



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Síntesis de nuevos compuestos de coordinación de oro(I)
con 1,1,1-tris(difenilfosfino)-metano**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Kristopher Manuel Hess Frieling

Dr. Hugo Torrens Miquel
Laboratorio 209
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de química
Universidad Nacional Autónoma de México

Ciudad de México diciembre 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Introducción:

Compuestos de coordinación de Au(I)

El ion Au^+ , dicoordinado, forma comúnmente compuestos con una geometría lineal. A pesar de formar compuestos de solo 14 electrones, estas especies son, generalmente, estables. De acuerdo con la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson, se espera que los centros metálicos de Au(I) blandos se enlacen débilmente con bases de Lewis duras como son las aminas, piridinas, los alcóxidos y los carboxilatos; y forman compuestos estables con ligandos blandos donadores por P y S, como son los tioalatos, carbenos, isonitrilos y las fosfinas.¹⁻³ A partir de este tipo de ligandos, se han sintetizado una variedad de compuestos que presentan propiedades catalíticas, farmacológicas y sensorias.

Entre las reacciones más importantes en las que el oro juega el papel de catalizador, se encuentra la adición nucleofílica a enlaces múltiples C-C. Comúnmente, el oro interactúa con el sistema π del sustrato para formar un intermediario, como se muestra en la figura 1 en el paso 1⁴.

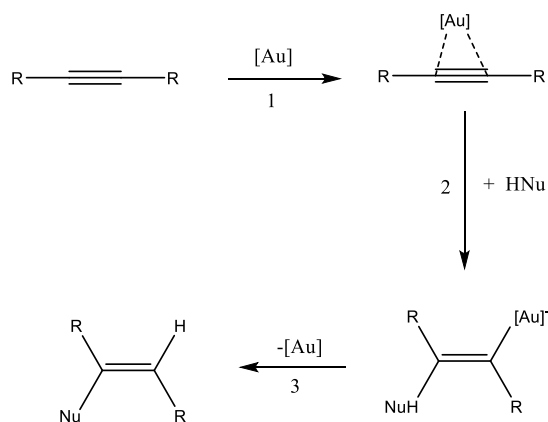


Figura 1. Esquema de reacción para la catálisis de adición nucleofílica a múltiples enlaces C-C

Hoy en día, se utilizan compuestos de Au(I) en catálisis de adiciones intramoleculares con grupos alílicos, activación de grupos carbonilo y alcoholes y condensación de aminas, alcoholes y tioles.^{4,5}

En química supramolecular, los compuestos de Au(I) son de gran interés debido a sus propiedades ópticas y la posibilidad de sintetizar bloques de construcción variados¹.

Desde un punto de vista estructural, el ángulo lineal que forman los compuestos de L-Au(I)-L en combinación con ligandos rígidos, permite realizar la síntesis de compuestos oligoméricos o poliméricos inorgánicos. Ello, a la vez, permite tener una serie de estructuras supramoleculares variadas.

Se ha reportado luminiscencia en diversas sales de Au(I) debido a transiciones metal-metal o metal-ligante, y esta emisión se ha visto intensificada por las interacciones aurofílicas. Otra cualidad que suelen poseer algunos de estos compuestos de Au(I) es que son solubles en agua y biocompatibles. Por lo mismo, son excelentes sensores, ya sea para aniones o

cationes, ya que se puede medir la interacción del compuesto con el anión/catión a través de un cambio de emisión al irradiarlo con luz UV/VIS.^{1,6}

Se ha informado que en dichos compuestos existe el fenómeno de "Switch on/off". Este fenómeno sucede cuando hay cierta afinidad de un sustrato con alguno de los ligantes. Al interactuar este sustrato, la molécula se reacomoda y los centros metálicos de Au(I) se acercan lo suficiente para tener una interacción aurofílica, produciendo así luminiscencia. Este tipo de sistemas pueden ser utilizados como sensores químicos. Si se controla la formación de una interacción aurofílica, se pueden sintetizar una variedad de moléculas sensoras flexibles, ya sea de cationes metálicos o sustratos orgánicos. En la figura 2, se muestra un esquema de como la interacción de $[(\text{PhP})\text{Au}\{\text{C}=\text{CC}(\text{=CH}_2)\text{Me}\}]^7$ con un ion metálico (Cu^+ o Ag^+) puede favorecer las interacciones aurofílicas. Este trabajo fue desarrollado por Keith Man-Chung Wong y Vivian Wing-Wah Yam⁸⁻¹⁰.

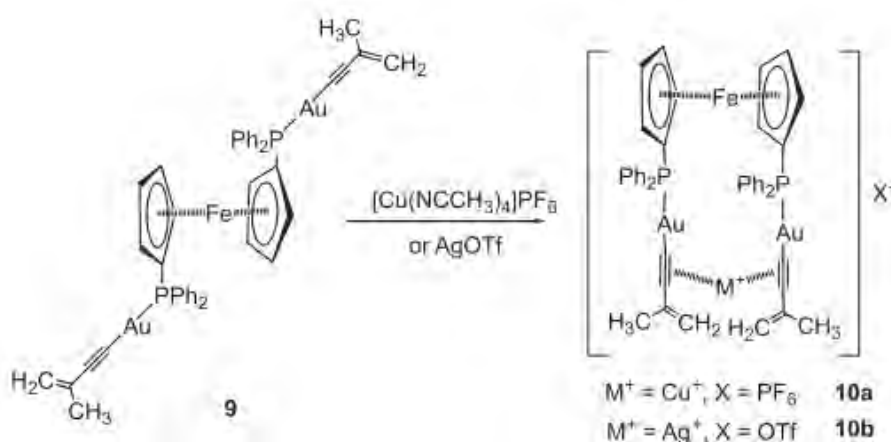


Figura 2. Esquema de interacción de un donador π a un ion metálico en un compuesto de Au(I)⁷

Tomando en cuenta la variedad de los ligantes que se pueden usar, varios grupos de trabajo alrededor del mundo buscan sintetizar bloques de construcción y de allí, por medio de auto ensamblaje e interacciones intramoleculares, construir arquitecturas moleculares más complicadas como es la síntesis de MOF y cajas de oro.^{1,11} Este tipo de estructuras han tenido interés debido a su capacidad de capturar moléculas y llevar a cabo procesos catalíticos de forma más eficiente, a su vez se ha estudiado que este tipo de compuestos 3D tienden a modificar sus propiedades ópticas al introducir un sustrato.

Metalofilia

Richard J. Puddephatt, en su trabajo, presenta por primera vez las interacciones aurofílicas en 1978.¹⁰ Richard J. Puddephatt señala que existen varias estructuras de compuestos de oro que no se podían explicar, en esa época, por reglas de valencia convencionales.

Schmidbaur, en 1985, describe y nombra una interacción Au-Au después de sintetizar una gran serie de compuestos de coordinación de Au(I) y caracterizarlos. Todos estos

compuestos mostraban tener el mismo comportamiento, una interacción entre dos o más átomos de oro.¹⁰ A esta interacción se le conoce como “aurofilia” cuando se presenta entre núcleos de Au(I) o Au(III). La aurofilia se define como la tendencia de los núcleos de oro a interactuar a distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals (alrededor de los 3.0 Å).¹²

Años más tarde se demuestra que este tipo de interacciones se dan en compuestos de coordinación de metales con configuración d^8 o d^{10} . Entre las interacciones más estudiadas, se encuentran las observadas en compuestos de Pt(II), Au(I) y Au(III). Esto se debe a que estos compuestos comúnmente presentan luminiscencia intensa que se relaciona con la presencia de estas interacciones. En la química supramolecular se usan dichas interacciones para el autoensamblaje de moléculas.⁶

Aunque los compuestos lineales de Au(I), con configuración de capa cerrada d^{10} , son los que más frecuentemente presentan interacciones aurofílicas, la interacción también se observa en compuestos cuadrados planos cuando los ligandos no son muy voluminosos. En la figura 3, se muestra una interacción aurofílica de dos moléculas planas con un centro metálico de Au(III)¹³.

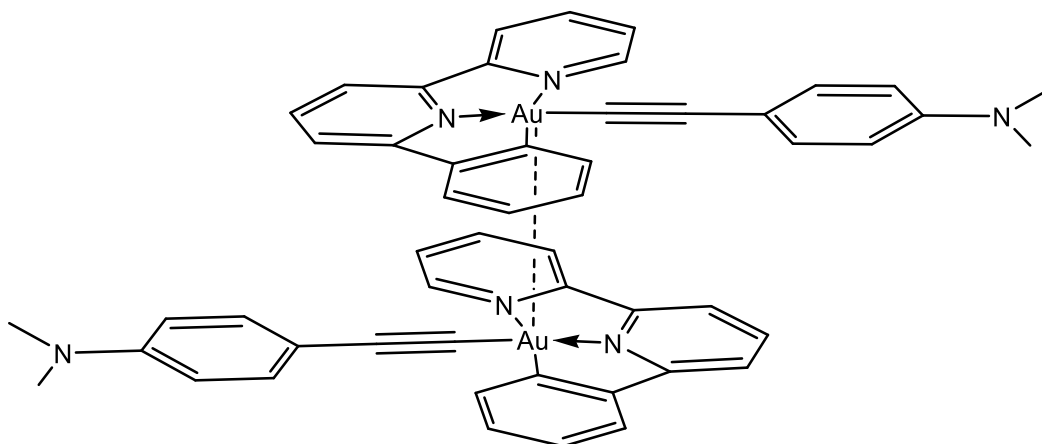


Figura 3. Representación gráfica de interacciones aurofílicas en compuestos de Au(III)

Las interacciones entre los centros de oro pueden ser controladas por la naturaleza de los ligandos unidos a ellos. Existen tres tipos de sistemas que pueden presentar aurofilia: las libres (A), las parcialmente soportadas (B) y las completamente soportadas (C), como se observa en la figura 4.

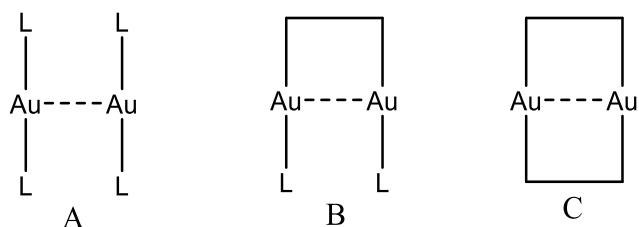


Figura 4. Esquema de posibles sistemas donde se presentan interacciones aurofílicas: las libres (A), las parcialmente soportadas (B) y las completamente soportadas (C)

Se han estudiado diversos sistemas con núcleos de Au(I) mononucleares o dinucleares. Incluso existen sistemas mixtos en los cuales se busca una interacción Au(I)—Ag(I). A pesar de esto, los ligantes tridentados coordinados a Au(I) no han sido estudiados a fondo.^{2,3,8} Desde luego las propiedades de los ligantes pseudohalógenos fluoro azufrados pueden influir en la estructura y en las propiedades electrónicas de los compuestos de coordinación de Au(I).

A pesar de que el flúor es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, existen pocas moléculas fluoradas naturales. La combinación de ligantes fluorados en compuestos de Au(I) permite nuevos métodos de activación y mecanismos de reacción poco comunes.^{5,14,13,15,16}

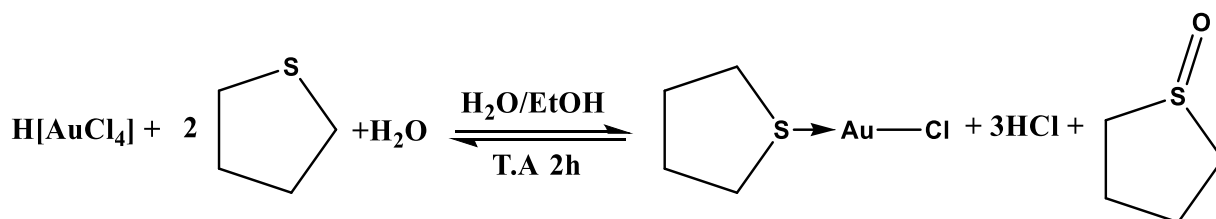
Objetivos:

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de oro(I) con una serie de fluorotiolatos aromáticos y la fosfina, 1,1,1-tris(difenilfosfino)-metano (también conocido como tppm) que cuenta como ligante parcialmente soportado y rígido para acercar los núcleos de Au(I) y estudiar si se presentan las interacciones M-M. A su vez se busca observar como son afectadas las interacciones aurofílicas por ligantes tipo tiolato fluorado. También se busca estudiar las propiedades ópticas y la influencia del grado de fluoración en las moléculas en cuanto a sus propiedades estructurales y físicas.

Metodología

Síntesis de [AuCl(tht)]

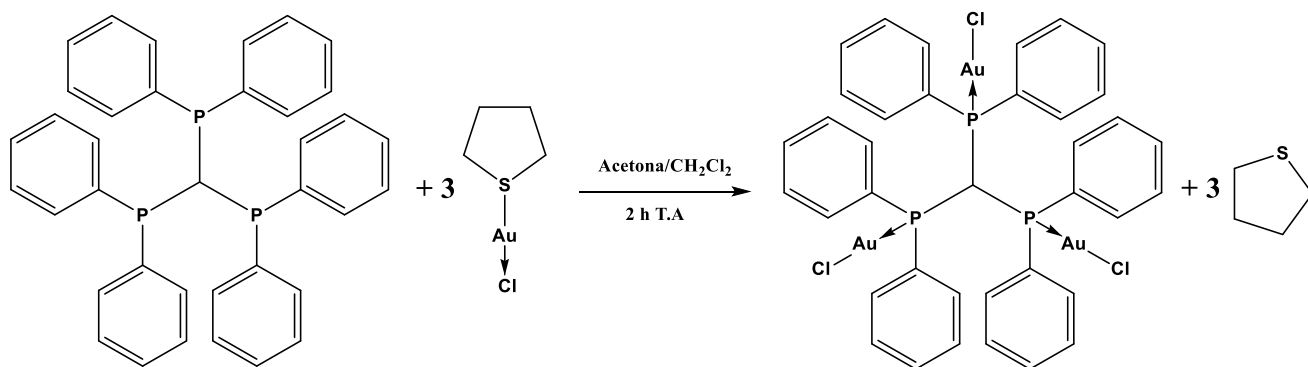
La reacción se realizó de acuerdo con el siguiente esquema:



En 15 mL de H₂O con 15 mL de EtOH, se disolvieron 5.0 g (13.30 mmol) de H[AuCl₄] y se agregó lentamente tetrahidrotiofeno (tht) (2.8 ml, 31.75 mmol). Se observó la formación de un precipitado blanco. Después de dos horas, se filtró el precipitado y se lavó con 3 porciones de etanol frío y se dejó secar al vacío. Rendimientos obtenidos son 89%.¹⁷

Síntesis de [Au₃Cl₃(tppm)]

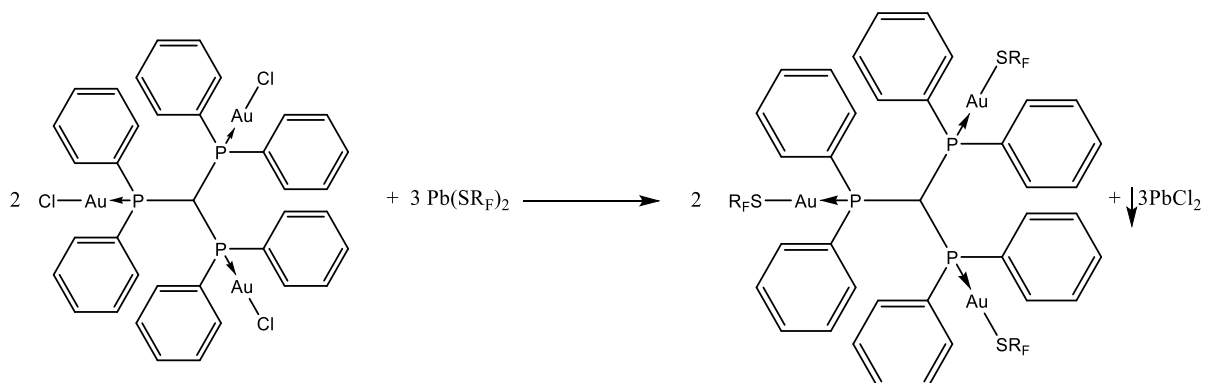
La reacción se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente esquema:



Se disolvió en 15 mL de acetona 0.10 g $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (3.12×10^{-4} mol). Se disolvió en 15 mL de acetona tppm 0.059 g (1.04×10^{-4} mol). Ambas disoluciones se mezclan y se deja en agitación por dos horas protegido de la luz, ya que el producto se descompone con ella. Se le evaporó el disolvente y el precipitado formado se secó a vacío y se lavó con dos porciones de acetona fría para finalmente secarlo a vacío otra vez. Rendimiento 80%¹⁸.

Síntesis de $[\text{Au}(\text{SR}_F)(\text{tppm})]$

La reacción se llevó a cabo bajo el siguiente esquema:



Donde $\text{R}_F =$ 1.- C_6F_5 , 2.- C_6HF_4 , 3.- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,5, 4.- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4, 5.- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -3.

Se suspende en 15 mL de CH_2Cl_2 0.13 g del reactivo $[\text{Au}_3\text{Cl}_3(\text{tppm})]$ (1.04×10^{-4} mol) y se agrega gota a gota una disolución de 15 mL del tiolato de plomo en acetona 0.0944, 1.56×10^{-4} mol). Se deja en agitación la suspensión y se protege de la luz por dos horas. Al terminar el tiempo de reacción, se reduce el volumen a 10 mL y se filtra la disolución separando el PbCl_2 . Para obtener el producto final, del filtrado se precipita el producto con un exceso de hexano, así obteniendo un precipitado que se filtra al vacío. El sólido obtenido es de color verde pálido o blanco. Todos los productos se sintetizaron de forma similar. Todos los productos obtenidos son sensibles a la luz y se descomponen pasando de un color verde pálido a amarillo con cristales blancos que son un fragmento el óxido de la fosfina. Los productos $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{tppm})]$ y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_3(\text{tppm})]$ fueron cristalizados por medio de evaporación lenta de CH_2Cl_2 /hexano a 5°C .

Los cristales obtenidos de $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-}4)_3(\text{tppm})]$ y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\text{tppm})]$ se obtuvieron por evaporación lenta de CHCl_3 a 5°C .

Resultados y caracterización

A través del método de síntesis llevado a cabo, se obtuvieron los productos con los rendimientos mostrados en la tabla 1. Todos los compuestos presentados en la tabla son sensibles a la luz ya que se descomponen. Todos los sistemas presentados en este trabajo son parcialmente soportados por la fosfina 1,1,1-tris(difenilfosfino)metano abreviada como tppm. De todos los compuestos se realizaron estudios de espectrometría de masas, pero solo se encuentran fragmentos de las moléculas y no se obtiene suficiente información significativa.

Tabla 1. Rendimientos de los compuestos sintetizados

Fórmula	Rendimiento %	Color
$[\text{Au}_3\text{Cl}_3(\text{tppm})]$	92	Verde
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{tppm})]$	68	Verde pálido
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-}4)_3(\text{tppm})]$	53	Verde pálido
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_3(\text{tppm})]$	60	Verde pálido
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\text{tppm})]$	48	Blanco
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)_3(\text{tppm})]$	69	Verde pálido

Espectroscopia de infrarrojo

Todos los compuestos presentan espectros de IR similares. Por ello, únicamente se presenta el espectro del compuesto $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{HF}_4\text{-}4)_3(\text{tppm})]$. No obstante, también se presenta un comparativo de las vibraciones más significativas en la siguiente tabla:

Tabla 2. Vibraciones representativas obtenidas de los espectros de IR de todos los compuestos

Formula mínima	$\nu\text{-CH-Ar}$ cm^{-1}	$\nu\text{-C=C-Ar}$ cm^{-1}	$\nu\text{-C-F}$ cm^{-1}	$\nu\text{-P-Au}$ cm^{-1}	$\nu\text{-P-C Ar}$ cm^{-1}
$[\text{Au}_3\text{Cl}_3(\text{tppm})]$	3054	1650 1435	----	1025	686 530
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{tppm})]$	3063	1641	1472 1091 9784	1025	684 526
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-}4)_3(\text{tppm})]$	3056	1641 1436	1476 1096	1025	685 525
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_3(\text{tppm})]$	3052	1646 1435	1478 1098 977	1023	686 534

$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\text{tppm})]$	3052	1690	1478	1021	692
		1434	1090		525

En el caso del compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-4})_3(\text{tppm})]$, se identifican las bandas más características en la figura 5.

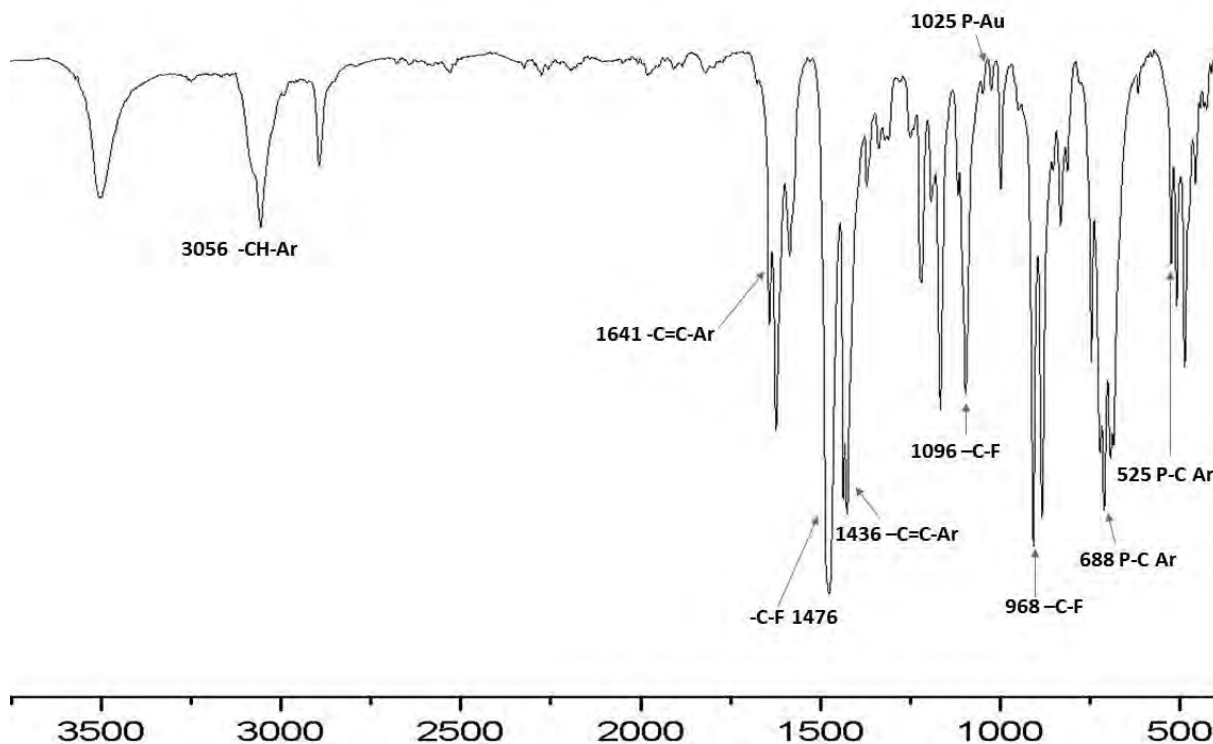


Figura 5. Espectro de IR de $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-4})_3(\text{tppm})]$

Resonancia magnética nuclear

Los compuestos fueron caracterizados por RMN de ^1H , ^{31}P y ^{19}F . Los espectros de ^{31}P y ^{19}F no son de primer orden. Todos los espectros se obtuvieron usando como disolvente CDCl_3 a temperatura ambiente.

Resonancia magnética nuclear de ^1H ,

La tabla 3 nos da como comparativo los desplazamientos químicos de los protones de la fosfina tppm y los protones en los ligantes tiolato fluorado.

Como se puede ver en la tabla 3, el protón que se encuentra en el carbono alifático de la fosfina presenta un cuadruplete debido al acoplamiento con los átomos de fósforo vecinos. A su vez, el protón tiene una constante de acoplamiento de 10 Hz. Esta señal, al coordinar un tiolato fluorado a la molécula, tiende a perder definición.

Tabla 3. Comparación de datos de RMN de ^1H de los compuestos sintetizados

Formula mínima	H-CP ₃ ppm/J _{Hz}	H-orto ppm	H-meta ppm	H-para ppm	H-tiolatos ppm
tppm	4.12 s	7.25 m	7.9 t	7.17m	
[Au ₃ Cl ₃ (tppm)]	6.45q/ 9.97 Hz	7.87 m	7.11m	7.6 m	----
[Au ₃ (SC ₆ F ₅) ₃ (tppm)]	6.55q/9.95 Hz	7.90 m	7.12m	7.51 m	----
[Au ₃ (SC ₆ HF ₄₋₄) ₃ (tppm)]	6.79q/10.19 HZ	7.82 m	7.43m	7.50 m	6.94- 7.49m
[Au ₃ (SC ₆ H ₃ F _{2-3,5}) ₃ (tppm)]	4.21 m	7.69 m	7.33 m	7.52m	6.44- 7.00m
[Au ₃ (SC ₆ H ₃ F _{2-3,4}) ₃ (tppm)]	4.24 m	7.87 m	7.21m	7.52m	6.77- 7.49m
[Au ₃ (SC ₆ H ₄ F-3) ₃ (tppm)]	6.81 m	7.83 m	7.16 m	7.28- 7.51 m	6.77- 6.97 m

Al coordinar el tiolato fluorado a [Au₃Cl₃(tppm)], los protones del ligante tipo tiolato se identifican de 6.44 ppm a 7.49 ppm en todos los compuestos sintetizados. En la tabla 3, se observa que los protones de la fosfina se identifican de manera evidente, a pesar de que pierden multiplicidad debido a que hay más señales gracias a los protones del ligante fluorado. Los datos de los compuestos sintetizados se encuentran en la tabla 3.

A continuación, se describirá el espectro de [Au₃(SC₆HF₄₋₄)₃(tppm)].

En disolución la simetría del compuesto es C₃, esto significa que en los espectros encontraremos las señales de los fenilos equivalentes de la fosfina, la señal del protón sobre el carbono que une los centros de fósforo y el protón del ligante aniónico. En la figura 6, se observa el espectro de [Au₃(SC₆HF₄₋₄)₃(tppm)] de RMN ^1H .

El protón en 6.79 ppm es el protón alifático de la fosfina al solo acoplarse con los fósforos adyacente, se observa que se obtiene un pseudocuatruplete.

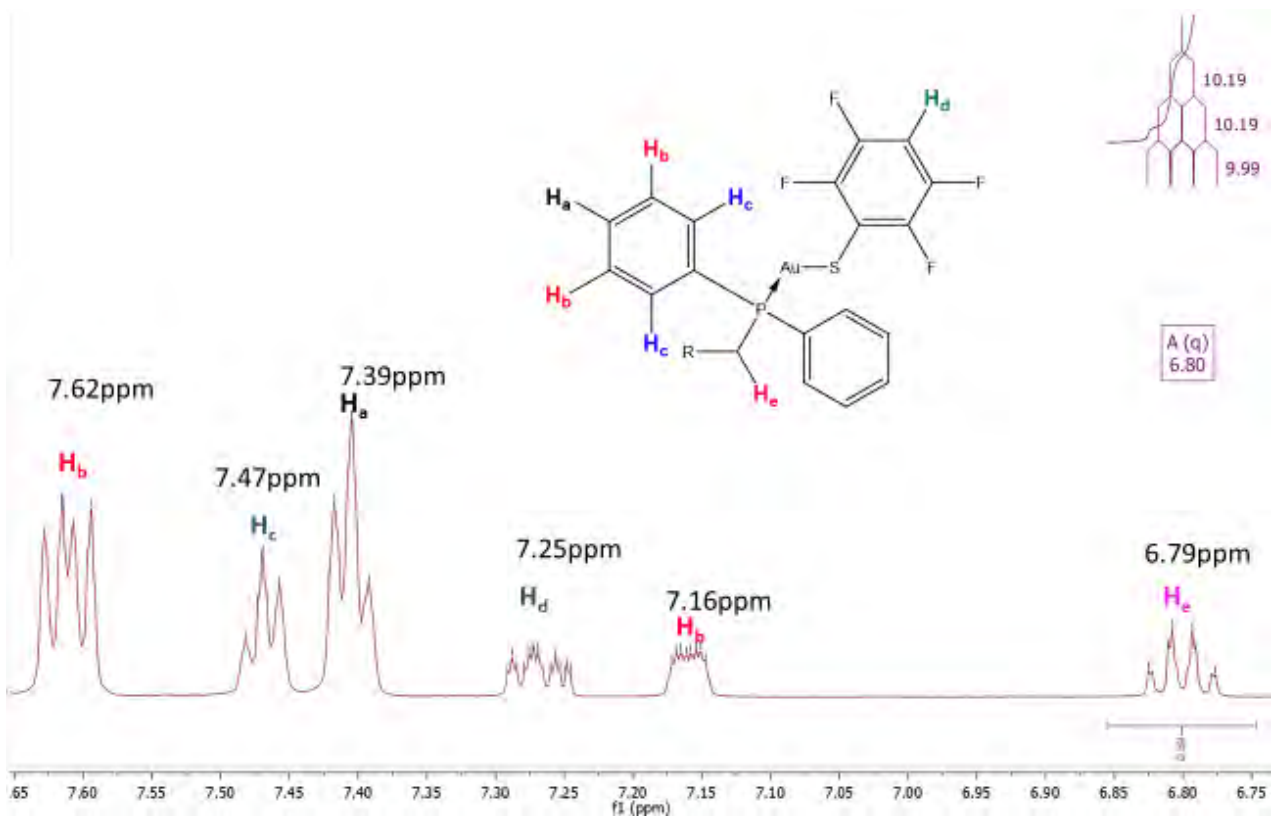


Figura 6. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)_3(\text{tppm})]$

Los protones aromáticos de los fenilos se pueden observar de 7.62 ppm a 7.16 ppm.

Resonancia magnética nuclear de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$

En disolución, los compuestos tienen simetría C_3 en disolución debido a que solo se encuentra una señal como singulete (figura 7). A continuación, se presenta un espectro comparativo de las señales. No existe una correlación entre el grado de fluoración del ligante tipo tiolato y el desplazamiento químico en el espectro de ^{31}P .

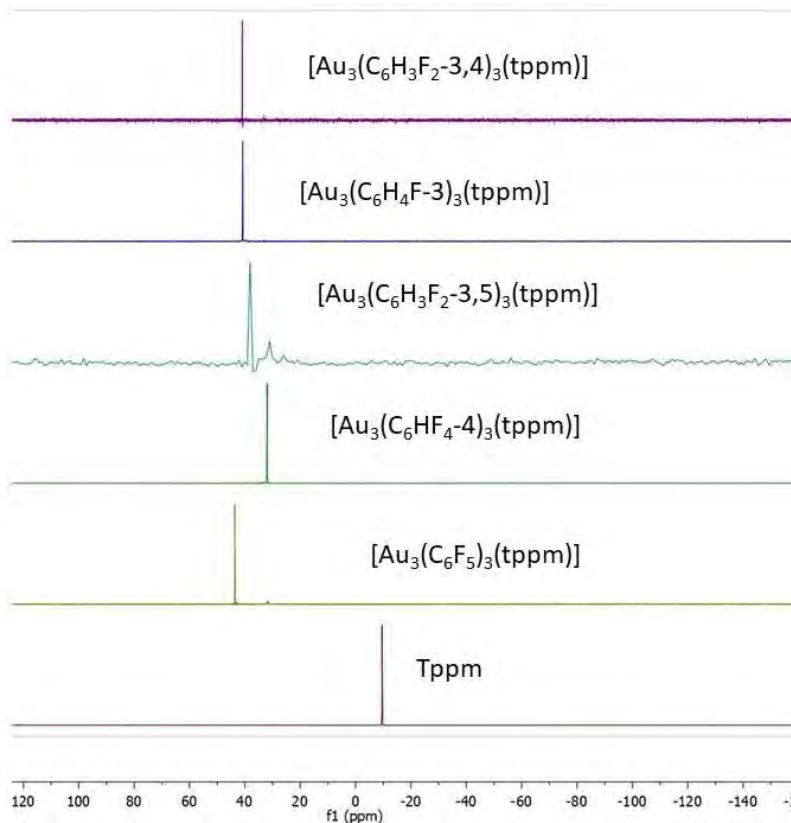


Figura 7. Comparación de los espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de todos los compuestos obtenidos

En comparación con la materia prima tppm, se observa que, en el fragmento Au-SRF, existe un desplazamiento a mayores ppm. Ello indica una desprotección del centro de fósforo a causa de la extracción de densidad electrónica por parte del ligante tiolato.

Tabla 4. Comparación de datos de RMN de ^{31}P de los compuestos sintetizados

Formula mínima	ppm
tppm	-9.58
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{tppm})]$	43.59
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)_3(\text{tppm})]$	31.90
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_3(\text{tppm})]$	38.06
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_3(\text{tppm})]$	40.85
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}-3)_3(\text{tppm})]$	40.38

Resonancia magnética nuclear de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$

Debido a la simetría en los ligantes aniónicos en los compuestos $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{tppm})]$, $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4-4)_3(\text{tppm})]$ y $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,5)_3(\text{tppm})]$, se observa un número reducido de señales como se puede ver en la siguiente figura:

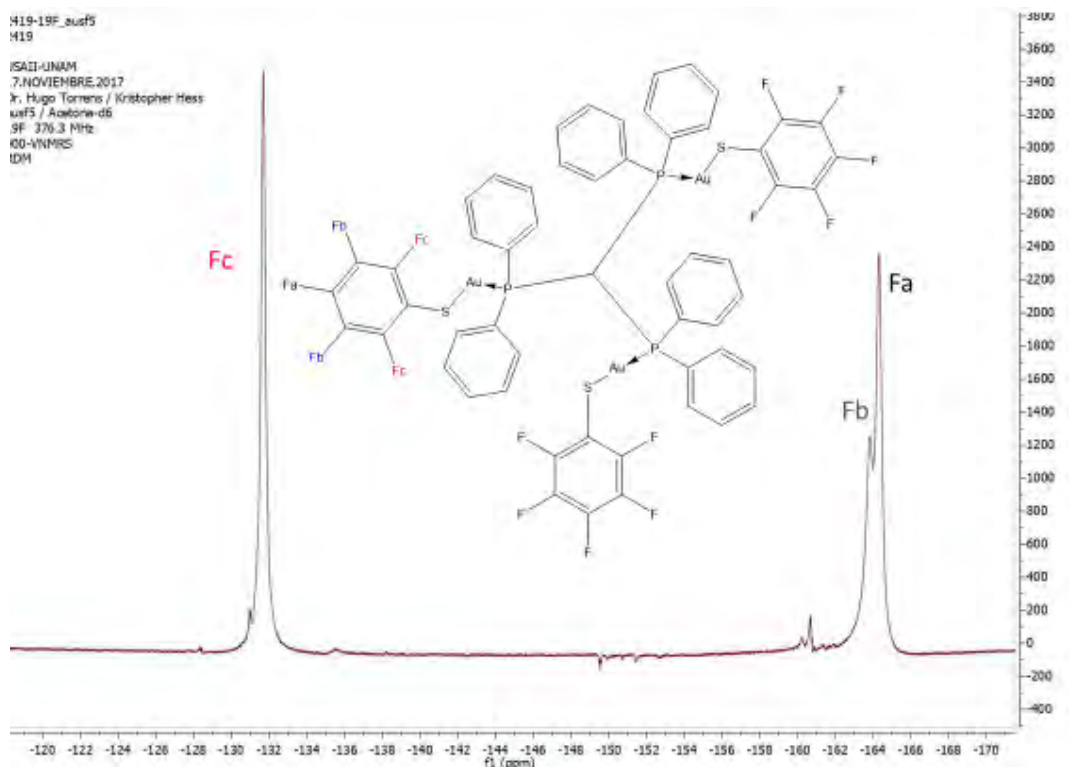


Figura 8. Espectro de RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{tppm})]$ con las señales asignadas a los átomos de flúor en el ligante aniónico

En la tabla 5, se comparan las señales de esta resonancia entre los diversos compuestos. Gracias a la cantidad de señales obtenidas, la simetría en disolución es C_3 .

Tabla 5. Comparación de datos de RMN de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos sintetizados

Formula	Orto-ppm	Meta-ppm	Para-ppm
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{F}_5)_3(\text{tppm})]$	-131.59	-163.80	-164.32
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{HF}_4\text{-}4)_3(\text{tppm})]$	-132.73	-140.00	
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_3(\text{tppm})]$	-----	-107.54	-----
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\text{tppm})]$		-139.31	-146.18
$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)_3(\text{tppm})]$		-120.96	

Difracción de Rayos X (Monocristal)

En los cristales obtenidos, la mayor distancia Au-Au es de 3.2897 Å, por lo tanto, todos los compuestos obtenidos presentan interacciones aurofílicas ya que cumplen con las condiciones para presentar una interacción aurofílica.

En sólido los compuestos son de baja simetría mientras que en disolución tienen una simetría tipo C_3 .

Entre los átomos de Au(I), se observa que se forman triángulos. Se observa un poro en el empaquetamiento cristalino. Las interacciones principales que predominan son interacción S...H.

La estructura de “tripie” es impuesta por el ligante fosfina ya que es un sistema parcialmente soportado, así acercando los centros de Au(I) a distancias menores de la suma de radios de Van der Waals del oro.

Los hidrógenos se omiten de todas las estructuras para tener mayor claridad de cada una de las estructuras obtenidas.

[Au₃(SC₆F₅)₃(tppm)] · H₂O

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos x de monocristal

[Au₃(SC₆F₅)₃(tppm)] · H₂O (figura 9). Los cristales se obtuvieron de evaporación lenta de CH₂Cl₂/ hexano a 5°C.

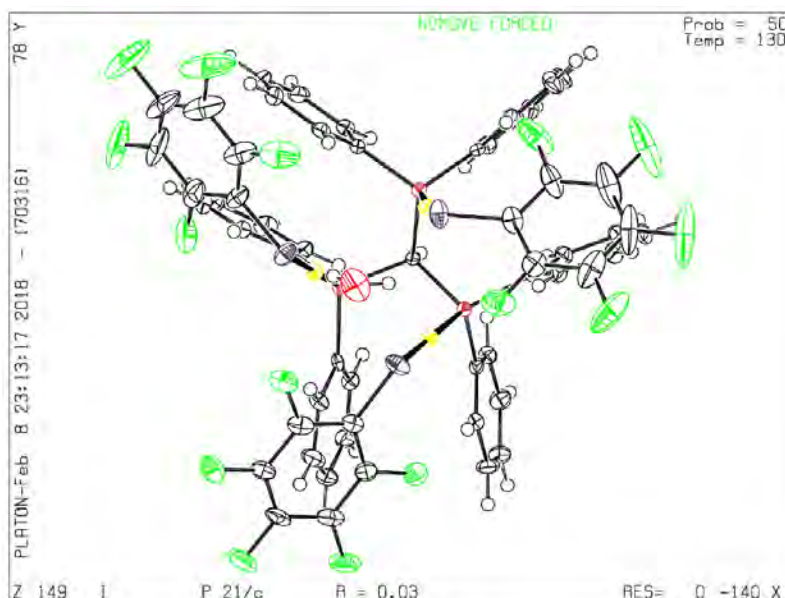


Figura 9. Representación ORTEP cristalina de [Au₃(SC₆F₅)₃(tppm)] · H₂O

Los ángulos y distancias de enlace más importantes del compuesto se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 6. Ángulos y distancias representativas de [Au₃(SC₆F₅)₃(tppm)] · H₂O

Distancia	[Au ₃ (SC ₆ F ₅) ₃ (tppm)] · H ₂ O	Ángulo	[Au ₃ (SC ₆ F ₅) ₃ (tppm)]
Au1-P1	2.2680(11) Å	Au1-Au2-Au3	59.477(7)°
Au2-P2	2.2703(11) Å	Au1-Au3-Au2	59.909(7)°
Au3-P3	2.2704(11) Å	Au1-Au3-Au2	60.614(7)°
Au1-S1	2.3014(12) Å	C1-S1-Au1	106.46(15)°
Au2-S2	2.3070(12) Å	C2-S2-Au2	106.02(15)°
Au3-S3	2.3089(12) Å	C3-S3-Au3	105.10(15)°

S1-C1	1.760(5) Å	P1-Au1-S1	176.94(5)°
S2-C2	1.759(5) Å	P2-Au2-S2	176.67(5)°
S3-C3	1.757(5) Å	P3-Au3-S3	174.03(5)°
Au1-Au2	3.1178(3) Å		
Au2-Au3	3.1398(3) Å		
Au1-Au3	3.1041(3) Å		

Las interacciones aurofílicas del compuesto se encuentran en el intervalo de 3.1041 Å a 3.1398 Å, y son dirigidas por el impedimento estérico generado por los fenilos de la fosfina y las interacciones intermoleculares.

Se puede observar que el arreglo de la molécula en sólido tiene forma de “hélice” donde el ligante tiolato se encuentra de forma alternada. Los átomos de azufre interactúan de manera significativa con puentes de hidrógeno con la molécula de agua que se encuentra en el cristal, proveniente de humedad en los disolventes o la humedad del refrigerador al cristalizar el compuesto.

Se observa que la estructura en el cristal no tiene una simetría C_3 . Al comparar los ángulos P-Au-S se observa que el ángulo P3-Au3-S3 se encuentra más cerrado que los demás.

En la figura 10, se muestra el ordenamiento de las moléculas en el cristal de modo escalonado sobre el plano ab . Sobre el plano horizontal (plano bc) se ve cómo se alterna la molécula. Lo mismo se aprecia sobre el plano vertical. Esto se debe a que los fenilos de la fosfina ocupan mucho espacio estando uno al lado del otro, generando así un gran impedimento estérico.

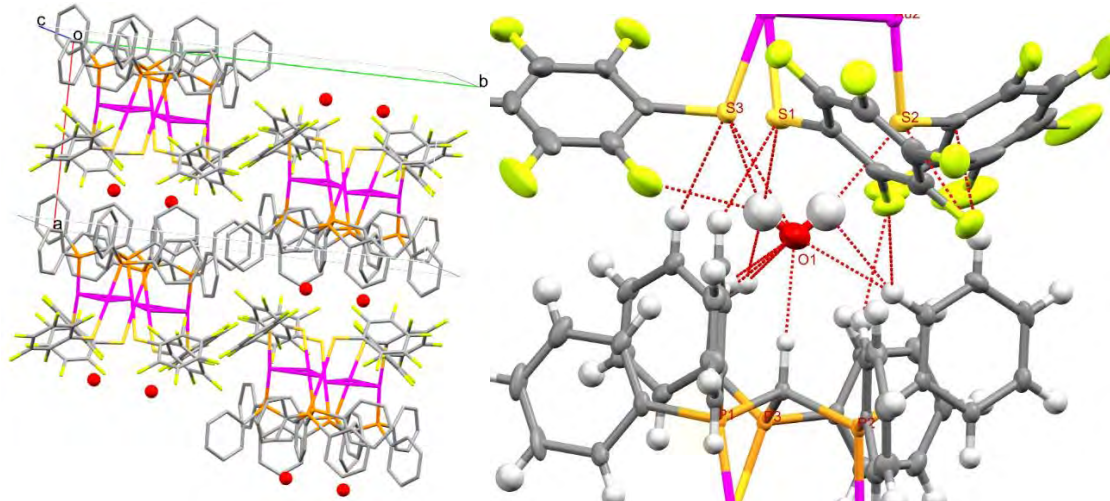


Figura 10 Intercalación de la molécula en el cristal $[Au_3(SC_6F_5)_3(tppm)] \cdot H_2O$ e interacciones intramoleculares.

En los poros del empaquetamiento cristalino, se observa una molécula de agua. El volumen de este poro es de 4.895 Å³. Una de las razones por las que se favorece la entrada de agua en el cristal, a pesar de que se haya cristalizado de cloruro de metileno, son las interacciones

protón azufre entre moléculas vecinas y puentes de hidrógeno (oxígeno del agua-protones de la fosfina) que ayudan a dirigir el empaquetamiento. Estas distancias se encuentran en un intervalo de 2.2486 Å y 2.606 Å. Las distancias del átomo de azufre y del protón de la molécula vecina se encuentra alrededor de 2.934 Å y 2.985 Å, las distancias y omiten en la figura 10 para mayor claridad de la imagen. En la figura 10 se observa que estas interacciones S...H predominan.

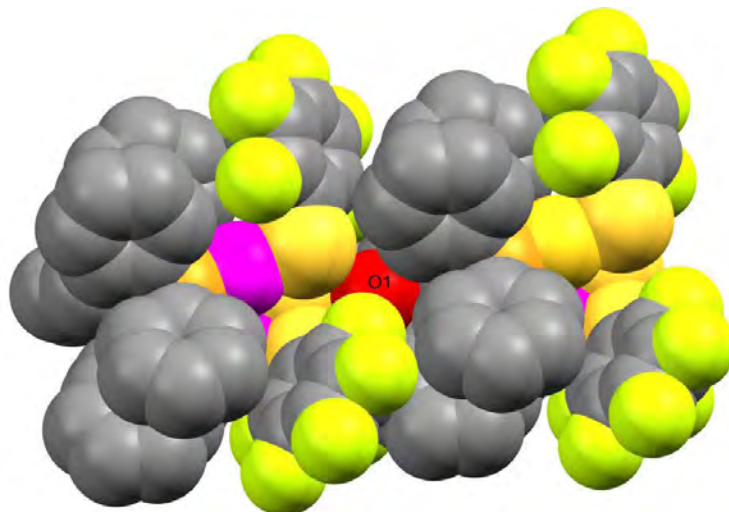


Figura 11. Representación del volumen molecular de $[Au_3(SC_6F_5)_3(tppm)] \cdot H_2O$

Las interacciones S...H y O...H ayudan a mantener las moléculas sobrepuestas en el plano *ab*.

$[Au_3(SC_6HF_4-4)_3(tppm)]$

El compuesto $[Au_3(SC_6HF_4-4)_3(tppm)]$ (figura 12) presenta tres interacciones aurofílicas, las distancias de presentan en la tabla 7. En la tabla 7, se observa que casi todos los ángulos P-Au-S son cuasi lineales; a pesar de esto, el ángulo más cerrado de la molécula es P2-Au2-S2 de 171.11°. En este caso no se encuentra ninguna molécula de disolvente en la estructura cristalina.

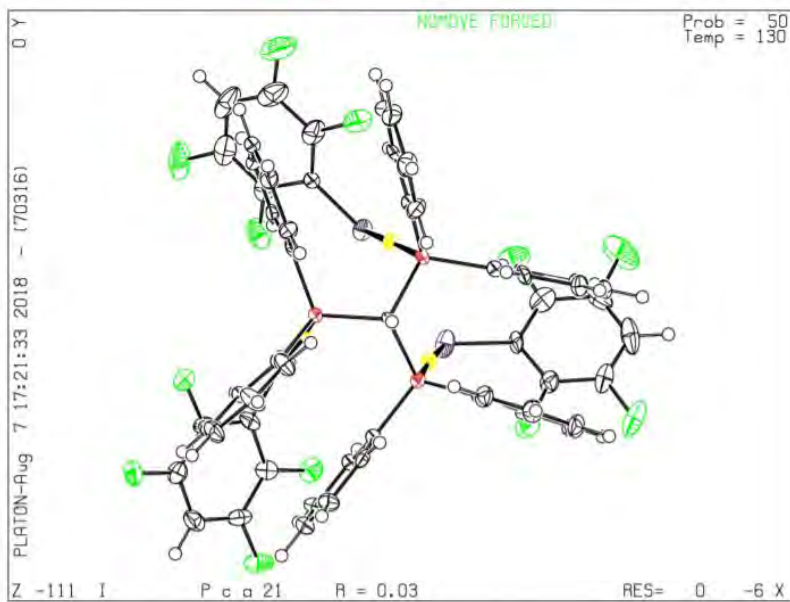


Figura 12. Representación ORTEP cristalina de $[Au_3(SC_6HF_4-4)_3(tppm)]$

No se tiene la simetría esperada C_3 en sólido, debido a que las conformaciones de los fragmentos Au-SRF son distintas. Las distancias P-Au y Au-S son similares o las esperadas para este tipo de compuesto. La fosfina forma una estructura tipo “tripie” con los núcleos de Au(I) y un ligante tiolato en cada pierna.

Los ángulos y distancias de enlace más importantes del compuesto se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 7. Distancias de enlace y ángulos representativos de $[Au_3(SC_6HF_4-4)_3(tppm)]$

Distancia	$[Au_3(SC_6HF_4-4)_3(tppm)]$	Ángulo	$[Au_3(SC_6HF_4-4)_3(tppm)]$
Au1-P1	2.271(2) Å	Au1-Au2-Au3	59.840(12)°
Au2-P2	2.259(2) Å	Au1-Au3-Au2	59.909(7)°
Au3-P3	2.268(2) Å	Au1-Au3-Au2	60.614(7)°
Au1-S1	2.303(2) Å	C1-S1-Au1	107.2(3)°
Au2-S2	2.303(2) Å	C2-S2-Au2	100.1(2)°
Au3-S3	2.311(2) Å	C3-S3-Au3	101.7(3)°
S1-C1	1.750(9) Å	P1-Au1-S1	177.31(8)°
S2-C2	1.768(9) Å	P2-Au2-S2	171.11(9)°
S3-C3	1.762(11) Å	P3-Au3-S3	177.01(9)°
Au1-Au2	3.0847(6) Å		
Au2-Au3	3.1405(5) Å		
Au1-Au3	3.1054(4) Å		

Al igual que $[Au_3(SC_6F_5)_3(tppm)] \cdot H_2O$ se presenta un poro con el volumen de 3.29 Å³, que se puede observar en la figura 13. Las interacciones intramoleculares que dominan son

puentes de hidrógeno-azufre entre los ligantes fluoro azufrados y los protones de las moléculas vecinas.

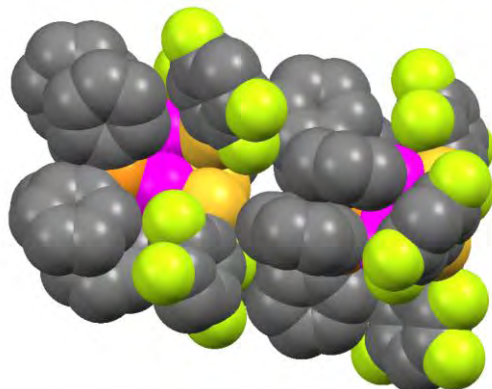


Figura 13. Representación de cómo ocupa el espacio la molécula $[Au_3(SC_6HF_4-4)_3(tppm)]$

El empaquetamiento cristalino de la molécula no es alternado como en $[Au_3(SC_6F_5)_3(tppm)] \cdot H_2O$. En este caso, las moléculas en el empaquetamiento cristalino se encuentran con la misma orientación, que es favorecida por los puentes de azufre.

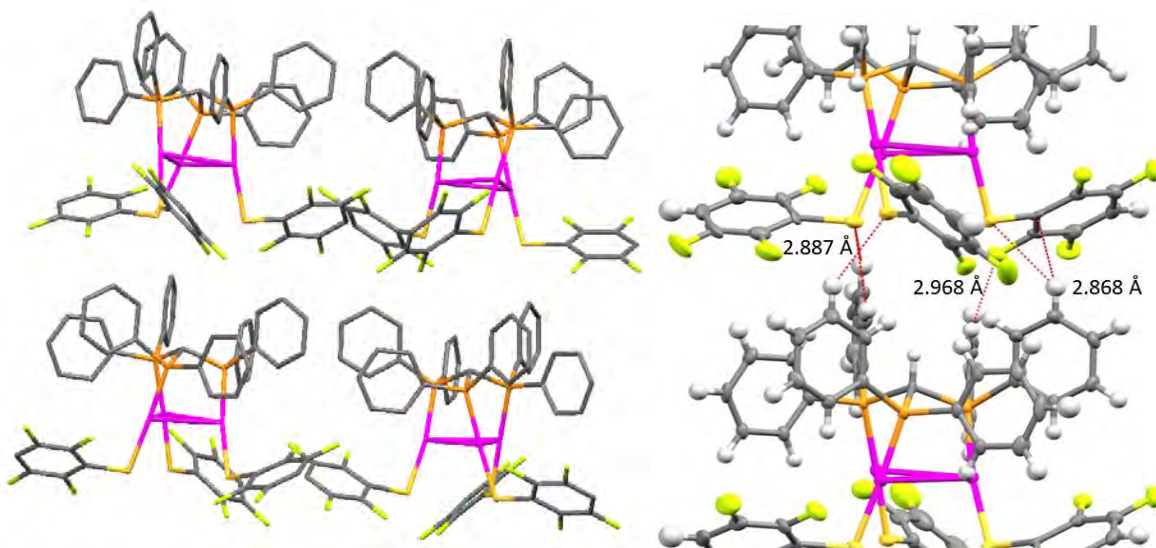


Figura 14. Empaquetamiento cristalino de $[Au_3(SC_6HF_4-4)_3(tppm)]$ e interacciones intramoleculares.

Se presenta en la figura 14 las principales interacciones entre el ligante tiolato y el ligante fosfina. Se observa que cada azufre del ligante tipo tiolato interactúa con un protón de la fosfina vecina lo que dirige el empaquetamiento cristalino y la formación del poro.

$[Au_3(SC_6H_3F_2-3,4)_3(tppm)]$

La molécula $[Au_3(SC_6H_3F_2-3,4)_3(tppm)]$ al igual que los previos compuestos tiene baja simetría, pero aun así mantiene la estructura de "tripie" impuesta por la fosfina. A pesar de que existe una deformación de los ángulos P-Au-S cada centro de Au(I) presenta tres interacciones metalofílicas de diferentes distancias.

Las interacciones aurófilicas que presenta el compuesto son presentadas en la tabla 8.

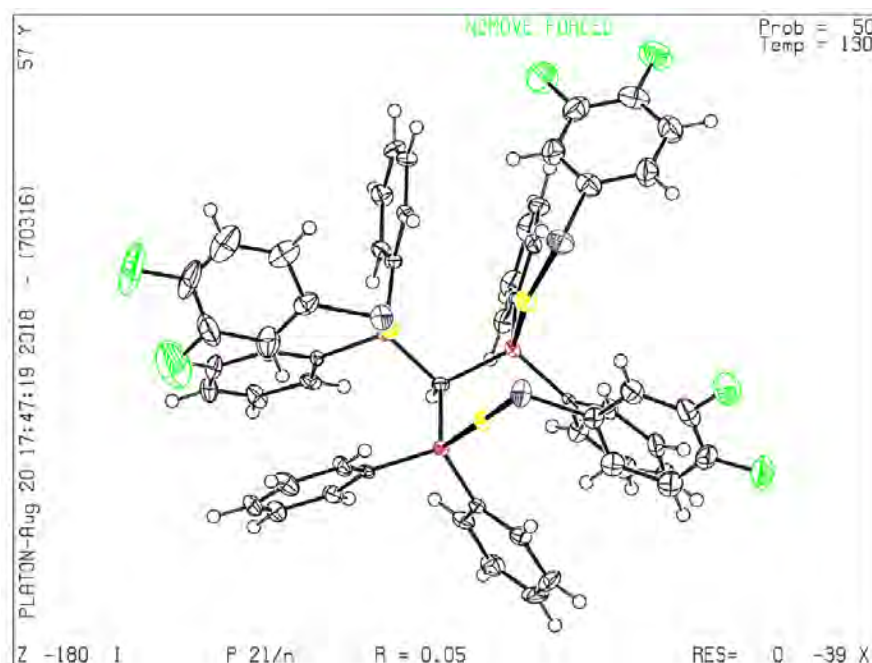


Figura 15. Representación ORTEP cristalina $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\text{tppm})]$

En la siguiente tabla, se presentan los ángulos y distancias representativas del compuesto obtenido:

Tabla 8. Ángulos y distancias de enlace representativas del cristal obtenido

Distancia	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\text{tppm})]$	Ángulo	$[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)_3(\text{tppm})]$
Au1-P1	2.256(2) Å	Au1-Au2-Au3	64.498(13)°
Au2-P2	2.270(2) Å	Au1-Au3-Au2	58.675(11)°
Au3-P3	2.262(2) Å	Au1-Au3-Au2	56.827(12)°
Au1-S1	2.310(2) Å	C1-S1-Au1	95.9(4)°
Au2-S2	2.301(2) Å	C8-S2-Au2	105.2(3)°
Au3-S3	2.310(3) Å	C26-S3-Au3	97.9(4)°
S1-C1	1.768(11) Å	P1-Au1-S1	171.40(9)°
S2-C8	1.771(10) Å	P2-Au2-S2	177.56(9)°
S3-C26	1.800(11) Å	P3-Au3-S3	164.72(10)°
Au1-Au2	3.0499(5) Å		
Au2-Au3	3.1126(5) Å		
Au1-Au3	3.2887(6) Å		

En la tabla anterior se observa que las interacciones metalofílicas no son iguales, aun así, la distancia se mantiene debajo de la suma de los radios de Van der Waals del oro. El ángulo

C1-S1-Au1 y C26-S3-Au3 son más cerrados (menores a 109° de la geometría tetraédrica esperada).

En la figura 16 se presenta el poro que presenta este compuesto. En este caso el volumen del poro es 2.86 \AA^3 .

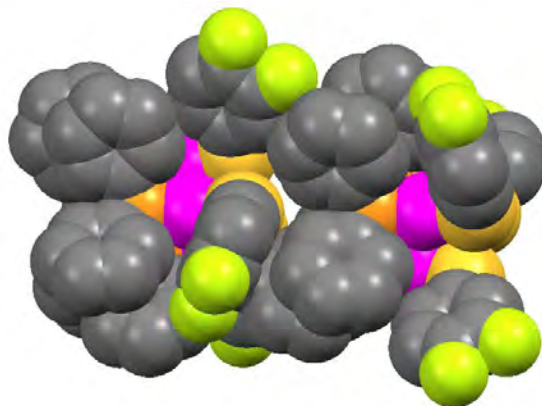


Figura 16. Representación del volumen molecular de $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_3(\text{tppm})]$

En este caso, al estudiar el empaquetamiento cristalino, se observa que encuentran las moléculas alternadas. En la figura 17, es posible observar que el apilamiento está distorsionado. Los ligantes aniónicos no tienen la forma de “hélice” que se espera.

La disposición espacial de los ligantes aniónicos del compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_3(\text{tppm})]$ difiere de las demás estructuras obtenidas. Generalmente, se espera una estructura tipo “hélice” donde los centros de flúor de los ligantes aniónicos se mantienen lo más alejado posible del átomo de azufre debido a la repulsión electrostática entre ambos átomos. No obstante, el compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_3(\text{tppm})]$ presenta dos ligantes aniónicos de la misma disposición espacial y uno se encuentra casi ortogonal al centro de Au(I). Esto se debe a que se observa el ángulo P3-Au3-S3 que está significativamente más cerrado que los demás (ver tabla 8).

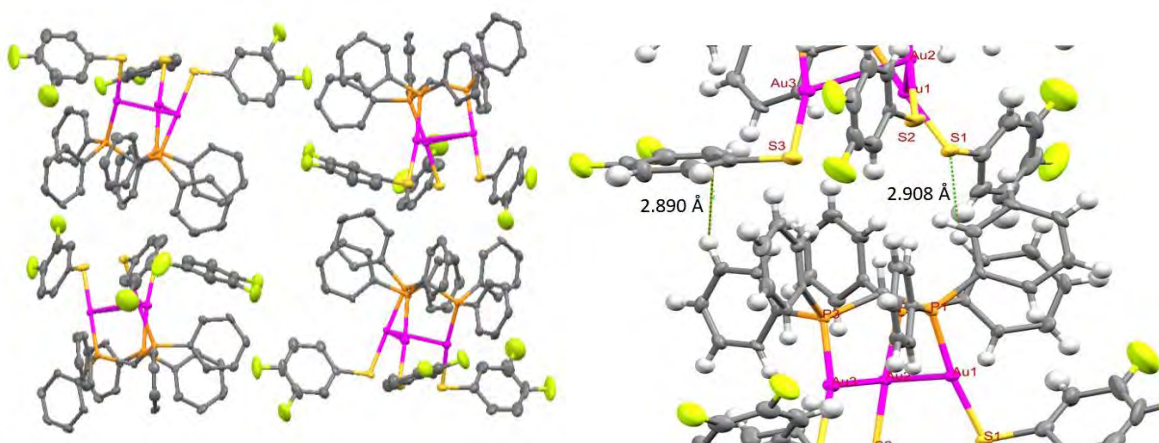


Figura 17. Empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)_3(\text{tppm})]$ e interacciones intramoleculares.

[Au₃(SC₆H₄F-3)₃(tppm)]

Como se ha mencionado en los compuestos previos se tiene un compuesto de baja simetría. Al igual que [Au₃(SC₆H₃F₂-3,4)₃(tppm)], se observa que ya no se presenta la estructura tipo “hélice”. Las distorsiones de los ángulos P-Au-S también se presentan de manera más pronunciada, y como consecuencia se observan tres distancias Au-Au distintas presentadas en la tabla 9. El ligante tipo fosfina impone la estructura de tripie.

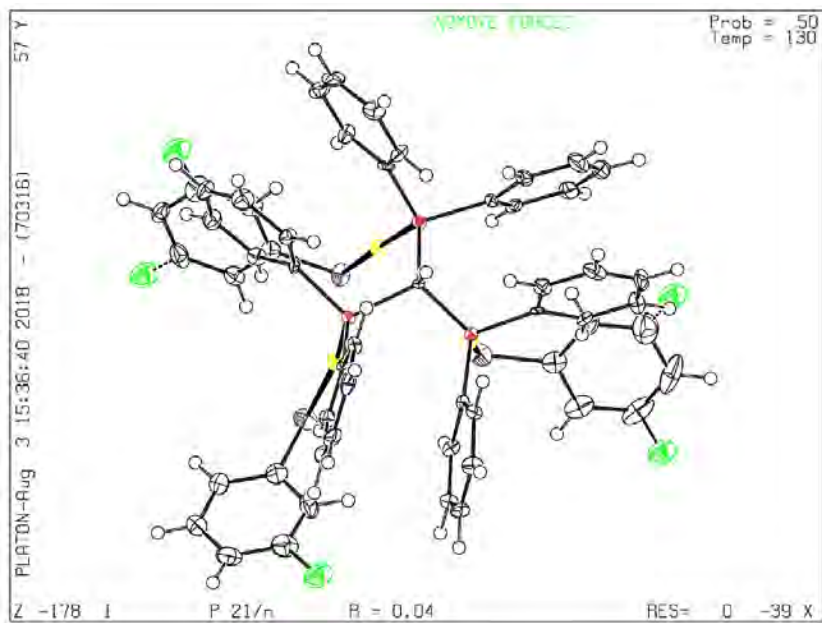


Figura18. Representación ORTEP cristalina de [Au₃(SC₆H₄F-3)₃(tppm)]

Los ángulos y distancias de enlace más importantes del compuesto se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 9. Distancias de enlace y ángulos representativos del compuesto [Au₃(SC₆H₄F-3)₃(tppm)]

Distancia	[Au ₃ (SC ₆ H ₄ F-3) ₃ (tppm)]	Ángulo	[Au ₃ (SC ₆ H ₄ F-3) ₃ (tppm)]
Au1-P1	2.2714(18) Å	Au1-Au2-Au3	58.689(10)°
Au2-P2	2.2587(18) Å	Au1-Au3-Au2	57.266(9)°
Au3-P3	2.2546(19) Å	Au1-Au3-Au2	64.045(10)°
Au1-S1	2.3013(19) Å	C1-S1-Au1	110.6(2)°
Au2-S2	2.309(2) Å	C2-S2-Au2	97.6(3)°
Au3-S3	2.305(2) Å	C3-S3-Au3	97.0(3)°
S1-C1	1.767(8) Å	P1-Au1-S1	177.51(7)°
S2-C2	1.788(9) Å	P2-Au2-S2	165.00(8)°
S3-C3	1.775(9) Å	P3-Au3-S3	170.26(8)°
Au1-Au2	3.0777(4) Å		
Au2-Au3	3.2897(5) Å		
Au1-Au3	3.1258(4) Å		

En el compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\text{tppm})]$, en estado sólido la molécula presenta una estructura inusual. Se observan en los ligandos aniónicos dos posibles posiciones del átomo de flúor, mientras que en F2 solo se tiene una posible posición. Por medio del impedimento estérico por parte de la fosfina, el acomodo del ligante tiolato aleja de manera significativa los centros de Au2 y Au3 ($3.2897(5) \text{ \AA}$). Parte de la tensión que tiene la molécula se refleja en la distorsión de los ángulos P-Au-S que no son los esperados, son menores a 180° .

En el compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\text{tppm})]$, los ángulos Au2-S2-C2 y Au3-S3-C2 pierden la geometría tetraédrica esperada ya que son menores a 109° . Esto se debe a la tensión en la molécula.

Los átomos de F1 y F3 tienen dos posiciones probables (probabilidad de 60/40%).

El empaquetamiento cristalino de esta estructura se presenta en la figura 19. Aquí se observa que existe un desfase sobre el plano *ab* de las moléculas en el cristal.

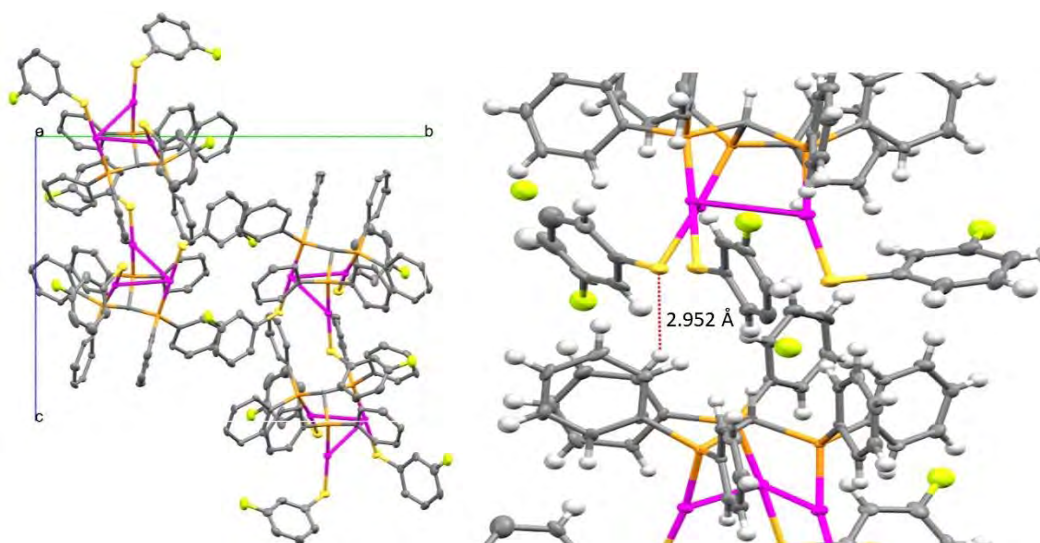


Figura 19. Empaquetamiento cristalino del compuesto $[\text{Au}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_3(\text{tppm})]$ e interacciones intramoleculares.

En el cristal se tiene un poro que se forma por dos moléculas juntas (figura 20). En este caso, el poro tiene un volumen de 2.25 \AA^3 menor a los compuestos previamente presentados. También se observa solo una interacción intermolecular $\text{S}\cdots\text{H}$ ya que la molécula no se encuentra sobre puesta con su vecino sobre el plano *ab*.

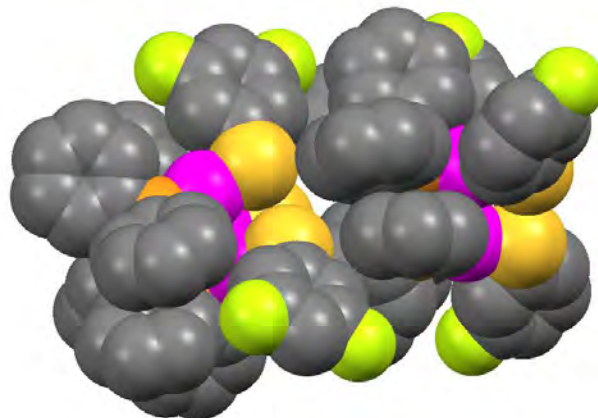


Figura 20. Representación del poro de $[Au_3(SC_6H_4F-3)_3(tppm)]$

Luminiscencia

El ligante fosfina no presenta luminiscencia al igual que los ligantes tiolato empleados. Los espectros de emisión obtenidos de los compuestos sintetizados en este trabajo se presentan en la figura 21. Estos compuestos fueron excitados a 365 nm, el estudio se llevó a cabo en sólido a temperatura ambiente.

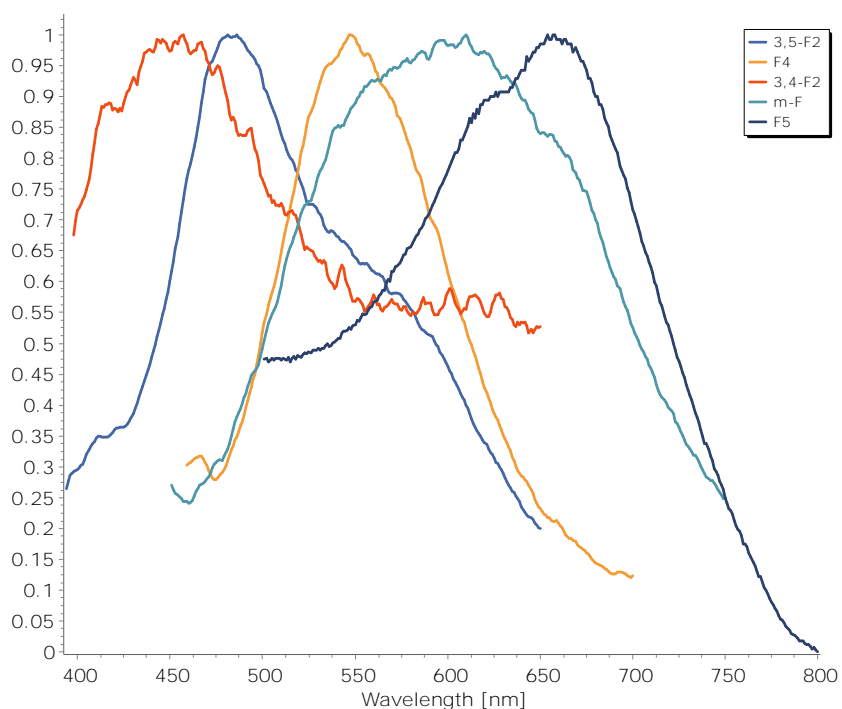


Figura 21 Espectro de emisión de los compuestos sintetizados en este trabajo

Las bandas de emisión en todos los casos son anchas. Esto se debe a que este tipo de compuestos presentan gran variedad de estados energéticos posibles de la diversidad vibracional de los estados basales y excitados y los acoplamientos espín-orbita producto de la presencia del oro. En los compuestos

[Au₃(SC₆F₅)₃(tppm)], [Au₃(SC₆HF₄₋₄)₃(tppm)] y [Au₃(SC₆H₃F_{2-3,5})₃(tppm)] se presenta un hombro en el espectro de emisión, este tipo de comportamiento se debe a que existen excitaciones en una región distinta de la molécula, en cuyo caso puede ser activada de manera independiente o una emisión dual desde los estados singuletes y triplete de energías distintas.

A pesar de que se observan cambios de modificaciones en la longitud de onda de emisión al cambiar el tiolato fluorado en los compuestos, estos no presentan una regularidad en los espectros de emisión.

Análisis de resultados

Del compuesto [Au₃Cl₃(tppm)], se obtuvo la información de la estructura cristalina de la base de datos CCDC, se presentan las distancias y los ángulos más significativos en la siguiente tabla:

Tabla 10. Distancias de enlace del compuesto [Au₃Cl₃(tppm)] obtenido en la base de datos CCDC.

Distancia		Ángulo	
Au-P	2.253 Å	Au-Au-Au	60°
Au-Cl	2.300 Å	P-Au-Cl	172.49°
Au-Au	3.201 Å		

Como se puede observar en las tablas anteriores, las distancias entre los grupos halogenados y tiolato se mantienen similares en el compuesto [Au₃Cl₃(tppm)]. Esto indica que la extracción de densidad electrónica del centro de Au(I) por parte del ligante pseudohalogenado es similar a la del cloro.

El volumen de los poros entre las moléculas del cristal [Au₃Cl₃(tppm)] es de 4.27Å³.

Todos los cristales obtenidos presentan un ángulo significativamente más cerrado de P-Au-S. El ligante fosfina es muy rígido por lo cual éste no tiende a deformarse manteniendo la estructura del “tripie”.

Como se observar en la figura 22, al comparar el grado de fluoración del ligante tiolato y el vacío entre las moléculas se observa como al aumentar el grado de fluoración aumente el espacio vacío entre moléculas.

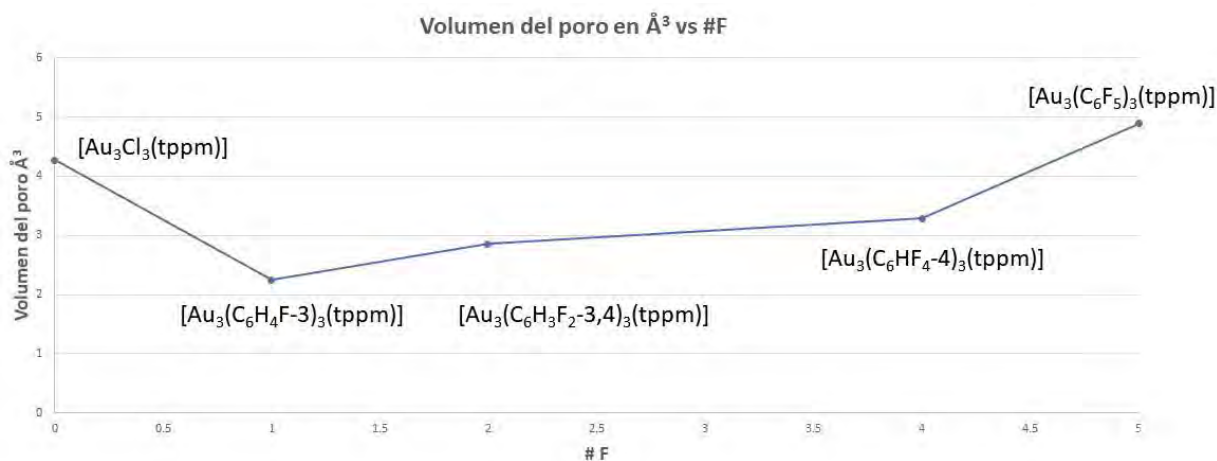


Figura 22 Gráfica comparativa del grado de fluoración del ligante tiolato y volumen de los poros de las moléculas.

Este poro formado va a depender del número de interacciones azufre del ligante tipo tiolato con los protones de ligante tipo fosfina vecino.

Este espacio vacío va también ver afectado por las interacciones intermoleculares de H...F y H...S.

El grado de desorden en el empaquetamiento cristalino de los compuestos con menor fluoración del ligante tipo tiolato es mayor. A su vez esto permite que las moléculas se superpongan de forma más adecuada, favoreciendo interacciones tipo S...H y F...H intermoleculares. Al tener un menor grado de fluoración del ligante tiolato se presenta menos interacciones intermoleculares y no se superponen sobre el plano *ab* con las moléculas contiguas.

Al comparar la emisión de cada uno de los compuestos se observa que el ligante pentafluorado tiene una emisión a menor energía, los ligantes di-fluorados presentan una emisión a mayor energía.

Conclusión

Las distancias aurofílicas de los compuestos cristalizados se encuentran en el intervalo de 3.02 Å y 3.289 Å y se forman debido a la rigidez del ligante tipo fosfina. Gracias al ligante fosfina se tiene un sistema parcialmente soportado que permite que los centros de Au(I) se encuentren a distancias menores a la suma de los radios de Van der Waals y así presentar una interacción M-M.

Cada uno de los centros de Au(I) tiene dos interacciones metalofílicas a pesar de que sean de diferentes longitudes. La longitud es diferente debido a los ángulos de enlace de P-Au-S, que son menores a 180°, no se mantiene la geometría lineal de este fragmento. Entre más cerrado es el ángulo entre P-Au-S, aumenta la distancia de la interacción Au-Au y se cierra los ángulos Au-Au-Au.

El poro de los empaquetamientos cristalinos depende directamente de las interacciones intramoleculares de interacción H···S que se tienen. Mayor sea la cantidad de interacciones H···S del ligante fluorado y los protones de los fenilos de la fosfina, están más asociadas con la molécula vecina así dando mayor volumen del poro.

En cuanto a la luminiscencia, se observó que en general existe un cambio en la energía de las emisiones provocado por el cambio en los ligantes tiolato. Este cambio no es sencillo de explicar, pues pueden influir factores estructurales así como factores electrónicos en la luminiscencia.

Bibliografía:

- (1) Gil-Rubio, J.; Vicente, J. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (1), 32–46.
- (2) Gimeno, C. M. *The Chemistry of Gold*; 2009.
- (3) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1931–1951.
- (4) Joost, M.; Amgoune, A.; Bourissou, D. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (50), 15022–15045.
- (5) Hashmi, A. S. K. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *44*, 143–164.
- (6) Forward, J. M.; Bohmann, D.; Fackler, J. P.; Staples, R. J. *Inorg. Chem* **1995**, *34* (1), 6330–6336.
- (7) Yam, V. W. W.; Cheung, K. L.; Cheng, E. C. C.; Zhu, N.; Cheung, K. K. *Dalt. Trans.* **2003**, No. 9, 1830–1835.
- (8) Yam, V. W.-W.; Au, V. K.-M.; Leung, S. Y.-L. *Chem. Rev.* **2015**, *15*(15):7589-728.
- (9) Shakirova, J. R.; Grachova, E. V.; Gurzhiy, V. V.; Koshevoy, I. O.; Melnikov, A. S.; Sizova, O. V.; Tunik, S. P.; Laguna, A. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (10), 2941.
- (10) Raubenheimer, H. G.; Schmidbaur, H. J. *Chem. Educ.* **2014**, *91*, 12, 2024–2036
- (11) Xiao, H.; Weng, Y.; Wong, W.; Mak, C. W.; Che, C. *Dalt. Trans* **1997**, 221–226.
- (12) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (1), 370–412.
- (13) Javier Miró and Carlos del Pozo C. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 11924–11966.
- (14) Moreno-Alcántar, G.; Romo-Islas, G.; Flores-Álamo, M.; Torrens, H. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 7845–7852
- (15) Shaw, C. *Chem. Rev.* **1999**, No. 1, 2589–2600.
- (16) Saunders, C.; Khaled, M. B.; Weaver, J. D.; Tantillo, D. J. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (6):3220-3225
- (17) Price, G. A.; Brisdon, A. K.; Randall, S.; Lewis, E.; Whittaker, D. M.; Pritchard, R. G.; Muryn, C. A.; Flower, K. R.; Quayle, P. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *846*, 251–262.
- (18) Stüttzer, A.; Bissinger, P.; Schmidbaur, H. **1992**, No. 1, 367–372.

Agradecimientos:

Se agradece el apoyo del proyecto PAPIIT DGAPA IN218018.

Al Dr. Hugo Torrens Miquel por su apoyo y tutoría en este trabajo.

A Dr. Guillermo Moreno Alcantar por apoyar el desarrollo de este trabajo.

A los compañeros del laboratorio 209 por la ayuda y el trabajo en conjunto.

A Conacyt por la beca (CVU: 631714 No. Registro Becario: 620678).