



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio de la reacción de desproporción en fosfín tiolatos de oro(I)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Guillermo Romo Islas

Dr. Hugo Torrens Miquel
Facultad de Química

CDMX, NOVIEMBRE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio de la reacción de desproporción en fosfín tiolatos de oro(I)

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Guillermo Romo Islas



Ciudad de México, Noviembre 2018

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM
VOCAL: DR. JOSÉ IVAN CASTILLO PÉREZ
VOCAL DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA
VOCAL DR. JORGE TIBURCIO BÁEZ
SECRETARIO DRA. MARÍA DEL CARMEN VIRGINIA ORTEGA ALFARO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 209. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA. POSGRADO FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA: DR. HUGO TORRENS MIQUEL

SUSTENTANTE: Q. GUILLERMO ROMO ISLAS

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por los espacios y las instalaciones en las cuales se realizó el proyecto de Investigación.

Al CONACYT por la beca número 607638 otorgada durante mis estudios de Maestría y por el apoyo financiero al proyecto CB-2012/177498.

A los miembros del Jurado designado por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Hugo Torrens Miquel por todo el apoyo y la paciencia prestada para el planteamiento y la realización de este proyecto.

Al Dr. Luis Guillermo Moreno Alcántar por el invaluable apoyo durante mi estancia en el laboratorio del Dr. Hugo Torrens

A los encargados de las distintas técnicas de análisis de la USAll por su trabajo a pesar de las dificultades que se presentaron. En especial al Dr. Marcos Flores Álamo por el refinamiento de las estructuras cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Contenido

Agradecimientos	4
Contenido	5
Abreviaturas	7
1. Introducción	8
2. Marco teórico	9
2.1. Oro	9
2.1.1. Química del oro	9
3. Hipótesis	21
4. Objetivos	21
5. Experimental	22
5.1. Equipos y reactivos	22
5.1.1. Reactivos y disolventes	22
5.1.2. Equipos	23
5.2. Síntesis de los compuestos de oro	24
5.2.1. Síntesis del precursor $[\text{AuCl}(\text{SC}_6\text{H}_8)]$	24
5.2.2. Síntesis del precursor $\text{PbS}_2\text{C}_6\text{H}_4$	24
5.2.3. Síntesis del precursor $[\text{AuClPR}_3]$	25
5.2.1. Síntesis de los compuestos de oro	26
6. Resultados y discusión	28
6.1. Caracterización de los compuestos	28
6.1.1. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	29
6.1.2. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-Cl}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	29
6.1.3. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CF}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	30
6.1.4. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	35
6.1.5. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	41
6.1.6. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	41
6.1.7. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\{2,4,6\text{-OCH}_3\}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	42
6.1.8. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\{3,5\text{-CF}_3\}_2\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	44
6.1.9. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	45
6.1.10. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-F}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	49

6.1.11.	Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	50
6.1.12.	Compuesto $[\text{Au}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	51
6.1.13.	Compuesto $[\text{Au}(\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{P})_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	51
6.1.14.	Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	52
6.1.15.	Espectros de Infrarrojo	52
6.1.16.	Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P	53
	Intermediarios obtenidos	57
6.1.17.	Posibles subproductos de la reacción de desproporción	71
6.1.18.	Reacción de desproporción	77
7.	Conclusiones	81
8.	Apéndices	82
8.1.	Espectro de RMN- ^1H de los compuestos	82
8.2.	Datos cristalográficos	84
8.2.1.	Compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	84
8.2.2.	Compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	85
8.2.3.	Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	86
8.2.4.	Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-2})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	87
8.2.5.	Compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-3})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	88
8.2.6.	Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3\}_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	89
8.2.7.	Compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	90
8.2.8.	Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-2})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	91
8.2.9.	Compuesto $[\text{Au}_5\{\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4}\}_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	92
8.2.10.	Compuesto $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	93
8.2.11.	Compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$	94
9.	Referencias	95

Abreviaturas

δ : desplazamiento químico

Å: Angstrom

A.C.: Antes de Cristo

A. E.: Análisis Elemental

etc.: Etcétera

EtOH: Etanol

IR: Infrarrojo

m: Multiplete

mmol: Milimol

mL: Mililitro

NEt₃: Trietilamina

ppm: Partes por millón

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

t: Triplete

TMS: Tetrametilsilano

THT: Tetrahidrotiofeno

1. Introducción

Desde la antigüedad, los metales han formado parte importante de la vida cotidiana de los seres humanos para la elaboración de herramientas, las cuales facilitaron ampliamente las rutinas de los habitantes de la antigüedad, dando inicio al desarrollo de actividades cada vez más complejas, como la agricultura o la herrería. Poco a poco, los seres humanos encontraron que algunos metales eran más difíciles de encontrar u obtener, y que además presentaban propiedades completamente diferentes a los metales “comunes”. Fue por esto que llegaron a utilizarse como moneda al intercambiarlos por otro tipo de bienes, debido al valor intrínseco que estos poseían (iniciando así el comercio y la economía en su estado más simple), por lo cual recibieron el nombre de metales preciosos. Estos metales también fueron ampliamente utilizados en la confección de piezas de orfebrería, joyería, ornamentación y culto religioso.

La química del oro ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, debido al descubrimiento de las interacciones aurofílicas, las propiedades medicinales de algunos de sus compuestos y el uso de otros como catalizadores selectivos en ciertas reacciones orgánicas. Por ello, se ha propiciado enormemente el interés en torno a la síntesis de compuestos organometálicos y de coordinación de oro y su posible aplicación en diversos ámbitos químicos. Esto ha sentado las bases para el creciente interés por su estudio y en la actualidad un gran número de investigaciones se enfocan solamente en compuestos de oro.

Los compuestos de coordinación de oro con ligantes blandos como fosfinas y tiolatos dominan ampliamente la química del oro, debido a su estabilidad química.. Dada su amplia capacidad para moldear y modelar las propiedades electrónicas y estéricas de estos ligantes, es posible diseñar compuestos que presenten propiedades útiles como precursores o catalizadores de reacción.

2. Marco teórico

2.1. Oro

2.1.1. Química del oro

El oro es considerado uno de los “metales preciosos” por excelencia, debido a las propiedades que presenta, por ejemplo, su color dorado y la facilidad para ser moldeado en su estado más puro, además de su poca reactividad frente a la oxidación lo llevaron a ser ampliamente deseado, todo esto aunado a su rareza y a la dificultad para obtenerlo influyó en que éste fuera considerado un símbolo de riqueza y estatus social.



Fig. 1.- Collares encontrados en lo que fue Mesopotamia que datan del año 4000 A.C.

Debido a la poca reactividad del oro frente a los compuestos con los que se contaba en la antigüedad, la química del oro se encontraba pobremente estudiada. Los únicos compuestos de oro que se conocían datan del siglo XVII y eran los que se obtenían en el proceso de extracción y purificación de las menas para la obtención del oro metálico, tales como $[\text{HAuCl}_4]$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$.

No fue hasta la década de los 80 cuando la química del oro presentó una expansión, la cual fue ocasionada por el aumento del número de los compuestos de coordinación de oro y sus aplicaciones en catálisis homogénea.¹⁻³

La química del oro se encuentra regida por los efectos relativistas que éste presenta⁴. Estos efectos ocasionan que el oro muestre las siguientes propiedades que lo diferencian de los demás metales de su familia:⁵

- Geometría: Debido a la pequeña diferencia energética entre los orbitales s, p y d, los átomos de Au(I) prefieren adoptar una geometría lineal en los compuestos de coordinación, en comparación con la Ag(I) que prefiere las geometrías trigonales y tetraédricas.⁶
- Propiedades redox: La desestabilización de los orbitales 5d facilita la formación del estado de oxidación (III) en los compuestos de oro, y la estabilización de los orbitales 6s permite la formación del anión Aururo, Au(-I), en el caso de la plata el primer fenómeno está casi ausente y el segundo es totalmente desconocido.
- Aurofilia: La configuración de capa cerrada de los átomos de oro(I) (d^{10}) le confiere un nivel de estabilidad a los núcleos metálicos, sin embargo, estos átomos pueden interactuar con otros átomos de oro(I) de capa cerrada, e incluso otros metales.⁷ En estas interacciones los núcleos metálicos se encuentran a una distancia menor que la suma de sus radios de Van der Waals.

Como se mencionó anteriormente, debido a la poca diferencia energética entre los orbitales del átomo de oro es posible que los estados de oxidación puedan ir desde -1 a +5, a pesar de esto, los estados de oxidación más comunes para los compuestos de oro son +1 y +3.

Compuestos de Au(I)

La química de los compuestos de oro(I) se encuentra dominada por los compuestos de coordinación de oro (I) con ligantes mono y polidentados. Los compuestos de oro(I) presentan una gran tendencia a formar dímeros, oligómeros e incluso polímeros, los cuales se encuentran soportados por interacciones aurofílicas.⁷⁻¹⁰

La formación de los compuestos de coordinación de oro(I) es favorecida cuando se emplean ligantes de carácter blando de acuerdo a la teoría de Ácidos y Bases Duros y Blandos (ABDB) de Pearson como lo son las fosfinas, tiolatos, arsinas, etc. Los compuestos de coordinación del oro(I) son diamagnéticos y la mayoría de éstos presentan una geometría lineal con un número de coordinación de dos. Generalmente presentan la forma de compuestos de coordinación del tipo $[\text{AuXL}]$, $[\text{AuL}_2]^+$ y $[\text{AuX}_2]^-$.

En algunos casos, los compuestos de coordinación que presentan la forma $[\text{AuXL}]$ en solución presentan una redistribución de los ligantes y en estado sólido cristalizan como isómeros homolépticos de la forma $[\text{AuL}_2]^+[\text{AuX}_2]^-$. Esos derivados se agregan en estado sólido por medio de interacciones aurofílicas, como se observa en la figura 2.

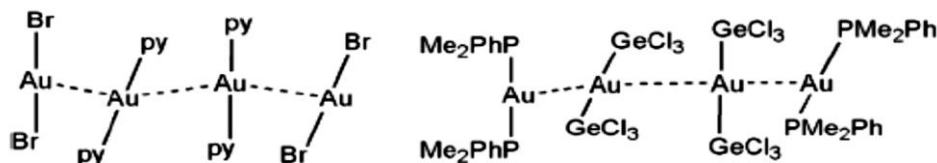


Fig. 2.- Estructura de algunos compuestos que presentan asociaciones tipo $[\text{AuL}_2]^+[\text{AuX}_2]^-$.

Compuestos de oro(I) con fosfinas

El uso de fosfinas terciarias está influenciado en la relativa facilidad para modificar los sustituyentes de estas, modelando así sus propiedades estéricas o electrónicas; los compuestos de oro(I) con fosfinas ocupan un lugar muy importante en los compuestos de coordinación de oro(I). Estos compuestos se obtienen a partir de la reducción de $[\text{AuCl}_4]^-$ con fosfinas para la formación de compuestos del tipo $[\text{AuClL}]$ (donde L corresponde a la fosfina).

Los compuestos de oro(I) con fosfinas terciarias y halogenuros presentan una configuración de 14 electrones, a pesar de esto, presentan una baja tendencia a

expandir su número de coordinación para completar los 18 electrones a diferencia de los compuestos análogos de cobre(I) y plata(I); debido a esta deficiencia electrónica, los compuestos de Au(I) son capaces de actuar como aceptores σ , además, debido a la presencia de orbitales d disponibles en el núcleo metálico también pueden actuar como aceptores π por retrodonación.¹¹ Gracias a esto, los compuestos de oro(I) son empleados para catalizar reacciones de acoplamiento¹² además de activaciones en alquenos y alquinos.¹³⁻¹⁵

Un ejemplo de la explotación del uso de las interacciones aurofílicas en química supramolecular es el trabajo de Sauvage (Fig. 3) donde informó que las interacciones aurofílicas podían ser empleadas en la construcción de rotaxanos, catenanos y maquinas supramoleculares.^{22,23}

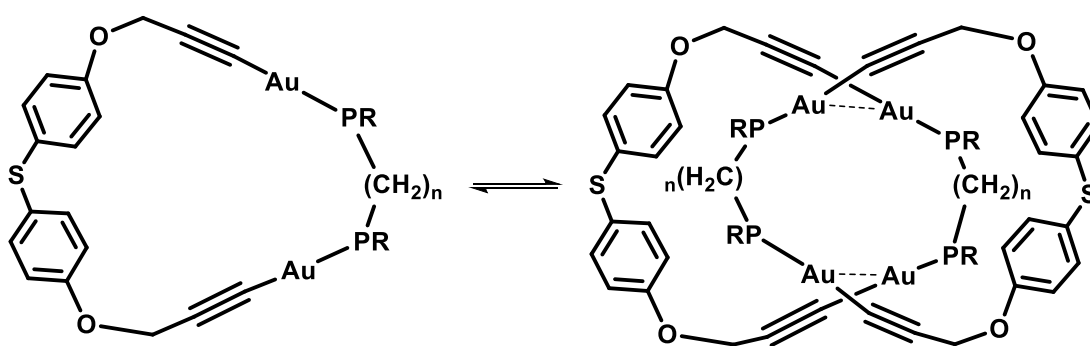


Fig. 3.- Formación de catenanos mediada por interacciones aurofílicas²⁴

Compuestos de oro(I) con fosfinas y tiolatos

Los tiolatos de oro han sido estudiados por sus diversas aplicaciones en medicina como posibles agentes antirreumáticos¹⁶ y como catalizadores.¹⁷ Es común que al realizar reacciones para formar tiolatos de oro(I) se obtengan nanopartículas de oro u agregados moleculares del mismo como productos (clústeres). La motivación para llevar a cabo la síntesis de este tipo de compuestos es que muchos tiolatos de oro(I) presentan luminiscencia.¹⁸

Los compuestos de coordinación del tipo $[Au(SR)(PR_3)]$ han sido empleados como bloques constructores en la formación de especies polinucleares en química supramolecular, esto es originado por la capacidad que presentan este tipo de

compuestos para generar interacciones aurofílicas las cuales funcionan como el soporte de las estructuras supramoleculares.^{9,19,20} Un ejemplo de ello es la estructura reportada por Jones y Laguna²¹ (figura 4), en la cual se observa como dos moléculas del compuesto $[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{PEt}_3)]$ en estado sólido se encuentran formando un dímero con interacciones aurofílicas las cuales están soportadas por los átomos de azufre del tiolato mencionado.

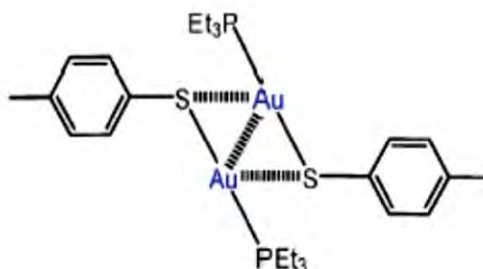


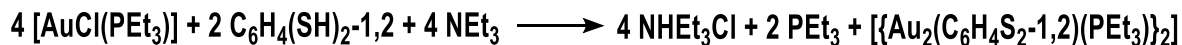
Fig. 4 Estructura del compuesto $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)]_2$

Los compuestos del tipo $[\text{Au}(\text{SR})(\text{PR}_3)]$ presentan una gran versatilidad estructural ya que dependiendo de la naturaleza de los ligantes fosfinas y tiolatos empleados, es posible inducir la formación de agregados supramoleculares soportadas por interacciones aurofílicas, interacciones π - π y enlaces de hidrógeno.²⁴

Compuestos de oro(I) con ditiolatos

Al igual que los compuestos del tipo $[\text{Au}(\text{SR})(\text{PR}_3)]$ mencionados anteriormente, los compuestos de oro(I) con ditiolatos han sido estudiados por la facilidad de éstos para formar polímeros, causados por la acción de interacciones aurofílicas,²⁵. Este tipo de compuestos en estado sólido se presentan como dímeros u oligómeros con propiedades luminiscentes.²⁶

El primer reporte de la síntesis del compuesto $[\text{Au}_4(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{PEt}_3)_2]$ fue realizado por Schmidbaur²⁷, en el cual se utiliza como materia prima el tiol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ el cual se hizo reaccionar con el precursor $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ en NEt_3 obteniendo como resultado un sólido blanco (figura 4), el cual es insoluble en disolventes polares y no polares. La reacción llevada a cabo es la siguiente:



Es esta reacción dos de las fosfinas son desplazadas debido a la formación de un compuesto tetranuclear que se presenta en la figura 5, en él todos los átomos de oro presentan estado de oxidación +1 y se plantea que dos de los átomos de oro presentan una geometría de coordinación triangular.

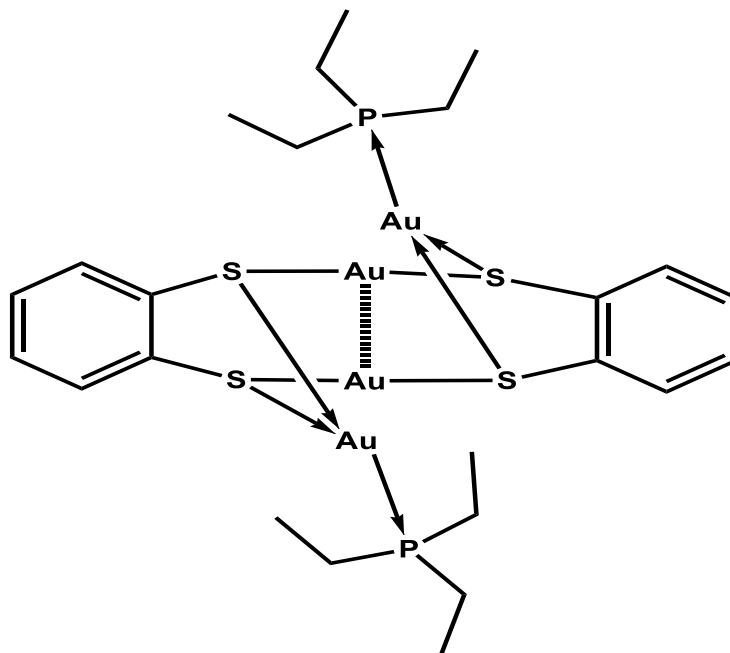


Fig. 5.- Estructura del compuesto $[\text{Au}_4(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{PEt}_3)_2]$

Como resultado de la reacción antes descrita, además de la estructura del compuesto mostrado en la figura 5, se observó que la mezcla de reacción adquiría una coloración verde, el producto insoluble fue separado de la mezcla de reacción y la solución verde fue evaporada sin embargo no se analizó con mayor detenimiento su naturaleza química.²⁷ A raíz de esta publicación se retomaron los estudios de esta reacción para dilucidar la razón por la cual la reacción presentaba una coloración y un producto verde, la reacción fue llevada a cabo en una atmósfera de nitrógeno y se obtuvo como subproducto de la reacción un sólido verde el cual correspondía a una sal mixta de Au(I)/Au(III) en la cual el átomo de oro en estado de oxidación +3 se encontraba unido a dos ligantes tiolato para

formar un el anión de la sal, como catión se presentaba el átomo de oro en estado de oxidación +1 coordinado a dos ligantes fosfina.²⁸

Estudios posteriores de esta reacción empleando como compuesto de partida una sal de oxonio de oro(I) con fosfinas (también fueron empleados isonitrilos) los cuales presentan una estructura del tipo $\{[\text{Au}(\text{PR}_3)]_3\text{O}\}^+ \text{BF}_4^-$; estos compuestos se hicieron reaccionar con el 1,2-bencenditiolato en diclorometano y se obtuvieron como productos de la reacción la sal mixta de Au(I)/Au(III) (producto A), el compuesto tetranuclear de oro(I) (producto b) y además, un compuesto el cual presentaba un ligante tiolato con tres átomos de oro(I) (producto C).²⁹

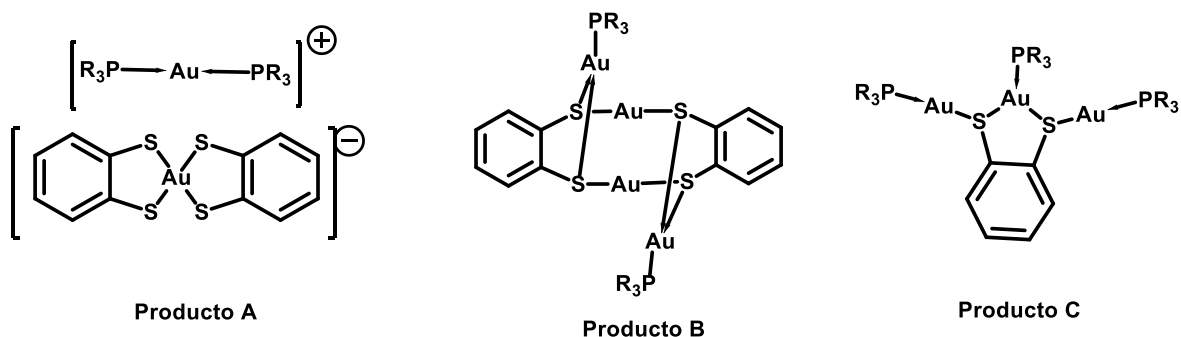


Fig. 6.- Subproductos obtenidos de la reacción del tiolato con sales de oxonio²⁹

Se plantea que los tres productos obtenidos de la reacción pueden originarse debido al reacomodo de los ligantes fosfina empleados, el producto A fue totalmente caracterizado por técnicas espectroscópicas, a pesar de esto, los productos B y C solo fueron analizados por medio de difracción de rayos X.

Esta reacción fue llevada en condiciones de atmósfera inerte, sin embargo no fue posible identificar el agente oxidante que origina los procesos de oxidación del átomo de oro(I) para llevar a cabo la formación de las sales mixtas y explicar la presencia de Au(0) en el medio de reacción.

Reacciones de desproporción de oro

La evidencia de procesos redox que involucran el par Au(I)/Au(III) ha llamado la atención debido a las aplicaciones sintéticas que está conlleva, como la posibilidad de formar especies de Au(III) a partir de los precursores de Au(I).³⁰

Sin embargo, este tipo de transformaciones tienen como principal desventaja que para llevar a cabo la oxidación de los compuestos es necesario el uso de agentes oxidantes fuertes debido al alto potencial redox del par Au^+/Au^{3+} ($E_0 = + 1.41 V$).³¹

A pesar de esta limitante, este tipo de reacciones pueden generarse incluso sin la presencia de un agente oxidante fuerte, la evidencia experimental obtenida indica que esta transformación puede llevarse por dos rutas diferentes, la formación de especies de oro(II) que dismuten en oro(I) y oro(III) y por la reacción de desproporción de las especies de oro(I).

En el primer caso, los resultados obtenidos en los experimentos realizados por Murray^{32,33} demostraron que era posible la formación de compuestos de oro(III) al emplear como producto de partida un compuesto bimetalico de oro(I) coordinado a dos fosfinas puente generada una interacción aurofílica totalmente soportada. Posteriormente este compuesto es capaz de activar el enlace C-Cl del CCl_4 para formar el intermediario de oro(II), el cual en presencia de un exceso de CCl_4 , genera el compuesto de oro(III) como se muestra en la figura 7.

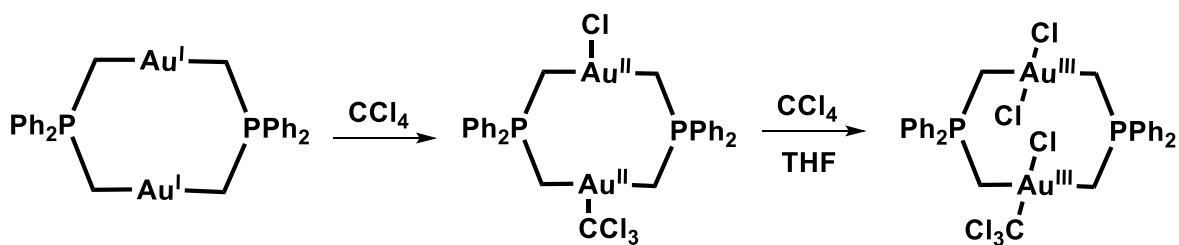


Fig. 7.- Reacción de formación de los compuestos de Au(III) a partir de los compuestos de Au(I)³²

En el caso de las reacciones de desproporción de compuestos de oro(I), los primeros estudios fueron realizados por Williams-Jones³⁴, quien tomo como compuesto de partida el AuCl y analizó su comportamiento en soluciones acuosas

a distintas temperaturas y valores de pH. Esta metodología le permitió obtener Au^0 y Au^{3+} como productos de la reacción de desproporción.

Estudios realizados por Kumar³⁵ en catalizadores de compuestos de oro(I) demostró que la reacción de desproporción era posiblemente causada por las fosfinas que se encontraban coordinadas al núcleo metálico del catalizador; o por trazas de agua en la mezcla de reacción.

Wang³⁶ determinó que al emplear catalizadores de oro(I) con fosfinas coordinadas al centro metálico para la activación de dobles enlaces, se presentaba un decaimiento del catalizador en el cual estos catalizadores se descomponían en Au^0 y formaban especies del tipo $[\text{AuL}_2]^+$ como subproductos.

En la actualidad, diversos trabajos sobre síntesis de carbenos N-Heterocíclicos se basan en reacciones redox y reacciones de desproporción para inducir la oxidación de compuestos de Au(I) a Au(III).³⁷

Nandy³⁸ reportó la reacción de formación de carbenos de oro(III) a partir de los carbenos de Au(I) con la precipitación de Au^0 , en esta síntesis utilizó como agente oxidante un compuesto de oro(I) (en este caso $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$), para generar el compuesto de oro(III) *in situ* y oro(0)

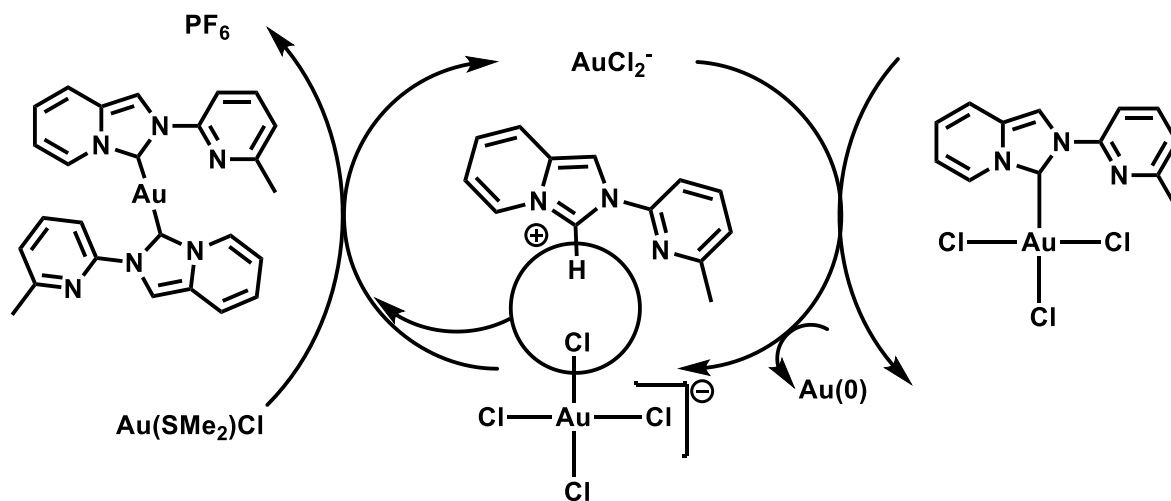


Fig. 8.- Mecanismo de reacción propuesto por Nandy para la formación de compuestos de Au(III) a partir de Au(I)³⁸

Compuestos metálicos con el tiolato $[C_6H_4S_2]^{2-}$

El estudio del ligante 1,2-bencenditiolato $[C_6H_4S_2]^{2-}$ está basado en la facilidad que posee este ligante para llevar a cabo reacciones de transferencia de electrones

El 1,2-bencenditiolato es un ligante aniónico del cual se conocen compuestos de coordinación con (Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt y Au).³⁹ Una de las propiedades más relevantes de este ligante es la capacidad para facilitar que los procesos redox ocurran en los núcleos metálicos unidos a él. Esto es posible debido a su capacidad para extender la deslocalización de densidad electrónica desde y hacia el anillo aromático. Ya de manera aislada, como consecuencia del flujo electrónico, el ligante bencenditiolato es capaz de presentar diversas estructuras variando su número de oxidación, como resultado de este proceso el ligante puede estabilizar tanto la forma dianiónica (L^{2-}), la de radical-anión ($L^{\cdot-}$) y la totalmente neutra (L). Estas formas pueden favorecerse de acuerdo a la naturaleza del centró metálico, al cual estén coordinadas y presentan los equilibrios que se muestran en las Figuras siguientes.⁴⁰

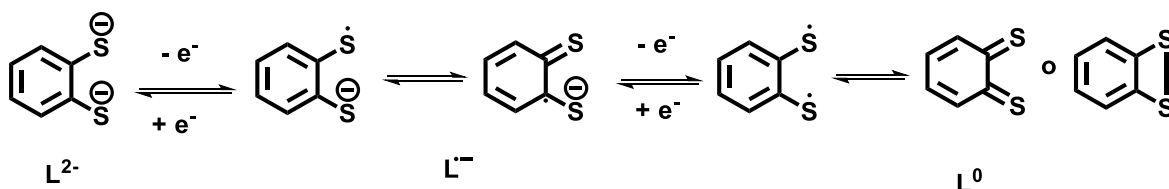


Fig. 9.- Estados de oxidación del 1,2-bencenditiol

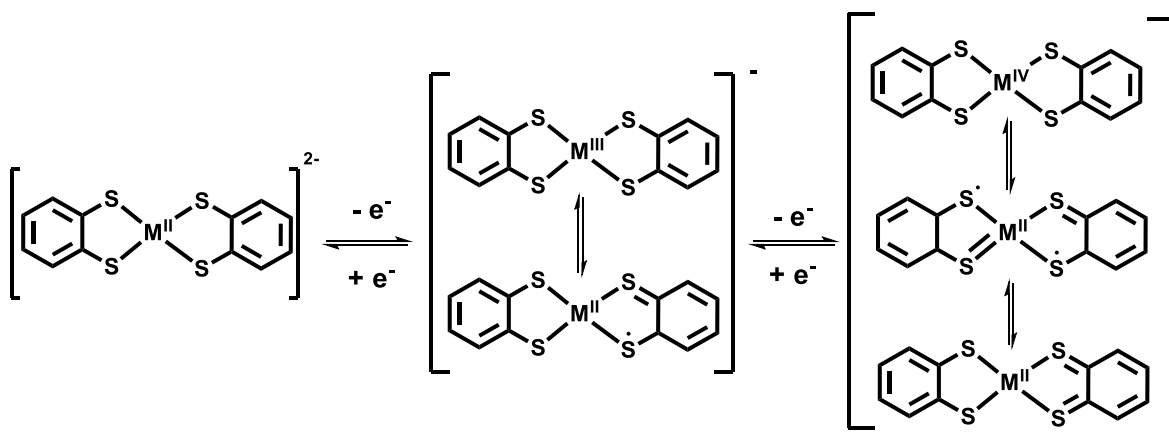


Fig. 10.- representación del estado de oxidación del centro metálico en función de la deslocalización de electrones en el ligante y la pérdida y ganancia de los mismos.

Los compuestos con los ligantes bencenditiolato y toluenditiolato presentan similitudes estructurales, por lo tanto han sido empleados para la formación de especies heterobimetálicas que contienen en su estructura metales con configuraciones electrónicas d^8 y d^{10} . En los ligantes tipo tiolato el átomo de azufre presenta tres pares libres que están, en principio, disponibles para enlazarse a metales, esto permite que este átomo pueda actuar como puente entre 2 o incluso 3 átomos de metales. El incluir más de un átomo de metal en un compuesto es de interés pues se ha demostrado que la interacción entre centros metálicos puede promover luminiscencia en los compuestos, haciendo factible su aplicación tecnológica.⁴¹ Más aun, el átomo de azufre en los tiolatos puede unirse a diferentes metales generando así especies heterometálicas, que por razones similares a las ya mencionadas resultan también atractivas. (Fig. 11).

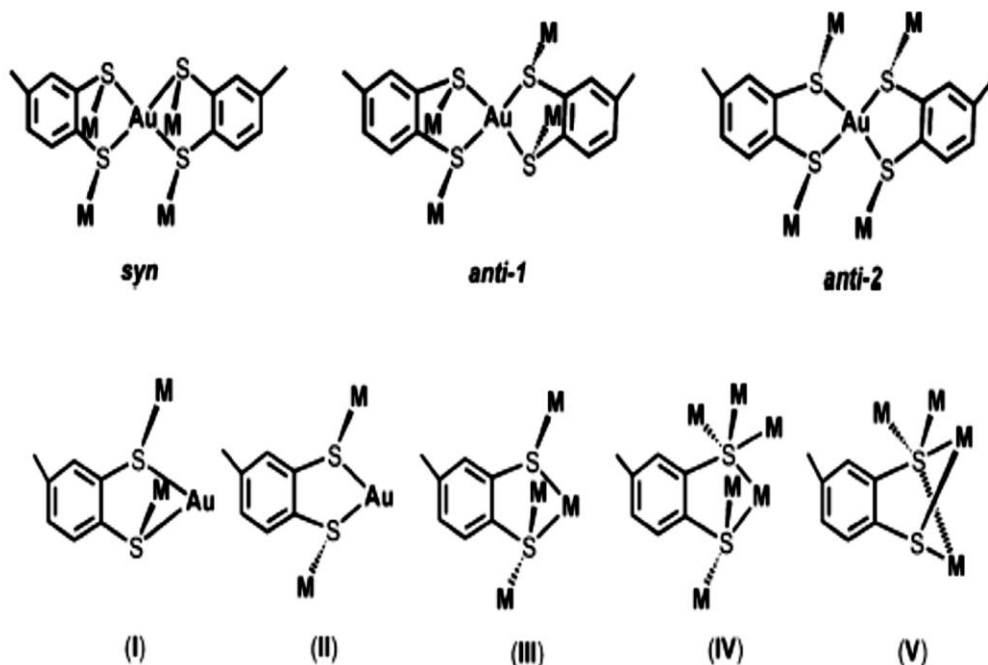


Fig. 11.- Arreglos de coordinación posibles en compuestos bimetálicos con toluenditiolato

Los compuestos del tipo $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ fueron descritos por primera vez por el grupo de Nakamoto⁴². Para la síntesis de éstos, se partió del precursor $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ el cual se hizo reaccionar con 1,2-bencenditiol en medio básico (utilizando NEt_3) para llevar a cabo la reacción de sustitución. Durante el

experimento se observó que la mezcla de reacción se volvió verde (debido a la formación de Au^{+3}). Al analizar los resultados se encontró que la estructura del compuesto presentaba una parte aniónica formada por un átomo de oro en estado de oxidación +3, el cual presenta una geometría plana cuadrada y se encuentra coordinado a dos ligantes tiolato, y un catión con un átomo de oro en estado de oxidación +1, el cual exhibe una geometría lineal con dos fosfinas coordinadas. (Fig. 12).

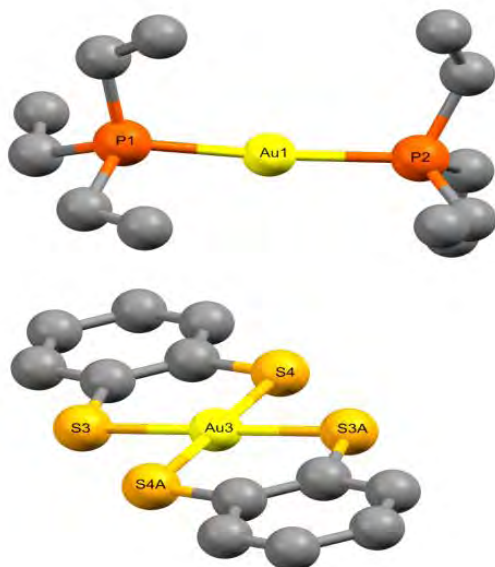
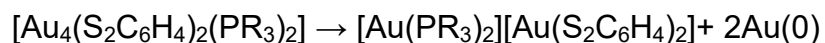


Fig. 12.- Estructura del compuesto $[\text{Au}(\text{PEt}_3)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ sintetizada por Nakamoto

Basados en los estudios antes mencionados, existe una amplia gama de variables a estudiar para elucidar la manera en la cual ocurre la reacción de desproporción. En este trabajo se plantea considerar de qué manera los ligantes fosfinas intervienen en el mecanismo de reacción; para esto, se emplea una familia de fosfinas sustituidas, las cuales, por efecto de los distintos sustituyentes y sus posiciones en el anillo aromático, modifiquen sus actividades como donadoras σ de densidad electrónica.

3. Hipótesis

El uso del ligante 1,2-bencenditotolo promueve la reacción de desproporción de los compuestos de oro(I) con diversas fosfinas para la formación de compuestos del tipo sales mixtas de Au(I)/Au(III) con la precipitación de oro metálico de acuerdo a la reacción:



4. Objetivos

Sintetizar y caracterizar una serie de compuestos de coordinación con el ligante aniónico 1,2-bencenditotolato y fosfinas con diversos sustituyentes.

Evaluar la estabilidad de los distintos compuestos sintetizados, y su tendencia para llevar a cabo la reacción de desproporción como consecuencia del uso de distintas fosfinas.

Analizar si los efectos estéricos y electrónicos de las fosfinas pueden evitar que la reacción de desproporción se lleve a cabo.

5. Experimental

5.1. Equipos y reactivos

5.1.1. Reactivos y disolventes

Las sales de oro y las fosfinas empleadas fueron utilizadas sin ningún tratamiento previo, de acuerdo a las especificaciones de los proveedores químicos. La tabla 1 detalla las fuentes y la pureza de cada uno de los reactivos:

Tabla 1.- Detalles de los reactivos utilizados en la síntesis

Reactivo	Marca	Pureza (%)
$P(C_6H_4CH_3-4)_3$	Strem Chemicals	99
$P(C_6H_4CF_3-4)_3$	Oakwood Products	98
$P(C_6H_4Cl-4)_3$	Alfa Products	99
$P(C_6H_4OCH_3-4)_3$	Strem Chemicals	98
$P(C_6H_4F-4)_3$	Alfa Products	98
$P(C_6H_4OCH_3-2)_3$	Strem Chemicals	99
$P(C_6H_4CH_3-2)_3$	Strem Chemicals	99
$P(C_6H_4OCH_3-3)_3$	Strem Chemicals	98
$P(C_6H_4CH_3-3)_3$	Strem Chemicals	98
$P(C_6H_4Cl-3)_3$	Alfa Products	98
$P(C_6H_2(OCH_3)_3-2,4,6)_3$	Strem Chemicals	98
$P(C_6H_3(CF_3)_2-3,5)_3$	Oakwood Products	98
JonhPhosAuCl	Sigma-Aldrich	98
XPhosAuCl	Sigma-Aldrich	99
C_4H_8S	Sigma-Aldrich	99
$K[AuCl_4]$	Sigma-Aldrich	>99
$C_6H_4S_2$	Sigma-Aldrich	99
$Pb(CH_3COO)_2$	Analytyca	99

Los disolventes empleados en las reacciones fueron adquiridos de fuentes comerciales y empleados sin tratamiento previo, a no ser que se indique lo contrario.

5.1.2. Equipos

Los espectros de IR fueron obtenidos por reflexión total atenuada (ATR) en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR/FT-FIR Spectrum 400 con accesorios de ATR, en la región de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución mínima de 0.8 cm^{-1} .

El análisis elemental se realizó en el Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CNHS, utilizando cistina como compuesto de calibración.

Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro marca Varian modelo Unity Inova, operando a 400 MHz para RMN ^1H , ^{31}P y ^{19}F , utilizando como disolvente CDCl_3 a menos que se indique algo distinto. Los espectros de ^1H -RMN utilizan como estándar primario TMS (0.0 ppm), los espectros de ^{31}P -RMN están referenciados a estándares externos de H_3PO_4 (0.0 ppm) y los de RMN ^{19}F a CF_3COOH (-76.55 ppm) respectivamente.

La difracción de rayos X en monocristal se llevó a cabo en difractómetro de rayos X-monocristal Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), con colimadores de 0.3, 0.5 y 0.8 mm para cada radiación.

5.2. Síntesis de los compuestos de oro

5.2.1. Síntesis del precursor [AuCl(SC₄H₈)]

La síntesis del precursor [AuCl(SC₄H₈)] se realizó de acuerdo con lo reportado en la literatura⁴³, siguiendo el esquema de reacción que a continuación se presenta:

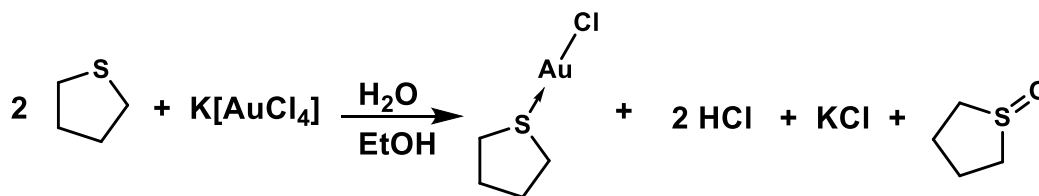


Fig.- 13.- Síntesis del precursor [AuCl(SC₄H₈)]

En un matraz de 50 mL se disuelven 5.0 g del compuesto K[AuCl₄] en aproximadamente 20 mL de agua destilada y se le agregan 10 mL de EtOH, una vez que esté disuelto se agregan 5 mL de tetrahidrotiofeno (SC₄H₈) y se deja en agitación durante 60 minutos; tiempo tras el cual se observa la presencia de un polvo blanco, el producto se filtra y se lava con hexano.

5.2.2. Síntesis del precursor PbS₂C₆H₄

La síntesis del precursor PbS₂C₆H₄ se llevó a cabo de acuerdo a la literatura reportada para compuestos similares⁴⁴ de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

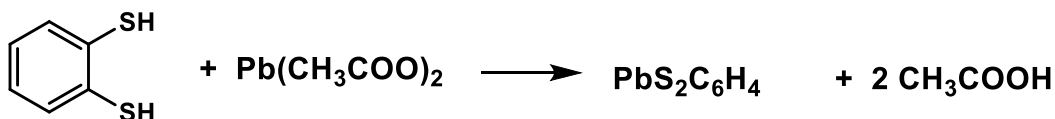


Fig. 14.- Síntesis del precursor PbS₂C₆H₄

Para esta reacción se tomaron 3.5154 mmol (0.5 g) de 1,2-bencenditiolato y se hicieron reaccionar con 3.5154 mmol (1.15 g) de acetato de plomo en un matraz de bola con 25 mL de agua destilada. Posteriormente, se filtró el sólido obtenido y se procedió a lavar con metanol, el producto lavado se colocó al vacío por 30 min

para asegurar que estuviera libre de disolvente. Se obtuvieron 1.12 g del tiolato de plomo (rendimiento del 91.70 %).

5.2.3. Síntesis del precursor [AuClPR₃]

Los precursores del tipo [AuClPR₃] se sintetizaron a la literatura⁴⁵ siguiendo el siguiente esquema de reacción:

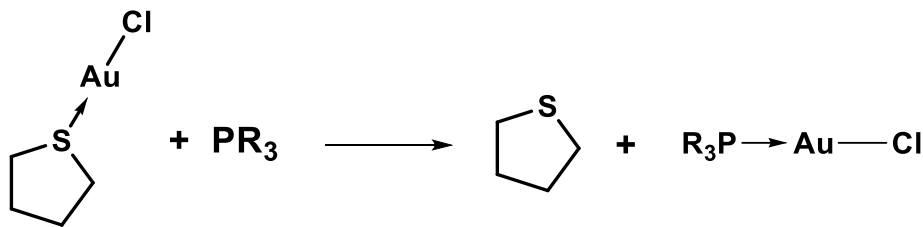
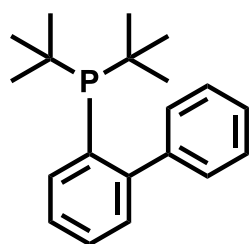
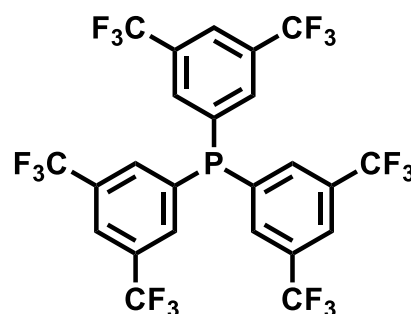
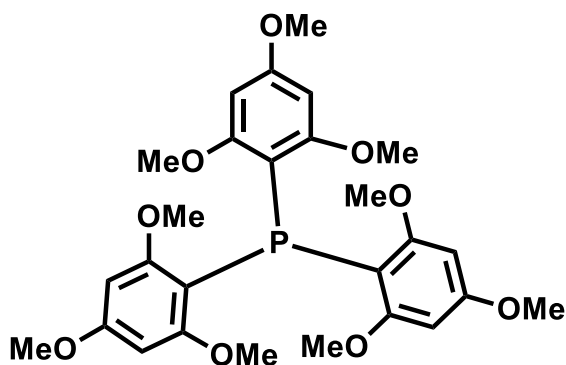
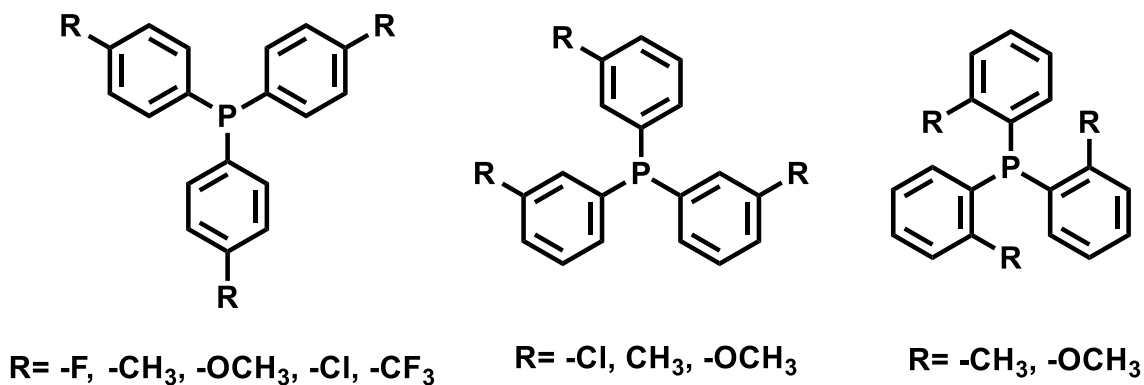
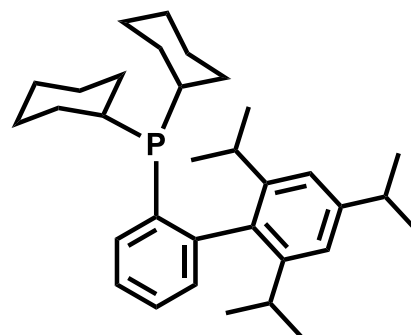


Fig. 15.- Síntesis del precursor [AuClPR₃]

Para esta reacción, se tomaron 2 mmol (0.64 g) del precursor [AuCl(SC₄H₈)] y se disolvieron en 15 mL de diclorometano. Posteriormente, se añadieron cantidades equimolares (2 mmol) de las fosfinas utilizadas (Fig. 16), las disoluciones fueron evaporadas y el sólido obtenido fue disuelto en 2 mL diclorometano y precipitado por la adición de un exceso (~10 mL) de hexano.



John-Phos



X-Phos

Fig. 16.- Estructura de las fosfinas empleadas

5.2.1. Síntesis de los compuestos de oro

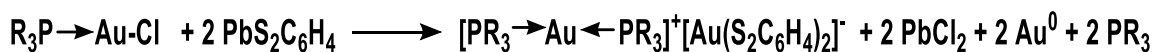


Fig. 17.- Esquema general de la reacción

Para la síntesis de los compuestos de oro se tomaron 1 mmol del precursor [AuClIPR₃] correspondiente; éste se disolvió en una mezcla 50:50 de cloroformo/acetona y se les adicionó 0.5 mmol del precursor PbS₂C₆H₄ colocando

las mezclas de reacción en sonicación durante 2 horas. Posteriormente, se aprecia que la disolución presenta una coloración verde con la formación de un precipitado blanco correspondiente al cloruro de plomo; este precipitado se filtra en celita para obtener unas disoluciones verdes, las disoluciones se evaporan a sequedad y se observa la aparición nuevamente de un sólido blanco, el cual es completamente insoluble en disolventes clorados. Este sólido se separa por filtración y se coloca por separado; posteriormente las disoluciones verdes se precipitan con hexano y el sólido verde obtenido se seca y es pesado.

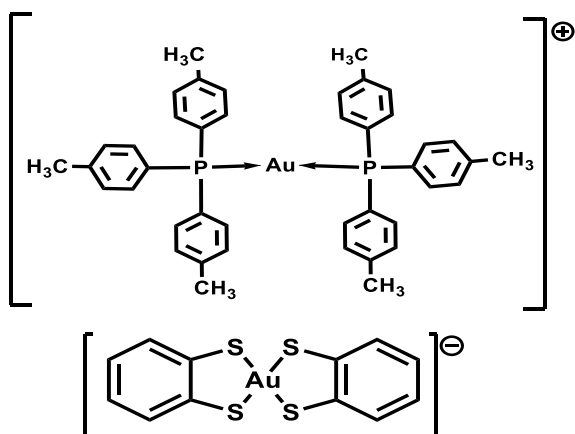
6. Resultados y discusión

Al hacer reaccionar el precursor $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ correspondiente con el tiolato de plomo $\text{PbS}_2\text{C}_6\text{H}_4$, la reacción transcurre hacia la formación de un producto de color verde. En las reacciones con las fosfinas $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3$ y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\{3,5\text{-CF}_3\}_2)_3$ observó la formación de productos de color blanco que, aunque es posible aislarlos en estado sólido, se convierten en los compuestos verdes cuando se encuentran en solución. Más adelante, en la sección denominada “intermediarios obtenidos” se discute la naturaleza de estas sustancias que no pudieron ser caracterizadas espectroscópicamente, mientras tanto, en esta sección se presenta la caracterización de los productos de reacciones finales. Estos compuestos de coloración verde consisten en compuestos iónicos tipo sales mixtas de $\text{Au}(\text{I}) - \text{Au}(\text{III})$ que tienen en general la fórmula $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$. Estos productos son el resultado de la reacción de desproporción del $\text{Au}(\text{I})$ hacia la formación de las sales mixtas con depósito de $\text{Au}(0)$ promovida por los ligantes. En los análisis de resonancia magnética, las constantes de acoplamiento fueron medidas en el espectro obtenido.

6.1. Caracterización de los compuestos

Debido a que los productos de la reacción corresponden a las sales complejas de $\text{Au}(\text{I})/\text{Au}(\text{III})$, los compuestos sintetizados presentan similitudes estructurales, por este motivo, en las secciones 6.1.15 y 6.1.16 se presentan tablas comparativas para los espectros de infrarrojo y los valores del desplazamiento en ^{31}P -RMN $\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos, a modo de realizar el estudio de éstas de manera conjunta.

6.1.1. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$



Rendimiento: 78% (0.502 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 124-126 °C.

Fig. 18.- Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

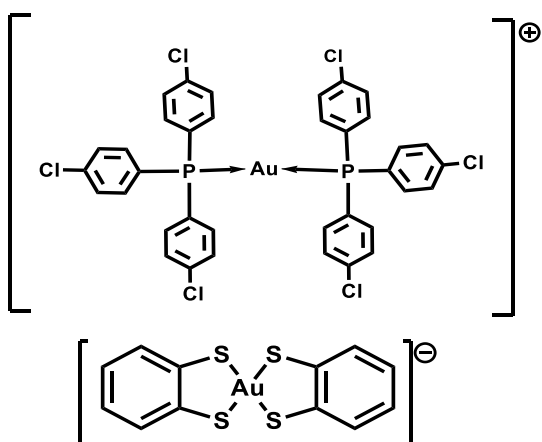
IR v (cm^{-1}): 3040 (m), 2862 (m), 1909 (w), 1704 (w), 1674 (m), 1651 (m), 1597 (s), 1436 (s), 1100 (s), 804 (m).

EM (TOF): m/z= 805.24 ($[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3\}_2]^+$)

^{31}P -RMN $\{^1\text{H}\}$: δ 29.53 ppm

^1H -RMN: δ 7.35-7.15 ppm (m, 12 H), 6.92 ppm (m, 12 H), 6.61 ppm (m, 4 H), 6.51 ppm (m, 4 H), 2.40 ppm (s, 18 H). § (Ver anexo 8.1).

6.1.2. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-Cl}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$



Rendimiento: 81% (0.571 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 118-120 °C.

Fig. 19.- Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-Cl}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

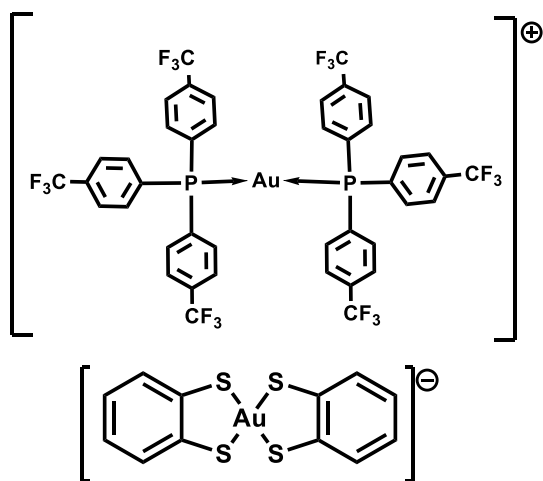
IR v (cm⁻¹): 2967(*m*), 1902 (*w*), 1678 (*w*), 1643 (*s*), 1573 (*m*), 1477 (*s*), 1398 (*s*), 1082 (*m*), 804 (*s*)

EM (TOF): *m/z*= 924.21([Au{P(C₆H₄{*p*-Cl})₃})₂)⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 30.91 ppm

¹H-RMN: δ 7.57-7.31 ppm (*m*, 24 H), 7.10 ppm (*m*, 4 H), 6.92 ppm (*m*, 4 H)

6.1.3. Compuesto [Au{P(C₆H₄{*p*-CF₃)₃})₂][Au(S₂C₆H₄)₂]



Rendimiento: 75% (0.602 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 203-205 °C.

Fig. 20.- Compuesto [Au{P(C₆H₄{*p*-CF₃)₃})₂][Au(S₂C₆H₄)₂]

IR v (cm⁻¹): 2857 (*w*), 1667 (*w*), 1607 (*w*), 1569 (*w*), 1402 (*m*), 1320 (*s*), 1125 (*s*), 1059 (*s*), 705 (*m*).

EM (TOF): *m/z*= 1129.54 ([Au{P(C₆H₄{*p*-CF₃)₃})₂)⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 35.08 ppm

¹⁹F-RMN {¹H}: δ -63.02 ppm

¹H-RMN: δ 7.93 ppm (*m*, 4 H), 7.58 ppm (*s*, 12 H), 7.41 ppm (*t*, 12 H, *J*=10.59 Hz), 6.92 ppm (*m*, 4 H)

Determinación de la estructura por difracción de rayos X

Por medio de un método de difusión lenta de una mezcla de vapor de hexano en diclorometano se obtuvieron cristales de tamaño y forma adecuados para el análisis de difracción de rayos X de monocristal. La estructura del compuesto

$[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p}\text{-CF}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ demuestra que se trata de un compuesto mixto de Au(I)/Au(III), donde el catión corresponde al fragmento $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p}\text{-CF}_3\})_3\}_2]^+$, en el cual se encuentra el átomo de Au(I) y el anión corresponde al fragmento $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ en el cual el átomo de oro presenta un estado de oxidación formal de +3.

El compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p}\text{-CF}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ cristaliza en una red cristalina triclinica con un grupo espacial $P\bar{1}$. Se encontró un compuesto análogo en la literatura, en el cual en lugar de fenilos como sustituyentes de la fosfina se tienen grupos etilos presentando la fórmula $[\text{Au}(\text{PEt}_3)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{46}$.

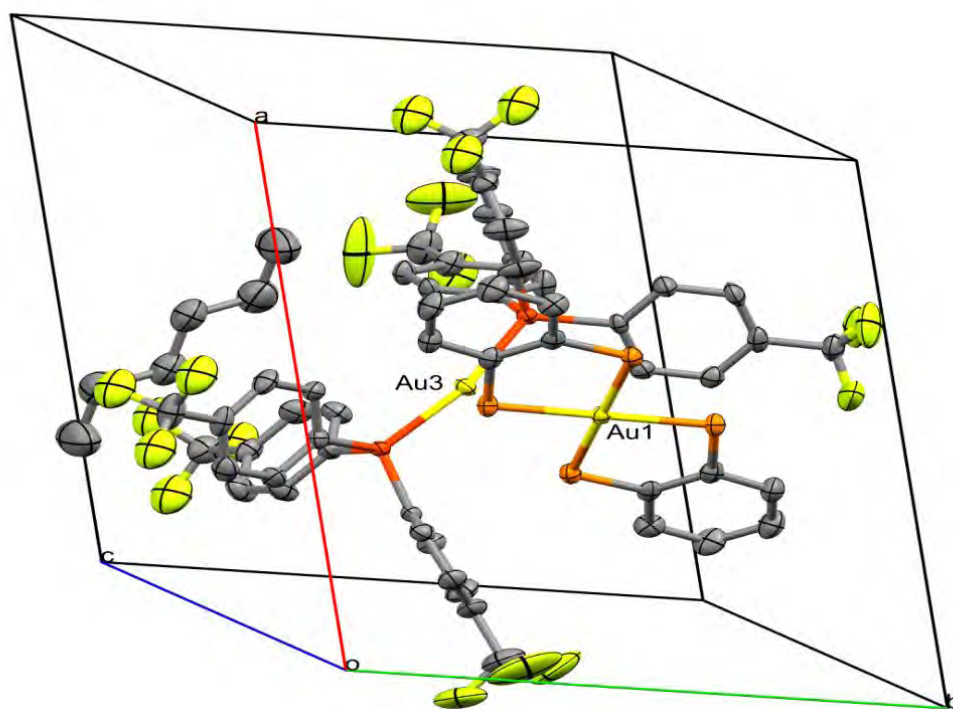


Fig. 21.- Celda unidad del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p}\text{-CF}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico b

El empaquetamiento cristalino del compuesto indica que en la celda unidad se encuentra únicamente un catión con un anión, además de la presencia de una molécula de hexano, la cual se encuentra soportada en estado sólido por interacciones H-F entre los hidrógenos del hexano y los átomos de flúor del grupo $-\text{CF}_3$ de las fosfinas del catión.

En la figura 22 se muestra la estructura supramolecular del compuesto en estado sólido; en este arreglo se observa la formación de “redes” bidimensionales dónde los cationes de la molécula se encuentran formando cavidades dentro de las cuales se albergan los aniones.

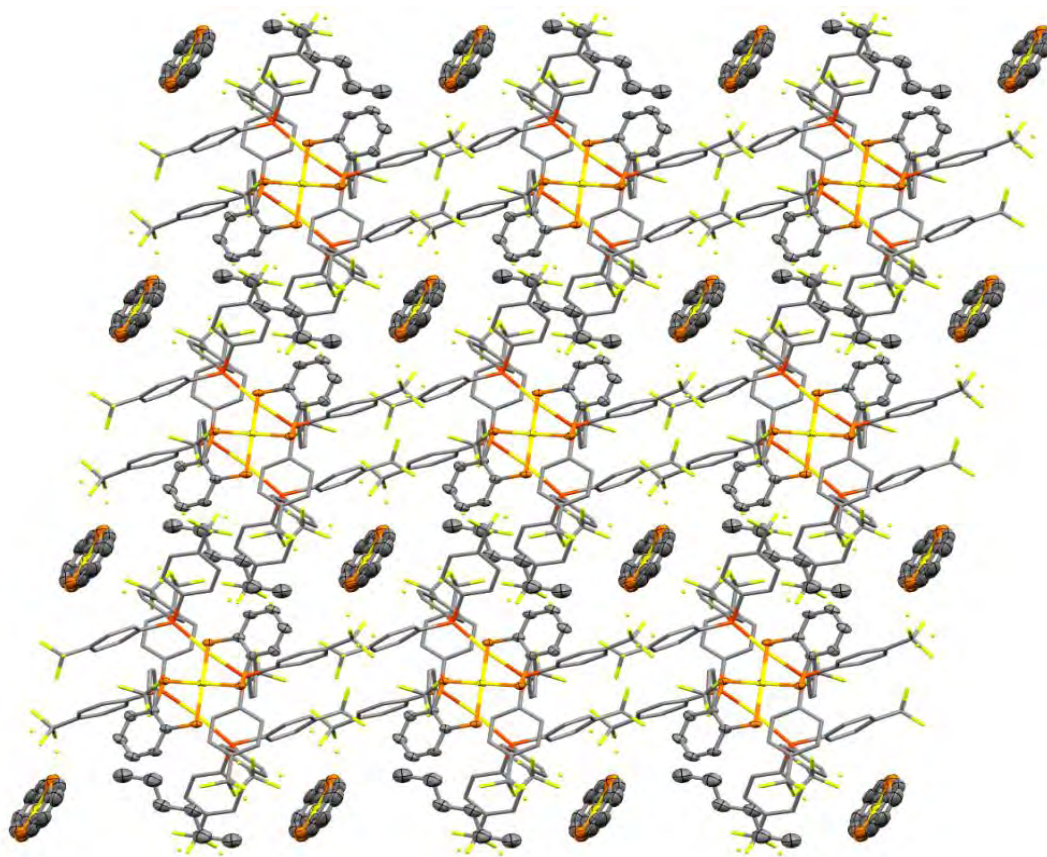


Fig. 22. Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p}\text{-CF}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico c .

Al analizar el espacio ocupado por el disolvente en el empaquetamiento cristalino (Figura 23), utilizando como volumen de prueba 1.2 \AA (considerando que éste es el radio del átomo de hidrógeno), se obtiene que éste es de 273.08 \AA^3 , el cual corresponde a 9.3 % del volumen total de la celda.

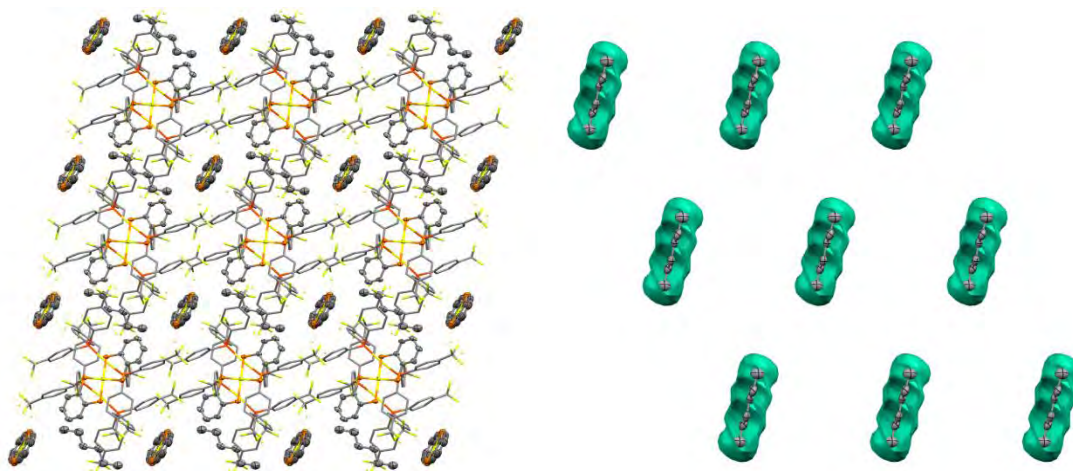


Fig. 23.- Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CF}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (izq.) y espacio ocupado por el disolvente (der.) visto sobre el eje cristalográfico *c*.

El catión presenta una deformación de la geometría lineal del enlace P-Au-P con una distancia P-Au de 2.304 Å y un ángulo de 161.05°; como se observa en la figura 24, esta deformación genera un momento dipolar dirigido sobre el átomo de oro; esta deformación de la linealidad del enlace es ocasionada probablemente por la interacción del átomo de oro con los átomos de azufre del anión cercano.

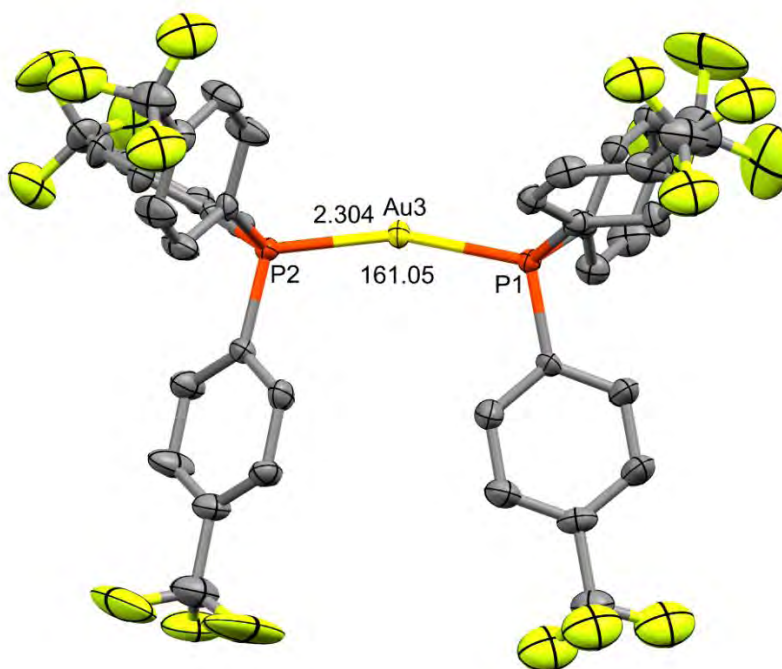


Fig. 24.- Estructura del catión $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CF}_3\})_3\}_2]^+$ visto sobre el eje cristalográfico *b*

Los ángulos de enlace del átomo de fósforo en la fosfina corresponden a una geometría tetraédrica. El anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ presenta una geometría de plano cuadrado con respecto al núcleo de Au(III) con una distancia en el enlace Au-S de 2.310 Å.

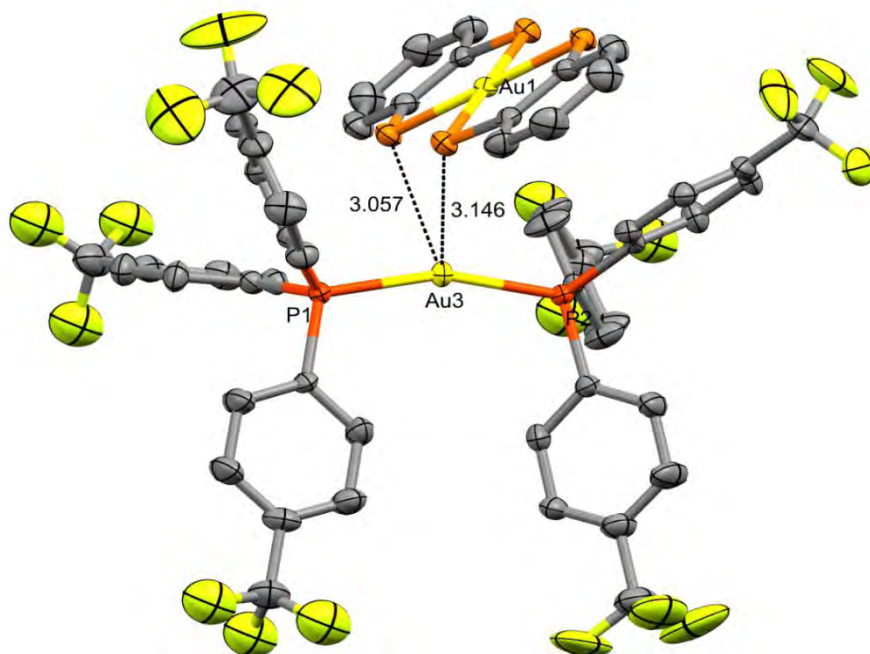


Fig.25.- Estructura del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{p}\text{-CF}_3))_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ obtenida por difracción de rayos X visto sobre el eje cristalográfico b .

Las distancias Au-S (3.146 y 3.057 Å), entre el catión y el anión son mayores a la suma de los radios covalentes (1.44 y 1.02 Å para el oro y el azufre respectivamente, $\sum_{rc}=2.46$ Å), aunque menores a la suma de radios de Van der Waals (1.66 y 1.8 Å para el oro y el azufre respectivamente, $\sum_{rvdW}=3.46$ Å).

En la figura 26 se observa el agregado de dos cationes y un anión, el cual da origen a las redes bidimensionales antes descritas; en este arreglo se puede observar como los átomos de oro(I) del catión (etiquetados como Au3) se encuentran interaccionando con los átomos de azufre (etiquetados como S1 y S2) del anión. Esta interacción Au-S origina que el anión se sitúe dentro de la cavidad generada por los cationes, la distancia Au-Au entre el anión y el catión es de 3.651 Å, la cual es mayor a la suma de radios de Van der Waals del oro ($\sum_{rvdW}=3.6$ Å);

es posible que las interacciones aurofilicas se vean impedidas por efectos estéricos originados por la fosfina.

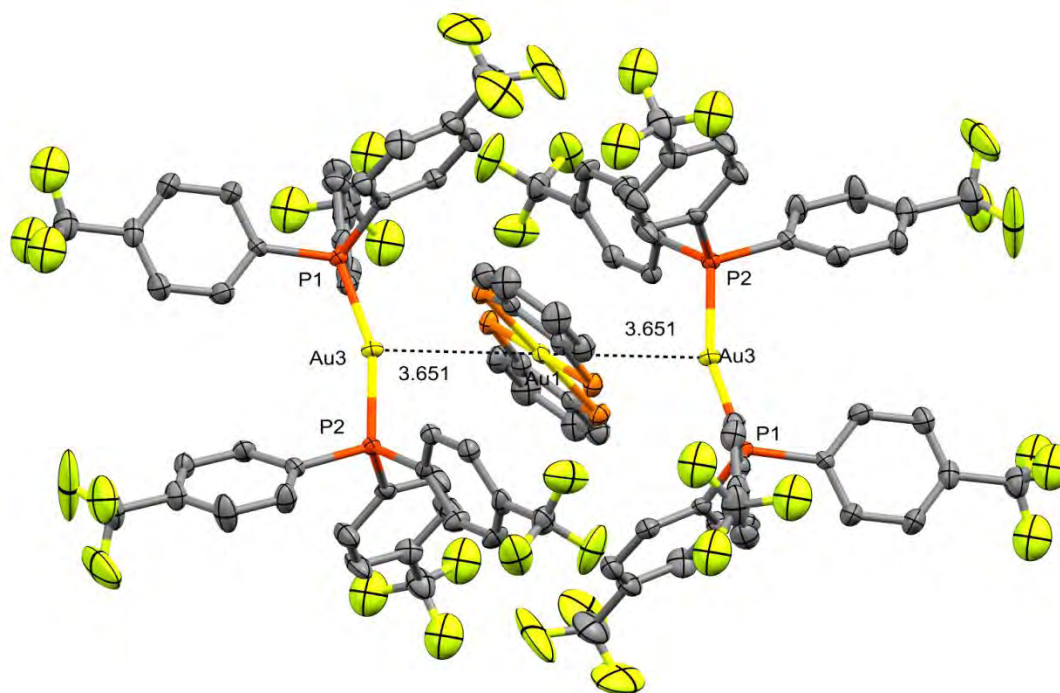
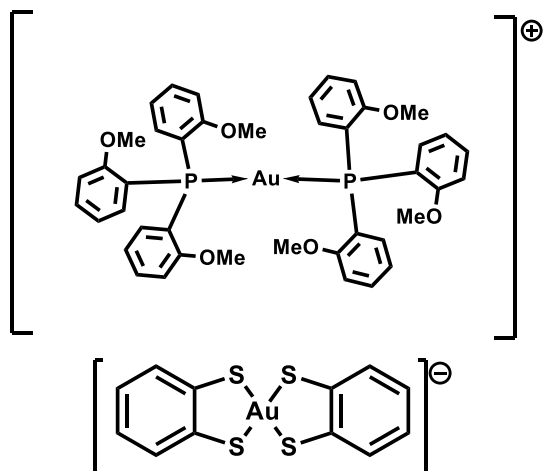


Fig.26.- Agregado del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CF}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico c

6.1.4. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$



Rendimiento: 70% (0.482 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 251-254 °C.

Fig. 27.- Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

IR v (cm⁻¹): 2867(*m*), 1713(*w*), 1698 (*m*), 1599 (*s*), 1573 (*s*), 1458(*s*), 1242(*s*), 1016(*m*), 752(*m*).

EM (TOF): m/z= 901.21 ([Au{P(C₆H₄{o-OCH₃})₃]₂)⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 38.44 ppm

¹H-RMN: δ 7.92 ppm (*m*, 4H), 7.48 ppm (*m*, 6H), 7.14 ppm (*t*, 6 H), 7.00 ppm (*m*, 6H), 6.94 ppm (*m*, 6H), 6.86 ppm (*m*, 4H), 3.66 ppm (*s*, 18 H).

Determinación de la estructura por difracción de rayos X

Se obtuvieron cristales por medio de difusión lenta de hexano en diclorometano. Los análisis de difracción de rayos X de monocristal indican que la estructura del compuesto [Au{P(C₆H₄OCH₃-2)₃]₂[Au(S₂C₆H₄)₂], se observa que se trata de un compuesto mixto de Au(I)/Au(III), donde el catión corresponde al fragmento [Au{P(C₆H₄{o-OCH₃})₃]₂⁺, en el cual se encuentra el átomo de oro con un estado de oxidación de +1 y el anión corresponde al fragmento [Au(S₂C₆H₄)₂]⁻, en el cual el átomo de oro presenta un estado de oxidación formal de +3.

El compuesto [Au{P(C₆H₄{o-OCH₃})₃]₂[Au(S₂C₆H₄)₂] cristaliza en una celda triclinica con un grupo espacial *P* $\bar{1}$. El análisis del empaquetamiento cristalino indica que en la celda unidad se encuentran un anión y un catión, además de una molécula de diclorometano la cual corresponde al disolvente de cristalización.

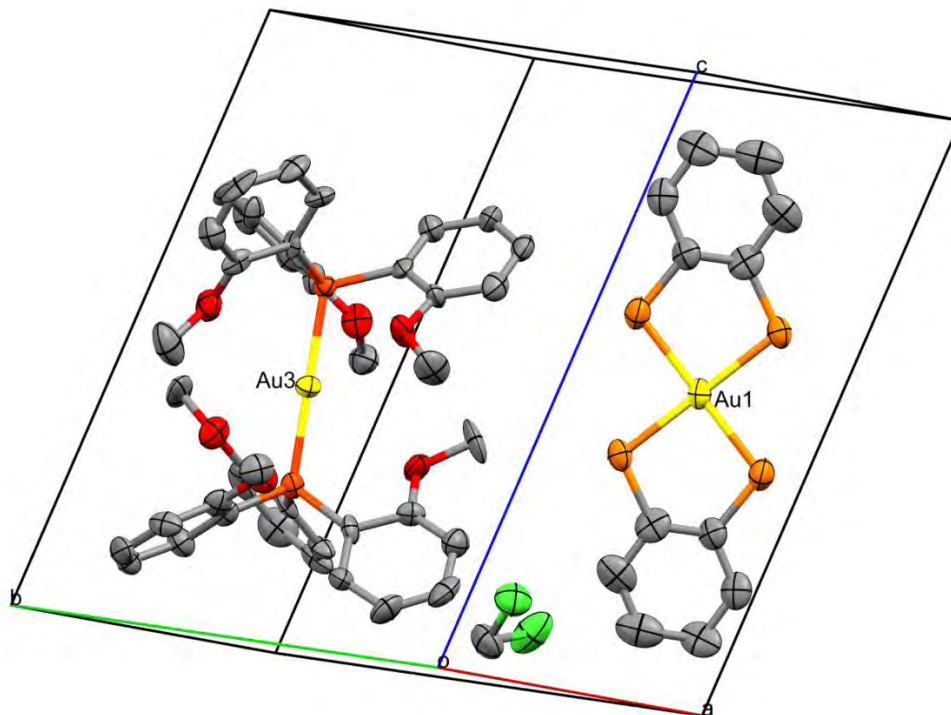


Fig. 28.- Celda unitaria del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico c . El estudio de la estructura supramolecular del compuesto nos indica que los aniones tienden a formar un sistema en el cual, debido al acomodo espacial en estado sólido, se forman canales en los que los aniones sirven como las paredes de estos y en el interior se alojan los cationes (como se observa en la figura 29).

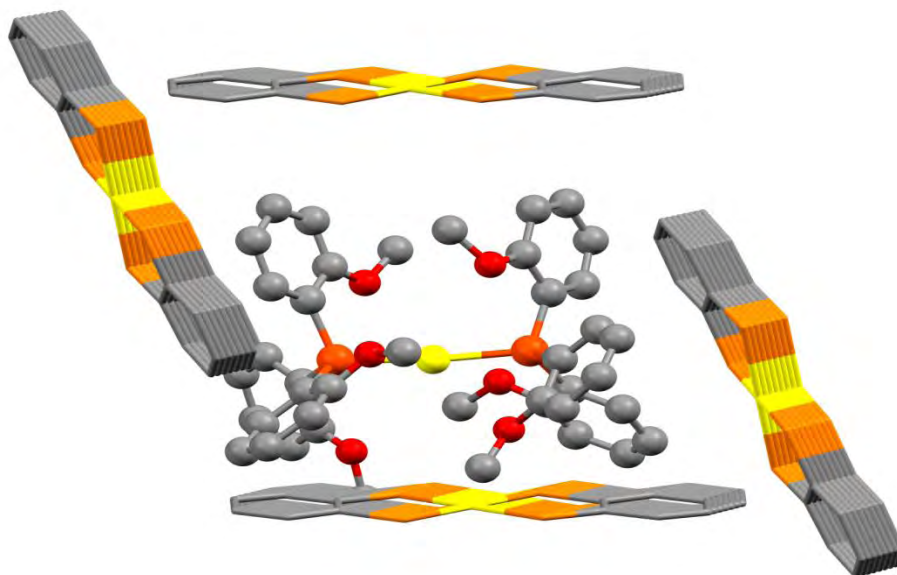


Fig.29.- Estructura supramolecular del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico b

En el empaquetamiento cristalino podemos observar la presencia de interacciones π -H entre los anillos aromáticos del anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ y el hidrógeno que se encuentra en posición *para* al fósforo de la fosfina en el catión de la molécula. En la imagen 30 se muestra que para una de las interacciones π -H se presenta una distancia 2.759 Å y el ángulo π -H-C es de 160.58° y para la otra interacción π -H la distancia es de 3.331 Å y el ángulo π -H-C es de 128.19°. La diferencia de estas distancias y estos ángulos es debida a que el anión y el catión no se encuentran perfectamente alineados, ya que el tamaño de entre ellos es distinto dando lugar a un par de interacciones asimétricas. Ambas distancias se encuentra dentro del rango aceptado para considerar este tipo de interacciones (3.3-4.1 Å).⁴⁷⁻⁴⁹

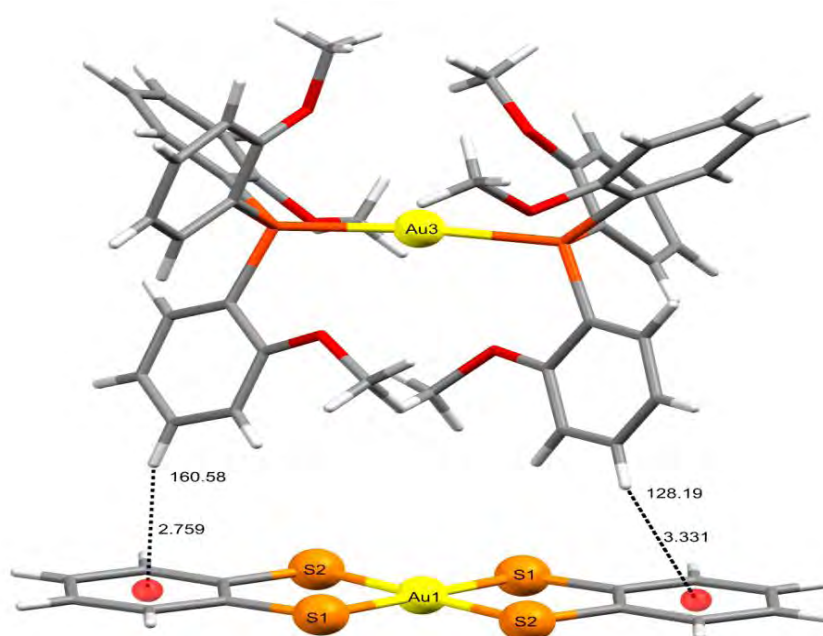


Fig. 30.- Interacciones π -H en la molécula $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

En la figura 31, se aprecian los espacios ocupados por el disolvente en el cristal obtenido del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, dichos espacios ocupan un volumen de 181.54 Å³, lo cual corresponde al 6.6% del volumen de la celda unidad. Estos espacios fueron calculados empleando como volumen de prueba 1.2 Å.

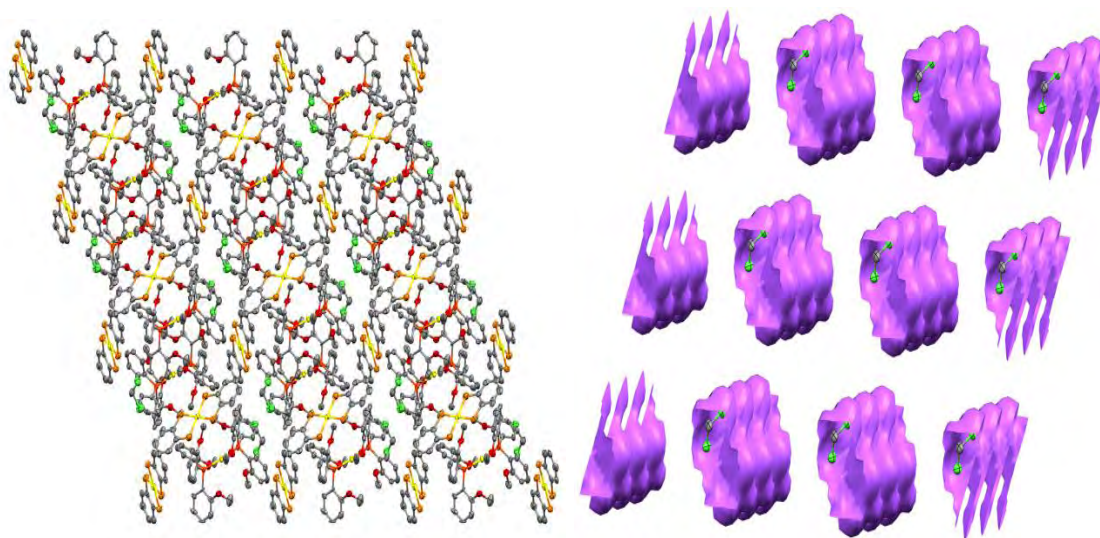


Fig. 31.- Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (izq.) y espacio ocupado por el disolvente (der.) visto sobre el eje cristalográfico b .

El catión $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2]^+$ presenta una geometría prácticamente lineal con respecto al átomo de oro con estado de oxidación +1, con un ángulo de enlace entre los átomos P-Au-P de 173.93° y una distancia P-Au de 2.291 \AA , debido a la posición en la que se encuentran los sustituyentes -OMe en el anillo aromático de la fosfina, los átomos de oxígeno se encuentran orientados en dirección al átomo de oro formando una geometría pseudo-octaédrica alrededor del núcleo de oro (como se observa en la figura 32), las distancias Au-O se encuentran dentro del intervalo de $3.172\text{-}3.43 \text{ \AA}$, estas distancias son menores a la suma de radios de Van der Waals de los átomos ($\sum_{r_{\text{vdW}}} \text{O-Au} = 3.65 \text{ \AA}$).⁵⁰ Entre los oxígenos *trans* los ángulos O-Au-O se encuentran en el intervalo de $170.53\text{-}175.23^\circ$.

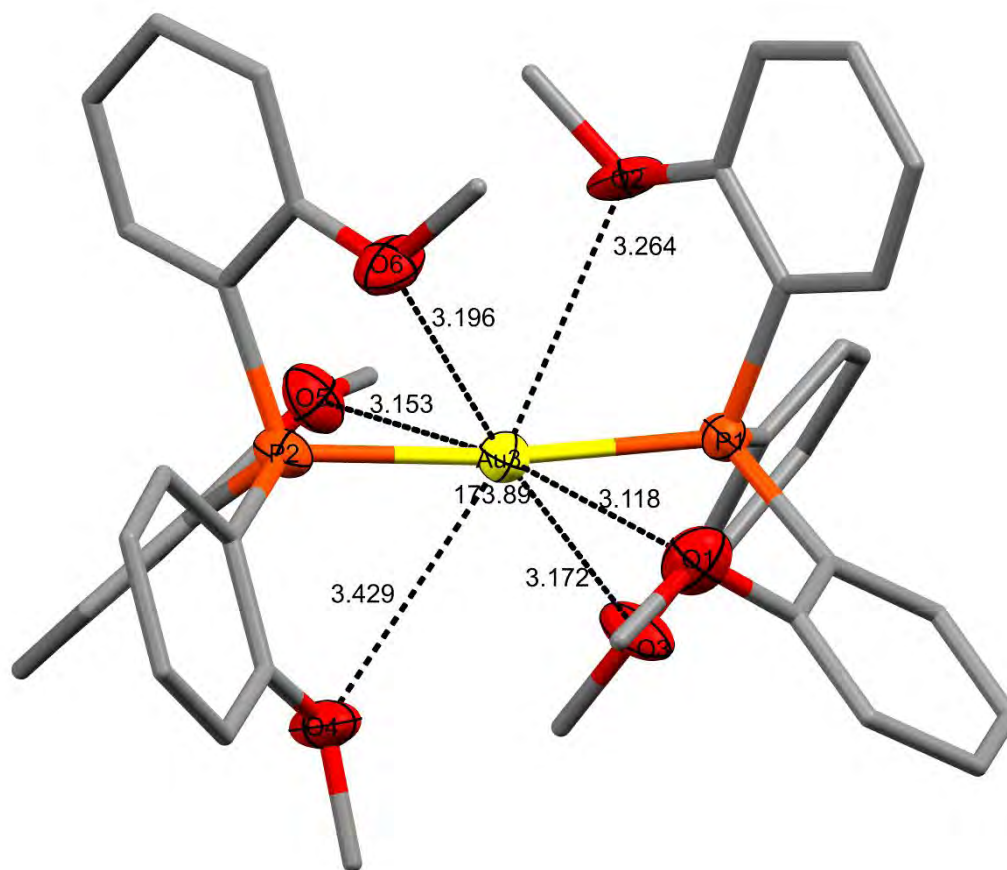
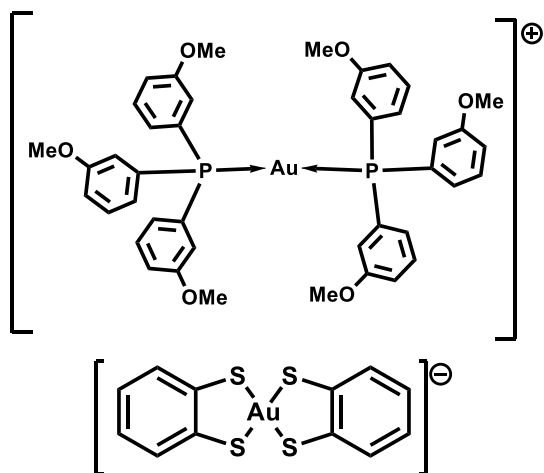


Fig. 32.- Estructura del catión $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3\}_2]^+$ visto sobre el eje cristalográfico b

El anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ presenta una geometría de cuadrado plano con respecto al núcleo de oro con estado de oxidación formal de +3, debido a la coordinación de los dos ligantes tiolato con el núcleo de oro con distancias de enlace Au-S de 2.305 Å.

6.1.5. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-OCH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$



Rendimiento: 82% (0.565 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 86-88 °C.

Fig. 33.- Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

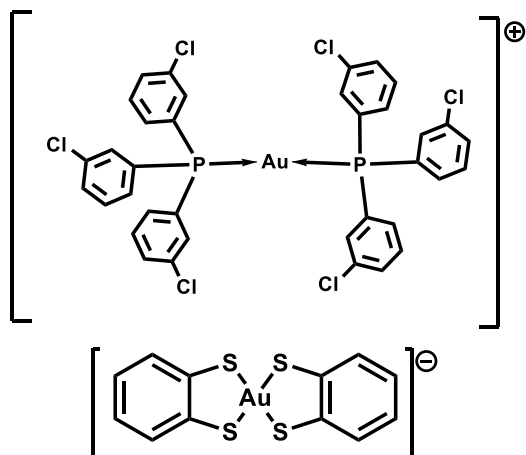
IR v (cm^{-1}): 2933 (m), 2832(m), 1615(w), 1583 (s), 1532 (s), 1480 (s), 1416 (s), 1232 (m), 1035 (s).

EM (TOF): m/z= 901.21 ($[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-OCH}_3\})_3\}_2]^+$)

^{31}P -RMN $\{^1\text{H}\}$: δ 35.76 ppm

^1H -RMN: δ 7.93 ppm (m, 4 H), 7.14 - 6.84 ppm (m, 30 H), 6.76 ppm (m, 4 H), 3.67 ppm (s, 18 H).

6.1.6. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$



Rendimiento: 85% (0.597 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 79-82 °C.

Fig. 34.- Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

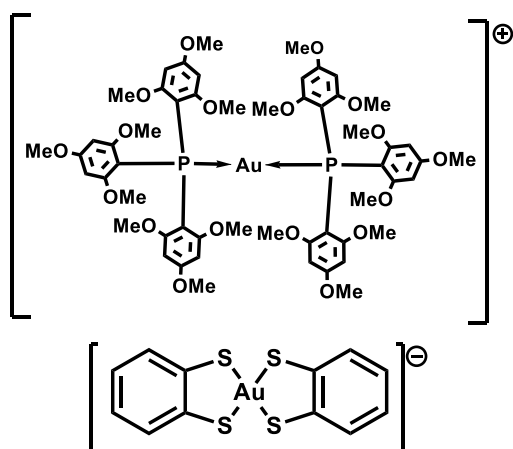
IR v (cm⁻¹): 3042 (*m*), 2897 (*w*), 1633 (*w*), 1594 (*s*), 1486 (*s*), 1395 (*m*), 1124 (*s*), 1062 (*s*).

EM (TOF): *m/z*= 924.21 ([Au{P(C₆H₄{*m*-Cl})₃}₂)⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 31.55 ppm

¹H-RMN: δ 7.43 ppm (*m*, 6H), 7.33 ppm (*m*, 6 H), 7.27 ppm (*m*, 12 H), 7.02 ppm (*m*, 4H), 6.84 ppm (*m*, 4H).

6.1.7. Compuesto [Au{P(C₆H₂{2,4,6-OCH₃)₃}₃}₂][Au(S₂C₆H₄)₂]



Rendimiento: 79% (0.597 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 218 - 220 °C.

Fig. 35.- Compuesto [Au{P(C₆H₂{2,4,6-OCH₃}₃}₃}₂][Au(S₂C₆H₄)₂]

IR v (cm⁻¹): 2897 (*s*), 1633 (*s*), 1594 (*s*), 1576 (*s*), 1450 (*s*), 1202 (*m*), 1118 (*s*), 1028 (*m*).

EM (TOF): *m/z*= 1261.21 ([Au{P(C₆H₂{2,4,6-OCH₃}₃}₃}₂)⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ -22.36 ppm

¹H-RMN: δ 7.16 ppm (*s*, 4 H), 6.74 ppm (*s*, 4 H), 6.02 ppm (*m*, 12 H), 3.79 ppm (*s*, 36 H), 3.54 ppm (*s*, 18 H).

Determinación de la estructura por difracción de rayos X

El análisis de la difracción de rayos X de monocristal realizada al compuesto [Au{P(C₆H₂{2,4,6-OCH₃}₃}₃}₂][Au(S₂C₆H₄)₂] nos indica que este compuesto cristaliza en un sistema triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$. El arreglo

supramolecular en estado sólido del compuesto presenta similitudes estructurales con el compuesto $[\text{Au}(\text{P}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{p}\text{-CF}_3)_3\}_2)[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, ya que el anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ se encuentra rodeado por cationes $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\{2,4,6\text{-OCH}_3\}_3)_3\}_2]^+$, en este caso 4, como se muestra en la figura 36.

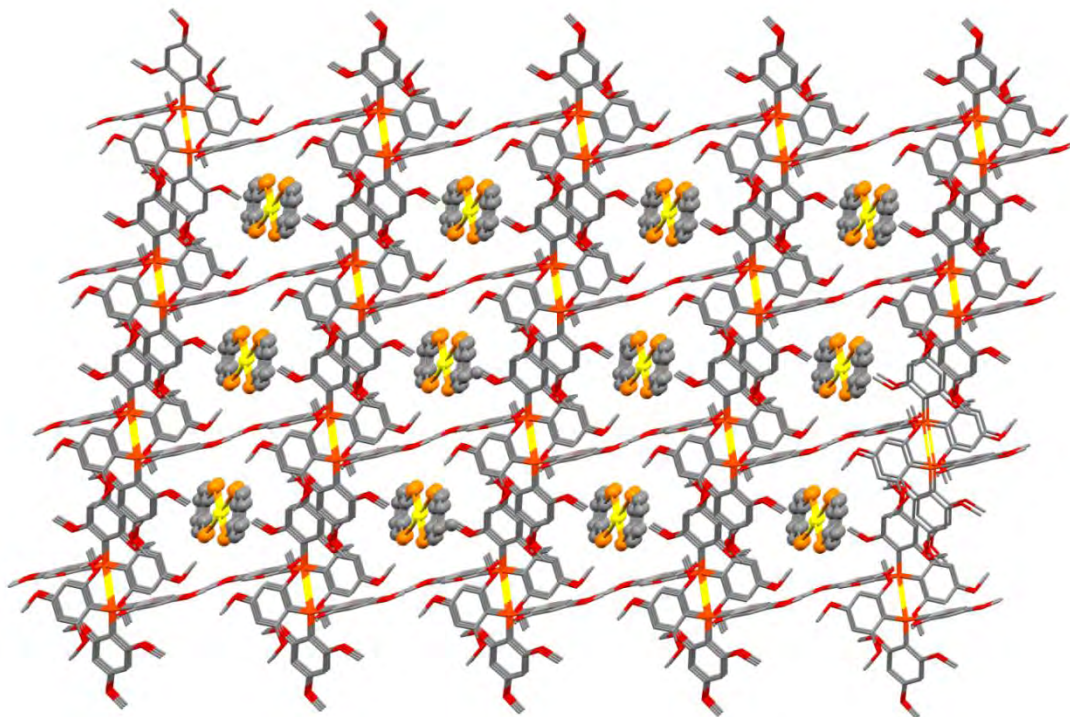


Fig. 36. Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\{2,4,6\text{-OCH}_3\}_3)_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico *c*.

El catión $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\{2,4,6\text{-OCH}_3\}_3)_3\}_2]^+$ presenta una geometría lineal respecto al átomo de oro(I) con un ángulo P-Au-P de 180.0° con una distancia P-Au de 2.307 Å. Debido a las posiciones de los sustituyentes -OMe en el anillo aromático de la fosfina los átomos de oxígeno se encuentran orientados en dirección al átomo de oro formando una geometría pseudo-octaédrica alrededor del núcleo de oro, los átomos de oxígeno se encuentran a una distancia de 3.05-3.16 Å del átomo de oro(I); con esta distancia podemos afirmar que existe una interacción Au-O favorecida por la estructura de la fosfina ($\sum_{\text{vdW}} \text{Au-O} = 3.56 \text{ \AA}$).

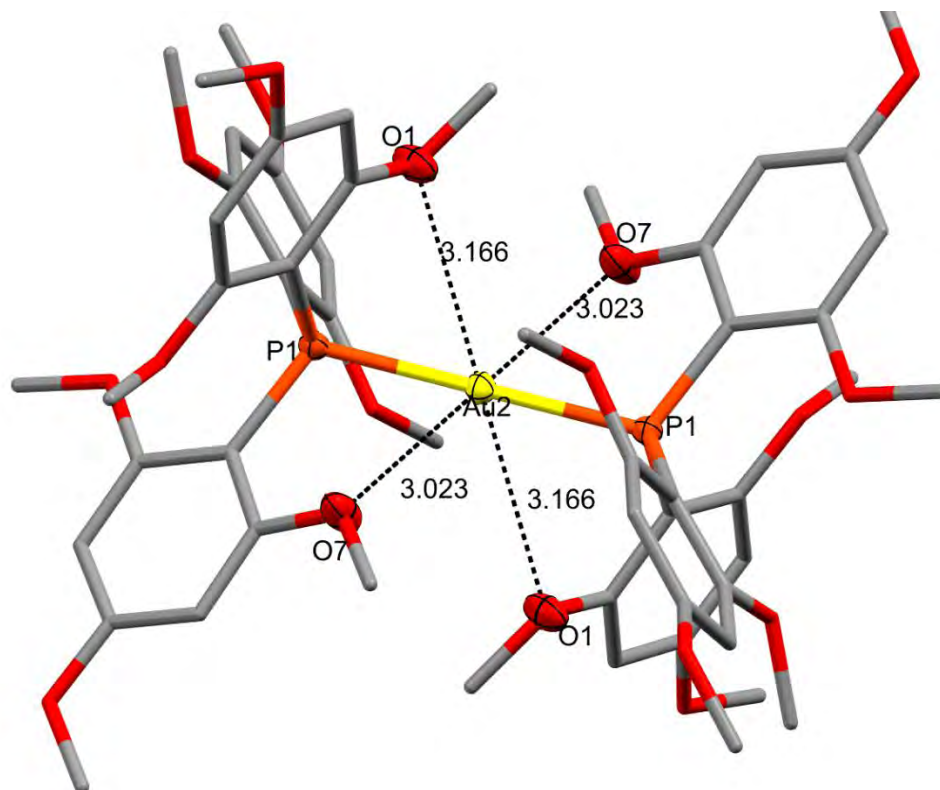
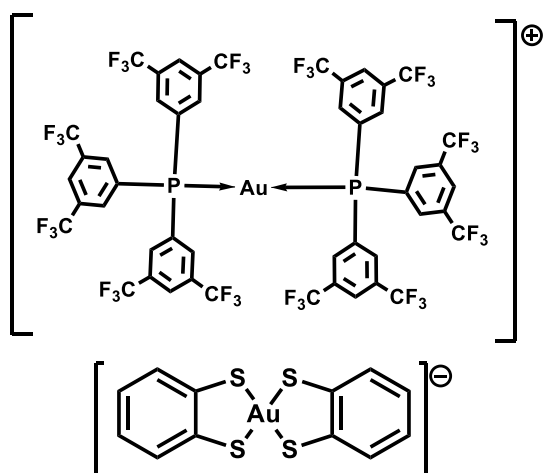


Fig. 37.- Estructura del catión $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\{2,4,6\text{-OCH}_3\}_3)_3\}_2]^+$ visto sobre el eje cristalográfico c

El anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$, presenta una geometría de plano cuadrado con distancias Au-S = 2.311 Å, la geometría respecto al átomo de azufre es angular con un ángulo Au-S-C de 102.0°.

6.1.8. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\{3,5\text{-CF}_3\}_2)_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$



Rendimiento: 74% (0.745 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 197-199 °C.

Fig. 38.- Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\{3,5\text{-CF}_3\}_2)_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

IR v (cm⁻¹): 2925 (w), 1618 (m), 1442 (s), 1353 (s), 1275 (s), 1096 (m).

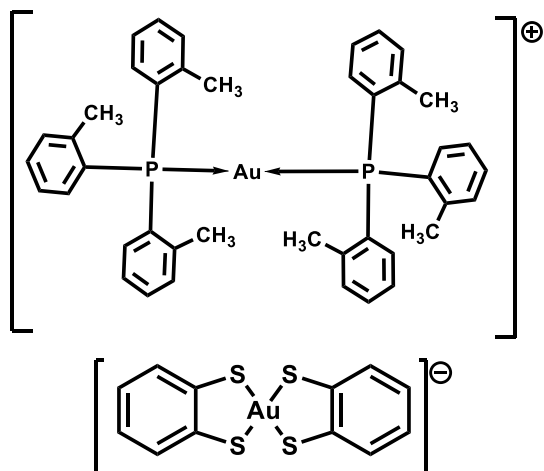
EM (TOF): m/z= 1537.53 ([Au{P(C₆H₃{3,5-CF₃)₂)₃}₂]⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 38.58 ppm

¹⁹F-RMN {¹H}: δ -62.64

¹H-RMN: δ 8.19-8.03 ppm (m, 12 H), 7.80 ppm (d, 6 H, J=12.24 Hz), 7.54 ppm (m, 4 H), 6.41 ppm (m, 4 H).

6.1.9. Compuesto [Au{P(C₆H₄{o-CH₃)₃}₂][Au(S₂C₆H₄)₂]



Rendimiento: 69% (0.442 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 180-182 °C.

Fig. 39.- Compuesto [Au{P(C₆H₄{o-CH₃)₃}₂][Au(S₂C₆H₄)₂]

IR v (cm⁻¹): 3052 (m), 2853 (m), 1634 (w), 1588 (m), 1445 (s), 1417 (s), 751 (m).

EM (TOF): m/z= 805.24 ([Au{P(C₆H₄{o-CH₃)₃}₂]⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 9.72 ppm

¹H-RMN: δ 7.49-6.90 ppm (m, 32 H), 2.67 ppm (s, 18 H).

Determinación de la estructura por difracción de rayos X

Se obtuvieron cristales adecuados por medio de difusión de hexano sobre cloroformo, los cristales obtenidos se analizaron por difracción de rayos X de monocristal, en la cual se determinó que el compuesto [Au{P(C₆H₄{o-CH₃)₃}₂][Au(S₂C₆H₄)₂] cristaliza en una celda triclínica con un arreglo espacial

primitivo tipo $P\bar{1}$. La celda unitaria del compuesto consta de dos aniones, los cuales se encuentran en posiciones opuestas de la celda y entre estos se encuentra un catión. Además, se encuentran dos moléculas de cloroformo utilizado en el proceso de cristalización.

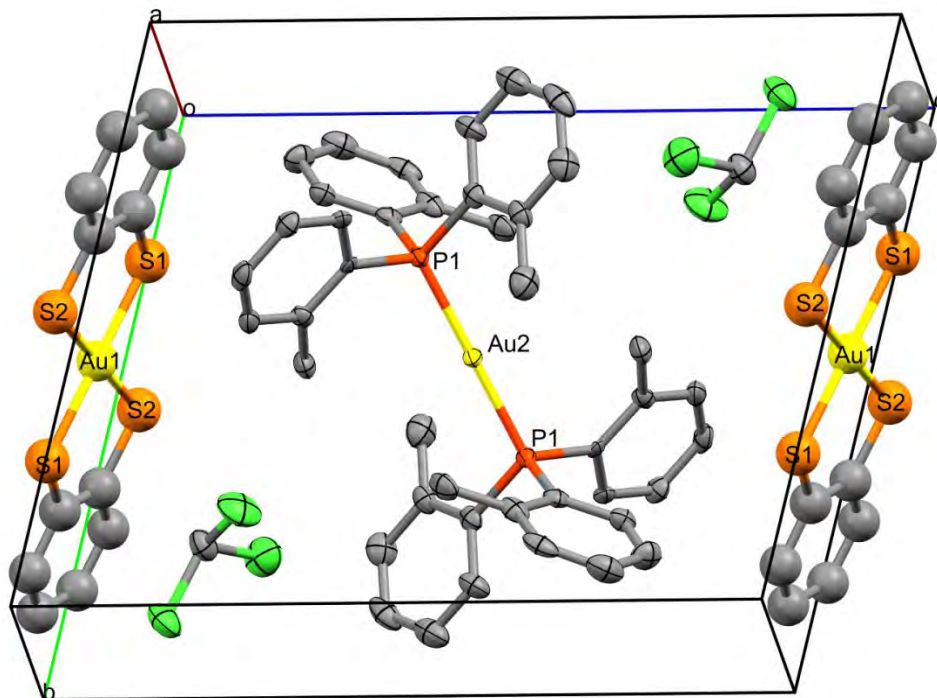


Fig. 40. Celda unitaria del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico b

Debido al arreglo espacial en la celda unitaria del catión con respecto a los aniones se da el apilamiento π - π entre el anillo aromático del tiolato en el anión y un anillo aromático sustituyente de la fosfina del catión, con una distancia π - π =3.971 Å. Se observa también que ambas moléculas de cloroformo se encuentran estabilizadas en estado sólido debido a que el protón forma un puente de hidrógeno con el átomo de azufre de uno de los ligantes tiolato en el anión con una distancia H-S=2.672 Å y un ángulo C-S-H de 70.18°. La molécula de cloroformo, por la interacción antes mencionada, se acomoda espacialmente en el cristal de tal manera que uno de los átomos de cloro es capaz de interactuar también con la densidad electrónica del anillo aromático de un sustituyente de la fosfina, con una distancia π -Cl de 3.629 Å, tomando esta distancia y de acuerdo a

los reportes encontrados en la literatura^{51,52}, es posible afirmar que se presenta una clara interacción π -Cl entre el disolvente y la molécula catiónica.

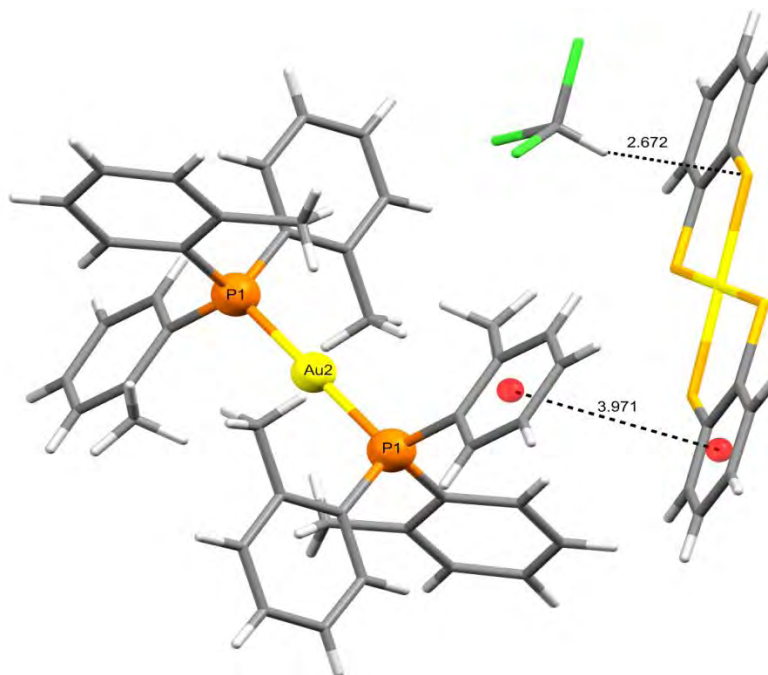


Fig. 41.- Interacciones intermoleculares en el compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o}-\text{CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico b

Analizando el arreglo supramolecular del compuesto en estado sólido podemos notar que los cationes y aniones se acomodan de tal manera que forman capas, las cuales se van alternando como se muestra en la figura 42. Este arreglo difiere de los compuestos descritos anteriormente, en los cuales los cationes se encontraban rodeados de los aniones.

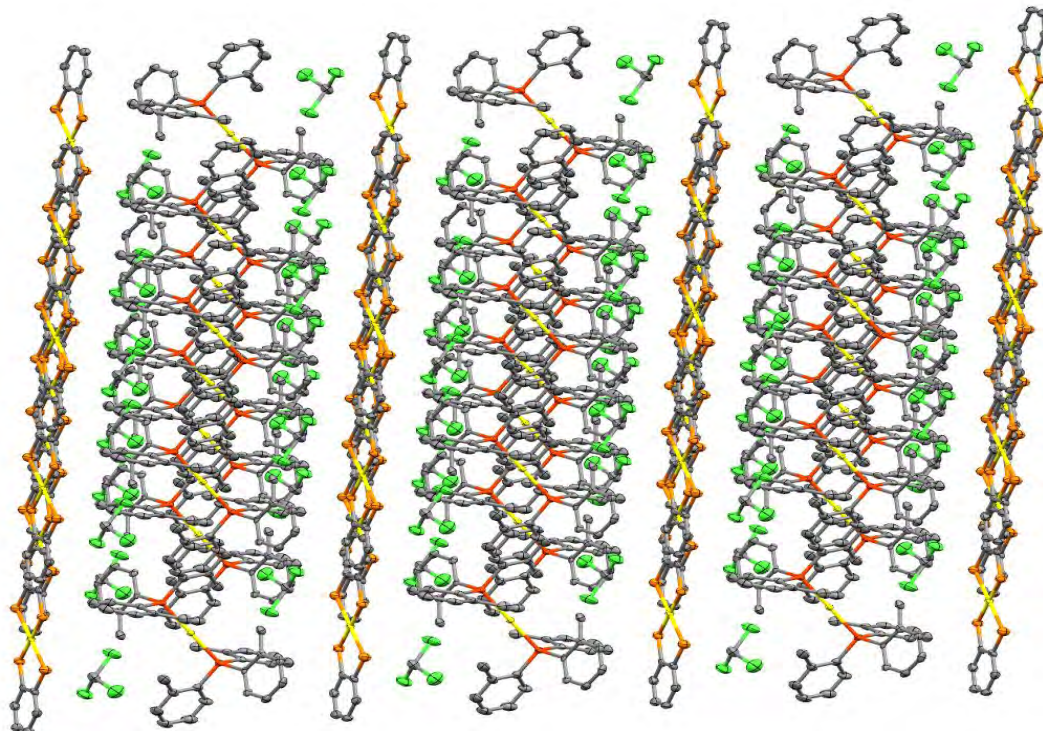


Fig. 42. Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico *a*

El catión $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3\}_2]^+$ presenta una geometría lineal con un ángulo de enlace P-Au-P de 180.0° y una distancia P-Au de 2.320 \AA .

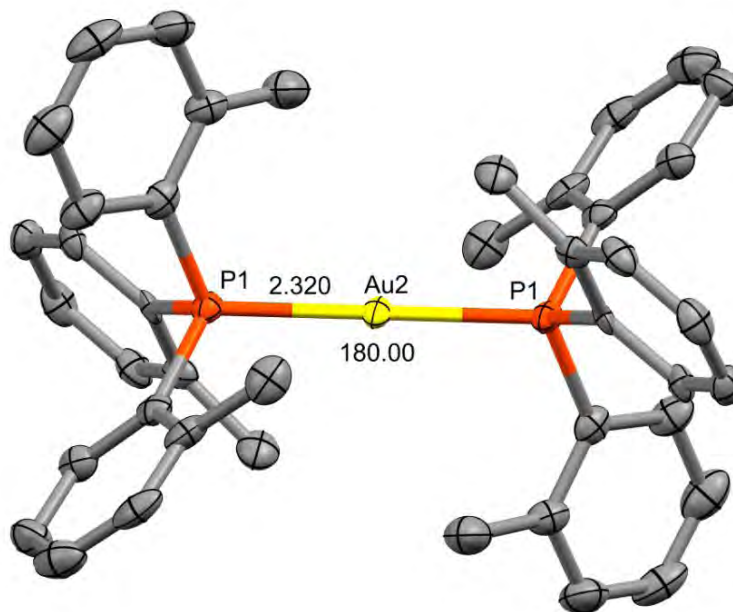


Fig. 43.- Estructura del catión $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3\}_2]^+$ vista sobre el eje cristalográfico *c*

El anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$, presenta una geometría de cuadrado plano con respecto al átomo de Au(III), debido a la coordinación de dos moléculas de 1,2-bencenditiolato con las distancias Au-S= 2.318 Å, la geometría respecto al átomo de azufre es angular con un ángulo Au-S-C de 102.8°.

En la figura 44, se aprecian los espacios ocupados por el disolvente en el cristal obtenido del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, dichos espacios ocupan un volumen de 194.92 Å³, lo cual corresponde al 14.0% del volumen de la celda unidad. Estos espacios fueron calculados empleando como volumen de prueba 1.2 Å.

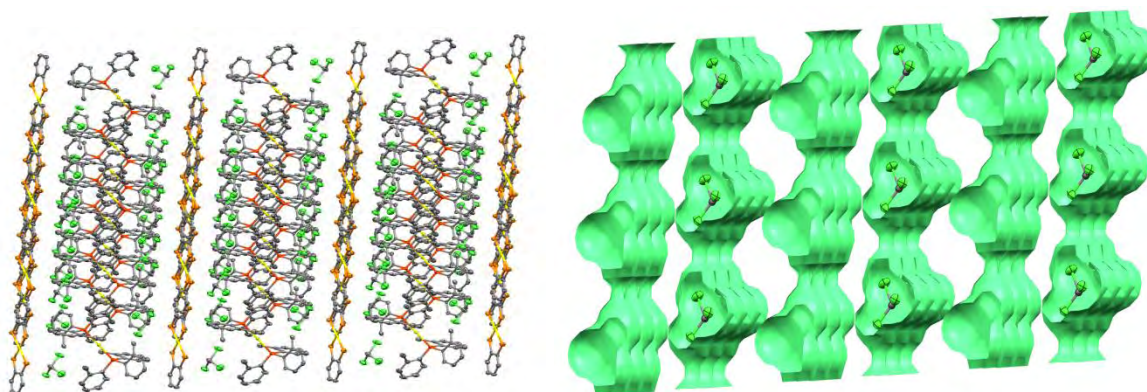
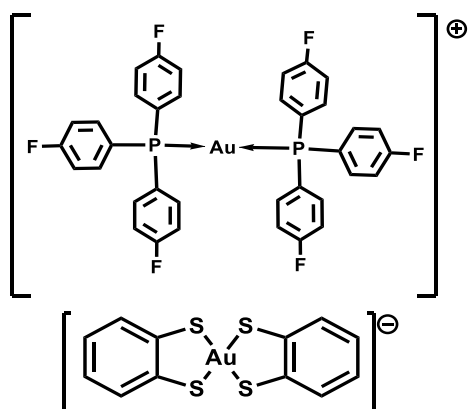


Fig. 44.- Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (izq.) y espacio ocupado por el disolvente (der.) visto sobre el eje cristalográfico *b*.

6.1.10. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-F}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$



45.- Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-F}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

Rendimiento: 76 % (0.442 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 122-125 °C.

Fig.

IR v (cm⁻¹): 2970 (*m*), 1668 (*w*), 1586 (*s*), 1493 (*s*), 1230 (*s*), 1158 (*s*), 825 (*m*).

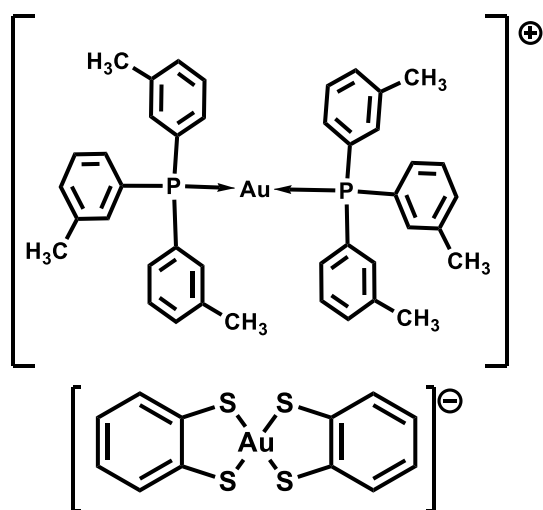
EM (TOF): *m/z*= 829.49 ([Au{P(C₆H₄{*p*-F})₃}₂]⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 34.52 ppm

¹⁹F-RMN {¹H}: δ -105.68 ppm

¹H-RMN: δ 7.64 ppm (*m*, 4 H), 7.39 ppm (*s*, 12 H), 6.99 ppm (*s*, 12 H), 6.60 ppm (*m*, 4 H).

6.1.11. Compuesto [Au{P(C₆H₄{*m*-CH₃)₃}₂][Au(S₂C₆H₄)₂]



Rendimiento: 85 % (0.545 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 83-85 °C.

Fig. 46.- Compuesto [Au{P(C₆H₄{*m*-CH₃)₃}₂][Au(S₂C₆H₄)₂]

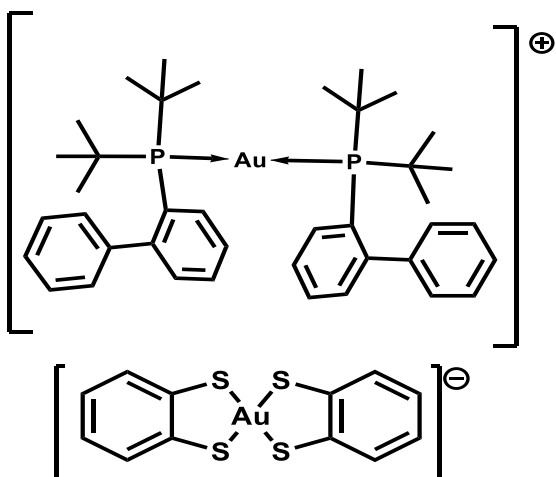
IR v (cm⁻¹): 3080 (*m*), 2866 (*m*), 1693 (*w*), 1504 (*m*), 1406 (*s*), 1115 (*s*), 691 (*m*).

EM (TOF): *m/z*= 805.21 ([Au{P(C₆H₄{*m*-CH₃)₃}₂]⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 36.99 ppm

¹H-RMN: δ 7.55 ppm (*m*, 4 H), 7.33 ppm (*d*, 6), 7.20-7.05 ppm (*m*, 18 H), 6.43 ppm (*m*, 4 H), 2.20 ppm (*s*, 18 H).

6.1.12. **Compuesto $[\text{Au}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$**



Rendimiento: 74 % (0.47 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 213-216 °C.

Fig. 47.- Compuesto $[\text{Au}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

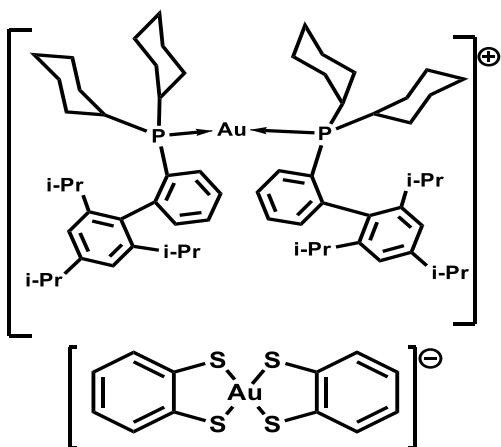
IR v (cm^{-1}): 3104 (s), 2860 (s), 1725 (m), 1550 (m), 1463 (s), 1240 (m), 1104 (m), 1019 (m), 738 (s).

EM (TOF): $m/z = 737.68$ ($[\text{Au}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2\}_2]^+$)

^{31}P -RMN $\{^1\text{H}\}$: δ 63.61 ppm

^1H -RMN: δ 7.60-7.44 ppm (m, 18 H), 7.37 ppm (m, 4 H), 6.80 ppm (m, 4 H), 1.29 ppm (d, 36 H. $J=15.46$ Hz).

6.1.13. **Compuesto $[\text{Au}(\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{P})_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$**



Rendimiento: 71 % (0.577 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 145-148 °C.

Fig. 48.- Compuesto $[\text{Au}(\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{P})_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

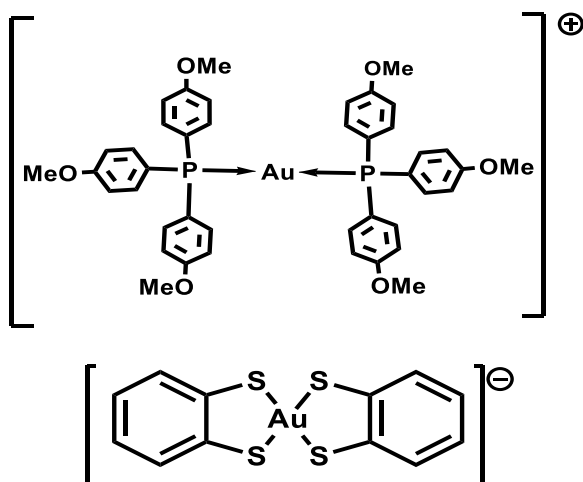
IR v (cm⁻¹): 3104 (*m*), 2825 (*s*), 1677 (*w*), 1564 (*m*), 1418 (*s*), 1104 (*m*), 1001 (*m*), 873 (*m*), 738 (*s*).

EM (TOF): m/z= 1149.68 ([Au(C₃₃H₄₉P)₂]⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 39.61 ppm

¹H-RMN: δ 7.59 ppm (*s*, 4 H), 7.53-7.12 ppm (*m*, 8 H), 7.09 ppm (*s*, 4 H), 6.75 ppm (*s*, 4 H), 2.24 ppm (*hept*, 2 H, J=6.67 Hz), 2.18-1.57 ppm (*m*, 44 H), 1.53 ppm (*s*, 4 H), 1.37 ppm (*d*, 12 H, J=5.20 Hz), 1.30 ppm (*d*, 12 H, J=6.66 Hz), 0.93 ppm (*d*, 12 H, J=7.41 Hz).

6.1.14. Compuesto [Au{P(C₆H₄{p-OCH₃})₃]₂][Au(S₂C₆H₄)₂]



Rendimiento: 85 % (0.586 g), polvo verde soluble en acetona, diclorometano y cloroformo; punto de fusión de 98-100 °C.

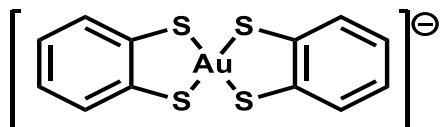


Fig. 49.- Compuesto [Au{P(C₆H₄{p-OCH₃})₃]₂][Au(S₂C₆H₄)₂]

IR v (cm⁻¹): 2901 (*m*), 1695 (*w*), 1570 (*s*), 1523 (*s*), 1497 (*s*), 1405 (*m*), 1250 (*s*), 1175 (*s*), 1100 (*s*), 1022 (*m*), 798 (*m*).

EM (TOF): m/z= 901.21 ([Au{P(C₆H₄{p-OCH₃})₃]₂)⁺)

³¹P-RMN {¹H}: δ 32.17 ppm

¹H-RMN: δ 7.39 ppm (*s*, 12 H), 6.97 ppm (*m*, 4 H), 6.86 ppm (*d*, 12 H, J=8.24 Hz), 6.70 ppm (*m*, 4 H), 6.86 ppm (*d*, 12 H, J=8.24 Hz), 3.78 ppm (*s*, 18 H).

6.1.15. Espectros de Infrarrojo

A continuación se muestra la tabla comparativa con los valores de las diferentes vibraciones que presentan los compuestos sintetizados.

Tabla 2.- Vibraciones en el Infrarrojo de los compuestos sintetizados

Fosfina	Bandas en Infrarrojo (cm ⁻¹)									
	vC-H	vC-CH ₃	var	var-1,2	var-1,3	var-1,4	vC-Cl	vC-CF ₃	vC-O-CH ₃	vC-F
P(C ₆ H ₄ {p-CH ₃ }) ₃	1437	3040	2864	1597	-	1437	-	-	-	-
P(C ₆ H ₄ {p-Cl}) ₃	1477	-	2967	1643	-	1477	1083	-	-	-
P(C ₆ H ₄ {p-CF ₃ }) ₃	1402	-	2925	1668	-	1397	-	705	-	-
P(C ₆ H ₄ {o-OCH ₃ }) ₃	1427	-	2867	1698	-	1445	-	-	1275	-
P(C ₆ H ₄ {m-OCH ₃ }) ₃	1479	-	2935	1755	1479	-	-	-	1284	-
P(C ₆ H ₄ {m-Cl}) ₃	1395	-	2923	1700	1463	-	1062	-	-	-
P(C ₆ H ₂ {2,4,6-OCH ₃ }) ₃	1450	-	2835	1652	-	-	-	-	1424	-
P(C ₆ H ₃ {3,5-CF ₃ }) ₂	1442	-	2925	1618	-	-	-	898	-	-
P(C ₆ H ₄ {o-CH ₃ }) ₃	1417	3052	2853	1634	-	-	-	-	-	-
P(C ₆ H ₄ {p-F}) ₃	1493	-	2970	1668	-	1493	-	-	-	1230
P(C ₆ H ₄ {m-CH ₃ }) ₃	1406	3080	2866	1693	1504	-	-	-	-	-
P(C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ P{t-Bu}) ₂	1463	3104	2860	1625	-	-	-	-	-	-
C ₃₃ H ₄₉ P	1418	3104	2825	1677	-	-	-	-	-	-
P(C ₆ H ₄ {p-OCH ₃ }) ₃	1523	-	2901	1695	-	1570	-	-	1497	-

6.1.16. Resonancia Magnética Nuclear de ³¹P

Tong et al⁵⁵ describieron la correlación que se presenta entre el desplazamiento químico en ³¹P-RMN y la electronegatividad de equilibrio del átomo de fósforo, ésta última puede ser estimada como la suma de las electronegatividades de los sustituyentes enlazados a ese átomo. De esta manera, la protección del fósforo en resonancia magnética nuclear se ve afectada en función de su electronegatividad, de forma que a mayor electronegatividad de equilibrio del átomo de fósforo, mayor es la protección de este en resonancia.

Tomando en cuenta lo antes descrito, se tomaron los datos experimentales de la ³¹P-RMN de las fosfinas libres (PR₃), los precursores [AuCl(PR₃)] y las sales mixtas [Au(PR₃)₂][Au(S₂C₆H₄)₂] que presentan el catión [Au(PR₃)₂]⁺; esto para comparar el

valor del desplazamiento químico de los compuestos en función de la posición de los grupos sustituyentes en el anillo aromático de las fosfinas.

Tabla 3.- Desplazamientos en la ^{31}P -RMNde de los compuestos sintetizados

Fosfina (PR_3)	δ PR_3 libre (ppm)	δ $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ (ppm)	δ $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$ (ppm)	Δ δ PR_3 vs $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ (ppm)	Δ δ $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ vs $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$ (ppm)
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3$	-7.26	31.32	29.53	38.58	-1.79
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-Cl}\})_3$	-8.5	32.09	30.91	40.59	-1.18
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CF}_3\})_3$	-5.48	31.67	35.08	37.15	3.41
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-OCH}_3\})_3$	-38.03	6.82	38.44	44.85	31.62
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-OCH}_3\})_3$	-2.1	32.34	35.76	34.44	3.42
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3$	-5.6	26.54	31.55	32.14	5.01
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2\{2,4,6\text{-OCH}_3\}_3)_3$	-66.7	-35.9	-22.36	30.8	13.54
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\{3,5\text{-CF}_3\}_2)_3$	-4.3	36.81	38.58	41.11	1.77
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{o-CH}_3\})_3$	-29.59	6.3	9.72	35.89	3.42
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-F}\})_3$	-8.97	31.35	34.52	40.32	3.17
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-CH}_3\})_3$	-5.3	31.0	36.99	36.3	5.99
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}\{\text{t-Bu}\}_2)$	18.93	60.64	63.61	41.71	2.97
$\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{P}$	-11.2	35.32	39.61	46.52	4.29
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-OCH}_3\})_3$	-10.11	29.84	32.17	39.95	2.33

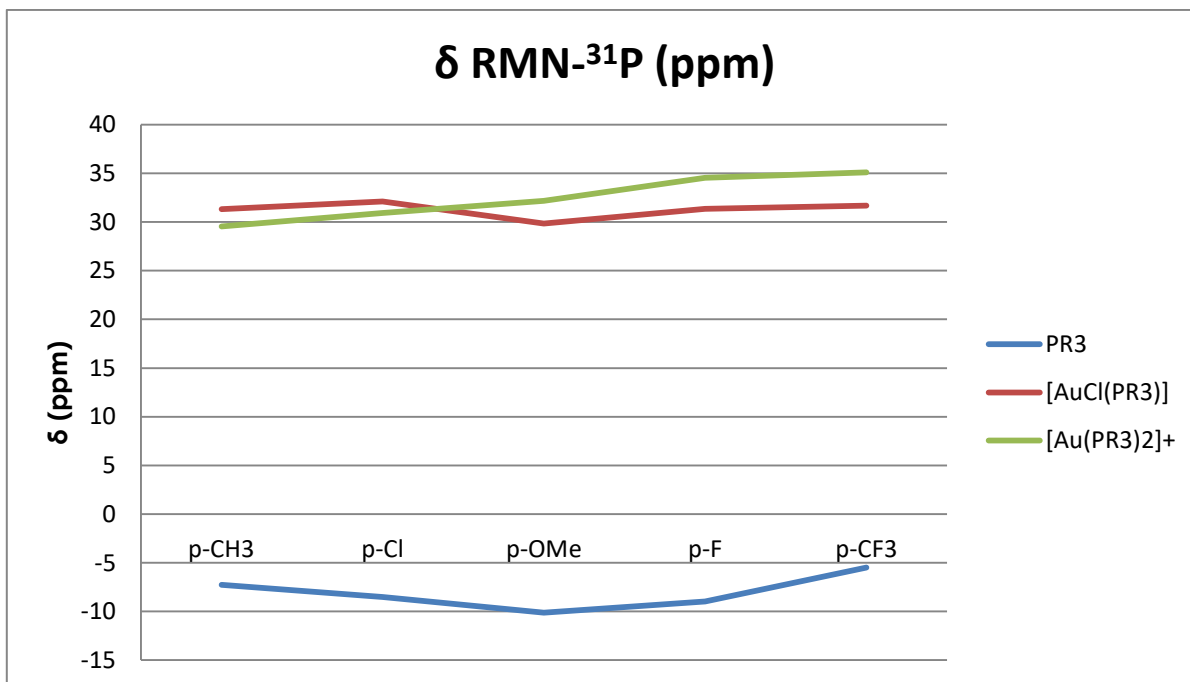


Fig. 50.- δ en ^{31}P -RMN de las fosfinas libres, los precursores y los compuestos finales con sustituyentes en posición *para*

En la figura 50 se muestran graficados los desplazamientos químicos en ^{31}P – RMN para las fosfinas libres (PR_3), los precursores $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ y los productos $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ ($[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$) con sustituyentes en posición *para* en el anillo aromático de la fosfina. Al comparar el valor de δ en los precursores que contienen el residuo $-\text{AuCl}$ con los compuestos que presentan el catión $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$, se observa que con la fosfina que contiene el grupo $-\text{CH}_3$ en el anillo aromático el átomo de fósforo se encuentra más protegido en el compuesto con dos fosfinas unidas al átomo de oro que cuando se tiene el $-\text{AuCl}$, por consecuencia el desplazamiento químico del precursor es mayor que en la sal mixta, ya que el átomo de cloro retira más densidad electrónica al átomo de fósforo por efecto inductivo que cuando se presenta el catión con las dos fosfinas, sin embargo, cuando la fosfina presenta grupos electroattractores más fuertes ($-\text{Cl}$, $-\text{OMe}^*$, $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$) estos retiran más densidad electrónica por lo tanto la electronegatividad al equilibrio del fósforo se vuelve más negativa, como resultado el desplazamiento aumenta en las sales mixtas con respecto a los precursores clorados debido a la desprotección del átomo de fósforo.

Cuando se tiene la fosfina libre, se observa que mientras más carácter electroattractor presente el sustituyente en la fosfina, más desprotegido estará el átomo de fósforo por lo tanto su desplazamiento será menor.

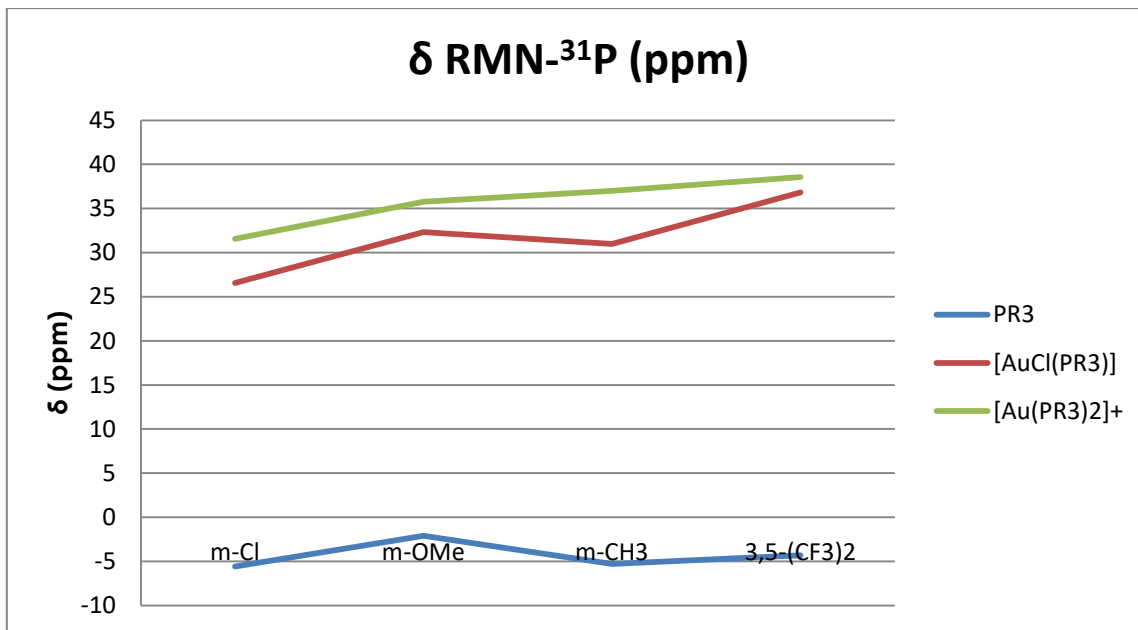


Fig. 51.- δ en ^{31}P -RMN de las fosfinas libres, los precursores y los compuestos finales con sustituyentes en posición *meta*

En la figura 51 se muestra la gráfica de los valores de δ en ^{31}P para las fosfinas libres, los precursores $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$ y las sales mixtas $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ con sustituyentes en posición *meta* en el anillo aromático de la fosfina, en esta gráfica se observa que los valores del desplazamiento químico en las sales mixtas son mayores que sus precursores clorados, esto se debe a que la electronegatividad del átomo de fósforo es mayor en los productos que en los precursores, por lo tanto, el átomo de fósforo se encuentra más desprotegido en los productos que en los precursores; es también importante notar que los precursores clorados presentan la misma tendencia en el desplazamiento que las fosfinas libres, por lo tanto se puede aseverar que el efecto del grupo $-\text{AuCl}$ en el precursor, a pesar de modificar la electronegatividad del átomo de fósforo, afecta de la misma manera las fosfinas sin provocar cambios drásticos.

(*A pesar de que el grupo $-\text{OMe}$ es considerado como un grupo electroattractor por inducción, es también electrodonador por resonancia.)

Intermediarios obtenidos

Al realizar las síntesis de los compuestos de oro con 1,2-bencenditiolato se obtuvieron productos verdes, los cuales corresponden a las sales mixtas de Au(I)/Au(III). Para llevar a cabo la cristalización de los productos éstos la mezcla de reacción se colocó en un frasco con diferentes disolventes en los cuales el producto es insoluble (metanol, etanol, hexano), posteriormente se dejó en reposo a baja temperatura (0°C) para inducir la cristalización.

En tres mezclas de reacción, las cuales correspondían a las fosfinas P(C₆H₄{p-OCH₃})₃, P(C₆H₄{p-CH₃})₃, P(C₆H₃{3,5-CF₃})₃ se obtuvieron cristales de color blanco los cuales eran aptos para el análisis de difracción de rayos X. Las estructuras determinadas para estos productos se describen a continuación. Éstas estructuras se plantean como posibles intermediarios de las reacciones de las cuales se obtuvieron.

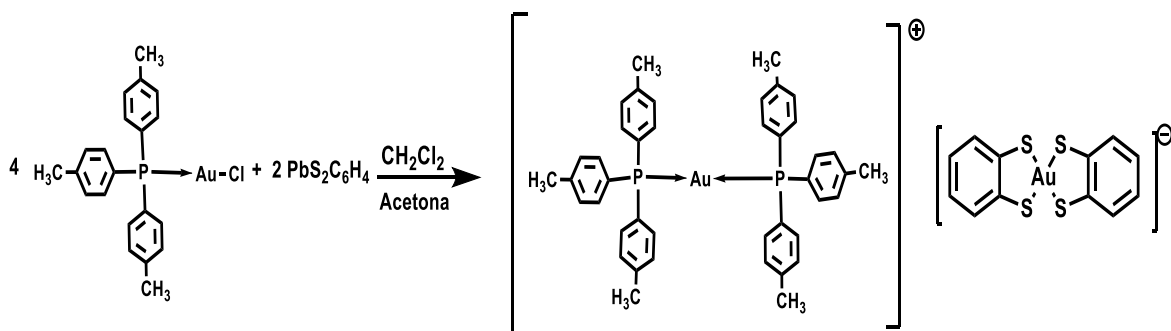


Fig. 52.- Esquema de la reacción donde se obtuvo el intermediario [Au₄{P(C₆H₄{p-CH₃})₃]₂(S₂C₆H₄)₂]

El análisis de rayos X del compuesto obtenido corresponde a la fórmula [Au₄{P(C₆H₄{p-CH₃})₃]₂(S₂C₆H₄)₂], la molécula cristaliza en un arreglo triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$. La celda unitaria del compuesto consta de dos moléculas del compuesto, además se encuentran dos moléculas de cloroformo utilizado en el proceso de cristalización.

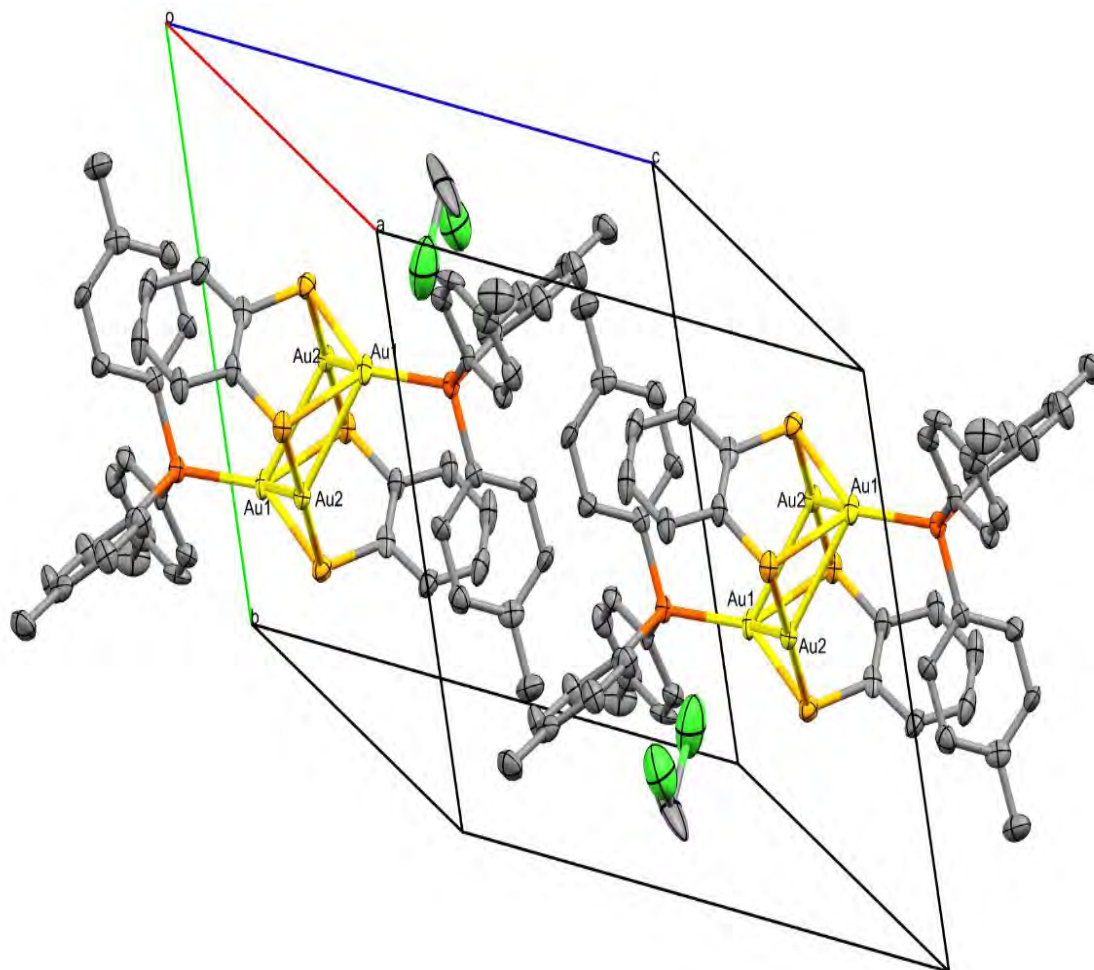


Fig. 53. Celda unitaria del compuesto $[Au_4\{P(C_6H_4\{p-CH_3\})_3\}_2(S_2C_6H_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico b

Esta estructura cristalina presenta un cúmulo tetranuclear de átomos de oro(I) con un arreglo romboidal, en esta estructura se observa que los ligantes 1,2-bencenotiolato se encuentran soportando directamente a dos átomos de oro(I), los cuales se encuentran en centro del cúmulo. Estos átomos de oro(I) presentan una geometría prácticamente lineal con un ángulo de S-Au-S para ambos átomos de 177.66° con una distancia Au-S de 2.304 \AA .

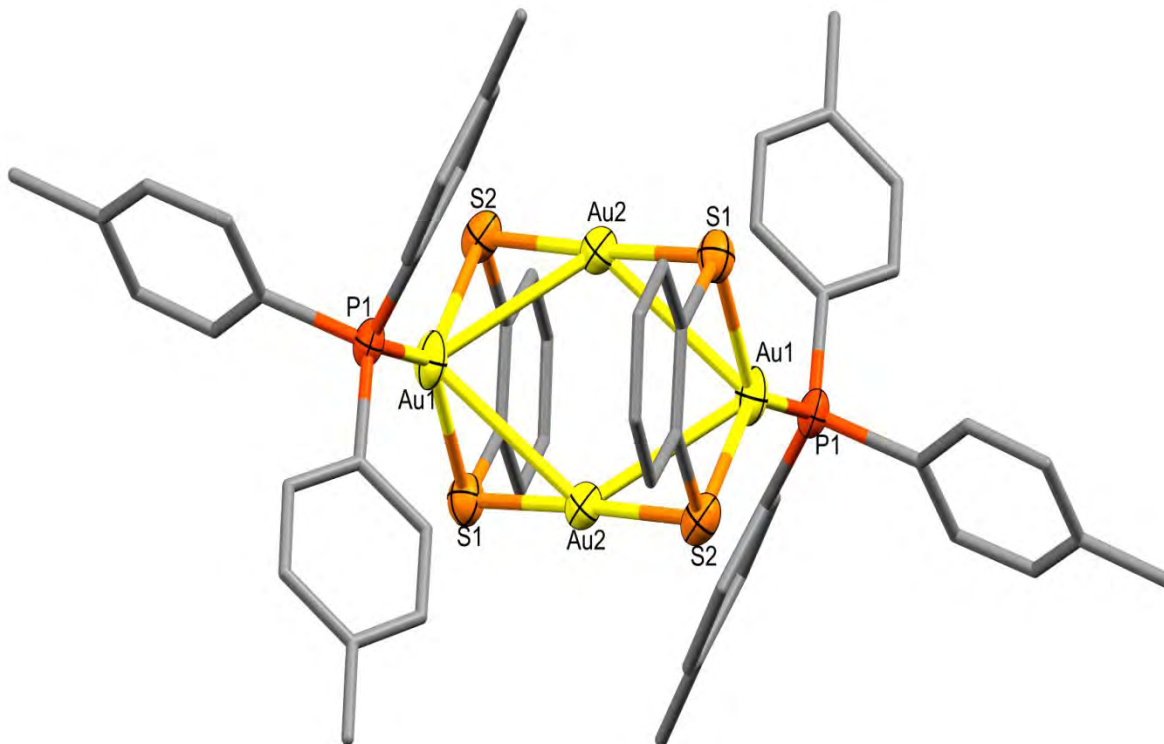


Fig. 54.- Estructura del compuesto $[Au_4\{P(C_6H_4\{p-CH_3\})_3\}_2(S_2C_6H_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico a

Un aspecto remarcable de la estructura obtenida es que los átomos de azufre del ligante tiolato se encuentran coordinados a dos átomos de oro(I) por lo cual la geometría del átomo de azufre es una pirámide trigonal con ángulos Au1-S2-Au2 de 79.24° y S1-Au1-S2 de 85.50° (como se muestra en la figura 55). Las distancias entre los átomos de Au1 y Au2 son de 3.091 \AA y 3.068 \AA respectivamente, por lo tanto podemos aseverar que el cúmulo romboidal es prácticamente simétrico. La figura 54 muestra el cúmulo central con los cuatro átomos de Au(I) enlazados a los ligantes tiolatos (se obviaron las fosfinas para mayor claridad en la imagen). La distancia entre los átomos Au2-Au2 en el cúmulo es de 3.264 \AA , dando lugar a una interacción aurofílica totalmente soportada por los ligantes tiolato ($\sum_{r_{vdW}} Au=3.6 \text{ \AA}$).^{7,56} El ángulo de enlace Au1-Au2-Au1 es de 115.53° y el ángulo Au2-Au1-Au2 es de 64.44° .

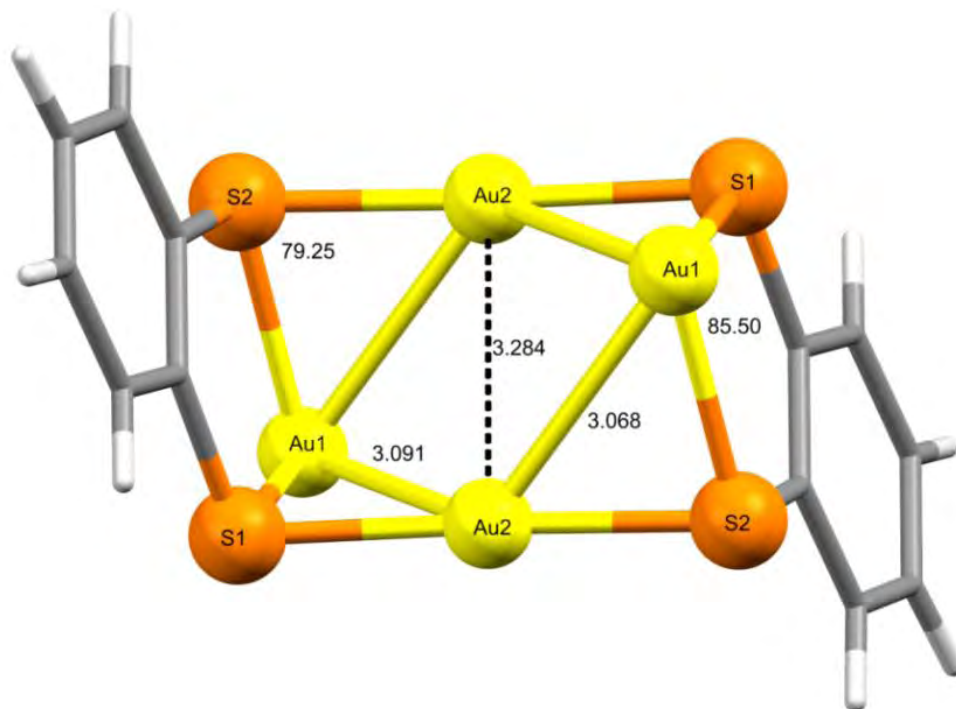


Fig. 55.- Ángulos y distancias en la estructura central del compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico *a*

El arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ en estado sólido muestra la formación de capas de moléculas del compuesto entre las cuales se encuentra el disolvente de cristalización. En la figura 56, se observan los espacios ocupados por el disolvente en el cristal obtenido, este ocupa un volumen de 178.39 \AA^3 , el cual fue medido con un volumen de prueba de 1.2 \AA , que corresponde al 12.5% del volumen total de la celda unidad.

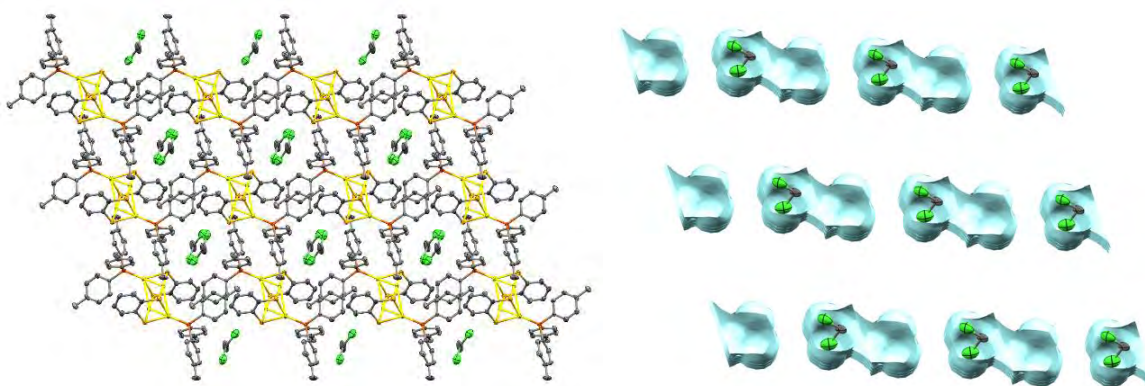


Fig. 56.- Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-CH}_3\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (izq.) y espacio ocupado por el disolvente (der.) visto sobre el eje cristalográfico *b*.

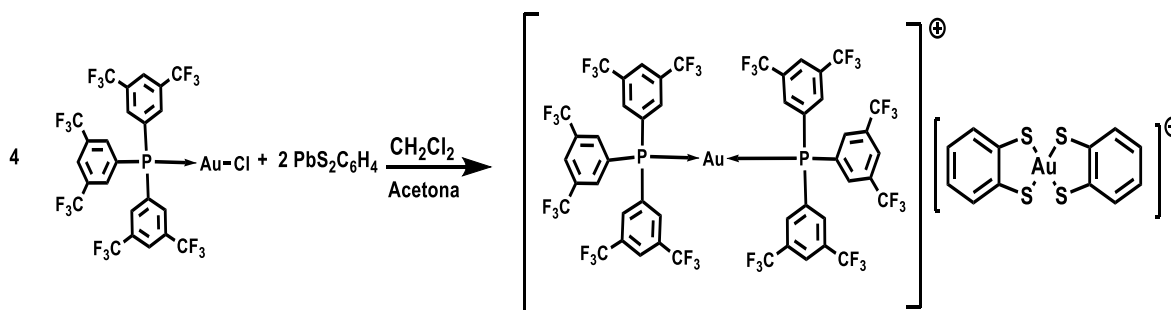


Fig. 57.- Esquema de la reacción donde se obtuvo el intermediario $[Au_4\{P(C_6H_3\{3,5-CF_3\}_2)_3\}_2(S_2C_6H_4)_2]$.

Por medio de difusión de hexano sobre una solución de cloroformo se obtuvieron cristales incoloros para el análisis por difracción de rayos X del compuesto $[Au_4\{P(C_6H_3\{3,5-CF_3\}_2)_3\}_2(S_2C_6H_4)_2]$. Este estudio demuestra que dicha molécula presenta un arreglo cristalino con un grupo espacial $P\bar{1}$, este compuesto presenta similitudes estructurales con el compuesto $[Au_4\{P(C_6H_4\{p-CH_3\})_3\}_2(S_2C_6H_4)_2]$. Ambos compuestos presentan una estructura romboidal formada por cuatro átomos de oro(I), los cuales se encuentran soportados por los ligantes bencenditiolatos. En esta estructura se presenta interacciones aurofílicas entre los átomos de oro(I) (denotados como Au2), estas interacciones presentan una distancia Au-Au de 3.351 Å.

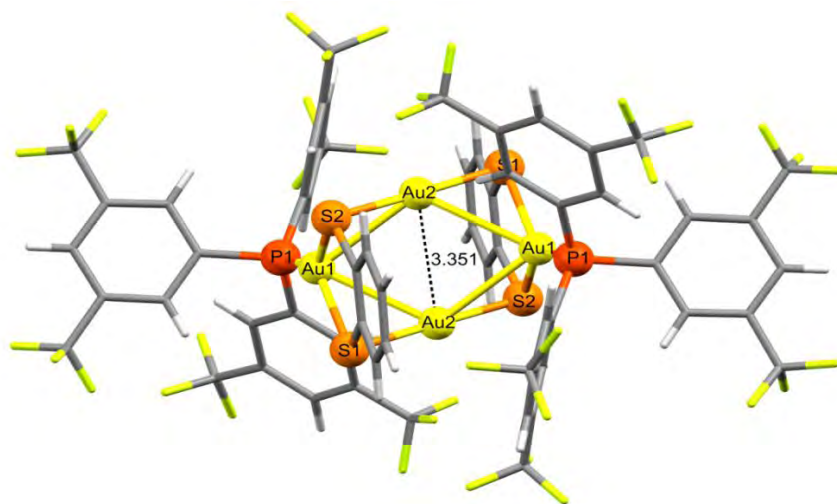


Fig. 58.- Estructura del compuesto $[Au_4\{P(C_6H_3\{3,5-CF_3\}_2)_3\}_2(S_2C_6H_4)_2]$ obtenida por difracción de rayos X visto sobre el eje cristalográfico c

La geometría alrededor de los átomos de oro(I) (Au2) es prácticamente lineal con un ángulo de enlace S-Au-S de 178.49° y una distancia Au-S de 2.307 Å. Los átomos de azufre de los ligantes bencenditiolatos presentan una geometría de pirámide trigonal por la coordinación de éste con el átomo de carbono del anillo aromático y dos átomos de oro(I), con ángulos Au1-S1-Au2 de 76.99° y Au1-S2-Au2 de 79.99°.

En la celda unitaria se encuentran dos moléculas del compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\{3,5\text{-CF}_3\}_2)_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ además de dos moléculas de CHCl_3 las cuales provienen del proceso de cristalización, las moléculas de disolvente se encuentran estabilizadas en el estado sólido por la interacción entre los átomos de hidrógeno éste y los átomos de azufre los ligantes tiolato, éstas moléculas se encuentran formando puentes de hidrógeno entre los hidrógenos de los anillos de la fosfina con los átomos de flúor del sustituyente $-\text{CF}_3$ con una distancia de 2.585 Å, como resultado de estas interacciones (marcadas en azul marino) se forma una cadena polimérica como se muestra en la figura 59.

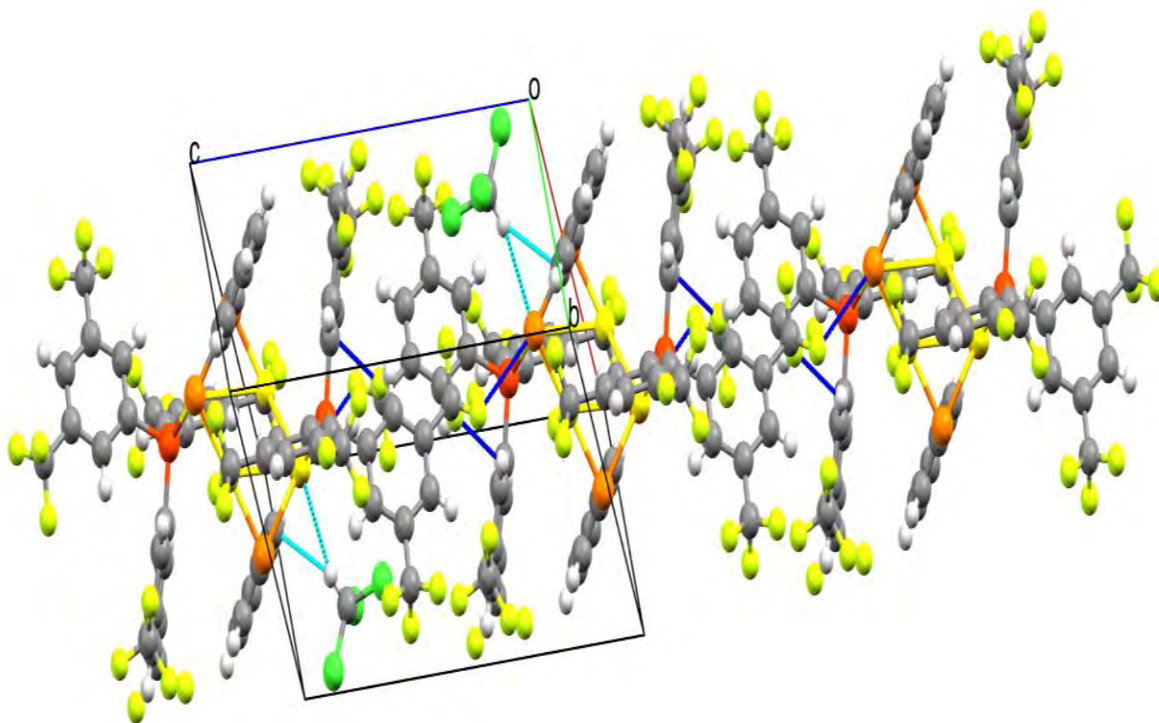


Fig. 59.- Empaquetamiento cristalino e interacciones en el compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\{3,5\text{-CF}_3\}_2)_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico c

En la figura 60 se aprecia los espacios ocupados por el disolvente en el cristal obtenido del compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-}3,5)_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, dichos espacios ocupan un volumen de 300.22 \AA^3 , los cuales fueron medidos empleando un volumen de prueba de 1.2 \AA , el cual corresponde al 15.7% del volumen total de la celda unidad.

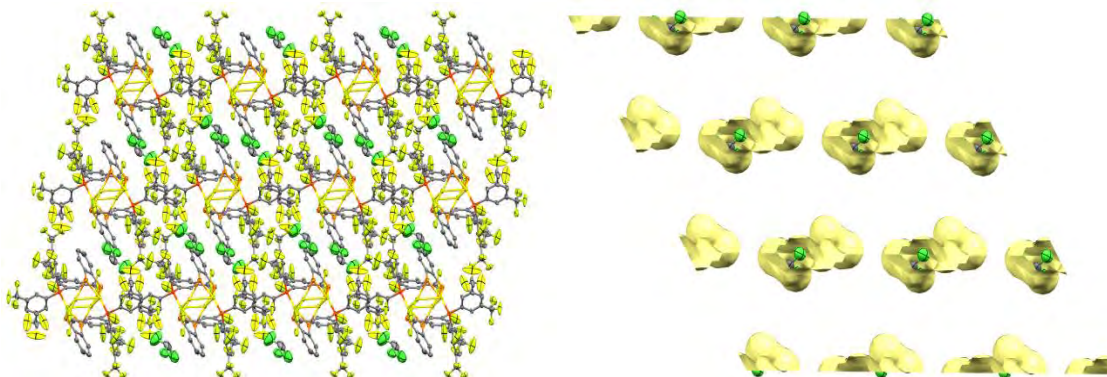


Fig. 60.- Arreglo supramolecular del compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-}3,5)_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (izq.) y espacio ocupado por el disolvente (der.) visto sobre el eje cristalográfico b .

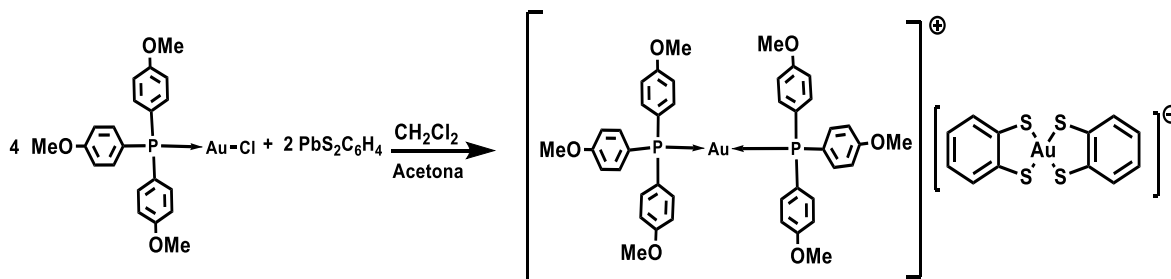


Fig. 61.- Esquema de la reacción donde se obtuvo el intermediario $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-OCH}_3\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$

Empleando el método de cristalización por par de disolventes a baja temperatura se obtuvieron cristales incoloros adecuados para realizar el análisis de difracción de rayos X, con esta técnica se determinó que la estructura del compuesto corresponde a la fórmula $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-OCH}_3\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$, el cual cristaliza en un arreglo cristalino triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$.

La celda unitaria contiene dos moléculas del compuesto, las cuales se encuentran en posiciones opuestas con un centro de inversión entre ellas, el análisis del empaquetamiento cristalino del compuesto muestra la presencia de interacciones

π -O intermoleculares entre uno de los anillos aromáticos de la fosfina ligante con los oxígenos del grupo -OMe con una distancia de 3.320 Å

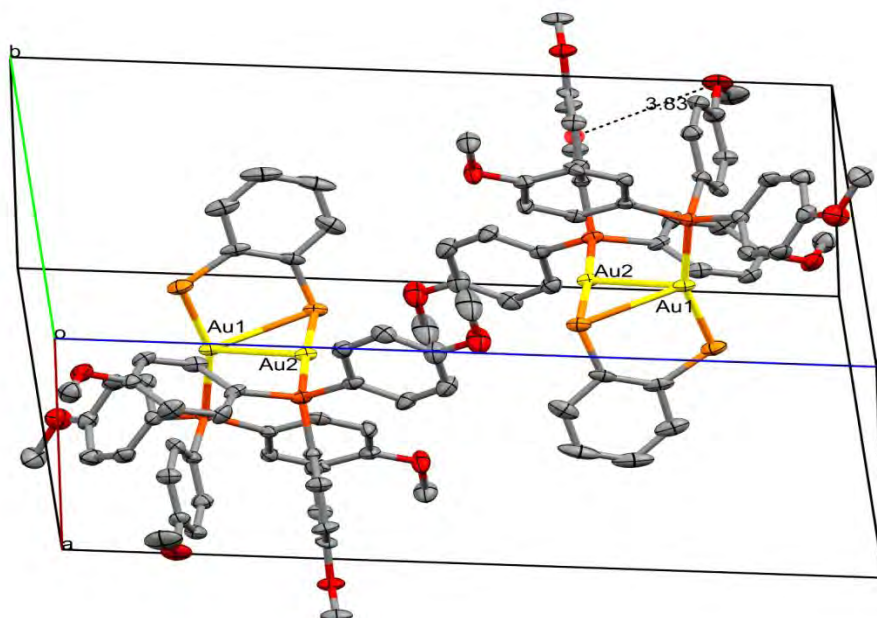


Fig. 62.- Celda unitaria del compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-OCH}_3\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ visto sobre el eje cristalográfico b

El compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-OCH}_3\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ presenta un puente ditiolato, en el cual se encuentran coordinados los átomos de oro(I) y las fosfinas, en la figura 63 se observa como los átomos de azufre (marcados como S1 y S2) se encuentran coordinados a un sólo átomo de oro(I) marcado como Au1, dando como resultado que el átomo de azufre S1 presente una geometría trigonal con un ángulo de enlace C-S1-Au1 de 96.54° y un ángulo de enlace S2-Au1-P2 de 158.83° , esta coordinación ocasiona una tricoordinación en el átomo de oro(I), la cual no es común en los compuestos de oro(I) que generalmente presentan una geometría lineal con ángulos de enlace cercanos a 180° . Como resultado de esta interacción, el átomo de azufre S2 presenta una geometría angular con un ángulo de enlace C-S2-Au1 de 108.62° . En la figura 63 se observa que los átomos de azufre del ligante tiolato presentan dos geometrías distintas, este cambio es ocasionado por el efecto estérico de los ligantes fosfinas que se encuentran enlazadas a los átomos de oro(I), como consecuencia de las distintas geometrías en los azufres uno de los átomos de oro(I) Au2 se encuentra fuera del plano generado por el

bencenditiolato y el átomo Au1, ambos átomos de oro de la molécula presentan interacciones aurofílicas con una distancia Au1-Au2 de 3.114 Å.

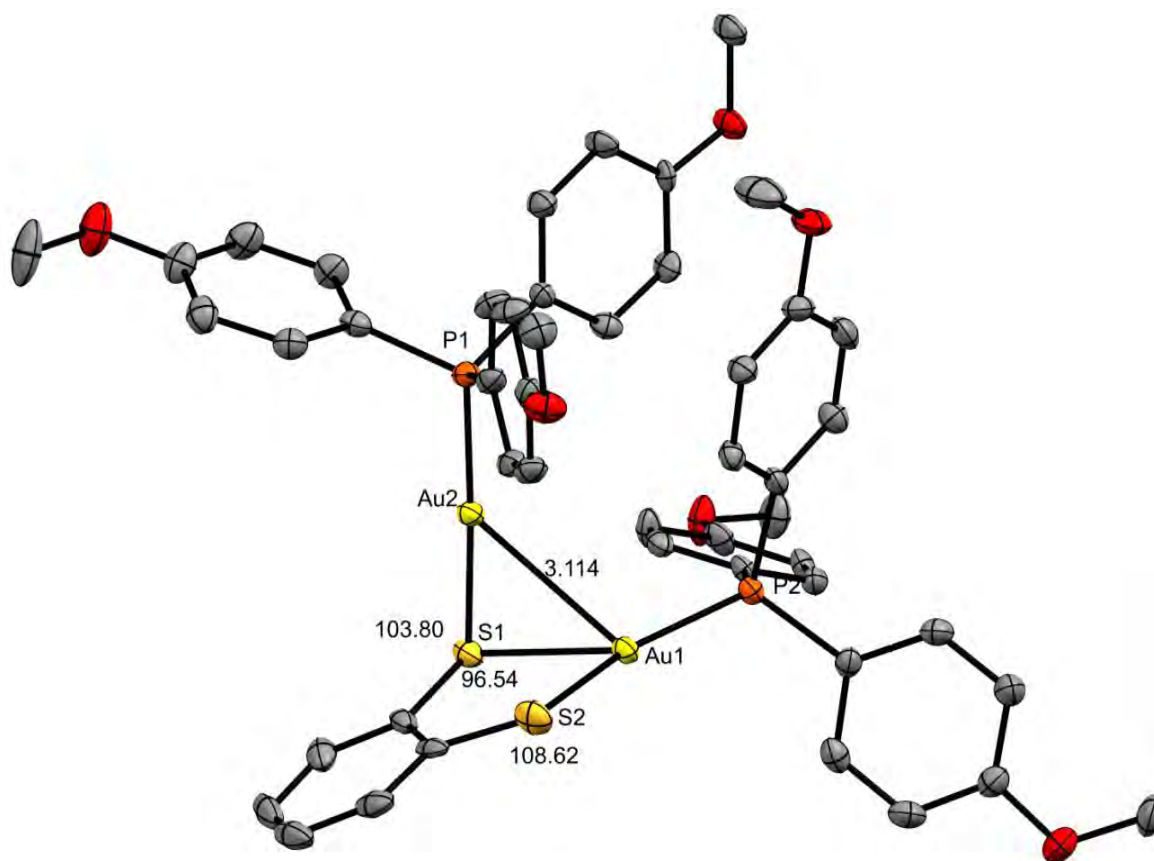


Fig. 63.- Ángulos y distancias en el compuesto $[Au_2\{P(C_6H_4\{p-OCH_3\})_3\}_2(S_2C_6H_4)]$ visto sobre el eje cristalográfico c

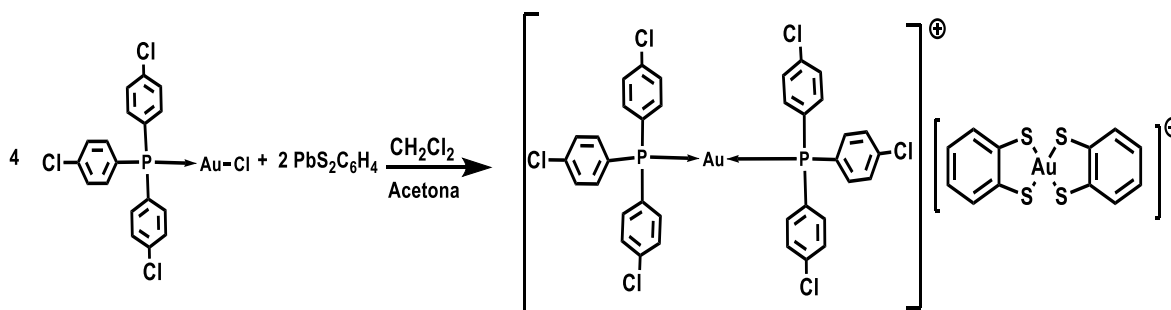
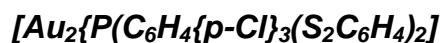


Fig. 64.- Esquema de la reacción donde se obtuvo el intermediario $[Au_2\{P(C_6H_4\{p-Cl\})_3\}_2(S_2C_6H_4)_2]$.

Por el método de cristalización por par de disolventes se obtuvieron cristales color verde aceptables para el análisis de difracción de rayos X de monocristal. Este análisis determinó que el compuesto presenta la estructura $[Au_2\{P(C_6H_4\{p-$

$\text{Cl})_3\text{)}\text{(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{]}$, debido a la similitud estructural que presenta con el compuesto tetranuclear de Au(I) y las sales mixtas de Au(I)/Au(III) se plantea que es este compuesto sea un posible intermediario en la conversión de las estructuras del tipo $[\text{Au}_4(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{PR}_3)_2]$ y $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ descritas anteriormente.

En la figura 65 se observa la estructura del compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-Cl}\})_3\}\text{(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, este compuesto presenta una estructura similar al anión de las sales mixtas. En este un átomo de oro en estado de oxidación +3 esta coordinado a los átomos de azufre de los ligantes bencenditiolato, sin embargo, el átomo de oro en estado de oxidación de +1, el cual esta enlazado a un ligante fosfina, se encuentra coordinado a un átomo de azufre de un ligante tiolato (marcado como S1), este átomo de azufre forma un enlace covalente con el átomo de oro(I) y cede uno de sus pares de electrones al átomo de oro(III) para formar el enlace antes mencionado, los otros tres azufres restantes de los ligantes tiolatos forman enlaces covalentes con el átomo de oro(III) para generar un compuesto completamente neutro.

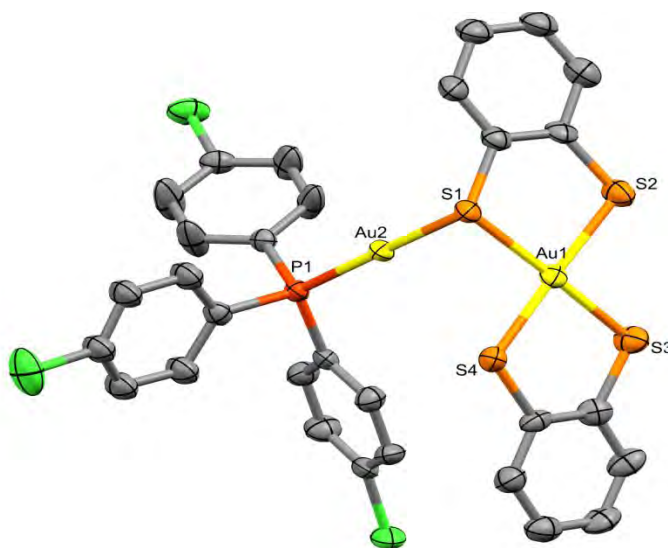


Fig. 65.- Estructura del compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-Cl}\})_3\}\text{(S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico *b*.

Como resultado de la coordinación del átomo de oro(I) a un azufre del tiolato se genera una interacción aurofílica entre los átomos de oro con una distancia de 3.297 Å, el ángulo entre los átomos Au(I)-S1-Au(III) es de 89.77°.

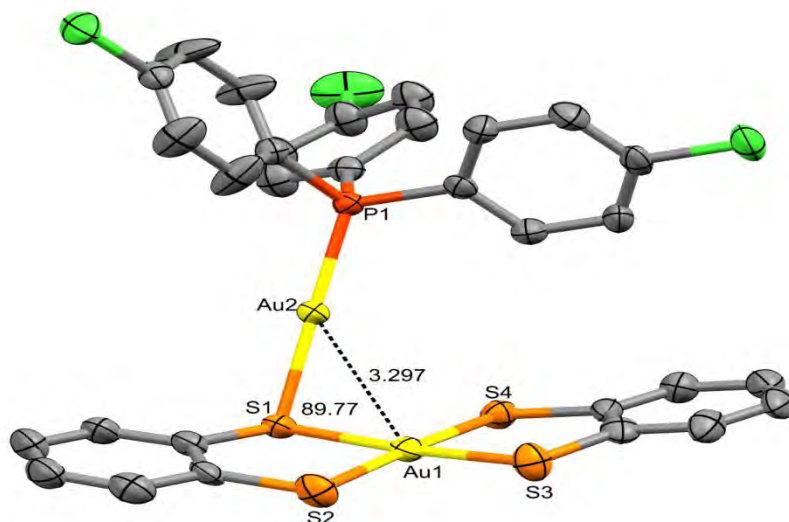


Fig. 66.- Interacciones intermoleculares en el compuesto $[Au_2\{P(C_6H_4\{p-Cl\})_3\}(S_2C_6H_4)_2]$ vistas sobre el eje cristalográfico c

El compuesto $[Au_2\{P(C_6H_4\{p-Cl\})_3\}(S_2C_6H_4)_2]$ cristaliza en un sistema P21/n el cual corresponde al sistema monoclinico en la celda unitaria se encuentran cuatro moléculas del compuesto $[Au_2\{P(C_6H_4\{p-Cl\})_3\}(S_2C_6H_4)_2]$, como se muestra en la figura 67.

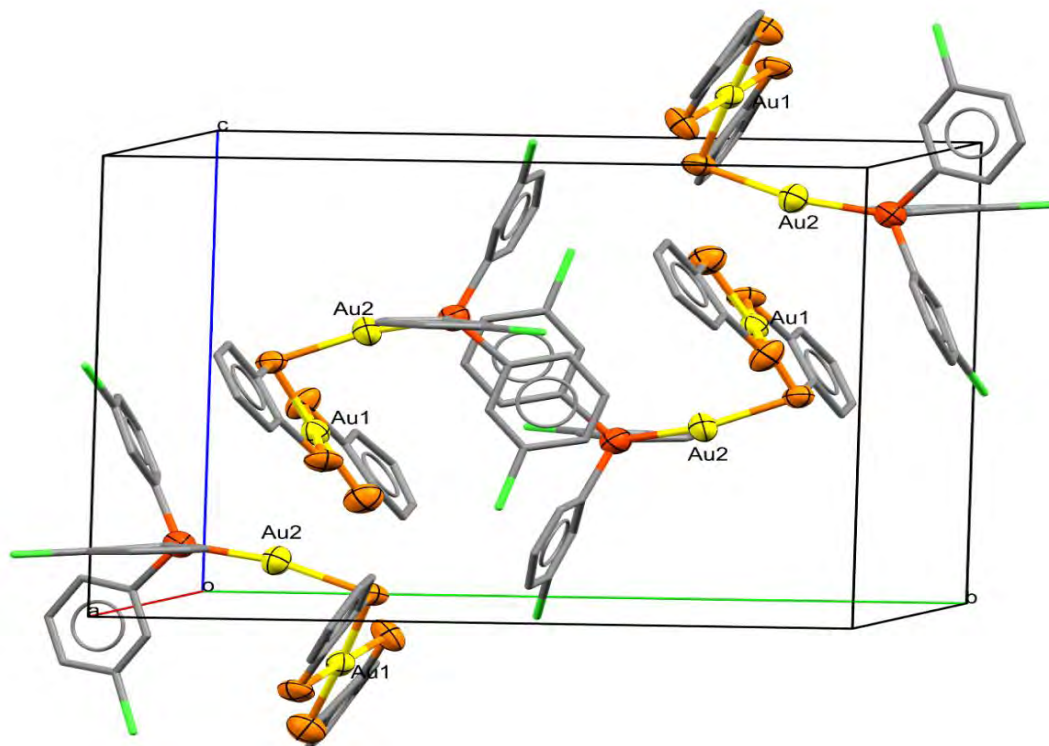


Fig. 67.- Celda unitaria del compuesto $[Au_2\{P(C_6H_4\{p-Cl\})_3\}(S_2C_6H_4)_2]$ vista sobre el eje cristalográfico c

Las moléculas del compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ se encuentran relacionadas entre ellas por una operación de reflexión translacional, en la figura 68 se muestra como una molécula, la cual se encuentra resaltada en color blanco por motivos de simplicidad, se refleja sobre el plano de simetría de esta (plano morado). Posteriormente a dicho reflejo, se le aplica una rotación de 180° sobre el eje de simetría del compuesto (punto verde) dando lugar a la molécula vecina (la cual se encuentra resaltada en color naranja). Si aplicamos la misma operación de reflexión-rotación a la molécula podemos llegar nuevamente a una conformación espacial idéntica a la primera molécula.

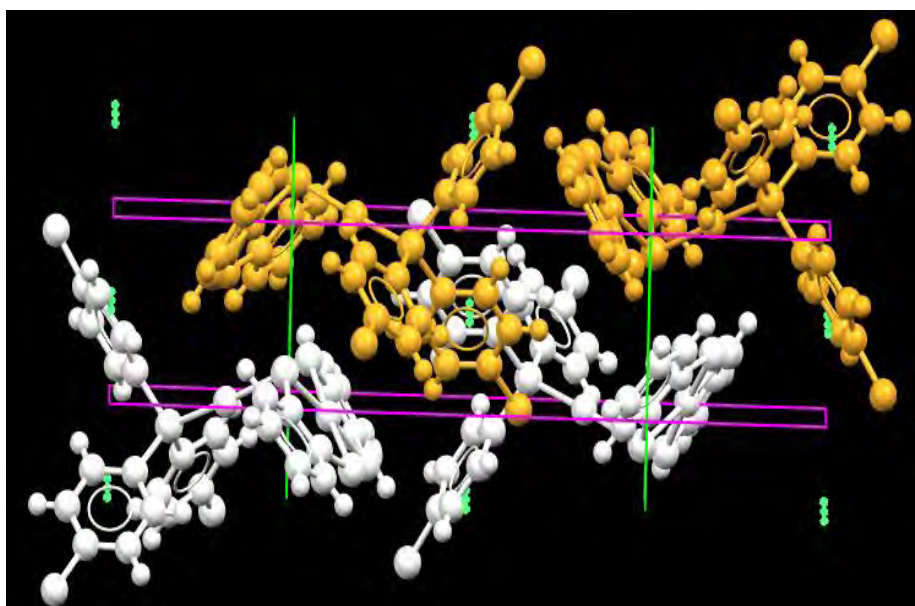


Fig. 68.- Análisis del acomodo espacial del compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-Cl}\})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico c

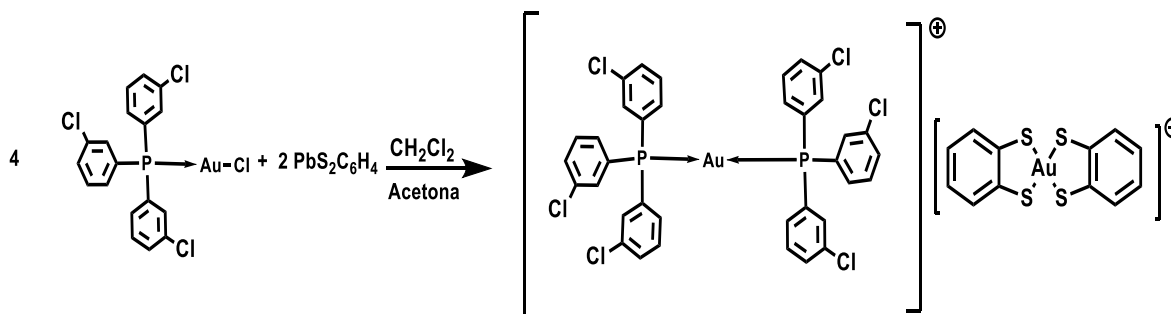


Fig. 69.- Esquema de la reacción donde se obtuvo el intermediario $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$.

Se obtuvieron cristales óptimos para el análisis de difracción de rayos X de monocristal del compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, el análisis determinó que se trata de un compuesto análogo al $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-Cl}\})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, el cual se mencionó anteriormente.

En este compuesto se encuentra una estructura similar al anión de las sales mixtas, ya que posee un átomo de oro en estado de oxidación +3 coordinado a los cuatro átomos de azufre de los dos ligantes tiolatos y en el cual el átomo de oro en estado de oxidación de +1 se encuentra coordinado a un ligante fosfina y esta enlazado a un átomo de azufre del tiolato, la estructura de este compuesto se muestra en la figura 70.

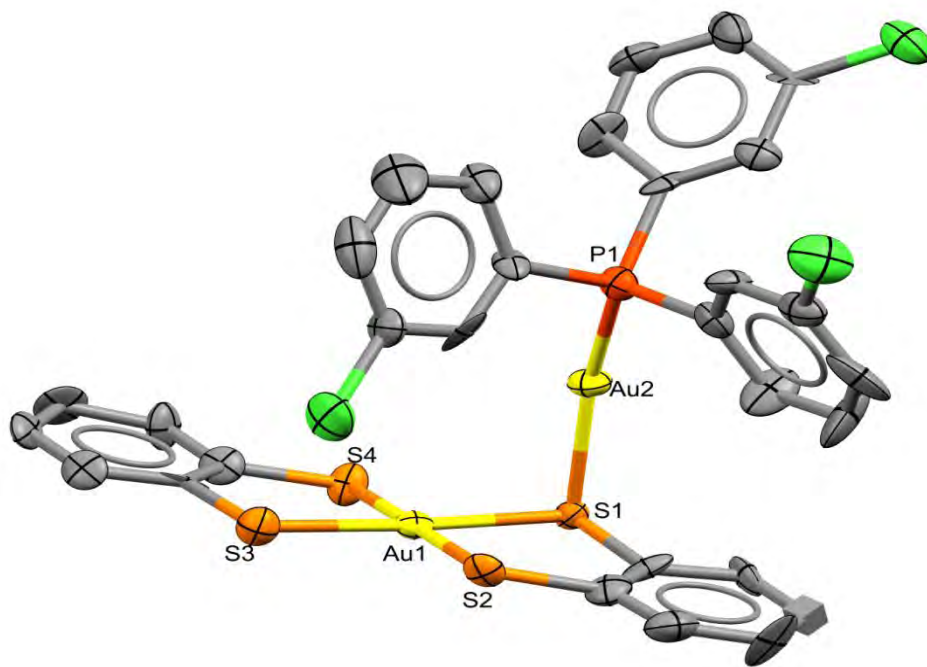


Fig. 70.- Estructura del compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico a

Debido a la coordinación de los dos átomos de oro al mismo átomo de azufre estos se encuentran a una distancia Au(I)-Au(III) de 3.294 Å con un ángulo Au1-S1-Au2 de 89.02°.

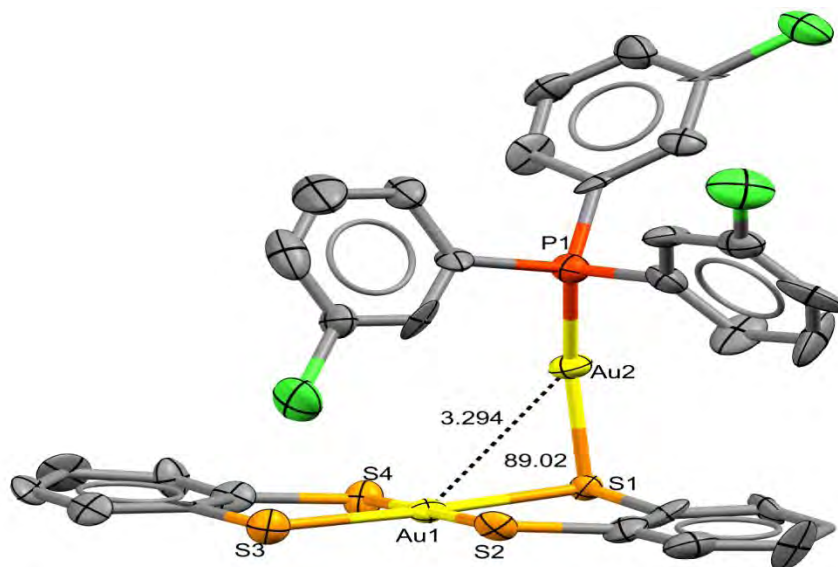


Fig. 71.- Interacciones intermoleculares en el compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

El compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ en estado sólido tiende a generar estructuras supramoleculares en forma de cadenas de “zig-zag”, como se muestra en la figura 72. Este arreglo debe principalmente a la presencia de un desplazamiento de tornillo (screw displacement), en el cual una molécula se refleja sobre un plano de simetría (color violeta) y posteriormente se traslada 90° dando como resultado las estructuras antes mencionadas.

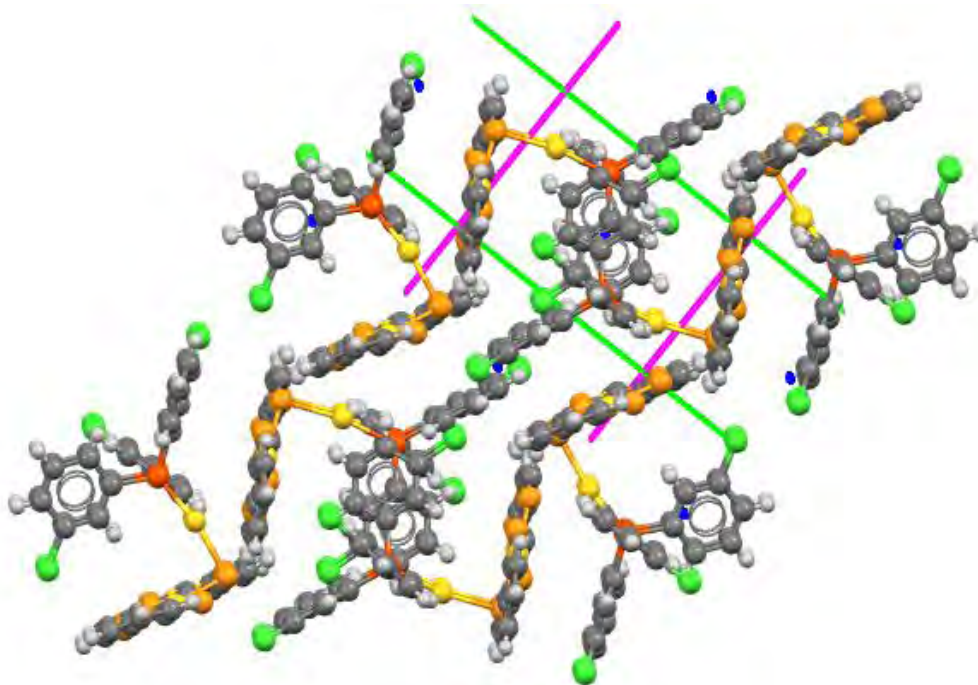


Fig. 72.- Estructura supramolecular y ejes de simetría del compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

6.1.17. Posibles subproductos de la reacción de desproporción

En este apartado se analizan las estructuras cristalinas de dos compuestos los cuales fueron obtenidos de la misma manera que los cristales anteriores, es decir, por el método de cristalización por par de disolventes a bajas temperaturas.

Estos compuestos no pudieron ser aislados, por el tamaño y el número de átomos de oro que presentan en la estructura, una propuesta es que se trate de compuestos meta-estables o que sean subproductos de la reacción de desproporción que se encuentren en equilibrio con las sales mixtas de Au(I)/Au(III).

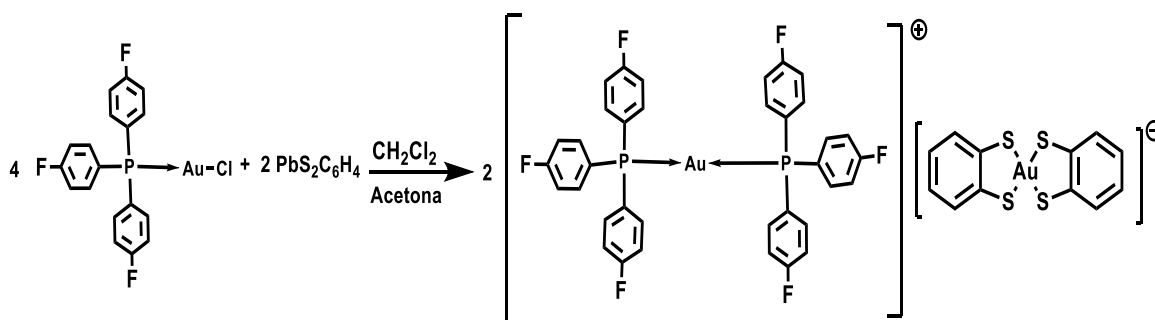
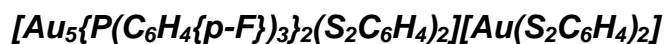


Fig. 73.- Esquema de la reacción donde se obtuvo el intermediario $[Au_5\{P(C_6H_4\{p-F\})_3\}_2(S_2C_6H_4)_2][Au(S_2C_6H_4)_2]$.

Se obtuvieron cristales de color verde aptos para el análisis de difracción de rayos X de monocristal, los cuales concluyeron que el compuesto analizado presentaba la estructura tipo sal compleja $[Au_5\{P(C_6H_4\{p-F\})_3\}_2(S_2C_6H_4)_2][Au(S_2C_6H_4)_2]$, el cual cristaliza en una celda triclinica con un grupo espacial $P\bar{1}$.

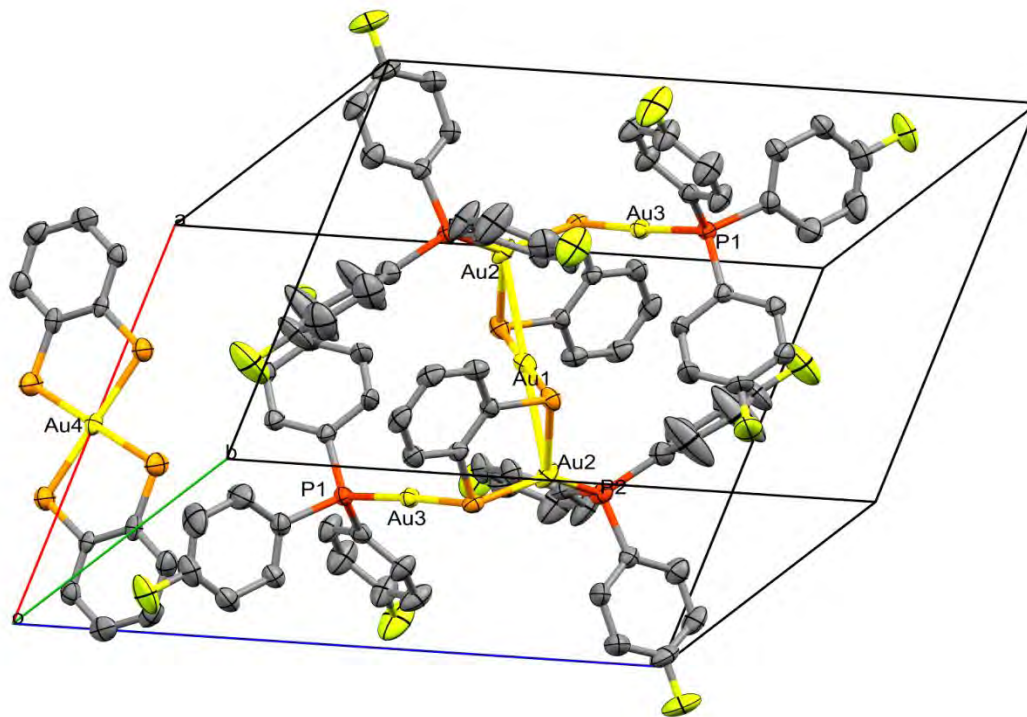


Fig. 74.- Celda unitaria del compuesto $[\text{Au}_5\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-F}\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ vista sobre el eje cristalográfico a

El empaquetamiento cristalino del compuesto muestra que en la celda unitaria se encuentran un anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ y el catión $[\text{Au}_5\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-F}\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$.

La estructura del catión muestra la presencia de cinco átomos de Au(I) como se observa en la figura 75; en el centro de la molécula se encuentra un átomo de oro(I) (marcado como Au1) con un número de coordinación de 2 causado por el enlace con dos átomos de azufre (marcados como S1) de dos ligantes tiolatos distintos. Este enlace es lineal con respecto al átomo de oro(I) con un ángulo S1-Au1-S1 de 180° y los ángulos formados por los átomos C-S-Au1 son 107.82° , el átomo Au1 presenta interacciones aurofílicas con los dos átomos de oro(I) adyacentes a él (etiquetados como Au2) con una distancia Au-Au de 3.051 \AA .

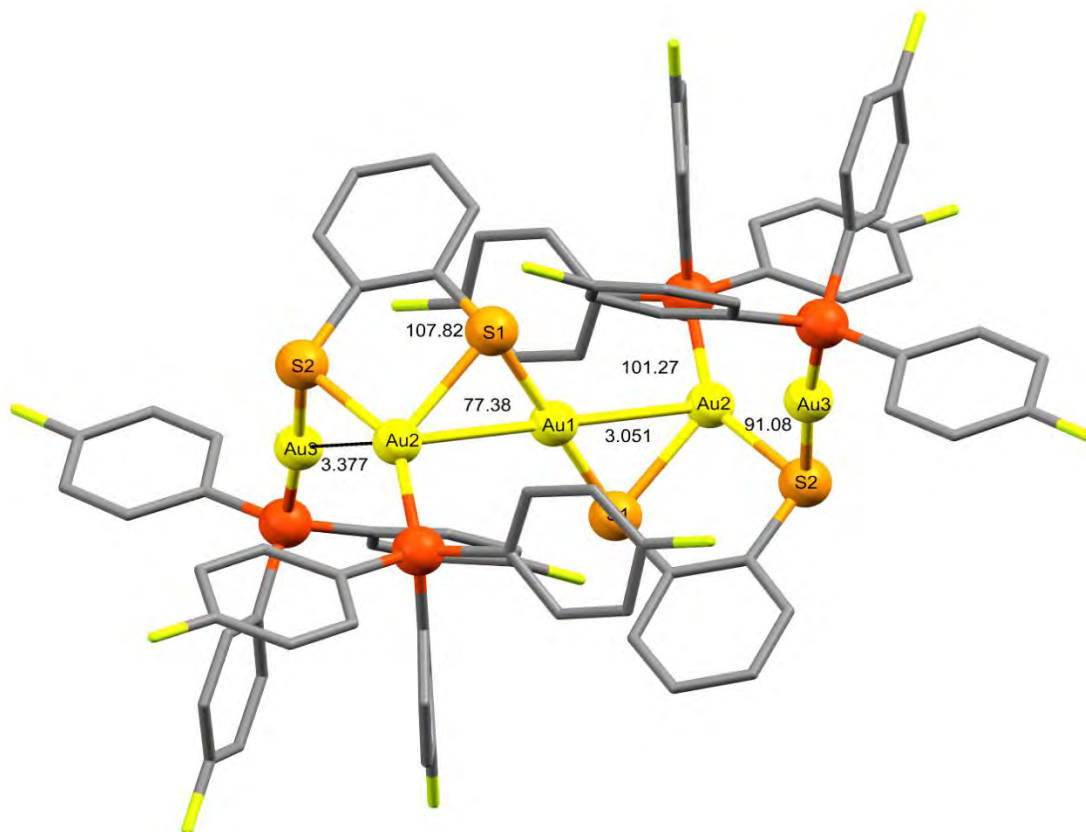


Fig. 75.- Estructura del catión $[\text{Au}_5\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{p-F}\})_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$

Los átomos de oro(I) Au2 presentan un número de coordinación de tres, siendo este inusual para los átomos de oro(I) que prefieren una coordinación de 2. Estos átomos se encuentran coordinados a un ligante fosfina y están enlazados a los dos átomos de azufre del 1,2-bencenditiolato con un ángulo S-Au2-S de 84.79° , los átomos de azufre de los tiolatos también presentan un número de coordinación tres, el cual es causado por los enlaces con los átomos de Au1 y Au2, la cercanía de los átomos de oro(I) Au2 con los átomos de oro(I) marcados como Au3 se debe a que ambos se encuentran unidos al mismo átomo de azufre del ligante tiolato con una distancia Au2-Au3 de 3.377 \AA . El ligante fosfina que se encuentra unido al átomo de Au2 y forma un ángulo de enlace P-Au2-Au1 de 101.27° . Como causa de la coordinación del átomo Au2 a los dos átomos de azufre del ditiolato se presentan dos ángulos de enlace P-Au-S, el primero P-Au2-S1 con un ángulo de 128.83° y el segundo con un ángulo P-Au2-S2 de 175.02° ; estos ángulos son similares para los átomos Au3.

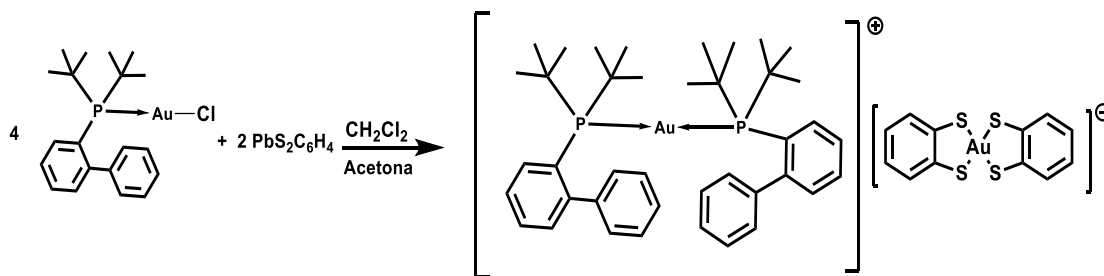


Fig. 76.- Esquema de la reacción donde se obtuvo el intermediario $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$.

Por medio de difusión de metanol en cloroformo se obtuvieron cristales verdes aptos para el análisis de difracción de rayos X de monocristal, este estudio demostró que la estructura del compuesto corresponde a la sal compleja con una fórmula $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, este compuesto cristaliza en un arreglo primitivo con un grupo espacial $P\bar{1}$ como se muestra en la figura 77. En la celda se encuentra un anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ y un catión $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3]^+$, además de una molécula de metanol el cual es el disolvente residual del proceso de cristalización.

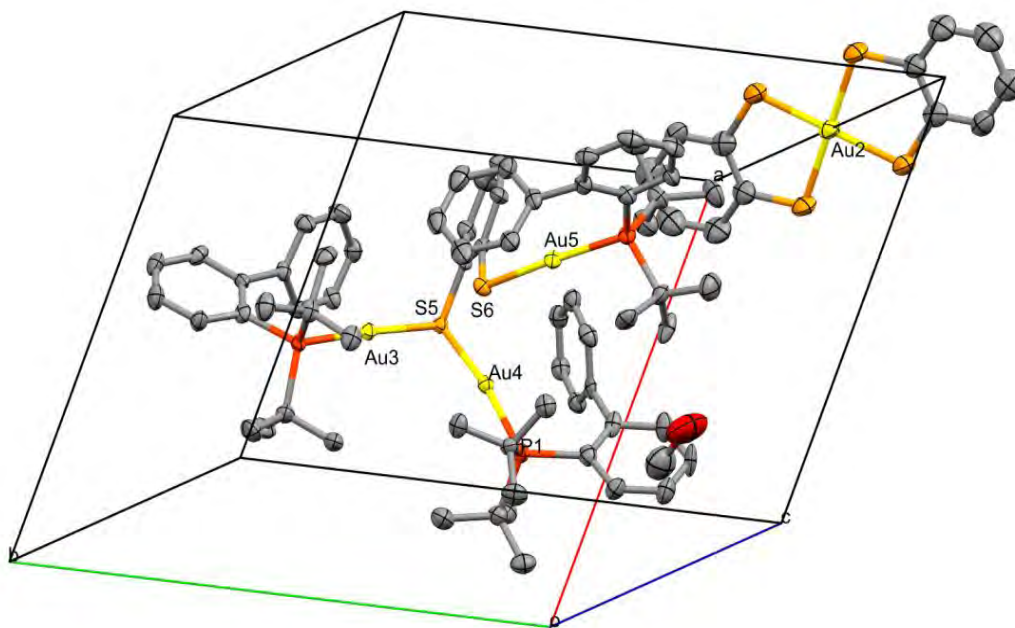


Fig. 77.- Celda unitaria del compuesto $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ visto sobre el eje cristalográfico *a*

Las moléculas del disolvente se encuentran estabilizadas en la estructura cristalina debido a la presencia de enlaces de puente de hidrógeno con los hidrógenos de los ligantes ter-butilo, la distancia de los enlaces O-H son de 2.486 Å; los aniones $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ se encuentran estabilizados de la misma forma en la estructura presentando interacciones π -H entre los anillos del ligante tiolato con los hidrógenos de los ligantes ter-butilo de la fosfina, con una distancia π -H de 3.172 y 3.156 Å.

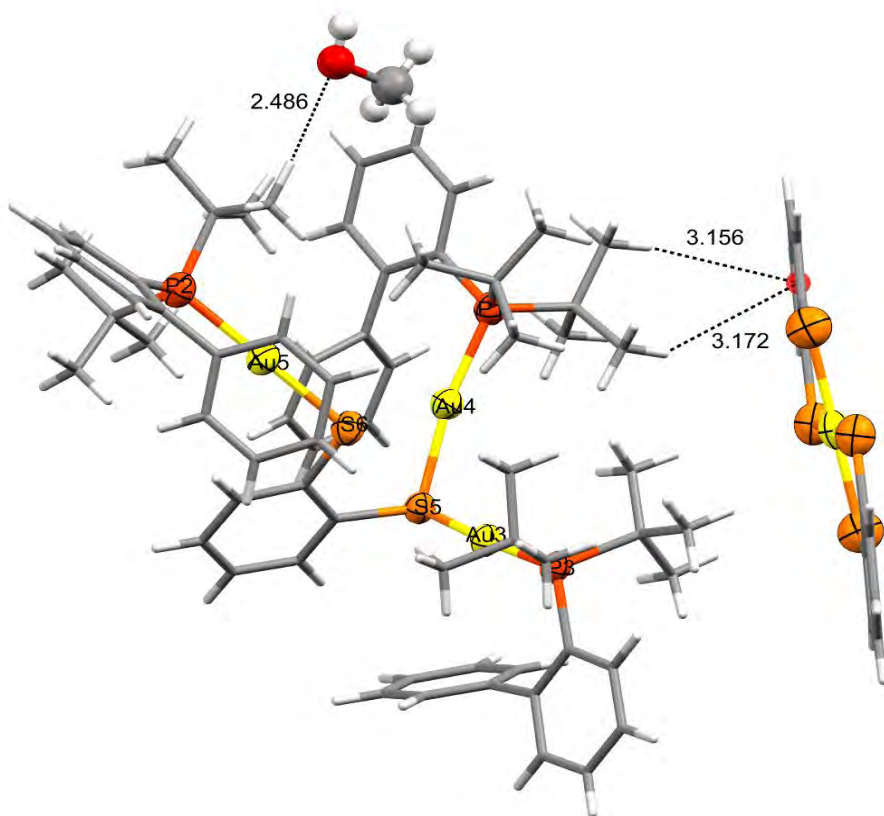


Fig. 78.- Interacciones moleculares en el compuesto $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3]^+[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ visto sobre el eje cristalográfico c

El catión $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3]^+$ contiene un ligante tiolato, en el cual uno de los átomos de azufre se encuentra coordinado a un átomo de oro(I) (etiquetados como S6 y Au5 respectivamente) presentando un ángulo de enlace C-S6-Au5 de 100.95° . En la figura 79 se muestra como el átomo de oro(I) Au5 presenta una geometría lineal con un ángulo S6-Au5-P2 de 173.05° , por otra parte

el otro átomo de azufre del ligante tiolato (etiquetado como S5) se encuentra coordinado a dos átomos de oro(I) (etiquetados como Au3 y Au4). Este átomo S5 presenta un número de coordinación de 3 y una geometría trigonal la cual no es común en compuestos con azufre, con ángulos de enlace C-S5-Au4 de 109.15°, el átomo de oro(I) presenta una geometría prácticamente lineal con un ángulo P1-Au4-S5 de 169.53°. El átomo de oro(I) Au3 coordinado al azufre presenta un ángulo C-S5-Au3 de 106.79° y la geometría del átomo de oro(I) es prácticamente lineal con un ángulo P3-Au3-S5 de 176.39°.

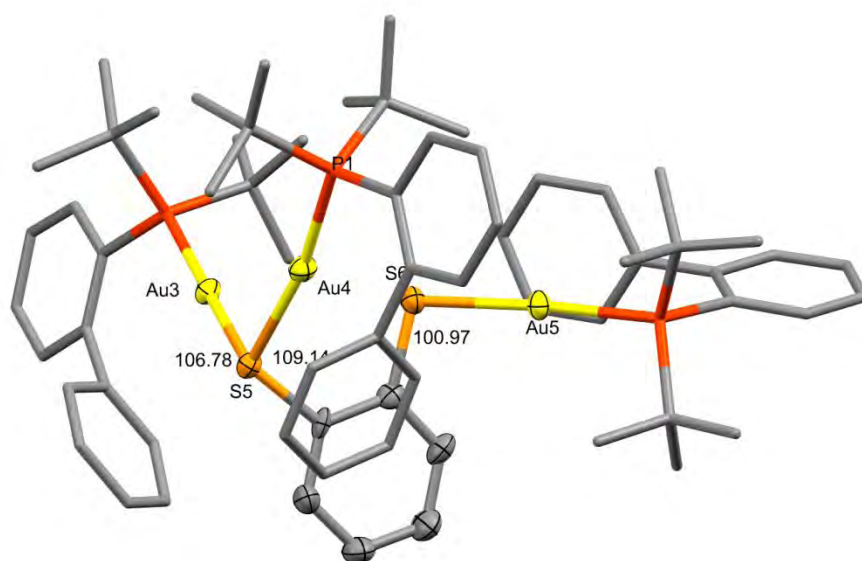


Fig. 79.- Ángulos de enlace en el catión $[Au_3(S_2C_6H_4)(C_6H_5C_6H_4P(t-Bu)_2)_3]^+$ visto sobre el eje b

La geometría que presenta el átomo de azufre S5 es ocasionada por la coordinación de los dos átomos de oro(I), se propone la formación de interacciones tiofílicas entre los átomos de azufre (S6) con los átomos de oro (Au4 y Au3) con una distancia Au3-S6 de 3.767 Å. Esta distancia se encuentra en medio de la suma de radios de Van der Waals de los átomos de Au y S que proponen Bondi (3.46 Å)⁵⁷ y Álvarez (4.21 Å)⁵⁸; la interacción tiofílica formada presenta una distancia Au4-S6 de 3.085 Å. Los átomos de oro(I) coordinados al azufre S5 (Au3 y Au4) se encuentran a una distancia de 3.508 Å, por lo tanto la interacción aurofílica se encuentra promovida por la coordinación de estos oros al

mismo átomo de azufre. Debido al tamaño de esta fosfina, las interacciones tiofílicas están más favorecidas que las interacciones aurofílicas.⁵⁹

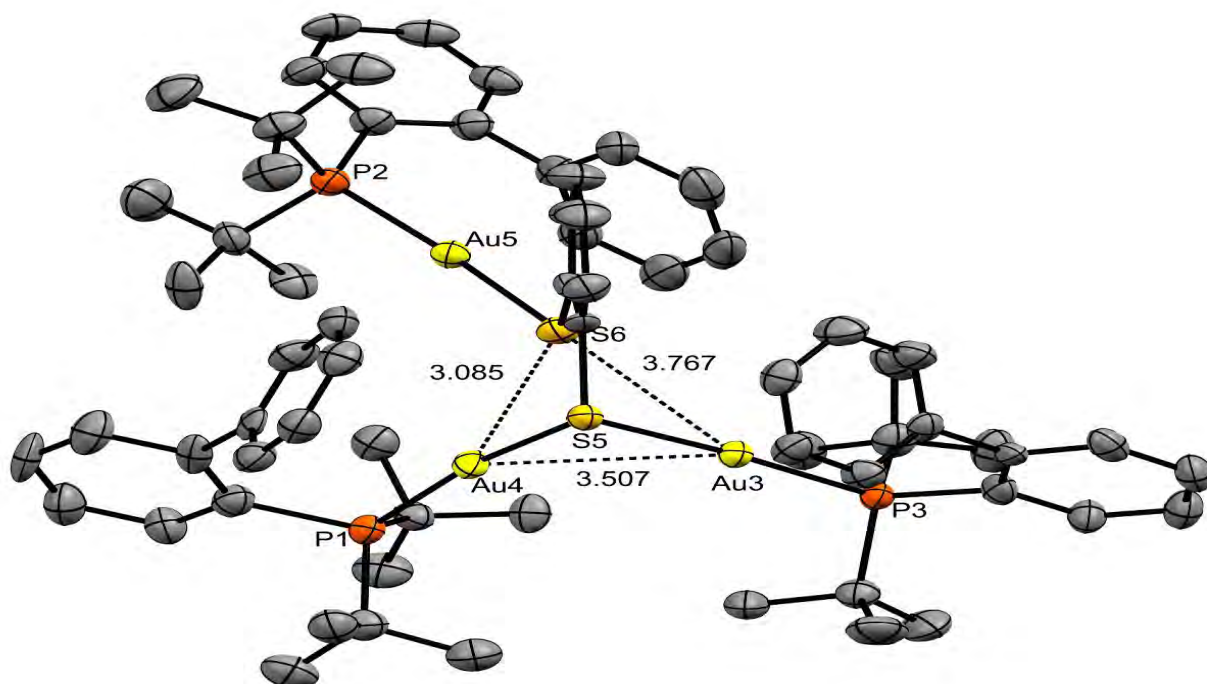


Fig. 80.- Distancias de enlace en el catión $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3]^+$ visto sobre el eje c.

Una posibilidad sobre esta estructura es que no se trate de un subproducto de la reacción de desproporción, más bien, debido al impedimento estérico de las fosfinas, en lugar de formarse el catión $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$, se forme el catión antes descrito y ese sea el producto de las sales mixtas de Au(I)/Au(III).

6.1.18. Reacción de desproporción

Con los resultados obtenidos se observó que los productos finales son sólidos con una coloración verde, lo cual es indicativo de la presencia de iones Au(III) en la estructura de los compuestos como se ha mencionado anteriormente.

Los compuestos tetranucleares de oro(I) con la fórmula $[\text{Au}_4(\text{PR}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ tienden a transformarse, en condiciones de temperatura ambiente y en una atmósfera inerte, en las sales mixtas $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$. Esta reacción de desproporción puede proceder de la siguiente manera:

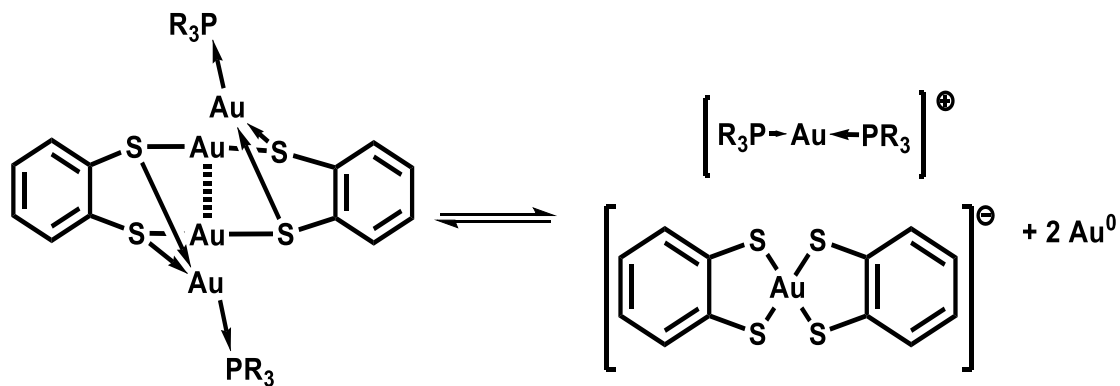


Fig. 81.- Reacción general de desproporción

Se propone, con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, que un posible intermediario de la reacción sean los compuestos $[Au_2(S_2C_6H_4)(PR_3)]$, esta propuesta está fundamentada, como se mencionó anteriormente, en las similitudes estructurales que presenta este compuesto con el producto inicial y con las sales mixtas, ya que en su estructura contiene un átomo de Au(I) y también un átomo de Au(III) coordinado a dos tiolatos como los productos finales.

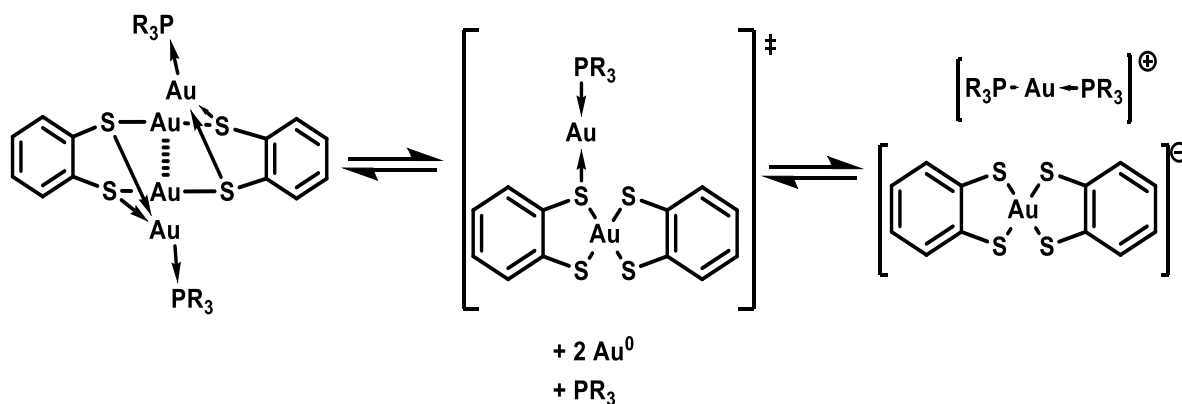


Fig. 82.- Reacción general de desproporción

Una propuesta del mecanismo de la formación del intermediario obtenido es el siguiente:

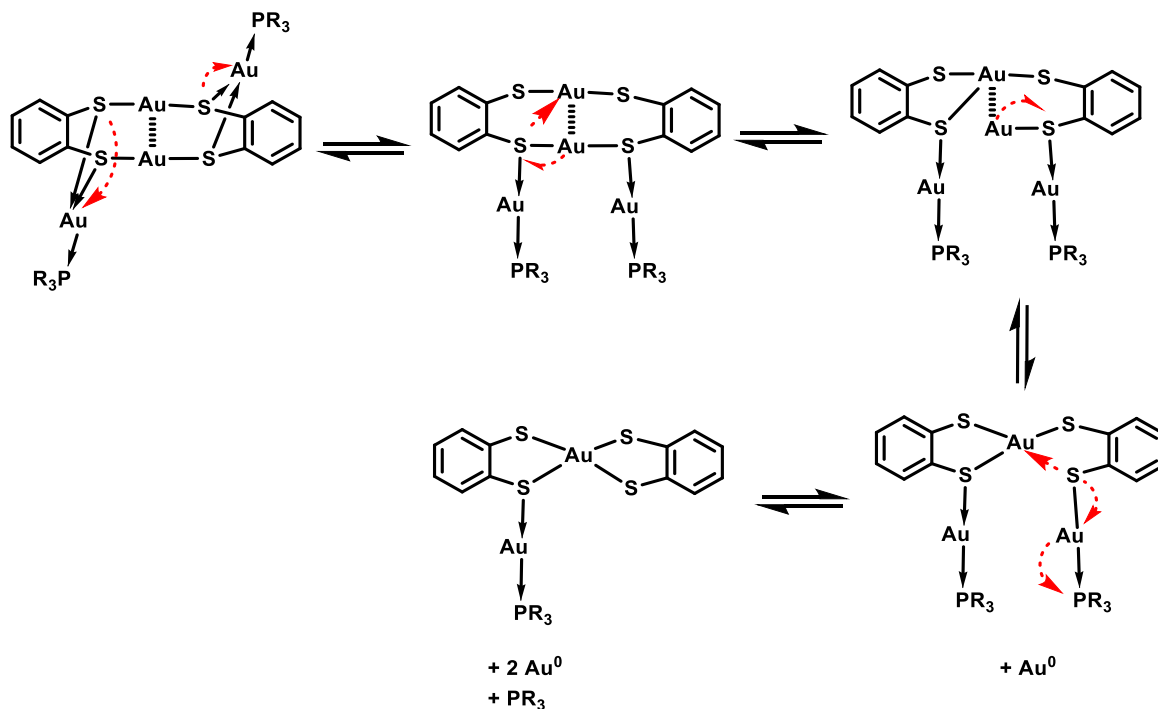


Fig. 83.- Mecanismo propuesto para la formación del intermediario de reacción

Para este mecanismo, la propuesta es que, por medio del flujo electrónico en la molécula, mediado por los ligantes tiolato, dos de los átomos de Au(I) se reduzca a Au(0) y un átomo de Au(I) se oxide a Au(III).

Para la transformación del intermediario a las sales mixtas se propone el siguiente mecanismo de reacción.

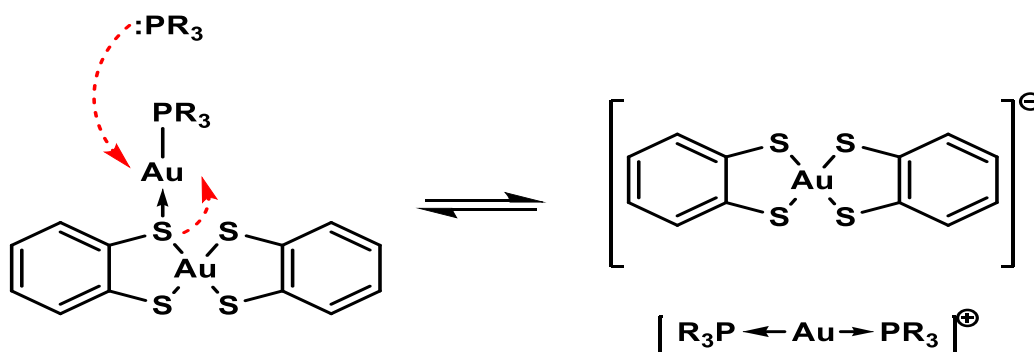


Fig. 84.- Mecanismo propuesto para la formación del producto final de la reacción

Los cristales con las fórmulas $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PR}_3)_3][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ y $[\text{Au}_5(\text{PR}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ corresponden a especies multinucleares de oro(I), los cuales muy probablemente sean subproductos de la reacción de

desproporción causados por la facilidad del ligante tiolato para formar estructuras moleculares con un gran número de átomos metálicos coordinados.

7. Conclusiones

Las reacciones de desproporción para la formación de sales mixtas de Au(I)/Au(III) se llevan a cabo sin importar la posición y el carácter electrónico de las fosfinas empleadas, es decir, a pesar de contener grupos electrodonadores o electroattractores en diferentes posiciones la reacción se lleva a cabo, esta reacción tampoco puede ser evitada mediante el uso de fosfinas muy voluminosas como JohnPhos o Xphos. Es posible, sin embargo, que los factores estéricos de estas fosfinas impidan la formación del catión $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$ dando lugar a otro tipo de cationes como el cristal aislado con la forma $[\text{Au}_3(\text{PR}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^+$.

Como consecuencia de la capacidad del 1,2-bencenditiolato para coordinar núcleos metálicos por medio de los pares libres de los átomos de azufre, y aunado a la estabilidad estructural que ocasionan las interacciones aurofílicas, se aislaron estructuras cristalinas multinucleares de oro(I) las cuales posiblemente sean un subproducto de la reacción de desproporción.

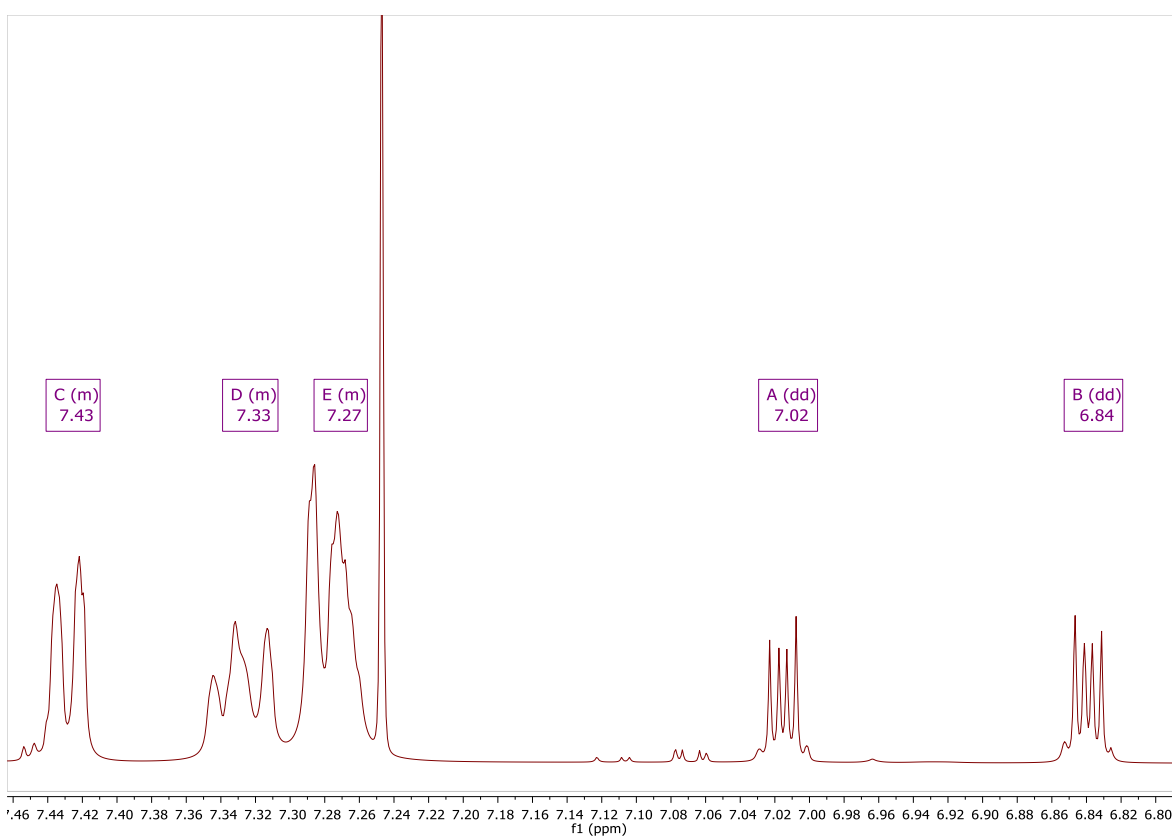
A pesar de la diversidad estructural en los compuestos observados en este trabajo, las distancias de enlace Au(I)-P permanecen en rangos muy pequeños de entre 2.23 Å y 2.32 Å , lo cual da nota de la persistencia y estabilidad de este enlace.

8. Apéndices

8.1. Espectro de RMN-¹H de los compuestos

Debido a las similitudes estructurales que presentan todos los compuestos sintetizados, fueron omitidos los espectros en el análisis de resultados mencionando simplemente los desplazamientos químicos de los compuestos y la integración de dichas señales.

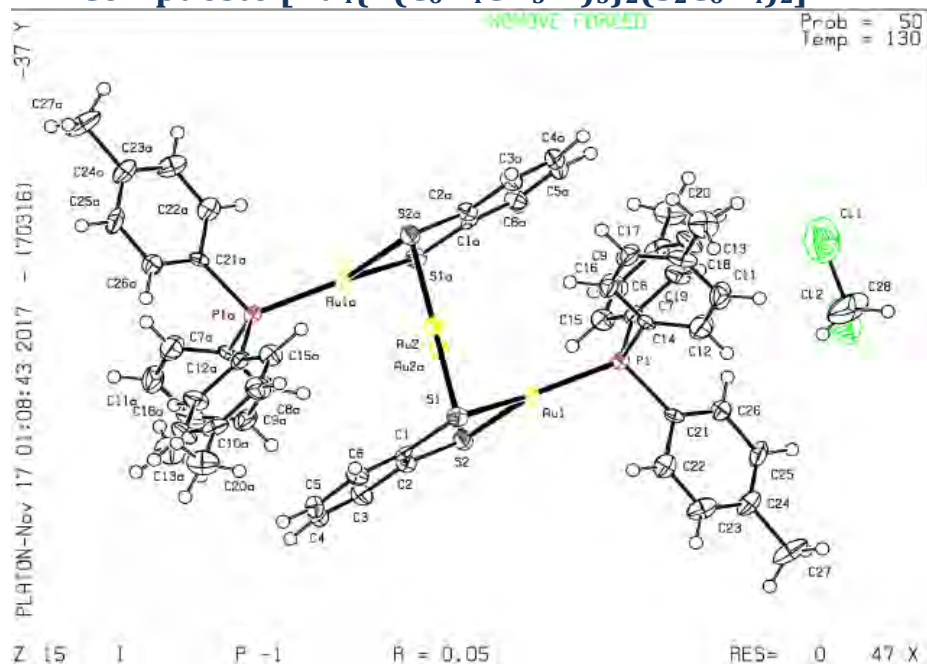
A continuación se muestra el espectro de RMN-¹H del compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{m-Cl}\})_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$:



El análisis proporcionado por el programa Mestre Nova nos indica que los protones correspondientes al anión $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ los cuales se encuentran marcados como A y B, presentan una señal correspondiente a un doble de dobles originada por la simetría del catión, sin embargo, en el trabajo se le denominó a estas señales como multipletes. El motivo por el cual se decidió emplear esta nomenclatura fue para evitar malas interpretaciones ya que los sistemas

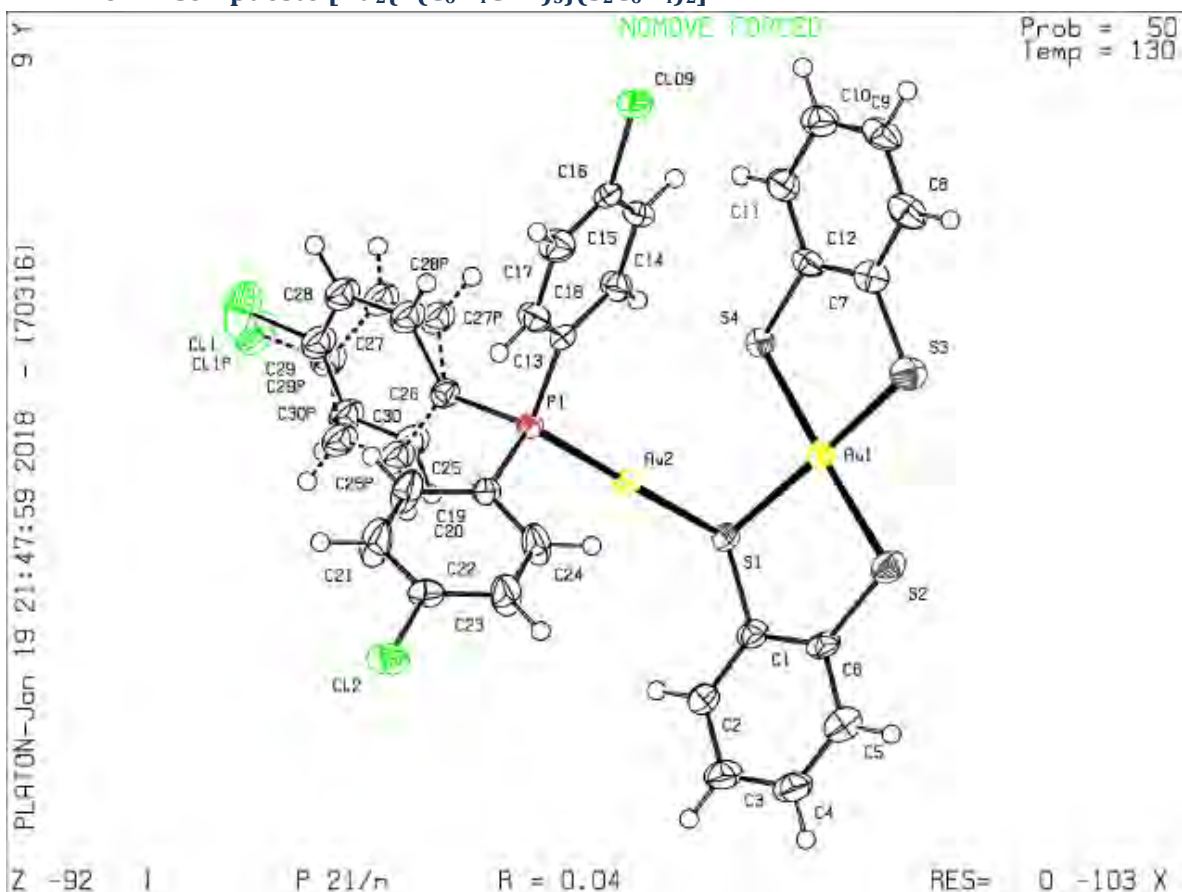
analizados son considerados como sistemas de orden superior en resonancia magnética nuclear, y el programa Mestre Nova los cataloga como sistemas de primer orden.

8.2. Datos cristalográficos

8.2.1. Compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4)_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 

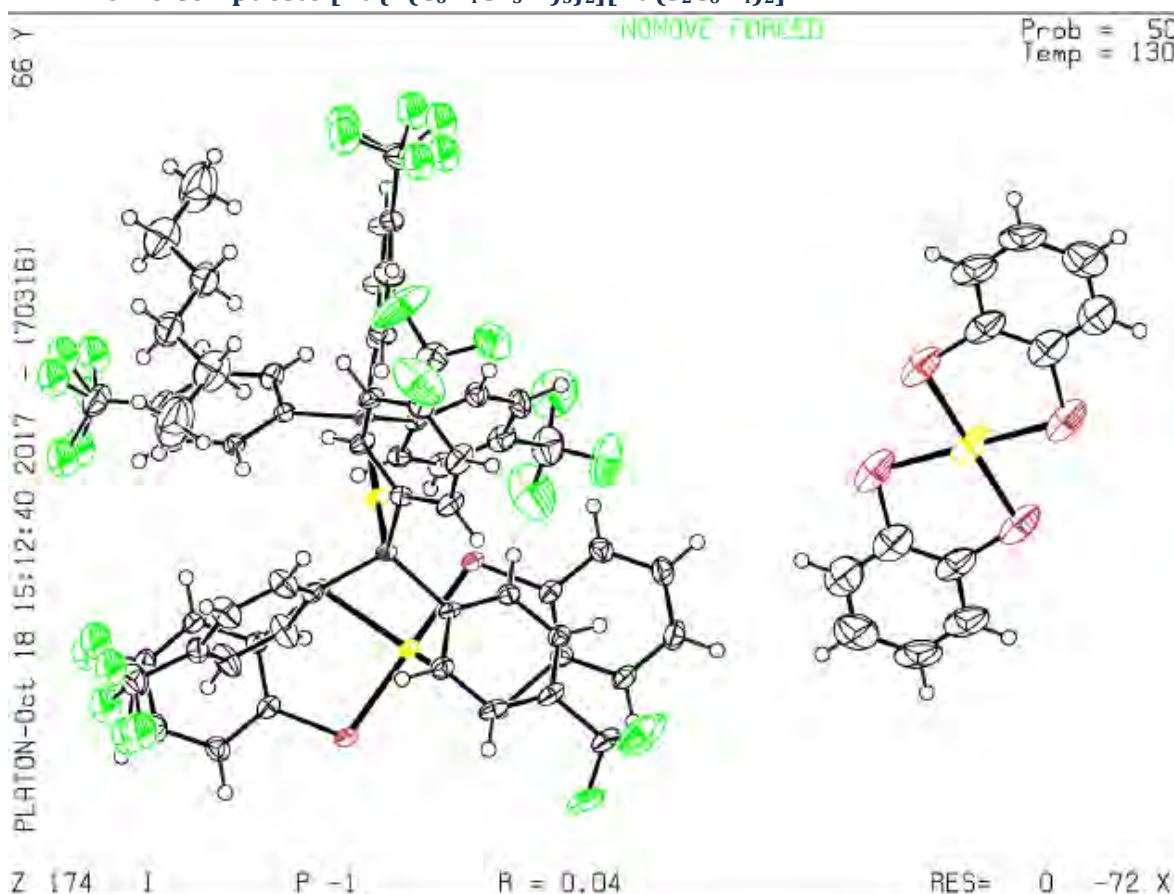
Código de identificación
 Fórmula empírica
 Color y apariencia
 Peso molecular
 Temperatura del experimento
 Grupo espacial
 Dimensiones de la celda
 unitaria
 Volumen
 Z
 Densidad (calc.)
 Coeficiente de absorción
 F(000)
 Tamaño del cristal
 Radiación
 Reflexiones colectadas
 Reflexiones independientes

Gromo2
 $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{Au}_4\text{Cl}_4\text{P}_2\text{S}_4$
 Agujas incoloras
 1846.83 g/mol
 130 K
 P-1
 $a = 10.8822(8) \text{ \AA}$ $b = 12.0668(10) \text{ \AA}$ $c = 12.9381(10) \text{ \AA}$
 $\alpha = 64.951(8)^\circ$ $\beta = 68.183(7)^\circ$ $\gamma = 76.488(7)^\circ$
 $1423.0(2) \text{ \AA}^3$
 1
 2.155 g/cm^3
 10.705 mm^{-1}
 868.0
 $0.2 \times 0.18 \times 0.13 \text{ mm}^{-3}$
 MoK α ($\lambda = 0.71073$)
 15714
 6646 [$R_{\text{int}} = 0.0732$, $R_{\text{sigma}} = 0.0984$]

8.2.2. Compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 

Código de identificación
 Fórmula empírica
 Color y apariencia
 Peso molecular
 Temperatura del experimento
 Grupo espacial
 Dimensiones de la celda
 unitaria
 Volumen
 Z
 Densidad (calc.)
 Coeficiente de absorción
 F(000)
 Tamaño del cristal
 Radiación
 Reflexiones colectadas
 Reflexiones independientes

Gromo4b
 $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Au}_2\text{Cl}_3\text{PS}_4$
 Agujas verdes
 1039.95 g/mol
 130 K
 P21/n
 $a = 14.0080(6) \text{ \AA}$ $b = 9.5936(4) \text{ \AA}$ $c = 22.8354(10) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.374(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 $3068.7(2) \text{ \AA}^3$
 4
 2.251 g/cm^3
 10.158 mm^{-1}
 1952.0
 $0.54 \times 0.25 \times 0.19 \text{ mm}^3$
 MoK α ($\lambda = 0.71073$)
 43146
 8248 [$R_{\text{int}} = 0.0573$, $R_{\text{sigma}} = 0.0638$]

8.2.3. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)\}_3]_2[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 

Código de identificación

Formula empírica

Color y apariencia

Peso molecular

Temperatura del experimento

Grupo espacial

Dimensiones de la celda

unitaria

Volumen

Z

Densidad (calc.)

Coeficiente de absorción

F(000)

Tamaño del cristal

Radiación

Reflexiones colectadas

Reflexiones independientes

Gromo6

 $\text{C}_{57}\text{H}_{39}\text{Au}_2\text{F}_{18}\text{P}_2\text{S}_4$

Agujas verdes

1649.99 g/mol

130 K

P-1

 $a = 15.0041(7) \text{ \AA} \quad b = 15.1408(7) \text{ \AA} \quad c = 15.8479(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 69.991(4)^\circ \quad \beta = 62.012(4)^\circ \quad \gamma = 88.698(4)^\circ$ $2945.8(3) \text{ \AA}^3$

2

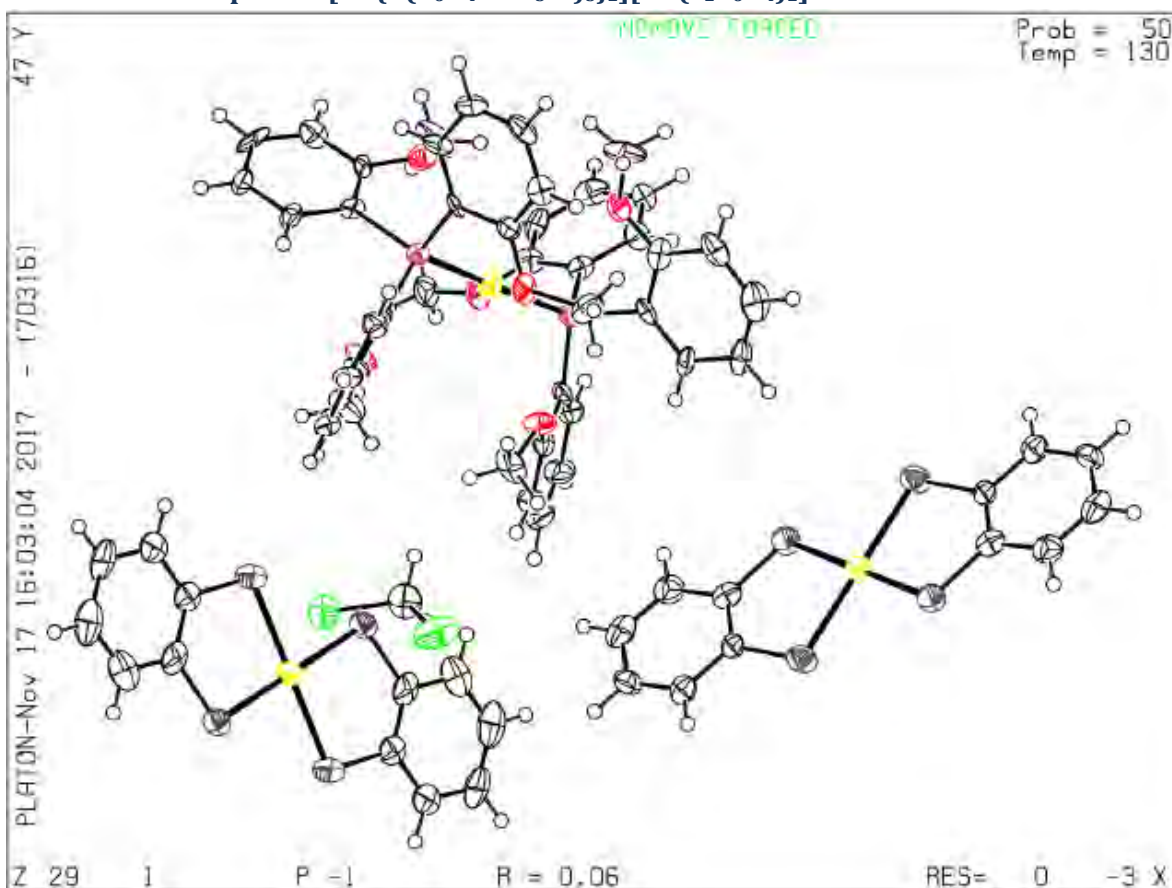
 1.86 g/cm^3 5.266 mm^{-1}

1590.0

 $0.45 \times 0.26 \times 0.13 \text{ mm}^{-3}$ MoKa ($\lambda = 0.71073$)

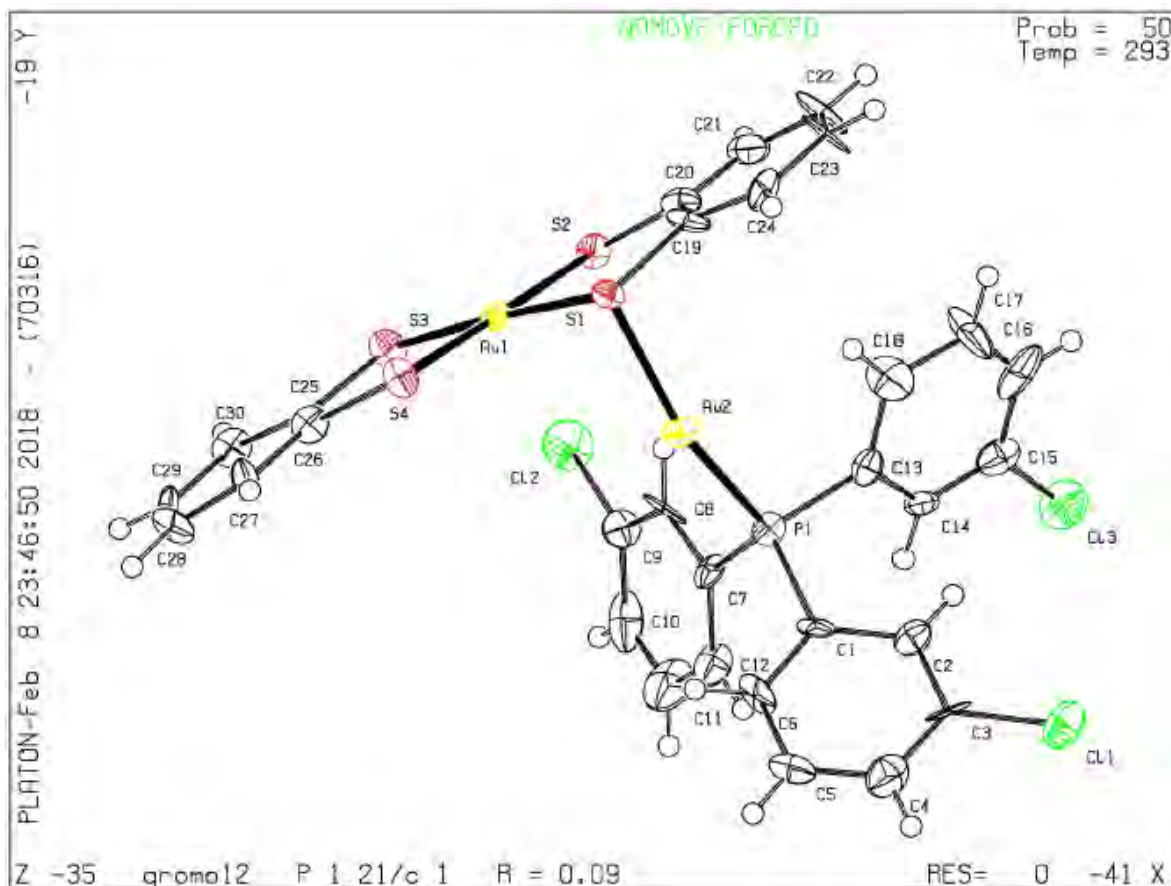
44952

16073 [$R_{\text{int}} = 0.0361$, $R_{\text{sigma}} = 0.0546$]

8.2.4. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-2)_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 

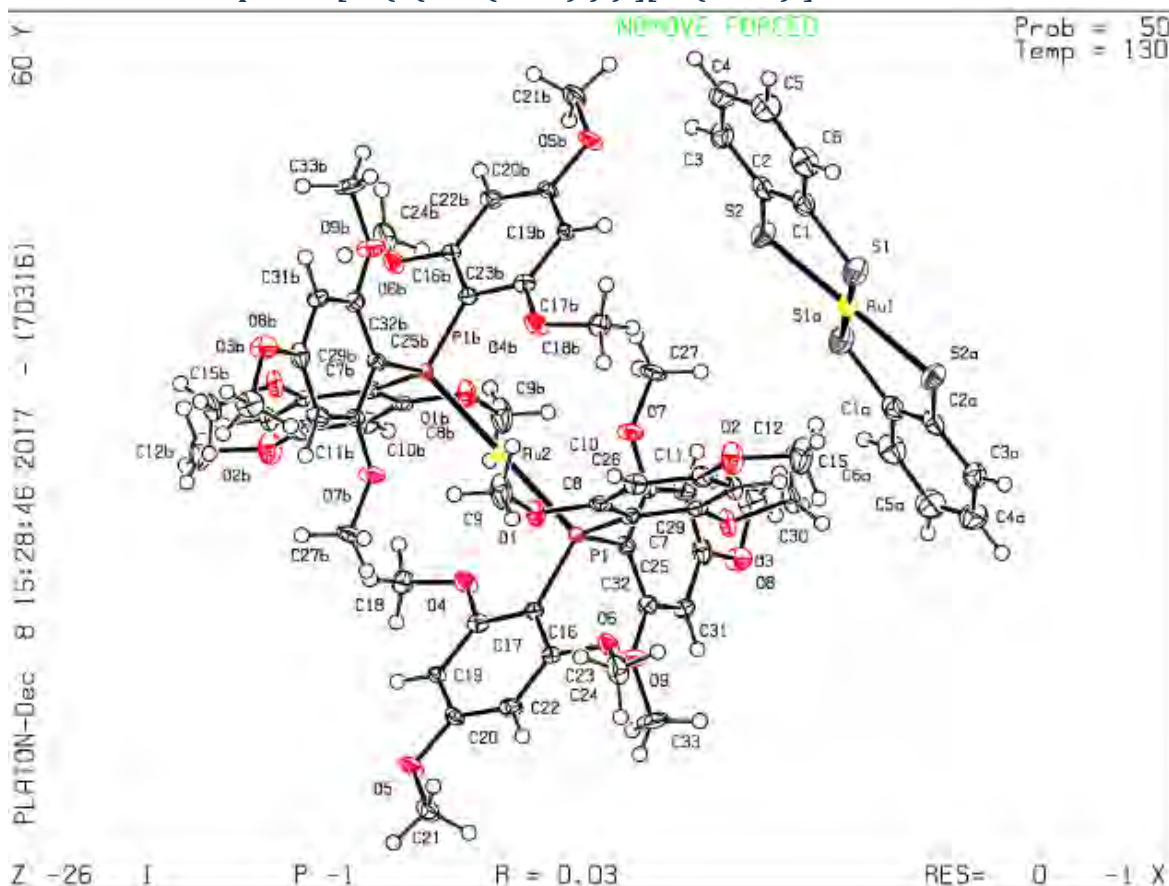
Código de identificación
 Fórmula empírica
 Color y apariencia
 Peso molecular
 Temperatura del experimento
 Grupo espacial
 Dimensiones de la celda
 unitaria
 Volumen
 Z
 Densidad (calc.)
 Coeficiente de absorción
 F(000)
 Tamaño del cristal
 Radiación
 Reflexiones colectadas
 Reflexiones independientes

Gromo8-Cu
 $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Au}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$
 Agujas verdes
 1463.98 g/mol
 130 K
 P-1
 $a = 14.2465(9) \text{ \AA}$ $b = 14.6596(10) \text{ \AA}$ $c = 15.6248(10) \text{ \AA}$
 $\alpha = 85.210(5)^\circ$ $\beta = 66.727(6)^\circ$ $\gamma = 67.314(6)^\circ$
 $2756.6(4) \text{ \AA}^3$
 2
 1.764 g/cm^3
 13.112 mm^{-1}
 1432.0
 $0.19 \times 0.18 \times 0.06 \text{ mm}^3$
 MoKa ($\lambda = 0.71073$)
 24699
 9742 [$R_{\text{int}} = 0.1056$, $R_{\text{sigma}} = 0.1827$]

8.2.5. Compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-3)_3\}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 

Código de identificación
 Fórmula empírica
 Color y apariencia
 Peso molecular
 Temperatura del experimento
 Grupo espacial
 Dimensiones de la celda
 unitaria
 Volumen
 Z
 Densidad (calc.)
 Coeficiente de absorción
 F(000)
 Tamaño del cristal
 Radiación
 Reflexiones colectadas
 Reflexiones independientes

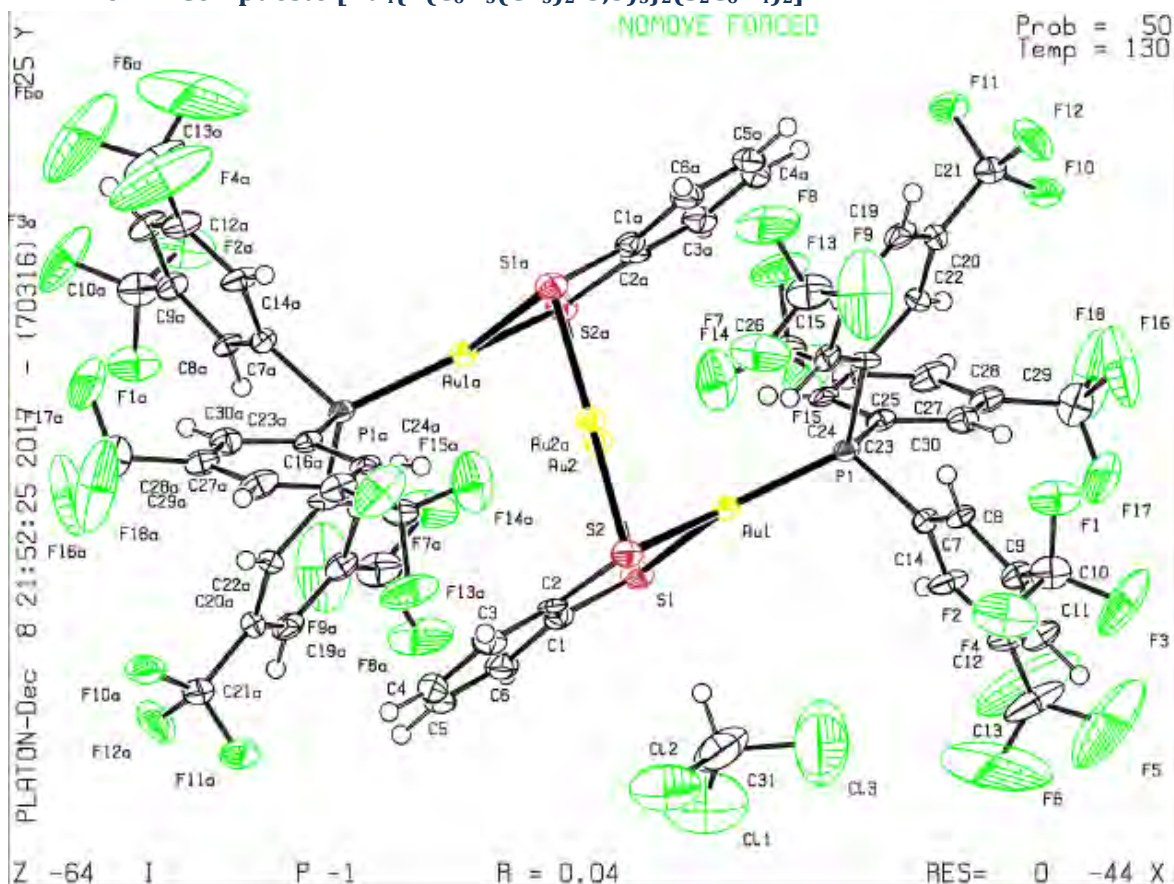
Gromo12
 $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Au}_2\text{Cl}_3\text{PS}_4$
 Agujas verdes
 1039.96 g/mol
 130 K
 P 21/c
 $a = 13.7494(12)\text{Å}$ $b = 17.5453(15)\text{Å}$ $c = 12.8443(13)\text{Å}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.286(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 $3085.4(5)\text{Å}^3$
 4
 2.239 g/cm^3
 10.103 mm^{-1}
 1952.0
 N/A
 MoKa ($\lambda = 0.71073$)
 N/A
 N/A

8.2.6. Compuesto $[\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3)_2)]_2[\text{Au}(\text{SC}_6\text{H}_4)_2]$ 

Código de identificación
 Fórmula empírica
 Color y apariencia
 Peso molecular
 Temperatura del experimento
 Grupo espacial
 Dimensiones de la celda
 unitaria
 Volumen
 Z
 Densidad (calc.)
 Coeficiente de absorción
 F(000)
 Tamaño del cristal
 Radiación
 Reflexiones colectadas
 Reflexiones independientes

Gromo16
 $\text{C}_{66}\text{H}_{74}\text{Au}_2\text{O}_{18}\text{P}_2\text{S}_4$
 Agujas verdes
 1739.36 g/mol
 130 K
 P-1
 $a = 11.3348(6) \text{ \AA}$ $b = 12.7624(8) \text{ \AA}$ $c = 13.2484(11) \text{ \AA}$
 $\alpha = 81.766(6)^\circ$ $\beta = 78.271(6)^\circ$ $\gamma = 64.373(6)^\circ$
 $1688.6(2) \text{ \AA}^3$
 1
 1.71 g/cm^3
 4.58 mm^{-1}
 866.0
 $0.53 \times 0.5 \times 0.28 \text{ mm}^3$
 MoKa ($\lambda = 0.71073$)
 18685
 7989 [$R_{\text{int}} = 0.0385$, $R_{\text{sigma}} = 0.0591$]

8.2.7. Compuesto $[\text{Au}_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5)_2\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$



Código de identificación
 Fórmula empírica
 Color y apariencia
 Peso molecular
 Temperatura del experimento
 Grupo espacial
 Dimensiones de la celda unitaria
 Volumen
 Z
 Densidad (calc.)
 Coeficiente de absorción
 F(000)
 Tamaño del cristal
 Radiación
 Reflexiones colectadas
 Reflexiones independientes

Gromo18c
 $\text{C}_{62}\text{H}_{28}\text{Au}_4\text{Cl}_6\text{F}_{36}\text{P}_2\text{S}_4$

Agujas incoloras

2647.59 g/mol

130 K

P-1

$a = 12.5635(10) \text{ \AA}$ $b = 12.7298(11) \text{ \AA}$ $c = 14.2212(7) \text{ \AA}$

$\alpha = 93.502(5)^\circ$ $\beta = 102.703(5)^\circ$ $\gamma = 118.735(8)^\circ$

$1908.2(3) \text{ \AA}^3$

1

2.304 g/cm^3

8.154 mm^{-1}

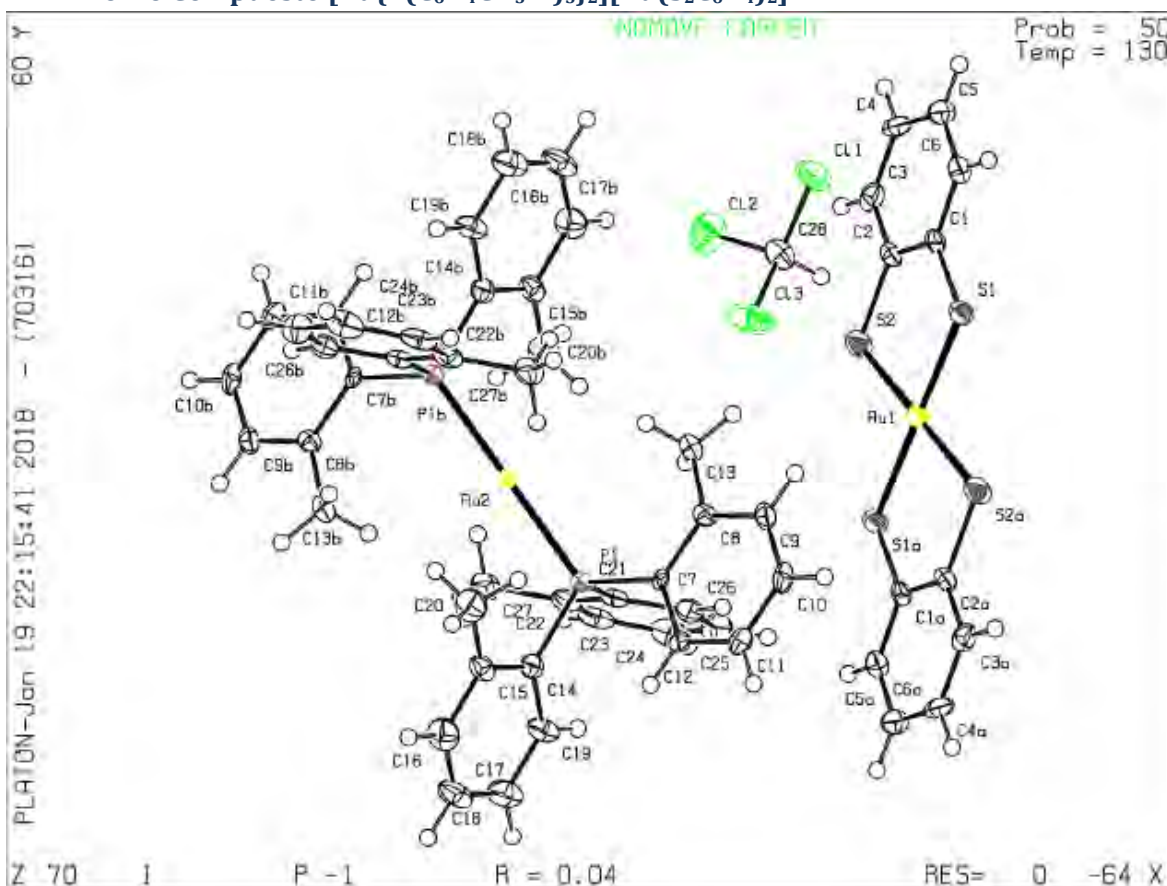
1236.0

$0.47 \times 0.35 \times 0.27 \text{ mm}^3$

MoK α ($\lambda = 0.71073$)

21168

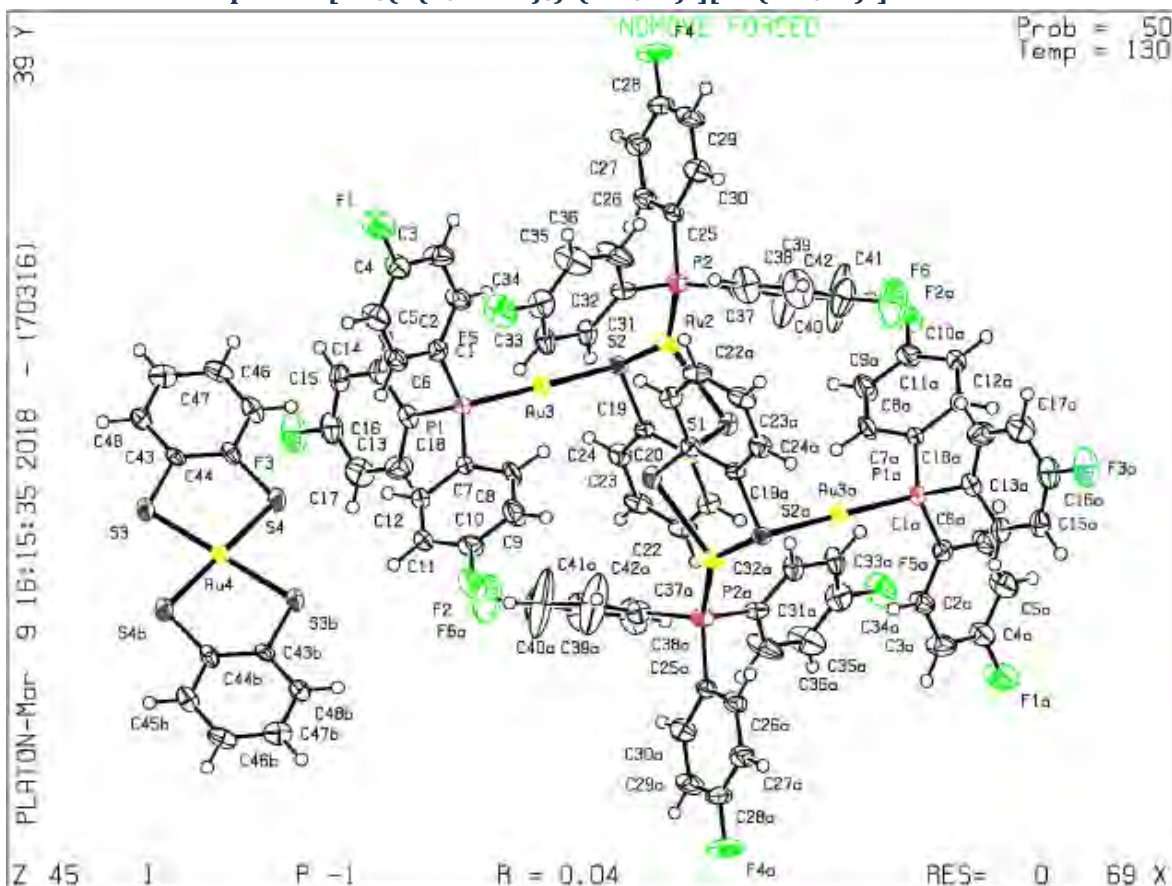
8941 [$R_{\text{int}} = 0.0565$, $R_{\text{sigma}} = 0.0865$]

8.2.8. Compuesto $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-2)\}_3]_2[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 

Código de identificación
 Fórmula empírica
 Color y apariencia
 Peso molecular
 Temperatura del experimento
 Grupo espacial
 Dimensiones de la celda
 unitaria
 Volumen
 Z
 Densidad (calc.)
 Coeficiente de absorción
 F(000)
 Tamaño del cristal
 Radiación
 Reflexiones colectadas
 Reflexiones independientes

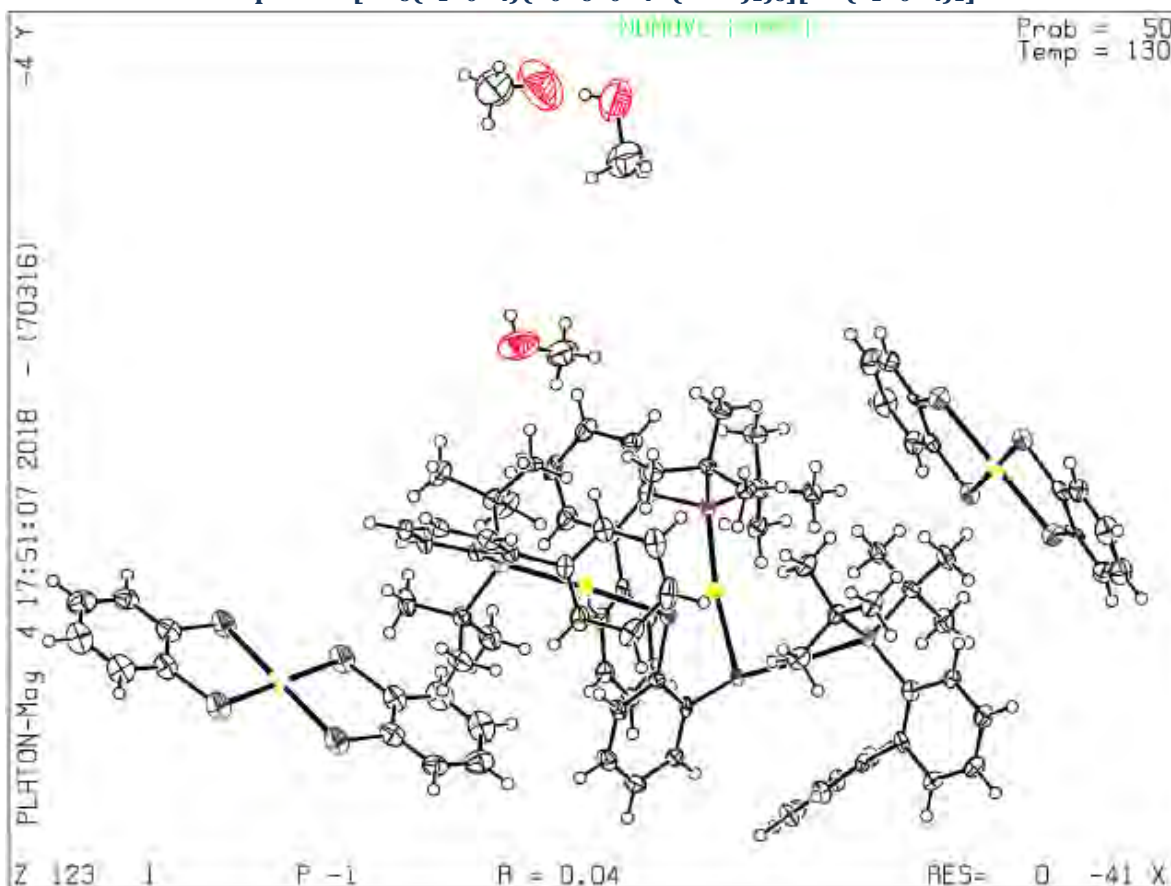
Gromo20
 $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{AuP}_2\text{S}_2$
 Agujas verdes
 760.89 g/mol
 130 K
 P-1
 $a = 8.0018(8) \text{ \AA}$ $b = 12.1019(13) \text{ \AA}$ $c = 15.1124(8) \text{ \AA}$
 $\alpha = 103.994(7)^\circ$ $\beta = 94.549(6)^\circ$ $\gamma = 98.349(8)^\circ$
 $1394.9(2) \text{ \AA}^3$
 2
 1.812 g/cm^3
 5.785 mm^{-1}
 742.0
 $0.47 \times 0.33 \times 0.03 \text{ mm}^3$
 MoK α ($\lambda = 0.71073$)
 18235
 6721 [$R_{\text{int}} = 0.0536$, $R_{\text{sigma}} = 0.0792$]

8.2.9. Compuesto $[\text{Au}_5(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$

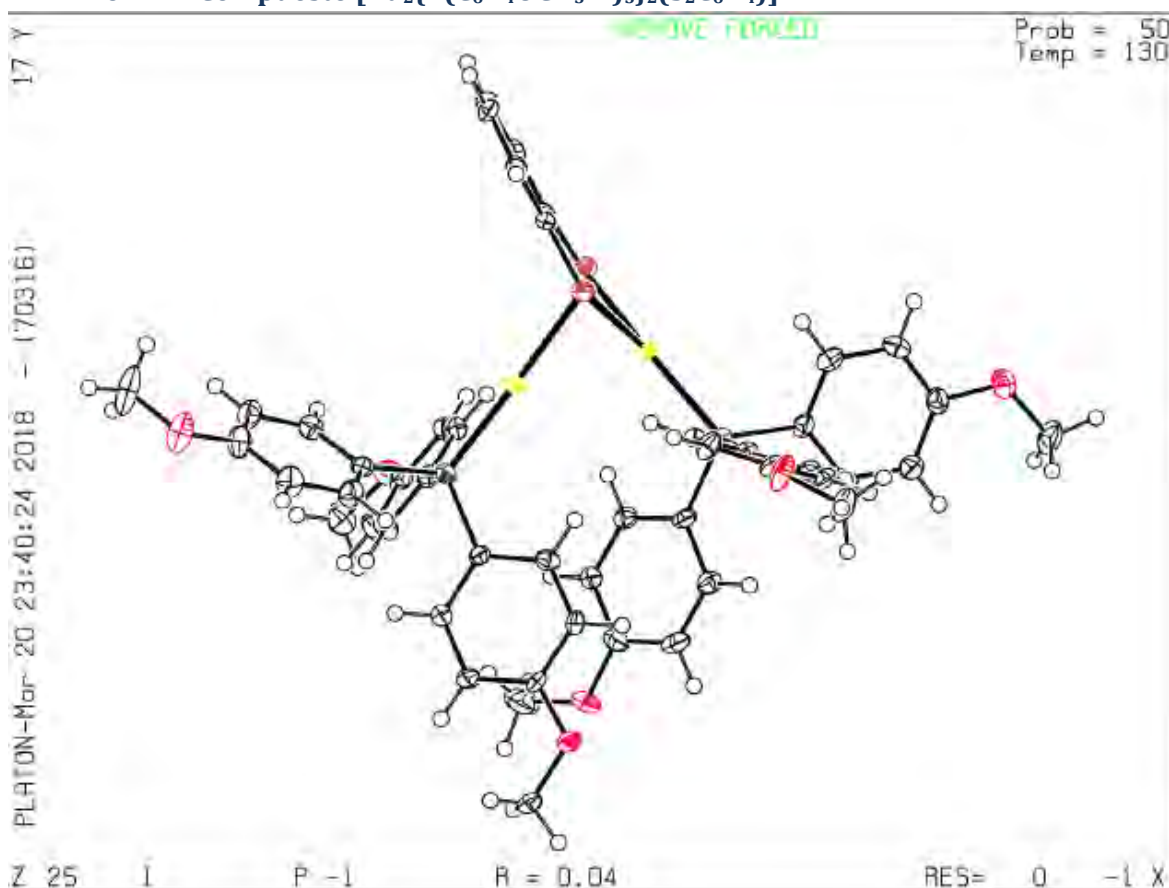


Código de identificación
 Fórmula empírica
 Color y apariencia
 Peso molecular
 Temperatura del experimento
 Grupo espacial
 Dimensiones de la celda unitaria
 Volumen
 Z
 Densidad (calc.)
 Coeficiente de absorción
 F(000)
 Tamaño del cristal
 Radiación
 Reflexiones colectadas
 Reflexiones independientes

Gromo22
 $\text{C}_{96}\text{H}_{64}\text{Au}_6\text{F}_{12}\text{P}_4\text{S}_8$
 Agujas verdes
 3007.63 g/mol
 130 K
 P-1
 $a = 11.5598(6) \text{ \AA}$ $b = 13.8285(7) \text{ \AA}$ $c = 15.7464(8) \text{ \AA}$
 $\alpha = 72.184(4)^\circ$ $\beta = 73.537(4)^\circ$ $\gamma = 77.253(4)^\circ$
 $2273.3(2) \text{ \AA}^3$
 1
 2.197 g/cm^3
 9.97 mm^{-1}
 1410.0
 $0.25 \times 0.13 \times 0.09 \text{ mm}^3$
 MoKa ($\lambda = 0.71073$)
 27456
 11486 [$R_{\text{int}} = 0.0385$, $R_{\text{sigma}} = 0.0605$]

8.2.10. Compuesto $[\text{Au}_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-Bu})_2)_3][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ 

Código de identificación	Gromo28
Formula empírica	$\text{C}_{81}\text{H}_{104}\text{Au}_4\text{O}_3\text{P}_3\text{S}_6$
Color y apariencia	Agujas incoloras
Peso molecular	2198.77 g/mol
Temperatura del experimento	130 K
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 15.0551(11) \text{ \AA}$ $b = 15.6189(14) \text{ \AA}$ $c = 19.7610(17) \text{ \AA}$
Volumen	$\alpha = 90.575(7)^\circ$ $\beta = 108.509(7)^\circ$ $\gamma = 111.262(7)^\circ$
Z	4065.0(6) \AA^3
Densidad (calc.)	2
Coefficiente de absorción	1.796 g/cm ³
F(000)	7.455 mm ⁻¹
Tamaño del cristal	2142.0
Radiación	0.38 × 0.16 × 0.078 mm ³
Reflexiones colectadas	MoKa ($\lambda = 0.71073$)
Reflexiones independientes	45201
	19227 [$R_{\text{int}} = 0.0394$, $R_{\text{sigma}} = 0.0599$]

8.2.11. Compuesto $[\text{Au}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3-4)_3\}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ 

Código de identificación	Gromo32
Formula empírica	$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{Au}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$
Color y apariencia	Agujas incoloras
Peso molecular	1238.84 g/mol
Temperatura del experimento	130 K
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 10.3564(6) \text{ \AA}$ $b = 11.1970(7) \text{ \AA}$ $c = 19.9873(13) \text{ \AA}$
Volumen	$\alpha = 101.973(5)^\circ$ $\beta = 93.064(5)^\circ$ $\gamma = 90.086(5)^\circ$
Z	2263.9(2) \AA^3
Densidad (calc.)	2
Coefficiente de absorción	1.817 g/cm ³
F(000)	6.684 mm ⁻¹
Tamaño del cristal	1204.0
Radiación	0.1902 × 0.1312 × 0.0894 mm ³
Reflexiones colectadas	MoKa ($\lambda = 0.71073$)
Reflexiones independientes	25727
	10796 [$R_{\text{int}} = 0.0457$, $R_{\text{sigma}} = 0.075$]

9. Referencias

1. Bond, C., Sermon, A. & Wells, B. Hydrogenation over Supported Gold Catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 5–6 (1973). doi:10.1039/C3973000444B
2. Ito, Y., Sawamura, M. & Hayashi, T. Catalytic Asymmetric Aldol Reaction: Reaction of Aldehydes with Isocyanoacetate Catalyzed by a Chiral Ferrocenylphosphine-Gold(1) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6405–6406 (1986).
3. Masatake Haruta, Tetsuhiko Kobayashi, H. S. and N. Y. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C. *Chem. Lett.* 2184–2186 (1987). doi:10.1002/asia.201100575
4. Kaltsoyannis, N. Relativistic effects in inorganic and organometallic chemistry. *Dalt. Trans.* 1–11 (1996).
5. Pyykko, E. & Angles, B. B. Relativistic Effects in Structural Chemistry. 563–594 (1988).
6. Bartlett, N. Relativistic Effects and the Chemistry of Gold. **31**, 22–25 (1998).
7. Schmidbaur, H. & Schier, A. A briefing on aurophilicity. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1931–1951 (2008).
8. Schmidbaur, H. & Schier, A. Aurophilic interactions as a subject of current research: an up-date. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 370–412 (2012).
9. Mohr, F., Jennings, M. C. & Puddephatt, R. J. Self-Assembly in Gold(I) Chemistry: A Double- Stranded Polymer with Interstrand Aurophilic Interactions**. 969–971 (2004). doi:10.1002/anie.200353127

10. Schmidbaur, B. H. & Graa, W. Weak Intramolecular Bonding Relationships: The Conformation-Determining Attractive Interaction between Gold(I) Centers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **17–19** (2010).
11. J. Chatt and L. A. Duncanson. Olefin Co-ordination Compounds. Part III. *Journal Chem. Soc.* 2939–2947 (1952).
12. Lauterbach, T., Livendahl, M., Rosellón, A., Espinet, P. & Echavarren, A. M. Unlikelihood of Pd-free gold(I)-catalyzed sonogashira coupling reactions. *Org. Lett.* **12**, 3006–3009 (2010).
13. Benitez, D. *et al.* A bonding model for gold(I) carbene complexes. *Nat. Chem.* **1**, 482–486 (2009).
14. Dorel, R. & Echavarren, A. M. Gold(I)-Catalyzed Activation of Alkynes for the Construction of Molecular Complexity. *Chem. Rev.* **115**, 9028–9072 (2015).
15. Shapiro, N. D. & Toste, F. D. Synthesis and structural characterization of isolable phosphine coinage metal -complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 2779–2782 (2008).
16. Nardon, C., Pettenuzzo, N. & Fregona, D. Gold Complexes for Therapeutic Purposes: an Updated Patent Review. *Curr. Med. Chem.* **23**, 3374–3403 (2016).
17. Yu, C. *et al.* Investigation on the Mechanism of the Synthesis of Gold(I) Thiolate Complexes by NMR. (2014).
18. Yam, V. W., Lo, K. K., Road, P. & Kong, H. Luminescent polynuclear d 10 metal complexes. *Chem. Soc. Rev.* **28**, 323–334 (1999).
19. Fernández, E. J., Laguna, A. & Olmos, M. E. Perfluoroarylgold complexes. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 1630–1667 (2008).
20. Schmidbaur, H. The Auophilicity Phenomenon : A Decade of Experimental Findings , Theoretical Concepts and Emerging Applications. *Gold Bull.* **33**,

- 3–10 (2000).
21. Jones, P. G., Sheldrick, G. M., Uson, R. & Laguna, A. μ -Chloro-bis(triphenylphosphine)digold(I) perchlorate dichloromethane solvate. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **36**, 1486–1488 (1980).
 22. Sauvage, J.-P. Transition Metal-Containing Rotaxanes and Catenanes in Motion: Toward Molecular Machines and Motors. *Acc. Chem. Res.* 611–619 (1998). doi:10.1021/ar960263r
 23. Chambron, J. C., Heitz, V. & Sauvage, J. P. A rotaxane with two rigidly held porphyrins as stoppers. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1131–1133 (1992). doi:10.1039/C39920001131
 24. Habermehl, N. C., Eisler, D. J., Kirby, C. W., Yue, N. L. S. & Puddephatt, R. J. A structural probe for organogold(I) rings and [2]catenanes. *Organometallics* **25**, 2921–2928 (2006).
 25. Jiang, Y., Alvarez, S. & Hoffmann, R. Binuclear and Polymeric Gold(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **24**, 749–757 (1985).
 26. Roberts, R. J., Le, D. & Leznoff, D. B. Controlling intermolecular aurophilicity in emissive dinuclear Au (I) materials and their luminescent response to ammonia vapour. *Chem. Commun.* **2**, 4–7 (2015).
 27. Masami Nakamoto, A. S. and H. S. Synthesis and Crystal Structure of $\{[Au_2(C_6H_4S_2-1,2)(PEt_3)]_2\}$. *Dalt. Commun.* 1347–1348 (1993).
 28. M. Concepción Gimeno, Peter G. Jones, Antonio Laguna, Mariano Laguna, and R. T. Dithiolates as Bridging Ligands in Di- and Trinuclear Gold Complexes. X-ray Structures of $[Au_2(3,4-S_2C_6H_3CH_3)(PPh_3)_2]$, $[Au_2(1,3-S_2C_6H_3CH_3)(PPh_3)_2]$, $[Au_3(3,4-S_2C_6H_3CH_3)(PPh_3)_3]ClO_4$ and $[Au(PPh_2Me)_2[Au(3,4-S_2C_6H_3CH_3)]]$. *Inorg. Chem.* **33**, 3932–3938 (1994).
 29. Ehlich, H., Schier, A. & Schmidbaur, H. New pathways to compact tetragold(I) bis(phenylene-1,2-dithiolate) complexes with tertiary phosphine

- and isonitrile ligands. *Organometallics* **21**, 2400–2406 (2002).
30. Aux, I., Khan, N. I., Wang, S. & Fackler, J. P. Synthesis and Structural Characterization of $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Au}_2(\text{-MNT})_2]$ (i-MNT = 1,1-Dicyanoethylene-2,2-dithiolate) and Its Oxidative-Addition Products $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Au}_2(\text{i-MNT})_2\text{Cl}_2]$, $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Au}_2(\text{i-MNT})_2\text{Br}_2]$, and $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Au}(\text{i-MNT})_2]$. Spectral Studies of the Dis. *Inorg. Chem.* **2**, 3579–3588 (1989).
 31. Bratsch, S. G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1–21 (1989).
 32. Henry H. Murray, John P. Fackler, Jr., Leigh C. Porter, and A. M. M. The Reactivity of $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2$ with CCl_4 . The Oxidative Addition of CCl_4 to a Dimeric Gold Ylide Complex to give AuI and AuIII CCl_3 Adducts. The X-Ray Crystal Structure of $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2\text{Cl}_2$, $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2](\text{CCl}_3)\text{Cl}$, and $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2(\text{CCl}_3)\text{Cl}$. *J. Chem. Soc.* **512**, 175–181 (1996).
 33. H. H. MURRAY, JOHN P. FACKLER, Jr., ANTHONY M. MAZANY, LEIGH C. PORTER, J. S. and L. R. F. Synthesis and X-ray Crystallographic Characterization of the Gold(II) Ylide Dimers $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_3]_2(\text{CH}_2\text{CN})\text{Br}$ and $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2(\text{CH}_2\text{C}(0)\text{Ph})\text{Br}$. Unusually Stable Functionalized Alkyl Halide Adducts. *Inorganica Chim. Acta* **114**, 171–178 (1986).
 34. Gammons, C. H., Yu, Y. & Williams-Jones, A. E. The Disproportionation of Gold(I) Chloride Complexes at 25 to 200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1971–1983 (1997).
 35. Kumar, M., Jasinski, J., Hammond, G. B. & Xu, B. Alkyne/alkene/allene-induced disproportionation of cationic gold(i) catalyst. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 3113–3119 (2014).
 36. Wang, W., Hammond, G. B. & Xu, B. Ligand effects and ligand design in homogeneous gold(I) catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 5697–5705 (2012).
 37. Rana, B. K. *et al.* Novel gold(I)- and gold(III)-N-heterocyclic carbene

- complexes: Synthesis and evaluation of their anticancer properties. *Organometallics* **33**, 2544–2548 (2014).
38. Nandy, A. *et al.* Synthesis of gold(III) ← gold(I)-NHC through disproportionation: The role of gold(I)-NHC in the induction of apoptosis in HepG2 cells. *New J. Chem.* **40**, 6289–6298 (2016).
 39. Machata, P. *et al.* Redox reactions of nickel, copper, and cobalt complexes with ‘noninnocent’ dithiolate ligands: Combined in situ spectroelectrochemical and theoretical study. *Organometallics* **33**, 4846–4859 (2014).
 40. Ray, K., DeBeer George, S., Solomon, E. I., Wieghardt, K. & Neese, F. Description of the ground-state covalencies of the bis(dithiolato) transition-metal Complexes from X-ray absorption spectroscopy and time-dependent density-functional calculations. *Chem. - A Eur. J.* **13**, 2783–2797 (2007).
 41. Chen, Y., Zhang, L., Qin, Y. & Chen, Z. Heterovalent Au III – M I (M) (Cu , Ag , Au) Complexes Derived from Incorporation of [Au(tdt)2] = (tdt) Toluene-3 , 4-dithiolate) with [M2(dppm)2]2+ (dppm) Bis (diphenylphosphino)methane). *Society* **44**, 6456–6462 (2005).
 42. Witte, J. Crystal Structures of 1,2-Benzenedithiolato-bis[triphenylphosphinegold(I)] and Bis(triethylphosphine)gold(I) Bis(1,2-benzenedithiolato)gold(III). *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **5**, 1341–1346 (1969).
 43. Uson, R., Laguna, A. & Laguna, M. (Tetrahydrothiophene) Gold (I) or Gold (III) Complexes. *Inorg. Synth.* **6**, 85–91 (1989).
 44. Peach, M. E. Some reactions of pentafluorothiophenol. Preparation of some pentafluoro-phenylthio metal derivatives. *Can. J. Chem.* **46**, 2699–2706 (1968).
 45. Charles A. Parish, R. V. (Dick)Randall and P. D. Gold(I) Complexes of

- Unidentate and Bidentate Phosphorus-, Arsenic-, Antimony-, and Sulphur-donor Ligands. *J. Chem. Soc. Dalt.* 1730–1735 (1979).
46. Dávila, R. M., Staples, R. J. & Fackler Jnr, J. P. Bis(triethylphosphine)gold(I) bis(1,2-benzenedithiolato-S,S')gold(III), $[\text{Au}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2][\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **50**, 1898–1900 (1994).
 47. Sredojević, D., Bogdanović, G. A., Tomić, Z. D. & Zarić, S. D. Stacking vs. CH- π interactions between chelate and aryl rings in crystal structures of square-planar transition metal complexes. *CrystEngComm* **9**, 793–798 (2007).
 48. Nishio, M. The CH/ π hydrogen bond: Implication in chemistry. *J. Mol. Struct.* **1018**, 2–7 (2012).
 49. Meyer, E. A., Castellano, R. K. & Diederich, F. *Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. Angewandte Chemie - International Edition* **42**, (2003).
 50. Kuan, F. S., Yei Ho, S., Tadbuppa, P. P. & Tiekink, E. R. T. Electronic and steric control over Au...Au, C–H...O and C–H... π interactions in the crystal structures of mononuclear triarylphosphinegold(i) carbonimidothioates: $\text{R}_3\text{PAu}[\text{SC}(\text{OMe})=\text{NR}']$ for R = Ph, o-tol, m-tol or p-tol, and R' = Ph, o-tol, m-tol, p-tol or C₆H₄NO₂-. *CrystEngComm* **10**, 548 (2008).
 51. Alshahateet, S. F., Bhadbhade, M. M., Bishop, R. & Scudder, M. L. Different solvents yield alternative crystal forms through aromatic, halogen bonding and hydrogen bonding competition. *CrystEngComm* **17**, 877–888 (2015).
 52. Wheeler, S. E. & Houk, K. N. Are anion/ π interactions actually a case of simple charge-dipole interactions? *J. Phys. Chem. A* **114**, 8658–8664 (2010).
 53. Bakar, M. A., Sugiuchi, M., Iwasaki, M., Shichibu, Y. & Konishi, K. Hydrogen bonds to Au atoms in coordinated gold clusters. *Nat. Commun.* **8**, 2–8 (2017).

54. Kraus, F., Schmidbaur, H. & Al-Juaid, S. S. Tracing hydrogen bonding Au...H-C at gold atoms: A case study. *Inorg. Chem.* **52**, 9669–9674 (2013).
55. Tong, J., Liu, S., Zhang, S. & Li, S. Z. Prediction of ³¹P nuclear magnetic resonance chemical shifts for phosphines. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **67**, 837–846 (2007).
56. Bardají, M. & Laguna, A. Gold Chemistry: The Auophilic Attraction. *J. Chem. Educ.* **76**, 201 (1999).
57. Bondi, A. Van der waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451 (1964).
58. Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories. *Dalt. Trans.* **42**, 8617 (2013).
59. 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.* **2**, (2018).