



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

METALOFILIA Y LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN
MULTINUCLEARES DE ORO Y PLATA CON LIGANTES FLUOROAZUFRADOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. LUIS GUILLERMO MORENO ALCÁNTAR

DR. HUGO TORRENS MIQUEL
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX., OCTUBRE DE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM

DRA. MARÍA DEL JESÚS ROSALES HOZ

DR. RONAN MARIE LE LAGADEC

DR. JOSÉ IVAN CASTILLO PÉREZ

DRA. SUSANA PORCEL GARCÍA

TUTOR:

DR. HUGO TORRENS MIQUEL

SUSTENTANTE

M. EN C. LUIS GUILLERMO MORENO ALCÁNTAR

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO

LAB. 209 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a su Facultad de Química, por los espacios y servicios otorgados que han permitido la realización de este trabajo.

Al CONACYT por el apoyo financiero al proyecto CB-2012/177498, así como por la beca doctoral 270993.

A la DGAPA-UNAM por el financiamiento mediante el proyecto PAPIIT IN210818:

Al PAEP-UNAM, por el apoyo para la participación en el 42nd ICCG, llevado a cabo en Francia en el año 2016.

A los coordinadores del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, Dra. Adela Rodríguez y Dr. Emilio Orgaz y a todo el personal administrativo que los apoya por el trabajo invertido y la disposición constante para auxiliar a los estudiantes.

A mi comité tutor y comité tutor ampliado: Dr. Ivan Castillo, Dr. Jorge Tiburcio, Dra. Susana Porcel y Dr. Ernesto Rivera, por su apoyo en la construcción y mejora continua de este trabajo.

Al Dr. Hugo Torrens, por su invaluable participación en mi formación como profesional e investigador.

Al grupo de Químicos teóricos que han colaborado más allá de los trabajos publicables: Dr. Tomás Rocha Rinza, Dr. Ángel Martín Pendás y M. en C. José Manuel Guevara V.

A los Investigadores que en distintas etapas de este trabajo me apoyaron permitiéndome el acceso a los equipos bajo su resguardo: Dr. David Diaz, Dra. Norah Barba, Dr. Ernesto Rivera y Dr. Juventino García.

Al jurado del examen de candidatura correspondiente a este trabajo: Dr. Anatoli Iatsimirski, Dr. Miguel Castro, Dr. Juventino García y Dr. Alejandro Dorazco.

Al Personal de la USAII de la Facultad de Química, por siempre hacer su mejor esfuerzo a pesar de las circunstancias adversas, en particular al Dr. Marcos Flores por la resolución de todas las estructuras cristalinas.

Algunos de los resultados presentados en este trabajo se han reportado también en:

Publicaciones arbitradas

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*, 149–153.

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.

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 Fluorothiulates. *New J. Chem.* **2017**, *41* (19), 10537–10541.

Moreno-Alcántar, G.; Nácar-Anaya, A.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. Luminescent Diphosphine Fluorophenylthiolate Silver(I) Compounds That Exhibit Argentophilic Interactions. *New J. Chem.* **2016**, *40* (8), 6577–6579.

Congresos

2017 - International Symposium on Metal Complexes ISMEC2017 (Dijon, France)

Poster: Auophilic and other supramolecular interactions in gold(I) fluorothiulates. **Guillermo Moreno-Alcántar**, Luis Turcio-García, José M. Guevara-Vela, Ángel Martín Pendas, Tomás Rocha-Rinza, Marcos Flores-Álamo and Hugo Torrens

2016 - 42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC) (Brest, Francia)

Poster: Luminescent diphosphine fluorophenylthiolate silver(I) compounds **Guillermo Moreno-Alcántar**, Antonio Nácar-Anaya, Marcos Flores-Álamo and Hugo Torrens

2015 - 50 Congreso Mexicano de Química (Querétaro, México)

Contribución oral: Luminescence of gold(I) 1,2-bis(diphenylphosphine)benzene fluorophenylthiolates. **Guillermo Moreno-Alcántar**, Marcos Flores-Álamo and Hugo Torrens

The true delight is in the finding out rather than in the knowing.

Isaac Asimov

CONTENIDO

<u>1. INTRODUCCIÓN</u>	<u>1</u>
<u>2. ANTECEDENTES</u>	<u>2</u>
2.1. METALOFILIA.	2
2.1.1. NATURALEZA DE LAS INTERACCIONES METALOFÍLICAS.	4
2.2. LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS DE ORO Y PLATA.	5
2.3. SISTEMAS CON LIGANTES FLUOROAZUFRADOS.	9
2.4. COMPUESTOS DE ORO(I) CON FOSFINAS BIDENTADAS	10
2.4.1. COMPUESTOS CON TIOLATOS Y DIFOSFINAS	11
2.5. COMPUESTOS DE PLATA CON DIFOSFINAS	15
<u>3. HIPÓTESIS</u>	<u>19</u>
<u>4. OBJETIVOS</u>	<u>19</u>
<u>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	<u>20</u>
5.1. SÍNTESIS Y CRISTALIZACIÓN	20
5.2. TECTÓNICA MOLECULAR	21
5.2.1. COMPUESTOS DE ORO	22
5.2.2. COMPUESTOS DE PLATA	39
5.3. LUMINISCENCIA	43
5.3.1. COMPUESTOS DE ORO	43
5.3.2. COMPUESTOS DE PLATA	54
5.3.3. TIOLATOS FLUORADOS Y LUMINISCENCIA	62
5.4. APUNTES ADICIONALES	66
5.4.1. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA MEDIADA POR COMPUESTOS DE PLATA	66
5.4.2. INTERACCIONES AUROFÍLICAS EN DISOLUCIÓN	71

<u>6. CONCLUSIONES</u>	74
<u>7. PARTE EXPERIMENTAL</u>	76
7.1. REACTIVOS Y EQUIPOS	76
7.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	77
7.2.1. COMPUESTOS DE ORO	77
7.2.2. COMPUESTOS DE PLATA	103
<u>8. BIBLIOGRAFÍA</u>	111
• <u>ANEXOS</u>	118
• ARTÍCULOS PUBLICADOS	118
DATOS CRISTALOGRAFICOS	139

ABREVIATURAS

AE	Análisis elemental
BCP	<i>Bond Critical Point</i> (Punto crítico de enlace)
BIPHEP	2,2'-Bis(difenilfosfino)bifenilo
CCF	Cromatografía en capa fina
DCM	Diclorometano
DFT	<i>Density Functionals Theory</i> (Teoría de funcionales de la densidad)
dppA	1,2-bis(difenilfosfino)acetileno
dppB	1,2-bis(difenilfosfino)benceno
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppE	1,2-bis(difenilfosfino)etileno
dppm	bis(difenilfosfino)metano
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
EM	Espectrometría de masas
Et	etil
Et ₂ O	Éter etílico
FAB	<i>Fast atom bombardment</i> (Bombardeo de átomos rápidos)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (OM ocupado de más alta energía)
iPr	isopropil
IR	Infra rojo
ISC	InterSystem Crossing (entrecruzamiento de sistemas)
LMCT	<i>Ligand to metal charge transfer</i> (Transferencia de carga del ligante al metal)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (OM desocupado de más baja energía)
MC	<i>Metal centered</i> (centrada en el metal)
Me	metil
MLCT	<i>Metal to ligand charge transfer</i> (Transferencia de carga del metal al ligante)
NCI	<i>Non Covalent Interactions</i> (Interacciones no covalentes)
OM	Orbital Molecular
Ph	fenil
PP2	P,P-bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina
ppm	partes por millón

QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> (Teoría cuántica de átomos en moléculas)
rISC	Reverse InterSystem Crossing (entrecruzamiento de sistemas)
RMN	Resonancia magnética nuclear
RX	Rayos X
SR _F	Tiolato fluorado
TADF	<i>Thermally Activated Delayed Fluorescence</i> (Fluorescencia retardada activada térmicamente)
THT	Tetrahidrotiofeno
UV	Ultravioleta
XRPD	<i>X-Ray powder diffraction</i> (Difracción de RX de polvos)

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados del estudio de una gran familia de compuestos de coordinación de oro(I) y plata(I) con fosfinas multidentadas y fluorofeniltiolatos como ligantes. En él se investigan las relaciones existentes entre los cambios en las características de los ligantes, como el tipo y longitud del puente en la fosfina o el patrón de fluoración en los tiolatos, y las propiedades supramoleculares y fotofísicas de los compuestos. En ese sentido se observó la manera en que, en algunos casos, la energía de la luz emitida por los compuestos luminiscentes preparados puede ser modificada con los cambios en el patrón de fluoración de los ligantes tiolato. También fue posible observar como los diversos patrones de fluoración pueden favorecer que se establezcan interacciones supramoleculares que compitan con o complementen las persistentes relaciones metalofílicas.

ABSTRACT

This work presents the results of the study of a big family of gold(I) and silver(I) coordination compounds with multidentate phosphine and fluorophenylthiolates as ligands. Herein, the relation between the changes in the characteristics of the ligands, as the bridge length and type in the phosphine or the fluorination pattern in the thiolates, and the supramolecular and photophysical properties of the compounds is investigated. Therefore, the way in which, sometimes, the energy of the light emitted by the luminescent compounds could be modified by the changes in the fluorination patterns in the thiolate ligand. Also, it was possible to observe how these fluorination patterns could favor the formation of supramolecular interactions that could compete or complement with the recurrent metalophilic contacts.

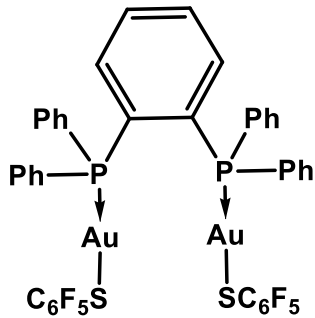
Guía de compuestos

CLAVES DE LOS COMPUESTOS

La clave de cada compuesto esta formada por el símbolo químico del metal (Au o Ag) seguido de la letra que identifica a la fosfina que contiene (A-H) y el número correspondiente al tiolato (1-12)

Por ejemplo.

El compuesto formado por oro (Au) con dppB (D) y el tiolato pentafluorado (2) mostrado a continuación:



Tiene la clave:

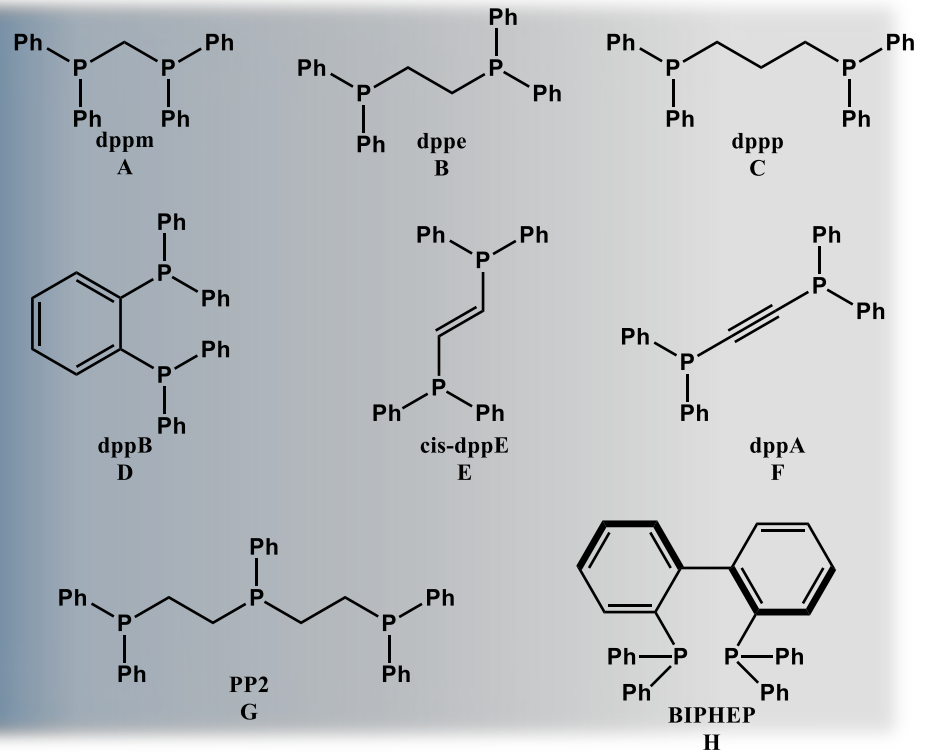
AuD2

CÓDIGO DE COLOR

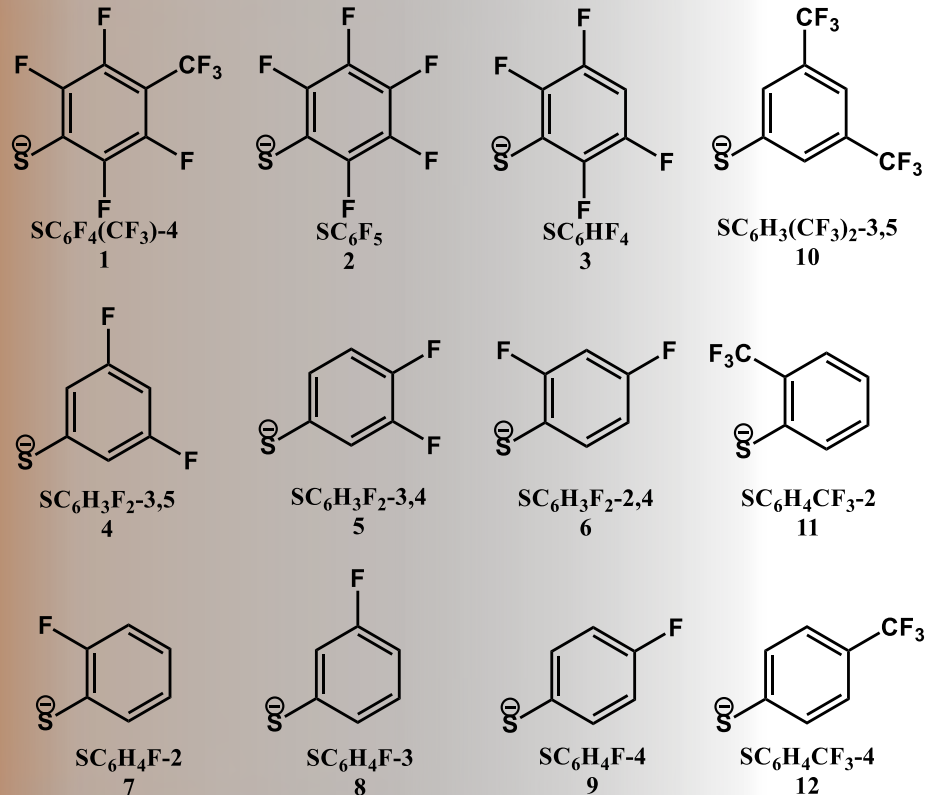
RX



FOSFINAS



TIOLATOS (SRF)



1. INTRODUCCIÓN

El oro ha intrigado desde la prehistoria al ser humano, su destacable belleza coronada por su inusual brillo amarillo lo convirtieron pronto en un metal precioso, codiciado y apreciado por muchas de las culturas antiguas. El oro fue asociado en la cosmogonía de esas culturas al sol y su contraparte la luna, fue asociada a otro metal precioso de gran relevancia histórica: la plata.

Él, uno de los metales más inertes sobre la faz de la tierra, es estable al aire y a la mayoría de los agentes químicos corrosivos, el procedimiento más extendido para oxidarlo involucra el uso de agua regia para obtener el ácido tetracloroáurico; desde la última mitad del siglo XX el estudio de la química de los compuestos de oro en estados de oxidación I, III y, más recientemente, II ha venido en aumento. La plata por su parte es bastante más reactiva y la química de su estado monopositivo, el más común, comenzó a explorarse mucho antes que la del oro, sin embargo, sus propiedades son aún hoy sorprendentes.

Los compuestos de oro en la actualidad han encontrado aplicación en diversos campos de la química: existen ejemplos de su actividad catalítica, en síntesis, su versatilidad en la construcción de sistemas supramoleculares, su potencial como agentes medicinales y, al presentar en muchos casos fotoluminiscencia, aplicaciones optoelectrónicas y en el área de quimiosensores. Por su parte la química de la plata ha reclamado interés echando mano de su similitud al oro en muchos aspectos y su mayor disponibilidad, pero también por cuenta propia ha demostrado ser la más versátil de los miembros de la familia en cuanto a sus geometrías y comportamientos químicos.

El estudio de los factores que influyen las propiedades de los compuestos de oro y plata es interesante tanto por la pura comprensión de los fenómenos involucrados como por sus posibles aplicaciones. Por ello, nos hemos planteado este estudio sistemático de una familia de compuestos formados por fosfinas multidentadas y ligantes fluoroazufrados a fin de obtener información que nos permita comprender mejor los aspectos que afectan las propiedades moleculares, supramoleculares y macroscópicas de los materiales obtenidos.

2. ANTECEDENTES

2.1. METALOFILIA.

Uno de los principales criterios que nos permiten establecer la reactividad de especies químicas es el principio de “configuración de capa llena”, sabemos de antemano que las especies de capa incompleta reaccionarán y tenderán a formar enlaces, ceder y aceptar electrones a fin de llegar a la configuración de capa llena más estable. Cuando las especies de capa llena resultantes resultan estar formalmente cargadas se espera que se establezcan enlaces iónicos entre ellas, sin embargo cuando las especies resultantes son neutras no se espera que existan atracciones de importancia entre ellas, por supuesto que pensar en interacciones entre especies con la misma carga resulta en cierto modo contra-natura¹⁻⁶.

Así pues, es de esperarse que dos átomos que identificamos dentro de sus moléculas como centros electrofílicos no presenten entre ellos interacciones atractivas, sin embargo, se ha observado una persistente tendencia de algunos átomos de elementos metálicos con configuración de capa llena (Au(I), Ag(I), Hg(II), Pt(0)) por acercarse unos a otros. En 1978 Puddephatt⁷ revisó por primera vez esta interacción en átomos de Au(I) en compuestos de coordinación. Como ya se mencionó, efectos similares se han venido observando en otros metales con configuración d¹⁰ el estudio de este tipo de fenómenos se ha vuelto cada vez más consistente. Huber Schmidbaur acuñó el término de aurofilia para la intensa interacción observada en el oro y poco después surgieron los términos derivados argentofilia, para el caso de la plata, y metalofilia en un sentido más general.^{1,8-10}

La energía a la interacción aurofílica es menor que la de los enlaces iónicos y covalentes, pero considerablemente mayor a otras fuerzas de van der Waals, siendo comparable en algunos casos con los enlaces de hidrogeno. Si bien no existe un consenso acerca de la naturaleza de estas interacciones, se sabe que existe un fuerte componente relativista lo cual justifica, en parte, que la interacción metalofílica por excelencia sea la aurofilia, dado que los efectos relativistas son máximos para el oro¹¹.

En general, se considera que existe una interacción metalofílica cuando la distancia interatómica entre los átomos de metales participantes es menor a la suma de sus radios de van der Waals, dado que los radios iónicos no son muy distintos en Au⁺ y Ag⁺ las distancias

comúnmente aceptadas al argumentar la existencia de interacciones es de alrededor de 3 Å, cabe señalar que esta distancia se cumple con pequeñas variaciones en el caso del oro (2.7 a 3.2 Å)⁸ mientras que para la plata el rango de interacción es más amplio, y va desde la distancia covalente en $\text{Ag}_{2(\text{g})}$ (2.5 Å) hasta la distancia de van der Waals (3.5 Å)⁹.

Las interacciones aurofílicas y argentofílicas han sido observadas en una gran variedad de compuestos. Cuando los ligantes alrededor del centro metálico presentan poco impedimento estérico pueden observarse interacciones intermoleculares M—M, a las cuales se les denomina “no soportadas” (Figura 1A). En el caso de que exista un ligante tipo puente que favorezca la interacción M—M intramolecular, pero presente libertad rotacional se habla de interacciones parcialmente soportadas (Figura 1B) y cuando existen ligantes puente que obliguen a la formación de la interacción se dice que son interacciones soportadas (Figura 1C).

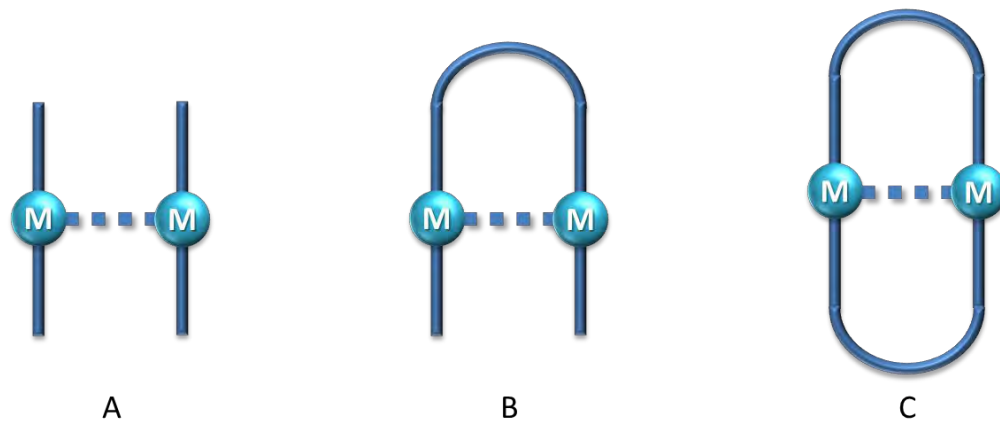


Figura 1. Tipos principales de interacciones metalofílicas en oro y plata: no soportadas (A), Parcialmente soportadas (B) y soportadas (C)

Un centro metálico puede presentar más de una interacción metalofílica hacia los centros vecinos, por lo que no es raro encontrarse con oligómeros y estructuras supramoleculares poliméricas unidimensionales, redes 2D e incluso redes 3D construidas a partir de este tipo de interacción (Figura 2). La prevalencia de las interacciones se ve afectada fuertemente por parámetros estéricos. Las interacciones intermoleculares suelen romperse por efecto de la solvatación, sin embargo muchas interacciones intramoleculares se conservan¹².

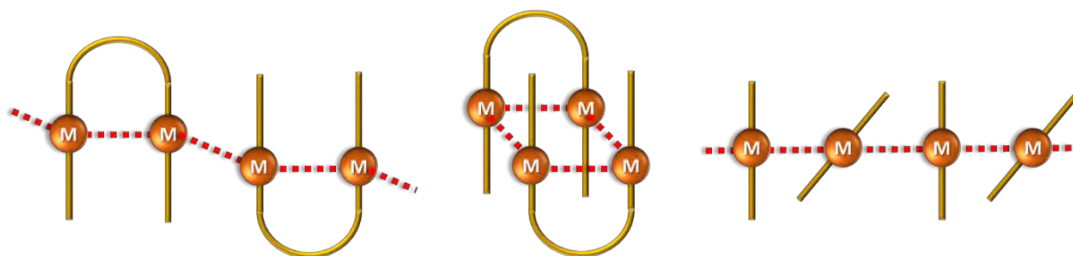


Figura 2. Algunos arreglos supramoleculares inducidos por interacciones metalofílicas.

2.1.1. Naturaleza de las interacciones metalofílicas.

Las interacciones metalofílicas son importantes ya que desde el punto de vista práctico pueden utilizarse en el diseño de estructuras supramoleculares, pues son interacciones fuertes, cuya energía se ha estimado entre 7 y 12 Kcal/mol^{13,14}, además, la presencia de esas interacciones se ha relacionado con la actividad fotoluminiscente de los compuestos que las presentan¹⁵⁻¹⁸.

Si bien, como se ha mencionado antes, la naturaleza de las interacciones metalofílicas no ha sido comprendida cabalmente y su descripción completa es hoy en día aún tema de investigación, existen algunas propuestas que en conjunto puede contribuir a forjarnos una idea de las explicaciones que, desde la teoría, modelan el comportamiento metalofílico, en particular, por ser la interacción más estudiada centraremos la discusión en el caso particular de la aurofilia.

La primera explicación teórica para la formación de la interacción aurofílica fue proporcionada por Roald Hoffmann, basada en evidencia de *Extended Hückel*, en 1984¹⁹, en su trabajo se demuestra que mediante la combinación de los orbitales 6s y 6p de los átomos de oro se puede esperar la formación de orbitales de enlace favorables a la interacción entre dos centros de Au⁺, más aún, la inclusión de los orbitales dz² de los átomos de oro permite explicar satisfactoriamente la formación de cadenas Au-Au al generar parejas de orbitales que pueden adquirir caracteres de donadores y aceptores que pueden después combinarse.

Por otro lado en 1991, el grupo de Pekka Pyykko²⁰, uno de los pioneros en el estudio teórico de los efectos relativistas en los compuestos de oro mostró, mediante cálculos *ab initio*, la importancia de la correlación electrónica en la formación de las interacciones aurofílicas, de hecho, concluye que, si no se consideran en los cálculos los términos de correlación y los

efectos relativistas la interacción atractiva no se da y apunta que la explicación dada por Hoffmann es válida únicamente considerando que *Extended Hückel*, al ser un método semiempírico incluye intrínsecamente los términos de correlación.

Aunque el trabajo inicial de Pyykko se convirtió en un referente al cual siguieron sumándose múltiples referencias teóricas, el estudio de las interacciones metalofílicas desde el punto de vista de la teoría de orbital molecular continúa vigente y ha arrojado resultados de interés. Recientemente, mediante un estudio de descomposición energética (EDA) se ha observado que la energía de interacciones metalofílicas en compuestos lineales está dada por un balance entre la energía de repulsión orbital de Pauli (ΔE_{Pauli}) que se debe a la interacción entre electrones con espín del mismo signo, la atracción electrostática de un núcleo por los electrones del otro átomo (ΔV_{elstat}), la energía de dispersión (ΔE_{disp}) y la interacción orbital (ΔE_{oi}). En este análisis se encontró que la interacción orbital es un término importante en el establecimiento de los contactos metalofílicos y que está dado por la transferencia de población electrónica de uno de los átomos a los orbitales vacíos del otro, y viceversa, es decir, se trata de una interacción Donador \rightleftharpoons Aceptor. Pese a este hecho, la repulsión orbital de Pauli resulta ser muy importante también, por lo que de manera global las interacciones de traslape orbital resultan ser repulsivas, lo cual está en concordancia con lo apuntado por Pyykko. Sin embargo, si no se considera el término de atracción orbital, la mayoría de las interacciones M-M se volverían repulsivas, así que tanto la dispersión y los términos de intercambio y correlación electrónica como los términos energéticos de traslape orbital resultan ser de importancia en la formación de interacciones metalofílicas.²¹

2.2. LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS DE ORO Y PLATA.

El primer compuesto de oro luminiscente ($[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$) fue reportado por Dori y colaboradores en 1970²², desde entonces se han reportado muchos compuestos de oro que presentan luminiscencia en la región del visible tras la excitación en UV, el fenómeno es particularmente pronunciado en aquellas estructuras en las que existen interacciones metalofílicas²³. En general la luminiscencia en compuestos de oro y plata se asocia en la mayoría de los casos a alguno de los siguientes fenómenos: ^{16,24}

1. Transiciones que involucran al ligante:
 - a. Transiciones metal-ligante (MLCT o LMCT).
 - b. Transiciones internas del ligante.
2. Transiciones internas centradas en el metal:
 - a. Geometría atípica alrededor del centro metálico.
 - b. Interacciones M-M.

La plata por su parte ha sido, desde el inicio de su estudio, llamativa por su actividad fotoquímica y a últimas fechas se ha desarrollado el estudio de las propiedades luminiscentes presentadas por muchos derivados de este metal²⁵⁻²⁷.

Existen un buen número de reportes de compuestos de coordinación de oro y plata que presentan luminiscencia, muchos de ellos aprovechan la existencia de interacciones soportadas o parcialmente soportadas, la longitud de onda de excitación y emisión se ve afectada por los ligantes que, mediante efectos electrónicos o estéricos, modifican la eficiencia de la interacción M-M²⁸.

La relación entre la existencia de luminiscencia y la presencia de interacciones aurofilicas, ha sido explicada teniendo en cuenta que la existencia de estas interacciones disminuye la barrera energética entre los estados basales y los estados excitados que originan la emisión, volviendo a dichos estados energéticamente accesibles, facilitando que puedan poblarse tras la excitación y haciendo que la energía de la emisión también disminuya, cayendo ahora en el intervalo de la región visible²³. En esta aproximación se plantea que, en los compuestos mononucleares, el HOMO en el estado basal tiene carácter predominante de los orbitales 5d del oro, mientras que el LUMO tiene importantes contribuciones de los orbitales 6p del mismo átomo. Cuando se establecen las interacciones metal-metal, la combinación de los orbitales mononucleares disminuye la transición HOMO-LUMO, en ambos casos la transición responsable de la emisión resulta centrada en el o los átomos de metales. Por otro lado, de interés para este trabajo resulta que, de acuerdo con la literatura, el utilizar ligantes tiolato, resulta también en una modificación en la energía de la transición, en este caso debida a la modificación del HOMO en el estado basal, que pasa a tener un carácter predominante de orbital p del azufre.²⁹

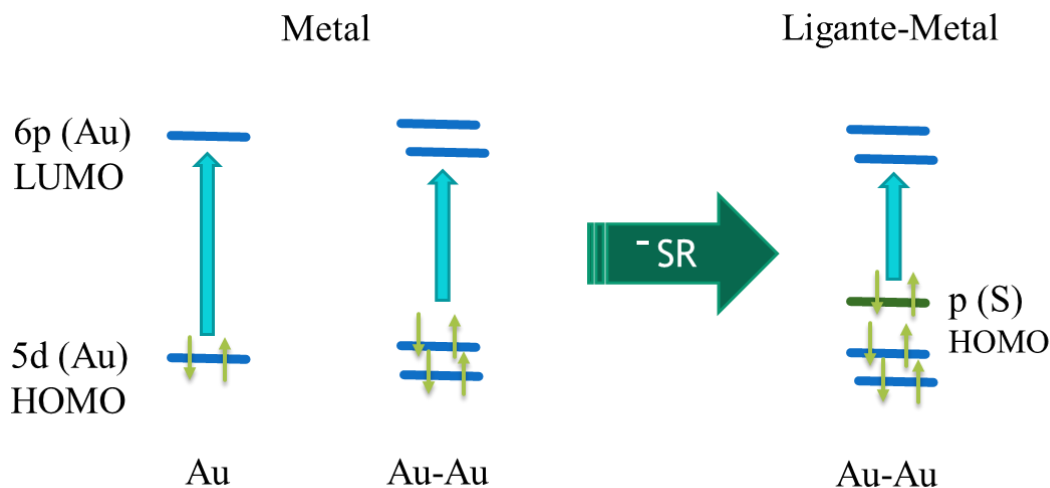


Figura 3. Orbitales participantes en la emisión de luz en compuestos de Au(I). Presentando interacciones aurofílicas (izquierda) e incluyendo ligantes tipo tiolato (-SR).

Hasta ahora se ha considerado que el proceso fotofísico que da origen a la luminiscencia en compuestos de este tipo es exclusivamente fluorescencia, es decir que el estado excitado responsable de la emisión es un estado singlete (1S). Sin embargo, esta aseveración no es necesariamente cierta para todos los compuestos de oro y plata estudiados hasta el momento, de particular interés resulta la reciente observación de fluorescencia retardada activada térmicamente (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) en compuestos de plata con difosfinas y halógenos con estructuras y comportamientos muy similares a los observados en este trabajo³⁰.

El fenómeno de TADF ha cobrado importancia recientemente dada su utilidad en la búsqueda de emisores de luz más eficientes,³¹ la Figura 4 muestra los procesos involucrados en el fenómeno, en general, cuando los electrones de una muestra son promovidos del estado basal a algún estado excitado (Ex) los fenómenos de relajación rápida llevan a la población electrónica rápidamente al estado excitado de menor energía (S_1), una vez ahí entran en competencia de manera clásica tres grupos de procesos, i) la relajación emisiva fluorescente (F), ii) el entrecruzamiento de sistemas (ISC) para dar lugar al estado triplete (T_1) de menor energía, que puede emitir en forma de fosforescencia (P) o iii) los procesos de relajación no emisivos que existen tanto desde S_1 como desde T_1 . En la búsqueda de emisores más eficientes son estos últimos procesos los que se busca minimizar. En algunos compuestos, cuando las

energías de los estados S_1 y T_1 son muy cercanas (del orden de la energía vibracional) es posible que el entrecruzamiento de sistemas se dé de manera inversa (rISC) devolviendo al menos en parte la población electrónica en el estado triplete al estado singlete, desde donde puede decaer produciendo fluorescencia de un tiempo de vida inusualmente largo, la cual se conoce como TADF. Este proceso también conocido como “triplet harvesting”, permite un incremento substancial en la eficiencia de la fluorescencia pues, típicamente, el estado T_1 al tener un tiempo de vida mayor se relaja preferentemente por procesos no emisivos.

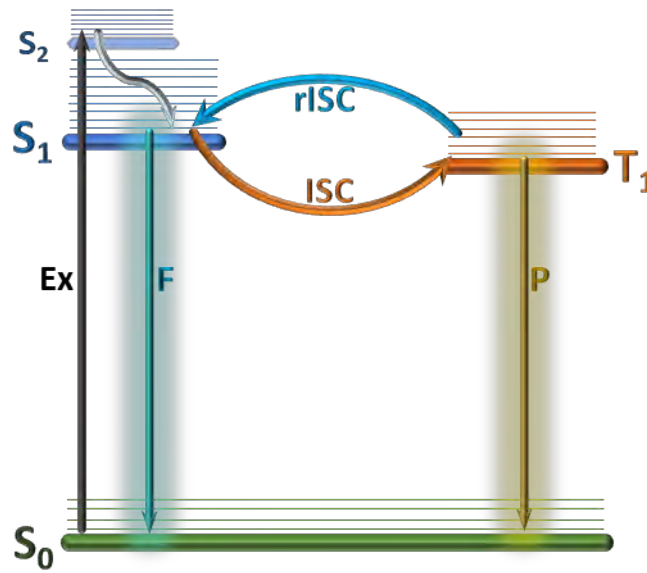


Figura 4. Diagrama de Jablonsky mostrando los posibles procesos presentes en sistemas con TADF. Se han omitido los procesos de relajación no emisivos.

2.3. SISTEMAS CON LIGANTES FLUOROAZUFRADOS.

Una parte importante de la química es aquella que busca entender la relación entre fenómenos puntuales y propiedades periódicas de la materia.

En este sentido nuestro grupo ha estudiado una familia de ligantes tiolato fluorados versátiles cuyas propiedades estéricas y electrónicas pueden ser controladas racionalmente, esto ha permitido estudiar los efectos de dichas propiedades sobre centros metálicos y sus propiedades: actividad catalítica, efecto *trans*, desplazamiento químico en RMN, etc.³²⁻³⁵

Los ligantes fluoroazufrados utilizados en el grupo son aromáticos o alifáticos, dentro de ellos los del tipo feniltiolato fluorados pueden ser obtenidos de manera sencilla a partir de los tioles comerciales, reaccionando directamente con núcleos metálicos o realizando sustitución de halógenos. Para este trabajo se ha elegido la familia ilustrada en la Figura 5, a fin de observar el efecto del cambio en las características del ligante sobre las propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación de oro y plata.

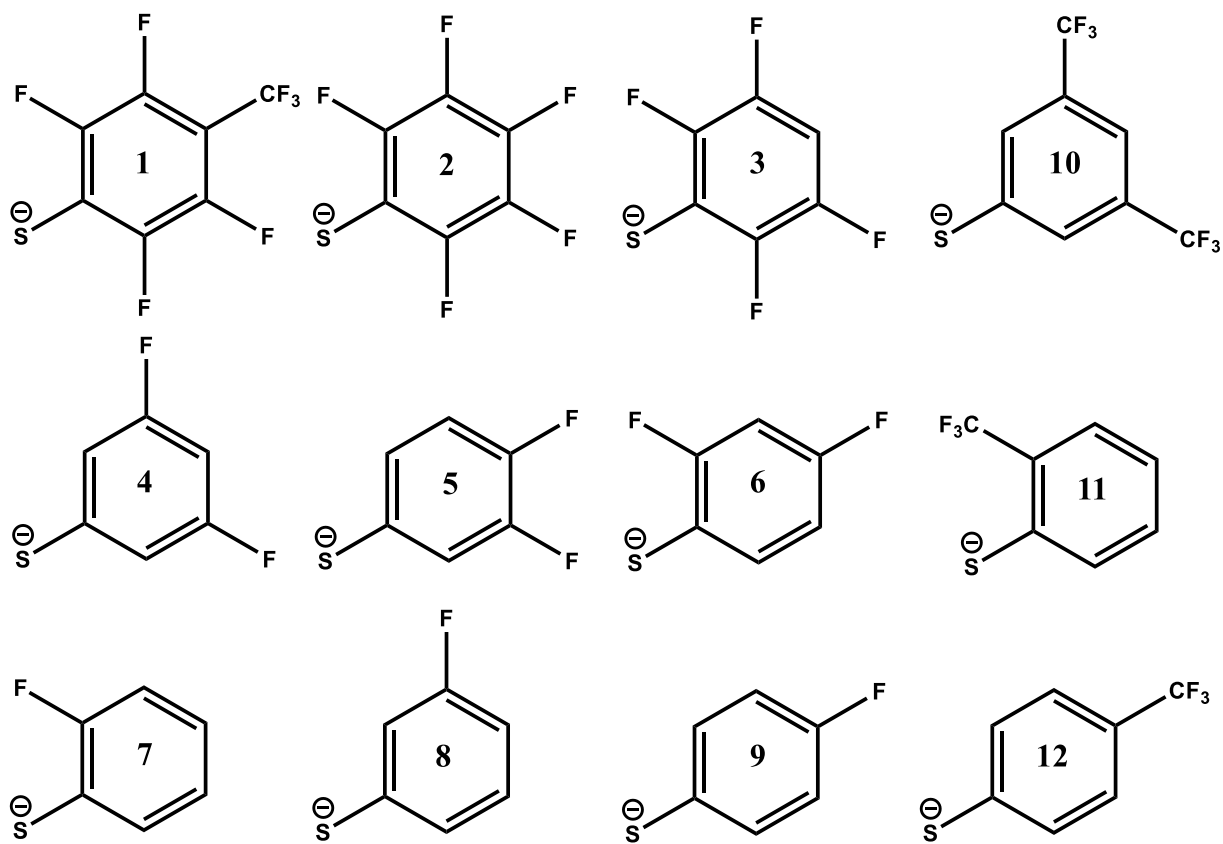


Figura 5 Fluorofeniltiolatos utilizados en este trabajo.

2.4. COMPUESTOS DE ORO(I) CON FOSFINAS BIDENTADAS

En la búsqueda de sistemas moleculares con interacciones M-M parcialmente soportadas las fosfinas son una alternativa a considerar ya que existen reportes de compuestos de oro con fosfinas bidentadas y tridentadas que presentan luminiscencia.²³

Los compuestos del tipo L-Au-X donde L es la fosfina y X un halógeno ya han sido estudiados y existen reportes de su luminiscencia en la literatura³⁶⁻³⁸. Los procedimientos sintéticos para obtener a partir de los compuestos halogenados los derivados de tiolatos están bien establecidos dentro de nuestro grupo de trabajo.

En la selección de las fosfinas a utilizar como ligantes hemos buscado tener diversidad en el tipo de espaciadores del puente en la fosfina, seleccionando espaciadores rígidos y flexibles (Figura 6).

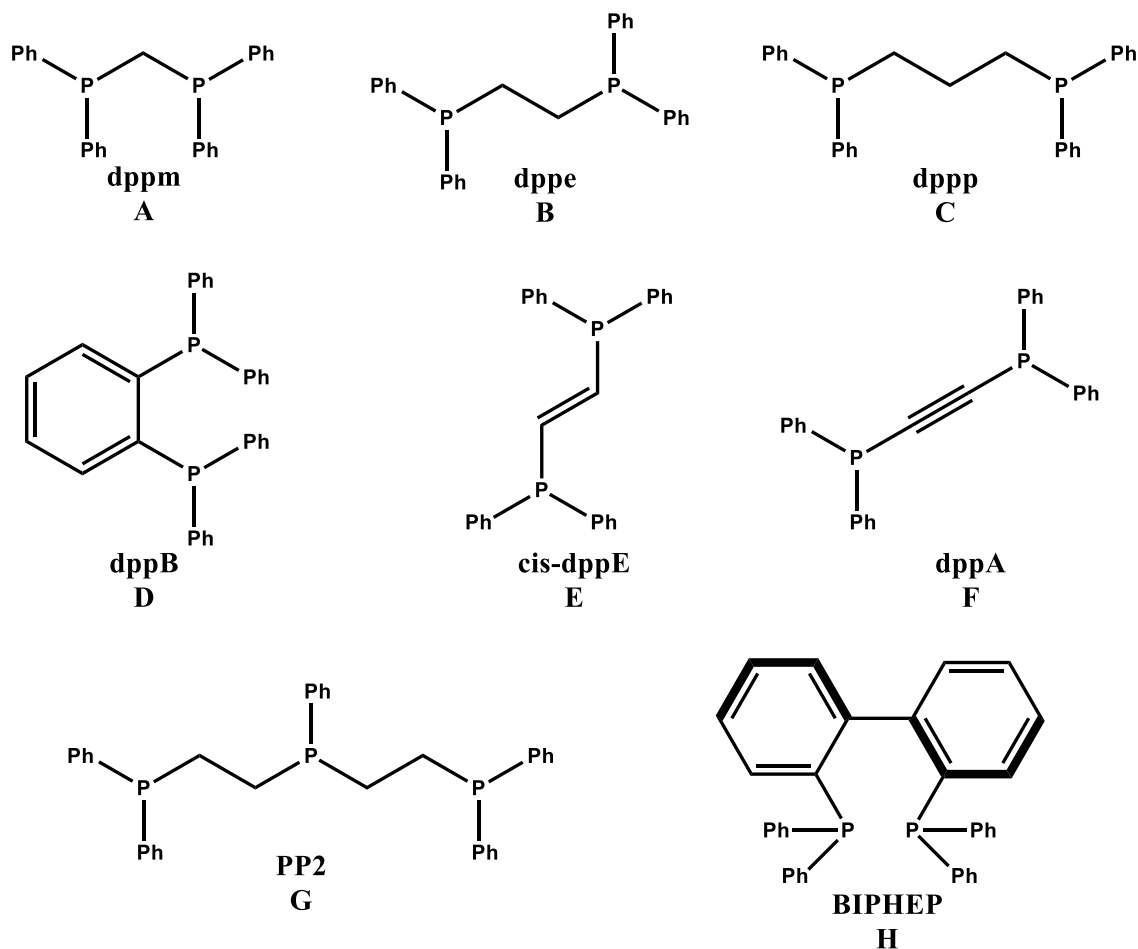


Figura 6. Fosfinas seleccionadas para el estudio.

2.4.1. Compuestos con tiolatos y difosfinas

De entre los compuestos de oro con las fosfinas seleccionadas, existen algunos ejemplos reportados en la literatura que resultan especialmente relevantes a este trabajo por presentar además de difosfinas ligantes tiolato, tal es el caso del trabajo que en 2006 publicó el grupo de Tiekink³⁹. En éste, se estudió una serie de compuestos derivados de dppm, dppe y dppe con O-metil-N-(4-nitrofenil)tiocarbonidotiolato ($\text{SC}(\text{OMe})=\text{NC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)-4$) como ligante aniónico. Como resultado de este estudio se observó que, las características del ligante puente difosfina son fundamentales en el empaquetamiento cristalino de los compuestos. Aunque en el estudio se incluyó un análisis de las propiedades luminiscentes de los compuestos obtenidos, la influencia del empaquetamiento cristalino no pudo ser observada debido, a la existencia de un grupo fuertemente aceptor de carga (nitro), y uno fuertemente donador, tiolato, en la estructura del ligante las transiciones predominantes en los compuestos están centradas justamente en el ligante tiolato. Cabe mencionar que la naturaleza estérica del ligante tiolato utilizado y la presencia de un átomo de oxígeno en las cercanías del oro parecen evitar la formación de redes supramoleculares de mayor dimensionalidad, favoreciendo interacciones intramoleculares siempre que el impedimento conformacional del ligante puente permita el acercamiento de los átomos de oro (Figura 7). Con ligantes menos voluminosos, en general se ha observado una tendencia a formar agregados poliméricos, cuando los puentes en la difosfina son flexibles tal como lo observó Onaka en el estudio de la influencia de la cadena puente en derivados con piridiltiolatos de oro⁴⁰.

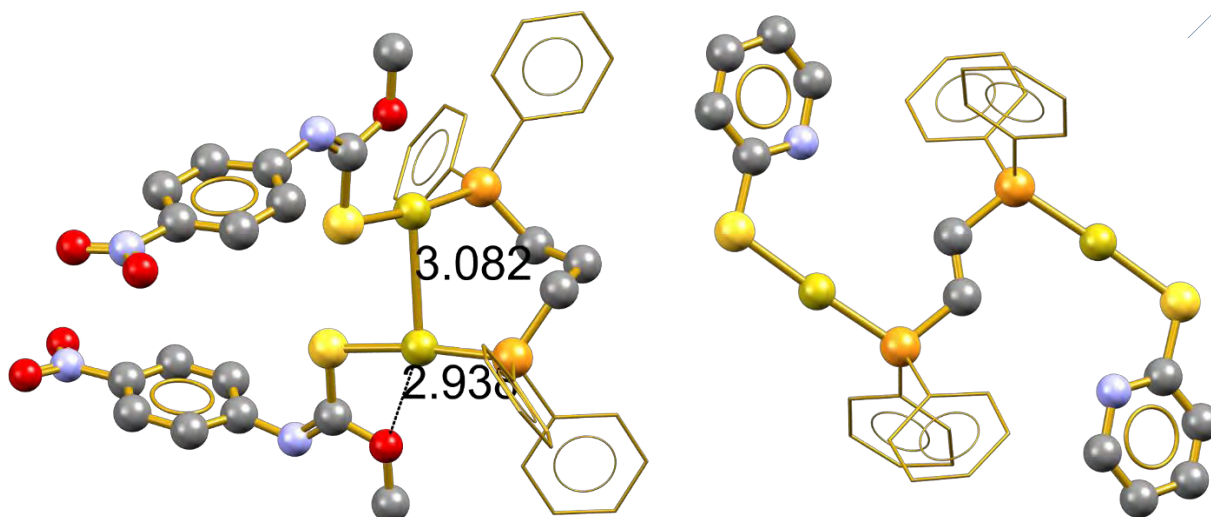


Figura 7. Estructura cristalina de los compuestos $[Au_2(SC(OMe)=NC_6H_4(NO_2)-4)_2(\mu-dppp)]$ reportada por Tiekink³⁹ y $[Au_2(SPY)_2(\mu-dppe)]$ reportado por Onaka⁴⁰ respectivamente.

Por otra parte, el grupo de Antonio Laguna y Manuel Bardají, entre los pioneros en el estudio de las interacciones metalofílicas y sus efectos sobre las propiedades de los materiales, estudió la luminiscencia del compuesto $[Au_2(SC_6H_4(NH_2)-2)_2(\mu-dppm)]$ ⁴¹ observando una señal ancha en el espectro de emisión con un máximo en 538 nm. A través del análisis de un sistema modelo mediante la teoría de funcionales de la densidad (DFT) dependiente del tiempo, la emisión fue asignada en su mayoría a una transferencia de carga ligante \rightarrow metal (LMCT) con contribuciones de transiciones centradas en el metal (MC) y transferencias ligante-ligante (LLCT) (Figura 8).

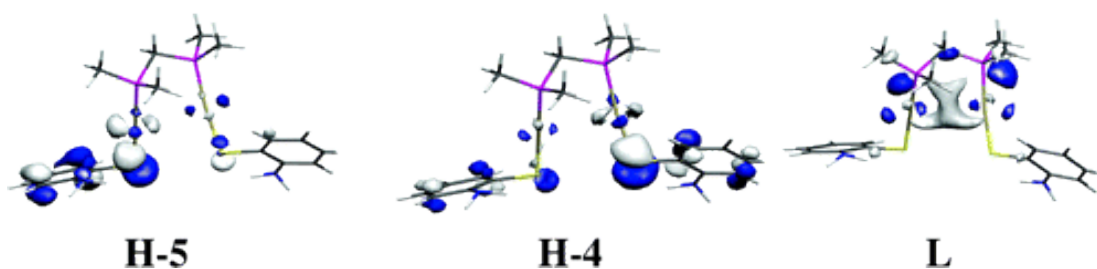


Figura 8. Orbitales involucrados en las transiciones asignadas a la emisión en $[Au_2(SC_6H_4(NH_2)-2)_2(\mu-dppm)]$ (HOMO-5, HOMO-4 y LUMO respectivamente).

En un estudio posterior, realizado por Zheng y colaboradores⁴² se prepararon los derivados del tipo $[Au_2(tab)_2(\mu-dppx)]$ con $dppx = dppm, dppe$ y $dppp$ (1,2-bis(difenilfosfino)propano) y $tab = 4$ -(trimetilamonio)bencentiolato, la caracterización estructural reafirmó la tendencia de este tipo de compuestos por asociarse en forma de

cadena aurofílicas, en cuanto a la luminiscencia, se observó que la inclusión de los ligantes fosfina modifica sustancialmente el comportamiento emisivo de los compuestos en relación con las propiedades de los tiolatos de oro de partida. En particular, se observa la aparición de una emisión de mucho mayor intensidad en la región de los 500 nm que, como se ha mencionado anteriormente, corresponde a transferencias que involucran a los ligantes tiolato y los centros metálicos junto con las fosfinas. Los tiempos de vida de las emisiones observados son mayores a 1 μ s, el cual es un tiempo considerablemente largo que podría indicar una emisión fosforescente, es decir, el estado excitado emisor es probablemente un estado triplete.

Compuestos que incluyen dppp han sido utilizados para demostrar la importancia de las interacciones aurofílicas en la luminiscencia de compuestos de coordinación de oro, en particular el efecto del cambio entre interacciones intra e intermoleculares. Para este fin, el grupo de Lee⁴³ estudio el efecto *switch* del ácido trifluoroacético sobre la luminiscencia del compuesto $[\text{Au}_2(\text{BIT})_2(\mu\text{-dppp})]$ (BIT = 2-benzimidazoliltiolato). Encontrando que la exposición de cristales del compuesto a vapores de CF_3COOH apaga la luminiscencia de estos, mientras que la exposición a vapores de trietilamina reestablece dicha luminiscencia. Esto debido a que el ácido trifluoroacético se une por puente de hidrógeno al benzimidazol causando, por efecto estérico, la ruptura de la cadena de interacciones aurofílicas intermoleculares, las especies monoméricas no presentan luminiscencia así que las interacciones se apagan, la adición de trietilamina retira las moléculas de ácido promoviendo la regeneración del polímero y de la luminiscencia (Figura 9).

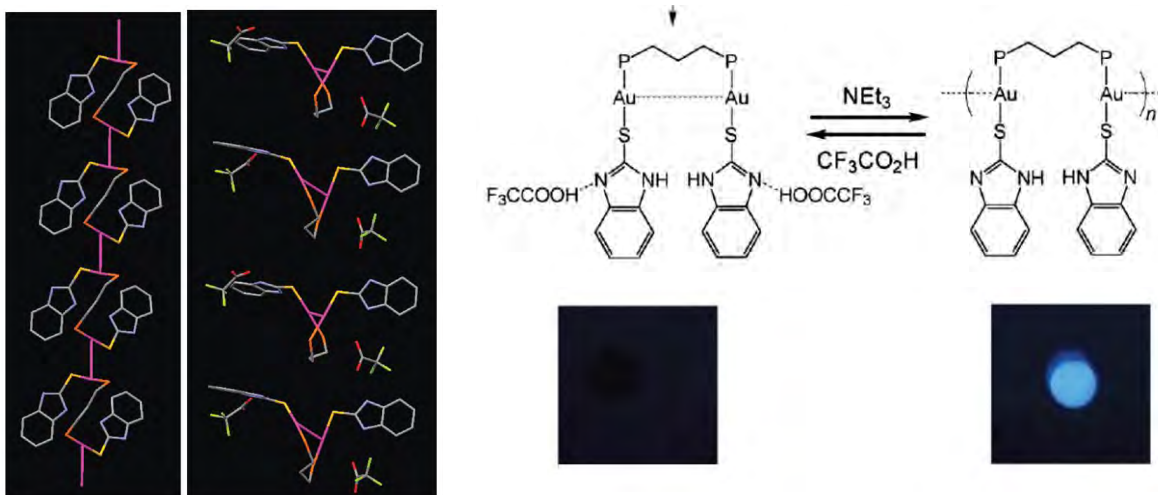


Figura 9. Control de la luminiscencia en el compuesto $[Au_2(BIT)_2(\mu-dppp)]$.

El compuesto $[Au_2(SPh)_2(\mu-trans-dppE)]$ fue reportado como producto de la reacción de *cis-dppE* con tetracloroaurato de potasio seguida de la adición del tiolato de terbutilestaño⁴⁴. La reacción de isomerización no fue estudiada y la isomerización fue atribuida a la acción de la luz del UV cercano, haciendo referencia al fenómeno de fotoisomerización observado en el análogo clorado $[Au_2(Cl)_2(\mu-dppE)]$ ^{45,46}. Un comportamiento similar ha sido reportado también para los derivados con *p*-nitrobencentiolato como ligante aniónico⁴⁷.

Algunos derivados de *dppA* con tiolatos han sido estudiados con anterioridad, de particular impacto para este trabajo resulta la existencia del reporte del compuesto $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppA)]$ (Figura 10), que fue reportado en 2005 dentro de un trabajo que incluye también otros derivados de *dppA*. La estructura cristalina encontrada en ese trabajo es un solvato ($CHCl_3$) en el cual no se presentan interacciones aurofílicas. En contraste, la estructura que se describe más adelante en este trabajo resulta ser un dímero unido por interacciones Au-Au. El estudio de la luminiscencia del compuesto reportado mostró una emisión con un máximo en 551 nm, aunque el compuesto emite únicamente a baja temperatura.

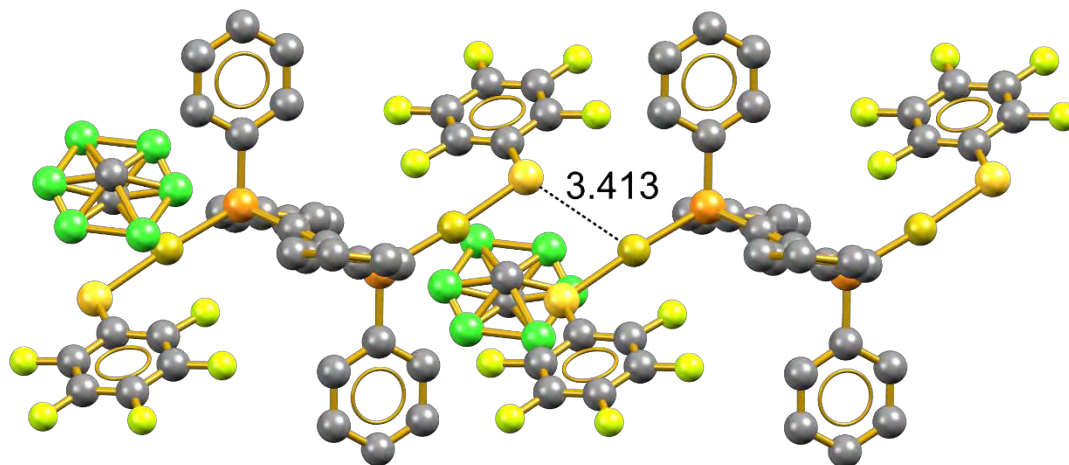


Figura 10. Estructura cristalina del solvato de $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppA)]$ reportada por Laguna⁴⁸.

2.5. COMPUESTOS DE PLATA CON DIFOSFINAS

Los compuestos de plata con difosfinas han sido estudiados recientemente por sus aplicaciones en catálisis y como agentes antitumorales. La combinación de varios parámetros como la versatilidad geométrica de la plata, la posibilidad de distintas combinaciones estequiométricas, la variedad de ángulos de mordida en difosfinas y la posibilidad de modular electrónicamente las características de los átomos donadores permiten que la asociación de plata con difosfinas de lugar a una gran diversidad de motivos estructurales, y dificulta la predicción de los mismos a partir de evidencias empíricas.

Los compuestos formados por la reacción equimolar (Metal/Ligante) de compuestos de plata con difosfinas resultan particularmente relevantes para el presente trabajo. En ese sentido, Meijboom⁴⁹ y colaboradores han identificado cinco motivos principales en compuestos de plata con difosfinas (Figura 11), en general tanto la fosfina como los ligantes auxiliares tienen gran injerencia en la prevalencia de uno u otro motivo.

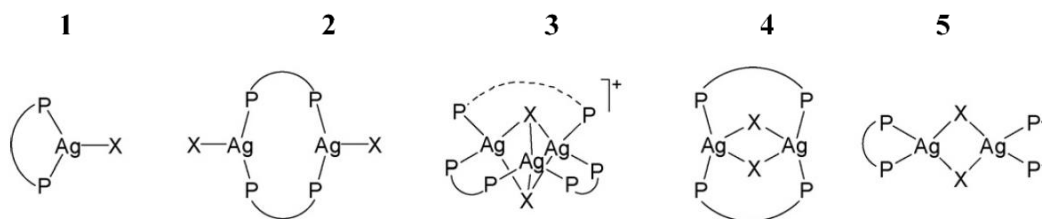


Figura 11. Distintos arreglos posibles en los compuestos 1:1 de plata con difosfinas, adaptado de la referencia ⁴⁹.

Para los fines de este trabajo resultan de interés las estructuras de los tipos 3 y 5, pues son de estos tipos, principalmente 5, los arreglos que presentan la mayoría de los compuestos caracterizados estructuralmente en este trabajo.

La especie catiónica tipo 3, es el producto más favorable formado por la reacción directa de bis(difenilfosfino)metano con cloruro de plata⁵⁰, una estructura similar en la que las diferencias estructurales entre ambos aductos son mínimas se forma al sustituir dppm por difosfazano⁵¹. En este sentido el trabajo de Di Nicola⁵² muestra que estructuras similares pueden ser obtenidas utilizando otros halógenos o pseudohalógenos como ligantes aniónicos o arsinas en lugar de fosfinas, respaldando la estabilidad de este tipo de aductos (Figura 12).

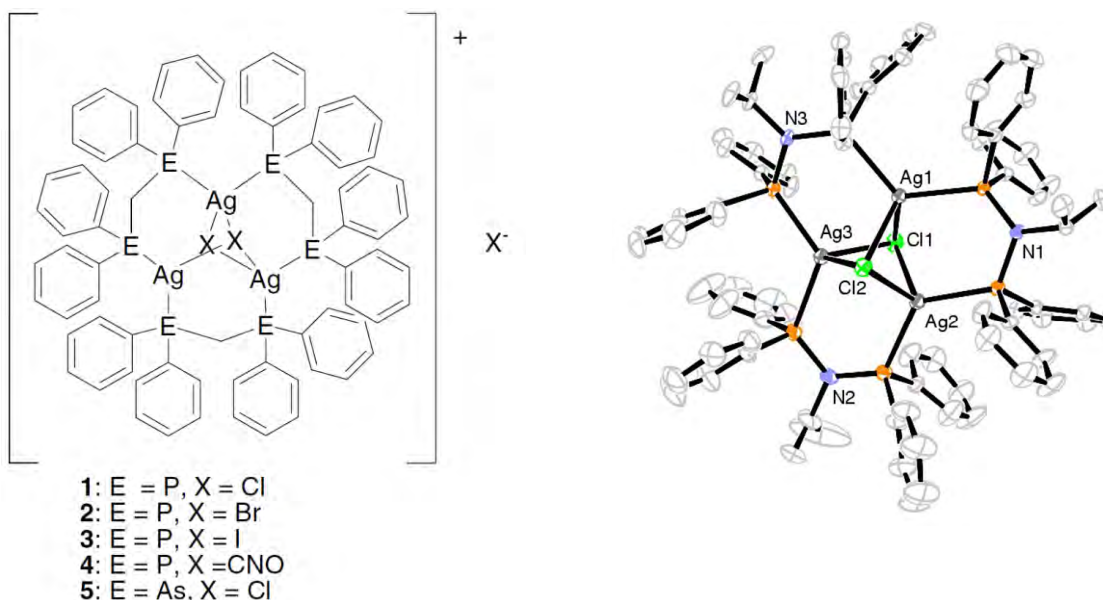


Figura 12. Estructura trinuclear formada por la reacción 1 a 1 de fosfinas bidentadas con halogenuros o pseudohalogenuros de plata (izquierda) y diagrama ORTEP del compuesto formado con difosfazano, extraídos de las referencias ⁵²y ⁵¹ respectivamente.

Aunque las estructuras del tipo 5 son más comunes, es destacable el caso de los compuestos formados por 1,2-bis(difenilfosfino)benceno. Hasta este momento existen 8 reportes relacionados con las características de ese tipo de compuestos, 4 de ellos son patentes relativos a la actividad emisiva de los compuestos. Todos los reportes y patentes están centrados en los compuestos con halogenuros como ligantes aniónicos puente, excepto por un reporte derivado de este trabajo, cuyos resultados se presentan en la sección correspondiente.

El primer reporte con respecto a este tipo de estructuras se dio apenas en 2007 por el grupo de Aslanidis, proporcionando la metodología de síntesis y la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{dppB})_2]$ (Figura 13), como parte de un estudio estructural incluyendo difosfinas rígidas y metales del grupo 11⁵³. La caracterización proporcionada incluye únicamente la estructura de RX y espectroscopia general, sin reportar datos de comportamiento fotofísico ni ^{31}P -RMN.

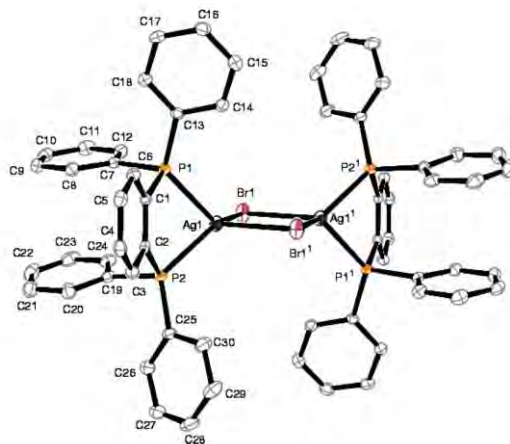


Figura 13. Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto $[\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{dppB})_2]$.⁵³

En 2013, en un estudio de luminiscencia de compuestos de plata, el compuesto $[\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{dppB})_2]$ fue utilizado como precursor en la síntesis de compuestos mononucleares de Ag(I) del tipo $[\text{Ag}(\text{dppB})\text{L}]$ con L siendo ligantes bidentados PP, PS y SS, desafortunadamente no se reportan las características emisivas del precursor. De este estudio resulta destacable el reporte de la intensa luminiscencia de los compuestos mononucleares, que fue asignada mediante estudios teóricos a una combinación de transiciones centradas en el ligante y transferencias de carga del metal al ligante (MLCT). En este trabajo se reporta una emisión para el compuesto mononuclear $[\text{Ag}_2(\text{dppB})_2]\text{NO}_3$ en el estado sólido a temperatura ambiente de 445 nm.

Muy recientemente, se ha reportado el análisis de la luminiscencia en compuestos análogos a $[\text{Ag}_2\text{Br}_2(\text{dppB})_2]$ con la adición de grupos alquilo a la posición 2 de los fenilos de la fosfina (dppB_R con R = Me, Et, iPr), en ese caso, el uso de sustituyentes alquilo de mayor volumen estérico previene la formación del compuesto dimérico dando lugar a los monómeros correspondientes, la estructura dimérica se mantiene para el compuesto metilado. Aunque en este trabajo se demuestra que los arreglos monoméricos mejoran el rendimiento cuántico de

la emisión con respecto a la observada en el dímico, al disminuir la relajación conformacional que provee el arreglo puenteado, se concluye, a partir de un análisis de *natural transition orbital* (NTO), que el mecanismo de la emisión no es muy diferente en ambos casos involucrando una MLCT (Figura 14).

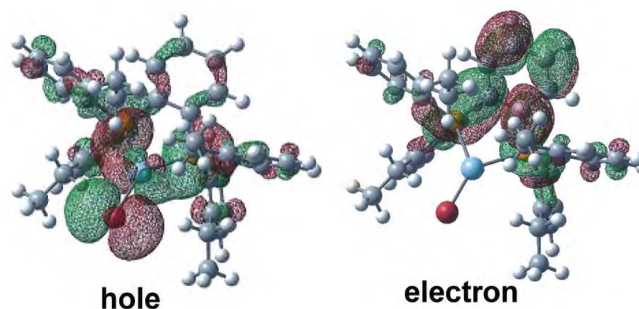


Figura 14. Orbitales naturales de la transición en compuestos de plata con $dppB_{Et}$, se observa la posición de la contribución de la plata y el ligante bromuro al HOMO (hole), y de la fosfina al LUMO (electron).

De este trabajo es también destacable que, mediante el análisis de la cinética de la emisión se ha observado que el fenómeno radiativo predominante a temperatura ambiente es TADF, como anteriormente se ha mencionado, este tipo de comportamiento resulta de interés desde el punto de vista tecnológico.

En este sentido, las interesantes características de este tipo de compuestos son una de las motivaciones de este trabajo. Adicionalmente, poca atención se ha prestado al papel que juega el contacto Ag-Ag en la luminiscencia de este tipo de compuestos. Por último, los ejemplos existentes hasta el momento presentan en general información fragmentada de, a lo más, parejas de compuestos, lo que hace complicado un análisis a conciencia de los efectos de los ligantes sobre el comportamiento de estos compuestos.

3. HIPÓTESIS

Mediante la variación del grado y el patrón de fluoración en los ligantes feniltiolato en compuestos de oro y plata será posible modificar las propiedades luminiscentes y las interacciones supramoleculares que dirigen el empaquetamiento cristalino.

4. OBJETIVOS

Realizar un estudio sistemático del comportamiento aurofílico y argentofílico en sistemas moleculares con 2 o más núcleos metálicos y ligantes del tipo fluorofeniltiolato para observar:

- La presencia de interacciones metalofílicas en estado sólido (cristal).
- La influencia de dichas interacciones en la tectónica molecular
- La luminiscencia producto de estas interacciones.
- El efecto del ligante fluorado sobre los anteriores.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de llevar a cabo un análisis detallado de los compuestos obtenidos el análisis se llevará a cabo sobre los ejes principales relativos a los objetivos de este trabajo. En este sentido, después de realizar una descripción breve de la síntesis de los compuestos (Sección 5.1), la sección 5.2 contiene un análisis detallado de la tectónica molecular de los compuestos estudiados. Posteriormente, en la sección 5.3 se analiza la luminiscencia de los sistemas más destacables en ese aspecto. Finalmente, algunos tópicos selectos observados durante el desarrollo del trabajo que se encuentran fuera de los objetivos centrales son discutidos en la sección 5.4. Los detalles sintéticos y la caracterización espectroscópica de los compuestos reportados en este trabajo se presentan en la sección 7.

5.1. SÍNTESIS Y CRISTALIZACIÓN

Los compuestos de Au(I) con fosfinas y tiolatos fluorados se preparan a partir de tetracloroaurato de potasio, que en primer lugar reacciona con tetrahidrotiofeno (THT), produciendo $[\text{AuCl}(\text{THT})]$. Posteriormente, el THT se sustituye por la fosfina de interés obteniendo los precursores clorofosfinoro(I). Por último, esos precursores se hacen reaccionar con los fluorotiolatos de plomo(II), para sustituir el cloruro por el ligante tiolato dando como subproducto PbCl_2 . Un esquema general de la ruta sintética se muestra en la Figura 15. Los compuestos de oro obtenidos de esa manera son altamente solubles en disolventes orgánicos polares e insolubles en hexano, éter y agua. En los casos en que fue posible obtener cristales adecuados para difracción de RX éstos se produjeron mediante difusión lenta de éter etílico en soluciones de los compuestos en diclorometano.

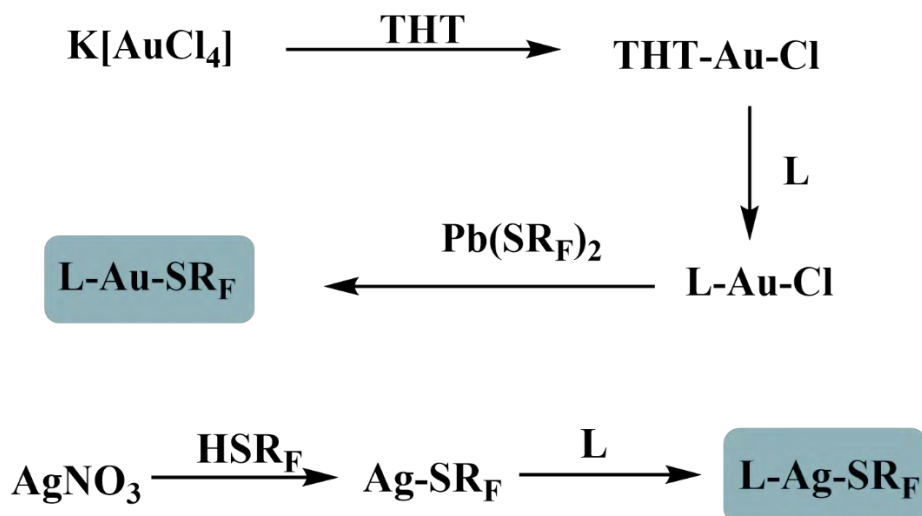


Figura 15. Ruta sintética para obtener los compuestos de oro (arriba) y plata (abajo) presentados en este trabajo. L representa a la fosfina y SR_F al tiolato fluorado, para detalles experimentales de las reacciones ver sección 7.2.

La obtención de los compuestos de plata por una ruta análoga a la usada para acceder a los compuestos de oro no resultó conveniente. La reacción directa de una sal de plata (cloruro o nitrato) con las fosfinas produce mezclas difíciles de separar o productos en los cuales el intercambio de los aniones por grupos tiolatos no se da de manera completa produciendo, de igual modo, mezclas. Sin embargo, la reacción directa de los tiolatos de plata con las fosfinas produce un solo producto mayoritario que puede ser purificado mediante precipitación por par de disolventes (acetona/hexano) (Figura 15). Los compuestos de plata fueron cristalizados por evaporación lenta de soluciones en acetona/hexano en el caso de los derivados de dppB o por difusión lenta de éter en una solución del compuesto en acetona en el caso de los derivados de dppm.

Los compuestos tanto de oro como de plata fueron caracterizados por IR, espectroscopia de masas (FAB⁺) y resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹⁹F y ³¹P. Su pureza fue comprobada mediante análisis elemental, los detalles de la caracterización de cada compuesto pueden verificarse en la sección 7.2.

5.2. TECTÓNICA MOLECULAR

La tectónica molecular, es decir el análisis de los bloques constructores que dan lugar a los arreglos supramoleculares que generan los empaquetamientos cristalinos de las sustancias, es particularmente interesante cuando de compuestos de oro se trata. El estudio de las interacciones aurofílicas y de su prevalencia frente a otras interacciones supramoleculares es

uno de los temas centrales de la química del oro. Por su parte, la plata ha mostrado también una tendencia significativa por formar interacciones metalofílicas, que en este caso particular son conocidas como “argentofilia”.⁹

Dadas las características estructurales de los ligantes utilizados en este trabajo, las principales interacciones que son de esperarse en el empaquetamiento cristalino de los compuestos obtenidos son las que corresponden a apilamientos π - π , particularmente la inclusión de anillos aromáticos fluorados propicia la formación de apilamientos del tipo π - π_F que han mostrado ser interacciones de mayor energía⁵⁴. Adicionalmente, es posible observar en algunos de los compuestos interacciones del tipo C-H \cdots F, que pueden ser catalogadas como enlaces de hidrógeno débiles, de carácter mayormente electrostático⁵⁵.

5.2.1. Compuestos de oro

Entre los compuestos de oro sintetizados las interacciones aurofílicas suelen ser fuerzas dominantes en la construcción de las redes cristalinas y la mayoría de los compuestos obtenidos hasta este momento presentan ese tipo de interacciones, sin embargo, los tipos de estructuras formadas en el cristal dependen fuertemente de las características estructurales del ligante puente del cual se trate. Aquellos ligantes que poseen libre rotación en el puente entre los átomos de fósforo suelen favorecer arreglos poliméricos o diméricos unidos por interacciones aurofílicas no soportadas mientras que, los puentes rígidos favorecen arreglos monoméricos con interacciones soportadas que se empaquetan por interacciones secundarias (Figura 16).

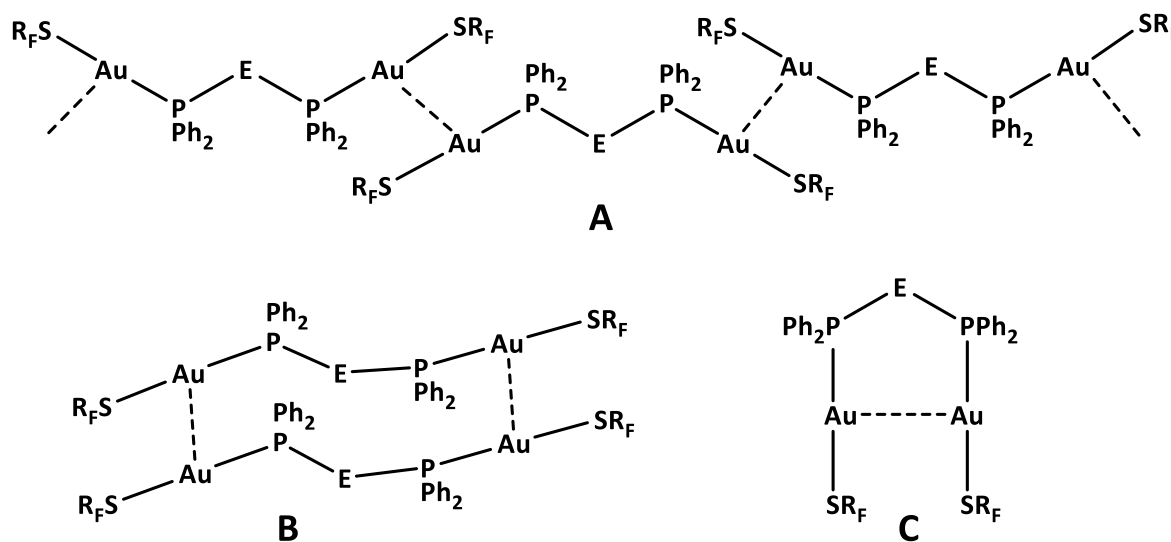


Figura 16. Representación esquemática de los tipos de arreglos formados por interacciones aurofílicas. A) polimérico, B) dimérico, C) monomérico. La letra E representa a los diferentes espaciadores puente en las difosfinas.

Interacciones aurofílicas no soportadas

Polímeros aurofílicos

Los compuestos derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) y 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) presentan principalmente arreglos poliméricos puenteados por interacciones aurofílicas. Los derivados de dppp que se han logrado caracterizar por medio de difracción de RX de monocristal presentan en todos los casos arreglos unidimensionales puenteados por interacciones Au-Au, como un ejemplo, la Figura 17 muestra el arreglo presentado en el cristal por el compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppp})]$ **AuC11**. Los derivados de dppe presentan mayor variabilidad estructural, tres de ellos se han mostrado como polímeros aurofílicos, existe un ejemplo que presenta un arreglo dimérico mientras que el resto no presentan interacciones Au-Au fuertes debido a la presencia de interacciones Au-S que se discutirán también más adelante.

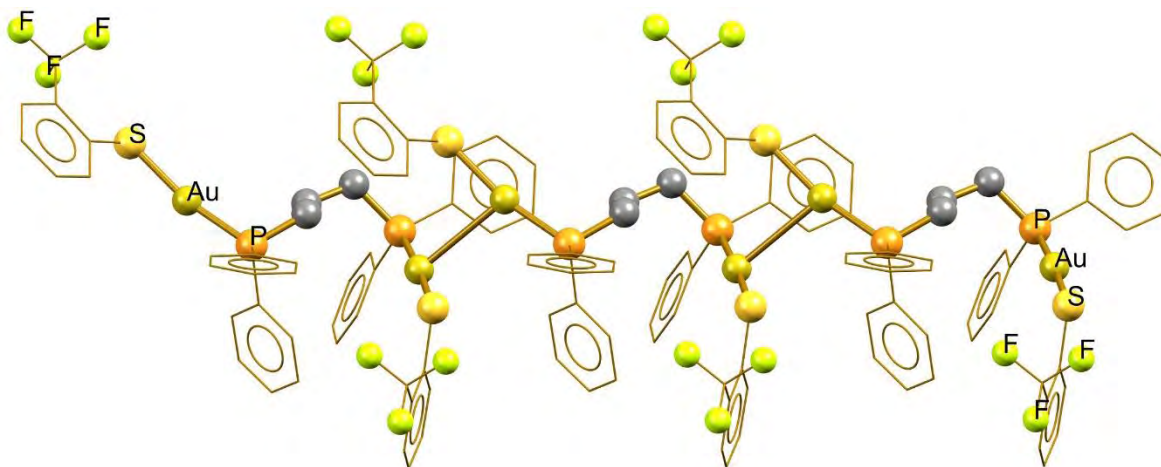


Figura 17. Polimérico aurofílico formado por el compuesto $[Au_2(SC_6H_4(CF_3)_2)_2(\mu\text{-dppp})]$ **AuC11**. Código de color: dorado: Au, naranja: S, verde: F, gris: C. Se omiten los átomos que forman los anillos de benceno y los hidrógenos.

Los agregados poliméricos formados por derivados de dppp y dppe presentan diversidad en cuanto a su tacticidad. Los compuestos $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu\text{-dppp})]$ **AuC2**, $[Au_2(SC_6HF_4)_2(\mu\text{-dppp})]$ **AuC3**, $[Au_2(SC_6H_3F_2\text{-}2,4)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuB6** y $[Au_2(SC_6H_4F\text{-}3)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuB8** se presentan como polímeros aurofílicos sindiotácticos, en los cuales las unidades moleculares sucesivas presentan conformaciones distintas, así la unidad mínima que puede representar al polímero es de dos moléculas. Por otra parte, los compuestos $[Au_2(SC_6H_4(CF_3)_2)_2(\mu\text{-dppp})]$ **AuC11** y $[Au_2(SC_6H_4F\text{-}3)_2(\mu\text{-dppp})]$ **AuC8**, pueden clasificarse como isotácticos, pues la repetición de la unidad molecular en la dirección de crecimiento del polímero puede generarlo.

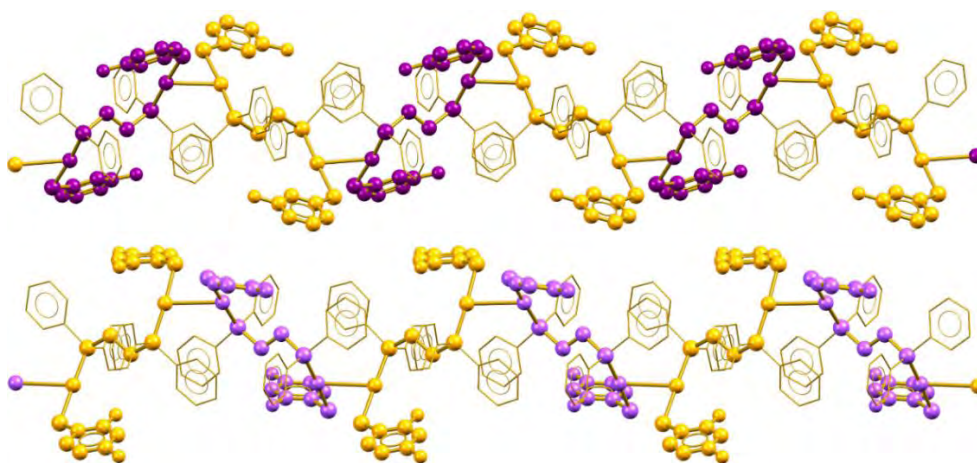


Figura 18. Polímeros aurofílicos sindiotácticos observados en los compuestos $[Au_2(SC_6H_4F\text{-}3)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuB8** (arriba) y $[Au_2(SC_6H_3F_2\text{-}2,4)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuB6** (abajo). Las unidades vecinales no son superponibles entre sí por traslación o rotación simple.

La tacticidad presentada por los compuestos derivados de dppe en el polímero supramolecular se debe, por una parte, a las diferencias conformacionales de los dos tiolatos en la molécula. Además, la geometría preferida por las interacciones aurofílicas, con los ejes P-Au-S cercanos a la perpendicularidad, y la tendencia, energéticamente favorable, del etilo puente por adoptar una conformación *anti* también contribuyen a la tacticidad observada. Así, cada unidad molecular presenta un plano que incluye a los dos fragmentos P-Au-S y corta por la mitad el enlace C-C del etilo puente. El ángulo entre planos de moléculas vecinas es de 74.6° y es igual al existente entre los fragmentos P-Au-S unidos por la interacción aurofílica. Como resultado, las unidades vecinas no pueden superponerse entre sí aplicando una traslación o rotación simple. Para conseguir la equivalencia conformacional entre moléculas vecinas, sería necesario romper la interacción aurofílica y rotar enlaces en la molécula.

En cuanto a los derivados de dppp la sindiotacticidad es producto de la flexibilidad del puente propilo y las diferentes conformaciones de los grupos fluorados en los distintos brazos de la difosfina (Figura 19). Si se analizan las unidades vecinales por separado puede observarse que, en la rigidez del arreglo cristalino, guardan, entre sí, una relación enantiomérica (Figura 20). Esta relación no se conserva en las moléculas aisladas o en solución porque la ruptura de las interacciones permite la rotación de enlaces que, en el cristal, son rígidos.

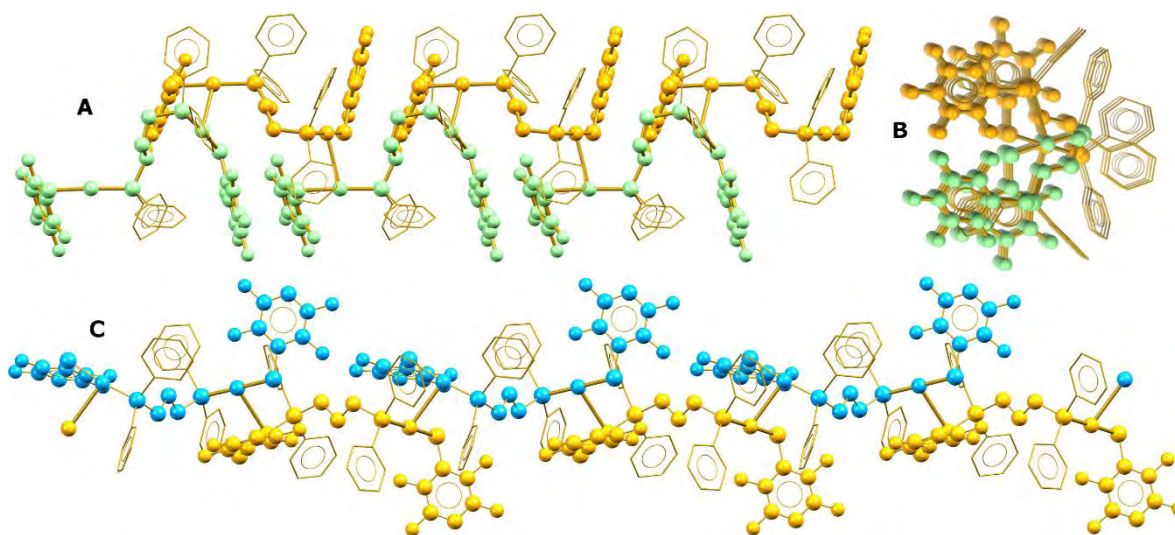


Figura 19. Polímeros aurofílicos sindiotácticos formados en el arreglo cristalino del compuesto $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppp)] AuC_2$ (A), vista sobre la dirección de crecimiento del polímero en ese compuesto (B) y polímero de $[Au_2(SC_6HF_4)_2(\mu-dppp)] AuC_3$ (C)

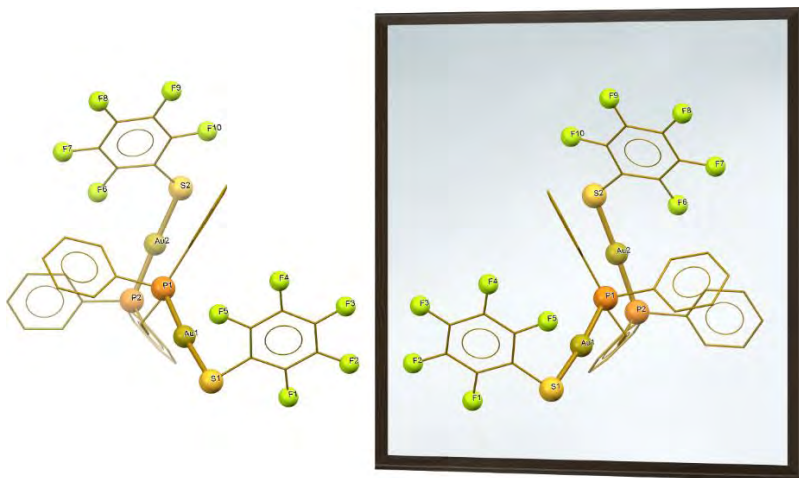


Figura 20. Relación enantiomérica en las unidades moleculares vecinales unidas por las interacciones aurofílicas en $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu\text{-dppp})] AuC_2$.

Por otra parte, los compuestos que contienen *trans*-dppE como ligante puente están impedidos geoméricamente para establecer interacciones intramoleculares y la construcción de unidades diméricas y oligoméricas resulta más compleja que para aquellos compuestos con ligantes más flexibles. Por esta razón la mayoría de los derivados de *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno cristalizan también como polímeros aurofílicos. La Tabla 1 muestra las distancias de interacción Au-Au en los polímeros aurofílicos formados por los derivados de *trans*-dppE. Básicamente existen dos hábitos cristalinos poliméricos en los compuestos observados, el más frecuente, presente en cuatro de los cinco compuestos, se forma por un crecimiento del polímero en dirección paralela a la de las interacciones aurofílicas. Adicionalmente, en esos cuatro compuestos las conformaciones de los anillos fluorados de los grupos tiolato y los fenilos de la fosfina alrededor de la cadena polimérica son muy similares (Figura 20). Por su parte, en el compuesto $[Au_2(SC_6F_4(CF_3)\text{-}4)_2(\mu\text{-dppE})]$ las interacciones aurofílicas están dirigidas en dirección perpendicular al crecimiento de la cadena polimérica. La Figura 21 muestra los tipos poliméricos formados por esta familia de compuestos. Las distancias de interacción aurofílica y las distancias de enlace en los compuestos no presentan variaciones significativas relacionadas con el cambio de tiolato fluorado, por lo que se puede pensar que la distancia de interacción depende mayormente de fenómenos de empaquetamiento que del entorno electrónico del oro. De ese modo, al cambiar el modo de empaquetamiento, como en el compuesto $[Au_2(SC_6F_4(CF_3)\text{-}4)_2(\mu\text{-dppE})]$, la distancia Au-Au cambia significativamente.

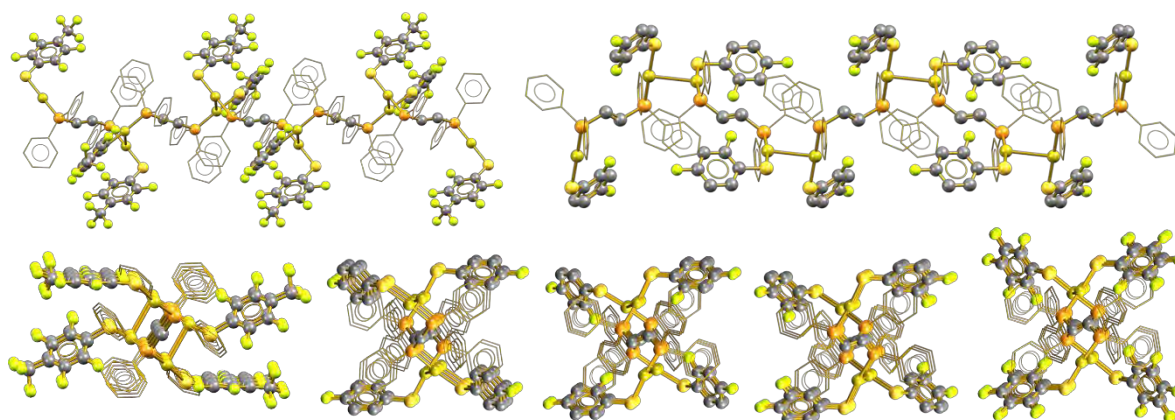


Figura 21. Arriba: Arreglos poliméricos observados en las estructuras de RX para los compuestos $[Au_2(SC_6F_4(CF_3)_4)_2(\mu-dppE)]$ **AuE1** sobre el eje cristalográfico c y $[Au_2(SC_6H_3F_2-2,4)_2(\mu-dppE)]$ **AuE6** sobre el eje b respectivamente. Abajo: vista sobre la dirección de crecimiento del polímero aurofílico en los 5 derivados de dppE (**AuE1**, **AuE9**, **AuE6**, **AuE5** y **AuE2** respectivamente) se puede apreciar la similitud conformacional de cuatro de los cinco productos.

Dímeros aurofílicos.

En aparente competencia con la formación de entidades poliméricas es posible observar la formación de entidades diméricas. Esta disyuntiva es particularmente marcada para los sistemas donde el espaciador puente entre las fosfinas consiste en etilo o etileno. La preferencia de cada uno de los sistemas por un arreglo u otro resulta intrigante, un análisis general de las estructuras no revela alguna característica en las estructuras de los compuestos que los lleve a uno y u otro acomodo, las distancias y ángulos de enlace en los compuestos que presentan esos arreglos no son significativamente distintos (Tabla 1), del mismo modo el tipo y la cantidad de interacciones adyacentes son muy similares en ambos tipos de arreglos, lo que lleva a pensar que las diferencias energéticas determinantes de la geometría son realmente sutiles. Tanto para los derivados de dppe como para los derivados de dppE predominan las estructuras poliméricas, observándose en 2 de 3 casos para dppe (contando únicamente arreglos aurofílicos) y en 5 de 7 casos en los derivados de dppE.

Tabla 1. Parámetros estructurales seleccionados para los derivados del tipo $[Au_2(SR_F)_2(\mu-L)]$ en los cuales L = dppe o dppE que presentan interacciones aurofílicas.

SR _F	D _{P-P} / Å	D _{C-C} / Å	D _{Au-Au} / Å	∠ _{P-C-C} / °	Arreglo
dppE					
SC ₆ H ₄ F-4	4.509	1.315	3.083	121.20	Polímero
SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4	4.477	1.334	3.053	124.01	Polímero
SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4	4.478	1.292	3.082	127.71	Polímero

SC₆H₃F₂-3,5	4.517	1.312	3.127	125.72	Dímero
SC₆H₄(CF₃)-2	4.493	1.308	3.025	126.69	Dímero
SC₆F₅	4.451	1.314	3.075	122.64	Polímero
SC₆F₄(CF₃)-4	4.512	1.346	3.112	124.69	Polímero
dppe					
SC₆H₄F-3	4.420	1.525	3.015	111.44	Polímero
SC₆H₃F₂-2,4	4.434	1.518	3.104	111.82	Polímero
SC₆H₄(CF₃)-2	4.463	1.526	3.133	111.09	Dímero

En las estructuras de los derivados de dppA, predomina la formación de dímeros, 4 de las 6 estructuras de RX obtenidas adoptan esa forma, los dos restantes se muestran como polímeros tiofílicos, sin interacciones aurofílicas, que serán discutidos más adelante.

Entre los compuestos que forman dímeros aurofílicos se han observado dos posibles patrones de asociación, el primero de ellos se da mediante la interacción 1 a 1 de los átomos de oro de las unidades asociadas, así el agregado final contiene un ciclo de 12 miembros y dos interacciones Au-Au. En segundo lugar, es posible la asociación mediante la formación de una cadena Au-Au-Au-Au incluyendo alternadamente a los átomos de oro de las dos entidades moleculares que forman el agregado, este tipo de asociación se ha observado hasta ahora únicamente en los compuestos derivados de dppA.

Los compuestos $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuB11**, $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2(\mu\text{-dppE})]$ **AuE4**, $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppE})]$ **AuE11** y $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\mu\text{-dppA})]$ **AuF8** forman, en el empaquetamiento cristalino, dímeros aurofílicos que dan lugar a ciclos de 12 miembros. El tamaño y la forma del macrociclo formado varían con la fosfina puente utilizada; una vista de los espacios vacantes al interior de los distintos macrociclos se muestra en la Figura 22. Aunque estimar adecuadamente el tamaño de este tipo de cavidades en sistemas moleculares resulta complejo se pueden usar algunos indicadores, como las distancias entre átomos, para caracterizarlas. En una primera aproximación, la cavidad más amplia parece ser la que se forma con la fosfina dppE (**AuE4**), seguida por la formada con dppA y por la del compuesto con dppe, curiosamente, la cavidad más pequeña corresponde a la otra formada por dppE (**AuE11**). Esta comparación considera únicamente las distancias entre los enlaces P-Au en lados opuestos de la cavidad que son paralelos entre sí (Figura 23). Las medidas obtenidas de esa manera se muestran en la Tabla 2. Es probable que, utilizando indicadores

tridimensionales y más exactos, el volumen de la cavidad en el compuesto con dppA resultara menor al de los otros compuestos dado el menor espesor del hueco debido a la linealidad del puente acetileno. Es notable, como se evidencia por los diferentes tamaños de cavidad en los compuestos de dppE que el arreglo de los grupos tiolato afecta también el tamaño de la misma.

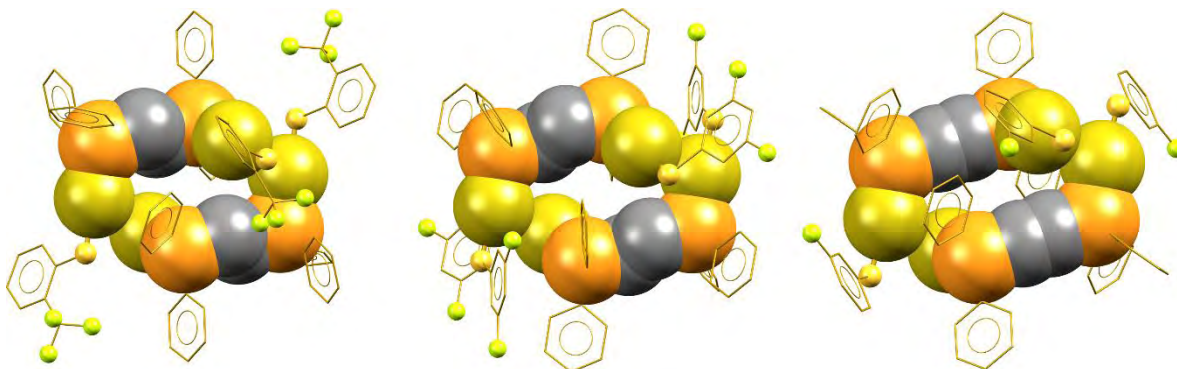


Figura 22. Vista de las cavidades generadas por la formación de macrociclos en $[Au_2(SC_6H_4(CF_3)-2)_2(\mu-dppe)]$, $[Au_2(SC_6H_3F_2-3,5)_2(\mu-dppE)]$ y $[Au_2(SC_6H_4F-3)_2(\mu-dppA)]$ respectivamente.

Tabla 2. Distancias al interior de las cavidades formadas por los compuestos.

	dppe	dppE ^a	dppE ^b	dppA
A / Å	7.951	8.314	7.873	7.994
B / Å	4.908	5.278	5.047	5.382

^aAuE4 ; ^bAuE11

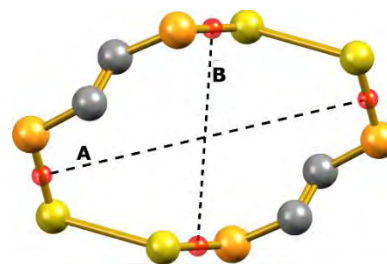


Figura 23. Parámetros geométricos utilizados para caracterizar las cavidades.

Los tres derivados restantes de dppA se presentan como dímeros en los cuales puede identificarse una cadena central de cuatro átomos de oro. El compuesto con el tiolato pentafluorado (**AuF2**) tiene las menores distancias de interacción Au-Au (3.206 y 3.091 Å), es probable que esto esté asociado a la cooperatividad que se observa en la estructura entre las interacciones aurofílicas y los apilamientos π - π llevados a cabo por los anillos fluorados en los tiolatos. Ambas interacciones actúan en la misma dirección, favoreciéndose mutuamente. La energía de unión del dímero, resultante de la cooperatividad de estas interacciones, tiene un marcado efecto sobre el acetileno puente. El acetileno típicamente

lineal se deforma considerablemente, el ángulo entre los átomos de fósforo y el centroide del acetileno es de 167° (Figura 24).

Un análisis teórico de la energía libre de Gibbs de formación del dímero de este compuesto en estado gaseoso arroja que la formación de este es espontánea[†], con un valor de $\Delta G = -71.97$ Kcal/mol. Este valor es relativamente grande, aunque sin duda la formación del dímero está muy favorecido por la formación de las interacciones antes mencionadas, parece ser que los métodos computacionales utilizados están sobreestimando a estas interacciones. Una comparación de las estructuras cristalográfica y optimizada se muestra en la Figura 25, en ella se puede apreciar que las distancias de interacción optimizadas son menores a las encontradas experimentalmente e incluso, la deformación del acetileno puente es mucho más marcada. Utilizar la geometría cristalográfica no arroja resultados racionales acerca de la energía de asociación. Actualmente la estimación de esas energías se encuentra en proceso de mejora a fin de obtener una mejor reproducción de las geometrías con la finalidad de estimar con mayor exactitud las energías de las interacciones.

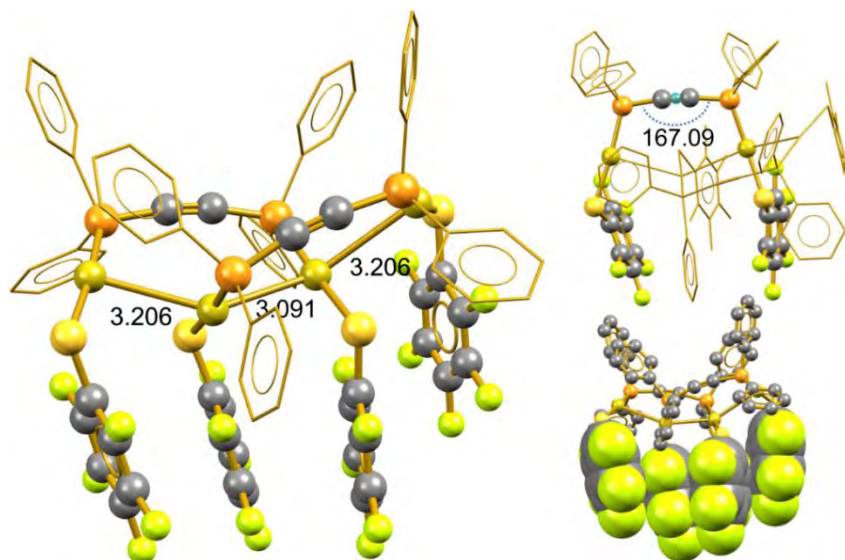


Figura 24. Dímero observado en el arreglo cristalino de $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppA)] AuF_2$ a la izquierda se muestran las distancias aurofílicas, se presenta también la distorsión en la linealidad del acetileno en dirección a las interacciones Au-Au y los apilamientos π (izquierda-arriba) y la vista mostrando los radios de Van der Waals de los átomos implicados en los apilamientos π .

[†] De acuerdo con la optimización a partir de la geometría cristalográfica para el compuesto $[Au_2(SC_6F_5)_2(\mu-dppA)]$, utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) bajo la “Zeroth Order Regular Approximation” (ZORA)^{73,74}. Utilizando el funcional BP86^{75,76} con la base TVZ-ZORA⁷⁷ y la corrección de Grimme para dispersión (D3)⁷⁸, en el programa ORCA⁷⁹. Las optimizaciones fueron llevadas a cabo con el apoyo del grupo del Dr. Tomás Rocha-Rinza.

Por otro lado, aunque disminuir el grado de fluoración disminuye la eficiencia de los apilamientos π - π al interior del dímero al grado que estos desaparecen, el patrón de asociación se conserva. Sin la contribución de los apilamientos π , los compuestos $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_2(\mu\text{-dppA})]$ **AuF4** y $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)_2(\mu\text{-dppA})]$ **AuF6** presentan distancias Au-Au mayores (3.293, 3.450, 3.03 y 3.616, 3.267 respectivamente) y una menor distorsión en la linealidad del acetileno (Figura 26). Los compuestos con pentafluorofeniltiolato y 2,4-difluorofeniltiolato muestran dos distancias aurofílicas, las laterales, más largas y la central más corta. El compuesto con 3,5-difluorofeniltiolato presenta las tres distancias Au-Au distintas, siendo la distancia más corta una de las laterales y la más larga la central.

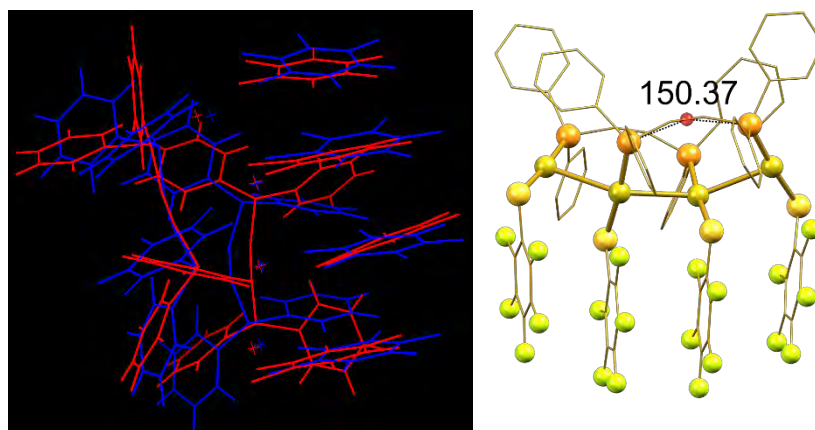


Figura 25. Izquierda: Comparación de las estructuras optimizada (azul) y experimental (roja), se observa la mayor distorsión en el acetileno en la estructura optimizada de **AuF2**. Derecha: distorsión en el acetileno en la estructura optimizada.

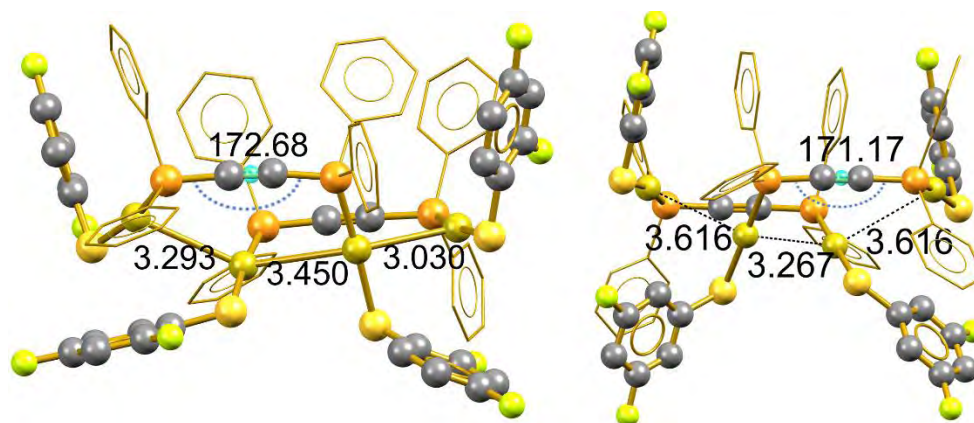


Figura 26. Distancias Au-Au (Å) y ángulos (°) de distorsión del fragmento acetileno puente en los compuestos $[Au_2(SC_6H_3F_2-3,5)_2(\mu-dppA)]$ **AuF4** y $[Au_2(SC_6H_3F_2-2,4)_2(\mu-dppA)]$ **AuF6**.

Interacciones aurofilicas soportadas.

En los compuestos en los que la construcción geométrica de los ligantes es lo suficientemente rígida para evitar la libre rotación y lo suficientemente compacta para abolir la formación de dímeros se ha observado la formación de estructuras monoméricas con interacciones aurofilicas parcialmente soportadas. Aunque pudiera pensarse que la rigidez de estos ligantes obliga la cercanía de los átomos de oro y por lo tanto fuerza la interacción aurofilica, dando lugar a interacciones totalmente soportadas, la libre rotación de los grupos fosfina deja abierta la posibilidad de otras posiciones para los átomos de oro por lo que este tipo de interacciones siguen considerándose parcialmente soportadas.

Los compuestos derivados de dppm, dppB y BIPHEP han mostrado arreglos monoméricos en los empaquetamientos cristalinos. La Figura 27 muestra los arreglos moleculares típicos observados para estas tres familias de compuestos. De entre todo el conjunto de compuestos estudiados en este trabajo las interacciones Au-Au más cortas se observaron en los derivados de dppB. Este hecho resulta peculiar pues entre las fosfinas puente utilizadas la distancia P-P más corta corresponde a la dppm (3.0 Å), en dppB esa distancia es mayor (3.5 Å). Sin embargo, cuando el puente entre los dos átomos de fósforo es un grupo metileno, la interacción aurofilica se da de manera prácticamente paralela, con un ángulo de torsión S/Au/Au/S de apenas $5.77(5)^\circ$ en esa posición las repulsiones ligante-ligante debidas a los contactos entre los pares libres de los tiolatos dificultan la interacción. Con la distancia P-P un poco más grande se consigue un arreglo más favorable con ángulos de torsión S/Au/Au/S de más de 40° . Por último, cuando la fosfina es BIPHEP, la mayor flexibilidad que presenta

permite que los grupos P-Au-S se acerquen a ser perpendiculares, con ángulos de torsión cercanos a 80°, pero la mayor distancia existente entre los átomos de fosforo y el impedimento estérico no permiten una mayor cercanía.

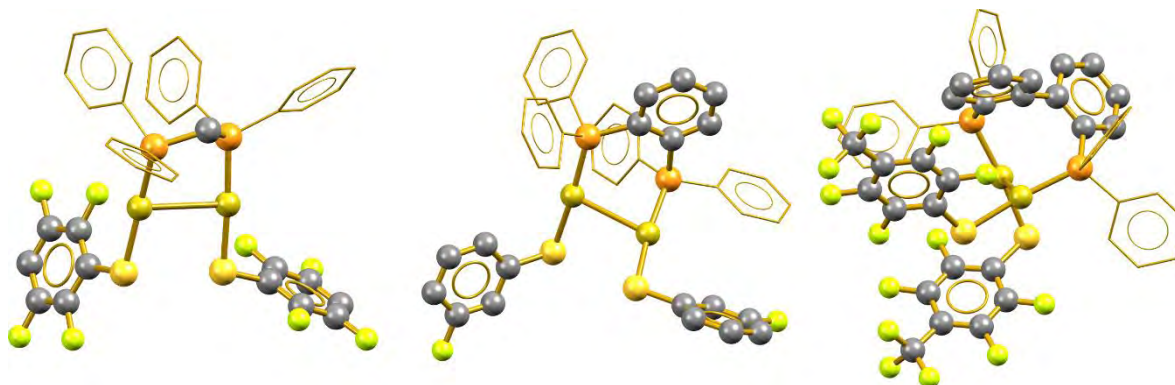


Figura 27. Arreglos moleculares determinados por difracción de rayos X para los compuestos $[Au_2(SC_6HF_4)_2(\mu-dppm)]$ **AuA3** (izquierda), $[Au_2(SC_6H_4F-3)_2(\mu-dppB)]$ **AuD8** (centro) y $[Au_2(SC_6F_4(CF_3)-4)_2(\mu-BIPHEP)]$ **AuH1** (derecho).

La Tabla 3 recopila las distancias de interacción Au-Au en los sistemas monoméricos, en los compuestos derivados de dppB la distancia de interacción aurofílica guarda una relación con el ángulo de interacción S/Au/Au/S, cuanto más alto es el ángulo de la torsión más corta es la interacción aurofílica, en este sentido se ha establecido que la geometría más favorable en las interacciones Au-Au se da cuando los grupos P-Au-S se encuentran perpendiculares.²

Tabla 3. Distancias y ángulos selectos en algunos de los compuestos con interacciones aurofílicas intramoleculares soportadas.

SR _F	Ángulos (°)		Distancia (Å) Au-Au
	S/Au/Au/S	P-Au-S	
dppm			
SC ₆ HF ₄	5.77(5)	175.97(5) 173.31(5)	3.2075(4)
dppB			
SC ₆ F ₅	46.41(4)	172.44(4) 171.70(4)	2.9365(6)
SC ₆ HF ₄	43.58(7)	172.60(6) 171.75(7)	2.9863(6)
SC ₆ H ₄ F-2	58.86(4)	174.95(4) 173.95(4)	2.9212(5)
SC ₆ H ₄ F-3	63.02(5)	174.70(5) 170.80(4)	2.9110(5)
BIPHEP			
SC ₆ F ₅	83.28(7)	175.06(7) 172.52(7)	3.1862(5)
SC ₆ F ₄ (CF ₃)-4	84.27(6)	174.91(7) 172.81(6)	3.0823(5)

Análisis teórico de las interacciones[‡]

El índice NCI (Non Covalent Interactions) es una metodología teórica basada en el análisis del gradiente reducido de la densidad electrónica en las regiones interatómicas. Este análisis califica el tipo de interacciones presentadas en esas regiones como atractivas o repulsivas de acuerdo con los valores de dicho gradiente reducido. Los resultados pueden ser representados gráficamente como superficies de interacción. Convencionalmente, las interacciones fuertes y atractivas se representan como superficies azules, y las interacciones repulsivas aparecen en color rojo, las superficies verdes indican contactos atractivos débiles.

Los compuestos derivados de BIPHEP fueron analizados mediante el índice NCI, la Figura 28 presenta las superficies de interacción intramolecular detectada para los compuestos $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-BIPHEP})]$ **AuH2** y $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4})_2(\mu\text{-BIPHEP})]$ **AuH1** respectivamente.

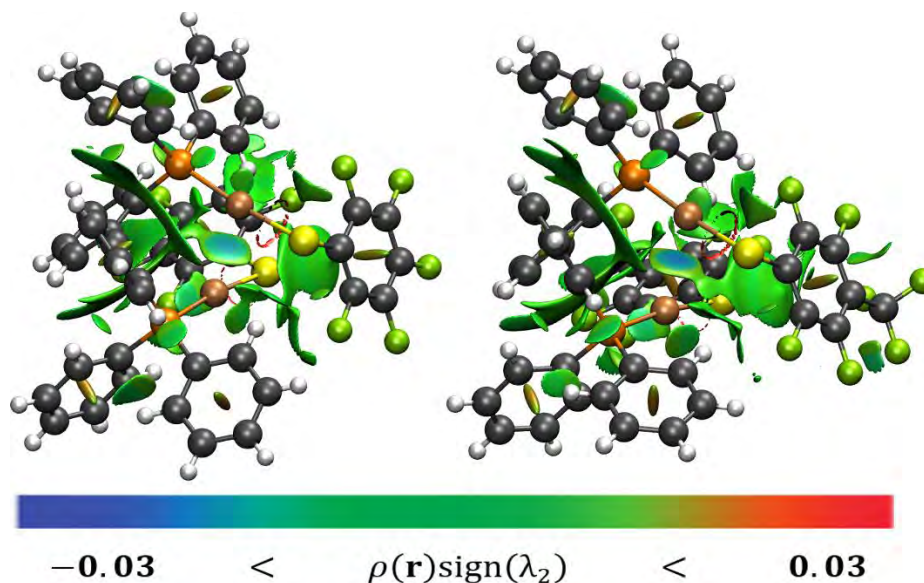


Figura 28. Superficies características de las interacciones no covalentes en los derivados de BIPHEP, la interacción aurofílica se presenta en la región de superficie azul, indicando su naturaleza fuertemente atractiva.

[‡] Con la finalidad de obtener más información que nos permita hacer un análisis más profundo de las interacciones involucradas en las conformaciones y empaquetamientos en el estado sólido de los compuestos se han realizado estudios teóricos de algunos de los sistemas presentados en este trabajo, esto en colaboración con los grupos del Dr. Ángel Martín Pendas de la Universidad de Oviedo y del Dr. Tomás Rocha-Rinza del Instituto de Química de la UNAM.

El índice NCI es una herramienta poderosa para la identificación de regiones con interacciones no covalentes, en el análisis mostrado puede observarse que, además de la interacción aurofílica existe un interesante contacto S- π , entre el anillo fluorado de uno de los tiolatos y el azufre del otro, además, se puede observar una superficie que indica una interacción débil y atractiva entre los átomos de oro y los átomos de flúor en posición orto de uno de los anillos fluorados. Esta representación gráfica permite, además, evaluar la intensidad de interacciones por ejemplo, la coloración azul más intensa evidencia que la interacción aurofílica es más fuerte en el compuesto que contiene el grupo trifluorometilo **AuH1** que en aquel que únicamente tiene átomos de flúor.

De manera paralela al análisis de los índices NCI, que proveen información cualitativa de las interacciones, hemos realizado el análisis de la distribución electrónica mediante la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM). Este análisis provee información que permite evaluar cuantitativamente las interacciones que hemos detectado mediante NCI. La Tabla 4 muestra los valores de algunos descriptores de QTAIM útiles para caracterizar la naturaleza de interacciones. El valor de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace (*Bond critical point*, BCP) $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ que describe cualitativamente la fuerza de la interacción es pequeño y muy similar en ambos sistemas; el laplaciano de la distribución de carga en el BCP ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$) presenta valores bajos y positivos en ambos sistemas, indicando una interacción de capa cerrada. Por otro lado, el valor negativo de la densidad de energía ($H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$) sugiere cierto grado de covalencia mientras que la relación de energías en el punto crítico de enlace ($G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})/H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$), al ser menor que 1, confirma un importante carácter covalente para el contacto aurofílico. Por último, el índice de deslocalización cuantifica la densidad electrónica compartida entre un par de átomos. En este caso es considerablemente mayor en el compuesto **AuH1** respaldando la idea de que esa interacción es más fuerte en este compuesto.

Tabla 4. Descriptores obtenidos mediante QTAIM para las interacciones Au-Au en los compuestos derivados de BIPHEP.

Descriptor	[Au ₂ (SC ₆ F ₅) ₂ (μ -BIPHEP)]	[Au ₂ (SC ₆ F ₄ (CF ₃)-4) ₂ (μ -BIPHEP)]
$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	0.0236	0.0284
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	0.0583	0.0721
$H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	-0.0002	-0.0011
$G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})/H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	0.6271	0.6760
DI	0.2755	0.3172

Interacción tiofílica

Las interacciones aurofílicas son, debido a su alta energía, determinantes en la tectónica molecular de los compuestos de oro(I). Se ha observado que resulta complicado evitar su formación. En este sentido, es necesario el uso de interacciones de mayor energía y direccionalidad para competir con las interacciones aurofílicas. Se ha visto, por ejemplo, que la formación de enlaces de hidrógeno puede evitar la formación de interacciones Au-Au, sin embargo, la competencia con otro tipo de interacciones no parece resultar exitosa⁵⁶.

La preferencia por una geometría lineal del Au(I) difiere considerablemente de la tendencia de las especies isoelectrónicas de su familia, ya que tanto Ag(I) como Cu(I) presentan frecuentemente geometrías tetraédricas⁵⁷. Debido a esta tendencia los halogenuros y pseudohalogenuros de plata y cobre se asocian en dímeros u oligómeros con los ligantes halogenuro funcionando como puentes, este comportamiento no se observa con frecuencia en el Au(I)⁵⁸.

Sin embargo, el oro presenta una importante afinidad al azufre, que puede ser explicada en términos de la clasificación de ácidos y bases de Pearson ya que ambos son especies blandas. Los tiolatos de oro se presentan típicamente como polímeros en los cuales los átomos de azufre funcionan como puentes entre los centros metálicos²⁹. La alta afinidad por el azufre del oro se utiliza con frecuencia para explicar los mecanismos de acción de los fármacos basados en este metal, pues se cree que su asociación a sitios proteicos ricos en cisteínas bloquea la función, inhabilitando a la proteína⁵⁹.

Entonces, aunque los compuestos de Au(I) formarán agregados aurofílicos siempre que las características estéricas de los ligantes lo permitan.⁶⁰ Cuando el ligante aniónico en los compuestos de oro es un tiolato, la posibilidad de establecer una interacción Au...S para dar lugar a un arreglo puenteado por los átomos de azufre puede competir con el establecimiento de dicha interacción Au-Au.

Entre los compuestos estudiados en este trabajo, se han encontrado algunos en los cuales, aparentemente, se presenten interacciones tiofílicas como principales directoras del empaquetamiento cristalino. Entre los derivados de dppe, se observó que los dos compuestos con alto grado de fluoración: $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuB2** y $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuB3** se asocian a través de interacciones Au...S. En esos casos, la conformación paralela adquirida

por los anillos fluorados favorece la formación de apilamientos π , lo cual podría actuar cooperativamente favoreciendo la prevalencia de las interacciones Au-S frente a las interacciones aurofilicas (Figura 29), algo similar puede observarse en el caso del derivado tetrafluorado con dppA. En el compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-2)_2(\mu\text{-dppA})]$ **AuF8**, la disposición paralela de los grupos fluorados adopta un modo de apilamiento en el cual los átomos de flúor se encuentran en lados opuestos en los anillos interactuantes, ocasionando un alineamiento entre los dipolos de los anillos fluorados que fortalece la interacción.

La Tabla 5 muestra las distancias de interacción en los compuestos que presentan la interacción tiofilica. Resulta peculiar que, tanto el compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuE12** como el compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppA})]$ **AuF2**, que presenta como patrón principal de empaquetamiento la formación de dímeros, presentan conjuntamente interacciones aurofilicas y tiofilicas, en el primer caso, ambas interacciones cooperan en la formación de la unidad polimérica. En el arreglo cristalino se observa la formación de unidades $(\text{AuS})_2$ que se puentean mediante una interacción aurofilica débil. En el caso del derivado de dppA las unidades diméricas analizadas anteriormente se unen en el cristal con los dímeros vecinos mediante interacciones Au-S.

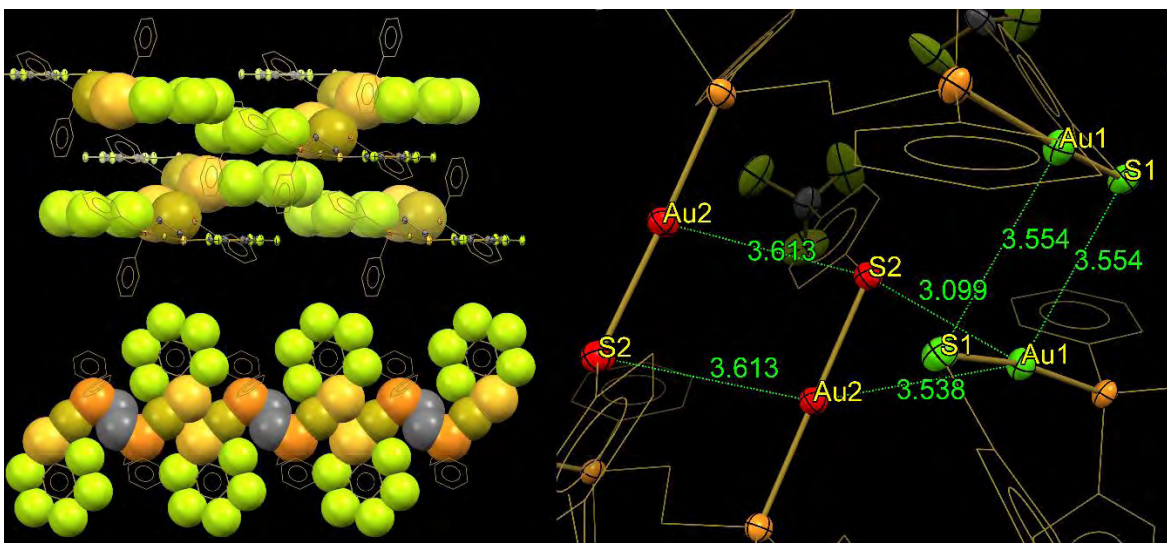


Figura 29. Apilamientos π - π (izq.-arriba) favorecidos por las interacciones Au \cdots S (izq.-abajo) en el compuesto **AuB2** y modo de interacción mixta observado en **AuB12** (derecha) los colores rojo y verde resaltan la formación de los fragmentos $(\text{AuS})_2$ unidos mediante la interacción aurofilica Au1-Au2.

Tabla 5. Parámetros estructurales característicos de las interacciones Au...S.

SR _F	Distancias (Å)		Angulo (°)
	Au-S	Au...S'	S-Au...S'
	dppe		
SC ₆ F ₅	2.312(1)	3.520(1)	75.32(4)
SC ₆ HF ₄	2.311(2)	3.642(2)	76.60(6)
SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5	2.303(1)	3.409(1)	100.78(4)
SC ₆ H ₄ (CF ₃)-4	2.324(2)	3.554(1)	68.68(4)
	2.321(1)	3.613(2)	77.92(4)
	dppA		
SC ₆ HF ₄	2.308(2)	3.526(3)	75.49(7)
SC ₆ H ₄ F-2	2.300(1)	3.214(1)	78.61(5)
SC ₆ F ₅	2.308(1)	3.571(1)	79.35(4)

Los resultados anteriormente descritos indican que, la interacción Au-S se ve favorecida sobre la interacción aurofílica cuando el grado de fluoración de los ligantes empobrece electrónicamente al átomo de oro, incrementando su afinidad por los pares libres del azufre o bien cuando el arreglo cristalino tiofílico favorece la formación de los, también energéticamente redituables, apilamientos π . Si bien podría pensarse que la interacción Au...S es debida a los apilamientos π , una búsqueda utilizando conQuest arrojó que existen reportadas en el CCDC 223 estructuras con el fragmento L-Au-SR, en las que L es un ligante y R un fragmento orgánico. Analizando geoméricamente las estructuras es posible separar las que presentan interacciones Au...S, que muestran ángulos de torsión Au/S/S/Au cercanos a 0°, de las que presentan interacciones Au-Au (Figura 30). De estas estructuras, el 51.12% (114) presentan arreglos del tipo (AuS)₂. Las estructuras de este tipo contienen grupos L y R de naturaleza diversa, no se encontró sesgo al clasificar el tipo de grupos presentes en los ligantes, lo cual indica que la interacción es de importancia aun en estructuras donde no existen anillos fluorados o grupos aromáticos cooperando en su formación.⁵⁸

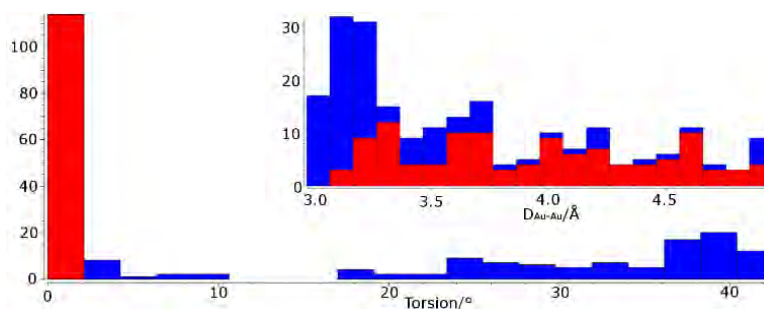


Figura 30. Análisis de las estructuras depositadas en el CCDC, los arreglos marcados en rojo presentan interacciones Au-S, es posible notar que estas estructuras muestran distancias Au-Au mayores a 3.1 Å.

5.2.2. Compuestos de plata

Por su parte, la plata presenta una importante tendencia a formar compuestos con número de coordinación 4 y geometría tetraédrica, en ese sentido los centros de plata están más impedidos estéricamente y el que se establezcan interacciones metalofílicas no es tan común como en el caso del oro. En los casos en los que estructuralmente se obliga a la plata a presentar una geometría lineal y un número de coordinación de 2 la interacción argentofílica se vuelve más importante. Los compuestos obtenidos en este trabajo presentan en todos los casos átomos de plata con número de coordinación de cuatro, sin embargo, esto no evita la formación de interacciones argentofílicas.

Los arreglos moleculares obtenidos con plata se presentan en todos los casos como arreglos moleculares o iónicos, en los cuales el número de átomos de plata depende del grupo puente en la difosfina.

Compuestos binucleares

Cuando la difosfina presenta una estructura que favorece la formación de un anillo quelato de 5 miembros se observa la formación de arreglos binucleares en proporción estequiométrica 1:1 con la fosfina, con los ligantes tiolato funcionando como puentes entre los centros de plata.

Los compuestos derivados de dppB presentan el arreglo dimérico descrito anteriormente (Figura 31). Los arreglos cristalinos encontrados para los compuestos muestran que con el cambio del grupo fluorado en el tiolato existen dos consecuencias en la estructura, la primera en cuanto a la orientación relativa de los ligantes con respecto al plano formado por el fragmento $(AgS)_2$, Los compuestos $[Ag_2(\mu-SC_6H_3F_2-3,5)_2(dppB)_2]$ **AgD4** y $[Ag_2(\mu-SC_6H_3(CF_3)_2-3,5)_2(dppB)_2]$ **AgD10** presentan ambos grupos fluorados del mismo lado del plano, es decir, se presentan como los conformeros *syn*. Por su parte los compuestos $[Ag_2(\mu-SC_6HF_4)_2(dppB)_2]$ **AgD3**, $[Ag_2(\mu-SC_6H_3F_2-3,4)_2(dppB)_2]$ **AgD5**, $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-2)_2(dppB)_2]$ **AgD7**, $[Ag_2(\mu-SC_6H_4(CF_3)-2)_2(dppB)_2]$ **AgD11** y $[Ag_2(\mu-SC_6H_4(CF_3)-4)_2(dppB)_2]$ **AgD12** presentan conformación antiperiplanar, en esta conformación el impedimento estérico entre los grupos fluorados disminuye considerablemente. La segunda

consecuencia estructural es la variación en la distancia entre los átomos de plata; la Tabla 6, presenta las distancias de enlace observadas en los compuestos derivados de dppB.

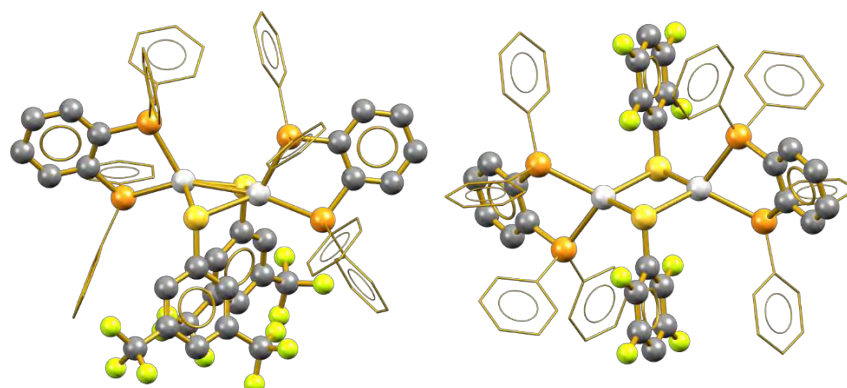


Figura 31. Estructuras de RX de los compuestos **AgD10** y **AgD3** mostrando las conformaciones *syn* y *anti*.

Es posible observar que los compuestos que presentan interacciones argentofílicas más fuertes son aquellos que presentan conformación *syn*, lo cual pudiera indicar que ambas características se encuentren relacionadas. Es posible que el acercamiento entre los átomos de plata se produzca de manera incidental debido a la preferencia del compuesto por adoptar una conformación *syn*. El acercamiento de los átomos de plata está correlacionado con la medida del ángulo Ag-S-Ag que, ya en los compuestos en conformación *anti*, es muy pequeño para un azufre sp^3 típico, esto es indicativo de un marcado carácter π en enlaces S-Ag.

Tabla 6. Parámetros estructurales selectos en los compuestos de plata con dppB.

SR _F		Distancias (Å)			∠Ag-S-Ag (°)
		dAg-S	dAg-S'	dAg...Ag	
SC ₆ H ₃ (CF ₃) ₂ -3,5	(10)	2.5413(6)	2.6574(8)	3.0056(5)	70.60(2)
SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5	(4)	2.5680(10)	2.5830(10)	3.1939(4)	76.45(3)
SC ₆ H ₄ (CF ₃)-2	(11)	2.5655(7)	2.5785(6)	3.3398(4)	80.97(2)
SC ₆ HF ₄	(3)	2.5832(6)	2.5929(7)	3.3868(4)	81.73(2)
SC ₆ H ₄ (CF ₃)-4	(12)	2.5300(7)	2.6089(8)	3.4140(5)	83.25(2)
SC ₆ H ₄ F-3	(8)	2.5470(10)	2.6507(8)	3.4343(6)	82.69(3)
SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4	(5)	2.5460(10)	2.6437(8)	3.4356(6)	82.89(3)

Compuestos multinucleares

Cuando la difosfina utilizada no favorece la formación de metalocícllos de 5 miembros, la nuclearidad de las especies aisladas en el estado cristalino varía considerablemente, en el caso de la 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppm), hemos observado la estabilización de una

unidad formada por cinco átomos de plata, cuatro tiolatos y cuatro fosfinas, dando lugar a una especie catiónica: $[Ag_5(SR_F)_4(dppm)_4]^+$ con un anión $[Ag(SR_F)_2]^-$, el arreglo general del compuesto en el que R_F es $C_6H_3F_{2-3,5}$ (**4**) se presenta en la Figura 32. En ella se presenta también un detalle del núcleo formado por los átomos de plata y los ligantes que los puentean, se puede observar que, aunque todos los átomos de plata presentan enlaces hacia 4 átomos donadores, cuatro de los 5 átomos de plata presentan además una interacción Ag-Ag soportada por una fosfina puente, mientras que el quinto átomo de plata se encuentra aislado, se puede apreciar que este arreglo presenta un eje de rotación de orden 2, que bisecta los ángulos P-Ag-P y S-Ag-S, de la plata que no presenta interacciones Ag-Ag.

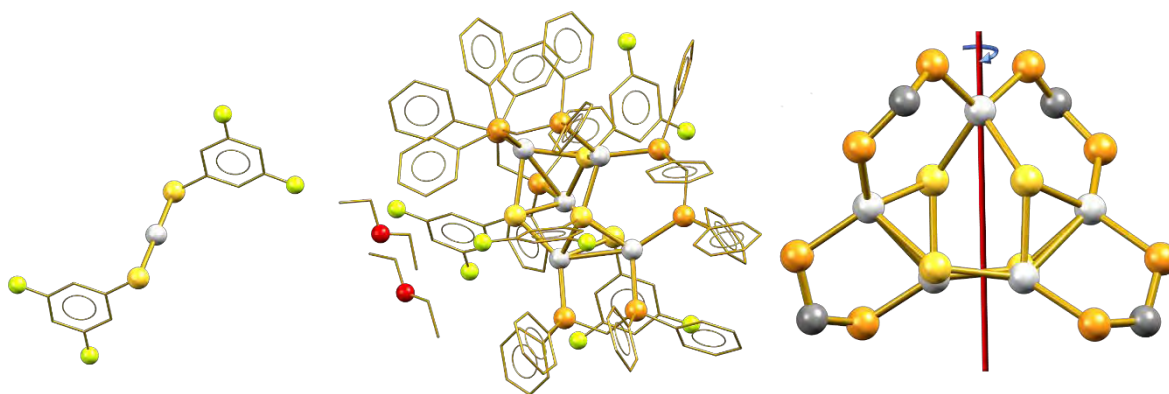


Figura 32. Izquierda: Estructura del compuesto $[Ag_5(SC_6H_3F_{2-3,5})_4(dppm)_4][Ag(SC_6H_3F_{2-3,5})_2] \cdot 2AgA4$, se pueden apreciar 2 moléculas de disolvente de cristalización (éter etílico) por cada par iónico del compuesto. Derecha: Detalle del arreglo central en el catión $[Ag_5(SC_6H_3F_{2-3,5})_4(dppm)_4]^+$.

Como se observa en la figura anterior, el empaquetamiento presentado por este tipo de compuestos permite la inclusión de moléculas de éter etílico originalmente utilizado en la cristalización. Un análisis más detallado del empaquetamiento cristalino muestra que las moléculas de dicho disolvente se incluyen en poros en forma de canal entre los iones que conforman el cristal. En la Figura 33 se muestra el arreglo cristalino general (izquierda) destacando las moléculas de disolvente con los átomos de carbono en color verde, el detalle central muestra la disposición del disolvente una vez retiradas las moléculas de compuesto y por último (derecha) se muestran los poros intermoleculares resultantes de retirar las moléculas de disolvente, de acuerdo con análisis de los poros[§], utilizando un radio de prueba de 1.2 Å. Los poros encontrados representan 15.5 % de la celda unidad, lo cual de acuerdo

[§] Análisis realizado con el programa Mercury⁸⁰, el algoritmo “Voids” busca las cavidades en la estructura en las que es posible incluir una esfera de radio dado.

con la clasificación de la IUPAC colocaría a estos materiales como mesoporosos. En pruebas preliminares, la pérdida del disolvente de cristalización es parcialmente reversible: tras someterse a un tratamiento con vacío los cristales del compuesto pierden apariencia cristalina y se vuelven opacos, posteriormente, al agregar éter a los cristales estos vuelven a presentar apariencia cristalina tras 5 minutos de espera. Un análisis detallado de los efectos del secado sobre la estructura cristalina es necesario para comprobar la reversibilidad del proceso. En este sentido, la posible aplicación de los compuestos en la inclusión de otro tipo de huéspedes puede ser de interés para futuros estudios.

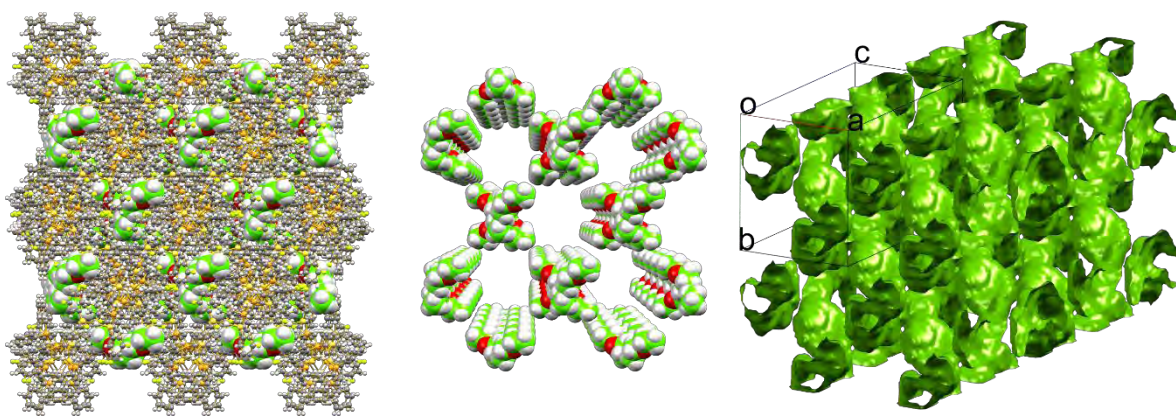


Figura 33. Análisis de los canales formados en el empaquetamiento cristalino del compuesto $[Ag_5(SC_6H_3F_2-3,5)_4(dppm)_4][Ag(SC_6H_3F_2-3,5)_2]$ **AgA4**, las imágenes a la izquierda son vistas sobre el eje cristalográfico *c*, en todos los casos se muestran 8 celdas unitarias, los átomos de carbono de las moléculas de disolvente se presentan en color verde para mayor claridad.

Otros intentos por obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal de los derivados de dppm con plata resultaron infructuosos, aunque en el caso de el compuesto con el tiolato SC_6H_4F-3 (**8**) fue posible resolver parte de los datos obteniendo una estructura análoga a la observada con $SC_6H_3F_2-3,5$ (**10**).

5.3. LUMINISCENCIA

5.3.1. Compuestos de oro

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppm)

Algunos derivados de dppm presentaron luminiscencia a temperatura ambiente, de ellos se muestran los espectros de emisión en la Figura 34. Las bandas de emisión son en todos los casos anchas, esto es de esperarse en este tipo de compuestos debido a la variedad de estados energéticos posibles producto de la diversidad vibracional de los estados basal y excitado y los importantes acoplamiento espín-orbital producto de la presencia del oro. Con respecto a la fosfina aislada ($\lambda_{\max} = 409$ nm) los compuestos emiten a energías menores, mayores longitudes de onda. Por otra parte, se ha reportado que el análogo $[\text{Au}_2\text{I}_2(\mu\text{-dppm})]$ emite en 670 nm³⁶ mientras que el compuesto clorado $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})]$ tiene un máximo de emisión en 580 nm⁶¹. Los compuestos análogos con tiolatos mono o difluorados emiten en energías menores a las del análogo clorado pero mayores a las del compuesto yodado (602-618 nm). La Tabla 7 muestra los máximos de emisión para estos compuestos.

Tabla 7. λ_{\max} de emisión en los compuestos derivados de dppm.

SR _F	SC ₆ F ₄ (CF ₃)-4 1	SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5 5	SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4 6	SC ₆ H ₄ F-2 7	SC ₆ H ₄ F-4 9
λ_{\max} (nm)	534	608	602	601	618

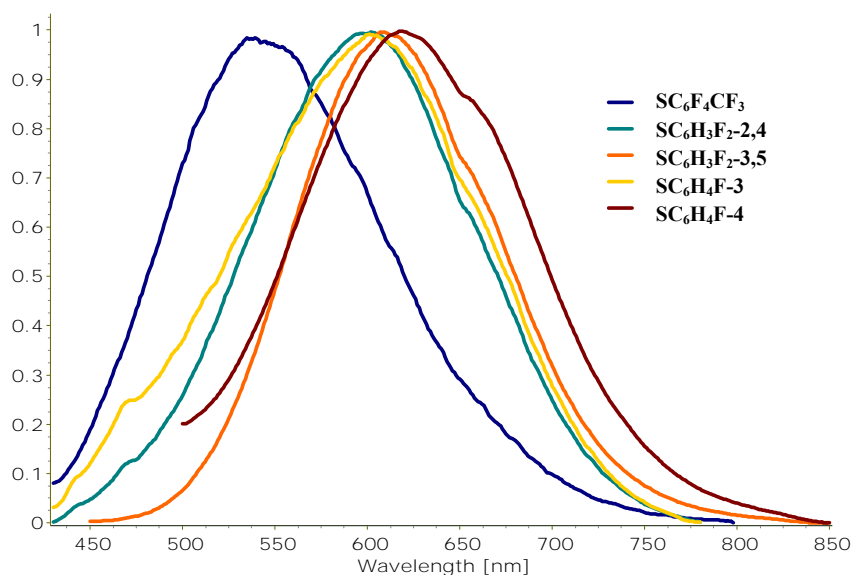


Figura 34. Espectros de emisión de los compuestos derivados de dppm en estado sólido a temperatura ambiente, $\lambda_{\text{ex}} 400$ nm. Los espectros se encuentran normalizados y no se aplicaron correcciones adicionales.

En los compuestos monofluorados y difluorados se observa un hombro en el espectro de emisión a menor energía, este tipo de comportamiento puede deberse a la existencia de dos estados emisores de distinta energía, es posible que se deban a una excitación en una región distinta de la molécula, en cuyo caso puede ser activada de manera independiente o a una emisión dual desde los estados singulete y triplete de energías considerablemente distintas. En el primer caso se espera que excitando con una energía distinta la intensidad relativa de las señales varíe, mientras que en el segundo caso ambas emisiones están relacionadas y no pueden obtenerse de manera separada. Mediante un análisis de los espectros de emisión en un intervalo de excitación de 280 a 460 nm del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\mu\text{-dppm})]$ **AuA9**, es posible observar que ambas señales aparecen al mismo tiempo (Figura 35), lo cual es evidencia que respalda la idea de una emisión doble desde los estados triplete y singulete. Este tipo de comportamiento es deseable desde el punto de vista tecnológico pues aumenta la eficiencia total de emisión de los compuestos, esto es destacable pues, este tipo de compuestos han demostrado ser aptos en estudios iniciales para su aplicación en la elaboración de LEDs⁶¹.

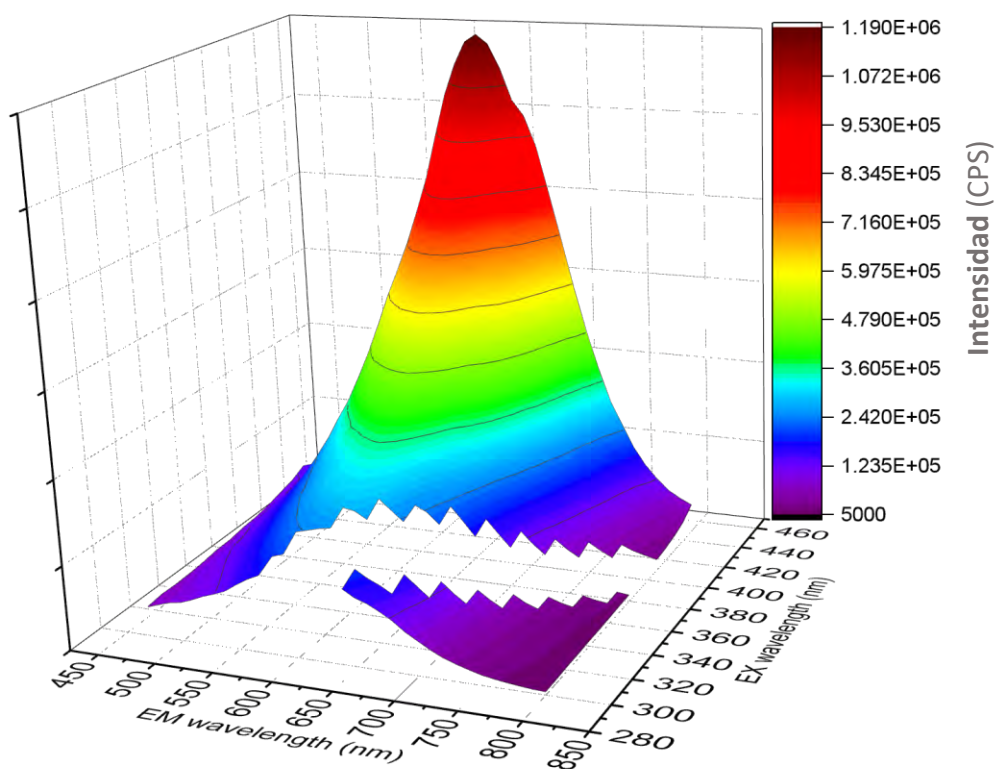


Figura 35. Dependencia del espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\mu\text{-dppm})]$, con la longitud de onda de excitación en estado sólido a temperatura ambiente. Las regiones de los armónicos de la excitación se han retirado. No se aplicaron correcciones adicionales.

El uso de tiolatos fluorados en esta familia de compuestos permite modular la longitud de onda de la emisión en este tipo de agregados de manera satisfactoria. Aunque en algunos casos, como en los compuestos $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppm})]$ **AuA2** y $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\mu\text{-dppm})]$ **AuA3**, la luminiscencia se ve atenuada, pese a que la evidencia estructural en este tipo de aductos es limitada, es posible que estos compuestos, que tienen los grupos más proclives a formar apilamientos π , puedan disipar la energía de los estados excitados por mecanismos no emisivos involucrando esas interacciones.

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe)

De entre los compuestos del tipo $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\text{dppe})]$ siete presentan luminiscencia visible en el estado sólido a temperatura ambiente, la Figura 36 muestra la apariencia de esos compuestos al ser irradiados con luz UV, es posible observar emisiones visibles que varían, incluso a simple vista, en color e intensidad. Estas variaciones pueden también ser apreciadas en los espectros de emisión



Figura 36. Compuestos del tipo $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\text{dppe})]$ bajo la luz UV de 365 nm, de izquierda a derecha $\text{SR}_F = \text{SC}_6\text{F}_5$ **2**, SC_6HF_4 **3**, $\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,5 **4**, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -4 **12**, $\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,4 **6**, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -2 **11**, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 **8**.

A diferencia de lo observado en los derivados de dppm, los compuestos más fluorados no emiten a energías mayores, de hecho, la emisión de mayor energía se observa en el compuesto con el tiolato monofluorado $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\mu\text{-dppe})]$ **AuB8**. Los derivados de dppe, muestran, en el estado sólido, una banda ancha de absorción cuyo máximo se sitúa cerca de 350 nm (Figura 37). Esta absorción no se observa en disolución, en esas condiciones los compuestos presentan una banda intensa alrededor de 242 nm con hombros en 261, 261 y 267 nm, adicionalmente los compuestos con el grupo trifluorometilo presentan una segunda absorción intensa alrededor de los 290 nm (Figura 38). Las diferencias en la absorción en solución con respecto al estado sólido dan cuenta de la importancia de la agregación en este

tipo de compuestos, en efecto, no fue posible detectar emisiones cuando se estudiaron los

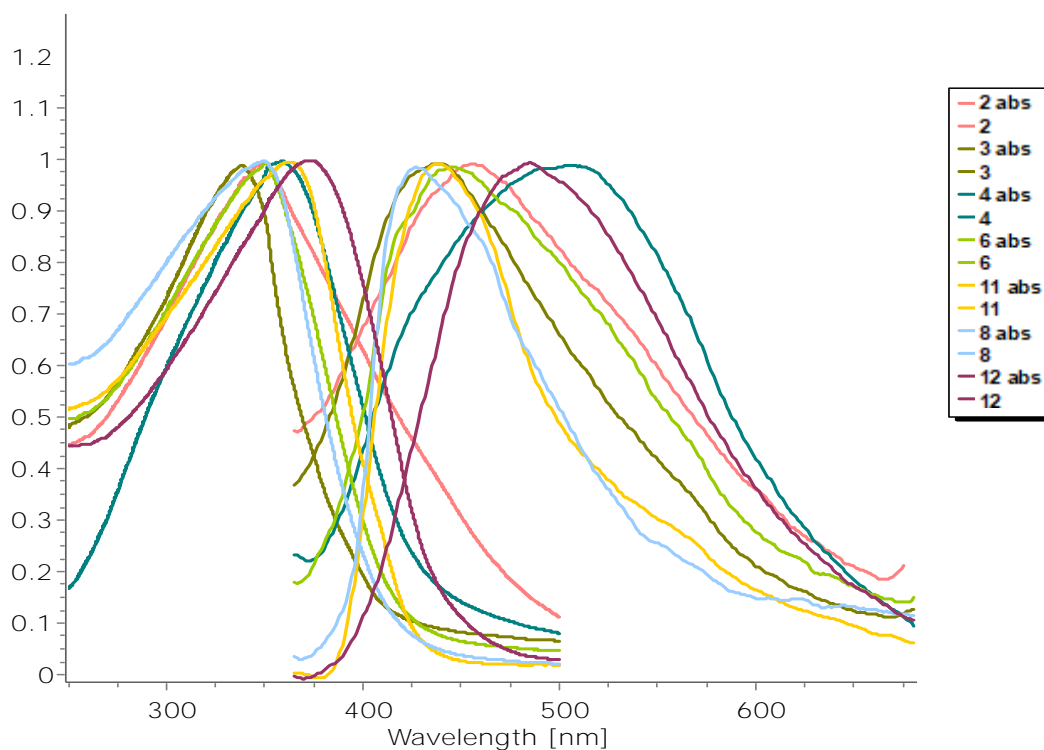


Figura 37. Espectros de absorción (250-500 nm) y emisión (375-700 nm, $\lambda_{ex} = 350$ nm) en el estado sólido y a temperatura ambiente de los compuestos $[Au_2(SR_f)_2(\mu-dppe)]$ en los cuales $SR_f = SC_6F_5$ (**2**); SC_6HF_4 -4 (**3**); $SC_6H_3F_2$ -3,5 (**4**); $SC_6H_3F_2$ -2,4 (**6**); $SC_6H_4(CF_3)$ -2 (**11**); SC_6H_4F -3 (**8**) and $SC_6H_4(CF_3)$ -4 (**12**)

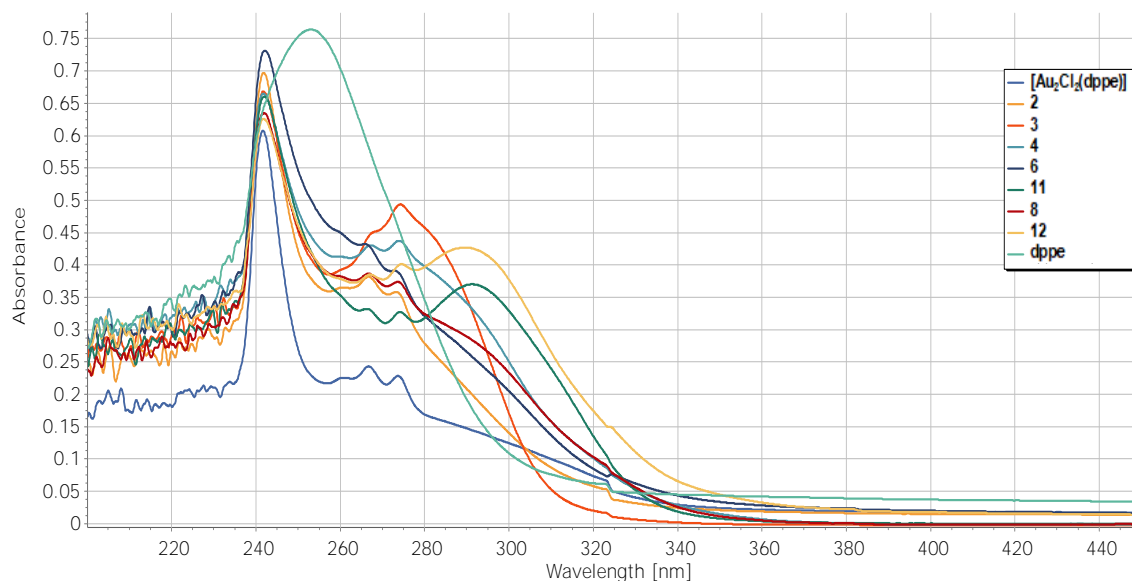


Figura 38 Espectros de absorción en disolución en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente de los compuestos $[Au_2(SR_f)_2(\mu-dppe)]$ en los cuales $SR_f = SC_6F_5$ (**2**); SC_6HF_4 -4 (**3**); $SC_6H_3F_2$ -3,5 (**4**); $SC_6H_3F_2$ -2,4 (**6**); $SC_6H_4(CF_3)$ -2 (**11**); SC_6H_4F -3 (**8**) and $SC_6H_4(CF_3)$ -4 (**12**). Se muestra también el espectro del ligante libre y el del compuesto clorado.

Aunque se observan modificaciones en la longitud de onda de emisión al cambiar el tiolato fluorado en los compuestos, este cambio no presenta la regularidad observada en los derivados de dppm, los espectros de absorción y emisión de los compuestos en el estado sólido se presentan en la Figura 37. Una explicación posible para la irregularidad del comportamiento de esta familia de compuestos está relacionada con el peculiar arreglo cristalino que se ha identificado para estos compuestos. Como se discutió en la sección 5.2.1, algunos de los derivados de dppe presentan en el estado sólido interacciones Au-S, en lugar de interacciones aurofílicas. Las diferencias entre los arreglos que presentan uno u otro tipo de interacciones puede explicarse con un análisis sencillo del comportamiento de los orbitales involucrados en ambos casos. En este sentido, tanto la formación de interacciones Au-Au como de contactos Au-S daría lugar a nuevas combinaciones de orbitales, afectando la separación HOMO-LUMO, sin embargo, como puede intuirse los orbitales resultantes de las dos combinaciones posibles son entre sí considerablemente distintos.

Como se discutió antes, los compuestos con mayor grado de fluoración presentan la mayor tendencia del grupo a formar interacciones Au-S sobre las interacciones aurofílicas, esto se entiende porque, mientras la fluoración disminuye la densidad electrónica del oro por efecto inductivo éste aumenta su afinidad por los pares libres del azufre. Así pues, mientras que en el arreglo aurofílico los orbitales no enlazantes del azufre se mantienen prácticamente inalterados al formarse la interacción, en el caso de los arreglos tiofílicos tanto los orbitales de frontera del oro como los del azufre se verán involucrados en la interacción. El modelado de ambos tipos de interacción sobre el más sencillo arreglo (bisulfuro de oro(I)) permite visualizar *a priori* las diferencias entre los dos tipos de interacción (Figura 37), por un lado el HOMO(1A) del arreglo aurofílico se sitúa en orbitales de no enlace de una de las moléculas interactuantes, con un marcado carácter de orbital p del azufre y contribución d del oro, mientras que el LUMO (1B) se centra en la interacción Au-Au que en el modelo presenta un marcado carácter σ . Por otro lado, en el caso de los dímeros unidos por interacciones Au \cdots S, el HOMO (2A) se reparte en ambas unidades con carácter p del azufre y d del oro, mientras el LUMO (2B) se sitúa en las interacciones Au-S que en este modelo nuevamente presentan un marcado carácter σ de enlace.

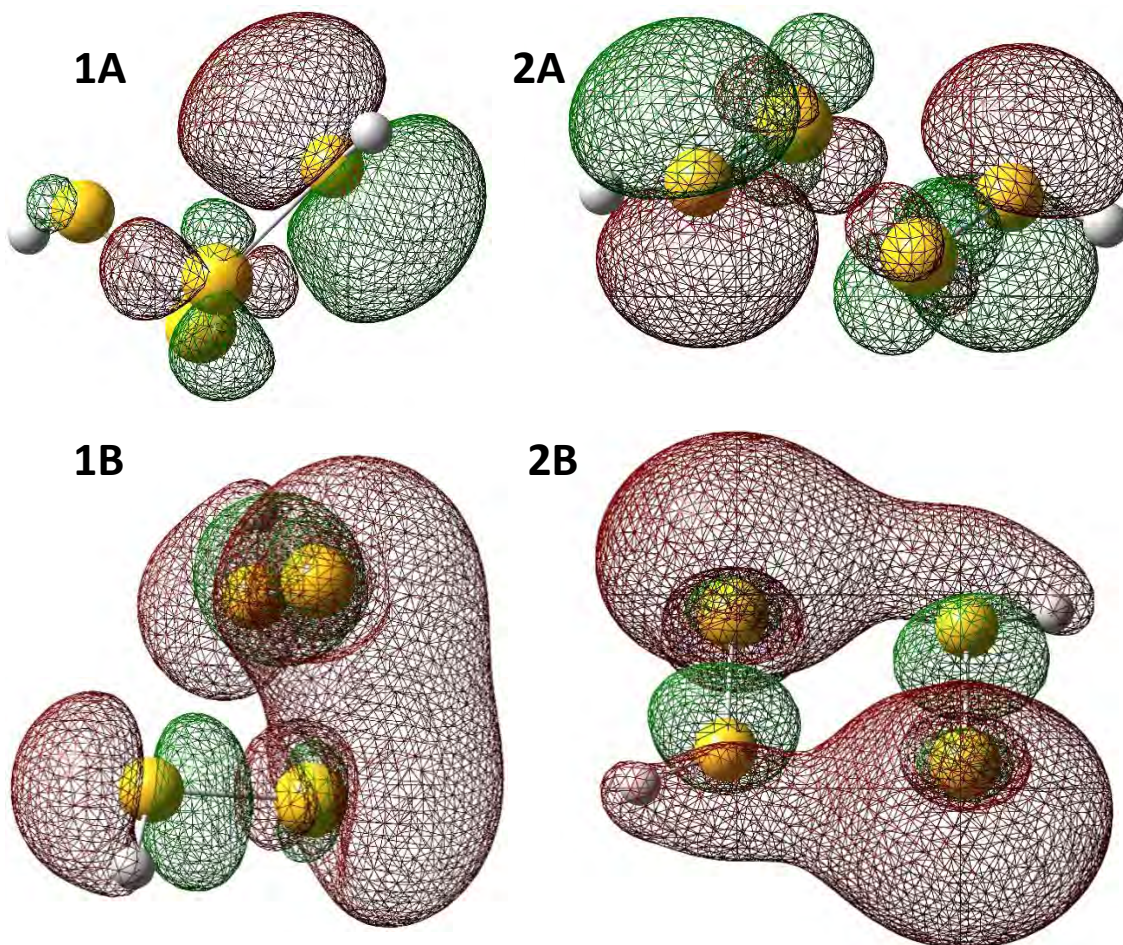


Figura 39. Orbitales HOMO (A) y LUMO (B) de los arreglos aurofílico (1) y tiofílico (2) para el dímero de AuSH**

Guardadas las debidas proporciones, en los compuestos estudiados diferencias significativas como las aquí evidenciadas deberán darse entre los dos tipos de arreglos. Por lo tanto, aunque es notorio que el ligante, además de favorecer uno u otro arreglo, modifica la energía de la emisión, el sentido en el que las modificaciones se dan no es claro pues existen varias variables involucradas, al menos: el tipo de interacción en el arreglo cristalino, el tipo de arreglo en los compuestos aurofílicos (polimérico o dimérico) y la fluoración del ligante. El número de sistemas estudiados no permite establecer conjuntos para realizar un análisis significativo de la influencia de estas variables.

** Cálculo con geometría restringida realizado en Gaussian09⁸¹ aplicando DFT con el funcional B3LYP y la base Lan2DZ.

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)benceno (dppB)

Como se ha mencionado anteriormente los derivados de dppB cristalizan como monómeros con una interacción intramolecular Au-Au soportada por el puente difosfina, esta interacción juega un papel crucial en la luminiscencia visible que presentan estos compuestos. La Figura 40 muestra a los compuestos de oro con dppB bajo luz ultravioleta de 365 nm.

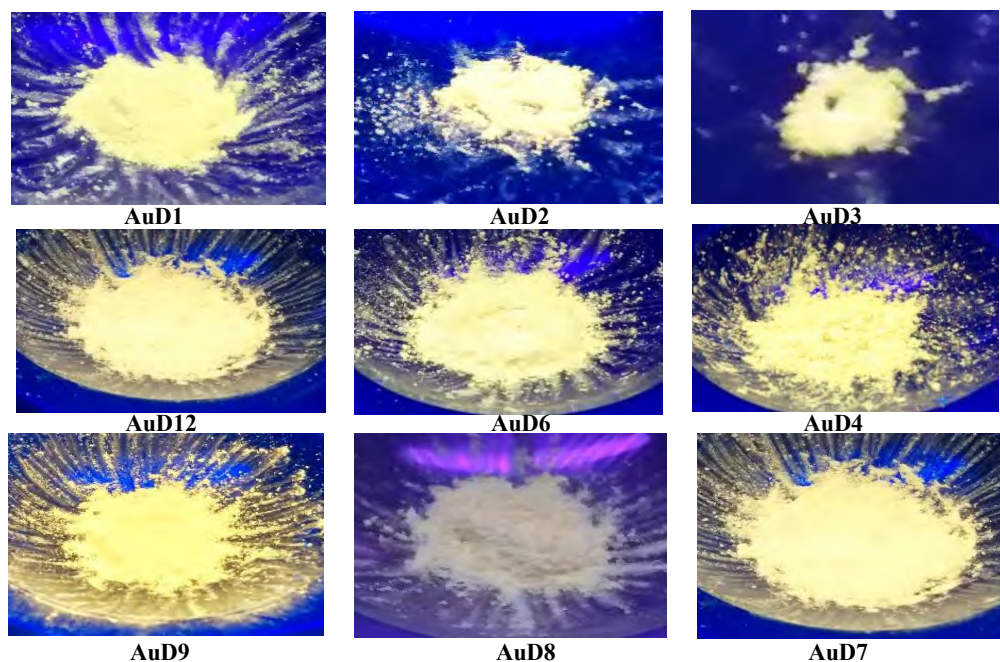


Figura 40. Compuestos de oro con dppB, se muestran en sentido de escritura los derivados con: $SC_6F_4CF_3$, SC_6F_5 , SC_6HF_4 , $SC_6H_4CF_3$ -4, $SC_6H_3 F_2$ -2,4, $SC_6H_3 F_2$ -3,5, SC_6H_4F -4, SC_6H_4F -3 y SC_6H_4F -2.

Resulta interesante notar que no existe una variación visible en el color de los diferentes compuestos más si en la intensidad de la emisión. Los espectros de emisión a temperatura ambiente en el estado sólido de los compuestos confirman que el máximo de emisión coincide en toda la familia de compuestos (545 nm), esto resulta sorprendente pues, como se mencionó en la sección 2.2 era de esperarse que la energía de la emisión se viera modificada por las características del tiolato. Más aún, la longitud de onda de emisión no cambia significativamente con el cambio de cloruro por un tiolato (Figura 41).

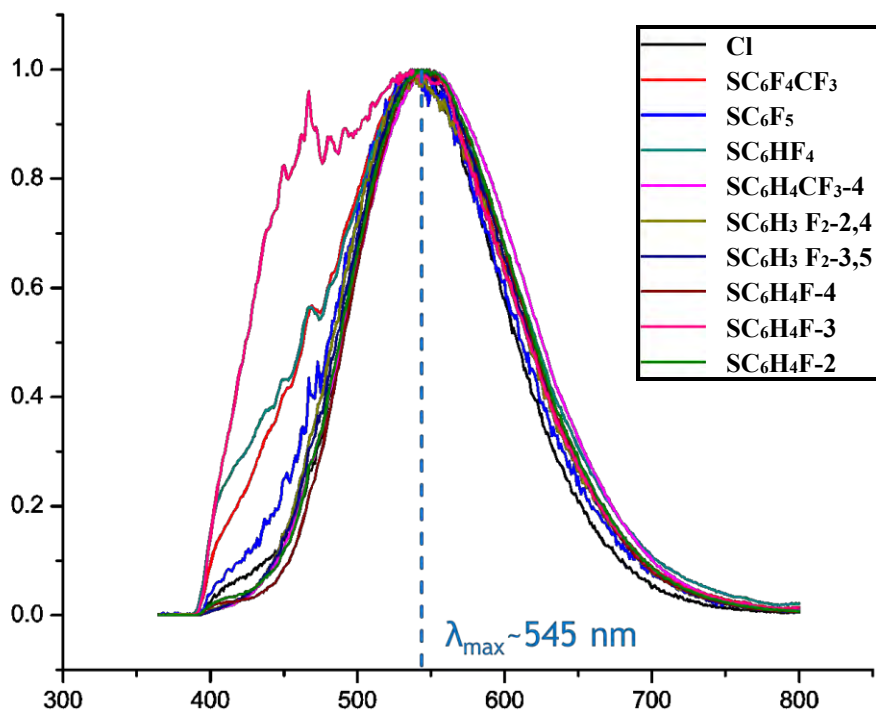


Figura 41. Espectros de emisión de los compuestos derivados de dppB a temperatura ambiente en estado sólido. $\lambda_{exc} = 350$ nm. Los espectros se encuentran normalizados y no se han aplicado correcciones adicionales. Se utilizó un filtro Longpass de 400 nm.

Estos resultados indican que, contrario a lo esperado, la emisión no es modificada por la naturaleza del ligante aniónico, al menos cuando se varía la fluoración o se cambia cloro por un tiolato. En cambio, la emisión se debe a transiciones centradas en el metal o que involucran únicamente a la fosfina. En este sentido, cuando el ligante es dppB, la transición que da origen a la emisión no es la observada en otros compuestos tipo tiolato, sino que se mantiene mayormente centrada en el metal, más propiamente en ambos metales que participan de la interacción aurofílica (Figura 42). Es probable que también exista participación de la fosfina que, en este caso, presenta luminiscencia estando aislada, lo que habla de la existencia de emisiones accesibles intrínsecas de ese ligante que pueden ser modificadas por la presencia de los átomos de oro, pero que se encuentran demasiado lejos para ser modificadas por la presencia de los fragmentos fluorados.

Resulta de interés que las variaciones en las distancias Au-Au en la familia de compuestos, en un intervalo de 2.91 a 2.98 Å (Tabla 3), tampoco modifican la longitud de onda de la emisión, a ese respecto una explicación más completa se da al final de este capítulo.

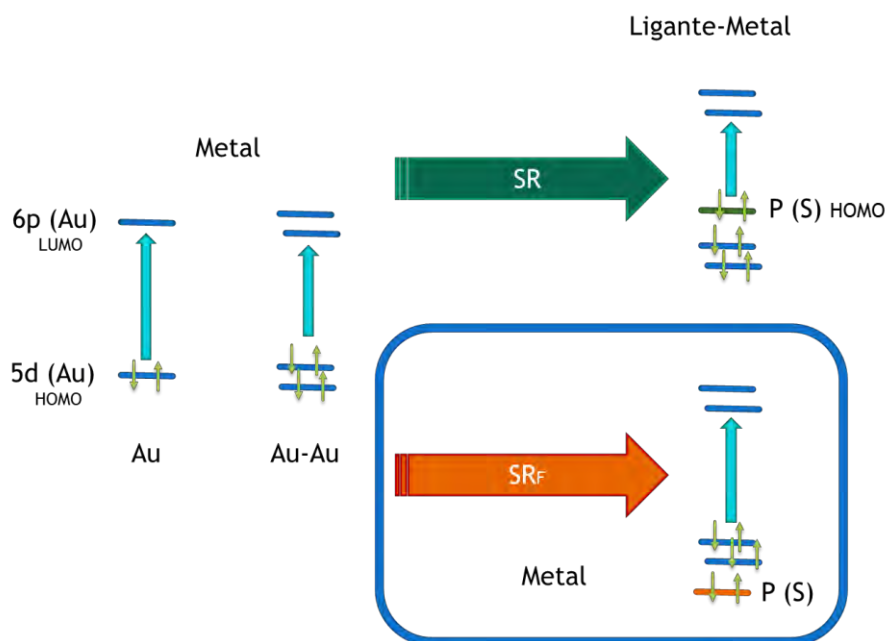


Figura 42. Representación esquemática de las transiciones emisivas en compuestos derivados de oro(I), con interacciones aurofílicas (izquierda), con interacciones aurofílicas y ligantes tiolato (derecha-arriba) y con dppB y ligantes tiolato fluorados (derecha-abajo).

Derivados de P,P-bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina (PP2)

La mayoría de los compuestos derivados de PP2 presentan luminiscencia visible al ser irradiados con luz UV, la Figura 43 muestra los espectros de emisión de los compuestos adquiridos excitando la muestra en el máximo de excitación. La energía de la emisión, varía consistentemente con el cambio del grupo fluorado en el tiolato. Los compuestos con tiolatos perfluorados $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)-4)_3(\mu\text{-PP2})]$ **AuG1** y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\mu\text{-PP2})]$ **AuG2** presentan emisiones de mayor energía, la disminución subsecuente de la fluoración disminuye la energía de las emisiones. Dado que, como se describió en la sección 2.2, la energía de la emisión puede aproximarse a la diferencia electrónica entre el HOMO y el LUMO, en el caso de esta familia de compuestos es claro que esta diferencia depende de las características del ligante tiolato, en este sentido esta familia de compuestos, a diferencia de la anterior, se comporta de acuerdo con lo descrito por el grupo de Fackler²⁹.

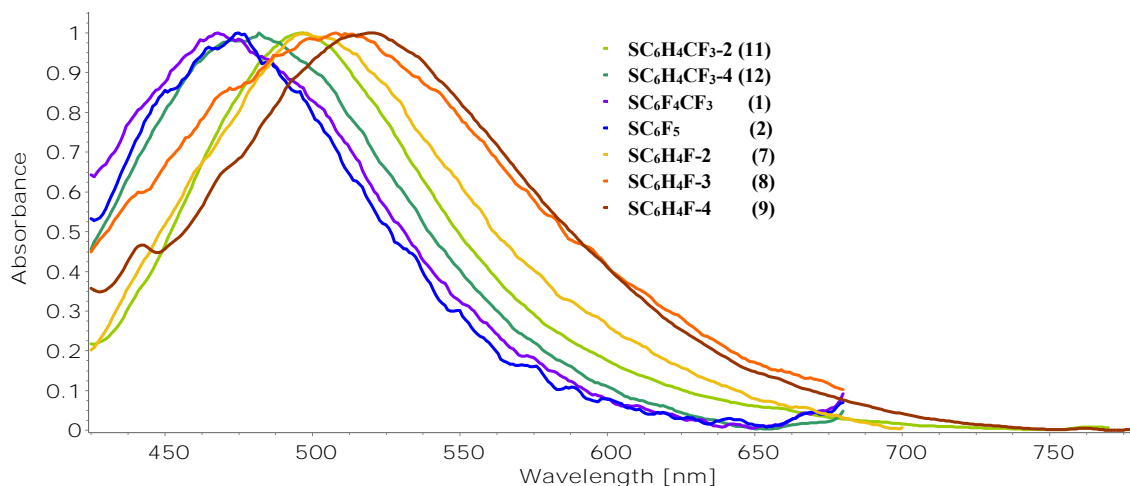


Figura 43. Espectros de emisión de los derivados de PP2 a temperatura ambiente en estado sólido. $\lambda_{exc} = 350$ nm. Los espectros se encuentran normalizados y no se han aplicado correcciones adicionales.

Un análisis inicial, utilizando los tiolatos de oro moleculares como sistemas modelo *a priori*, para cuantificar los distintos efectos electrónicos de los tiolatos sobre el átomo de oro (desestimando la contribución de la fosfina para simplificar el cálculo) permite notar que conforme crece el carácter electroatractor del grupo tiolato aumenta la carga positiva del oro^{††}. Con este incremento en la carga del átomo de oro aumenta también la energía de la emisión, disminuyendo el valor de la longitud de onda máxima observada. Esta mayor carga positiva puede entenderse como el resultado de la transferencia de densidad electrónica a orbitales de menor energía, de este modo el orbital HOMO en los tiolatos de oro está formado principalmente por contribuciones de orbitales atómicos del azufre y el oro, de manera similar a lo que se discutió para los compuestos de dppe. Aunque la simplificación utilizada es importante, da una idea clara del efecto de los tiolatos sobre los compuestos, que, al menos para la familia de derivados de PP2 arroja una correlación interesante, dando cuenta del potencial de esta estrategia de modulación de la luminiscencia en este tipo de compuestos (Figura 44), la discusión acerca de esta tendencia se retoma en la sección 5.3.3.

^{††} Carga de Mulliken calculada en la optimización del tiolato de oro molecular correspondiente utilizando el funcional B3LYP con la base Lan2DZ como están implementada en Gaussian09⁸¹.

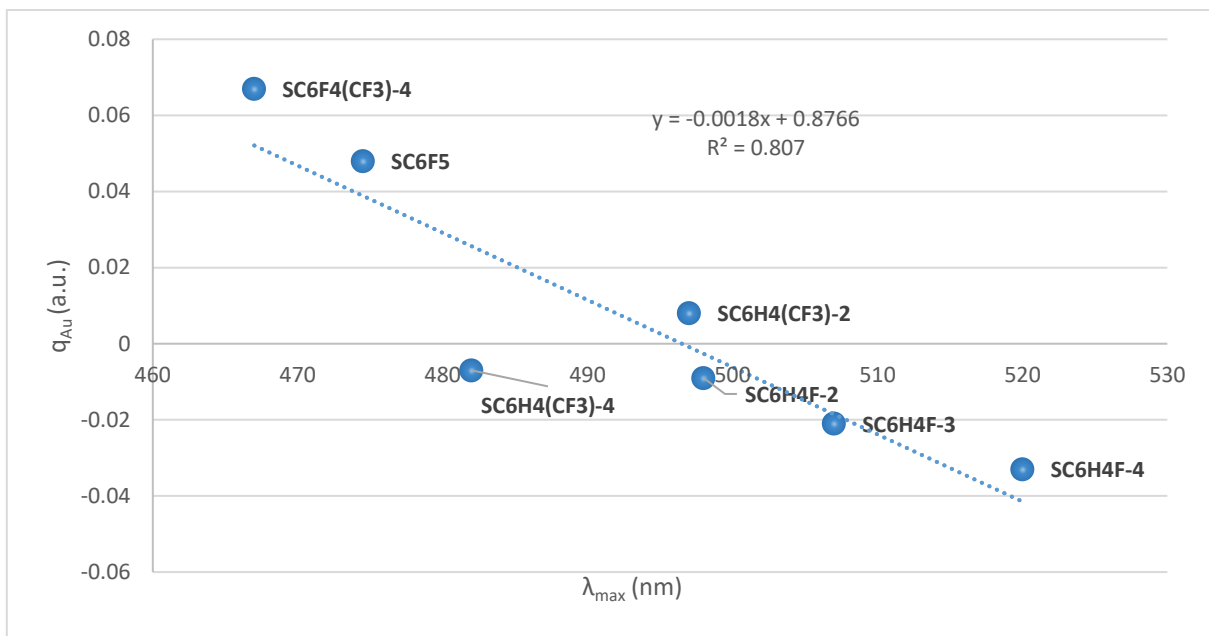


Figura 44. Correlación observada entre la longitud de onda de la emisión en derivados de PP2 con la carga de Mulliken observada en el átomo de oro en los tiolatos de oro correspondientes.

5.3.2. Compuestos de plata

Los derivados de plata con dppm y dppB presentaron luminiscencia medible, siendo visualmente intensa únicamente la emisión observada en los derivados de dppB. En estudios paralelos a este trabajo se ha observado que los derivados de cis-1,2-bis(difenilfosfino)etileno y BINAP también muestran una intensa luminiscencia, estructuralmente esos compuestos resultan ser análogos a los derivados de dppB, lo cual hace pensar que el motivo estructural observado en esos compuestos (Sección 5.2.2) juega un papel determinante en sus propiedades luminiscentes.

Derivados de dppm

Debido a que los compuestos con la fórmula general $[Ag(SR_F)(dppm)]$ no pudieron ser caracterizados estructuralmente de manera concluyente, aunque se cuenta con una estructura cristalina y se podría pensar que el resto de las estructuras fueran análogas, dado que esta aseveración resulta arriesgada y que los análisis realizados confirman que la composición del producto corresponde a la fórmula enunciada anteriormente ésta se utilizara para referir a los compuestos estudiados.

Algunos de los derivados de dppm con plata presentaron luminiscencia. Sin embargo, aunque la energía de las emisiones en esta familia de compuestos se ve modificada por el ligante utilizado (Figura 45), no se observa una relación simple de la longitud de onda de la emisión con el grado de fluoración de los ligantes. De hecho, los fenómenos emisivos que pueden inferirse del análisis de los espectros de emisión son diversos.

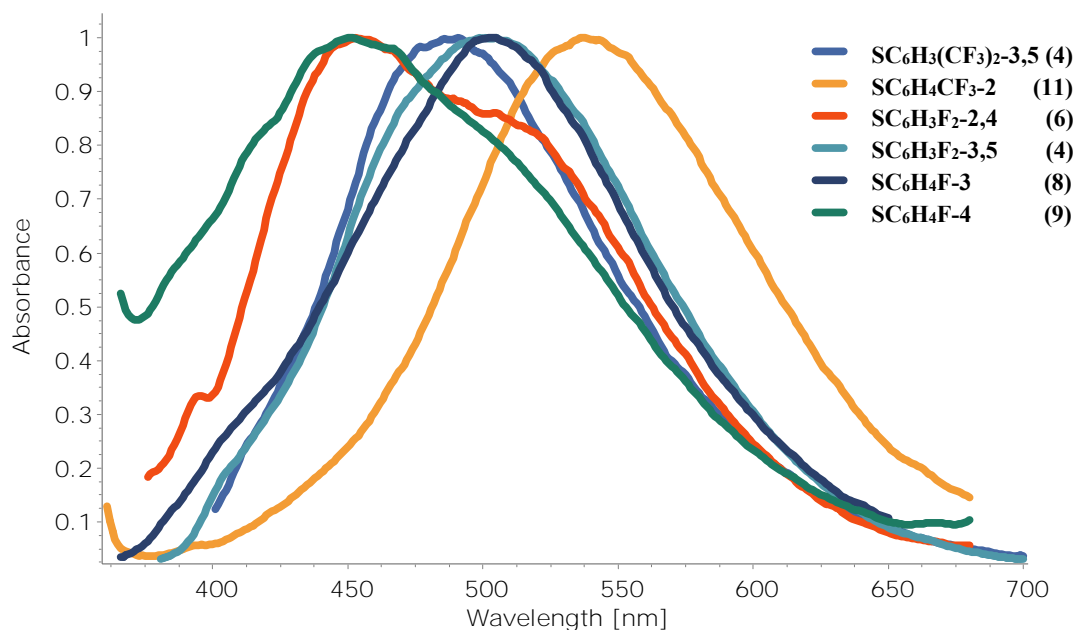


Figura 45. Espectros de emisión obtenidos para los derivados de plata con dppm a temperatura ambiente en estado sólido. $\lambda_{exc} = 350$ nm. Los espectros se encuentran normalizados y no se han aplicado correcciones adicionales.

En la Figura 45 se puede observar que en el espectro de emisión del compuesto $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,4)(\text{dppm})]$ **AgA6** existe un máximo en 453 nm, y una segunda emisión que se observa como un hombro en 510 nm. Dejando de lado los estados vibracionales de la molécula, que descartaremos porque no suelen ser tan distantes en energía como los aquí observados este comportamiento puede deberse básicamente a dos circunstancias. La primera posibilidad es que se trate de dos eventos de emisiones independientes, provenientes de moléculas distintas o de partes distintas de una molécula grande, inclusive de distintos conformeros moleculares o distintos polimorfos cristalinos. La segunda posibilidad es que se trate de dos eventos emisivos paralelos, uno de fluorescencia y otro de fosforescencia, siendo el primero el de mayor energía, eso puede darse si la velocidad del entrecruzamiento de sistemas $S_1 \rightarrow T_1$ es cercano al tiempo de vida media del estado excitado S_1 , permitiendo que una parte de las moléculas del estado singlete pasen al estado triplete antes de relajarse por otras vías. Con la finalidad de obtener información que nos permitiera discernir entre un proceso u el otro, se realizó un barrido de los espectros de emisión del compuesto en función de la longitud de onda de la excitación utilizada, el resultado se muestra en la Figura 46.

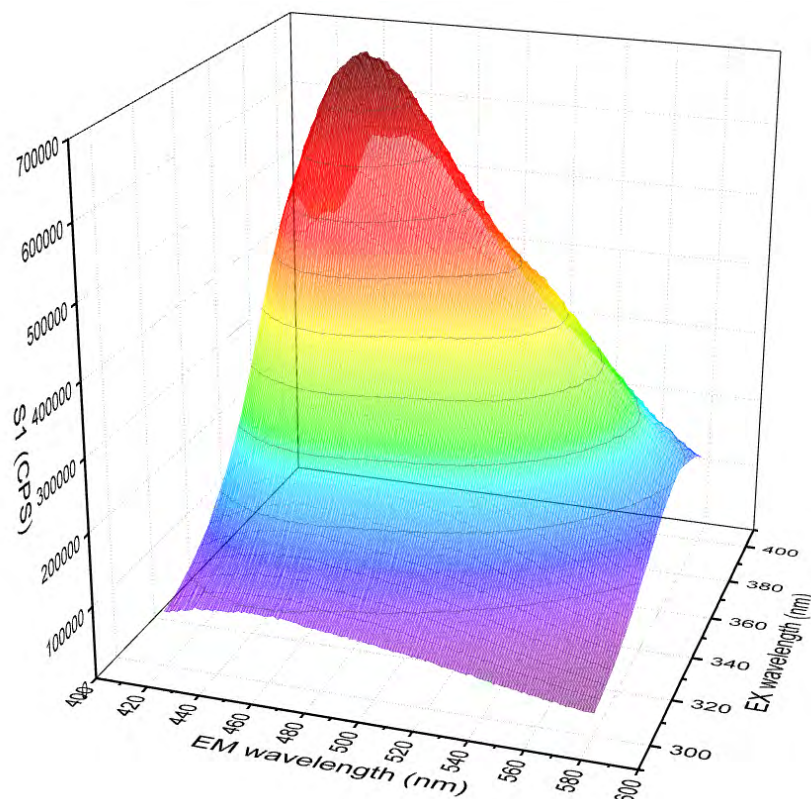


Figura 46. Espectro de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación del compuesto $[Ag(SC_6H_3F_2-2,4)(dppm)]$ **AgA6** a temperatura ambiente en estado sólido. No se han aplicado correcciones adicionales.

Es posible observar que ambas señales, aparecen y desaparecen de manera paralela conservando la misma proporción, este hecho nos hace pensar que en efecto lo que observamos es la emisión desde ambos estados excitados (S1 y T1) ya que la longitud de onda de excitación únicamente modifica la cantidad total de moléculas que se excitan y no la proporción relativa de ellas que llega a cada uno de los estados excitados emisores. Un comportamiento similar se observó en $[Ag(SC_6H_4F-4)(dppm)]$ **AgA9**, que presenta máximos de emisión que además son muy cercanos a los observados en el compuesto antes descrito.

En contraste el compuesto $[Ag(SC_6H_3F_2-3,5)(dppm)]$ **AgA4**, en el cual de inicio se observó también la presencia de un hombro en el espectro de emisión, mostró un comportamiento diferente, pues al cambiar la longitud de onda de excitación se observa que una de las señales se extingue mientras la otra aumenta su intensidad, esto apuntaría a que ambos estados excitados se forman mediante la excitación a diferentes longitudes de onda de manera independiente (Figura 47). Dado que los análisis del compuesto no arrojan evidencia de que

exista más de un producto en la reacción, es posible que el compuesto presente polimorfismo cristalino o bien, que se trate de emisiones debidas a distintas partes de la molécula. Esto último es posible dado que se trata de un sistema grande, incluso, no se descarta la posibilidad de que alguna de las emisiones se deba al fragmento catiónico y la otra al fragmento aniónico, experimentos de intercambio de contraión podrían verificar esta afirmación.

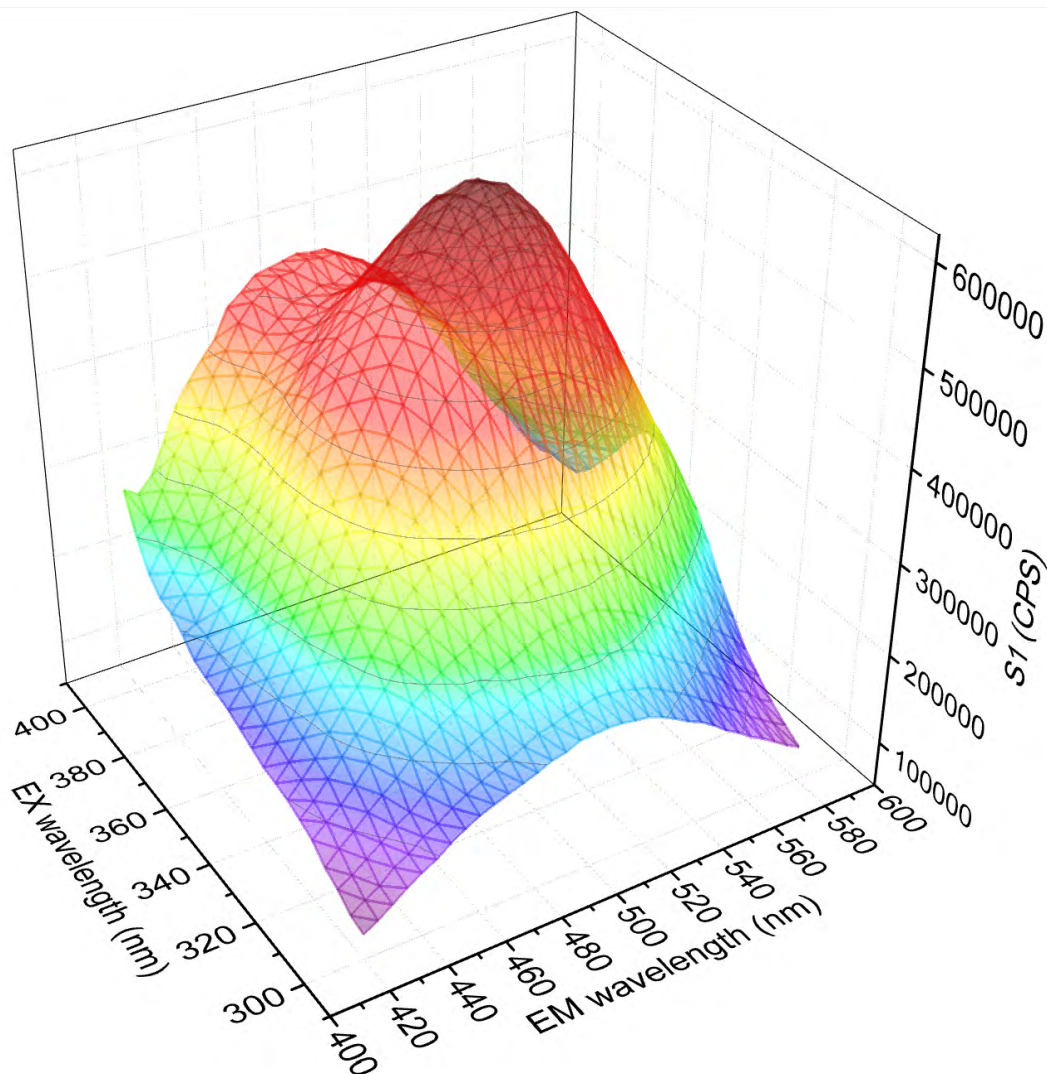


Figura 47. Espectro de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación del compuesto **AgA4** a temperatura ambiente en estado sólido. No se han aplicado correcciones adicionales.

Derivados de dppB

Los compuestos de plata derivados de dppB mostraron una intensa luminiscencia visible tras irradiación ultravioleta, en todos los casos la tonalidad de la emisión es azul-verdosa. La Figura 48 muestra los espectros de excitación de los compuestos de plata con dppB. En ellos se puede observar que la emisión en estos compuestos se origina cuando se irradian en las longitudes de onda entre 250 y 400 nm, en todos los casos se observan máximos locales, en los que la emisión se vuelve máxima entre 350 y 400 nm.

SC_6F_5	(2)
SC_6HF_4	(3)
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-2}$	(11)
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4}$	(12)
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{-2,4}$	(6)
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{-3,5}$	(4)
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2}$	(7)
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3}$	(8)
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-4}$	(9)

Figura 48. Espectros de excitación normalizados de los derivados de plata con 1,2-bis(difenilfosfino)benceno (dppB) a temperatura ambiente en estado sólido. Los espectros se encuentran normalizados y no se han aplicado correcciones adicionales.

Por su parte los espectros de emisión de los derivados de dppB muestran en todos los casos bandas anchas, con máximos entre 450 y 550 nm, la anchura de las bandas en este tipo de compuestos se ha imputado a la variabilidad conformacional y vibracional de los compuestos, que, en conjunto con la existencia de acoplamiento espín-orbital, genera una gran cantidad de sub-estados energéticos, causando el ensanchamiento de las señales (Figura 49).

Aunque las variaciones en los máximos de emisión son pequeñas en la mayoría de los compuestos, exceptuando los compuestos $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{dppB})_2]$ **AgD8**, $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppB})_2]$ **AgD2** y $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppB})_2]$ **AgD3**, que presentan diferencias más marcadas, un análisis del color^{‡‡} refleja que, estos sutiles cambios provocan variaciones en el color de la emisión presentada por los diversos productos.

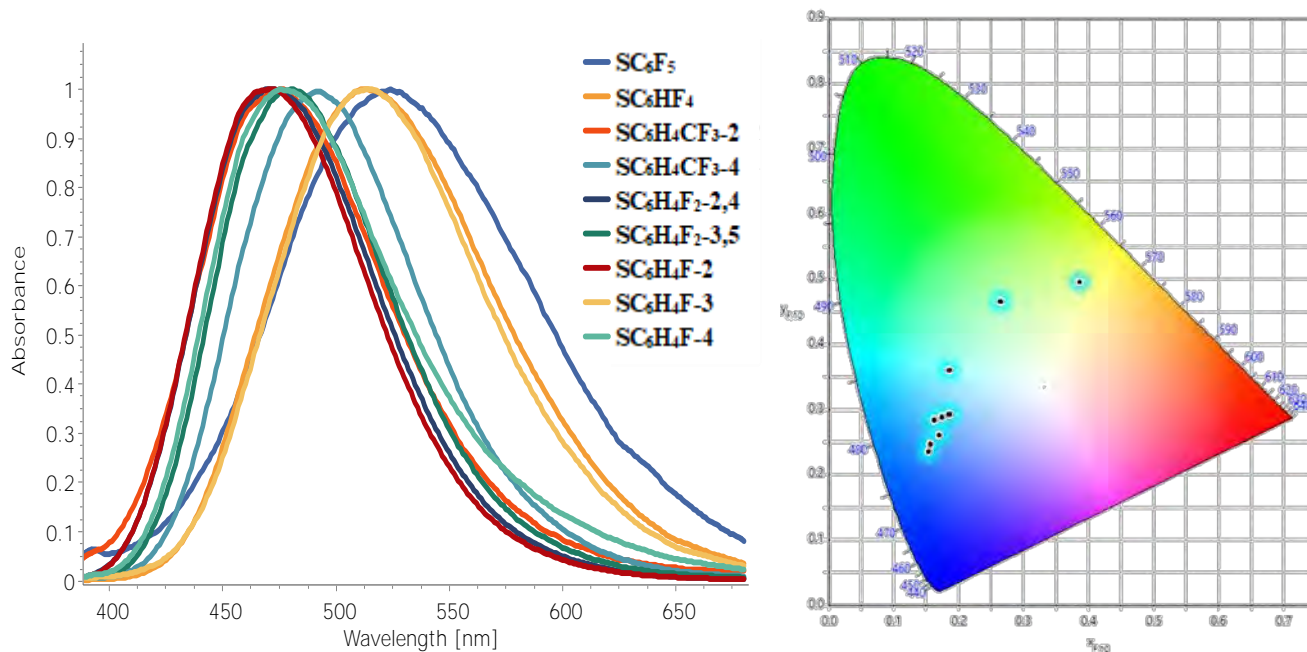


Figura 49. Izquierda: Espectros de emisión normalizados de los compuestos de la familia de derivados de dppB a temperatura ambiente en estado sólido. $\lambda_{exc} = 350$ nm. No se han aplicado correcciones adicionales. Derecha: Coordenadas de color en el espacio CIE-2015 calculados a partir de dichos espectros de emisión.

La introducción de los tiolatos de fluorados a los compuestos de plata en sustitución de los halógenos reportados previamente³⁰ ha demostrado, como puede notarse, ser una estrategia que permite una modulación fina de la energía de emisión de los compuestos. Esto da indicios de que, de manera similar a lo observado con compuestos de oro, los estados emisivos (basal o excitado) tienen contribuciones importantes de los ligantes tiolato. Una forma sencilla de evaluar los efectos de la fluoración en el fragmento plata-tiolato es, nuevamente, realizar un análisis de la distribución de la carga en el estado basal de los tiolatos de plata como moléculas aisladas (AgSR_F). Este análisis arroja que, como es de esperarse, el aumento en la fluoración del benceno del tiolato disminuye la densidad electrónica sobre el átomo de azufre, en ese sentido, el átomo de azufre se vuelve en los compuestos más fluorados, más pobre en

^{‡‡} Cálculo de las coordenadas en el espacio de color CIE-2015 efectuado a partir de los espectros de emisión experimentales con el software ColorCalculator 7.15 de Osram.

electrones. Ya desde este nivel de aproximación es posible observar una correlación entre la longitud de onda de la emisión y la carga de Mulliken inducida en el azufre por el anillo fluorado en el compuesto de plata (Figura 50).

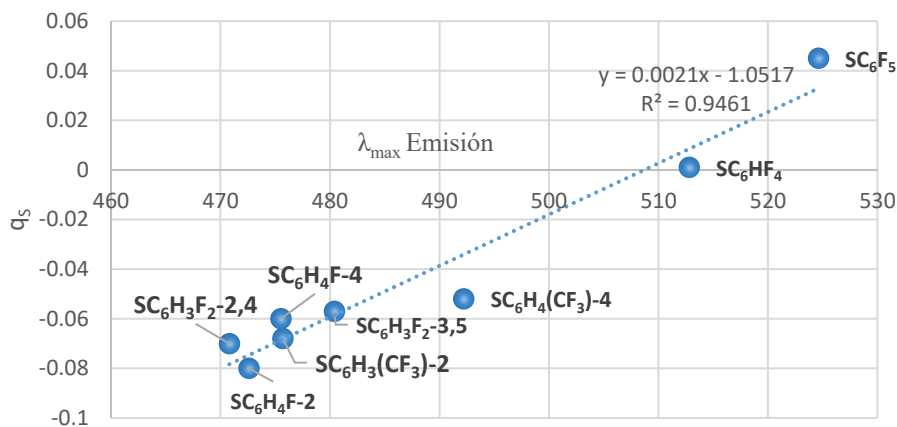


Figura 50. Correlación entre la carga de Mulliken calculada para el átomo de azufre en el tiolato de plata Molecular

Los primeros resultados del análisis de orbitales moleculares de los compuestos, llevados a cabo con la finalidad de entender cuál es el papel que juegan los tiolatos en la modificación de las energías de emisión, han mostrado que, en este tipo de compuestos, el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) se encuentra centrado principalmente en el arreglo central $(AgS)_2$, mientras que el orbital desocupado de más baja energía (LUMO) se encuentra principalmente en la región de una de las fosfinas. En este sentido, se puede decir que las que las modificaciones producto del cambio de los tiolatos sobre la energía de las emisiones observadas en los compuestos se deben al efecto del tiolato sobre la energía del estado basal de las moléculas, es decir, sobre la energía del HOMO (Figura 51).

Aunque existen diferencias en el arreglo cristalino en las distancias de interacción Ag-Ag, esas diferencias no parecen tener una injerencia directa sobre la energía de las emisiones ya que no se observó ninguna correlación de la longitud de onda de las emisiones y las distancias Ag-Ag, tampoco se observa una tendencia relativa al tipo de conformación de los grupos tiolato (*syn*-periplanar o *anti*-periplanar) observada en el arreglo cristalino.

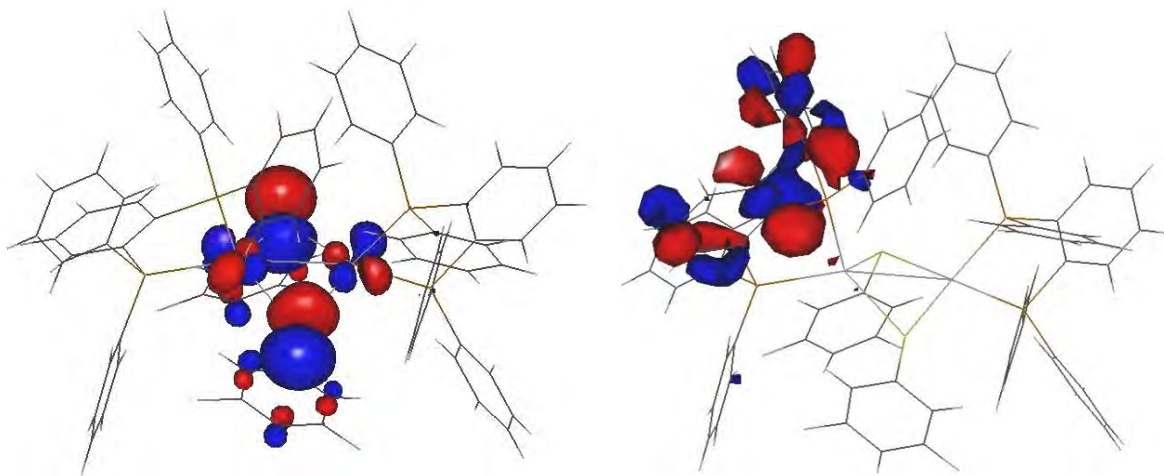


Figura 51 Orbitales moleculares HOMO(izquierda) y LUMO (derecha) calculados para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_3F_2-3,5)_2(dppB)_2] AgD_4$.

5.3.3. Tiolatos fluorados y luminiscencia

Hasta este momento es notorio que los fenómenos de luminiscencia en los compuestos de oro y plata con fosfinas y tiolatos fluorados son diversos y generalizar al respecto de ellos resulta por lo tanto complejo. Sin embargo, el análisis conjunto de estos resultados permite realizar algunas inferencias acerca de los distintos papeles que pueden adoptar los tiolatos fluorados en el comportamiento emisivo de estos compuestos. Algunos de los argumentos que se retoman a continuación ya han sido mencionado y esta sección es un integrador del análisis realizado ya de manera fragmentada.

En el caso de los compuestos de oro, la generalización resulta muy compleja, pues si bien es de esos compuestos de los que existe mayor evidencia estructural, ella nos permite solamente notar que la diversidad estructural es un factor que complica el tipo de relaciones que dan origen a la luminiscencia, claro ejemplo de ello son los compuestos de dppe, en los cuales la existencia de varios arreglos cristalinos no permite comparaciones directas. Aunque no se cuenta con evidencia estructural suficiente para asegurarlo, el comportamiento emisivo de los derivados de dppm apunta a un escenario con una complejidad similar, pues es claro que no solo la energía de las emisiones, sino la naturaleza de los fenómenos involucrados cambia en los diferentes miembros de la familia. Por otro lado, los compuestos con más coherencia estructural, los polímeros aurofílicos formados por dppp no presentaron luminiscencia medible a temperatura ambiente, por lo tanto, no es posible incluirlos en este análisis. Desafortunadamente, para la familia de compuestos que presentó el comportamiento más regular no se cuenta con evidencias estructurales para hacer un análisis en ese sentido. Sin embargo, la correlación encontrada para ese tipo de compuestos con las características del tiolato permite hacer un análisis interesante al respecto del rol del ligante en la luminiscencia.

En el caso de la plata, la familia de compuestos luminiscentes derivados de dppB mostró una correlación similar a la observada en los compuestos de oro, pero las diferencias entre ambas relaciones dan cuenta de las diferencias en el papel del tiolato en las distintas emisiones. La Figura 52 muestra nuevamente las relaciones observadas entre las cargas de Mulliken calculadas en los tiolatos de oro o plata según corresponda y las energías de emisión, caracterizados por los máximos observados, de los distintos compuestos. La primera diferencia entre los compuestos de oro y los de plata es que en el primer caso la correlación

se da con la carga del átomo de oro mientras que en el segundo se observa un comportamiento casi lineal con la carga del azufre.

En este momento es prudente apuntar que la relación entre la carga del átomo de azufre y el átomo metálico en los sistemas modelo aunque varía consistentemente, ambas aumentan o disminuyen a la par, no lo hace de manera proporcional, esto es debido a que el efecto electroattractor del grupo fluorado es resultado de la suma de efectos inductivos y resonantes, las contribuciones de esos dos efectos varían si la fluoración se da en cada una de las posiciones de los anillos aromáticos y los efectos de cada posición son distintos sobre el átomo de azufre que sobre el átomo de metal.^{62,63}

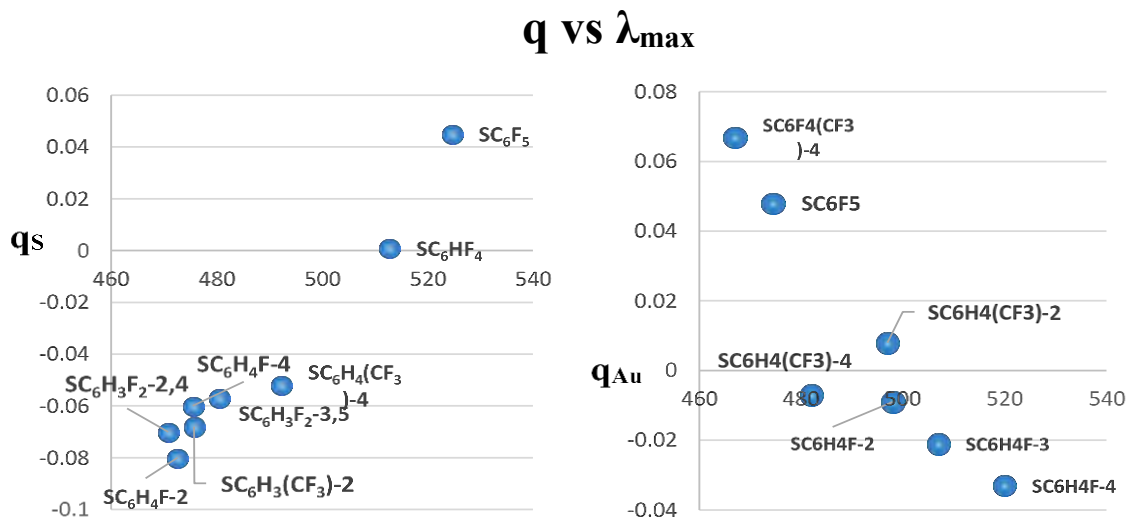


Figura 52. Correlaciones observadas para los compuestos de plata (izquierda) y oro (derecha) involucrando las longitudes de onda de emisión de los compuestos obtenidos y las cargas de Mulliken de los átomos de azufre y oro respectivamente en los tiolatos metálicos moleculares aislados.

Entonces, aunque se observan relaciones similares utilizando cualesquiera de las dos cargas, el mejor ajuste se da en el caso de los compuestos de oro cuando se utiliza la carga del átomo de oro y en el caso de los compuestos de plata cuando se utiliza la carga del átomo de azufre. Recordando lo referido antes en esta sección, frecuentemente los estados involucrados en las emisiones de compuestos de oro y plata poseen contribuciones tanto del átomo de azufre como del átomo de oro. Basándonos en este hecho y en las correlaciones observadas, podría pensarse que el estado involucrado en la emisión en los compuestos de oro tenga una mayor contribución del átomo de oro, mientras que en el caso de los compuestos de plata la contribución del átomo de azufre sea más importante que la del átomo de metal.

La segunda diferencia importante en ambas correlaciones es la razón de proporcionalidad, mientras que en el caso de los compuestos de oro la mayor fluoración y mayor carga positiva del átomo de Au se relaciona con emisiones de mayor energía, en el caso de la plata la mayor fluoración y mayor carga positiva del azufre se asocia con emisiones de menor energía. Pensando en orbitales, el aumento en la fluoración tendría como efecto disminuir la energía de los orbitales asociados al fragmento M-S ($M = \text{Au}$ o Ag), por lo que, si esos orbitales están involucrados en el estado basal (HOMO), pero no en el estado excitado emisor (LUMO), el aumento de la fluoración daría como efecto un aumento en la barrera energética HOMO-LUMO. Por lo contrario, si los orbitales del fragmento contribuyen de manera importante al estado excitado, pero no al estado basal, el mismo efecto de disminución de la energía por la fluoración provocaría un abatimiento de la barrera energética HOMO-LUMO. Así pues, el comportamiento observado puede explicarse si en el caso del oro el HOMO está centrado en el fragmento M-S, mientras que para la plata ese fragmento contenga principalmente al LUMO.

El resto de la explicación puede ser construida a partir de lo reportado en la literatura y de lo observado en este trabajo. En el caso de los compuestos de oro (Figura 53, A) tomaremos en cuenta la propuesta de Yam²³, quien basada en la explicación de Hoffmann¹⁹ mediante la combinación de los orbitales 6s y 6p del Au, propone que cuando existen interacciones aurofílicas en compuestos de oro se espera que exista una emisión debida a una transición centrada en la pareja Au-Au. Posteriormente tomaremos las contribuciones de Fackler⁶⁴ y Aikens⁶⁵, de acuerdo con las cuales al introducir un ligante tiolato el orbital HOMO pasara a tener contribuciones importantes de los orbitales del azufre, esto también en concordancia con lo que se ha mencionado en este trabajo anteriormente. Finalmente, si consideramos que la energía de los orbitales del tiolato disminuye debido a la fluoración, puede explicarse el aumento en la energía de la emisión como producto de la misma.

Para los compuestos de plata (Figura 53, B), se encuentra reportado que en los aductos mononucleares del tipo $[\text{Ag}(\text{dppB})_2]^+$, existe una emisión a 445 nm, que se ha asignado a una transferencia del metal a la fosfina (MLCT)⁶⁶. Podría esperarse que la introducción de un ligante tiolato modifique el orbital HOMO, de manera análoga a lo que se observa en los compuestos de oro, pero en este caso la disminución de la energía de los orbitales del azufre en el tiolato debida a la fluoración coloca a los orbitales del tiolato energéticamente por

debajo de los orbitales del metal dejando al HOMO centrado mayormente en el metal. Por el otro lado los orbitales virtuales de mayor energía que involucran al fragmento Ag-S podrían colocarse por debajo de los orbitales de la fosfina convirtiéndose en el LUMO, así el aumento en la fluoración causaría una disminución de la energía del LUMO y por lo tanto una disminución en la energía de la emisión.

El comportamiento de los derivados de oro con dppB, en los cuales el cambio en los ligantes tiolato no produce una variación en la energía de la emisión puede ser explicado como una combinación de los dos casos anteriores, por una parte los orbitales energéticamente accesibles de la fosfina dppB forman el LUMO mientras que la fluoración del tiolato provoca que el HOMO se encuentre centrado en la interacción aurofílica (Figura 53, C)).

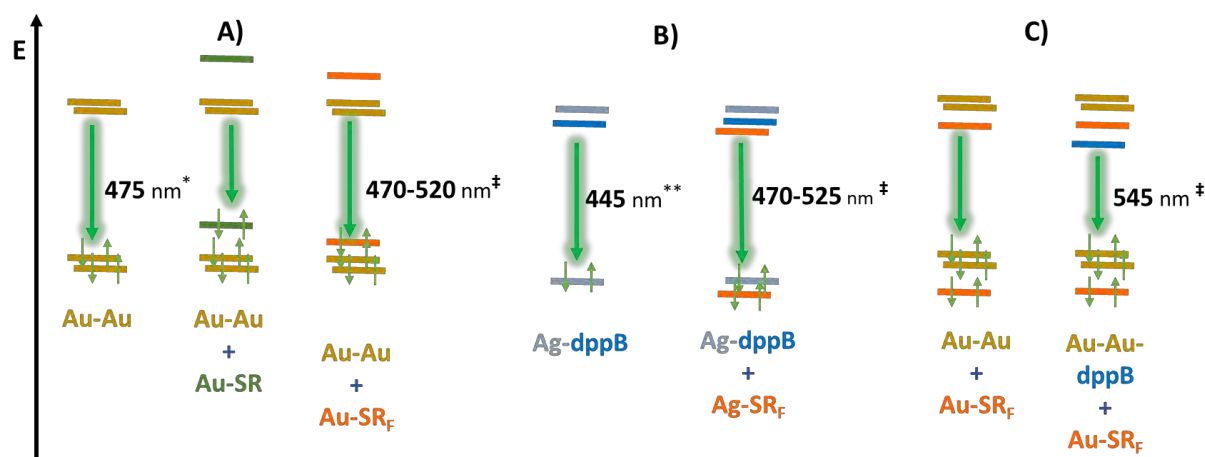


Figura 53. Distribución propuesta de los orbitales involucrados en las emisiones de los compuestos de A) oro con tiolatos, B) Plata con dppB y tiolatos fluorados y C) oro con dppB y tiolatos fluorados. Se muestran las longitudes de onda reportadas para los sistemas $[Au_3Cl_3(PP2)]^*$, $[Ag(dppB)_2]NO_3^{**}$ y los compuestos con tiolatos fluorados de este trabajo[‡]

La explicación antes proporcionada es consistente con la evidencia experimental, pues para los compuestos de PP2 con cloruro como ligante aniónico ($[Au_3Cl_3(PP2)]$) esta reportada una emisión de 475 nm⁶⁷, que coincide cercanamente con la emisión observada en el tiolato más fluorado en este trabajo, para el cual se espera que la contribución del tiolato al HOMO sea la menor de toda la familia. En el caso de la plata, la energía de la emisión en los compuestos de este trabajo disminuye con respecto a la reportada para los compuestos sin tiolatos.

5.4. APUNTES ADICIONALES

5.4.1. Sustitución nucleofílica mediada por compuestos de plata

Durante la realización de este trabajo fue posible observar la formación de productos de sustitución nucleofílica sobre los disolventes clorados mediada por los compuestos de plata sintetizados, si bien este tipo de reactividad había sido anteriormente notada por otros grupos de investigación, considero que vale la pena mencionar nuestras observaciones al respecto.

Al realizar la reacción de coordinación de los tiolatos de plata con dppm en diclorometano, se observa la disolución de los tiolatos de plata (originalmente insolubles) tras sonicación en intervalos que van desde algunos segundos hasta los 5 minutos, la reacción se mantuvo en sonicación en todos los casos durante 10 minutos. Tras eliminar el disolvente por secado en rotavapor, el crudo de reacción fue analizado mediante ^1H -RMN, ^{19}F -RMN y ^{31}P -RMN. El análisis de estas mezclas mostró la presencia de los tioeteres resultantes de la sustitución de los cloros de diclorometano por grupos tiolato en los productos de las reacciones con todos los tiolatos estudiados. Los espectros obtenidos para los distintos compuestos se muestran en la Figura 54. Es notable que, dependiendo del grupo tiolato en cuestión la reacción presenta la formación de los productos de monosustitución y disustitución en distintas proporciones, la Tabla 8 muestra las proporciones de los productos obtenidos de acuerdo con el tiolato fluorado utilizado. Considerando que, el diclorometano se encuentra en un gran exceso frente al tiolato de plata, resulta interesante que se observen los productos de disustitución, incluso en algunos casos como producto mayoritario.

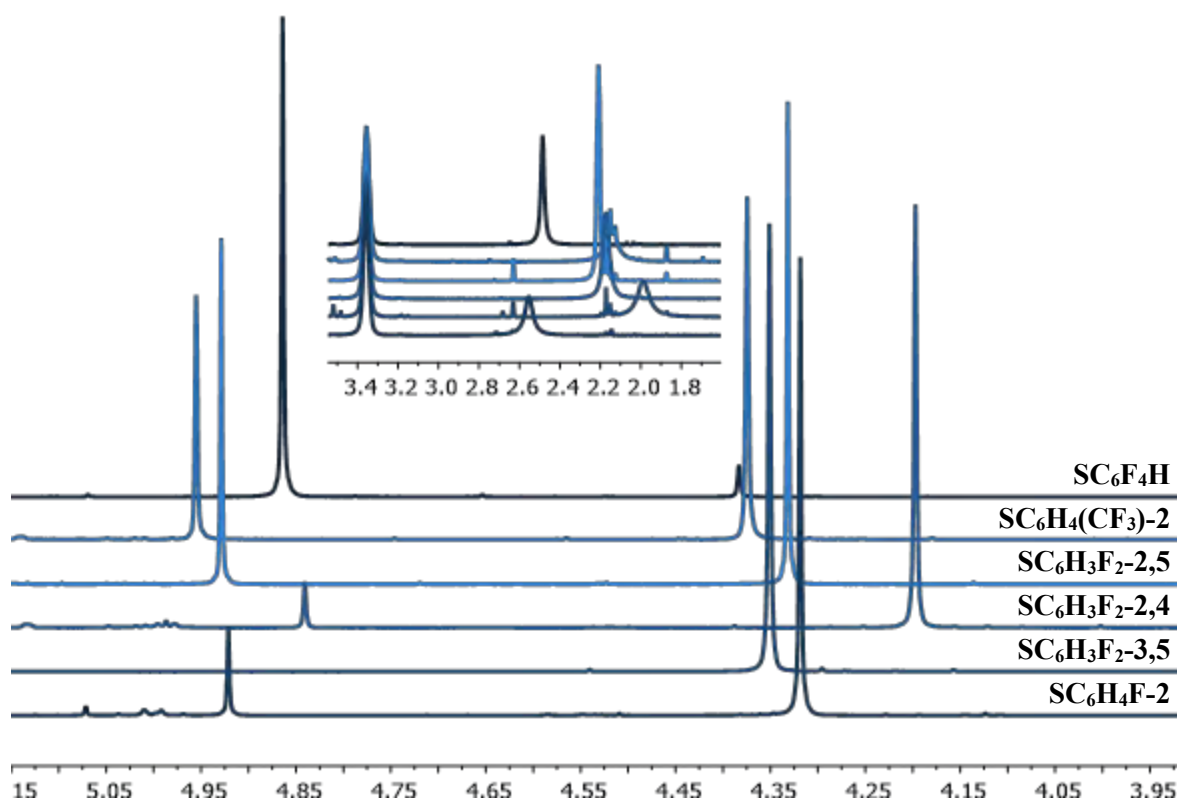


Figura 54 Detalle de los espectros de ^1H -RMN de los productos de reacción de tiolatos de plata con diclorometano en presencia de *dppm* (CDCl_3).

Tabla 8. Porcentajes relativos de formación de los productos de sustitución nucleofílica observados en RMN.

SR_F	δ ^1H -RMN	% $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{SR}_\text{F})$	δ ^1H -RMN	% $\text{CH}_2(\text{SR}_\text{F})_2$
$\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	4.86	92.6	4.38	7.4
$\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)\text{-2}$	4.96	36.4	4.38	63.6
$\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$	4.93	39.8	4.33	60.2
$\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4}$	4.84	9.0	4.20	91.0
$\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5}$	-	-	4.35	100.0
$\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-2}$	4.92	15.4	4.31	84.6

El análisis de los espectros de ^{31}P -RMN (Figura 55), revela también información interesante, por un lado, en los espectros de todos los productos se presenta un señal doble y ancha, característica de átomos de fósforo coordinados a plata, centrada en -5.05 ppm, con una constante de acoplamiento aparente $^1J_{\text{P-Ag}} = 440$ Hz. Esta señal indica la formación, en todos los casos de una sola especie que contiene plata coordinada a fósforo. Adicionalmente se presenta al menos una señal adicional, más desprotegida, que cambia en los distintos compuestos. De vuelta a los espectros de ^1H , en 3.4 ppm aparecen los protones del metileno

puente en la fosfina dppm que se ensanchan por la presencia de los átomos de fósforo a dos enlaces de distancia, mientras, en la región de 2.0 a 2.6 ppm aparecen señales anchas, que nuevamente varían en su desplazamiento químico de una reacción a otra, esta evidencia puede ser indicativa de la formación de productos de sustitución implicando a la fosfina.

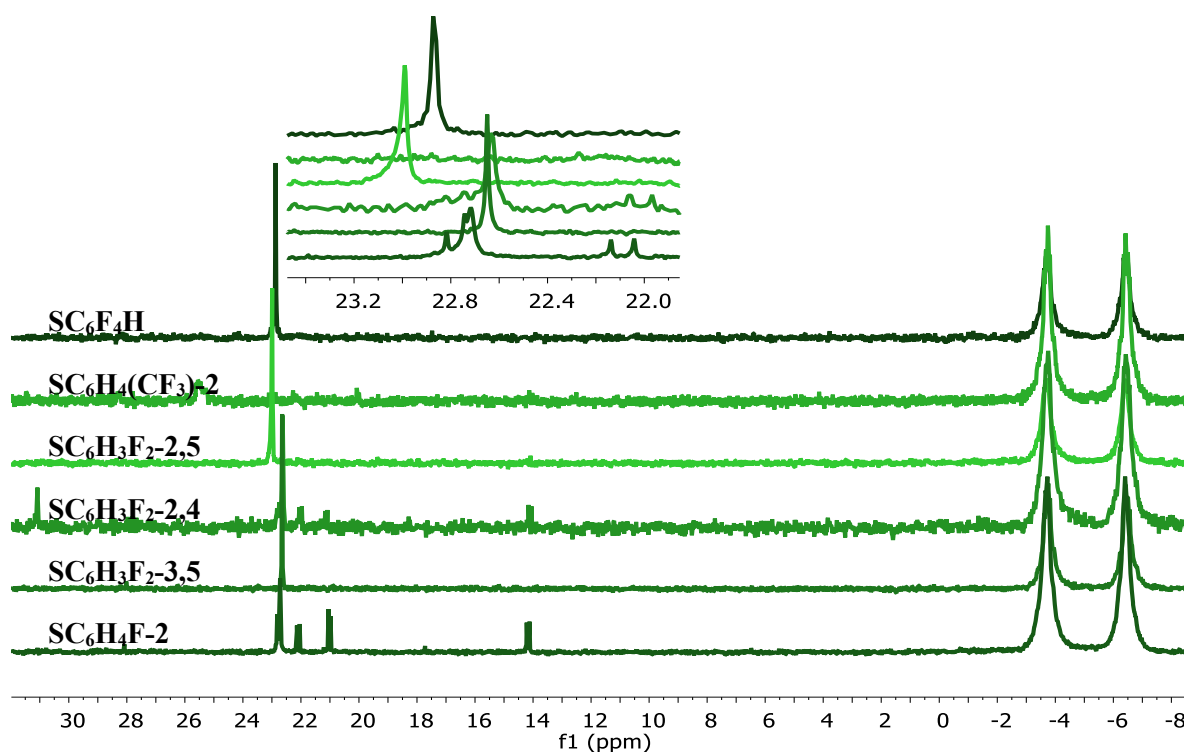


Figura 55. Detalle de los espectros de ^{31}P -RMN de los productos de reacción de tiolatos de plata con diclorometano en presencia de dppm (CDCl_3).

Adicionalmente, fue posible obtener cristales de uno de los productos de la reacción que contienen plata, el producto corresponde a un compuesto iónico, con un arreglo trimétrico previamente observado para compuestos de plata con dppm y cloruros⁶⁸, con un anión heteroleptico de plata con tiolato y cloruro, que no se había reportado antes (Figura 56).

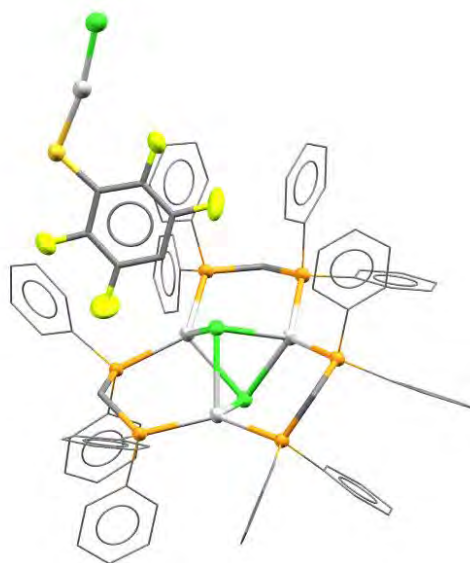


Figura 56. Estructura determinada por difracción de Rayos X en monocristal, de uno de los productos de la reacción de los tiolatos de plata con diclorometano en presencia de dppm.

Es posible que, en todos los casos, la formación de este catión de lugar a las señales constantes en los espectros de fósforo, la formación de cada una de estas unidades implica la transferencia de, al menos, tres tiolatos como agentes nucleofílicos. En los espectros de flúor de todas las reacciones se observan mayoritariamente 2 señales, adicionalmente se observan otras señales en proporciones mucho menores (Figura 57). Es posible que, aunque el cristal aislado para el compuesto tenga como catión el argentato mixto, esta especie tenga aun el potencial para intercambiar el tiolato por un cloruro dando lugar al argentato $[AgCl_2]^-$. De ese modo las señales mayoritarias en los espectros de fósforo se deberían a los tioeteres derivados de diclorometano. Este argumento es consistente con el hecho de que para el compuesto con $SC_6H_3F_2-3,5$ únicamente se encuentra una señal de flúor importante, ya que en este caso no se observó en protón la presencia del producto de mono sustitución.

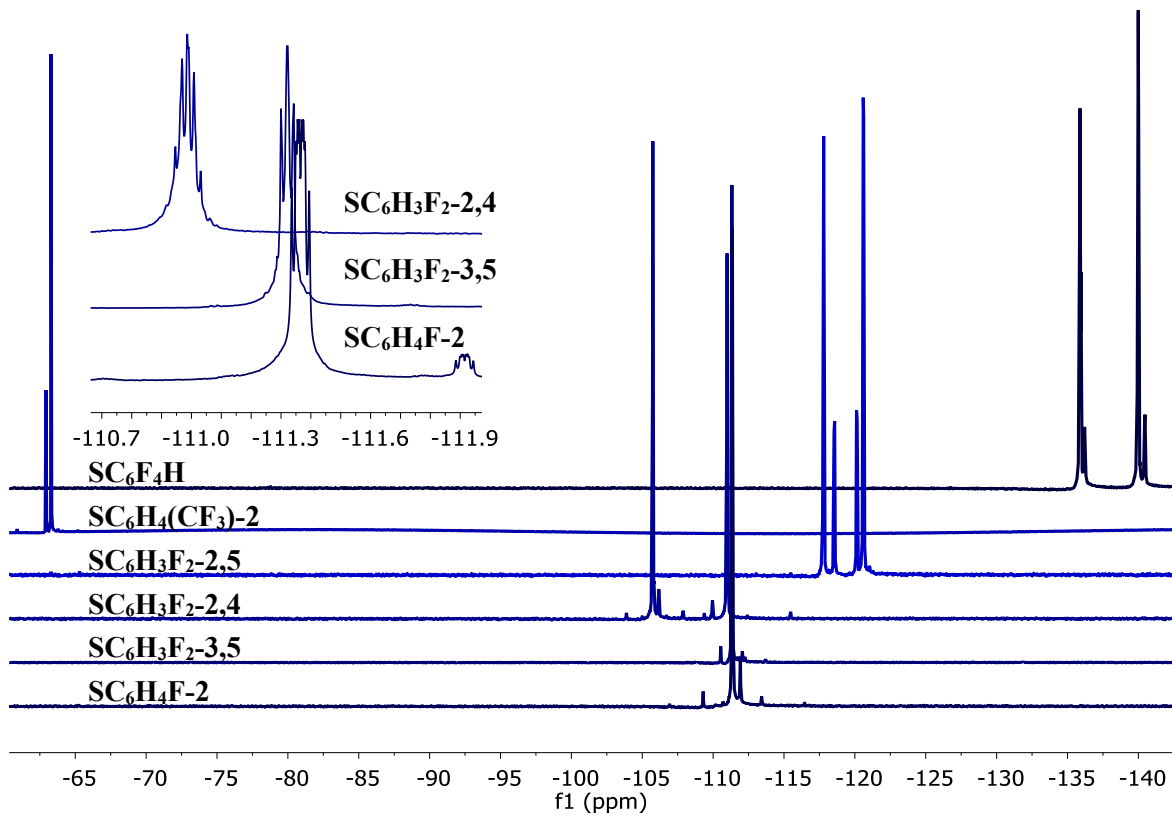


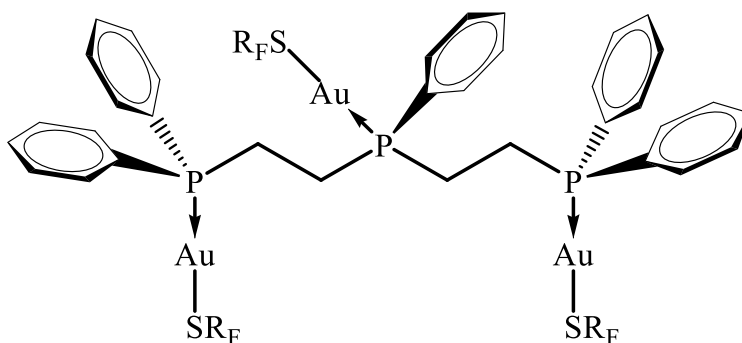
Figura 57 Detalle de los espectros de ^{19}F -RMN de los productos de reacción de tioatos de plata con diclorometano en presencia de dppm (CDCl_3).

5.4.2. Interacciones aurofílicas en disolución

En el curso de este trabajo fue posible detectar mediante ^{31}P -RMN evidencia de la prevalencia de interacciones aurofílicas en disolución. La evidencia experimental fue obtenida para la familia de compuestos derivados de la trifosfina bis-2-difenilfosfinoetil-fenilfosfina (PP2). Como es de esperarse los compuestos derivados de esta fosfina presentan, en los espectros de ^{31}P -RMN, los patrones esperados para un sistema de espines AB2. Dado que la relación $\Delta\nu/J$ es pequeña algunos de los espectros presentan patrones de acoplamiento de orden superior. La Tabla 9 muestra los valores de desplazamiento químico de las señales A y B y el valor estimado de la constante de acoplamiento $^3J_{AB}$, estos valores reproducen satisfactoriamente el espectro experimental mediante una simulación^{§§}.

Tabla 9. Multipletes observados en los espectros de ^{31}P -RMN con sus constantes de acoplamiento

SR _F	A	B	JAB
SC ₆ HF ₄	31.6	29.5	164
SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4	31.3	29.4	164
SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4	32.4	30.8	156
SC ₆ H ₄ F-2	32.3	30.6	149
SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5	30.6	29.4	149
SC ₆ H ₄ F-4	32.6	30.6	149
SC ₆ H ₄ CF ₃ -2	37.9	35.8	49
SC ₆ H ₄ F-4	36.6	34.3	49
SC ₆ F ₅	30.4	28.2	48



Llama la atención que algunos sistemas presentan constantes de acoplamiento ^{31}P - ^{31}P considerablemente menores al resto. En este sentido está bien establecida, mediante la ecuación de Karplus⁶⁹, la relación existente entre las constantes de acoplamiento y el ángulo diedro entre los núcleos acoplados (Figura 58). En ^1H -RMN, cuando los ángulos diedros son cercanos a 180° o a 0° se espera que las constantes de acoplamiento crezcan notablemente mientras que cuando los ángulos diedros son de 90° los valores de las constantes son mínimos. Considerando que el comportamiento en ^{31}P -NMR fuese análogo, los núcleos de fósforo en puentes difosfinoetano que se encuentran en las conformaciones sinperiplanar o antiperiplanar se acoplarán con constantes considerablemente mayores que los que presenten conformaciones tipo gauche.

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

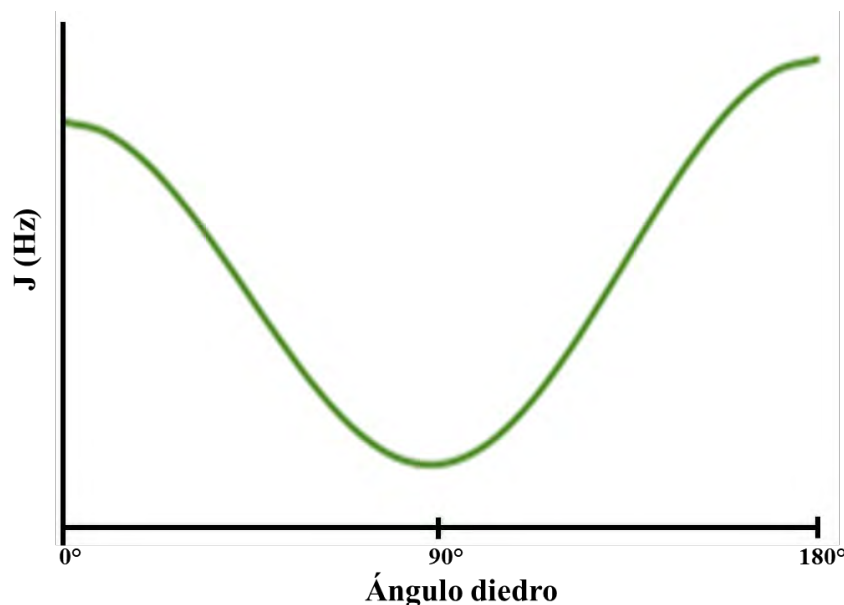


Figura 58. Curva característica de la ecuación de Karplus que relaciona el ángulo diedro con las constantes de acoplamiento.

En este sentido, es de esperarse que la molécula solvatada presente una configuración antiperiplanar en los puentes etano, colocando a los átomos de fósforo a 180°, de este modo, el impedimento estérico entre los grupos que conforman la molécula se vuelve mínimo. Por otra parte, se ha observado que, en los compuestos que presentan interacciones aurofílicas intramoleculares los ángulos diedros P/C/C/P (considerando a los átomos de carbono directamente unidos al fósforo) se alejan de los 0°.

En particular, con el fin de presentar las posibles conformaciones que las moléculas adoptarían en disolución en presencia y ausencia de interacciones aurofílicas, se llevó a cabo una optimización con mecánica molecular^{***} utilizando como modelo el compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_5)_3(\mu^3\text{-PP2})]$. Los resultados se presentan en la Figura 59, en ellos se observó que la estructura optimizada sin implicar interacciones aurofílicas intramoleculares en efecto adopta una conformación cercana a la antiperiplanar en los dos puentes $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ($^\circ\text{P/C/C/P} \approx 170^\circ$) mientras que, si se obliga la existencia de interacciones aurofílicas, el ángulo diedro disminuye hasta cerca de los 70° (Tabla 10). Entonces, es posible que si en solución predominara un arreglo con interacciones aurofílicas intramoleculares éste presentara

^{***} Utilizando UFF⁸² (*Universal Force Field*) como este se encuentra implementado en Avogadro 1.2.0. La interacción aurofílica se forzó fijando las distancias Au1-Au2 y Au2-Au3 en 3.2 Å.

constantes de acoplamiento P-P menores que el arreglo que no presenta ese tipo de interacciones.

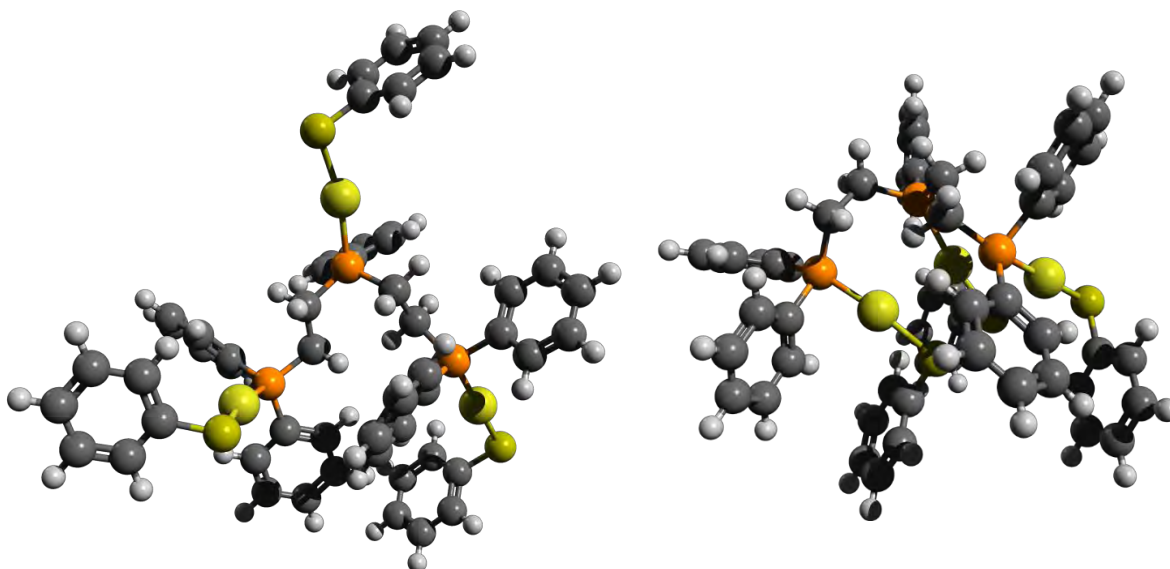


Figura 59. Estructuras optimizadas con mecánica molecular para el sistema modelo $[Au_3(SC_6H_5)_3(\mu^3-PP2)]$ sin interacciones aurofillicas (izquierda) y con ellas (derecha).

Tabla 10. Ángulos diedros observados en las estructuras optimizadas mostradas en la Figura 59.

Arreglo	P1/C/C/P2 (°)	P2/C/C/P3 (°)
Libre	175.3	163.2
Aurofillico	80.9	63.5

En conjunto, lo antes mencionado permite aseverar que la variación en las constantes de acoplamiento $^3J_{P-P}$ en los derivados de PP2 puede ser producto de la existencia de interacciones aurofillicas en disolución. La evidencia experimental de la existencia de este tipo de contactos en disolución reportada hasta el momento es ínfima. En general se asume que, producto de la solvatación, las interacciones no subsisten en disolución. Por ello, estos resultados son prometedores y con estudios más detallados de ^{31}P -RMN a temperatura variable podrían arrojar conclusiones aún más interesantes en este tópico.

6. CONCLUSIONES

En el caso de los compuestos de oro las interacciones aurofílicas demostraron ser la principal directriz del empaquetamiento cristalino. El tipo de ligante puente es el principal factor determinante del tipo de estructura cristalina a formar, ligantes más flexibles, como dppe y dppp favorecen la formación de polímeros aurofílicos, mientras que los ligantes con puentes más cortos o rígidos, como dppA o dppE favorecen la formación de unidades dimericas. Las interacciones aurofílicas intramoleculares son raras y se forman únicamente cuando se soportan con ligantes puente muy rígidos que prácticamente obligan a la interacción como es el caso de dppm, dppB y BIPHEP. Sin embargo, mediante el uso de ligantes fluoroazufrados, se puede promover el establecimiento de otras interacciones que pueden actuar de manera concomitante o competir con las interacciones aurofílicas, particularmente son de importancia los apilamientos π - π , que se promueven con el uso de ligantes altamente fluorados. Adicionalmente, la fluoración de los ligantes afecta el entorno electrónico de los átomos de oro, si se atiende al carácter covalente o donador-aceptor de la interacción aurofílica es comprensible que, en los casos en los que no existen otras interacciones que favorezcan o eviten los contactos Au-Au los compuestos con mayor índice de fluoración, formen interacciones aurofílicas más débiles, pues cuentan con menor densidad electrónica disponible para compartir.

Por su parte, los compuestos de plata mostraron una mayor tendencia a formar agregados en los cuales los átomos metálicos se encuentran al interior, por lo tanto, y debido al mayor número de coordinación de la plata, las interacciones metalofílicas no son determinantes en el modo en que se agrupan las moléculas (o iones) en el cristal. El puente en la difosfina tiene injerencia en la nuclearidad del arreglo formado, mientras que, para un conector pequeño y rígido como lo es dppm, se favorece la formación de agregados multinucleares en los cuales ese ligante funge como puente, el agrandar el puente y favorecer la coordinación de la fosfina en modo quelato favorece la formación de arreglos diméricos.

En cuanto a la luminiscencia, se observó que en general, salvo algunas excepciones, existe un cambio en la energía de las emisiones en los compuestos tanto de oro como de plata provocado por el cambio en los ligantes tipo tiolato. Ese cambio no es en todos los casos sencillo, pues se ha visto que tanto factores estructurales, como las conformaciones, los

empaquetamientos cristalinos o las distancias de enlace, así como factores electrónicos, pueden afectar la luminiscencia. Mientras que en algunos compuestos de oro se observa que el aumento en la fluoración del tiolato promueve emisiones de menor energía, en los compuestos de plata que mostraron una importante luminiscencia se observa el efecto contrario, esto puede entenderse como consecuencia de las diferentes contribuciones de los tiolatos a los estados basal y excitado en compuestos de oro y plata.

Además, en el transcurso de este trabajo fue posible identificar comportamientos inesperados tanto en compuestos de oro y plata que han abierto nuevas perspectivas a los trabajos a realizar en las áreas de la reactividad y la dinámica de este tipo de compuestos en solución que también han mostrado verse afectadas por los cambios en la fluoración de ligantes tipo tiolato.

En conjunto, este trabajo muestra por un lado el potencial de la fluoración como estrategia para modular propiedades físicas y químicas de, en general compuestos de coordinación y, en lo particular, de compuestos de oro y plata, y por el otro el amplio panorama de objetos de estudio que la química estos dos metales representa tanto desde el punto de vista de la ciencia básica como por sus posibles aplicaciones.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

Reactivos y disolventes.

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

Los disolventes orgánicos utilizados, deuterados o no, fueron obtenidos de fuentes comerciales y utilizados sin tratamiento previo.

Equipos

Los espectros de IR fueron obtenidos por reflexión total atenuada (ATR) en un espectrofotómetro Perkin -Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum 400 con accesorio de ATR. En la región de 400 a 4000 cm^{-1} . Las determinaciones de espectrometría de masas se llevaron a cabo en un espectrómetro Jeol JMS-SX102A operando con una diferencia de potencial de 10 kV, se utilizó como matriz alcohol 3-nitrobencílico (NOBA) bombardeando con átomos de Xenón a 3 keV. Todas las determinaciones de FAB+ tienen una resolución de 3000 unidades, utilizando los iones de la matriz como referencia. El análisis elemental se realizó en un Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS utilizando cistina como compuesto de calibración.

Los compuestos de RMN fueron adquiridos en un espectrómetro de 9.4 T Marca Varian Modelo VNMRS. Los desplazamientos químicos están reportados relativos al estándar interno TMS $\delta = 0$ (1H) y a las referencias externas CFCl_3 (^{19}F) o H_3PO_4 (^{31}P) a 0 ppm. Los espectros fueron adquiridos en diclorometano (CDCl_3) en el caso de los compuestos de oro y las pruebas de la reacción de sustitución nucleofílica, o en dimetilsulfóxido- d_6 en el caso de los compuestos de plata.

Los espectros de emisión y excitación de los compuestos fueron medidos en un espectrofluorómetro Horiba Fluorolog-3, a temperatura ambiente de manera no cuantitativa sobre muestras sólidas depositadas sobre un cristal de cuarzo. Los espectros de emisión de los compuestos de oro con dppB fueron medidos en un espectrofluorómetro Fluoromax 4, a

temperatura ambiente, sobre polvos. La medición se confirmó posteriormente y fue reproducible en el equipo Fluorolog. Los espectros de absorción en el estado sólido de los derivados de dppe fueron medidos en un espectrofotómetro Agilent Cary 5000, sobre polvos.

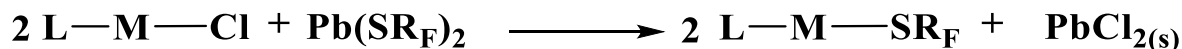
La difracción de rayos X de polvos (XRPD) fue medida en un difractómetro Bruker D2 PHASER. Las difracciones en monocristal fueron colectadas en un difractómetro Oxford Gemini "A" con un detector de área CCD, utilizando una fuente de radiación de $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ usando un monocromador de grafito, los detalles particulares de cada una de las estructuras determinadas pueden consultarse en la sección de anexos.

7.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

7.2.1. Compuestos de oro

Los compuestos del tipo L-Au-Cl, donde L es una fosfina han sido ampliamente estudiados (ver sección 2.4) y son sintéticamente accesibles por los métodos reportados en la literatura al respecto. El método general de síntesis involucra la reducción de $[\text{AuCl}_4]^-$ utilizando un exceso de tetrahidrotiofeno, que funje también como ligante, para obtener el precursor $[\text{AuCl}(\text{THT})]$.

Nuestro grupo de investigación ha utilizado recurrentemente reacciones de metátesis del compuesto clorado con el tiolato de plomo correspondiente a fin de sustituir ligantes halógeno con ligantes tiolato en compuestos de coordinación (Esquema 1) esta reacción es favorecida por la formación de cloruro de plomo altamente insoluble. La síntesis y caracterización de los compuestos de oro se presenta agrupada de acuerdo con la fosfina utilizada en los compuestos.



Esquema 1. Reacción general de sustitución de cloruros por tiolatos

Procedimiento general de síntesis de los tiolatos de plomo ($\text{Pb}(\text{SR}_F)_2$). A una solución de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) en agua desionizada en agitación se le agrega el tiol correspondiente. Inmediatamente se forma un precipitado blanco en el caso de (HSC_6HF_4) y

amarillo de distintas tonalidades para el resto de los tioles fluorados. La mezcla se deja en agitación por 30 minutos. El sólido resultante se separa por filtración al vacío y se lava con metanol frío para eliminar el exceso de humedad, una vez seco se lava dos veces con 25 mL de hexano para eliminar restos de impurezas orgánicas (disulfuros) comúnmente presentes en los tioles de partida.

Procedimiento general de síntesis para los compuestos de oro con difosfinas. A una suspensión de clorotetrahidrotiofenoro(I) en acetona (25 mL) se le agrega la fosfina correspondiente disuelta en diclorometano (25 mL), la proporción estequiométrica es 2:1 precursor:fosfina (3:1 en el caso de PP2), tras unos minutos de agitación se obtiene una solución translúcida, la reacción se deja transcurrir por 2 horas en agitación a temperatura ambiente. A la solución obtenida se le reduce el volumen utilizando un rotavapor hasta aproximadamente 5 mL. Posteriormente, se le adicionan alrededor de 40 mL de hexano, esto provoca la aparición de un precipitado blanco-amarillento que corresponde al compuesto $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-fosfina})]$. Todos los compuestos de oro reportados en este trabajo son altamente solubles en acetona, diclorometano y cloroformo. Las reacciones de síntesis de los distintos intermediarios clorados fueron realizadas con las cantidades necesarias para obtener 3.0 g de compuesto, los rendimientos son en todos los casos mayores al 90%.

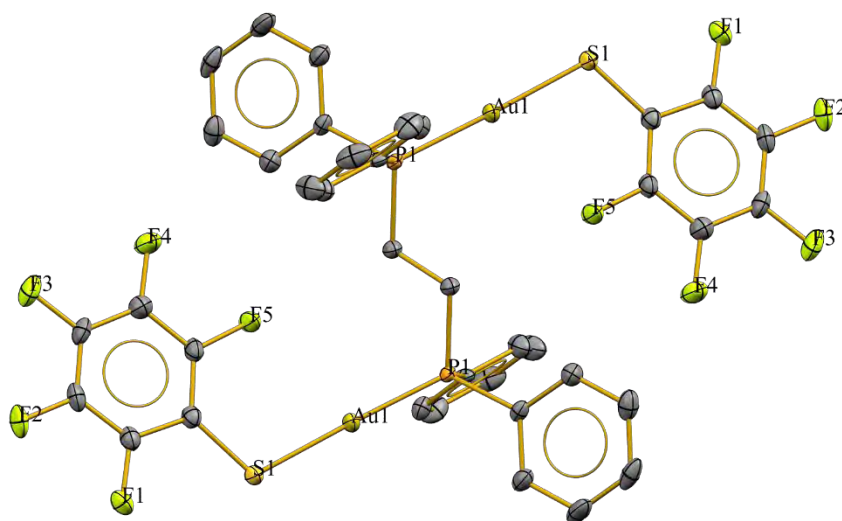
Procedimiento general de síntesis para los compuestos de oro con tiolatos. A una solución del compuesto clorado $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-fosfina})]$ en 20 mL de una mezcla 1:1 de acetona y diclorometano se le agrega a temperatura ambiente y en agitación el tiolato de plomo correspondiente, La suspensión amarillenta obtenida se deja en agitación por 24 horas, tras las cuales se observa la presencia de un polvo blanco precipitado que corresponde a PbCl_2 . Tras separar por filtración se obtiene una disolución incolora-amarillenta, a la cual se le disminuye el volumen hasta 2 mL, posteriormente, se adicionan 20 mL de hexano, lo cual propicia la aparición de un precipitado blanco-amarillento correspondiente al producto $[\text{Au}_2(\text{SR}_F)_2(\mu\text{-fosfina})]$, el producto se filtra y se lava con tres porciones de 10 mL de hexano, tras lo cual se muestra puro en CCF. La apariencia de los productos y los rendimientos de las reacciones independientes se reportan en la parte de caracterización de cada uno de los compuestos. Todas las reacciones fueron hechas con las cantidades correspondientes para

obtener 250 mg de compuesto. Los compuestos de oro se cristalizaron en todos los casos por difusión lenta de éter en disoluciones de los compuestos en diclorometano.

En el caso particular de los compuestos con dppE, aunque se partió para la síntesis del ligante *cis*, por efecto de la luz se da la isomerización una vez formado el tiolato, ese comportamiento fue analizado previamente.⁷⁰ La síntesis y caracterización de los compuestos derivados de dppA también fue previamente reportada.⁷¹

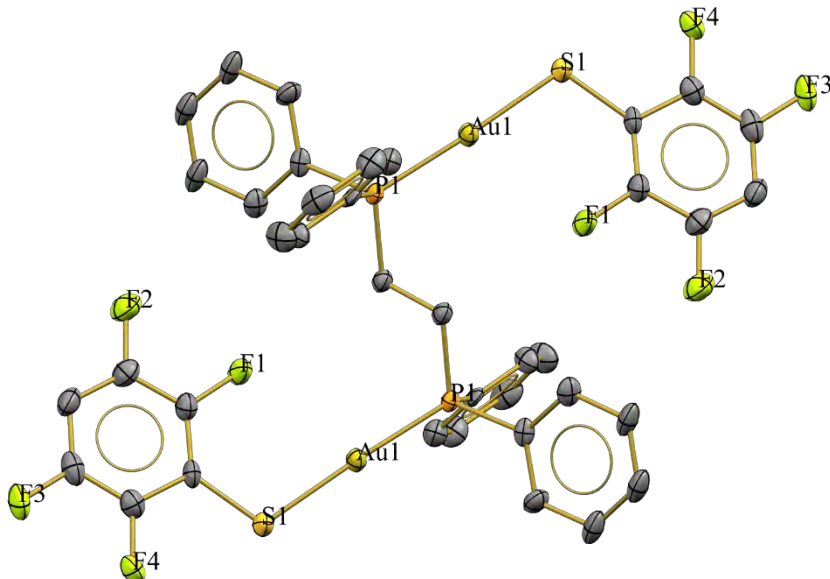
Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe)

[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppe)] AuB2



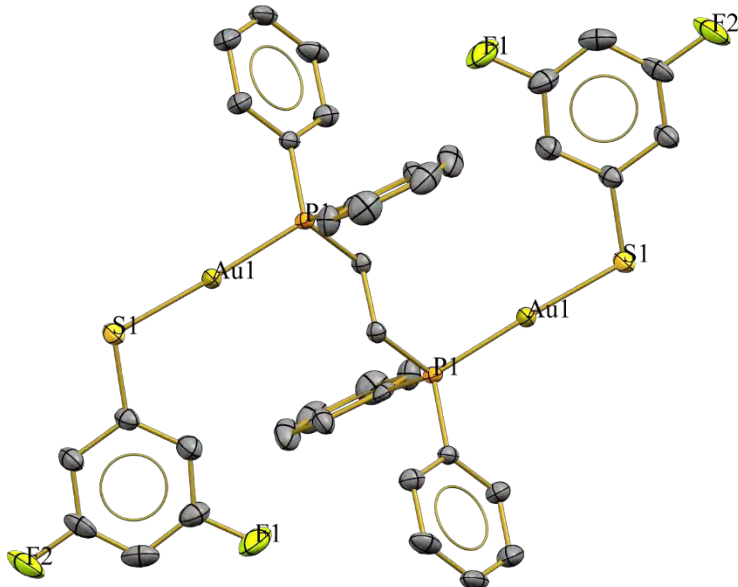
Átomos		Distancia	
P1	Au1	2.260(1)	
Au1	S1	2.312(1)	
F5	Au1	2.896(4)	
C2	F1	1.349(5)	
C3	F2	1.341(5)	
C4	F3	1.341(7)	
C5	F4	1.333(6)	
C6	F5	1.356(5)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	178.32(5)
Au1	S1	C1	110.0(2)
P1	C7	C7	110.9(3)

Polvo blanco, (282 mg, 95 %), 165°C (des); A.E. Exp: C, 38.6; H, 2.0. Calc. para C₃₈H₂₄Au₂F₁₀P₂S₂: C, 38.3; H, 2.0 % m/z 1190 (M*, 2%), 991 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1387 (17), 764 (7), 579 (10); IR⁷² ν_{max}/cm⁻¹ 3056 (CH ar), 2910 (CH), 1503vs and 1472vs (CF), 1435(CC ar), 1103, 1072 and 968vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) 7.69 – 7.59 (m, 8H), 7.61 – 7.38 (m, 12H), 7.38 – 7.21 (m, 4H), 7.07 – 6.97 (m, 2H), 6.74 – 6.64 (m, 2H), 2.70 (s, 4H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -132.37 (dd, J = 26, 7 Hz), -161.86 (t, J = 21 Hz), -163.67 (td, J = 26, 21, 7 Hz). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 35.74.

[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppe)] AuB3

Átomos		Distancia	
P1	Au1	2.260(1)	
S1	Au1	2.311(2)	
F1	C2	1.360(8)	
C3	F2	1.36(1)	
C5	F3	1.349(8)	
C6	F4	1.36(1)	
F1	Au1	2.933(6)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	177.50(7)
Au1	S1	C1	110.6(2)
P1	C7	C7	110.1(5)

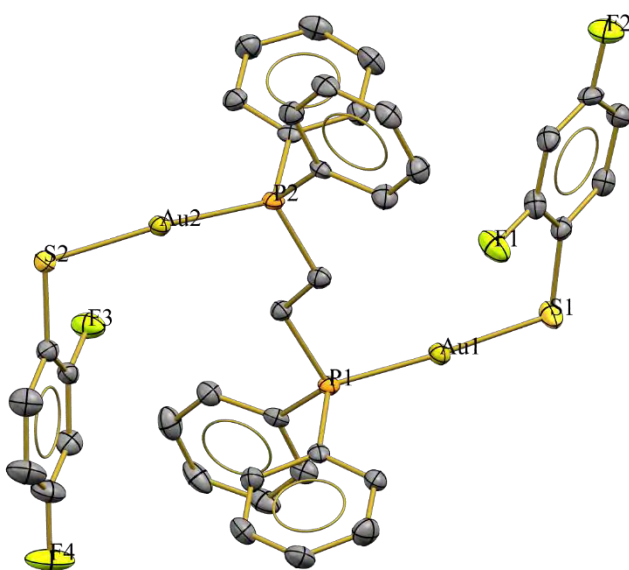
Polvo blanco, (216 mg, 75 %), 181°C (des); A.E. Experimental: C, 39.3; H, 2.1. Calc. para C₃₈H₂₆Au₂F₈P₂S₂: C, 39.5; H 2.3, % m/z 973 ([M-SR_F]⁺, 60%), 1351 (7), 764 (2), 579 (7); IR ν_{max}/cm⁻¹ 3056 (CH ar), 2915 (CH), 1623(CC ar_F), 1478vs (CF), 1434 and 1325 (CC ar), 1166, 1103, 909 and 881vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.75 – 7.60 (m, 8H), 7.59 – 7.37 (m, 14H), 6.79 – 6.65 (m, 2H), 2.72 (s, 4H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -129.93 – -136.17 (m), -137.93 – -143.58 (m). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 36.03.

[Au₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(μ-dppe)] AuB4

Átomos		Distancia	
S1	Au1	2.303(1)	
Au1	P1	2.2586(9)	
C3	F1	1.353(7)	
C5	F2	1.357(5)	
P1	C7	1.819(4)	
S1	C1	1.762(5)	
Átomos		Ángulo	
S1	Au1	P1	176.56(4)
C1	S1	Au1	109.0(2)
C7	C7	P1	111.0(2)

Polvo blanco, (252 mg, 93 %), 170°C (dec); A.E. Experimental: C, 42.2; H, 2.6. Calc. para $C_{38}H_{30}Au_2F_4P_2S_2$: C, 42.2; H, 2.8% m/z 937 ($[M-SRF]^+$, 75%), 1279 (17), 764 (7); ν_{max}/cm^{-1} 3072 and 3054 (CH ar), 2896 (CH), 1598vs and 1572vs (CC ar_F), 1446vs (CF), 1434 and 1416 (CC ar), 1105vs, 977 and 869s (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.69 – 7.59 (m, 8H), 7.58 – 7.48 (m, 4H), 7.51 – 7.42 (m, 8H), 7.11 – 7.02 (m, 4H), 6.50 – 6.39 (m, 2H), 2.72 (s, 4H). δ ^{19}F RMN (376 MHz, Cloroformo-*d*) δ -111.78 (t, $J = 8.2$ Hz). δ ^{31}P RMN (162 MHz, Cloroformo-*d*) δ 36.47.

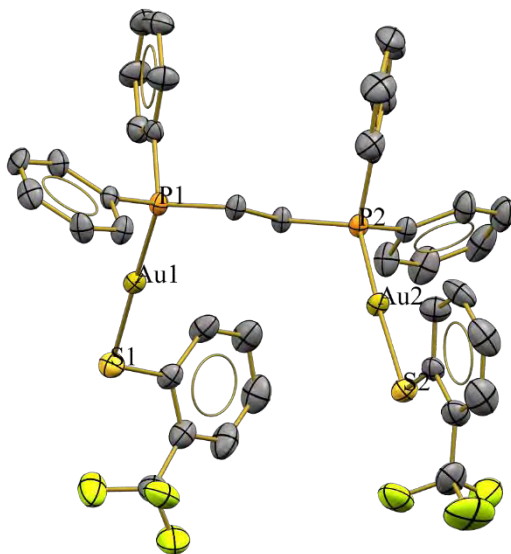
[Au₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(μ -dppe)] AuB6



Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.315(2)	
Au2	P2	2.259(1)	
C10	F3	1.352(6)	
F1	C2	1.351(7)	
F1	Au1	3.119(3)	
P1	Au1	2.258(1)	
S1	C1	1.770(5)	
S2	Au2	2.314(1)	
S2	C9	1.773(5)	
Átomos		Ángulo	
S2	Au2	P2	174.63(5)
P1	Au1	S1	176.65(5)
C1	S1	Au1	109.5(2)
C9	S2	Au2	103.1(2)

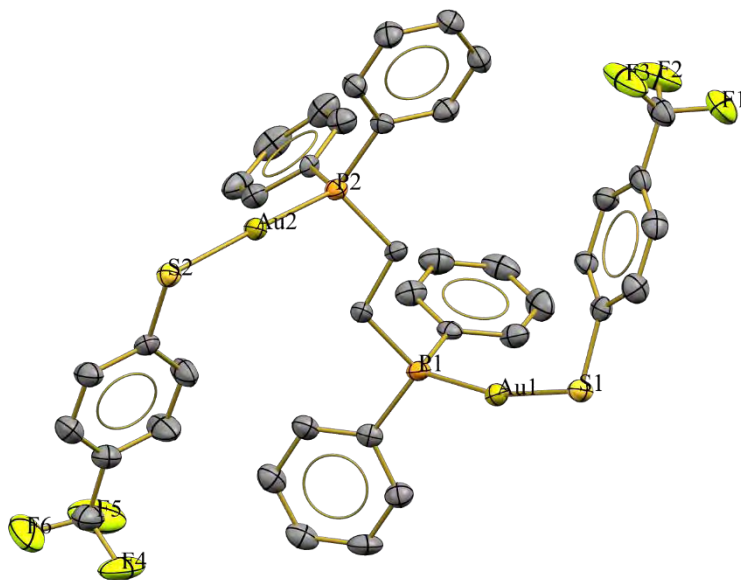
Polvo blanco, (162 mg, 60 %), 172°C (dec); A.E. Experimental: C, 42.5; H, 2.5. Calc. para $C_{38}H_{30}Au_2F_4P_2S_2$: C, 42.2; H, 2.8% m/z 937 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1279 (43), 764 (8); ν_{max}/cm^{-1} 3053 (CH ar), 2911 (CH), 1587(CC ar_F), 1473vs (CF), 1435 and 1414 (CC ar), 1134, 1104 and 960 (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.68 – 7.58 (m, 8H), 7.61 – 7.48 (m, 6H), 7.51 – 7.41 (m, 8H), 6.75 – 6.63 (m, 4H), 2.67 (s, 4H). δ ^{19}F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -99.91 (q, $J = 8.1$ Hz), -116.09 (t, $J = 7.4$ Hz). δ ^{31}P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 36.28.

[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-2)₂(μ-dppe)] AuB11



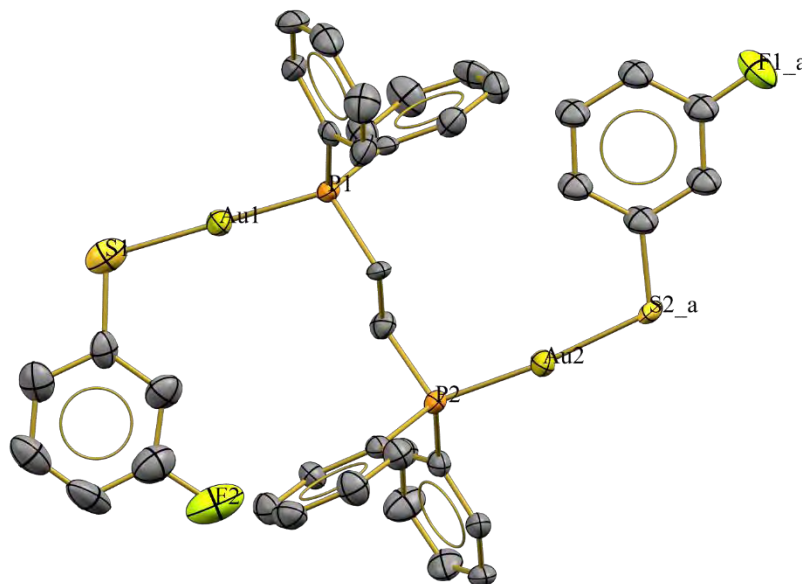
Átomos		Distancia	
Au1	P1	2.254(2)	
Au1	S1	2.301(2)	
Au2	P2	2.256(2)	
Au2	S2	2.304(2)	
S1	C1	1.756(6)	
S2	C21	1.767(6)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	177.88(6)
P2	Au2	S2	172.52(6)
Au2	S2	C21	108.6(2)
Au1	S1	C1	108.7(2)
P1	C8	C28	111.1(4)
P2	C28	C8	112.4(4)

Polvo Blanco, (247 mg, 86 %), m.p. 187-189°C. A.E. Experimental: C, 42.0; H, 2.9. Calc. para C₄₀H₃₂Au₂F₆P₂S₂: C, 41.9; H, 2.8% m/z 969 ([M-SRF]⁺, 100%), 1343 (50), 764 (5); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3052 (CH ar), 2922 (CH), 1589 (CC ar_F), 1461 (CF), 1434 and 1308vs (CC ar), 1156s, 1121vs, 1102vs and 1029vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.69 – 7.38 (m, 24H), 7.29 – 7.22 (m, 4H), 2.73 (s, 4H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -61.57. ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 36.69.

[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-4)₂(μ-dppe)] AuB12

Átomos		Distancia	
Au2	S2	2.321(1)	
Au2	P2	2.261(2)	
Au1	P1	2.256(2)	
Au1	S1	2.324(2)	
Átomos		Ángulo	
P2	Au2	S2	174.33(5)
P1	Au1	S1	165.34(6)
Au2	S2	C10	106.8(2)
Au1	S1	C1	105.0(2)
P1	C8	C9	111.2(4)
P2	C9	C8	109.6(4)

Polvo blanco, (184 mg, 64 %) m.p. 175-177°C. A.E. Experimental: C, 41.9; H, 2.6. Calc. para C₄₀H₃₂Au₂F₆P₂S₂: C, 41.9; H, 2.8% m/z 969 ([M-SRF]⁺, 100%), 1343 (50), 764 (5); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3053 (CH ar), 2920 (CH), 1598 (CC ar_F), 1436 and 1320vs (CC ar), 1086br and 1011vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.68 – 7.40 (m, 24H), 7.29 – 7.22 (m, 4H), 2.73 (s, 4H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -61.93. ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 36.22.

[Au₂(SC₆H₄F-3)₂(μ-dppe)] AuB8

Átomos		Distancia	
Au1	P1	2.253(2)	
Au1	S1	2.306(3)	
Au2	P2	2.267(2)	
Au2	S2_a	2.31(1)	
Átomos		Ángulos	
P1	Au1	S1	177.48(8)
P2	Au2	S2_a	172.8(3)
Au2	S2_a	C1_a	111.4(7)
Au1	S1	C7	108.1(3)
P1	C32	C25	111.4(5)
P2	C25	C32	109.3(5)

Polvo blanco, (217 mg, 75 %) m.p. 194-196°C. A.E. Experimental: C, 43.8; H, 2.8. Calc. para $C_{40}H_{32}Au_2F_6P_2S_2$: C, 43.6; H, 3.1%; m/z 919 ([M-SRF]⁺, 100%), 1243 (55), 764 (10); ν_{max}/cm^{-1} 3053 and 2905 (CH ar), 1592vs and 1565vs (CC arF), 1460vs (CF), 1433 and 1412 (CC ar), 1101vs and 872s (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.69 – 7.59 (m, 8H), 7.57 – 7.40 (m, 12H), 7.36 – 7.23 (m, 4H), 7.07 – 6.97 (m, 2H), 6.74 – 6.64 (m, 2H), 2.70 (s, 4H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -113.93 (td, J = 9.6, 6.4 Hz). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 36.78 .

[Au₂(SC₆H₄F-2)₂(μ -dppe)] AuB7

Polvo blanco, (198 mg, 79 %) m.p. 192-194°C. A.E. Experimental: C, 43.8; H, 2.9. Calc. para $C_{40}H_{32}Au_2F_6P_2S_2$: : C, 43.6; H, 3.1% m/z 919 ([M-SRF]⁺, 100%), 1243 (65), 764 (19); ν_{max}/cm^{-1} 3065 and 2900 (CH ar), 1589vs and 1564vs (CC arF), 1459vs (CF), 1435 and 1422 (CC ar), 1100vs and 871s (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 2.6 – 2.8 (m, 4H), 6.9 – 7.0 (m, 4H), 7.4 – 7.6 (m, 14H), 7.6 – 7.7 (m, 10H).. ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -104.5 (m). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 36.6.

[Au₂(SC₆H₄F-4)₂(μ -dppe)] AuB9

Polvo blanco, (189 mg, 76 %) m.p. 175-177°C. A.E. Experimental: C, 43.2; H, 2.5. Calc. para $C_{40}H_{32}Au_2F_6P_2S_2$: C, 43.6; H, 3.1% 919 ([M-SRF]⁺, 100%), 1243 (33), 764 (15); ν_{max}/cm^{-1} 3058 and 2925 (CH ar), 1587vs and 1565vs (CC arF), 1460vs (CF), 1423 and 1415 (CC ar), 1098vs and 868s (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) ¹H RMN (400 MHz, Chloroform-d) δ 2.7 (s, 4H), 6.7 – 6.8 (m, 4H), 7.4 – 7.6 (m, 16H), 7.6 (dtd, J = 8.4, 6.4, 1.4 Hz, 8H) ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -120.3 (tt, J = 9.4, 5.3 Hz).. ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 36.6.

Derivados de bis(difenilfosfino)metano (dppm)

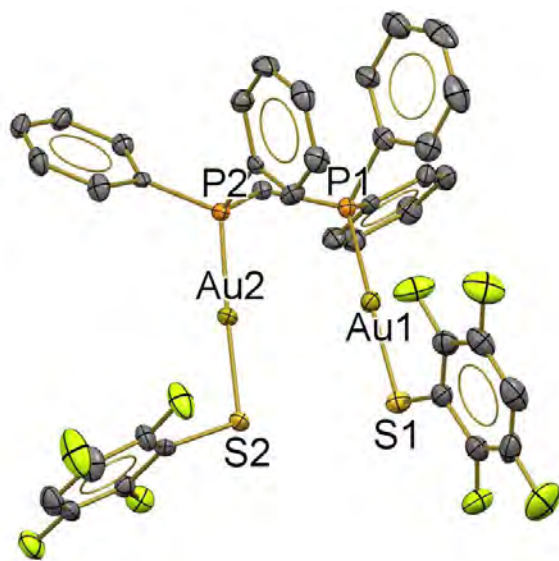
[Au₂(SC₆F₄(CF₃)-4)₂(μ-dppm)] AuA1

Polvo amarillo, (183 mg, 73 %) A.E. Experimental: C, 37.2; H, 1.6. Calc. para C₃₉H₂₂Au₂F₁₄P₂S₂: C, 36.7; H, 1.7; % m/z 1027 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1473 (50), 581 (38); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3073 (CH ar), 2985 (CH), 1589 (CC ar_F), 1440 (CC ar), 965, 1085 vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.3 (t, J = 7.6 Hz, 8H), 7.4 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.7 (d, J = 7.6 Hz, 8H), 3.6 (s, br, 2H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -144.0, -134.3 – -128.3 (m), -55.6 (t, J = 21.2 Hz). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 30.3 (s, br).

[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppm)] AuA2

Polvo amarillo, (159 mg, 64 %) A.E. Experimental: C, 38.0; H, 2.1. Calc. para C₃₇H₂₂Au₂F₁₀P₂S₂: C, 37.8; H, 1.9; % m/z 977 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1374 (41), 581 (55); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3080 (CH ar), 2983 (CH), 1575 (CC ar_F), 1432 (CC ar), 1110 vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.3 – 7.7 (m, 20H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) -164.5 (s, 4F), -163.1 (s, 2F), -132.6 (s, 4F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 26.1 (s, br).

[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppm)] AuA3



Object1	Length		
Au1	P1	2.253(2)	
Au1	S1	2.306(3)	
Au2	P2	2.267(2)	
Au2	S2_a	2.31(1)	
Object1	Angle		
P1	Au1	S1	177.48(8)
P2	Au2	S2_a	172.8(3)
Au2	S2_a	C1_a	111.4(7)
Au1	S1	C7	108.1(3)
P1	C32	C25	111.4(5)
P2	C25	C32	109.3(5)

Polvo amarillo, (175 mg, 70 %) A.E. Experimental: C, 38.6; H, 2.3. Calc. para C₃₇H₂₄Au₂F₈P₂S₂: C, 38.9; H, 2.1; % m/z 959 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1337 (35), 581 (45);

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3053 (CH ar), 2920 (CH), 1598 (CC ar_F), 1436 and 1320vs (CC ar), 1086br and 1011vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 3.4 – 3.8 (m, 2H), 6.6 (tt, *J* = 9.8, 7.2 Hz, 2H), 7.3 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H), 7.4 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.6 (s, 8H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -142.0 (s, 4F), -133.5(s, 4F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 29.3 (s, br).

[Au₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(μ -dppm)] AuA6

Polvo amarillo, (216 mg, 86 %) A.E. Experimental: C, 42.0; H, 2.9. Calc. para C₃₇H₂₈Au₂F₄P₂S₂: C, 41.6; H, 2.6; % *m/z* 923 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1265 (15), 581 (25); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3065 (CH ar), 2900 (CH), 1595 (CC ar_F), 1432 and 1380vs (CC ar), 1085vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 3.4 – 3.8 (s, 2H), 6.5 – 6.7 (m, 4H), 7.3 (m, 8H), 7.4 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.6 (d, *J* = 7.5 Hz, 8H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -116.8(s, 1F), -100.6(s, 1F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 27.7 (s, br).

[Au₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(μ -dppm)] AuA4

Polvo amarillo, (177 mg, 71 %) A.E. Experimental: C, 41.7; H, 2.8. Calc. para C₃₇H₂₈Au₂F₄P₂S₂: C, 41.6; H, 2.6; % *m/z* 923 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1265 (20), 581 (35); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3070 (CH ar), 2925 (CH), 1588 (CC ar_F), 1441 and 1385vs (CC ar), 1084br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 3.4 – 3.8 (s, 2H), 6.6 (m, 2H), 7.3 (m, 8H), 7.4 (m, 4H), 7.6 (m, 10H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -112.6(s, 1F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 30.4 (s, br).

[Au₂(SC₆H₄F-2)₂(μ -dppm)] AuA7

Polvo amarillo, (213 mg, 85 %) A.E. Experimental: C, 43.5; H, 3.2. Calc. para C₃₇H₃₀Au₂F₂P₂S₂: C, 43.0; H, 2.9; % *m/z* 905 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1229 (45), 581 (25); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 3.6 – 3.8 (s, 2H), 6.8 – 6.9 (m, 4H), 7.2 – 7.3 (m, 10H), 7.4 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.5 – 7.7 (m, 10H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -112.6(s, 1F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 30.4 (s, br).

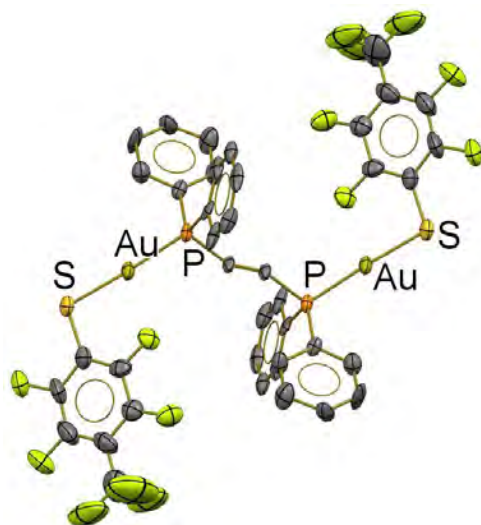
[Au₂(SC₆H₄F-3)₂(μ-dppm)] AuA8

Polvo amarillo, (165 mg, 66 %) A.E. Experimental: C, 43.2; H, 3.0. Calc. para C₃₇H₃₀Au₂F₂P₂S₂: C, 43.0; H, 2.9; % m/z 905 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1229 (45), 581 (25); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 3.6 – 3.8 (s, 2H), 6.6 – 6.7 (m, 2H), 6.9 – 7.0 (m, 2H), 7.1 – 7.1 (m, 2H), 7.1 – 7.2 (m, 2H), 7.2 – 7.3 (m, 8H), 7.3 – 7.4 (m, 4H), 7.6 (d, J = 7.6 Hz, 8H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -112.6(s, 1F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 27.3 (s, br).

[Au₂(SC₆H₄F-4)₂(μ-dppm)] AuA9

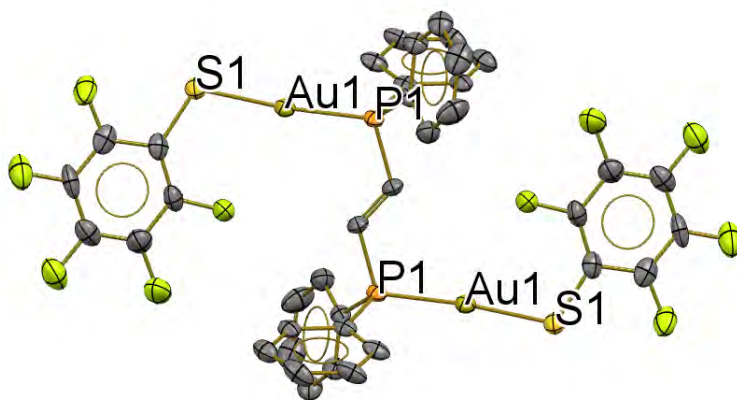
Polvo amarillo, (150 mg, 60 %) A.E. Experimental: C, 43.5; H, 3.2. Calc. para C₃₇H₃₀Au₂F₂P₂S₂: C, 43.0; H, 2.9; % m/z 905 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1229 (65), 581 (50); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 3.6 – 3.9 (s, 2H), 6.6 – 6.8 (m, 4H), 7.2 – 7.3 (m, 8H), 7.4 (q, J = 8.1 Hz, 8H), 7.6 (s, 8H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -112.6(s, 1F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 25.5 (s, br).

Derivados de trans-1,2-bis(difenilfosfino)etileno (dppE)

 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppE})] \text{AuE1}$ 

Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.308(3)	
Au1	P1	2.264(2)	
Au2	P2	2.263(3)	
Au2	S2	2.316(3)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	173.96(8)
P2	Au2	S2	179.08(9)
Au2	S2	C21	109.3(4)
Au1	S1	C1	108.2(5)
P1	C8	C9	104.6(4)
P2	C29	C28	105.3(4)

Polvo Amarillo, (162 mg, 65 %) A.E. Experimental: C, 41.2; H, 1.6. Calc. para $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{F}_{14}\text{P}_2\text{S}_2$: C, 37.28; H, 1.72% m/z 1039 ($[\text{M-SRF}]^+$, 100%), 1485 (70); $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3056 (CH ar), 2987 (CH), 1641 (CC ar_F), 1471 y 1385vs (CC ar), 1127br y 972vs (CF); δ ^1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.66 – 7.34 (m, 20H), 3.48 (dd, 2H, $J=7.03$ Hz). ^{19}F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -131.88 (s, 2F), δ -144.24 (s, 2F), δ -55.72 (t, $J=21.30$ Hz), ^{31}P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 17.73.

 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppE})] \text{AuE2}$ 

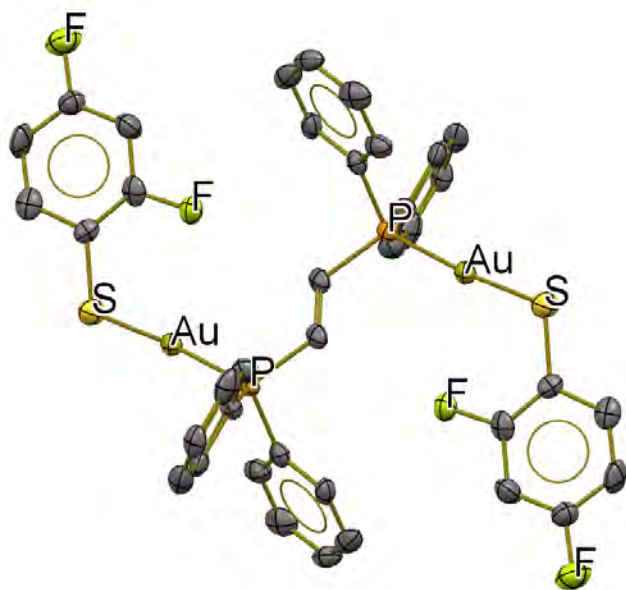
Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.311(2)	
Au1	P1	2.257(2)	
Au2	P2	2.263(2)	
Au2	S2	2.314(2)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	172.44(7)
P2	Au2	S2	176.10(7)
Au2	S2	C33	103.3(3)
Au1	S1	C1	102.2(3)
P1	C7	C8	103.7(4)
P2	C20	C21	103.6(4)

Polvo blanco, (182 mg, 60 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 38.96; H, 1.81. Calc. para $C_{38}H_{22}Au_2F_{10}P_2S_2$: C, 48.4; H, 1.84% m/z 898 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1385 (10); ν_{max}/cm^{-1} 3054 (CH ar), 2984 (CH), 1473 (CC ar_F), 1389vs (CC ar), 970vs (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.64 – 7.30 (m, 20H), 3.48 (dd, 2H, J=7.0 Hz). ^{19}F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -134.42 (dd, 2F, J=26.41 Hz, 7.03 Hz), δ -163.39 (t, 2F, J= 21.22 Hz), δ -164.77 (t, J=22.30 Hz), . ^{31}P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 17.91.

[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ -dppE)] AuE3

Polvo blanco, (240 mg, 80 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 38.98; H, 1.95. Calc. para $C_{38}H_{24}Au_2F_8P_2S_2$: C, 39.6; H, 2.10% m/z 971 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1349 (50); ν_{max}/cm^{-1} 3054 (CH ar), 2970 (CH), 1480 (CC ar_F), 1427vs (CC ar), 910vs (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.70 – 7.30 (m, 22H), 6.65(t, 2H, J=8.87 Hz).

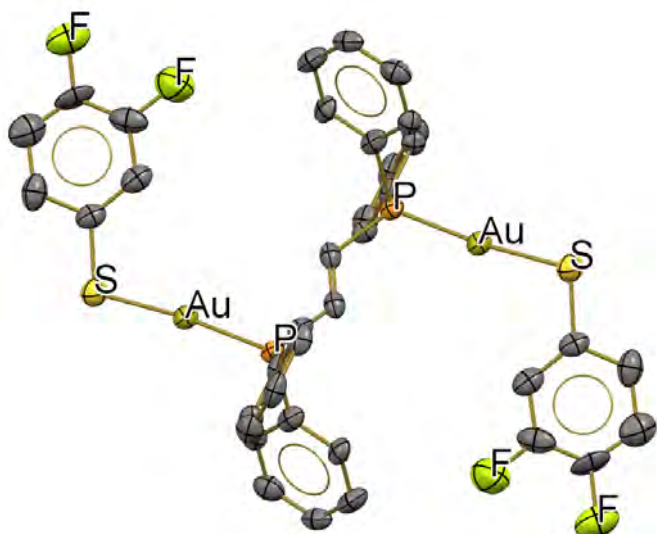
[Au₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(μ -dppE)] AuE6



Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.314(3)	
Au1	P1	2.258(2)	
Au2	P2	2.261(2)	
Au2	S2	2.293(2)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	171.38(8)
P2	Au2	S2	174.15(9)
Au2	S2	C20	109.8(3)
Au1	S1	C1	105.5(3)
P1	C7	C8	108.7(4)
P2	C27	C33	105.1(4)

Polvo blanco, (206mg, 70 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 43.72; H, 2.42. Calc. para $C_{38}H_{28}Au_2F_4P_2S_2$: C, 42.24; H, 2.61% m/z 935 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1277 (35); ν_{max}/cm^{-1} 3052 (CH ar), 2965 (CH), 1588 (CC ar_F), 1490 y 1265vs (CC ar), 897vs (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.62 – 7.08 (m, 26H), 6.59 (m, 2H).

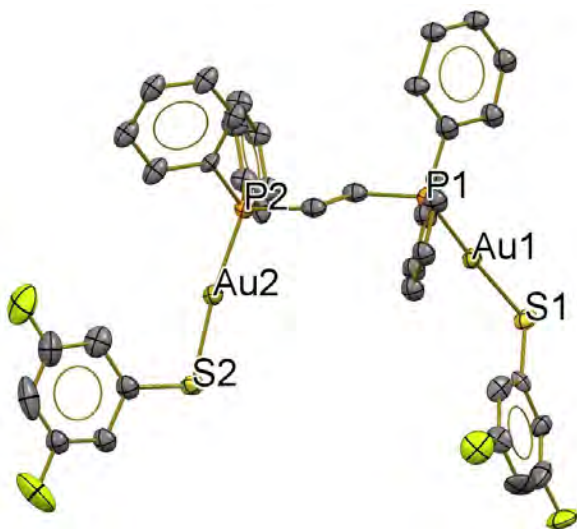
[Au₂(SC₆H₃F₂-3,4)₂(μ-dppE)] AuE5



Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.317(3)	
Au1	P1	2.268(2)	
Au2	P2	2.269(2)	
Au2	S2	2.301(3)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	172.50(8)
P2	Au2	S2	173.99(10)
Au2	S2	C20	108.2(4)
Au1	S1	C1	105.0(3)
P1	C7	C14	106.0(4)
P2	C27	C33	104.6(5)

Polvo blanco, (144mg, 49 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 44.32; H, 2.46. Calc. para C₃₈H₂₈Au₂F₄P₂S₂: C, 42.24; H, 2.61% m/z 935 ([M-SRF]⁺, 100%), 1257 (70); ν_{max}/cm⁻¹ 3052 (CH ar), 2885 (CH), 1585 (CC ar_F), 1472 y 1256vs (CC ar), 957vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.67 – 7.08 (m, 26H), 6.76 (dd, 2H, J=7.15 Hz).

[Au₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(μ-dppE)] AuE4



Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.301(3)	
Au1	P1	2.261(3)	
Au2	P2	2.261(3)	
Au2	S2	2.307(3)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	175.16(10)
P2	Au2	S2	172.13(10)
Au2	S2	C9	105.9(4)
Au1	S1	C1	108.3(4)
P1	C7	C27	101.5(5)
P2	C15	C21	107.7(5)

Polvo blanco, (200 mg, 68 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 42; H, 2.6. Calc. para $C_{38}H_{28}Au_2F_4P_2S_2$: C, 42.24; H, 2.61% m/z 935 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1257 (70); ν_{max}/cm^{-1} 3054 (CH ar), 2852 (CH), 1600 (CC ar_F), 1435 y 1108vs (CC ar), 978vs (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.67 – 7.00 (m, 26H), 3.48 (dd, 2H, J=7.03 Hz).

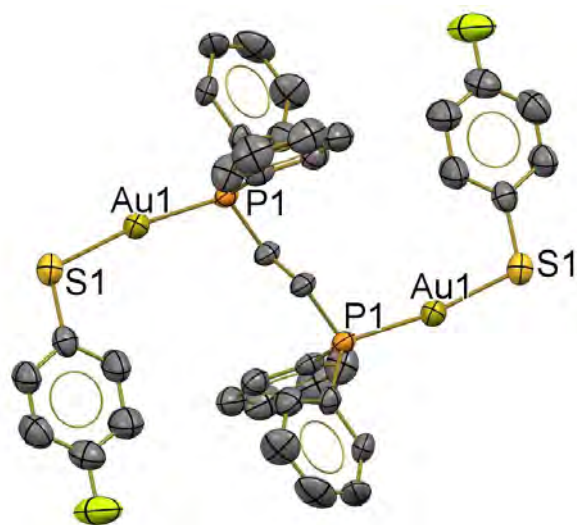
[Au₂(SC₆H₄F-2)₂(μ -dppE)] AuE7

Polvo blanco, (174 mg, 58 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 45.5; H, 2.63. Calc. para $C_{38}H_{30}Au_2F_2P_2S_2$: C, 43.69; H, 2.89% m/z 917 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1241 (50); ν_{max}/cm^{-1} 3053 (CH ar), 2968 (CH), 1586 (CC ar_F), 1463vs (CC ar), 1100vs (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.64 – 7.09 (m, 30H)

[Au₂(SC₆H₄F-3)₂(μ -dppE)] AuE8

Polvo blanco, (239 mg, 80 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 37.48; H, 2.44. Calc. para $C_{38}H_{30}Au_2F_2P_2S_2$: C, 43.69; H, 2.89% m/z 898 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1385 (10); ν_{max}/cm^{-1} 3052 (CH ar), 2925 (CH), 1592 (CC ar_F), 1463vs (CC ar), 872vs (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.63 – 7.41 (m, 20H), 7.35 (t, 2H, J=7.37 Hz), 7.16 (m, 4H), 6.98 (dd, 2H, J=6.99 Hz), 6.67 (t, 2H, J=7.06 Hz)

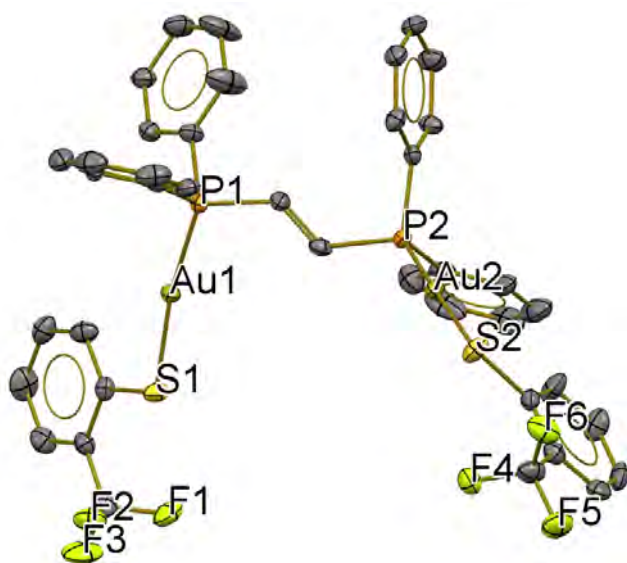
[Au₂(SC₆H₄F-4)₂(μ -dppE)] AuE9



Átomos		Distancia
Au1	S1	2.314(2)
Au1	P1	2.2543(18)
Au2	P2	2.2662(19)
Au2	S2	2.291(2)
Átomos		Ángulo
P1	Au1 S1	171.17(7)
P2	Au2 S2	174.37(8)
Au2	S2 C20	109.7(3)
Au1	S1 C1	105.0(3)
P1	C7 C8	107.0(3)
P2	C27 C33	104.5(4)

Polvo blanco, (248 mg, 83 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 47.27; H, 2.71. Calc. para $C_{38}H_{30}Au_2F_2P_2S_2$: C, 43.69; H, 2.89% m/z 917 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1241 (30); ν_{max}/cm^{-1} 3051 (CH ar), 2967 (CH), 1583 (CC ar_F), 1478vs (CC ar), 1082vs (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.63 – 7.10 (m, 28H), δ 6.62 (m, 2H)

[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-2)₂(μ -dppE)] AuE11



Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.3078(14)	
Au1	P1	2.2573(14)	
Au2	P2	2.2615(13)	
Au2	S2	2.3200(14)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	170.63(5)
P2	Au2	S2	171.92(6)
Au2	S2	C10	105.06(19)
Au1	S1	C1	109.70(19)
P1	C8	C29	103.9(3)
P2	C17	C23	106.4(3)

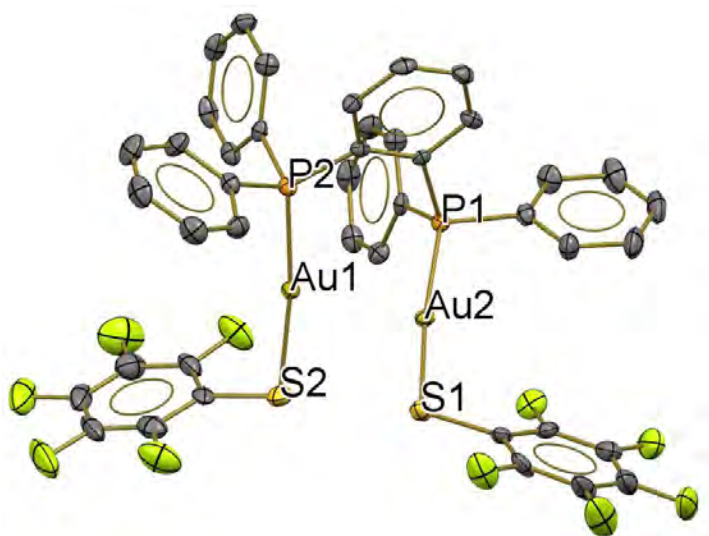
Polvo blanco, (248mg, 83 %) m.p. °C. A.E. Experimental: C, 42.02; H, 2.62. Calc. para $C_{40}H_{30}Au_2F_6P_2S_2$: C, 41.97; H, 2.64% m/z 967 ($[M-SRF]^+$, 100%), 1341 (90); ν_{max}/cm^{-1} 3054 (CH ar), 2927 (CH), 1588 (CC ar_F), 1434 y 1308vs (CC ar), 1029vs (CF); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.60 – 6.99 (m, 30H).

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)benceno (dppB)

[Au₂(SC₆F₄(CF₃)-4)₂(μ-dppB)] AuD1

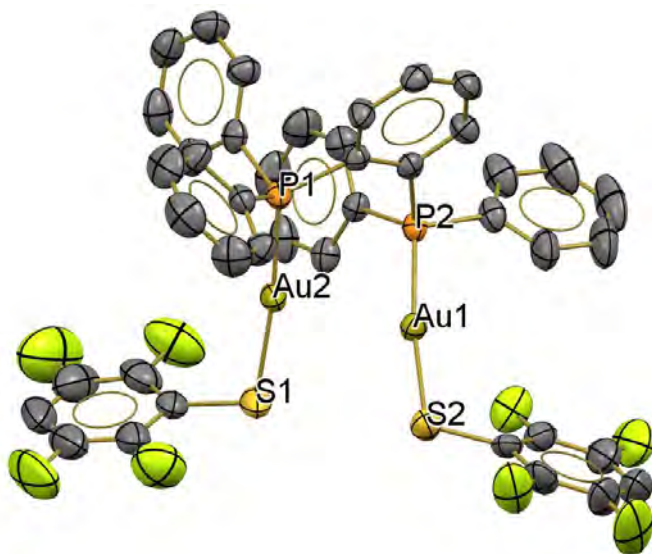
Polvo blanco, (225 mg, 90 %) A.E. Experimental: C, 40.0; H, 1.9. Calc. para C₄₄H₂₄Au₂F₁₇P₂S₂: C, 39.5; H, 1.8; $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3065 (CH ar), 2900 (CH), 1595 (CC ar_F), 1432 and 1380vs (CC ar), 1085vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.2 – 7.7 (m, 24H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -138.0 (m, J = 22., 2F), -129.7 (m, 2F), -56.5 (m, 3F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 26.7 (d, br).

[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppB)] AuD2



Átomos		Distancia	
Au1	S2	2.305(1)	
Au1	P2	2.259(1)	
Au2	P1	2.2605(9)	
Au2	S1	2.298(1)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au2	S1	171.70(4)
P2	Au1	S2	172.44(4)
Au1	S2	C37	101.0(2)
Au2	S1	C1	104.5(1)
P1	C7	C8	122.9(3)
P2	C8	C7	124.4(3)

Polvo amarillento, (205 mg, 82 %) A.E. Experimental: C, 40.5; H, 1.9. Calc. para C₄₂H₂₄Au₂F₁₀P₂S₂: C, 40.7; H, 2.0 % m/z 1039 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1435 (60), 643 (20); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.2 – 7.6 (m, 24H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -159.3 (tt, J = 21.1, 5.7 Hz), -147.7 (td, J = 20.9, 4.0 Hz), -131.2 (dt, J = 22.2, 6.2 Hz). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 26.4 (d, br).

[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppB)] AuD3

Átomos		Distancia	
Au1	S2	2.293(2)	
Au1	P2	2.257(1)	
Au2	P1	2.260(2)	
Au2	S1	2.294(2)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au2	S1	171.75(7)
P2	Au1	S2	172.60(6)
Au1	S2	C37	104.8(2)
Au2	S1	C1	102.2(2)
P1	C7	C8	124.2(4)
P2	C8	C7	123.8(4)

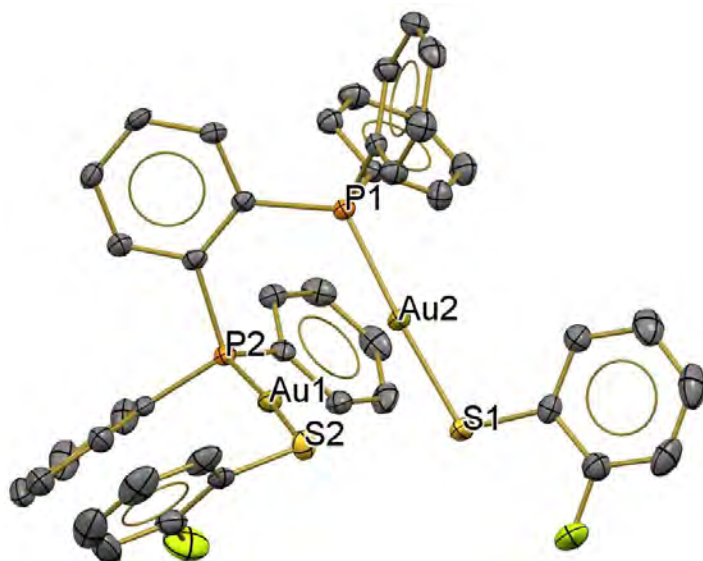
Polvo blanco, (203 mg, 81 %) A.E. Experimental: C, 41.5; H, 2.1. Calc. para C₄₂H₂₆Au₂F₈P₂S₂: C, 41.2; H, 2.2 %; m/z 1021 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1399 (40), 643 (20); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.0 – 7.6 (m, 26H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -110.0 (m, 4F), -109.7 (m, 4F), -56.5 (m, 3F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 22.1 (s, br).

[Au₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(μ-dppB)] AuD6

Polvo blanco, (175 mg, 70 %) A.E. Experimental: C, 45.5; H, 2.1. Calc. para C₄₂H₃₀Au₂F₄P₂S₂: C, 44.6; H, 2.6 %; m/z 986 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1327 (40), 643 (20); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6.5-7.0 (m, 4H), 7.0 – 7.6 (m, 26H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -119.3 (m, 2F), -129.7 (m, 2F), -56.5 (m, 3F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 21.8 (s, br).

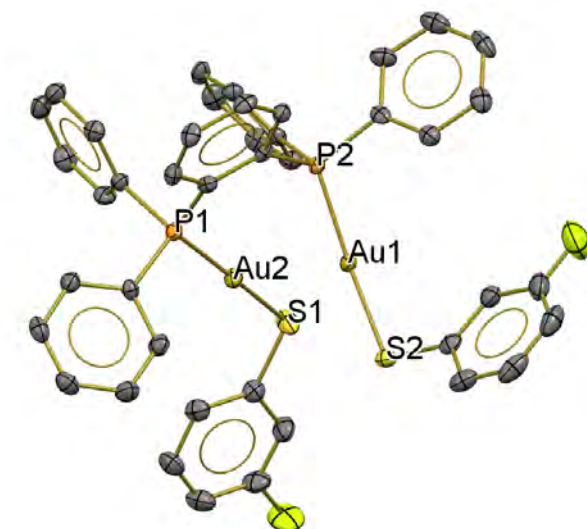
[Au₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(μ-dppB)] AuD4

Polvo blanco, (169 mg, 67 %) A.E. Experimental: C, 45.5; H, 2.1. Calc. para C₄₂H₃₀Au₂F₄P₂S₂: C, 44.6; H, 2.6 %; m/z 986 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1327 (40), 643 (20); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6.4 (tt, J = 9.1, 2.3 Hz, 2H), 6.9 – 7.0 (m, 4H), 7.2 – 7.6 (m, 24H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -112.6 (s,br, 4F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 21.2 (s, br).

[Au₂(SC₆H₄F-2)₂(μ-dppB)] AuD7

Átomos		Distancia	
Au1	S2	2.302(1)	
Au1	P2	2.2634(9)	
Au2	P1	2.2648(9)	
Au2	S1	2.302(1)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au2	S1	174.95(4)
P2	Au1	S2	173.93(4)
Au1	S2	C37	104.8(1)
Au2	S1	C1	107.6(1)
P1	C7	C8	124.5(3)
P2	C8	C7	123.5(3)

Polvo blanco, (180 mg, 72 %) A.E. Experimental: C, 46.9; H, 2.9. Calc. para C₄₂H₃₂Au₂F₂P₂S₂: C, 46.8; H, 3.0 %; m/z 967 ([M-SR_F]⁺, 100%), 1291 (50), 643 (10); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6.4 (tt, J = 9.1, 2.3 Hz, 2H), 7.0 – 7.6 (m, 32H), ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -132.7 (m, 2F). ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 19.0 (s, br).

[Au₂(SC₆H₄F-3)₂(μ-dppB)] AuD8

Átomos		Distancia	
Au1	S2	2.302(1)	
Au1	P2	2.2634(9)	
Au2	P1	2.2648(9)	
Au2	S1	2.302(1)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au2	S1	174.95(4)
P2	Au1	S2	173.93(4)
Au1	S2	C37	104.8(1)
Au2	S1	C1	107.6(1)
P1	C7	C8	124.5(3)
P2	C8	C7	123.5(3)

Polvo blanco, (157 mg, 63 %) A.E. Experimental: C, 46.3; H, 2.8. Calc. para $C_{42}H_{32}Au_2F_2P_2S_2$: C, 46.8; H, 3.0 %; m/z 967 ($[M-SR_F]^+$, 100%), 1291 (50), 1089(40) δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 6.6 (m, 2H), 6.9 – 7.1 (m, 6H), 7.1 – 7.6 (m, 24H). ^{19}F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -111.2 (m, 2F). ^{31}P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 24.8 (s, br).

[Au₂(SC₆H₄F-4)₂(μ -dppB)] AuD9

Polvo blanco, (168 mg, 67 %) A.E. Experimental: C, 47.1; H, 2.6. Calc. para $C_{42}H_{32}Au_2F_2P_2S_2$: C, 46.8; H, 3.0 %; m/z 967 ($[M-SR_F]^+$, 100%), 1291 (65), 643 (15); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.0 – 7.6 (m, 32H). ^{19}F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -113.6 (m, 2F). ^{31}P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 24.8 (s, br).

[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-4)₂(μ -dppB)] AuD12

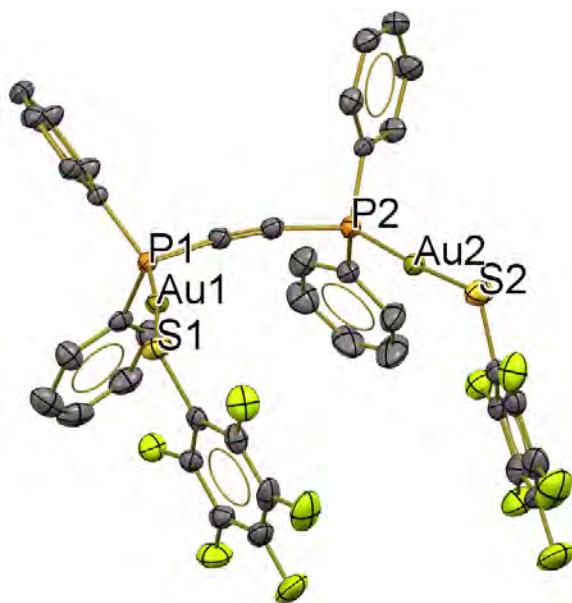
Polvo blanco, (126 mg, 50 %) A.E. Experimental: C, 44.0; H, 2.9. Calc. para $C_{44}H_{32}Au_2F_6P_2S_2$: C, 44.2; H, 2.7; % m/z 1089 ($[M-SR_F]^+$, 100%), 1447 (15); δ 1H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.0 – 7.6 (m, 32H). ^{19}F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -65.7 ^{31}P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 23.3 (d, br).

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)acetileno (dppA)

[Au₂(SC₆F₄(CF₃)-4)₂(μ-dppA)]

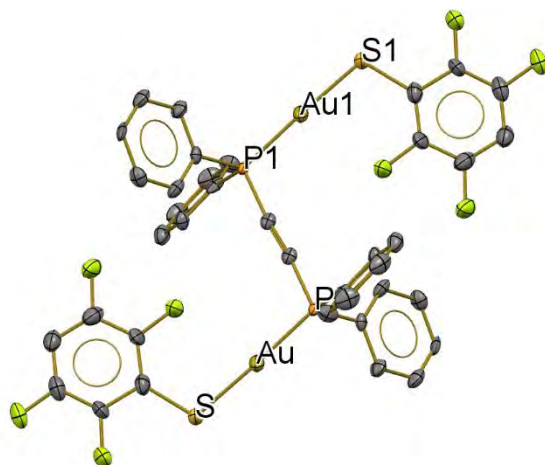
Polvo blanco, (106 mg, 58 %) m.p. °C. m/z 987 ([M-SRF]⁺, 100%), 1383 (71); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3057 (CH ar), 2958 (CH), 1574 (CC ar_F), 1505 y 1474_{vs} (CC ar), 1076_{br} y 969_{vs} (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.64 – 7.30 (m, 20H), 3.48 (dd, 2H, J=7.0 Hz). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -134.42 (dd, 4F, J=26.41 Hz, 7.03 Hz), δ -163.39 (t, 4F, J= 21.22 Hz), δ -164.77 (t, 6F, J=22.30 Hz), . ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 17.91.

[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppA)]



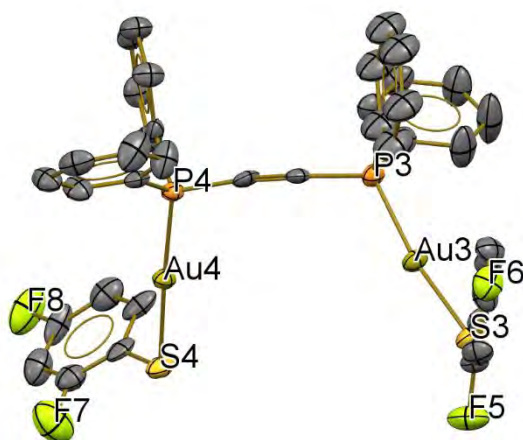
Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.308	
Au1	P1	2.252	
Au2	P2	2.255	
Au2	S2	2.310	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	174.42
P2	Au2	S2	174.20
Au2	S2	C33	109.86
Au1	S1	C1	106.46
P1	C8	C9	109.86
P2	C7	C21	104.33

Polvo blanco, (140 mg, 83 %) m.p. °C. m/z 987 ([M-SRF]⁺, 100%), 1383 (71); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3057 (CH ar), 2958 (CH), 1574 (CC ar_F), 1505 y 1474_{vs} (CC ar), 1076_{br} y 969_{vs} (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ 7.76 – 7.53 (m, 20H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-*d*) δ -132.35 (s, 4F), δ -161.80 (s, 4F), δ -163.83 (s, 2F), . ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-*d*) δ 10.95.

[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppA)]

Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.308	
Au1	P1	2.249	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	175.85
Au1	S2	C21	107.68
Au1	S1	C1	107.71
P1	C8	C14	105.86
P2	C29	C28	105.86

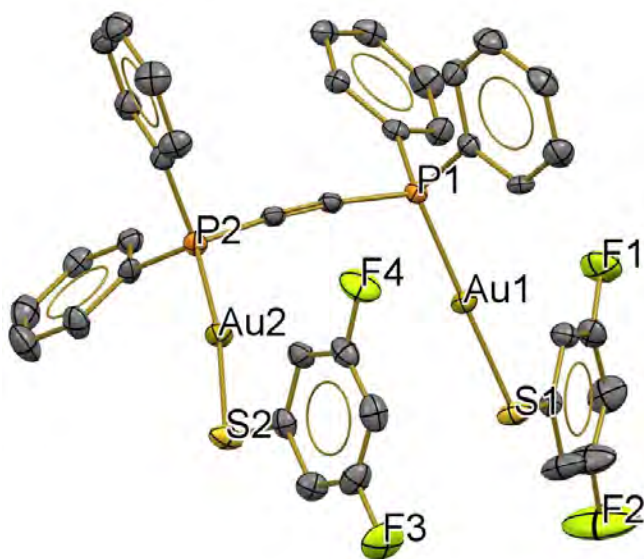
Polvo blanco, (139 mg, 69 %) m/z 969 ([M-SRF]⁺, 100%), 1347 (50); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3070 (CH ar), 2957 (CH), 1622 (CC ar_F), 1478vs (CC ar), 1100vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.78 – 6.73 (m, 22H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -133.09 (m, 4F), δ -141.03 (m, 4F), δ . ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 10.77.

[Au₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(μ-dppA)]

Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.298	
Au1	P1	2.243	
Au2	P2	2.259	
Au2	S2	2.314	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	169.46
P2	Au2	S2	176.61
Au2	S2	C21	102.86
Au1	S1	C1	100.84
P1	C8	C14	106.29
P2	C27	C28	107.17

Polvo blanco, (125 mg, 83 %) m/z 933 ([M-SRF]⁺, 100%), 1278 (80); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (CH ar), 2955 (CH), 1587 (CC ar_F), 1474vs (CC ar), 961vs (CF);

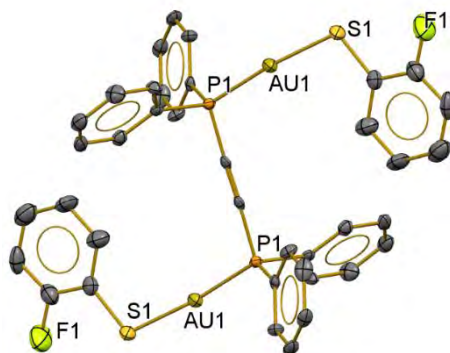
[Au₂(SC₆H₃F_{2-3,5})₂(μ-dppA)]



Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.301	
Au1	P1	2.257	
Au2	P2	2.263	
Au2	S2	2.290	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	179.29
P2	Au2	S2	170.02
Au2	S2	C9	111.62
Au1	S1	C1	106.93
P1	C27	C33	109.59
P2	C15	C21	106.95

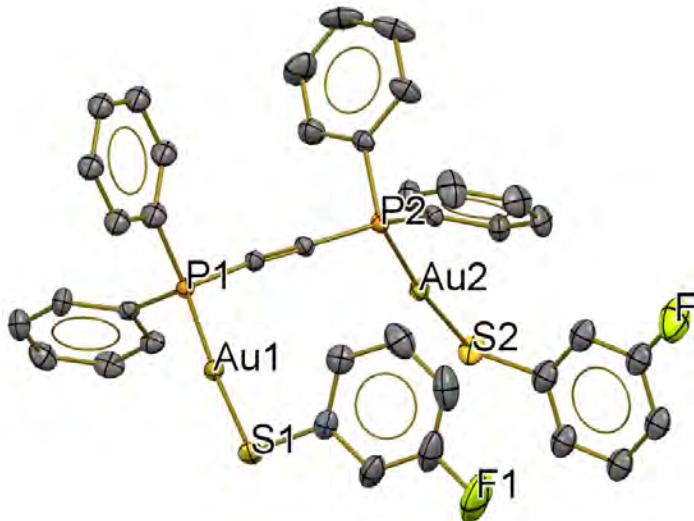
Polvo blanco, (122 mg, 79 %) m/z 933 ([M-SRF]⁺, 100%), 1277 (50); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3073 (CH ar), 2957 (CH), 1600 (CC ar_F), 1435vs (CC ar), 872vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.77 – 6.45 (m, 26H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -111.49 (s, 4F)

[Au₂(SC₆H₄F-2)₂(μ-dppA)]



Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.300	
Au1	P1	2.240	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	173.75
Au2	S2	C21	105.86
P1	C8	C9	107.07

Polvo blanco, (74mg, 83 %) m/z 915 ([M-SRF]⁺, 100%), 1239 (45); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3053 (CH ar), 1563 (CC ar_F), 1464vs (CC ar), 1101vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.78 – 6.91 (m, 28H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -105.08 (s, 2F), δ . ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 10.73.

[Au₂(SC₆H₄F-3)₂(μ-dppA)]

Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.297	
Au1	P1	2.254	
Au2	P2	2.250	
Au2	S2	2.301	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	175.77
P2	Au2	S2	172.94
Au2	S2	C21	103.97
Au1	S1	C1	105.71
P1	C8	C14	107.39
P2	C27	C33	107.01

Polvo blanco, (117mg, 71 %) m/z 915 ([M-SRF]⁺, 100%), 1239 (50); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3052 (CH ar), 2988 (CH), 1591 (CC ar_F), 1464vs (CC ar), 1098vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.76 – 6.69 (m, 28H). ¹⁹F RMN (282 MHz, Cloroformo-d) δ -114.29 (s, 2F), δ . ³¹P RMN (122 MHz, Cloroformo-d) δ 9.07.

[Au₂(SC₆H₄F-4)₂(μ-dppA)]

Polvo blanco, (104mg, 67 %) m/z 915 ([M-SRF]⁺, 100%), 1239 (65); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (CH ar), 2925 (CH), 1585 (CC ar_F), 1483vs (CC ar), 822vs (CF)

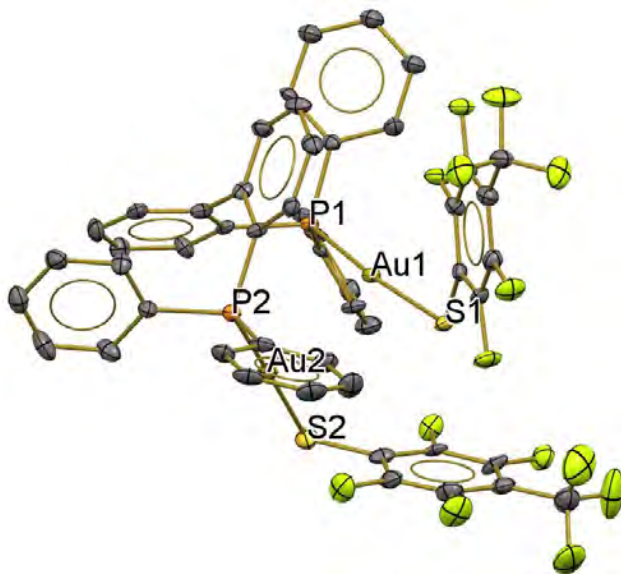
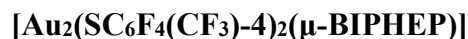
[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-2)₂(μ-dppA)]

Polvo blanco, (131 mg, 80 %) m/z 965 ([M-SRF]⁺, 100%), 1339 (75); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3057 (CH ar), 2933 (CH), 1712 (CC ar_F), 1436 y 1310vs (CC ar), 1030vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.67 – 6.78 (m, 28H).

[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-2-3,5)₂(μ-dppA)]

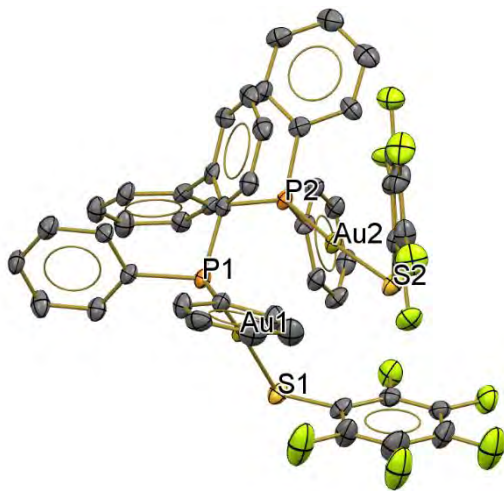
Polvo blanco, (117 mg, 78 %) m/z 969 ([M-SRF]⁺, 100%), 1347 (50); $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3070 (CH ar), 2957 (CH), 1622 (CC ar_F), 1478vs (CC ar), 1100vs (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-d) δ 7.93 – 7.52 (m, 26H).

Derivados de 2,2'-Bis(difenilfosfino)bifenilo (BIPHEP)



Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.303(2)	
Au1	P1	2.260(2)	
Au2	P2	2.256(2)	
Au2	S2	2.321(2)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	172.81(6)
P2	Au2	S2	174.91(7)
Au2	S2	C12	100.8(2)
Au1	S1	C1	107.0(2)
Au1	P1	C7	115.3(2)
Au2	P2	C11	114.0(2)

Sólido Blanco; (163, 65%) mp: 228-230 °C, E.A. teórico C: 42.5, H: 2.1. Calc. para $\text{C}_{50}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{F}_{14}\text{P}_2\text{S}_2$: C: 42.45, H: 2.0; IR(ATR) $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$ 3054.8w, 3008.6w, 1479, 1445s, 1091vs, 998.5s, 740s; NMR δH (300 MHz; CD_2Cl_2 ; Me_4Si) 7.81 (4H, m, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{H}-4$), 7.65 – 7.41 (16H, m, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{H}$), 7.21 (2H, m, BIPHEP-5,5'), 7.07(2H, m, BIPHEP-6,6'), 6.92 (2H, m, BIPHEP-4,4'), 6.27 (2H, m, BIPHEP-3,3'). $\delta\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz; CD_2Cl_2 ; H_3PO_4) 62.9 (1 P, s). δF (282.4 MHz; CD_2Cl_2 ; CFCl_3) -55.54 (3F, t, $^4J_{\text{F}-\text{F}} = 21.37$ Hz, $-\text{CF}_3$), -130.96 (2F, m, F_o), -144.29 (2 F, m, F_m). MS-FAB⁺ m/z 1413(M^+ , 2%), 1165 ($\text{M}-\text{SC}_6\text{F}_5$, 100), 719 ($\text{M}-\text{Au}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, 40).

[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-BIPHEP)]

Átomos		Distancia	
Au1	S1	2.318(2)	
Au1	P1	2.261(2)	
Au2	P2	2.257(2)	
Au2	S2	2.305(2)	
Átomos		Ángulo	
P1	Au1	S1	175.06(7)
P2	Au2	S2	172.52(7)
Au2	S2	C11	105.1(3)
Au1	S1	C1	101.2(3)
Au1	P1	C7	114.7(2)
Au2	P2	C10	116.8(2)

Sólido Blanco; (185 mg, 74 %); mp: 234-237 °C; E. A. C, 43.80; H, 2.1. Calc. para C₄₈H₂₈Au₂F₁₀P₂S₂: C, 43.85; H, 2.15 %; MS-FAB⁺ m/z 1313(M⁺, 2%), 1115 (M-SC₆F₅, 100), 719 (M-Au(SC₆F₅)₂, 20) ; IR(ATR) ν_{max}(cm⁻¹) 3073.2w, 3006.78w, 1435s, 1078vs(br), 698s; NMR δ_H (300 MHz; CD₂Cl₂; Me₄Si) 7.80 (4H, m, -C₆H₄H-4), 7.57 – 7.31 (16H, m, -C₆H₄H), 7.13 (2H, m, BIPHEP-5,5'), 6.98 (2H, m, BIPHEP-6,6'), 6.83 (2H, m, BIPHEP-4,4'), 6.15 (2H, m, BIPHEP-3,3').. δ_F (282.4 MHz; CD₂Cl₂; CFCl₃) -133.8 (2F, m, F_o), -166.8 (1 F, m, F_p), -167.22(2 F, m, F_m). δ_P{¹H} (121.5 MHz; CD₂Cl₂; H₃PO₄) 28.00 (1 P, s)

7.2.2. Compuestos de plata

Los compuestos de plata fueron sintetizados mediante la reacción de los tiolatos de plata correspondientes con las difosfinas de interés. El esquema general de la síntesis de los compuestos se muestra en el esquema 2.

Procedimiento general de síntesis de los tiolatos de plata (AgSR_F). A una solución de nitrato de plata (AgNO₃) en agua desionizada se le agrega, en agitación, el tiol correspondiente. Inmediatamente se forma un precipitado blanco-amarillento. La mezcla se deja en agitación por 30 minutos. El sólido resultante se separa por filtración al vacío y se lava con agua y metanol frío para eliminar el exceso de humedad, una vez seco se lava un dos de veces con 10 mL de hexano para eliminar restos de impurezas (disulfuros) comúnmente presentes en los tioles de partida. El rendimiento de la reacción es en todos los casos mayor al 90%, las reacciones se llevan a cabo en escalas de 5 a 10 g.



Esquema 2. Procedimiento de síntesis de los compuestos de plata.

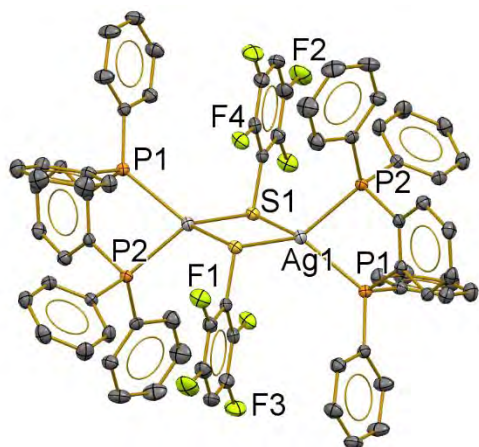
Procedimiento general de síntesis de los compuestos de plata. A una suspensión del tiolato de plata en acetona (5 mL) se le agrega la fosfina correspondiente en sólido, la proporción estequiométrica es 1:1 tiolato:fosfina, la mezcla resultante se mantiene en sonicación por 10 minutos. La solubilidad de los productos en acetona es variable, por lo tanto, en algunos casos se obtienen soluciones traslucidas y en otros una parte del producto precipita. Tras la evaporación del disolvente los sólidos resultantes se lavan con hexano. La apariencia de los productos y los rendimientos de las reacciones independientes se reportan en la parte de caracterización de cada compuesto. Todas las reacciones fueron hechas con las cantidades correspondientes para obtener 250 mg de producto. Los productos obtenidos son solubles en acetona o dimetilsulfóxido. También son solubles en diclorometano y cloroformo, sin embargo, dada la reactividad detectada para estos compuestos que se mencionó en la sección 5.4.1, el uso de estos disolventes se evitó. Los compuestos derivados de dppB se cristalizaron por evaporación lenta de disoluciones en una mezcla hexano/acetona 1:3. Por otro lado, los derivados de dppm se cristalizaron por difusión lenta de éter en acetona.

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)benceno (dppB)

[Ag₂(SC₆F₅)₂(dppB)₂]

Polvo blanco, (198 mg, 80 %) m.p. 160-163°C. A.E. Experimental: C, 58.0; H, 3.4. Calc. para C₇₂H₄₈Ag₂F₁₀P₄S₂: C, 57.4; H, 3.2 %; FAB+ m/z 1001 ([Ag(dppBz)₂]⁺, 65%), 553 ([Ag(dppBz)], 100); IR ν_{\max} /cm⁻¹ 3050 (CH ar), 1586 (CC ar_F), 1491 vs 1434 (CC ar), 1192br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.6 – 7.5 (m, 8H), δ 7.6 – 7.4 (m, 10H) δ 7.4 – 7.0 (m, 32H).

[Ag₂(SC₆HF₄)₂(dppB)₂]



Átomos		Distancia	
Ag1	S1	2.5832(6)	
Ag1	S1'	2.5929(5)	
Ag1	P1	2.5292(5)	
Ag1	P2	2.4863(6)	
Átomos		Ángulo	
Ag1	S1	C1	105.71(7)
P2	Ag1	P1	80.52(2)
Ag1	S1'	C1	102.47(7)

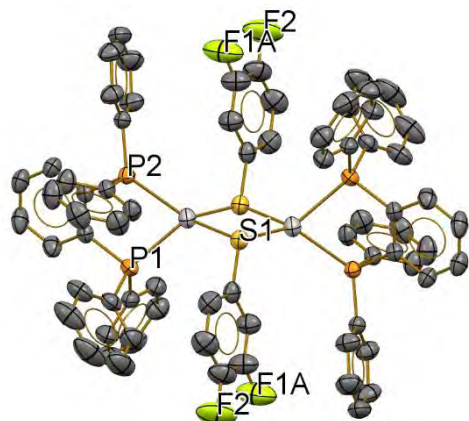
Polvo blanco, (210 mg, 84 %) m.p. 195-197°C. A.E. Experimental: C, 59.9; H, 3.6. Calc. para C₇₂H₅₀Ag₂F₈P₄S₂: C, 58.8; H, 3.4 %; FAB+ m/z 1001 ([Ag(dppBz)₂]⁺, 55%), 553 ([Ag(dppBz)], 100); IR ν_{\max} /cm⁻¹ 3051 (CH ar), 1588 (CC ar_F), 1489 vs 1435 (CC ar), 1190br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.6 – 7.5 (m, 8H) δ 7.5 – 7.3 (m, 10H) δ 7.3 – 7.0 (m, 32H), δ 6.4 (m, 2H).

[Ag₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(dppB)₂]

Polvo blanco, (180 mg, 72 %) m.p. 145-147°C. A.E. Experimental: C, 61.7; H, 3.6. Calc. para C₇₂H₅₄Ag₂F₄P₄S₂: C, 61.8; H, 3.9 %; FAB+ m/z 1001 ([Ag(dppBz)₂]⁺, 46%), 553 ([Ag(dppBz)], 100); IR ν_{\max} /cm⁻¹ 3042 (CH ar), 1578 (CC ar_F), 1486 vs 1429 (CC ar), 1150br

(CF); δ ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ 7.6 – 7.5 (m, 8H), δ 7.5 – 7.4 (m, 6H), δ 7.4 – 7.3 (m, 8H) δ 7.2 – 7.0 (m, 32H).

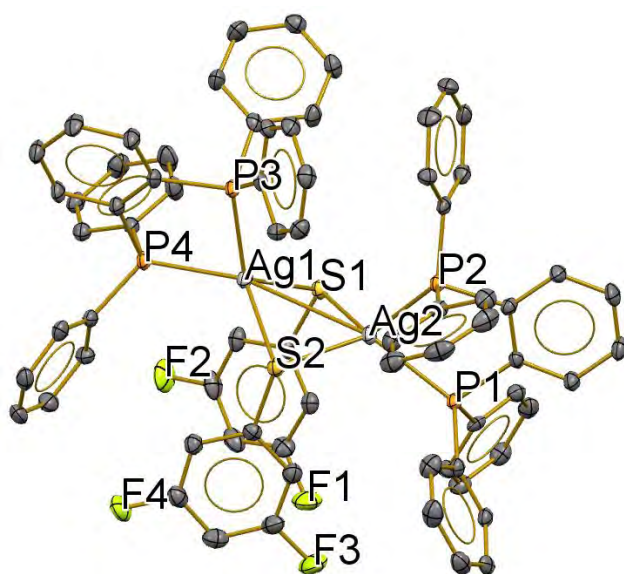
[Ag₂(SC₆H₃F₂-3,4)₂(dppB)₂]



Átomos		Distancia	
Ag1	S1	2.5460(10)	
Ag1	S1'	2.6437(8)	
Ag1	P1	2.5390(10)	
Ag1	P2	2.5150(8)	
Átomos		Ángulo	
Ag1	S1	C31	109.4 (1)
P2	Ag1	P1	80.69(3)
Ag1	S1'	C31	114.69(3)

Polvo blanco, (195 mg, 78 %) m.p. 135-139°C. A.E. Experimental: C, 60.9; H, 3.9. Calc. para C₇₂H₅₄Ag₂F₄P₄S₂: C, 61.8; H, 3.9 %; FAB+ m/z 1001 ([Ag(dppBz)₂]⁺, 55%), 553 ([Ag(dppBz)], 100); IR ν_{max} /cm⁻¹ 3050 (CH ar), 1588 (CC ar_F), 1489vs 1429 (CC ar), 1161br (CF); δ ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ 7.5 – 7.4 (m, 8H), δ 7.4 – 7.3 (m, 8H), δ 7.3 – 7.2 (m, 11H) δ 7.2 – 7.0 (m, 39H), ^{19}F -RMN (376 MHz, DMSO- d_6) δ -134.0 (m, 1F), -135.3 (m, 1F). ^{31}P RMN (122 MHz, DMSO- d_6) δ -0.6 (br, s).

[Ag₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(dppB)₂]



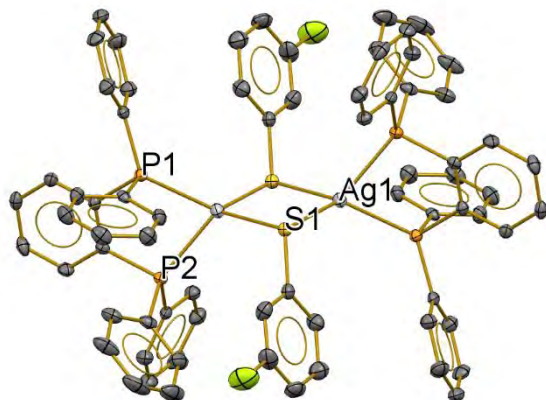
Átomos		Distancia	
Ag1	S1	2.583(1)	
Ag1	S2'	2.568(1)	
Ag1	P3	2.475(1)	
Ag1	P4	2.4864(9)	
Ag2	S1	2.584(1)	
Ag2	S2	2.593(1)	
Ag2	P1	2.5264(9)	
Ag2	P2	2.490(1)	
Átomos		Ángulo	
Ag1	S1	C7	112.3(1)
P2	Ag2	P1	82.62(4)
Ag2	S1'	C7	108.6(1)
P3	Ag1	P4	82.62(4)

Polvo blanco, (208 mg, 83 %) m.p. 208-210°C. A A.E. Experimental: C, 60.5; H, 3.9. Calc. para $C_{72}H_{54}Ag_2F_4P_4S_2$: C, 61.8; H, 3.9 %; FAB+ m/z 1001 ($[Ag(dppBz)_2]^+$, 60%), 553 ($[Ag(dppBz)]$, 100); IR ν_{max}/cm^{-1} 3052 (CH ar), 1600, 1574 (CC ar_F), 1435 (CC ar), 1108br (CF); δ 1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ 7.6 – 6.85 (m, 52H), δ 6.11 (m, 2H), ^{19}F -RMN (376 MHz, DMSO- d_6) δ -108.3 (m,2F), ^{31}P RMN (122 MHz, DMSO- d_6) -1.1 (br, d, 247 Hz).

[Ag₂(SC₆H₄F-2)₂(dppB)₂]

Polvo blanco, (203 mg, 81 %) m.p. 150-152°C. A.E. Experimental: C, 63.6; H, 3.2. Calc. para $C_{72}H_{56}Ag_2F_2P_4S_2$: C, 63.5; H, 4.1 %; FAB+ m/z 1001 ($[Ag(dppBz)_2]^+$, 63%), 553 ($[Ag(dppBz)]$, 100); IR ν_{max}/cm^{-1} 3035 (CH ar), 1590 (CC ar_F), 1463vs 1418 (CC ar), 1080br (CF); δ 1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ 7.6 – 7.5 (m, 8H), δ 7.5 – 7.4 (m, 6H), δ 7.4 – 7.3 (m, 10H) δ 7.2 – 7.0 (m, 32H).

[Ag₂(SC₆H₄F-3)₂(dppB)₂]



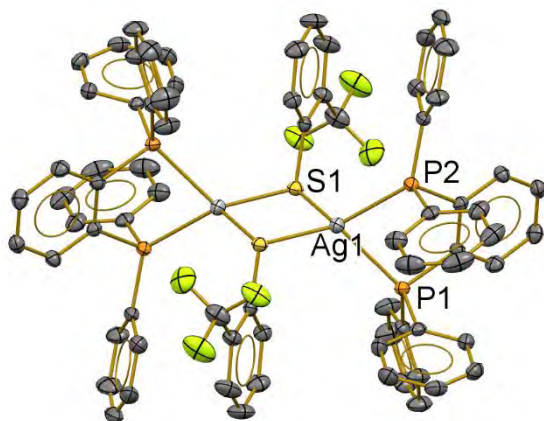
Átomos	Distancia		
Ag1	S1	2.547(1)	
Ag1	S1'	2.6507(8)	
Ag1	P1	2.6507(8)	
Ag1	P2	2.529(1)	
Átomos	Ángulo		
Ag1	S1	C1	114.9(1)
P2	Ag1	P1	80.81(3)
Ag1	S1'	C11	110.7(1)

Polvo blanco, (190 mg, 76 %) m.p. 186-189°C. A.E. Experimental: C, 63.7; H, 3.9. Calc. para $C_{72}H_{56}Ag_2F_2P_4S_2$: C, 63.5; H, 4.1 %; FAB+ m/z 1001 ($[Ag(dppBz)_2]^+$, 70%), 553 ($[Ag(dppBz)]$, 100); IR ν_{max}/cm^{-1} 3042 (CH ar), 1586 (CC ar_F), 1462vs 1420 (CC ar), 1060br (CF); δ 1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ 7.6 – 7.5 (m, 8H), δ 7.4 – 7.3 (m, 10H) δ 7.2 – 7.0 (m, 32H). δ 7.0 (m, 2H), δ 6.6 (br, 2H), δ 6.5 (m, 2H); ^{19}F -RMN (376 MHz, DMSO- d_6) δ -114.5 (m,2F); ^{31}P RMN (122 MHz, DMSO- d_6) δ -1.1 (br, d, 245 Hz).

[Ag₂(SC₆H₄F-4)₂(dppB)₂]

Polvo blanco, (167 mg, 67 %) m.p. 188-192°C. A.E. Experimental: C, 63.9; H, 3.6. Calc. para C₇₂H₅₆Ag₂F₂P₄S₂: C, 63.5; H, 4.1 %; FAB+ m/z 1001 ([Ag(dppBz)₂]⁺, 45%), 553 ([Ag(dppBz)], 100); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3062 (CH ar), 1594 (CC ar_F), 1451vs (CC ar), 1055br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆), δ 7.6 – 7.5 (m, 10H), δ 7.4 – 7.3 (m, 10H) δ 7.2 – 7.0 (m, 32H). δ 6.8 (m, 4H).

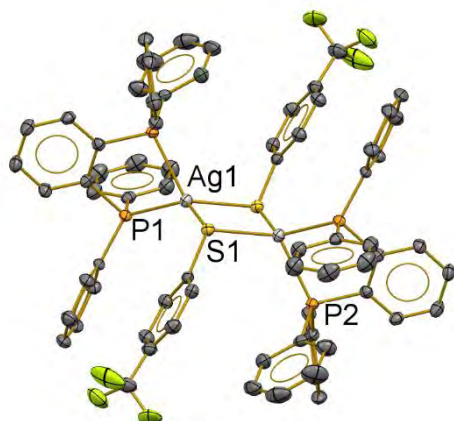
[Ag₂(SC₆H₄(CF₃)-2)₂(dppB)₂]



Átomos		Distancia	
Ag1	S1	2.5655(7)	
Ag1	S1'	2.5785(6)	
Ag1	P1	2.5166(6)	
Ag1	P2	2.5096(6)	
Átomos		Ángulo	
Ag1	S1	C1	105.03(8)
P2	Ag1	P1	79.88(2)
Ag1	S1'	C1	103.76(8)

Polvo blanco, (230 mg, 94 %) m.p. 134-136°C. A.E. Experimental: C, 60.9; H, 3.6. Calc. para C₇₄H₅₆Ag₂F₆P₄S₂: C, 60.8; H, 3.9 %; FAB+ m/z 1001 ([Ag(dppBz)₂]⁺, 77%), 553 ([Ag(dppBz)], 100); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3030 (CH ar), 1540 (CC ar_F), 1430vs (CC ar), 910br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.6 – 7.5 (m, 8H) δ 7.5 – 7.4 (m, 3H), δ 7.4 – 7.2 (m, 11H), δ 7.2 – 7.0 (m, 32H) δ 6.9 (m, 2H), ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-d₆) δ -60.4 (s, 6F); ³¹P RMN (122 MHz, DMSO-d₆) δ 1.1 (br, d, 246 Hz).

[Ag₂(SC₆H₄(CF₃)-4)₂(dppB)₂]



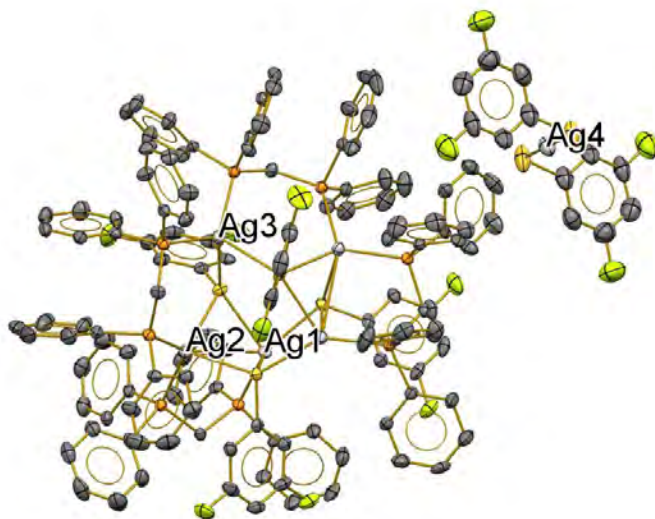
Átomos		Distancia	
Ag1	S1	2.5300(7)	
Ag1	S1'	2.6089(8)	
Ag1	P1	2.4927(7)	
Ag1	P2	2.5116(7)	
Átomos		Ángulo	
Ag1	S1	C1	116.45(8)
P2	Ag1	P1	81.69(2)
Ag1	S1'	C11	112.18(8)

Polvo blanco, (210 mg, 91 %) m.p. 141-145 °C. A.E. Experimental: C, 61.0; H, 3.8. Calc. para C₇₄H₅₆Ag₂F₆P₄S₂: C, 60.8; H, 3.9 %; FAB+ m/z 1001 ([Ag(dppBz)₂]⁺, 35%), 553 ([Ag(dppBz)], 100); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3042 (CH ar), 1545 (CC ar_F), 1432vs (CC ar), 925br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆), δ 7.7 – 7.6 (m, 4H), δ 7.6 – 7.5 (m, 12H) δ 7.4 – 7.3 (m, 8H). δ 7.3-7 (m, 32H). ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-d₆) δ -60.3 (s, 6F); ³¹P RMN (122 MHz, DMSO-d₆) δ -1.1 (br, d, 247 Hz).

Derivados de bis(difenilfosfino)metano (dppm)

[Ag₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(dppm)₂]

Polvo blanco, (174 mg, 70 %) m.p. 188-190d °C. A.E. Experimental: C, 59.0; H, 3.7. Calc. para C₃₁H₂₅Ag₂F₂P₂S: C, 58.4; H, 4.0 %; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3054 (CH ar), 2980 (CH), 1520 (CC ar_F), 1463vs (CC ar), 1105br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ 3.3 (s, 2H), 6.1 (s, 2H), 6.6 (s, 2H), 6.8 – 7.8 (m, 19H). ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-d₆) δ -118.1(s, br, 2F), -117.3(s, br, 2F), -100.7(s, br, 4F), -99.4(s, br, 4F). ³¹P RMN (122 MHz, DMSO-d₆) δ -2.3 (s, br).

[Ag₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(dppm)₂]

Átomos		Distancia	
Ag1	Ag2	3.1216(8)	
Ag2	S1	2.583(1)	
Ag2	P2	2.506(1)	
Ag3	P1	2.446(1)	
Ag3	S1	2.585(1)	
Ag4	S3	2.349(1)	
Átomos		Ángulo	
S1	Ag3	S1	83.44(6)
S2	Ag1	S2	104.18(4)
S3	Ag4	S3	180.00(2)

Polvo blanco, (154 mg, 62 %) m.p. 148-152d °C. A.E. Experimental: C, 59.2; H, 3.9. Calc. para C₃₁H₂₅AgF₂P₂S: C, 58.4; H, 4.0 %; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3065 (CH ar), 2986 (CH), 1514 (CC ar_F), 1425vs (CC ar), 1096br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 3.4 (s, 2H), 6.1 (t, 2H), 6.6 (t, 2H), 6.8 – 7.8 (m, 19H). ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-*d*₆) δ -125.3(s, br, 4F), -119.2(s, br, 8F). ³¹P RMN (122 MHz, DMSO-*d*₆) δ -3.1 (s,br).

[Ag₂(SC₆H₄F-2)₂(dppm)₂]

Polvo blanco, (169 mg, 68 %) m.p. 141-145d °C. A.E. Experimental: C, 60.4; H, 4.0. Calc. para C₃₁H₂₆AgFP₂S: C, 60.11; H, 4.2 %; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3072 (CH ar), 2986 (CH), 1514 (CC ar_F), 1425vs (CC ar), 1088br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 3.3 (s, br), 6.3 (s, br), 6.5 – 6.8 (m, br), 6.8 – 7.9 (m, br). ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-*d*₆) δ -105.4(s, br, 4F), -112.9(s, br, 8F). ³¹P RMN (122 MHz, DMSO-*d*₆) δ 1.5 (d,br).

[Ag₂(SC₆H₄F-3)₂(dppm)₂]

Polvo blanco, (176 mg, 71 %) m.p. 131-133d °C. A.E. Experimental: C, 59.8; H, 3.9. Calc. para C₃₁H₂₆AgFP₂S: C, 60.11; H, 4.2 %; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3066 (CH ar), 2967 (CH), 1516 (CC ar_F), 1401vs (CC ar), 1089br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) 3.3 (s, br), 6.4 (s, br), 6.6 (m, br), 6.8 – 7.8 (m, br), 7.9 (m, br). ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-*d*₆) δ -105.4(s, br, 4F), -112.9(s, br, 8F). ³¹P RMN (122 MHz, DMSO-*d*₆) δ 1.5 (d,br).

[Ag₂(SC₆H₄F-4)₂(dppm)₂]

Polvo blanco, (174 mg, 70 %) m.p. 141-145°C. A.E. Experimental: C, 60.1; H, 4.4. Calc. para C₃₁H₂₆AgFP₂S: C, 60.11; H, 4.2 %; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3054 (CH ar), 2980 (CH), 1520 (CC ar_F), 1463vs (CC ar), 1105br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ 3.3 (s, br), 6.3 (s, br), 6.5 – 6.8 (m, br), 6.8 – 7.9 (m, br). ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-d₆) δ -113.3(s, br, 4F), -114.9(s, br, 8F). ³¹P RMN (122 MHz, DMSO-d₆) δ 1.1 (d,br).

[Ag₂(SC₆H₄(CF₃)-2)₂(dppm)₂]

Polvo blanco, (201 mg, 80 %) m.p. 171-173d°C. A.E. Experimental: C, 57.6; H, 3.6. Calc. para C₃₂H₂₅AgF₃P₂S: C, 57.4; H, 3.9 %; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3041 (CH ar), 2981 (CH), 1531 (CC ar_F), 1461vs (CC ar), 965br (CF); δ ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) ¹H RMN (600 MHz, DMSO-d₆) δ 3.3 (s, br), 6.6(d, br), 6.5 – 6.8 (m, br), 6.8 – 7.9 (m, br). ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-d₆) δ -61.4(s, br). ³¹P RMN (122 MHz, DMSO-d₆) δ -2.3 (s,br).

8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Otero-de-la-Roza, A.; Mallory, J. D.; Johnson, E. R. Metallophilic Interactions from Dispersion-Corrected Density-Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (18), 18A504.
- (2) Brands, M. B.; Nitsch, J.; Guerra, C. F. Relevance of Orbital Interactions and Pauli Repulsion in the Metal–Metal Bond of Coinage Metals. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (5), 2603–2608.
- (3) Pyykkö, P. Theoretical Chemistry of Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (34), 4412–4456.
- (4) Schmidbaur, H. The Fascinating Implications of New Results in Gold Chemistry. *Gold Bull.* **1990**, *23* (1), 11–21.
- (5) Schmidbaur, H. Supramolecular Chemistry: Going for Gold. *Nature* **2001**, *413* (6851), 31–33.
- (6) Schmidbaur, H.; Cronje, S.; Djordjevic, B.; Schuster, O. Understanding Gold Chemistry through Relativity. *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 151–161.
- (7) Puddephatt, R. J. Gold. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Elsevier, 1982; Vol. 2, pp 765–821.
- (8) Schmidbaur, H.; Schier, A. A Briefing on Auophilicity. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1931.
- (9) Schmidbaur, H.; Schier, A. Argentophilic Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (3), 746–784.
- (10) Schmidbaur, H.; Dziwok, K.; Grohmann, A.; Müller, G. Further Evidence for Attractive Interactions between Gold(I) Centers in Binuclear Complexes. *Chem. Ber.* **1989**, *122* (5), 893–895.
- (11) Pyykkö, P. Relativity, Gold, Closed-Shell Interactions, and CsAu-NH₃. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (19), 3573–3578.
- (12) Bader, R. F. W. Atoms in Molecules. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9–15.
- (13) Deák, A.; Megyes, T.; Tárkányi, G.; Király, P.; Biczók, L.; Pálincás, G.; Stang, P. J. Synthesis and Solution- and Solid-State Characterization of Gold(I) Rings with Short Au···Au Interactions. Spontaneous Resolution of a Gold(I) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (39), 12668–12670.
- (14) Harwell, D. E.; Mortimer, M. D.; Knobler, C. B.; Anet, F. A. L.; Hawthorne, M. F. Auracarboranes with and without Au–Au Interactions: An Unusually Strong Auophilic Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (11), 2679–2685.
- (15) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. Highlights on the Recent Advances in Gold Chemistry--a Photophysical Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806–1813.

- (16) Yam, V. W.-W.; Au, V. K.-M.; Leung, S. Y.-L. Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d 8 and d 10 Transition Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7589–7728.
- (17) Carrara, S.; Aliprandi, A.; Hogan, C. F.; De Cola, L. Aggregation-Induced Electrochemiluminescence of Platinum(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (41), 14605–14610.
- (18) Wang, X.-P.; Hu, T.-P.; Sun, D. Luminescent Silver(I) Coordination Architectures Containing 2-Aminopyrimidyl Ligands. *CrystEngComm* **2015**, *17* (18), 3393–3417.
- (19) Jiang, Y.; Alvarez, S.; Hoffmann, R. Binuclear and Polymeric Gold(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (1), 749–757.
- (20) Pyykkö, P.; Zhao, Y. Ab Initio Calculations on the(ClAuPH₃)₂ Dimer with Relativistic Pseudopotential: Is the “Aurophilic Attraction” a Correlation Effect? *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30* (5), 604–605.
- (21) Brands, M. B.; Nitsch, J.; Guerra, C. F. Relevance of Orbital Interactions and Pauli Repulsion in the Metal–Metal Bond of Coinage Metals. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (5), 2603–2608.
- (22) Ziolo, R. F.; Lipton, S.; Dori, Z. The Photoluminescence of Phosphine Complexes of D10 Metals. *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1970**, No. 17, 1124–1125.
- (23) Yam, V. W.; Tao, C. Gold Luminescence. *Gold Sci. Appl.* **2010**, No. I, 19.
- (24) Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C. Luminescent Metal Complexes of d⁶, d⁸ and d¹⁰ Transition Metal Centres. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (42), 11579.
- (25) Feng, J.; Yao, L.; Zhang, J.; Mu, Y.; Chi, Z.; Su, C.-Y. A Luminescent Silver–phosphine Tetragonal Cage Based on Tetraphenylethylene. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (4), 1668–1673.
- (26) 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.
- (27) Segura, D. F.; Petrucci, J. F. D. S.; Cardoso, A. A.; Frem, R. C. G.; Netto, A. V. D. G.; Champness, N. R. A New Luminescent Silver-Based Probe for on/off Sulfide Determination. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *63*, 93–95.
- (28) He, X.; Yam, V. W.-W. Luminescent Gold(I) Complexes for Chemosensing. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (17–18), 2111–2123.
- (29) Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P.; Staples, R. J. Luminescence Studies of Gold(I) Thiolate Complexes. *Inorg. Chem.* **1996**, *34* (1), 6330–6336.
- (30) Osawa, M.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Hoshino, M. Photoluminescence Properties of TADF-Emitting Three-Coordinate Silver(I) Halide Complexes with Diphosphine Ligands: A Comparison Study with Copper(I) Complexes. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (37), 12446–12455.

- (31) Penfold, T. J.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. The Theory of Thermally Activated Delayed Fluorescence for Organic Light Emitting Diodes. *Chem. Commun. Chem. Commun* **2018**, 3926 (54), 3926–3935.
- (32) Rivera, G.; Bernès, S.; Torrens, H. Mono- and Bimetallic Platinum(II) and Palladium(II) Complexes Containing Fluorinated Benzothiolates. *Polyhedron* **2007**, 26 (15), 4276–4286.
- (33) Cervantes, R.; Tiburcio, J.; Torrens, H. Cis and Trans Influences on $[\text{Pt}(\text{SR}_F)(\text{Triphos})]^+$ Complexes ($\text{SR}_F = \text{Polyfluorobenzothiolate}$). *New J. Chem.* **2015**, 39 (1), 631–638.
- (34) Moreno-Alcántar, G.; Arroyo, M.; Bautista, J. L.; Bernès, S.; Esturau-Escofet, N.; Torrens, H. Polyfluorinated Mercury Thiolates. ^{199}Hg NMR Studies and the Crystal Structure of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2]$. *J. Fluor. Chem.* **2013**, 156, 61–65.
- (35) Arroyo, M.; Bernès, S.; Cerón, M.; Cortina, V.; Mendoza, C.; Torrens, H. Carbon-Fluorine Bond Cleavage in the Preparation of Osmium(III) and Osmium(IV) Fluorothiolate Complexes. Fluorine by Fluorine NMR-Assignment and Fluxional Processes. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (12), 4857–4867.
- (36) Xiao, H.; Weng, Y.-X.; Wong, W.-T.; Mak, T. C. W.; Che, C.-M. Structures and Luminescent Properties of Polynuclear Gold(I) Halides Containing Bridging Phosphine Ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1997**, 221–226.
- (37) Koshevoy, I. O.; Smirnova, E. S.; Haukka, M.; Laguna, A.; Chueca, J. C.; Pakkanen, T. A.; Tunik, S. P.; Ospino, I.; Crespo, O. Synthesis, Structural Characterization, Photophysical Properties and Theoretical Analysis of Gold(i) Thiolate-Phosphine Complexes. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (28), 7412.
- (38) Tiekink, E. R. T.; Kang, J.-G. Luminescence Properties of Phosphinegold(I) Halides and Thiolates. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253 (11–12), 1627–1648.
- (39) Ho, S. Y.; Cheng, E. C.-C.; Tiekink, E. R. T.; Yam, V. W.-W. Luminescent Phosphine Gold(I) Thiolates: Correlation between Crystal Structure and Photoluminescent Properties in $[\text{R}_3\text{PAu}\{\text{SC}(\text{OMe})\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}\}]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Cy}, \text{Ph}$) and $[(\text{Ph}_2\text{P-R-PPh}_2)\{\text{AuSC}(\text{OMe})\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}\}_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_4, \text{Fc}$). *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (20), 8165–8174.
- (40) Onaka, S.; Yaguchi, M.; Yamauchi, R.; Ozeki, T.; Ito, M.; Sunahara, T.; Sugiura, Y.; Shiotsuka, M.; Nunokawa, K.; Horibe, M.; et al. The Effect of Carbon Chain Length of the Diphosphine Ligand on the Auophilic Interaction. Synthesis and X-Ray Structural Study for a Series of Au(I) Compounds with $\text{Ph}_2\text{P-R-PPh}_2$ and $\text{S-(CH}_2)_n\text{-Py}$ Ligands. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (1), 57–68.
- (41) Bardají, M.; Calhorda, M. J.; Costa, P. J.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Reyes Pérez, M.; Villacampa, M. D. Synthesis, Structural Characterization, and Theoretical Studies of Gold(I) and Gold(I)–Gold(III) Thiolate Complexes: Quenching of Gold(I) Thiolate Luminescence. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (3), 1059–1068.
- (42) 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. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (3), 589–596.
- (43) Han, S.; Yoon, Y. Y.; Jung, O.-S.; Lee, Y.-A. Luminescence On–off Switching via Reversible Interconversion between Inter- and Intramolecular Auophilic Interactions. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (38).
- (44) Onaka, S.; Katsukawa, Y.; Shiotsuka, M.; Kanegawa, O.; Yamashita, M. Synthesis, X-Ray Molecular Structure Analysis, and Study on Ligand Scrambling Reactions of New Thiolatogold(I) Complexes with Various Phosphines. *Inorganica Chim. Acta* **2001**, 312 (1–2), 100–110.
- (45) Schwerdtfeger, P.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M. Theoretical Studies on the Photochemistry of the Cis-to-Trans Conversion in Dinuclear Gold Halide Bis(Diphenylphosphino)Ethylene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (26), 6587–6597.
- (46) Foley, J. B.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M. An Unprecedented Photochemical Cis to Trans Isomerization of Dinuclear Gold(I) Bis(Diphenylphosphino)Ethylene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (37), 9596–9597.
- (47) Foley, J. B.; Herring, A.; Li, B.; Dikarev, E. V. Photochemical Reactivity of Two Gold(I) Dinuclear Complexes, Cis/Trans-(AupNBT)₂dppee: Isomerization for the Cis-(AupNBT)₂dppee Isomer, Radical Substitution for Trans-(AupNBT)₂dppee. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, 392, 300–310.
- (48) Bardají, M.; Teresa de la Cruz, M.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Martínez, J.; Dolores Villacampa, M. Luminescent Dinuclear Gold Complexes of Bis(Diphenylphosphano)Acetylene. *Inorganica Chim. Acta* **2005**, 358 (5), 1365–1372.
- (49) Meijboom, R.; Bowen, R. J.; Berners-Price, S. J. Coordination Complexes of Silver(I) with Tertiary Phosphine and Related Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253 (3–4), 325–342.
- (50) Franzoni, D.; Pelizzi, G.; Predieri, G.; Tarasconi, P.; Vitali, F.; Pelizzi, C. Synthesis and Structural Studies on Silver–tin Complex Salts with Bis(Diphenylarsino)Methane and Bis(Diphenylphosphino)Methane. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1989**, No. 2, 247–252.
- (51) Krishna, H.; Krishnamurthy, S. S.; Nethaji, M. An Unexpected Entry into the Silver(I) Chemistry of Diphosphazane Ligands: Crystal and Molecular Structures of $[\text{Ag}\{\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pri})\text{PPh}_2\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_2$, $[\text{Ag}\{\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pri})\text{PPh}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)\}_2]\text{PF}_6$, and $[\text{Ag}_3(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2\}_3]\text{PF}_6$ (R=H, Pri). *Polyhedron* **2006**, 25 (16), 3189–3200.
- (52) Nicola, C. Di; Effendy; Fazaroh, F.; Pettinari, C.; Skelton, B. W.; Somers, N.; White, A. H. Structural Characterization of 1:1 Adducts of Silver(I) (Pseudo-) Halides (AgX, X=NCO, Cl, Br, I) with $\text{Ph}_2\text{E}(\text{CH}_2)\text{EPh}_2$ (E=P, As) ('dp(p/a)m') and 4:3 Adducts of Copper(I) Halide (CuX, X=Cl, Br, I), Containing Trinuclear Cations, of the Form $[\text{X}_2\text{Ag}_3(\text{dppm})_3]\text{X}$. *Inorganica Chim. Acta* **2005**, 358 (3), 720–734.

- (53) Kaltzoglou, A.; Cox, P. J.; Aslanidis, P. Silver(I) Bromide Complexes of the Rigid Diphosphanes 1,2-Bis(Diphenylphosphano)Benzene (dppbz) and 4,5-Bis(Diphenylphosphano)-9,9-Dimethyl-Xanthene (Xantphos): Crystal Structures of [Ag(M₂-Br)(dppbz)]₂, [AgBr(Xantphos)] and [AgBr(Xantphos)(Py₂SH)]. *Polyhedron* **2007**, *26* (8), 1634–1642.
- (54) Cozzi, F.; Bacchi, S.; Filippini, G.; Pilati, T.; Gavezzotti, A. Competition between Hydrogen Bonding and Arene–perfluoroarene Stacking. X-Ray Diffraction and Molecular Simulation on 5,6,7,8-Tetrafluoro-2-Naphthoic Acid and 5,6,7,8-Tetrafluoro-2-Naphthamide Crystals. *CrystEngComm* **2009**, *11* (6), 1122.
- (55) Dikundwar, A. G.; Sathishkumar, R.; Guru Row, T. N. Fluorine Prefers Hydrogen Bonds over Halogen Bonds! Insights from Crystal Structures of Some Halofluorobenzenes. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (9), 609–624.
- (56) Tiekink, E. R. T. Supramolecular Assembly Based on “Emerging” Intermolecular Interactions of Particular Interest to Coordination Chemists. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *345*, 209–228.
- (57) Carvajal, M. A.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. Choice of Coordination Number in d 10 Complexes of Group 11 Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (5), 1465–1477.
- (58) 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.
- (59) Zou, T.; Lum, C. T.; Lok, C.-N.; Zhang, J.-J.; Che, C.-M. Chemical Biology of Anticancer Gold(III) and Gold(I) Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (24), 8786–8801.
- (60) Schmidbaur, H.; Schier, A. Auophilic Interactions as a Subject of Current Research: An up-Date. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (1), 370–412.
- (61) Ma, Y.; Zhou, X.; Shen, J.; Chao, H.-Y.; Che, C.-M. Triplet Luminescent Dinuclear-Gold(I) Complex-Based Light-Emitting Diodes with Low Turn-on Voltage Endothermic Energy Transfer: A Mechanism for Generating Very Efficient High-Energy Phosphorescent Emission in Organic Materials Triplet Luminescent Dinuclear-Gold " I... Complex-Based Light-Emitting Diodes with Low Turn-on Voltage. *Cit. Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett. J. Appl. Phys. Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (10), 1361–2422.
- (62) Clark, D. T.; Murrell, J. N.; Tedder, J. M. 234. The Magnitudes and Signs of the Inductive and Mesomeric Effects of the Halogens. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1250.
- (63) 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). *Dalton Trans.* **2017**, *46* (37), 12456–12465.
- (64) Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P.; Staples, R. J. Luminescence Studies of Gold(I) Thiolate Complexes. *Inorg. Chem* **1995**, *34*, 6330–6336.

- (65) Guidez, E. B.; Aikens, C. M. Time-Dependent Density Functional Theory Study of the Luminescence Properties of Gold Phosphine Thiolate Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (14), 3337–3347.
- (66) Matsumoto, K.; Shindo, T.; Mukasa, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. Luminescent Mononuclear Ag(I)-Bis(Diphosphine) Complexes: Correlation between the Photophysics and the Structures of Mononuclear Ag(I)- Bis(diphosphine) Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (3), 805–814.
- (67) Bardaji, M.; Laguna, A.; Vicente, J.; Zaragoza-csic, U. De; Zaragoza, E.-; Jones, P. G. Synthesis of Luminescent Gold (I) and Gold (III) Complexes with a Triphosphine Ligand. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (I), 2675–2681.
- (68) Wu, M.-M.; Qin, Y.-H. Tris[μ -Bis(Diphenylphosphino)Methane- $\kappa^2 P:P'$]Di- μ_3 -Chloro-Trisilver(I) Hexafluoroantimonate Dichloromethane Disolvate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2004**, *60* (8), m1185–m1186.
- (69) Wetzel, R. B.; Kenyon, G. L. Applicability of the Karplus Relation to $^{31}\text{PCC}^{13}\text{C}$ Coupling Constants. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, *0* (8), 287.
- (70) Romo-Islas, G.; Moreno-Alcántar, G. Isomerización En Compuestos de Coordinación de Oro(I) Con 1,2-Bisdifenilfosfino Etileno y Ligantes Fluoroazufrados, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- (71) Delgadillo-Ruíz, R.; Moreno-Alcántar, G. Síntesis y Caracterización de Compuestos de Coordinación de Oro(I) Con Bis(Difenilfosfino)Acetileno y Ligantes Fluoroazufrados., Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- (72) Wojciechowski, P. Theoretical Anharmonic Raman and Infrared Spectra with Vibrational Assignments and NBO Analysis for 2,3,4,5,6-Pentafluoroaniline. *J. Fluor. Chem.* **2013**, *154*, 7–15.
- (73) Lenthe, E. Van; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic Regular Two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (6), 4597–4610.
- (74) van Wüllen, C. Approximation : Method , Application to Coinage Metal Diatomics ., *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (2), 392–399.
- (75) Levy, M.; Perdew, J. P. Success of Quantum Mechanical Approximations for Molecular Geometries and Electron–nuclear Attraction Expectation Values: Gift of the Coulomb Potential? *J. Chem. Phys.* **1986**, *84* (8), 4519–4523.
- (76) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (77) Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (6), 908–919.
- (78) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465.
- (79) Neese, F. The ORCA Program System. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*

2012, 2 (1), 73–78.

- (80) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0 – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41 (2), 466–470.
- (81) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian Inc.* **2009**.
- (82) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (25), 10024–10035.

- ANEXOS
- ARTÍCULOS PUBLICADOS



NJC

LETTER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *New J. Chem.*, 2016, 40, 6577

Received (in Victoria, Australia) 29th March 2016, Accepted 21st June 2016

DOI: 10.1039/c6nj00984k

www.rsc.org/njc

Luminescent diphosphine fluorophenylthiolate silver(I) compounds that exhibit argentophilic interactions†

Guillermo Moreno-Alcántar, Antonio Nácar-Anaya, Marcos Flores-Álamo and Hugo Torrens*

New luminescent discrete diphosphine fluorothiolate silver(I) compounds are presented. In these compounds, slight variations in the fluorophenylthiolate ligand structure, which change the fluorine atom position, induce a change in the observed crystal structures, giving rise to argentophilic interactions as well as different conformations and shifting the luminescence emission maxima.

Luminescent materials have attracted increased attention over the past few decades due to their various applications in photochemical medicine, sensors and optoelectronic materials. Luminescent coordination compounds are promising materials in these areas. In particular, developments in gold compounds luminescence research can be extended to other coinage metals, such as silver, and most reports on silver luminescent compounds have focused on clusters, polymeric or heterometallic compounds.^{1–8}

For gold compounds, several studies show that aurophilic interactions and the nature of ligands play a central role in the materials' luminescent properties.^{9–12} However, few reports have investigated a similar effect of the ligand nature and argentophilic interactions (which are Ag–Ag contacts shorter than 3.44 Å^{13,14}) for silver luminescence.^{15,16} Reports on Ag(I) molecular thiolate compounds are scarce, and luminescence studies thereon are notably limited. Silver compounds luminescence is frequently associated with metal-centred transition;¹⁷ recently, MLCT was assigned as the luminescence origin in silver thione mononuclear compounds.¹⁸ The luminescence properties of binuclear Ag(I) complexes and the effect of argentophilic interactions as well as ligand properties on the luminescence properties have been far less explored. In this work, we highlight the

importance of the thiolate ligand nature for the emission energy that supports a ligand-related transfer as the luminescence source.

To explore the role of ligands in silver luminescence, four diphosphine fluorophenylthiolate silver complexes were synthesized using two geometrically comparable diphosphines (1,2-bis(diphenylphosphine)benzene (dppBz): **1**) and 1,2-*cis*-bis(diphenylphosphine)ethylene (dppE: **2**) and two difluorophenylthiolate ligands (3,4-difluoro-phenylthiolate (3,4-dfpt: **A**) and 3,5-difluoro-phenylthiolate (3,5-dfpt: **B**) (Table 1 and Scheme 1).

These compounds were obtained by coordinating the appropriate silver(I) thiolate with the corresponding phosphine. The reactions occurred in dichloromethane at room temperature. The initial insoluble silver thiolate suspension dissolved when a phosphine solution was slowly added under agitation. Suitable crystals for X-ray diffraction study were obtained by slowly diffusing ether in a dichloromethane solution of the silver complexes.

As shown in their crystal structures,[‡] all four synthesized compounds displayed dimeric arrangements with thiolate ligands bridging the two silver centres. The compounds exhibited distorted tetracoordinated silver atoms with geometries in between tetrahedral and trigonal pyramidal according with L. Yang *et al.*¹⁹ geometry indexes (Table 2). This kind of geometry is common in silver compounds with luminescent properties.^{16,17}

Compound **1A** (Fig. 1, left) shows a planar Ag₂S₂ rhomboidal centre with slightly different Ag–S distances at 2.546(1) Å and 2.6437(8) Å; the fluorophenyl groups exhibit an *anti* conformation with respect to each other, and a weak argentophilic contact was observed ($d_{\text{Ag–Ag}} = 3.4356(6)$ Å). The sulfur geometry is distorted

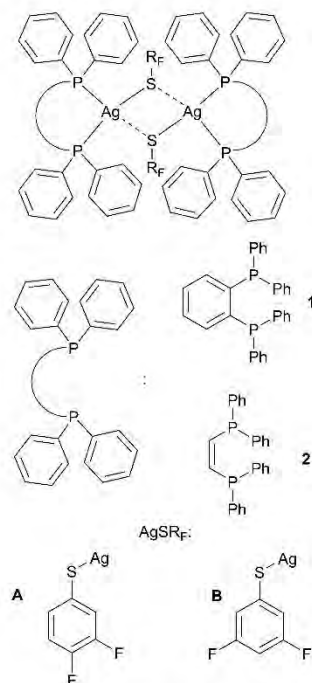
Table 1 Studied compounds. Using dppBz (**1**), dppE (**2**), 3,4-dfpt (**A**) and 3,5-dfpt (**B**). The observed Ag–Ag distances and emission maxima are shown

Compound	Label	$d_{\text{Ag–Ag}}$ (Å)	λ_{max} (nm)
[Ag ₂ (μ-3,4-dfpt) ₂ (dppBz) ₂]	1A	3.4356(6)	481
[Ag ₂ (μ-3,5-dfpt) ₂ (dppBz) ₂]	1B	3.1891(5)	491
[Ag ₂ (μ-3,4-dfpt) ₂ (dppE) ₂]	2A	3.0709(5)	514
[Ag ₂ (μ-3,5-dfpt) ₂ (dppE) ₂]	2B	3.1330(4)	523

División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM,

Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico. E-mail: torrens@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available: Further experimental information and structural results. Full experimental, crystallographic and computational details for **1A**, **1B**, **2A** and **2B**. CCDC 1454819–1454822. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6nj00984k



Scheme 1 General structure of compounds with diphosphine (**1** and **2**) and thiolate (**A** and **B**) ligands.

Table 2 Bigger angles (α , β) and calculated τ_4 geometry indexes

	1A	2A (Ag1/Ag2)	1B (Ag1/Ag2)	2B
α , β	129.89, 116.46	124.92, 122.12/123.45, 122.24	121.7, 120.5/120.5, 115.9	123.51, 121.34
τ_4	0.81	0.80/0.81	0.83/0.87	0.82

because the Ag–S–Ag angle is $82.89(3)^\circ$, which is far from the expected 109° for tetrahedral geometry and similar to square geometry in the Ag–S–Ag plane.

Compound **2B** (Fig. 1, right) exhibits a similar structure, where the Ag–S distances are 2.5634(4) Å and 2.6284(6) Å, and a similar conformation to compound **1A**. In this case, an argentophilic interaction with $d_{\text{Ag–Ag}} = 3.1330(4)$ Å is shown. Consequently, the sulfur tetrahedral geometry was strongly modified, and the Ag–S–Ag angle is $74.22(1)^\circ$.

Compound **1B** (Fig. 2, left) shows a different conformation with the fluorinated rings in *syn* positions relative to each other. This conformation yields a loss of planarity at the Ag_2S_2 centre, which is distorted (29.01°) with a contribution from an intramolecular argentophilic ($d_{\text{Ag–Ag}} = 3.1891(5)$ Å) contact. In this case, the Ag–S distances were not significantly modified by the conformational change but differ slightly at 2.5699(6) Å,



Fig. 1 Analogue crystal structures of compounds **1A** (left) and **2B** (right), which show a rhomboidal planar Ag_2S_2 centre and *anti* conformations at the fluorinated rings; argentophilic contacts are present. Code Ag: grey balls; F: green balls; S: yellow balls; P: orange sticks; and C: grey sticks. The H atoms were omitted for clarity and radii are arbitrary assigned see ESI† for ellipsoids.

2.5768(7) Å, 2.5811(7) Å and 2.5973(6) Å. The sulfur geometry was also distorted with a $76.22(2)^\circ$ Ag–S–Ag angle.

Compound **2A** (Fig. 2, right) exhibits a *syn* conformation, and the loss of planarity at the Ag_2S_2 centre is *ca.* 13° with the shortest argentophilic (Ag–Ag) contact in this series at $d_{\text{Ag–Ag}} = 3.0709(5)$ Å. In this compound, the largest sulfur geometry distortion featured a $72.54(2)^\circ$ Ag–S–Ag angle; the Ag–S distances differ slightly at 2.5609(6) Å, 2.5521(8) Å, 2.6374(7) Å and 2.5783(8) Å.

All four compounds were luminescent under UV light in the solid state at room temperature, and the emission spectra are shown in Fig. 3. The emission maxima clearly depend on the thiolate ligand used; 3,4-dfbt(**A**) gave the most energetic emission for both phosphine ligands, wherein the position of one fluorine in the thiolate ring changed from 4 to 5, which affected the maxima emission value with an approximately 10 nm shift. Furthermore, dppBz induced a blue-shifted emission relative to dppE. The compound conformation does not seem to influence the emission energy.

Because the emission response of a bulky powder is not necessarily linked to the observed structural characteristics in

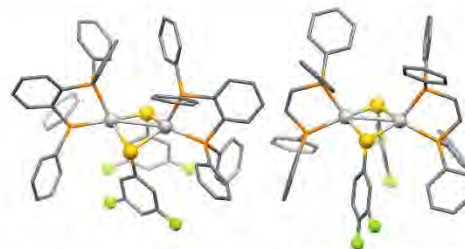


Fig. 2 Crystal structures of compounds **1B** (left) and **2A** (right), which show rhomboidal non-planar Ag_2S_2 and *syn* conformations at the fluorinated rings; the argentophilic interactions show $d_{\text{Ag–Ag}} = 3.1891(5)$ Å and 3.0709(5) Å. Code Ag: grey balls; F: green balls; S: yellow balls; P: orange sticks; and C: grey sticks. The H atoms were omitted for clarity and radii are arbitrary assigned see ESI† for ellipsoids.

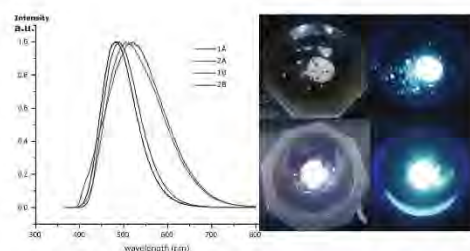


Fig. 3 Left: RT. solid-state normalized emission spectra for four compounds with $\lambda_{exc} = 310$ nm. Arbitrary units were used for the y-axis. Right: Visible luminescence of compounds **1A** (top) and **1B** (down) under a 365 nm UV lamp.

monocrystal X-ray diffraction, we obtained X-ray powder diffraction, which supports the sample phase purity and from which we assume that the powders of each compound feature an identical composition to the crystal.

Previously, IL and MLCT, which include phosphine, were assigned as emission sources in $[\text{Ag}(\text{dppBz})_2]\text{NO}_3$ with a $\lambda_{max} = 445$ nm in the solid state, with a strong contribution of distorted planar silver excited states.¹⁶ In contrast, when one of the ligands was a thiolate, we observed an important red-shifted emission, which indicates relevant participation of this ligand in the emission behaviour. More surprisingly, relatively small changes in the fluorinated ligand exhibit tangible effects on the emission. Thus, we assume that either LMCT or MLCT modified by the thiolate ligand is the luminescence source for this type of compounds, this results are in agree with those reported for $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{dppBz})_2]$ structural analogues (X = Cl, Br, I) were (M + X)LCT was assigned as luminescence source.²⁰ No relationship was observed between the argentophilic distance and the emission or with the conformational arrangement. Detailed studies on this series of compounds will provide us in better understanding the nature of silver emission, and using this type of ligand will aid us in tuning the emitted light characteristics.

Compounds **1A**, **1B**, **2A** and **2B** were synthesized by adding the corresponding equimolecular amounts of phosphine ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{PPh})_2$, 1,2 *ca.* 446.5 mg, 1 mmol or $\text{Ph}_2\text{PCHCHPPh}_2$, *ca.* 396.4 mg, 1 mmol) in 25 mL of CH_2Cl_2 to the corresponding suspension of silver fluorothiolate $\text{Ag}(\text{SR}_f)$ ($\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4 or $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,5 *ca.* 253 mg, 1 mmol) in 25 mL of CH_2Cl_2 . The suspension turns into a clear colourless solution that was stirred 24 hours at room temperature. The mixture was then reduced to 5 mL and *ca.* 15 mL of hexane were added to precipitate a white crystalline solid formulated as $[\text{Ag}_2(\text{SR}_f)_2(\text{pp})_2]$. Yields: **1A**: 81%, **1B**: 83%, **2A**: 78%, **2B**: 79%.

We acknowledge financial support from DGAPA-UNAM IN202314 and CONACYT-Mexico CB-2012/177498 and doctoral fellowship 391824 for G. Moreno-Alcántar.

Notes and references

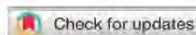
‡ Structures of **1A** and **2A** have been studied at 298 K, those of **1B** and **2B** have been studied at 130 K, not systematic effect was observed over distances nor conformation of the products.

- V. W. W. Yam and K. M. C. Wong, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11579–11592.
- Y.-Z. Cui, Y. Yuan, Z.-F. Li, M. Liu, Q.-H. Jin, N. Jiang, L.-N. Cui and S. Gao, *Polyhedron*, 2016, **112**, 118–129.
- C. Hemmert and H. Gornitzka, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 440–447.
- O. Moudam, N. Bristow, S.-W. Chang, M. Horie and J. Kettle, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 12397–12402.
- X.-P. Wang, T.-P. Hu and D. Sun, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3393–3417.
- J. Feng, L. Yao, J. Zhang, Y. Mu, Z. Chi and C.-Y. Su, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 1668–1673.
- T. Wagner, A. Pöthig, H. M. S. Augenstein, T. D. Schmidt, M. Kaposi, E. Herdtweck, W. Brütting, W. A. Herrmann and F. E. Kühn, *Organometallics*, 2015, **34**, 1522–1529.
- D. F. Segura, J. F. D. S. Petrucci, A. A. Cardoso, R. C. G. Frem, A. V. D. G. Netto and N. R. Champness, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **63**, 93–95.
- H. Schmidbaur and A. Schier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 746–784.
- H. Schmidbaur and A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 370–412.
- V. W. W. Yam and C. Tao, *Gold: Science and Applications*, ed. C. Corti and R. Holliday, CRC Press, 2009.
- Modern Supramolecular Gold Chemistry*, ed. A. Laguna, Wiley & Sons, 2008.
- A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441–451.
- A. Santiago, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8617–8636.
- C. M. Che, M. Tse, C. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips and K.-H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2464–2468.
- K. Matsumoto, T. Shindo, N. Mukasa, T. Tsukuda and T. Tsubomura, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 805–814.
- V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au and S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7589–7728.
- P. A. Papanikolaou, A. G. Papadopoulos, E. G. Andreadou, A. Hatzidimitriou, P. J. Cox, A. Pantazaki and P. Aslanidis, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 4830–4844.
- L. Yang, D. R. Powell and R. P. Houser, *Dalton Trans.*, 2007, 955–964.
- A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1992–2001.



NJC

LETTER

View Article Online
www.rsc.org/njcCite this: *New J. Chem.*, 2017, 41, 10537Received 20th June 2017,
Accepted 31st August 2017

DOI: 10.1039/c7nj02202f

rsc.li/njc

We synthesised and characterised two new BIPHEP-bridged digold(ii) perfluorothioliates. Experimental and theoretical analyses through the Quantum Theory of Atoms in Molecules revealed that the long-range inductive effects are larger for CF₃ than they are for F. Moreover, the aurophilic interaction and F–Au contacts were qualified mostly as covalent and closed-shell type respectively.

Gold(ii) coordination compounds are versatile and selective catalysts for a growing number of synthetic transformations.^{1–4} Gold complexes have also drawn considerable attention due to their unique photophysical properties.^{5–7} These characteristics of gold derivatives are closely related to the electronic environment surrounding the Au centre(s).^{1,8,9} The prevailing assumption in organometallic chemistry is that the interaction of a substrate with a catalytic centre is a combination of electrostatic, inductive, resonance and steric contributions. On the other hand, stereospecific selectivity is a considerable challenge in modern catalysis. One strategy frequently used to bestow chirality upon reacting systems is to choose ligands with axial chirality such as tropos ligands. For example, BIPHEP (2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl) is one of the most commonly used chiral diphosphines.^{10,11} In addition, fluorination of organic moieties is an extended strategy that modifies the molecular electronic distribution and therefore the reactivity of molecules.^{12–14} A better understanding about how the inductive effect of fluorine propagates in Au complexes would be a significant contribution to the set of tools available in the design of new luminescent or catalytic materials based on gold.

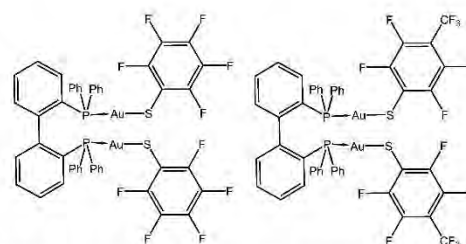
^a School of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510, Mexico City, Mexico.
E-mail: lgma@comunidad.unam.mx, torrens@unam.mx

^b Department of Analytical and Physical Chemistry, University of Oviedo, E-33006, Julián Clavería, 8, 33006, Oviedo, Spain

^c Institute of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510, Mexico City, Mexico
† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental and computational details. CCDC 1545829 and 1545830. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7nj02202f

Structural effects of trifluoromethylation and fluorination in gold(ii) BIPHEP fluorothioliates†

Guillermo Moreno-Alcántar,^a José Manuel Guevara-Vela,^b Rafael Delgadillo-Ruiz,^a Tomás Rocha-Rinza,^b Ángel Martín Pendás,^b Marcos Flores-Álamo^a and Hugo Torrens^{a*}



Scheme 1 Structures of the studied gold(ii) compounds.

We studied herein the changes in the electronic environment around gold centres on account of the replacement of a fluorine atom in a perfluorinated thiolate ligand –CF₃ group *via* the difference in their corresponding inductive effects. For this purpose, we synthesised the coordination compounds [Au₂(SR_F)₂(μ-BIPHEP)] with SR_F = SC₆F₅ (**1**) and SC₆F₄(CF₃)-4 (**2**) as shown in Scheme 1. Fluorination changes in the fluorothioliolate ligands can potentially distort the molecular electronic environment of gold centres by altering the electron density flow to the metal. In other words, the amount and position of the fluorine substituents can influence their overall inductive effect on the Au atoms.¹⁵ To examine these effects on the gold centres, we performed electronic structure calculations of the studied systems to later carry out the topological analysis of the electron density in agreement with the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)¹⁶ and the Non-Covalent Interaction (NCI) Index.^{17,18}

Crystals appropriate for X-ray diffraction analysis for systems **1** and **2** were obtained by slow evaporation of concentrated CH₂Cl₂/CH₃CN 1 : 1 solutions at room temperature (293–298 K). The corresponding experimental molecular structures are shown in Fig. 1. The geometries of the two compounds are very similar, with the observed gold coordination being almost linear in both compounds. There are, however, noticeable differences between compounds **1** and **2**: for example, (i) the length of the Au–Au bond, (ii) the distance between the fluorine in the *ortho* position

Letter

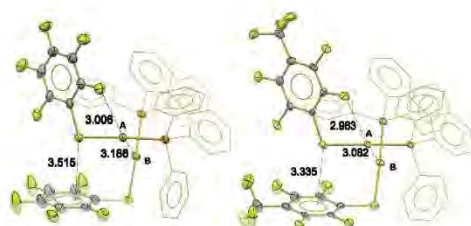


Fig. 1 ORTEP representation of the X-ray diffraction structures for **1** (left) and **2** (right) along with some selected intramolecular distances. BIPHEP phenyl rings are displayed as wireframes and H atoms are omitted for clarity. The colour scheme used is as follows: Au, golden; F, green; S, yellow; P, orange and C, grey.

of the thiolate ring and one of the Au atoms and (iii) the separation between the sulphur atom and the nearby thiolate ring. All of these geometrical parameters are smaller in **2** as compared with those in **1**. In a sense, compound **2** is appreciably more "compact" than complex **1**.

Another feature of the experimental structures of **1** and **2** is the inequivalence between the two Au atoms in the same molecule. One of them, labelled A in Fig. 1, is closer to an *ortho*-fluorine from the thiophenyl group, while the other (B) has no contact with any F atom. From now on, we denote by S_X and P_X the sulphur and phosphorus atoms bonded directly to atom X, with X being equal to A or B. Table 1 shows some selected bond lengths in compounds **1** and **2**. The differences in Au-P and Au-S bond distances are rather small. Overall, bond lengths are almost identical for covalent interactions in both compounds.

In contrast, the differences between these two complexes become more pronounced when we consider their weak intramolecular contacts. The Au-Au, Au-F and $S-\pi_{\text{phenyl}}$ interactions are similarly affected by the substitution of -F by $-\text{CF}_3$ in the thiolate ring. In every case, the observed distances are smaller in the $p\text{-CF}_3$ substituted thiolate. These interactions in adducts **1** and **2** are examined below.

In both molecules, the $S-\pi_{\text{phenyl}}$ distances (Fig. 1) are shorter than the sum of the van der Waals radii of C and S ($\sum r_{\text{vdW}} = 3.66 \text{ \AA}^{19,20}$), a condition which indicates the occurrence of a weak interaction. These contacts might have an important influence in the form of the examined molecules as they occur in many structures of the CSD,²¹ of which five are gold compounds.^{22–26} The hapticity of these contacts is close to three. $S-\pi_{\text{phenyl}}$ interactions have an important effect on the conformation of the

investigated molecules but it is hard to estimate their importance because they are cooperative with the aurophilic interaction. We also noted that the distances associated with these contacts are reduced as a consequence of the $p\text{-F}$ to $p\text{-CF}_3$ substitution.

The distance between the fluorine in the *ortho* position of the thiolate ring and the A gold atom is short as well, and it is smaller than the sum of the van der Waals radii of Au and F ($\sum r_{\text{vdW}} = 3.13 \text{ \AA}$) in molecules **1** and **2** (3.006 Å and 2.963 Å respectively). Although fluorine is a hard base and gold is a soft acid, and therefore, its interaction is in principle unexpected, there are hundreds of Au-F vdW interactions in Au complexes with C-F bonds.²¹ This recurrent interaction has not been theoretically examined until now. Additionally, compound **2** presents also intermolecular Au-F contacts which can be found at larger separation distances (3.558 Å). Fig. 2 displays a lateral view of the NCI isosurfaces surrounding the $S_X\text{-Au}_X\text{-P}_X$ region for compound **1**. Green surfaces reveal weak interactions among A with its surrounding fluorine and hydrogen atoms. There is an interaction between gold A and one of the hydrogens in the phosphine group which might be characterised as an agostic interaction on account of its geometrical and electronic parameters, *i.e.* an electronic rich metal centre interacting with a hydrogen atom.²⁷ We found no bond path between the involved H and Au atoms. This result suggests that the existence of a bond path is not a necessary condition for the attainment of an agostic interaction in the same sense in which it is not a requirement for the existence of an H-bond;²⁸ this is a new finding that could be helpful in the characterization of Au-H interactions, which is consistent with the previously stated existence of bond paths for agostic Au-H contacts.²⁹ We checked the availability of conformations in which the sterical hindrance of the Au-F and Au-H is noticeably decreased. The results indicate that neither the Au-F nor the Au-H interactions occur due to geometrical constraints, but instead they are indeed favoured in the observed structures.

The Au-F interactions in these types of compounds have barely been studied. QTAIM analyses provide valuable insights into these contacts. The values of (i) the electron density at the

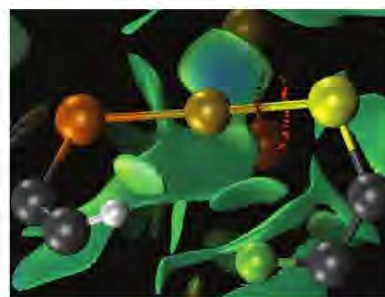


Fig. 2 NCI isosurfaces showing the Au-F, Au-H, and F-H non-covalent interactions in $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-BIPHEP})]$ **1**. The isosurface value is $s = 0.5 \text{ a.u.}$ with $\rho \leq 0.015 \text{ a.u.}$ Only the relevant atoms for these contacts are shown. The colour scheme is the same as that used in Fig. 1.

Table 1 Distances (Å) between selected pairs of atoms for molecules **1** and **2**

Distance	Compound 1	Compound 2
Au _A -P _A	2.2566(17)	2.2559(17)
Au _B -P _B	2.2607(17)	2.2601(16)
Au _A -S _A	2.3054(18)	2.3033(17)
Au _B -S _B	2.3183(17)	2.3205(17)
Au _A -Au _B	3.1862(5)	3.0823(5)
Au _A -F	3.006(4)	2.963(4)

corresponding Bond Critical Point (BCP), $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$,¹⁶ a qualitative descriptor of bond strength, and (ii) the Laplacian of the charge distribution ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$)¹⁶ are small. On the other hand, the energy density at the BCP is predominantly kinetic. These features of the electronic density distribution are indicative of a closed shell contact. The associated delocalisation index (DI), which is a measure of the number of electrons shared between two atoms, is small (<0.1 a.u.) corresponding to a weak interaction.³⁰ The Au–F contacts are only observed for atom A in both compounds. Thus, we can evaluate the influence of the fluorine contact on gold by comparing the interactions held by centres A and B. Indeed, the gold atom that interacts with fluorine, A, shows no charge, while that with no interaction, B, is slightly negative (-0.03 and -0.02 a.u. for systems 1 and 2 respectively). Moreover, the fluorine atom bonded to Au is moderately more negative (-0.62 a.u. in adduct 1 and -0.63 a.u. in complex 2) than their non-interacting counterparts at the *ortho* position of the thiolate rings (-0.60 a.u. in both compounds). The Au and F charges could indicate certain charge transfer from gold to fluorine through the observed interaction. Although these charge donations might seem small, the transfer of centesimals of atomic units of charge can have significant consequences. For example, there is a transfer of 0.01 to 0.03 a.u. from the Hydrogen Bond (HB) acceptor to the HB donor. This transference of charge is related to HB cooperative effects in small water clusters.³¹ Finally, we indicate that a charge transfer of 0.01 a.u. is associated with a change of roughly 0.1 atomic unit of energy, *i.e.*, 6 kcal mol⁻¹, which is by no means negligible in the context of non-covalent interactions.³²

Similarly to the C–S and Au–F interactions discussed above, Au–Au distances in the studied compounds are smaller than the sum of their van der Waals radii. This feature has repeatedly been used as an indicator of aurophilic contacts.^{33,34} Notwithstanding the occurrence of several van der Waals interactions in the examined complexes, those between the gold centres are the most important as indicated in the scale shown in the NCI analysis of Fig. 3. The NCI surfaces indicate that the aurophilic

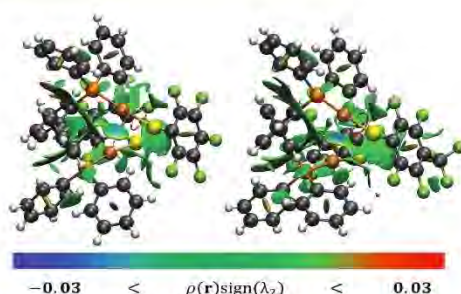


Fig. 3 NCI isosurfaces showing non-covalent interactions in compounds 1 (left) and 2 (right). Aurophilic attractive interactions are indicated with blue-coloured surfaces. The isosurface value is $s = 0.5$ a.u. with $\rho \leq 0.015$ a.u. The colour code is the same as that in Fig. 1 and 2 and the hydrogen atoms are shown in white.

Table 2 Different QTAIM indicators characterising the nature of the interaction between Au atoms in compounds 1 and 2. All local properties are reported at the Au–Au bond critical point. Atomic units are used throughout

Descriptor	Compound 1	Compound 2
$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	0.0236	0.0284
$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	0.0583	0.0721
$H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	-0.0002	-0.0011
$G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})/\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	0.6271	0.6760
DI	0.2755	0.3172

interactions are attractive in nature. This attraction seems to be stronger in compound 2 than it is in system 1 since the associated NCI blue surface is larger in the former system than in the latter.³⁵

Table 2 shows a summary of some QTAIM properties used in the characterisation of this aurophilic contact. Related to the Au–Au interaction, $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ is quite small and it is very similar in both systems. $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ is small and positive, indicating a closed shell interaction. The negative value of the energy density $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, on the other hand, suggests a contact with some degree of covalency.³⁶ Likewise, the $G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})/\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ ratio is smaller than 1.0, as it is in many other covalent bonds involving transition metals.³⁰ Thus, the examined aurophilic contact has a substantial covalent character.

Our analyses also reveal significant differences in the Au–Au interactions in compounds 1 and 2. The values of all the local indices, $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, $H(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ and $G(\mathbf{r}_{\text{BCP}})/\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, indicate that the Au–Au bond is stronger in compound 2 than in complex 1. The delocalisation index between the gold atoms is also larger for compound 2. These results point that the Au–Au bond has a greater interaction energy and it is more covalent in complex 2 as compared with adduct 1.

The results discussed above were obtained by considering the experimental distances in the crystals of systems 1 and 2. We optimised the structures of these molecules in the gas phase to investigate how the crystal packing of the compounds affects the covalency of the Au–Au interactions. In the optimised geometries, which are shown in the ESI,[†] the Au–Au distance becomes slightly shorter as compared with the crystalline structures (2.986 and 2.973 Å for molecules 1 and 2, respectively). Since the short distances between atoms in the molecule are not strongly influenced by crystal packing, the increase in covalency is not generated by the steric effects of the substituents but rather by their different inductive patterns.

Another relevant aspect is the different inductive effects on the sulphur atoms of systems 1 and 2. The atomic charge of S_A in compound 1 is -0.14 a.u., while in compound 2 it is -0.11 a.u. Hence, S_A is a poorer σ -donor and a better π -acceptor in the latter compound, which allows the A centre to strengthen the aurophilic contact.

As a way to study the inductive effect of the substituents separately from other phenomena, we performed gas phase calculations of fluorobenzene and trifluoromethyl-benzene molecules. We found that the positive charge of the *ipso* carbon is larger for C_6H_5-F (0.49 a.u.) than for $C_6H_5-CF_3$ (0.01 a.u.). In contrast, the net charge of the CH group in the *para* position for

Ph-CF₃ (0.02 a.u.) is twice the value for Ph-F (0.01 a.u.). Thus, in the control systems (C₆H₅-X, X = F, CF₃), the long-range inductive effect of the trifluoromethyl group is larger than that of the fluorine. These observations are in agreement with the findings of True and coworkers,³⁷ who concluded that the inductive effect of fluorine is large on adjacent atoms but small for groups which are further away as opposed to the behaviour of CF₃ whose long range inductive effects are more evident.

In conclusion, we analysed the effect on an Au-Au contact caused by changing the *ortho*-fluorine substituent of a perfluorinated thiolate ligand to a trifluoromethyl group. We characterised the Au-F interaction theoretically as a closed shell weak interaction. Besides, our results show how the aurophilic interaction has a considerable covalent character. The analysis of QTAIM charges and the use of model systems indicate that the inductive effect all over the S-Au fragment is larger due to the trifluoromethyl moiety than it is on account of the fluorine group. These differences in the inductive effect are reflected in the length of the aurophilic interactions under examination. The calculated quantum topological indicators show that the Au-Au interaction is stronger for the compound with the trifluoromethyl substituent. The same trend is observed in other weak intramolecular interactions. Overall, we expect that this new perspective on the impact of the inductive effects of different substituents on aurophilic interactions will prove valuable in the understanding of these important contacts in gold chemistry.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We acknowledge the technical support of USAII at the School of Chemistry, UNAM. We are also thankful to DGAPA-UNAM, CONACYT-Mexico and the Spanish Government for funding through projects IN202314, CB-2012/177498 and CTQ-2015-65790-P, respectively, along with PhD scholarships 270993 (G.M.A.) and 381483 (J.M.G.V.). We also express our gratitude to DGTIC/UNAM for supercomputer resources (project LANCAD-UNAM-DGTIC-250).

Notes and references

- 1 A. M. Echavarren, A. S. K. Hashmi and F. D. Toste, *Adv. Synth. Catal.*, 2016, **358**, 1347.
- 2 D. J. Gorin and F. D. Toste, *Nature*, 2007, **446**, 395–403.
- 3 A. M. Echavarren, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 431–433.
- 4 R. L. LaLonde, Z. J. Wang, M. Mba, A. D. Lackner and F. D. Toste, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 598–601.
- 5 X. He and V. W.-W. Yam, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2111–2123.
- 6 V. W.-W. Yam and E. C.-C. Cheng, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1806–1813.
- 7 M. C. Blanco, J. Cámara, M. C. Gimeno, A. Laguna, S. L. James, M. C. Lagunas and M. D. Villacampa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 9777–9779.
- 8 Z. Li, C. Brouwer and C. He, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 3239–3265.
- 9 D. J. Gorin, B. D. Sherry and F. D. Toste, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 3351–3378.
- 10 K. Aikawa, K. Mikami, C. H. Kim, S. R. Choi, M. J. Jun, K. Hirotsu, D. P. Curran, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, C. H. Senanayake, C.-K. Shih, L. Zuvella-Jelaska, G. Nabozny and D. S. Thomson, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 11050.
- 11 K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, J. J. Jodry and M. Yamanaka, *Synlett*, 2002, 1561–1578.
- 12 R. Berger, G. Resnati, P. Metrangolo, E. Weber and J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3496.
- 13 M. N. Pillay and W. E. van Zyl, *Comments Inorg. Chem.*, 2012, **33**, 122–160.
- 14 G. Moreno-Alcántar, A. Nacar-Anaya, M. Flores-Álamo and H. Torrens, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 6577–6579.
- 15 V. I. Galkin, *J. Phys. Org. Chem.*, 1999, **12**, 283–288.
- 16 R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: a quantum theory*, Clarendon Press, 1990.
- 17 J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J. P. Piquemal, D. N. Beratan and W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 625–632.
- 18 E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen and W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498–6506.
- 19 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441–451.
- 20 S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8617.
- 21 C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2016, **72**, 171–179.
- 22 E. C.-C. Cheng, W.-Y. Lo, T. K.-M. Lee, N. Zhu and V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3854–3863.
- 23 H. Hiraga, H. Miyasaka, R. Clérac, M. Fourmigue and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2887–2898.
- 24 C. E. Strasser, S. Cronje, H. Schmidbaur and H. G. Raubenheimer, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 4788–4796.
- 25 Q.-F. Sun, T. K.-M. Lee, P.-Z. Li, L.-Y. Yao, J.-J. Huang, J. Huang, S.-Y. Yu, Y.-Z. Li, E. C.-C. Cheng and V. W.-W. Yam, *Chem. Commun.*, 2008, 5514.
- 26 N. Oberbeckmann-Winter, P. Braunstein and R. Welter, *Organometallics*, 2005, **24**, 3149–3157.
- 27 W. I. Sundquist, D. P. Bancroft and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1590–1596.
- 28 J. R. Lane, J. Contreras-García, J.-P. Piquemal, B. J. Miller and H. G. Kjaergaard, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 3263–3266.
- 29 H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimer and L. Dobrzańska, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 345–380.
- 30 P. Macchi and A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **238**, 383–412.
- 31 J. M. Guevara-Vela, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, J. Hernández-Trujillo, O. Christiansen, E. Francisco,

[View Article Online](#)

NJC

Letter

- Á. Martín Pendás and T. Rocha-Rinza, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 14304–14315.
- 32 A. M. Pendás, M. A. Blanco and E. Francisco, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 98–109.
- 33 H. Schmidbaur and A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 370–412.
- 34 H. Schmidbaur, *Nature*, 2001, **413**, 31–33.
- 35 V. Duarte Alaniz, T. Rocha-Rinza and G. Cuevas, *J. Comput. Chem.*, 2015, **36**, 361–375.
- 36 D. Cremer and E. Kraka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1984, **23**, 627–628.
- 37 J. E. True, T. D. Thomas, R. W. Winter and G. L. Gard, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4437–4441.



NJC

PAPER

View Article Online
www.rsc.org

Cite this: DOI: 10.1039/c7nj04354f

Aurophilicity vs. thiophilicity: directing the crystalline supramolecular arrangement in luminescent gold compounds†

Guillermo Moreno-Alcántar,^a* Guillermo Romo-Islas, Marcos Flores-Álamo and Hugo Torrens^b*

Herein, we study the influence of the fluorination of thiolate ligand backbones over the solid state crystalline supramolecular arrangement in a series of seven new dinuclear fluorophenylthiolate gold(i) coordination compounds. These compounds include the bridge ligand 1,2-bis(diphenylphosphine)ethane (dppe) and have the general formula $[\text{Au}_2(\text{SR})_2(\mu\text{-dppe})]$ with $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ (**1**), SC_6HF_4 -4 (**2**), $\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,5 (**3**), $\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,4 (**4**), $\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -2 (**5**), $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}$ -3 (**6**) and $\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)$ -4 (**7**). By the analysis of X-ray crystalline structures, we found that the increase in the fluorination degree of the ligands reduces the incidence of aurophilic interactions and collaterally favours the formation of a secondary Au...S (thiophilic) interaction resulting in a rhomboidal planar $(\text{AuS})_2$ unit. This latter synthon recurrently competes with the expected Au–Au contacts. All the analysed compounds show visible photoluminescence in the solid state, indicating an aggregation-induced emissive behaviour, *i.e.* both the aurophilic and thiophilic interactions promote the emission of light by this family of gold complexes.

Received 15th November 2017.
Accepted 12th February 2018

DOI: 10.1039/c7nj04354f

rsc.li/njc

Introduction

At the end of the past century, an unusually short distance between gold(i) linear centres was first described by Puddephatt,¹ and soon that recurrent interaction was denominated as an aurophilic contact by Schmidbaur.^{2,3} Since then, many experimental and theoretical studies have been performed with the objective of understanding such a contact.^{4–9} Even if a complete comprehension of its nature has not been accomplished, it is accepted that relativistic effects and electronic correlation have a crucial role in the formation of this peculiar interaction.⁴ Energetically, it has been found that aurophilic contacts could be as strong as hydrogen bonding and competitive with other weak contacts. In fact, supramolecular arrangements on gold linear compounds are commonly directed by aurophilic bonds as long as sterical hindrance allows their formation.^{10–14}

One of the main pursuits of modern supramolecular chemistry is to achieve rational control over the synthons involved in the construction of desirable supramolecular structures. In the case of gold tectons, the control of the prevalence of Au–Au

interactions overlaps with the possible control of the luminescence that has been associated with the aforementioned contact. Consequently, the possibility of reaching technological applications relies on this search.^{15–20}

Gold(i) is a soft Lewis acid, its affinity to the soft sulphur centre is well known and it is of great importance in many gold compound applications.^{21,22} Au thiophilicity is of particular interest in the action mechanism of most gold drugs, the association of gold with thiol groups of cysteine in proteins is often utilised to explain pharmacological effects.^{23,24}

Gold(i) linear two-coordinated geometry diverges from the four-coordination preferred by isoelectronic silver(i) and copper(i).²⁵ In these metal centres, metallophilic contacts are weaker and the formation of dimeric or oligomeric units by bridging ligands is commonly observed for the halogens. Recently, we reported similar structures for silver fluorothiolate compounds.^{26,27}

In phosphine gold(i) compounds, if the ligands allow the formation of dimeric arrangements, they are expected to have aurophilic interactions.²⁸ The prevalence of those interactions can be avoided by competition with hydrogen bonds,^{27–31} but also, when the anionic ligand is a thiolate, the high thiophilicity of gold enhances ligand bridged-like arrangements.³² With the intention of modulating the types of interactions to be formed, we studied the crystalline structures of a new family of compounds of the type: $[\text{Au}_2(\text{SR})_2(\mu\text{-dppe})]$ where dppe: 1,2-bis(diphenylphosphine)ethane and $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_5$ (**1**), SC_6HF_4 -4 (**2**), $\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,5 (**3**), $\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,4

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, Ciudad de México, México. E-mail: lgma@comunidad.unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available: Crystallographic details, ¹H, ¹⁹F and ³¹P-NMR and UV spectra. CCDC 1584418–1584424 for 1–7 compounds. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7nj04354f

(4); $\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$ (5); $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3$ (6) and $\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_4$ (7) in which structural modifications, depending on the number or relative position of fluorine atoms, modify the electronic properties of the thiolate ligand and put gold centres in a dilemma between aurophilic or thiophilic contact. Furthermore, we extend our observations to the existent structural information deposited in the CCDC.³³

Results and discussion

Synthesis and characterization

The seven synthesized compounds were obtained in good yields as white microcrystalline powders through the substitution of labile THT (tetrahydrothiophene) from $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ by the phosphine. That produced the previously reported intermediary $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppe})]$, which then reacts with lead(n) fluorophenylthiolates in a dichloromethane/acetone mixture producing lead(n) chloride and the reported compounds.

The obtained products 1–7 are highly soluble and stable in polar aprotic solvents. Protic solvent solutions decomposed over a period of days, apparently by slow reduction of gold. Compounds were characterised by IR spectroscopy, FAB+ mass spectrometry and solution ^{19}F , ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. X-ray diffraction affordable crystals were grown by slow (multiday) evaporation of dichloromethane in the presence of hexane.

Structural description

In the crystalline structure, the seven compounds show a preference for either intermolecular aurophilic or thiophilic interaction around the gold centres. None of the studied compounds displayed the structurally supported intramolecular aurophilic interaction.

Compound 1 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppe})]$. The analysed crystal of this compound belongs to the triclinic $P\bar{1}$ space group. The structure in Fig. 1 shows that the gold atom coordinates linearly, displaying a P–Au–S angle of 178.32° . The ethane bridge exhibits a perfect *anti* conformation with a P/C/C/P torsion angle of 180° ; the gold thiolate moieties are symmetrically equivalent and

are oriented displaying a C/C/P/Au torsion of 56.11° . The intramolecular short distance between the gold atoms and one of the fluorine centres in the *ortho* position of the thiolate benzene (less than $\sum r_{\text{vdw}} = 3.06 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}} = 1.40 \text{ \AA}$ and $r_{\text{Au}} = 1.66 \text{ \AA}$ ^{34,35}) suggests some interaction. If there is such, it is favoured by the π stacking interactions stabilised in the crystal packing.

Compound 2 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\mu\text{-dppe})]$. The analysed crystal belongs to the triclinic $P\bar{1}$ space group. The molecule conformation is analogous to that of compound 1, as shown in Fig. 2. Gold centre geometry is practically linear (P–Au–S angle = 177.50°), ethane is in an antiperiplanar conformation and the C/C/P/Au torsion angle is also similar in both compounds (56.79°). The supramolecular arrangement is also equivalent to that of compound 1 and the previously mentioned Au–F contact is also observed here ($d_{\text{Au} \cdots \text{F}} = 2.933 \text{ \AA}$).

Compound 3 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3-3,5)_2(\mu\text{-dppe})]$. The compound crystallises in the triclinic $P\bar{1}$ group. The crystal packing, as in compounds 1 and 2, seems to be directed by π stacking interactions. Phosphine groups in the ethane bridge are *anti* to each other (P–C–C–P torsion angle = 180.0°). The P–Au–S moieties are disposed in symmetrical equivalent positions and oriented with a C/C/P/Au torsion angle of 54.23° , which is slightly narrower than those observed in the previous compounds (Fig. 3).

Compound 4 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3-2,4)_2(\mu\text{-dppe})]$. The crystalline arrangement of compound 4 fits the $P2_1/c$ monoclinic space group. In this compound, there are small differences between the distances and angles observed in P–Au–S groups (Fig. 4). Gold coordination geometry is to some extent distorted from linearity in one of the S–Au–P arms with angles of 176.65 and 174.63° . This distortion seems to be related to the aurophilic interaction that directs the crystalline packing. The conformation of phosphine around the ethane group is antiperiplanar (the P/C/C/P torsion is 177.15°). From the supramolecular view, there are no π stacking interactions between fluorinated rings, and as a consequence, Au–F distances are larger than the packing-favoured contacts observed in compounds 1 and 2,

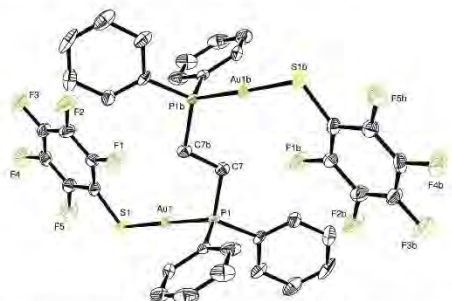


Fig. 1 ORTEP diagram for compound 1 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppe})]$, ellipsoids at 60% of probability level. Selected bond lengths (Å): Au(1)–P(1) = 2.2590(11), Au(1)–S(1) = 2.3130(11), C(7)–C(7)#1 = 1.539(8), C(7)–P(1) = 1.828(4), C(8)–P(1) = 1.810(4); selected angles (deg): P(1)–Au(1)–S(1) = $178.27(4)$, C(8)–P(1)–C(7) = $106.34(19)$, C(7)–P(1)–Au(1) = $112.81(13)$, C(1)–S(1)–Au(1) = $109.85(15)$.

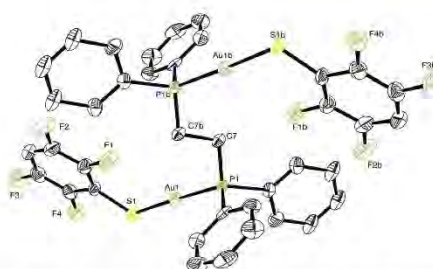


Fig. 2 ORTEP diagram for compound 2 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2(\mu\text{-dppe})]$, ellipsoids at 60% of probability level. Selected bond lengths (Å): Au(1)–P(1) = 2.2603(15), Au(1)–S(1) = 2.2603(15), C(7)–C(7b) = 1.546(11), C(7)–P(1) = 1.833(6), C(8)–P(1) = 1.816(6); selected angles (deg): P(1)–Au(1)–S(1) = $177.44(5)$, C(8)–P(1)–C(7) = $105.4(3)$, C(7)–P(1)–Au(1) = $112.43(19)$, C(1)–S(1)–Au(1) = $110.4(15)$.

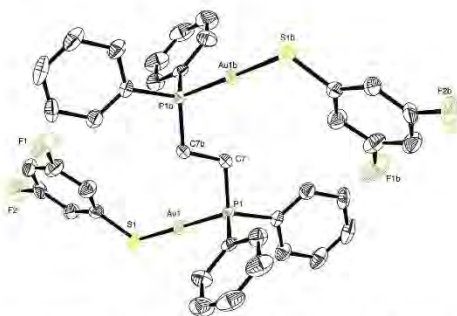


Fig. 3 ORTEP diagram for compound **3** [$\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_3\text{H}_3-3.5)_2(\mu\text{-dppe})$], ellipsoids at 60% of probability level. Selected bond lengths (Å): Au(1)–P(1) = 2.2582(8), Au(1)–S(1) = 2.3037(9), C(7)–C(7)#1 = 1.526(6), C(7)–P(1) = 1.824(4), C(8)–P(1) = 1.812(3), selected angles (deg): P(1)–Au(1)–S(1) = 176.56(3), C(8)–P(1)–C(7) = 106.28(15), C(7)–P(1)–Au(1) = 112.90(11), C(1)–S(1)–Au(1) = 109.00(12).

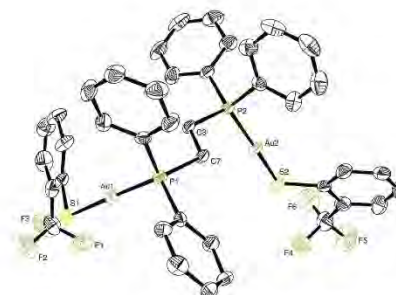


Fig. 5 ORTEP diagram for compound **5** [$\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppe})$], ellipsoids at 50% of probability level. Selected bond lengths (Å): Au(1)–P(1) = 2.2541(14), Au(1)–S(1) = 2.3009(15), C(7)–C(8) = 1.526(7), C(7)–P(1) = 1.836(5); selected angles (deg): P(1)–Au(1)–S(1) = 177.88(5), C(7)–P(1)–Au(1) = 113.73(19), C(1)–S(1)–Au(1) = 108.7(2), P(2)–Au(2)–S(2) = 172.52(6).

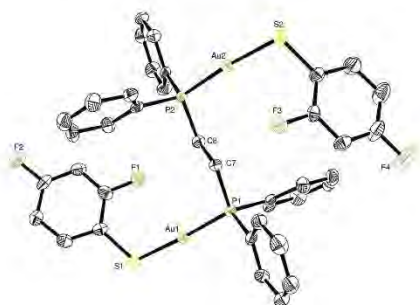


Fig. 4 ORTEP diagram for compound **4** [$\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_2\text{H}_3-2.4)_2(\mu\text{-dppe})$], ellipsoids at 50% of probability level. Selected bond lengths (Å): Au(1)–P(1) = 2.2576(12), Au(1)–S(1) = 2.3145(12), C(7)–C(8) = 1.518(6), C(7)–P(1) = 1.829(4); selected angles (deg): P(1)–Au(1)–S(1) = 176.65(4), C(7)–P(1)–Au(1) = 109.89(15), C(1)–S(1)–Au(1) = 109.49(15).

and also larger than the van der Waals radii sum. However, a detailed analysis of the second coordination spheres of the two different gold centres in this compound showed that the Au–F contacts are relevant for the structural parameters of these gold atoms. The Au–F contact is established opposite to the aurophilic contact and when the Au1–F1 distance becomes shorter (3.119 Å), the angle distortion caused by the aurophilic contact reduces (S–Au–P angle = 176.65°). Consequently, the geometry of the gold atom virtually approaches distorted square planar. Accordingly, a longer Au2–F3 contact (3.352 Å) is related to a more distorted S–Au–P angle (174.63°), *i.e.* it seems that the interaction with fluorine counteracts the distortion caused by the establishment of the Au–Au interaction.

Compound 5 [$\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2(\mu\text{-dppe})$]. The analysed crystal belongs to the $P\bar{1}$ triclinic group. The corresponding molecule is shown in Fig. 5. There, it can be observed that due

to the packing, the gold–thiolate arms are inequivalent, both gold atoms are still closely linear with S–Au–P angles of 172.52 and 177.88°. The P/C/C/P torsion angle is 178.70°, showing an antiperiplanar conformation relative to the ethyl bridge. While in the previously analysed compounds, Au/P/P/Au torsion was near to 180 degrees, in compound 5, gold–thiolate moieties are directed in the same direction with a Au/P/P/Au torsion of 74.27°. This difference is a consequence of a dimeric association observed in the crystal of this compound; and this will be discussed in more detail later. The S2–Au2–P2 angle is considerably distorted, the direction of the distortion indicates weak Au–H contacts with the hydrogens in the *ortho* position of phenyl rings in the thiolate and the phosphine (Au–H distances estimated of 2.8 and 3.1 Å, respectively) and also an interaction with the S atom of the vicinal molecule ($d_{\text{Au} \cdots \text{S}} = 3.462(2)$ Å).

Compound 6 [$\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_3)_2(\mu\text{-dppe})$]. The studied crystal belongs to the monoclinic $P2_1/c$ group. At first glance, the molecular arrangement (Fig. 6) seems similar to that observed for compounds 1 to 3, with ethyl bridges displaying the phosphine arms in an *anti* conformation with a P/C/C/P torsion of 178.97°, a Au/P/P/Au angle of 179.62° and gold centres being almost linear. However, in compound 6, crystalline packing is directed by Au–Au interactions, indeed, this supramolecular arrangement shows the shortest aurophilic contact of the family ($d_{\text{Au} \cdots \text{Au}} = 3.0150(4)$ Å).

Compound 7 [$\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_4)_2(\mu\text{-dppe})$]. The examined crystal belongs to the triclinic $P\bar{1}$ group. The two S–Au–P moieties in the molecule are different. One of the gold centres is closely linear with a S–Au–P angle of 174.33° while the other one is considerably distorted (S–Au–P angle of 165.34°). This big deviation may be due to the interaction of the gold centre with a vicinal Au–S fragment, and this interaction will be discussed in the next section. The phosphine groups are directed in an *anti*-conformation over the ethyl bridge (P/C/C/P angle is 172.23°) and the P/Au/Au/P torsion angle is 92.34°. Compound 7 presents the most intricate crystalline packing and as a consequence, the single molecule structure shows the most irregular arrangement (Fig. 7).

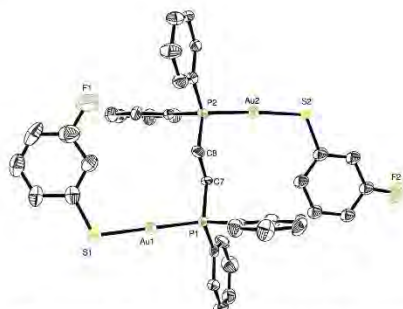


Fig. 6 ORTEP diagram for compound **6** $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_2(\mu\text{-dppe})]$, ellipsoids at 50% of probability level. Selected bond lengths (Å): Au(1)–P(1) = 2.253(2), Au(1)–S(1) = 2.305(2), C(7)–C(8) = 1.525(11), C(7)–P(1) = 1.831(7); selected angles (deg): P(1)–Au(1)–S(1) = 177.49(9), C(7)–P(1)–Au(1) = 110.4(3), C(32)–S(1)–Au(1) = 108.1(5).

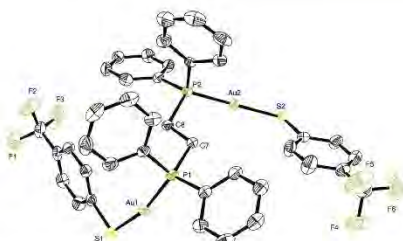


Fig. 7 ORTEP diagram for compound **7** $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)_2(\mu\text{-dppe})]$, ellipsoids at 50% of probability level. Selected bond lengths (Å): Au(1)–P(1) = 2.255(15), Au(1)–S(1) = 2.3237(14), C(7)–C(8) = 1.522(7), C(7)–P(1) = 1.830(5); selected angles (deg): P(1)–Au(1)–S(1) = 165.34(5), C(7)–P(1)–Au(1) = 111.19(19), C(1)–S(1)–Au(1) = 105.0(2).

Prevalence of interactions

Compounds **1** to **3** show similarities in the crystalline arrangement; for the three compounds, the supramolecular polymer in the crystal is mainly linked by two interactions: (i) Au–S contacts between neighbour molecules that give rise to a four membered rhomboidal core $(\text{AuS})_2$ forming chains and (ii) π stacking interactions that hold those chains together. A general view of these interactions and related structural parameters for compound **1** are presented in Fig. 8.

Table 1 shows the interaction distances and angles of the $(\text{AuS})_2$ rhomboidal bridges for the three compounds, and distances stay in between the sums of van der Waals radii proposed by Bondi (3.46 Å)³⁴ and Alvarez (4.21 Å).³⁵ To explain the different lengths of the three Au–S distances, two main factors have to be taken into account: (i) the availability of the sulphur non-bonding electronic density and (ii) the electrophilicity of gold atom in each compound. In this sense, there are mainly two characteristics of the systems that affect the strength of the Au···S interaction. First, the inductive effect is particularly important for fluorine but only in a relatively short range, its contribution relies mainly on the number and

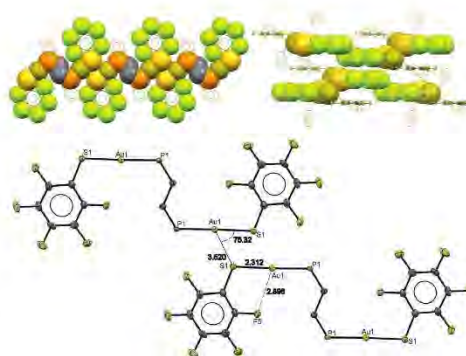


Fig. 8 Top left: View of the Au–S interactions linking molecular units of compound **1** $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_2)_2(\mu\text{-dppe})]$ to form infinite chains. Top right: π -stacking between the fluorinated rings that hold together the polymeric chains. Down: Selected interactions characterising the gold second coordination sphere.

Table 1 Distances and angles of the $(\text{AuS})_2$ interactions

Compound	Distances (Å)		Angle (°)
	Au–S	Au···S'	S–Au···S'
1	2.312(1)	3.520(1)	75.32(4)
2	2.311(2)	3.642(2)	76.60(6)
3	2.303(1)	3.409(1)	100.78(4)

distance of fluorine atoms to the S–Au moiety. Second, the mesomeric effect that is known to be small for halogens but has a longer range of action than the aforementioned inductive effect. Compound **3** displays the shortest Au···S interaction distance of the group; due to the position of the fluorine atoms in the phenyl ring, this system is mainly affected by inductive effects, *i.e.* the mesomeric effect associated with the *meta*-substitution is small.³⁶ Then, the presence of fluorine in **3** and **5** does not meaningfully affect the availability of the sulphur lone electrons, but it decreases the electronic density of gold by σ induction, causing a strong thiophilic contact. When fluorine atoms are introduced in position 2 and 6 of the phenyl group, to give compound **4**, the mesomeric effect increases electronic flow to the S atom while the inductive effect decreases it. As the latter is more important at short distances, the availability of S electronic density diminishes and the Au···S interaction weakens. Finally, the introduction of another fluorine in position 4 to give compound **1** marginally increases the inductive effect, but the mesomeric effect in that position is more important, increasing the electronic density over sulphur and reinforcing the Au···S interaction.

As can be seen, the thiophilic Au···S interaction plays a key role in the packing of the molecules, proficiently competing with the existence of the aurophilic contacts. To support this affirmation, we performed a search in the CCDC database using ConQuest[‡] and found 223 gold(I) compounds with the

‡ Structures included till May 2017.

NJC

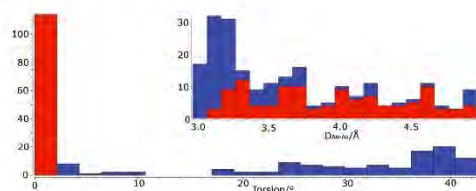


Fig. 9 Histogram showing frequency of Au/S/Au/S torsion angle, red bar corresponds to the structures where (AuS)₂ moieties are expected to exist. Inset: Frequency of Au–Au distances in the search hits, red bars display the structures marked in the main chart.

fragment L–Au–SR (where L is any ligand with a heteroatom donor and R is any organic derivative). We analysed the frequency of the values of the torsion angle of Au/S/Au/S, and the results are shown in Fig. 9. When a (AuS)₂ core is formed, that torsion is expected to be near to zero. The fragment displayed by compounds 1 to 3 is the most common arrangement in the search with 114 hits (51.12%). The figure also shows the relation of that torsion to the observed Au–Au distance in the molecules. As can be observed, compounds in which the Au···S interaction prevails display longer Au–Au distances ($D_{\text{Au–Au}} > 3.3 \text{ \AA}$) that are associated with weaker or absent auriphilicity. In sum, the (AuS)₂ interaction is an important synthon in this kind of molecules.

On the other side, in compounds 4, 5 and 6, the auriphilic contact is more important than the Au–S interaction. The shortest Au–Au distance (3.0150(4) Å) is observed in compound 6, which is the less fluorinated compound in this series, and due to the fluorine position, the electronic effect over the Au–S moiety is mainly inductive. This fact could indicate that an electronically richer Au–S fragment favours auriphilicity. In the same sense, compounds 4 and 5 also belong to the less fluorinated part of the family and show auriphilic contacts. While the fluorination pattern in compound 4 favours an, at least partial, neutralization between the mesomeric and inductive effects. In compound 5, additionally to electronic effects, steric hindrance also disfavours the Au–S contact. Supramolecular structures built by compounds 4 and 6 correspond to infinite 1D auriphilic polymeric chains. Those chains are held together principally by lateral C–F···H–C contacts. On the other hand, compound 5 rather forms dimeric aggregates linked by two Au–Au contacts giving rise to a 12-membered ring (Fig. 10).

The supramolecular structure formed by compound 7 is particularly interesting (Fig. 11), this compound displays both thiophilic and auriphilic synthons. In the first place, two molecules are bridged by (AuS)₂ rhomboidal cores. Then, two different rhomboidal units are bridged by both Au–Au and Au···S interactions. This sequence of thiophilic and auriphilic contacts produces 1D head to head polymeric chains. The Au···S distances are shorter in the (Au1–S1)₂ unit than in the vicinal (Au2–S2)₂ core. This difference could be related to the linking Au1···S2 interaction, which displays the shortest Au···S distance of all the compounds reported herein (3.099 Å). The interaction of gold 1 with sulphur 2 decreases the electronic

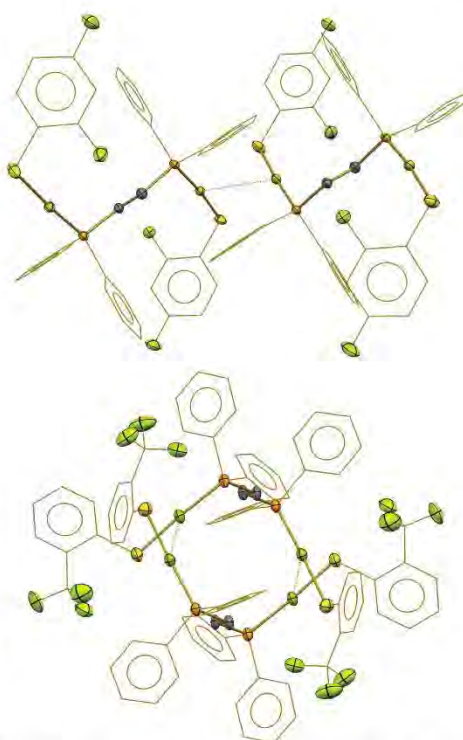


Fig. 10 Auriphilic contacts observed in compounds 4 (top) and 5 (down), the first forms polymeric chains ($D_{\text{Au–Au}} = 3.1035(4) \text{ \AA}$) and the second arranges as cyclic dimeric units with two auriphilic contacts ($D_{\text{Au–Au}} = 3.1331(3) \text{ \AA}$).

availability of the latter, weakening the interaction of S2 with Au2. Au1 also displays a weak Au1–Au2 contact. In conclusion, compound 7 displays a dual character, being versatile in the formation of the two kinds of interactions. The Au1–Au2 contact geometrically resembles the auriphilic contacts in compounds 4, 5, and 6, showing a Au1/S2/Au2/S1 torsion angle of 41°. While the (Au1–S1)₂ and (Au2–S2)₂ units are similar to those observed in compounds 1, 2 and 3, with Au/S/Au/S torsion angles of 0°.

Luminescence

All the compounds showed well-defined absorption bands in CH₂Cl₂ solution, but when compound luminescence was tested in 10^{−3} M CH₂Cl₂ solutions, none of them displayed detectable emissions. The high energy of the absorption bands in solution (Fig. S22, ESI†) suggests that they are related to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in the phosphine rings. The absorption spectrum of a solution of the neat phosphine shows only a broad band (max. $\lambda_{\text{abs}} = 253 \text{ nm}$), this absorption is modified by the



Fig. 11 Detail of the union observed in the polymeric chain formed by compound **7**, the two different (Au–S)₂ cores are marked in green and red for clarity.

coordination of gold in [(AuCl)₂(μ-dppe)] defining a maximum of absorption at 242 nm and three shoulders at 261, 262 and 267 nm. This kind of pattern is also observed in all gold fluorothiolate derivatives **1–7**, indicating that, in general, the effects on the absorption exerted by the thiolates are subtle, and the bands observed in all the compounds are similar. In particular, the compounds bearing a CF₃ group show a local maximum around 290 nm that could be related to the π → π* transition in the thiolate phenyl group.

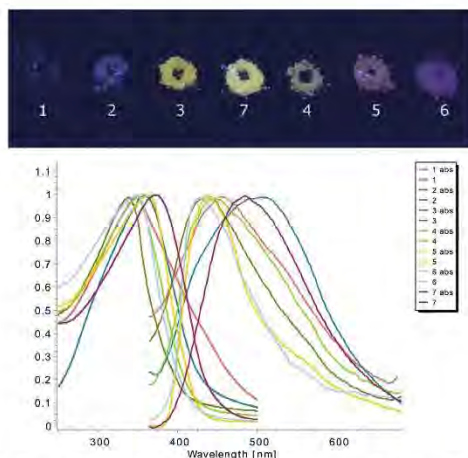


Fig. 12 Top: Visible light emitted by the compounds in the solid state under 365 nm UV light. Bottom: Normalized absorption and emission spectra of compounds **1–7** at room temperature in the solid state.

On the other hand, all the studied systems show a broad absorption band from 250 to 400 nm in the solid state with a maximum around 350 nm. Fig. 12 shows the appearance of compounds under UV light of 365 nm together with the absorption and emission spectra in the solid state of all seven compounds. The emission maximum is modified by the change of the fluorination pattern in the thiolate ligand, but this change is not regular, compounds **3** and **7** give a less energetic emission than that observed in the rest of the compounds. We found no correlation between the emission maxima and the fluorination nor with the presence of an aurophilic contact in the crystalline structure. The existence of those emissions in the solid state and not in solution and the observed broad signals are evidence for a strong aggregation effect over the emissive behaviour of these compounds. Either the existence of aurophilic interactions or the formation of (AuS)₂ adducts promotes the visible emission. In this sense, the existence of the two kinds of interactions in compound **7** promotes a broader emission band.

Conclusions

The increment in the fluorination degree of the thiolate backbone in this series of gold(i) derivatives modifies the electronic environment of the gold atom, and this modification makes the gold centre less inclined to make aurophilic contacts as main interactions in the crystalline arrangement. On the other hand, the presence of the basic sulphur atom allows the S–Au dative interaction. In other words, the electron rich gold centres rather establish Au–Au contacts while a poor gold centre prefers interactions with more electronically rich atoms such as sulphur.

The compounds of the type [Au₂(SR)₂(μ-dppe)] that we have studied emit visible light in the solid state by UV radiation, and these emissions are dependent on the existence of either aurophilic or thiophilic contacts; nevertheless, no clear relation was observed between the kind of interactions that exist in the crystalline packing and the energy of the emitted light.

Altogether, our results show that the fluorination of the backbones in ligands is a reliable tool to rationally tune the prevalence of supramolecular interactions in the crystalline packing of gold compounds and to modify the thiophilicity of gold centres that could be of interest in pharmacological applications. Finally, even if the relation between the molecular tectonics of compounds and their emissive properties is not yet clear, it is worth pointing out that this strategy is a way to eventually achieve a rational design of new luminescent materials.

Experimental

Instrumentation and materials

The melting points were obtained using a Fisher-Johns apparatus. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer FTIR/FIR Spectrum 400 spectrometer in the range of 4000 to 400 cm⁻¹ using Attenuated Total Reflectance (ATR). Elemental analyses were determined using a Thermo Scientific Flash 2000 Analyser at

950 °C. ^1H and ^{13}C NMR spectra were registered on a 9.4 T Varian VNMRs spectrometer while ^{19}F and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR were obtained on a 7.0 T Oxford Spectrometer. Chemical shifts are in ppm relative to internal TMS $\delta = 0$ (^1H) and to external references of CFCl_3 (for ^{19}F) and H_3PO_4 (for ^{31}P) at 0 ppm. J values are given in Hz. Positive-ion fast atom bombardment mass spectrometry (FAB + MS) spectra were measured on an MStation JMS-700 mass spectrometer operated at an acceleration voltage of 10 kV. The samples were desorbed from a 3-nitrobenzyl alcohol matrix by 3 keV xenon atoms employing the matrix ions as the reference material.

Solid spectra

All thiols and phosphines were purchased from Sigma-Aldrich Co. and used without further purification. Chlorotetrahydrothiophenogold(i) $[\text{AuCl}(\text{tht})]$,³⁸ $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppe})]$ and lead thiolates³⁹ were prepared following the procedures reported in the literature.

General synthesis

The seven reported compounds have been prepared following the next general procedure. A mixture of 216 mg (0.25 mmol) of $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppe})]$ ⁴⁰ with 0.26 mmol of $\text{Pb}(\text{SR})_2$ in a mixture of 10 mL of acetone with 10 mL of dichloromethane was stirred at room temperature for three hours, then the formed white precipitated (PbCl_2) was separated by filtration. The resulting uncoloured solution volume was reduced to 2 mL and an excess of hexane was added. A white precipitated powder is obtained afterwards in all the reactions.

Compound 1 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppe})]$. (282 mg, 95%), 165 °C (dec); A.E. Found: C, 38.6; H, 2.0. Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{F}_{10}\text{P}_2\text{S}_2$: C, 38.3; H, 2.0% m/z 1190 (M^+ , 2%), 991 ($[\text{M} - \text{SR}]^+$, 100%), 1387 (17), 764 (7), 579 (10); IR ν_{max} cm^{-1} 3056 (CH ar), 2910 (CH), 1503vs and 1472vs (CF), 1435 (CC ar), 1103, 1072 and 968vs (CF); ^1H NMR (400 MHz, chloroform- d) δ 7.69–7.59 (m, 8H), 7.61–7.38 (m, 12H), 7.38–7.21 (m, 4H), 7.07–6.97 (m, 2H), 6.74–6.64 (m, 2H), 2.70 (s, 4H). ^{19}F NMR (282 MHz, chloroform- d) δ -132.37 (dd, $J = 26, 7$ Hz), -161.86 (t, $J = 21$ Hz), -163.67 (td, $J = 26, 21, 7$ Hz). ^{31}P NMR (122 MHz, chloroform- d) δ 35.74.

Compound 2 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppe})]$. (216 mg, 75%), 181 °C (dec); A.E. Found: C, 39.3; H, 2.1. Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{F}_8\text{P}_2\text{S}_2$: C, 39.5; H, 2.3, % m/z 973 ($[\text{M} - \text{SR}]^+$, 60%), 1351 (7), 764 (2), 579 (7); IR ν_{max} cm^{-1} 3056 (CH ar), 2915 (CH), 1623 (CC ar), 1478vs (CF), 1434 and 1325 (CC ar), 1166, 1103, 909 and 881vs (CF); ^1H NMR (400 MHz, chloroform- d) δ 7.75–7.60 (m, 8H), 7.59–7.37 (m, 14H), 6.79–6.65 (m, 2H), 2.72 (s, 4H). ^{19}F NMR (282 MHz, chloroform- d) δ -129.93 to -136.17 (m), -137.93 to -143.58 (m). ^{31}P NMR (122 MHz, chloroform- d) δ 36.03.

Compound 3 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppe})]$. (252 mg, 93%), 170 °C (dec); A.E. Found: C, 42.2; H, 2.6. Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 42.2; H, 2.8% m/z 937 ($[\text{M} - \text{SR}]^+$, 75%), 1279 (17), 764 (7); ν_{max} cm^{-1} 3072 and 3054 (CH ar), 2896 (CH), 1598vs and 1572vs (CC ar), 1446vs (CF), 1434 and 1416 (CC ar), 1105vs, 977 and 869s (CF); ^1H NMR (400 MHz, chloroform- d) δ 7.69–7.59 (m, 8H), 7.58–7.48 (m, 4H), 7.51–7.42 (m, 8H), 7.11–7.02 (m, 4H), 6.50–6.39 (m, 2H), 2.72 (s, 4H). ^{19}F NMR (376 MHz, chloroform- d) δ -111.78 (t, $J = 8.2$ Hz). ^{31}P NMR (162 MHz, chloroform- d) δ 36.47.

Compound 4 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-dppe})]$. (162 mg, 60%), 172 °C (dec); A.E. Found: C, 42.5; H, 2.5. Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 42.2; H, 2.8% m/z 937 ($[\text{M} - \text{SR}]^+$, 100%), 1279 (43), 764 (8); ν_{max} cm^{-1} 3053 (CH ar), 2911 (CH), 1587 (CC ar), 1473vs (CF), 1435 and 1414 (CC ar), 1134, 1104 and 960 (CF); ^1H NMR (400 MHz, chloroform- d) δ 7.68–7.58 (m, 8H), 7.61–7.48 (m, 6H), 7.51–7.41 (m, 8H), 6.75–6.63 (m, 4H), 2.67 (s, 4H). ^{19}F NMR (282 MHz, chloroform- d) δ -99.91 (q, $J = 8.1$ Hz), -116.09 (t, $J = 7.4$ Hz). ^{31}P NMR (122 MHz, chloroform- d) δ 36.28.

Compound 5 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)(\mu\text{-dppe})]$. (247 mg, 86%), m.p. 187–189 °C. A.E. Found: C, 42.0; H, 2.9. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 41.9; H, 2.8% m/z 969 ($[\text{M} - \text{SR}]^+$, 100%), 1343 (50), 764 (5); ν_{max} cm^{-1} 3052 (CH ar), 2922 (CH), 1589 (CC ar), 1461 (CF), 1434 and 1308vs (CC ar), 1156s, 1121vs, 1102vs and 1029vs (CF); ^1H NMR (400 MHz, chloroform- d) δ 7.69–7.38 (m, 24H), 7.29–7.22 (m, 4H), 2.73 (s, 4H). ^{19}F NMR (282 MHz, chloroform- d) δ -61.57. ^{31}P NMR (122 MHz, chloroform- d) δ 36.69.

Compound 6 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_3)(\mu\text{-dppe})]$. (217 mg, 75%) m.p. 194–196 °C. A.E. Found: C, 43.8; H, 2.8. Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{F}_2\text{P}_2\text{S}_2$: C, 43.6; H, 3.1%; m/z 919 ($[\text{M} - \text{SR}]^+$, 100%), 1243 (55), 764 (10); ν_{max} cm^{-1} 3053 and 2905 (CH ar), 1592vs and 1565vs (CC ar), 1460vs (CF), 1433 and 1412 (CC ar), 1101vs and 872s (CF); ^1H NMR (400 MHz, chloroform- d) δ 7.69–7.59 (m, 8H), 7.57–7.40 (m, 12H), 7.36–7.23 (m, 4H), 7.07–6.97 (m, 2H), 6.74–6.64 (m, 2H), 2.70 (s, 4H). ^{19}F NMR (282 MHz, chloroform- d) δ -113.93 (td, $J = 9.6, 6.4$ Hz). ^{31}P NMR (122 MHz, chloroform- d) δ 36.78.

Compound 7 $[\text{Au}_2(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_4)(\mu\text{-dppe})]$. (184 mg, 64%) m.p. 175–177 °C. A.E. Found: C, 41.9; H, 2.6. Calc. for $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{S}_2$: C, 41.9; H, 2.8% m/z 969 ($[\text{M} - \text{SR}]^+$, 100%), 1343 (50), 764 (5); ν_{max} cm^{-1} 3053 (CH ar), 2920 (CH), 1598 (CC ar), 1436 and 1320vs (CC ar), 1086br and 1011vs (CF); ^1H NMR (400 MHz, chloroform- d) δ 7.68–7.40 (m, 24H), 7.29–7.22 (m, 4H), 2.73 (s, 4H). ^{19}F NMR (282 MHz, chloroform- d) δ -61.93. ^{31}P NMR (122 MHz, chloroform- d) δ 36.22.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We acknowledge especially the group of Dr David Diaz for the use of the spectrofluorometer together with the technical support of USAII at the School of Chemistry, UNAM and the access to equipment provided by Dr Norah Barba. We are also thankful to DGAPA-UNAM and CONACYT-Mexico funding through the projects IN210818 and CB-2012/177498 respectively, along with scholarship 270993 (PhD) for G. M. A. and 448185 (MSc) for G. R. I.

Notes and references

- R. J. Puddephatt, *The chemistry of gold*, Elsevier Scientific Pub. Co., 1978.

View Article Online

Paper

NJC

- 2 F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller and H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 1542–1544.
- 3 H. Schmidbaur and A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1931.
- 4 H. Schmidbaur and A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 370–412.
- 5 A. Laguna, *Modern Supramolecular Gold Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- 6 J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler and R. J. Staples, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 6330–6336.
- 7 J. Muñoz, C. Wang and P. Pykkö, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 368–377.
- 8 P. Pykkö, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4412–4456.
- 9 G. Moreno-Alcántar, J. Manuel Guevara-Vela, R. Delgadillo-Ruiz, T. Rocha-Rinza, Á. Martín Pendás, M. Flores-Álamo and H. Torrens, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 10537–10541.
- 10 V. Vreshch, W. Shen, B. Nohra, S. K. Yip, V. W.-W. Yam, C. Lescop and R. Réau, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 466–477.
- 11 H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimer and L. Dobrzańska, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 345–380.
- 12 P. Pérez-Galán, N. Delpont, E. Herrero-Gómez, F. Maseras and A. M. Echavarren, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 5324–5332.
- 13 F. Rekhroukh, L. Estévez, C. Bijani, K. Miqueu, A. Amgoune and D. Bourissou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 3414–3418.
- 14 E. R. T. Tiekink, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **345**, 209–228.
- 15 D. R. Smyth, J. Hester, V. G. Young, Jr and E. R. T. Tiekink, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 517.
- 16 E. E. Langdon-Jones and S. J. A. Pope, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 10343–10354.
- 17 V. W.-W. Yam and K. M.-C. Wong, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 11579.
- 18 V. W. W. Yam, C. L. Chan, C. K. Li and K. M. C. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **216–217**, 173–194.
- 19 X. He and V. W.-W. Yam, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2111–2123.
- 20 V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au and S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7589–7728.
- 21 D. J. Crouthers, S. Ding, J. A. Denny, R. D. Bethel, C.-H. Hsieh, M. B. Hall and M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 11102–11106.
- 22 H. Wen, Y.-R. Liu, K.-M. Xu, T. Huang, C.-J. Hu, W.-J. Zhang and W. Huang, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 15066–15076.
- 23 B. Bertrand and A. Casini, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 4209–4219.
- 24 T. Zou, C. T. Lum, C.-N. Lok, J.-J. Zhang and C.-M. Che, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 8786–8801.
- 25 M. A. Carvajal, J. J. Novoa and S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1465–1477.
- 26 G. Moreno-Alcántar, A. Nacar-Anaya, M. Flores-Álamo and H. Torrens, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 6577–6579.
- 27 S. Perruchas, C. Tard, X. F. Le Goff, A. Fargues, A. Garcia, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, T. Gacoin and J.-P. Boilot, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 10682–10692.
- 28 E. R. T. Tiekink and J.-G. Kang, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 1627–1648.
- 29 M. J. Katz, K. Sakai and D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1884.
- 30 B.-C. Tzeng, A. Schier and H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3978–3984.
- 31 W. J. Hunks, M. C. Jennings and R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4590–4598.
- 32 S. Y. Ho, E. C.-C. Cheng, E. R. T. Tiekink and V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8165–8174.
- 33 C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2016, **72**, 171–179.
- 34 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441–451.
- 35 S. Alvarez, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 8617.
- 36 D. T. Clark, J. N. Murrell and J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1250.
- 37 I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2002, **58**, 389–397.
- 38 T. Mathieson, A. Schier and H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Trans.*, 2001, 1196–1200.
- 39 M. E. Peach, *Can. J. Chem.*, 1968, **46**, 2699–2706.
- 40 S. Onaka, M. Yaguchi, R. Yamauchi, T. Ozeki, M. Ito, T. Sunahara, Y. Sugiura, M. Shiotsuka, K. Nunokawa, M. Horibe, K. Okazaki, A. Iida, H. Chiba, K. Inoue, H. Imai and K. Sako, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 57–68.
- 41 P. Wojciechowski, *J. Fluorine Chem.*, 2013, **154**, 7–15.



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganic Chemistry Communications

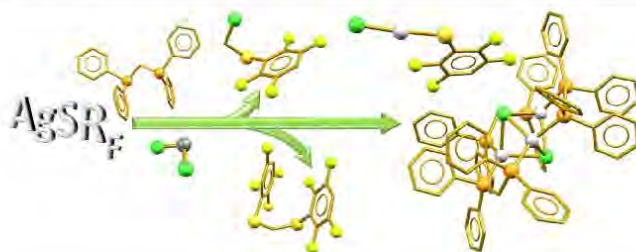
journal homepage: www.elsevier.com/locate/inoche

Short communication

On the selectivity of silver mediated thiolate transfer and the crystal structure of an unprecedented thiolate chloride Argentate(I) anion

Guillermo Moreno-Alcántar^a, Guillermo Romo-Islas, Marcos Flores-Álamo, Hugo Torrens^a Faculty of Chemistry, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Mexico City 04510, Mexico

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The reactivity of a series of fluorinated silver(I) thiolates (AgSR_F) towards thiolation of dichloromethane by nucleophilic substitution in presence of bis(diphenylphosphane)methane (dppm) has been studied. Our results indicate that in the presence of an excess of CH₂Cl₂ the thiolate phosphine silver derivatives are capable of exchange thiolate and chloride to form, in different proportions, the correspondent chloromethylthioether (CH₂Cl(SR_F)) a or methylthioether (CH₃(SR_F)₂) b with the fluorinated SR_F groups: SC₆F₄H 1, SC₆H₄(CF₃)-2 2, SC₆H₃F₂-3,4 3, SC₆H₃F₂-2,4 4, SC₆H₃F₂-3,5 5 and SC₆H₄F-2 6. Despite the kinetically preferred mono-substitution reaction, some of the thiolate derivatives tend to form selectively the disubstitution products, indicating a non-innocent role of the silver center in the formation of the product. Furthermore, we have isolated and structurally characterized, by X-ray diffraction, an ionic compound [Ag₃(μ³-Cl)₂(μ-Ph₂PCH₂PPh₂)₃] [AgCl(SC₆F₄H)] that could be an intermediary product in the chloride-thiolate exchange reactions.

Contemporary chemical synthesis is devoting a growing attention to silver reagents [1–7]. For example, some of the frequently studied reactions are the activation of multiple bonds [8–10]. Recently, the study of group transfer and bond cleavage reactions is attracting considerable attention [11–13]. The nucleophilic substitution of aliphatic halides by thiolate groups is a typical reaction to obtain thioether derivatives [14–16]. Until now, AgSCF₃ is one of the main sources of nucleophilic trifluoromethylthiolate which is an important group in organic chemical synthesis and lately the silver mediating effects are being a topic of interest [17–19]. In a recent study, it has been observed that, in the

search of silver(I) coordination compounds bearing aminodiphosphanes, the solvent (CH₂Cl₂ or CHCl₃) C(sp³)-Cl bond cleavage mediated by Ag(I) is possible. Some of the silver phosphine products of the reaction have been identified and successfully characterized. This peculiar reactivity was observed to be exclusive for compounds bearing thioether or ether groups in the ligands, but the organic by-products of the reactions have not been identified, maintaining the reaction mechanism enigmatic [20]. This, of course, is evidence of the rising potential of silver compounds as C–X bond cleaver agents.

In this work, we explore the reactivity and selectivity of silver(I)

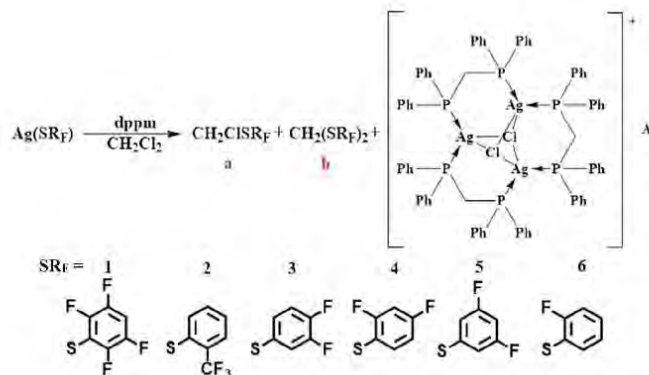
* Corresponding author.

E-mail address: lgma@comunidad.unam.mx (G. Moreno-Alcántar).<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.025>

Received 25 April 2018; Received in revised form 3 July 2018; Accepted 17 July 2018

Available online 18 July 2018

1387-7003/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Scheme 1. General reaction of chloride substitution by the silver(I) fluorothiolates.

fluorothiolate derivatives towards dichloromethane in the presence of a diphosphane ligand (dppm), for the reaction of substitution of chloride by the thiolate group. The general view of the reaction is shown in Scheme 1.

1. General reaction procedure

A solution of 124.2 mg (0.336 mmol) of bis(diphenylphosphane) methane in 5 mL of dried dichloromethane, was fast added to 0.336 mmol of the solid silver thiolate AgSR_F , the mixture was stirred by sonication for 5 min. The initial insoluble silver thiolate dissolves and a clear solution was obtained. The residual dichloromethane was evaporated by reduced pressure and the crude mixture analyzed by ^1H , ^{19}F and ^{31}P NMR.

The analysis of the ^1H NMR spectrum, shown in Fig. 1, reveals the presence of the substitution products **a** and **b** in almost all the reaction mixtures. The proton chemical shifts are in agreement with previous data for compounds **1a**, **1b** [21]. The signals corresponding to the

methylene on the thioethers are a good indicator of the ratio of formation of the distinct products **a** and **b**. The different relations are probably an indicative of the different selectivity of the thiolate species towards the formation of either monosubstitution or disubstitution products. The formation of disubstitution products, in some cases as main products, is unexpected considering that dichloromethane is in a large excess and could be indicative of a non-innocent role of the silver center in the reaction mechanism. i.e. for the synthesis of the disubstituted products in basic media, it is reported that stoichiometrical quantities of the thiolate are required together with long times of reaction (7 days). Furthermore, under the last mentioned conditions an excess of CH_2Cl_2 rather yields the monosubstitution adduct, chloromethylthioether [14, 21]. Thus, the silver mediated reaction is not only selective but faster than the analogous procedure using alkaline earth thiolates. The chemical shifts of all 11 thioether derivatives and the ratios of formation of the products, from ^1H NMR, are shown in Table 1. The identity of the products was confirmed by mass spectrometry and elemental analysis as reported in the ESI.

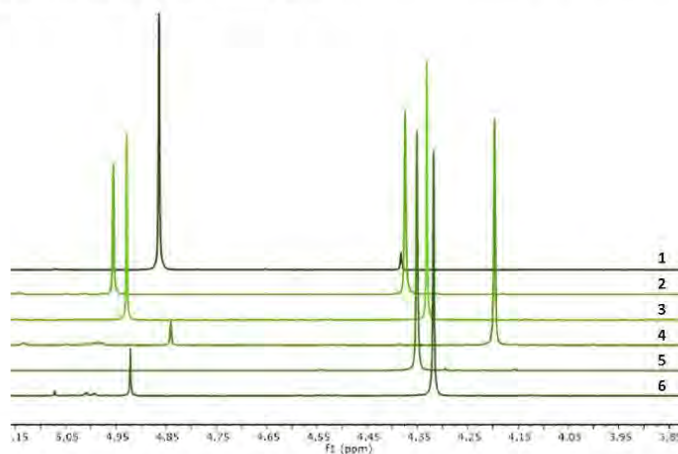


Fig. 1. Detail of the ^1H NMR spectra of the products of the reaction, showing the signals of products **a** (low field) and **b** (high field) of the six different fluorinated thiolates.

Table 1
Proportions of products a and b from the six substitution reactions mediated by silver together with its $\delta^1\text{H}$ NMR.

SR _F	$\delta^1\text{H}$ NMR	% a (CH ₂ Cl(SR _F))	$\delta^1\text{H}$ NMR	% b (CH ₂ (SR _F) ₂)
SC ₆ F ₄ H	4.86	92.6	4.38	7.4
SC ₆ H ₄ (CF ₃) ₂	4.96	36.4	4.38	63.6
SC ₆ H ₃ F ₂ -3,4	4.93	39.8	4.33	60.2
SC ₆ H ₃ F ₂ -2,4	4.84	9.0	4.20	91.0
SC ₆ H ₃ F ₂ -3,5	–	–	4.35	100.0
SC ₆ H ₄ F-2	4.92	15.4	4.31	84.6

On the other hand, the ^{31}P NMR spectra (Fig. 2) contain valuable insights as well, all six reaction mixtures show a signal with the appearance of a broad pseudo-double centered in $\delta = -5.0$ ppm. This signal is due to the phosphorus atoms coordinated to silver, the observed coupling constant $^1J_{\text{Ag-P}}$ has a value around 440 Hz which is in the expected range for this kind of compounds [22, 23]. This signal indicates the formation of the same species in all six reactions, the lack of variation in the $\delta^{31}\text{P}$ NMR indicates that this specie does not contain the diverse fluorinated fragments. There are other much less abundant signals in the region of 22–24 ppm, these signals do not show a coupling pattern indicative of the Ag–P coordination. These additional signals change through the different systems indicating possible side-reactions whose products have together the phosphorus atoms (probably as phosphine oxides judging by the $\delta^{31}\text{P}$ NMR range) and the fluorinated moieties that induce the different shielding in the ^{31}P NMR [24]. The presence of other smaller signals in the spectra show the existence of minor products whose identity is mysterious. Unfortunately, the small amounts of formation of all these by-side products did not allow us to separate them and characterize them, further study in this respect is undergoing.

From reaction 1 it was possible to isolate a single crystal suitable for X-ray structural analysis, a few small crystals were formed during the solvent evaporation in the flask wall. The X-ray analysis of that crystals reveals the formation of the ionic product $[\text{Ag}_3(\mu^3\text{-Cl})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_3][\text{AgCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})]$. The corresponding structure is shown in Fig. 3. The cationic motive observed in the structure was previously reported [25–27]. The obtained structural and NMR (^{31}P NMR) characterization is consistent with those previously reported.

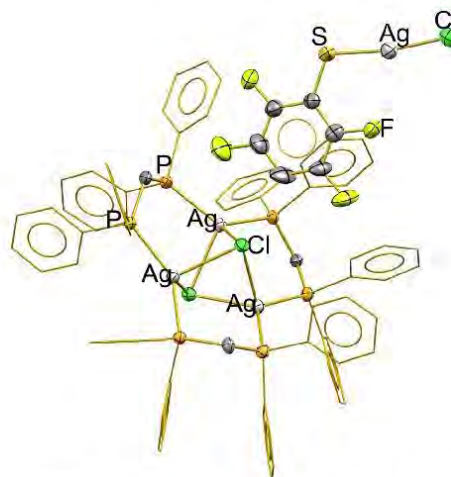


Fig. 3. ORTEP view of the ionic structure observed for the compound. Probability of displacement ellipsoids at 50%, H atoms are omitted for clarity. Atoms in the phenyl groups of the phosphines are displayed as wireframes for clarity. Color code: C, gray; Cl, green; P, orange; F, lime; Ag, silver. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

In contrast, the analysis of the ^{19}F NMR spectrum (Fig. 4) shows that in the systems there are at the most two main products displaying the fluorination patterns, this is congruent with the presence of thioether products. Indeed, the integration relations are coincident for reactions 2 and 3 with the proportions observed in ^1H NMR, although in the other systems the overlapping of the signals made the comparison inaccurate. All the $\delta^{19}\text{F}$ NMR signals are in the expected range for this kind of adducts [28]. The differences between the signals corresponding to the corresponding products a and b are regular; in general, fluorine nuclei in the *ortho* and *meta* positions of the thiolate are shielded in the

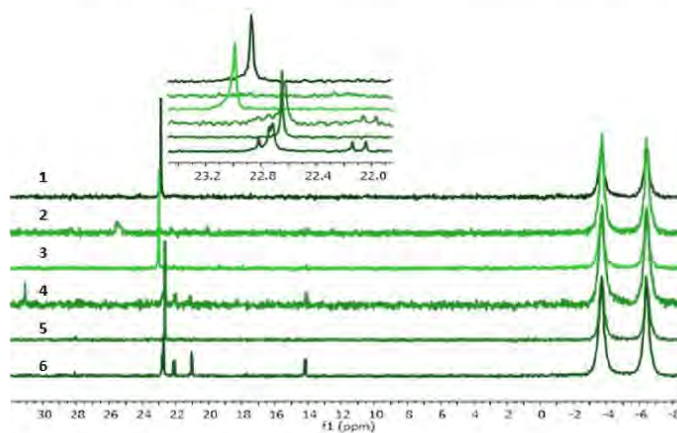


Fig. 2. ^{31}P NMR spectra of the reaction products.

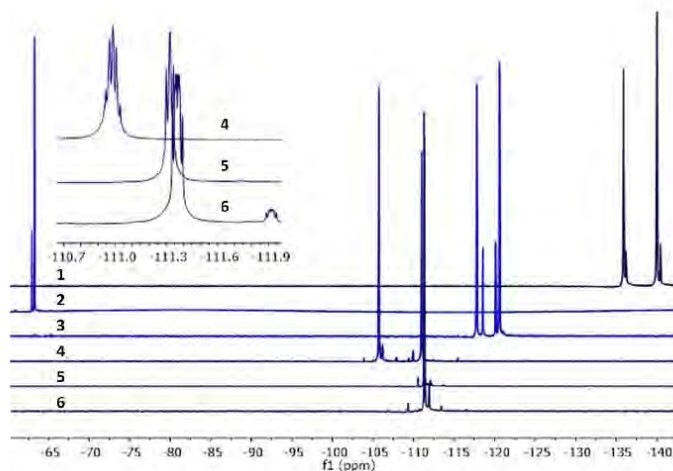


Fig. 4. ^{19}F NMR spectra of the reaction mixtures of silver thiolates.

methylthioether about 0.5 ppm in relation to the chloromethylthioether, while the signals of atoms located in *para* are unshielded between 0.5 and 1.0 ppm in the same comparison. Even if there are some minor signals that could correspond to the mixed argentate anions $[\text{AgCl}(\text{SR}_p)]^-$, their low abundance indicates that they are not quantitative products. In consequence, it is possible that the argentate anion we observed is still capable to transfer its thiolate group to dichloromethane. Thus, this kind of adducts are not bulky products but probable intermediary adducts of the partial substitution reactions.

The X-ray characterization exhibits the cation formed by a tri-silver trigonal planar core capped by two μ^3 chloride ligands. One of the Ag–Ag distances is slightly shorter than the other two (3.3019(4), 3.4385(6) and 3.4832(6) Å), all six Ag–Cl distances are quite similar in the range of 2.67–2.73 Å and both chlorides have virtually the same distance to the Ag_3 generated centroid (Cl1: 1.849 Å and Cl2 1.853 Å). None of the phosphorus lies on plane of the Ag_3 core and phosphine disilver arrangements have different torsion angles for all three phosphines: Ag1–Ag2–P5–P6: 1.36(3)°, Ag3–Ag2–P5–P6: 7.40(3)° and Ag1–Ag3–P3–P4: 13.48(3)° these distortions seem to arise mainly by supra-molecular interactions established by the neighbor phenyl rings.

The general features of the anion $[\text{AgCl}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})]^-$ structure are shown in Fig. 5. The Ag–S distance is 2.326(6) Å whereas that of Ag–Cl is 2.311(1) Å. The observed S–Ag–Cl angle of 170.93(6) Å shows a considerable distortion from the expected linearity for this moiety. This unexpected small angle could be explained taking to account that the distance Ag4–F1 (2.883(2) Å) is considerably shorter than the sum of van der Waals radii of Ag and F (3.19 Å) [29, 30], indicating a relatively strong interaction of pseudo-bonding characteristics. On this system, the silver seems to approach to three coordination with a weak Ag–F contact. The sulfur atom has a nearly tetrahedral geometry with an Ag–S–C angle of 110.6(2)° as expected for a sp^3 hybridization.

The position of the anion with respect to the cation in the crystalline form (Fig. 5) seems to be determined by the formation of three hydrogen bonds: one between one of the chlorine atoms on the cation and the hydrogen of the fluorinated ring in the anion (C84–Cl1 distance: 3.389(5) Å), another between the fluorine atom in the position 3 of the fluorinated ring and the hydrogen of the bridge methylene of the phosphine (C1–F3 distance: 3.535(5)) and the last one between the mentioned fluorine with one of the hydrogen atoms on position 2 of one

of the phenyl rings at the phosphine (distance C9–F3: 3.39(2)).

Altogether, our results provide evidence of the non-innocent role of the silver(I) centers in the substitution mechanism of chlorine groups for thiolate moieties in dichloromethane, which is manifested affecting the speed, mildness and selectivity of the reactions. The selectivity of the substitution reaction to monosubstitution or disubstitution products seems to be affected also by the fluorination degree of the thiolate moiety. Finally, the observations reported herein provide evidence of the potential of silver as C–X bond cleaver and serve as encouragement to explore this kind of reactivity towards other substrates of interest.

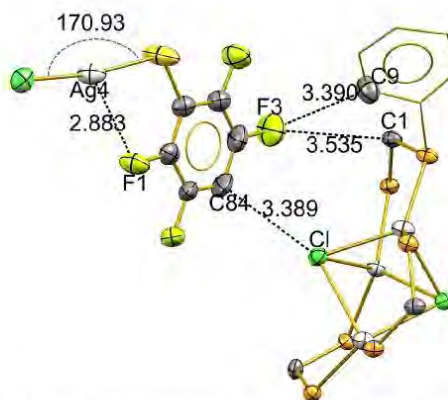


Fig. 5. View of the X-ray structure of the heteroleptic $[\text{Ag}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})\text{Cl}]^-$ anion and hydrogen bonds distances between anion and cation. Probability of displacement ellipsoids at 50%, H atoms are omitted for clarity. Atoms in the phenyl groups of the phosphines are omitted for clarity. Color code: C, gray; Cl, green; P, orange; F, lime; Ag, silver. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

G. Moreno-Alcántar et al.

Inorganic Chemistry Communications 95 (2018) 149–153

Acknowledgements

We acknowledge the technical support of USAII at the Faculty of Chemistry-UNAM. We are also thankful to DGAPA-UNAM and CONACYT-Mexico for funding through the projects IN210818 and CB-2012/177498 respectively, along with scholarships 270993 for G.M.A (PhD) and 448185 for G.R.I (MSc). We also express our gratitude to Prof. Juventino García-Alejandro for the access to MS-GC equipment.

Appendix A. Supplementary material

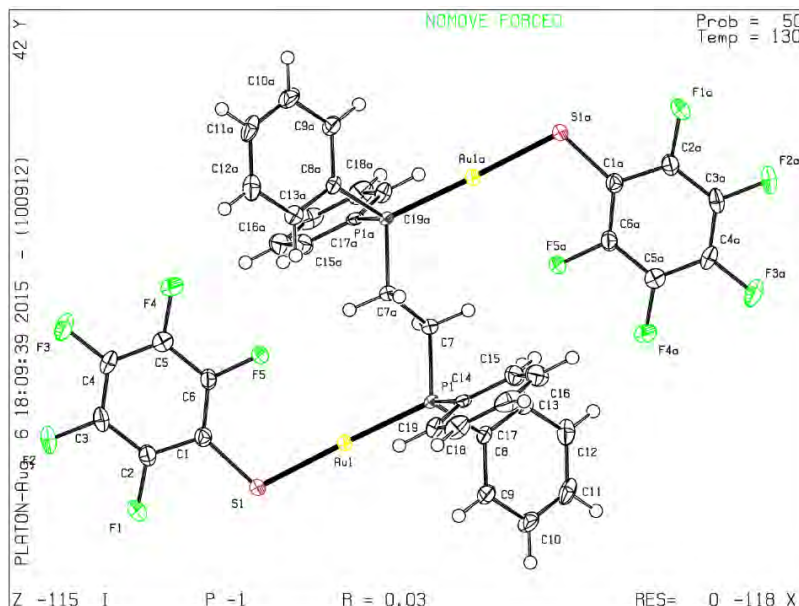
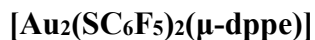
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.025>.

References

- M. Naodovic, H. Yamamoto, Asymmetric silver-catalyzed reactions, *Chem. Rev.* 108 (2008) 3132–3148, <https://doi.org/10.1021/cr068413r>.
- G. Fang, X. Bi, Silver-catalyzed reactions of alkynes: recent advances, *Chem. Soc. Rev.* 8124 (2015) 8124–8173, <https://doi.org/10.1039/c5cs00027a>.
- M. Álvarez-Corral, M. Muñoz-Dorado, I. Rodríguez-García, Silver-mediated synthesis of heterocycles, *Chem. Rev.* 108 (2008) 3174–3198, <https://doi.org/10.1021/cr078361l>.
- U.A. Carrillo-Arcos, J. Rojas-Ocampo, S. Porcel, Oxidative cyclization of alkenoic acids promoted by AgOAc, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 479–483, <https://doi.org/10.1039/c5d103808a>.
- H.-W. Liang, Z. Yang, K. Jiang, Y. Ye, Y. Wei, Atom-economic silver-catalyzed di-functionalization of the isocyanato group with cyclic oximes: towards pyrimidinones, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 5720–5724, <https://doi.org/10.1002/anie.201801363>.
- Arnaud Boreux, Nicolas Marion, F. Gozdz, NHC-Copper, -Silver and -Gold Complexes in Catalysis, (2016), https://doi.org/10.1039/9781782626517_00421.
- E.N. Kolobova, A.N. Pestryakov, N. Bogdanichikova, V. Cortés Corberán, Silver catalysis for liquid-phase oxidation of alcohols in green chemistry: challenges and outlook, *Catal. Today* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.030>.
- X. Yuan, Q. Yao, Y. Yu, Z. Luo, J. Xie, W. Chen, S. Chen, Novel Synthetic Strategies for Thiolate-Protected Au and Ag Nanoclusters: Towards Atomic Precision and Strong Luminescence Functional Nanometer-Sized Clusters of Transition Metals: Synthesis, Properties and Applications Edited, (2014), https://doi.org/10.1039/9781782628514_00131.
- M.A. Topchiy, D.A. Zharkova, A.F. Asachenko, V.M. Mazulevskiy, V.A. Chertkov, V.G. Nenajdenko, M.S. Nechaev, Mild and regioselective synthesis of 3-CF 3-pyrazoles by the AgOTf-catalyzed reaction of CF 3-yones with hydrazines, *Eur. J. Org. Chem.* (2018), <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800208>.
- B. Maheshwar Rao, J.S. Yadav, B. Sridhar, B.V. Subba Reddy, Silver(I)-catalyzed sequential hydroamination and Prins type cyclization for the synthesis of fused benzo-f-sultams, *Org. Biomol. Chem.* (2018), <https://doi.org/10.1039/c8ob00918i>.
- R. Das, D. Chakraborty, Silver catalyzed C-C and C-S coupling of aryl halides and thiols with boronic acids, *Tetrahedron Lett.* 53 (2012) 7023–7027, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.09.127>.
- T.G. Driver, K.A. Woerpel, Mechanism of silver-mediated di-tert-butylsilylene transfer from a silacyclopentane to an alkene, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9993–10002, <https://doi.org/10.1021/ja0306563>.
- Q.-Z. Zheng, N. Jiao, Ag-catalyzed C-H/C-C bond functionalization, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 4590–4627, <https://doi.org/10.1039/c6cs00107e>.
- M.E. Peach, Thiols as Nucleophiles, in: *Thiol GR. 2*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, n.d.: pp. 721–784, doi:<https://doi.org/10.1002/9780470771327.ch6>.
- P.J. Blower, J.R. Dilworth, Thiolato-complexes of the transition metals, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 121–185, [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(87\)85003-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(87)85003-8).
- C. Zhang, J. McClure, C.J. Chou, Silver-catalyzed direct thiolation of Quinones by activation of aryl disulfides to synthesize quinonyl aryl thioethers, *J. Org. Chem.* 80 (2015) 4919–4927, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00247>.
- H. Jiang, R. Zhu, C. Zhu, F. Chen, W. Wu, Nucleophilic trifluoromethylthiolation of bromoalkynes with AgSCF 3: C(sp)-SCF 3 bond formation towards ynonyl trifluoromethyl sulfides, *Org. Biomol. Chem.* 16 (2018) 1646–1650, <https://doi.org/10.1039/c8ob00607g>.
- W. Gao, Q. Ding, J. Yuan, X. Mao, Y. Peng, Regioselective synthesis of SCF 3 -substituted 2,4-diarylquinazoline using AgSCF 3 as trifluoromethylthiolation reagent, *Chin. J. Chem.* 35 (2017) 1717–1725, <https://doi.org/10.1002/cjoc.201700289>.
- X. Shao, C. Xu, L. Lu, Q. Shen, Shelf-stable electrophilic reagents for trifluoromethylthiolation, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 1227–1236, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00047>.
- A. Ghisolfi, C. Fliedel, P. de Frémont, P. Braunstein, Mono- and polynuclear Ag(I) complexes of N-functionalized bis(diphenylphosphino)amine DPPA-type ligands: synthesis, solid-state structures and reactivity, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 5571–5586, <https://doi.org/10.1039/c6dt04755f>.
- R.A. Bredikhin, A.M. Maksimov, V.V. Gatilov, V.V. Kireenkov, V.E. Platonov, Reactions of polyfluorobenzenethiols with polyhalomethanes and their derivatives in an alkaline medium, *Russ. J. Org. Chem.* 51 (2015) 1551–1559, <https://doi.org/10.1134/S1070428015110068>.
- A.W. Dean, J. Vittal, Synthesis of 31P nmr Spectroscopic Study of [Ag(μ-R2PCH2PR2)3Ag]2+ (R = Me or Ph). Observation of an Intramolecular “End-Over-End” Exchange of Bridging R2PCH2PR2, <https://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/v87-434#.VBy6xZQC3B>, (1987).
- H. Krishna, S.S. Krishnamurthy, M. Nethaji, An unexpected entry into the silver(I) chemistry of diphosphazane ligands: crystal and molecular structures of [Ag(Ph2PN(Pri)PPH2)(CF3SO3)]2, [Ag(Ph2PN(Pri)PPH)(OC6H3Me2-2,6)]2]PF6, and [Ag3(μ-Cl)2(Ph2PN(R)PPH)3]PF6 (R = H, Pri), *Polyhedron* 25 (2006) 3189–3200, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.05.017>.
- J. Tong, S. Liu, S. Zhang, S.Z. Li, Prediction of 31P nuclear magnetic resonance chemical shifts for phosphines, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 67 (2007) 837–846, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.08.041>.
- C. Di Nicola, F. Fazzolari Effendy, C. Pettinari, B.W. Skelton, N. Somers, A.H. White, Structural characterization of 1:1 adducts of silver(I) (pseudo-) halides (AgX, X = NCO, Cl, Br, I) with Ph2E(CH2)2EPH2 (E = P, As) (dtp(p)/am) and 4:3 adducts of copper(I) halide (CuX, X = Cl, Br, I), containing trinuclear cations, of the form [X2Ag3(dppm)3]X, *Inorg. Chim. Acta.* 358 (2005) 720–734, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.08.007>.
- M.-M. Wu, Y.-H. Qin, Tris[μ-bis(diphenylphosphino)methane-κ²P, P']di-μ₂-chloro-trisilver(I) hexafluoroantimonate dichloromethane disolvate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Relat.* 60 (2004) m1185–m1186, <https://doi.org/10.1107/S1600536804018112>.
- D. Franzoni, G. Pelizzi, G. Predieri, P. Tarasconi, F. Vitali, C. Pelizzi, Synthesis and structural studies on silver-tin complex salts with bis(diphenylarsino)methane and bis(diphenylphosphino)methane, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1989) 247–252, <https://doi.org/10.1039/d19890000247>.
- G. Moreno-Alcántar, M. Arroyo, J.L. Bautista, S. Bernés, N. Esturau-Escofet, H. Torrens, Polyfluorinated mercury thiolates. 199Hg NMR studies and the crystal structure of [Hg(SC6H4(CF3)-2)2], *J. Fluor. Chem.* 156 (2013) 61–65, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.09.001>.
- A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451, <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.
- S. Alvarez, A cartography of the van der Waals territories, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 8617, <https://doi.org/10.1039/c3dt50599a>.

DATOS CRISTALOGRAFICOS

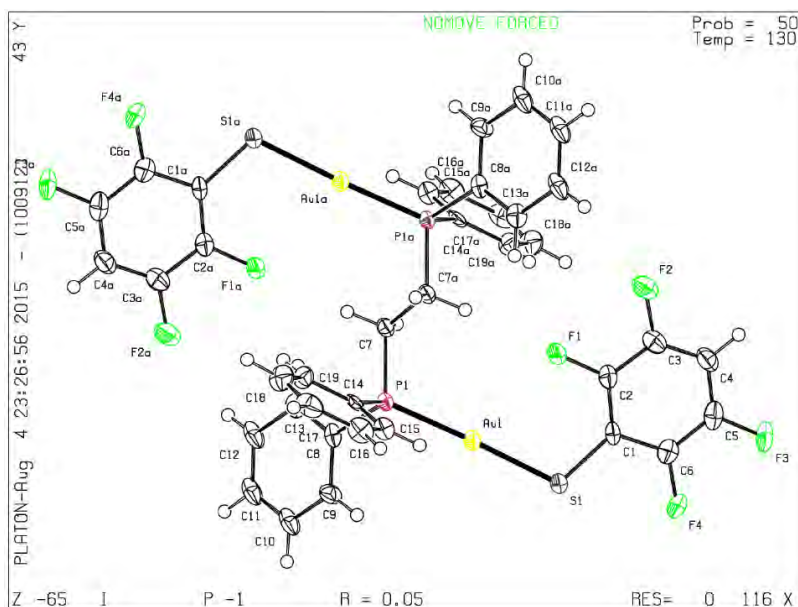
Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe)



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₄ Au ₂ F ₁₀ P ₂ S ₂	
Formula weight	1190.56	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.9864(5) Å	α = 91.560(4)°.
	b = 11.0902(4) Å	β = 113.048(5)°.
	c = 11.4091(6) Å	γ = 105.140(4)°.
Volume	999.18(9) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.979 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.591 mm ⁻¹	
F(000)	562	
Crystal size	0.560 x 0.300 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	3.443 to 29.459°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	10918	
Independent reflections	4715 [R(int) = 0.0422]	
Completeness to theta =	99.8 %	

25.242°		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4715 / 0 / 244	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0666	
R indices (all data)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0702	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.570 and -1.268 e.Å ⁻³	

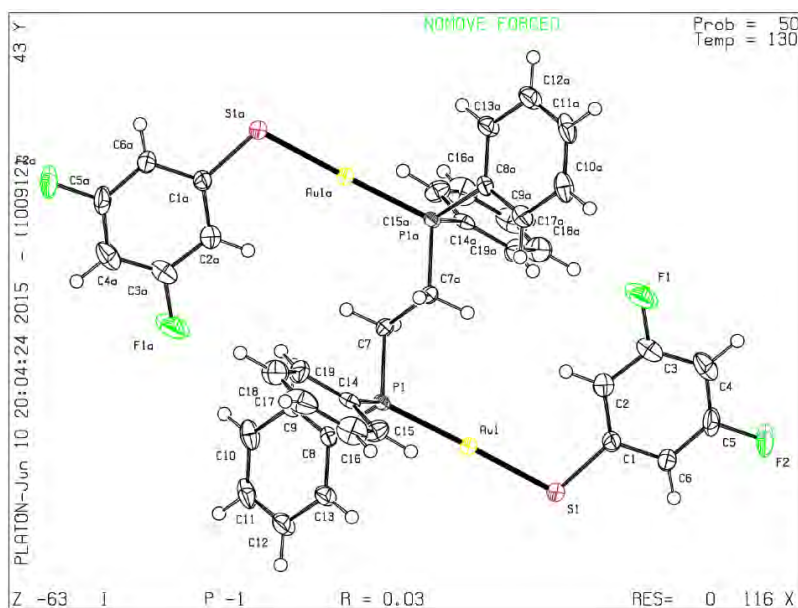
[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppe)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₆ Au ₂ F ₈ P ₂ S ₂	
Formula weight	1154.58	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.9700(5) Å	α = 75.894(5)°.
	b = 10.9988(7) Å	β = 67.698(5)°.
	c = 11.4532(7) Å	γ = 75.461(5)°.
Volume	997.96(11) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.921 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.590 mm ⁻¹	
F(000)	546	
Crystal size	0.570 x 0.200 x 0.030 mm ³	

Theta range for data collection	3.420 to 29.508°.	
Index ranges	-12<=h<=12, 15<=k<=15, -15<=l<=15	
Reflections collected	13334	
Independent reflections	4826 [R(int) = 0.0859]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4826 / 15 / 223	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0990	
R indices (all data)	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1079	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.753 and -2.105 e.Å ⁻³	

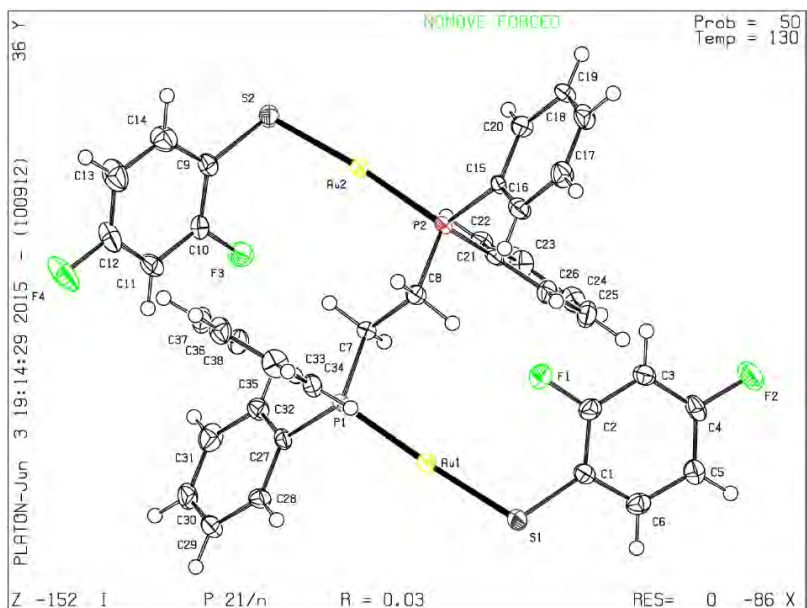
[Au₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(μ-dppe)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₀ Au ₂ F ₄ P ₂ S ₂	
Formula weight	1082.61	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.9850(5) Å	α = 76.038(4)°.
	b = 10.8789(5) Å	β = 67.746(5)°.
	c = 11.1836(6) Å	γ = 75.977(4)°.

Volume	967.88(10) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.857 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.805 mm ⁻¹	
F(000)	514	
Crystal size	0.510 x 0.240 x 0.120 mm ³	
Theta range for data collection	3.412 to 29.461°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -15<=k<=14, -15<=l<=15	
Reflections collected	10742	
Independent reflections	4596 [R(int) = 0.0326]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4596 / 0 / 217	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0256, wR2 = 0.0572	
R indices (all data)	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0591	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.729 and -1.651 e.Å ⁻³	

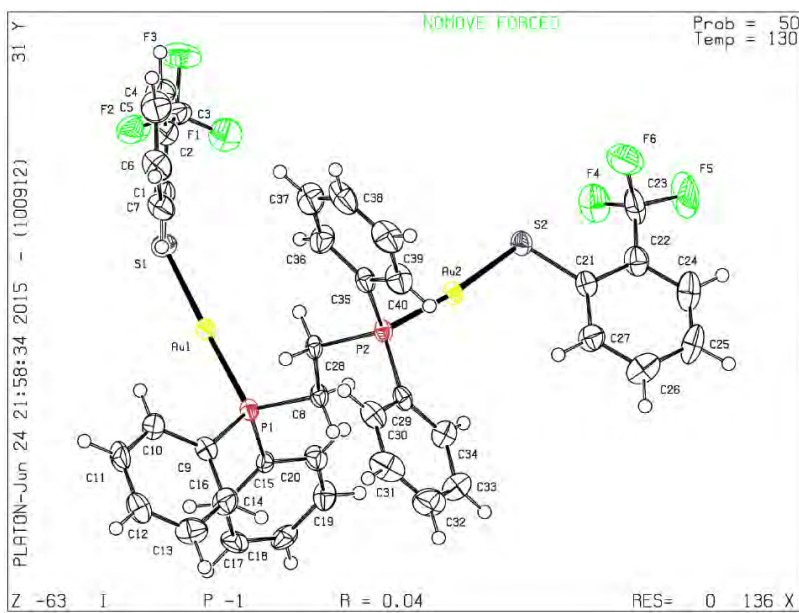
[Au₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(μ-dppe)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C38 H30 Au2 F4 P2 S2	

Formula weight	1082.61	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.8084(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 19.9316(10) Å	$\beta = 110.408(6)^\circ$.
	c = 15.9884(8) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3526.8(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.039 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.568 mm ⁻¹	
F(000)	2056	
Crystal size	0.500 x 0.190 x 0.090 mm ³	
Theta range for data collection	3.577 to 29.515°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 27, -20 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	19964	
Independent reflections	8367 [R(int) = 0.0345]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8367 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0587	
R indices (all data)	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0660	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.233 and -1.071 e.Å ⁻³	

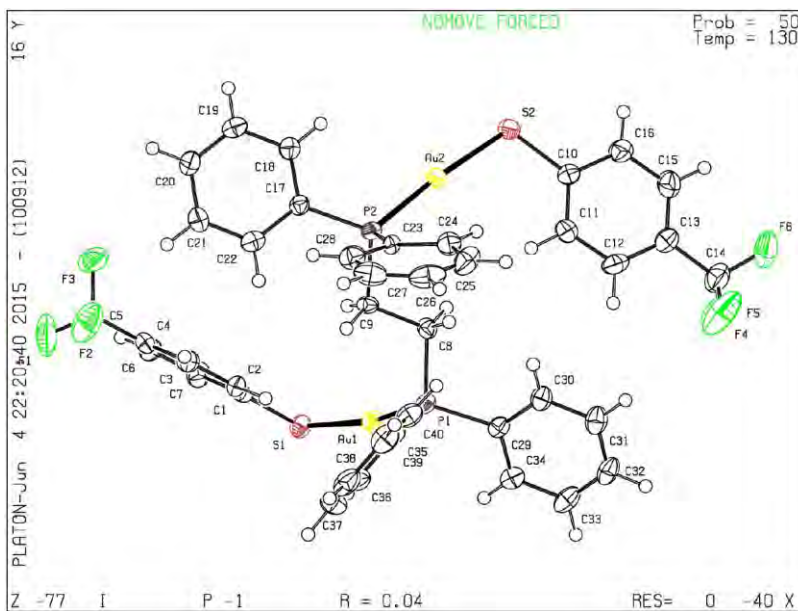




Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₈₀ H ₆₄ Au ₄ F ₁₂ P ₄ S ₄	
Formula weight	2293.29	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.5426(5) Å	α = 84.665(3)°.
	b = 12.7737(4) Å	β = 67.650(4)°.
	c = 13.3107(5) Å	γ = 74.963(3)°.
Volume	1904.80(13) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.999 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.945 mm ⁻¹	
F(000)	1092	
Crystal size	0.530 x 0.240 x 0.170 mm ³	
Theta range for data collection	3.529 to 29.475°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	25313	
Independent reflections	9157 [R(int) = 0.0541]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9157 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0813	

R indices (all data)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.0929	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.634 and -2.278 e.Å ⁻³	

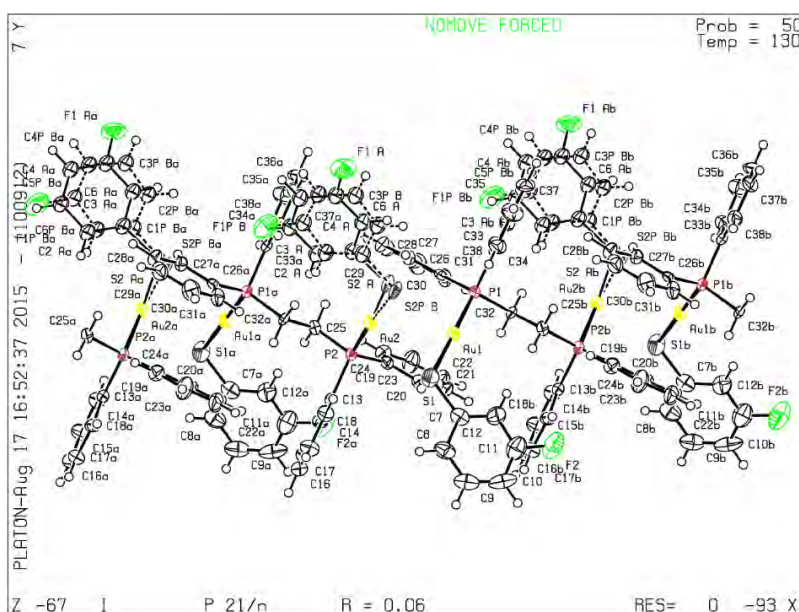
[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-4)₂(μ-dppe)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₂ Au ₂ F ₆ P ₂ S ₂	
Formula weight	1146.65	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.7553(4) Å b = 14.6526(8) Å c = 15.2724(10) Å	α = 64.407(6)° β = 77.001(5)° γ = 83.625(4)°
Volume	1918.2(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.985 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.890 mm ⁻¹	
F(000)	1092	
Crystal size	0.480 x 0.180 x 0.170 mm ³	
Theta range for data collection	3.518 to 29.473°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, 18 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	20777	
Independent reflections	9176 [R(int) = 0.0378]	

Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9176 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0783	
R indices (all data)	R1 = 0.0569, wR2 = 0.0900	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.931 and -1.640 e.Å ⁻³	

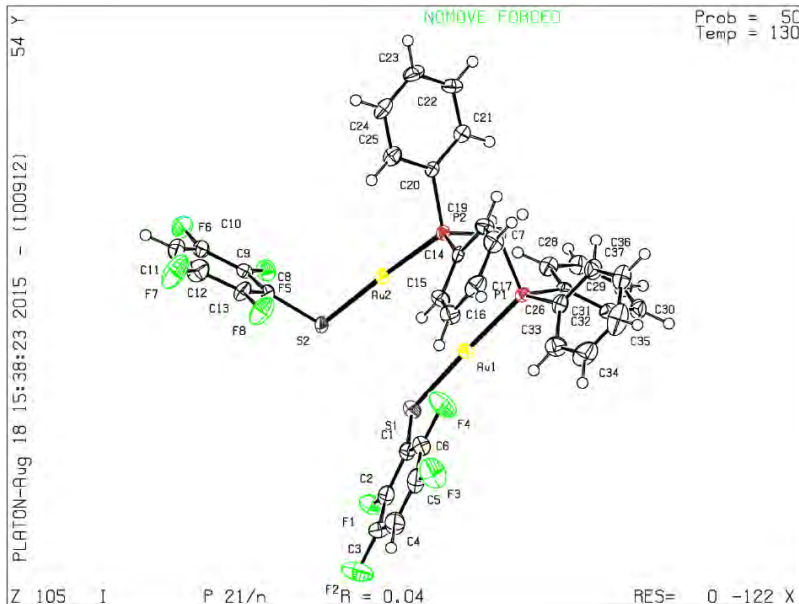
[Au₂(SC₆H₄F-3)₂(μ-dppe)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₂ Au ₂ F ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	1046.63	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.5947(5) Å	α = 90°.
	b = 19.9982(10) Å	β = 108.857(5)°.
	c = 15.8994(7) Å	γ = 90°.
Volume	3488.8(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.993 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.650 mm ⁻¹	

F(000)	1992	
Crystal size	0.400 x 0.290 x 0.130 mm ³	
Theta range for data collection	3.576 to 29.556°.	
Index ranges	-16<=h<=13, -27<=k<=26, -19<=l<=21	
Reflections collected	20116	
Independent reflections	8324 [R(int) = 0.0562]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8324 / 0 / 392	
Goodness-of-fit on F ²	1.071	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1114	
R indices (all data)	R1 = 0.0780, wR2 = 0.1239	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.450 and -2.747 e.Å ⁻³	

Derivados de bis(difenilfosfino)metano (dppm)

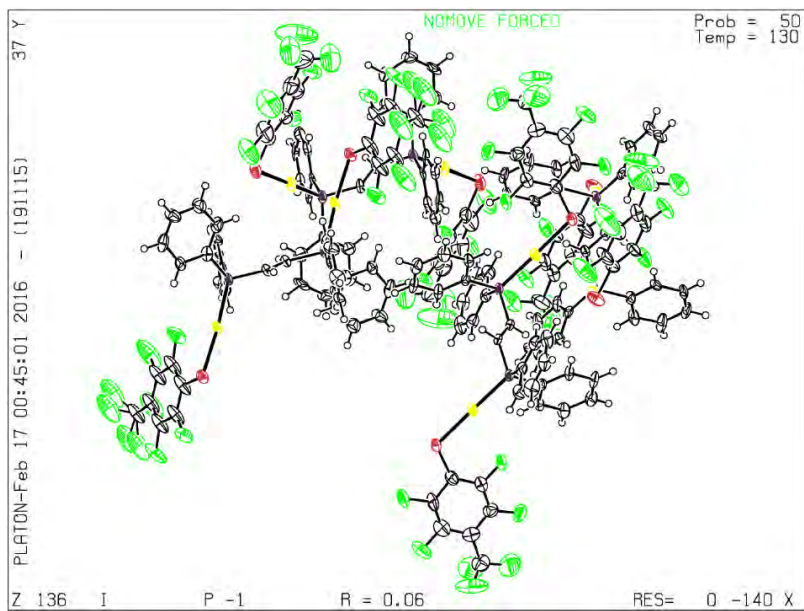


Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₇ H ₂₄ Au ₂ F ₈ P ₂ S ₂	
Formula weight	1140.55	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	

Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 13.3221(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.4452(4) Å	$\beta = 91.484(3)^\circ$.
	c = 22.9850(8) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3503.4(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.162 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.647 mm ⁻¹	
F(000)	2152	
Crystal size	0.390 x 0.300 x 0.290 mm ³	
Theta range for data collection	3.496 to 29.423°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 15, -31 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	20028	
Independent reflections	8358 [R(int) = 0.0426]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8358 / 0 / 460	
Goodness-of-fit on F ²	1.063	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0757	
R indices (all data)	R1 = 0.0514, wR2 = 0.0829	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.188 and -1.665 e.Å ⁻³	

Derivados de trans-1,2-bis(difenilfosfino)etileno (dppE)

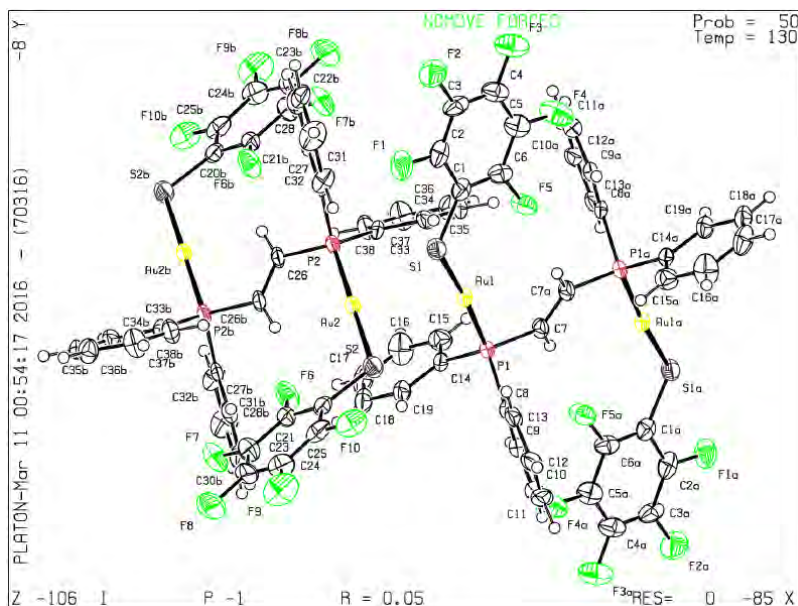




Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₀ H ₂₂ Au ₂ F ₁₄ P ₂ S ₂	
Formula weight	1288.57	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 14.3562(7) Å	∠ = 109.199(5)°
	b = 16.4235(10) Å	∠ = 105.398(5)°
	c = 20.1583(12) Å	∠ = 96.039(4)°
Volume	4229.6(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.024 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.195 mm ⁻¹	
F(000)	2432	
Crystal size	0.280 x 0.210 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	3.490 to 29.652°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	47282	
Independent reflections	20296 [R(int) = 0.0661]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	20296 / 0 / 1033	
Goodness-of-fit on F ²	0.976	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1469	

R indices (all data)	R1 = 0.1107, wR2 = 0.1731	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	4.183 and -3.407 e.Å ⁻³	

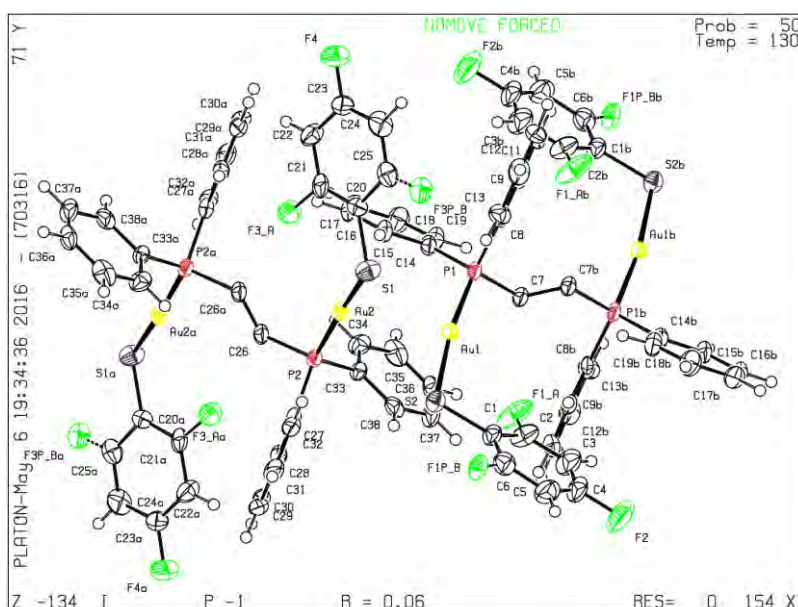
[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppE)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₂ Au ₂ F ₁₀ P ₂ S ₂	
Formula weight	1188.55	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.6455(15) Å	α = 87.168(10)°.
	b = 11.7718(19) Å	β = 68.725(10)°.
	c = 15.5178(13) Å	γ = 67.765(14)°.
Volume	1825.4(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.162 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.311 mm ⁻¹	
F(000)	1120	
Crystal size	0.170 x 0.034 x 0.027 mm ³	
Theta range for data collection	3.514 to 29.627°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, 15 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	20602	
Independent reflections	8735 [R(int) = 0.0478]	

Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8735 / 0 / 487	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1124	
R indices (all data)	R1 = 0.0810, wR2 = 0.1317	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.776 and -1.305 e.Å ⁻³	

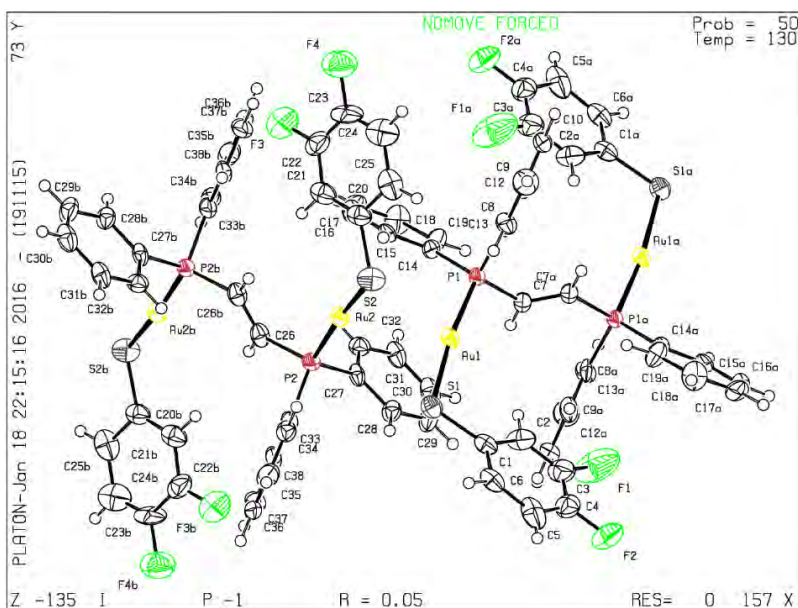
[Au₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(μ-dppE)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C38 H24 Au2 F4 P2 S2	
Formula weight	1076.56	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.1034(7) Å	α = 71.603(6)°
	b = 11.7867(8) Å	β = 71.859(6)°
	c = 15.2214(10) Å	γ = 88.184(5)°
Volume	1791.4(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.996 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.434 mm ⁻¹	

F(000)	1016	
Crystal size	0.330 x 0.170 x 0.150 mm ³	
Theta range for data collection	3.473 to 29.578°.	
Index ranges	-14<=h<=15, -16<=k<=16, -19<=l<=19	
Reflections collected	16173	
Independent reflections	8399 [R(int) = 0.0620]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8399 / 0 / 453	
Goodness-of-fit on F ²	1.000	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1211	
R indices (all data)	R1 = 0.0829, wR2 = 0.1360	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	4.168 and -2.630 e.Å ⁻³	

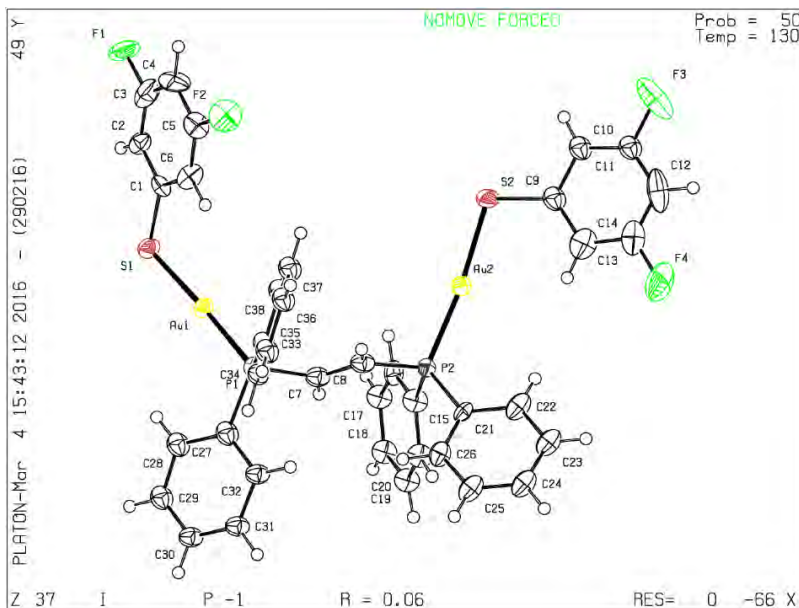
[Au₂(SC₆H₃F₂-3,4)₂(μ-dppE)]



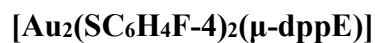
Identification code	shelx	
Empirical formula	C38 H28 Au2 F4 P2 S2	
Formula weight	1080.60	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	

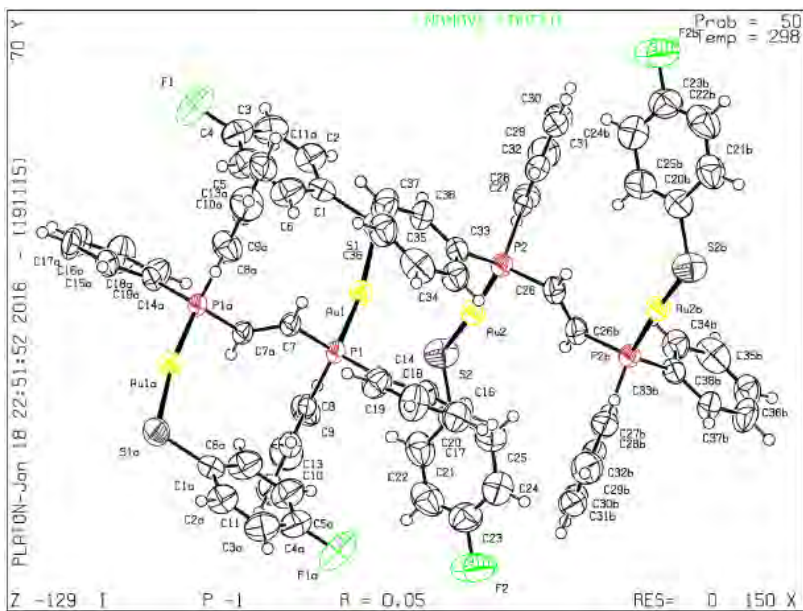
Unit cell dimensions	a = 11.0572(16) Å	$\alpha = 71.961(13)^\circ$.
	b = 11.9013(19) Å	$\beta = 72.425(12)^\circ$.
	c = 15.266(2) Å	$\gamma = 87.688(13)^\circ$.
Volume	1817.9(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.974 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.311 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal size	0.120 x 0.090 x 0.020 mm ³	
Theta range for data collection	3.603 to 29.547°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	16505	
Independent reflections	8564 [R(int) = 0.0489]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8564 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	1.009	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1202	
R indices (all data)	R1 = 0.0860, wR2 = 0.1371	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.649 and -1.907 e.Å ⁻³	

[Au₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(μ-dppE)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C38 H28 Au2 F4 P2 S2	
Formula weight	1080.60	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.9396(7) Å	$\alpha = 63.999(9)^\circ$.
	b = 12.7723(12) Å	$\beta = 82.532(6)^\circ$.
	c = 13.2055(13) Å	$\gamma = 80.384(6)^\circ$.
Volume	1780.9(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.015 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.484 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal size	0.240 x 0.090 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	3.406 to 29.645°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	17490	
Independent reflections	8374 [R(int) = 0.0807]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8374 / 0 / 307	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1007	
R indices (all data)	R1 = 0.1014, wR2 = 0.1370	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.145 and -2.798 e.Å ⁻³	

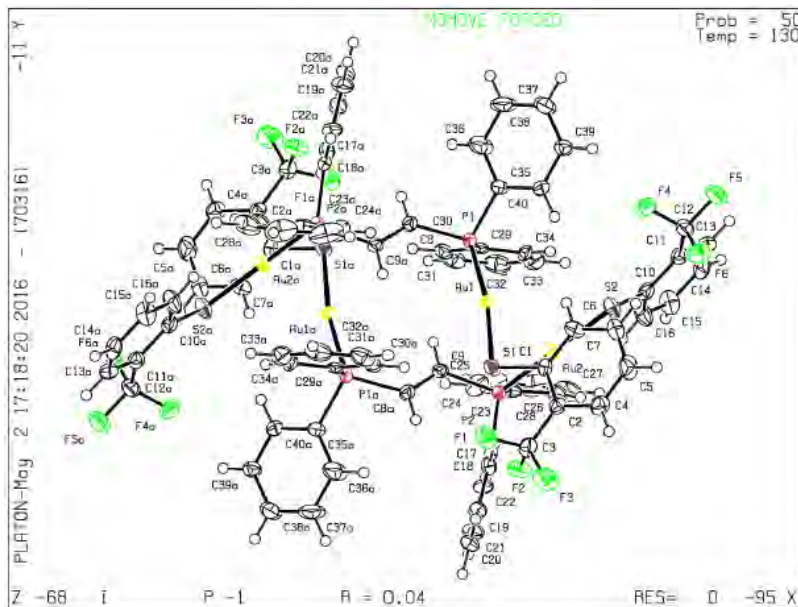




Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₀ Au ₂ F ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	1044.61	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.0909(5) Å	α = 71.462(4)°.
	b = 11.9434(5) Å	β = 72.042(4)°.
	c = 15.4165(7) Å	γ = 87.309(4)°.
Volume	1838.88(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.887 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.205 mm ⁻¹	
F(000)	992	
Crystal size	0.350 x 0.100 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	3.602 to 29.594°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	15089	
Independent reflections	8551 [R(int) = 0.0281]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8551 / 0 / 415	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.1101	

R indices (all data)	R1 = 0.0738, wR2 = 0.1216	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.806 and -1.551 e.Å ⁻³	

[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-2)₂(μ-dppE)]

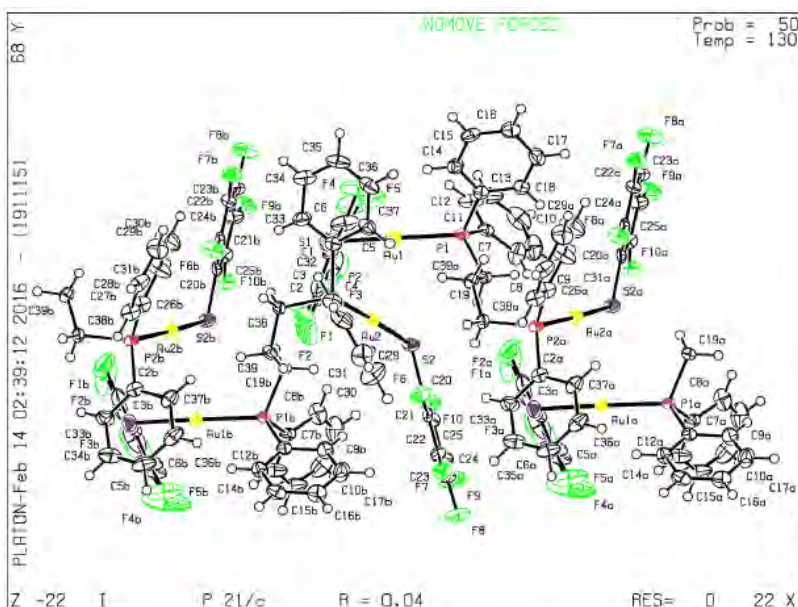


Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₈₀ H ₆₀ Au ₄ F ₁₂ P ₄ S ₄	
Formula weight	2289.26	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.9972(12) Å	α = 87.397(7)°.
	b = 12.0701(11) Å	β = 81.163(8)°.
	c = 14.7165(14) Å	γ = 70.646(9)°.
Volume	1986.7(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.913 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.618 mm ⁻¹	
F(000)	1088	
Crystal size	0.180 x 0.150 x 0.090 mm ³	
Theta range for data collection	3.440 to 29.510°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	17762	
Independent reflections	9311 [R(int) = 0.0396]	

Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9311 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F ²	0.978	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0665	
R indices (all data)	R1 = 0.0590, wR2 = 0.0738	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.494 and -1.410 e.Å ⁻³	

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)propano (dppp)

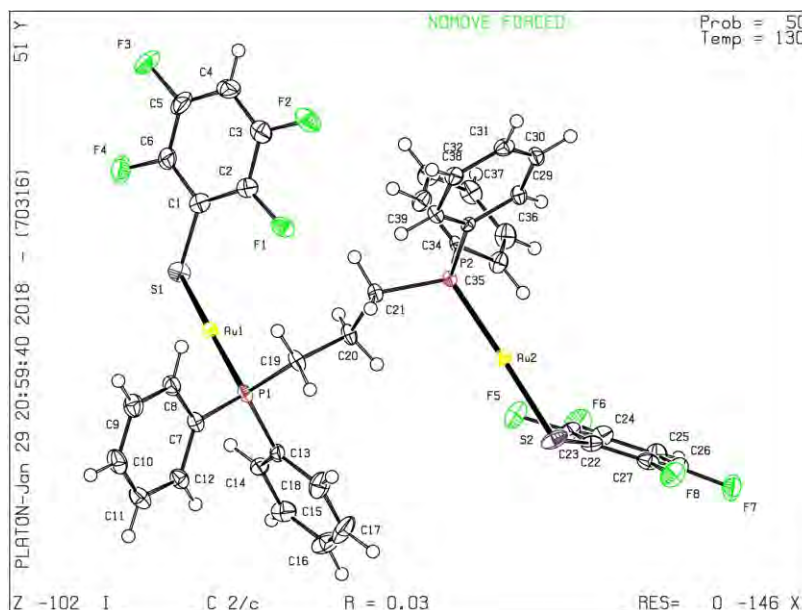
[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppp)]



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	α = 90°.
	b = 25.5328(7) Å	β = 114.543(4)°.
	c = 13.5337(5) Å	γ = 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 > 2σ(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	

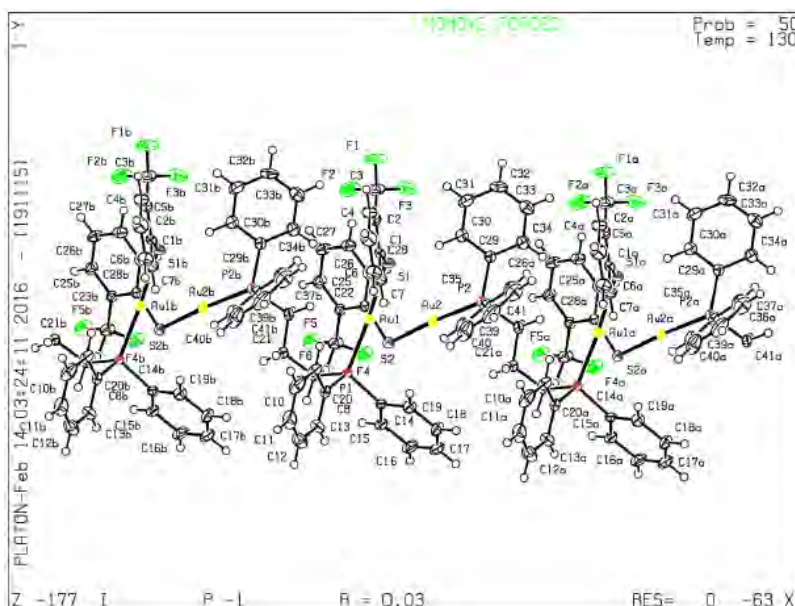
[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppp)]



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°

	$b = 18.1508(14) \text{ \AA}$	$\beta = 113.410(8)^\circ$
	$c = 23.2826(17) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume		$7660.9(11) \text{ \AA}^3$
Z	8	
Density (calculated)	2.026 Mg/ m^3	
Absorption coefficient	7.912 mm^{-1}	
F(000)		4432.0
Crystal size	$0.47 \times 0.21 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Radiation	MoK α	($\lambda = 0.71073$)
2 θ 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 F2	1.055	
Final R indexes		[I] $\geq 2s(I)$ R1 = 0.0282, wR2 = 0.0534
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0578	
Largest diff. peak/hole	$0.94 - 1.30 \text{ e\AA}^{-3}$	

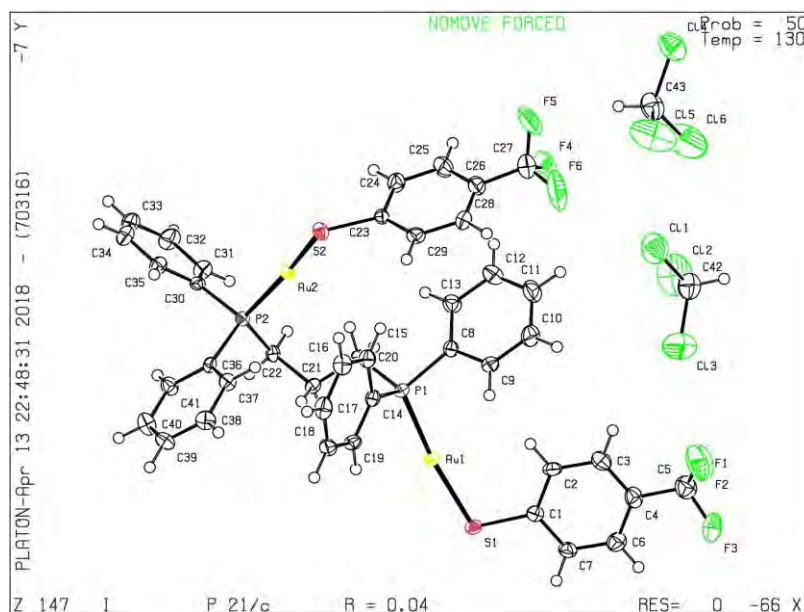
[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-2)₂(μ -dppp)]



Identification code	shelx
Empirical formula	C41 H34 Au2 F6 P2 S2
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	$\alpha = 98.173(4)^\circ$
	b = 10.8946(6) Å	$\beta = 99.266(3)^\circ$
	c = 21.8504(8) Å	$\gamma = 104.869(4)^\circ$
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 > 2σ(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	

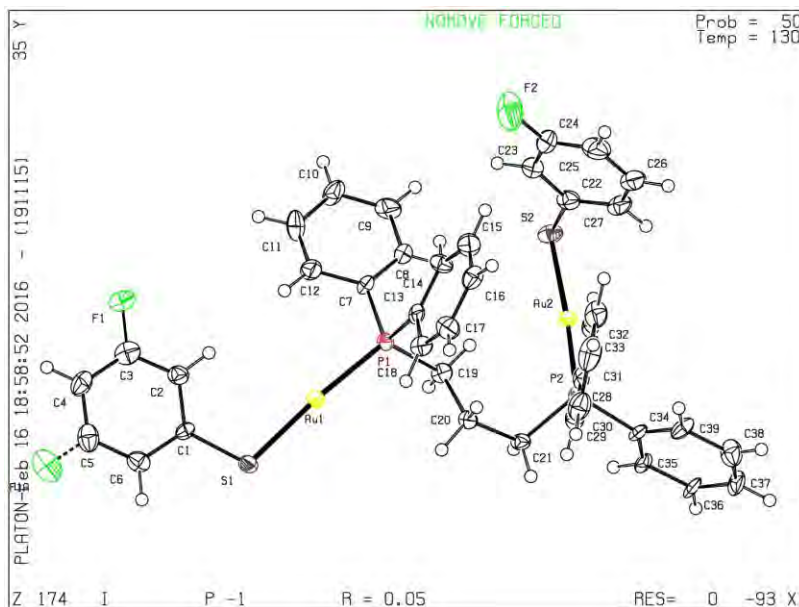
[Au₂(SC₆H₄(CF₃)-4)₂(μ-dppp)]



Identification code	LTAu05-831	
Empirical formula	C ₄₃ H ₃₆ Au ₂ Cl ₆ F ₆ P ₂ S ₂	

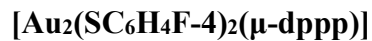
Formula weight	1399.41	
Temperature/K	130(2)	
Crystal system	N/A	
Space group	P21/c	
a/Å	16.9549(6)	a/°90
b/Å	19.0738(6)	β/°97.626(3)
c/Å	14.7274(5)	γ/°90
Volume/Å ³	4720.6(3)	
Z	4	
ρ _{calc} /cm ³	1.969	
μ/mm ⁻¹	6.76	
F(000)	2680.0	
Crystal size/mm ³	0.37 × 0.27 × 0.12	
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	
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 >= 2s (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	

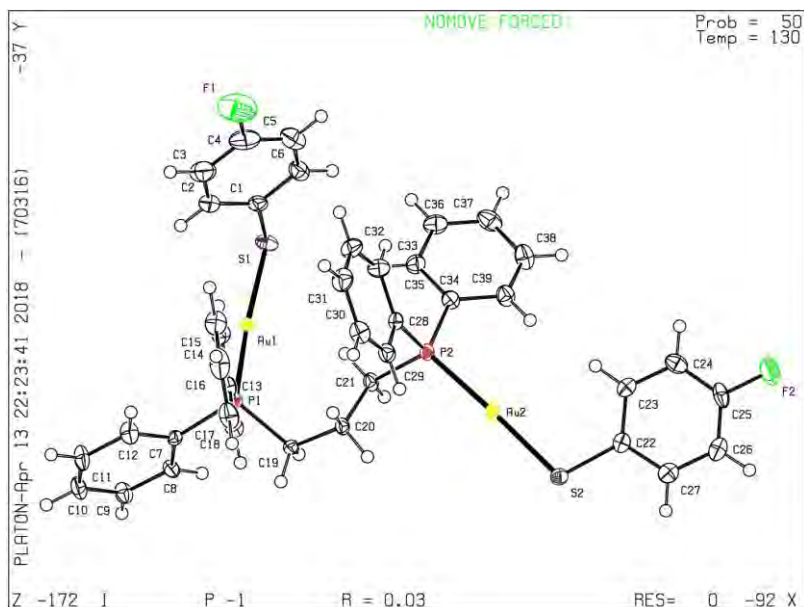
[Au₂(SC₆H₄F-2)₂(μ-dppp)]



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	$\alpha = 93.371(5)^\circ$.
	b = 11.6131(7) Å	$\beta = 92.386(4)^\circ$.
	c = 17.9964(10) Å	$\gamma = 108.178(5)^\circ$.
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 > 2σ(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	

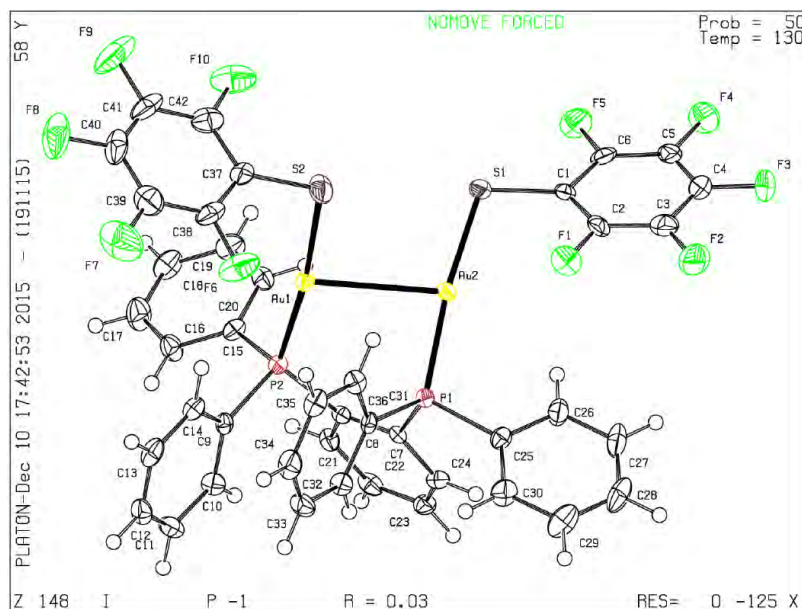




Identification code	LTAu05-831	
Empirical formula	C ₄₃ H ₃₆ Au ₂ Cl ₆ F ₆ P ₂ S ₂	
Formula weight	1399.41	
Temperature/K	130(2)	
Space group	P2 ₁ /c	
a/Å	16.9549(6)	a/° 90
b/Å	19.0738(6)	β/° 97.626(3)
c/Å	14.7274(5)	γ/° 90
Volume/Å ³	4720.6(3)	
Z	4	
ρ _{calc} /cm ³	1.969	
μ/mm ⁻¹	6.76	
F(000)	2680.0	
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	31.58/-1.93	

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)benceno (dppB)

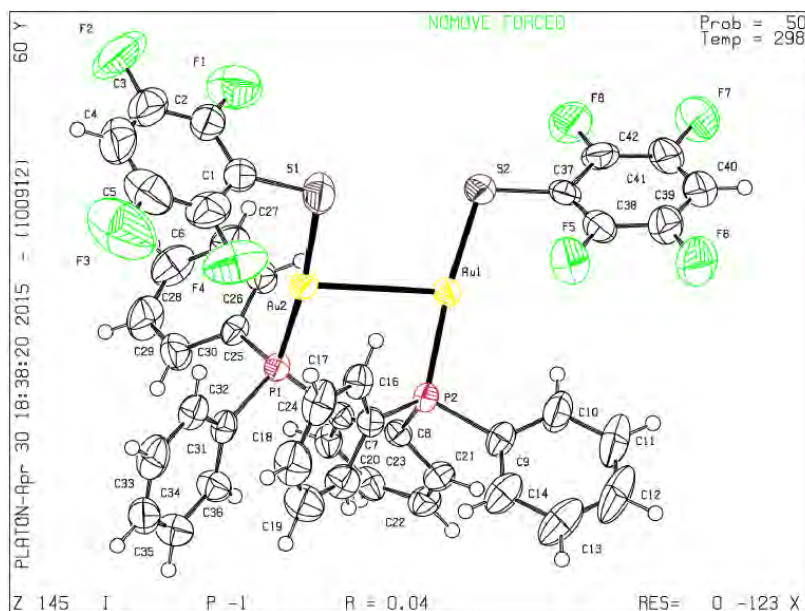
[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-dppB)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₂ H ₂₄ Au ₂ F ₁₀ P ₂ S ₂	
Formula weight	1238.60	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.1150(4) Å	∠ = 81.442(3)°.
	b = 10.3013(4) Å	∠ = 85.978(3)°.
	c = 22.1250(9) Å	∠ = 75.069(4)°.
Volume	1983.87(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.073 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.651 mm ⁻¹	
F(000)	1172	
Crystal size	0.490 x 0.270 x 0.200 mm ³	
Theta range for data collection	3.467 to 29.421°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	19414	
Independent reflections	9212 [R(int) = 0.0317]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9212 / 0 / 523	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0492	

R indices (all data)	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0537	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.989 and -1.233 e.Å ⁻³	

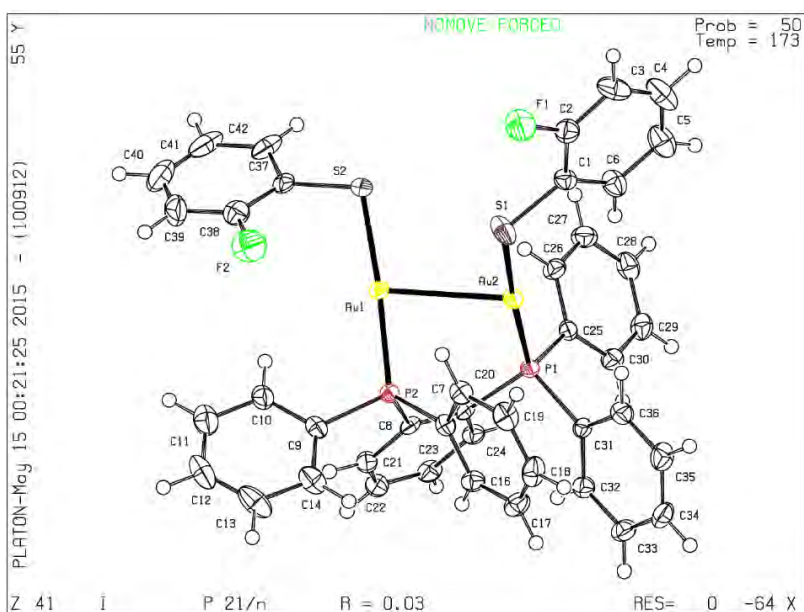
[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppB)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C42 H26 Au2 F8 P2 S2	
Formula weight	1202.62	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.1009(4) Å	∠ = 81.657(3)°.
	b = 10.3649(3) Å	∠ = 88.862(3)°.
	c = 22.1178(8) Å	∠ = 73.903(3)°.
Volume	1982.90(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.014 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.645 mm ⁻¹	
F(000)	1140	
Crystal size	0.540 x 0.300 x 0.260 mm ³	
Theta range for data collection	3.519 to 29.544°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 12, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	22670	
Independent reflections	9506 [R(int) = 0.0434]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9506 / 0 / 505	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0706	
R indices (all data)	R1 = 0.0654, wR2 = 0.0825	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.933 and -1.635 e.Å ⁻³	

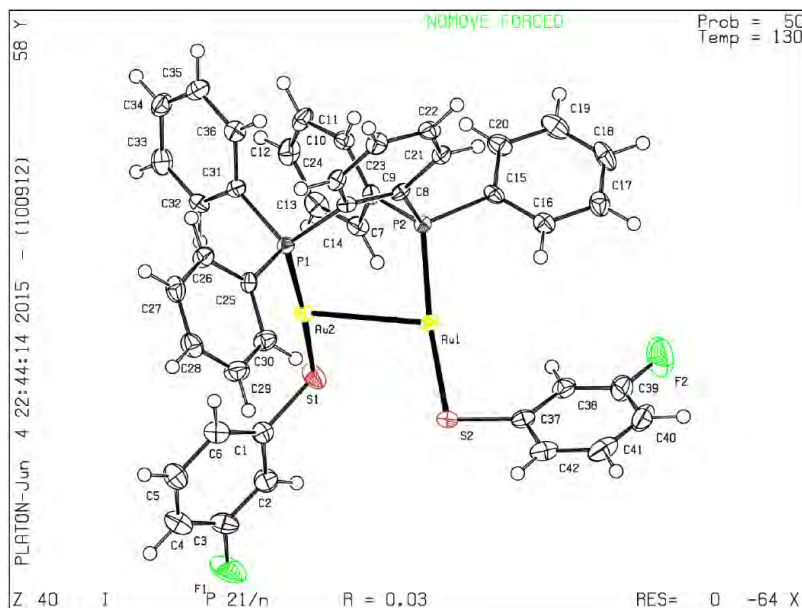
[Au₂(SC₆H₄F-2)₂(μ-dppB)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₂ Au ₂ F ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	1094.67	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 9.0578(3) Å	∠ = 90°.
	b = 20.9328(7) Å	∠ = 97.549(3)°.
	c = 19.9013(7) Å	∠ = 90°.
Volume	3740.7(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.944 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.072 mm ⁻¹	
F(000)	2088	
Crystal size	0.430 x 0.210 x 0.190	

	mm3	
Theta range for data collection	3.405 to 29.504°	
Index ranges	-12<=h<=11, 27<=k<=28, -26<=l<=27	
Reflections collected	41000	
Independent reflections	9421 [R(int) = 0.0397]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	9421 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F2	1.065	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0485	
R indices (all data)	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0528	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.454 and -0.962 e.Å ⁻³	

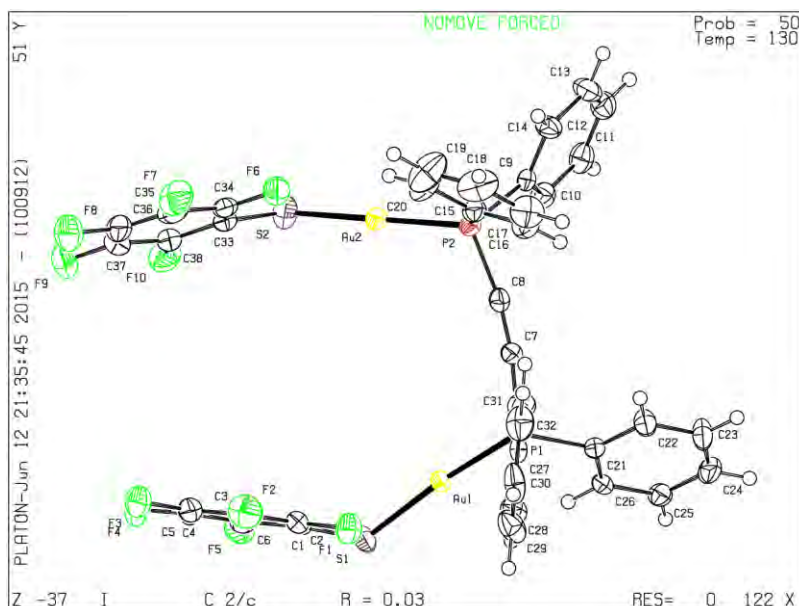
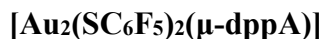
[Au₂(SC₆H₄F-3)₂(μ-dppB)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C42 H32 Au2 F2 P2 S2	
Formula weight	1094.67	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 8.9716(3) Å	∠ = 90°.
	b = 20.9135(6) Å	∠ = 97.148(3)°.
	c = 19.9572(6) Å	∠ = 90°.
Volume	3715.4(2) Å ³	

Z	4	
Density (calculated)	1.957 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.127 mm ⁻¹	
F(000)	2088	
Crystal size	0.580 x 0.470 x 0.180 mm ³	
Theta range for data collection	3.574 to 29.574°	
Index ranges	-12<=h<=9, -20<=k<=29, -27<=l<=25	
Reflections collected	21340	
Independent reflections	8776 [R(int) = 0.0362]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8776 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F ²	1.049	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0562	
R indices (all data)	R1 = 0.0451, wR2 = 0.0615	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.215 and -1.093 e.Å ⁻³	

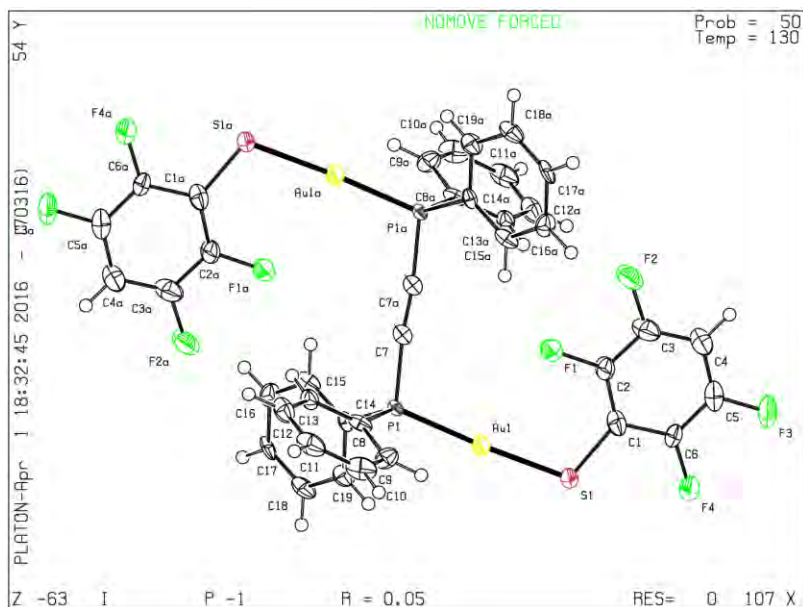
Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)acetileno (dppA)



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₀ Au ₂ F ₁₀ P ₂ S ₂	
Formula weight	1186.53	

Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 22.0491(14) Å	∠ = 90°.
	b = 13.4188(5) Å	∠ = 119.393(8)°.
	c = 27.7549(18) Å	∠ = 90°.
Volume	7154.8(9) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.203 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.481 mm ⁻¹	
F(000)	4464	
Crystal size	0.490 x 0.330 x 0.250 mm ³	
Theta range for data collection	3.473 to 29.576°.	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 26, -18 ≤ k ≤ 17, -37 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	24319	
Independent reflections	8627 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8627 / 0 / 487	
Goodness-of-fit on F ²	1.083	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0631	
R indices (all data)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0694	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.339 and -1.424 e.Å ⁻³	

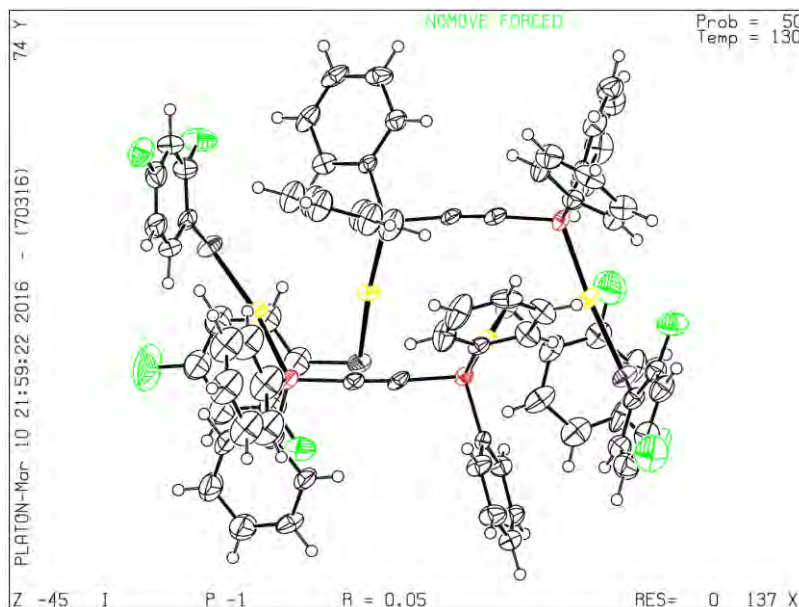
[Au₂(SC₆HF₄)₂(μ-dppA)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₁ Au F ₄ P S	
Formula weight	575.27	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.2941(6) Å	∠ = 73.788(8)°.
	b = 11.1523(9) Å	∠ = 70.486(8)°.
	c = 11.9767(14) Å	∠ = 76.451(6)°.
Volume	990.42(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.929 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.648 mm ⁻¹	
F(000)	542	
Crystal size	0.400 x 0.110 x 0.018 mm ³	
Theta range for data collection	3.501 to 29.686°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	10947	
Independent reflections	4754 [R(int) = 0.0650]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4754 / 0 / 235	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0527, wR ₂ = 0.1040	

R indices (all data)	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1153	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.573 and -2.534 e.Å ⁻³	

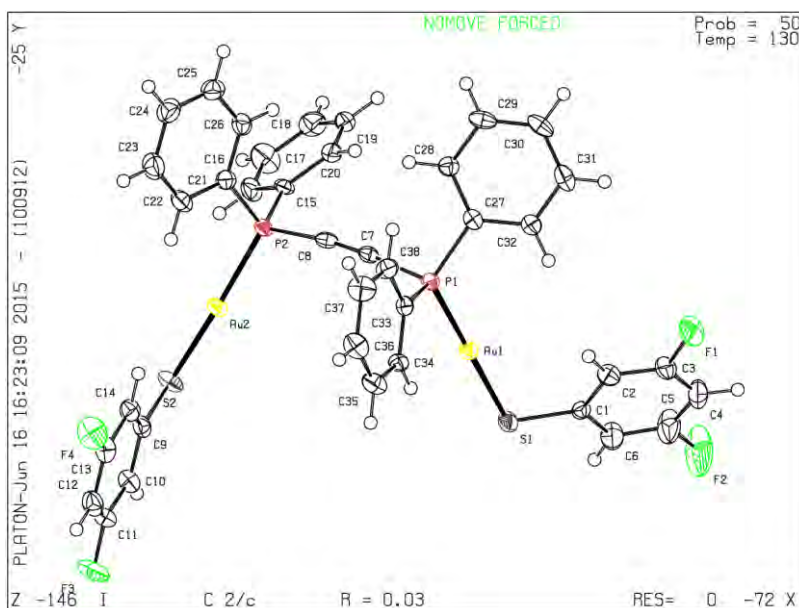
[Au₂(SC₆H₃F₂-2,4)₂(μ-dppA)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₇₆ H ₅₂ Au ₄ F ₈ P ₄ S ₄	
Formula weight	2157.16	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.7888(4) Å	∠ = 104.031(3)°.
	b = 15.1728(6) Å	∠ = 92.896(3)°.
	c = 20.3370(7) Å	∠ = 92.809(3)°.
Volume	3517.6(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.037 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.590 mm ⁻¹	
F(000)	2040	
Crystal size	0.400 x 0.340 x 0.190 mm ³	
Theta range for data collection	3.457 to 29.471°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	39294	
Independent reflections	16742 [R(int) = 0.0503]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	16742 / 0 / 775	
Goodness-of-fit on F2	1.044	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0907	
R indices (all data)	R1 = 0.0807, wR2 = 0.1092	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.370 and -1.605 e.Å ⁻³	

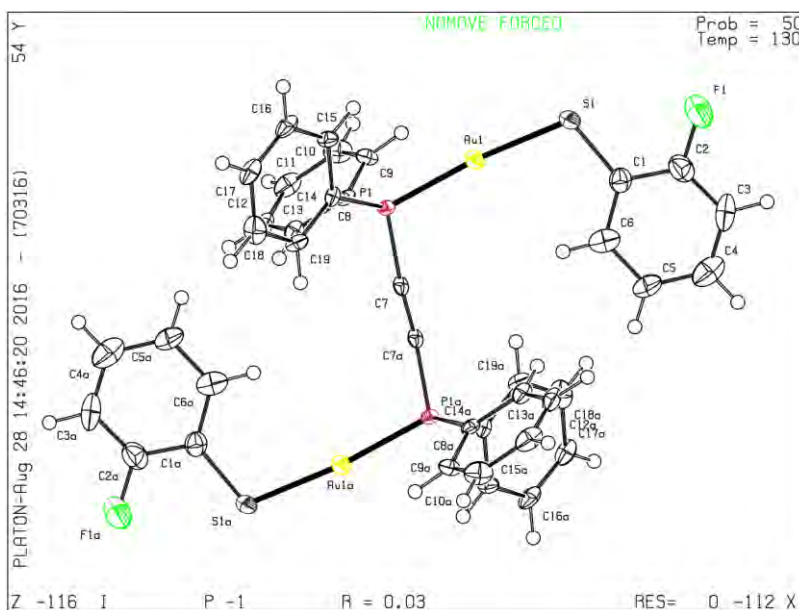
[Au₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(μ-dppA)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₆ Au ₂ F ₄ P ₂ S ₂	
Formula weight	1078.58	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 28.4153(11) Å	∠ = 90°.
	b = 12.3075(4) Å	∠ = 93.743(3)°.
	c = 19.8200(6) Å	∠ = 90°.
Volume	6916.7(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.072 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.738 mm ⁻¹	
F(000)	4080	
Crystal size	0.420 x 0.150 x 0.090 mm ³	

Theta range for data collection	3.425 to 29.577°	
Index ranges	-39<=h<=35, 16<=k<=15, -24<=l<=24	
Reflections collected	46332	
Independent reflections	8784 [R(int) = 0.0610]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	8784 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F2	1.076	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0551	
R indices (all data)	R1 = 0.0608, wR2 = 0.0648	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.545 and -1.354 e.Å ⁻³	

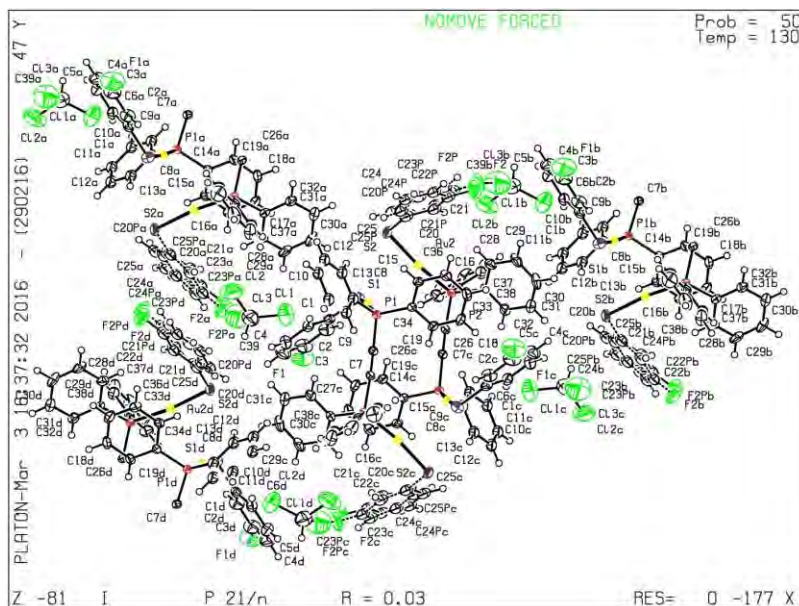
[Au₂(SC₆H₄F-2)₂(μ-dppA)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₈ Au ₂ F ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	1042.60	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.3558(7) Å	∠ = 96.967(6)°.
	b = 10.8959(7) Å	∠ = 110.805(7)°.
	c = 11.5776(9) Å	∠ = 101.680(6)°.

Volume	943.21(13) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.836 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.998 mm ⁻¹	
F(000)	494	
Crystal size	0.250 x 0.150 x 0.070 mm ³	
Theta range for data collection	3.461 to 29.521°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -15<=k<=14, -15<=l<=15	
Reflections collected	8490	
Independent reflections	4429 [R(int) = 0.0430]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4429 / 0 / 208	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0653	
R indices (all data)	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0703	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.668 and -1.184 e.Å ⁻³	

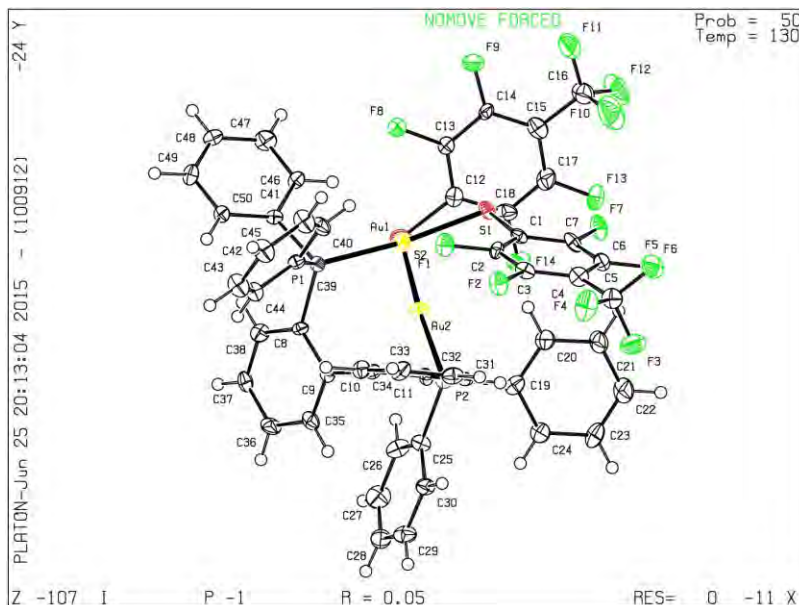
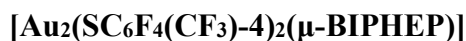
[Au₂(SC₆H₄F-3)₂(μ-dppA)]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₃₉ H ₂₉ Au ₂ Cl ₃ F ₂ P ₂ S ₂	
Formula weight	1161.96	

Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 12.1381(3) Å	α = 90°.
	b = 21.9349(5) Å	β = 94.846(2)°.
	c = 14.3342(3) Å	γ = 90°.
Volume	3802.81(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.030 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.151 mm ⁻¹	
F(000)	2208	
Crystal size	0.260 x 0.200 x 0.050 mm ³	
Theta range for data collection	3.404 to 30.159°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -27 ≤ k ≤ 28, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	27930	
Independent reflections	9838 [R(int) = 0.0292]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9838 / 120 / 395	
Goodness-of-fit on F ²	1.050	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0758	
R indices (all data)	R1 = 0.0466, wR2 = 0.0821	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	2.829 and -2.209 e.Å ⁻³	

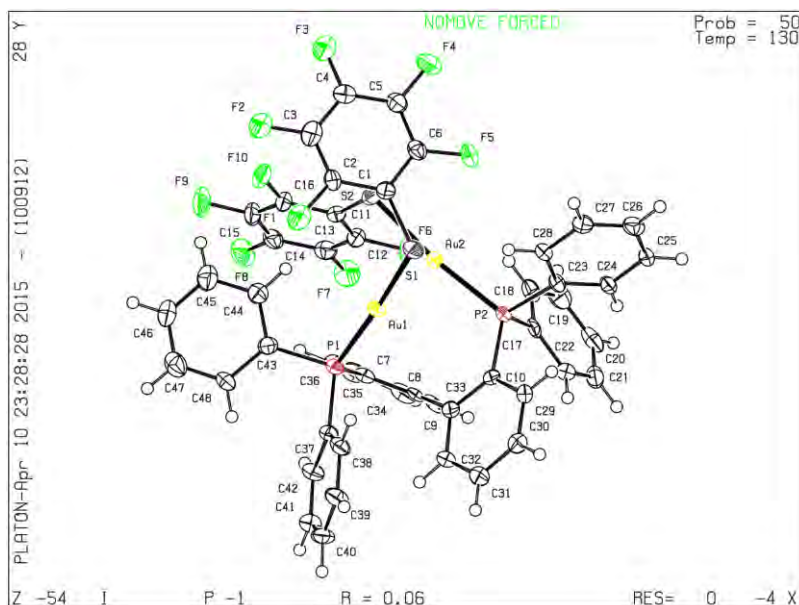
Derivados de 2,2'-Bis(difenilfosfino)bifenilo (BIPHEP)



Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₅₀ H ₂₈ Au ₂ F ₁₄ P ₂ S ₂	
Formula weight	1414.72	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.7502(4) Å	∠ = 83.608(4)°.
	b = 13.3823(6) Å	∠ = 77.608(4)°.
	c = 17.1566(9) Å	∠ = 72.188(4)°.
Volume	2292.36(19) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.050 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.648 mm ⁻¹	
F(000)	1348	
Crystal size	0.560 x 0.440 x 0.360 mm ³	
Theta range for data collection	3.453 to 29.497°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, 16 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	29824	
Independent reflections	10901 [R(int) = 0.0737]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10901 / 15 / 619	
Goodness-of-fit on F ²	1.080	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0518, wR2 = 0.1229	
R indices (all data)	R1 = 0.0632, wR2 = 0.1343	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	3.034 and -4.037 e.Å ⁻³	

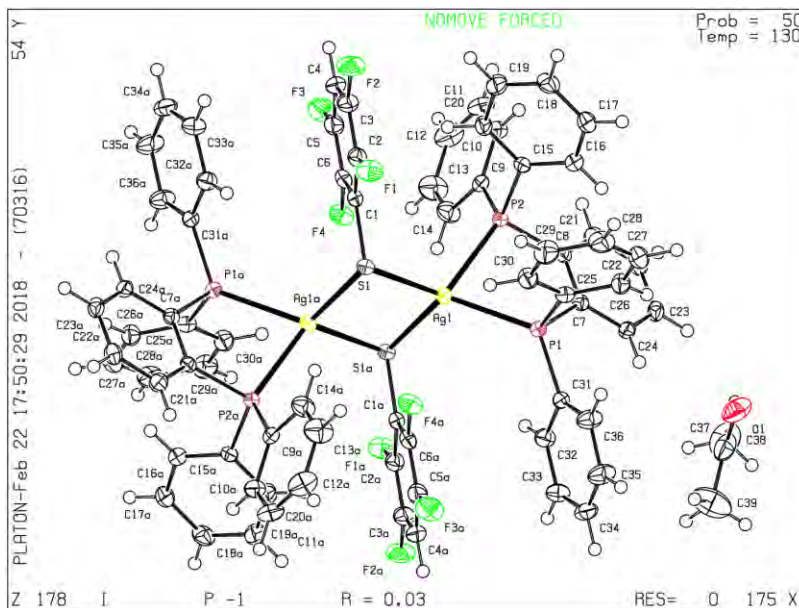
[Au₂(SC₆F₅)₂(μ-BIPHEP)]



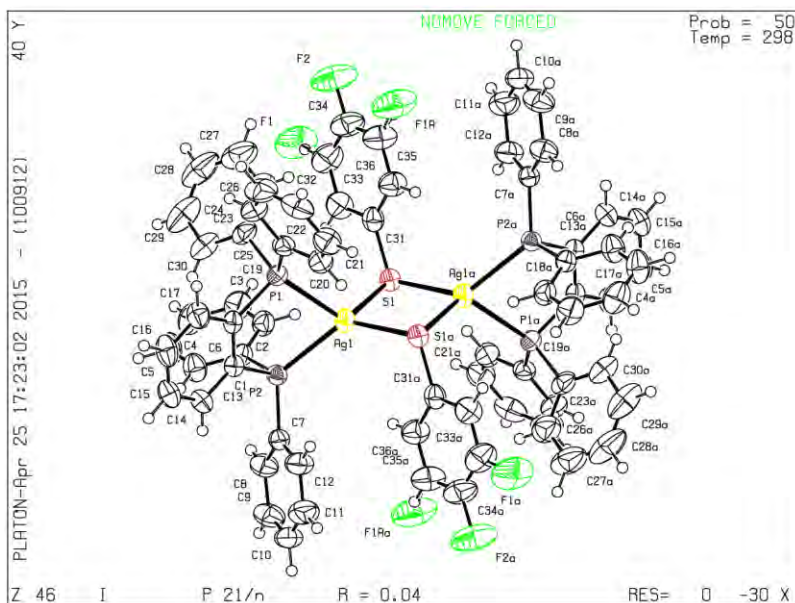
Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₄₈ H ₂₈ Au ₂ F ₁₀ P ₂ S ₂	
Formula weight	1314.70	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.9563(5) Å	∠ = 93.295(4)°.
	b = 13.2303(6) Å	∠ = 101.336(4)°.
	c = 16.1494(7) Å	∠ = 110.274(4)°.
Volume	2132.90(18) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.047 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.123 mm ⁻¹	
F(000)	1252	
Theta range for data collection	3.390 to 29.599°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 15, 17 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22	-
Reflections collected	27978	

Independent reflections	10251 [R(int) = 0.0659]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10251 / 0 / 565	
Goodness-of-fit on F ²	1.074	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1425	
R indices (all data)	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1566	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	5.648 and -3.998 e.Å ⁻³	

Derivados de 1,2-bis(difenilfosfino)benceno (dppB)

 $[\text{Ag}_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{dppB})_2]$ 

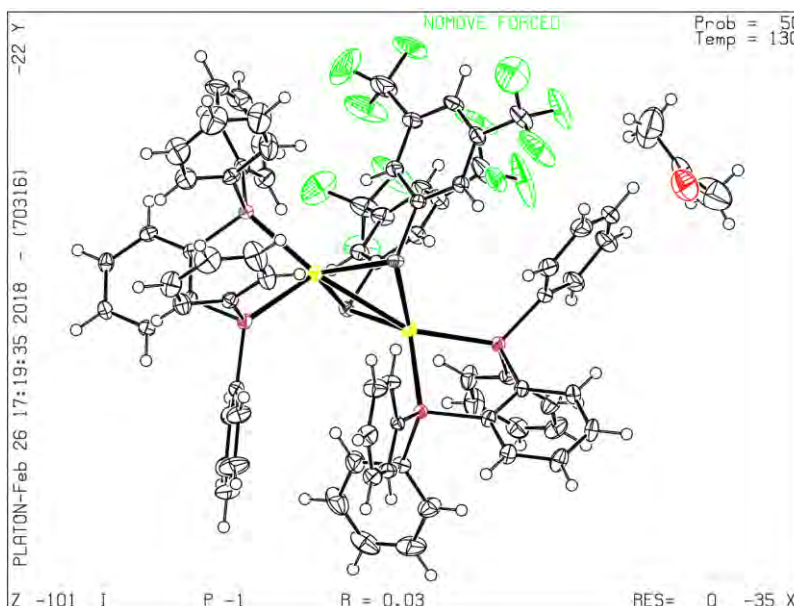
Identification code	BAgF4	
Empirical formula	$\text{C}_{78}\text{H}_{62}\text{Ag}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{P}_4\text{S}_2$	
Formula weight	1587.01	
Temperature/K	130(2)	
Space group	P-1	
	$a/\text{\AA}$ 10.3272(4)	$a/^\circ$ 107.234(7)
	$b/\text{\AA}$ 13.0564(12)	$\beta/^\circ$ 104.962(5)
	$c/\text{\AA}$ 14.3361(10)	$\gamma/^\circ$ 96.641(5)
Volume/ \AA^3	1744.5(2)	
Z	1	
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.511	
μ/mm^{-1}	0.782	
F(000)	804.0	
Crystal size/ mm^3	$0.57 \times 0.45 \times 0.42$	
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
2 θ range for data collection/ $^\circ$	7.104 to 59.008	
Index ranges	$-13 = h = 14, -16 = k = 18, -19 = l = 19$	
Reflections collected	19429	
Independent reflections	8317 [Rint = 0.0327, Rsigma = 0.0475]	
Data/restraints/parameters	8317/0/435	
Goodness-of-fit on F2	1.052	
Final R indexes [$I \geq 2s(I)$]	$R_1 = 0.0305, wR_2 = 0.0696$	
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0383, wR_2 = 0.0758$	
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.61/-0.61	

[Ag₂(SC₆H₃F₂-3,4)₂(dppB)₂]

Identification code	shelx	
Empirical formula	C ₇₂ H ₅₄ Ag ₂ F ₄ P ₄ S ₂	
Formula weight	1398.89	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 14.1703(7) Å	∠ = 90°.
	b = 10.6446(5) Å	∠ = 107.068(5)°.
	c = 21.0933(10) Å	∠ = 90°.
Volume	3041.5(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.527 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.874 mm ⁻¹	
F(000)	1416	
Crystal size	0.240 x 0.100 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	3.434 to 29.453°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 19, - 14 ≤ k ≤ 12, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	20947	
Independent reflections	7278 [R(int) = 0.0440]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7278 / 0 / 388	
Goodness-of-fit on F ²	1.017	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0640	
R indices (all data)	R1 = 0.0842, wR2 = 0.0780	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.336 and -0.576 e.Å ⁻³	

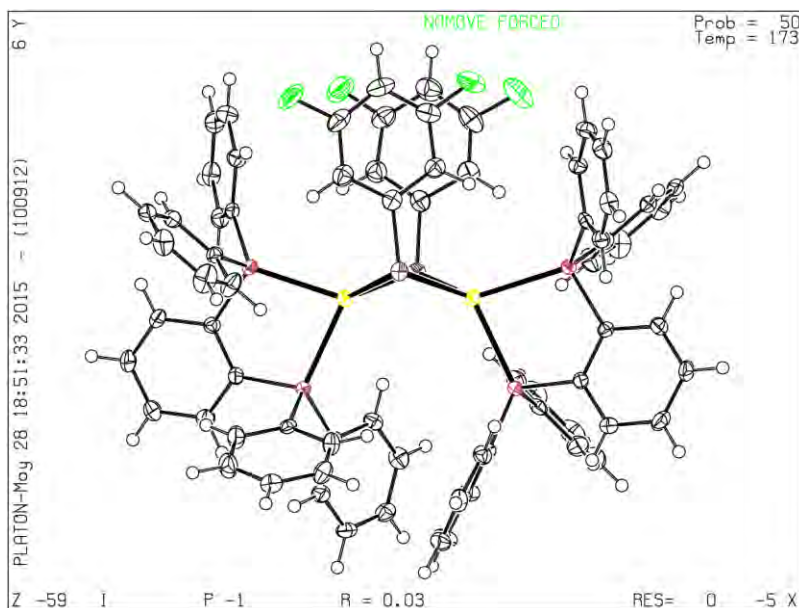
[Ag₂(SC₆H₃(CF₃)_{2-3,5})₂(dppB)₂]



Identification code	BAG35CF3_sq	
Empirical formula	C ₇₉ H ₆₀ Ag ₂ F ₁₂ OP ₄ S ₂	
Formula weight	1657.01	
Temperature/K	130(2)	
Space group	P-1	
	a/Å 14.6221(5)	a/° 76.826(3)
	b/Å 15.9891(5)	β/° 86.035(3)
	c/Å 17.5260(6)	γ/° 72.946(3)
Volume/Å ³	3814.2(2)	
Z	2	
ρ _{calc} /cm ³	1.443	
μ/mm ⁻¹	0.725	
F(000)	1672.0	
Crystal size/mm ³	0.45 × 0.4 × 0.3	
Radiation MoKα	(λ = 0.71073)	
2θ range for data collection/°	6.994 to 60.416	
Index ranges	-19 = h = 20, -21 = k = 20, -22 = l = 24	
Reflections collected	55613	
Independent reflections	19682 [R _{int} = 0.0347, R _{sigma} = 0.0544]	

Data/restraints/parameters	19682/0/903	
Goodness-of-fit on F2	1.043	
Final R indexes [$I \geq 2s(I)$]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0700	
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.0792	
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.74/-0.61	

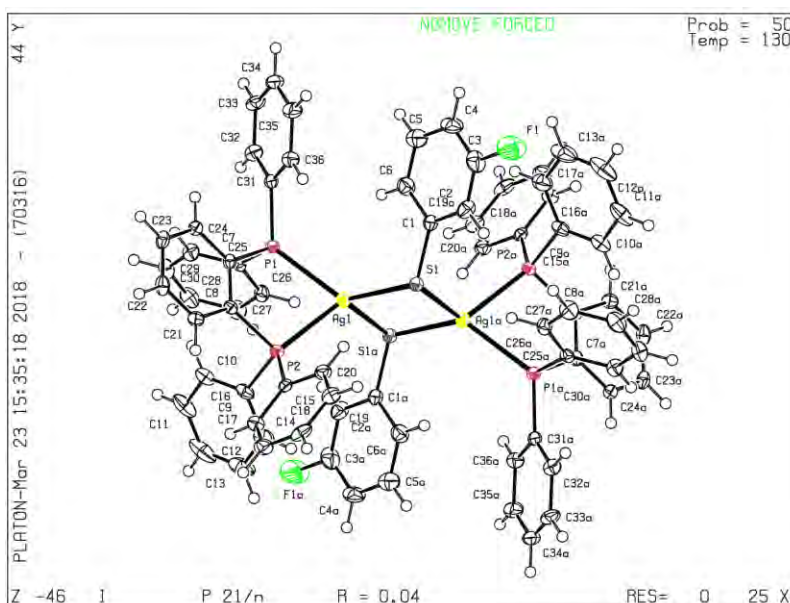
[Ag₂(SC₆H₃F₂-3,5)₂(dppB)₂]



Identification code	shelx	
Empirical formula	C72 H54 Ag2 F4 P4 S2	
Formula weight	1398.89	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 13.8314(8) Å	∠ = 73.771(6)°.
	b = 13.9584(12) Å	∠ = 78.567(5)°.
	c = 18.0610(11) Å	∠ = 63.638(7)°.
Volume	2988.7(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.554 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.889 mm ⁻¹	
F(000)	1416	
Crystal size	0.330 x 0.210 x 0.120 mm ³	
Theta range for data collection	3.407 to 29.527°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	40130	
Independent reflections	14460 [R(int) = 0.0309]	

Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	14460 / 0 / 757	
Goodness-of-fit on F2	1.052	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0650	
R indices (all data)	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0723	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.946 and -0.712 e.Å ⁻³	

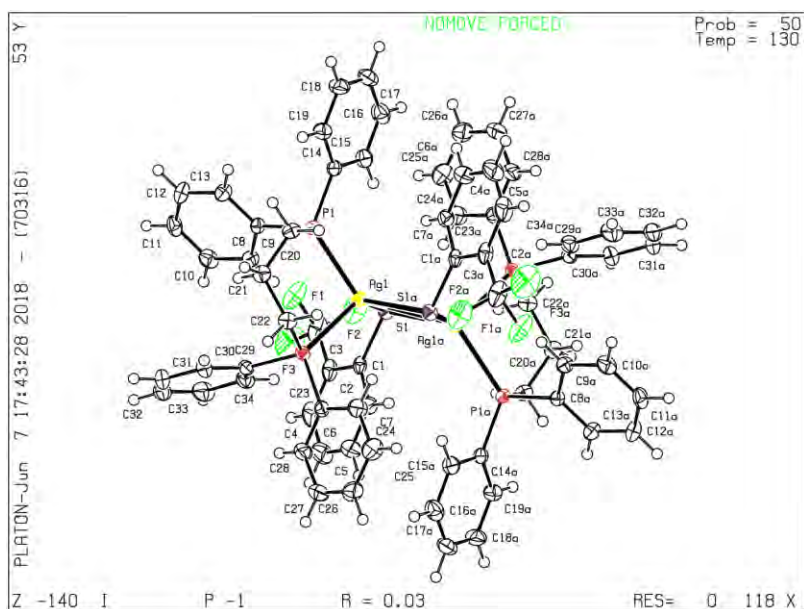
[Ag₂(SC₆H₄F-3)₂(dppB)₂]



Identification code	mAgpF2	
Empirical formula	C ₇₂ H ₅₆ Ag ₂ F ₂ P ₄ S ₂	
Formula weight	1362.9	
Temperature/K	130(2)	
Space group	P21/n	
	a/Å 13.9043(11)	a/° 90
	b/Å 10.5860(6)	β/° 107.207(8)
	c/Å 20.8560(14)	γ/° 90
Volume/Å ³	2932.4(4)	
Z	2	
ρ _{calc} /cm ³	1.544	
μ/mm ⁻¹	0.9	
F(000)	1384.0	
Crystal size/mm ³	0.33 × 0.08 × 0.07	
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	

2 θ range for data collection/ $^{\circ}$ 6.956 to 58.9		
Index ranges	-12 = h = 17, -13 = k = 12, -28 = l = 19	
Reflections collected	15711	
Independent reflections	6969 [Rint = 0.0432, Rsigma = 0.0753]	
Data/restraints/parameters	6969/0/370	
Goodness-of-fit on F2	1.035	
Final R indexes [$I \geq 2s(I)$]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0778	
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0694, wR2 = 0.0906	
Largest diff. peak/hole/ $e\text{\AA}^{-3}$	1.28/-0.60	

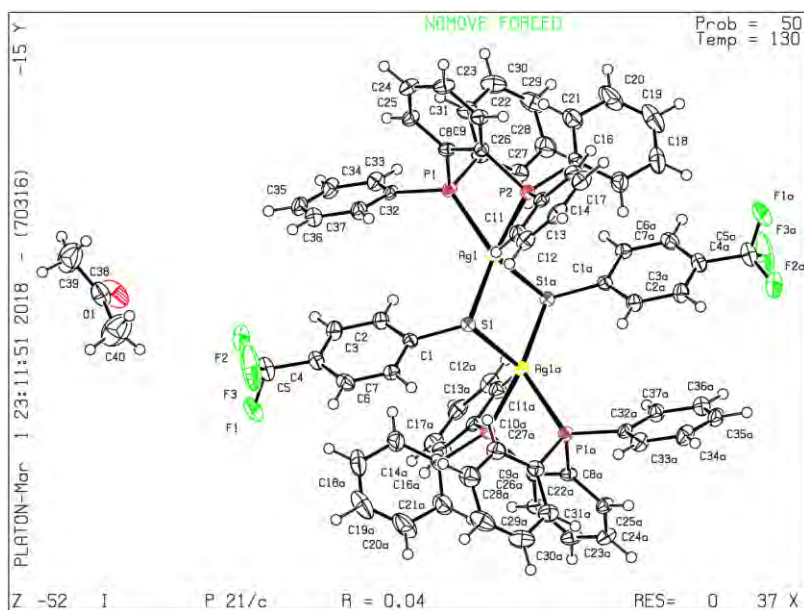
[Ag₂(SC₆H₄(CF₃)-2)₂(dppB)₂]



Identification code	pAgoCF3-768	
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₀ AgF ₃ P ₂ S	
Formula weight	697.45	
Temperature/K	130(2)	
Space group	P-1	
	a/Å 10.3491(3)	a/ $^{\circ}$ 108.489(5)
	b/Å 12.1173(6)	β / $^{\circ}$ 99.905(4)
	c/Å 13.3971(8)	γ / $^{\circ}$ 91.852(4)
Volume/Å ³	1562.77(14)	
Z	2	
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.482	
μ/mm^{-1}	0.854	
F(000)	708.0	

Crystal size/mm ³	0.44 × 0.38 × 0.37	
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)	
2 θ range for data collection/ $^{\circ}$	7.122 to 58.85	
Index ranges	-13 = h = 14, -16 = k = 15, -18 = l = 18	
Reflections collected	17427	
Independent reflections	7428 [Rint = 0.0223, Rsigma = 0.0335]	
Data/restraints/parameters	7428/0/370	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	
Final R indexes	[I >= 2s (I)] R1 = 0.0250, wR2 = 0.0580	
Final R indexes	[all data] R1 = 0.0302, wR2 = 0.0610	
Largest diff. peak/hole / e \AA^{-3}	0.37/-0.52	

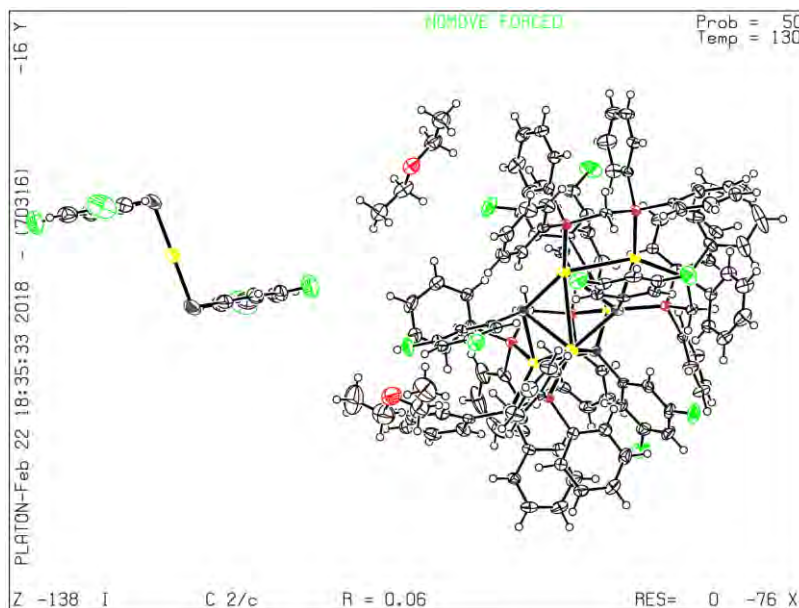
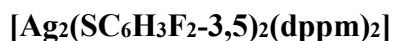
[Ag₂(SC₆H₄(CF₃)-4)₂(dppB)₂]



Identification code	BAGpCF3	
Empirical formula	C ₈₀ H ₆₈ Ag ₂ F ₆ O ₂ P ₄ S ₂	
Formula weight	1579.08	
Temperature/K	130(2)	
Space group	P21/c	
	a/ \AA 15.6351(10)	a/ $^{\circ}$ 90
	b/ \AA 10.4710(5)	β / $^{\circ}$ 92.176(5)
	c/ \AA 21.5755(11)	γ / $^{\circ}$ 90
Volume/ \AA^3	3529.7(3)	
Z	2	
ρ_{calc} /cm ³	1.486	
μ /mm ⁻¹	0.768	

F(000)	1608.0	
Crystal size/mm ³	0.27 × 0.15 × 0.1	
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	
2θ range for data collection/°	6.832 to 60.064	
Index ranges	-18 = h = 20, -12 = k = 14, -26 = l = 30	
Reflections collected	19399	
Independent reflections	8980 [R _{int} = 0.0374, R _{sigma} = 0.0634]	
Data/restraints/parameters	8980/0/435	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indexes	[I ≥ 2σ(I)] R ₁ = 0.0399, wR ₂ = 0.0750	
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0636, wR ₂ = 0.0867	
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.89/-0.55	

Derivados de bis(difenilfosfino)metano (dppm)



Identification code	magcf32	
Empirical formula	C ₁₄₈ H ₁₃₆ Ag ₆ F ₁₂ O ₃ P ₈ S ₆	
Formula weight	3277.9	
Temperature/K	130(2)	
Space group	C2/c	
	a/Å 18.7877(7)	a/° 90
	b/Å 21.1424(7)	β/° 91.017(4)
	c/Å 35.2245(17)	γ/° 90
Volume/Å ³	13989.6(10)	
Z	4	
ρ _{calc} /cm ³	1.556	
μ/mm ⁻¹	1.073	
F(000)	6616.0	
Crystal size/mm ³	0.2 × 0.13 × 0.05	
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	
2θ range for data collection/°	6.722 to 60.44	
Index ranges	-25 = h = 24, -26 = k = 29, -45 = l = 47	
Reflections collected	98469	
Independent reflections	19031 [R _{int} = 0.0863, R _{sigma} = 0.1574]	
Data/restraints/parameters	19031/0/830	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0551, wR ₂ = 0.0896	
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1210, wR ₂ = 0.1146	
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.27/-0.93	