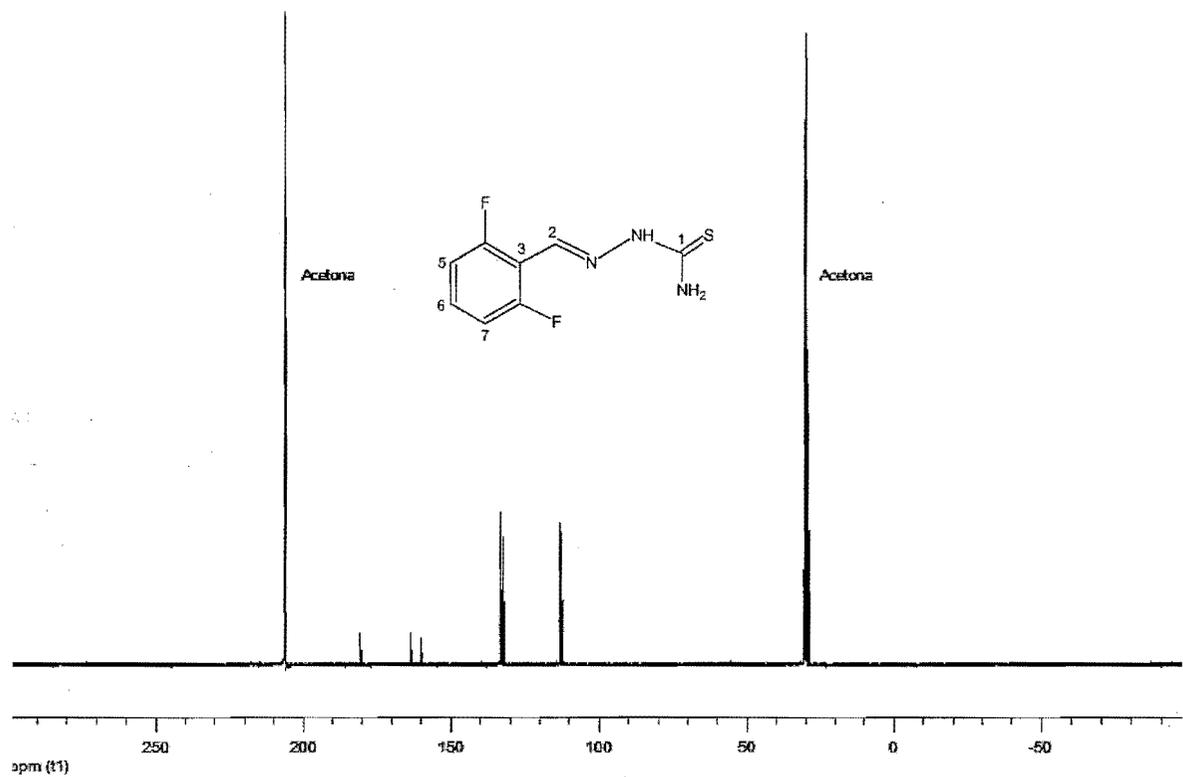
⇒ Espectrometría de masas

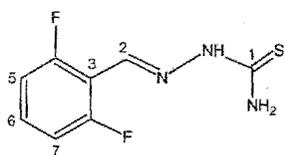


⇒ RMN  $^1\text{H}$



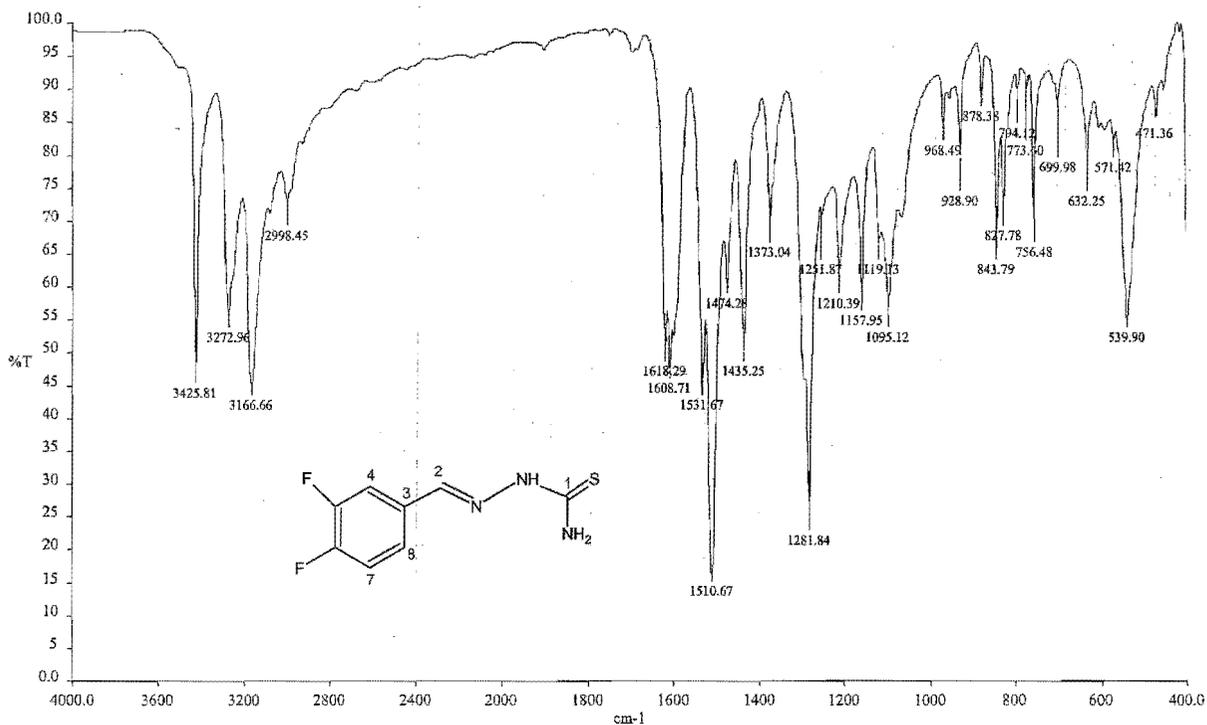
⇒ RMN  $^{13}\text{C}$



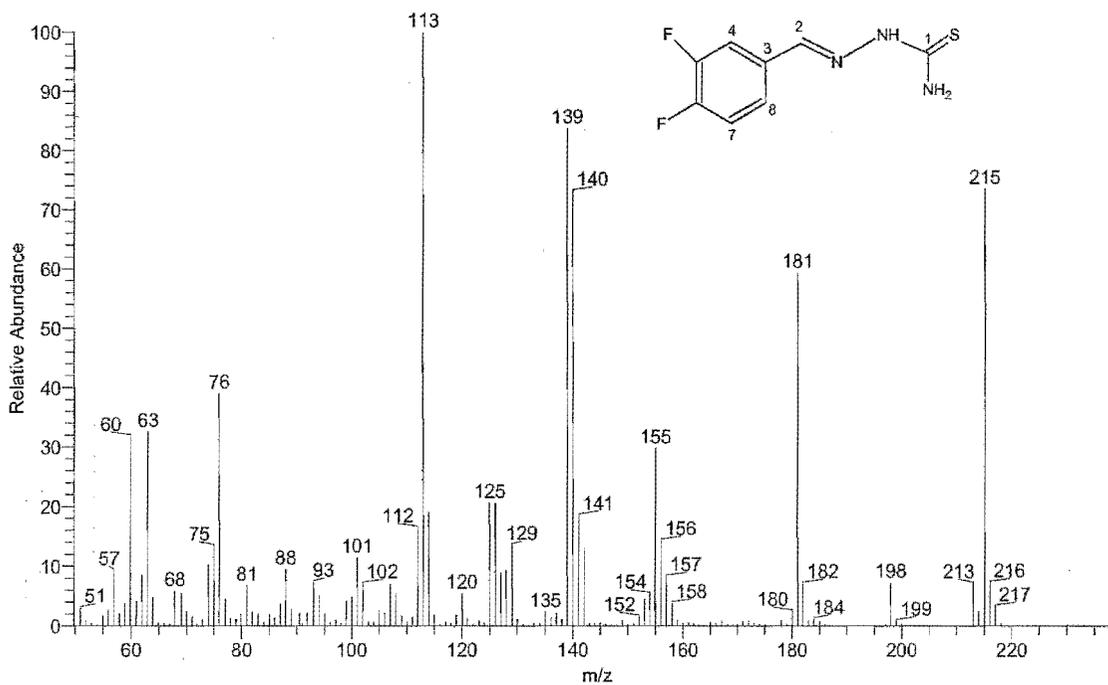
⇒ RMN  $^{19}\text{F}$ 

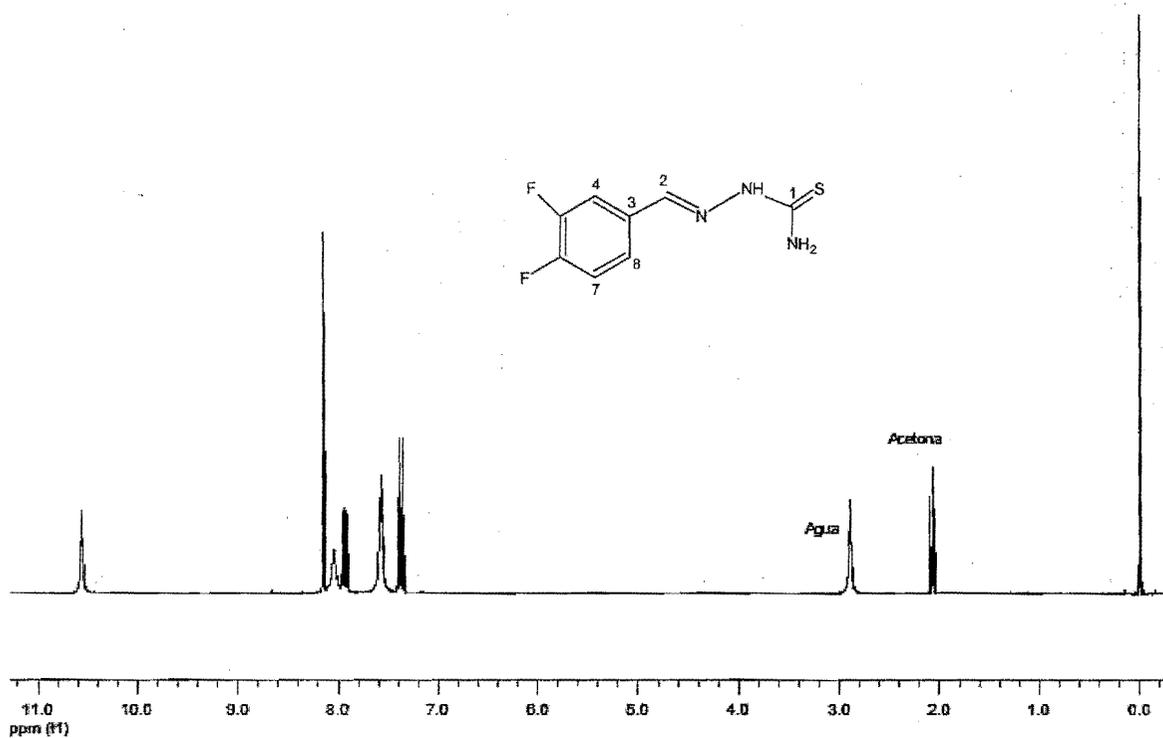
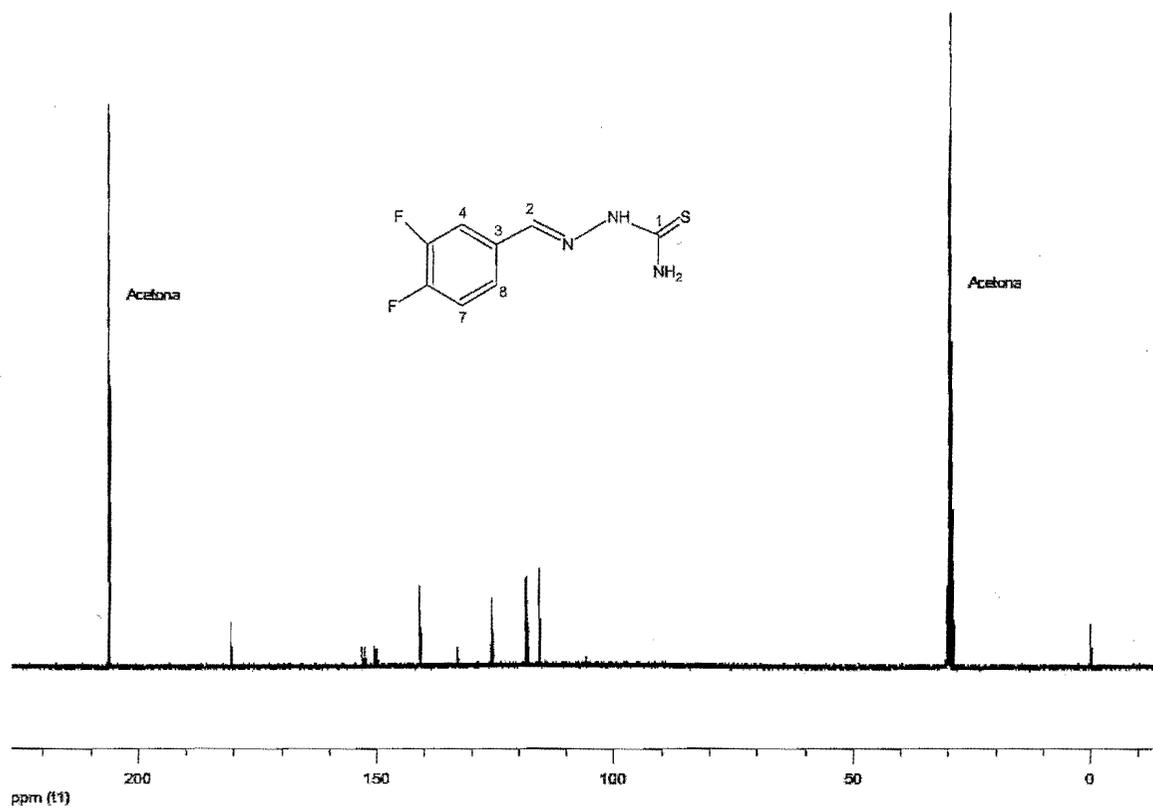
3,4-Difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (4)

⇒ Infrarrojo

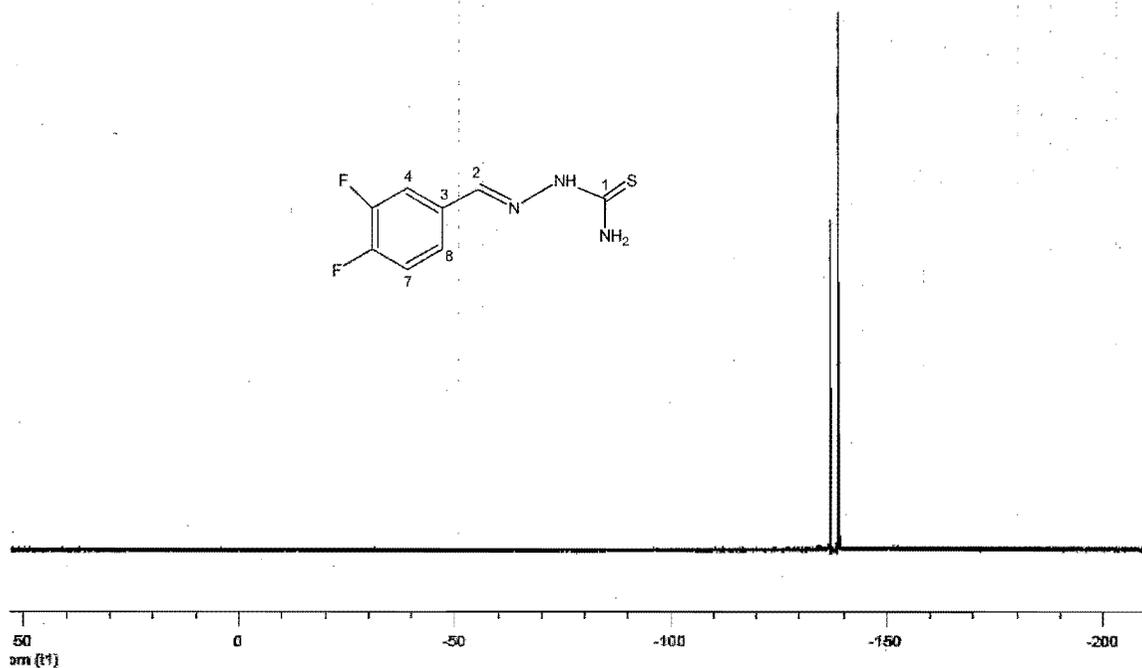


⇒ Espectrometría de masas



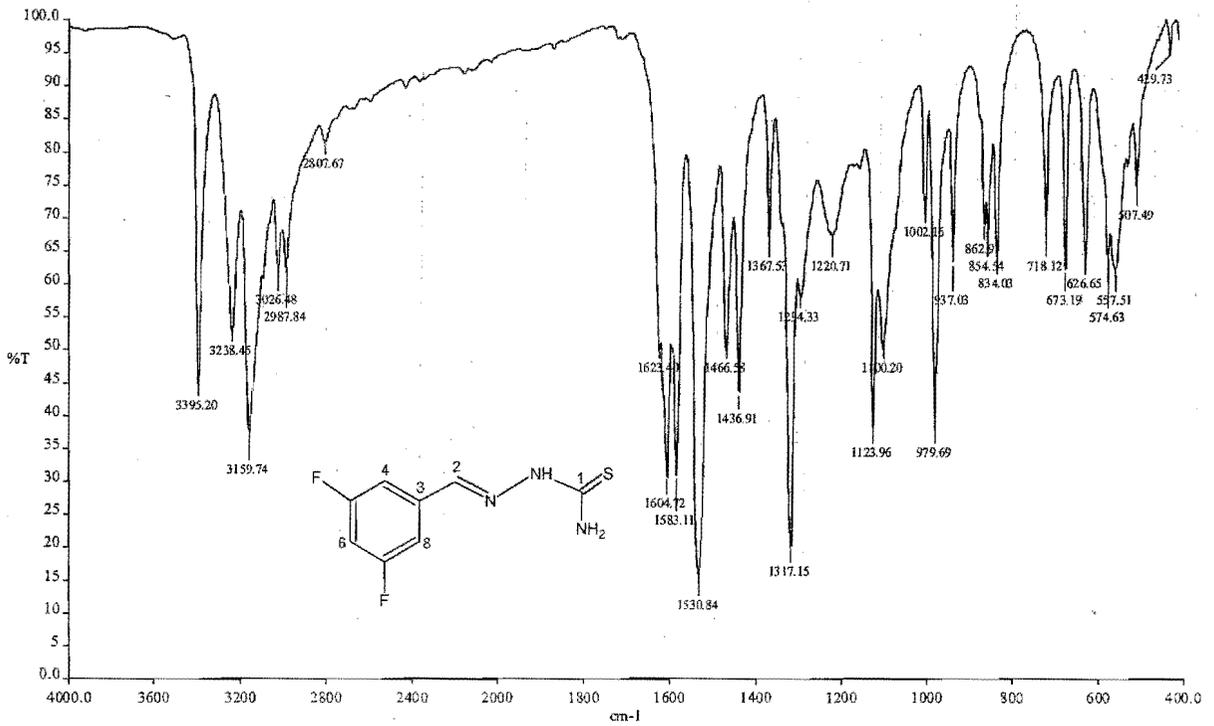
⇒ RMN <sup>1</sup>H⇒ RMN <sup>13</sup>C

⇒ RMN <sup>19</sup>F

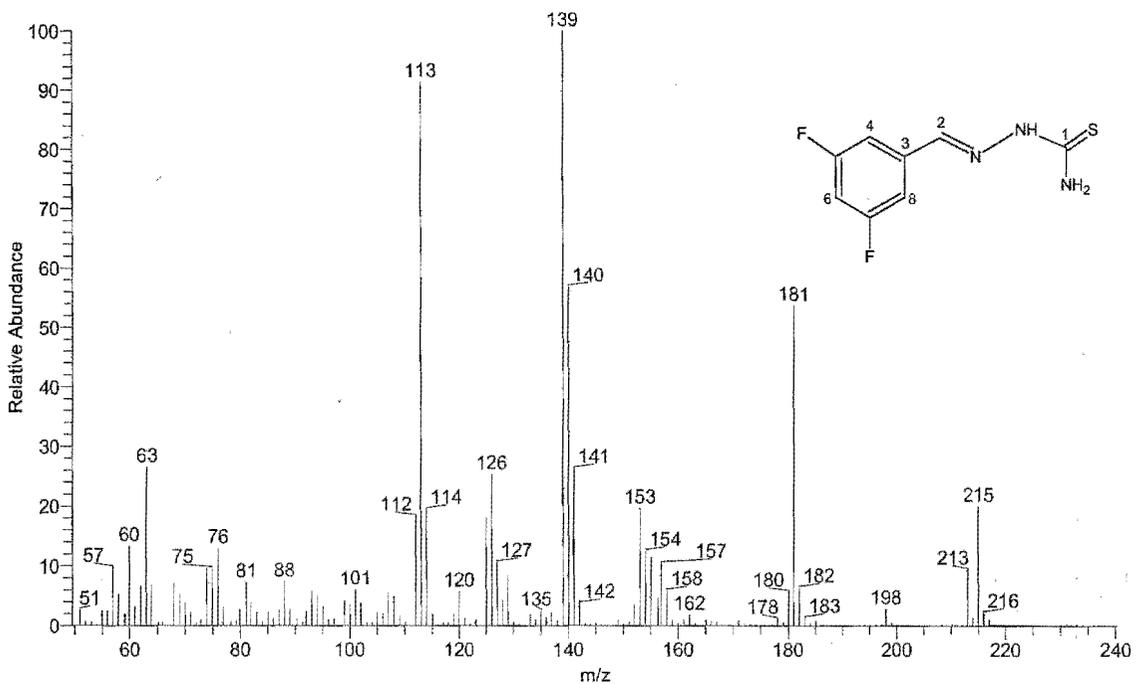


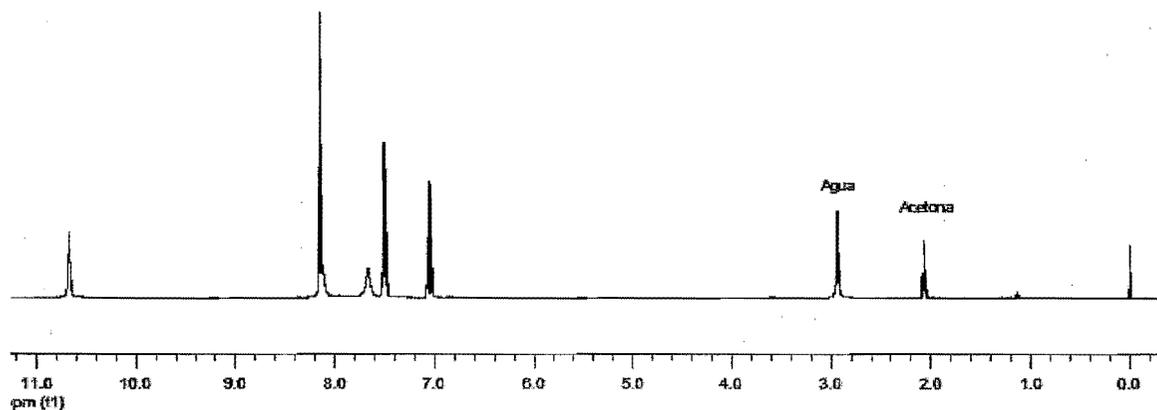
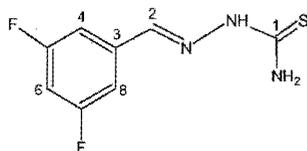
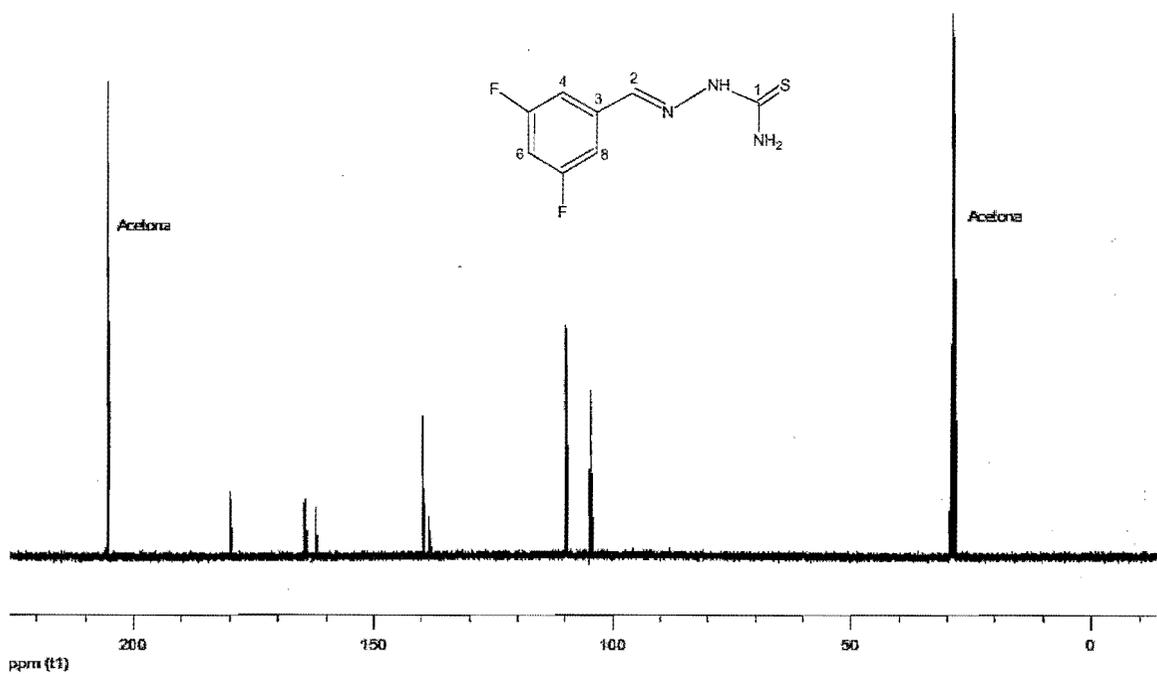
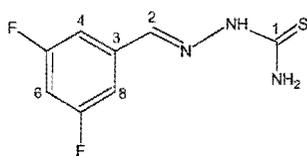
3,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbazona (5)

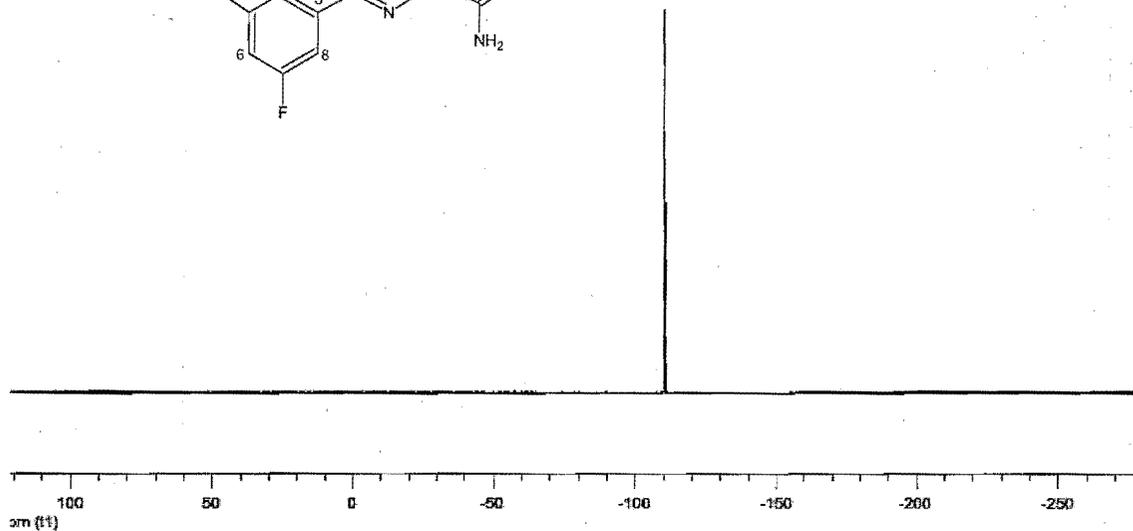
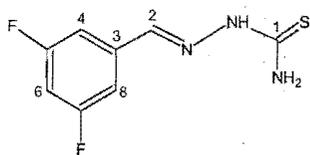
⇒ Infrarrojo



⇒ Espectrometría de masas

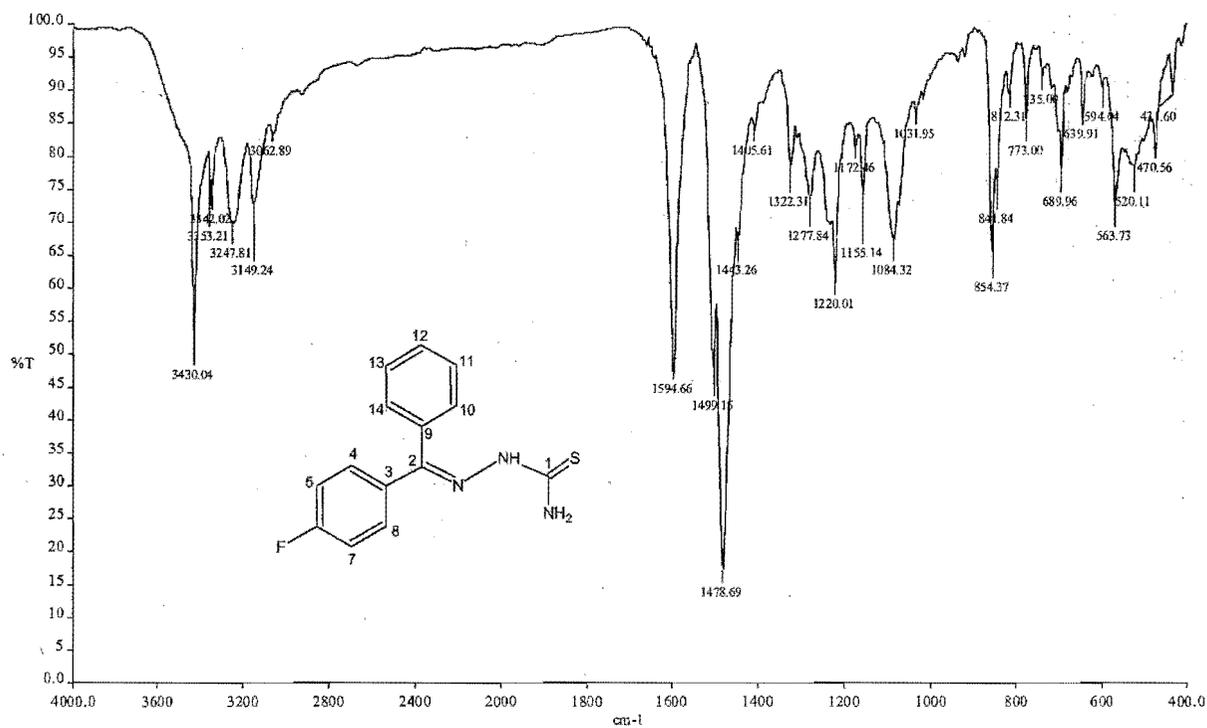


⇒ RMN  $^1\text{H}$ ⇒ RMN  $^{13}\text{C}$ 

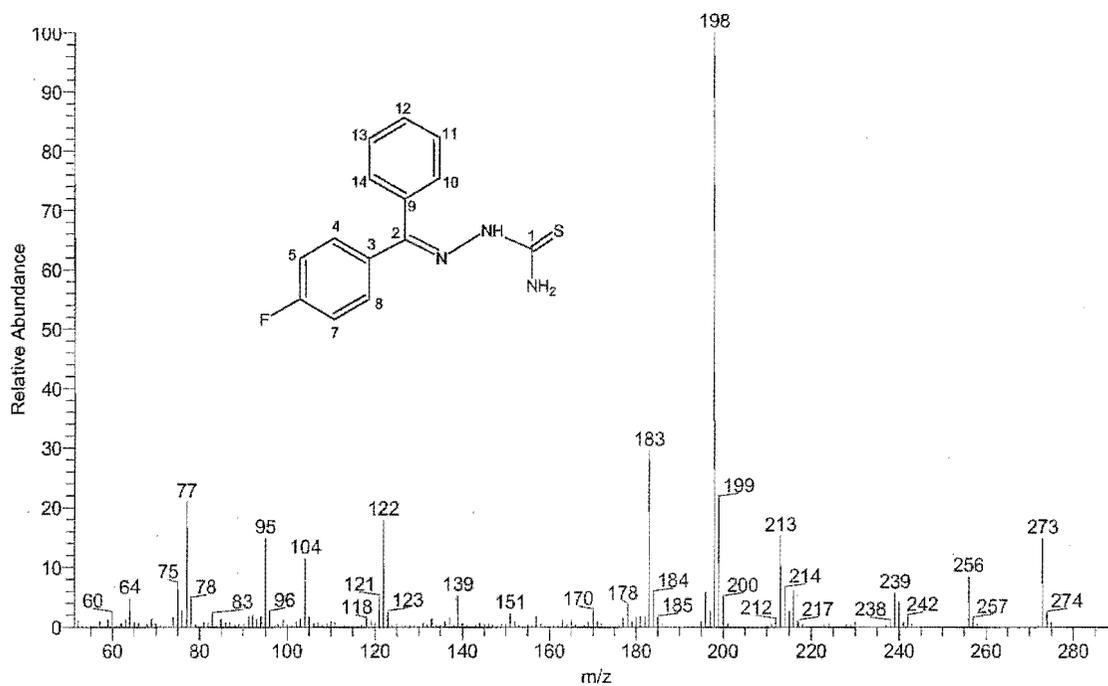
⇒ RMN  $^{19}\text{F}$ 

## 4-fluorobenzofenona tiosemicarbazona (6)

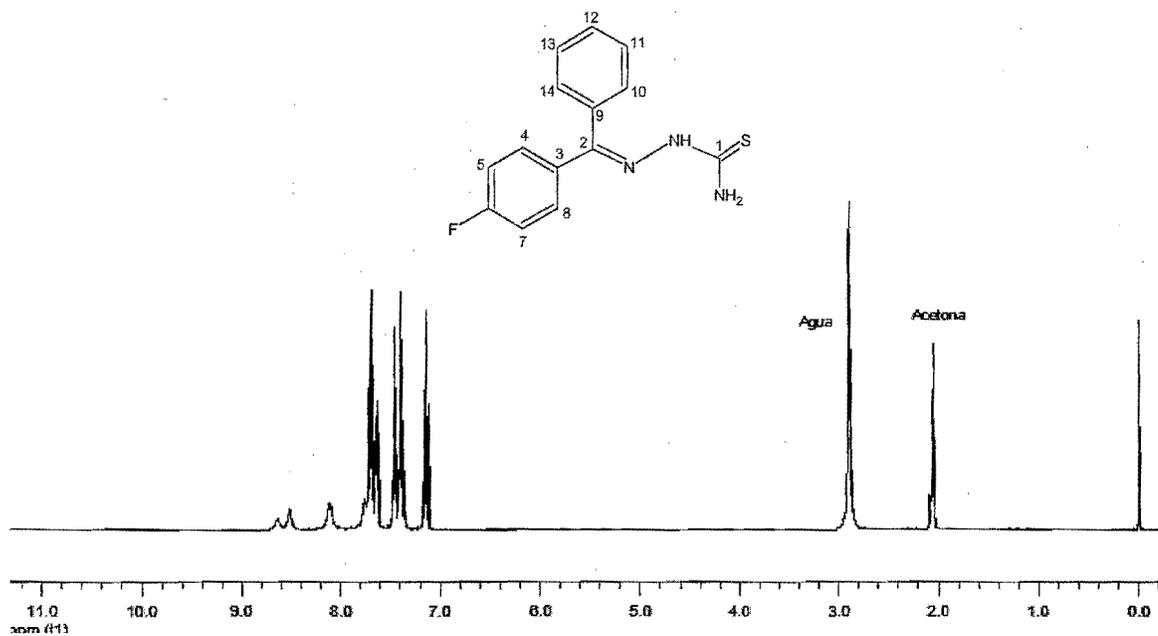
⇒ Infrarrojo



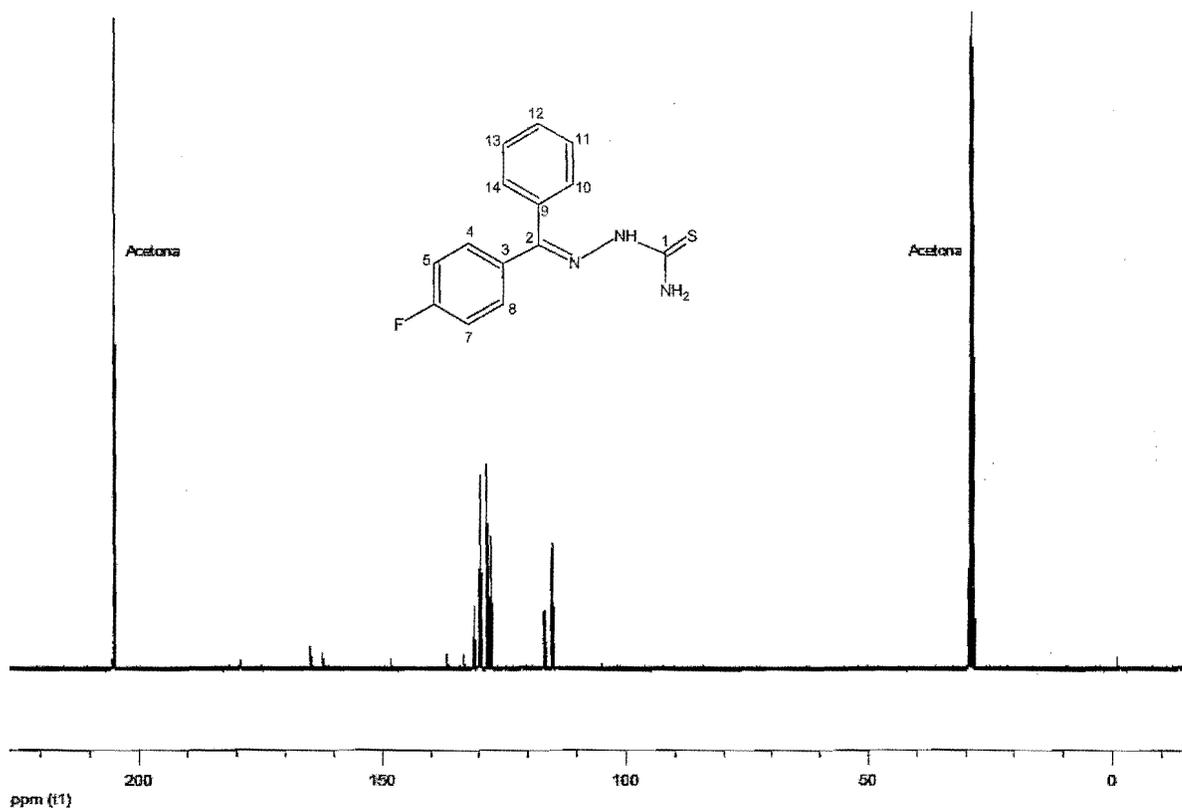
⇒ Espectrometría de masas



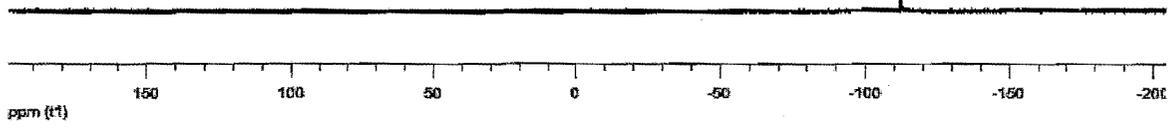
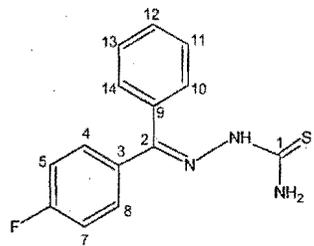
⇒ RMN <sup>1</sup>H



⇒ RMN <sup>13</sup>C

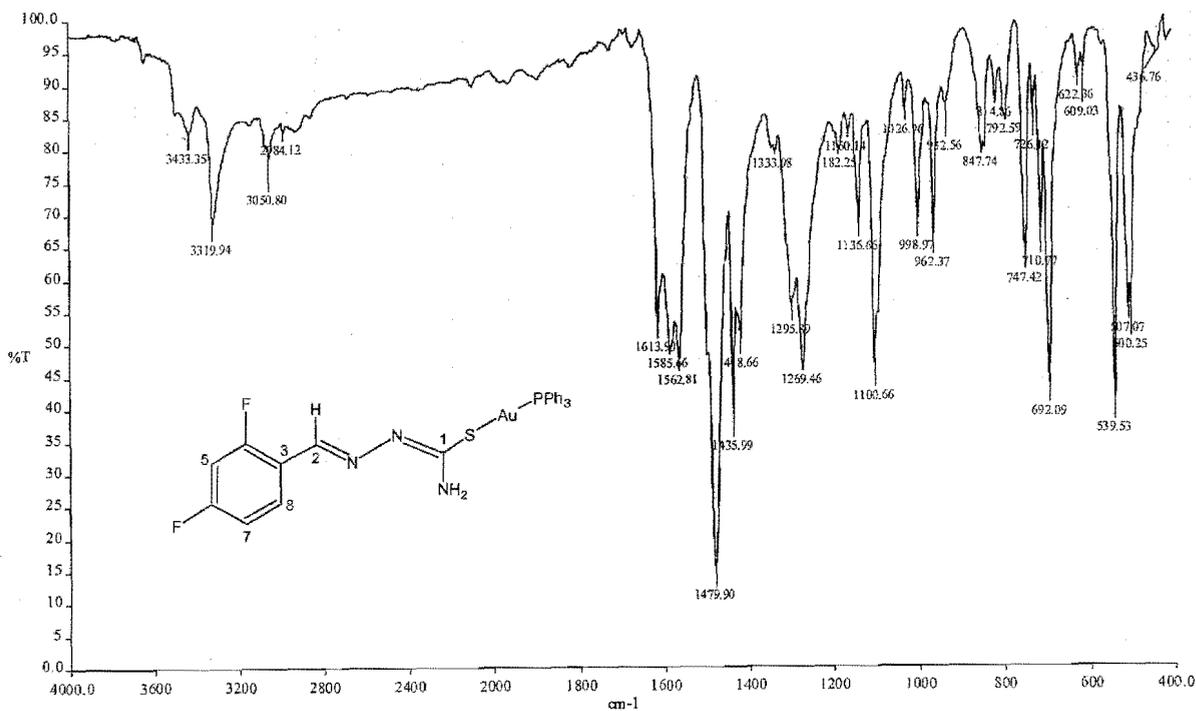


⇒ RMN <sup>19</sup>F

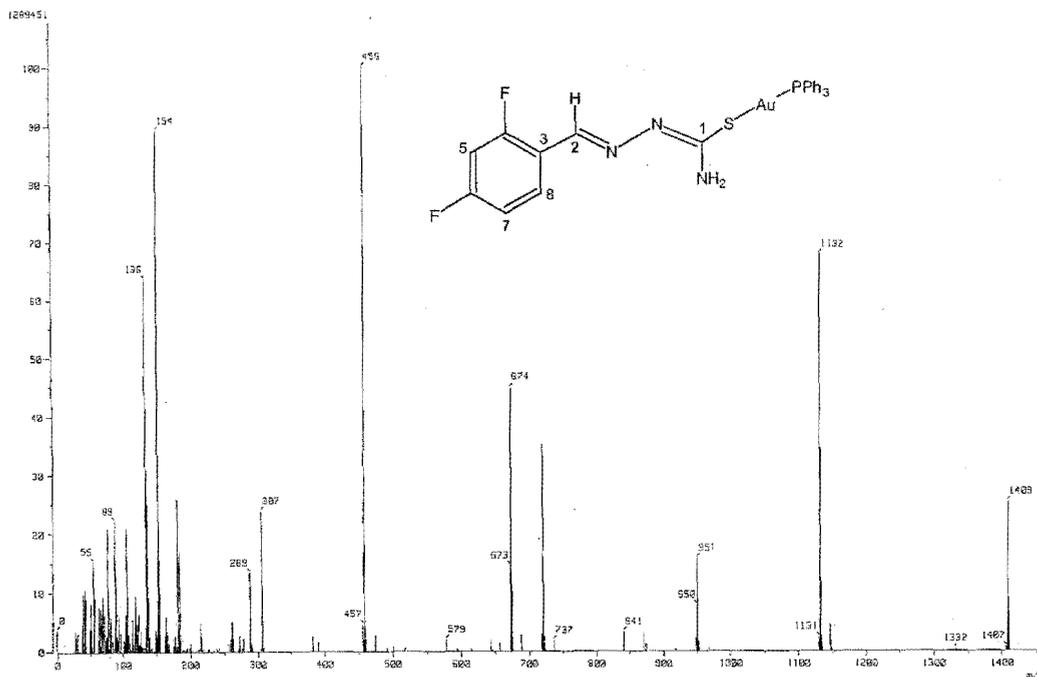


(2,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (7)

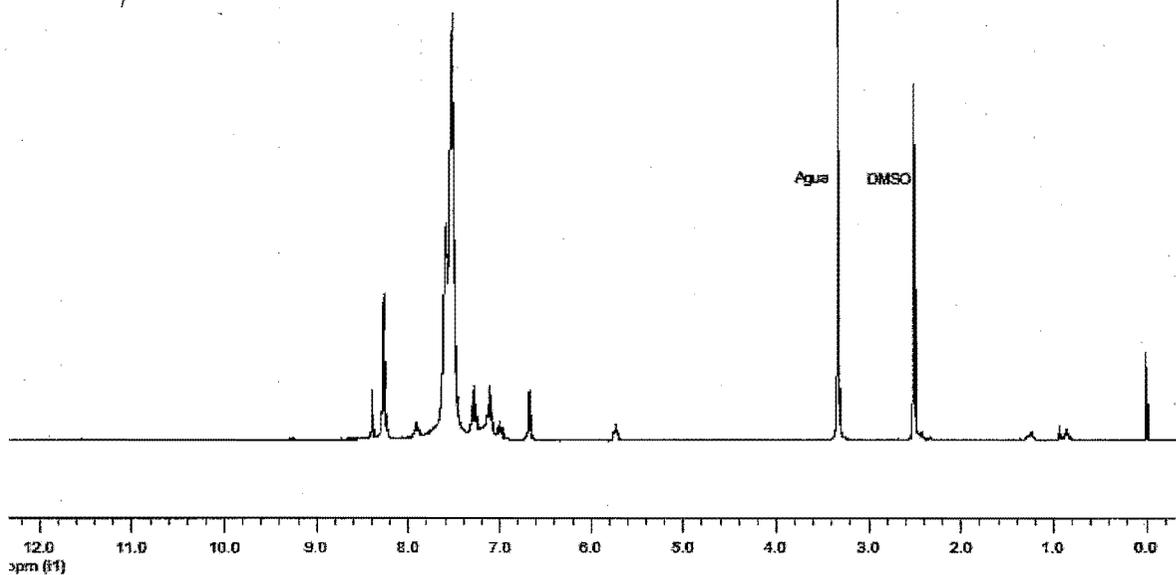
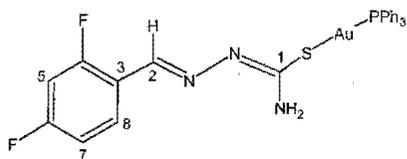
⇒ Infrarrojo



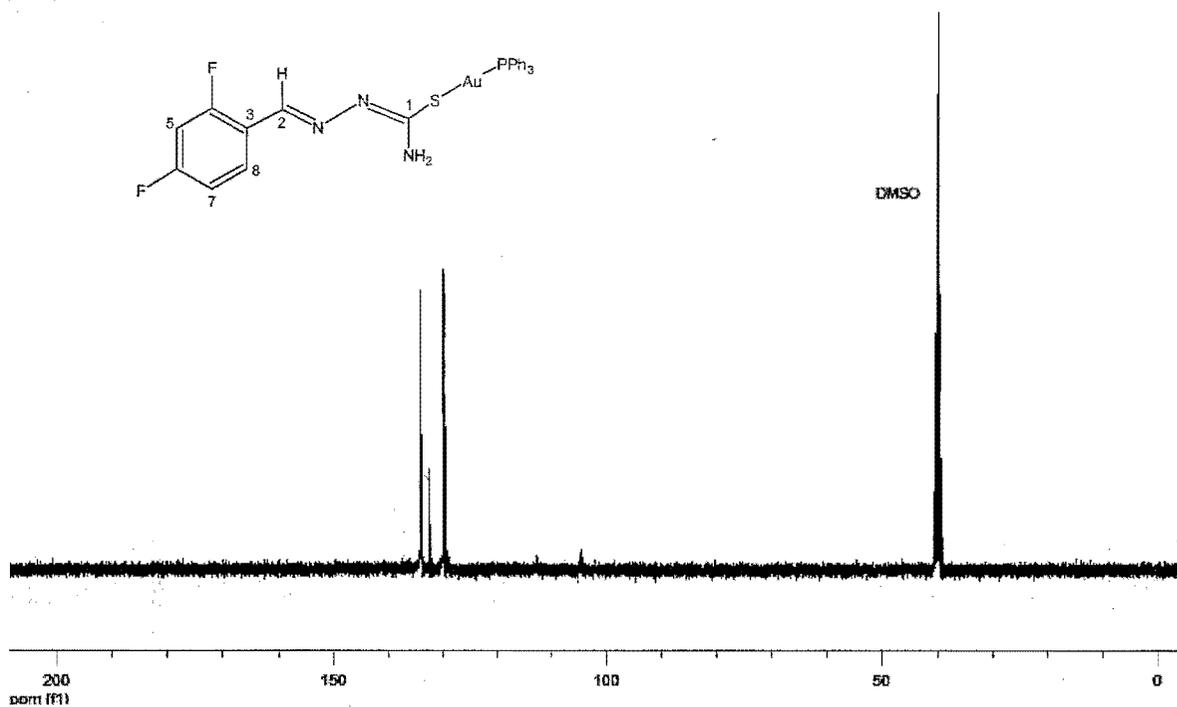
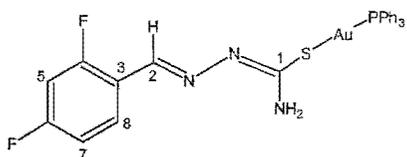
⇒ Espectrometría de masas

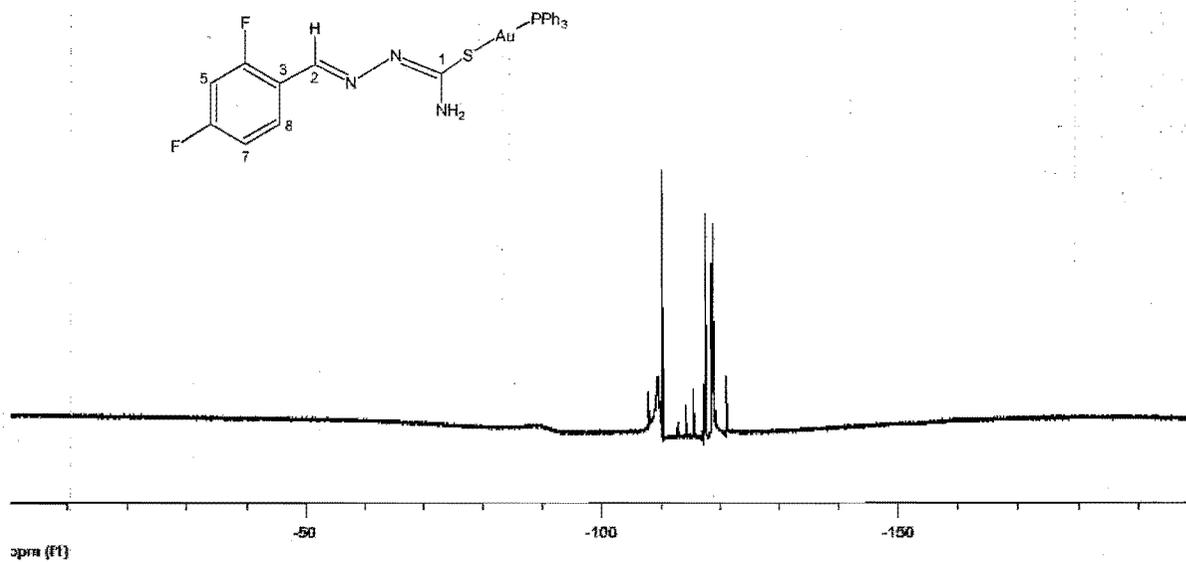
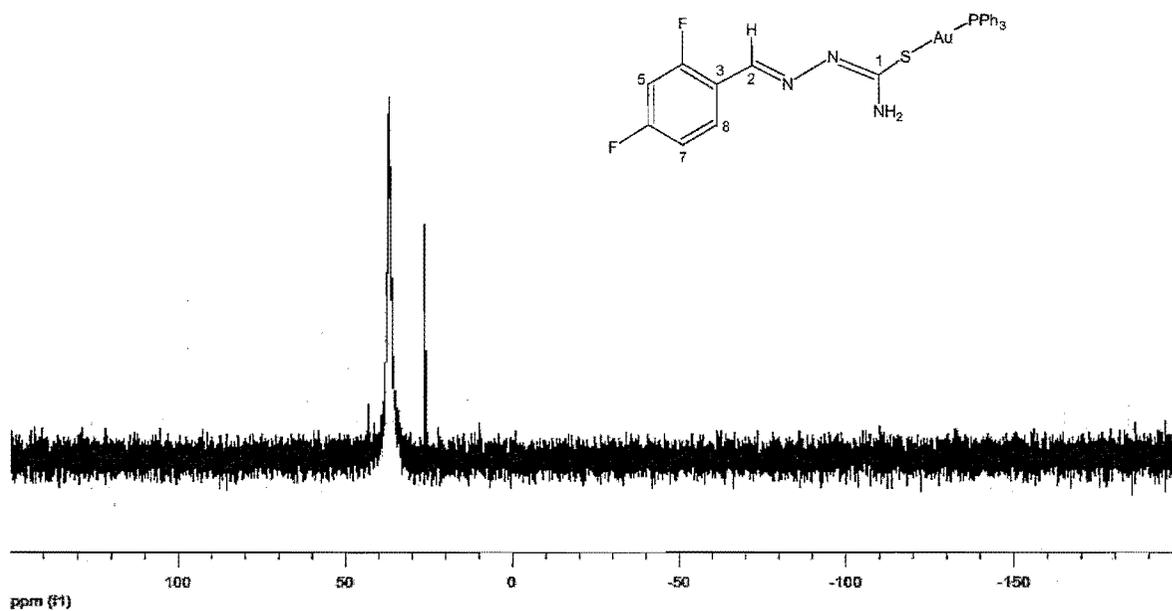


⇒ RMN <sup>1</sup>H



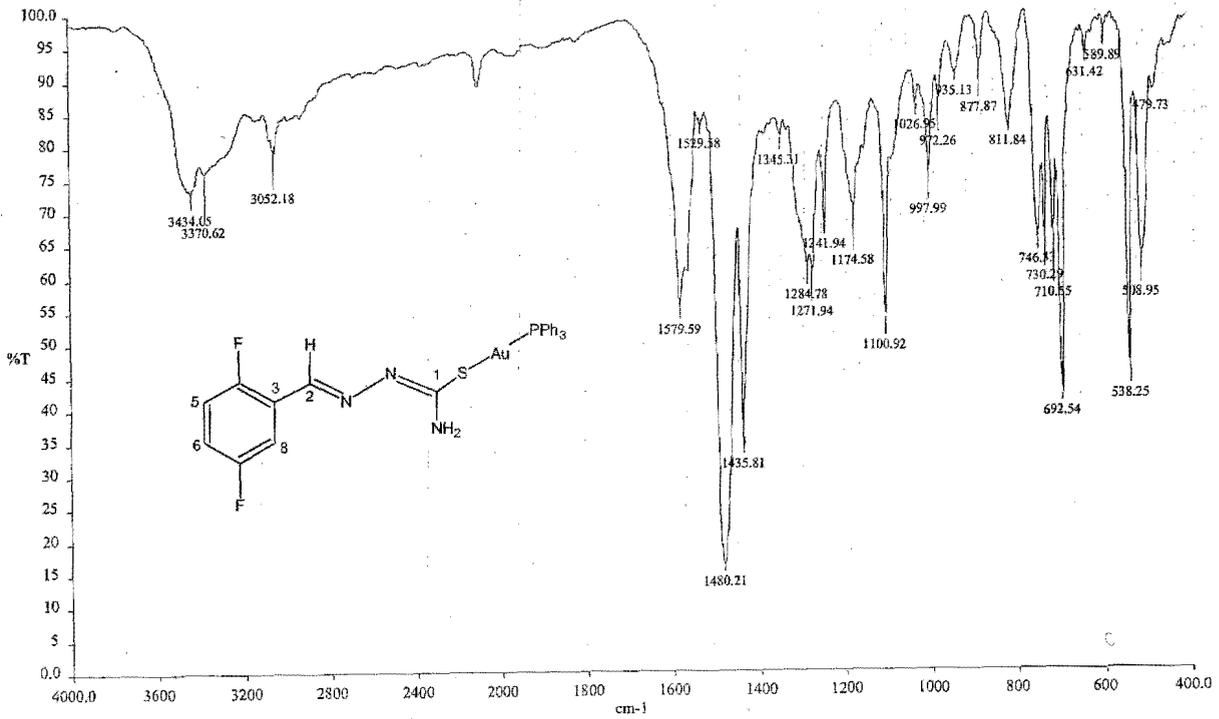
⇒ RMN <sup>13</sup>C



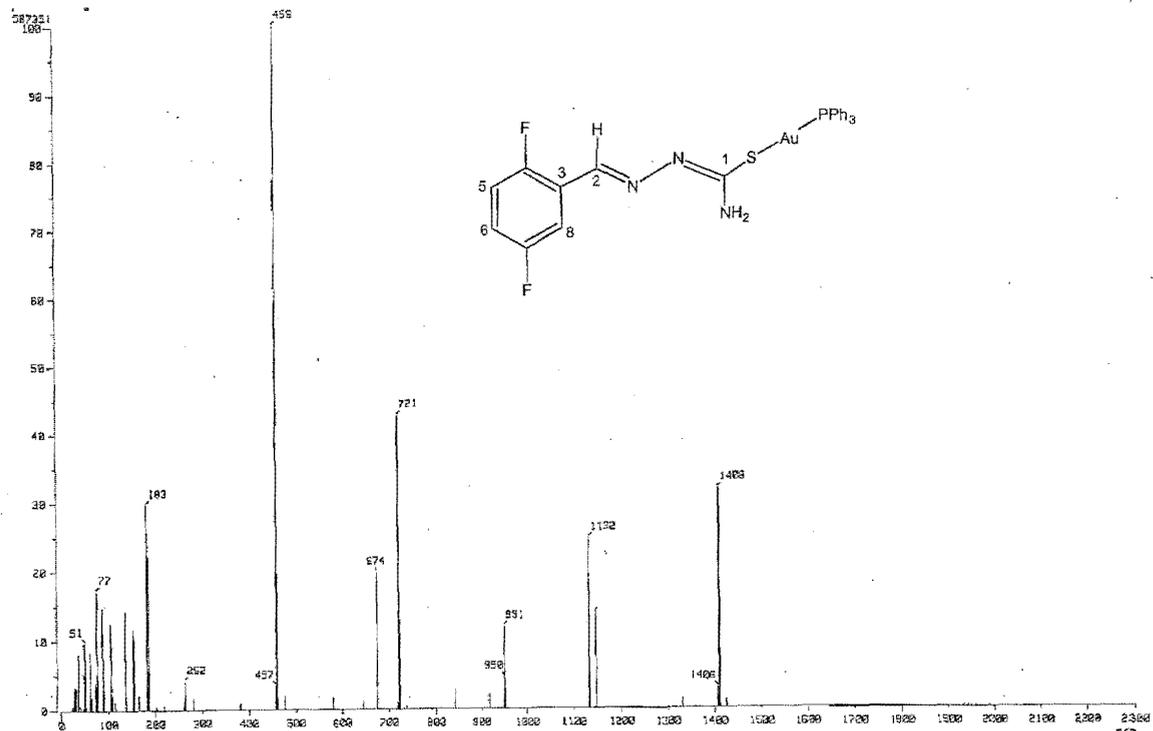
⇒ RMN  $^{19}\text{F}$ ⇒ RMN  $^{31}\text{P}$ 

(2,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (8)

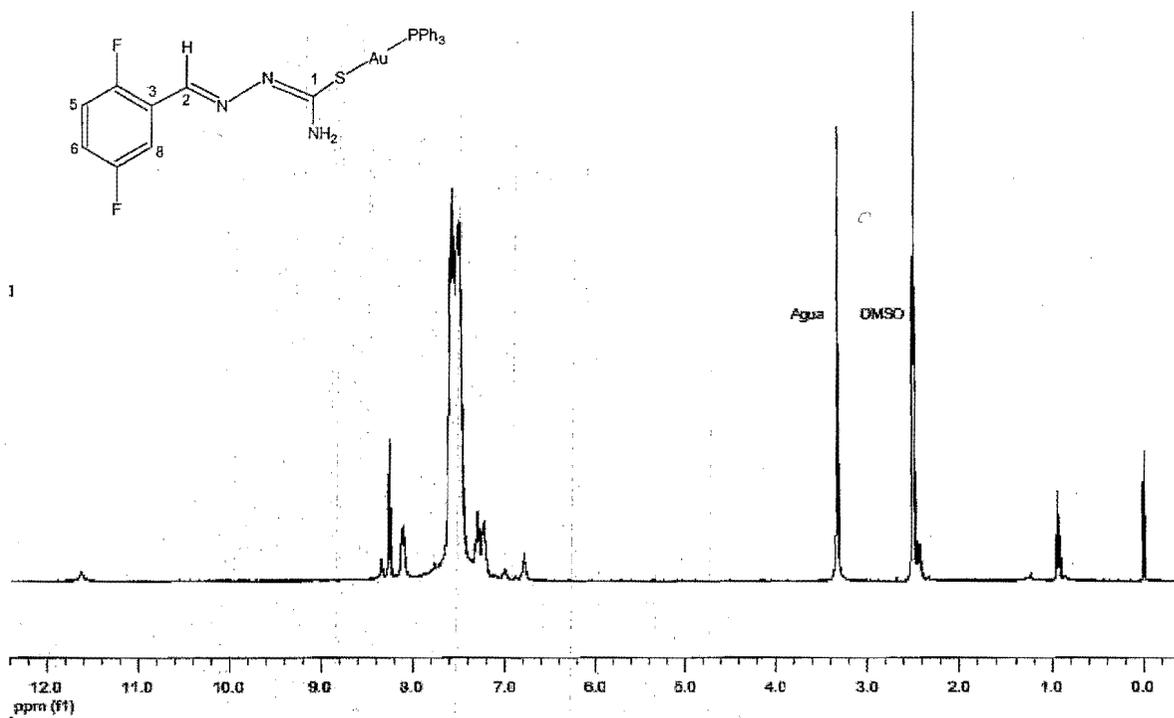
⇒ Infrarrojo



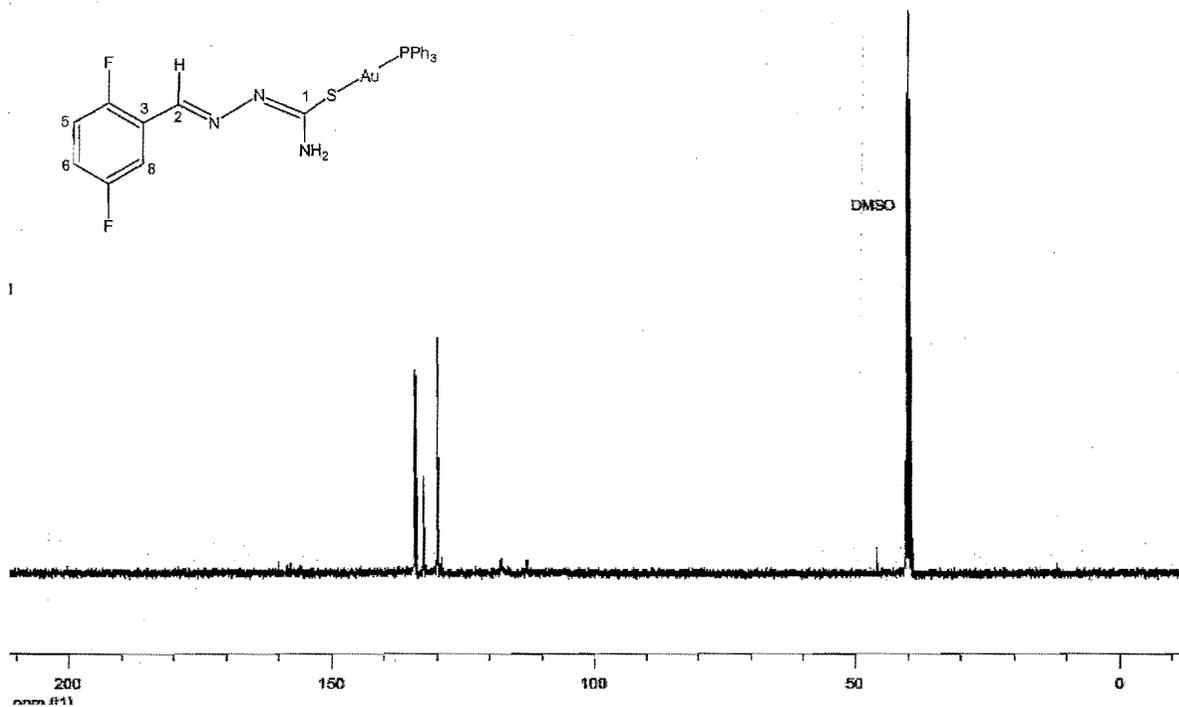
⇒ Espectrometría de masas

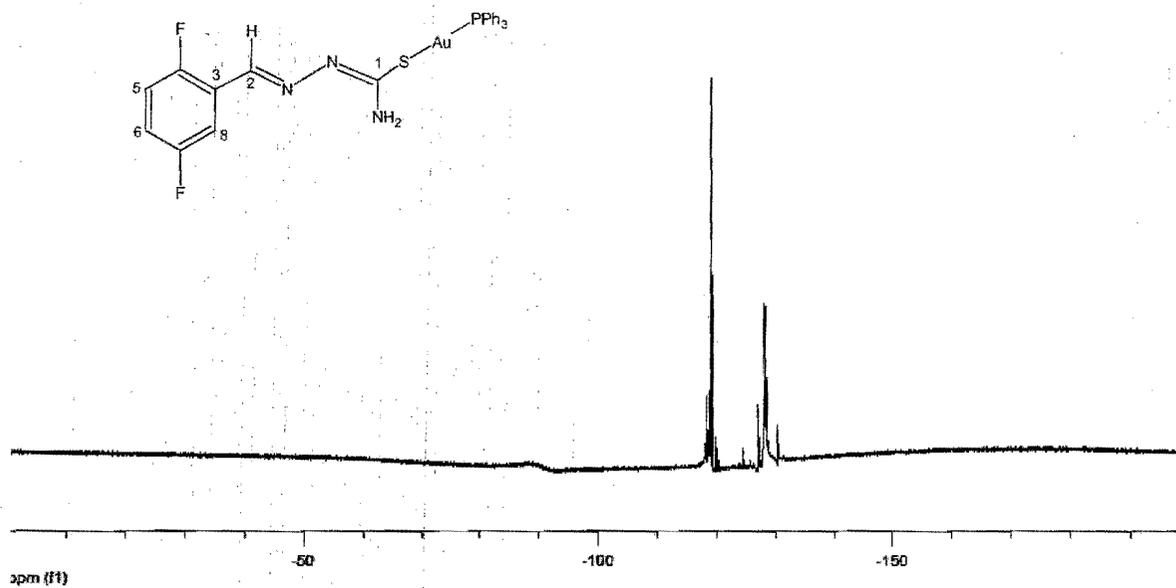
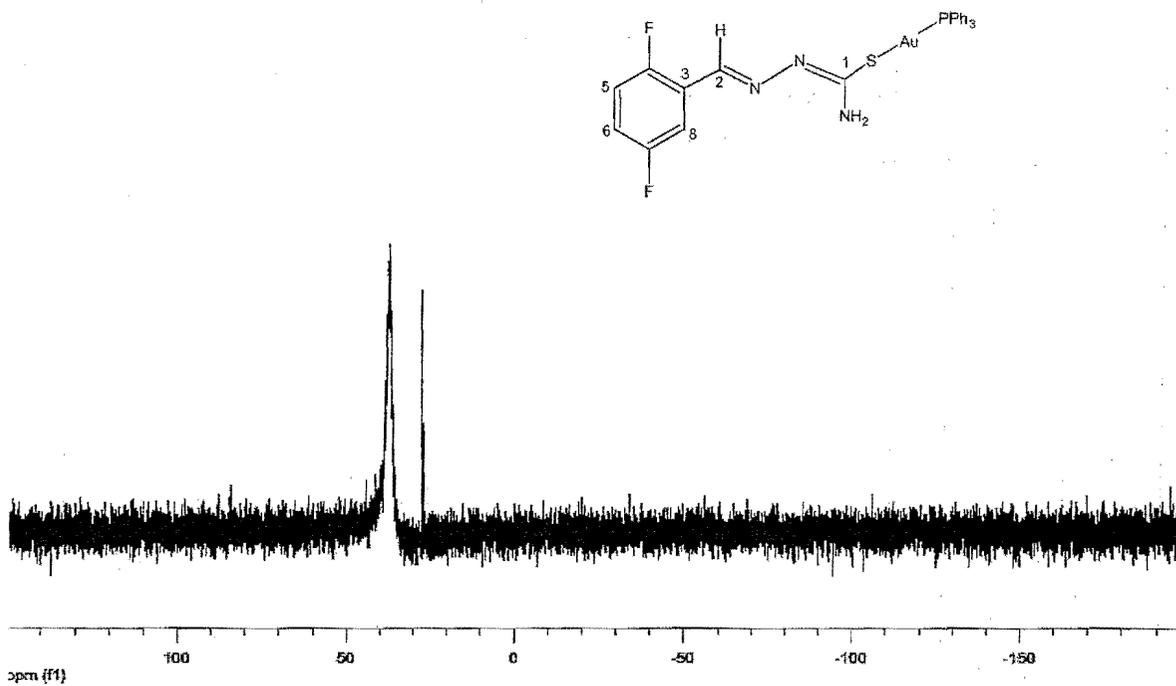


⇒ RMN <sup>1</sup>H



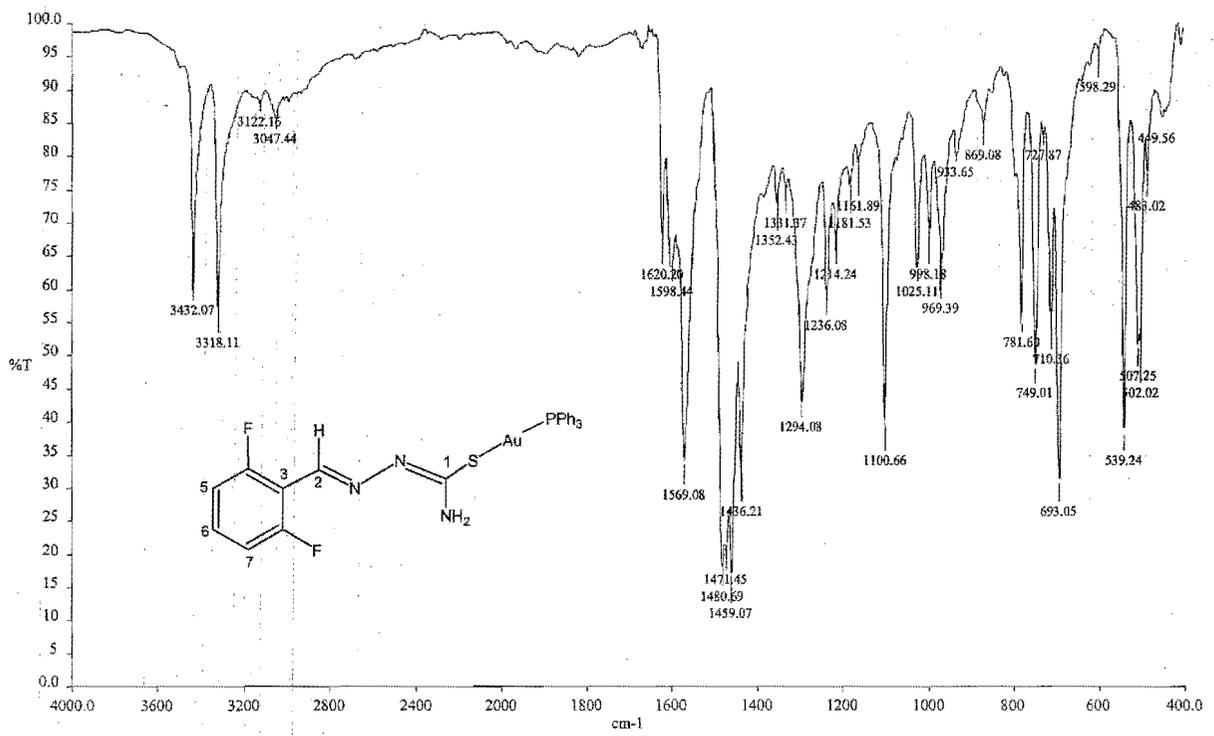
⇒ RMN <sup>13</sup>C



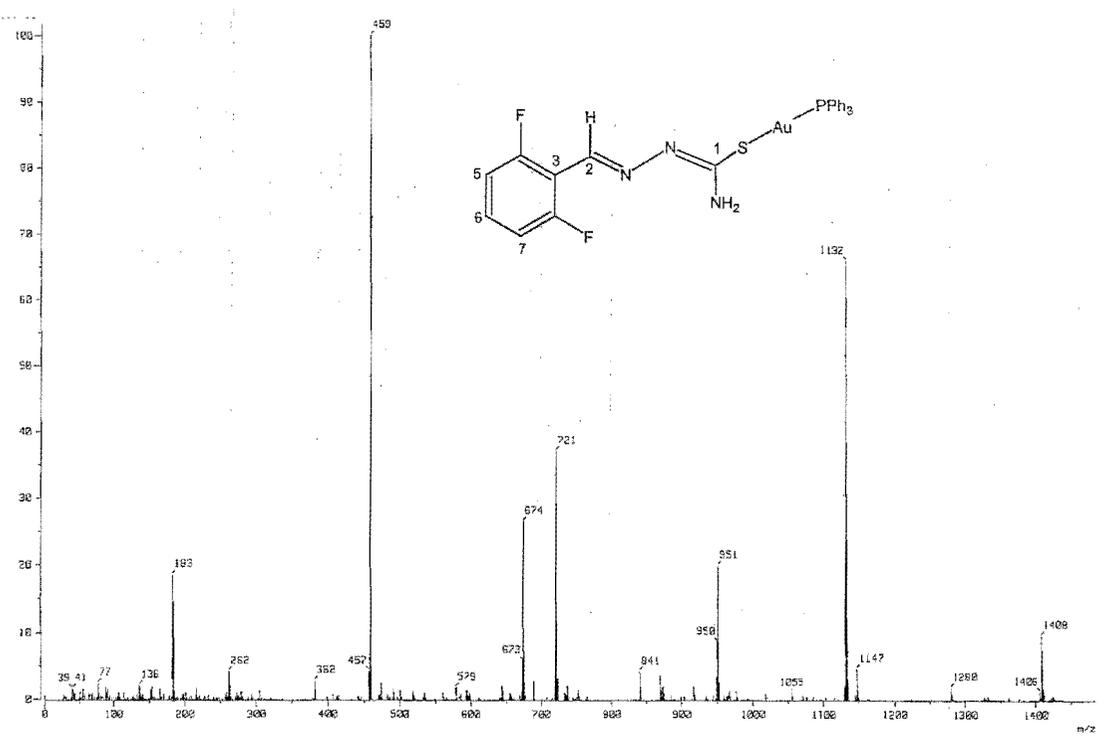
⇒ RMN  $^{19}\text{F}$ ⇒ RMN  $^{31}\text{P}$ 

(2,6-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (9)

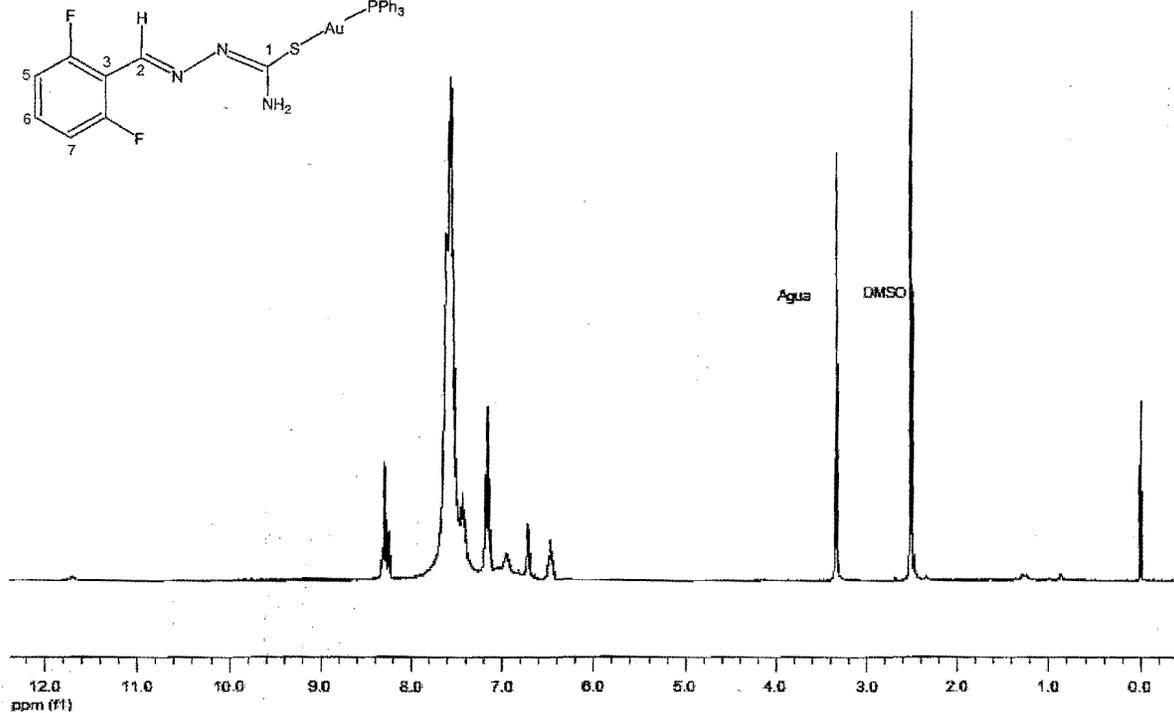
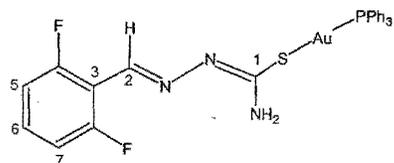
⇒ Infrarrojo



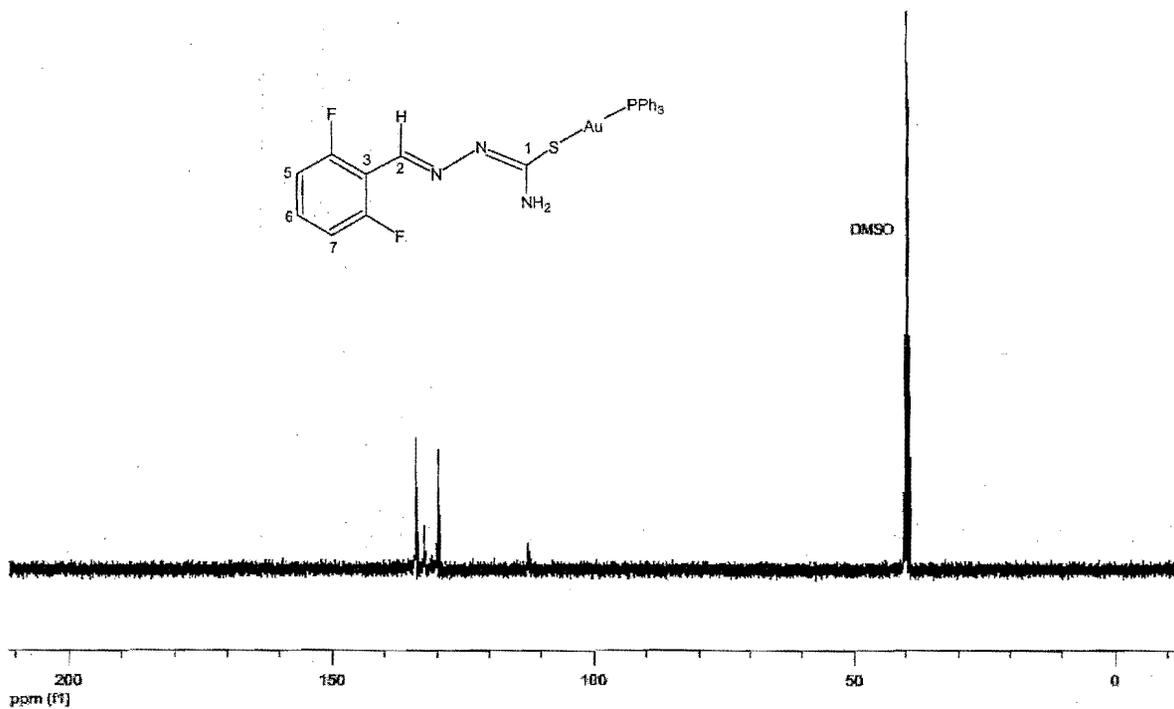
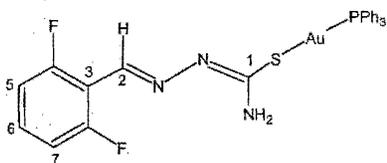
⇒ Espectrometría de masas



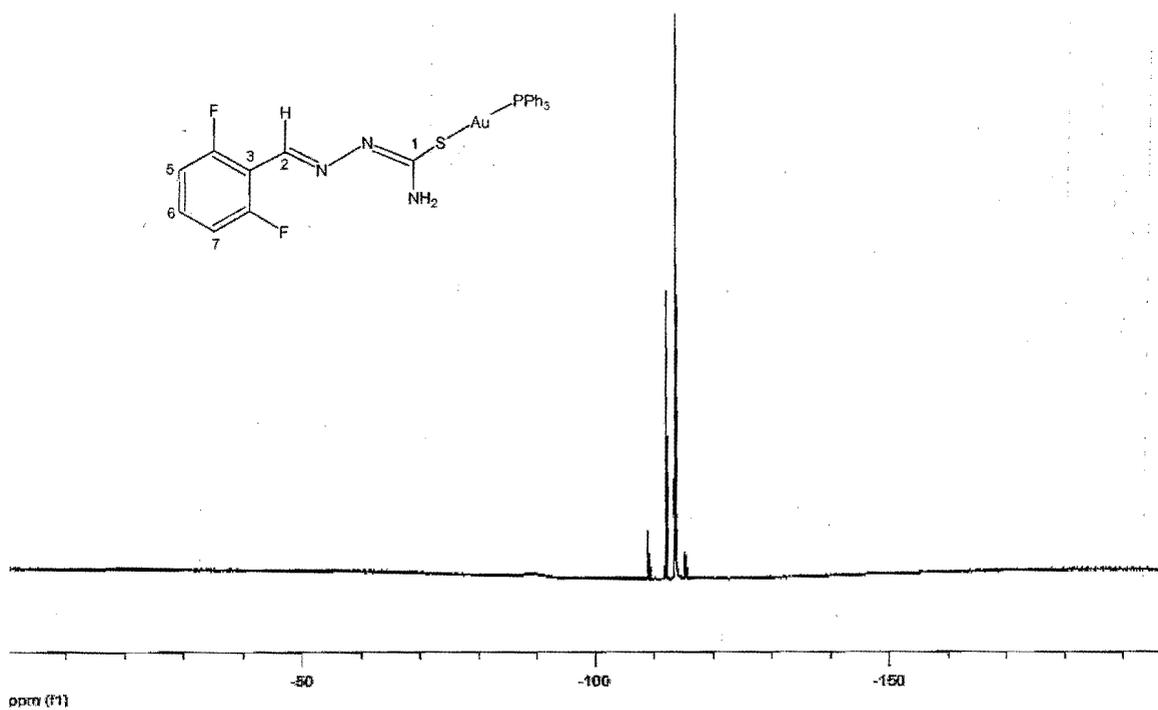
⇒ RMN <sup>1</sup>H



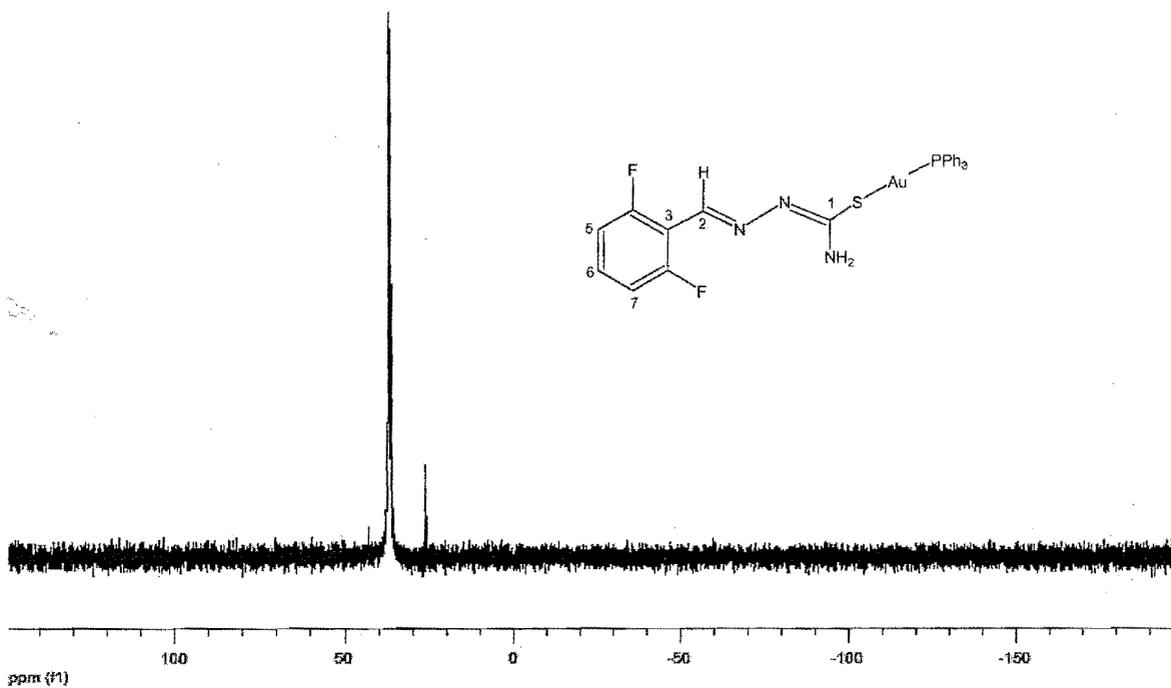
⇒ RMN <sup>13</sup>C



⇒ RMN <sup>19</sup>F

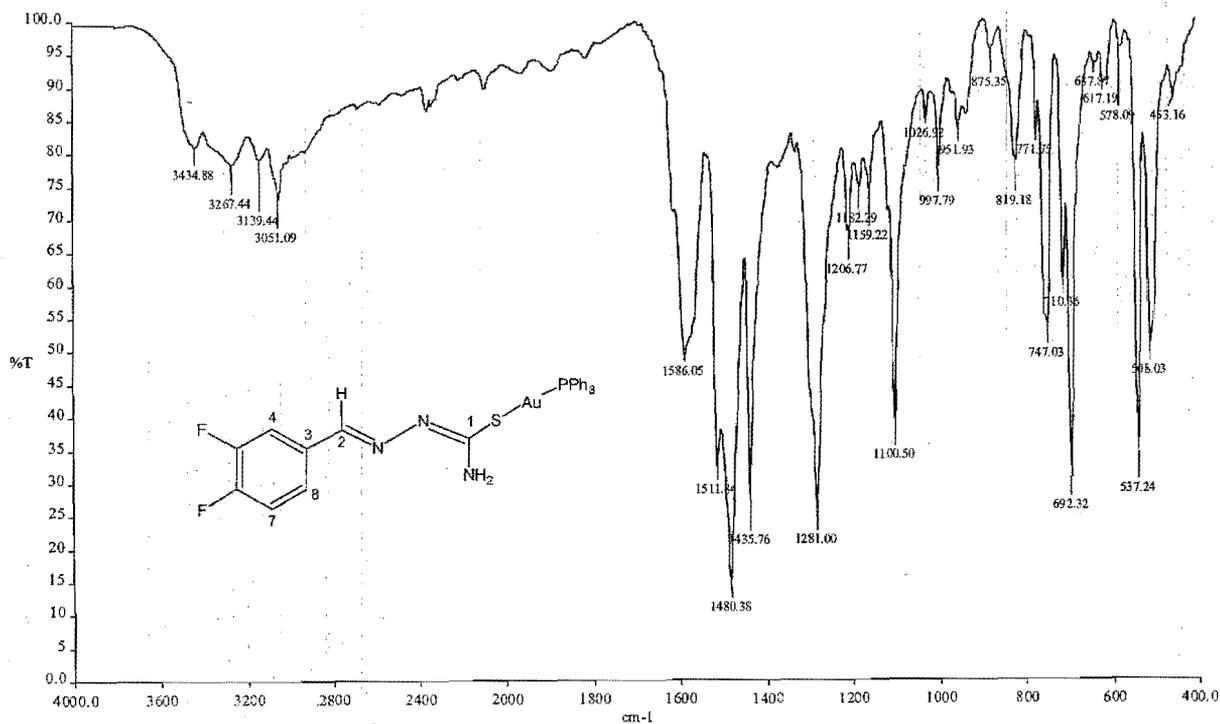


⇒ RMN <sup>31</sup>P

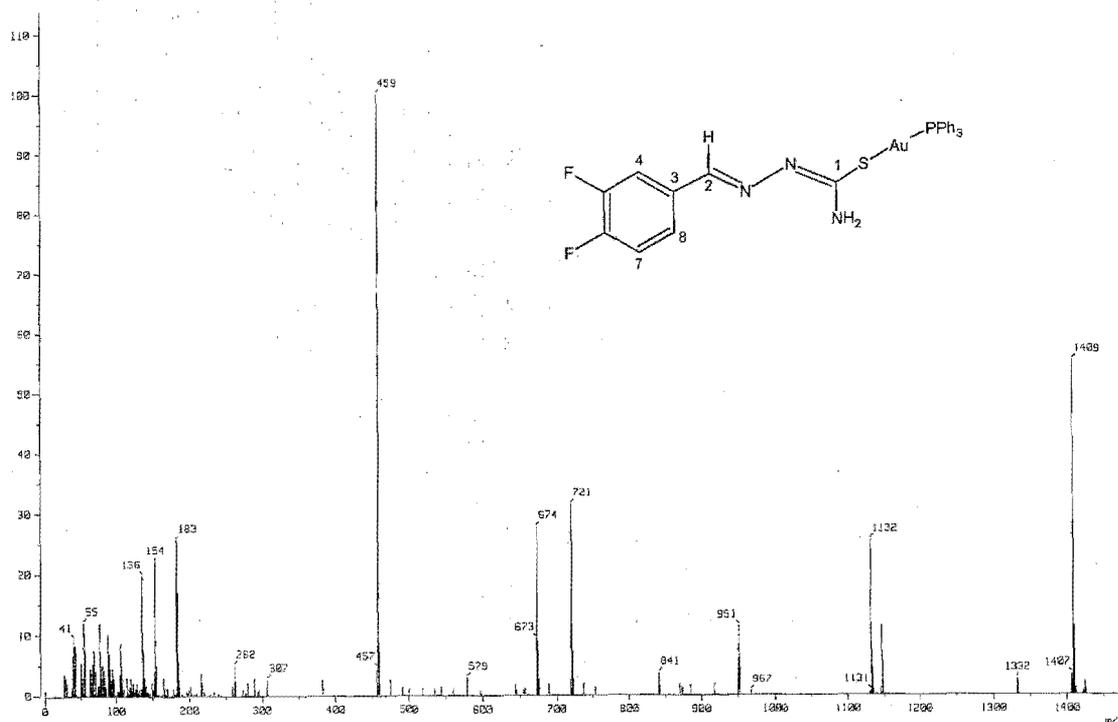


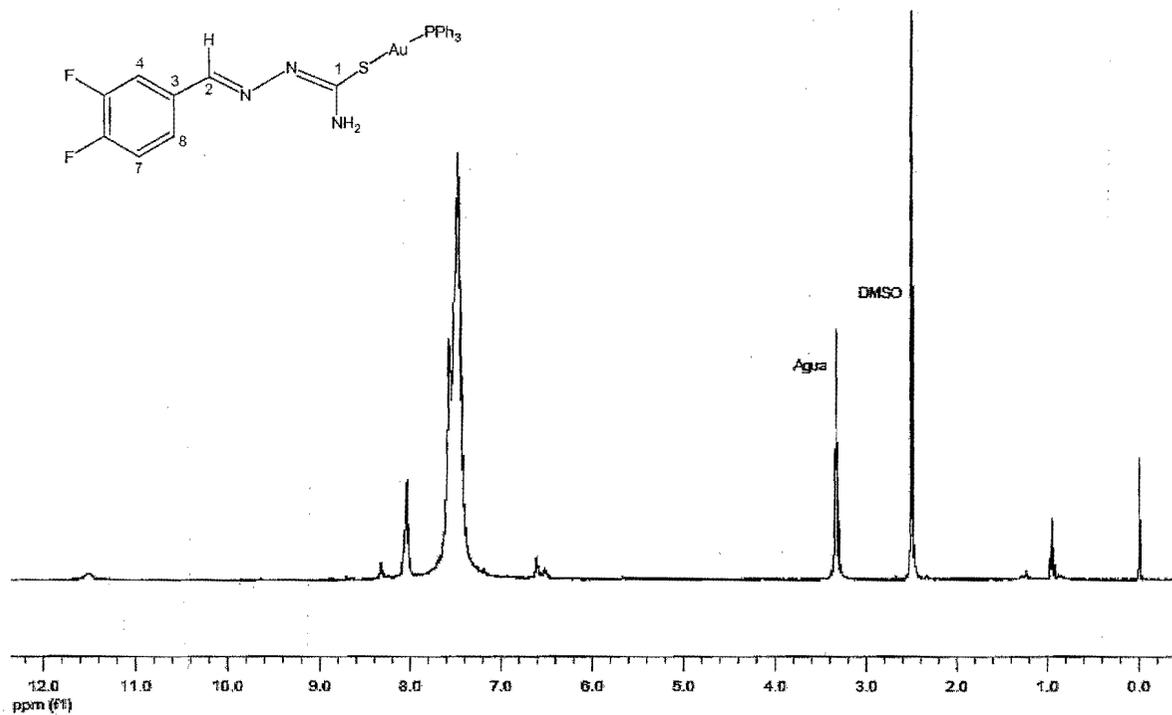
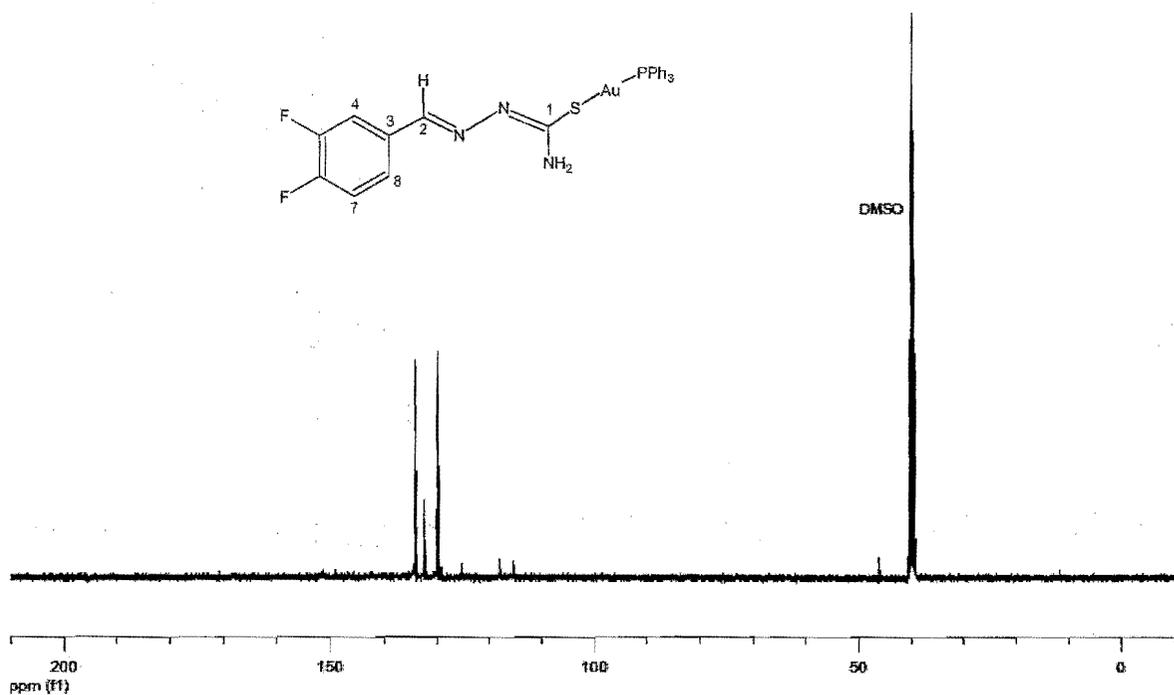
(3,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbazonato)oro(I) (10)

⇒ Infrarrojo

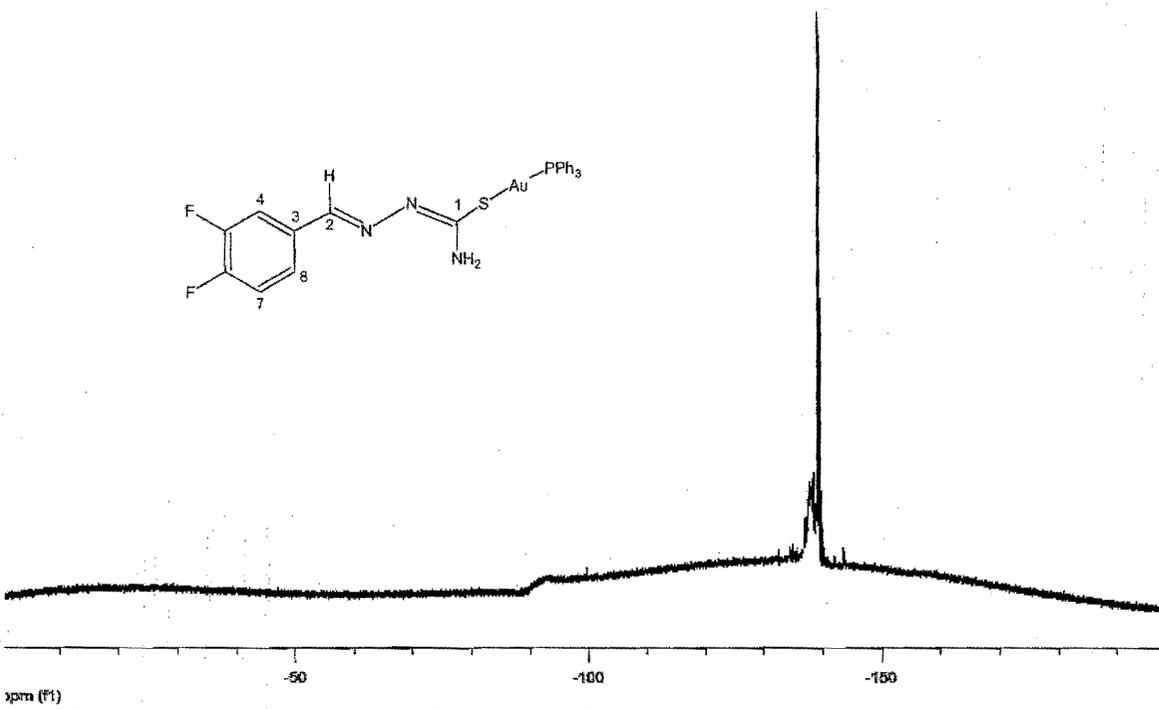
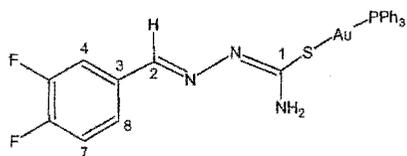


⇒ Espectrometría de masas

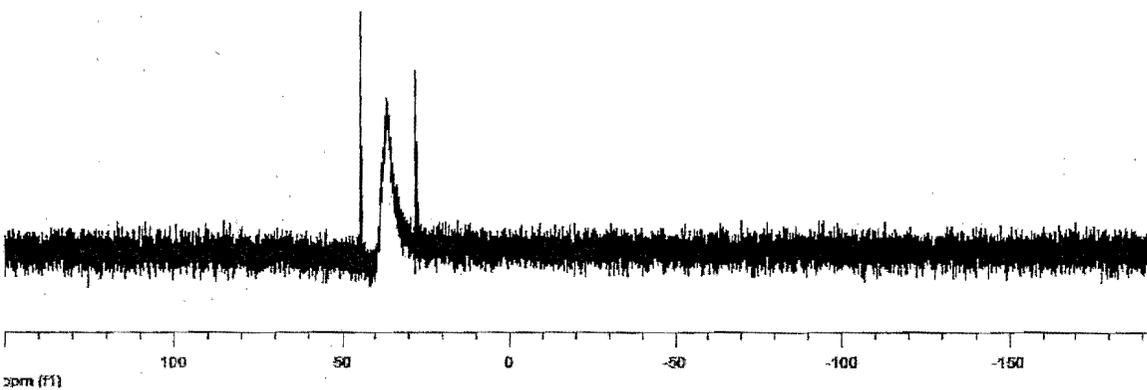
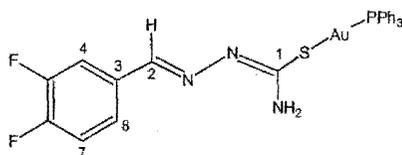


⇒ RMN  $^1\text{H}$ ⇒ RMN  $^{13}\text{C}$ 

⇒ RMN  $^{19}\text{F}$

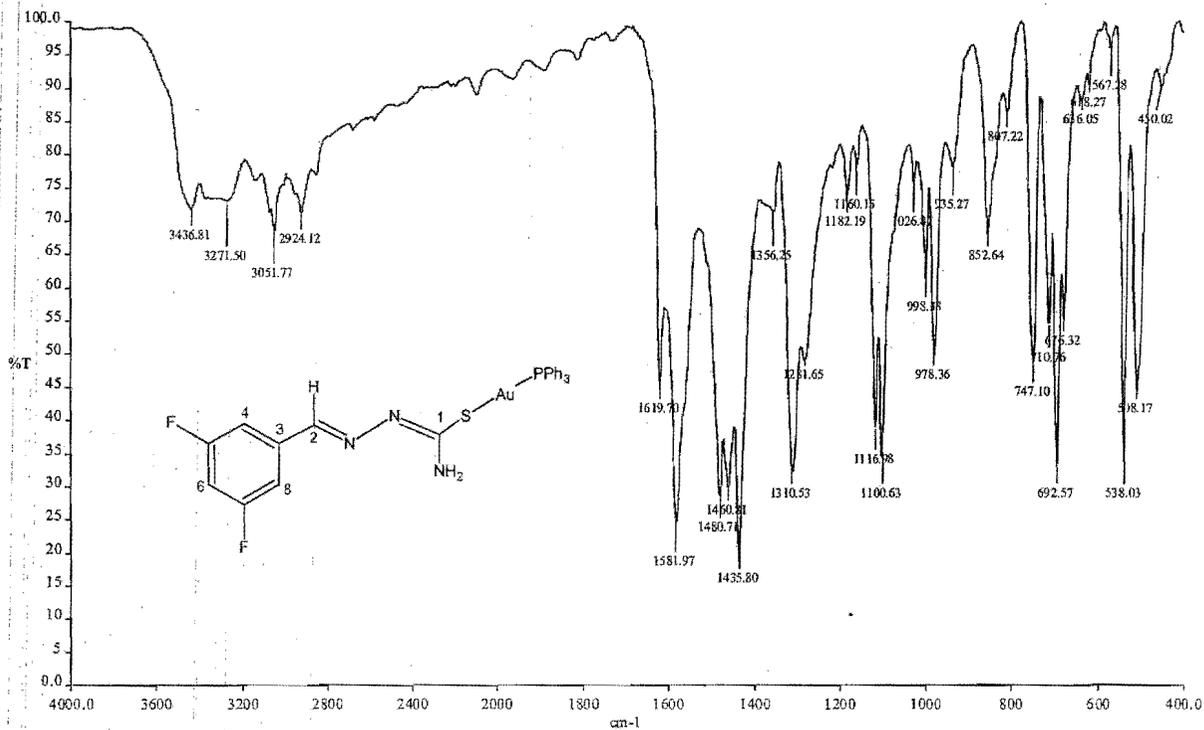


⇒ RMN  $^{31}\text{P}$

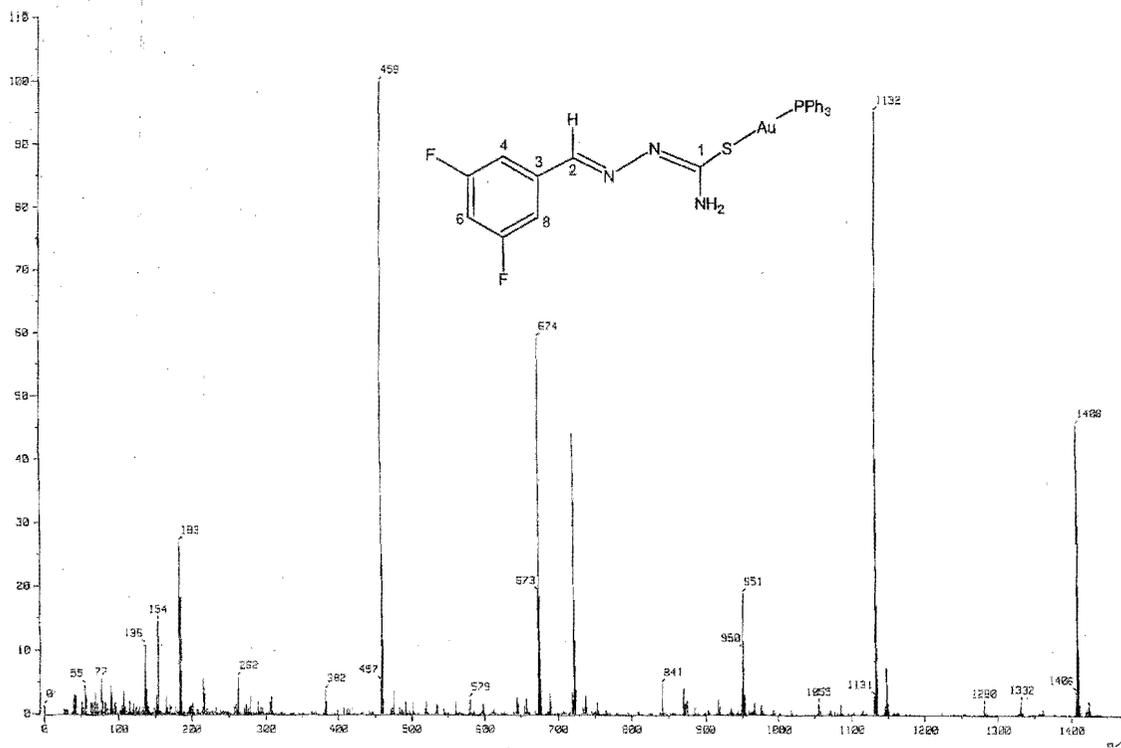


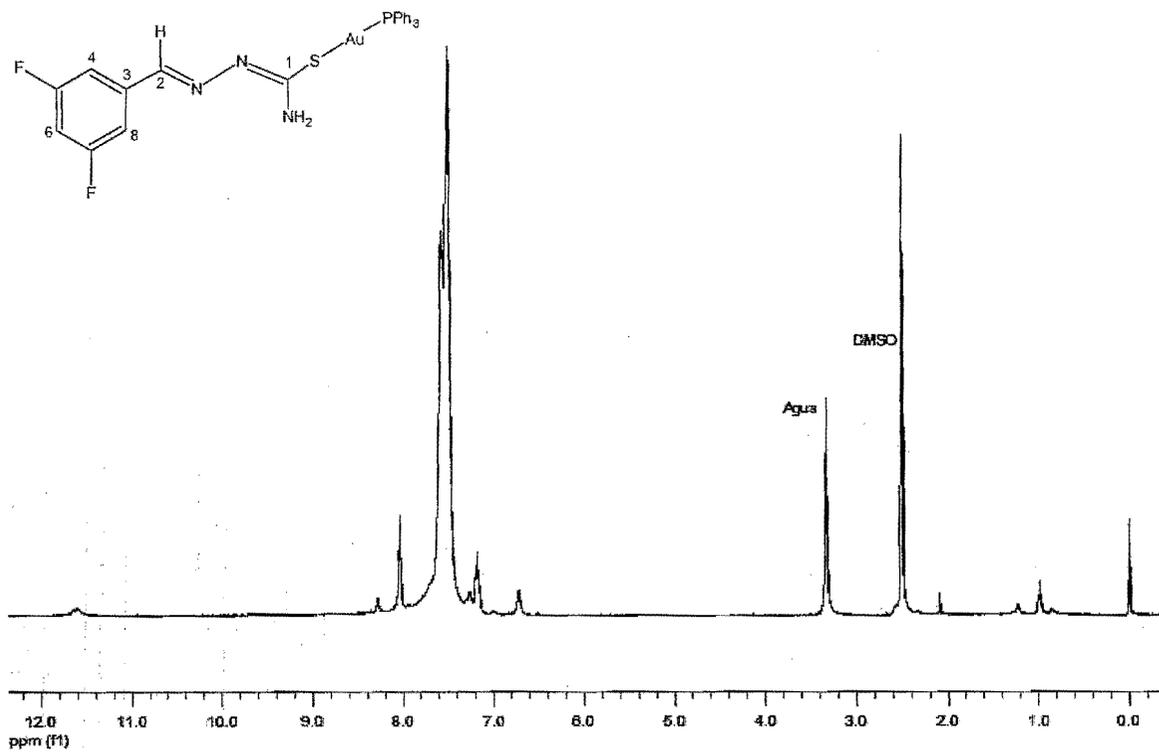
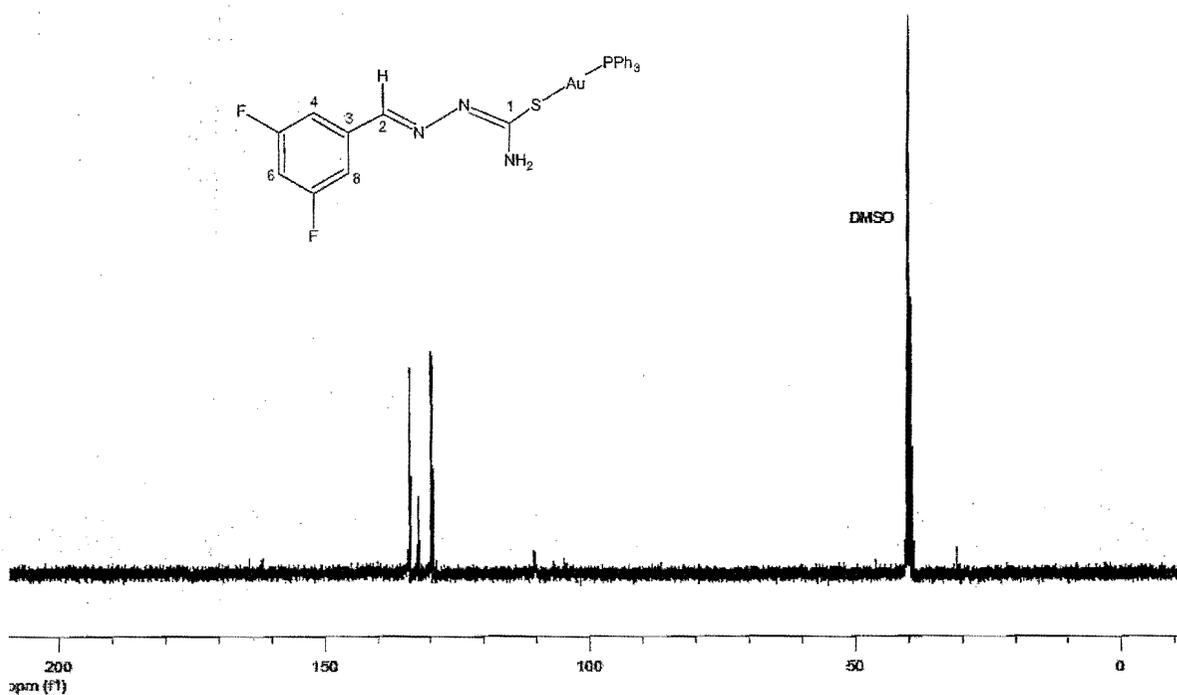
(3,5-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (11)

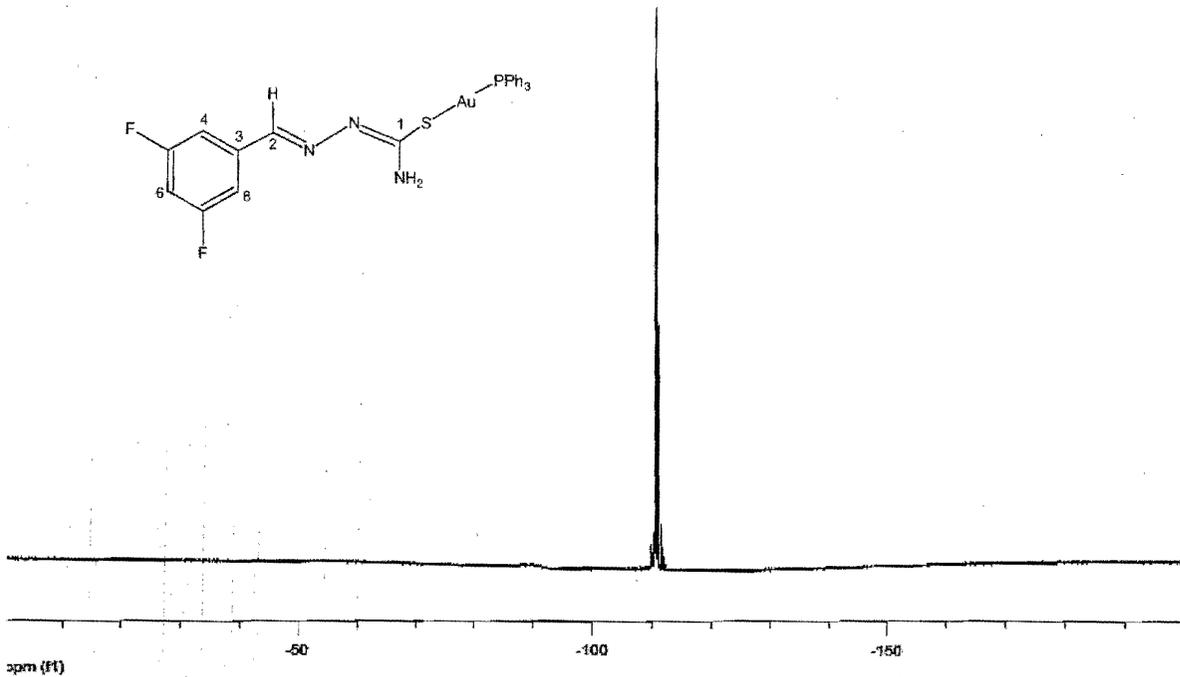
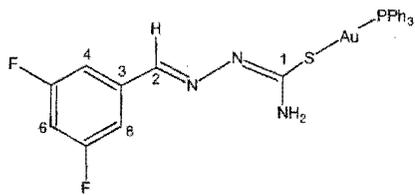
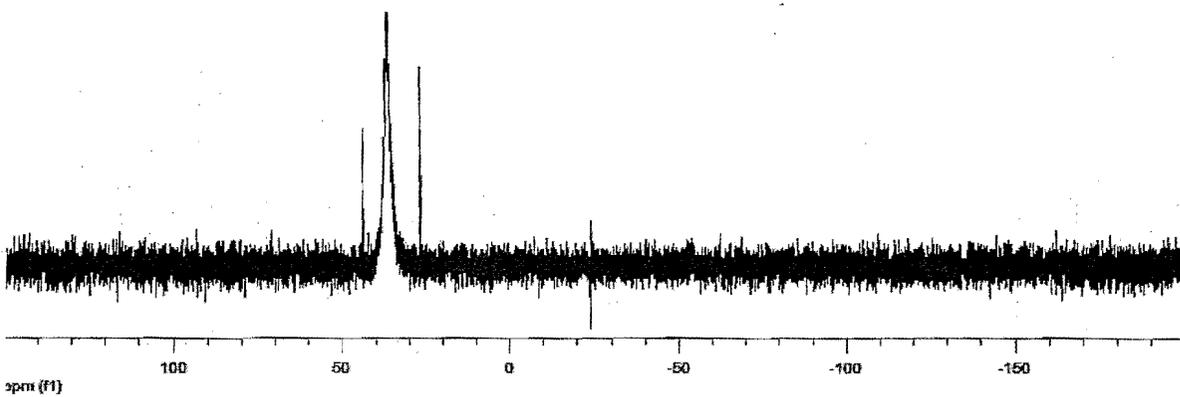
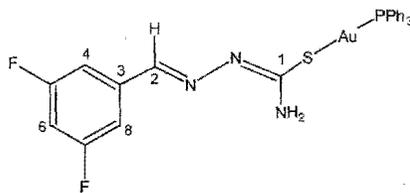
⇒ Infrarrojo



⇒ Espectrometría de masas

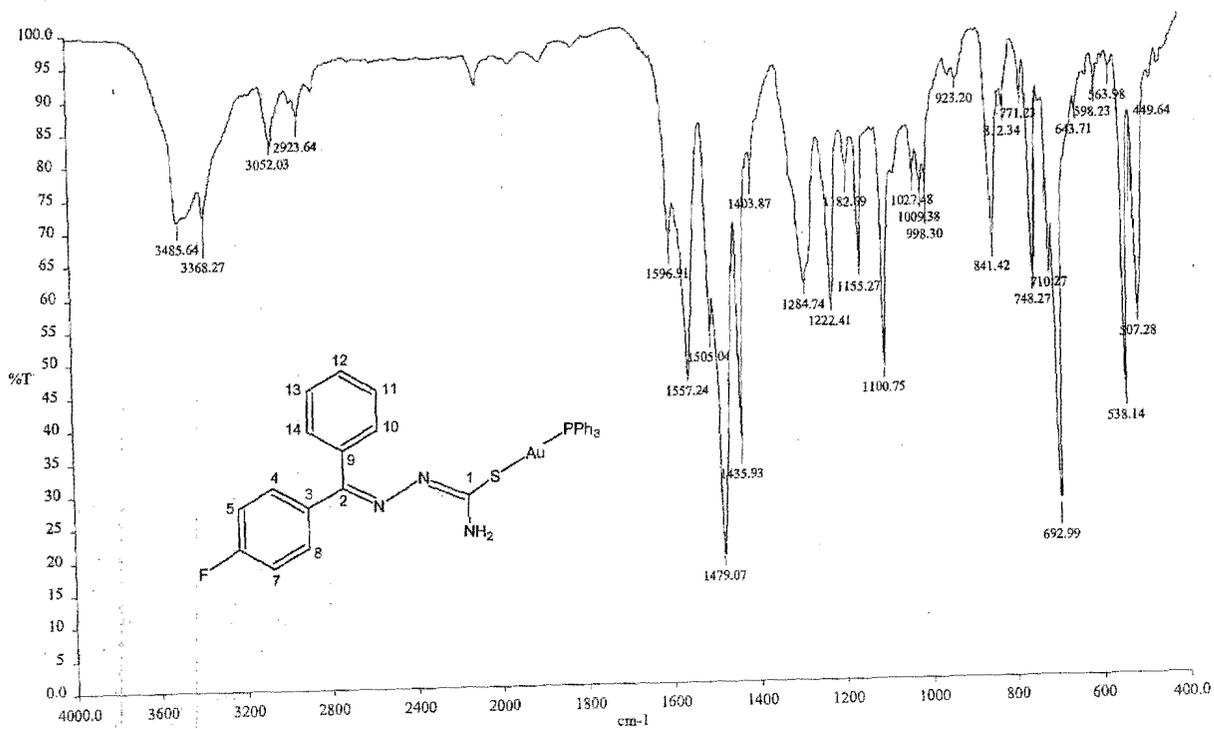


⇒ RMN  $^1\text{H}$ ⇒ RMN  $^{13}\text{C}$ 

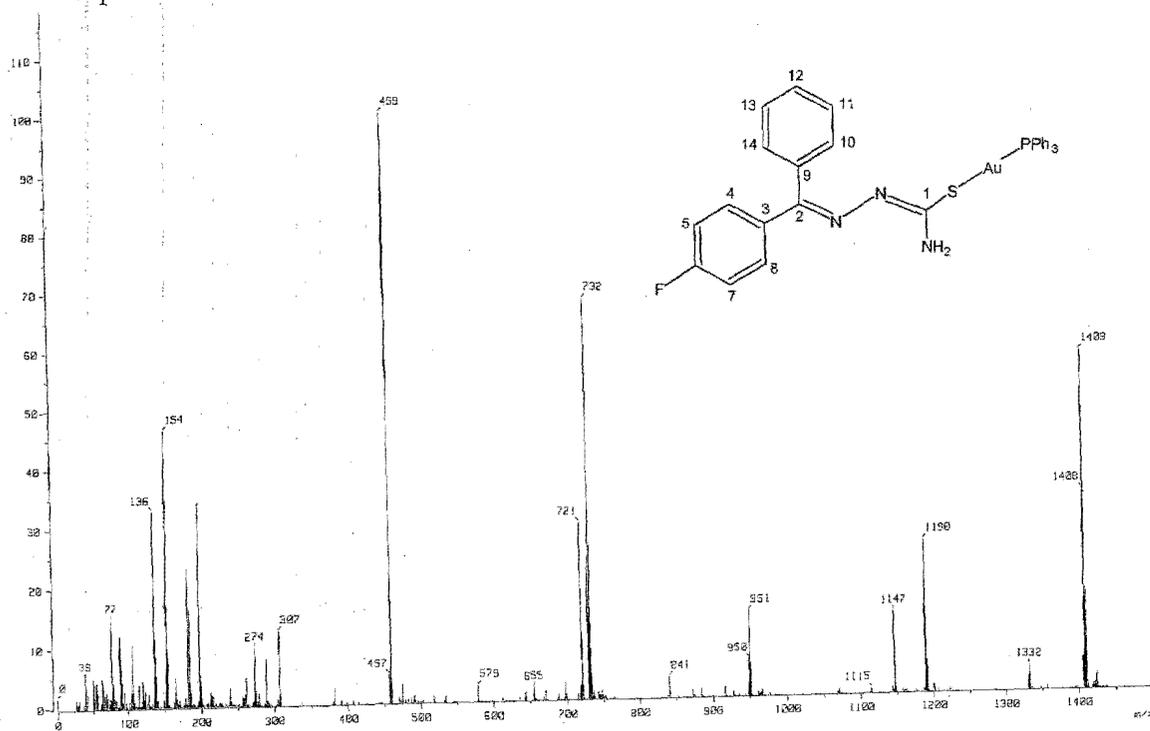
⇒ RMN  $^{19}\text{F}$ ⇒ RMN  $^{31}\text{P}$ 

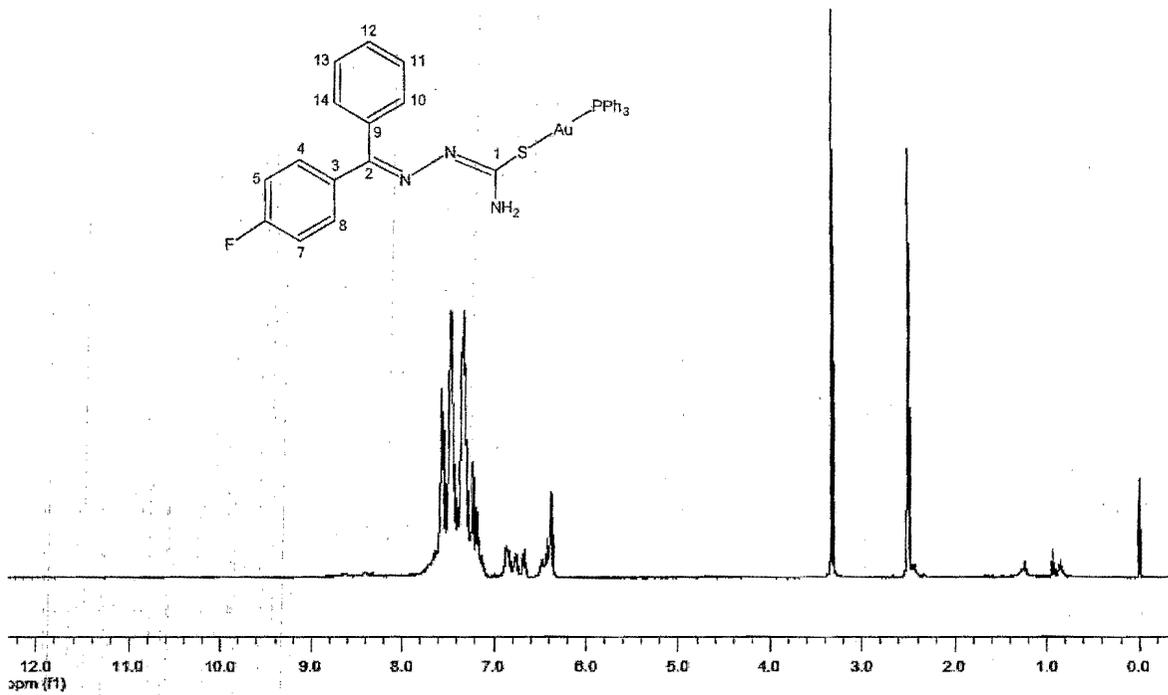
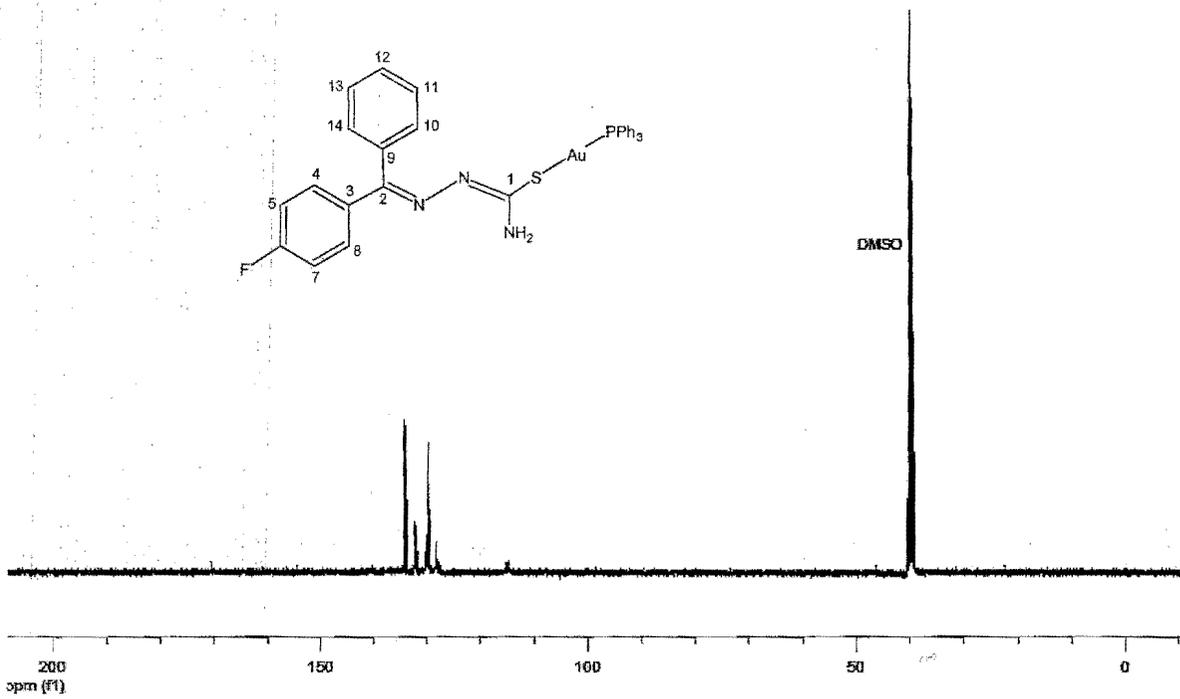
(3,4-difluorobenzaldehído tiosemicarbonato)oro(I) (12)

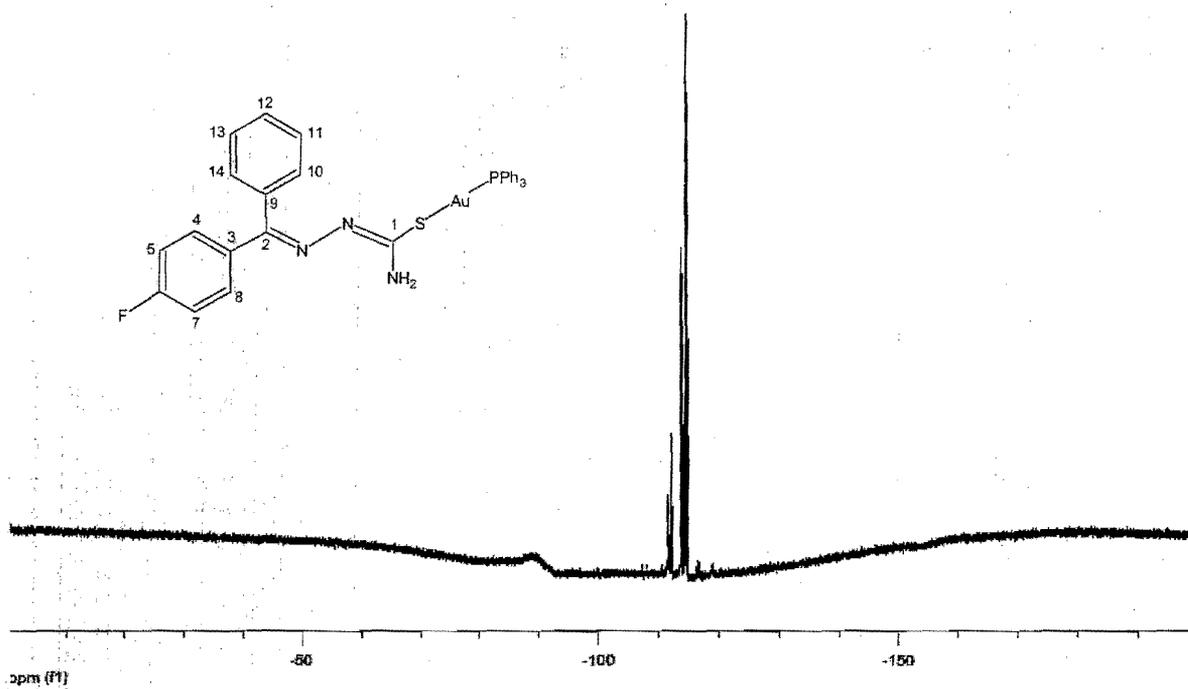
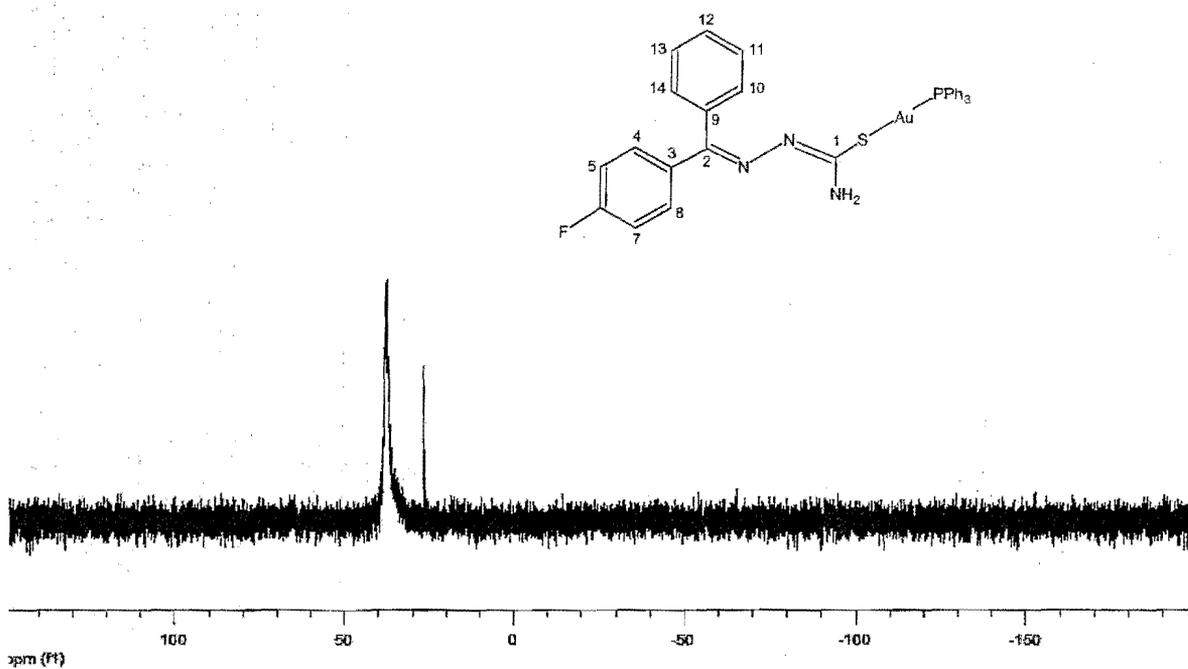
⇒ Infrarrojo



⇒ Espectrometría de masas



⇒ RMN  $^1\text{H}$ ⇒ RMN  $^{13}\text{C}$ 

⇒ RMN  $^{19}\text{F}$ ⇒ RMN  $^{31}\text{P}$ 

## Anexo II

Tabla 10. Datos cristalográficos de los ligantes (1) y (2).

	(1)	(2)
Formula Química	$C_8H_7F_2N_3S$	$C_8H_7F_2N_3S$
Peso molecular (g/mol)	215.23	215.23
Tamaño del cristal (mm)	0.3227 x 0.1453 x 0.1093	0.53 x 0.35 x 0.25
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c	P21/c
a (Å)	12.0601(7)	10.3711(5)
b (Å)	8.1871(3)	8.3331(2)
c (Å)	10.6170(6)	12.0732(5)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	112.431(7)	111.923(6)
$\gamma$ (°)	90	90
Z	4	4
Volumen (Å <sup>3</sup> )	968.98(9)	967.95(7)
$\rho$ (calc.) (mg/m <sup>3</sup> )	1.475	1.477
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.326	0.327
F(000)	440	440
Intervalo $\theta$ [°]	3.24-29.36	3.23- 29.38
Intervalo de índices	$-16 \leq h \leq 10, -10 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 14$	$-14 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 10, -16 \leq l \leq 16$
Reflexiones colectadas	5011	4862
Reflexiones independientes	2296	2292
R(int)	0.0195	0.0184
Goof	0.896	1.026
Índices R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0811	R1 = 0.0377, wR2 = 0.1028
Índices R	R1 = 0.0671, wR2 = 0.0886	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1089
Densidad electrónica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0.164; -0.149	0.189; -0.235

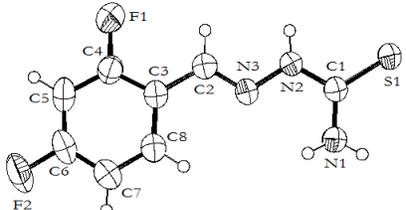
Tabla 11. Datos cristalográficos de los ligantes (3) y (4).

	(3)	(4)
Formula Química	$C_{24}H_{21}F_6N_9S_3$	$C_8H_7F_2N_3S$
Peso molecular (g/mol)	645.68	215.23
Tamaño del cristal (mm)	0.4 x 0.45 x 0.5	0.4814 x 0.2454 x 0.0712
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P21/c	P-1
a (Å)	7.9792(6)	4.5780(2)
b (Å)	15.1661(12)	9.1499(4)
c (Å)	23.6599(19)	11.7475(7)
$\alpha$ (°)	90	81.555(5)
$\beta$ (°)	90.553(8)	84.955(4)
$\gamma$ (°)	90	77.972(4)
Z	4	2
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2863.0(4)	475.22(4)
$\rho$ (calc.) (mg/m <sup>3</sup> )	1.498	1.504
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.331	0.333
F(000)	1320	220
Intervalo $\theta$ [°]	1.59-27.98	3.51-26.06
Intervalo de índices	$-1 \leq h \leq 10, -1 \leq k \leq 20, -31 \leq l \leq 31$	$-5 \leq h \leq 5, -11 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 12$
Reflexiones colectadas	8875	3810
Reflexiones independientes	6848	1880
R(int)	0.0267	0.0147
Goof	1.025	1.105
Índices R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0934	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0898
Índices R	R1 = 0.0563, wR2 = 0.1085	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0929
Densidad electrónica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0.426; -0.318	0.181; -0.195

Tabla 12. Datos cristalográficos de los ligantes (5) y (6).

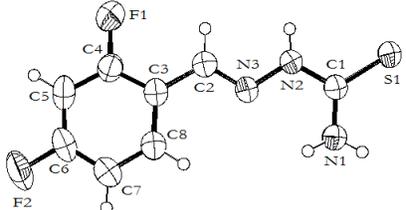
	(5)	(6)
Formula Química	$C_8H_7F_2N_3S$	$C_{14}H_{12}FN_3S$
Peso molecular (g/mol)	215.23	273.33
Tamaño del cristal (mm)	0.3552 x 0.2606 x 0.0479	0.4814 x 0.2454 x 0.0712
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P21/c	C 2/c
a (Å)	12.0810(8)	18.598(4)
b (Å)	8.1670(3)	9.5916(19)
c (Å)	10.7870(5)	16.813(3)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	113.635(7)	111.43(3)
$\gamma$ (°)	90	90
Z	4	8
Volumen (Å <sup>3</sup> )	975.03(9)	2791.72(10)
$\rho$ (calc.) (mg/m <sup>3</sup> )	1.466	1.301
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.324	0.232
F(000)	440	1136
Intervalo $\theta$ [°]	3.10-29.37	2.35-25.00
Intervalo de índices	$-16 \leq h \leq 15, -10 \leq k \leq 11, -9 \leq l \leq 14$	$-21 \leq h \leq 22, -11 \leq k \leq 11, -19 \leq l \leq 18$
Reflexiones colectadas	5296	11513
Reflexiones independientes	2309	2463
R(int)	0.0249	0.0923
Goof	0.958	1.040
Índices R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0913	R1 = 0.0717, wR2 = 0.1934
Índices R	R1 = 0.0636, wR2 = 0.0990	R1 = 0.1351, wR2 = 0.2334
Densidad electrónica residual (e Å <sup>-3</sup> )	0.271; -0.195	0.92; -0.28

Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace del ligante (1).



C(8)-C(7)	1.375(2)	C(5)-C(4)	1.382(2)	C(1)-N(1)	1.315(2)
C(8)-C(3)	1.393(2)	C(5)-H(5)	0.9300	C(1)-N(2)	1.3400(19)
C(8)-H(8)	0.9300	C(4)-F(1)	1.3565(18)	C(1)-S(1)	1.6903(16)
C(7)-C(6)	1.359(3)	C(4)-C(3)	1.374(2)	N(3)-N(2)	1.3692(17)
C(7)-H(7)	0.9300	C(3)-C(2)	1.462(2)	N(2)-H(2D)	0.861(16)
C(6)-C(5)	1.359(2)	C(2)-N(3)	1.2728(19)	N(1)-H(1E)	0.813(19)
C(6)-F(2)	1.361(2)	C(2)-H(2)	0.9300	N(1)-H(1D)	0.815(19)
C(7)-C(8)-C(3)	121.77(16)	C(4)-C(5)-H(5)	121.8	N(1)-C(1)-S(1)	122.99(13)
C(7)-C(8)-H(8)	119.1	F(1)-C(4)-C(3)	118.93(15)	N(2)-C(1)-S(1)	119.97(11)
C(3)-C(8)-H(8)	119.1	F(1)-C(4)-C(5)	117.24(14)	C(2)-N(3)-N(2)	117.26(13)
C(6)-C(7)-C(8)	118.23(16)	C(3)-C(4)-C(5)	123.82(15)	C(1)-N(2)-N(3)	119.00(13)
C(6)-C(7)-H(7)	120.9	C(4)-C(3)-C(8)	116.24(16)	C(1)-N(2)-H(2D)	122.1(11)
C(8)-C(7)-H(7)	120.9	C(4)-C(3)-C(2)	121.57(15)	N(3)-N(2)-H(2D)	118.9(11)
C(5)-C(6)-C(7)	123.50(17)	C(8)-C(3)-C(2)	122.13(14)	C(1)-N(1)-H(1E)	116.0(13)
C(5)-C(6)-F(2)	117.90(16)	N(3)-C(2)-C(3)	119.31(14)	C(1)-N(1)-H(1D)	118.5(14)
C(7)-C(6)-F(2)	118.60(17)	N(3)-C(2)-H(2)	120.3	H(1E)-N(1)-H(1D)	123.0(19)
C(6)-C(5)-C(4)	116.41(15)	C(3)-C(2)-H(2)	120.3		
C(6)-C(5)-H(5)	121.8	N(1)-C(1)-N(2)	117.04(15)		

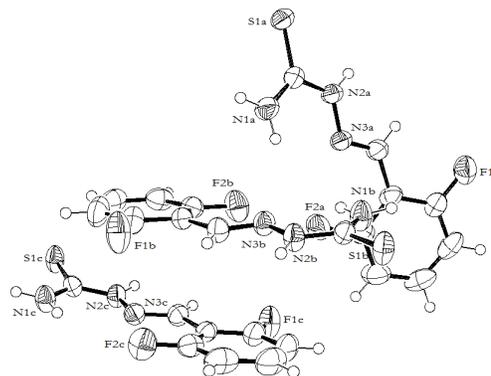
Tabla 14. Distancias y ángulos de enlace del ligante (2).



S(1)-C(1)	1.6881(15)	N(1)-C(1)	1.3182(19)	C(6)-C(7)	1.359(3)
F(1)-C(4)	1.355(2)	N(1)-H(1D)	0.8619	C(6)-H(6)	0.9300
F(2)-C(7)	1.356(2)	N(1)-H(1E)	0.8924	C(7)-C(8)	1.373(2)
N(3)-C(2)	1.2699(19)	C(4)-C(3)	1.377(2)	C(8)-C(3)	1.390(3)
N(3)-N(2)	1.3752(17)	C(4)-C(5)	1.394(3)	C(8)-H(8)	0.9300
N(2)-C(1)	1.3438(18)	C(5)-C(6)	1.362(3)	C(3)-C(2)	1.462(2)
N(2)-H(2D)	0.9483	C(5)-H(5)	0.9300	C(2)-H(2)	0.9300
C(2)-N(3)-N(2)	115.50(13)	C(6)-C(5)-H(5)	120.8	C(4)-C(3)-C(8)	117.27(16)
C(1)-N(2)-N(3)	119.72(12)	C(4)-C(5)-H(5)	120.8	C(4)-C(3)-C(2)	120.72(16)
C(1)-N(2)-H(2D)	121.4	C(7)-C(6)-C(5)	119.03(19)	C(8)-C(3)-C(2)	121.97(15)
N(3)-N(2)-H(2D)	118.2	C(7)-C(6)-H(6)	120.5	N(3)-C(2)-C(3)	120.02(15)
C(1)-N(1)-H(1D)	119.5	C(5)-C(6)-H(6)	120.5	N(3)-C(2)-H(2)	120.0
C(1)-N(1)-H(1E)	120.5	F(2)-C(7)-C(6)	118.25(18)	C(3)-C(2)-H(2)	120.0

H(1D)-N(1)-H(1E)	119.9	F(2)-C(7)-C(8)	118.4(2)	N(1)-C(1)-N(2)	117.51(14)
F(1)-C(4)-C(3)	118.47(17)	C(6)-C(7)-C(8)	123.3(2)	N(1)-C(1)-S(1)	123.45(12)
F(1)-C(4)-C(5)	118.49(19)	C(7)-C(8)-C(3)	118.93(19)	N(2)-C(1)-S(1)	119.04(11)
C(3)-C(4)-C(5)	123.0(2)	C(7)-C(8)-H(8)	120.5		
C(6)-C(5)-C(4)	118.4(2)	C(3)-C(8)-H(8)	120.5		

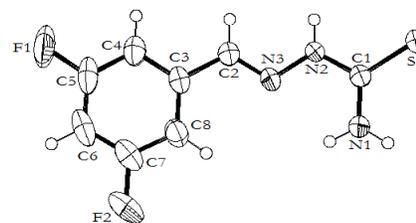
Tabla 15. Distancias y ángulos de enlace del ligante (3).



C(3A)-C(8A)	1.388(3)	C(3B)-C(8B)	1.394(3)	C(3C)-C(8C)	1.396(3)
C(3A)-C(4A)	1.392(3)	C(3B)-C(4B)	1.394(3)	C(3C)-C(4C)	1.397(3)
C(3A)-C(2A)	1.458(3)	C(3B)-C(2B)	1.455(2)	C(3C)-C(2C)	1.456(2)
C(8A)-F(2A)	1.341(2)	C(8B)-F(2B)	1.345(2)	C(8C)-F(2C)	1.349(2)
C(8A)-C(7A)	1.373(3)	C(8B)-C(7B)	1.374(3)	C(8C)-C(7C)	1.378(3)
C(7A)-C(6A)	1.376(4)	C(7B)-C(6B)	1.378(3)	C(7C)-C(6C)	1.375(4)
C(7A)-H(7A)	0.9300	C(7B)-H(7B)	0.9300	C(7C)-H(7C)	0.9300
C(6A)-C(5A)	1.373(4)	C(6B)-C(5B)	1.377(4)	C(6C)-C(5C)	1.374(4)
C(6A)-H(6A)	0.9300	C(6B)-H(6B)	0.9300	C(6C)-H(6C)	0.9300
C(5A)-C(4A)	1.371(3)	C(5B)-C(4B)	1.370(3)	C(5C)-C(4C)	1.374(3)
C(5A)-H(5A)	0.9300	C(5B)-H(5B)	0.9300	C(5C)-H(5C)	0.9300
C(4A)-F(1A)	1.348(2)	C(4B)-F(1B)	1.356(2)	C(4C)-F(1C)	1.354(3)
C(2A)-N(3A)	1.276(2)	C(2B)-N(3B)	1.277(2)	C(2C)-N(3C)	1.275(2)
C(2A)-H(2A)	0.9300	C(2B)-H(2B)	0.9300	C(2C)-H(2C)	0.9300
C(1A)-N(1A)	1.320(2)	C(1B)-N(1B)	1.326(2)	C(1C)-N(1C)	1.320(2)
C(1A)-N(2A)	1.339(2)	C(1B)-N(2B)	1.344(2)	C(1C)-N(2C)	1.347(2)
C(1A)-S(1A)	1.6926(18)	C(1B)-S(1B)	1.6891(18)	C(1C)-S(1C)	1.6919(18)
N(3A)-N(2A)	1.378(2)	N(3B)-N(2B)	1.376(2)	N(3C)-N(2C)	1.378(2)
N(2A)-H(2D)	0.8809	N(2B)-H(2F)	0.8628	N(2C)-H(2H)	0.8779
N(1A)-H(1D)	0.8792	N(1B)-H(1F)	0.8626	N(1C)-H(1H)	0.8805
N(1A)-H(1E)	0.8838	N(1B)-H(1G)	0.8613	N(1C)-H(1I)	0.8602
C(8A)-C(3A)-C(4A)	114.50(18)	N(1A)-C(1A)-S(1A)	123.39(14)		
C(8A)-C(3A)-C(2A)	125.74(18)	N(2A)-C(1A)-S(1A)	118.68(14)		
C(4A)-C(3A)-C(2A)	119.65(18)	C(2A)-N(3A)-N(2A)	114.48(15)		
F(2A)-C(8A)-C(7A)	118.0(2)	C(1A)-N(2A)-N(3A)	121.04(15)		
F(2A)-C(8A)-C(3A)	118.14(18)	C(1A)-N(2A)-H(2D)	117.0		
C(7A)-C(8A)-C(3A)	123.8(2)	N(3A)-N(2A)-H(2D)	121.6		
C(8A)-C(7A)-C(6A)	118.5(2)	C(1A)-N(1A)-H(1D)	117.6		
C(8A)-C(7A)-H(7A)	120.7	C(1A)-N(1A)-H(1E)	118.6		

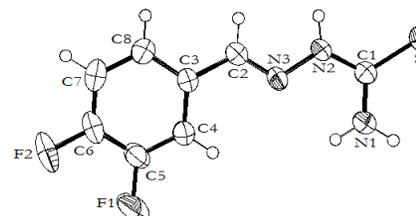
C(6A)-C(7A)-H(7A)	120.7	H(1D)-N(1A)-H(1E)	123.8
C(5A)-C(6A)-C(7A)	120.7(2)	C(8B)-C(3B)-C(4B)	114.16(17)
C(5A)-C(6A)-H(6A)	119.6	C(8B)-C(3B)-C(2B)	126.07(17)
C(7A)-C(6A)-H(6A)	119.6	C(4B)-C(3B)-C(2B)	119.74(17)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	118.6(2)	F(2B)-C(8B)-C(7B)	117.82(19)
C(4A)-C(5A)-H(5A)	120.7	F(2B)-C(8B)-C(3B)	118.28(16)
C(6A)-C(5A)-H(5A)	120.7	C(7B)-C(8B)-C(3B)	123.88(19)
F(1A)-C(4A)-C(5A)	119.60(18)	C(8B)-C(7B)-C(6B)	118.4(2)
F(1A)-C(4A)-C(3A)	116.60(17)	C(8B)-C(7B)-H(7B)	120.8
C(5A)-C(4A)-C(3A)	123.8(2)	C(6B)-C(7B)-H(7B)	120.8
N(3A)-C(2A)-C(3A)	122.99(17)	C(5B)-C(6B)-C(7B)	121.1(2)
N(3A)-C(2A)-H(2A)	118.5	C(5B)-C(6B)-H(6B)	119.4
C(3A)-C(2A)-H(2A)	118.5	C(7B)-C(6B)-H(6B)	119.4
N(1A)-C(1A)-N(2A)	117.92(17)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	118.0(2)
C(4B)-C(5B)-H(5B)	121.0	C(6C)-C(7C)-H(7C)	120.5
C(6B)-C(5B)-H(5B)	121.0	C(8C)-C(7C)-H(7C)	120.5
F(1B)-C(4B)-C(5B)	118.6(2)	C(5C)-C(6C)-C(7C)	120.7(2)
F(1B)-C(4B)-C(3B)	117.04(18)	C(5C)-C(6C)-H(6C)	119.7
C(5B)-C(4B)-C(3B)	124.4(2)	C(7C)-C(6C)-H(6C)	119.7
N(3B)-C(2B)-C(3B)	123.62(17)	C(4C)-C(5C)-C(6C)	118.6(2)
N(3B)-C(2B)-H(2B)	118.2	C(4C)-C(5C)-H(5C)	120.7
C(3B)-C(2B)-H(2B)	118.2	C(6C)-C(5C)-H(5C)	120.7
N(1B)-C(1B)-N(2B)	117.64(16)	F(1C)-C(4C)-C(5C)	118.9(2)
N(1B)-C(1B)-S(1B)	123.33(14)	F(1C)-C(4C)-C(3C)	117.16(18)
N(2B)-C(1B)-S(1B)	119.01(13)	C(5C)-C(4C)-C(3C)	123.9(2)
C(2B)-N(3B)-N(2B)	114.09(15)	N(3C)-C(2C)-C(3C)	123.45(17)
C(1B)-N(2B)-N(3B)	120.63(15)	N(3C)-C(2C)-H(2C)	118.3
C(1B)-N(2B)-H(2F)	119.9	C(3C)-C(2C)-H(2C)	118.3
N(3B)-N(2B)-H(2F)	119.0	N(1C)-C(1C)-N(2C)	118.05(16)
C(1B)-N(1B)-H(1F)	120.2	N(1C)-C(1C)-S(1C)	123.45(14)
C(1B)-N(1B)-H(1G)	119.4	N(2C)-C(1C)-S(1C)	118.50(13)
H(1F)-N(1B)-H(1G)	119.5	C(2C)-N(3C)-N(2C)	114.31(15)
C(8C)-C(3C)-C(4C)	114.43(18)	C(1C)-N(2C)-N(3C)	119.55(14)
C(8C)-C(3C)-C(2C)	126.33(18)	C(1C)-N(2C)-H(2H)	119.8
C(4C)-C(3C)-C(2C)	119.21(18)	N(3C)-N(2C)-H(2H)	119.1
F(2C)-C(8C)-C(7C)	118.3(2)	C(1C)-N(1C)-H(1H)	119.2
F(2C)-C(8C)-C(3C)	118.42(17)	C(1C)-N(1C)-H(1I)	118.1
C(7C)-C(8C)-C(3C)	123.3(2)	H(1H)-N(1C)-H(1I)	122.6
C(6C)-C(7C)-C(8C)	119.0(2)		

Tabla 16. Distancias y ángulos de enlace del ligante (4).



C(3)-C(4)	1.385(2)	C(6)-F(2)	1.3511(16)	C(1)-N(1)	1.3261(18)
C(3)-C(8)	1.3898(19)	C(6)-C(5)	1.368(2)	C(1)-N(2)	1.3407(17)
C(3)-C(2)	1.4612(18)	C(5)-F(1)	1.3478(18)	C(1)-S(1)	1.6788(14)
C(8)-C(7)	1.386(2)	C(5)-C(4)	1.3640(19)	N(3)-N(2)	1.3773(15)
C(8)-H(8)	0.9300	C(4)-H(4)	0.9300	N(2)-H(2A)	0.8945
C(7)-C(6)	1.359(2)	C(2)-N(3)	1.2743(17)	N(1)-H(1A)	0.8961
C(7)-H(7)	0.9300	C(2)-H(2)	0.9300	N(1)-HB	0.9082
C(4)-C(3)-C(8)	119.04(13)	C(7)-C(6)-C(5)	120.39(14)	N(1)-C(1)-S(1)	122.76(11)
C(4)-C(3)-C(2)	121.76(13)	F(1)-C(5)-C(4)	119.81(15)	N(2)-C(1)-S(1)	120.24(10)
C(8)-C(3)-C(2)	119.19(13)	F(1)-C(5)-C(6)	118.64(14)	C(2)-N(3)-N(2)	115.55(11)
C(7)-C(8)-C(3)	120.70(14)	C(4)-C(5)-C(6)	121.54(14)	C(1)-N(2)-N(3)	119.99(11)
C(7)-C(8)-H(8)	119.7	C(5)-C(4)-C(3)	119.22(14)	C(1)-N(2)-H(2A)	121.6
C(3)-C(8)-H(8)	119.7	C(5)-C(4)-H(4)	120.4	N(3)-N(2)-H(2A)	118.3
C(6)-C(7)-C(8)	119.11(14)	C(3)-C(4)-H(4)	120.4	C(1)-N(1)-H(1A)	119.2
C(6)-C(7)-H(7)	120.4	N(3)-C(2)-C(3)	120.89(13)	C(1)-N(1)-H(1B)	120.9
C(8)-C(7)-H(7)	120.4	N(3)-C(2)-H(2)	119.6	H(1A)-N(1)-H(1B)	118.5
F(2)-C(6)-C(7)	120.41(15)	C(3)-C(2)-H(2)	119.6		
F(2)-C(6)-C(5)	119.19(15)	N(1)-C(1)-N(2)	116.99(13)		

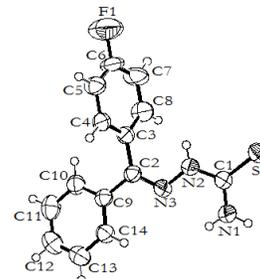
Tabla 17. Distancias y ángulos de enlace del ligante (5).



C(4)-C(5)	1.381(2)	C(7)-F(2)	1.357(2)	C(1)-N(1)	1.3164(19)
C(4)-C(3)	1.384(2)	C(7)-C(8)	1.370(2)	C(1)-N(2)	1.3439(19)
C(4)-H(4)	0.9300	C(8)-C(3)	1.389(2)	C(1)-S(1)	1.6890(14)
C(5)-F(1)	1.357(2)	C(8)-H(8)	0.9300	N(3)-N(2)	1.3699(16)
C(5)-C(6)	1.362(3)	C(3)-C(2)	1.464(2)	N(2)-H(2H)	0.8551
C(6)-C(7)	1.364(3)	C(2)-N(3)	1.2769(19)	N(1)-H(1D)	0.8600
C(6)-H(6)	0.9300	C(2)-H(2)	0.9300	N(1)-H(1E)	0.8561
C(5)-C(4)-C(3)	118.56(18)	C(6)-C(7)-C(8)	123.81(19)	N(1)-C(1)-S(1)	123.19(12)
C(5)-C(4)-H(4)	120.7	C(7)-C(8)-C(3)	118.27(18)	N(2)-C(1)-S(1)	119.64(11)
C(3)-C(4)-H(4)	120.7	C(7)-C(8)-H(8)	120.9	C(2)-N(3)-N(2)	116.29(12)
F(1)-C(5)-C(6)	119.09(17)	C(3)-C(8)-H(8)	120.9	C(1)-N(2)-N(3)	118.92(12)
F(1)-C(5)-C(4)	117.7(2)	C(4)-C(3)-C(8)	119.75(15)	C(1)-N(2)-H(2H)	120.3
C(6)-C(5)-C(4)	123.18(18)	C(4)-C(3)-C(2)	118.98(15)	N(3)-N(2)-H(2H)	120.8

C(5)-C(6)-C(7)	116.42(17)	C(8)-C(3)-C(2)	121.23(14)	C(1)-N(1)-H(1D)	117.8
C(5)-C(6)-H(6)	121.8	N(3)-C(2)-C(3)	119.68(14)	C(1)-N(1)-H(1E)	118.2
C(7)-C(6)-H(6)	121.8	N(3)-C(2)-H(2)	120.2	H(1D)-N(1)-H(1E)	122.9
F(2)-C(7)-C(6)	118.32(17)	C(3)-C(2)-H(2)	120.2		
F(2)-C(7)-C(8)	117.87(19)	N(1)-C(1)-N(2)	117.17(13)		

Tabla 18. Distancias y ángulos de enlace del ligante (6).



C(4)-C(5)	1.374 (6)	C(3)-C(2)	1.495(6)	C(9)-C(14)	1.379(6)
C(4)-C(3)	1.386(6)	C(2)-N(3)	1.279(5)	C(10)-C(11)	1.398(7)
C(4)-H(4)	0.9300	C(1)-N(1)	1.315(5)	C(10)-H(10)	0.9300
C(5)-C(6)	1.338(6)	C(1)-N(2)	1.347(5)	C(11)-C(12)	1.378(7)
C(5)-H(5)	0.9300	C(1)-S(1)	1.686(4)	C(11)-H(11)	0.9290
C(6)-F(1)	1.346(5)	N(3)-N(2)	1.375(5)	C(12)-C(13)	1.367(7)
C(6)-C(7)	1.373(7)	N(2)-H(2A)	0.8620	C(12)-H(12)	0.9300
C(7)-C(8)	1.368(7)	N(1)-H(1A)	0.8610	C(13)-C(14)	1.385(6)
C(7)-H(7)	0.9310	N(1)-H(1B)	0.8600	C(13)-H(13)	0.9290
C(8)-C(3)	1.380(6)	C(2)-C(9)	1.488(6)	C(14)-H(14)	0.9300
C(8)-H(8)	0.9300	C(9)-C(10)	1.383(6)		
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(4)	C(8)-C(3)-C(2)	120.8(4)	C(13)-C(14)-H(14)	119.59
C(5)-C(4)-H(4)	119.79	C(3)-C(2)-C(9)	119.8(4)	C(13)-C(14)-C(9)	121.0(4)
C(3)-C(4)-H(4)	119.61	C(2)-C(9)-C(14)	120.7(4)	C(9)-C(14)-H(14)	119.46
C(4)-C(5)-H(5)	120.61	C(2)-C(9)-C(10)	120.1(4)	N(3)-C(2)-C(3)	123.8(4)
C(6)-C(5)-H(5)	120.70	C(9)-C(10)-H(10)	120.32	N(3)-C(2)-C(9)	116.4(4)
C(6)-C(7)-H(7)	121.04	C(11)-C(10)-H(10)	120.34	C(2)-N(3)-N(2)	118.0(3)
C(8)-C(7)-H(7)	121.08	C(9)-C(10)-C(11)	119.4(5)	C(1)-N(2)-N(3)	120.0(3)
F(1)-C(6)-C(7)	118.7(5)	C(10)-C(11)-H(11)	119.46	N(3)-N(2)-H(2A)	119.96
F(1)-C(6)-C(5)	118.0(5)	C(10)-C(11)-C(12)	120.9(5)	C(1)-N(2)-H(2A)	119.94
C(6)-C(5)-C(4)	118.7(4)	C(12)-C(11)-H(11)	120.9(5)	N(1)-C(1)-N(2)	116.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)	123.2(4)	C(11)-C(12)-H(12)	120.25	N(1)-C(1)-S(1)	123.8(3)
C(7)-C(8)-H(8)	119.47	C(11)-C(12)-C(13)	119.3(5)	N(2)-C(1)-S(1)	119.2(3)
C(6)-C(7)-C(8)	117.8(4)	C(13)-C(12)-H(12)	120.6	C(1)-N(1)-H(1A)	119.94
C(7)-C(8)-C(3)	121.1(4)	C(12)-C(13)-C(14)	120.2(5)	C(1)-N(1)-H(1B)	120.06
C(3)-C(8)-H(8)	119.46	C(12)-C(13)-H(13)	119.92	H(1A)-N(1)-H(1B)	120.0
C(4)-C(3)-C(8)	118.6(4)	C(14)-C(13)-H(13)	119.82		
C(4)-C(3)-C(2)	120.6(4)	C(13)-C(14)-C(9)	121.0(4)		