



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN DE PLATA(I) CON *rac*-BINAP Y LIGANTES
FLUOROAZUFRADOS.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

JESÚS EDUARDO GODOY GERARDO



Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: **Profesor: Dr. HUGO TORRENS MIQUEL**

VOCAL: **Profesor: Dr. ARMANDO MARÍN BECERRA**

SECRETARIO: **Profesor: Dra. ITZEL GUERRERO RÍOS**

1er. SUPLENTE: **Profesor: LUIS FELIPE HERNANDEZ AYALA**

2do. SUPLENTE: **Profesor: ZURISADAI PADILLA GOMEZ**

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

ASESOR DEL TEMA: Dr. Hugo Torrens Miquel

SUPERVISOR TÉCNICO: Dr. Luis Guillermo Moreno Alcántar

SUSTENTANTE: Jesús Eduardo Godoy Gerardo

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios profesionales y aportar diversas matices a mi formación y brindarme experiencias muy gratas para mi vida.

A la **Facultad de Química** por ser mi segunda casa y proporcionarme una gran cantidad de recuerdos, enseñanzas y darme la formación que es requerida para un químico.

Al **Dr. Hugo Torrens** por abrirme las puertas en su grupo de investigación y todo el apoyo brindado; por todos esos buenos momentos que nos ha proporcionado, muchas gracias.

Al **Dr. Guillermo Alcantar** por ayudarme y asesorarme desde mi llegada al laboratorio 209 hasta la culminación de este trabajo, por todos los consejos y enseñanzas que me has transmitido, muchas gracias.

A los miembros de mi jurado **Dra. Itzel Guerrero Ríos** , **Dr. Marín Becerra**, **Dr. Hugo Torrens**, por la revisión y aprobación de este trabajo escrito.

Al personal de la **USAI**:

A la Q. **Georgina Duarte** por los estudios de espectrometría de masas. A la Q. **Maricela Gutiérrez Franco** por los estudios de espectroscopia vibracional. Al Dr. **Marcos Flores Álamo** por los estudios estructurales de difracción de rayos X de monocristal. A la M. en C. **Rosa Isela del Villar Morales** y Dra. **Minerva Monroy Barreto** por las mediciones de resonancia magnética nuclear. A la M. en C. **Nayeli López Balbiaux** y al M. en I. **Víctor Hugo Lemus Neri** por las determinaciones de análisis elemental.

Al **Dr. Ernesto Rivera** y **Dra. Mireille Vonlanthen**, por la ayuda proporcionada para la adquisición de los estudios de luminiscencia.

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

“El destino es el que baraja las cartas, pero nosotros los que las jugamos.”

-Arthur Schopenhauer.

CONTENIDO

Contenido	V
1. Introducción.....	1
2. Marco teórico.....	2
2.1. La plata.....	2
2.1.1. Historia de la plata.....	2
2.1.2. Propiedades físicas.....	3
2.1.3. Extracción de la plata.....	4
2.1.4. Propiedades químicas.....	4
2.1.5. La plata en la química.....	6
2.1.6. Interacciones argentofílicas.....	9
2.2. Ligantes fluoroazufrados.....	11
2.3. Ligantes fosfinas.....	12
2.3.1. Propiedades generales.....	12
2.3.2. <i>Rac</i> -BINAP.....	13
2.4. Luminiscencia.....	15
2.4.1. Fotoluminiscencia.....	16
3. Antecedentes.....	19
3.1. Sistemas de plata y ligantes tiolato.....	19
3.2. Sistemas de plata y difosfinas.....	20
3.3. Luminiscencia en compuestos de plata.....	22
4. Objetivos e hipótesis.....	24
4.1. Objetivos.....	24
4.2. Hipótesis.....	24
5. Experimental.....	25
5.1. Reactivos y disolventes.....	25
5.2. Equipos.....	26
5.3. Procedimientos experimentales.....	27
5.3.1. Síntesis de las materias primas.....	27
5.3.2. Síntesis de los compuestos tipo $[Ag_2(SR_F)_2(BINAP)_2]$	28
6. Resultados y Análisis.....	34

6.1.	Caracterización de los compuestos.	34
6.1.1.	Precursor $[\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa\text{O})\text{Ag}(\mu\text{-BINAP})\text{Ag}(\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa^2\text{O})]_n$	34
6.1.2.	Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{BINAP})_2]$	38
6.1.3.	Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{BINAP})_2]$	47
6.1.4.	Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,5)_2(\text{BINAP})_2]$	52
6.1.5.	Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,4)_2(\text{BINAP})_2]$	57
6.1.6.	Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-}2)_2(\text{BINAP})_2]$	62
6.1.7.	Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-}3)_2(\text{BINAP})_2]$	67
6.1.8.	Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-}4)_2(\text{BINAP})_2]$	72
6.2.	Desplazamiento de ^{31}P en resonancia magnética nuclear.	77
6.3.	Luminiscencia.	79
6.4.	Compuestos heterobimetalicos.	83
6.4.1.	Compuesto $[(\text{BINAP})\text{Ag}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)]$	83
7.	Conclusiones.	88
8.	Referencias.	89
9.	Anexos.	93

Abreviaturas.

rac-BINAP:(±)-2,2'-bis(difenilfosfino) -1,1'-binaftaleno.

A. C.: antes de cristo

Å: amstrong

IR: infrarrojo

RMN: resonancia magnética nuclear

CDCl₃: cloroformo deuterado

TMS: tetrametilsilano

Sc-CO₂: CO₂ supercrítico

EDA: diazoacetato de etilo

dppe: 1,2-bis(difenilfosfino)etano

DRX: difracción de rayos X de monocristal

ar: aromático

NTO: natural transition orbital

Tp: hidrotspirazolilborato

dppB: 1,2-Bis(difenilfosfino)benceno

TADF: fluorescencia retardada activada térmicamente

ISC: entrecruzamiento de sistemas

1. INTRODUCCIÓN

La plata ha sido atesorada por la humanidad a lo largo de la historia, siendo así, este metal precioso ha causado una gran fascinación desde su descubrimiento hasta la edad moderna. Dentro de las aplicaciones más destacadas de la plata, se encuentran la acuñación de moneadas, la fotografía, la joyería, así como su empleo como un potente agente microbicida. Investigaciones recientes han colocado la mira sobre este metal para buscar aplicaciones más productivas, desde el punto de vista de la química, con lo que se ha logrado evidenciar sistemas catalíticos homogéneos donde la plata es el centro metálico de la especie activa. Por otra parte, se ha encontrado que ciertos compuestos presentan interacciones metal-metal, interacciones que Schmidbaur describió con rigurosidad y en el caso particular de la plata, fueron denominadas interacciones argentofílicas.

Es de suma importancia destacar que México es uno de los mayores productores de fluorita, azufre y plata en el mundo, siendo segundo en producción de fluorita, cuarto en la producción de azufre y primero en la producción de plata desde el año 2010.^[1] Pese a tener estos antecedentes de la industria minera en el país, actualmente en México existen muy pocas investigaciones que utilicen estos recursos naturales como bien se hace en otras regiones del planeta. El grupo de investigación del Dr. Torrens ha estado interesado en el desarrollo de la química de nuevos ligantes fluoroazufrados y de sus compuestos de coordinación con metales de transición, particularmente oro y plata. El uso de ligantes azufrados ha sido conocido desde los inicios de la química de coordinación y al realizar la introducción de átomos de flúor como sustituyentes en estos ligantes, se pueden modificar las propiedades estéricas y electrónicas del ligante.

El trabajo descrito a continuación, consta del estudio de una serie de compuestos de coordinación de Ag(I) empleando ligantes fluoroazufrados y *rac*-BINAP, donde los compuestos binucleares obtenidos, presentan interacciones entre dos centros metálicos y propiedades luminiscentes.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1. La plata.

2.1.1. Historia de la plata.

La plata es un metal precioso de color blanco brillante, plateado, cuyo símbolo químico es Ag, el cual proviene del latín *argentum* que significa blanco o brillante. Se conoce que el uso más antiguo que se ha documentado por una civilización fue en el año de 3500 A. C., el Código de Menes, indica que el valor de dos partes y media de plata correspondía a una parte de oro. Posteriormente, los griegos explotaron las minas de Laurium en Atenas, que pasaron posteriormente a las manos del imperio romano.^[2] Debido a las buenas propiedades de maleabilidad y ductilidad que presenta la plata, fue posible su empleo en la fabricación de utensilios y contenedores, destinados al uso de la clase noble; así mismo fue empleada como metal decorativo en diversos ornamentos y la elaboración de monedas.

En lo que respecta a México, desde los primeros años en la colonia, la búsqueda y explotación de yacimientos de metales preciosos fue una de las principales actividades de los españoles, a mediados del siglo XVI se descubrió el yacimiento de lo que desde entonces se ha llamado el Cerro de La Bufa ubicado en el estado de Zacatecas; subsecuentemente, continuaron las exploraciones mineras en lo que comprende a la región norte del país, hasta que en 1547 se descubre la importante mina de Santa Barbara ubicada en el estado de Hidalgo. Las minas de Pachuca y Real del Monte fueron descubiertas en el año de 1522 y un año más tarde las de Fresnillo, Mazapil y Chalchihuites en el estado de Zacatecas, cabe destacar que cerca de cada veta minera que se descubría, se establecía una ciudad, reflejando así la importancia de lo que era en ese entonces la extracción de la plata.^[3]

2.1.2. Propiedades físicas.

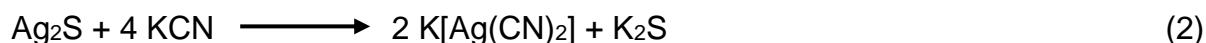
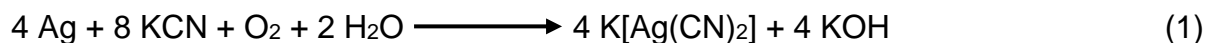
Después del oro, la plata es el metal más maleable y dúctil encontrado en la corteza terrestre. Presenta un punto de fusión de 962 °C, un punto de ebullición de 2162 °C y una densidad de 10.5 g cm⁻¹. En la mayor parte de sus aplicaciones, se alea con uno o más metales, especialmente con cobre, zinc y níquel, para su aplicación en soldadura, aleaciones dentales, contactos eléctricos, baterías de Ag/Zn y Ag/Cd, etc. La plata, que posee la más alta conductividad térmica (429 J m⁻¹ s⁻¹ K⁻¹) y eléctrica (6.3x10⁷ S m⁻¹) de todos los metales, se utiliza en la fabricación diversos aparatos electrónicos y debido a sus excelentes propiedades para reflejar la luz, la plata se empleó en un principio en la fabricación de espejos.^[4]

Al ser más pesado que el ⁵⁶Fe, la plata no puede originarse a partir de la nucleosíntesis,^[5] de tal modo que la plata se forma bajo condiciones extremas, siendo el proceso r, captura rápida de neutrones, el responsable de llevar a cabo la síntesis de ¹⁰⁷Ag. Así el proceso r tiene lugar en las explosiones de las estrellas, siendo más específico, en las supernovas tipo II donde el flujo de neutrones puede ser tan alto como para permitir que un núcleo capture más de un neutrón antes de sufrir una desintegración beta.^[5] Cuando neutrones libres colisionan y se fusionan con un núcleo preexistente, se logran obtener núcleos más pesados y ricos en neutrones, estos núcleos son isotopos más pesados del elemento original. Cuando los isotopos son inestables, pueden sufrir una desintegración β⁻, en la cual un neutrón se convierte en un protón y se emite un electrón y un antineutrino, dando así elementos químicos cada vez más pesados que seguirán el proceso r y desintegración β⁻ subsecuentemente hasta alcanzar isotopos que sean estables. En el proceso de captura de neutrones seguidos por una desintegración β⁻, es importante si la captura inicial del neutrón es lenta o rápida respecto a la desintegración beta, pues esto impactará en la cantidad de neutrones que un núcleo puede capturar.

2.1.3. Extracción de la plata.

En la naturaleza, podemos encontrar presente a la plata en diferentes minerales formando compuestos principalmente con elementos tales como el azufre, arsénico, antimonio y cloro, como en la argentita (Ag_2S), proustita (Ag_3AsS_3), pirargirita (Ag_3SbS_3), clorargirita (AgCl) y yodargirita (AgI). La extracción de la plata de estos minerales se lleva a cabo mediante el proceso de lixiviación por cianuros (cianuración), donde se utiliza el oxígeno presente en el aire como agente oxidante y al ion CN^- , como un agente complejante proveniente de una solución de cianuro de sodio o potasio.^[6]

Las reacciones químicas que describen el proceso de extracción de la plata, quedan descritas en las ecuaciones (1), (2) y (3); dónde la primera es para plata nativa, la segunda para la plata en forma de sulfuros y, por último, teniendo a la plata en su forma de halogenuro.



La plata metálica se puede disolver en HNO_3 (4), obteniendo así la sal de plata correspondiente, nitrato de plata. Sal de plata importante debido a que la mayoría del desarrollo de la química de la plata comienza con esta especie.



2.1.4. Propiedades químicas.

La plata es un elemento químico que se encuentra en el grupo 11 en el periodo 5 de la tabla periódica perteneciente al bloque de los metales transición. Su símbolo químico es Ag, su número atómico es 47 con una masa atómica de 107.8766 u y su configuración electrónica es $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$. En la naturaleza podemos encontrar dos isotopos de plata, ^{107}Ag y ^{109}Ag , el primero presenta una abundancia ligeramente mayor, 51.84 %, mientras el segundo representa el 48.16 %. La plata presenta un radio atómico de 2.11 Å, un radio covalente de 1.36 Å y un radio de Van der Waals de 1.72 Å; en la escala de Pauling, presenta un valor de 1.93 referente a electronegatividad.^[4]

Tiene además una primera energía de ionización para producir la especie Ag^+ de $730.995 \text{ KJ mol}^{-1}$. De acuerdo con la teoría de Pearson de ácidos y bases duros y blandos, la especie Ag(I) es considerada un ácido blando, por lo que tendrá preferencia a reaccionar con bases que sean de un carácter blando, esta especie química presenta una configuración electrónica de capa cerrada, $[\text{Kr}] 4d^{10}$.

Aunque el estado de oxidación más común para la plata es (I), su química no solo está restringida a ese estado de oxidación, pues se conocen compuestos de este metal con estados de oxidación (II) y (III), como lo son los aniones $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]^{2+}$ y el compuesto $\text{K}[\text{AgF}_4]$, por mencionar algunos. Esto a pesar de que las energías de segunda y tercera ionización para la plata son elevadas, $2072.16 \text{ KJ mol}^{-1}$ y $3360.58 \text{ KJ mol}^{-1}$, respectivamente.^[4] Estos valores muestran el costo energético requerido para romper una configuración de capa llena como la que presenta Ag(I) .

Los compuestos de Ag(I) , tienden a presentar números de coordinación 2, 3 y 4, siendo 2 y 4, los más comunes. Un ejemplo de un compuesto de coordinación de Ag(I) que presenta un número de coordinación 3, es el tetrafluoroborato de 2,6-Bis[(di-*tert*-butilfosfino)metil]piridinplata(I), mostrado en la Figura 1, en la cual, el centro metálico está coordinado a los átomos de fósforo de la fosfina y al átomo de nitrógeno presente de la piridina. Este compuesto de Ag(I) es estabilizado por la formación de dos anillos de cinco miembros, sumado a esto, el impedimento estérico causado por los grupos *tert*-butilo de la fosfina y la presencia de un anión no coordinante como lo es el $[\text{BF}_4]^-$, favorece que el centro metálico no presente un número de coordinación 4.^[7]

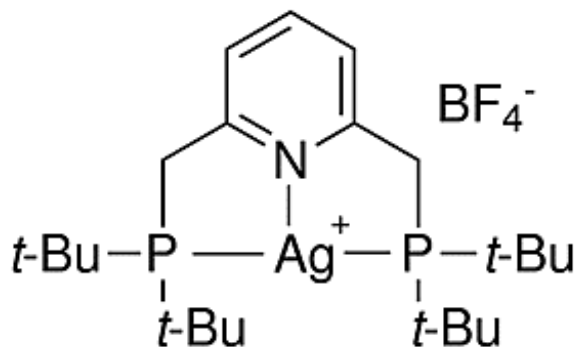


Figura 1.- Tetrafluoroborato de 2,6-Bis[(di-*tert*-butilfosfino)metil]piridinplata(I).

Para el caso de Ag(II), existe una configuración [Kr] 4d⁹ para el metal y la geometría que presentan los compuestos de esta especie será la de un octaedro distorsionado, tal como se ha observado en compuestos del tipo Ag^{II}M^{IV}F₆, donde M: Pt, Pd, Ti, Rh, Sn, Pb.^[8] Además de la geometría antes mencionada, especies de Ag(II) pueden adoptar una geometría de cuadrado plano como lo es el caso de [Ag(py)₄]²⁺ y [Ag(bpy)(NO₃-O)₂]. Cabe señalar que, AgO y los compuestos de coordinación de Ag(II) son agentes oxidantes muy fuertes, teniendo un E°_{Ag²⁺/Ag⁺} = 1.98 V.

Pocas especies de Ag(III) son conocidas; se sabe que, el AgF₃ es el haluro de plata con el estado de oxidación más elevado conocido y es isoestructural con AuF₃, el AgF₃ es un sólido de color rojo-marrón y diamagnético, que presenta una configuración [Kr] 4d⁸ en el metal. En el caso de compuestos de coordinación de Ag(III), podemos encontrar especies como el CsK₂[AgF₆] paramagnético y el K[AgF₄] diamagnético.^[9]

2.1.5. La plata en la química.

El uso de sales de plata en la síntesis orgánica ha sido reportado en diversas reacciones conocidas, tal es el caso de la eliminación de *Hoffman*, la homologación de *Arndt-Eistert* (Figura 2), la reacción de *Hunsdiecker-Borodin* (Figura 3), la reacción *Koenigs-Knorr* y el reordenamiento de *Wolff*.^[10]

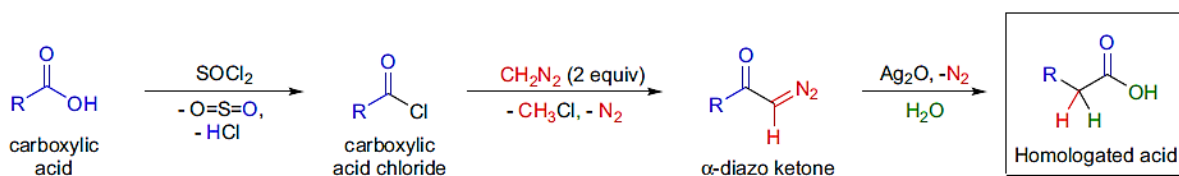


Figura 2.-Esquema de la homologación de *Arndt-Eistert*.^[10]

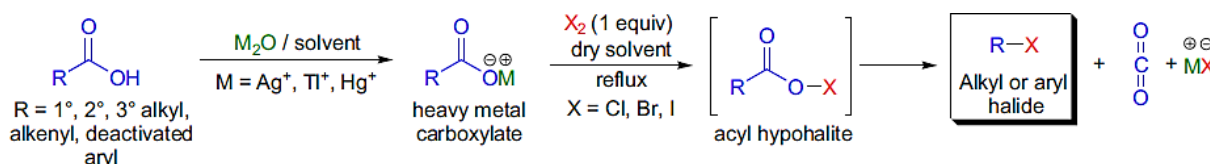


Figura 3.-Esquema de la reacción de *Hunsdiecker-Borodin*.^[10]

Una de las especies químicas de Ag(I) que más uso tiene dentro de los laboratorios de enseñanza, es la especie $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, la cual se emplea para realizar la prueba de *Tollens* para la identificación de aldehídos; pues bien, en este ensayo se efectúa la oxidación del aldehído a su correspondiente carboxilato y la reducción de la plata. La especie diaminoplata(I), presenta un número de coordinación dos en el complejo catiónico y una geometría lineal, la reducción de esta especie da como resultado la formación de un espejo de plata característico de la prueba.^[11]

En lo que a catálisis se refiere, compuestos de plata han sido utilizados en la activación y funcionalización de enlaces C-H para la formación de enlaces C-C (Figura 4); en el trabajo de Caballero, Despagnet-Ayoub y colaboradores,^[12] se evidencia la utilidad que tienen los compuestos del tipo Tp^xAg , donde Tp es hidrotrospirazoliborato, al estar coordinados con ligandos que proporcionen una naturaleza electrofílica al catalizador de plata, tal efecto se adquiere al emplear ligandos del tipo hidrotrospirazoliborato o hidrotrospirindazoliborato que tengan un grado alto de fluoración o bromación, y en conjunto a esto, se emplea diazoacetato de etilo como la fuente de carbeno y *sc*- CO_2 como disolvente.

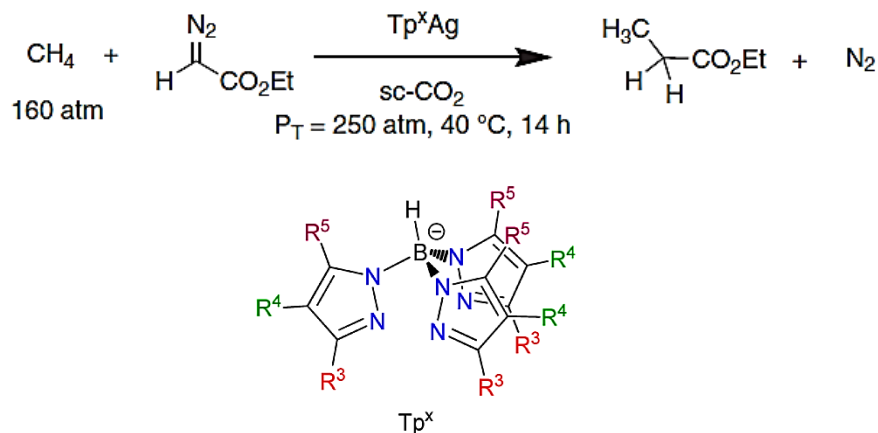


Figura 4.-Esquema simplificado para la producción de propanoato de etilo.^[12]

Un mecanismo que se ha planteado para la funcionalización del enlace C-H en hidrocarburos, involucra la eliminación de N_2 para la formación de una especie metal alquilideno, que servirá como fuente de carbeno en el mecanismo; esta especie puede llevar a cabo la inserción de carbeno sobre el enlace C-H del hidrocarburo. La Figura 5, muestra el mecanismo propuesto por los autores.

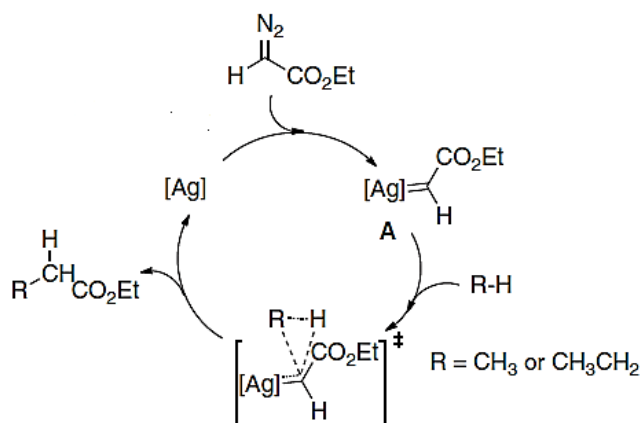


Figura 5.-Ciclo catalítico para la funcionalización de alcanos con EDA.^[12]

Continuando en el campo de catálisis, el uso de compuestos de plata también ha sido reportado para la reacción de aziridinación de olefinas, donde es de suma importancia el carácter de la especie metal-nitreno que se presente cuando se pretende conservar una estereoquímica en la reacción;^[13] se sabe que la plata(I) interacciona con especies químicas que posean densidad π como lo son los alquenos, alquinos, alenos y aromáticos, así como también con ligantes derivados de éteres, tioéteres, aminas y fosfinas, lo que resulta en una gran diversidad de compuestos que pueden presentar actividad catalítica.^[15]

Una de las ramas de la catálisis que es de suma importancia, es la catálisis asimétrica, la cual tiene grandes aplicaciones en la producción de moléculas quirales, las cuales son requeridas dentro de la industria farmacéutica.^[14] Se tienen reportes donde catalizadores quirales de Ag(I) promueven reacciones de condensación aldólica y nitroso-aldólica, reacciones de *Mannich*, reacciones de *Michael*, cicloadiciones 1,3-Dipolar, adiciones nucleofílicas de alquinos terminales sobre iminas, alilaciones de carbonilos aromáticos (Figura 6), ciclaciones de alenos, así como reacciones de aminación.^[15]

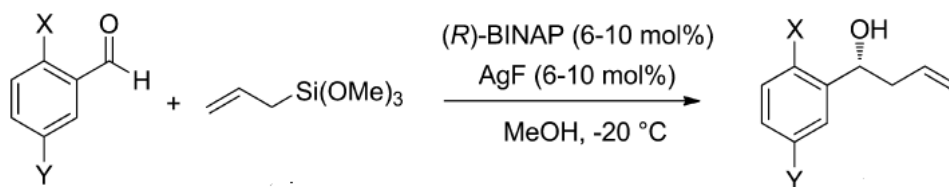


Figura 6.-Alilación de aldehídos aromáticos con aliltrimetoxisilano.^[15]

2.1.6. Interacciones argentofílicas.

Al aplicar la ley de Coulomb a sistemas atómicos, es de esperarse que especies de cargas similares se repelan y especies de cargas contrarias se atraigan. Pero nos encontramos con sistemas en donde este fenómeno no siempre resulta ser tan definido, pues para el caso de contar con dos centros metálicos que presenten un carácter electrofílico, se ha observado que existe una tendencia entre los átomos con una configuración de capa llena por acercarse unos a otros, algunos ejemplos de metales con una configuración d^{10} que presentan interacciones metal-metal son Au(I), Ag(I), Hg(II). El primer caso donde se estudió la presencia de interacciones metal-metal fue en 1978, cuando Puddephatt^[16] encontró la interacción de átomos de Au(I) en compuestos de coordinación. En 1989 Schmidbaur^[17] nombra a la interacción Au-Au, aurofília, considerando un intervalo de distancias M-M de 2.7 Å hasta 3.2 Å^[18], siendo lo más común que se encuentren cerca de los 3 Å. Otras interacciones de la misma naturaleza, en las que las distancias M-M son menores a la suma de los radios de Van der Waals, son denominadas genéricamente interacciones metalofílicas.

En este sentido, las interacciones Ag-Ag (argentofílicas), se presentan cuando la distancia entre dos átomos de plata se encuentra dentro del intervalo, que va desde los 2.53 Å, que es la distancia covalente en $Ag_{2(g)}$, hasta los 3.44 Å^[19], suma de los radios de Van der Waals. Así con este parámetro, se puede proponer si en un compuesto existe presencia de tal interacción.

Las interacciones argentofílicas pueden presentarse de tres formas, cuando se tienen ligantes que no aportan un gran impedimento estérico, las interacciones se pueden dar de forma intermolecular y estas son clasificadas como interacciones “no soportadas” (A); cuando se tiene un ligante puente que permita que las interacciones metal-metal se lleven a cabo de forma intramolecular y además, que se presente una rotación no impedida por el mismo ligante, se clasifican como interacciones “semi soportadas” (B) y finalmente, cuando se tienen dos ligantes puente que conecten a la molécula y obliguen a que se presente la interacción, se habla de interacciones “soportadas” (C). A continuación, la Figura 7, muestra la forma de estas interacciones.

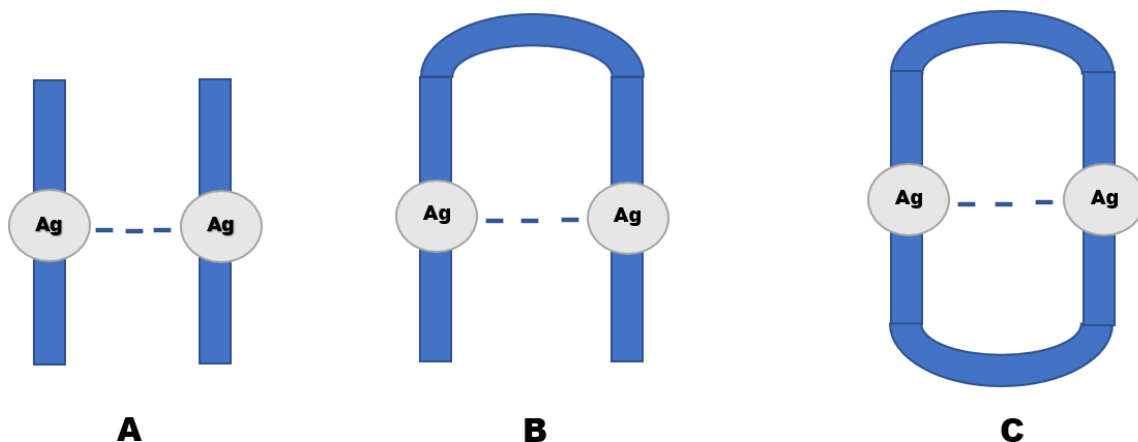


Figura 7.- Interacciones argentofílicas no soportadas (A), semi soportadas (B) y soportadas (C).

El valor energético que aportan estas interacciones no puede ser despreciado, pues bien, presentan una mayor energía que las Fuerzas de Van der Waals y aunque no son lo bastante significativas para ser consideradas un enlace formal, estas interacciones argentofílicas presentan una energía de interacción Ag-Ag que se encuentra comprendida entre 30.7 y 38.9 KJ mol⁻¹^[19] y pueden ser comparables con el enlace de hidrogeno dentro del mismo intervalo. Además, un centro metálico puede presentar más de una interacción, lo que puede facilitar la creación de redes supramoleculares, o polímeros.^[20] Aunque el fenómeno de luminiscencia puede darse por distintas razones, la interacción metal-metal puede ser una de ellas, pues, como se discutirá más adelante, se tienen registros en los que la luminiscencia en compuestos de plata es asociada a este fenómeno.^[21]

2.2. Ligantes fluoroazufrados.

Los ligantes tiolato (SR^-), son la forma desprotonada de los tioles, estos ligantes pueden ser considerados bases blandas de acuerdo con la teoría de *Pearson* de ácidos y bases duros y blandos. Los tiolatos son ligantes que, debido a la capacidad del átomo de azufre para donar sus pares libres, pueden formar una gran variedad de compuestos de coordinación, presentándose compuestos mononucleares o polinucleares, donde el ligante tiolato funge como puente, Figura 8, entre dos o incluso tres centros metálicos. La facilidad con la que los tiolatos pueden donar sus pares libres, puede ser modificada por sustituyentes electro atractores al modificar la basicidad del átomo de azufre; cuando los sustituyentes son muy electroattractores y el metal rico en electrones, se puede favorecer una retrodonación $\text{M} \rightarrow \text{L}$ hacia el átomo de azufre. ^[22]



Figura 8.- Formas en las que un tiolato puede coordinarse a uno o dos centros metálicos.

En química de coordinación, la fluoración de los ligantes clásicos es una poderosa herramienta para modificar la esfera de coordinación de complejos inorgánicos y organometálicos. El flúor al ser el elemento más electronegativo de la tabla periódica tiene importantes efectos electrónicos y estéricos sobre el ligante al retirar densidad electrónica. En los ligantes del tipo fluoroariltiolatos, la polarización de la densidad electrónica en el átomo de azufre, consecuencia de la presencia de grupos fluorados, puede ser una herramienta para el diseño de compuestos con características electrónicas y estéricas específicas.

2.3. Ligantes fosfinas.

2.3.1. Propiedades generales.

Los ligantes del tipo fosfina, son moléculas capaces de establecer un enlace de coordinación con los metales debido al par libre de electrones que posee el átomo de fósforo. Este tipo de ligantes pueden ser clasificado como bases blandas de acuerdo con el modelo de Pearson de ácidos y bases duros y blandos. Las fosfinas aromáticas, son conocidas por su carácter donador σ y también por ser aceptores π en presencia de grupos electroattractores, con lo que bien pueden establecer sistemas en donde se presente el fenómeno de retrodonación, Figura 9.

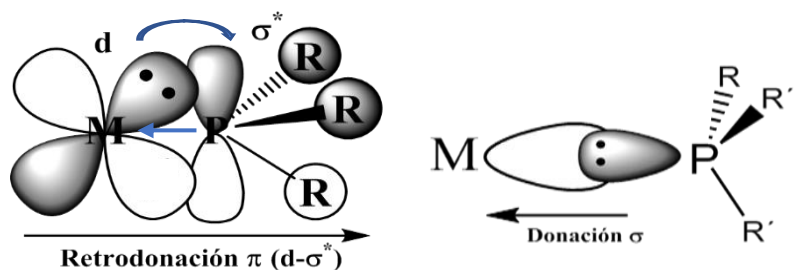


Figura 9.-Enlaces presentes en compuestos metal-fosfina. [23]

Las fosfinas pueden presentarse en ligantes monodentados (PR_3) o polidentados según sea el caso de la fosfina, consiguiéndose así una gran variedad de ligantes fosfina modificando los grupos sustituyentes. Un aspecto importante que considerar en este tipo de ligantes es el ángulo de cono (*Tolman*) y de mordida, para fosfinas monodentadas y bidentadas respectivamente; estos dos parámetros nos permiten estudiar el carácter estérico de las fosfinas, al presentar el ángulo que se forma entre los sustituyentes (R) de la fosfina y el metal coordinado. El ángulo de mordida para fosfinas bidentadas tiene implicaciones en la forma en como un metal puede ser quelatado por un ligante y variaciones en el ángulo de mordida, pueden, por ejemplo, afectar la actividad y selectividad de un catalizador del tipo metal-fosfina. En la figura 10, se puede apreciar como una fosfina bidentada coordina (quelata) al centro metálico, formando un quelato.

Estas variaciones estéricas, se pueden llevar a cabo gracias a la funcionalización de los sustituyentes que se presentan en una fosfina, así mismo el carácter electrónico de este tipo de ligantes también puede ser modificado empleando ciertos sustituyentes que favorezcan o no, los fenómenos de retrodonación.

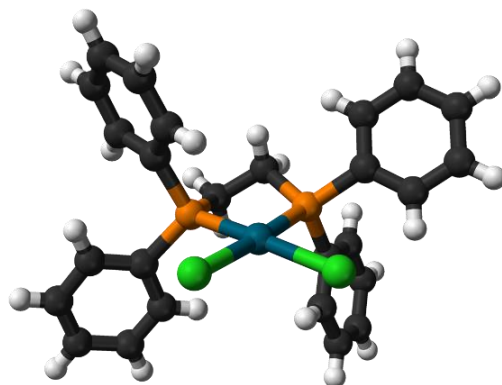


Figura 10.- Fosfina dppe con un ángulo de mordida de 85.8° en el compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$.

Dentro de este extenso grupo de ligantes, existe una categoría que se denomina “ligantes privilegiados” de la cual hemos elegido la fosfina bidentada ($\text{PR}_2\text{-PR}_2$), (\pm) -2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno o *rac*-BINAP, la cual resulta interesante al presentar quiralidad axial.

2.3.2. *Rac*-BINAP.

La fosfina (\pm) -2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno, también denominada *rac*-BINAP, es un ligante empleado ampliamente en catálisis asimétrica. Por sus estudios en el área de la hidrogenación catalítica asimétrica, Ryōji Noyori, recibe el premio nobel en química en el 2001^[24], en su trabajo el isómero (*R*) de esta fosfina es fundamental, Figura 11.

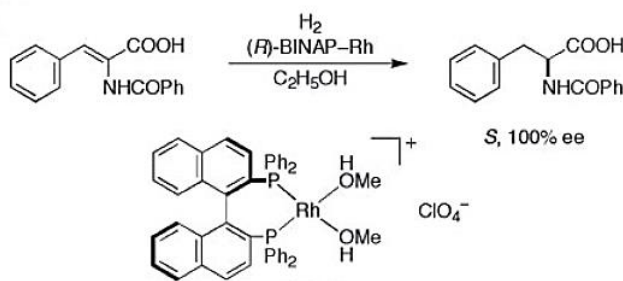


Figura 11.-Hidrogenación de (*Z*)- α -ácido benzamidocinámico.^[24a]

El BINAP presenta un tipo particular de isomería óptica llamada atropoisomería, Figura 12, tal fenómeno resulta de la rotación impedida alrededor de un enlace simple, el enlace que une a los dos naftilos, y su asignación puede lograrse mediante el uso de una proyección de Newman de acuerdo con las reglas de Cahn-Ingold-Prelog.

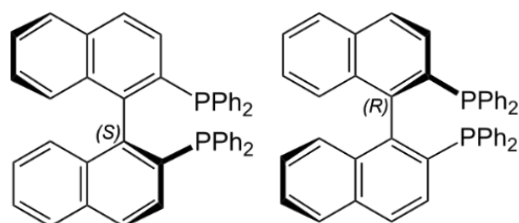


Figura 12.-Isómeros presentes en la fosfina BINAP.

Se han encontrado estructuras de Ag-BINAP que son de interés por su actividad catalítica^[15,25], en ellas la difosfina puede coordinarse de distintas formas al centro metálico, Figura 13. Tales estructuras son de interés, debido a la presencia de estos arreglos en los compuestos presentes en este trabajo.

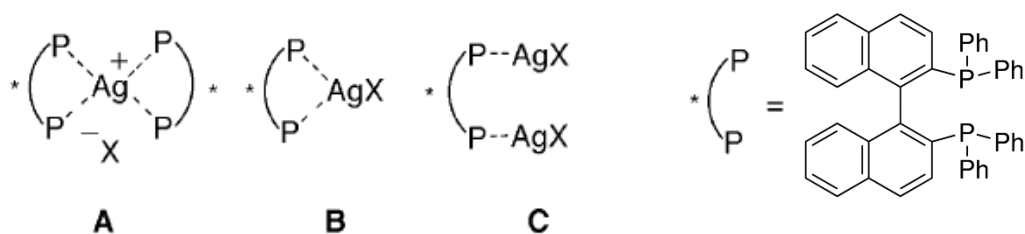


Figura 13.-Modos de coordinación de BINAP a plata(I).^[25]

Puede apreciarse que la especie A, es formada al coordinarse dos moléculas de difosfina a un átomo de plata, resultando así un quelato en el que el contra anión se encuentra fuera de la esfera de coordinación. La especie B, muestra una relación estequiométrica 1:1 fosfina metal, incluyendo al contra ión dentro de la esfera de coordinación. Y por último la especie C, muestra una relación estequiométrica 1:2 fosfina metal, en el que se obliga al metal a tener un número de coordinación dos, con el anión dentro de la esfera de coordinación. De estas especies, la especie C resulta de interés, debido al tipo de estructura que se presenta, la cual puede favorecer la existencia de interacciones M-M; la especie B también es de interés y se ha observado que estos arreglos se presentan en forma de dímeros, lo cual se puede favorecer al sustituir el ligante aniónico por un

ligante tiolato, de tal modo se podrá favorecer la formación de compuestos dimericos que presenten o no, interacciones argentofílicas. El tipo de ligantes que promueven las especies mostradas en la Figura 13, son las especies acetato, trifluoroacetato, sulfato, perclorato y triflato; en el estudio realizado por el grupo de Yamamoto y colaboradores^[25] se indica que la especie B solamente se forma cuando el anión triflato o perclorato, es substituido por el anión acetato o trifluoroacetato, mientras que las especies A y C, son favorecidas con el uso de aniones sulfato y triflato.

2.4. Luminiscencia.

El fenómeno de luminiscencia se origina en la emisión de fotones como resultado del proceso de relajación de una especie electrónicamente excitada. Los materiales luminiscentes son aquellos capaces de transformar ciertos tipos de energía en radiación electromagnética de las regiones del visible. Existen diferentes tipos de luminiscencia que pueden clasificarse de acuerdo con la fuente de excitación, Tabla 1.

Tabla 1.-Tipos de luminiscencia y sus fuentes de excitación.

Tipo de luminiscencia.	Tipo de excitación.
Catodoluminiscencia.	Por un cátodo energizado que provoca un haz de electrones de alta energía.
Electroluminiscencia.	Por un campo eléctrico.
Triboluminiscencia.	Por energía mecánica.
Termoluminiscencia.	Por una fuente incandescente.
Quimioluminiscencia.	Por una reacción química.
Fotoluminiscencia.	Por radiación electromagnética.

El proceso comienza cuando el centro luminiscente (activador) absorbe energía y se promueve a un estado electrónico excitado para después relajarse hasta el estado basal, emitiendo fotones entre otras formas de energía. En el proceso de excitación, los electrones ubicados en el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) son promovidos al orbital molecular desocupada de menor energía (LUMO) o incluso a otros orbitales de más alta energía. Pero conforme a la regla de *Kasha*, la emisión radiativa surge desde el estado excitado de menor energía en la molécula.

2.4.1. Fotoluminiscencia.

Dentro de estos tipos de luminiscencia, la fotoluminiscencia es de interés en este trabajo. El fenómeno de fotoluminiscencia puede presentarse de dos formas, como: fosforescencia y fluorescencia.^[26]

- Fosforescencia: Fenómeno emisor de radiación electromagnética, por el cual una molécula se relaja de un estado excitado triplete, Figura 14A, presentándose un tiempo de vida extenso, percibido entre 10^{-4} o incluso varios segundos.
- Fluorescencia: Fenómeno emisor de radiación electromagnética, por el cual una molécula se relaja de un estado excitado singlete, Figura 14B, presentándose un tiempo de vida corto, percibido entre 10^{-7} - 10^{-8} segundos.

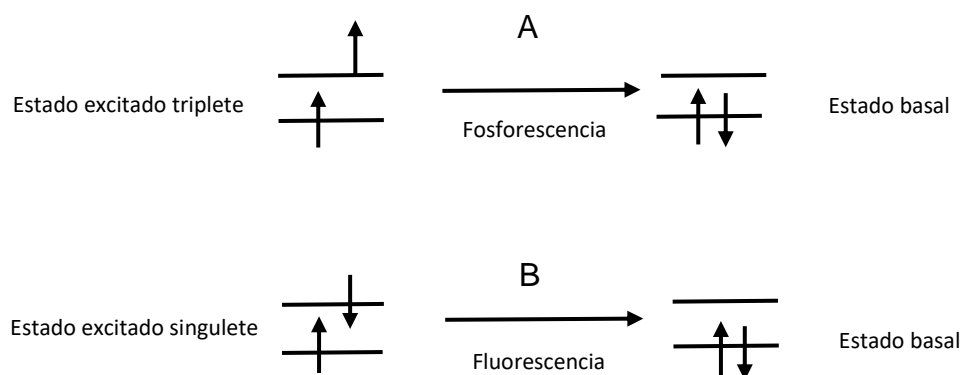


Figura 14.-Diferencia entre el estado excitado en fosforescencia y fluorescencia.

El tiempo de vida, es un parámetro que indica el tiempo que tarda en producirse la emisión después de que se produce la excitación y este, entre otras variables, se relaciona con el estado electrónico excitado y con la naturaleza de las transiciones electrónicas. En el caso de la fosforescencia, la transición directa del electrón en el estado excitado triplete, es un proceso prohibido por spin, debido a que se tendría un sistema de dos electrones con spin paralelo en el estado basal, incumpliendo así la regla de exclusión de *Pauli*, lo que resulta en que la velocidad de relajación sea menor y así, el tiempo de vida sea mayor. El otro caso, la fluorescencia, es un proceso permitido por spin y la transición directa del electrón en el estado excitado singulete es llevada a cabo, resultando en un estado fundamental con dos electrones apareados, así, la velocidad de relajación es mayor, lo que provoca que el tiempo de vida sea menor.

Para entender mejor el fenómeno de luminiscencia, el diagrama de *Jablonski*, Figura 15, es una herramienta bastante útil. Como se ilustra en el diagrama, las transiciones de absorción ocurren desde el estado fundamental (S_0) hacia estados electrónicos excitados singulete (S_1 y S_2), una transición directa a un estado excitado triplete (T_1) es una transición prohibida, debida a la baja probabilidad del proceso. Las moléculas excitadas hacia los estados electrónicos S_1 y S_2 pierden con rapidez el exceso de energía a través de relajamiento vibracional, con lo que adquieren el nivel vibracional fundamental de ese estado electrónico. Una consecuencia de la relajación vibracional es que la banda de fluorescencia para una transición electrónica dada se desplaza hacia menores frecuencias o longitudes de onda más largas respecto a la banda de absorción (desplazamiento de *Stokes*). Otro proceso que se puede efectuar entre dos estados de la misma multiplicidad es la conversión interna y esta es eficaz cuando los niveles de energía electrónicos son lo suficientemente próximos para que haya un traslape de los niveles de energía vibracional. Finalmente, el entrecruzamiento de sistemas (ISC) es un proceso en el cual hay un cruce entre estados electrónicos de multiplicidad distinta, siendo el proceso $S_1 \rightarrow T_1$ el más común. De igual forma que la conversión interna, la probabilidad aumenta si los niveles vibracionales se superponen.^[26]

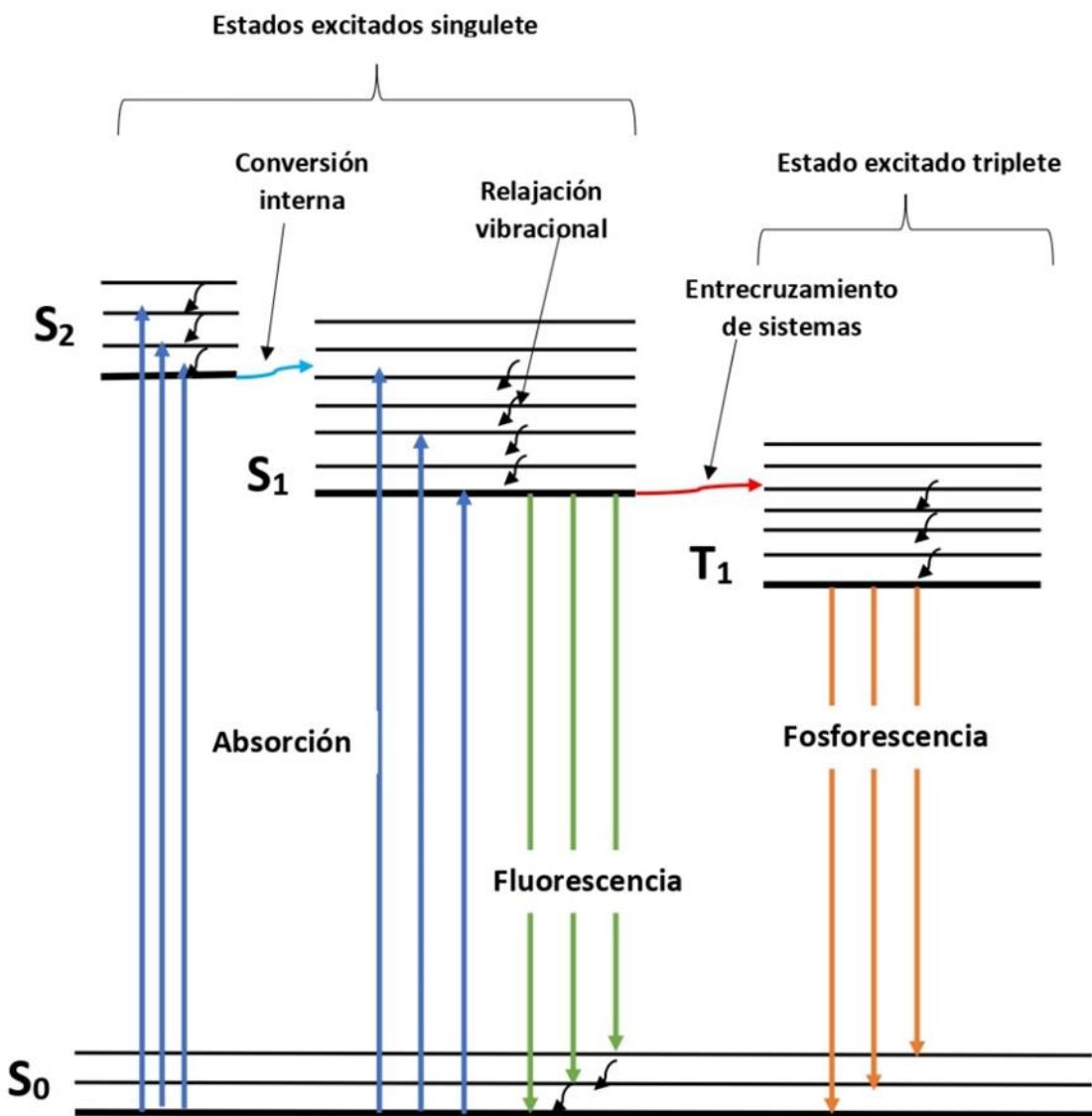


Figura 15.-Diagrama de *Jablonski*.

3. ANTECEDENTES

La plata ha sido conocida por su actividad fotoquímica desde los principios de la fotografía hasta investigaciones recientes que implican el uso de sistemas de plata para el desarrollo de quimiosensores^[27] y fabricación de sistemas optoelectrónicos, destacando que, se tiene registro de especies de plata(I) que muestran una fuerte luminiscencia tras la excitación UV en el estado sólido, particularmente a bajas temperaturas.^[28]

3.1. Sistemas de plata y ligantes tiolato.

El grupo de investigación del Dr. Torrens ha estudiado de forma rigurosa una familia de ligantes fluoroazufrados cuyas propiedades estéricas y electrónicas pueden ser controladas sistemáticamente, permitiendo así estudiar las propiedades de estos ligantes coordinados a centros metálicos como lo son el efecto *trans* que presentan estos sistemas, así como el desplazamiento químico de los compuestos de interés^[29,30]. En este contexto, se ha elegido una familia de polifluorofeniltiolatos para modular y estudiar las propiedades luminiscentes en sistemas de plata.

Se sabe que, la naturaleza de los feniltiolatos de plata(I) es de carácter polimérico y en el trabajo de Dance^[31] se han determinado unidades del tipo $[Ag_6(SPh)_8]^{2-}$ que se agregan en un armazón tubular a través de interacciones Ag-S y Ag-Ag (2.96 Å), en las que el átomo de azufre conecta dos o tres átomos de plata. Ahmed y colaboradores^[32] encontraron de igual forma, interacciones Ag-Ag (3.13 Å) al estudiar el sistema bencenotiolato de plata(I) con trifenilfosfina, encontrando así el compuesto $[Ag_4(SPh)_4(PPh_3)_4]$, Figura 16.

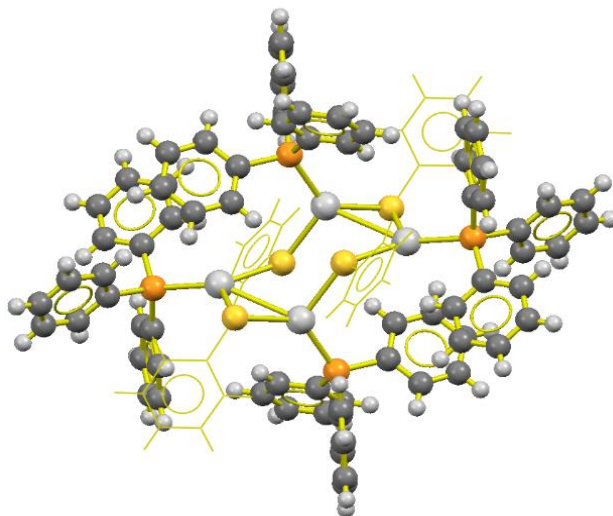


Figura 16.-Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto $[Ag_4(SPh)_4(PPh_3)_4]$.^[32]

3.2. Sistemas de plata y difosfinas.

Los compuestos de plata con difosfinas obtenidos mediante una reacción equimolar, son de interés en este trabajo. Meijboom^[32] y colaboradores han encontrado cinco formas en la que estos sistemas se presentan en conjunto con ligantes auxiliares, Figura 17, en lo que cabe señalar el particular interés por la forma E debido a la similitud con las estructuras presentes en este trabajo. Dentro de este marco, se han determinado la presencia de tres formas de coordinación de (S)-BINAP con estudios de ³¹P RMN^[33] y difracción de rayos x^[25], ilustrados con anterioridad en la Figura 13.

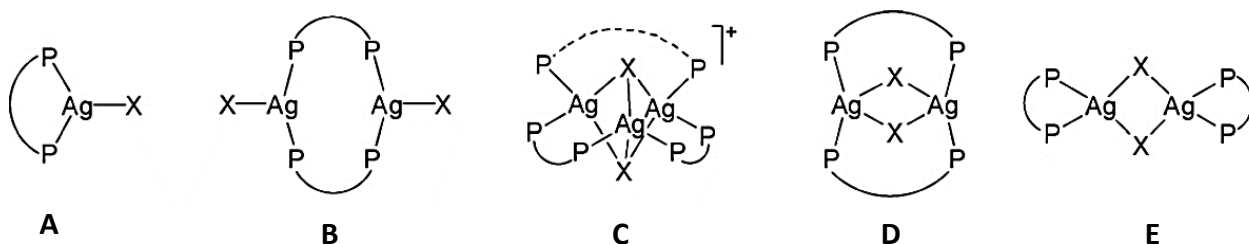


Figura 17.-Estructuras generales para compuestos equimolares (1:1) plata-difosfinas.^[32]

En el año 2007, Aslanidis y colaboradores^[34] obtienen la estructura cristalina del compuesto $[Ag_2Br_2(dppB)_2]$ Figura 18, de un estudio de difosfinas y metales del grupo 11, que más adelante sería empleado como precursor en la síntesis de compuestos

mononucleares del tipo $[Ag(dppB)L]$ con ligantes bidentados PP, PS y SS, mostrando una intensa luminiscencia en los compuestos mononucleares, que mediante estudios teóricos fue asignada a transiciones centradas en el ligante y transferencias de carga del metal al ligante (MLTC).

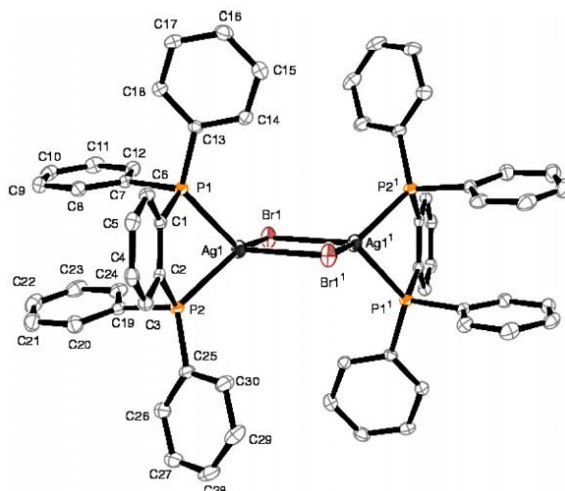


Figura 18.-Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto $[Ag_2Br_2(dppB)_2]$.^[34]

En este contexto, en el trabajo de Moreno y colaboradores^[35] se reportó el estudio de una familia de compuestos luminiscentes de Ag(I) con la fosfina dppB en donde los ligantes halogenuro, han sido substituidos por ligantes fluoroariltiolato, Figura 19.

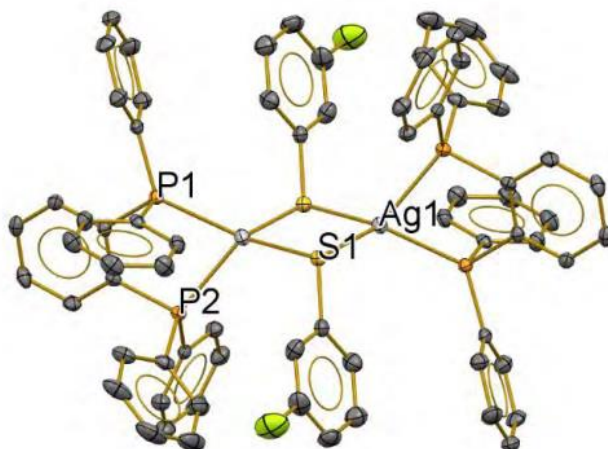


Figura 19.-Estructura cristalina del compuesto $[Ag_2(SC_6H_4F-3)(dppB)_2]$.^[35]

En lo que a BINAP atañe, ha sido reportado por Kunkely y Vogler^[36] el estudio de luminiscencia de la especie $\text{Ag}(\text{BINAP})\text{NO}_3$, en el que indican que el máximo de emisión para la especie es de 510 nm con un hombro en 549 nm, cabe destacar que en el estudio, en cuanto a caracterización, solo se reporta el análisis elemental del compuesto, sin presentar estudios de resonancia magnética nuclear ni el estudio del compuesto en el estado sólido.

Sin embargo, la estructura y propiedades estructurales y luminiscentes de compuestos de plata con fosfinas tropoquirales, en particular con BINAP, y los efectos de los ligantes aniónicos sobre ellas, no han sido estudiados.

3.3. Luminiscencia en compuestos de plata.

El espectro electrónico de los compuestos de $\text{Ag}(\text{I})$ en la región UV/Vis ha sido investigado de manera exhaustiva debido a los fenómenos de fotoluminiscencia asociados. De acuerdo con Yam^[37], la luminiscencia en compuestos de plata se asocia en la mayoría de los casos a alguno de los siguientes fenómenos:

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

Cabe destacar que, en los compuestos de plata bi o polinucleares que presenten ligantes que favorezcan contactos Ag-Ag cortos, las emisiones se encuentran desplazadas hacia el rojo ($\lambda_{\text{em}} = 450\text{-}600$ nm), tal efecto se asigna plausiblemente a los procesos LMCT perturbados por las interacciones Ag-Ag (LMMCT).^[19]

En los trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación donde se han observado estructuras binucleares de plata del tipo $[\text{Ag}_2\text{SR}_2\text{L}_2]$, siendo L una fosfina, se ha considerado que la naturaleza de la luminiscencia en estos compuestos es del tipo fluorescente ($S_1 \rightarrow S_0$). Sin embargo, recientemente se ha encontrado la presencia de

fluorescencia retardada activada térmicamente, por sus siglas en inglés, (TADF) en compuestos de plata con difosfinas y halógenos con estructuras similares a las contenidas en este trabajo.^[38] Este fenómeno, TADF, resulta interesante debido a la aplicación para la búsqueda de emisores de luz más eficientes.^[39]

El fenómeno de TADF, Figura 20, comienza cuando los electrones son promovidos a un estado excitado de mayor energía y se relajan al estado excitado de menor energía (S_1), entrando en competencia tres procesos diferentes. Primero, la relajación emisiva como fluorescencia (F) hacia el estado S_0 ; segundo, el entrecruzamiento de sistemas, por sus siglas en inglés (ISC) que conlleva a un estado triplete (T_1) el cual puede relajarse como fosforescencia (P) y, por último, procesos de relajación no emisivos que existen desde S_1 y T_1 . Lo interesante de este fenómeno ocurre cuando los niveles de energía correspondientes al estado S_1 y T_1 son muy cercanos, pues permite que en algunas moléculas el proceso de entrecruzamiento de sistemas se lleve a cabo de manera inversa (rISC), ocasionando que parte de la población del estado T_1 regrese al estado S_1 , donde puede relajarse como fluorescencia presentando así un tiempo de vida media prolongado, característico de TADF.

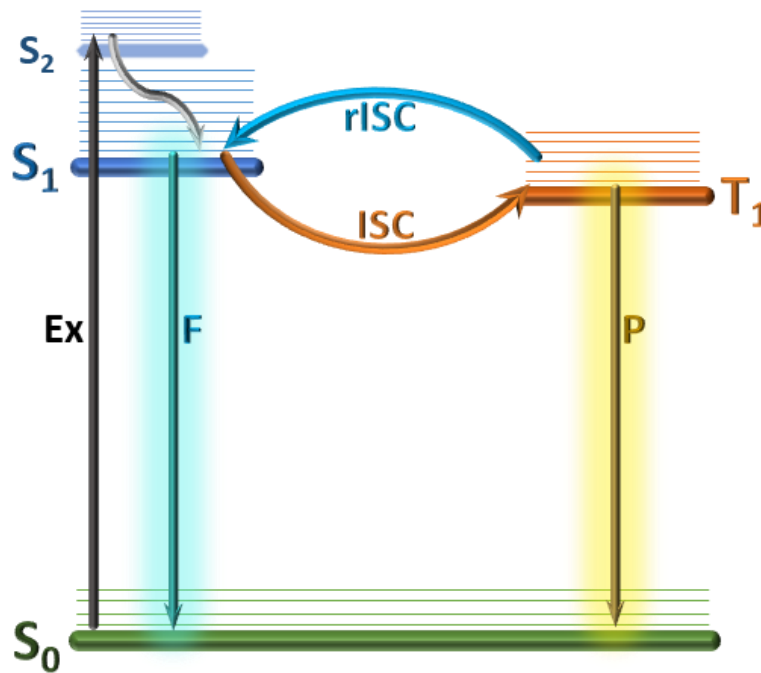


Figura 20.-Diagrama de Jablonski con los procesos involucrados en TADF^[35].

4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1. Hipótesis.

Mediante la variación del número de átomos de flúor y su posición en los ligantes fluoroariltiolato, será posible modificar de manera sistemática las propiedades luminiscentes de los compuestos de Ag(I) con *rac*-BINAP y ligantes fluoroazufrados.

4.2. Objetivos.

Llevar a cabo la síntesis y caracterización de una serie de compuestos de coordinación con fórmula general $[Ag_2(SR_F)_2(BINAP)_2]$ (en los que SR_F , son los ligantes tiolato indicados en la Figura 21) empleando técnicas convencionales espectroscópicas de caracterización (IR, UV-Vis, RMN(1H , ^{19}F , ^{31}P), DRX) y espectrométricas (EM), con la finalidad de estudiar en ellos:

- La presencia de interacciones argentofílicas.
- Sus propiedades luminiscentes.

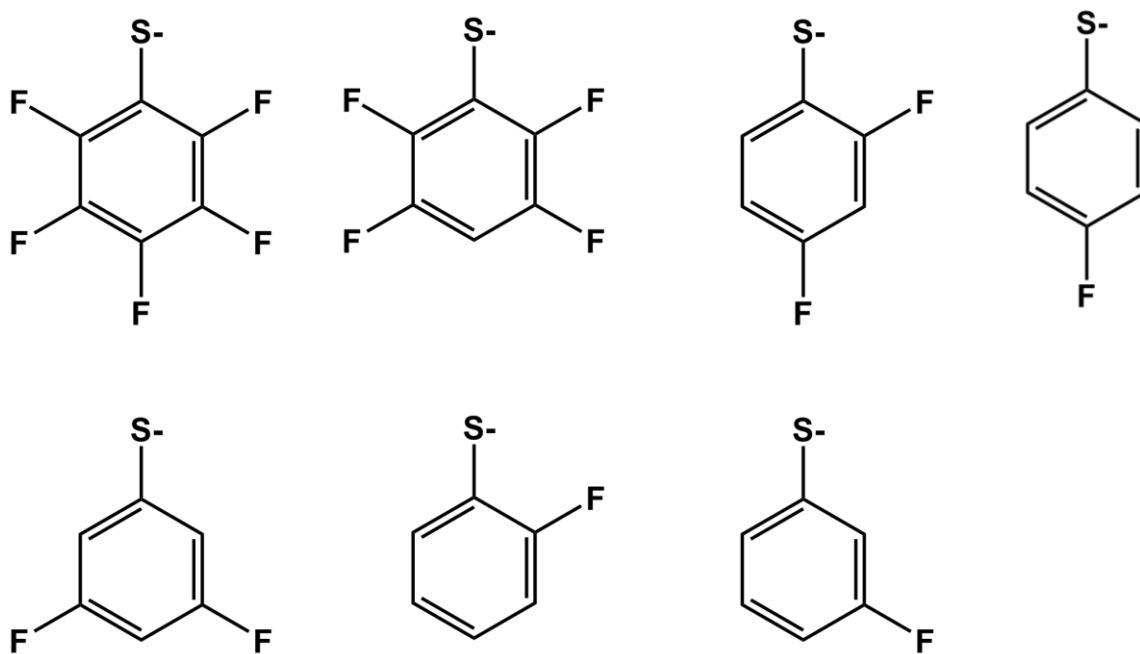


Figura 21.-Serie de ligantes fluoroazufrados que se utilizaron.

5. EXPERIMENTAL.

5.1. Reactivos y disolventes.

Para la realización de este trabajo, los distintos reactivos que se emplearon están descritos a continuación en la tabla 2.

Tabla 2.-Detalle de los reactivos empleados en las rutas de síntesis propuestas.

Reactivos	Marca	Pureza (%)
AgNO ₃	Omnvichem	99
<i>rac</i> -BINAP	Sigma-Aldrich	97
C ₆ F ₅ SH	Sigma-Aldrich	97
(C ₆ F ₄ H-4)SH	Sigma-Aldrich	97
(C ₆ H ₃ F ₂ -3,5)SH	Sigma-Aldrich	94
(C ₆ H ₃ F ₂ -2,4)SH	Sigma-Aldrich	97
(C ₆ H ₄ F-2)SH	Sigma-Aldrich	97
(C ₆ H ₄ F-3)SH	Sigma-Aldrich	95
(C ₆ H ₄ F-4)SH	Sigma-Aldrich	98
Pb(CH ₃ COO) ₂	Analytyka	99.5

Los disolventes que se utilizaron fueron empleados sin tratamiento previo, tal cual el proveedor comercial los proporcionó y estos se indican a continuación en la tabla 3.

Tabla 3.-Marca y pureza de los disolventes utilizados.

Disolvente	Marca	Pureza (%)
CH ₃ OH	ALVI	99.5
CH ₃ CH ₂ OH	J.T. BAKER	99.5
CHCl ₃	ALVI	99
CH ₃ (CO)CH ₃	J.T. BAKER	≥99

5.2. Equipos.

Los estudios que se emplearon para la realización de este trabajo se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo para la Investigación y la industria de la Facultad de Química (USAI).

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

Los espectros de RMN se llevaron a cabo en disoluciones del producto químico estudiado en CDCl_3 en un espectrómetro de 9.4 T, Marca Varian Modelo VNMRS. El estándar interno al cual fueron referidos los desplazamientos químicos de ^1H , es TMS $\delta=0$; mientras que, para las referencias externas para ^{19}F y ^{31}P a 0 ppm, se emplearon CFCl_3 y H_3PO_4 , respectivamente.

La difracción de rayos X de monocristal se llevó a cabo en un Difractómetro de rayos X de monocristal Oxford Gemini ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073$ o $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418\text{\AA}$) con detector de área de 135 mm Atlas, equipado con un sistema criogénico Cryojet. La difracción de rayos X de polvos se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D2 PHASER.

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

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

Los espectros de masas (APCI) fueron obtenidos por medio de un espectrómetro de masas con analizador de tiempo de vuelo marca Perkin-Elmer modelo AxION 2 TOF; utilizando cloruro de metileno grado HPLC como disolvente y nitrógeno gaseoso como gas acarreador.

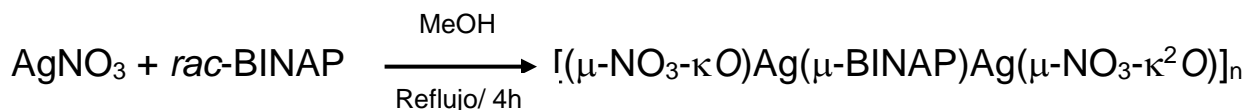
5.3. Procedimientos experimentales.

5.3.1. Síntesis de las materias primas.

Precursor Ag-BINAP.

La ruta de síntesis para el precursor Ag-BINAP (Reacción 1) fue reportada por Horst Kunkely y Arnd Vogler^[36], la reacción se llevó a cabo como se indica en la publicación, a excepción del tiempo de reflujo a la cual es sometida la reacción que se modificó de 1 hora a 4 horas.

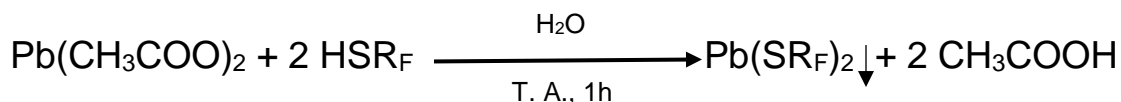
En un matraz bola de 100 mL con 0.3215 g de AgNO₃ disueltos en 20 mL de metanol, se agregó 1.1785 g de *rac*-BINAP, se completó el volumen de metanol hasta los 70 mL y bajo agitación magnética, el sistema fue llevado a reflujo durante cuatro horas. Al concluir el tiempo de reacción se observa una disolución de color crema-melón, de la cual, tras ser evaporada a sequedad en el rotavapor y recrystalizar de etanol, se obtienen 1.3046 g de un sólido blanco-crema, estable en condiciones ambientales, con un rendimiento del 86.97 %.



Reacción 1.-Síntesis del precursor de Ag-BINAP.

Tiolatos de plomo.

La síntesis de los tiolatos de plomo Pb(SR_F)₂ se realizó acorde al método reportado^[40] el cual queda ilustrado a continuación en la reacción 2.

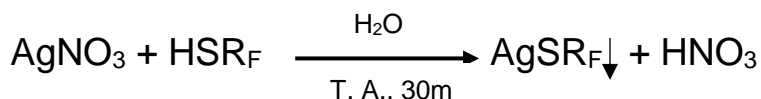


Reacción 2.-Síntesis general de los tiolatos de plomo.

NOTA: Los tioles y tiolatos de plomo, tienden a desprender olores fuertes y desagradables, por lo que deben ser manejados en la campana y tener cuidado con la toxicidad de los derivados de plomo. Los residuos que se generen deben ser tratados con las precauciones correspondientes.

Tiolatos de plata.

La síntesis de los tiolatos de plata AgSR_F (Reacción 3), se llevó a cabo mediante la adición del tiol correspondiente a una disolución acuosa de AgNO_3 bajo agitación magnética, tras la formación de un precipitado de color blanco-amarillento, la mezcla se deja en agitación por 30 minutos más. El sólido se recupera por filtración al vacío y se lava un par de veces con hexano con la finalidad de eliminar impurezas o remanentes de tiol.



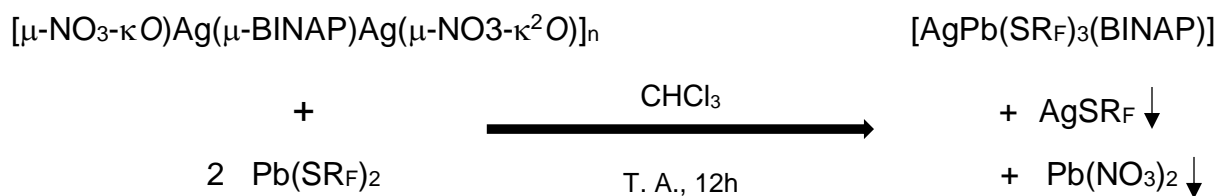
Reacción 3.-Síntesis de los tiolatos de plata.

5.3.2. Síntesis de los compuestos tipo $[\text{Ag}_2(\text{SR}_F)_2(\text{BINAP})_2]$

Como primera ruta de síntesis, se planteó una reacción de transmetalación entre un tiolato de plomo y un precursor de Ag-BINAP, la cual de ahora en adelante será denotada como ruta de síntesis **A**.

Ruta de síntesis **A**.

El procedimiento general para la preparación de los compuestos de interés mediante la ruta de síntesis **A** (Reacción 4) fue la siguiente: A una disolución del precursor de Ag-BINAP en 20 mL de CHCl_3 se le agrega *rac*-BINAP en sólido y se completa el volumen de disolvente hasta los 50 mL, la proporción estequiométrica de los reactivos es 1:1, precursor: tiolato. Al concluir el tiempo de reacción, 12 horas, y con la formación de un precipitado, nitrato de plomo, el producto de la reacción es filtrado al vacío sobre celita con lo que se obtiene una disolución traslucida de color amarillento, la disolución es evaporada a sequedad con un rotavapor, obteniendo así un sólido con tonalidades que van desde el crema al amarillo. Los compuestos obtenidos por esta ruta de síntesis son solubles en CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF.

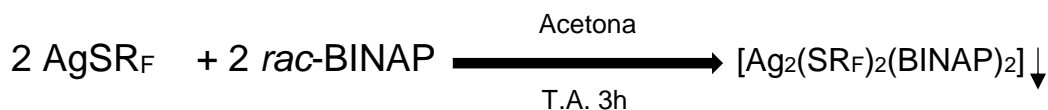


Reacción 4.-Ruta de síntesis A para los compuestos del tipo $[\text{Ag}_2(\text{SR}_F)_2(\text{BINAP})_2]$.

La ruta de síntesis **A** resultó inconveniente para llevar a cabo la síntesis de los compuestos de interés, esto, debido a la reactividad de compuestos de plata(I) con difosfinas en disolventes clorados que promueven reacciones de sustitución nucleofílica, de manera homologa a lo que se encontró en el trabajo de Moreno^[35], así como la formación de especies heterobimetalicas (Ag-Pb), por lo que se propuso una ruta alterna para acceder a los compuestos de interés. La nueva propuesta, denominada ruta de síntesis **B**, consiste en hacer la inserción de la fosfina, a una suspensión de tiolato de plata en acetona. Los detalles quedan descritos a continuación.

Ruta de síntesis B.

El procedimiento general para la preparación de los compuestos de interés mediante la ruta de síntesis **B** (Reacción 5) fue la siguiente: A una suspensión de tiolato de plata en 25 mL de acetona se le agrega *rac*-BINAP en una proporción estequiométrica 1:1, tiolato: BINAP. El sistema es llevado a sonicación durante 15 minutos, tras lo cual se mantiene la reacción durante 1 hora bajo agitación magnética, finalizado el tiempo, se repiten 2 veces más el ciclo de sonicación y la agitación magnética. Al término de este procedimiento se observa la formación de un precipitado, luminiscente en algunos casos, el cual es recuperado por filtración al vacío y después es lavado con hexano.



Reacción 5.-Ruta de síntesis B para los compuestos del tipo $[\text{Ag}_2(\text{SR}_F)_2(\text{BINAP})_2]$.

La apariencia de los productos obtenidos y los rendimientos de las reacciones independientes se reportan a continuación en una breve caracterización de los compuestos. Todas las reacciones de la ruta de síntesis **B**, fueron hechas con las cantidades correspondientes para obtener 150 mg de producto.

Compuesto [Ag₂(μ-SC₆F₅)₂(BINAP)₂]

Sólido blanco-beige, (122 mg, 81.33 %)

A.E. Experimental: C, 64.56 %; H, 4.10

%. Calculado para C₁₀₀H₆₄Ag₂F₁₀P₄S₂:

C, 64.60 %; H, 3.47 %; E.M. (APCI, m/z):

[M+1]⁺ 1860, [M-SR_F]⁺ 1660; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$

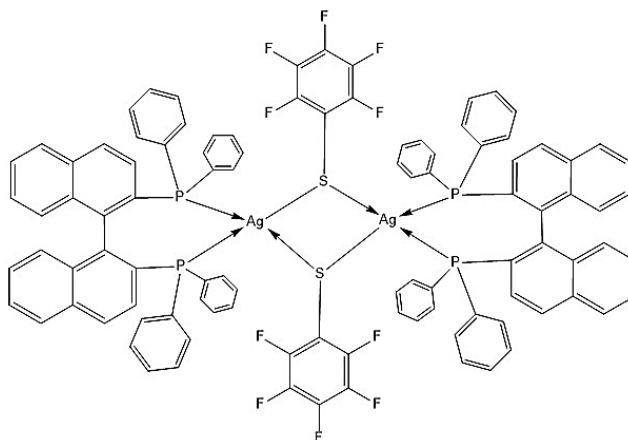
3052 (CH ar), 1436 (CC ar), 1501 (CF),

1473 (CF); ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃),

δ 6.5-7.8 (m, 64H), ¹⁹F RMN (376 MHz,

CDCl₃) δ -133.34 ppm (m, 2F), -163.49 ppm (m, 1F), -164.05 ppm (m, 2F), ³¹P RMN (122

MHz, CDCl₃) δ 11.98 ppm (s, 1P).

**Compuesto [Ag₂(μ-SC₆HF₄)₂(BINAP)₂]**

Sólido blanco-beige, (112 mg, 74.66

%) A.E. Experimental: C, 66.35 %; H,

4.11 %. Calculado para

C₁₀₀H₆₆Ag₂F₈P₄S₂: C, 65.87 %; H,

3.65 %; E.M. (APCI, m/z): [M+1]⁺

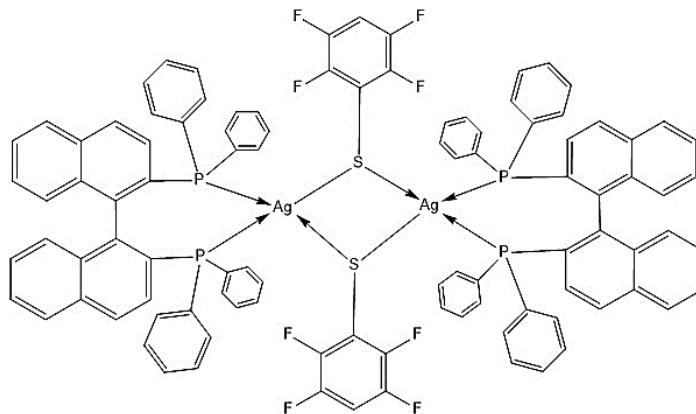
1824, [M-SR_F]⁺ 1642; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$

3046 (CH ar), 1618 (CC ar), 1479

(CF), 1435 (CF), 1164 (CF); ¹H RMN

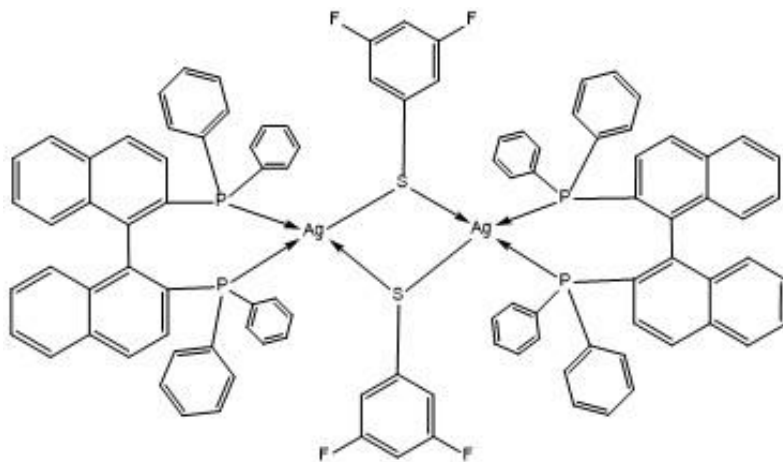
(400 MHz, CDCl₃), δ 6.4-7.8 (m, 66H), ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -133.38 ppm (m, 2F),

-142.44 ppm (m, 2F), ³¹P RMN (122 MHz, CDCl₃) δ 12.04 ppm (d, 1P).

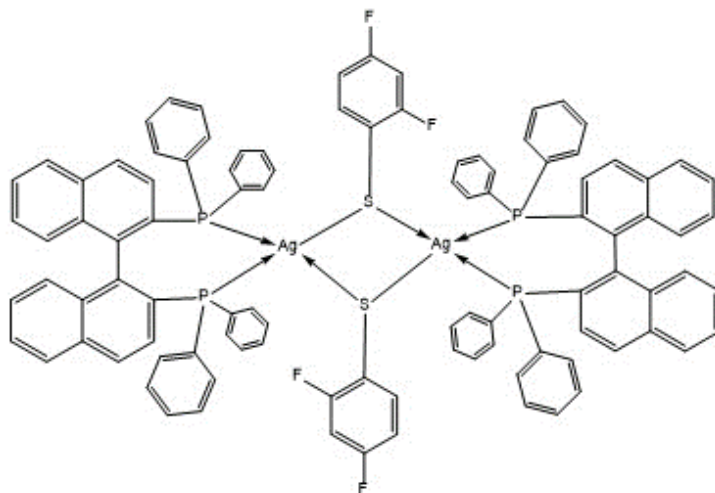


Compuesto [Ag₂(μ-SC₆H₃F₂-3,5)₂(BINAP)₂]

Solido blanco, (134 mg, 89.33 %) A.E. Experimental: C, 67.92 %; H, 3.51 %. Calculado para C₁₀₀H₇₀Ag₂F₄P₄S₂: C, 68.58 %; H, 4.03 %; E.M. (APCI, m/z): [M+1]⁺ 1752, [M-SR_F]⁺ 1606; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3048 (CH ar), 1598 (CF), 1570 (CF), 1436 (CF); ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ 6.2-7.9 (m, 70H), ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -111.69 ppm (m, 1F), ³¹P RMN (122 MHz, CDCl₃) δ 10.02 ppm (s, 1P).

**Compuesto [Ag₂(μ-SC₆H₃F₂-2,4)₂(BINAP)₂]**

Solido blanco, (135 mg, 90.13 %) A.E. Experimental: C, 67.68 %; H, 3.42 %. Calculado para C₁₀₀H₇₀Ag₂F₄P₄S₂: C, 68.58 %; H, 4.03 %; E.M. (APCI, m/z): [M+1]⁺ 1752, [M-SR_F]⁺ 1606; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3049 (CH ar), 1587 (CC ar), 1490 (CF), 1453 (CF), 1260 (CF); ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ 6.25-7.95 (m, 70H), ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -100.99 ppm (m, 1F), -119.96 (m, 1F), ³¹P RMN (122 MHz, CDCl₃) δ 10.95 ppm (d, 1P).



Compuesto [Ag₂(μ-SC₆H₄F-2)₂(BINAP)₂]

Sólido blanco, (129 mg, 86.2 %)

A.E. Experimental: C, 70.15 %;

H, 4.27 %. Calculado para

C₁₀₀H₇₂Ag₂F₂P₄S₂: C, 70.02 %;

H, 4.23 %; E.M. (APCI, m/z):

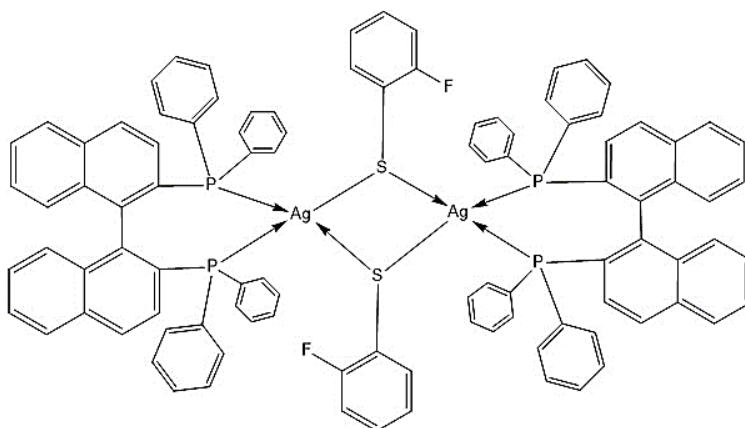
[M+1]⁺ 1716, [M-SR_F]⁺ 1588; IR

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3048 (CH ar), 1582

(CC ar), 1481 (CF), 1432 (CF),

1309 (CF); ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ 6.55-7.95 (m, 72H), ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃)

δ -109.88 ppm (m, 1F), ³¹P RMN (122 MHz, CDCl₃) δ 10.84 ppm (d, 1P).

**Compuesto [Ag₂(μ-SC₆H₄F-3)₂(BINAP)₂]**

Sólido blanco, (102 mg, 68.13 %)

A.E. Experimental: C, 74.13 %;

H, 4.96 %. Calculado para

C₁₀₀H₇₂Ag₂F₂P₄S₂: C, 70.02 %;

H, 4.23 %; E.M. (APCI, m/z):

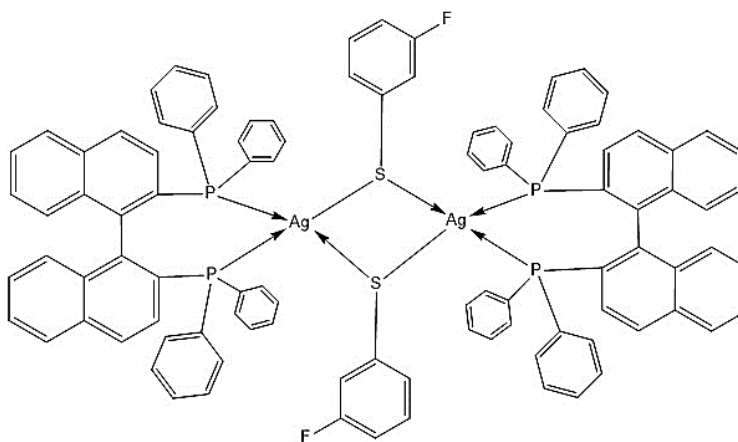
[M+1]⁺ 1716, [M-SR_F]⁺ 1588; IR

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3048 (CH ar), 1582

(CC ar), 1481 (CF), 1432 (CF),

1309 (CF); ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ 6.5-7.8 (m, 72H), ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃)

δ -113.36 ppm (m, 1F), ³¹P RMN (122 MHz, CDCl₃) δ 12.27 ppm (s, 1P).



Compuesto [Ag₂(μ-SC₆H₄F-4)₂(BINAP)₂]

Sólido blanco, (133 mg, 88.53%)

A.E. Experimental: C, 68.38 %;

H, 3.72 %. Calculado para

C₁₀₀H₇₂Ag₂F₂P₄S₂: C, 70.02 %;

H, 4.23 %; E.M. (APCI, m/z):

[M+1]⁺ 1716, [M-SR_F]⁺ 1588; IR

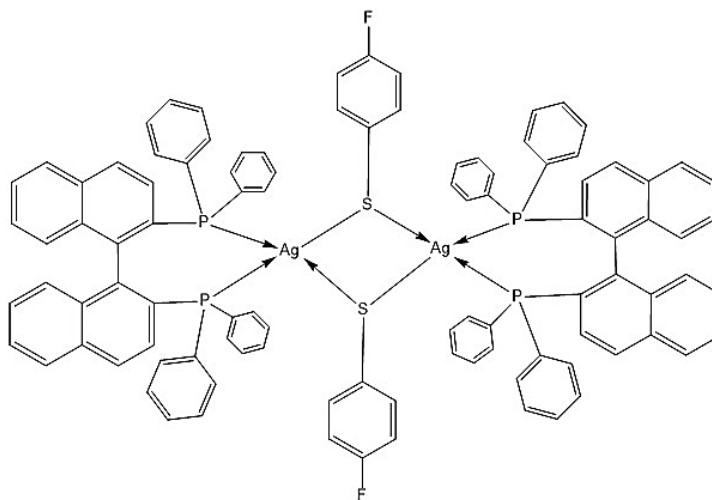
$\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3048 (CH ar), 1592 (CC

ar), 1482 (CF), 1432 (CF), 1236

(CF); ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃),

δ 6-8 (m, 72H), ¹⁹F RMN (376 MHz, CDCl₃) δ -124.06 ppm (m, 1F), ³¹P RMN (122 MHz,

CDCl₃) δ 16.16 ppm (d, 1P).



6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

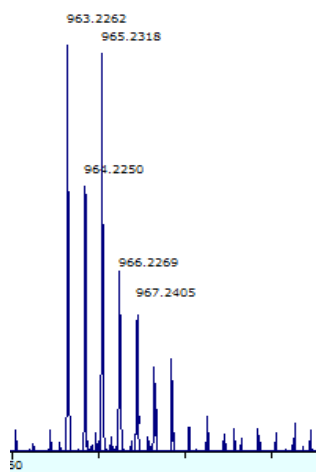
6.1. Caracterización de los compuestos.

6.1.1. Precursor $[\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa\text{O})\text{Ag}(\mu\text{-BINAP})\text{Ag}(\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa^2\text{O})]_n$.

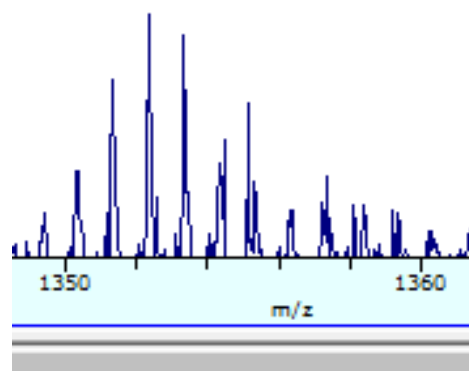
Análisis Elemental. El dato experimental obtenido muestra un porcentaje C, 52.81 %; H, 3.44 %, que, comparado con los valores teóricos calculados para $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ de C, 54.91 %; H, 3.35 % indican que la pureza del compuesto es moderada, con un error del 3.82% respecto a carbono.

Espectrometría de masas (APCI).

En el espectro de masas, Figura 22, se muestran los picos que corresponden a los fragmentos del precursor. En 965 m/z se observa el pico correspondiente al ion molecular de la especie $[\text{M}+1]^+$, dónde M: $[\text{Ag}_2(\text{BINAP})(\text{NO}_3)_2]$ y en 1353 m/z se encuentra el pico correspondiente al fragmento de la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$.



$[\text{Ag}_2(\text{BINAP})(\text{NO}_3)_2]^+$.



$[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$.

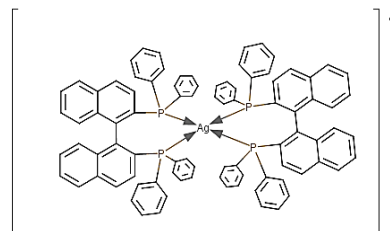
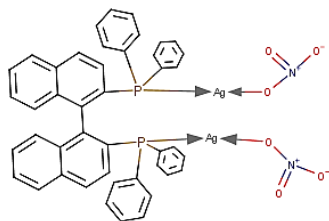


Figura 22.-Fragmentos del espectro de masas con el perfil isotópico correspondiente.

RMN ^1H , ^{31}P .

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H , Figura 23, se observan las señales de aromáticos correspondientes a los átomos de hidrogeno presentes en el binaftilo y fenilos de la fosfina. Estas señales se muestran como multipletes en una región comprendida de 7.4-8.1 ppm; debido a que se trata de un espectro de segundo orden, las constantes de acoplamiento no pueden ser asignadas con un espectro monodimensional.

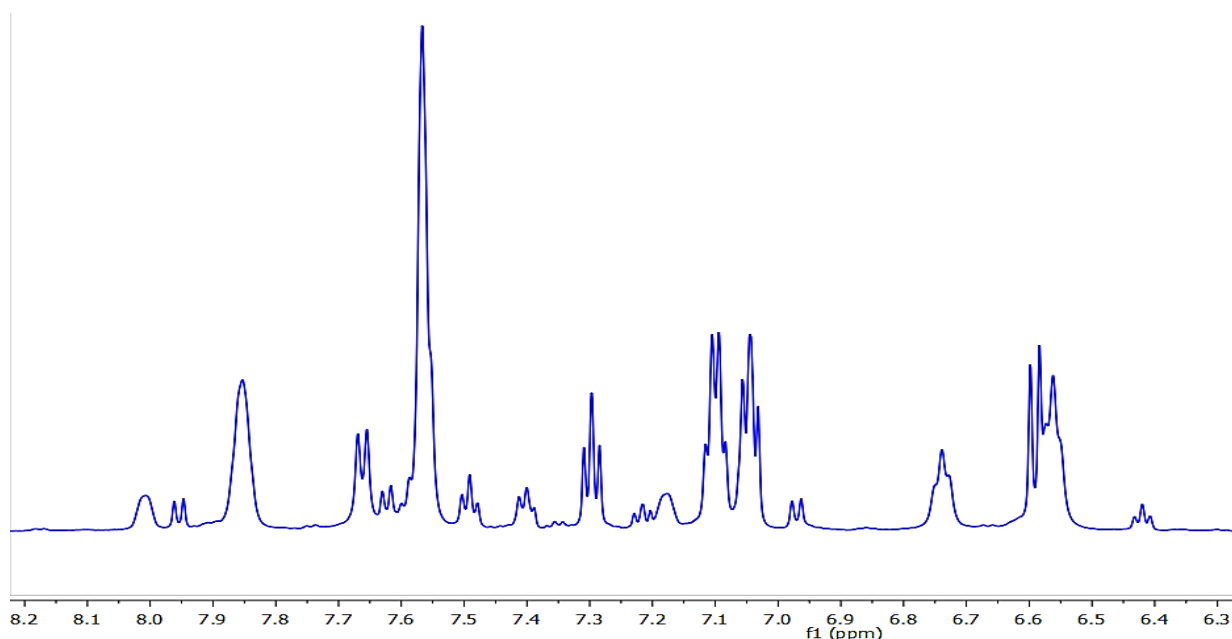


Figura 23.-Espectro de RMN ^1H del precursor Ag-BINAP en DMSO- d_6 .

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{31}P , Figura 24, muestra información relevante, en él se pueden apreciar dos dobletes, debido al acoplamiento Ag-P, ubicados en 17.33 y 12.23 ppm, lo que implica tener dos especies distintas en solución. De acuerdo con Ohkouchi^[33], la señal ubicada a un mayor desplazamiento químico (17.33 ppm) es asignada a la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$ con una $J_{\text{Ag-P}}=214.51$ Hz, mientras que la señal ubicada en 12.23 ppm corresponde a la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})\text{L}]^+$ con una $J_{\text{Ag-P}}= 356.86$ Hz, siendo L el disolvente deuterado, dimetilsulfoxido.

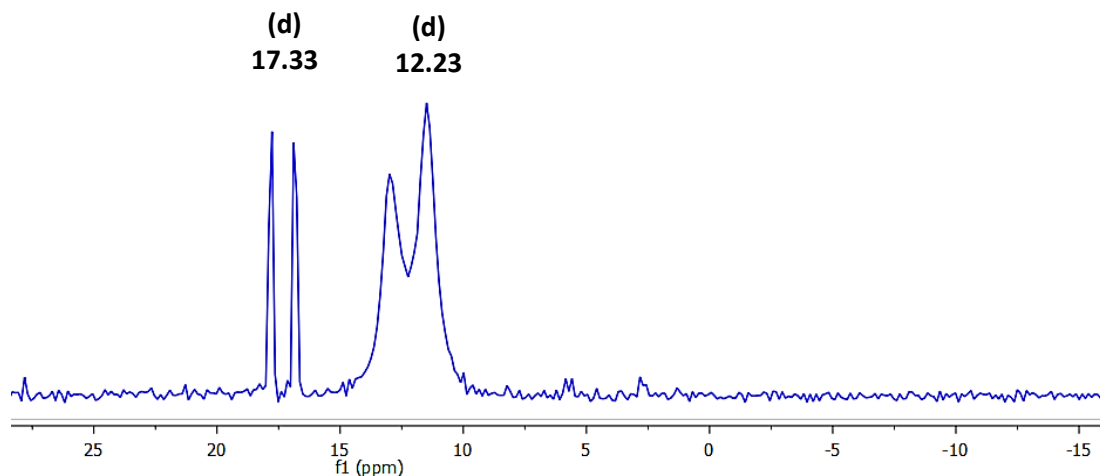


Figura 24.-Espectro de RMN ^{31}P del precursor Ag-BINAP en DMSO-d_6 .

Esto nos indica que, en disolución el precursor de plata-BINAP se disocia y se presenta un equilibrio entre las especies $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$ y $[\text{Ag}(\text{BINAP})\text{L}]^+$ lo que resulta de interés al contar con un centro metálico de Ag(I) quelado por la fosfina, lo que en primera instancia tiene similitud con las estructuras planteadas en este trabajo. La especie $[\text{Ag}_2(\text{BINAP})_2]^{2+}$ no se observa con claridad en el espectro, de acuerdo con lo reportado para esta especie, se espera una señal doblete a menores ppm que las otras dos especies alrededor de 4-5 ppm, en la Figura 22, esta señal es posible que se encuentre contenida en la señal ancha con un $\delta=12.23$ ppm, estudios de resonancia magnética nuclear a temperatura variable, en específico a baja temperatura, ayudarían a esclarecer esta señal y así mostrar con claridad que la relación Ag:BINAP en disolución, sigue manteniéndose 1:1 para todo el sistema.

Estructura de rayos X.

La estructura obtenida por difracción de rayos X, muestra que el arreglo en el estado sólido del compuesto $[(\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa\text{O})\text{Ag}(\mu\text{-BINAP})\text{Ag}(\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa^2\text{O})]_n$ es del tipo polimérico, en la Figura 25, se observa que los isómeros del ligante BINAP se encuentran alternados sistemáticamente de tal forma que un estereoisómero R, es sucedido por un estereoisómero S.

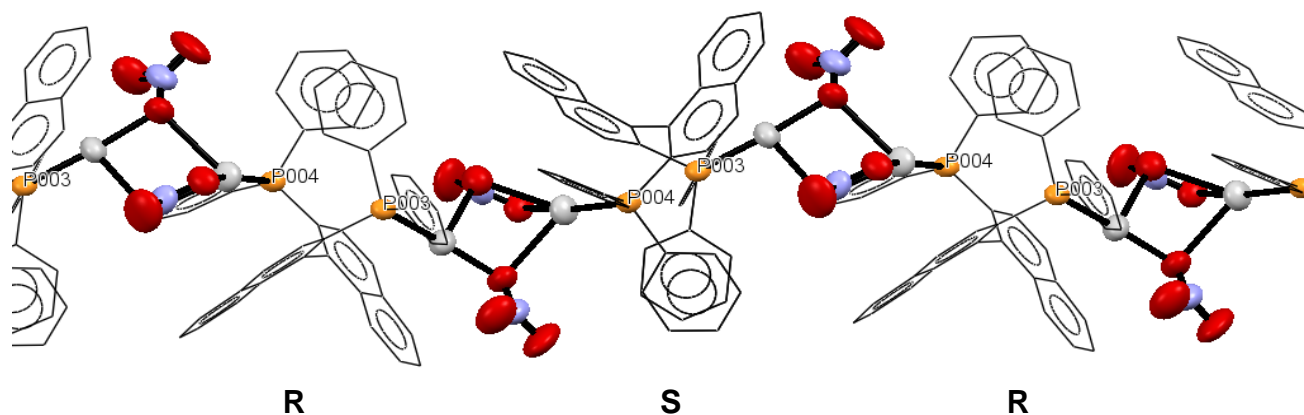


Figura 25.- Estructura proporcionada por difracción de rayos X del compuesto $[\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa\text{O})\text{Ag}(\mu\text{-BINAP})\text{Ag}(\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa^2\text{O})]_n$

Además, se observan dos tipos de nitrato en la estructura, los cuales conectan a dos átomos de plata que presentan una distancia entre sí de 3.79 Å, Figura 26, lo cual indica que la interacción argentofílica no tiene una gran significancia energética en el sistema. Se observa también, que los núcleos de Ag(I) no presentan el mismo número de coordinación, pues bien, en un caso tenemos un centro metálico con número de coordinación 3 y otro con número de coordinación 4.

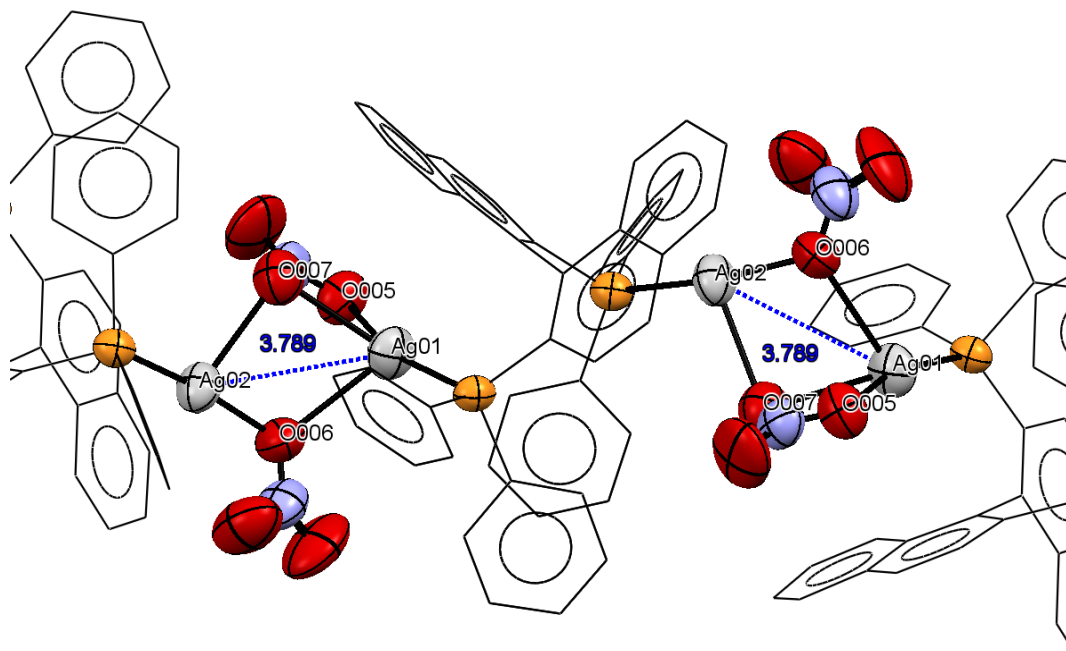


Figura 26.-Disposición de los núcleos de Ag(I) en el precursor de Ag-BINAP.

6.1.2. Compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6F_5)_2(BINAP)_2]$.

Análisis elemental.

El dato experimental obtenido muestra un porcentaje C, 64.56 %; H, 4.10 % que, comparado con los valores teóricos calculados para $C_{100}H_{64}Ag_2F_{10}P_4S_2$ de C, 64.60 %; H, 3.47 % indican que la pureza del compuesto es buena, con un error del 0.06 % respecto a carbono.

Espectrometría de masas (APCI).

En el espectro de masas, Figura 27, se muestran los picos correspondientes a los fragmentos del compuesto. En 1860 m/z se observa el pico correspondiente al ion molecular $[M+1]^+$, donde M: $[Ag_2(BINAP)_2(SC_6F_5)_2]$; en 1660 m/z se encuentra el pico correspondiente al ion molecular tras la pérdida de un grupo tiolato $[M-SR_F]^+$; en 1353 m/z se observa el pico correspondiente al fragmento de la especie $[Ag(BINAP)_2]^+$ y en 930 m/z se encuentra el fragmento correspondiente a la especie $[Ag(BINAP)SR_F + 1]^+$.

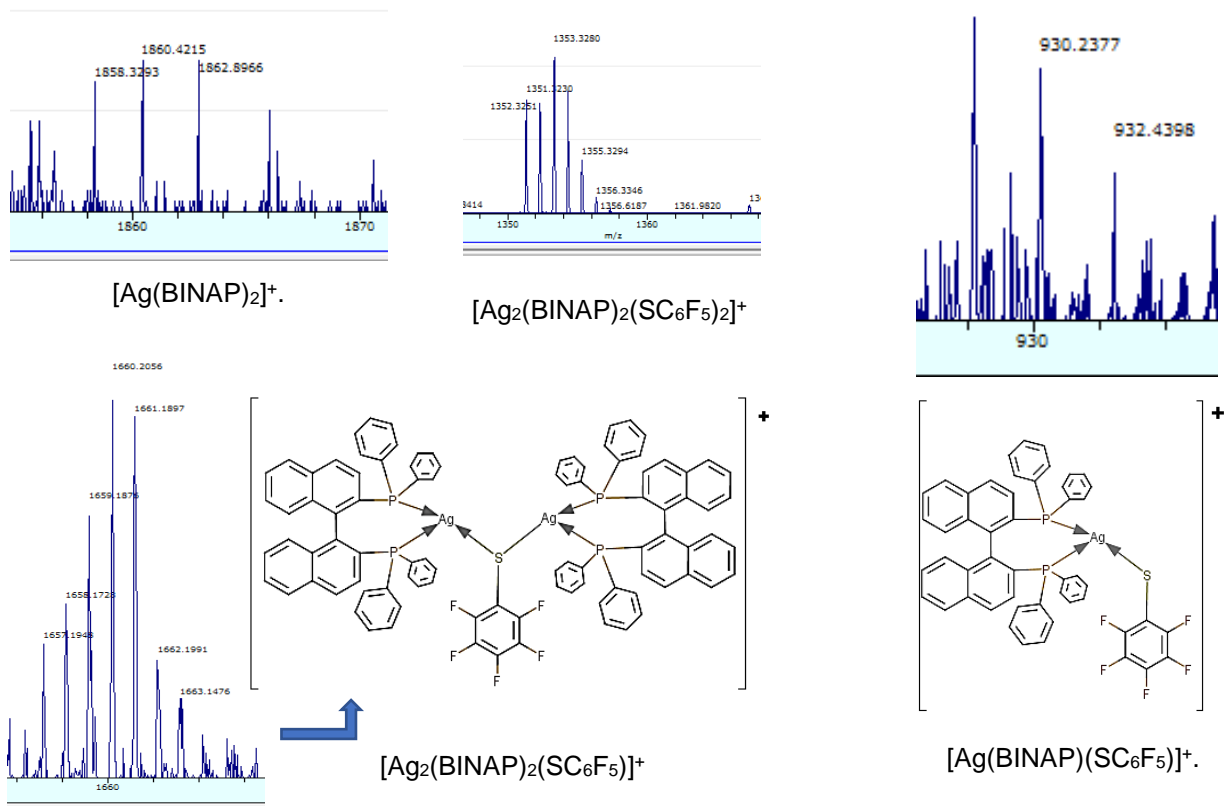


Figura 27.-Fragmentos del espectro de masas con el perfil isotópico correspondiente.

Espectroscopia vibracional.

En el espectro de infrarrojo, Figura 28, se observan las bandas características de los estiramientos $C_{ar}-H$ que corresponden a los anillos aromáticos del binaftilo presentes en el BINAP en la región de $2850-3150\text{ cm}^{-1}$, así como una banda de intensidad media en 1436 cm^{-1} asociada a bandas $C=C$ en anillos aromáticos y 740 cm^{-1} asociada a una tensión fuera del plano $C-H$. Las bandas correspondientes a las vibraciones $C-F$ se encuentran con una intensidad alta en 1501 y 1473 cm^{-1} ; y con una intensidad media la banda ubicada en 967 y 1079 cm^{-1} . En tanto que, la banda ubicada a 854 y 504 cm^{-1} es atribuida a la vibración $C-S$, así como la banda en 1000 y 691 cm^{-1} a la vibración $P-C$.

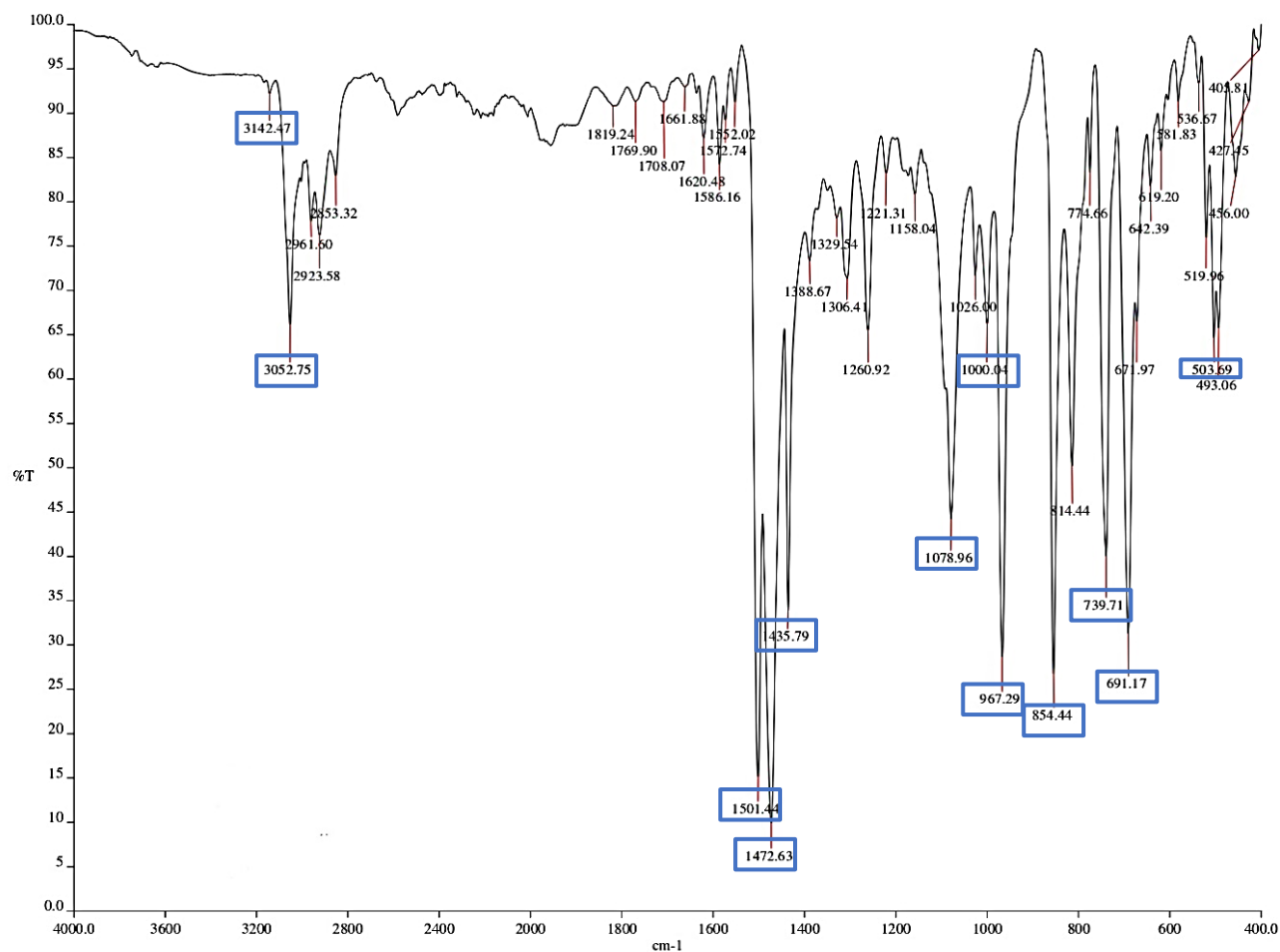


Figura 28.-Espectro de IR del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6F_5)_2(BINAP)_2]$.

RMN ^1H , ^{19}F , ^{31}P .

En el espectro de RMN ^1H , Figura 29, se observan las señales de aromáticos correspondientes a los átomos de hidrogeno presentes en la fosfina, se observa que, el desplazamiento químico de estas señales, multipletes, se encuentran en un intervalo de 6.5-7.8 ppm. La asignación de las señales es establecida haciendo una comparación con el espectro de la fosfina libre y debido que el ligante tiolato empleado no presenta señal en el espectro, al no poseer átomos de hidrogeno, facilita la asignación de los átomos de hidrogeno en la fosfina. En la Figura 30, se presenta la asignación general de las señales de la zona de aromática, correspondientes a la fosfina, para el resto de los compuestos obtenidos la asignación es similar. Las letras comprendidas de la A-H, serán los intervalos en los que se encuentran contenidas las señales de los átomos de hidrogeno del BINAP que son indicados en la Figura 30 con una flecha dirigida hacia alguna letra A-H.

A-B: δ 7.69 (m, 4H); C: δ 7.50 (m, 4H); D: δ 7.38 (m, 6H); E-F: δ 7.18 (m, 5H); G-H: δ 7.01 (m, 6H); I: 6.48-6.73 (m, 8H).

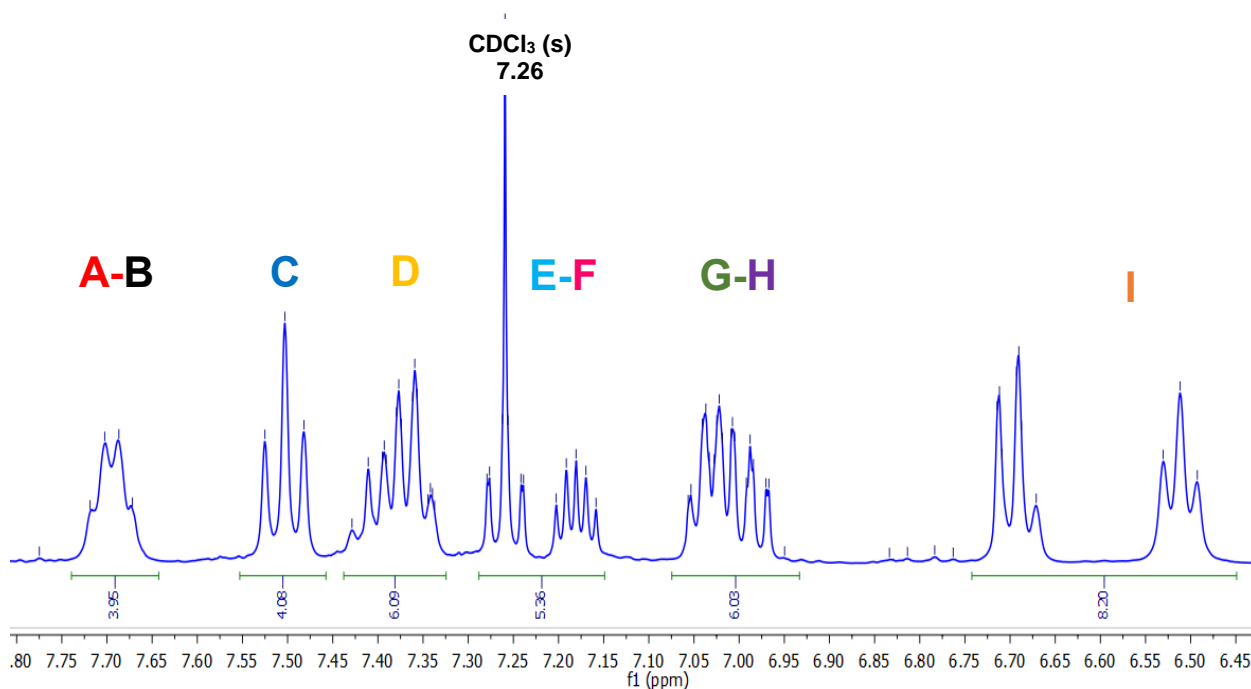


Figura 29.-Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

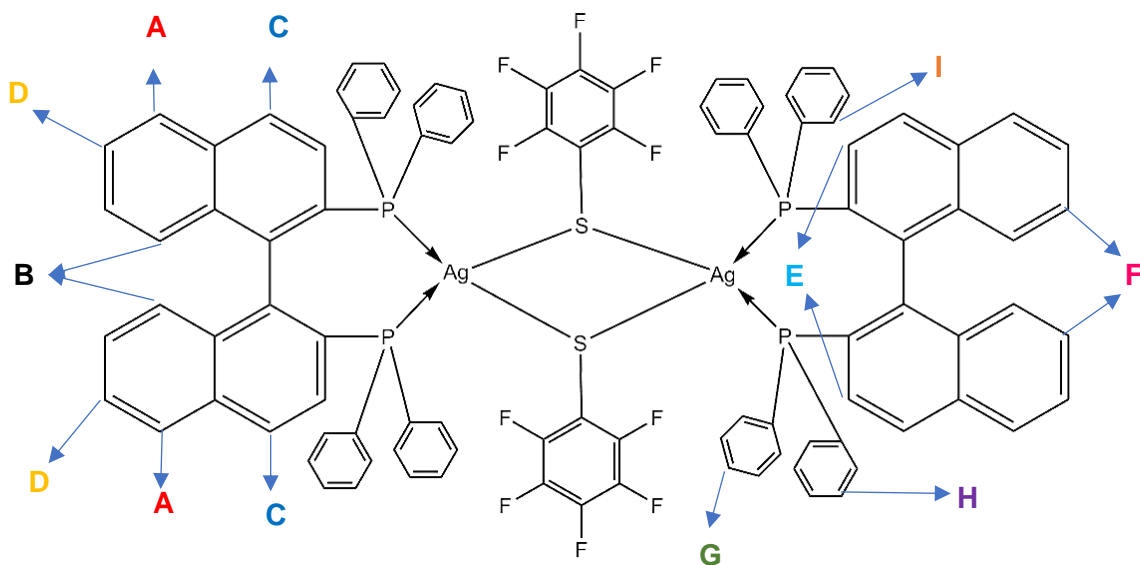


Figura 30.-Asignación de átomos de hidrógeno de la fosfina BINAP para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6F_5)_2(BINAP)_2]$.

En el espectro de RMN ^{19}F , Figura 31, se observan tres señales, la primera un pseudo doblete con un $\delta = -133.34$ ppm que integra para dos, señal que es asignada a los átomos de flúor en posición *orto* respecto al átomo de azufre, esta señal presenta una constante de acoplamiento observada $^3J_{F-F} = 25.97$ Hz con el átomo de flúor en posición *meta*. La segunda señal es un singulete con un $\delta = -164.05$ ppm que integra para dos, señal que es asignada a los átomos de flúor en posición *meta* respecto al átomo de azufre.

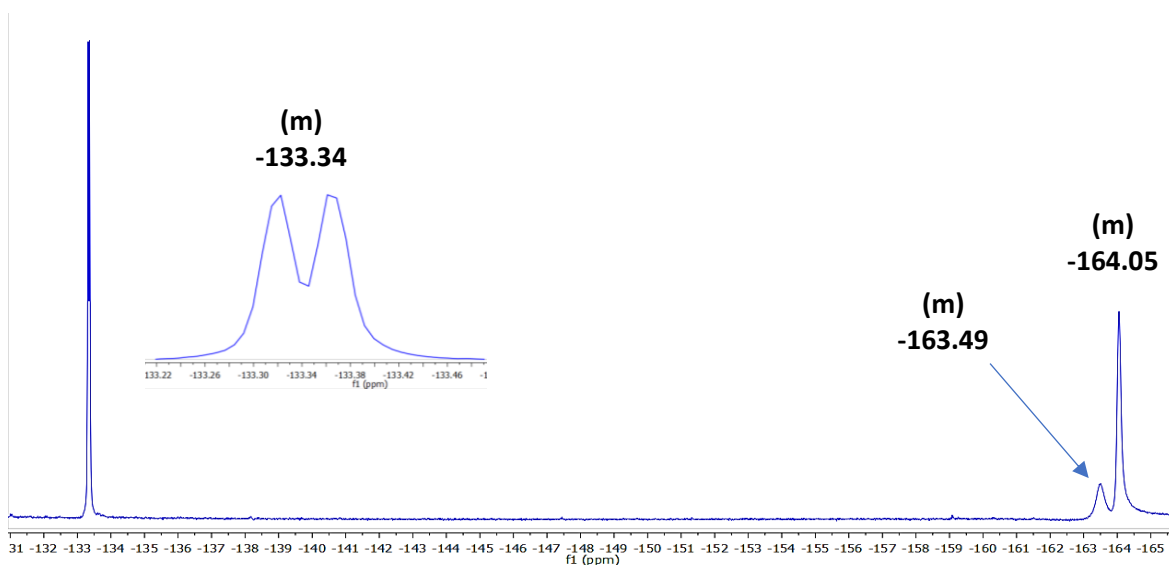


Figura 31.-Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6F_5)_2(BINAP)_2]$ en $CDCl_3$.

La última señal es un singulete menos pronunciado con un $\delta = -163.49$ ppm que integra para uno, señal que es asignada al átomo de flúor en posición *para* respecto al átomo de azufre. Por la forma en que se presenta este singulete, ancho, sugiere que hay un acoplamiento con los demás átomos de flúor presentes en el sistema aromático.

En el espectro de ^{31}P -RMN, Figura 32, se observa una sola señal, con un $\delta = 11.98$ ppm, esta señal es un singulete, debido a que plata es activa en RMN, se esperaría un acoplamiento del tipo Ag-P. Se propone que debido a un rápido intercambio de ligantes fosfina en disolución se provoca que el núcleo de ^{31}P se relaje con mayor rapidez en el experimento, provocando un ensanchamiento de la señal. Otro motivo que hace que el acoplamiento Ag-P no se defina con claridad, es la presencia de dos isotopos de la plata activos en RMN, que estarían contenidos en una misma señal, un estudio dinámico de RMN, en particular a bajas temperaturas, ayudaría a esclarecer el acoplamiento Ag-P.

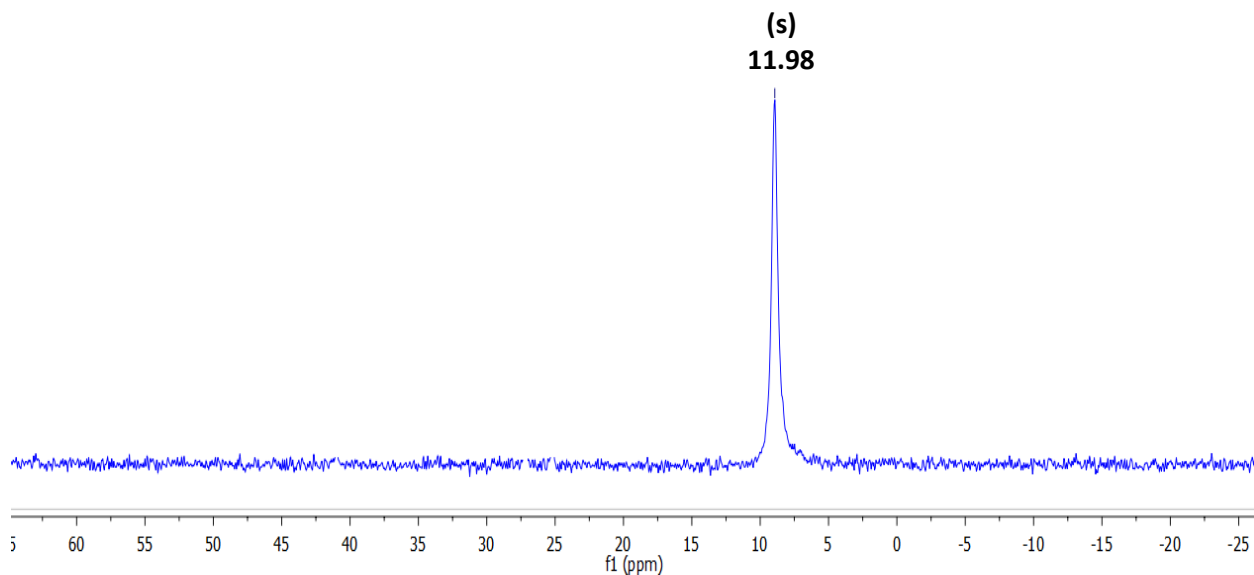


Figura 32.-Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

Difracción de rayos X.

La obtención de los cristales adecuados para esta técnica se llevó a cabo mediante la difusión lenta de éter etílico sobre una disolución del compuesto en cloroformo. En la Figura 33, se presenta la estructura del compuesto obtenida por esta técnica, en ella se observa que la distancia entre los núcleos de plata(I) es de 3.87 Å, el centro metálico presenta una geometría tetraédrica distorsionada con ángulos de enlace de 95.5° respecto a los átomos P1-Ag-P2, 123.7° entre los átomos P1-Ag-S1, 119.3° entre los átomos P1-Ag-S1, 103.2° entre los átomos P2-Ag-S1 y 83.53° entre los átomos S1-Ag-S1.

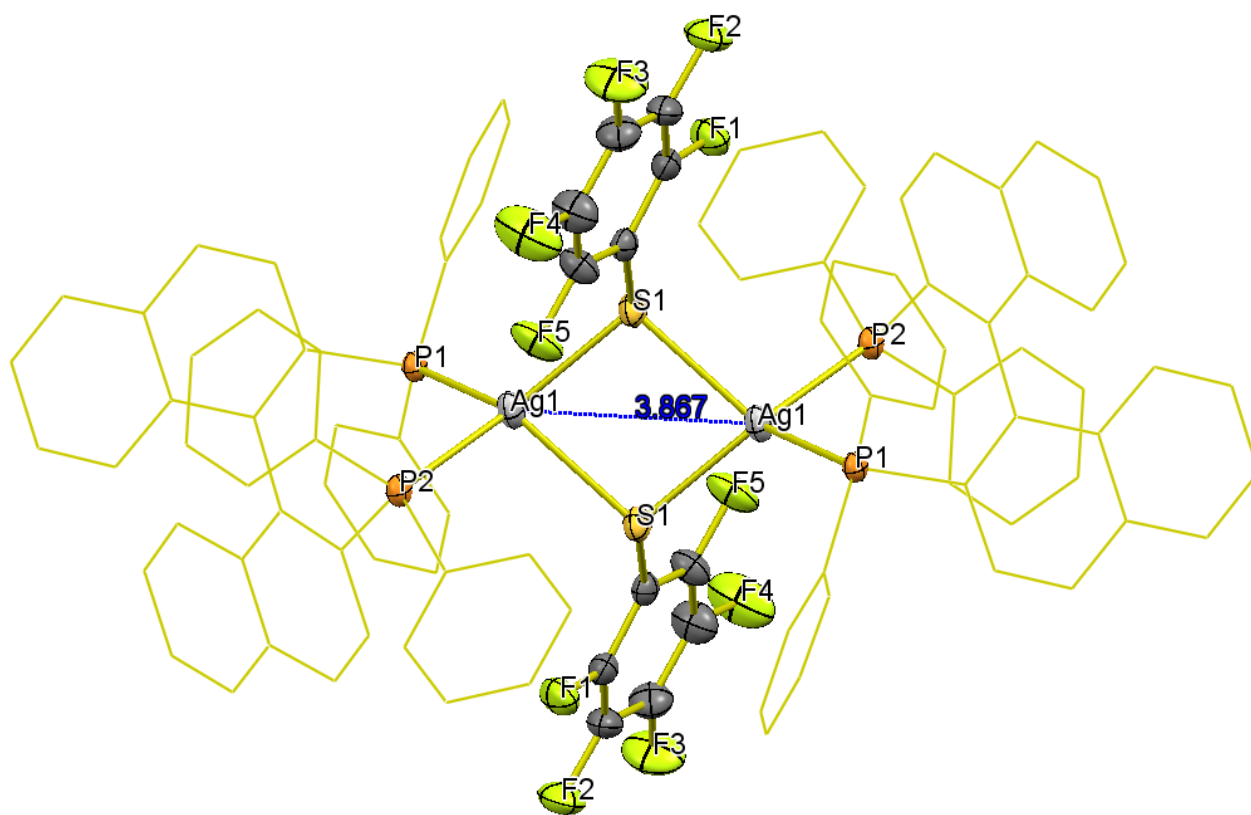


Figura 33.-Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6F_5)_2(BINAP)_2]$.
Elipsoides al 50% de probabilidad.

Esta molécula presenta un puente de hidrógeno intermolecular entre el átomo de flúor en posición *orto* al azufre del tiolato y un hidrógeno del binaftilo con una distancia de 2.65 Å, que resulta estar en el límite de acuerdo a la suma de los radios de Van der Waals (2.67 Å) de los átomos de hidrógeno (1.20 Å) y flúor (1.47 Å)^[41]. Se observa también un puente de hidrógeno intramolecular, por encima de la suma de radios, entre el átomo de flúor *orto* al azufre y un hidrógeno del fenilo de la fosfina con una distancia de 2.68 Å, lo anterior queda ilustrado a continuación en la Figura 34.

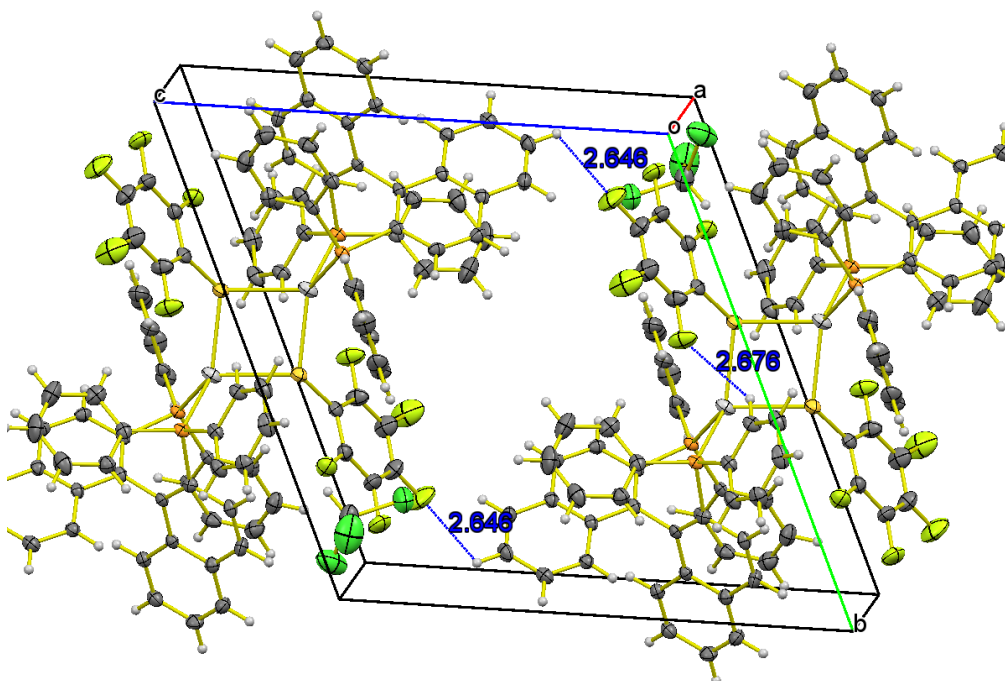


Figura 34.-Celda unidad del compuesto $[Ag_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{BINAP})_2]$.

En el arreglo cristalino, se observa la formación de cadenas ordenadas que son estabilizadas por las interacciones de puente de hidrógeno, que resultan presentarse a dos distancias; la primera, en 2.48 Å es llevada a cabo de forma intramolecular entre el átomo de flúor en posición *orto* al azufre y un átomo de hidrógeno del binaftilo, mientras que la segunda interacción es intermolecular con una distancia de 2.50 Å y es llevada a cabo entre el átomo de flúor en posición *meta* al azufre y un átomo de hidrógeno del fenilo de la fosfina; estas interacciones son las responsables de estabilizar el crecimiento de la cadena, Figura 35.

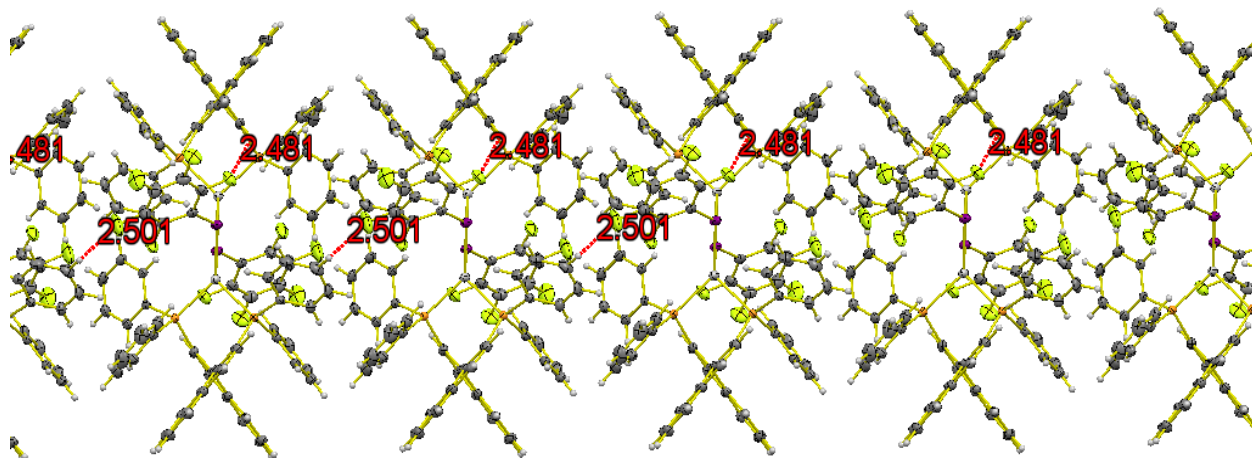


Figura 35.-Formación de cadenas en el estado sólido estabilizadas por puentes de hidrogeno.

La interacción intermolecular de puente de hidrogeno mostrada con anterioridad en la celda unidad (2.65 Å), permite a estas cadenas apilarse a lo ancho del arreglo cristalino, Figura 36, que en conjunto con la cristalización del disolvente dentro de los huecos que se presentan entre cadena y cadena, cloroformo mostrado en color verde, ayudan a estabilizar el sistema y favorecer el crecimiento del monocristal.

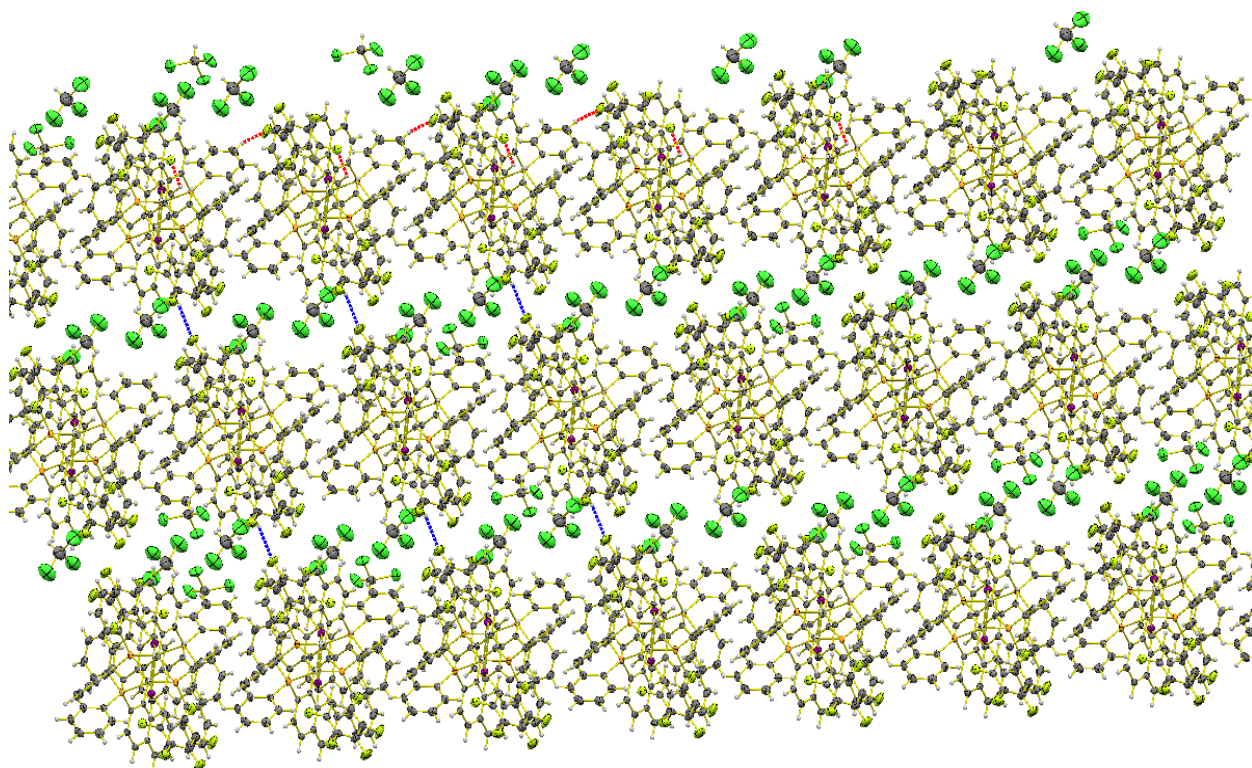


Figura 36.-Interacción de las cadenas formadas en el arreglo cristalino

Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em}=435$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 375 nm, con dos hombros en 391 y 396 nm. Por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{ex}=375$ nm) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 414 nm y un hombro se encuentra en 437 nm, Figura 37.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula. En el espectro se observa un corrimiento al rojo, también llamado desplazamiento de *Stokes*; las longitudes de onda máximas de excitación (absorción) y emisión presentan un desplazamiento de *Stokes* de 39 nm para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6F_5)_2(BINAP)_2]$.

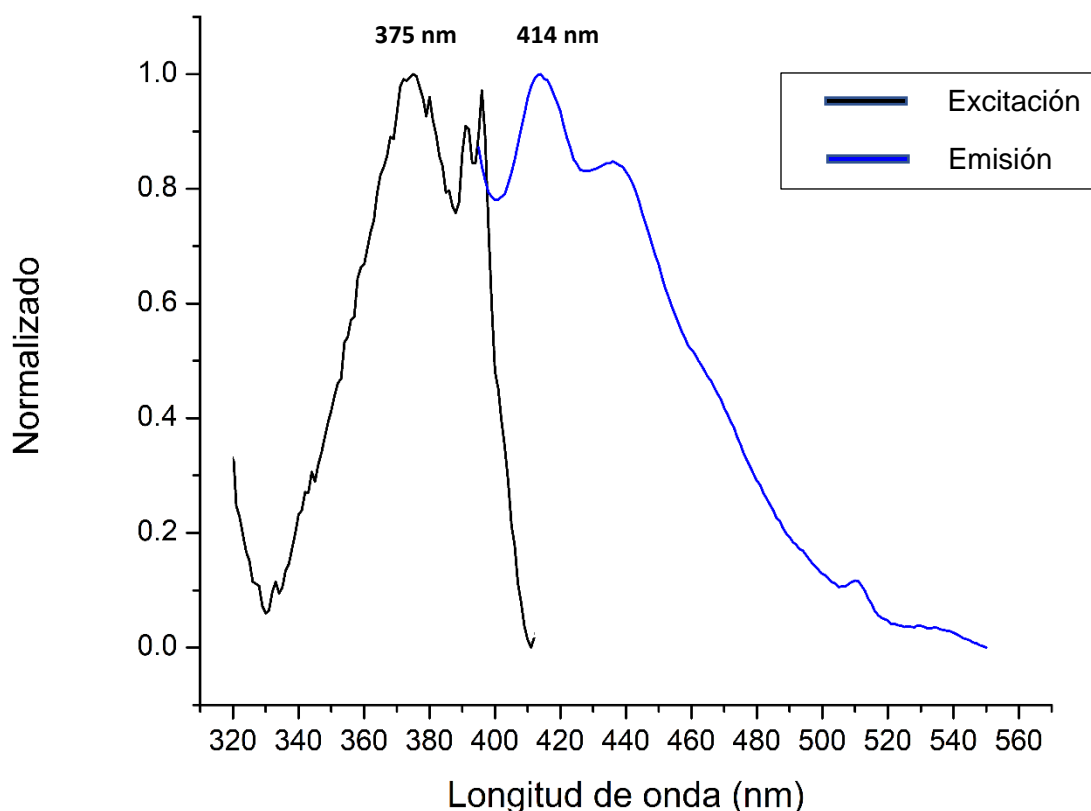


Figura 37.-Espectro de excitación y emisión del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6F_5)_2(BINAP)_2]$

6.1.3. Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{BINAP})_2]$.

Análisis elemental.

El dato experimental obtenido muestra un porcentaje C, 66.35 %; H, 4.11 % que, comparado con los valores teóricos calculados para $\text{C}_{100}\text{H}_{66}\text{Ag}_2\text{F}_8\text{P}_4\text{S}_2$ de C, 65.87 %; H, 3.65 % indican que la pureza del compuesto es buena, con un error del 0.73 % respecto a carbono.

Espectrometría de masas (APCI).

En el espectro de masas, Figura 38, se muestran los picos correspondientes a los fragmentos del compuesto. En 1824 m/z se observa el pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}+1]^+$, donde M: $[\text{Ag}_2(\text{BINAP})_2(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2]$; en 1642 m/z se encuentra el pico correspondiente al ion molecular tras la pérdida de un grupo tiolato $[\text{M}-\text{SR}_F]^+$; en 1353 m/z se observa el pico correspondiente al fragmento de la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$ y en 914 m/z se encuentra el fragmento correspondiente a la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})\text{SR}_F + 1]^+$.

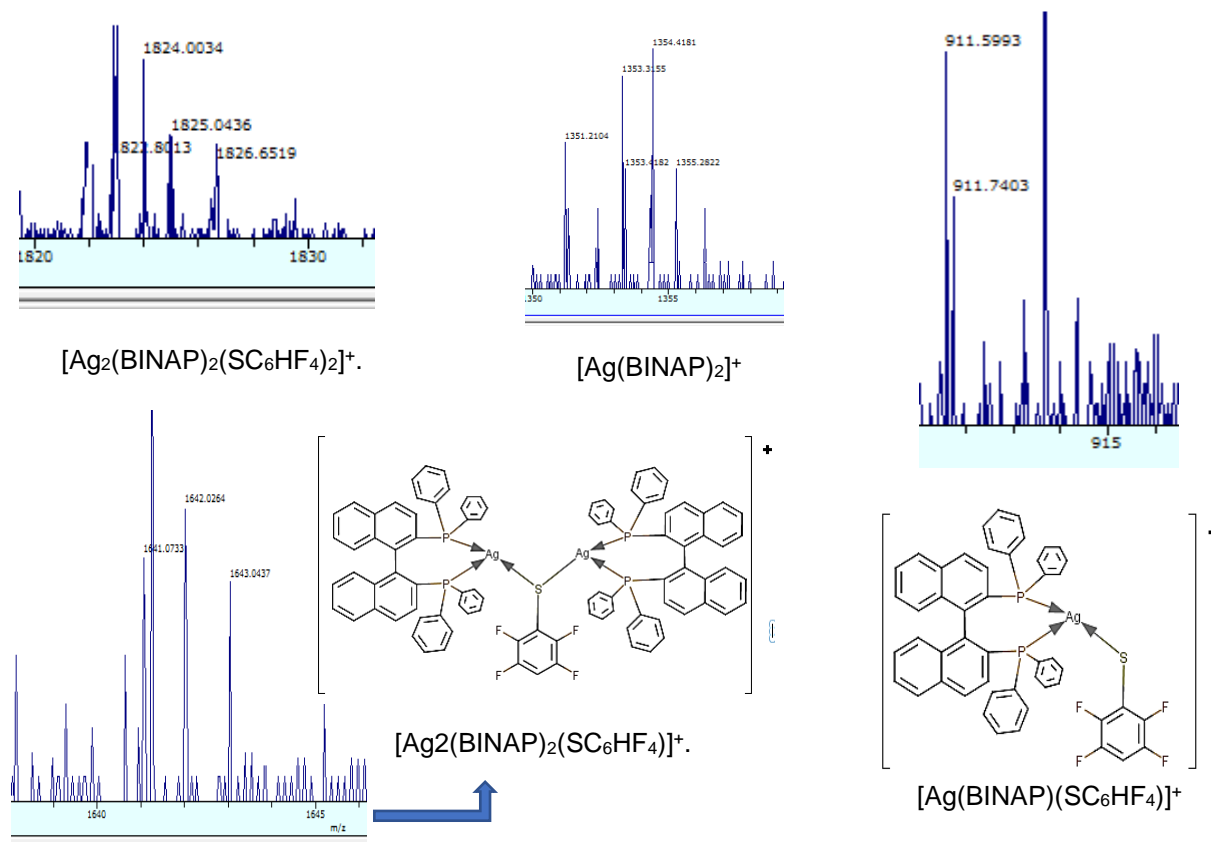


Figura 38.-Fragmentos del espectro de masas con el perfil isotópico correspondiente.

Espectroscopia vibracional.

En el espectro de infrarrojo, Figura 39, se observan las bandas características de los estiramientos $C_{ar}-H$ que corresponden a los anillos aromáticos del binaftilo presentes en el BINAP en la región de $3000-3150\text{ cm}^{-1}$, así como una banda de intensidad media en 1618 , 1584 cm^{-1} asociada a bandas $C=C$ en anillos aromáticos y 740 cm^{-1} asociada a una tensión fuera del plano $C-H$. Las bandas correspondientes a las vibraciones $C-F$ se encuentran con una intensidad alta en 1479 , 1435 , 1164 cm^{-1} . En tanto que, la banda ubicada a 866 , 520 cm^{-1} es atribuida a la vibración $C-S$, así como la banda en 1000 y 691 cm^{-1} a la vibración $P-C$.

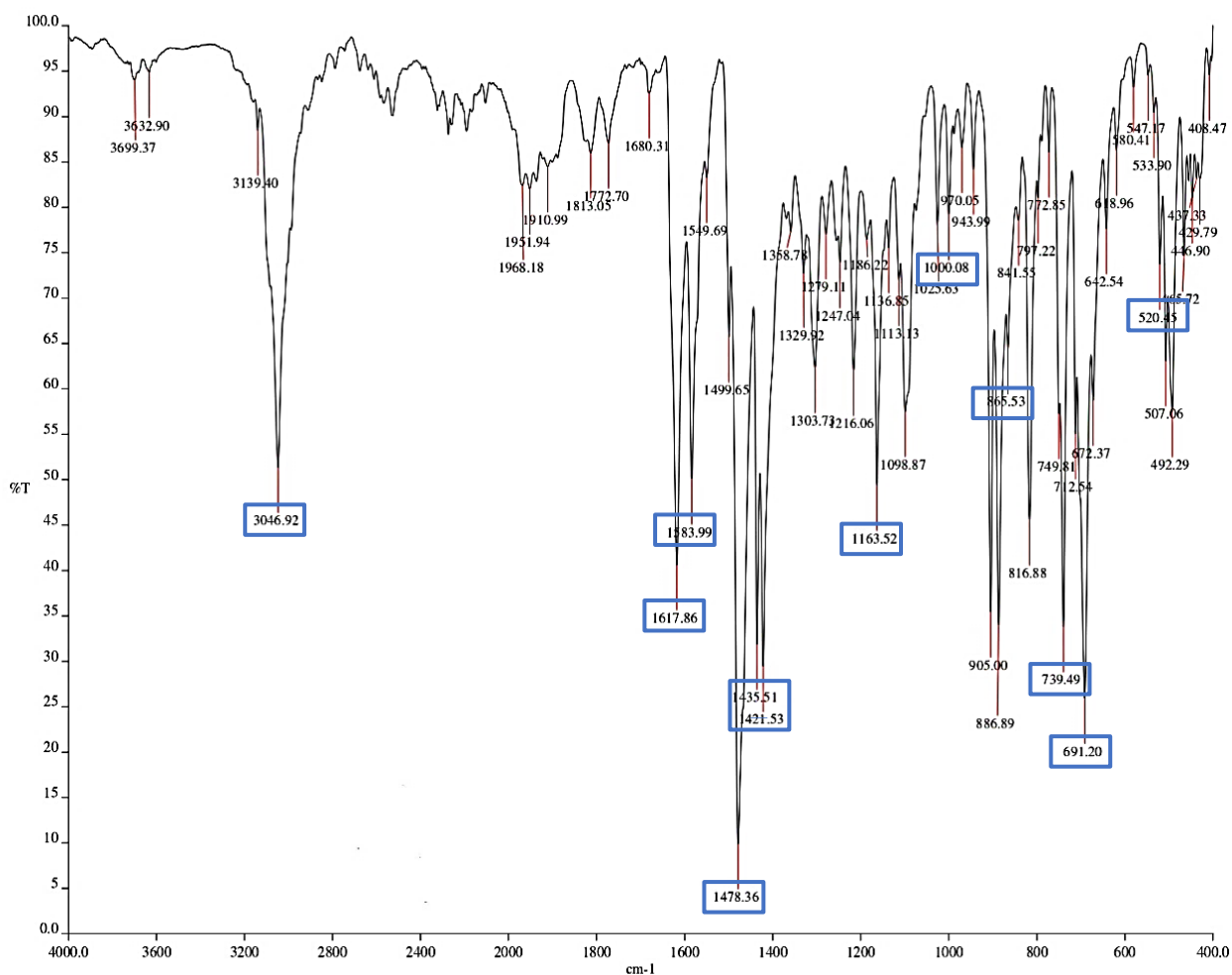


Figura 39.-Espectro de IR del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6HF_4)_2(BINAP)_2]$.

RMN ^1H , ^{19}F , ^{31}P .

En el espectro de RMN ^1H , Figura 40, se observan las señales de aromáticos correspondientes a los átomos de hidrogeno presentes en la fosfina, se observa que, el desplazamiento químico de estas señales, multipletes, se encuentran en un intervalo de 6.4-7.8 ppm. Además, se observa la aparición de una nueva señal que desafortunadamente, se sobrepone con las últimas señales del BINAP, la cual es asignada al átomo de hidrogeno en posición *para* respecto al átomo de azufre del ligante tiolato con un $\delta = 6.46$ ppm, presentándose como un multiplete.

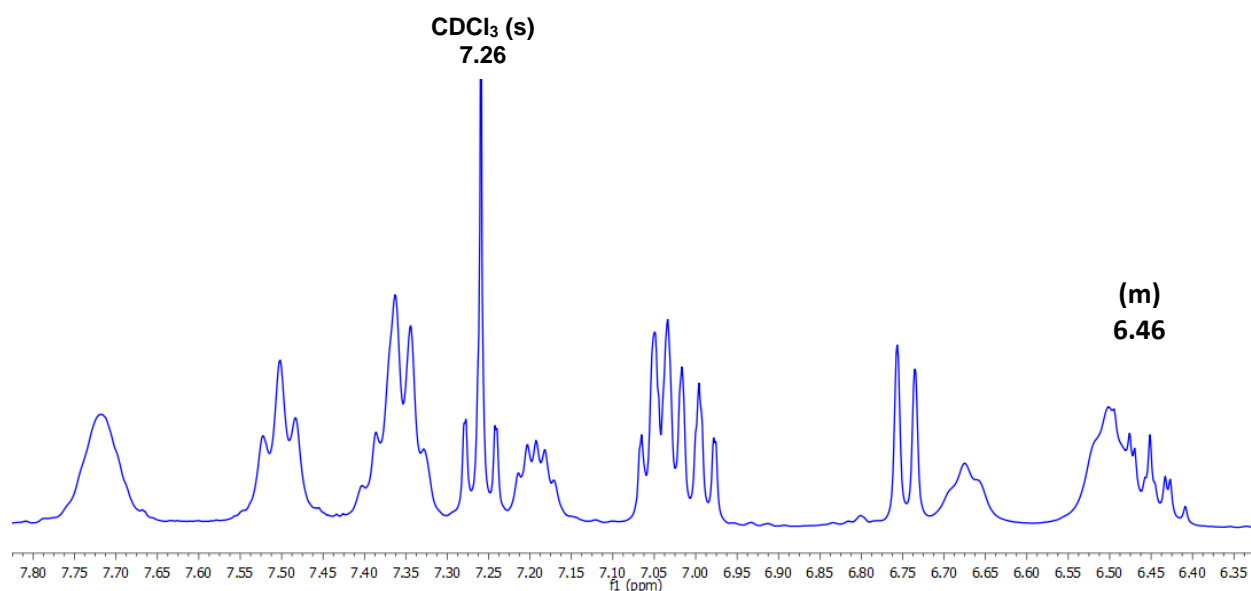


Figura 40.-Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{19}F , Figura 41, se observan dos señales, la primera un singulete con un $\delta = -133.38$ ppm que integra para uno, señal que es asignada a los átomos de flúor en posición *orto* respecto al átomo de azufre. La segunda señal es un multiplete con un $\delta = -142.44$ ppm que integra para uno, señal que es asignada a los átomos de flúor en posición *meta* respecto al átomo de azufre, que presenta acoplamiento con el átomo de flúor en posición *orto* y con el hidrogeno en posición *para*, lo que ocasiona un desdoblamiento de la señal

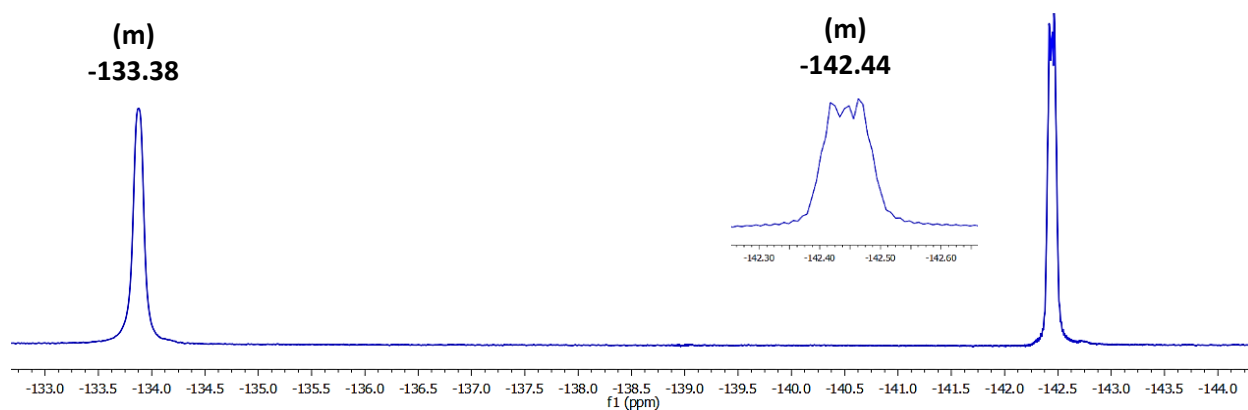


Figura 41.-Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{31}P , Figura 42, se observa una sola señal con un $\delta = 12.04$ ppm, esta señal es un doblete con una constante observada $J_{\text{Ag-P}} = 246.90$ Hz, debido a que plata es activa en RMN y se acopla con los núcleos de fósforo.

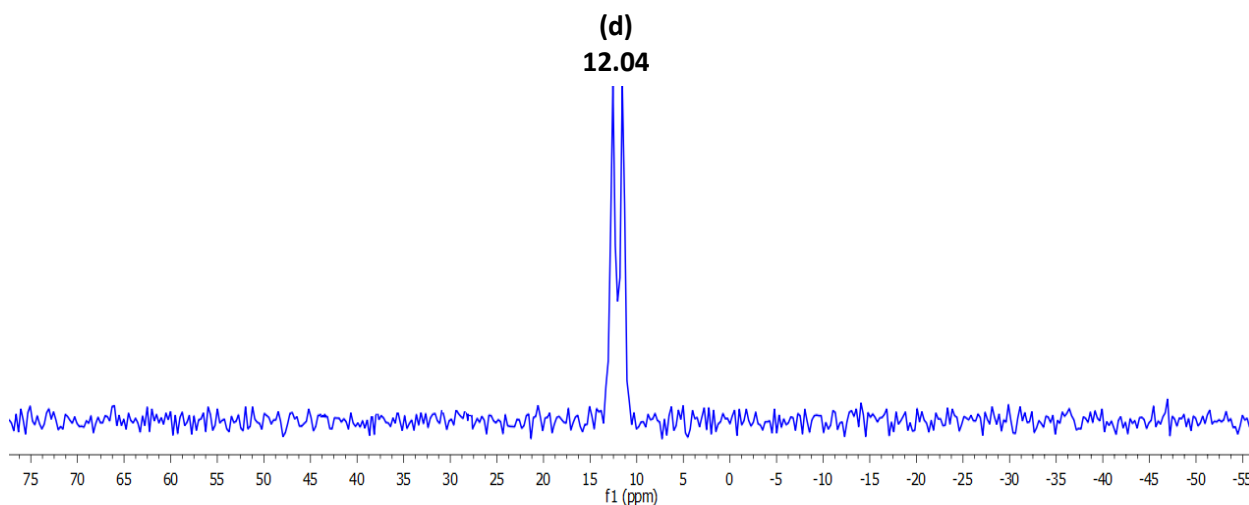


Figura 42.-Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em}=435$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 373 nm, con dos hombros en 391 y 396 nm. Por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{ex}=375$ nm) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 414 nm y un hombro se encuentra en 436 nm, Figura 43.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula. En el espectro se observa un corrimiento al rojo, también llamado desplazamiento de *Stokes*; las longitudes de onda máximas de excitación (absorción) y emisión presentan un desplazamiento de *Stokes* de 39 nm para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6HF_4)_2(BINAP)_2]$.

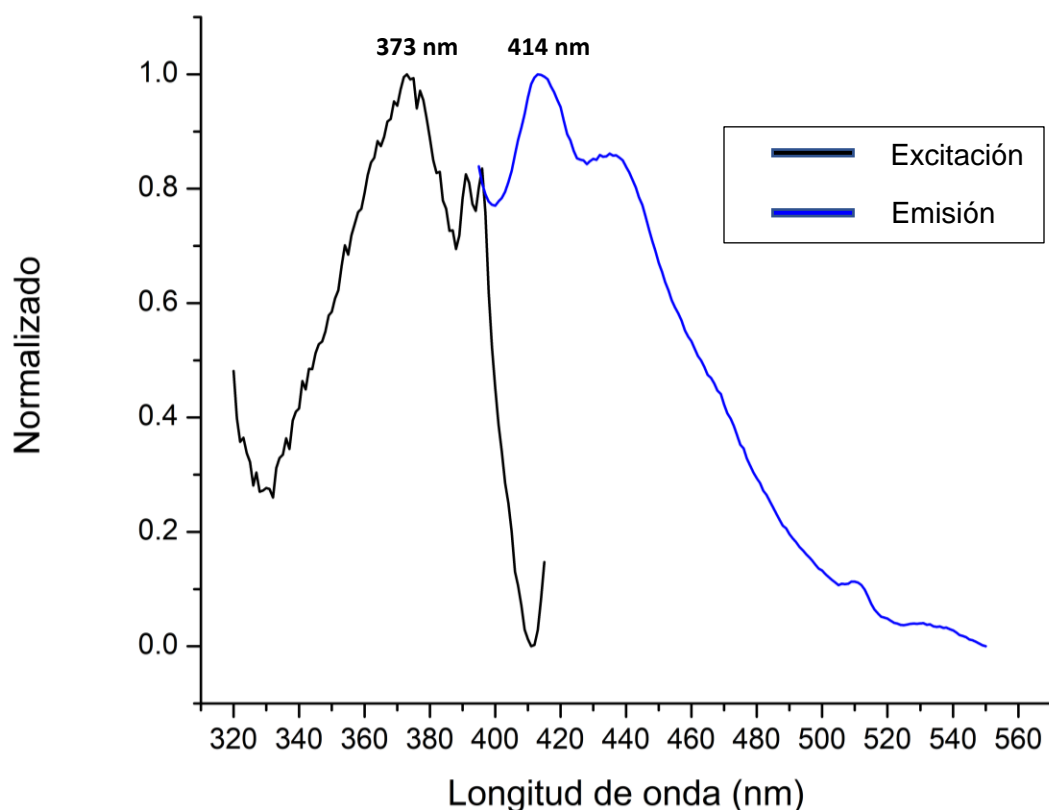


Figura 43.-Espectro de excitación y emisión del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6HF_4)_2(BINAP)_2]$.

6.1.4. Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2(\text{BINAP})_2]$.

Análisis elemental.

El dato experimental obtenido muestra un porcentaje C, 67.92 %; H, 3.51 % que, comparado con los valores teóricos calculados para $\text{C}_{100}\text{H}_{70}\text{Ag}_2\text{F}_4\text{P}_4\text{S}_2$ de C, 68.58 %; H, 4.03 % indican que la pureza del compuesto es buena, con un error del 0.96 % respecto a carbono.

Espectrometría de masas (APCI).

En el espectro de masas, Figura 44, se muestran los picos correspondientes a los fragmentos del compuesto. En 1752 m/z se observa el pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}+1]^+$, donde M: $[\text{Ag}_2(\text{BINAP})_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2]$; en 1606 m/z se encuentra el pico correspondiente al ion molecular tras la pérdida de un grupo tiolato $[\text{M}-\text{SR}_\text{F}]^+$; en 1353 m/z se observa el pico correspondiente al fragmento de la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$ y en 876 m/z se encuentra el fragmento correspondiente a la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})\text{SR}_\text{F}+1]^+$.

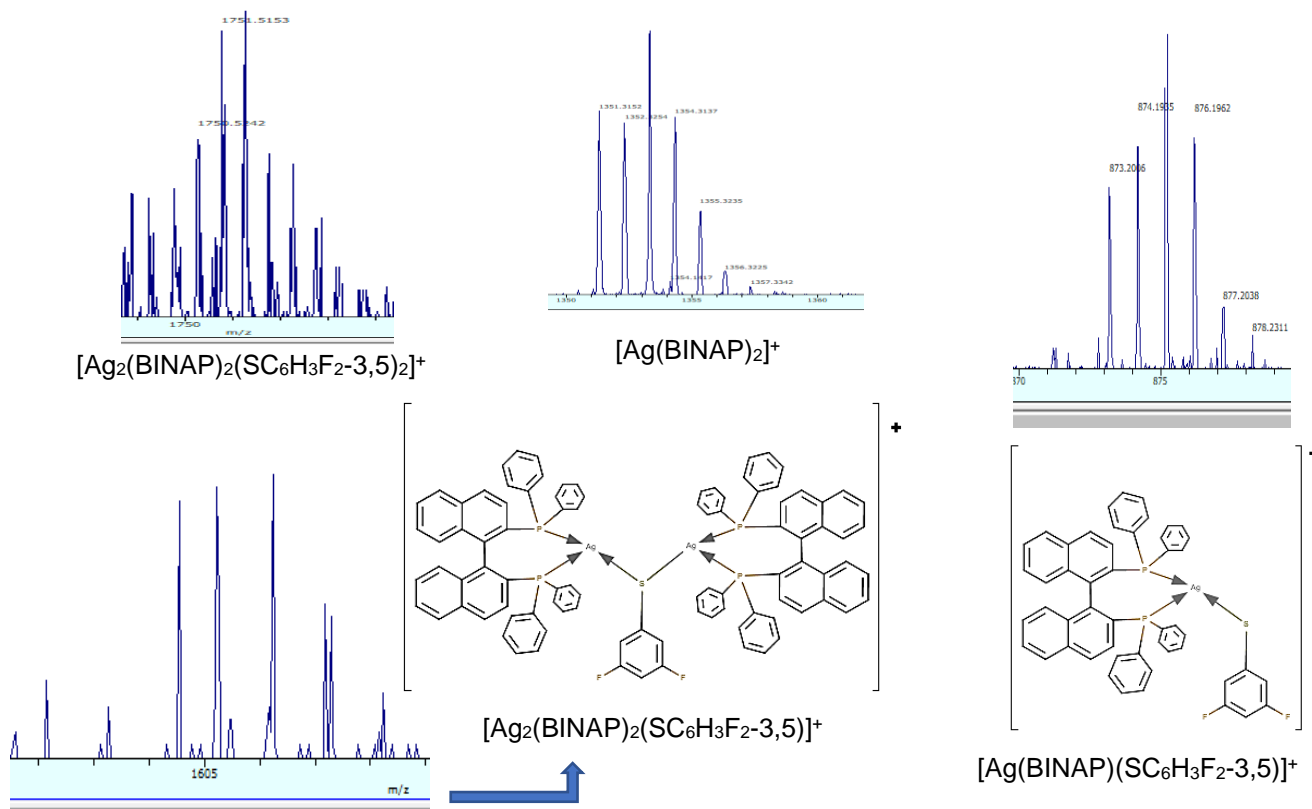


Figura 44.-Fragmentos del espectro de masas con el perfil isotópico correspondiente.

RMN ^1H , ^{19}F , ^{31}P .

En el espectro de RMN ^1H , Figura 46, se observan las señales de aromáticos correspondientes a los átomos de hidrogeno presentes en la fosfina, se observa que, el desplazamiento químico de estas señales, multipletes, se encuentran en un intervalo de 6.2-7.9 ppm. Además, se observa la aparición de dos nuevas señales que desafortunadamente, se sobrepone con las señales del BINAP; la señal que integra para dos con un $\delta= 6.96$ ppm, multiplete, es asignada a los átomos de hidrogeno en posición *orto* respecto al átomo de azufre del ligante tiolato, mientras que la señal con un $\delta= 6.48$ ppm, multiplete, es asignada al átomo de hidrogeno en posición *para* respecto al átomo de azufre.

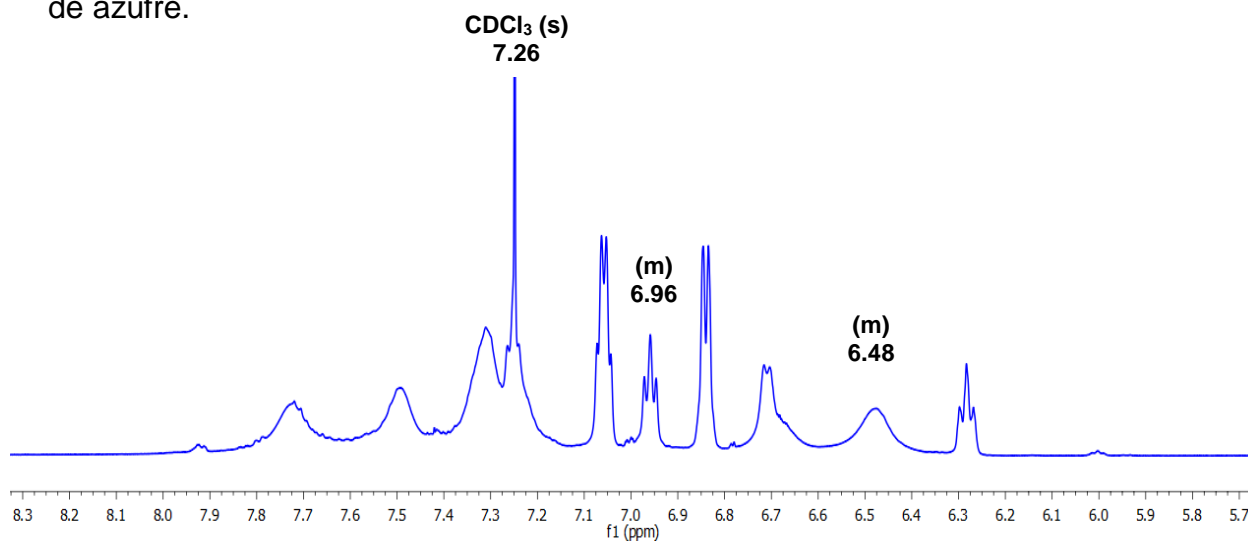


Figura 46.-Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3

En el espectro de RMN ^{19}F , Figura 47, se observa una señal singulete con un $\delta=-111.69$ ppm que integra para uno, señal que es asignada a los átomos de flúor en posición *meta* respecto al átomo de azufre, debido a que los dos átomos de flúor son químicamente iguales al poseer un plano de simetría sobre el ligante tiolato, se observa una sola señal.

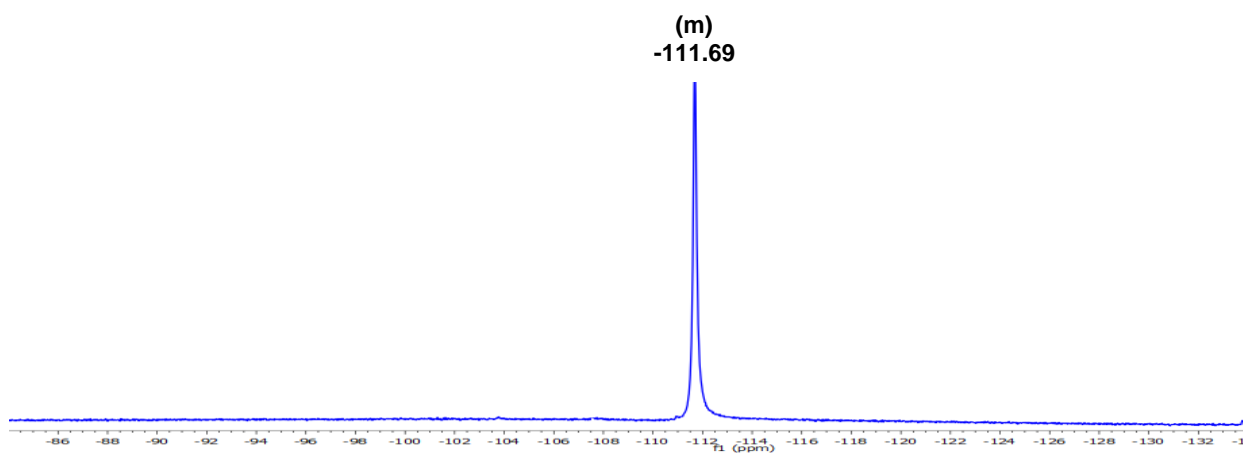


Figura 47.-Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3

En el espectro de RMN ^{31}P , Figura 48, se observa una señal única con un $\delta = 10.02$ ppm, esta señal es un singlete, en donde no se observa un acoplamiento Ag-P.

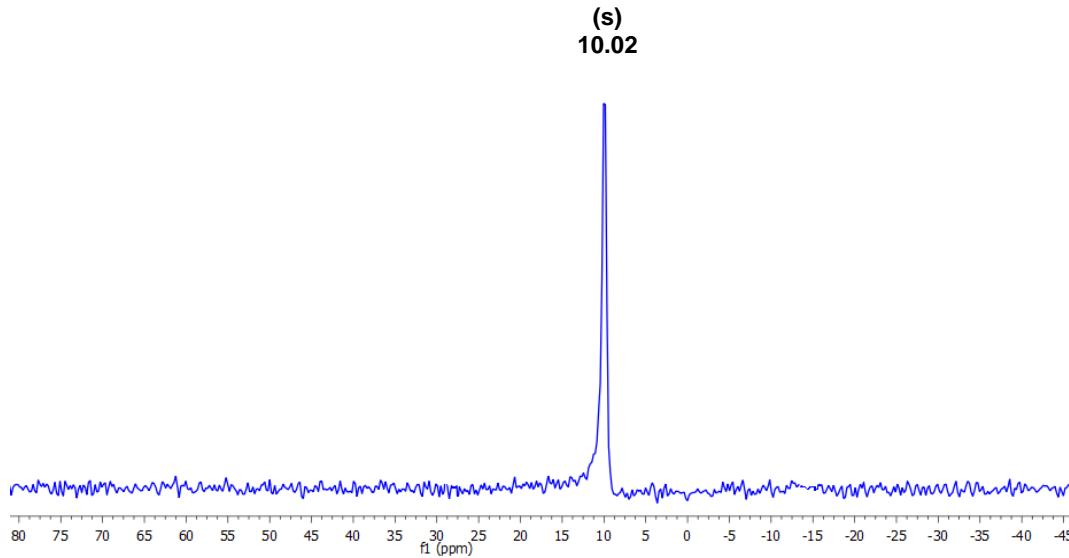


Figura 48.-Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,5})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3

Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em}=435$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 373 nm, con dos hombros en 392 y 396 nm. Por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{ex}=375$ nm) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 414 nm y un hombro se encuentra en 436 nm, Figura 49.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula. En el espectro se observa un corrimiento al rojo, también llamado desplazamiento de *Stokes*; las longitudes de onda máximas de excitación (absorción) y emisión presentan un desplazamiento de *Stokes* de 41 nm para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_3F_2-3,5)_2(BINAP)_2]$.

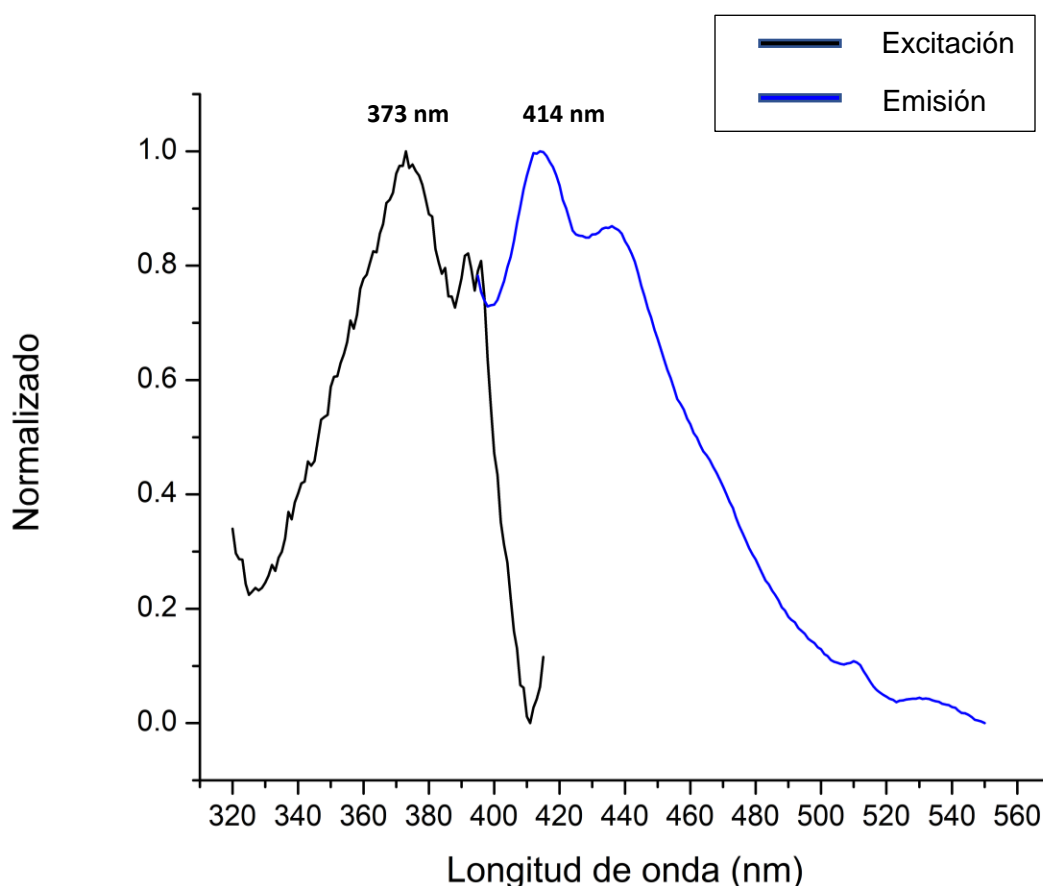


Figura 49.- Espectro de excitación y emisión del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_3F_2-3,5)_2(BINAP)_2]$.

6.1.5. Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\text{BINAP})_2]$

Análisis elemental.

El dato experimental obtenido muestra un porcentaje C, 67.68 %; H, 3.42 % que, comparado con los valores teóricos calculados para $\text{C}_{100}\text{H}_{70}\text{Ag}_2\text{F}_4\text{P}_4\text{S}_2$ de C, 68.58 %; H, 4.03 % indican que la pureza del compuesto es aceptable, con un error del 1.31 % respecto a carbono.

Espectrometría de masas (APCI).

En el espectro de masas, Figura 50, se muestran los picos correspondientes a los fragmentos del compuesto. En 1752 m/z se observa el pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}+1]^+$, donde M: $[\text{Ag}_2(\text{BINAP})_2(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2]$; en 1606 m/z se encuentra el pico correspondiente al ion molecular tras la pérdida de un grupo tiolato $[\text{M}-\text{SR}_F]^+$; en 1353 m/z se observa el pico correspondiente al fragmento de la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$ y en 876 m/z se encuentra el fragmento correspondiente a la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})\text{SR}_F+1]^+$.

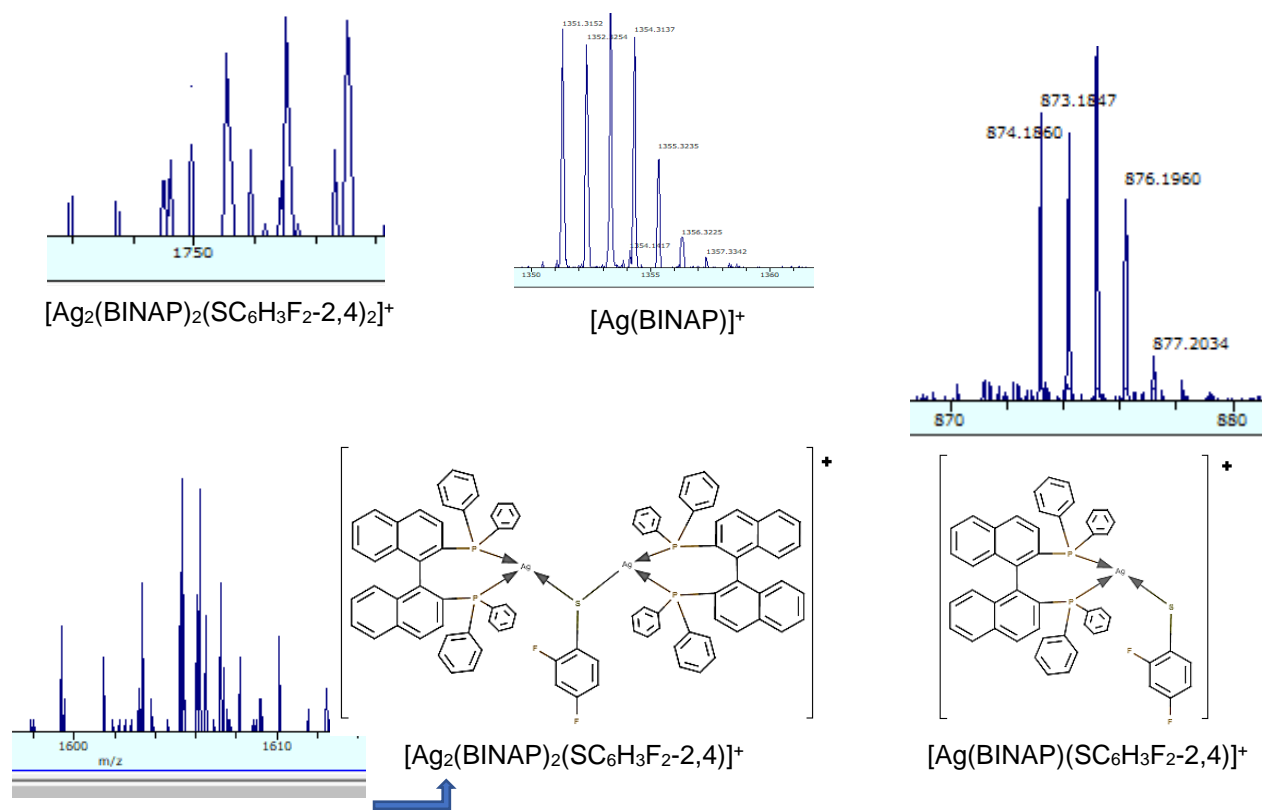


Figura 50.-Fragmentos del espectro de masas con el perfil isotópico correspondiente.

Espectroscopia vibracional.

En el espectro de infrarrojo, Figura 51, se observan las bandas características de los estiramientos $C_{ar}-H$ que corresponden a los anillos aromáticos del binaftilo presentes en el BINAP en la región de $3000-3165\text{ cm}^{-1}$, así como una banda de intensidad media en 1587 cm^{-1} asociada a bandas $C=C$ en anillos aromáticos, además de bandas en 763 y 742 cm^{-1} asociadas a una tensión fuera del plano $C-H$. Las bandas correspondientes a las vibraciones $C-F$ se encuentran con una intensidad alta en 1490 , 1453 , 1436 , 1260 , 1186 cm^{-1} . En tanto que, la banda ubicada a 863 y 521 cm^{-1} es atribuida a la vibración $C-S$, así como la banda en 1001 y 695 cm^{-1} a la vibración $P-C$.

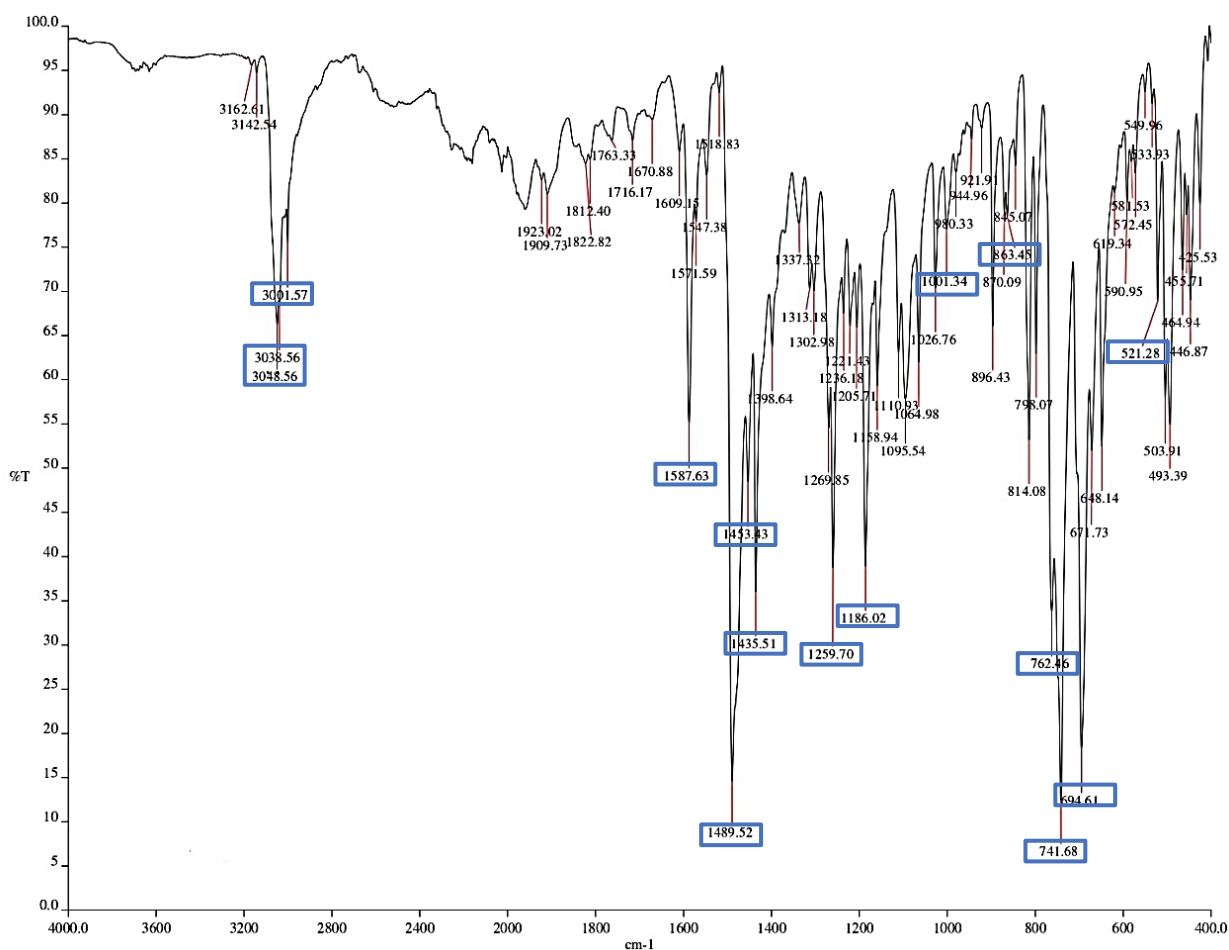


Figura 51.-Espectro de IR del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_3F_2-2,4)_2(BINAP)_2]$.

RMN ^1H , ^{19}F , ^{31}P .

En el espectro de RMN ^1H , Figura 52, se observan las señales correspondientes a los tres distintos átomos de hidrogeno presentes en el tiolato, en posiciones *orto* y *meta*. Dichas señales se encuentran dentro de la región en la que se presentan los multipletes de la fosfina, región comprendida de 6.25-7.95 ppm. La señal con un $\delta = 6.54$ ppm, multiplete, corresponde al átomo de hidrogeno en posición *meta*(5) respecto al átomo de azufre; la señal con un $\delta = 6.81$ ppm, multiplete, corresponde al átomo de hidrogeno en posición *meta*(3) respecto al azufre y *para*, respecto a ambos átomos de flúor. La ultima señal, con un $\delta = 7.58$ ppm, multiplete, es asignada al átomo de hidrogeno en posición *orto* al átomo de azufre.

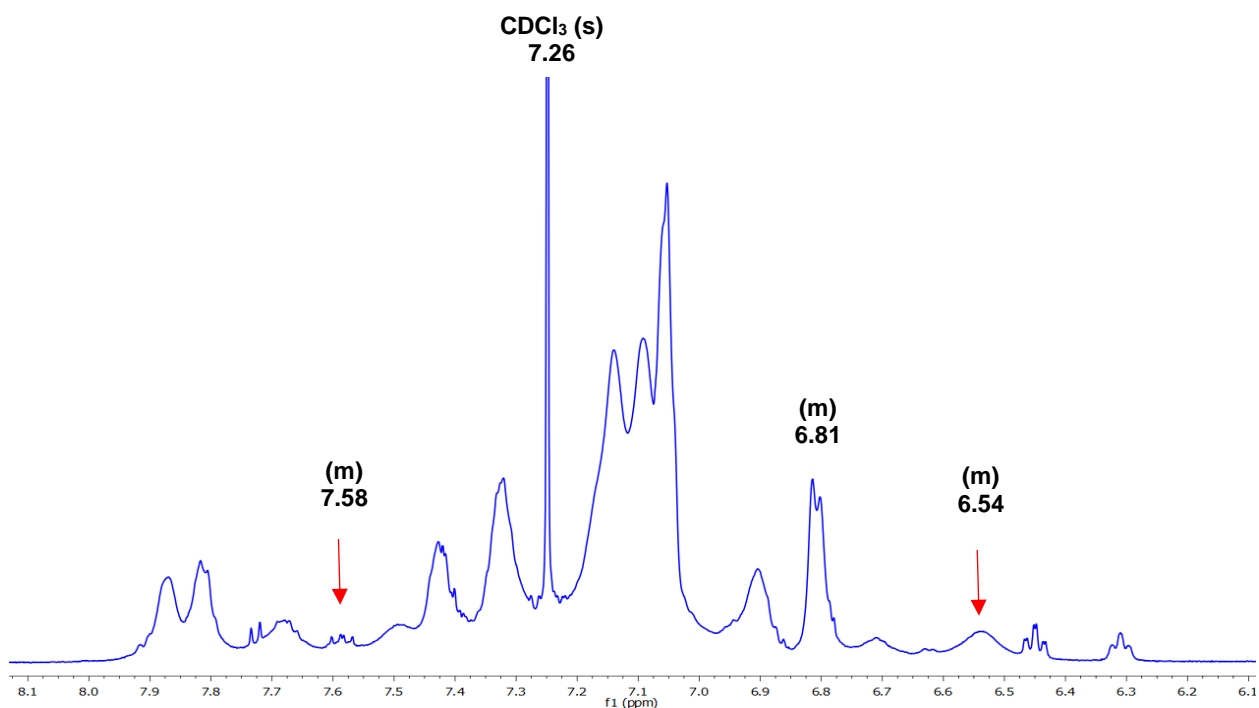


Figura 52.-Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{19}F , Figura 53, se observan dos señales singuletes que corresponden a los dos átomos de flúor del tiolato. La primera, con un $\delta = -100.99$ ppm integra para uno y es asignada al átomo de flúor en posición *orto* respecto al átomo de azufre; la segunda, con un $\delta = -119.96$ ppm integra para uno y es asignada al átomo de flúor en posición *para* respecto al átomo de azufre.

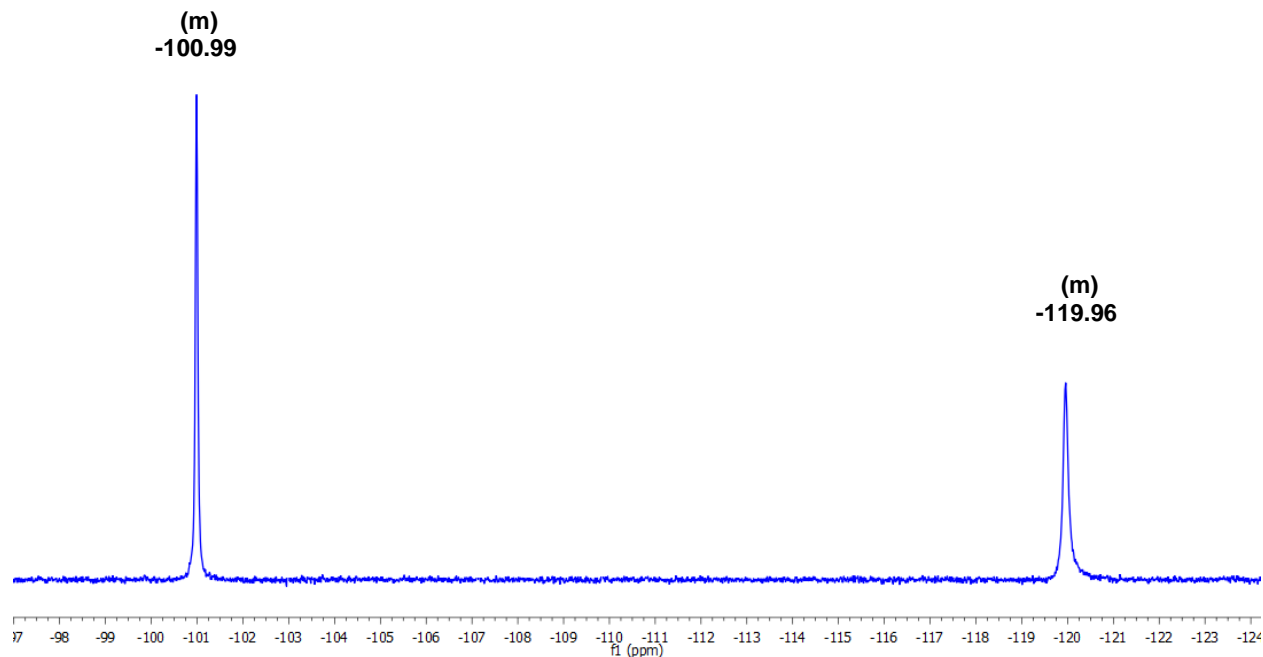


Figura 53.-Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{31}P , Figura 54, se observa una señal doblete con un $\delta = 10.95$ ppm, en donde se observa un acoplamiento Ag-P con una constante observada $J_{\text{Ag-P}} = 225.40$ Hz.

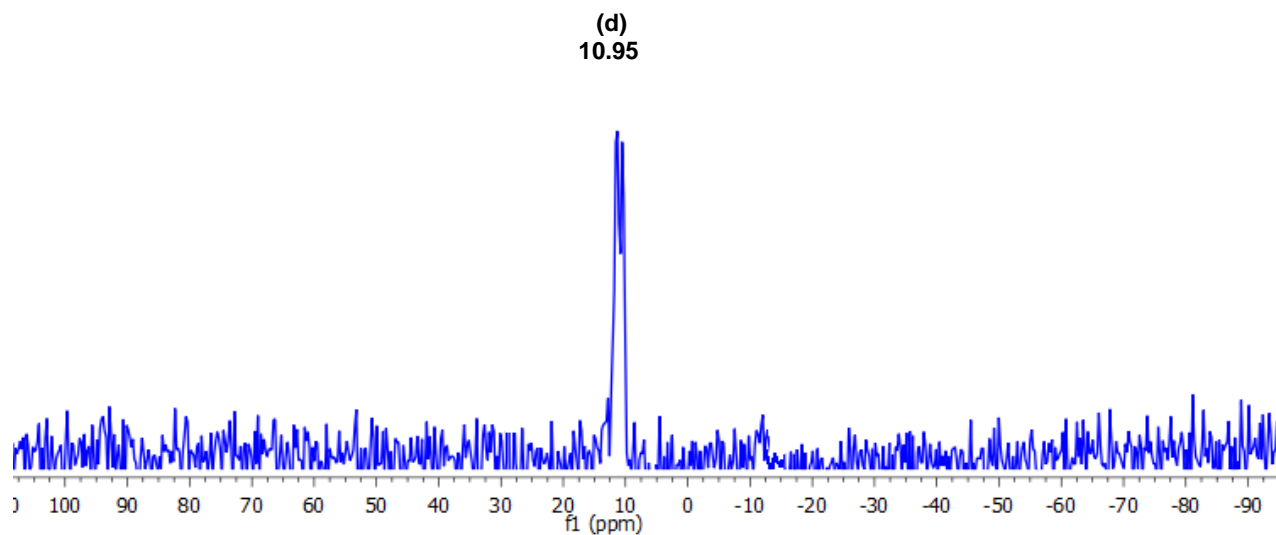


Figura 54.-Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,4})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em}=435$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 374 nm, con un hombro en 390 nm. Por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{ex}=375$ nm) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 417 nm y un hombro se encuentra en 436 nm, Figura 55.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula. En el espectro se observa un corrimiento al rojo, también llamado desplazamiento de *Stokes*; las longitudes de onda máximas de excitación (absorción) y emisión presentan un desplazamiento de *Stokes* de 43 nm para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_3F_2-2,4)_2(BINAP)_2]$.

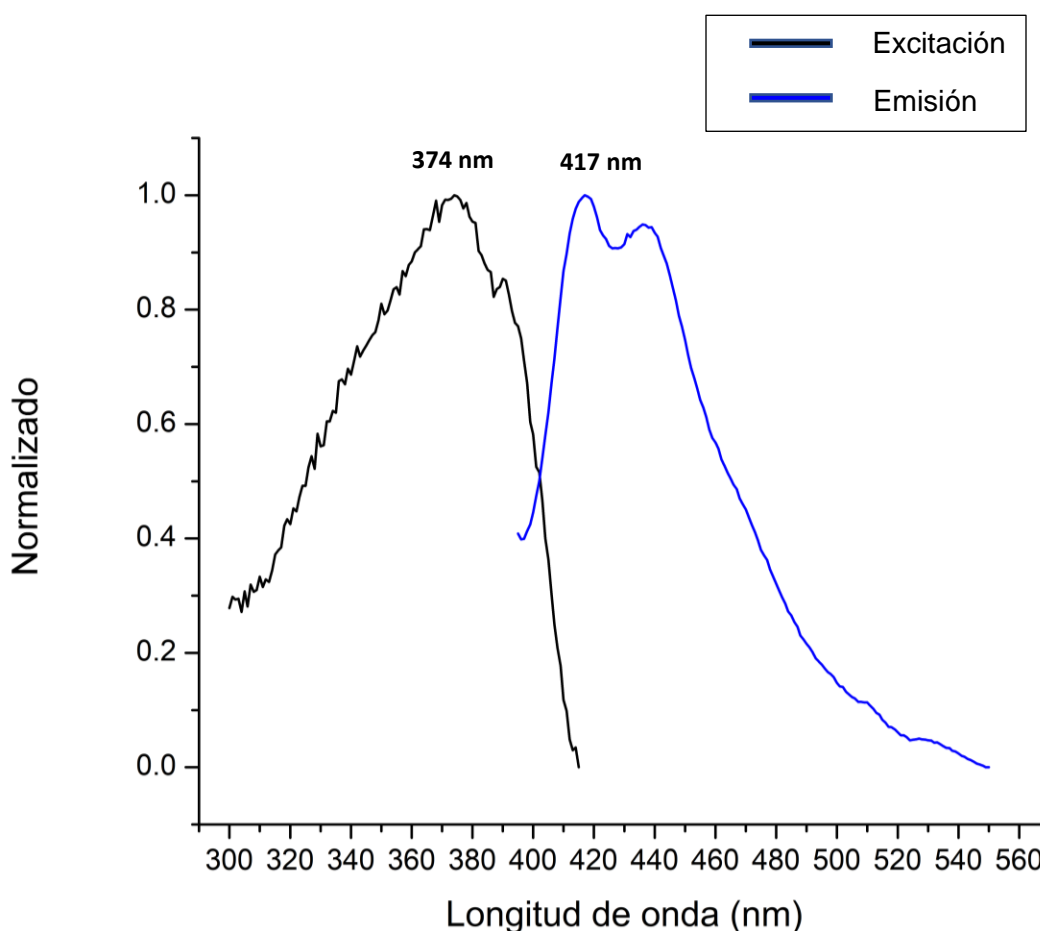


Figura 55.-Espectro de excitación y emisión del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_3F_2-2,4)_2(BINAP)_2]$.

6.1.6. Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\text{BINAP})_2]$.

Análisis elemental.

El dato experimental obtenido muestra un porcentaje C, 70.15 %; H, 4.27 % que, comparado con los valores teóricos calculados para $\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{Ag}_2\text{F}_2\text{P}_4\text{S}_2$ de C, 70.02 %; H, 4.23 % indican que la pureza del compuesto es buena, con un error del 0.16 % respecto a carbono.

Espectrometría de masas (APCI).

En el espectro de masas, Figura 56, se muestran los picos correspondientes a los fragmentos del compuesto. En 1716 m/z se observa el pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}+1]^+$, dónde M: $[\text{Ag}_2(\text{BINAP})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2)_2]$; en 1588 m/z se encuentra el pico correspondiente al ion molecular tras la pérdida de un grupo tiolato $[\text{M}-\text{SR}_F]^+$; en 1353 m/z se observa el pico correspondiente al fragmento de la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$ y en 858 m/z se encuentra el fragmento correspondiente a la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})\text{SR}_F+1]^+$.

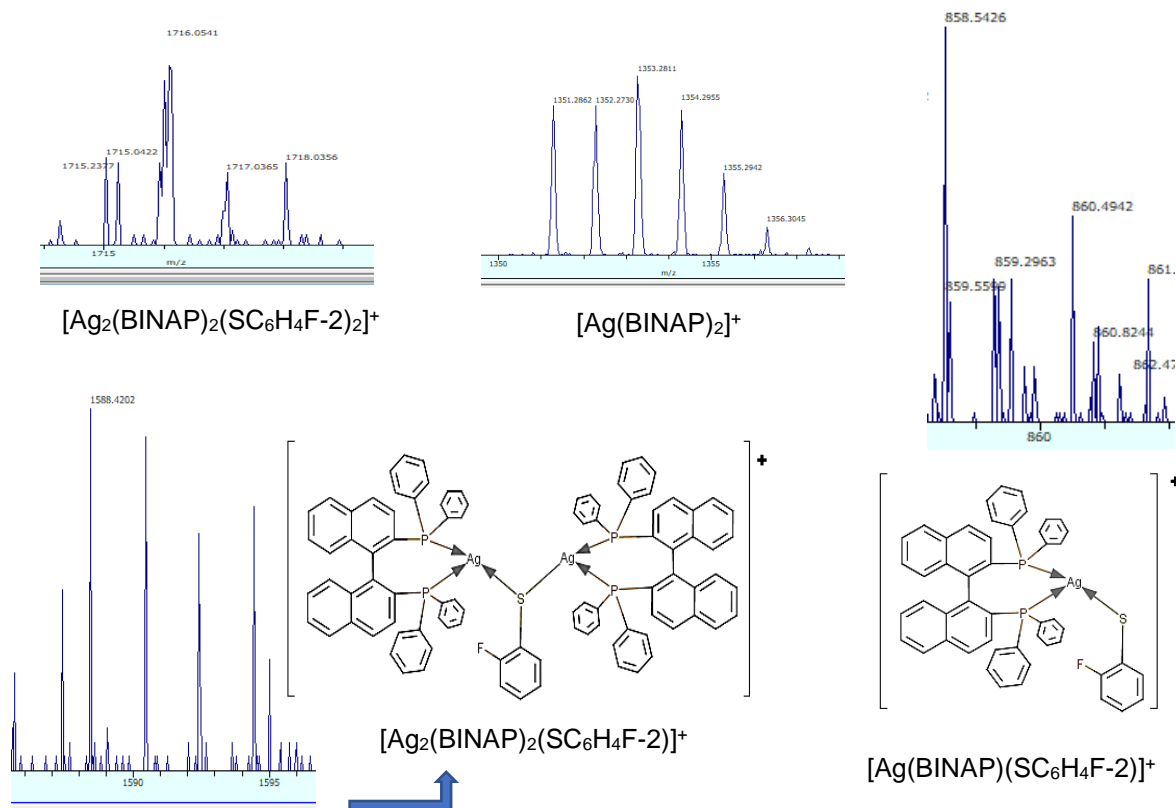


Figura 56.-Fragmentos del espectro de masas con el perfil isotópico correspondiente.

Espectroscopia vibracional.

En el espectro de infrarrojo, Figura 57, se observan las bandas características de los estiramientos $C_{ar}-H$ que corresponden a los anillos aromáticos del binaftilo presentes en el BINAP en la región de $3000-3150\text{ cm}^{-1}$, así como una banda de intensidad media en 1583 cm^{-1} asociada a bandas $C=C$ en anillos aromáticos, además de bandas en 748 y 738 cm^{-1} asociadas a una tensión fuera del plano $C-H$. Las bandas correspondientes a las vibraciones $C-F$ se encuentran con una intensidad alta en 1481 , 1432 , 1309 , 1220 cm^{-1} . En tanto que, la banda ubicada a 876 y 514 cm^{-1} es atribuida a la vibración $C-S$, así como la banda en 998 y 694 cm^{-1} a la vibración $P-C$.

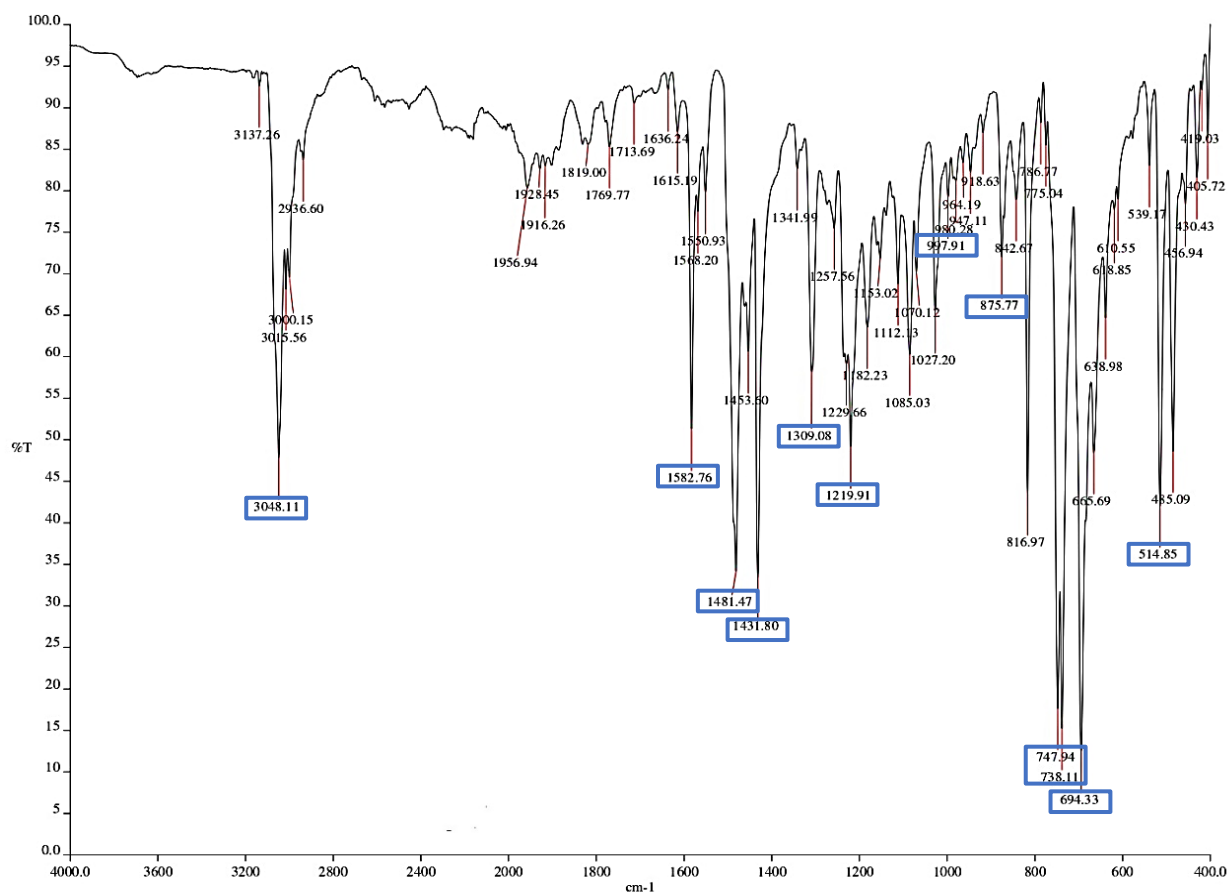


Figura 57.-Espectro de IR del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-2)_2(BINAP)_2]$.

RMN ^1H , ^{19}F , ^{31}P .

En el espectro de RMN ^1H , Figura 58, se observan las señales de aromáticos correspondientes a los átomos de hidrogeno presentes en la fosfina, se observa que, el desplazamiento químico de estas señales, multipletes, se encuentran en un intervalo de 6.45-7.95 ppm. Además, se observa la aparición de nuevas señales que corresponden a los 4 tipos de hidrógenos del ligante tiolato, que desafortunadamente, se sobrepone con las señales del BINAP; la señal con un $\delta = 7.05$ ppm, multiplete que integra para uno, es asignada al hidrogeno en posición *meta* respecto al átomo de azufre y posición *orto* al átomo de flúor del ligante tiolato, mientras que la señal con un $\delta = 7.11$ ppm, multiplete que integra para uno, es asignada al átomo de hidrogeno en posición *meta* respecto al átomo de azufre y posición *para* al átomo de flúor; la señal con un $\delta = 7.36$ ppm, multiplete que integra para uno, corresponde al átomo de hidrogeno en posición *orto* respecto al átomo de azufre y la señal con un $\delta = 7.67$ ppm, multiplete que integra para uno, corresponde al hidrogeno es posición *para* respecto al átomo de azufre.

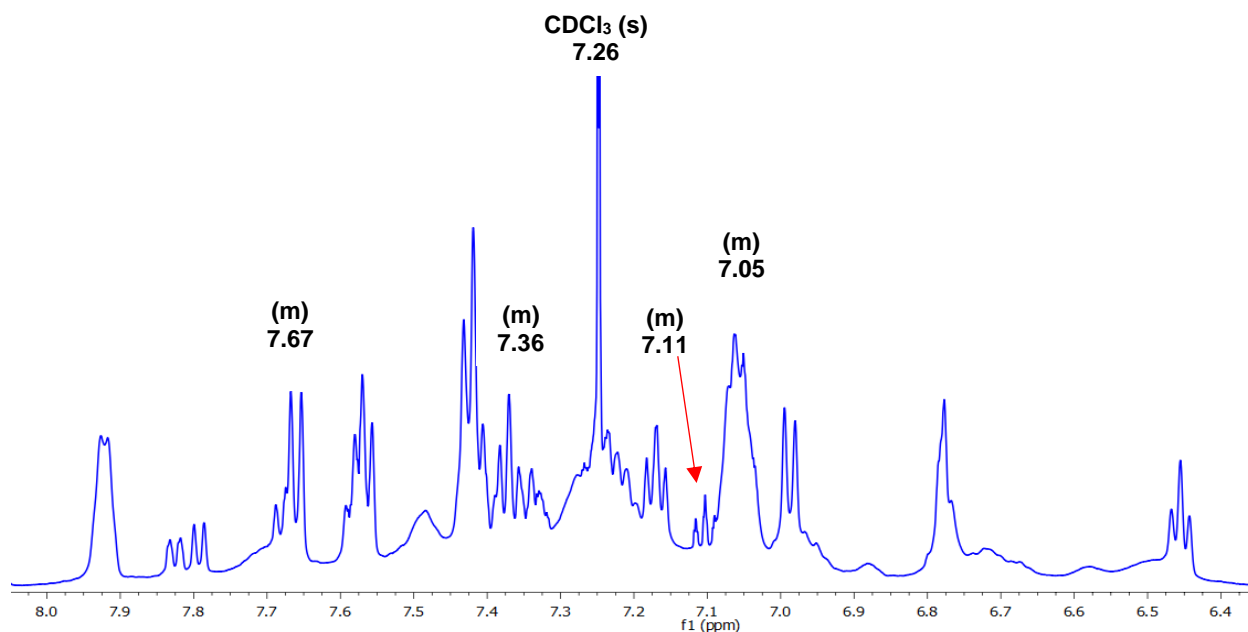


Figura 58.-Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{19}F , Figura 59, se observan una señal singulete que corresponde al único átomo de flúor del tiolato en posición *orto* respecto al átomo de azufre con un $\delta = -109.88$ ppm.

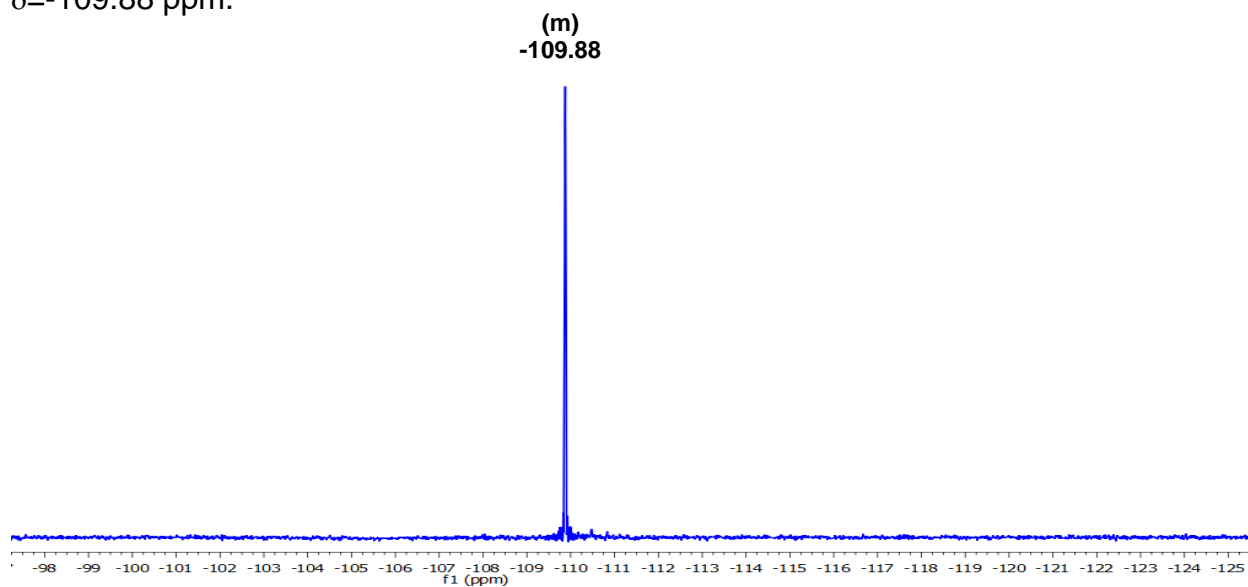


Figura 59.-Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{31}P , Figura 60, se observa una señal doblete con un $\delta = 10.84$ ppm, esta señal presenta un acoplamiento Ag-P con una constante observada $J_{\text{Ag-P}} = 247.17$ Hz.

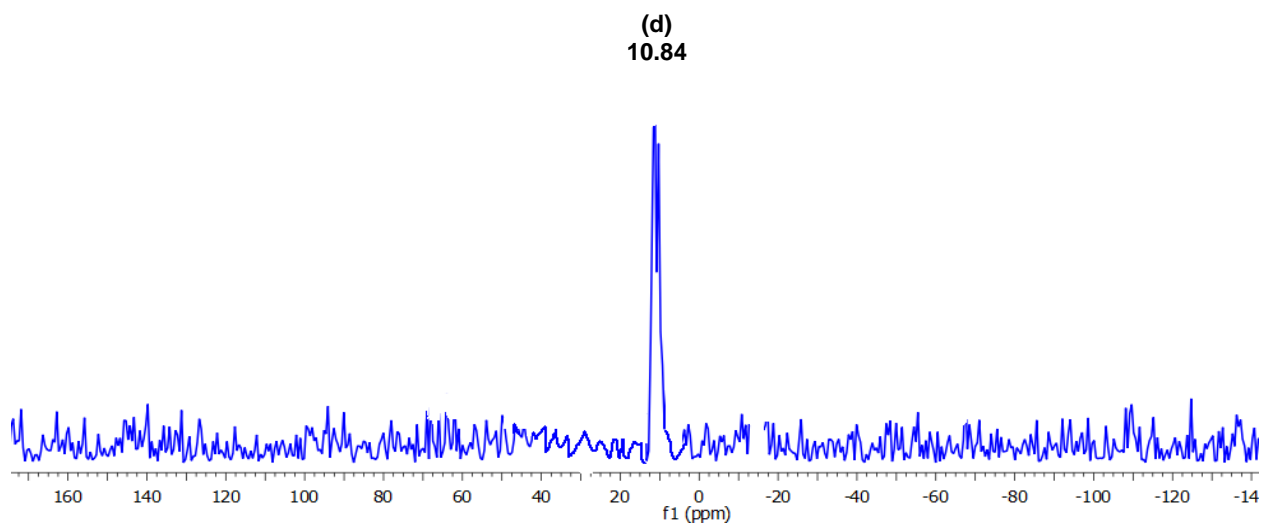


Figura 60.-Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-2})(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em}=435$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 373 nm, con un hombro en 391 nm. Por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{ex}=375$ nm) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 417 nm y un hombro se encuentra en 440 nm, Figura 61.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula. En el espectro se observa un corrimiento al rojo, también llamado desplazamiento de *Stokes*; las longitudes de onda máximas de excitación (absorción) y emisión presentan un desplazamiento de *Stokes* de 41 nm para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-2)_2(BINAP)_2]$.

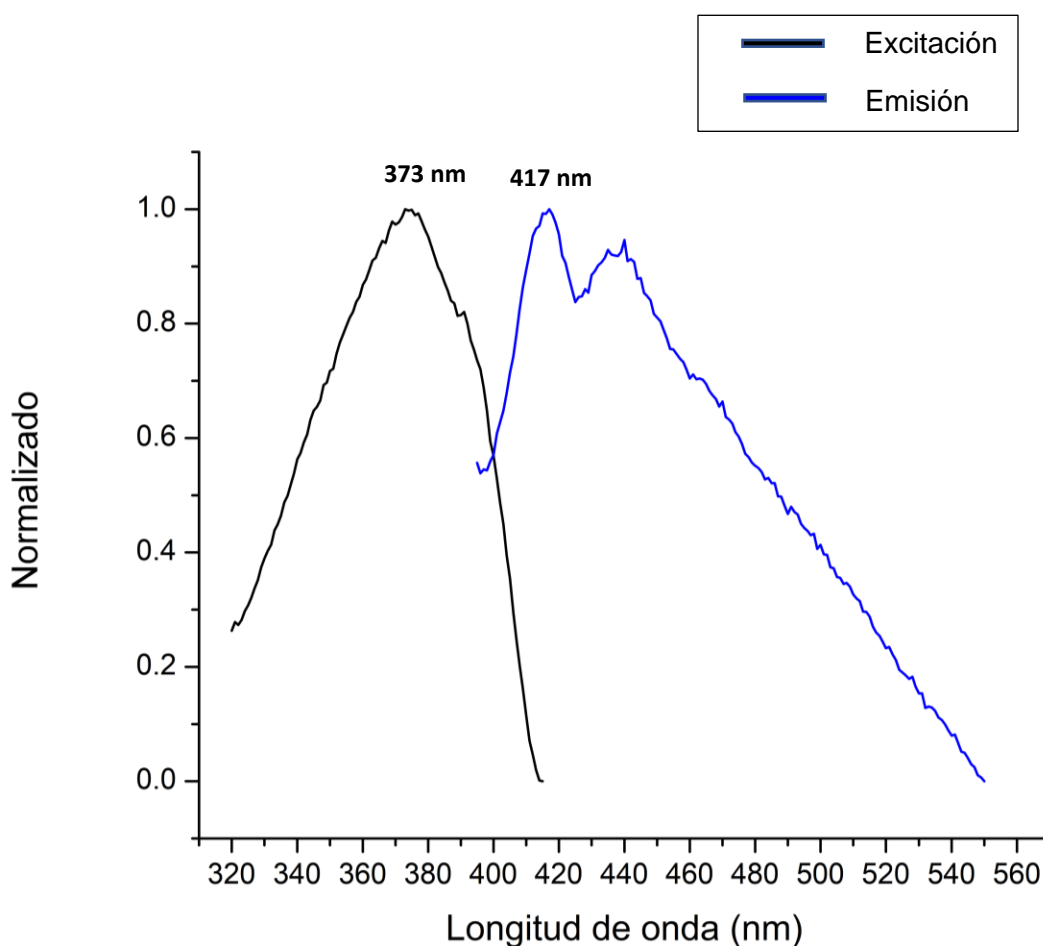


Figura 61.-Espectro de excitación y emisión del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-2)_2(BINAP)_2]$.

6.1.7. Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{BINAP})_2]$

Análisis elemental.

El dato experimental obtenido muestra un porcentaje C, 74.13 %; H, 4.96 % que, comparado con los valores teóricos calculados para $\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{Ag}_2\text{F}_2\text{P}_4\text{S}_2$ de C, 70.02 %; H, 4.23 % indican que la pureza del compuesto es moderada, con un error del 5.87 % respecto a carbono.

Espectrometría de masas (APCI).

En el espectro de masas, Figura 62, se muestran los picos correspondientes a los fragmentos del compuesto. En 1716 m/z se observa el pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}+1]^+$, donde M: $[\text{Ag}_2(\text{BINAP})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{-3})_2]$; en 1588 m/z se encuentra el pico correspondiente al ion molecular tras la pérdida de un grupo tiolato $[\text{M-SR}_F]^+$; en 1353 m/z se observa el pico correspondiente al fragmento de la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$ y en 858 m/z se encuentra el fragmento correspondiente a la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})\text{SR}_F+1]^+$.

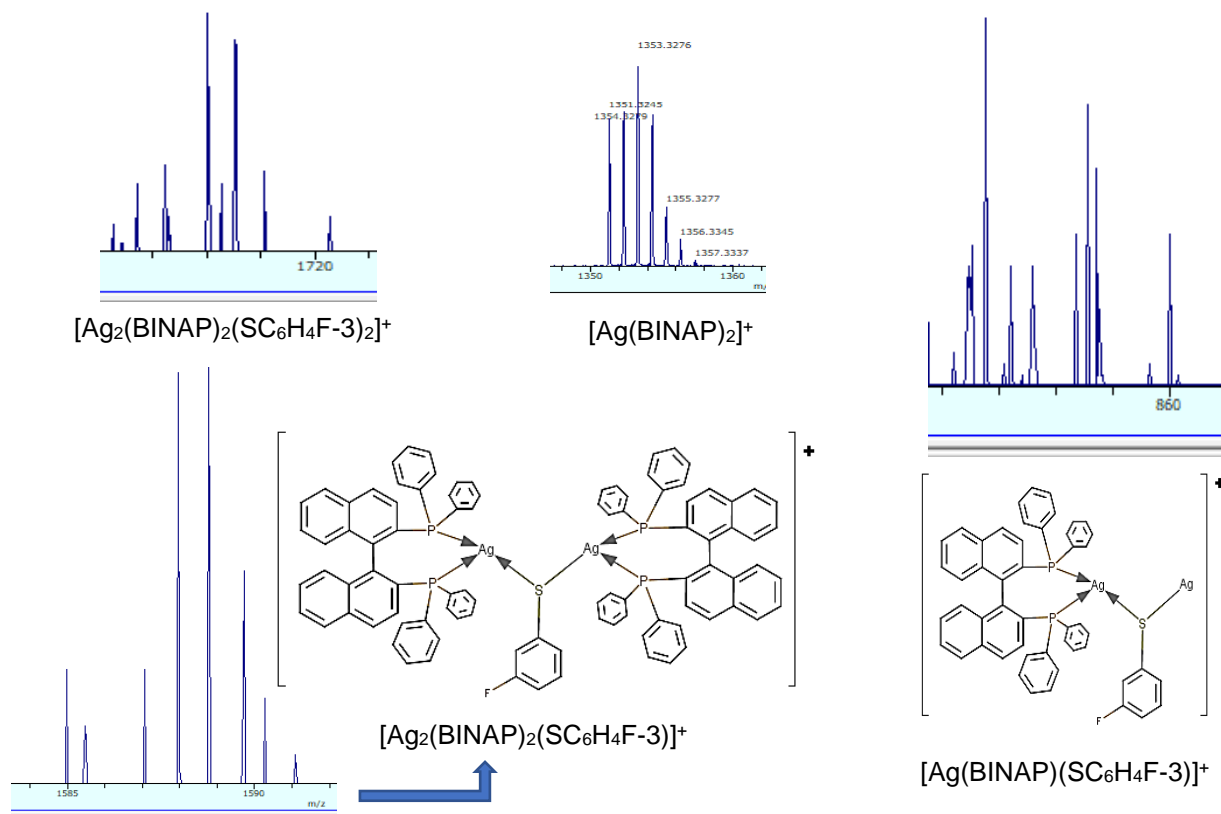


Figura 62.-Fragmentos del espectro de masas con el perfil isotópico correspondiente.

Espectroscopia vibracional.

En el espectro de infrarrojo, Figura 63, se observan las bandas características de los estiramientos $C_{ar}-H$ que corresponden a los anillos aromáticos del binaftilo presentes en el BINAP en la región de $3000-3150\text{ cm}^{-1}$, así como una banda de intensidad media en 1582 cm^{-1} asociada a bandas $C=C$ en anillos aromáticos, además de bandas en 817 , 748 y 738 cm^{-1} asociadas a una tensión fuera del plano $C-H$. Las bandas correspondientes a las vibraciones $C-F$ se encuentran con una intensidad alta en 1481 , 1432 , 1309 cm^{-1} . En tanto que, la banda ubicada a 869 y 515 cm^{-1} es atribuida a la vibración $C-S$, así como la banda en 998 y 694 cm^{-1} a la vibración $P-C$.

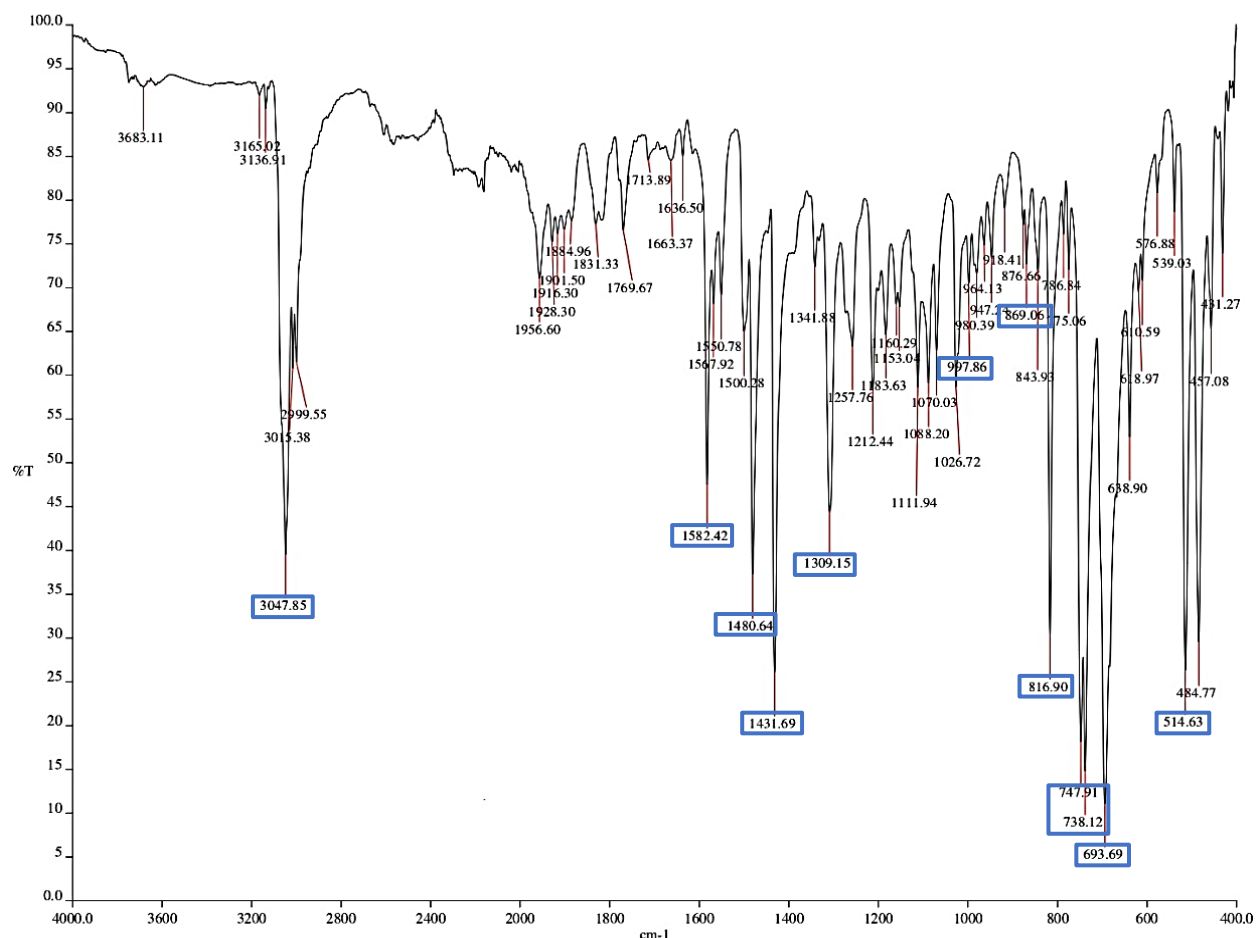


Figura 63.-Espectro de IR del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-3)_2(BINAP)_2]$.

RMN ^1H , ^{19}F , ^{31}P .

En el espectro de RMN ^1H , Figura 64, se observan las señales de aromáticos correspondientes a los átomos de hidrogeno presentes en la fosfina, se observa que, el desplazamiento químico de estas señales, multipletes, se encuentran en un intervalo de 6.5-7.8 ppm. Además, se observa la aparición de nuevas señales que corresponden a los 4 tipos de hidrógenos del ligante tiolato; la señal con un $\delta = 6.78$ ppm, multiplete, es asignada al hidrogeno en posición *para* respecto al átomo de azufre y posición *orto* al átomo de flúor del ligante tiolato, mientras que la señal con un $\delta = 7.36$ ppm, multiplete, es asignada al átomo de hidrogeno en posición *orto* respecto al átomo de azufre y posición *para* al átomo de flúor; la señal con un $\delta = 7.56$ ppm, multiplete, corresponde al átomo de hidrogeno en posición *orto* respecto al átomo de azufre y *orto* al átomo de azufre; la señal correspondiente al hidrogeno es posición *meta* respecto al átomo de azufre, no se aprecia al estar traslapada con las señales del BINAP.

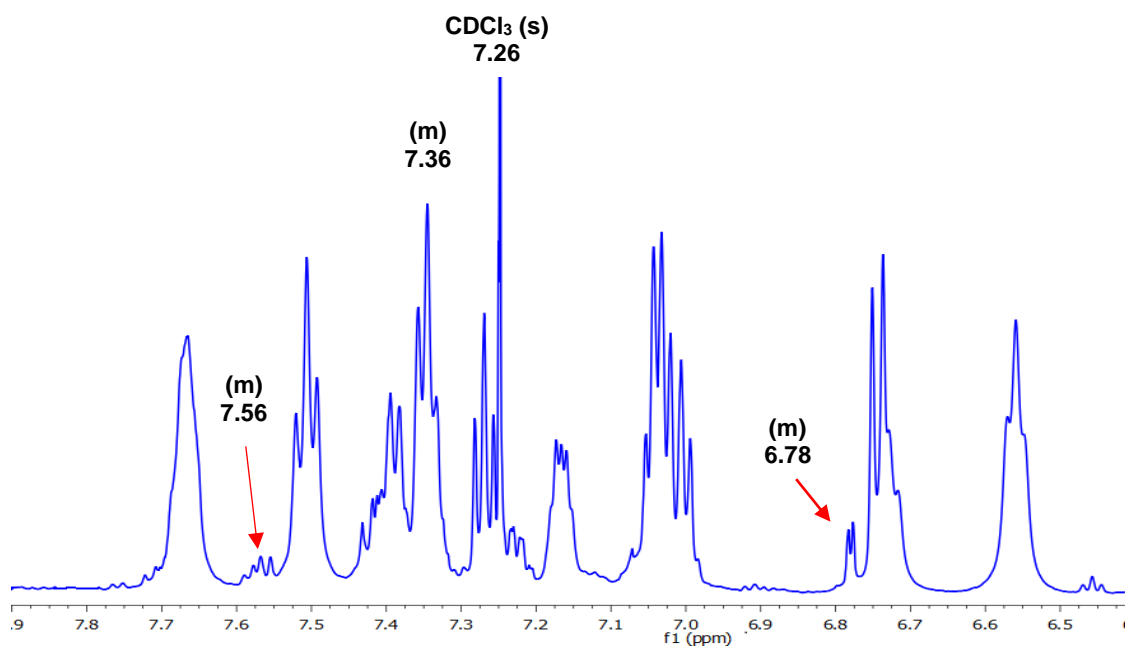


Figura 64.-Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{19}F , Figura 65, se observan una señal singulete que corresponde al único átomo de flúor del tiolato en posición *meta* respecto al átomo de azufre con un $\delta = -113.36$ ppm.

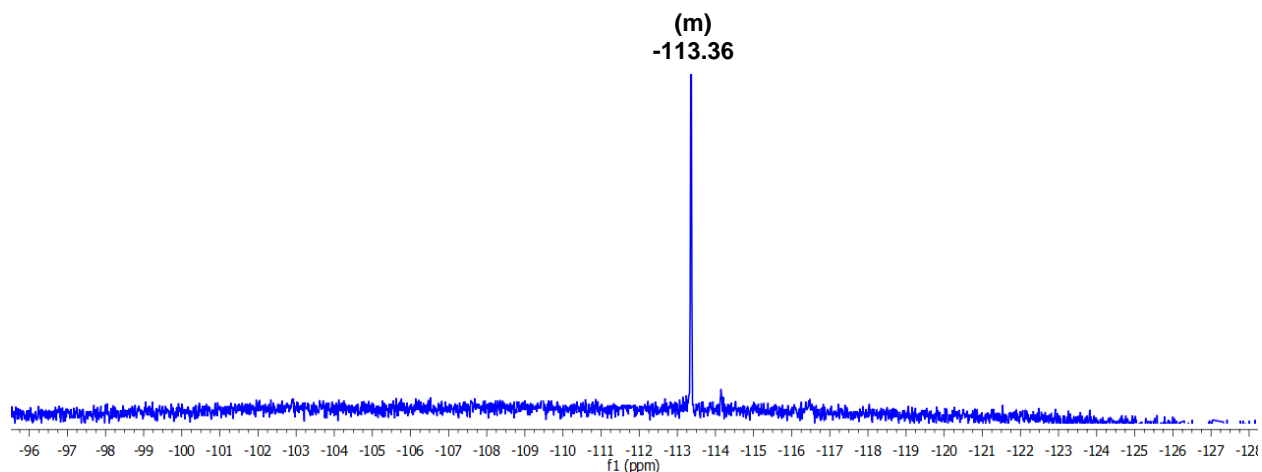


Figura 65.-Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{31}P , Figura 66, se observa una señal singulete con un $\delta = 12.27$ ppm, esta señal no presenta un acoplamiento Ag-P.

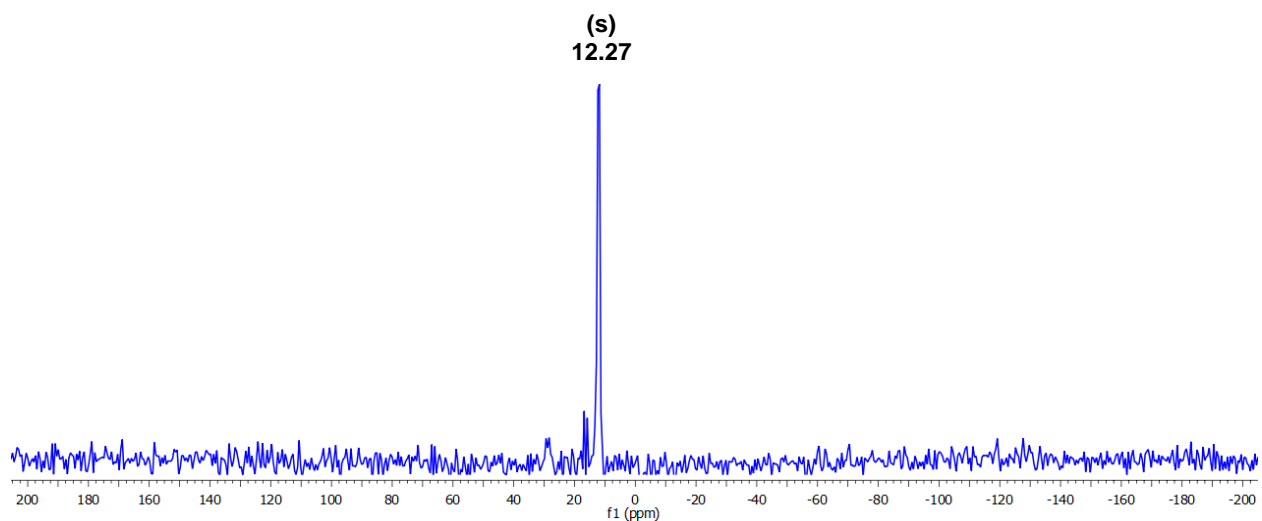


Figura 66.-Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em}=435$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 371 nm, con un hombro en 391 nm. Por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{ex}=375$ nm) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 416 nm y un hombro se encuentra en 436 nm, Figura 67.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula. En el espectro se observa un corrimiento al rojo, también llamado desplazamiento de *Stokes*; las longitudes de onda máximas de excitación (absorción) y emisión presentan un desplazamiento de *Stokes* de 45 nm para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-3)_2(BINAP)_2]$.

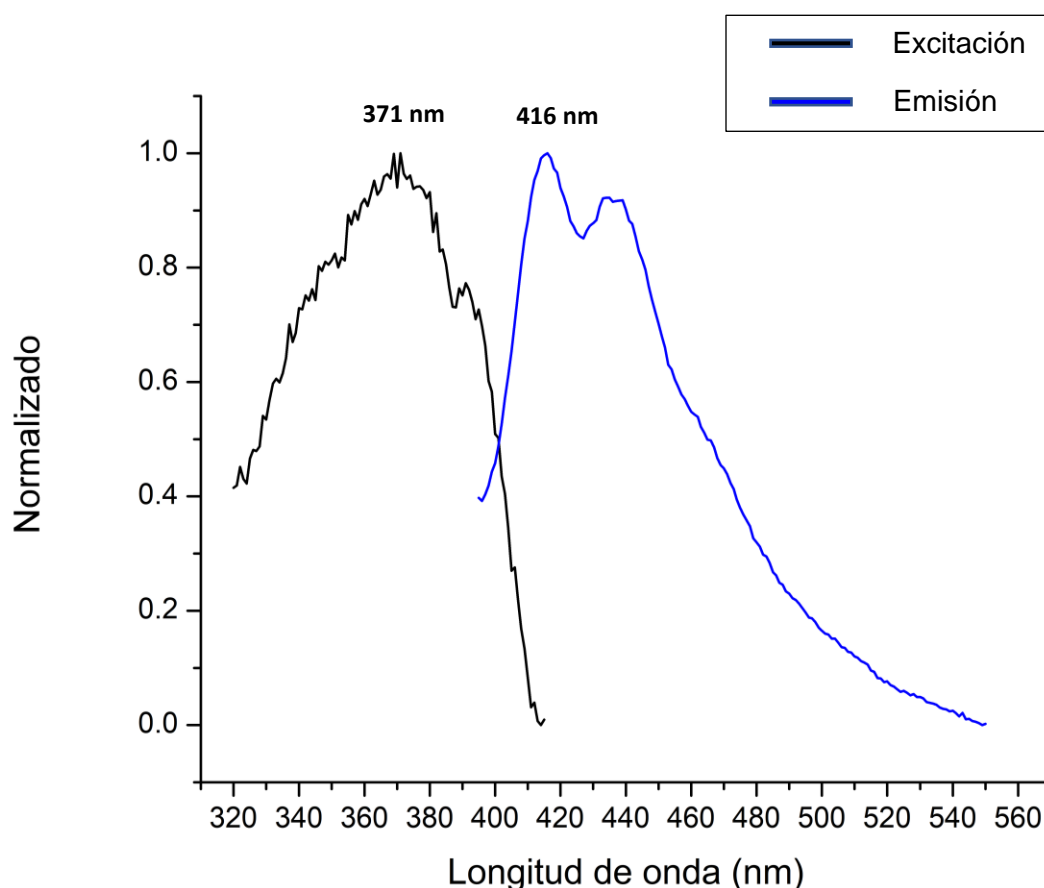


Figura 67.-Espectro de excitación y emisión del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-3)_2(BINAP)_2]$.

6.1.8. Compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\text{BINAP})_2]$

Análisis elemental.

El dato experimental obtenido muestra un porcentaje C, 68.38 %; H, 3.72 % que, comparado con los valores teóricos calculados para $\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{Ag}_2\text{F}_2\text{P}_4\text{S}_2$ de C, 70.02 %; H, 4.23 % indican que la pureza del compuesto es aceptable, con un error del 2.34 % respecto a carbono.

Espectrometría de masas (APCI).

En el espectro de masas, Figura 68, se muestran los picos correspondientes a los fragmentos del compuesto. En 1716 m/z se observa el pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}+1]^+$, donde M: $[\text{Ag}_2(\text{BINAP})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{-4})_2]$; en 1588 m/z se encuentra el pico correspondiente al ion molecular tras la pérdida de un grupo tiolato $[\text{M-SR}_F]^+$; en 1353 m/z se observa el pico correspondiente al fragmento de la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})_2]^+$ y en 858 m/z se encuentra el fragmento correspondiente a la especie $[\text{Ag}(\text{BINAP})\text{SR}_F+1]^+$.

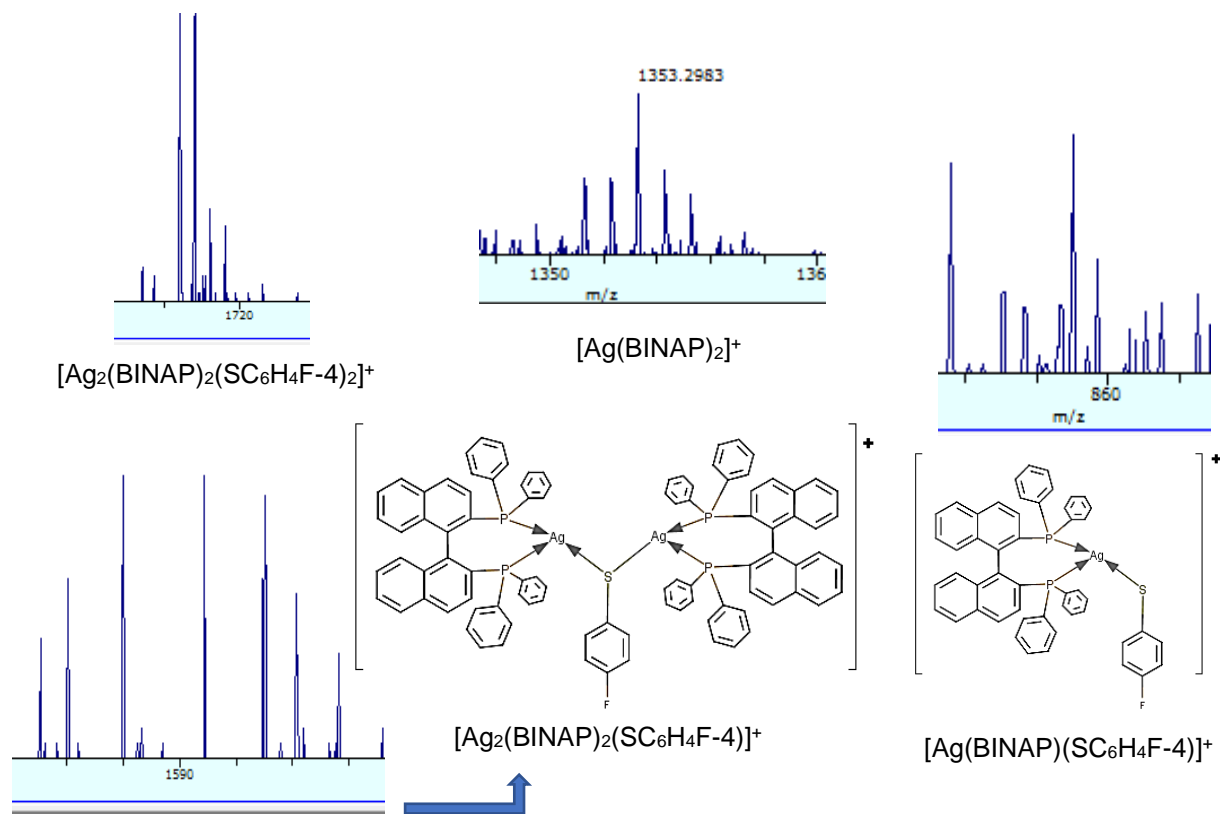


Figura 68.-Fragmentos del espectro de masas con el perfil isotópico correspondiente.

Espectroscopia vibracional.

En el espectro de infrarrojo, Figura 69, se observan las bandas características de los estiramientos $C_{ar}-H$ que corresponden a los anillos aromáticos del binaftilo presentes en el BINAP en la región de $3000-3150\text{ cm}^{-1}$, así como una banda de intensidad media en 1592 y 1583 cm^{-1} asociada a bandas $C=C$ en anillos aromáticos, además de bandas en 817 , 748 y 738 cm^{-1} asociadas a una tensión fuera del plano $C-H$. Las bandas correspondientes a las vibraciones $C-F$ se encuentran con una intensidad alta en 1482 , 1431 , 1236 cm^{-1} . En tanto que, la banda ubicada a 869 y 509 cm^{-1} es atribuida a la vibración $C-S$, así como la banda en 1010 y 694 cm^{-1} a la vibración $P-C$.

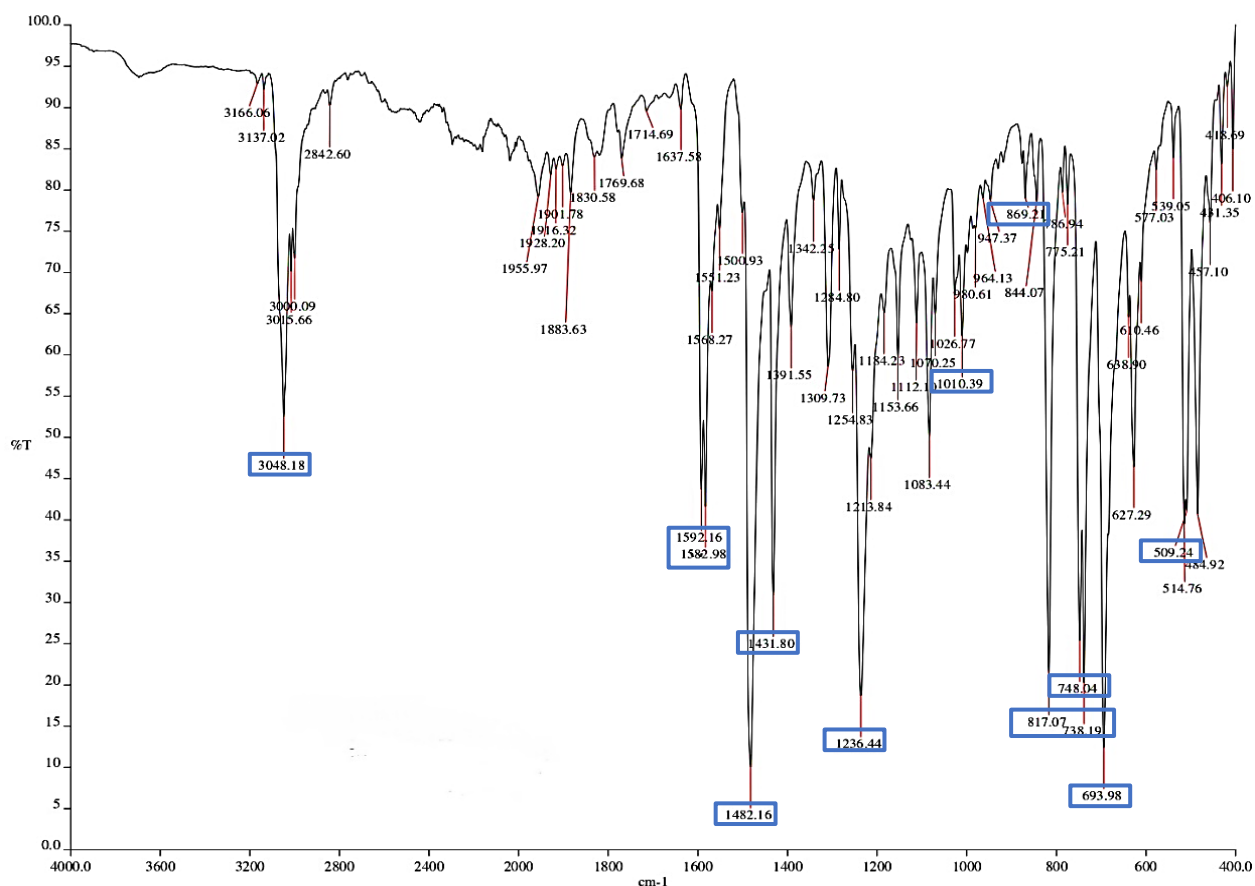


Figura 69.-Espectro de IR del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-4)_2(BINAP)_2]$.

RMN ^1H , ^{19}F , ^{31}P .

En el espectro de RMN ^1H , Figura 70, se observan las señales de aromáticos correspondientes a los átomos de hidrogeno presentes en la fosfina, se observa que, el desplazamiento químico de estas señales, multipletes, se encuentran en un intervalo de 6-8 ppm. Se observa la aparición de dos nuevas señales que corresponden a los dos tipos de hidrógenos del ligante tiolato; la señal con un $\delta = 6.80$ ppm, multiplete, es asignada a los átomos de hidrogeno en posición *meta* respecto al átomo de azufre, mientras que la señal con un $\delta = 7.43$ ppm, multiplete, es asignada a los átomos de hidrogeno en posición *para* respecto al átomo de azufre.

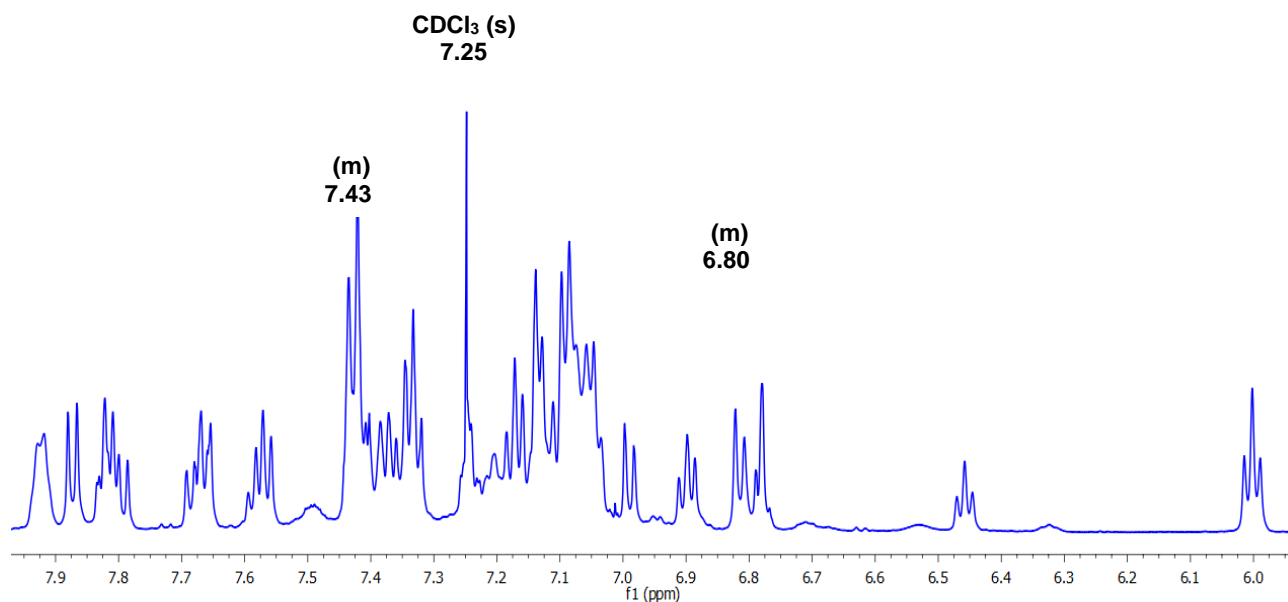


Figura 70.-Espectro de RMN ^1H del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{19}F , Figura 71, se observan una señal singulete que corresponde al único átomo de flúor del tiolato en posición *meta* respecto al átomo de azufre con un $\delta = -124.06$ ppm

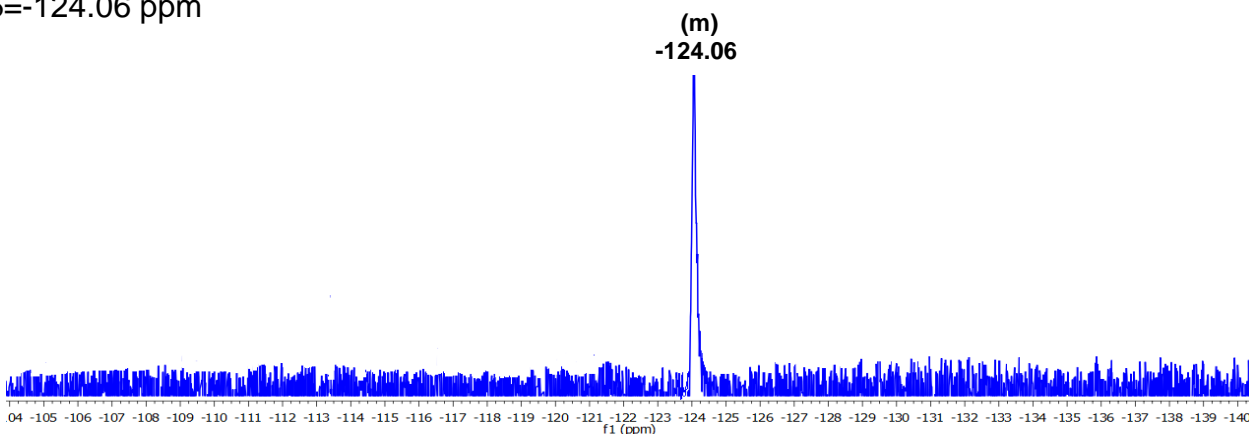


Figura 71.-Espectro de RMN ^{19}F del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{31}P , Figura 72, se observa una señal singulete con un $\delta = 16.16$ ppm, esta señal presenta un acoplamiento Ag-P con una constante observada $J_{\text{Ag-P}} = 211.71$ Hz.

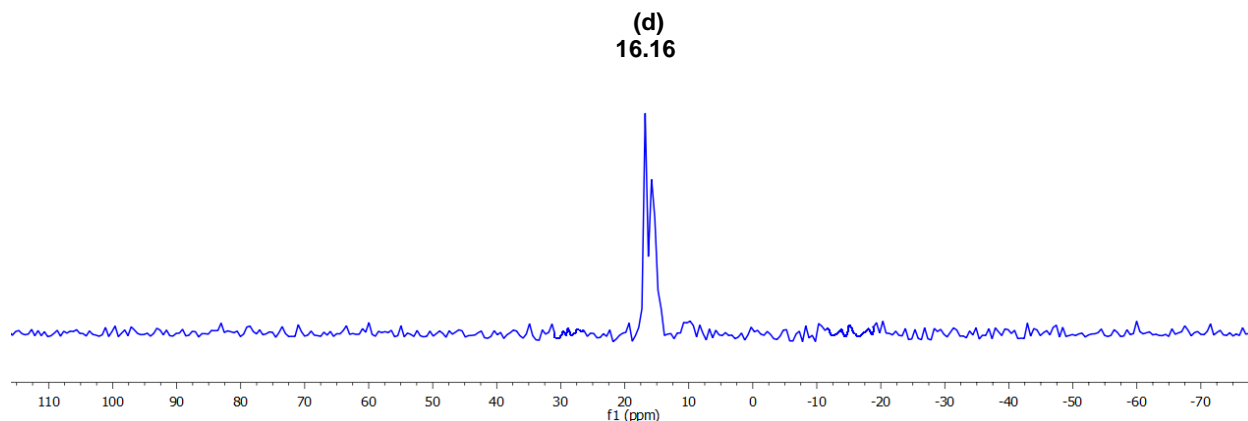


Figura 72.-Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\text{BINAP})_2]$ en CDCl_3 .

Luminiscencia.

En el espectro de excitación ($\lambda_{em}=435$ nm) de este compuesto se observa un máximo en 377 nm, con un hombro en 391 nm. Por otra parte, en el espectro de emisión ($\lambda_{ex}=375$ nm) del compuesto se observan dos bandas, el máximo se encuentra en 418 nm y un hombro se encuentra en 437 nm, Figura 73.

El espectro de emisión se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, indicando que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida por la molécula. En el espectro se observa un corrimiento al rojo, también llamado desplazamiento de *Stokes*; las longitudes de onda máximas de excitación (absorción) y emisión presentan un desplazamiento de *Stokes* de 41 nm para el compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-4)_2(BINAP)_2]$.

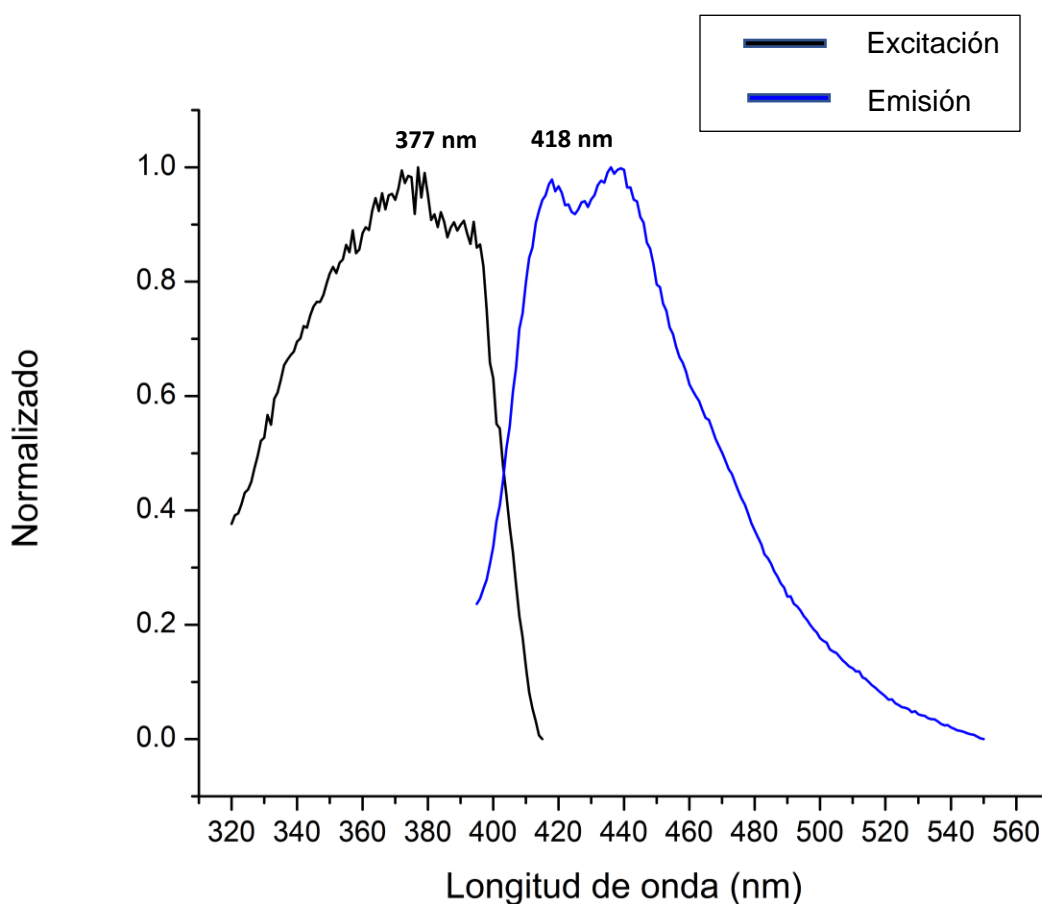


Figura 73.-Espectro de excitación y emisión del compuesto $[Ag_2(\mu-SC_6H_4F-4)_2(BINAP)_2]$.

6.2. Desplazamiento de ^{31}P en resonancia magnética nuclear.

Para analizar los datos de resonancia magnética nuclear de ^{31}P obtenidos de los compuestos que conforman la familia desarrollada en este trabajo, la Figura 74 muestra el apilamiento de los espectros correspondientes a cada compuesto, donde se pueden apreciar las similitudes y diferencias que estos presentan en cuanto a grado de fluoración y la posición.

En el caso de los ligantes polifluorados, tetra y penta, lo primero que destaca es la ausencia de una señal doblete para el caso del compuesto con el ligante pentafluorado; segundo, el desplazamiento químico es muy próximo entre ellos, uno pensaría que a mayor cantidad de átomos electroattractores en el ligante, el desplazamiento químico del átomo de fósforo se desplazaría hacia mayores ppm (campo bajo) y con menor grado de fluoración en el ligante, el desplazamiento químico del átomo de fósforo se encontraría a menores ppm (campo alto), cuestión que se observa en el desplazamiento químico de las especies que involucran ligantes difluorados. Respecto a los ligantes difluorados, se tiene la variación de la posición de los átomos electroattractores, se observa que aquel ligante con las posiciones 2 y 4 sustituidas, es el que se presenta a un mayor desplazamiento químico.

Lo descrito con anterioridad respecto al grado de fluoración en el ligante, es incorrecto para el caso de los ligantes monofluorados, se observa que los desplazamientos químicos no se encuentran a campo alto, como se esperaría. Pero lo que es claro, es la tendencia que estos tienen entre sí al variar la posición del átomo electrotractor, pues se observa que mientras más alejado se encuentre el átomo de flúor respecto al átomo de azufre, el átomo de fósforo se encuentra a desplazada a mayores ppm.

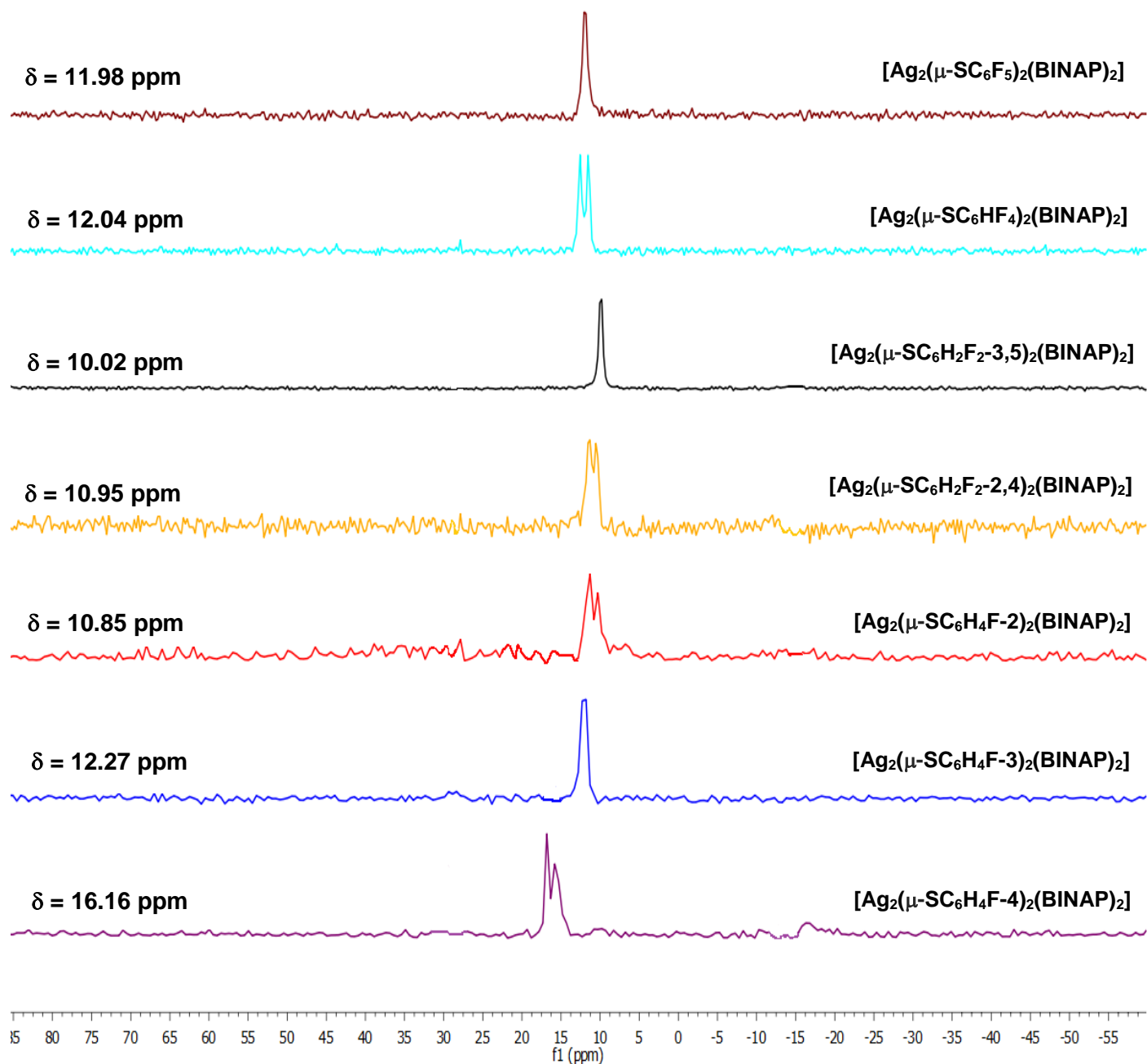


Figura 74.-Apilamiento de los distintos espectros de ^{31}P de la familia de compuestos en donde se compara el desplazamiento químico.

6.3. Luminiscencia.

Los compuestos sintetizados mostraron una absorción dentro del intervalo de 371 -377 nm, sugiriendo que la transición en este proceso es similar para todos. La Figura 75, muestra el apilamiento de los espectros de emisión normalizados a temperatura ambiente con una $\lambda_{ex}= 375$ nm. Se observa que la emisión de todos los compuestos es muy cercana entre sí alrededor de los 416 nm, lo que indica que este proceso es similar para todos los compuestos estudiados.

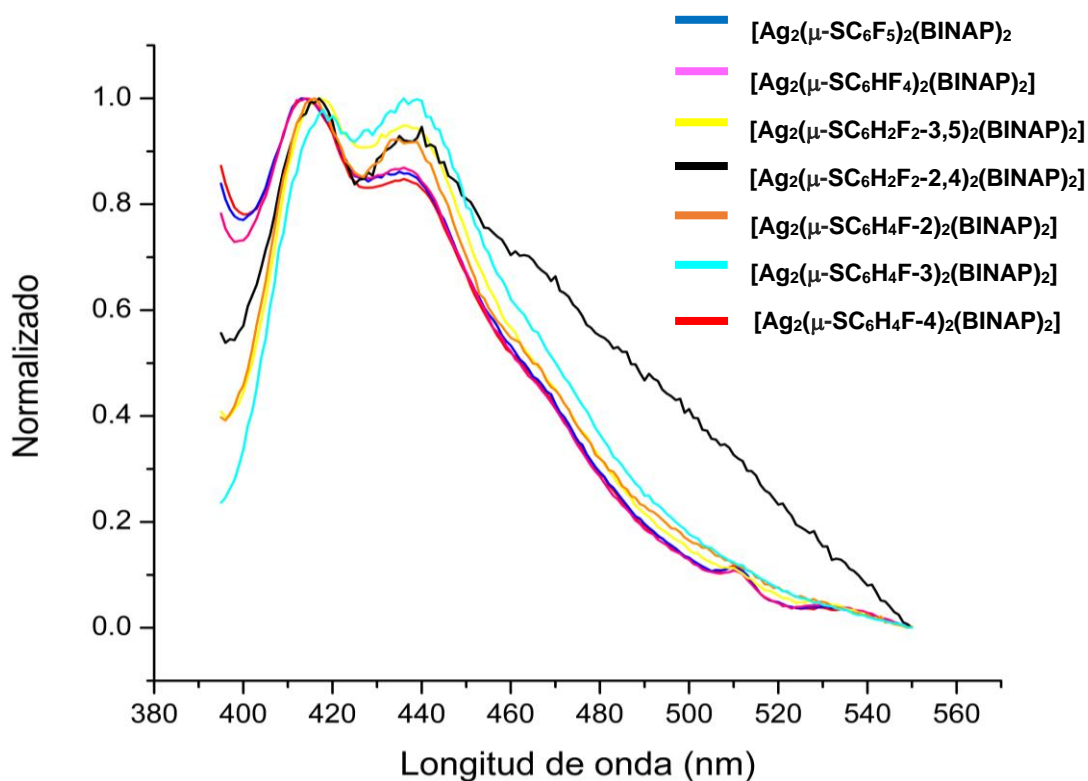


Figura 75.-Espectros de emisión apilados de los compuestos sintetizados a temperatura ambiente en el estado sólido. $\lambda_{ex}=375$ nm.

Kunkely y Vogler^[36], obtienen el espectro de emisión de los compuestos [Ag(BINAP)NO₃]; en la Figura 76, se observa que el máximo de emisión se encuentra a 510 nm con un hombro en 549 nm. De lo anterior, se sugiere que el efecto que producen los ligantes tiolato al ser introducidos en un sistema de Ag-BINAP, es incrementar la barrera energética HOMO-LUMO al formar un nuevo orbital molecular que involucre el fragmento Ag-S, pues con lo anterior presentado, se observa que el máximo de emisión de los

compuestos sintetizados se encuentra desplazado a menores longitudes de onda, lo que implica una mayor energía, a diferencia del precursor donde el máximo de emisión se encuentra a una mayor longitud de onda, que implica una menor energía.

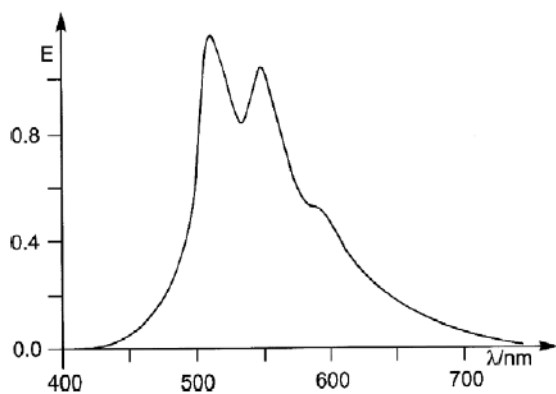


Figura 76.-Espectro de emisión del compuesto $\text{Ag}(\text{BINAP})\text{NO}_3$ a temperatura ambiente. $\lambda_{\text{ex}}=320 \text{ nm}$.^[36]

La tabla 4 muestra los datos de las longitudes de onda de excitación y emisión máximas, además del desplazamiento de Stokes para cada compuesto sintetizado, incluyendo al precursor de Ag-BINAP.

Compuesto	Excitación $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	Emisión $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	Desplazamiento de Stokes (nm)
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{BINAP})_2]$	375	414	39
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2(\text{BINAP})_2]$	373	414	41
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-3,5})_2(\text{BINAP})_2]$	373	414	41
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{-2,4})_2(\text{BINAP})_2]$	374	417	43
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-2})_2(\text{BINAP})_2]$	373	417	44
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-3})_2(\text{BINAP})_2]$	371	416	45
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{F-4})_2(\text{BINAP})_2]$	377	418	41
Precursor Ag-BINAP	-----	510	-----

Tabla 4.-Datos de las mediciones de los compuestos en estado sólido.

Debido a las pequeñas variaciones en los máximos de absorción de los espectros de excitación y teniendo en cuenta que, el espectro de excitación refleja los niveles energéticos del estado electrónico excitado, se propone que para los compuestos sintetizados la absorción ocurre en el orbital HOMO, centrado en el fragmento Ag-S, hacia un orbital LUMO+N centrado en el tiolato, como lo muestra los cálculos NTO en el trabajo de Moreno y colaboradores^[35], en una transición del tipo MLCT (Ag → S), desde donde se relaja hacia al orbital LUMO.

Por otra parte, los espectros de emisión reflejan los niveles energéticos del estado electrónico fundamental y se observa que, para los compuestos sintetizados, este máximo de emisión es muy próximo entre sí que, contrario a lo que se esperaba, sugiere que la emisión es independiente a las variaciones del ligante tiolato. Por lo que el orbital LUMO, responsable de la relajación y emisión hacia el estado electrónico fundamental, es propuesto como un orbital de la fosfina^[35] e involucra una transición del tipo LMTC (P → Ag). Lo que nos lleva a proponer el diagrama de la Figura 77, en el que se observa la modificación de los orbitales moleculares, así como la absorción y emisión de los compuestos presentes.

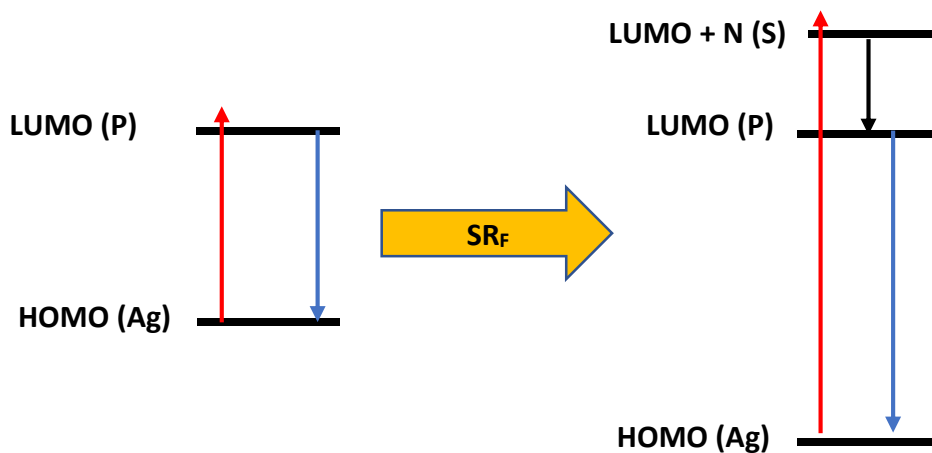
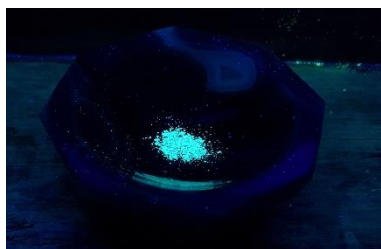
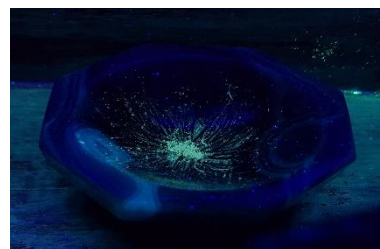


Figura 77.-Diagrama de transiciones propuesto para el precursor y los compuestos con fórmula general $[Ag_2(SR_f)_2(BINAP)_2]$.

La Figura 78 muestra la luminiscencia de los compuestos sintetizados en este trabajo, al ser expuestos a una luz ultravioleta de 365 nm.



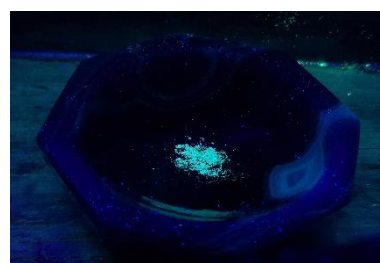
[Ag₂(μ-SC₆F₅)₂(BINAP)₂]



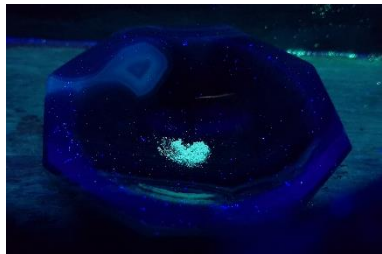
[Ag₂(μ-SC₆HF₄)₂(BINAP)₂]



[Ag₂(μ-SC₆H₂F₃-3,5)₂(BINAP)₂]



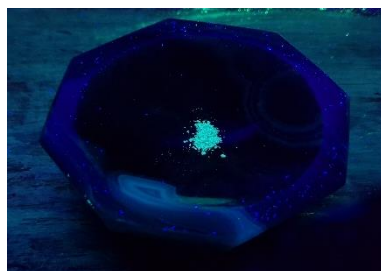
[Ag₂(μ-SC₆H₂F₃-2,4)₂(BINAP)₂]



[Ag₂(μ-SC₆H₄F-2)₂(BINAP)₂]



[Ag₂(μ-SC₆H₄F-3)₂(BINAP)₂]



[Ag₂(μ-SC₆H₄F-4)₂(BINAP)₂]

Figura 78.-Luminiscencia en compuestos de plata con BINAP y ligantes fluoroazufrados.

6.4. Compuestos heterobimetálicos.

La ruta de síntesis **A** mostro resultados interesantes al encontrarnos con especies heterobimetálicas de plata y plomo, los productos de reacción de esta ruta a diferencia de los compuestos obtenidos por la ruta de síntesis **B**, mostraron en general un color amarillo en el estado sólido. De esta ruta de síntesis, la obtención de un cristal adecuado para la realización del estudio pertinente con la finalidad de esclarecer su estructura se realizó mediante la difusión lenta de éter etílico, sobre una disolución del compuesto [(BINAP)Ag(μ -SC₆HF₄)₂Pb(SC₆HF₄)] en diclorometano.

6.4.1. Compuesto [(BINAP)Ag(μ -SC₆HF₄)₂Pb(SC₆HF₄)]

El compuesto en el estado sólido, Figura 79, presenta una interacción metalofílica entre los átomos de plata y plomo con una distancia de 3.81 Å, siendo 2.02 Å el radio de Van der Waals del átomo de plomo. La geometría que presentan los centros metálicos es tetraédrica para plata, con ángulos de enlace de 115.17° (P1-Ag-S3), 113.18° (P2-Ag-S3), 93.77° (S2-Ag-S3), 106.38° (P2-Ag-S2), 130.50° (P1-Ag-S2), 98.12° (P1-Ag-P2), mientras que la geometría para el átomo de plomo es pirámide trigonal, con ángulos de enlace de 76.13° (S1-Pb-S3), 86.39° (S2-Pb-S3), 75.38° (S1-Pb-S2).

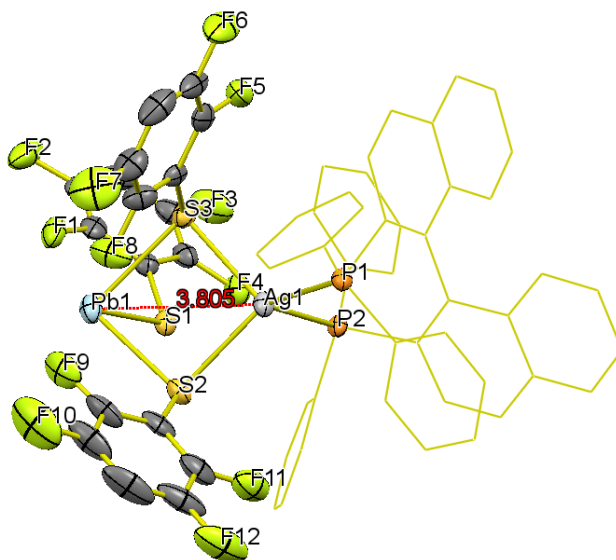


Figura 79.-Estructura determinada por difracción de rayos X del compuesto [(BINAP)Ag(μ -SC₆HF₄)₂Pb(SC₆HF₄)].

El compuesto presenta dos interacciones de puente de hidrogeno de forma intramolecular que se llevan a cabo con los grupos tiolato que establecen el puente entre los centros metálicos de plata y plomo; la primera interacción presenta una distancia de 2.74 Å y es llevada a cabo entre el átomo de flúor (F11) en posición *orto* respecto al átomo de azufre y el átomo de hidrogeno orto al átomo de fósforo (P1) del fenilo perteneciente a la fosfina, la segunda interacción, con una distancia de 2.50 Å es llevada a cabo entre el átomo de flúor (F4) en posición *orto* respecto al átomo de azufre y el átomo de hidrogeno orto al átomo de fósforo (P2) del fenilo correspondiente a la fosfina, Figura 80.

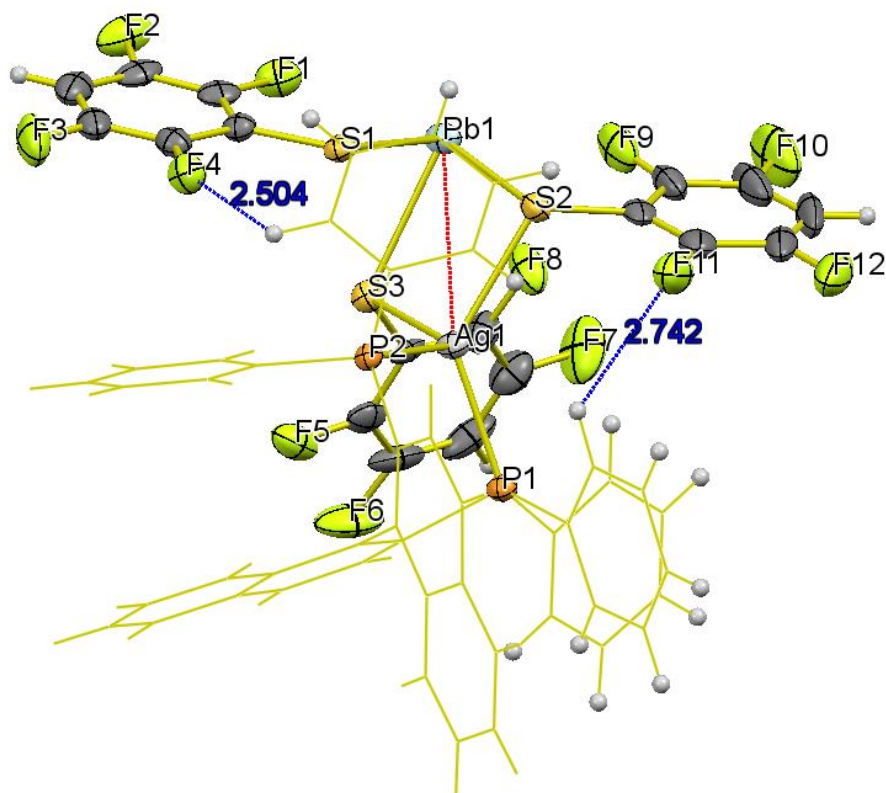


Figura 80.-Interacciones intramoleculares presentes en el compuesto [(BINAP)Ag(μ -SC₆HF₄)₂Pb(SC₆HF₄)].

En la celda unidad, Figura 81, las moléculas presentan una interacción borde cara desplazada con una distancia de 3.32 Å entre el centroide del anillo fluorado y el átomo de flúor en posición meta respecto al átomo de azufre. Además, existe una interacción de puente de hidrogeno, que se lleva a cabo de manera intermolecular, en la que participan el átomo de flúor en posición meta respecto al azufre del ligante tiolato y un átomo de hidrogeno en posición meta del fenilo de la fosfina con una distancia de 2.76 Å.

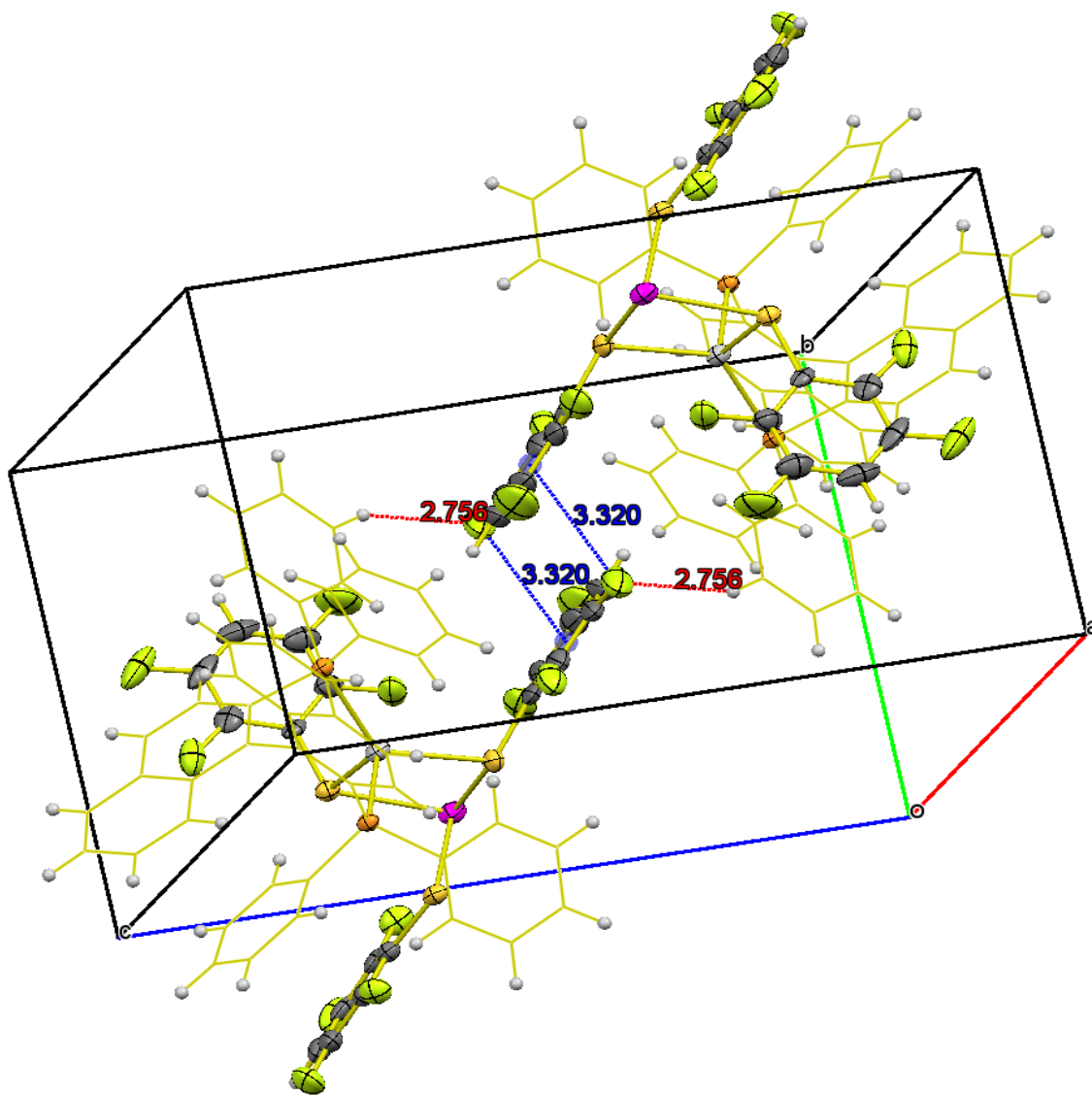


Figura 81.-Celda unidad del compuesto [(BINAP)Ag(μ-SC₆HF₄)₂Pb(SC₆HF₄)].

RMN ^{31}P .

En el espectro de RMN ^{31}P , Figura 82, se observa una señal singulete con un $\delta = 8.97$ ppm que corresponde al ligante BINAP presente en el compuesto heterobimetálico, esta señal presenta un acoplamiento Ag-P con una constante observada $J_{\text{Ag-P}} = 225.82$ Hz; se observa una segunda señal con un $\delta = 25.82$ ppm que corresponde a la especie oxidada de BINAP, BINAP(O), del átomo de fósforo sin oxidar que coordinada al átomo de plata.^[42] Esta señal presenta un acoplamiento Ag-P con un constante observada $J_{\text{Ag-P}} = 229.02$ Hz. La señal con un $\delta = 40.92$ ppm es asignada al átomo de fósforo oxidado en el BINAP(O) que se coordina al centro metálico por el átomo de oxígeno.^[42]

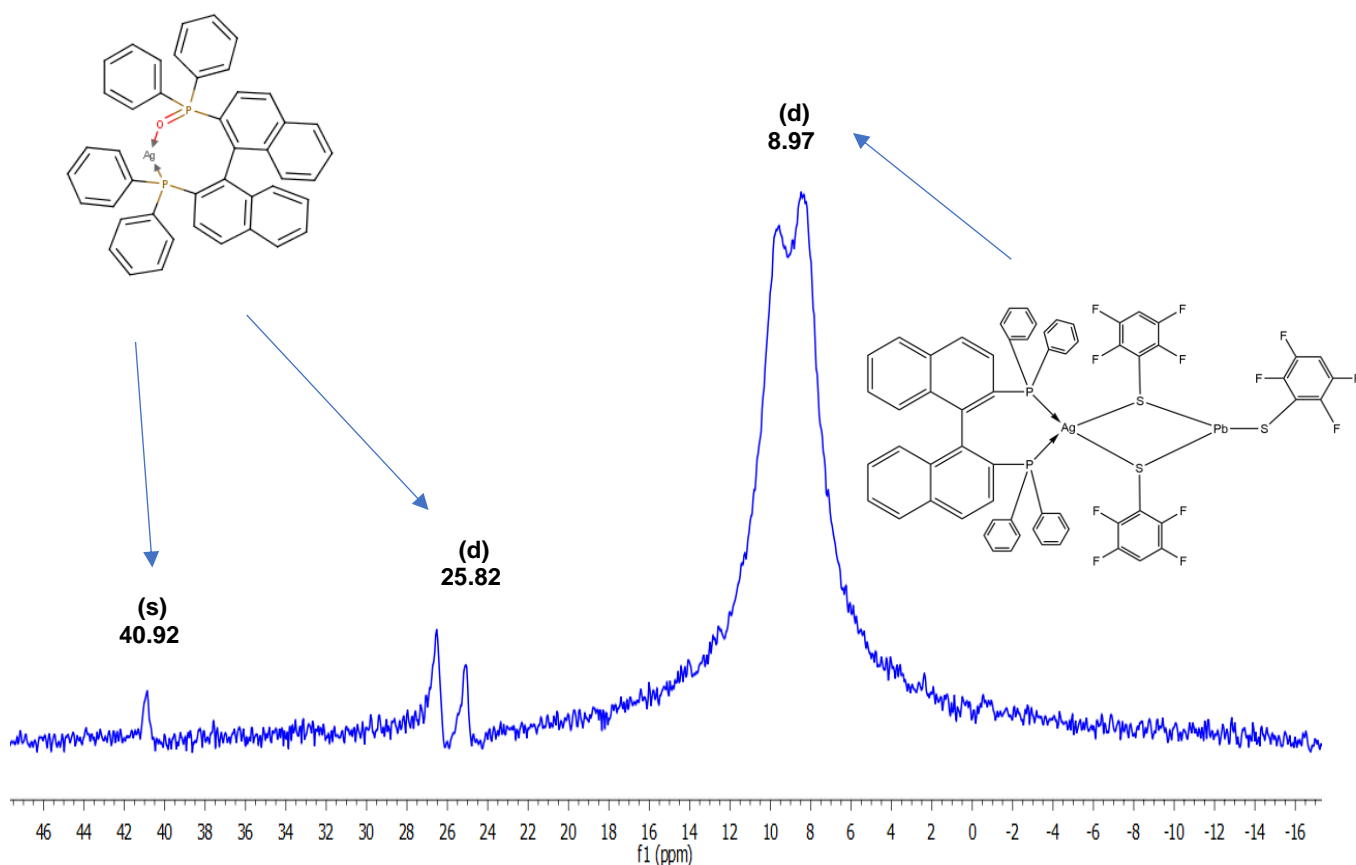


Figura 82.- Espectro de RMN ^{31}P del compuesto $[(\text{BINAP})\text{Ag}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)_2\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)]$ en CDCl_3 .

Luminiscencia.

En el espectro de emisión ($\lambda_{ex}=350$ nm) del compuesto [(BINAP)Ag(μ -SC₆HF₄)₂Pb(SC₆HF₄)] se observa que el máximo de emisión se encuentra en 460 nm, Figura 83. A diferencia de su homólogo tetrafluorado de la serie de compuestos homometálicos, el compuesto heterobimetálico presenta un máximo de emisión a mayor longitud de onda, lo que implica tener una disminución energética en la barrera HOMO-LUMO.

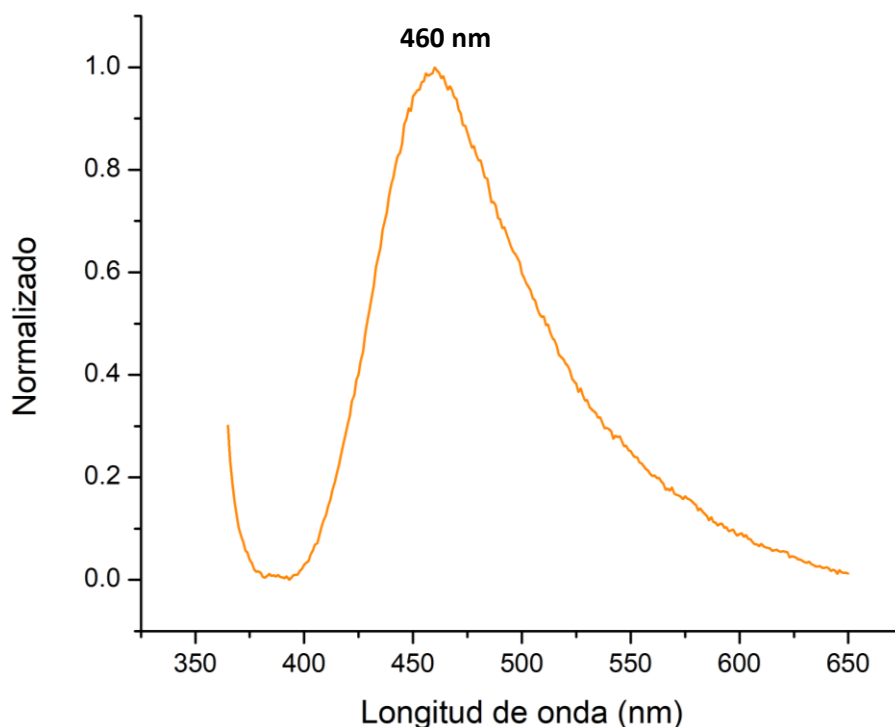


Figura 83.-Espectro de emisión del compuesto heterobimetálico a temperatura ambiente en el estado sólido. $\lambda_{ex}=350$ nm.

La figura 84 muestra la luminiscencia del compuesto [(BINAP)Ag(μ -SC₆HF₄)₂Pb(SC₆HF₄)] al ser expuesto a luz ultravioleta de 365 nm.

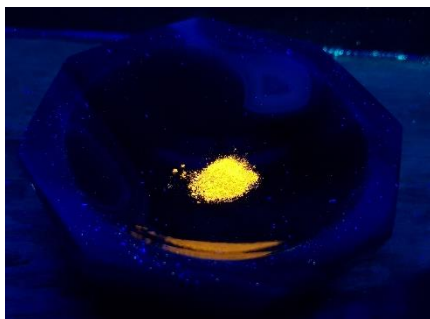


Figura 84.-Luminiscencia del compuesto heterobimetálico.

7. CONCLUSIONES

- Fue posible sintetizar y caracterizar una serie de compuestos de coordinación de Ag(I) con ligantes tiolato y BINAP de fórmula general $[Ag_2(SR_F)_2(BINAP)_2]$ y se caracterizó cada compuesto con técnicas convencionales espectroscópicas (IR, RMN, Uv-Vis) y espectrométricas (EM-APCI).
- Los cristales presentes en este trabajo, correspondientes a los compuestos $[\mu-NO_3-\kappa O)Ag(\mu-BINAP)Ag(\mu-NO_3-\kappa^2 O)]_n$ y $[Ag_2(\mu-SC_6F_5)_2(BINAP)_2]$, presentan interacciones argentofílicas lejanas, presentando una distancia de interacción superior a la suma de radios de Van der Waals.
- La modificación del ligante tiolato influye directamente en el ambiente electrónico del átomo de fósforo de la fosfina; estudios de RMN ^{31}P muestran que las variaciones son consecuencia de la posición relativa del átomo de flúor respecto al átomo de azufre, así como en menor parte, del grado de fluoración del ligante tiolato.
- El estudio de luminiscencia indica que la emisión de los compuestos no se ve modificada por la naturaleza del ligante tiolato para el caso de los compuestos sintetizados.
- La ruta de síntesis que implica la inserción de la fosfina sobre el tiolato de plata, resultó adecuada para acceder a los compuestos de interés. La ruta de síntesis que implica una reacción de transmetalación entre un precursor de Ag-BINAP y un tiolato de plomo, conlleva a la formación de especies heterobimetálicas de plata-plomo y subproductos de reacciones de sustitución nucleofílica.
- El compuesto heterobimetálico de plata-plomo del ligante tetrafluorado, presenta una interacción metalofílica en el estado sólido.

8. REFERENCIAS

[1] <https://www.silverinstitute.org/wpcontent/uploads/2017/05/WSS2017.pdf>

Consultado el 18 de febrero del 2018 a las 17:43.

[2] Morones-Ramírez, R. (2010). Historia de la plata: Su impacto en las antiguas civilizaciones y la sociedad moderna. *Revista Digital Universitaria*. 11(7), pp. 3-7.

[3] Semo, E. (1979). *Historia del capitalismo en México: los orígenes 1521-1763*. La Habana, Cuba: Casa de las Américas.

[4] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/47/silver>

Consultado el 25 de octubre del 2018 a las 19:01.

[5] Rebusco, P., Boffi, H., Pierce-Price, D. (2007). Fusion in the Universe: where your jewellery comes from. *Science in School: The European journal for science teachers*. 5, pp. 52-56.
Recuperado de

https://www.scienceinschool.org/sites/default/files/teaserPdf/issue5_fusion.pdf

[6] Ballester, A.; Verdeja, L.; Sancho, J. (2000). *Metalurgia Extractiva Vol. I, Fundamentos*. Madrid, España: SÍNTESIS S. A.

[7] Van Der Vlugt, J. I., Siegler, M. A., Janssen, M., Vogt, D., & Spek, A. L. (2009). A cationic AgI(PNPtBu) species acting as PNP transfer agent: Facile synthesis of Pd(PNPtBu)(alkyl) complexes and their reactivity compared to PCPtBu analogues. *Organometallics*, 28(24), pp. 7025–7032.

[8] Fischer, R. and Müller, B. G. (2001), Synthese und Kristallstruktur von Silber(II)-Fluoriden $AgM^{IV}F_6$ ($M^{IV} = Sn, Ti, Pb, Pd, Pt, Rh$). *Z. anorg. allg. Chem.*, 627: 445-452.

[9] Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. (2005). *INORGANIC CHEMISTRY*. Second edition. Londres, England: Pearson Education Limited. pp.690-693

[10] Kürti, L., Czakó, B. (2005). *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. First Edition. California, USA: ELSEVIER.

[11] Wade, L. G. (2004). *QUÍMICA ORGANICA*. Madrid, España: PEARSON EDUCACIÓN, S. A. pp: 1074-1075.

- [12] Caballero, A., Despagnet-Ayoub, E., Díaz-Raquejo, M.M., Díaz-Rodríguez, A. (2011). Silver-Catalyzed C-C Bond Formation Between Methane and Ethyl Diazoacetate in Supercritical CO₂. *Science*, 332 (May), pp. 835-838.
- [13] Maestre, L., Sameera, W. M. C., Díaz-Requejo, M. M., Maseras, F., Pérez, P. J. (2013). A General Mechanism for the Copper- and Silver-Catalyzed Olefin Aziridination Reactions: Concomitant Involvement of the Singlet and Triplet Pathways. *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (4), pp. 1338-1348.
- [14] Jacobsen, E. N., Pfaltz, A., Yamamoto, H. (2004). *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Berlin, Alemania: Springer.
- [15] Pellissier, H. (2016). Enantioselective Silver-Catalyzed Transformations. *Chem. Rev.*, 116 (23), pp. 14868-14917.
- [16] Puddephatt, R. J. (1982). *Gold In Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 2.: Elsevier, pp. 765-821.
- [17] Scherbaum, F., Grohmann, A., Huber, B., Kreuger, C. and Schmidbaur, H. (1988). Polyauriomethane Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 27(11), pp. 1544-1546.
- [18] Schmidbaur, H., Schier, A. (2008). A Briefing on Auophilicity. *Chem. Soc. Rev.* 37(9), pp. 1931-1951.
- [19] Schmidbaur, H., Schier, A. (2015). Argentophilic Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, pp. 746-784.
- [20] Serpe, A., Artizzu, F., Marchiò, L., Mercuri, M. L., Pilia, L., & Deplano, P. (2011). Argentophilic Interactions in Mono-, Di-, and Polymeric Ag(I) Complexes with N, N'-Dimethyl-piperazine-2,3-dithione and Iodide. *Crystal Growth & Design*, 11(4), 1278–1286.
- [21] Che, C.-M., Tse, M.-C., Chan, M. C. W., Cheung, K.-K., Philips, D. L., Leung, K.-H. (2000). Spectroscopic Evidence for Argentophilicity in Structurally Characterized Luminescent Binuclear Silver(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (11), pp. 2464-2468.
- [22] Blower, P. J., & Dilworth, J. R. (1987). Thiolato-complexes of the transition metals. *Coordination Chemistry Reviews*, 76, pp. 121–185.

- [23] Hernandez-Toledo, H. C. (2016). *Síntesis de nuevos compuestos de oro(I) con Fluoroarilfosfinas y Fluorotiolatos*. (Tesis de pre-grado). Universidad Nacional Autónoma de México.
- [24] Nobelprize.org https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/
Consultado el 24 de noviembre del 2018 a las 13:45
- [24a] Noyori, R., Kitamura, M., & Ohkuma, T. (2004). Toward efficient asymmetric hydrogenation: Architectural and functional engineering of chiral molecular catalysts. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, *101*(15), pp. 5356–5362.
- [25] Momiyama, N., Yamamoto, H. (2004). Enantioselective O- and N-Nitroso Aldol Synthesis of Tin Enolates. Isolation of Three BINAP-Silver complexes and Their Role in Regio and Enantioselectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, *126*(17), pp. 5360-5361.
- [26] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. CDMX, México: CENGAGE Learning. pp. 400-404.
- [27] Segura, D. F., Petrucci, J. F. D. S., Cardoso, A. A., Frem, R. C. G., Netto, A. V. D. G., Champness, N. R. (2016). A New Luminescent Silver-Based Probe for on/off Sulfide Determination. *Inorg. Chem. Commun.*, *63*, pp. 93-95.
- [28] Yam, V. W.-W., & Lo, K. K.-W. (1999). Luminescent polynuclear d10 metal complexes. *Chemical Society Reviews*, *28*(5), pp. 323–334. <https://doi.org/10.1039/a804249g>
- [29] Cervantes, R., Tiburcio, J., Torrens, H. (2015). Cis and Tran Influences on $[\text{Pt}(\text{SR}_F)(\text{Triphos})]^+$ Complexes ($\text{SR}_F = \text{Polyfluorobenzothiolate}$). *New j. Chem.*, *39*(1), pp. 631-638.
- [30] Moreno-Alcántar, G., Arroyo, M., Bautista, J. L., Bernès, S., Esturau-Escofet, N., Torrens, H. (2013). Polyfluorinated Mercury Thiolates. ^{199}Hg NMR Studies and the Crystal Structure of $[\text{Hg}(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)_2]$. *J. Fluor. Chem.*, *156*, pp. 61-65.
- [31] Dance, I. G. (1981). Crystallization and structure of bis(tetramethylammonium) octakis(benzenethiolato)hexaargentate(I), extending the series of cages $[\text{M}_4(\text{SPh})_6]^{2-}$, $[\text{M}_5(\text{SPh})_7]^{2-}$, $[\text{M}_6(\text{SPh})_8]^{2-}$, and $[\text{M}_{12}(\text{SPh})_{16}]^{4-}$. *Inorganic Chemistry*, *20*(5), 1487–1492.
- [32] Ahmed, L. S., Dilworth, J. R., Miller, J. R., & Wheatley, N. (1998). Silver(I)-silver(I) interactions in the tetrameric silver thiolate phosphine complex $[\text{Ag}_4(\text{SPh})_4(\text{PPh}_3)_4]$. *Inorganica Chimica Acta*, *278*(2), pp. 229–231.

- [33] Ohkouchi, M., Masui, D., Yamaguchi, M., & Yamagishi, T. (2001). Mechanism of silver(I)-catalyzed Mukaiyama aldol reaction: active species in solution in AgPF₆-(S)-BINAP versus AgOAc-(S)-BINAP systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 170(1–2), pp. 1–15.
- [34] Kaltzoglou, A., Cox, P. J., & Aslanidis, P. (2007). Silver(I) bromide complexes of the rigid diphosphanes 1,2-bis(diphenylphosphano)benzene (dppbz) and 4,5-bis(diphenylphosphano)-9,9-dimethyl-xanthene (xantphos): Crystal structures of [Ag(μ₂-Br)(dppbz)]₂, [AgBr(xantphos)] and [AgBr(xantphos)(py₂SH)]. *Polyhedron*, 26(8), 1634–1642.
- [35] Moreno-Alcántar, L. G. (2018). *METALOFILIA Y LUMINISCENCIA EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN MULTINUCLEARES DE ORO Y PLATA CON LIGANTES FLUOROAZUFRADOS*. (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [36] Kunkely, H., & Vogler, A. (2006). Can silver exert a heavy-atom effect in organic ligands? Intraligand phosphorescence of Ag(binap)NO₃ with binap = 2,2'-bis (diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl under ambient conditions. *Inorganic Chemistry Communications*, 9(8), pp. 866–868.
- [37] Yam, V. W.-W., Au, V. K.-M., & Leung, S. Y.-L. (2015). Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d⁸ and d¹⁰ Transition Metal Complexes. *Che. Rev.*, 115(15), pp. 7589–7728.
- [38] Osawa, M., Hashimoto, M., Kawata, I., & Hoshino, M. (2017). Photoluminescence properties of TADF-emitting three-coordinate silver(I) halide complexes with diphosphine ligands: a comparison study with copper(I) complexes. *Dalton Transactions*, 46(37), pp. 12446–12455.
- [39] Penfold, T. J.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. (2018). The Theory of Thermally Activated Delayed Fluorescence for Organic Light Emitting Diodes. *Chem. Commun.*, 54(32), pp. 3926–3935.
- [40] Garcia, J. J., Torrens, H., Adams, H., Bailey, N. A., Shacklady, A., & Maitlis, P. M. (1993). Rhodium- and iridium-perfluorobenzenethiolato complexes, [(C₅Me₅)Ir(SC₆F₅)₂], [(C₅Me₅)Ir(SC₆F₄H-p)₂] and [(C₅Me₅)₂Rh₂(μ-SC₆F₅)₃][(C₅Me₅)Rh(SC₆F₅)₃]: syntheses, crystal structures and solution behaviour. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 0(10), pp. 1529–1536.
- [41] Bondi, A. (1964). Van der Waals Volumes and Radii. *J. phys. Chem.* 68(3), pp 441-451.
- [42] Marshall, W. J., & Grushin, V. V. (2003). Palladium(II) and Palladium(0) Complexes of BINAP(O) (2-(Diphenylphosphino)-2'-(diphenylphosphinyl)-1,1'-binaphthyl). *Organometallics*, 22(3), pp. 555–562.

9. ANEXOS

Table 5- Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Ag}_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{BINAP})_2]$.

Identification code	jeg007
Empirical formula	$\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{AgCl}_6\text{F}_5\text{P}_2\text{S}$
Formula weight	1168.36
Temperature/K	130(2)
Crystal system	N/A
Space group	P-1
a/Å	11.2856(7)
b/Å	15.7672(8)
c/Å	15.8374(8)
α /°	113.643(5)
β /°	108.379(5)
γ /°	91.972(4)
Volume/Å ³	2407.6(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.612
μ/mm^{-1}	0.918
F(000)	1172.0
Crystal size/mm ³	0.38 × 0.1 × 0.06
Radiation	MoK α (λ = 0.71073) 2 θ range for data collection/° 7.23 to 60.334
Index ranges	-15 = h = 14, -22 = k = 21, -22 = l = 21
Reflections collected	29294
Independent reflections	12230 [R_{int} = 0.0375, R_{sigma} = 0.0589] Data/restraints/parameters 12230/0/604
Goodness-of-fit on F^2	1.043
Final R indexes [$I \geq 2s(I)$]	$R_1 = 0.0536$, $wR_2 = 0.1256$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0757$, $wR_2 = 0.1424$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.96/-2.09

Table 6. Datos cristalográficos del compuesto [(BINAP)Ag(μ -SC₆HF₄)₂Pb(SC₆HF₄)].

Identification code	jeg008
Empirical formula	C ₁₂₄ H ₇₀ Ag ₂ F ₂₄ P ₄ Pb ₂ S ₆
Formula weight	2962.16
Temperature/K	130(2)
Crystal system	N/A
Space group	P-1
a/Å	12.5294(6)
b/Å	12.9945(6)
c/Å	17.7510(8)
α /°	96.791(4)
β /°	94.286(4)
γ /°	105.598(4)
Volume/Å ³	2746.9(2)
Z	1
ρ_{calc} /cm ³	1.791
μ /mm ⁻¹	3.672
F(000)	1444.0
Crystal size/mm ³	0.6 × 0.4 × 0.23
Radiation	MoK α (λ = 0.71073) 2 θ range for data collection/° 6.932 to 59.098
Index ranges	-17 = h = 17, -17 = k = 11, -24 = l = 24
Reflections collected	24853
Independent reflections	12787 [R _{int} = 0.0447, R _{sigma} = 0.0682] Data/restraints/parameters 12787/0/730
Goodness-of-fit on F ²	1.088
Final R indexes [I >= 2s (I)]	R ₁ = 0.0390, wR ₂ = 0.0740
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0597, wR ₂ = 0.0860
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.86/-1.52