



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**“SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE ORO(I)
CON 1,3-BIS(DIFENILFOSFINO)PROPANO Y POLIFLUOROTIOLATOS”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

LAURA SALAZAR REMIGIO



CD. MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Jesús Gracia Mora**

VOCAL: **Profesor: Susana Porcel García**

SECRETARIO: **Profesor: Luis Guillermo Moreno Alcántar**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Víctor Barrera Guzmán**

2° SUPLENTE: **Profesor: Hugo Torrens Miquel**

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

ASESOR DEL TEMA

M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar

SUPERVISOR TÉCNICO

DR. Hugo Torrens Miquel

SUSTENTANTE (S)

Laura Salazar Remigio

*“No te molestes en ser mejor que tus contemporáneos
o predecesores, intenta ser mejor que tú mismo”*

William Faulkner

AGRADECIMIENTOS

A la **UNAM** porque me brindó experiencias, sabiduría y un gran orgullo de pertenecer a ella, porque solo en ella se viven cosas grandiosas, dentro y fuera del aula y se conocen a las personas que estarán por siempre en tu vida. Gracias

A la **Facultad de Química** porque aquí se preparan los mejores, porque descubrí tanto de mí, porque me preparó para lo que viene, porque conocí a los mejores profesores, que te motivan a querer seguir aprendiendo, porque se viven experiencias maravillosas, momentos inolvidables.

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

Al personal de la **USAI**:

Q. **Maricela Gutiérrez Franco** por los estudios de espectroscopia vibracional (IR).

Dr. **Marcos Flores Álamo** por los estudios estructurales de difracción de rayos X de monocristal.

M. en C. **Rosa Isela del Villar Morales** y Dra. **Minerva Monroy Barreto** por las mediciones de resonancia magnética nuclear

M. en C. **Nayeli López Balbiaux** y al M. en I. **Víctor Hugo Lemus Neri** por las determinaciones de análisis elemental

Al Dr. **Jesús Gracia Mora** y la Dra. **Susana Porcel García** por llevar a cabo la revisión de esta tesis.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	7
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1. Oro	3
2.1.1. Propiedades químicas del oro	3
2.1.2. Los efectos relativistas y el oro	4
2.1.3. Aurofilia	5
2.2. Polifluorotiolatos	7
2.3. Química supramolecular	9
2.3.1. Ensamblajes supramoleculares	11
2.4. Luminiscencia.....	11
3. ANTECEDENTES	15
3.1 Compuestos de dppp con Au	15
4. OBJETIVOS	18
5. EXPERIMENTAL	20
5.1.- Equipo y reactivos	20
5.1.1.- Equipos	20
5.1.2.- Reactivos	20
5.2.- Síntesis	21
5.2.1.- Materias primas	21
5.2.2.- Síntesis de los compuestos tipo $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\mu\text{-dppp})]$	22
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS	24
6.1. Resultados Generales	24
6.2 Compuesto 1 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$	25

6.3 Compuesto 2 [(Au ₂ (SC ₆ HF ₄) ₂ (μ-dppp))]	32
6.4 Compuesto 3 [Au ₂ (3,5-SC ₆ H ₃ F ₂) ₂ (μ-dppp)]	37
6.5 Compuesto 4 [Au ₂ (3,4-SC ₆ H ₃ F ₂) ₂ (μ-dppp)]	40
6.6 Compuesto 5 [Au ₂ (o-SC ₆ H ₄ F) ₂ (μ-dppp)]	43
6.7 Compuesto 6 [Au ₂ (<i>m</i> -SC ₆ H ₄ F) ₂ (μ-dppp)]	46
6.8 Compuesto 7 [Au ₂ (<i>p</i> -SC ₆ H ₄ F) ₂ (μ-dppp)]	52
6.9 Compuesto 8 [Au ₂ (SC ₆ H ₅ (<i>o</i> -CF ₃) ₂ (μ-dppp))]	56
6.10 Compuesto 9 [Au ₂ (SC ₆ H ₅ (<i>p</i> -CF ₃) ₂ (μ-dppp))]	60
6.11 Compuesto 10 [Au ₂ (SC ₆ H ₅ (3,5-CF ₃) ₂ (μ-dppp))]	63
6.12 Influencia de los polifluorotiolatos	66
6.12.1 Resonancia de ³¹ P	66
6.12. 3 Distancia P-Au	68
6.12.3 Luminiscencia	69
7 CONCLUSIONES	70
8 BIBLIOGRAFÍA	71
9 ANEXOS	79

ABREVIATURAS

		KJ	Kilo Joules
Å	Amstrong	mL	Mililitros
°C	Grados Celsius	mmol	milimol
CCF	Cromatografía en capa fina	nm	Nanómetros
CDCl ₃	Cloroformo deuterado	³¹ P	Fósforo-31
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano	Ph	Fenilo
cm ⁻¹	Número de onda.	ppm	Partes por millón
dppp	1.3- bis(difenilfosfino)propano	PPh ₃	Trifenilfosfina
¹⁹ F	Flúor-19	RMN nuclear	Resonancia magnética
Fig.	Figura	Rx	Rayos X
g	Gramos	s	segundos
h	Hora	S ₁	Singulete excitado primer estado vibracional
hrs.	Horas	S ₂	Singulete excitado segundo estado vibracional
¹ H	Hirógeno-1	SR	Tiolato
H ₂ O	Agua	SR _F	Fluorotiolato
Hz	Hertz	T. A.	Temperatura ambiente
IR	Infrarrojo	T ₁	Triplete excitado
J	Constante de acoplamiento	Uv-vis	Ultravioleta-visible

1. INTRODUCCIÓN

Siempre que se piensa en la existencia de algún tipo de interacción física o química lo asociamos con el hecho de que lo que interactúa es algo positivo y algo negativo, como un anión y un catión. Sin embargo, esto no se cumple siempre, existen ciertos casos donde dos cosas de la misma naturaleza tienen cierta interacción entre sí, por ejemplo: catión- catión o anión-anión.

Hubert Schmidbaur a lo largo de diversos trabajos, propios y de distintos investigadores, se dio cuenta de una recurrente interacción presente en compuestos de coordinación de oro(I) que provoca que estos compuestos se asocien en dímeros o polímeros. A esta interacción se le dio el nombre de aurofilia.

La aurofilia es la interacción que se da entre dos o más núcleos de oro cuando la distancia entre ellos es considerablemente menor a la suma de sus radios de Van der Waals, es decir, en un rango de 2.7 a 3.3 Å. Esta interacción se ha observado en otros átomos con configuración electrónica d^{10} .

Dicha interacción tiene gran impacto en las propiedades del material en el cual se encuentre, una de las propiedades que presentan los compuestos de oro(I) donde existe interacción aurofílica es la luminiscencia.

La aurofilia en conjunto con otras interacciones forman el campo de estudio de la llamada química supramolecular, esta nueva rama de la química se centra en las características de los materiales que tienen que ver con las interacciones que van más allá de la red covalente de la molécula.

Las estructuras supramoleculares de los compuestos de coordinación y, particularmente, de los compuestos de oro(I) se ven influenciadas por las características de los ligantes, en este trabajo se presenta el estudio de una serie de compuestos de coordinación con el ligante puente 1,3-bis(difenilfosfino)propano, y polifluorotiolatos, con la finalidad de estudiar los efectos de estos ligantes en las propiedades e interacciones supramoleculares que presentan.

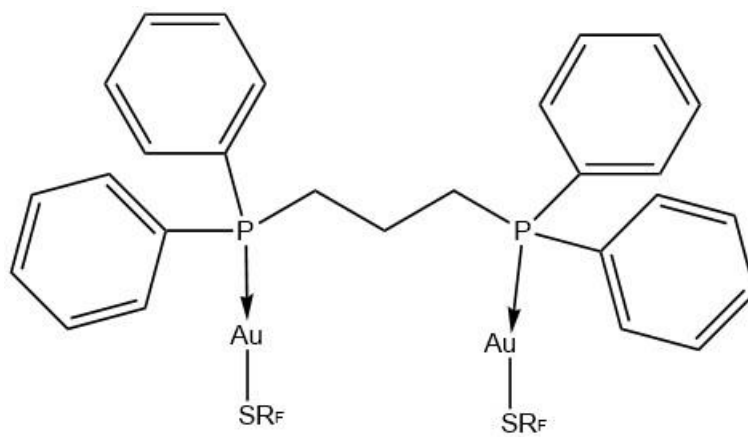


Fig. 1 Estructura general de los compuestos a sintetizar

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Oro

El oro es el primer metal que fue conocido por las civilizaciones. Su símbolo (Au) deriva del latín *aurum* que está relacionado con la diosa del amanecer Aurora. Muchas civilizaciones lo equipararon con dioses y frecuentemente lo utilizaron en su nombre y para su glorificación.⁹

Se le ha atribuido desde que se tuvo conocimiento de él al poder, a la belleza, y a la clase social alta. Utilizado principalmente en joyería y ornamenta, así como en productos electrónicos por ser un buen conductor eléctrico.

En estado nativo es un metal maleable, con alto punto de fusión (1063°C) y de ebullición (2966°C). En cuanto a sus propiedades elementales, tiene un número atómico de 79 y masa molar de 196.967 g/mol.

2.1.1. Propiedades químicas del oro

Es un metal químicamente estable, de los llamados metales nobles, aunque puede ser corroído por reacción con oxidantes fuertes. Generalmente se encuentra en estado de oxidación 1+ y 3+ con configuraciones electrónicas $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$ y $[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$ respectivamente. Las geometrías que adopta más frecuentemente son lineal, trigonal y tetraédrica.

El oro(I) es fácilmente polarizable, lo que lo hace un ácido blando, según la teoría de Pearson. Es, por lo tanto, susceptible a formar compuestos estables con bases blandas, tales como, las fosfinas, tiolatos y halogenuros de gran tamaño, por mencionar algunos.

El oro(I) forma complejos en su mayoría lineales, esto puede explicarse de acuerdo con la teoría de enlace de valencia dado que el oro tiene disponibles para hibridar los orbitales ns y np o ndz². Sin embargo, el oro(I) puede aceptar los ligantes adicionales para formar los complejos $[\text{AuL}_2]^+$, $[\text{AuL}_3]^+$ y $[\text{AuL}_4]^+$ adoptando la geometría lineal, trigonal y tetraédrica respectivamente.

2.1.2. Los efectos relativistas y el oro

Los efectos relativistas se presentan en átomos con alta carga nuclear efectiva, como los elementos del sexto periodo, donde los electrones son obligados a moverse en espacios cada vez más reducidos, soportando una mayor atracción nuclear y alcanzando una velocidad cercana a la de la luz, modificando las propiedades de los elementos¹⁰.

Los efectos relativistas provocan una contracción en los orbitales s y p, mientras que en los d y f provocan expansión, esto a su vez provoca, el aumento del número de oxidación en los metales más pesados, y un aumento de electronegatividad.

La contracción en los orbitales s y p varía de acuerdo con lo mostrado en la Fig. 2 en la cual es posible observar que debido a esta contracción el radio del orbital 6s es mínimo en el átomo de oro.

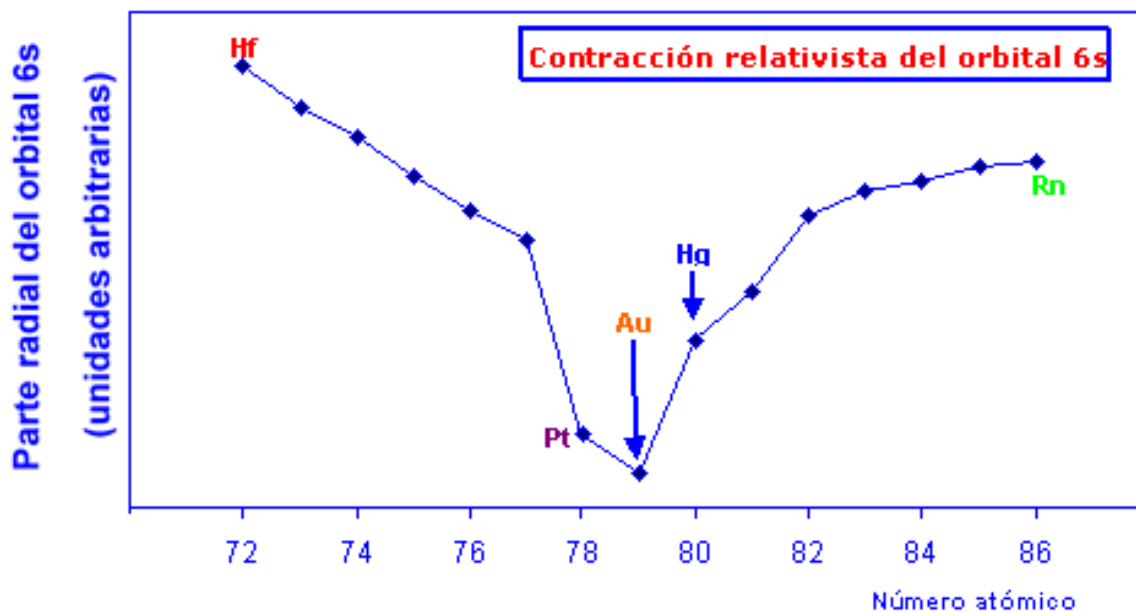


Fig. 2 Contracción relativista del orbital 6S

La contracción de los orbitales s y p provoca estabilización en los mismos, mientras que los d y f se desestabilizan debido a la expansión, generando un mejor traslape en estos orbitales, gracias a que disminuye la diferencia de energía entre ellos. Fig. 3

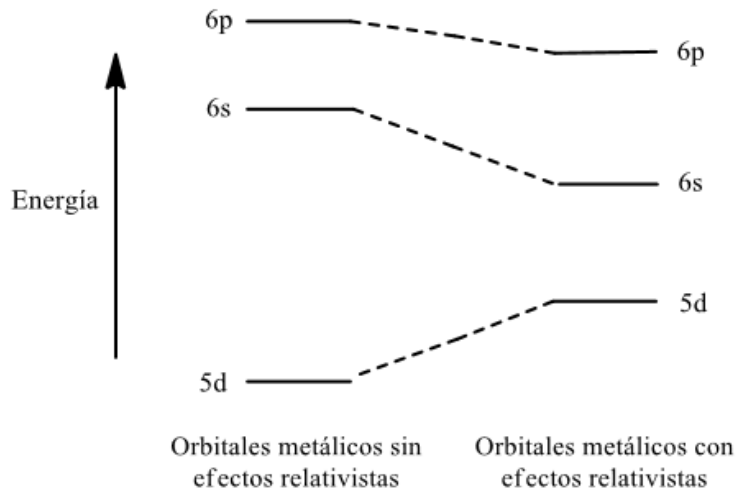


Fig. 3 Orbitales de frontera con y sin efectos relativistas

El color del oro es también una consecuencia de los efectos relativistas, ya que tiene una absorción en la frecuencia del azul y el violeta, la cual se atribuye a la transición de la banda 5d a la 6s¹¹, reflejando en la longitud de onda del rojo y el amarillo.

La longitud del enlace covalente en los que se ve involucrado el oro disminuye de manera importante respecto a sus análogos con plata, así como su radio covalente, contrario a lo que se esperaría, ya que según la tendencia general su radio covalente aumentaría por encontrarse en el sexto periodo de la tabla periódica.

2.1.3. Aurofilia

La aurofilia es la interacción que se da entre dos núcleos de oro, ya sea dentro de la misma molécula o en moléculas distintas. Los átomos de oro se aproximan a una distancia de entre 2.7 y 3.3 Å, el intervalo considera la distancia entre los átomos en oro metálico (2.88 Å) y la suma de los radios de Van Der Waals (3.3 Å).

Hubert Schmidbaur fue uno de los primeros en estudiar esta interacción y describe a la aurofilia como una interacción inesperada entre átomos de oro, ya que tienen configuración electrónica de capa cerrada y cargas eléctricas similares.¹²

La explicación que responde al por qué se da esta interacción es compleja, sin embargo, en una primera aproximación se puede establecer que, como consecuencia de los efectos relativistas, al haber desestabilización de los orbitales 5d del oro y a la vez estabilización de los orbitales 4s, existe la posibilidad de establecer una interacción donador-aceptor, entre esos pares de orbitales entre átomos de oro vecinos.

Esta interacción es comparable con el enlace de hidrógeno de acuerdo con distintos estudios experimentales, en términos de energía de enlace, siendo de entre 10 y 46 KJ/mol, mientras que el enlace de hidrógeno es de entre 4 y 60 KJ/mol, y es considerablemente más fuerte que las interacciones de Van der Waals.

El tipo de ligante que se utilice es relevante tanto por los efectos estéricos que pueden evitar la interacción, como por la modulación electrónica que se puede promover con ellos, en ese sentido, se han observado interacciones aurofilicas en compuestos con fosfinas, arsinas, y demás ligantes como cianuro, aminas, etc. Dependiendo del tipo de ligante se pueden favorecer distintos tipos de interacción, entre las que se encuentran:

- Interacción *no soportada*, como se observa en la Fig. 4 se da generalmente cuando se tiene dos ligantes monodentados, y con poco impedimento estérico, para proveer una interacción intermolecular, así, se pueden formar cadenas poliméricas sostenidas por la interacción entre los átomos de oro.
- Interacción *semi-soportada*, se da con ligantes polidentados donde se favorece la interacción aurofilica, de forma intramolecular, donde los dos átomos de oro están unidos a un mismo ligante puente.
- Interacción *totalmente soportada*, 2 o más ligantes fuerzan la interacción aurofilica, uniendo a los átomos de oro que interactúan.



Fig. 4 Tipos de interacciones aurofilicas.

En algunos casos, a pesar de la presencia de ligantes puente, puede no existir interacción semi-soportada entre los átomos de oro, existiendo entonces interacción no soportada con átomos de oro de moléculas vecinas, como se muestra en la Fig. 5

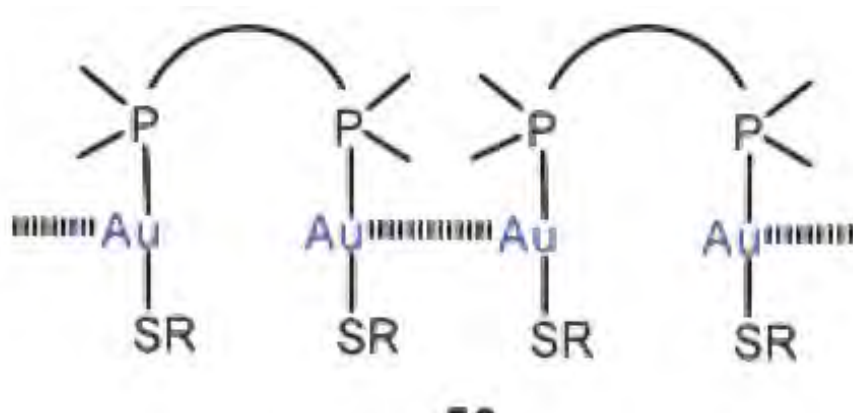


Fig. 5 Interacción no soportada con presencia de ligante puente

2.2. Polifluorotiolatos

El tiolato es un ligante aniónico derivado del tiol, donde el azufre es donador de densidad electrónica, es una base blanda, que permite formar enlaces favorecidos con el oro.

Los tiolatos son ampliamente utilizados en la química de coordinación por su gran versatilidad, donde, si se varían los sustituyentes en el anillo aromático, con átomos de flúor (Fig. 6), por ejemplo, modifica las propiedades del tiolato y, a su vez, las propiedades del compuesto donde se encuentre. La presencia de átomos de flúor influye en la basicidad y por lo tanto la electronegatividad del tiolato. Esta última aumenta conforme el número de átomos de flúor crece.

La polarización de la densidad electrónica de la nube π en el bencentiolato por la presencia de átomos de flúor, que son muy electronegativos, favorece la retro-donación hacia el átomo de azufre por parte del metal.

Tanto la electronegatividad del grupo tiolato como su carácter aceptor π pueden entonces ser modificados regularmente mediante la adición de átomos de flúor a la estructura del ligante (Fig. 6). Estas modificaciones pueden verse reflejadas en la modulación de propiedades de los compuestos que los contienen.



Fig. 6 Ejemplos de polifluorotioltos.

Propiedades de las sustancias relacionadas con el entorno electrónico de centros metálicos en compuestos de coordinación pueden modificarse mediante el uso de estos ligantes. Así por ejemplo se puede favorecer el que se establezcan interacciones aurofílicas u otro tipo de contactos supramoleculares o que exista comportamiento luminiscente en compuestos de oro.

2.3. Química supramolecular

Definida como: “*la química más allá de la molécula*”, la química supramolecular estudia las interacciones intermoleculares, yendo más allá del enlace covalente, que estudia la química molecular. Dichas interacciones proveen de ensambles complejos e interesantes que se sostienen de interacciones no covalentes.

Estas interacciones se caracterizan por darse a distancias típicamente mayores a los enlaces covalentes, pero menor que las distancias interatómicas de Van der Waals. Menos fuertes que un enlace covalente pero lo suficientemente fuertes para formar polímeros mediante interacciones como la aurofilia o distorsionar la orientación de los átomos en la molécula.

Entre las interacciones supramoleculares más importantes se encuentran:

- Enlace de hidrógeno

Representa una interacción dipolo-dipolo entre un donador de protón, un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo, como N, C, O (Fig. 7), que repercute en una carga parcial positiva en el hidrógeno, y aceptores de protón, átomos electro aceptores con los que interactúa la carga parcial positiva del hidrógeno⁹

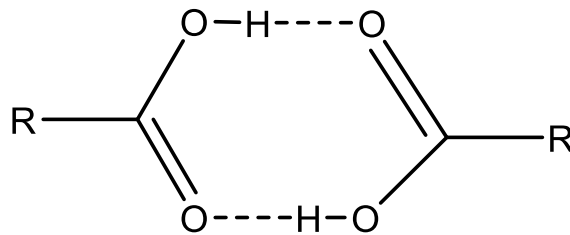


Fig. 7 Ejemplo de enlace puente de hidrógeno.

- Apilamientos π

Ocurre entre anillos aromáticos donde generalmente uno es rico en electrones y el otro pobre en electrones.

Hunter y Sander en 1990 propusieron un modelo basado en interacciones electrostáticas y Van der Waals que explica las diferentes geometrías observadas en algunos sistemas π .⁹

Los compuestos aromáticos poseen una ligera polarización en los enlaces C-H resultando en una ligera carga negativa en el centro del anillo en relación con la ligera carga positiva de los hidrógenos del borde de la molécula, lo cual puede introducir dipolos moleculares, se considera como negativa la nube de electrones π del sistema conjugado, mientras que la positiva es la estructura σ de la molécula vecina, siendo así la fuente de direccionalidad en las interacciones aromáticas.

Partiendo de esto existen tres principales tipos de interacción π : cara a cara y borde a cara, y donde los dos sistemas cara-cara son paralelos, pero no desplazados, lo cual resulta en interacciones repulsivas siendo poco favorecida. Fig. 8

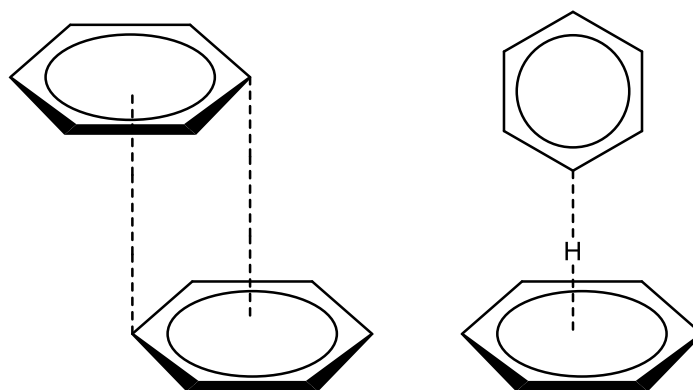


Fig. 8 Principales tipos de interacción π

Los sistemas heteroaromáticos con O, N y S incorporados en la estructura son más propensos a presentar estas interacciones, debido a que se observa un incremento en la deslocalización de electrones en el sistema y se favorecen las conformaciones desplazadas.

2.3.1. Ensamblas supramoleculares

Los ensambles en la química supramolecular consisten en la agregación espontánea de dos o más especies, para construir una estructura más grande y compleja. Estos ensambles supramoleculares o auto ensambles generalmente se mantienen unidos mediante interacciones no covalentes.

La importancia de estos sistemas auto ensamblados radica en que un gran número de ellos poseen características muy interesantes, tales como, que proveen de coloración de larga duración, en la actualidad algunos de ellos son empleados como modelos futuros de máquinas o dispositivos moleculares a nivel nanométrico. Siendo las estructuras más representativas e importantes los catenanos y rotaxanos. Fig. 9

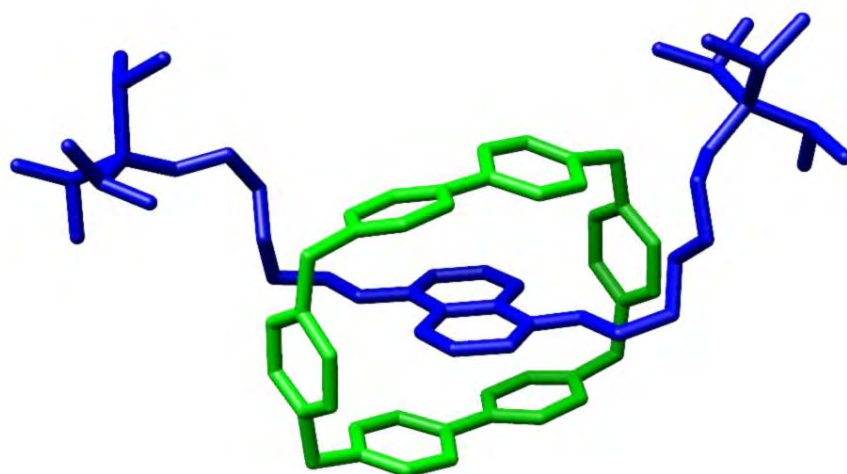


Fig. 9 Estructura cristalina de un rotaxano.

2.4. Luminiscencia

La luminiscencia es una emisión de fotones (ultravioleta, visible o infrarrojo) de una especie electrónicamente excitada. En este caso se hablará de la fotoluminiscencia, donde la excitación se debe a la absorción de luz.

Existen dos tipos de fotoluminiscencia:

1. Fluorescencia. Es donde la molécula se relaja de un estado excitado singulete (los electrones tienen orientación de espines opuestas), por lo tanto, la velocidad de decaimiento, es decir, la velocidad con que la intensidad de emisión inicial decaiga a su valor inicial es muy rápida, y como consecuencia, el tiempo de vida media de esta emisión es de alrededor de 10^{-9} s.
2. Fosforescencia. Es un fenómeno por el cual la molécula se relaja de un estado excitado triplete (los electrones tienen la misma orientación de espines) dando una velocidad de decaimiento menor, haciendo que el tiempo de vida media de la emisión sea de 10^{-3} - 10^{-2} s.

Cuando un átomo absorbe energía ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado resultando en una nueva configuración electrónica¹³. Cuando una molécula es excitada los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía y de acuerdo con las distintas configuraciones posibles se pueden formar diversos estados excitados.

Si los electrones toman la misma orientación del espín que tenían en el estado fundamental el espín resultante es cero y el estado excitado se llama singulete, si el espín tiene un valor total igual a 1 el estado excitado se denomina triplete (Fig. 10).

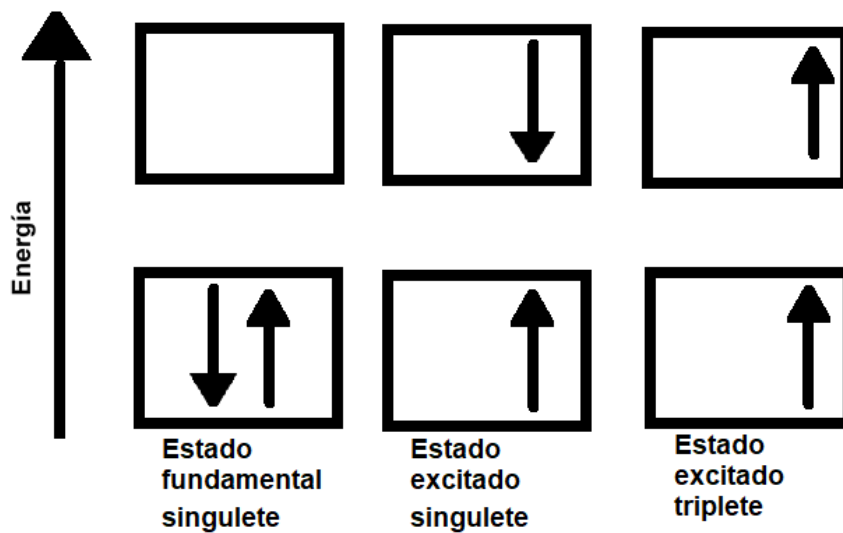


Fig. 10 Representación de la orientación de los espines.

La transición del estado excitado triplete es prohibido según el principio de exclusión de Pauli, por lo que el estado triplete tarda más en regresar al estado fundamental, mientras que la transición del estado singulete es permitida y por lo tanto llega más rápido al estado fundamental, dando la diferencia de velocidades característico de cada tipo de emisión.

Una buena explicación de dichos fenómenos es el diagrama de Jablonski (Fig. 11), el primer proceso es la absorción de radiación electromagnética que excita un electrón desde el estado fundamental S_0 hasta un estado excitado S_1 pudiendo llegar a un estado excitado mayor S_2 . Del nivel vibracional más alto ocurre un proceso de relajación vibracional, donde se va del nivel vibracional mayor al estado fundamental, una vez que esto ocurre la molécula se relaja del estado excitado a un nivel vibracional del estado fundamental, en un proceso de fluorescencia. Si, por el contrario, primero decae a un estado excitado T_1 , por un proceso de cruzamiento intersistema, para posteriormente relajarse a un nivel vibracional del estado fundamental, se genera el proceso de fosforescencia.

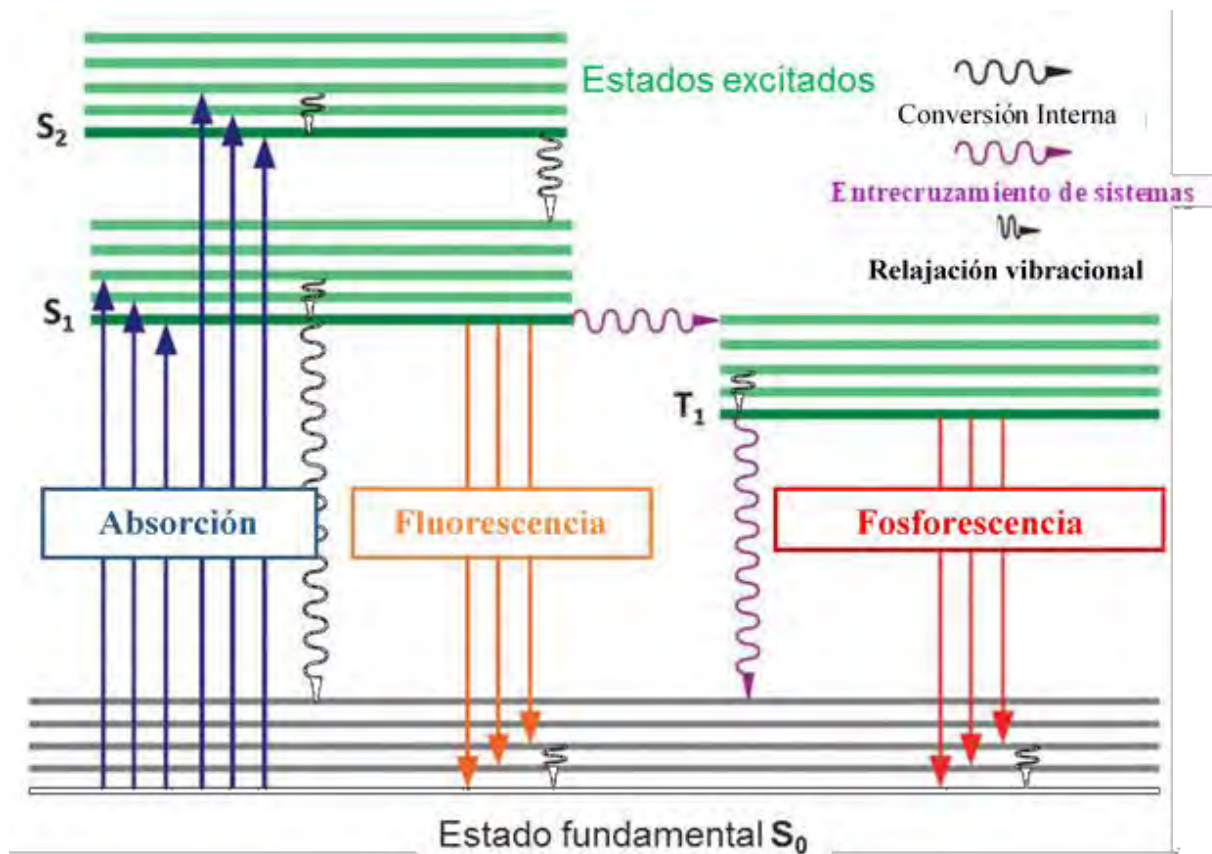


Fig. 11 Diagrama de Jablonski

A partir de que en 1970 Dori y colaboradores descubrieran la luminiscencia del compuesto tricoordinado de oro $[\text{AuCl}_2(\text{PPh}_3)]$ el número de investigadores que estudian este tema se incrementó, así como el número de compuestos sintetizados.¹⁴

La luminiscencia puede originarse por los ligantes alrededor del átomo de oro o por la presencia de interacciones metal-metal, como la aurofilia. Mas específicamente puede ser producida por las transiciones entre orbitales del centro metálico exclusivamente, en orbitales de los ligantes, usualmente orbitales π , o en transiciones involucrando ambos, metales y ligantes, donde pueden actuar como aceptores o donadores de densidad electrónica. Estas son las responsables de las emisiones encontradas en diversos compuestos luminiscentes de oro, apareciendo en un rango entre 500 y 700 nm

En la búsqueda de emisores más eficientes basados en compuestos de coordinación de oro, el estudio de los efectos electrónicos y estéricos de los ligantes sobre el centro metálico resultan de interés, pues a través de la racionalización de estos efectos es posible construir estrategias que permitan generar compuestos con las características electrónicas y estructurales óptimas para la generación de este tipo de materiales. En este sentido, los compuestos aquí estudiados aportan información relevante a este respecto.

3. ANTECEDENTES

3.1 Compuestos de dppp con Au

El compuesto $[(AuCl)_2(\mu-dppp)]$ fue sintetizado previamente por Wolfgang Kaim y colaboradores ¹ y en dicho compuesto se observaron interacciones aurofílicas, con una distancia Au-Au de 3.316 Å formando cadenas poliméricas.

El $[(Au)_2(\mu-dppp)]^{2+}$ es utilizado de manera general para la construcción de metalociclos con distintos aniones tal como menciona Asako Igashira-Kamiyama y colaboradores ² quienes utilizaron como anión $NiCl_4$, el compuesto sintetizado no presenta interacción aurofílica, sin embargo si se presenta interacción Au-Cl, como se muestra en la Fig. 12

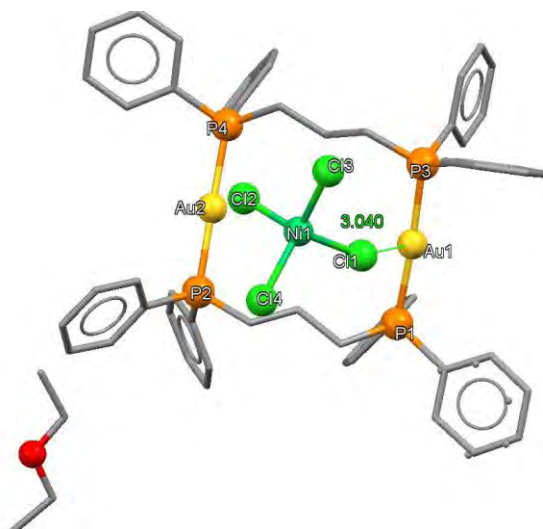


Fig. 12 Estructura de RX del compuesto $[Au_2(C_{27}H_{26}P_2)_2][NiCl_4] \cdot C_4H_{10}O$

En los distintos trabajos relacionados con la dppp³⁻⁵ se logra ver que la interacción aurofílica se da entre átomos de moléculas vecinas, y los compuestos sintetizados forman ensamblajes supramoleculares interesantes como los que se muestran en la figura 2, donde Monserrat Ferre y colaboradores ⁶

Con el uso de ditiocarbomatos y ligantes como la dppp se logró sintetizar compuestos con actividad anticancerígena⁷, aunque el ligante dppe presenta mayor actividad que con la dppp se logra ver que éste ligante tiene puede ser utilizado para una gran variedad de aplicaciones. Fig. 13

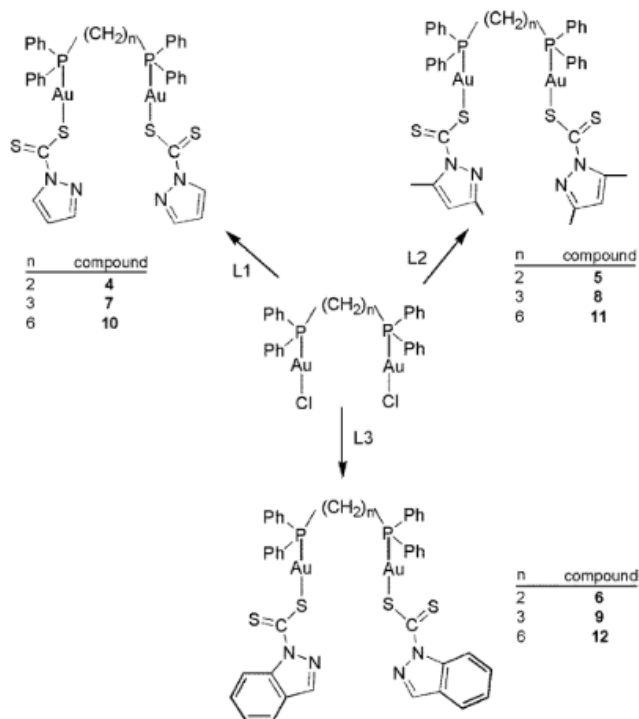


Fig. 13 Esquema de reacción del uso de ditiocarbomatos con dppp

El uso de pirazolatos en el trabajo de Ahmed A. Mohamed y colaboradores⁸ como aniones provocan que en los compuestos sintetizados sean luminiscentes y presenten interacción aurofilica, sin embargo, no atribuyen la luminiscencia a la interacción Au-Au sino más bien a la transferencia de carga del ligante al metal.

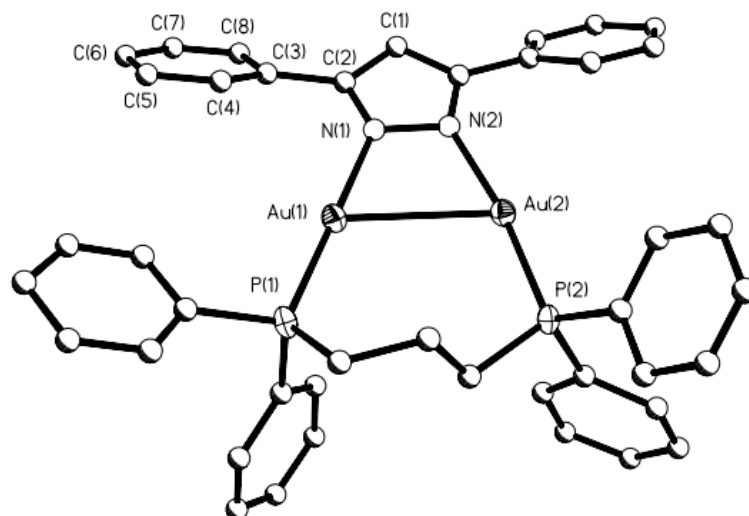
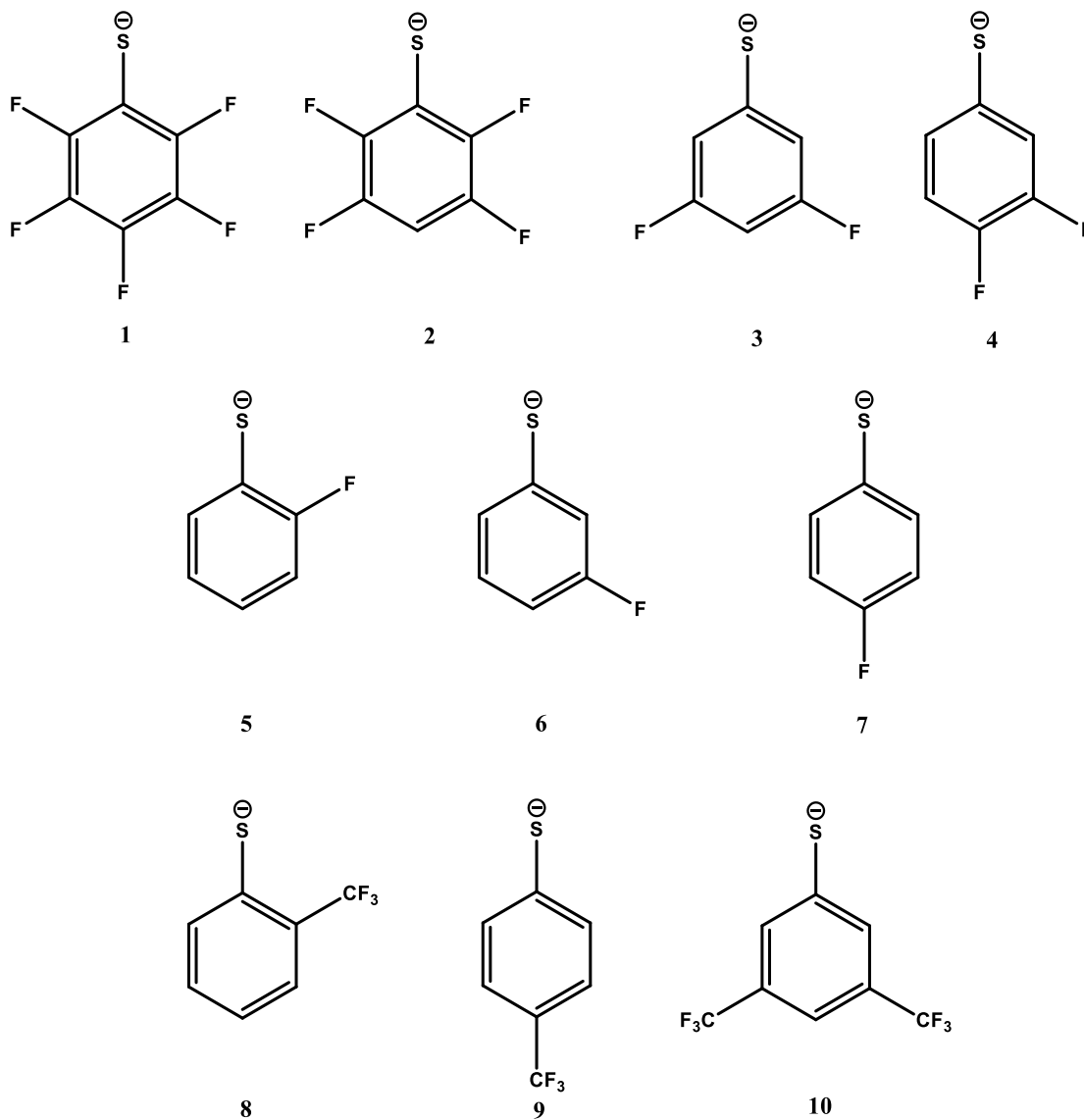


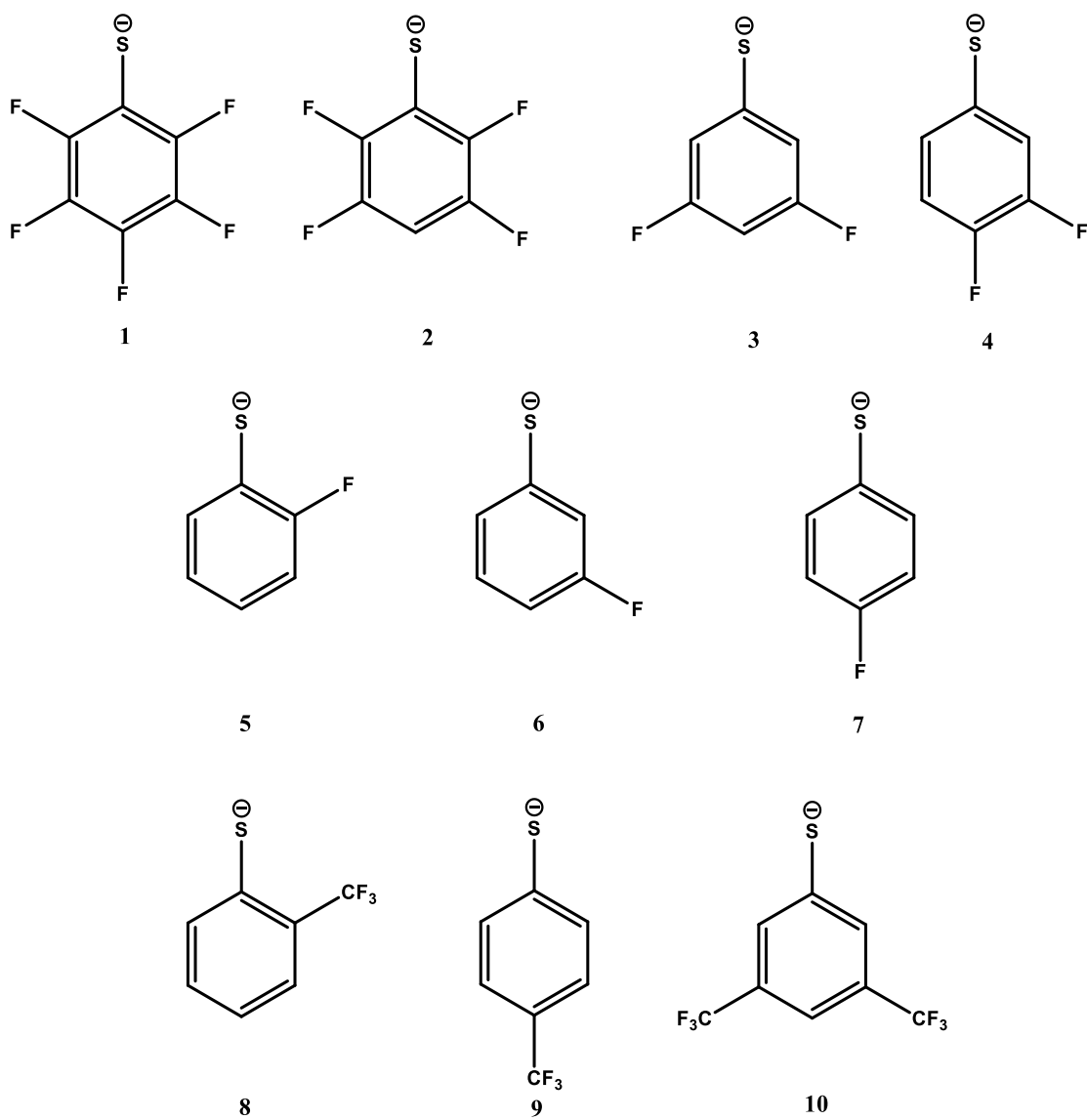
Fig. 14 Estructura cristalina del compuesto $[(dppp)-Au(\mu-3,5-Ph_2pz)]NO_3$ 50% de probabilidad

4. OBJETIVOS

Sintetizar una serie de compuestos con 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) y fluorotiolatos (SR_F) con fórmula general: $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\mu\text{-dppp})]$. Mostrados en el



- Esquema 1.
- Caracterizar dichos compuestos con diversas técnicas analíticas tales como: espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y ^{31}P , análisis elemental, RX de monocristal y espectroscopía Uv-Vis.
- Analizar las interacciones supramoleculares observadas en las estructuras cristalinas de los compuestos y la influencia de los ligantes sobre ellas.



Esquema 1 Estructura de los polifluoriotiolatos a utilizar (SR_F)

5. EXPERIMENTAL

5.1.- Equipo y reactivos

5.1.1.- Equipos

Los estudios realizados se llevaron a cabo, con el apoyo de la en la Unidad de Servicios de Apoyo para la Investigación y la industria de la Facultad de Química (USAI)

La RMN se llevó a cabo en CDCl_3 en un espectrómetro de 9.4 T Marca Varian Modelo VNMRS. Sonda Broad Band Switchable de dos canales de radiofrecuencia ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$) ($^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$) Sonda de Detección Indirecta de dos canales de radiofrecuencia (^1H) ($^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$).

El análisis elemental se llevó a cabo en un Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS. Cistina como compuesto de calibración.

La espectroscopía Infrarrojo se obtuvo por Reflectancia Total Atenuada (ATR) en un espectrofotómetro de FTIR Spectrum RXI de Perkin-Elmer

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

Las mediciones de luminiscencia se llevaron a cabo en un espectrofluorómetro Horiba Fluorolog en película depositada sobre un cristal del cuarzo a temperatura ambiente.

5.1.2.- Reactivos

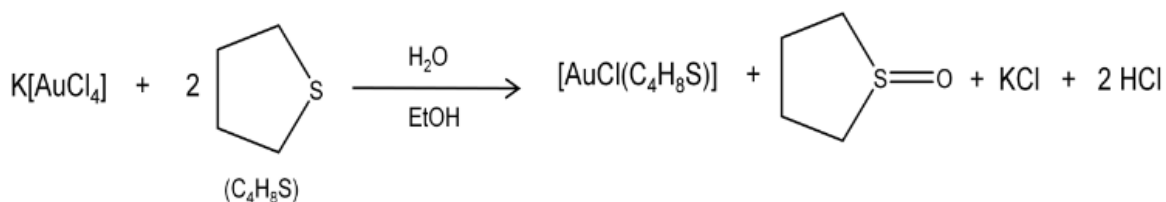
Todos los disolventes fueron obtenidos comercialmente y utilizados sin ningún tratamiento previo. La 1,3-bis(difenilfosfino)propano y el $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ fueron obtenidos de sigma Aldrich y usados sin ningún tratamiento previo.

5.2.- Síntesis

5.2.1.- Materias primas

5.2.1.1.- Síntesis de [AuCl(C₄H₈S)]

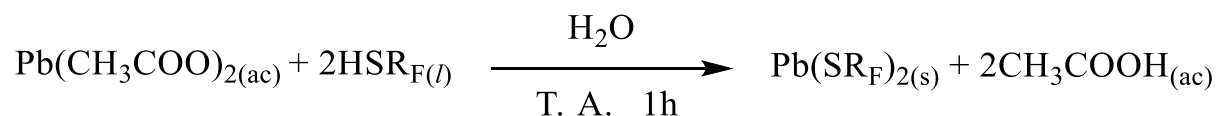
La síntesis se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado¹⁵, siguiendo la reacción del esquema 1 y de la siguiente manera: en un matraz bola de 100 mL se colocaron 5 g (13.22 mmol) de K[AuCl₄] disueltos en 10 mL de agua destilada y 40 mL de etanol, con agitación magnética a temperatura ambiente, se añadió gota a gota 2.8 mL (31.75 mmol) de tetrahidrotiofeno (C₄H₈S), al añadirlo se forma un precipitado color blanco, el cual se filtró al vacío y se lavó con etanol. Rendimiento: 90%.



Esquema 2 Reacción para la obtención de [AuCl(C₄H₈S)]

4.2.1.2 Síntesis de polifluorotiolatos

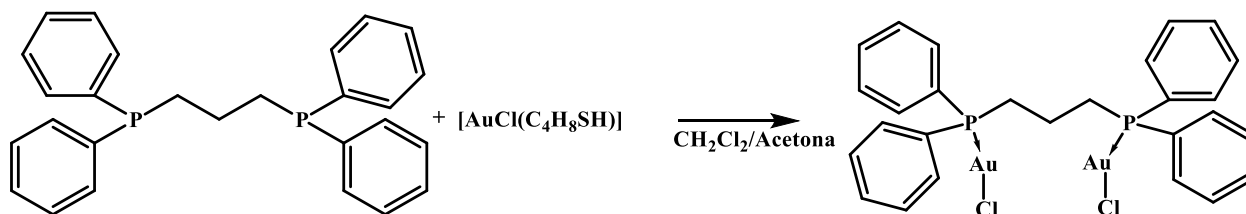
La síntesis de los polifluorotiolatos de plomo del tipo Pb(SR_F)₂ se llevó a cabo, de acuerdo con el método de síntesis reportado.⁸ La reacción es la siguiente:



Debe considerarse que los tioles y tiolatos de plomo tienen un olor característico muy fuerte por lo que se debe trabajar en la campana, además de tener cuidado debido a la toxicidad de los derivados de plomo.

4.2.1.3 Síntesis de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-dppp})]$

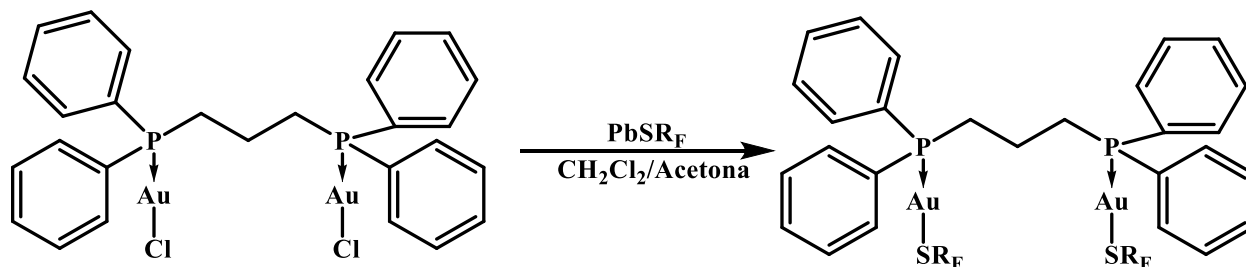
Partiendo del compuesto $[\text{AuCl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]$ se llevó a cabo la síntesis del precursor.



Esquema 3 Reacción para la obtención de $[(\text{AuCl})_2(\mu\text{-dppp})]$

En un matraz bola de 100 mL se colocaron 1.3 g (3.15 mmol) de dppp y 2.02 g (6.3 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]$ en 30 mL de una mezcla 1:1 de CH_2Cl_2 y acetona, con agitación magnética a temperatura ambiente durante 12 hrs. Una vez confirmado el fin de la reacción mediante una CCF, se redujo el volumen y con un exceso de hexano se obtuvo un precipitado color blanco ($[(\text{AuCl})_2(\text{dppp})]$), se lavó con hexano y se dejó secar. Rendimiento 93 %.

5.2.2.- Síntesis de los compuestos tipo $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\mu\text{-dppp})]$.



Esquema 4 Reacción general para la obtención de los diversos compuestos tipo: $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\mu\text{-dppp})]$.

Todos los compuestos fueron sintetizados con fórmula general $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\mu\text{-dppp})]$ de forma similar, por lo cual sólo se describirá a detalle la síntesis del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$.

En un matraz bola de 50 mL se colocaron 0.21 g (0.24 mmol) de $[(AuCl)_2(dppp)]$ y 0.17 g (0.24 mmol) de $Pb(SC_6F_5)_2$ disueltos en 20 mL de una mezcla 1:1 de CH_2Cl_2 y acetona, con agitación constante a temperatura ambiente durante 24 hrs. Una vez corroborado el fin de la reacción mediante CCF se retiró mediante filtración el precipitado formado ($PbCl_2$). Se redujo el volumen de la disolución resultante hasta ~2 mL y se agregó hexano en exceso para la obtención del producto en forma de un precipitado blanco que se filtró y se secó al vacío. Rendimiento 75%

A continuación, se muestra una tabla con la cantidad de reactivos utilizada en la síntesis de los compuestos y el rendimiento de cada una de las reacciones.

Compuesto	Cantidad de reactivos				Rendimiento (%)
	$[(AuCl)_2(dppp)]$		$Pb(SR_F)_2$		
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	
$[Au_2(SC_6HF_4)_2(\mu-dppp)]$	0.22	0.25	0.14	0.25	76.5
$[Au_2(3,5-SC_6H_3F_2)_2(\mu-dppp)]$	0.23	0.27	0.13	0.27	91.6
$[Au_2(3,4-SC_6H_3F_2)_2(\mu-dppp)]$	0.23	0.27	0.13	0.27	91.87
$[Au_2(o-SC_6H_4F)_2(\mu-dppp)]$	0.24	0.28	0.12	0.28	66.91
$[Au_2(m-SC_6H_4F)_2(\mu-dppp)]$	0.24	0.28	0.12	0.28	72.83
$[Au_2(p-SC_6H_4F)_2(\mu-dppp)]$	0.24	0.28	0.12	0.28	80
$[Au_2(SC_6H_5(o-CF_3))_2(\mu-dppp)]$	0.22	0.28	0.15	0.28	87
$[Au_2(SC_6H_5(p-CF_3))_2(\mu-dppp)]$	0.22	0.28	0.15	0.28	79
$[Au_2(SC_6H_5(3,5-CF_3))_2(\mu-dppp)]$	0.20	0.23	0.16	0.23	66

Tabla 1 Cantidad de reactivos utilizados y rendimiento.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Resultados Generales

En la siguiente tabla se muestran los resultados de análisis elemental para cada compuesto, así como su punto de fusión.

Compuesto	Análisis elemental experimental			Análisis experimental teórico			%Error			Punto de fusión (°C)
	%C	%H	%S	%C	%H	%S	%C	%H	%S	
[Au ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (μ-dppp)]	39.2	1.6	4.8	38.9	2.2	5.3	0.64	27.2	9.43	193-195
[Au ₂ (SC ₆ HF ₄) ₂ (μ-dppp)]	40.3	2.1	5.4	40.1	2.4	5.6	0.49	12.5	3.6	171-173
[Au ₂ (3,5-SC ₆ H ₃ F ₂) ₂ (μ-dppp)]	42.5	2.4	5.52	42.7	2.9	5.85	0.47	17.2	5.64	141-143
[Au ₂ (3,4-SC ₆ H ₃ F ₂) ₂ (μ-dppp)]	43.5	2.4	5.59	42.7	2.9	5.85	1.87	17.2	4.4	74-76
[Au ₂ (<i>o</i> -SC ₆ H ₄ F) ₂ (μ-dppp)]	45.5	3.1	5.2	44.2	2.4	6.0	2.94	29.2	13.3	-----
[Au ₂ (<i>m</i> -SC ₆ H ₄ F) ₂ (μ-dppp)]	44.1	3.0	5.7	44.2	3.2	6.0	0.22	6.25	5.0	168-170
[Au ₂ (<i>p</i> -SC ₆ H ₄ F) ₂ (μ-dppp)]	44.3	2.4	5.6	44.2	3.2	6.0	0.23	25.0	6.7	178-180
[Au ₂ (SC ₆ H ₅ (<i>o</i> -CF ₃) ₂ (μ-dppp)]	42.5	2.3	4.95	42.4	2.9	5.5	0.29	20.7	10	121-124
[Au ₂ (SC ₆ H ₅ (<i>p</i> -CF ₃) ₂ (μ-dppp)]	43.0	2.51	4.99	42.4	2.9	5.5	1.41	12.4	9.27	158-160
[Au ₂ (SC ₆ H ₅ (3,5-CF ₃) ₂ (μ-dppp)]	38.5	2.1	4.1	39.8	2.49	4.94	3.26	15.6	17	125-128

Tabla 2 Resultados generales de los compuestos sintetizados

En análisis elemental de manera general coincide con lo esperado, teniendo una diferencia menor o igual a 0.5, lo cual respalda la pureza de los compuestos. Sin embargo, el compuesto [Au₂(*o*-SC₆H₄F)₂(μ-dppp)] presenta variaciones un poco mayores que indican que el compuesto presenta un menor grado de pureza, estas impurezas no fueron claramente detectables en otros análisis.

6.2 Compuesto 1 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$

- IR

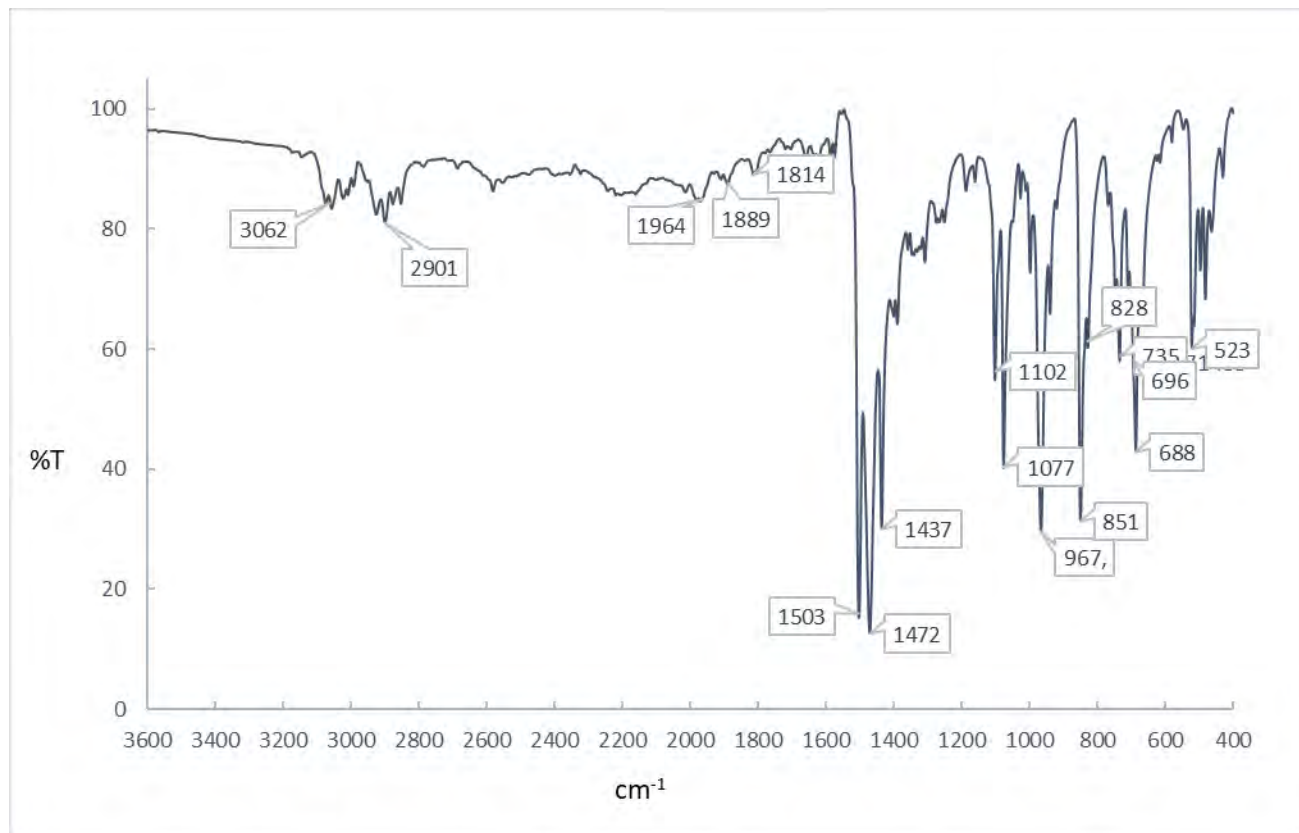


Fig. 15 Espectro de IR del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro de IR (Fig. 15) se presentan bandas intensas entre 1500 y 400 cm^{-1} que son muestra de la existencia de vibración de un enlace C-F, debido a la gran polaridad del enlace. Las señales en 3062 y 2901 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los metilenos de la fosfina, además se observan en 1472 cm^{-1} y en 1437 cm^{-1} las bandas de torsión de los anillos aromáticos y en 735 cm^{-1} las bandas de torsión de los metilenos. Se observan bandas atribuidas a los sobretonos de los aromáticos, entre 1964 y 1814 cm^{-1} , y la banda de confirmación en 851 y 828 cm^{-1} .

Por otro lado, en 967 y 851 cm^{-1} aparece la banda debida a la vibración C-F y entre 1500 y 400 cm^{-1} las bandas características de las deformaciones de los tiolatos.

- RMN

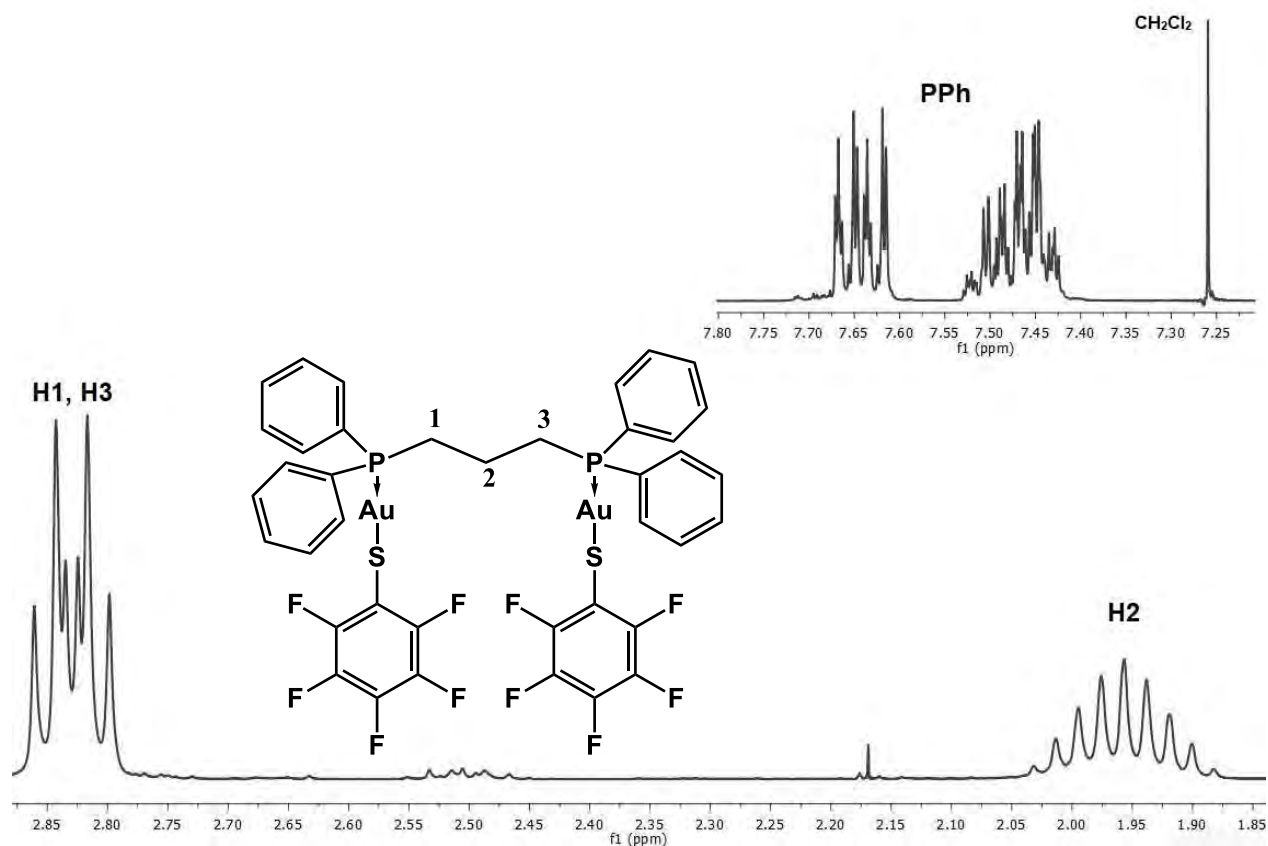


Fig. 16 Espectro de ^1H -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro de ^1H -RMN (Fig. 16) se observan dos señales, la primera de ellas a 2.83 ppm que corresponde a un doble de triples, con $^2J_{\text{H-P}} = 10.5 \text{ Hz}$ y $^3J_{\text{H-H}} = 7.2 \text{ Hz}$ esta señal integra para 4H por lo tanto se puede asignar a los metilenos 1 y 3 de la fosfina, la segunda en 1.87 ppm tiene apariencia de un nonaplete, sin embargo, esta señal corresponde al metileno central (H2), que presenta acoplamiento con los hidrógenos vecinales y con los fósforos en un sistema AB_4X_2 , las señales de acoplamiento no pueden ser asignadas en el espectro, la primera señal integra para el doble que la segunda, concordando con el número de hidrógenos de los metilenos.

*Nota. Este tipo de sistema se repetirá en los siguientes compuestos, por lo que sólo se especificarán las constantes de acoplamiento.

A mayor desplazamiento se observan dos señales de alta multiplicidad, en 7.63 y 7.48 ppm, éstas señales se deben a los hidrógenos de los anillos aromáticos de la fosfina.

En el espectro de ^{31}P -RMN (Fig. 14) se observan dos señales, la señal más intensa es debida a los 2 fósforos equivalentes de la fosfina, mientras que la otra, se debe al óxido de la fosfina formado por la descomposición lenta del compuesto en disolución.

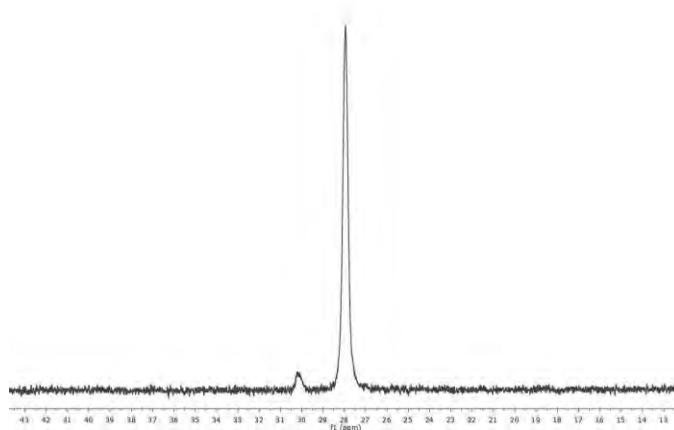


Fig. 17 Espectro de ^{31}P -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro de ^{19}F , véase Fig. 18, se observan 3 señales, correspondientes a los 3 tipos de flúor presentes en el bencentiolato. La primera señal multiplete (F_A) localizada a -135.32 ppm con apariencia de doble de dobles, corresponde al flúor en posición orto al azufre, se asigna, porque el flúor (F_A) se acopla primeramente al flúor en posición *meta* al azufre (F_B) generando una señal doblete, sin embargo, en posición *para* a él, tiene a al segundo flúor (F_B) con el que también se acopla, pero con una constante de acoplamiento menor, además se acopla con los flúor *meta* a él, generando el ensanchamiento de la señal. Por ello las constantes de acoplamiento no pueden ser medidas con exactitud.

La señal ubicada en -166.8 ppm (F_B) corresponde al flúor en posición meta al azufre, es un multiplete debido a que se acopla con los otros átomos de flúor del sistema aromático, con constantes de acoplamiento difíciles de asignar.

Por último, la señal en -165.24 ppm (F_C) es un triplete ancho, correspondiente al flúor en posición para al azufre esta señal tiene un ligero ensanchamiento debido a que, además de acoplarse con los hidrógenos F_B se acopla también con los hidrógenos F_A , con una constante de acoplamiento menor.

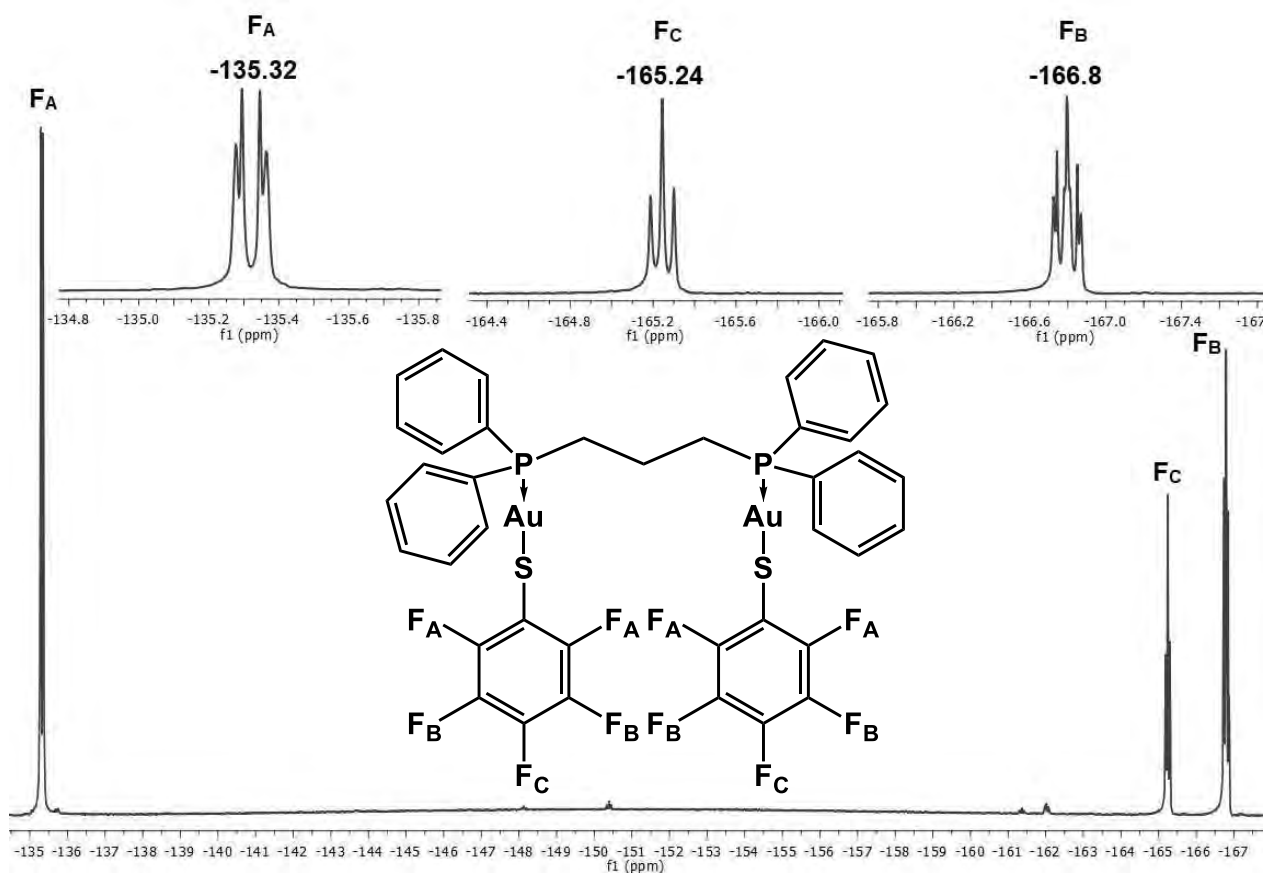


Fig. 18 Espectro de ^{19}F -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$

- Difracción de RX de monocristal

Los cristales del compuesto se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. Arrojo la estructura mostrada en la Fig. 19.

En la Fig. 20 se puede observar la presencia de interacción aurofilica con una distancia es de 3.092 \AA , y es menor a la suma de los radios de Van der Waals, a su vez se observa que los ángulos P-Au-S, 173.69° (Au1) y 175.72° (Au2) indicando una geometría prácticamente lineal.

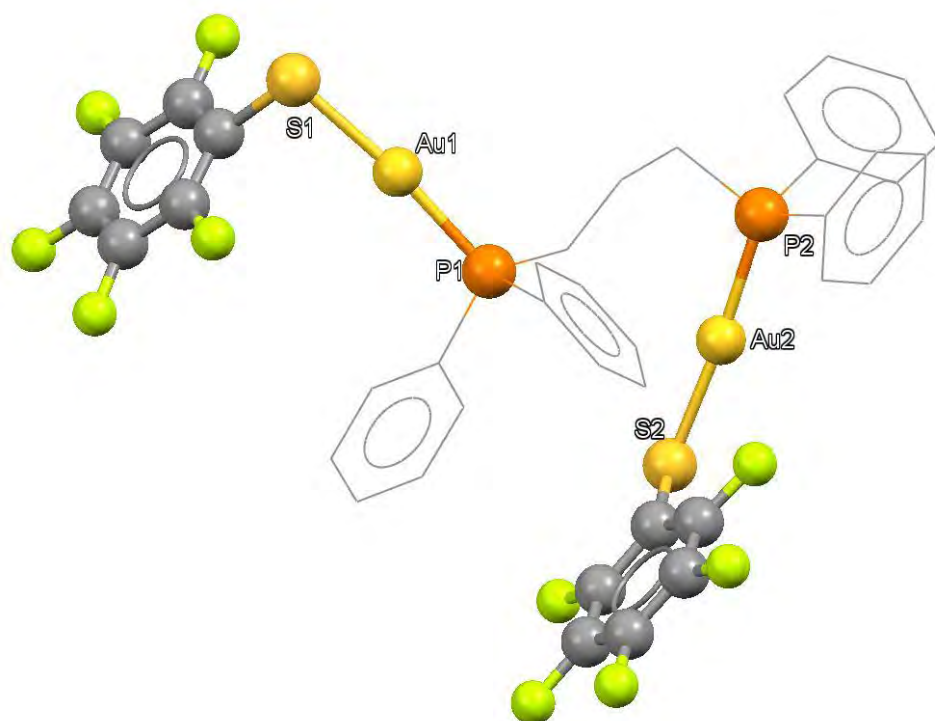


Fig. 19 Estructura de RX de monocristal del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$

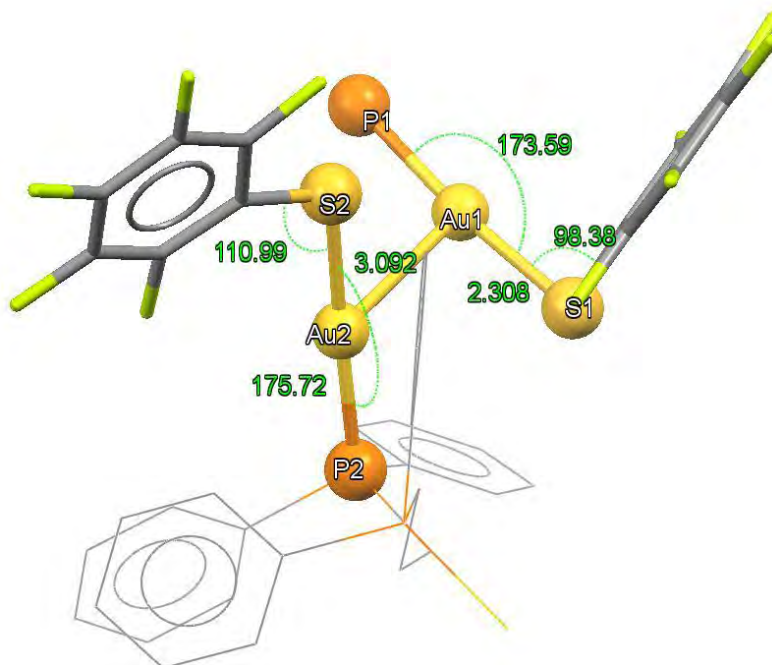


Fig. 20 Distancias y ángulos del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$

Sin embargo, el hecho de que no sean completamente lineales tiene que ver con las interacciones supramoleculares que se presentan la molécula (Fig. 21) donde se observa la interacción entre anillos aromáticos de moléculas vecinas generando una interacción de acoplamiento π del tipo, cara – cara desplazados, que provoca la distorsión de uno de los tiolatos.

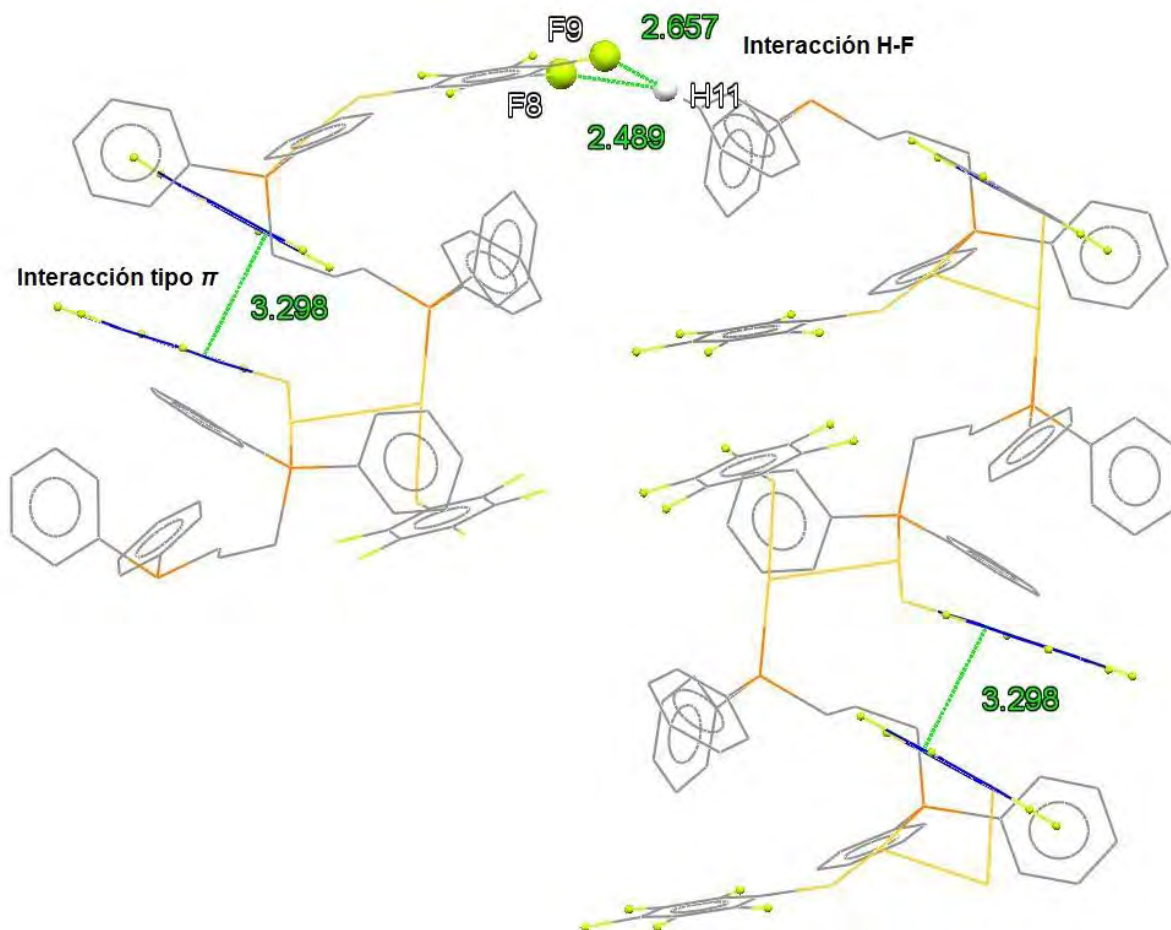


Fig. 21 Interacciones tipo π del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$

Por otro lado, en el empaquetamiento se observa una interacción entre 2 átomos de flúor (con etiquetas 4 y 5) de moléculas vecinas, generando la distorsión del otro tiolato, con una distancia de 2.847 Å, véase Fig. 22. Este tipo de interacción, enlace de halógeno, es poco frecuente entre átomos de flúor, aunque es característica de los compuestos que contienen a los halógenos más pesados.

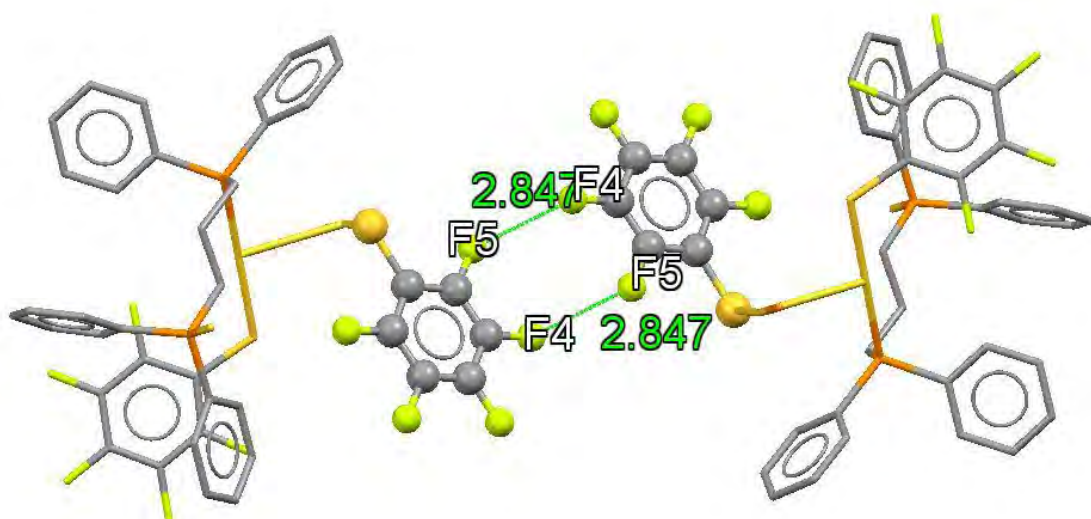


Fig. 22 Interacción entre 2 átomos de flúor

6.3 Compuesto 2 [(Au₂(SC₆HF₄))₂(μ-dppp)]

- IR

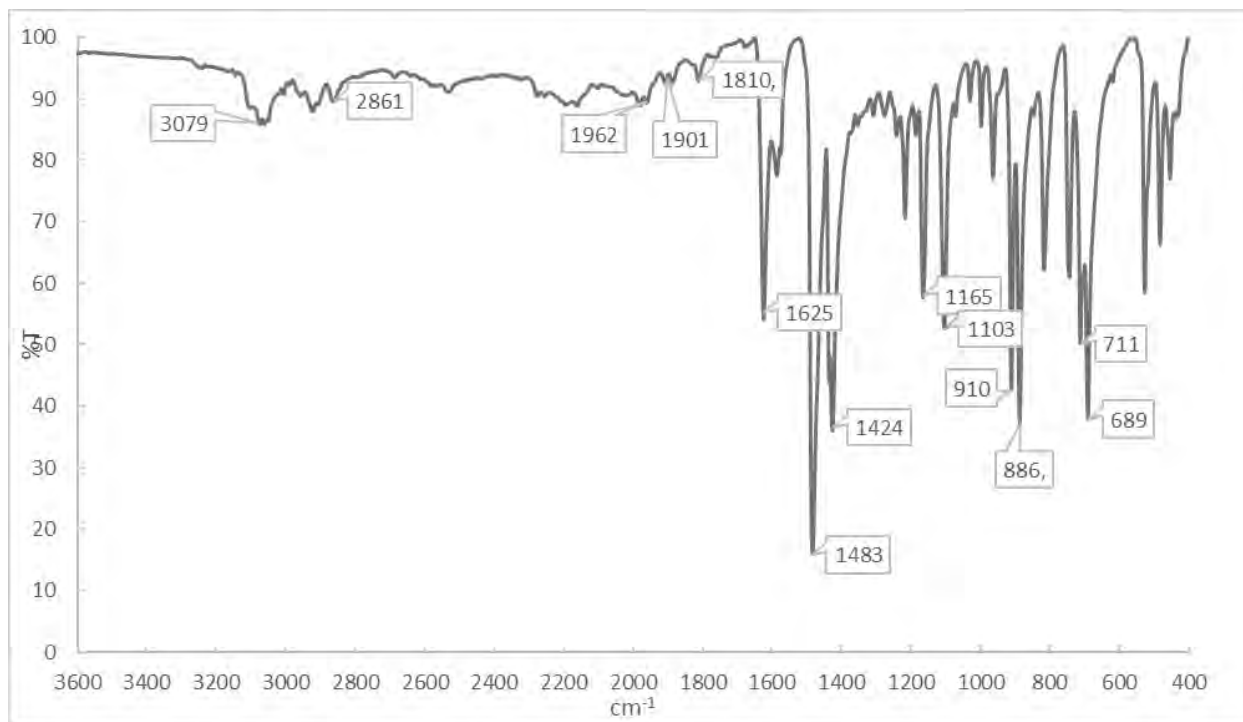


Fig. 23 Espectro de IR del compuesto [Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppp)]

En el espectro de IR (Fig. 23) se puede observar las bandas correspondientes a la vibración C-H de los metilenos de la fosfina, en 3079 y 2861 cm⁻¹. En 1483 y 711 cm⁻¹ movimientos de torsión de los metilenos. A su vez entre 1964 y 1810 cm⁻¹ se observan los sobre tonos correspondientes a los anillos aromáticos, y la banda de confirmación en 689 cm⁻¹.

Las señales entre 1625 y 400 cm⁻¹ son asociadas a la deformación del tiolato generando bandas intensas gracias a la gran polaridad del enlace C.F. en 910 y 886 se presentan las bandas características de la vibración C-F.

- RMN

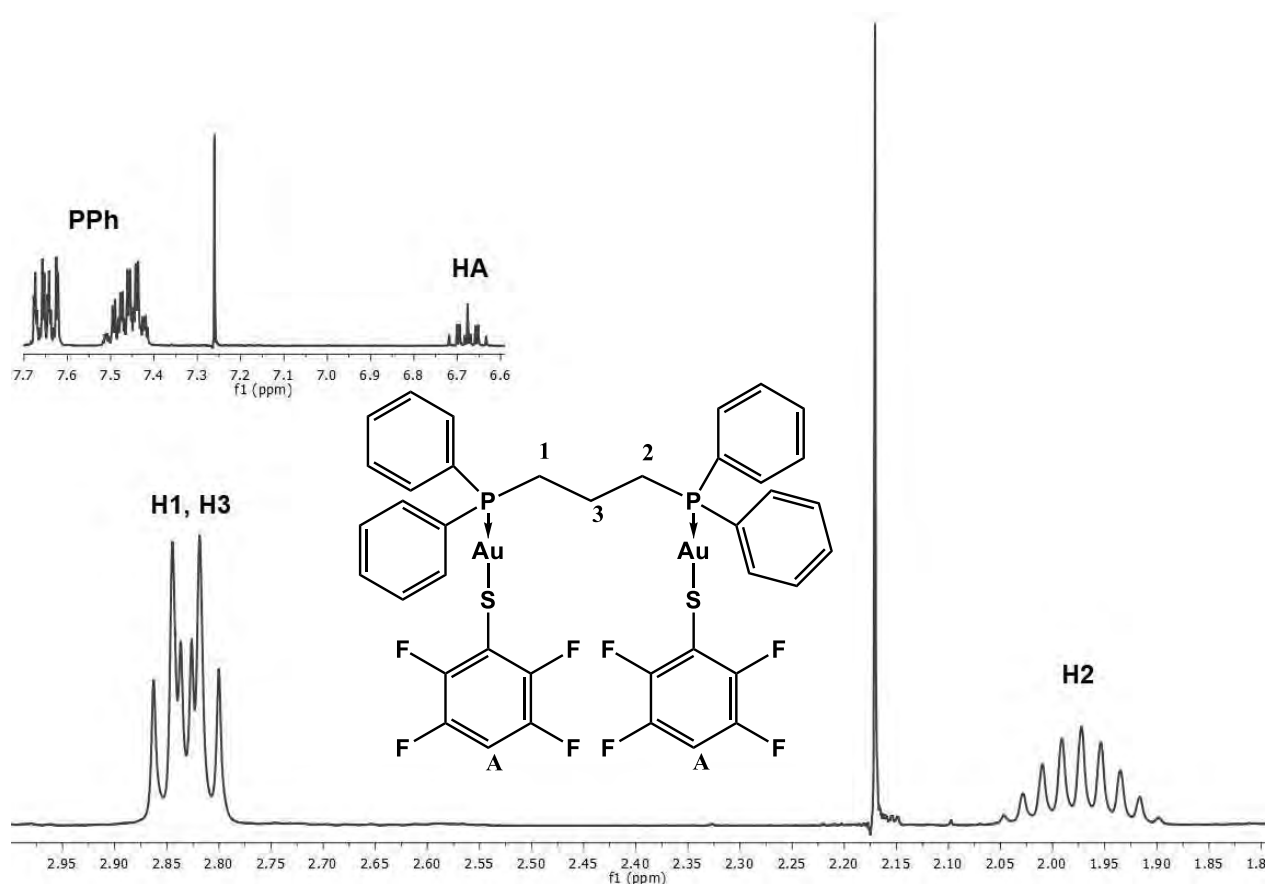


Fig. 24 Espectro de ¹H-RMN del compuesto [Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppp)]

En el espectro de ¹H-RMN (Fig. 24) se observan dos señales, la primera de ellas a 3.83 ppm que corresponde a un doble de triples, con ²J_{H-P} = 10.5 Hz y ³J_{H-H} = 7.2 Hz, integra para el doble que la señal en 1.98 ppm por lo cual se asigna a los metilenos 1 y 3, y el metileno 2 respectivamente, de la fosfina.

La señal multiplete en 6.9 ppm corresponde al hidrógeno en posición 4 al azufre del tiolato, integra para 1, igual que la señal en 1.98 ppm, por lo que es fácil asignarla, además por lo observado en la literatura es una señal característica del tiolato. Presenta dos constantes de acoplamiento, la primera con los átomos de flúor en posición meta al azufre y la segunda con los átomos de flúor en posición otro al azufre con una ³J_{H-F} = 9.8 Hz y ⁴J_{H-F} = 7.3 Hz respectivamente.

Por lo tanto, las dos señales entre 7.40 y 7.70 ppm corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos de la fosfina.

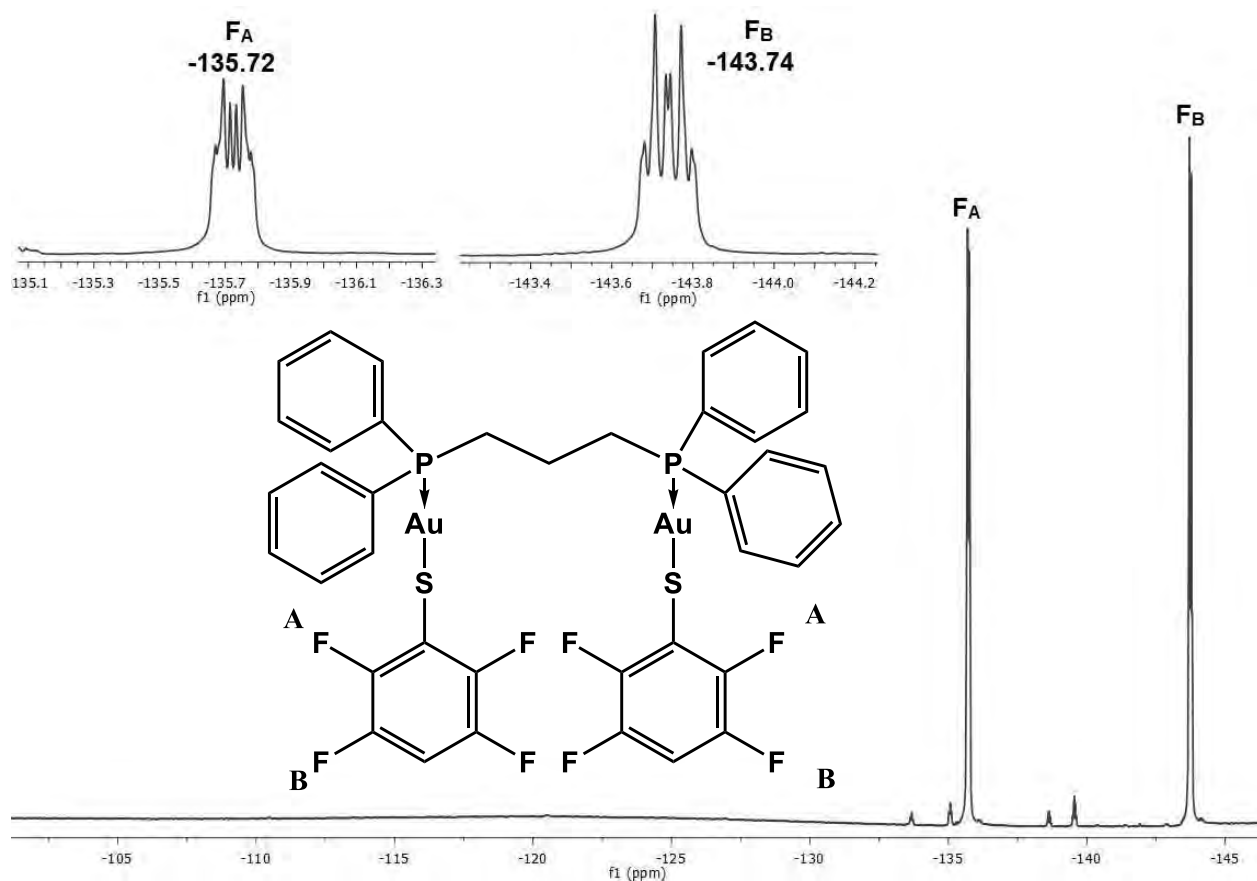


Fig. 25 Espectro de ^{19}F -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppp})]$

En la Fig. 25 se observan dos señales, la primera (F_A) a -135.72 ppm correspondiente al átomo de flúor orto al azufre, y la segunda (F_B) a -143.74 ppm asignada al flúor meta al azufre. Se asignan dichas señales por lo observado en el compuesto anterior, donde la señal a mayor desplazamiento corresponde al flúor en posición orto al azufre.

En el espectro de ^{31}P se observa una señal en 28.43 ppm, como consecuencia de que los dos átomos de fósforo presentes en la molécula son equivalentes.

- Difracción de RX de monocristal

Los cristales se obtuvieron por difusión lenta de éter en una solución del compuesto en acetona. Obteniendo cristales únicos, aptos para el estudio. Véase Fig. 26

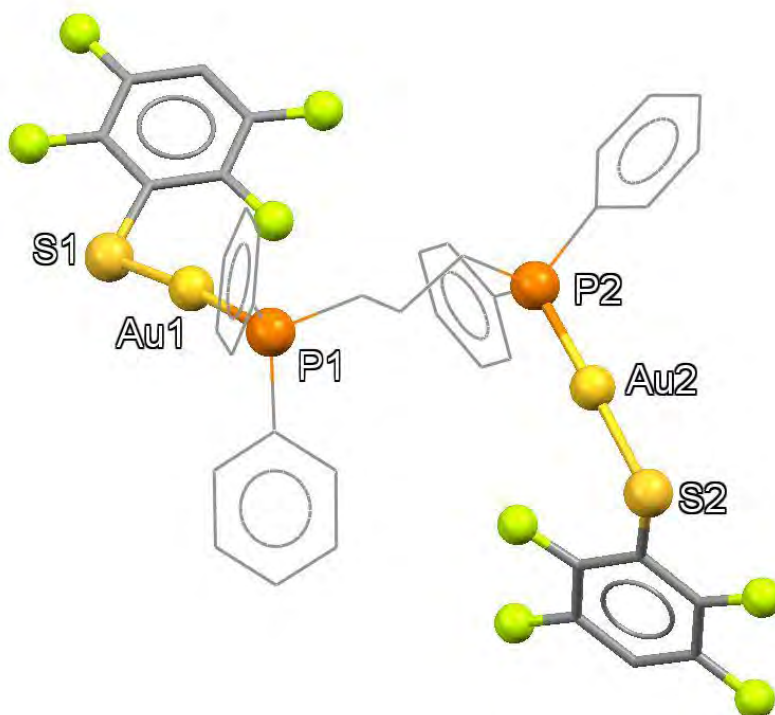


Fig. 26 Estructura de RX de monocristal del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppp})]$

El compuesto presenta interacción aurofílica, con una distancia de 3.029 Å, a su vez el ángulo P-S-Au es de 173.63° y para P2-S2-Au2 es de 178.40° véase la Fig. 27,

Los tiolatos presentan una ligera distorsión, debida a que los tiolatos presentan interacciones supramoleculares, uno de ellos, presenta apilamiento tipo π cara- cara desplazado que determina el acomodo de las moléculas en la red, el segundo tiolato presenta interacción entre el flúor en posición orto al azufre y el oro de la misma fosfina, además de la interacción entre el hidrógeno del anillo aromático en posición para al fósforo y el flúor en posición meta al azufre que direcciona el tiolato hacia el anillo aromático de la misma fosfina véase la Fig. 28.

La distorsión se ve reflejada en el ángulo Au-S-C (107.33°) y Au2-S2-C2 (103.79°).

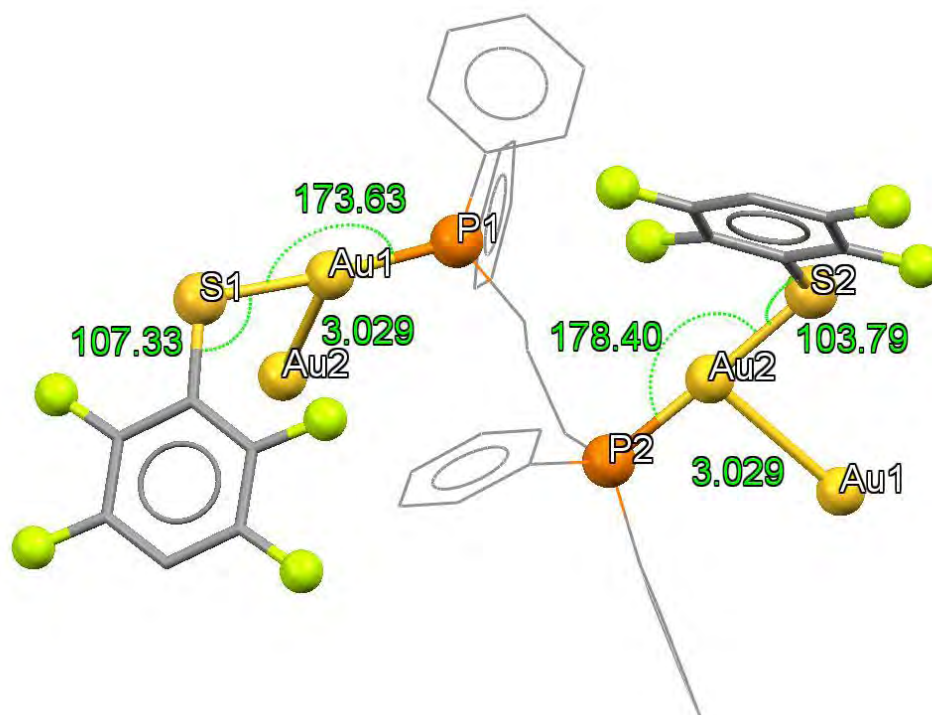


Fig. 27 Distancias y ángulos del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppp})]$

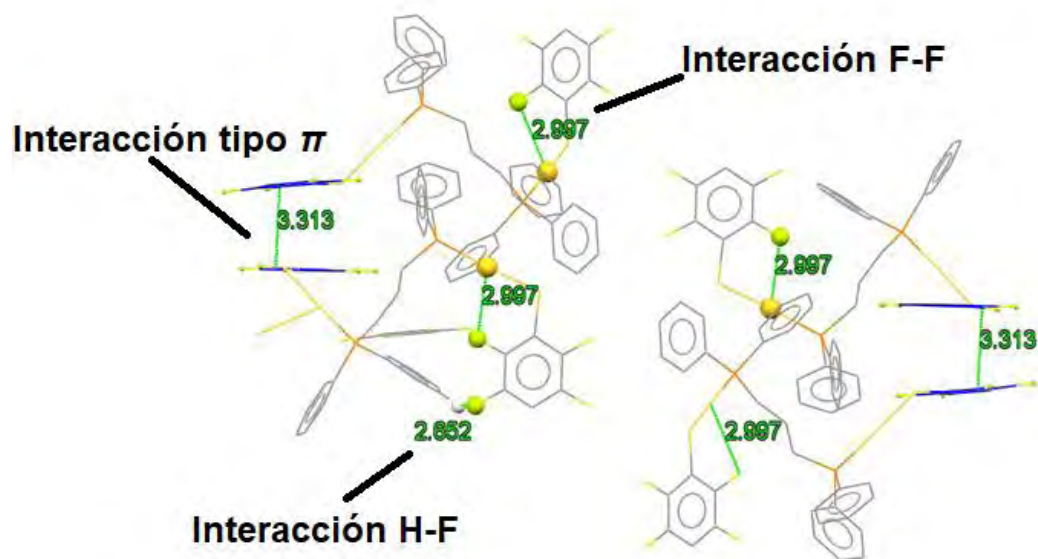


Fig. 28 Interacciones tipo π , H-F y F-F del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppp})]$

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

- IR

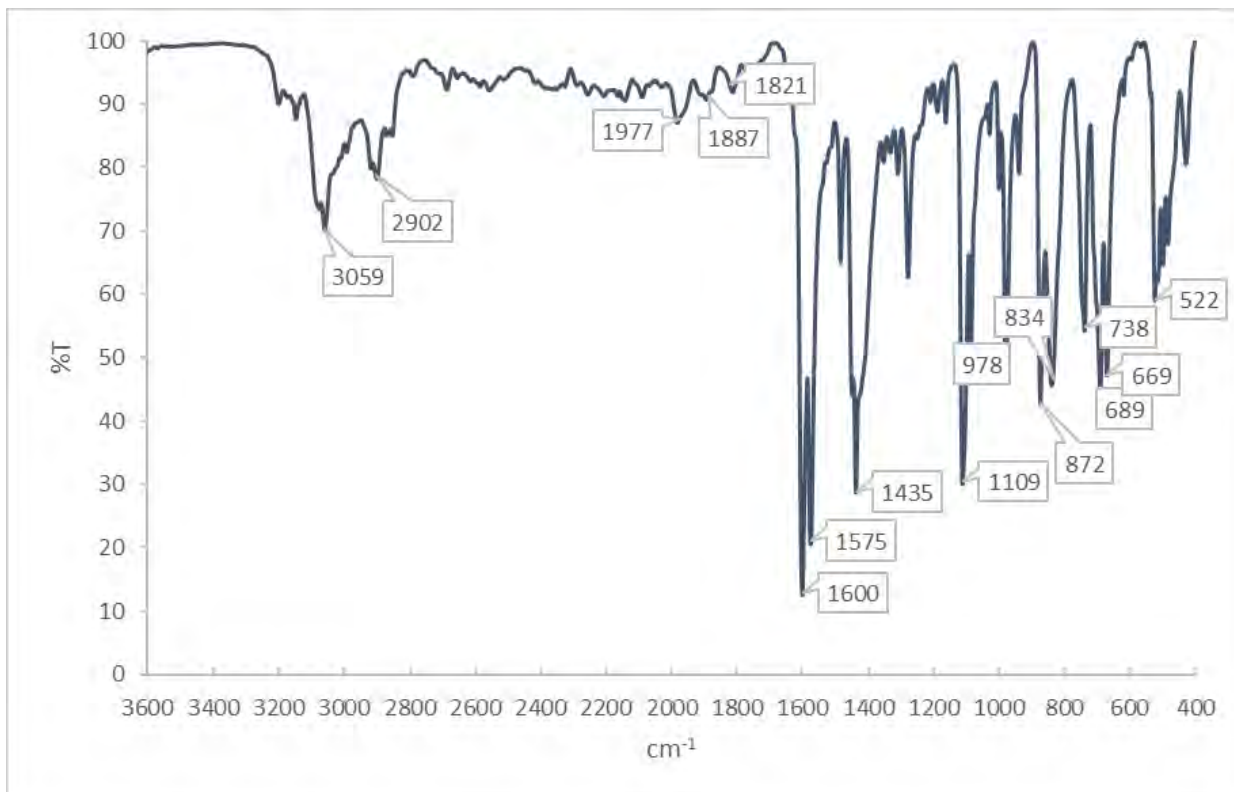


Fig. 29 Espectro IR del compuesto $[\text{Au}_2(3,5\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro (Fig. 29) se observan dos señales correspondientes a las vibraciones de los metilenos en la fosfina en 3059 y 2902 cm^{-1} . Además, se presentan en 1435 cm^{-1} y 738 cm^{-1} una banda correspondiente a la torsión de un metileno.

Entre 1977 y 1821 cm^{-1} aparecen los sobretonos que indican la vibración de un grupo aromático, y la banda de confirmación en 738 cm^{-1} .

Entre 1600 y 400 cm^{-1} las bandas son intensas debido a la vibración C-F del tiolato, y en 978 y 832 cm^{-1} se presentan las bandas de la deformación del tiolato.

- RMN

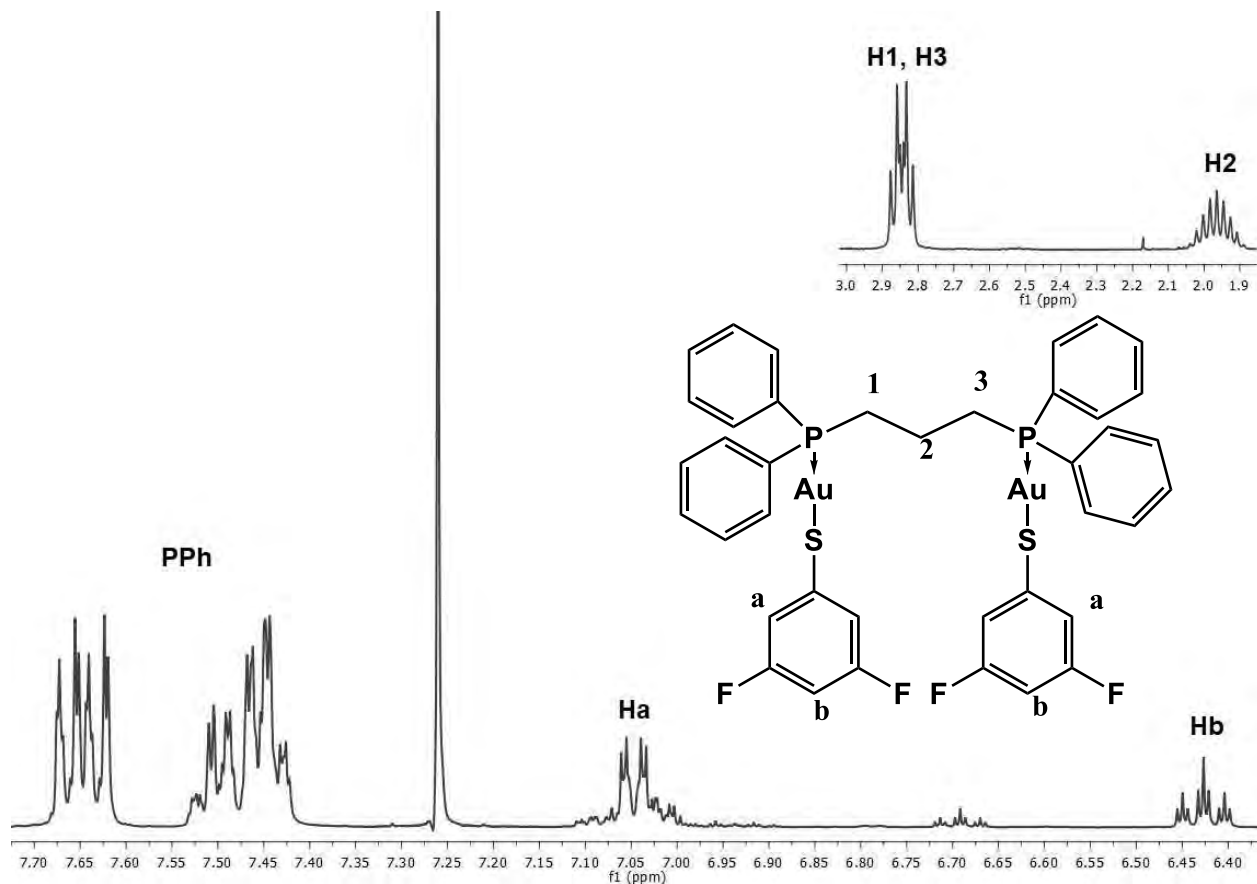


Fig. 30 Espectro de ¹H-RMN del compuesto [Au₂(3,5-SC₆H₃F₂)₂(μ-dppp)]

En el espectro (Fig. 30) se observa entre 7.40 y 7.70 ppm las señales multipletes correspondientes a los grupos aromáticos de la fosfina.

Aparecen dos señales más, la primera en 6.69 ppm y la segunda en 6.43 ppm, la primera de ellas, es un multiplete difícil de asignar, ya que no es una señal definida, la segunda se observa como un triple de triples con ³J_{H-F} = 9.1 Hz y ⁴J_{H-H} = 2.29 Hz

Por otro lado, en 2.85 ppm aparece un multiplete que se observa como un doble de dobles con ²J_{H-P} = 10.5 Hz y ³J_{H-H} = 7.2 Hz corresponde a los metilenos 1 y 3 de la fosfina e integra para el doble que la señal en 1.96 ppm, asignando esta última a el hidrógeno 2 de los metilenos de la fosfina.

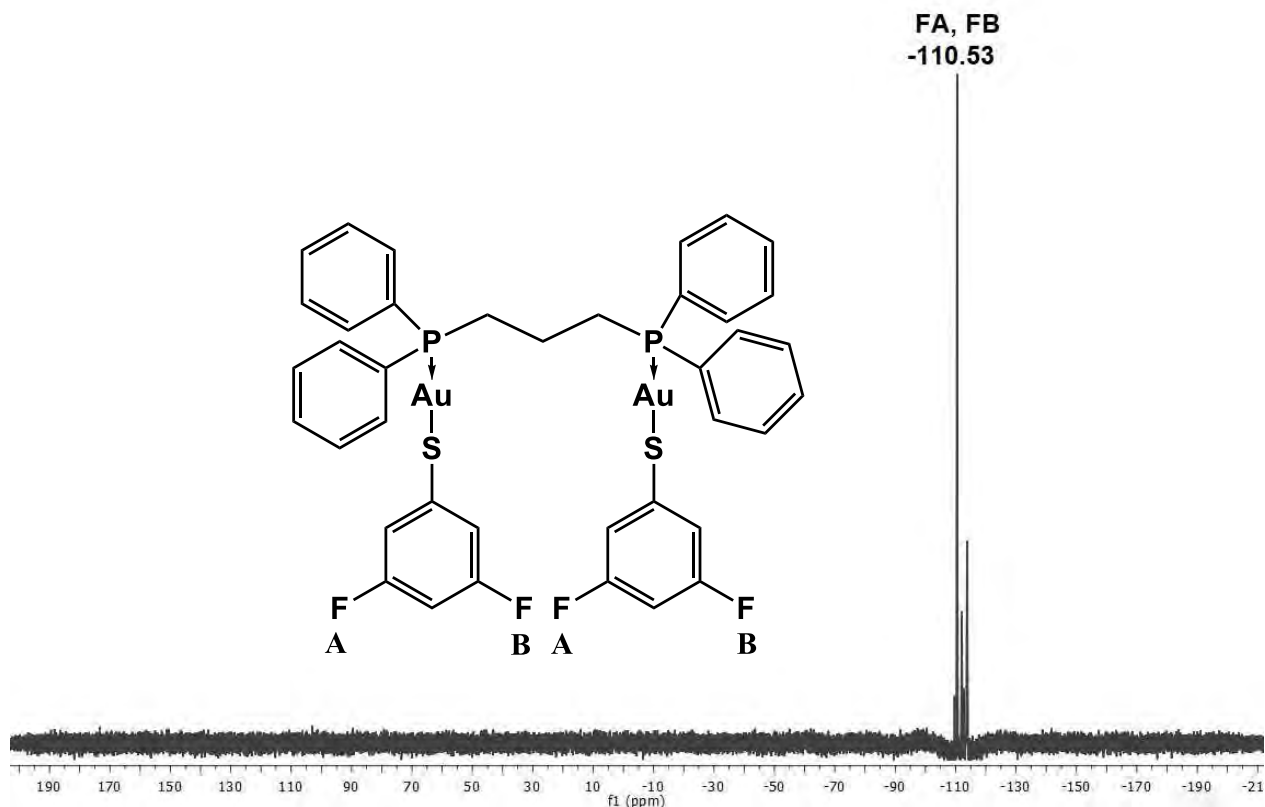


Fig. 31 Espectro de ^{19}F -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(3,5\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro ^{19}F -RMN (Fig. 31) se observa una señal predominante en -110.53 ppm y algunas señales adicionales en desplazamientos cercanos, dado que en el espectro de protón también se observan algunas señales secundarias similares al compuesto es posible que éste se esté descomponiendo en disolución durante el proceso de adquisición de los espectros, generando los productos responsables de esas señales secundarias, sin embargo, como se estableció anteriormente los análisis elementales respaldan la pureza del compuesto en el estado sólido. En el espectro de ^{31}P se observa una única señal en 26.39 ppm, dado que los fósforos son equivalentes.

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

- IR

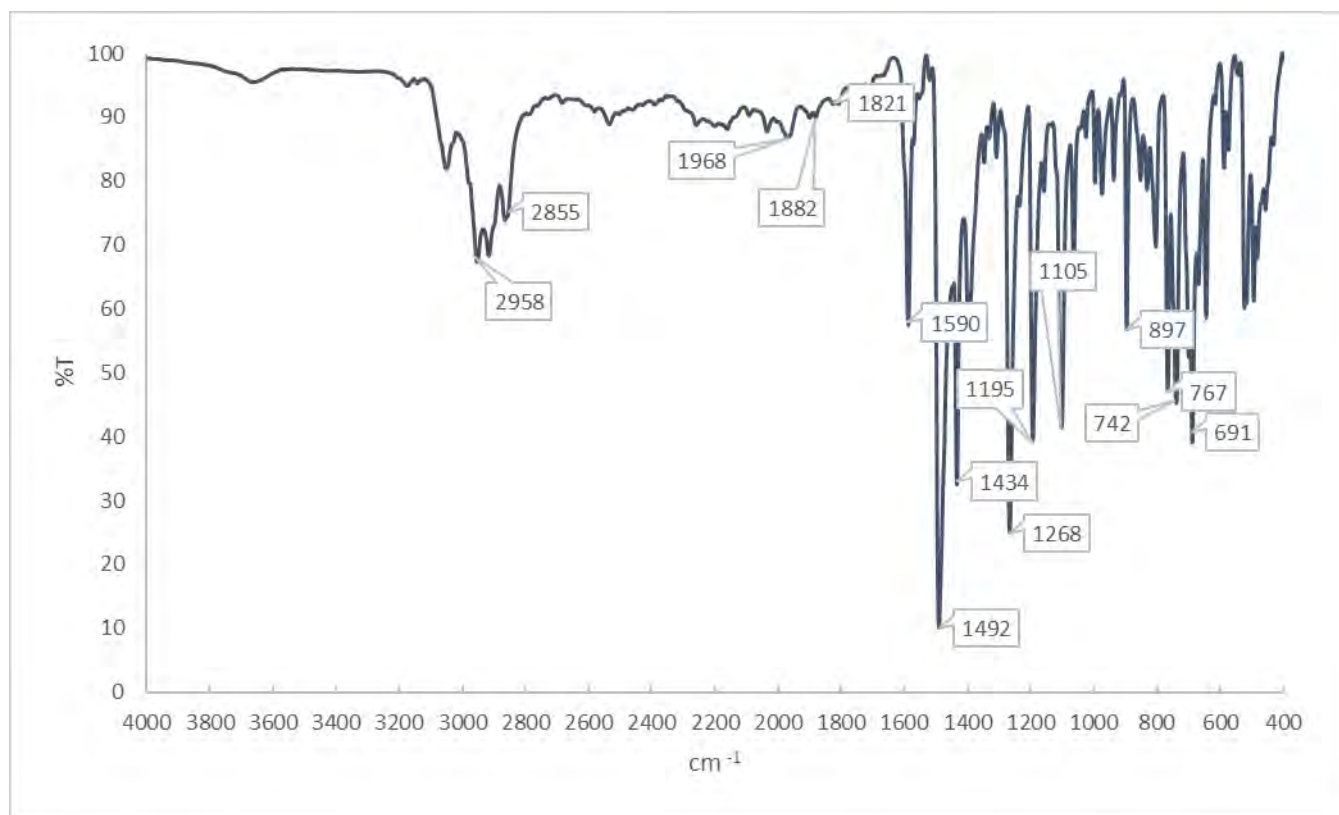


Fig. 32 Espectro de IR del compuesto $[\text{Au}_2(3,4\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro (Fig. 32) se observan dos señales correspondientes a las vibraciones de los metilenos en la fosfina en 2958 y 2855 cm^{-1} . Además, se presentan en 1434 cm^{-1} y 767 cm^{-1} una banda correspondiente a la torsión de un metileno.

Entre 1968 y 1821 cm^{-1} aparecen los sobretonos que indican la vibración de un grupo aromático, y la banda de confirmación en 691 cm^{-1} .

Entre 1600 y 400 cm^{-1} las bandas son intensas debido a la vibración C-F del tiolato, y en 978 y 897 cm^{-1} se presentan las bandas de la deformación del tiolato.

- RMN

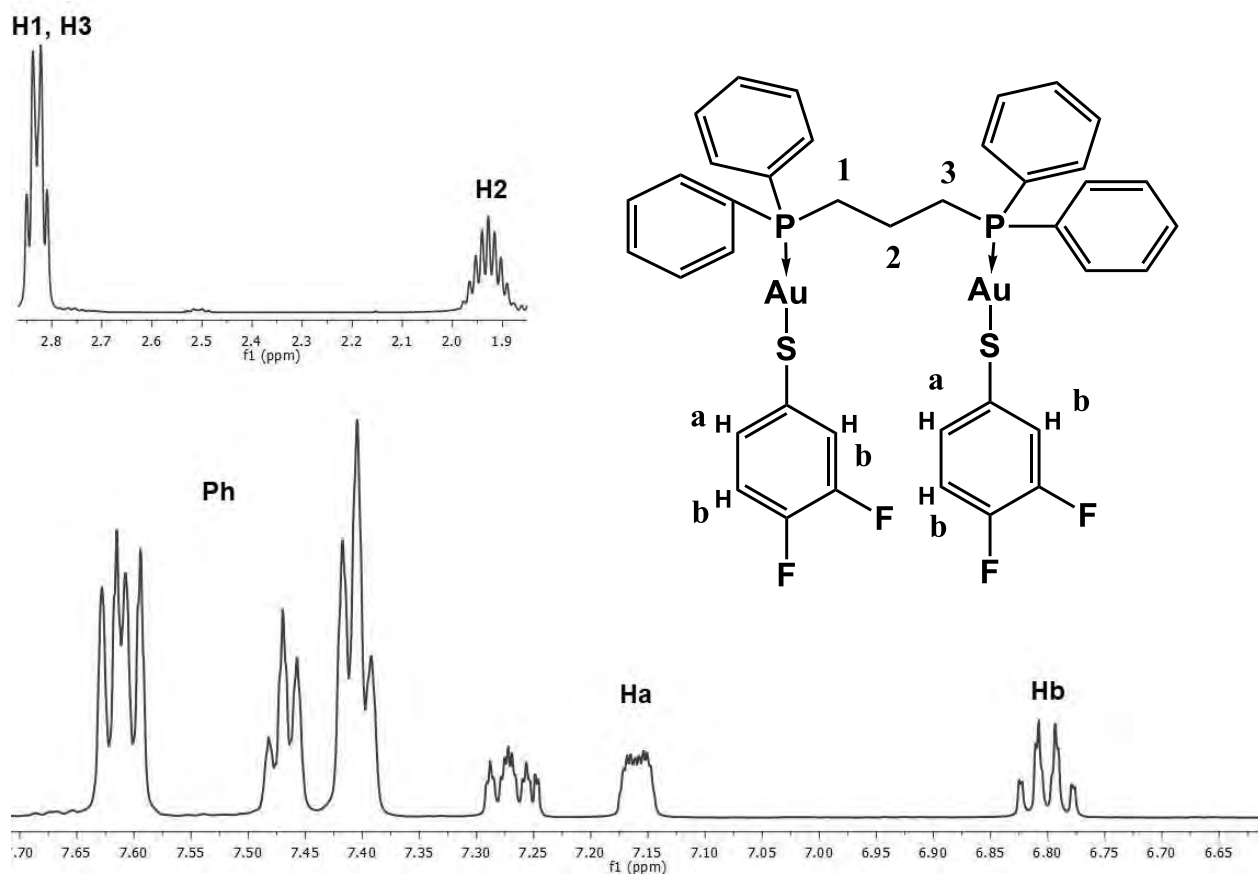


Fig. 33 Espectro de ^1H -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(3,4\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro de ^1H (Fig. 33) se observa entre 7.65 y 7.40 ppm las señales multipletes correspondientes a los grupos aromáticos de la fosfina.

Aparecen dos señales más con constante de acoplamiento, la primera en 7.16 ppm y la segunda en 6.8 ppm, la primera de ellas, es un multiplete con $^5J_{\text{H-F}} = 8.53$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz y $^4J_{\text{H-H}} = 2.09$ Hz y la segunda, que corresponde a los Hb por ser equivalentes, con $^3J_{\text{H-F}} = 9.51$ Hz, $^4J_{\text{H-F}} = 9.03$ Hz y $^5J_{\text{H-H}} = 7.72$ Hz

Por otro lado, en 2.83 ppm aparece un multiplete que corresponde a los metilenos 1 y 3 de la fosfina e integra para el doble que la señal en 1.93 ppm, asignando esta última a el hidrógeno 2 de los metilenos de la fosfina.

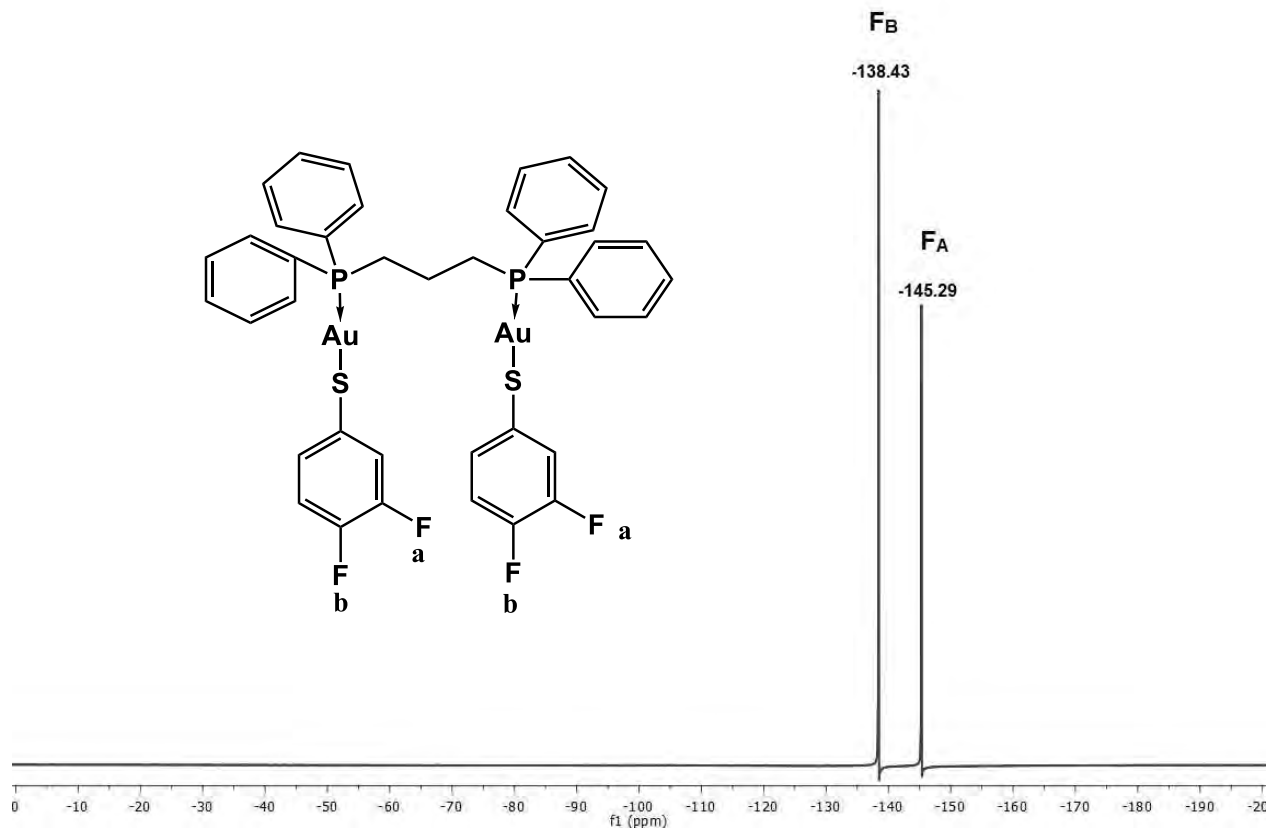


Fig. 34 Espectro de ^{19}F -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(3,4\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro de ^{19}F (Fig. 34) se observan dos señales, correspondientes a los 2 fluór del tiolato, se asignan dichas señales ya que la primera de ellas en -138.43 ppm no presenta acoplamiento, por lo cual se asigna al FA. La segunda en 145.29 ppm con una constante de acoplamiento de 21.12 Hz que podría presentarse por el átomo de azufre del tiolato.

El espectro de ^{31}P presenta una única señal en 32.26 ppm ya que los dos fósforos de la molécula son equivalentes.

6.6 Compuesto 5 $[\text{Au}_2(\text{o-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

- IR

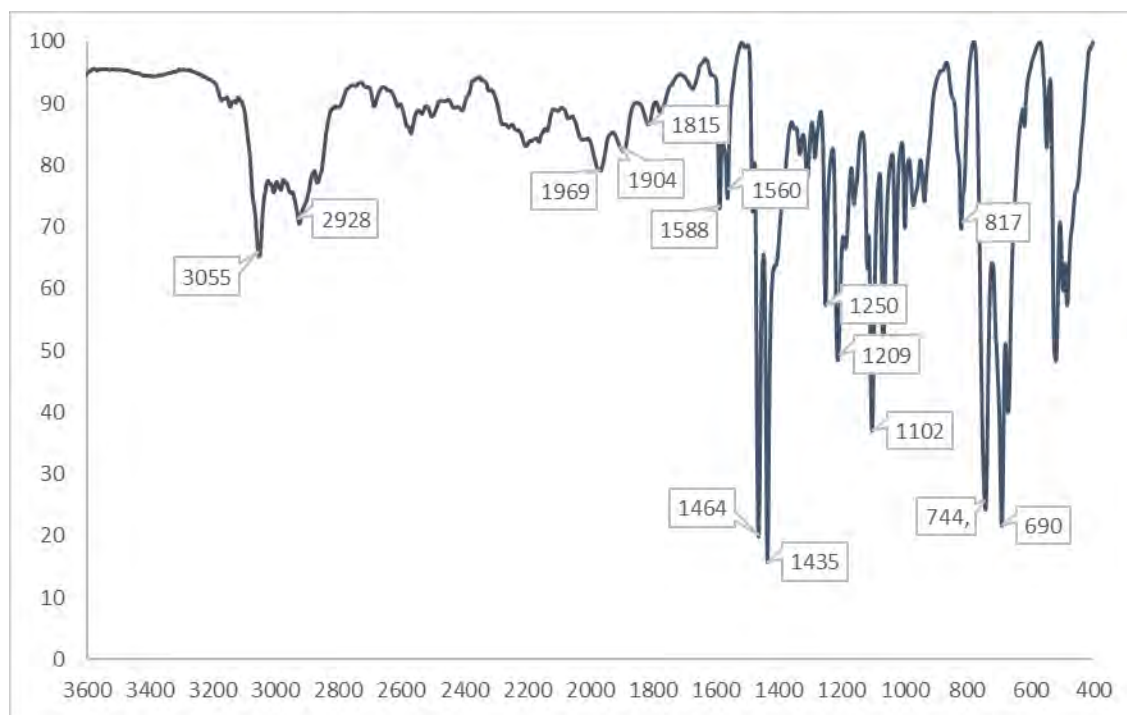


Fig. 35 Espectro de IR del compuesto $[\text{Au}_2(\text{o-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro (Fig. 35) se observan las bandas de la vibración C-H de los metilenos de la fosfina en 3055 y 2928 cm^{-1} .

Las bandas correspondientes a los sobretonos se observan en 1969, 1904 y 1815 cm^{-1} y la banda de confirmación en 690 cm^{-1} .

Así mismo entre 1500 y 400 cm^{-1} las señales son intensas gracias a la vibración del enlace C-F del tiolato, y su banda característica en 744 cm^{-1} .

- RMN

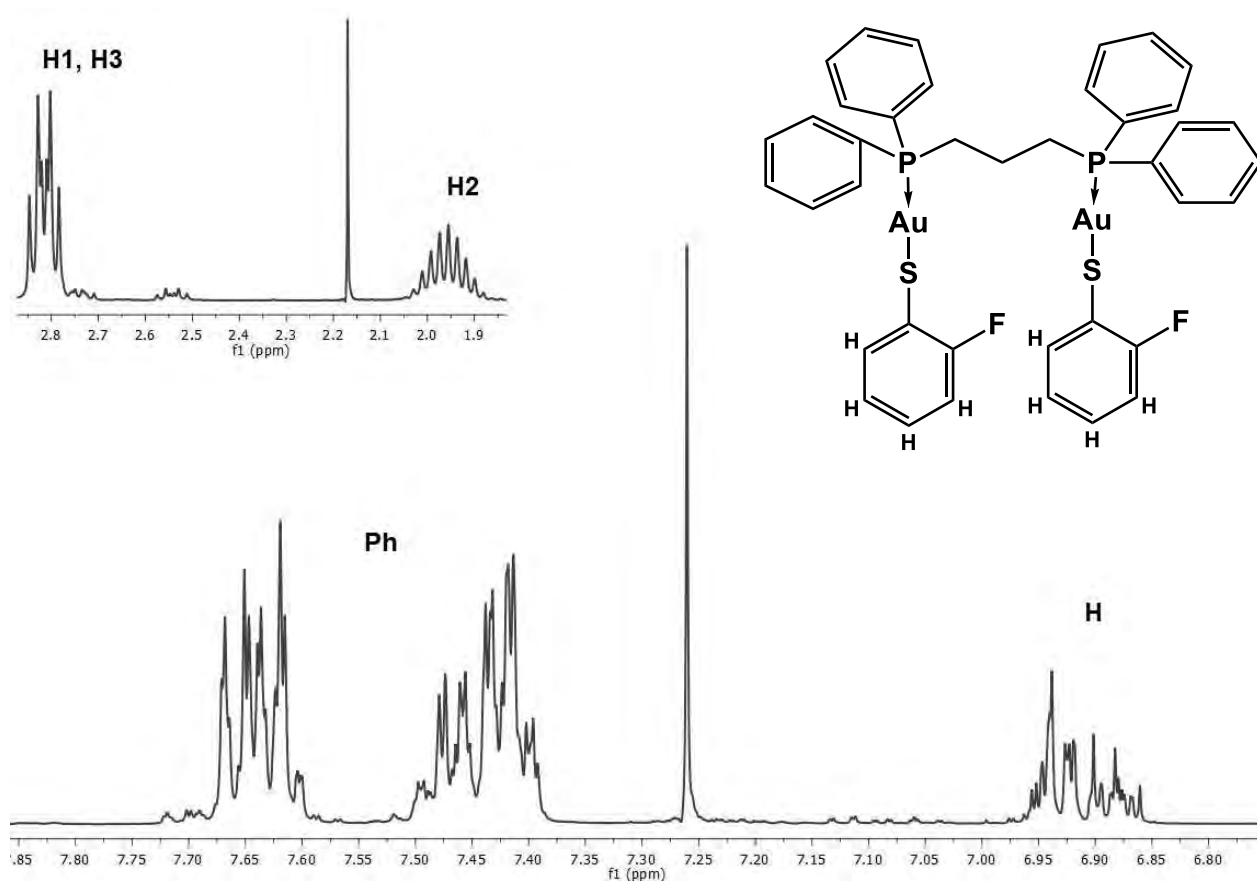


Fig. 36 Espectro ^1H -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{o-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro (Fig. 36) se observan dos multipletes correspondientes a los metilenos de la fosfina, la primera a 2.82 ppm con $^2J_{\text{H-P}} = 10.5$ Hz y $^3J_{\text{H-H}} = 7.29$ Hz de los hidrógenos 1 y 3, ya que integra para el doble que la segunda señal en 1.96 ppm.

Por otra parte, a mayores ppm, se presentan diversas señales, las cuales se pueden asignar a los hidrógenos de los anillos aromáticos, los hidrógenos de los tiolatos no se pueden asignar de forma concluyente ya que todas las señales están traslapadas.

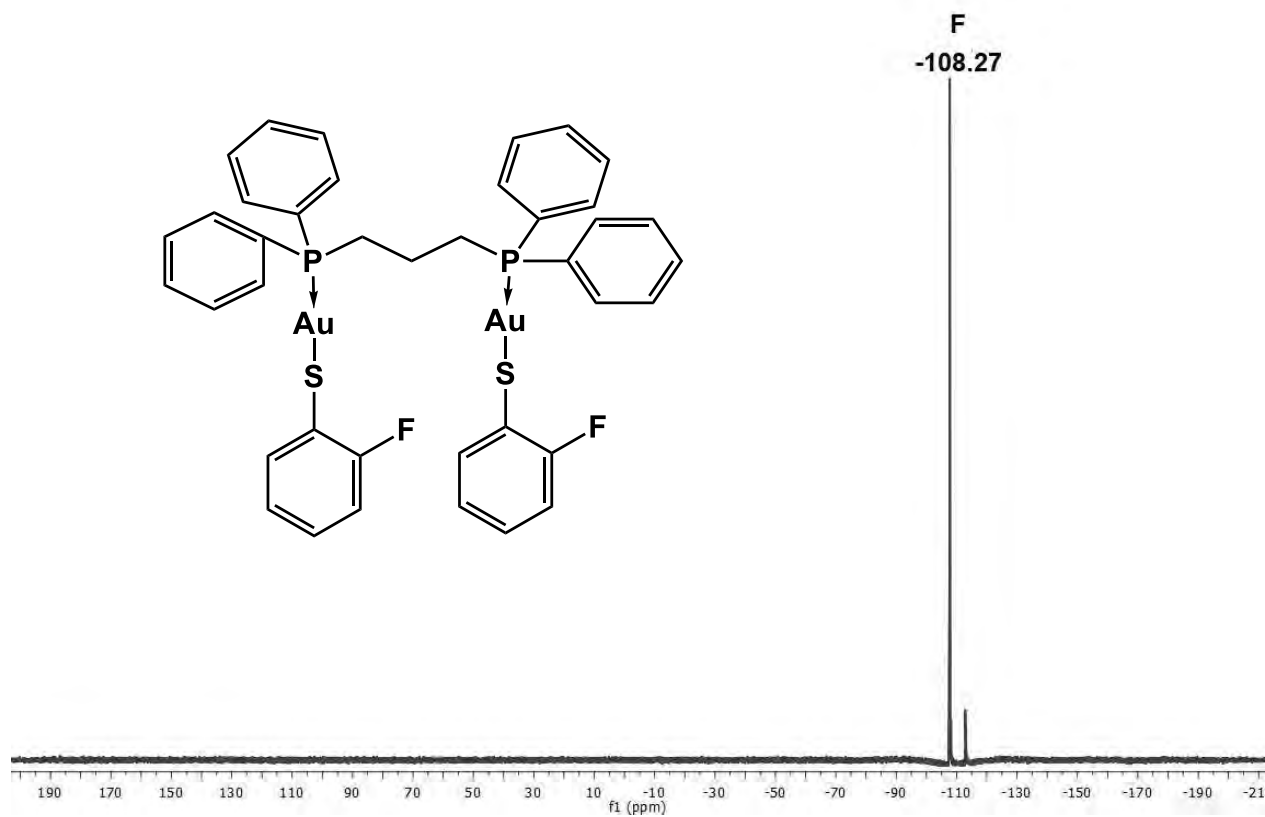


Fig. 37 Espectro ^{19}F -RMN del compuesto $[(Au(o-SC_6H_4F))_2(\mu-dppp)]$

En el espectro de ^{19}F (Fig. 37) se observa una señal predominante en -108.27 ppm debido al flúor en posición orto al azufre del tiolato. Así mismo en el espectro de ^{31}P se observa una única señal en 28.23 ppm, que indica que los dos fósforos de la fosfina son equivalentes.

6.7 Compuesto 6 [$\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})$]

- IR

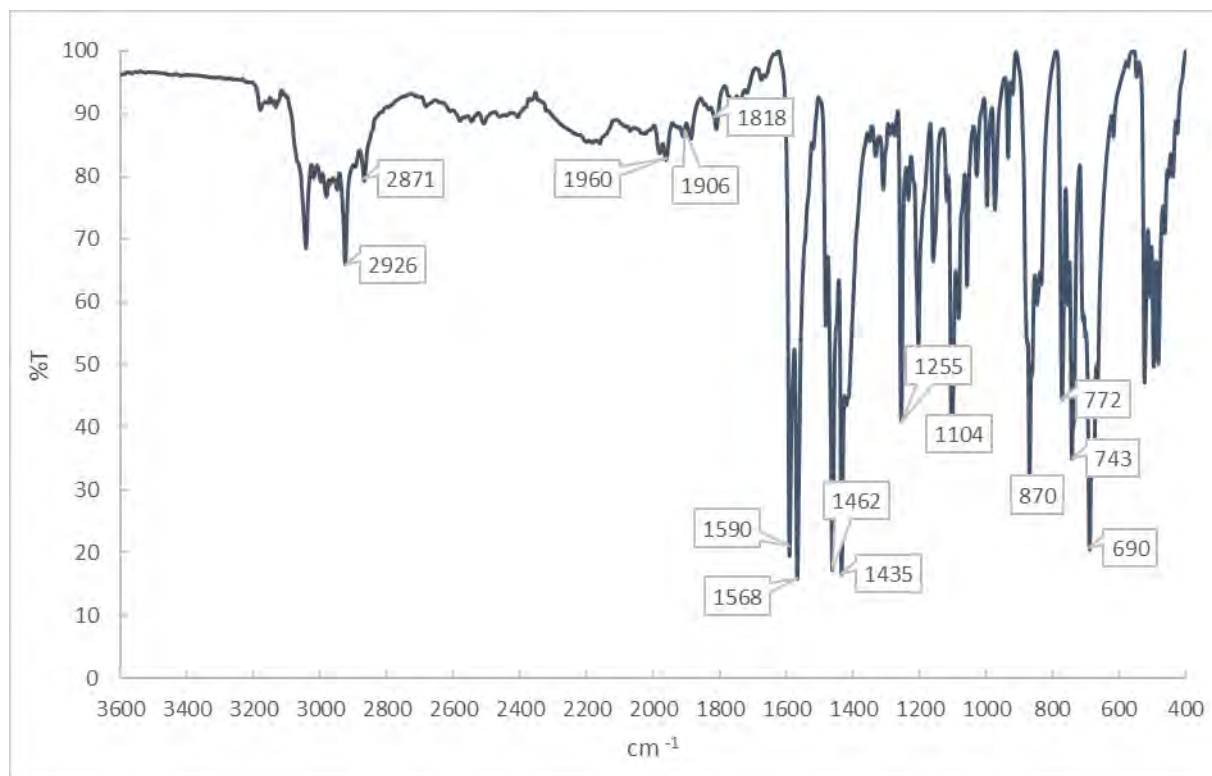


Fig. 38 Espectro IR del compuesto [$\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})$]

En el espectro (Fig. 38) se observan las bandas debidas a las vibraciones C-H de los metilenos de la fosfina en 2926 y 2871 cm^{-1} , y en 1462 y 743 cm^{-1} las bandas debido a la torsión del metileno.

Entre 1960 y 1818 cm^{-1} se encuentran los sobretonos característicos de la presencia de anillos aromáticos en la molécula, y la banda de confirmación en 772 cm^{-1} .

Las bandas entre 1590 y 400 cm^{-1} son señales intensas gracias a la polaridad del enlace C-F del tiolato.

- RMN

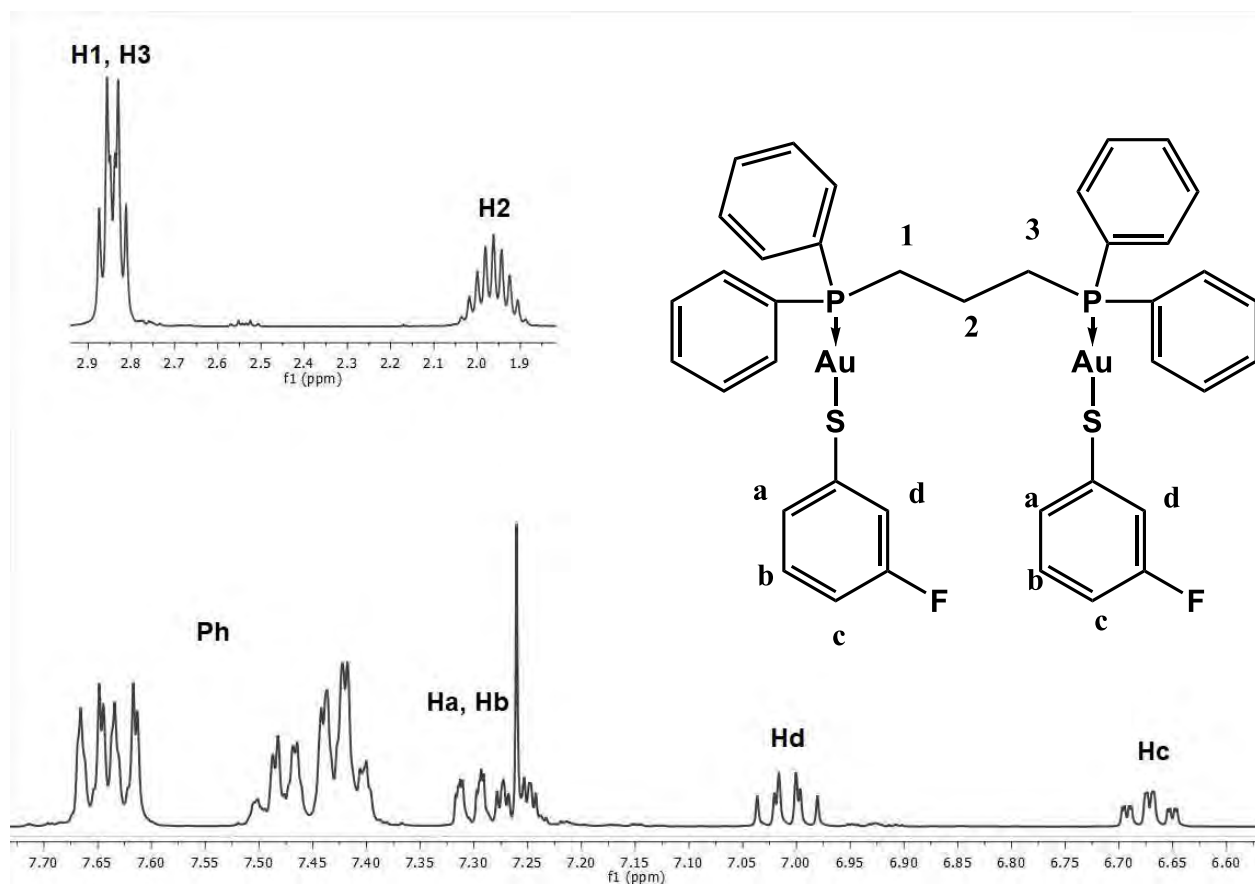


Fig. 33.- Espectro de ¹H-RMN del compuesto [Au₂(m-SC₆H₄F)₂(μ-dppp)]

En el espectro (Fig. 33) se observan distintas señales, las primeras, en 7.64 y 7.45 ppm son debidas a los hidrógenos de los anillos aromáticos.

En 7.28 ppm se encuentra un multiplete traslapado por la señal debida al disolvente, esta señal corresponde a uno de los hidrógenos del tiolato. Según la predicción del espectro de ¹H-RMN que se realizó, la señal en 6.67 ppm corresponde al hidrógeno *para* al azufre (H_c) y la señal en 7.01 ppm corresponde al hidrógeno *orto* al azufre (H_d).

A menor desplazamiento, en 2.85 ppm se encuentra la señal multiplete que corresponde a los hidrógenos de los metilenos 1 y 3 de la fosfina con ²J_{H-P}= 10.4 Hz y ³J_{H-H}= 7.3 Hz y en 1.95 ppm la señal que corresponde al metileno 2, la primera integra para el doble que la segunda.

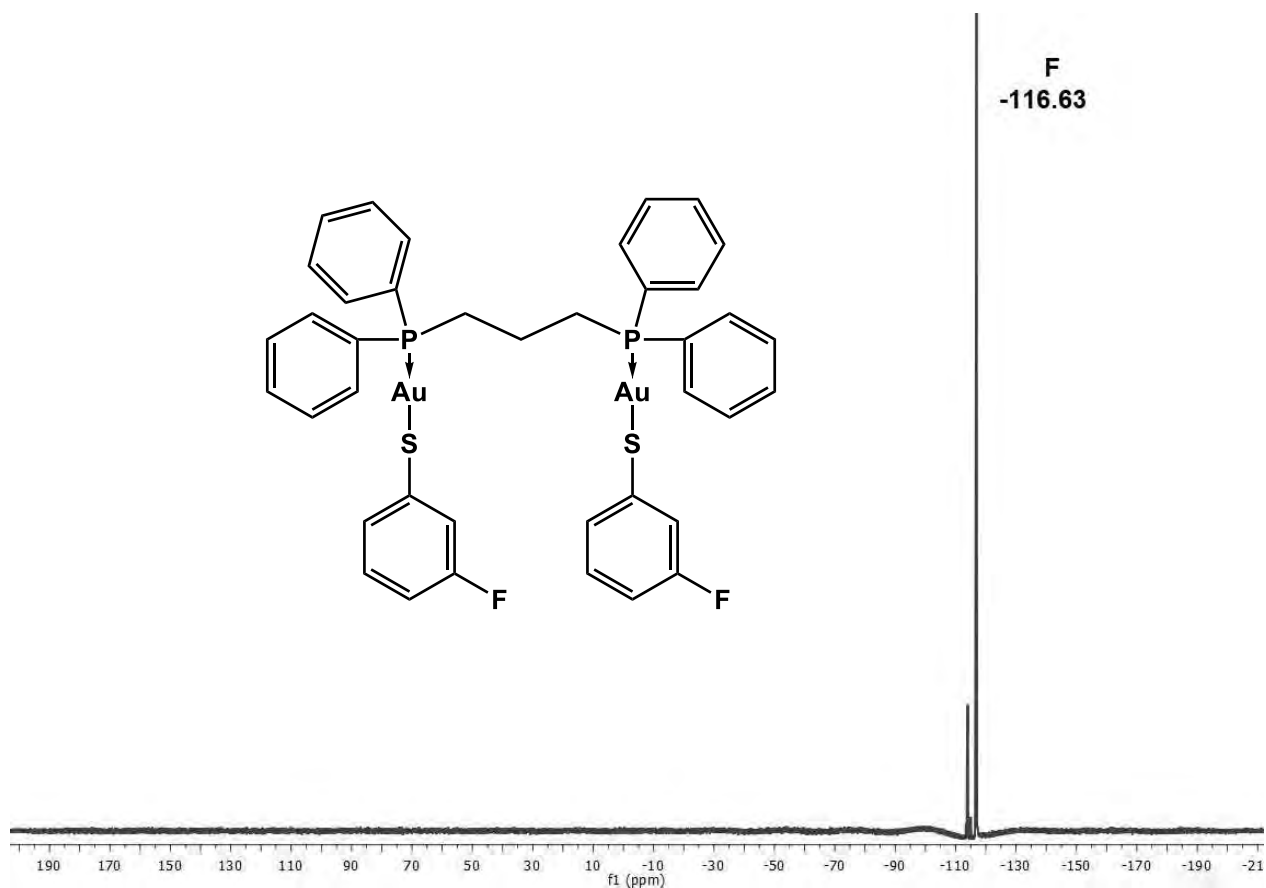


Fig. 39 Espectro de ^{19}F -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{m-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro de ^{19}F (Fig. 39) se observa una señal en -116.63 ppm predominante debida al único tipo de flúor de tiolato. En el espectro de ^{31}P se observa igualmente una señal en 28.56 ppm, gracias a que los fósforos de la fosfina son equivalentes.

- **Difracción de RX de monocristal**

Los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en una mezcla acetona/diclorometano, los cristales únicos permitieron determinar la estructura del compuesto (Fig. 40).

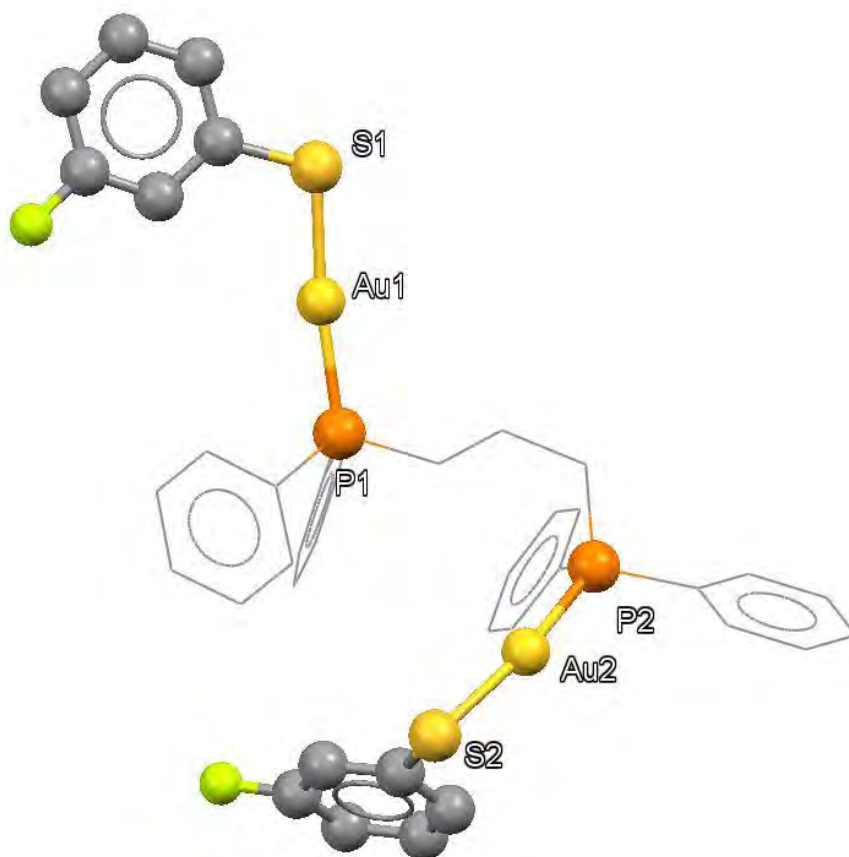


Fig. 40 Estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(\text{m-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

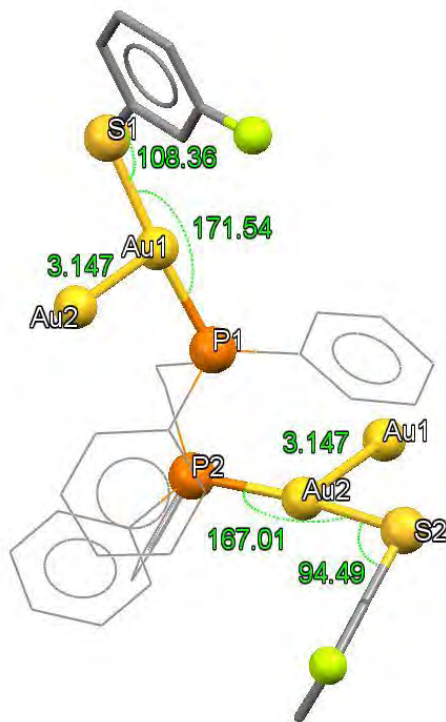


Fig. 41 Distancias y ángulos importantes en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(\text{m-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

En dicha estructura se observa que existe interacción aurofílica, con una distancia 3.147 Å, siendo menor a la suma de los radios de Van der Waals del oro (Fig. 41). Además, se presentan ángulos para el enlace P-Au-S = 171.64° y $\text{P2-Au2-S2} = 167.01^\circ$, estos ángulos se generan por la distorsión de los tiolatos debida a las interacciones supramoleculares que presenta (véase Fig. 42) donde el flúor(F2) de un tiolato interactúa con el hidrógeno de un anillo aromático (H15) con una distancia de 2.618 Å y 2.446 Å, por otro lado, el segundo tiolato, presenta interacción entre el flúor 1 y el carbono (C9) de un anillo aromático de la fosfina, de una molécula vecina con una distancia de 3.036 Å.

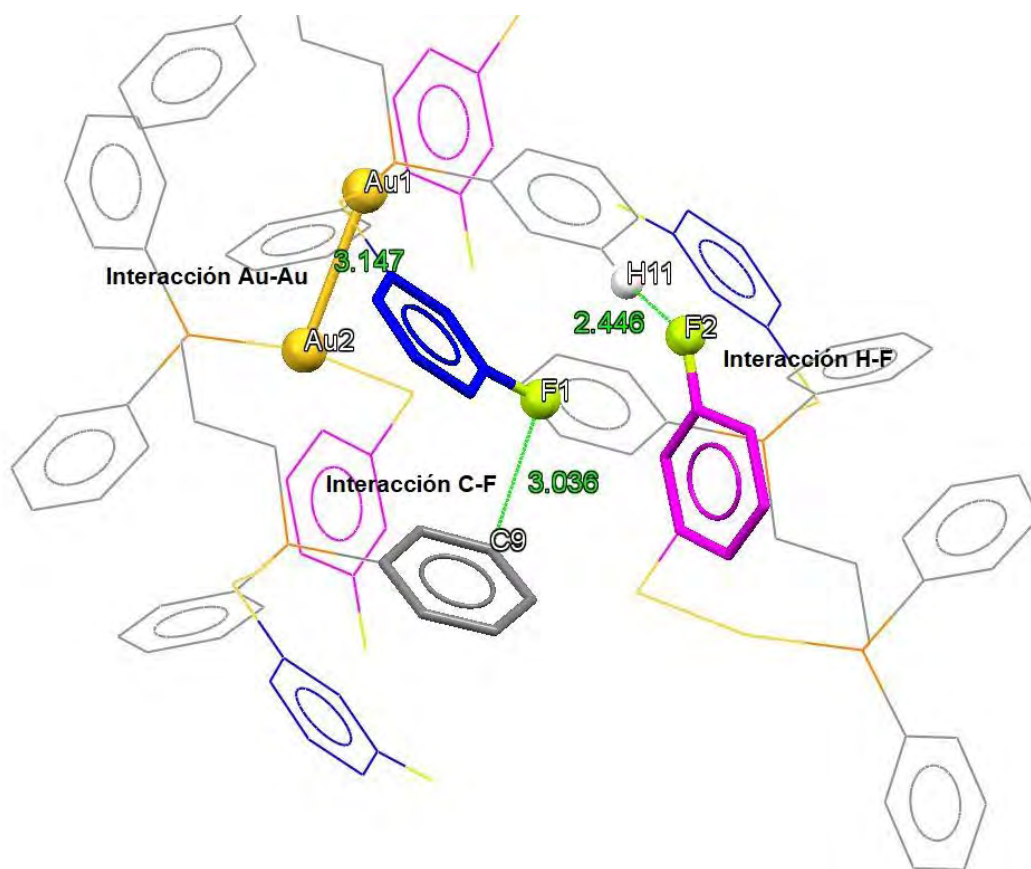


Fig. 42 Interacciones supramoleculares responsables de la distorsión de los tiolatos.

Las interacciones supramoleculares que provocan que la red cristalina tenga un acomodo escalonado, teniendo a tiolatos paralelos a lo largo de la red cristalina. Fig. 43

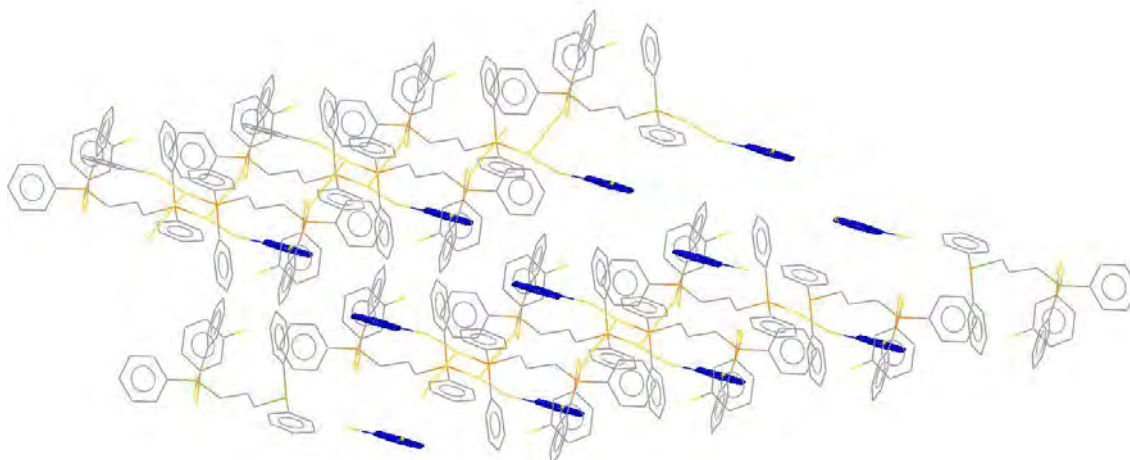


Fig. 43 Ensamble escalonado en la red cristalina del compuesto $[(Au_2(m-SC_6H_4F))_2(\mu-dppp)]$

6.8 Compuesto 7 $[\text{Au}_2(\text{p-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

- IR

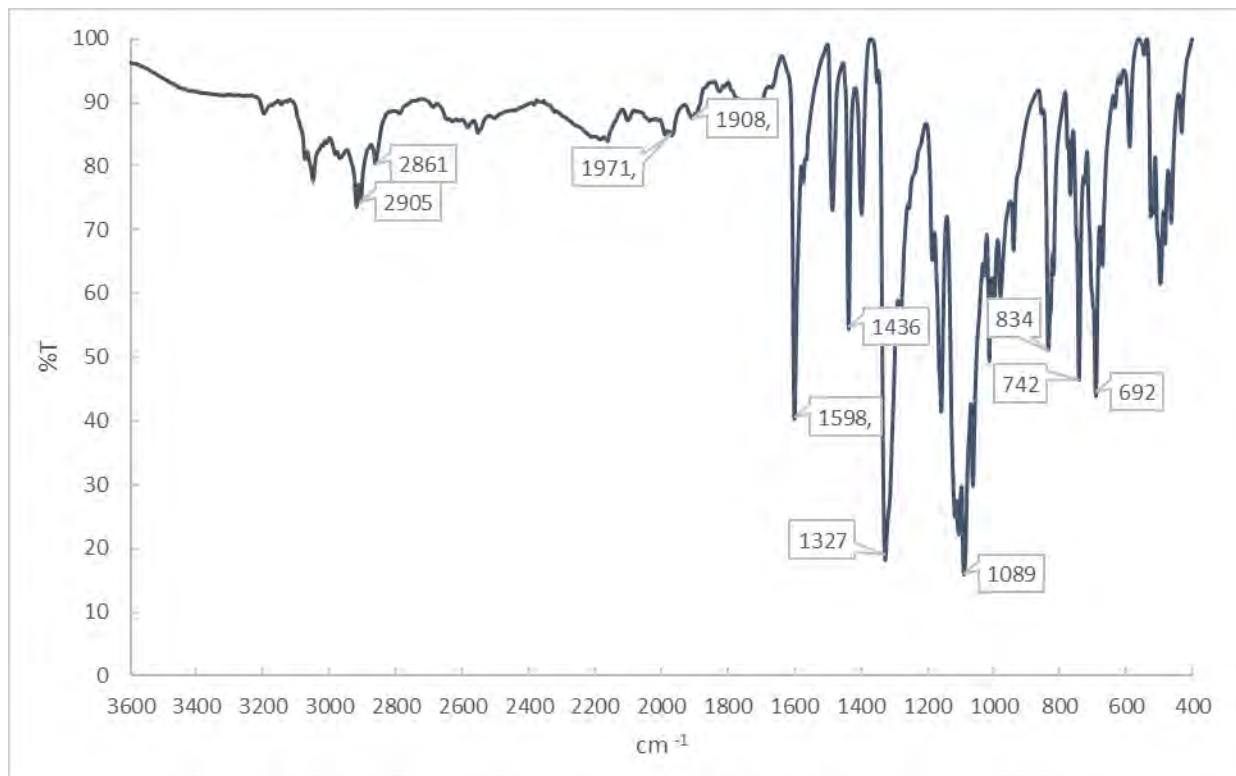


Fig. 44 Espectro IR del compuesto $[\text{Au}_2(\text{p-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

En 2905 y 2861 cm^{-1} aparecen las bandas que corresponde a las vibraciones de los metilenos, así como en 1436 y 742 cm^{-1} la torsión de los metilenos. Fig. 44

Entre 1971 y 1908 cm^{-1} , se encuentran los sobretonos, atribuidos a las vibraciones C-H de los anillos aromáticos de la fosfina, y su confirmación en 692 cm^{-1}

Al igual que en los espectros anteriores, las señales entre 1598 y 400 cm^{-1} son intensas gracias a la vibración C-F del tiolato.

- RMN

En el espectro de ^1H -RMN (Fig. 45), se observan las señales debidas a los hidrógenos de los metilenos de la fosfina. En 2.80 ppm para los hidrógenos de los metilenos 1 y 3 con $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 10.5 \text{ Hz}$ y $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ y en 1.93 ppm la señal nonaplete para los hidrógenos del metileno 2.

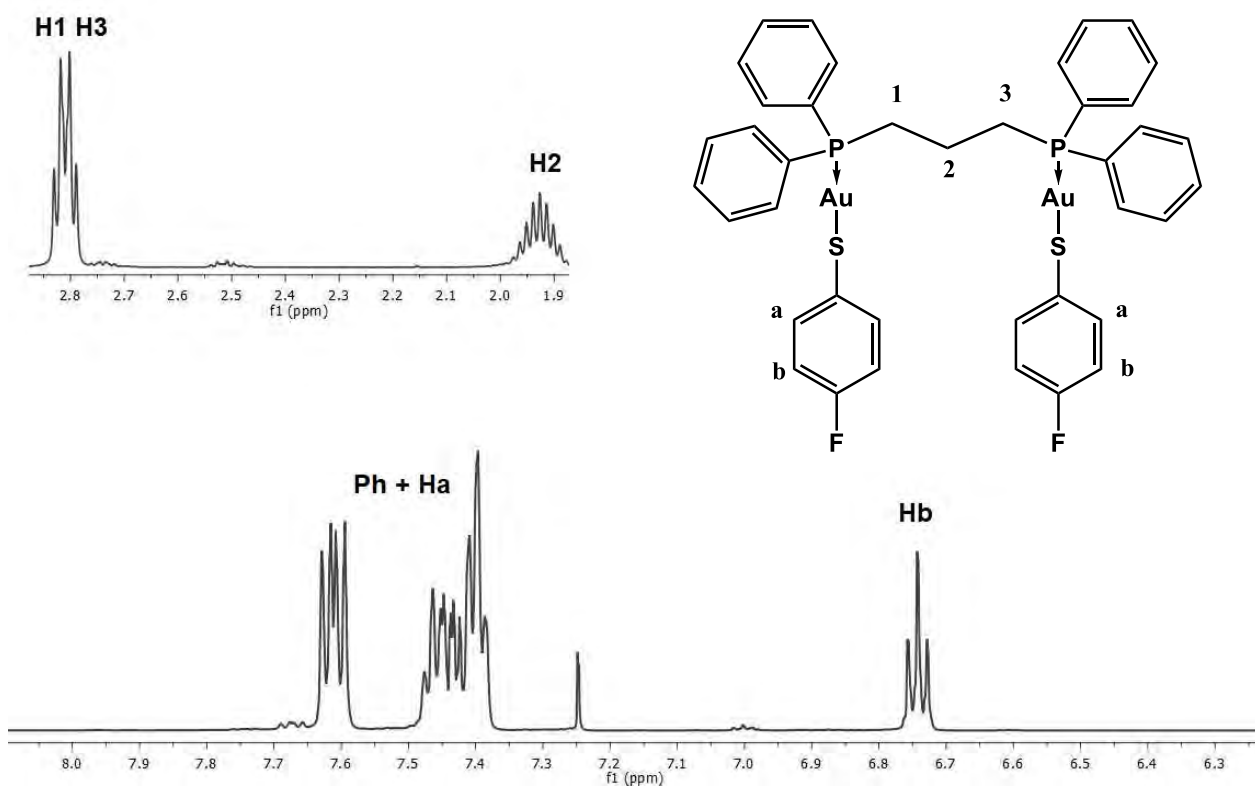


Fig. 45 Espectro de ^1H -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{p}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

A mayor desplazamiento se observan 3 señales multipletes, las 2 primeras en 7.63 y 7.41 ppm se asignan a los hidrógenos de los anillos aromáticos, pero una de ellas se traslapa con el hidrógeno **a** del tiolato, mientras que la señal en 6.74 ppm se asigna al hidrógeno **b** de acuerdo con la predicción del compuesto.

En el espectro de ^{19}F (Fig. 46) se observa una señal en -120.42 ppm, por el flúor del tiolato, así mismo, en el espectro de ^{31}P en 32.11 ppm se presenta una única señal, porque los dos fósforos son equivalentes.

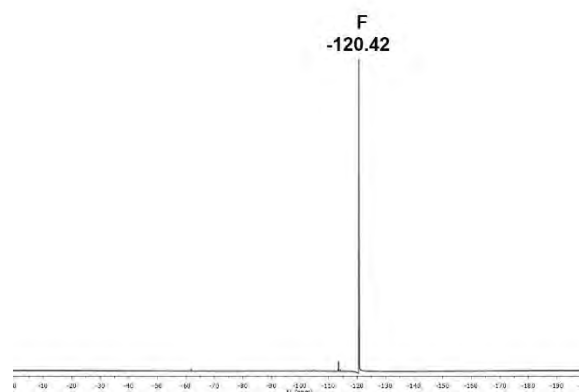


Fig. 46 Espectro de ^{19}F -RMN del compuesto $[(\text{Au}_2(\text{p}\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F}))_2(\mu\text{-dppp})]$

- **Difracción de RX de monocristal**

Los cristales se obtuvieron por difusión de éter en una disolución del compuesto en acetona. Obteniendo cristales con la siguiente estructura (Fig. 47).

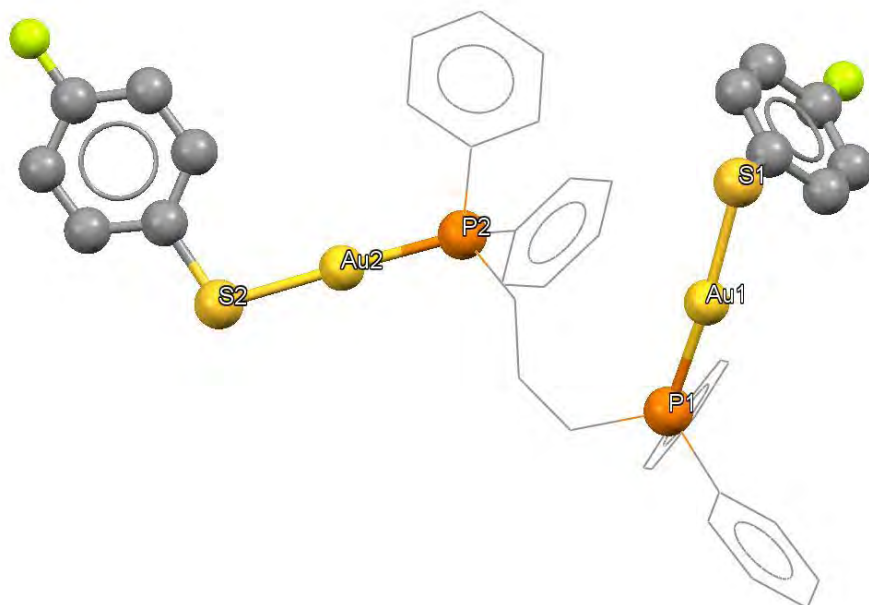


Fig. 47 Estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(\text{p-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

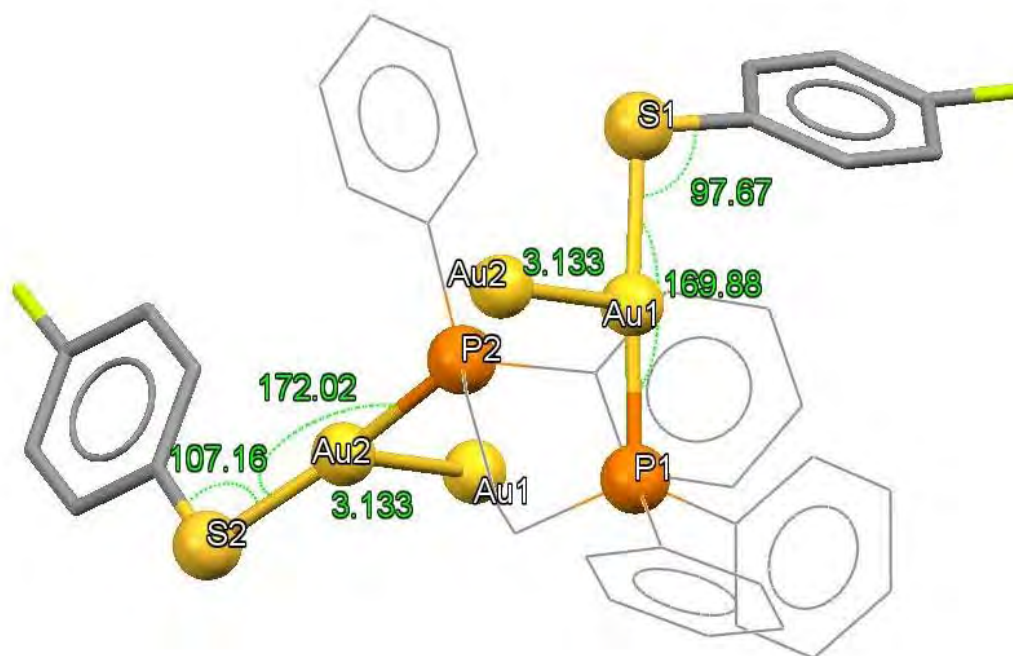


Fig. 48 Distancias y ángulos de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(\text{p-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$

La estructura cristalina, deja ver que existe interacción aurofilica, con una distancia entre de 3.133Å (Fig. 48) con ángulo P-Au-S= 169.88° y P2-Au2-S2= 172.02, mostrando que los tiolatos están distorsionados, gracias a interacciones supramoleculares (Fig. 49), un tiolato (verde), presenta interacción con el hidrógeno del anillo aromático de la misma fosfina, el tiolato (azul) interactúa por medio de dos átomos de carbono, C1 y C2 con el hidrógeno de un anillo aromático de una molécula vecina.

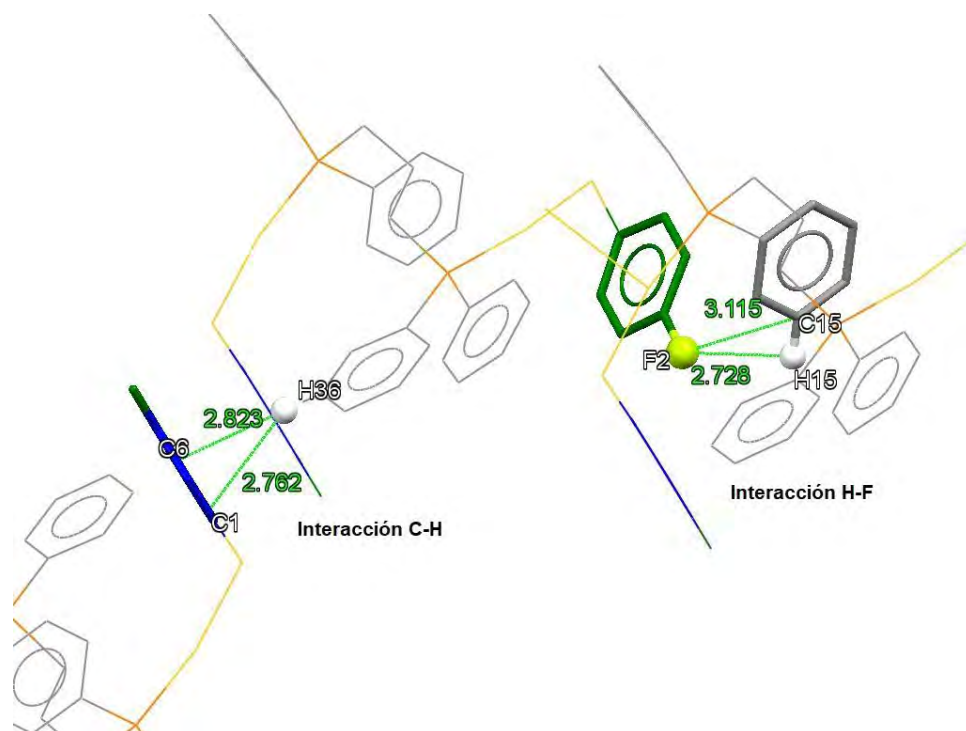


Fig. 49 Interacciones supramoleculares que generan la distorsión de los tiolatos.

Además, a lo largo de la red cristalina, las moléculas se acomodan de forma escalonada, donde los tiolatos son paralelos entre sí.

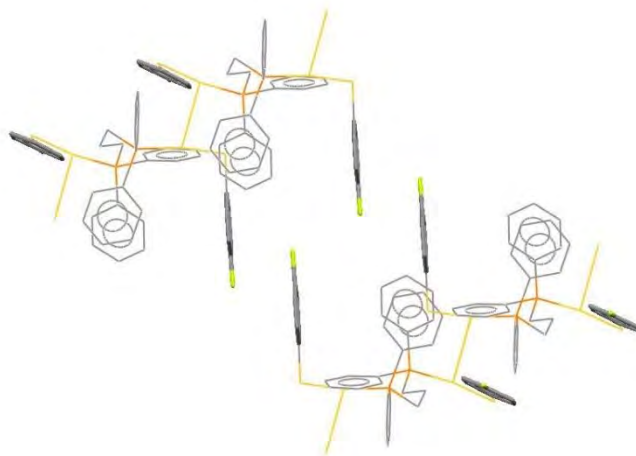


Fig. 50 Acomodo de la red cristalina del compuesto $[Au_2(p-SC_6H_4F)_2(\mu-dppp)]$

6.9 Compuesto 8 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(o\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

- IR

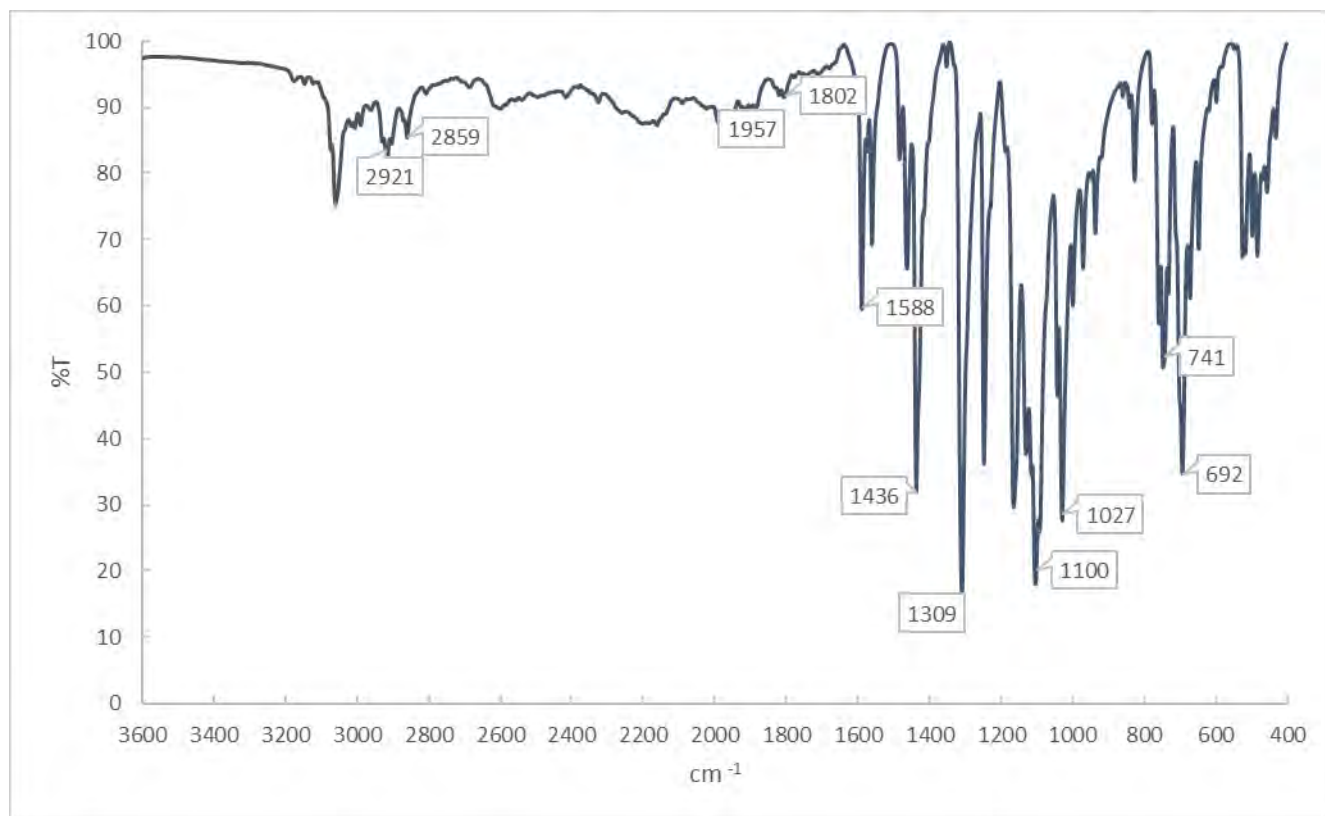


Fig. 51 Espectro de IR del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(o\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

En 2921 y 2859 cm^{-1} se observan las bandas debidas a la vibración C-H de los metilenos en la fosfina, estos metilenos presentan una vibración de torsión que se observa en 1436 y 741 cm^{-1} . Fig. 51

Entre 1957 y 1802 cm^{-1} aparecen los sobretonos característicos de la vibración C.H de los anillos aromáticos con confirmación en 692 cm^{-1} .

Las bandas entre 1588 y 400 cm^{-1} son intensas por la vibración del enlace C-F.

- RMN

En el espectro de ^1H -RMN (Fig. 52) Se observan las señales correspondientes a los metilenos del propano puente en la fosfina con desplazamientos de 2.4 y 1.6 ppm, en este compuesto las multiplicidades de las señales no se encuentran bien definidas y se observan señales anchas. Del mismo modo las señales en la región de aromáticos se encuentran traslapadas y sin definición.

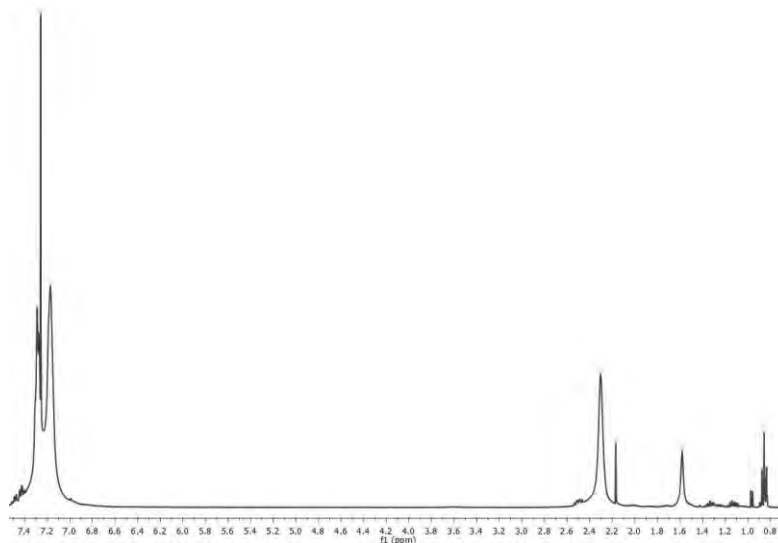


Fig. 52 Espectro de ^1H -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(\text{o}-\text{CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

En los espectros de ^{19}F en -64.6 ppm (Fig. 53) y ^{31}P en 29.29 ppm se observa una única señal. Debido a que, en la estructura se tienen 3 flúor que resultan ser equivalentes, al igual que los fósforos de la fosfina.

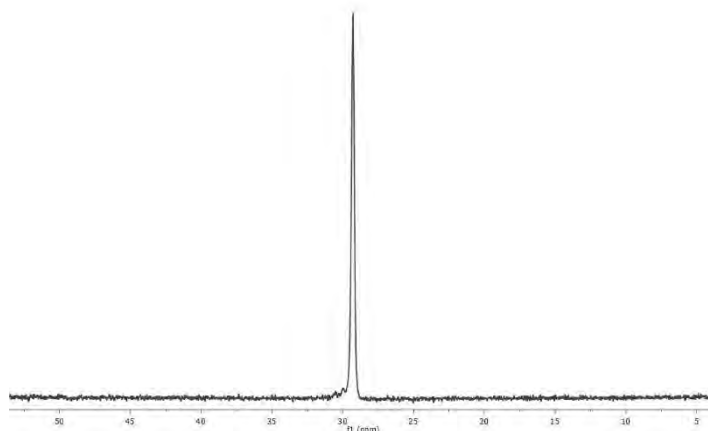


Fig. 53 Espectro de ^{19}F -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(\text{o}-\text{CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

- **Difracción de RX de monocristal**

Los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona, obteniendo cristales únicos para su medición. Obteniendo la siguiente estructura Fig. 54

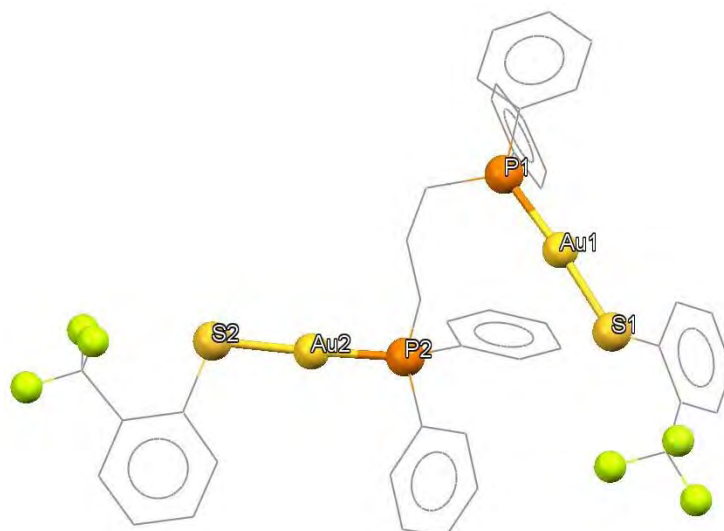


Fig. 54 Estructura cristalina del compuesto $[(Au(SC_6H_5(o-CF_3)))_2(\mu-dppp)]$

En la estructura se observa que la distancia entre 2 átomos de oro es de 3.223Å entrando dentro del rango establecido para ser considerada interacción aurofílica. Fig. 55

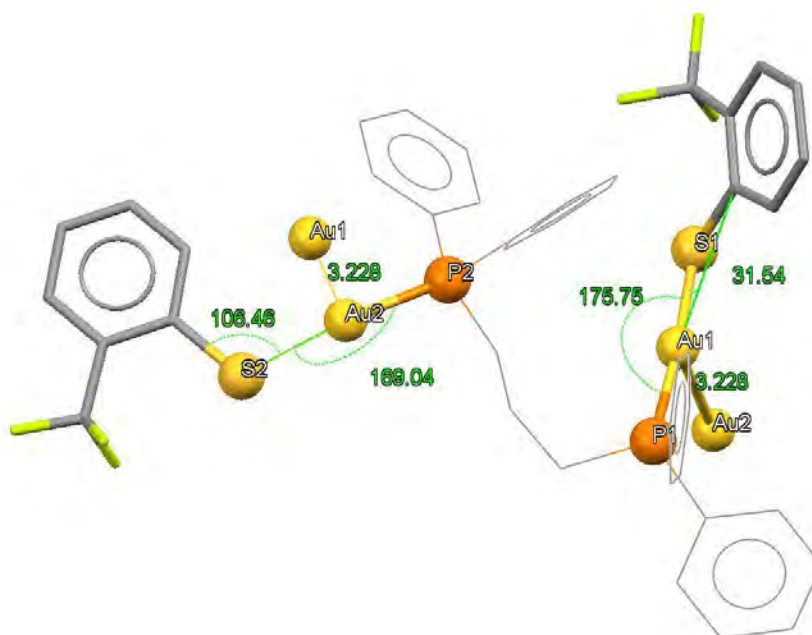


Fig. 55 Angulos y distancias en la estructura cristalina del compuesto $[(Au_2(SC_6H_5(o-CF_3)))_2(\mu-dppp)]$

Por otro lado, se observa que el ángulo P-Au-S= 175.75 y P2-Au2-S2= 169.04, donde los tiolatos presentan distorsión atribuida a la interacción entre los átomos de flúor 4 y 5 (Fig. 56) del tiolato en color gris, con los hidrógenos 13 y 16 de los anillos aromáticos de moléculas vecinas, y a la interacción entre el flúor 3 de los tiolatos en azul con el hidrógeno 33 del anillo aromático de la molécula vecina, ocasionando que dichos tiolatos sean paralelos entre sí,

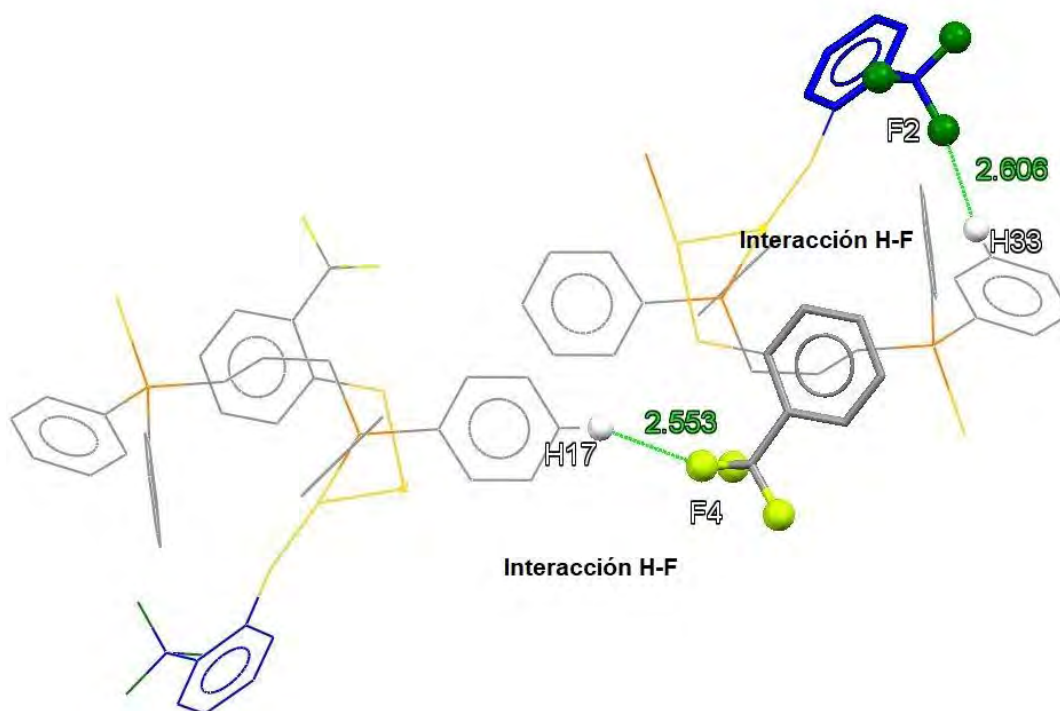


Fig. 56 Interacciones supramoleculares que generan la distorsión de los tiolatos.

6.10 Compuesto 9 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(p\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

- IR

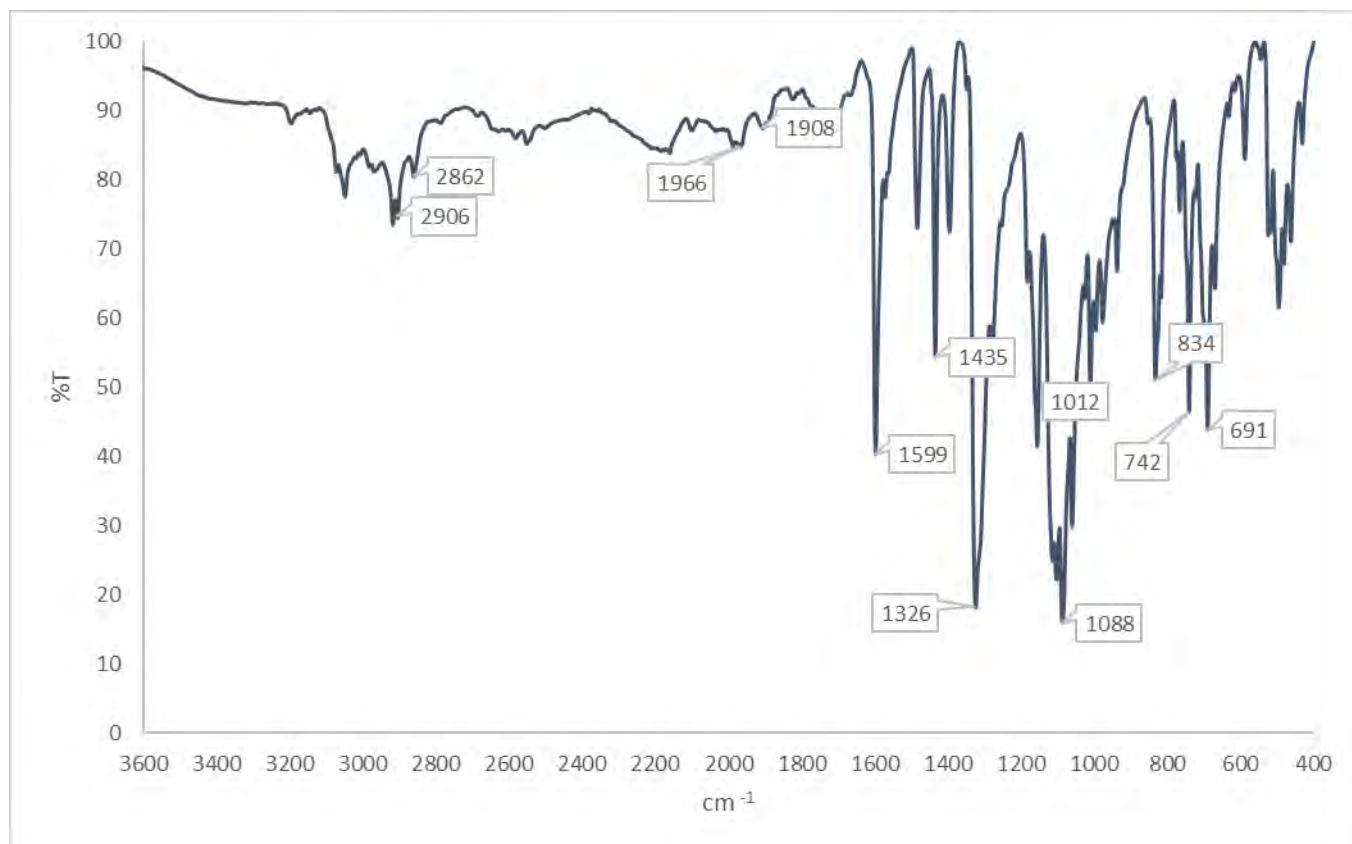


Fig. 57 Espectro de IR del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(p\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

Bandas intensas entre 1599 y 400 cm^{-1} por la vibración del enlace C-F del tiolato. Fig. 57

En 2906 y 2862 cm^{-1} aparecen las bandas por la vibración C-H de los metilenos de la fosfina, y en 1435 cm^{-1} y 742 cm^{-1} las bandas por la torsión del mismo enlace.

Entre 1966 y 1908 aparecen los sobretonos característicos de anillos aromáticos, con la banda de confirmación en 691 cm^{-1}

- RMN

El compuesto presenta dos tipos de hidrógeno en el tiolato, las señales de estos hidrógenos están traslapadas, la primera con la señal del disolvente y la segunda con uno de los multipletes de los hidrógenos de los anillos aromáticos, por lo cual no se pueden asignar de manera concluyente. Mientras que, a menor desplazamiento químico, aparecen dos señales, la primera en 2.87 ppm con $^2J_{H-P} = 10.4$ Hz y $^3J_{H-H} = 7.1$ Hz y en 1.97 ppm un multiplete, asignado a los metilenos, 1, 3 y 2 de la fosfina respectivamente.

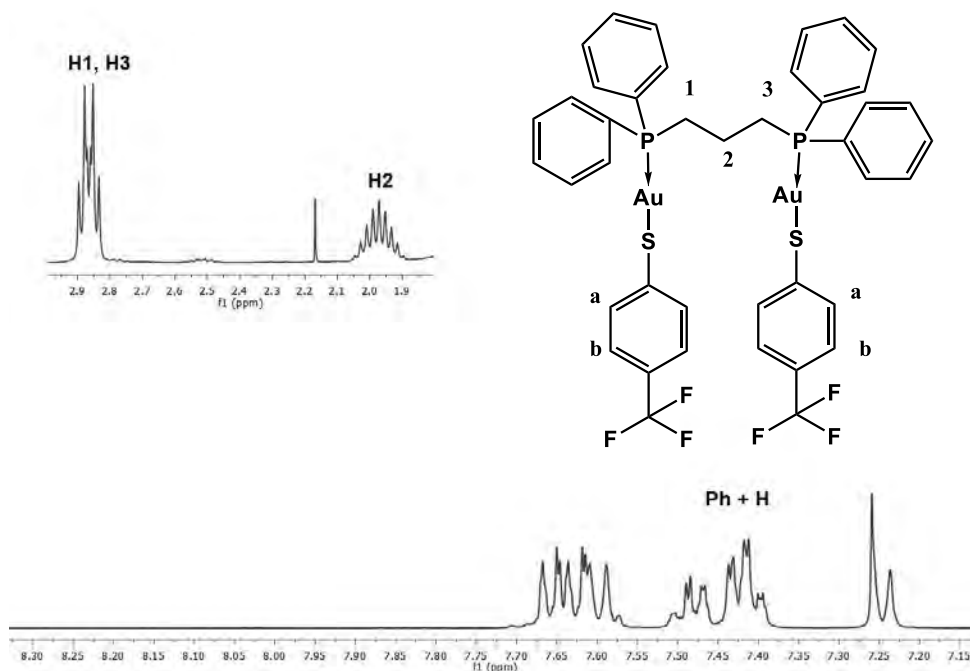


Fig. 58 Espectro de ^1H -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(p\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

Los átomos de flúor presentes en el tiolato son equivalentes, y por lo tanto genera una señal en -64.75 ppm en el espectro de ^{19}F (Fig. 59) en el caso de los fósforos, ambos son equivalentes y también genera una sola señal en el espectro de ^{31}P en 28.69 ppm.

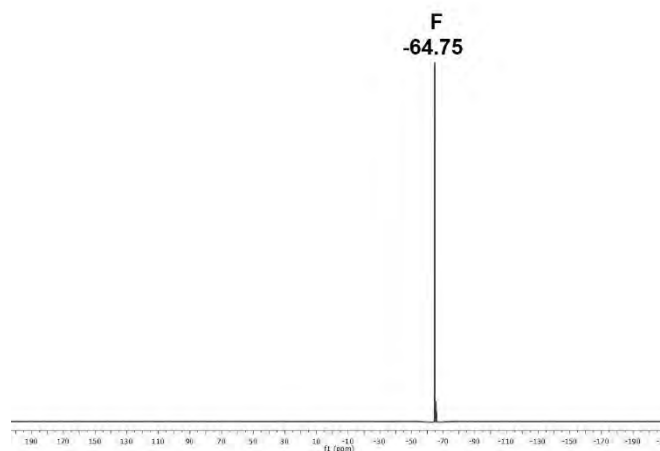


Fig. 59 Espectro de ^{19}F -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(p\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

- **Difracción de RX de monocristal**

Los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetona. Arrojando cristales aptos para el estudio con el que se determinó la estructura (Fig. 60)

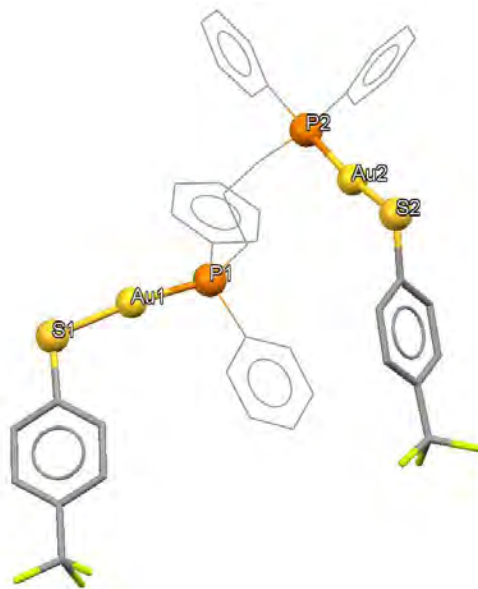


Fig. 60 Estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(p\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

La distancia entre los átomos de oro encontramos que es de 3.207 Å y los ángulos P-Au-S= 169.63° y P2-Au2-S2= 165.83°.

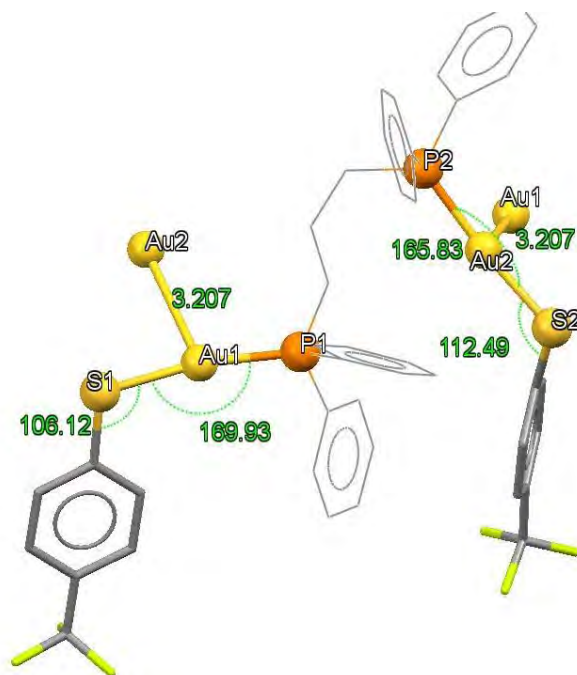


Fig. 61 Ángulos y distancias en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(p\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

6.11 Compuesto10 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(3,5\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

- IR

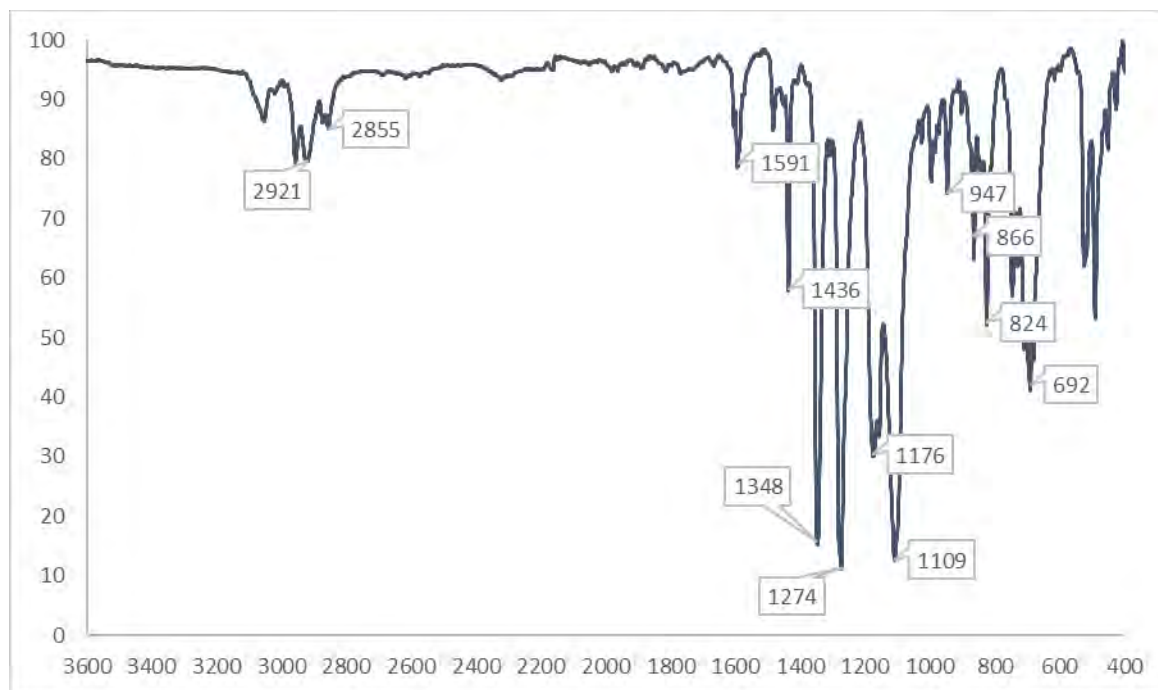


Fig. 62 Espectro de IR del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(3,5\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro (Fig. 62) se observan las bandas de la vibración C-H de los metilenos de la fosfina en 2921 y 2855 cm^{-1} .

Son prácticamente imperceptibles los sobretonos asociados a la vibración C-H de los anillos aromáticos, sin embargo, aparece la banda de confirmación en 692 cm^{-1} .

Así mismo entre 1591 y 400 cm^{-1} las señales son intensas gracias a la vibración del enlace C-F del tiolato, y sus bandas características en 947 y 886 cm^{-1} .

- RMN

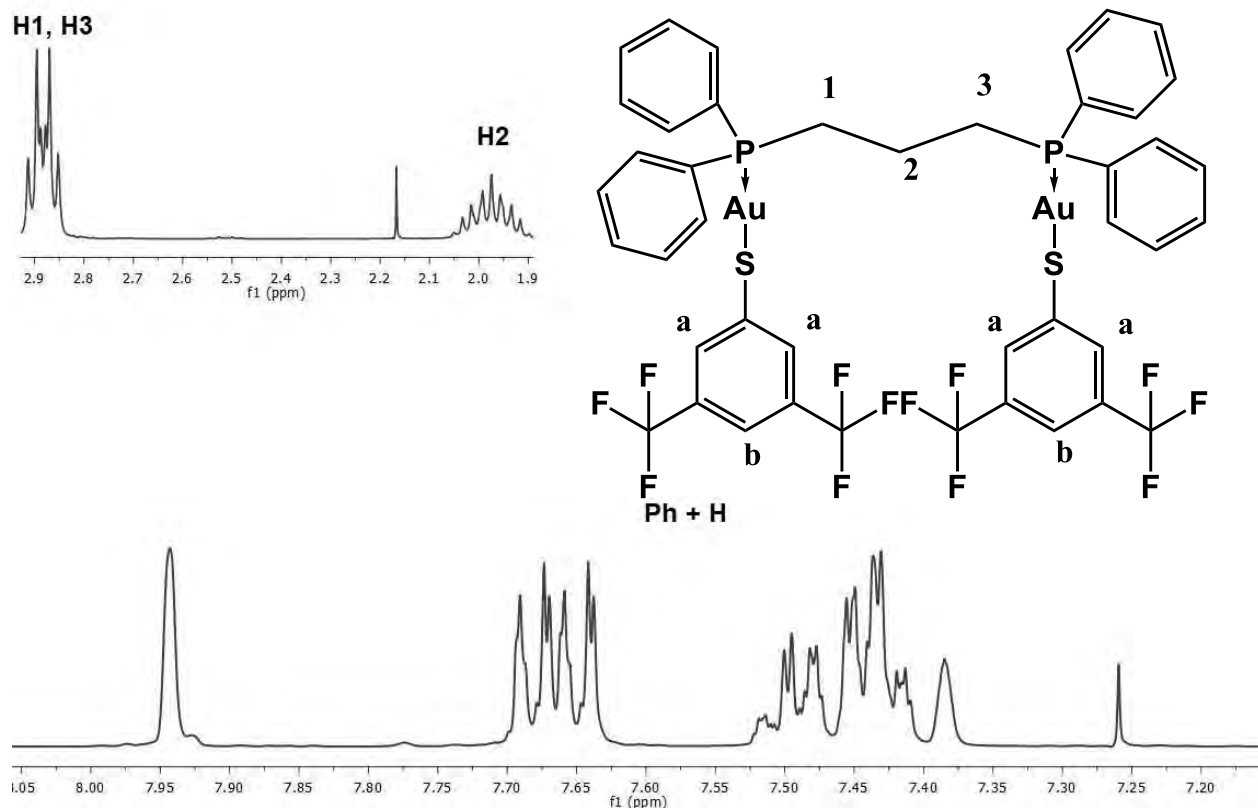


Fig. 63 Espectro $^1\text{H-RMN}$ del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(3,5\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

En el espectro (Fig. 63) se observan dos multipletes correspondientes a los metilenos de la fosfina, la primera a 2.88 ppm con $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 10.4$ Hz y $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7$ Hz de los hidrógenos 1 y 3, ya que integra para el doble que la segunda señal en 1.97 ppm.

Por otra parte, a mayores ppm, se presentan diversas señales, las cuales se pueden asignar tanto a los hidrógenos de los anillos aromáticos como a los hidrógenos de los tiolatos, sin embargo, están traslapadas y no se pueden asignar de forma concluyente.

En el espectro de ^{19}F (Fig. 64) se observa una única señal en -65.97 ppm debido al flúor en posición orto al azufre del tiolato. Así mismo en el espectro de ^{31}P se observa una única señal en 27.35 ppm, que indica que los dos fósforos de la fosfina son equivalentes.

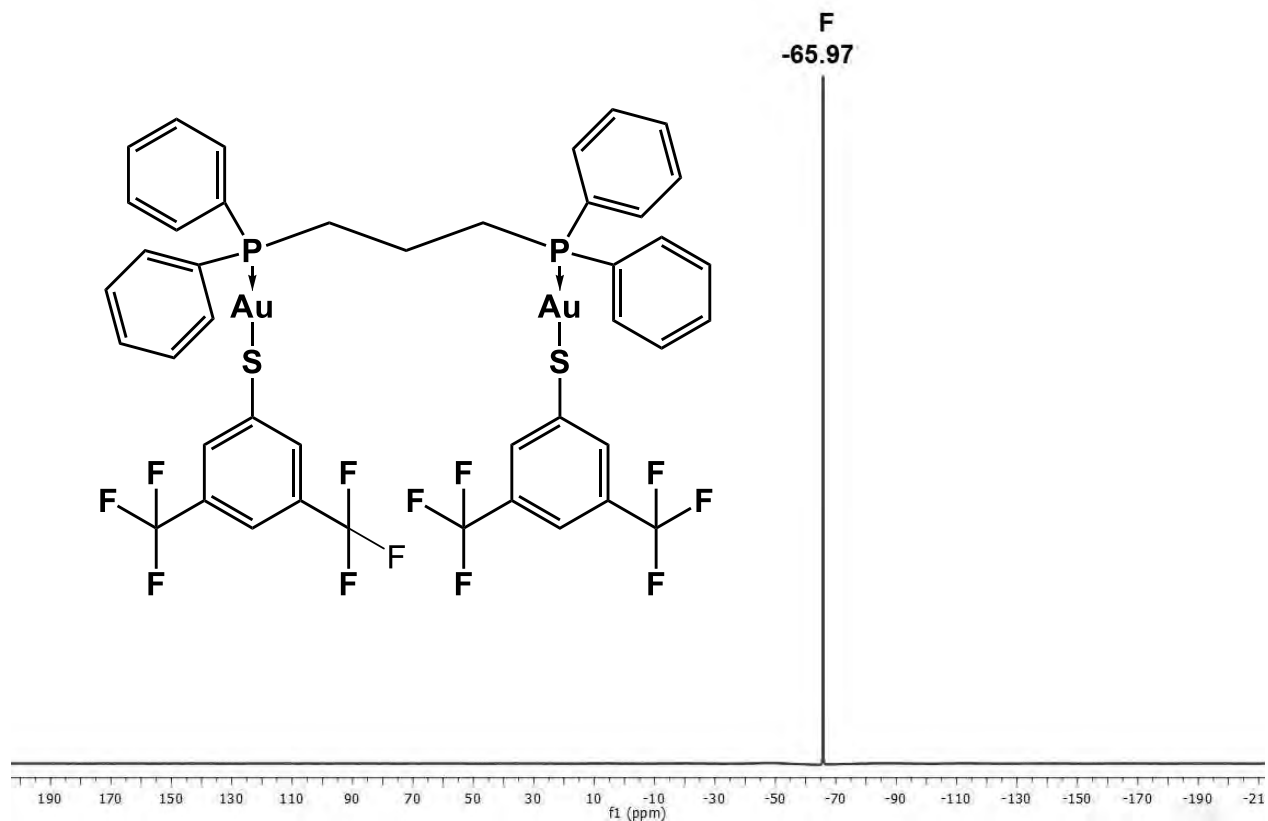


Fig. 64 Espectro ^{19}F -RMN del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(3,5\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$

6.12 Influencia de los polifluorotiolatos

6.12.1 Resonancia de ^{31}P

En la Fig. 65 se observa el apilamiento de los espectros de ^{31}P de los compuestos sintetizados en ella se puede observar que el cambio del tiolato fluorado unido al átomo de oro afecta electrónicamente al átomo de fósforo, este tipo de comunicación entre ligantes a través del centro metálico se denomina influencia *trans*.

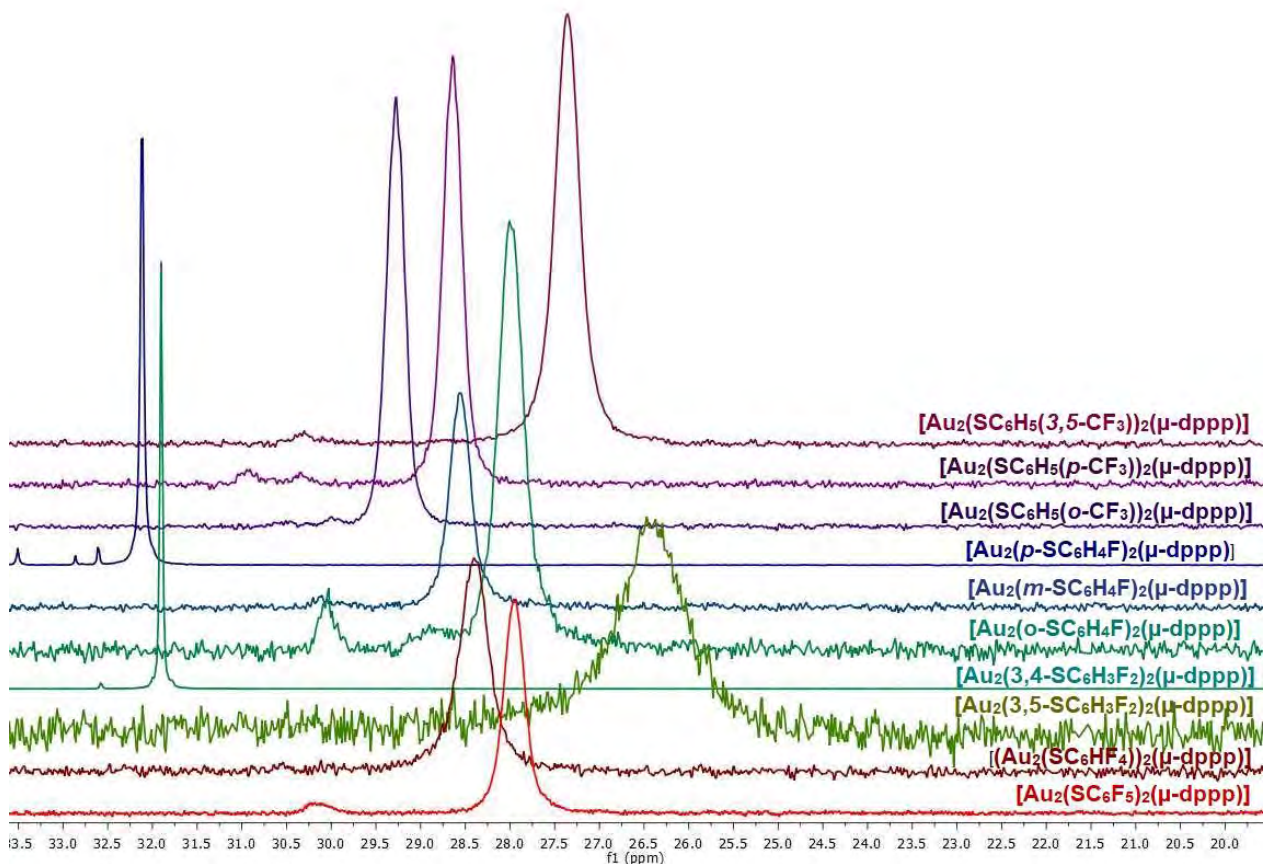


Fig. 65 Apilamiento de los espectros de ^{31}P -RMN de los compuestos 1-10

Comparando los valores de los desplazamientos químicos (Fig. 66), se observa una tendencia en los compuestos monofluorados (4 a 6), en ellos, la señal aparece a mayor desplazamiento conforme el átomo de flúor se aleja más del átomo de azufre. En el resto de los compuestos la tendencia no es clara, ya que debido a las diferencias en los efectos inductivos y resonantes de la fluoración en las distintas posiciones el efecto neto sobre el núcleo metálico, y por lo tanto sobre el átomo de fósforo, resulte más complejo.

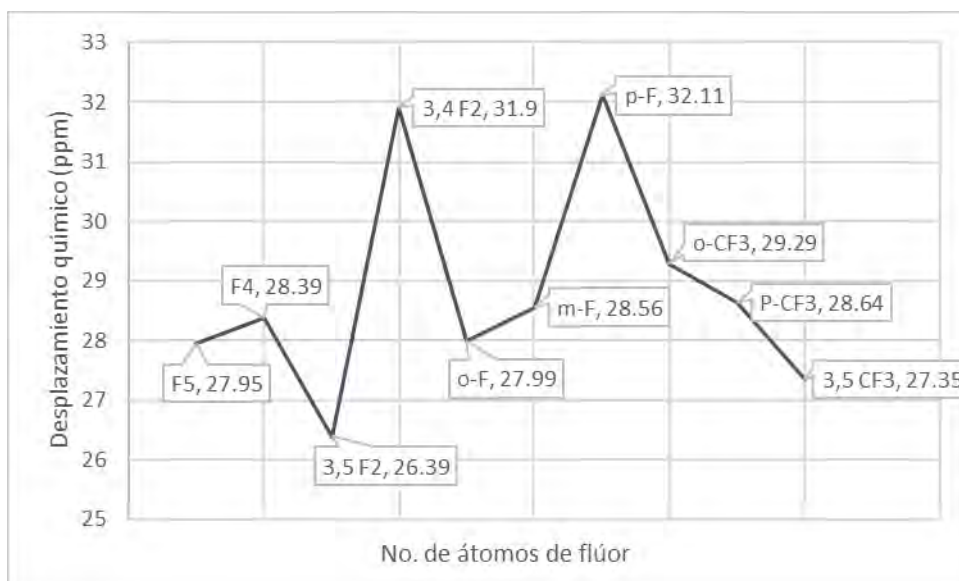


Fig. 66 Grafica de la influencia de la influencia de la fluoración en el desplazamiento químico de la resonancia de ^{31}P de los compuestos 1-8

6.12. 3 Distancia P-Au

Dado que se observan variaciones en los espectros de ^{31}P podría esperarse que los enlaces P-Au pudieran verse alterados de manera similar, sin embargo, en las estructuras obtenidas prácticamente no se observan variaciones significativas en las distancias de enlace P-Au (tabla 3), las variaciones presentes son, en cambio, sutiles, en el intervalo de 0.01 Å, variaciones de esta magnitud pueden deberse incluso a efectos de empaquetamiento

Compuesto	Distancia P-Au (Å)	Distancia P2-Au2 (Å)
$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppp})]$	2.254	2.263
$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppp})]$	2.259	2.257
$[\text{Au}_2(m\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$	2.272	2.262
$[\text{Au}_2(p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F})_2(\mu\text{-dppp})]$	2.259	2.271
$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(o\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$	2.258	2.260
$[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_5(p\text{-CF}_3))_2(\mu\text{-dppp})]$	2.259	2.272

Tabla 3 Distancia P-Au de la estructura cristalina de la serie de compuestos sintetizados.

6.12.3 Luminiscencia

En la Fig. 67 se muestra el apilamiento de los espectros de emisión normalizados a temperatura ambiente, en estado sólido, irradiando a 365 nm de los compuestos sintetizados que presentaron luminiscencia, en todos los casos se observa un máximo de emisión en 466 nm, aunque en los compuestos monofluorados en orto y meta se pueden apreciar otros máximos, la intensidad total del espectro de estos compuestos es poca, por lo tanto, no es prudente realizar un análisis al respecto. En este sentido, aunque en las estructuras cristalinas de los compuestos se observó la existencia de interacciones aurofílicas los compuestos sintetizados no presentan una marcada luminiscencia visible, es posible que la flexibilidad de los ligantes o las formas cristalinas poliméricas favorezcan la relajación de los estados excitados en estos compuestos por rutas vibracionales no emisivas.

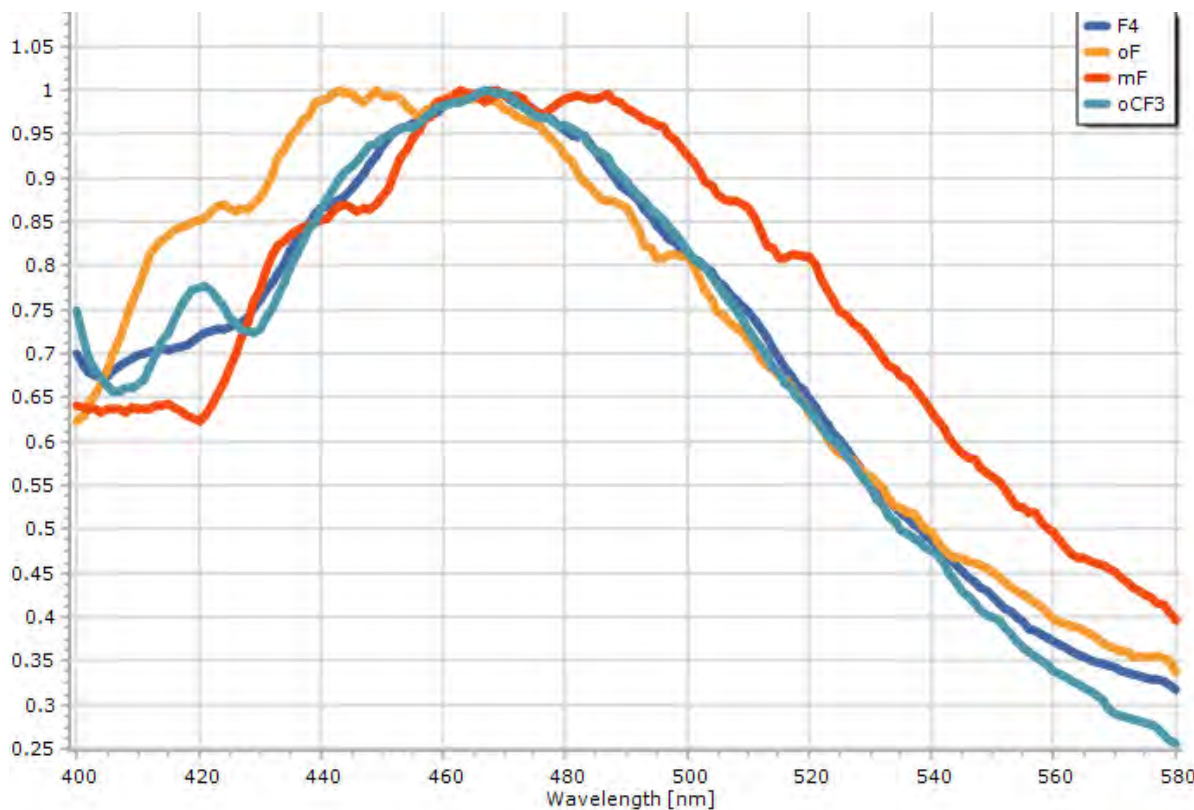


Fig. 67 Apilamiento de los espectros de emisión de la serie de compuestos sintetizados

7 CONCLUSIONES

- Fue posible sintetizar y caracterizar una serie de compuestos con 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) y polifluorotiolatos con fórmula general: $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)(\mu\text{-dppp})]$.
- Se caracterizó cada compuesto sintetizado, con diversas técnicas analíticas tales como: espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y ^{31}P , análisis elemental, RX de monocristal y espectroscopía Uv-Vis.
- Se observó la existencia de interacciones aurofílicas en la serie de compuestos sintetizados, además de estas interacciones la presencia de los tiolatos fluorados favoreció la formación de apilamientos π e interacciones de enlace de hidrógeno y de halógeno, dichas interacciones son las responsables de la distorsión estructural y cooperan en el acomodo de las moléculas a lo largo de red cristalina como ensambles supramoleculares.
- El cambio de polifluorotiolato influye directamente en el ambiente electrónico del átomo de fósforo mediante influencia trans, esto se refleja en el cambio en el desplazamiento químico de la señal observada en resonancia de ^{31}P .
- Respecto a la distancia P-Au no se observó un cambio significativo, por lo que, el cambio de polifluorotiolato no influye en dicha distancia.
- Pese a que la serie de compuestos estudiada presenta interacciones aurofílicas, estas no son suficientes para provocar que los compuestos sean luminiscentes. En la mayoría de estos compuestos la emisión resulta ser muy pequeña, probablemente debido a la flexibilidad de los ligantes o al modo polimérico de acomodo de los compuestos en el estado sólido.

8 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Kaim, W.; Dogan, A.; Klein, A.; Záliš, S. Complexes of 1,3-Bis(Diphenylphosphano)Propane (Dppp) with Dichloroplatinum(II) and Bis(Chlorogold(I)): Intramolecular versus Intermolecular AuI-AuI Association of $[(\mu\text{-Dppp})(\text{AuCl})_2]$ in Catena and Cyclo Forms. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2005**, 631 (8), 1355–1358.
- (2) Igashira-Kamiyama, A.; Itai, T.; Arai, Y.; Konno, T. Bis[$\mu\text{-1,3-Bis(Diphenylphosphanyl)Propane-}\kappa^2\text{P:P}$]Digold(I) Tetrachloridonickelate(II) Diethyl Ether Monosolvate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2013**, 69 (6), m339–m339.
- (3) Ch, M. P. P.; Pph, C. H.; Healy, P. C.; Loughrey, C. B. T.; B, M. L. W. Synthesis and Structural Studies of Tetrahedral for M 5 Copper (I), Silver (I), and Gold (I). **2012**, 811–818.
- (4) Lee, T. K. M.; Cheng, E. C. C.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. Hexanuclear Gold(I) Phosphide Complexes as Platforms for Multiple Redox-Active Ferrocenyl Units. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20 (1), 304–310.
- (5) Oxalamide, N.; Tzeng, B.; Yeh, H.; Wu, Y.; Kuo, J.; Lee, G. Supramolecular Assembly of Gold (I) Complexes of Diphosphines And. *Society* **2006**, 45 (2), 591–598.
- (6) Ferrer, M.; Gutiérrez, A.; Rodríguez, L.; Rossell, O.; Ruiz, E.; Engeser, M.; Lorenz, Y.; Schilling, R.; Gómez-Sal, P.; Martín, A. Self-Assembly of Heterometallic Metallomacrocycles via Ditopic Fluoroaryl Gold(I) Organometallic Metalloligands. *Organometallics* **2012**, 31 (4), 1533–1545.
- (7) Keter, F. K.; Guzei, I. A.; Nell, M.; Zyl, W. E. Van; Darkwa, J. Phosphinogold(I) Dithiocarbamate Complexes: Effect of the Nature of Phosphine Ligand on Anticancer Properties. *Inorg Chem.* **2014**, 53 (1), 2058–2067.
- (8) Mohamed, A. A.; Grant, T.; Staples, R. J.; Fackler, J. P. Structures and Luminescence of Mononuclear and Dinuclear Base-Stabilized Gold(I) Pyrazolate

Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, 357 (6), 1761–1766.

- (9) Crespo, O. *Modern Supramolecular Gold Chemistry*; 2008.
- (10) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advance Inorganic Chemistry*; 1999.
- (11) Perez, D. C. Síntesis y Estudio de Compuestos de Oro Con Arsinas y Polifluorotiolatos.Pdf, 2016.
- (12) VonJ.-M., L. (VCH). *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. Angew. Chemie* **1995**, 107 (21), 2617–2617.
- (13) Cabriales-Gómez, R. C. Luminiscencia En Polímeros Semiconductores. *Ingenierías* **2004**, VII (23), 12–16.
- (14) Martín, N.; Nierengarten, J. F. *Supramolecular Chemistry of Fullerenes*; 2006; Vol. 62.
- (15) Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Briggs, D. A.; Murray, H. H.; Fackler, J. P. (Tetrahydrothiophene)Gold(I) or Gold(III) Complexes. *Inorg. Synth.* **1989**, 6 (I), 85–91.
- (16) Aslanidis, P.; Hatzidimitriou, A. G.; Andreadou, E. G.; Pantazaki, A. A.; Voulgarakis, N. Silver(I) Complexes of N-Methylbenzothiazole-2-Thione: Synthesis, Structures and Antibacterial Activity. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, 50, 187–193.
- (17) Bautista, J.; Bertran, A.; Bernés, S.; Duran, U.; Torrens, H. Compuestos Perazufrados de Platino(II) Con Ditioéteres y Tiolatos Fluorados. *Rev. la Soc. Química México* **2003**, 47 (1), 44–52.
- (18) Bertani, R.; Biasiolo, M.; Darini, K.; Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Visentin, F.; Zanotto, L. Catalytic Transformations of Diazo Compounds Promoted by Platinum(0) and Dicationic Platinum(II) Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 642 (1–2), 32–39.
- (19) Blake, A. J.; Donamaria, R.; Lippolis, V.; López-De-Luzuriaga, J. M.; Manso, E.; Monge, M.; Olmos, M. E. Influence of Crown Thioether Ligands in the Structures

- and of Perhalophenyl Groups in the Optical Properties of Complexes with Argentoaurophilic Interactions. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (19), 10471–10484.
- (20) Blower, P. J.; Dilworth, J. R. Thiolato-Complexes of the Transition Metals. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76 (C), 121–185.
- (21) Ch, M. P. P.; Pph, C. H.; Healy, P. C.; Loughrey, C. B. T.; B, M. L. W. Synthesis and Structural Studies of Tetrahedral for M 5 Copper (I), Silver (I), and Gold (I). **2012**, 811–818.
- (22) Che, C. M.; Tse, M. C.; Chan, M. C. W.; Cheung, K. K.; Phillips, D. L.; Leung, K. H. Spectroscopic Evidence for Argentophilicity in Structurally Characterized Luminescent Binuclear Silver(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (11), 2464–2468.
- (23) Effendy; Hanna, J. V.; Marchetti, F.; Martini, D.; Pettinari, C.; Pettinari, R.; Skelton, B. W.; White, A. H. Synthesis and Spectroscopic Characterization (IR, ¹H and ³¹P NMR, Electrospray Ionization Mass) of Mono-, Di-, Tetra- and Poly-Meric Complexes of Silver(I) with Diphosphine Ligands: X-Ray Crystal Structures of AgNO₂:(Ph₂PCH₂ PPh₂)(1:1)₂, AgNO₂:(Ph₂P(CH₂)₃). *Inorganica Chim. Acta* **2004**, 357 (5), 1523–1537.
- (24) Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P.; Staples, R. J. Luminescence Studies of Gold(1) Thiolate Complexes. *Inorg. Chem* **1995**, 34 (1), 6330–6336.
- (25) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, 29 (9), 2176–2179.
- (26) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities In the Course of the Routine Use of NMR as an Aid for Organic Chemistry , a Day-to-Day Problem Is the Identifica- Tion of Signals Deriving from Common Contaminants Literature , but The. *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (3), 7512–7515.

- (27) Gruber, F.; Jansen, M. Salt-like Structures of Oligomeric Gold Complexes and Polyoxometalates. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2010**, 636 (13–14), 2352–2356.
- (28) Hernández Toledo Hugo Cesar. Síntesis de Nuevos Compuestos de Oro(I) Con Fluoroarilfosfinas y Fluorotiolatos, 2016.
- (29) Horvath, U. E. I.; Dobrzańska, L.; Strasser, C. E.; Bouwer, W.; Joone, G.; Van Rensburg, C. E. J.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. G. Amides of Gold(I) Diphosphines Prepared from N-Heterocyclic Sources and Their in Vitro and in Vivo Screening for Anticancer Activity. *J. Inorg. Biochem.* **2012**, 111, 80–90.
- (30) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*; 2007.
- (31) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (14), 5525–5534.
- (32) Igashira-Kamiyama, A.; Itai, T.; Arai, Y.; Konno, T. Bis[μ -1,3-Bis(Diphenylphosphanyl)Propane- κ^2 P: P]Digold(I) Tetrachloridonickelate(II) Diethyl Ether Monosolvate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2013**, 69 (6), m339–m339.
- (33) Irwin, M.; Vittal, J.; Puddephatt, R. Luminescent Gold (I) Acetylides: From Model Compounds to Polymers. *Organometallics* **1997**, 16 (I), 3541–3547.
- (34) Jung, N. R. Clarifying the Legal Ambiguity in Article 2.2.2(III) of the Anti-Dumping Agreement: A Proposed Set of Interpretative Guidelines for “Any Other Reasonable Method.” *Asian Journal of WTO and International Health Law and Policy*. 2016, pp 369–394.
- (35) Kaeser, A.; Moudam, O.; Accorsi, G.; S??guy, I.; Navarro, J.; Belbakra, A.; Duhayon, C.; Armaroli, N.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J. F. Homoleptic Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Bisphosphine Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, No. 8, 1345–1355.

- (36) Kaeser, A.; Moudam, O.; Accorsi, G.; Séguy, I.; Navarro, J.; Belbakra, A.; Duhayon, C.; Armaroli, N.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. Homoleptic Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Bisphosphine Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014 (8), 1345–1355.
- (37) Kaim, W.; Dogan, A.; Klein, A.; Záliš, S. Complexes of 1,3-Bis(Diphenylphosphano)Propane (Dppp) with Dichloroplatinum(II) and Bis(Chlorogold(I)): Intramolecular versus Intermolecular AuI-AuI Association of $[(\mu\text{-Dppp})(\text{AuCl})_2]$ in Catena and Cyclo Forms. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2005**, 631 (8), 1355–1358.
- (38) King, C.; Wang, J. chun; Khan, M. N. I.; Fackler, J. P. Luminescence and Metal-Metal Interactions in Binuclear Gold Compounds. *Inorg. Chem.* **1989**, 28 (11), 2145–2149.
- (39) Legon, A. C. The Halogen Bond: An Interim Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (28), 7736–7747.
- (40) Lin, Y.; Bernardi, D.; Doris, E.; Taran, F. Phosphine-Catalyzed Synthesis of Unsymmetrical 1,3-Bis- and Trisphosphorus Ligands. *Synlett* **2009**, 2009 (09), 1466–1470.
- (41) Moreno-Alcántar, G.; Hess, K.; Guevara-Vela, J. M.; Rocha-Rinza, T.; Martín Pendás, Á.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. π -Backbonding and Non-Covalent Interactions in the JohnPhos and Polyfluorothiolate Complexes of Gold(I). *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (37), 12456–12465.
- (42) Moreno-Alcántar, G.; Manuel Guevara-Vela, J.; Delgadillo-Ruíz, R.; Rocha-Rinza, T.; Martín Pendás, Á.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. Structural Effects of Trifluoromethylation and Fluorination in Gold(i) BIPHEP Fluorothiolates. *New J. Chem.* **2017**, 41 (19), 10537–10541.
- (43) Moreno-Alcántar, G.; Romo-Islas, G.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. On the Selectivity of Silver Mediated Thiolate Transfer and the Crystal Structure of an

- Unprecedented Thiolate Chloride Argentate(I) Anion. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, 95 (April), 149–153.
- (44) Moreno-Alcántar, G.; Romo-Islas, G.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. Auophilicity vs. Thiophilicity: Directing the Crystalline Supramolecular Arrangement in Luminescent Gold Compounds. *New J. Chem.* **2018**, 42 (10), 7845–7852.
- (45) Muñiz, J.; Sansores, E. Aureofilicidad: Compuestos de Oro Luminiscentes. *Mater. Av.* **2007**, 5(9), 15–24.
- (46) Muñoz, M. A. C. Sintesis y Caracterizacion de Compuestos de Platino(II) Con Dppe y Fluorotiolatos.Pdf, 2017.
- (47) Oi, S.; Tsukamoto, I.; Miyano, S.; Inoue, Y. Cationic Platinum-Complex-Catalyzed Skeletal Reorganization of Enynes. *Organometallics* **2001**, 20 (17), 3704–3709.
- (48) Osawa, M.; Hoshino, M.; Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; Sanchez-Barragan, I.; Costa-Fernandez, J. M.; et al. Photochemistry and Photophysics of the Tetrahedral Silver(i) Complex with Diphosphine Ligands: [Ag(Dppb)₂]PF₆ (Dppb = 1, 2-Bis[Diphenylphosphino]Benzene). *Chem. Commun.* **2008**, 250 (47), 6384.
- (49) Petersson, M. J.; Loughlin, W. A.; Jenkins, I. D. Selective Mono Reduction of Bis-Phosphine Oxides under Mild Conditions. *Chem. Commun.* **2008**, No. 37, 4493.
- (50) Pyykko, P. Relativistic Effects in Structural Chemistry. *Chem. Rev.* **1988**, 88 (3), 563–594.
- (51) Ramasubbu, N.; Parthasarathy, R.; Murray-Rust, P. Angular Preferences of Intermolecular Forces around Halogens Centers: Preferred Directions of Approach of Electrophiles and Nucleophiles around the Carbon-Halogen Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (15), 4308–4314.
- (52) Rappoport, Z. *Organic Derivatives of Gold and Silver*, 1999.
- (53) Rappoport, Z. *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver*, 1999.

- (54) Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Patterson, H. H. Oligomerization of Au(CN)₂⁻ and Ag(CN)₂⁻ Ions in Solution via Ground-State Auophilic and Argentophilic Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (42), 10371–10380.
- (55) Rossi, M. Chemical Behavior and in Vitro Activity of Mixed Phosphine Gold (I) Compounds on Melanoma Cell Lines. *Work* **2008**, No. I, 1584–1591.
- (56) Ruina, Y.; Yimin, H.; Baoyu, X.; Dungmei, W.; Douman, J. Synthesis , Structure and Characterization of Binuclear Silver (I) Complexes. **1996**, *30*, 28–30.
- (57) Schmidbaur, H. The Fascinating Implications of New Results in Gold Chemistry. *Gold Bull.* **1990**, *23* (1), 11–21.
- (58) Schmidbaur, H.; Cronje, S.; Djordjevic, B.; Schuster, O. Understanding Gold Chemistry through Relativity. *Chem. Phys.* **2005**, *311* (1–2 SPEC.ISS.), 151–161.
- (59) Schmidbaur, H.; Schier, A. A Briefing on Auophilicity. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1931–1951.
- (60) Schmidbaur, H.; Schier, A. Argentophilic Interactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (3), 746–784.
- (61) Spanish, F. Técnicas de Analisis y Caracterización de Materiales , Técnicas de Análisis y CaracTerización de MaTeriales Marisol Faraldos. **2015**, No. JANUARY 2003.
- (62) Turcio, L. A. Síntesis y Estudio de Compuestos de Coordinacionn de Oro(I) Con Trifenilfosfina y Polifluorotiolatos.Pdf, 2017.
- (63) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012.
- (64) Yang, X.; Isaac, I.; Persau, C.; Ahlrichs, R.; Fuhr, O.; Fenske, D. Reactions of Silver Thiolates with Bidentate Phosphanes. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, *421*, 233–245.

(65) Zheng, A.-X.; Ren, Z.-G.; Li, L.-L.; Shang, H.; Li, H.-X.; Lang, J.-P. Reactions of a Gold(i) Thiolate Complex $[\text{Au}(\text{Tab})_2]_2(\text{PF}_6)_2$ (Tab=4-(Trimethylammonio)Benzenethiolate) with Diphosphine Ligands. *Dalt. Trans.* **2011**, 40 (3), 589–596.

9 ANEXOS

Tabla 1.- Datos cristalográficos del compuesto 1

Identification code	shelx
Empirical formula	C ₃₉ H ₂₆ Au ₂ F ₁₀ P ₂ S ₂
Formula weight	1204.59
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 12.2219(5) Å a = 90°. b = 25.5328(7) Å b = 114.543(4)°. c = 13.5337(5) Å g = 90°.
Volume	3841.7(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.083 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.899 mm ⁻¹
F(000)	2280
Crystal size	0.420 x 0.280 x 0.050 mm ³
Theta range for data collection	3.405 to 29.618°.
Index ranges	-16<=h<=16, -33<=k<=32, -17<=l<=18
Reflections collected	67142
Independent reflections	9883 [R(int) = 0.0694]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9883 / 0 / 484
Goodness-of-fit on F ²	1.107
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0762
R indices (all data)	R1 = 0.0646, wR2 = 0.0868
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	3.623 and -1.844 e.Å ⁻³

Table 2.- Datos cristalográficos del compuesto 2

Identification code	LTAu02
Empirical formula	C ₃₉ H ₂₈ Au ₂ F ₈ P ₂ S ₂
Formula weight	1168.61
Temperature (K)	130(2)
Crystal system	N/A
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a= 19.7541(14) Å a= 90° b= 18.1508(14) Å β= 113.410(8)° c= 23.2826(17) Å γ= 90°
Volume	7660.9(11) Å ³
Z	8
Density (calculated)	2.026 Mg/ m ³
Absorption coefficient	7.912 mm ⁻¹
F(000)	4432.0
Crystal size	0.47 × 0.21 × 0.2 mm ³
Radiation	MoKa (λ = 0.71073)
2θ range for data collection	7.1 to 59.068°
Index ranges	-27 = h = 24, -23 = k = 24, -31 = l = 29
Reflections collected	25955
Independent reflections	9266 [Rint = 0.0335, Rsigma = 0.0507]
Data/restraints/parameters	9266/0/478
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indexes	[I] >= 2s (I)] R1 = 0.0282, wR2 = 0.0534
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0578
Largest diff. peak/hole	0.94 - 1.30 eÅ ⁻³

Table 3.- Datos cristalográficos del compuesto 5

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₉ H ₃₃ Au ₂ F ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	1059.65	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.7519(5) Å	a = 93.371(5)°.
	b = 11.6131(7) Å	b = 92.386(4)°.
	c = 17.9964(10) Å	g = 108.178(5)°.
Volume	1731.33(18) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.033 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.717 mm ⁻¹	
F(000)	1010	
Crystal size	0.460 x 0.370 x 0.350 mm ³	
Theta range for data collection	3.439 to 30.206°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -16<=k<=15, -21<=l<=22	
Reflections collected	17088	
Independent reflections	8092 [R(int) = 0.1130]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8092 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	0.953	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1230	
R indices (all data)	R1 = 0.0886, wR2 = 0.1609	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	4.006 and -4.769 e.Å ⁻³	

Table 4.- Datos cristalográficos del compuesto 6

Identification code	LAupmf-574	
Empirical formula	C ₃₉ H ₃₄ Au ₂ F ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	1060.65	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073	
Crystal system	N/A	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.6845(3) Å	a = 88.207(4)°.
	b = 11.7604(6) Å	b = 87.070(3)°.
	c = 18.2867(9) Å	g = 71.711(4)°.
Volume	1770.79(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.989 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.522 mm ⁻¹	
F(000)	1012.0	
Crystal size	0.23 × 0.12 × 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	6.804 to 60.272°.	
Index ranges	-12 = h = 11, -16 = k = 16, -25 = l = 25	
Reflections collected	25527	
Independent reflections	9104 [R _{int} = 0.0369, R _{sigma} = 0.0553]	
Completeness to theta = 25.242°	9104/0/424	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9104/0/424	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R ₁ = 0.0270, wR ₂ = 0.0494	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0371, wR ₂ = 0.0538	
Largest diff. peak and hole	1.15/-1.02 e.Å ⁻³	

Table 5.- Datos cristalográficos del compuesto 7

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₁ H ₃₄ Au ₂ F ₆ P ₂ S ₂	
Formula weight	1160.67	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.8464(3) Å	a = 98.173(4)°.
	b = 10.8946(6) Å	b = 99.266(3)°.
	c = 21.8504(8) Å	g = 104.869(4)°.
Volume	1971.31(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.955 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.679 mm ⁻¹	
F(000)	1108	
Crystal size	0.400 x 0.130 x 0.080 mm ³	
Theta range for data collection	3.545 to 29.573°.	
Index ranges	-11<=h<=12, -11<=k<=13, -30<=l<=28	
Reflections collected	17616	
Independent reflections	9220 [R(int) = 0.0278]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9220 / 0 / 478	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0525	
R indices (all data)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0571	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.335 and -1.466 e.Å ⁻³	

Table 6.- Datos cristalográficos del compuesto 8

Identification code	LTAu05-831
Empirical formula	C ₄₃ H ₃₆ Au ₂ Cl ₆ F ₆ P ₂ S ₂
Formula weight	1399.41
Temperature/K	130(2)
Crystal system	N/A
Space group	P21/c
a/Å	16.9549(6)
b/Å	19.0738(6)
c/Å	14.7274(5)
α/°	90
β/°	97.626(3)
γ/°	90
Volume/Å ³	4720.6(3)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.969
μ/mm ⁻¹	6.76
F(000)	2680.0
Crystal size/mm ³	0.37 × 0.27 × 0.12
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.852 to 58.842
Index ranges	-23 = h = 23, -25 = k = 18, -11 = l = 20
Reflections collected	23644
Independent reflections	11145 [R _{int} = 0.0338, R _{sigma} = 0.0601]
Data/restraints/parameters	11145/0/550
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0378, wR ₂ = 0.0827
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0545, wR ₂ = 0.0918 Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³ 1.58/-1.93