



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ISOMERIZACIÓN EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN
DE ORO(I) CON 1,2-BIS(DIFENILFOSFINO) ETILENO Y
LIGANTES TIOLATO FLUORADOS**

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

Guillermo Romo Islas



MÉXICO, D.F.

AÑO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

| | |
|-----------------------|--|
| PRESIDENTE: | Profesor: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet |
| VOCAL: | Profesor: Dr. Marcos Flores Álamo |
| SECRETARIO: | Profesor: M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar |
| 1er. SUPLENTE: | Profesor: M. en C. Martha Magdalena Flores Leonar |
| 2° SUPLENTE: | Profesor: Dr. Hugo Torrens Miquel |

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

ASESOR DEL TEMA: M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcántar

SUPERVISOR TÉCNICO: Dr. Hugo Torrens Miquel

SUSTENTANTE: GUILLERMO ROMO ISLAS

Contenido

| | |
|--|----|
| Abreviaturas | 7 |
| 1.-Introducción | 9 |
| 2.1.- El oro | 10 |
| 2.1.1.- Historia del oro..... | 10 |
| 2.1.2.- Propiedades físicas del oro..... | 11 |
| 2.2.- Química del Oro | 13 |
| 2.2.1.- Propiedades químicas generales | 13 |
| 2.2.- Reacciones con Oro | 15 |
| 2.3.- Compuestos de coordinación de oro..... | 17 |
| 2.3.1 Interacciones aurofílicas | 20 |
| 2.3.2.- Compuestos de coordinación de oro con fosfinas..... | 23 |
| 2.3.3.- Compuestos de oro(I) con la fosfina dppE | 26 |
| 2.3.4.- Compuestos de coordinación de oro con tiolatos..... | 27 |
| 2.3.5.- Usos medicinales de los compuestos de oro | 27 |
| 2.3.6.- Catálisis con oro | 28 |
| 2.3.7.- Materiales Luminiscentes | 29 |
| 2.4.- Antecedentes en el grupo..... | 30 |
| 2.4.1.- Los ligantes fluorados usados para observar efectos del ligante en los compuestos de coordinación | 30 |
| 3.- Objetivos | 31 |
| 4.-Experimental..... | 32 |
| 4.1.- Materiales y equipos | 32 |
| 4.1.1.- Reactivos y disolventes | 32 |
| 4.1.2.- Equipos | 33 |
| 4.2.- Procedimientos experimentales | 34 |
| 4.2.1.- Síntesis de los tiolatos de plomo..... | 34 |
| 4.2.2.- Síntesis del compuesto [AuCl(THT)]..... | 34 |
| 4.2.3.- Síntesis del compuesto [Au ₂ Cl ₂ (dppE)]..... | 34 |
| 4.2.4.- Síntesis de los compuestos de coordinación de oro(I) con tiolatos fluorados . | 35 |
| 5.-Resultados y discusión | 38 |
| 5.1.- Compuesto [Au ₂ Cl ₂ (dppE)]..... | 38 |
| 5.1.1.- Comparación de los estudios de Rayos X..... | 39 |

| | |
|---|----|
| 5.2.- Compuesto 1 [Au ₂ (dppE)((C ₆ F ₄ (CF ₃)-4)S) ₂] | 40 |
| 5.2.1.- Análisis Elemental. | 40 |
| 5.2.2.- Espectros de UV. | 40 |
| 5.2.3.- IR. | 40 |
| 5.2.4.- RMN. | 41 |
| 5.2.5.- Espectrometría de masas. | 44 |
| 5.2.6.- Determinación de la estructura por Rayos X. | 44 |
| 5.3.- Compuesto 2 [Au ₂ (dppE)(C ₆ F ₅ S) ₂] | 45 |
| 5.3.1.- Análisis Elemental. | 45 |
| 5.3.2.- Espectros de UV. | 46 |
| 5.3.3.- IR. | 46 |
| 5.3.4.- RMN. | 47 |
| 5.3.5.- Espectrometría de masas. | 50 |
| 5.3.6.- Determinación de la estructura por difracción de Rayos X. | 50 |
| 5.4.- Compuesto 3 [Au ₂ (dppE)((C ₆ F ₄ H-4)S) ₂] | 51 |
| 5.4.1.- Análisis Elemental. | 52 |
| 5.4.2.- Espectros de UV. | 52 |
| 5.4.3.- IR. | 52 |
| 5.4.4.- RMN. | 53 |
| 5.4.5.- Espectrometría de masas. | 54 |
| 5.5.- Compuesto 4 [Au ₂ (dppE)((C ₆ H ₄ (CF ₃)-4)S) ₂] | 54 |
| 5.5.1.- Análisis Elemental. | 55 |
| 5.5.2.- Espectros de UV. | 55 |
| 5.5.3.- IR. | 55 |
| 5.5.4.- RMN. | 56 |
| 5.5.5.- Espectrometría de masas. | 58 |
| 5.6.- Compuesto 5 [Au ₂ (dppE)((C ₆ H ₃ F ₂ -3,5)S) ₂] | 58 |
| 5.6.1.- Análisis Elemental. | 58 |
| 5.6.2.- Espectros de UV. | 58 |
| 5.6.3.- IR. | 58 |
| 5.6.4.- RMN. | 59 |
| 5.6.5.- Espectrometría de masas. | 60 |
| 5.6.6.- Determinación de la estructura por Rayos X. | 60 |

| | |
|---|----|
| 5.7.- Compuesto 6 [Au ₂ (dppE)((C ₆ H ₃ F ₂ -3,4)S) ₂] | 61 |
| 5.7.1.- Análisis Elemental. | 62 |
| 5.7.2.- Espectros de UV..... | 62 |
| 5.7.3.- IR..... | 62 |
| 5.7.4.- RMN. | 63 |
| 5.7.5.- Espectrometría de masas. | 63 |
| 5.7.6.- Determinación de la estructura por Rayos X..... | 64 |
| 5.8.- Compuesto 7 [Au ₂ (dppE)((C ₆ H ₃ F ₂ -2,4)S) ₂] | 65 |
| 5.8.1.- Análisis Elemental. | 65 |
| 5.8.2.- Espectros de UV..... | 65 |
| 5.8.3.- IR..... | 65 |
| 5.8.4.- RMN. | 66 |
| 5.8.5.- Espectrometría de masas. | 67 |
| 5.8.6.- Determinación de la estructura por Rayos X..... | 67 |
| 5.9.- Compuesto 8 [Au ₂ (dppE)((C ₆ H ₄ (CF ₃)-2)S) ₂] | 68 |
| 5.9.1.- Análisis Elemental. | 68 |
| 5.9.2.- Espectros de UV..... | 69 |
| 5.9.3.- IR..... | 69 |
| 5.9.4.- RMN. | 70 |
| 5.9.5.- Espectrometría de masas. | 70 |
| 5.9.6.- Determinación de la estructura por Rayos X..... | 70 |
| 5.10.- Compuesto 9 [Au ₂ (dppE)((C ₆ H ₄ F-2)S) ₂] | 72 |
| 5.10.1.- Análisis Elemental. | 72 |
| 5.10.2.- Espectros de UV..... | 72 |
| 5.10.3.- IR..... | 72 |
| 5.10.4.- RMN. | 73 |
| 5.10.5.- Espectrometría de masas. | 74 |
| 5.11.- Compuesto 10 [Au ₂ (dppE)((C ₆ H ₄ F-3)S) ₂]..... | 74 |
| 5.11.1.- Análisis Elemental. | 74 |
| 5.11.2.- Espectros de UV..... | 75 |
| 5.11.3.- IR..... | 75 |
| 5.11.4.- RMN. | 76 |
| 5.11.5.- Espectrometría de masas. | 76 |

| | |
|---|----|
| 5.12.- Compuesto 11 [Au ₂ (dppE)((C ₆ H ₄ F-4)S) ₂]. | 77 |
| 5.12.1.- Análisis Elemental. | 77 |
| 5.12.2.- Espectros de UV. | 77 |
| 5.12.3.- IR. | 77 |
| 5.12.4.- RMN. | 78 |
| 5.12.5.- Espectrometría de masas. | 79 |
| 5.12.6.- Determinación de la estructura por Rayos X. | 79 |
| 5.13.- Resultados de los cristales obtenidos. | 80 |
| 5.14.- Estudio de la Isomerización. | 82 |
| 6.- Conclusiones | 87 |
| Anexo | 88 |
| Datos Cristalográficos de los compuestos | 88 |
| Compuesto 1: | 88 |
| Compuesto 2: | 89 |
| Compuesto 5: | 90 |
| Compuesto 6: | 91 |
| Compuesto 7: | 92 |
| Compuesto 8: | 93 |
| Compuesto 11: | 94 |
| Referencias: | 96 |

AGRADECIMIENTOS

A la Q. Georgina Duarte Lisci por los estudios mediante espectrometría de masas.

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

Al Dr. Marcos Flores Álamo por los estudios estructurales mediante difracción de rayos-x de monocristal.

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

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. David Díaz, Juan Rizo y José Luis Ortiz por el uso del equipo y el apoyo para realizar los estudios de absorción y emisión en la región del uv-vis.

A la Dra. Nuria Esturau Escofet y a la Q. Beatriz Quiroz García por los estudios de resonancia magnética nuclear en el Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear. El LURMN en el IQ-UNAM es financiado por el CONACYT, proyecto 0224747 y por la UNAM.

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

Abreviaturas

a.C= antes de Cristo

Å= Ångström

CDCl₃: Cloroformo deuterado

dppE: 1,2-bis(difenilfosfino)etileno

g= gramo

IR: Infrarrojo

kJ= kiloJoules

m/z= relación masa/carga

MeV= Mega electrónvolts

nm= nanómetros

Ph= fenil

pm= picometro

ppm= partes por millón

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

THT: Tetrahidrotiofeno

THT(O): Óxido del tetrahidrotiofeno

UV: Ultravioleta

1.-Introducción

El oro ha sido uno de los metales que más han maravillado al hombre desde su descubrimiento en la antigüedad, y a pesar de ser utilizado por miles de años su química ha sido estudiada hasta épocas recientes. Investigaciones han encontrado que el oro es uno de los metales más versátiles que hay ya que presenta aplicaciones desde la catálisis química hasta ser parte importante de diversos medicamentos con funciones específicas. Estudiando los compuestos de oro(I) se han encontrado interacciones entre núcleos de oro a las cuales se les llamó interacciones aurofílicas, recientemente se han encontrado que otros núcleos metálicos con configuración electrónica d^{10} poseen también estas interacciones, denominándolas en general metalofílicas. Este tipo de interacciones modifica el entorno electrónico del núcleo además de cambiar las condiciones de dichos núcleos tanto a nivel molecular por la formación de interacciones intramoleculares como a nivel supramolecular debido a que es posible formar estructuras poliméricas variables cuyas interacciones se den por interacciones aurofílicas.

Es importante además mencionar que México es uno de los principales productores en el mundo de oro (9no lugar a nivel mundial), azufre (4to lugar a nivel mundial) y fluorita (2do lugar a nivel mundial), esto es una motivación importante para realizar investigaciones con compuestos que son obtenidos a partir materias primas con las que cuenta México.

2.-Marco Teórico

2.1.- El oro

2.1.1.- Historia del oro

El oro es un metal precioso de color amarillo cuyo símbolo químico es Au y proviene del latín *Aurum* que significa “Brillante Amanecer”. El oro se encuentra habitualmente en estado puro, los lugares más comunes donde se encuentra es en los ríos. Algunas piedras de los ríos contienen en su interior pepitas de oro, la fuerza del agua separa a las pepitas de las rocas y las divide en pequeñas partículas que se depositan en el fondo del cauce.

Desde el punto de vista geomorfológico el oro se encuentra en los tres tipos de rocas: ígneas, metamórficas y sedimentarias. Se forma en filones hidrotermales normalmente relacionados con el cuarzo y los sulfuros, diseminado en rocas.

Según la más precisa de las teorías, se crea bajo condiciones extremas. Estas son, por ejemplo, las que se generan cuando colapsa el núcleo de las estrellas súper gigantes. En ellas se producen reacciones de fusión nuclear que, cuando cesan, provocan que las capas superiores de la estrella se desplomen sobre el núcleo, comprimiendo y calentando la materia hasta el punto de que los núcleos más ligeros, como por ejemplo el hierro, se fusionan para dar lugar a los metales más pesados (uranio, oro, etc).^[1]

El oro ha sido un metal muy apreciado desde la antigüedad debido a las características que posee, además de ser ampliamente usado en ornamentación y joyería. Los primeros vestigios sobre el oro se registran en la cuenca del Nilo hace aproximadamente 6000 años donde los egipcios creían que al ser un metal inalterable ante el tiempo y por sus características físicas se trataba de un metal con propiedades mágicas. Los sumerios (750-580 a.C) empezaron a utilizarlo casi paralelamente a los egipcios como sinónimo de riqueza y poder, posteriormente los fenicios empezaron a comercializarlo y empezó a generar un crecimiento en la economía del mediterráneo.^[2]

Actualmente el oro es uno de los metales más apreciados debido a su cotización en el mercado y forma una pieza clave en muchas economías mundiales ya que la mayoría de sus reservas se encuentran en forma de oro. Debido a esto se ha intensificado la extracción del oro de la mayor cantidad de minas posibles utilizando ampliamente la minería a cielo abierto por lixiviación (tratamiento de la tierra o rocas pulverizadas con cianuros para poder extraer el oro).

En México la minería ha sido una actividad económica importante desde la época de la conquista, en sus inicios la minería tenía mayor auge en los estados de Guerrero, Oaxaca, Querétaro y Chiapas^[3], en la segunda mitad del siglo XIX con el descubrimiento del oro en California se empezó la minería en el norte de México aumentado así el comercio local de la zona. Durante el Porfiriato con la introducción de las vías ferroviarias la minería y el comercio se intensificaron hasta tal punto que fue uno de los pilares de la economía mexicana en esa época.^[4]

Actualmente México ocupa el noveno lugar a nivel mundial en producción de oro y las minas de los estados de Sonora, Zacatecas, San Luis Potosí, Guanajuato y Chihuahua son las más importantes en todo el territorio nacional debido a que la mayoría del oro proviene de ellas.^[5]

2.1.2.- Propiedades físicas del oro

El oro es un elemento químico que se encuentra en la familia IB (grupo 11) de la tabla periódica que corresponde a los metales de transición, su símbolo es Au y su número atómico es 79, su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} s^1$, es un metal amarillo y suave con punto de fusión de 1063°C y punto de ebullición de 2856°C . Es el más dúctil y maleable de todos los metales que se conocen, una onza de oro (31.1 g) se puede moldear para formar una lámina de aproximadamente 28 m^2 , como es un metal blando generalmente se realizan mezclas con otros metales para conferirle dureza a sus aleaciones.

Se conoce que el oro cristaliza en una celda cúbica centrada en la cara (fcc), con un radio medio de 134 pm, en donde el radio atómico de Bohr calculado es de 174 pm y su radio de Van der Waals es de 164 pm.^[6]

El oro tiene varias propiedades que se consideran únicas, algunas de ellas son las siguientes:

- Presenta la mayor electronegatividad de todos los metales de la tabla periódica (2.54 en la escala de Pauling).
- Puede ser reducido a un estado de oxidación mononegativo, para formar el ion aurero (Au^-).
- En el estado gaseoso los átomos de oro se unen para formar moléculas diatómicas, con energías de enlace que superan en orden energético incluso a varias moléculas convencionales, como el yodo.^[7]

Otro de los aspectos importantes del oro que lo diferencian por ejemplo de la plata es la resistencia a la oxidación de este, que puede ser atribuido a los efectos relativistas que presenta; cuando la carga nuclear atómica (Z) aumenta, los electrones s que penetran al núcleo incrementan su velocidad promedio y como consecuencia de la teoría de la relatividad, su masa. Este efecto relativista causa que los electrones del orbital s (y los electrones del orbital p , en menor grado) sean más internos, es decir, que los orbitales sean más pequeños. Así mismo, en los elementos más pesados, los electrones del orbital s tienen una unión más fuerte y protegen la carga nuclear de otros electrones (especialmente de los orbitales d y f) más efectivamente que si los efectos relativistas estuvieran ausentes. Los electrones de los orbitales d y f son por lo tanto menos enlazantes y ocupan orbitales más grandes cuando los efectos relativistas son mayores. La escala de esos efectos se aproxima con Z^2 y se vuelve más importante para elementos más pesados que los lantánidos.^[8] Para los elementos del oro al bismuto el impacto en energías es comparable con las energías de enlace químico. Para el caso del oro, debido a que tiene el orbital $5d$ completamente lleno (efecto de contracción de la tercera serie de transición), y el orbital $4f$ completamente lleno también (contracción lantánida) exhibe el máximo impacto de este efecto relativista.

Como una consecuencia de la contracción lantánida y del efecto relativista se espera que el tamaño efectivo de los átomos de oro (gaseoso) pudiesen ser

comparables con los de la plata. Los efectos relativistas en el oro mejoran la unión de los electrones en el orbital s en comparación con los de la plata. Este acontecimiento, que el oro(I) tenga un menor tamaño que la plata(I), fue descrito por Schmidbaur^[9] en el cual estudiaba la afinidad electrónica del oro comparada con la de la plata (2.039 eV para el oro vs 1.202 eV para la plata) y la existencia de aururos (CsAu) que son semiconductores no metálicos. También es la razón por la cual el primer potencial de ionización del oro es mucho mayor que el de la plata (9.225 eV para el oro vs 7.576 eV para la plata), la unión más fuerte de los electrones del orbital s de los átomos de oro explica la mayor energía de cohesión además contribuye al alto punto de fusión y una menor distancia átomo-átomo en el metal. Las entalpías de atomización (368 kJ/mol para el oro vs 285 kJ/mol para la plata) reflejan esto. El aumento de la energía del orbital 5d y la reducción de la energía del orbital 6s le confiere el color dorado al oro (absorbe aproximadamente a los 520 nm) asociado con la transferencia de la banda 5d al nivel de Fermi (en gran parte de carácter 6s). La absorción relacionada con la plata (banda 4d al nivel de Fermi ~carácter 5s) es en el ultravioleta ~330 nm.

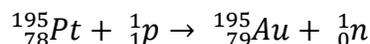
Como se puede observar, las consecuencias de los efectos relativistas tienen como principal impacto causar que el oro metálico sea más resistente a la oxidación que la plata. Si un oxidante lo suficientemente potente estuviera disponible, el oro puede oxidarse a un estado de oxidación mayor que la plata, y de nuevo es una consecuencia de los efectos relativistas^[10]

2.2.- Química del Oro

2.2.1.- Propiedades químicas generales

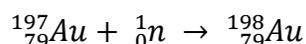
El oro tiene un peso atómico de 196.967 g/mol. El oro presenta un solo isótopo estable el ¹⁹⁷Au que contiene 79 protones y 118 neutrones en el núcleo. Los isotopos con una deficiencia de neutrones son preparados por el bombardeo de átomos pequeños con partículas cargadas positivamente en un ciclotrón o en acelerador de partículas lineal. Los isótopos con número de masa del 177 al 183 son todos emisores de partículas alfa y todos tienen vidas medias de menos de un minuto, mientras que aquellos con número de masa de 185-196 decaen por

captura de electrones acompañados de radiación gamma y en algunos casos por emisión de positrones. De esos isótopos el único con una vida media grande es el ^{195}Au ($t_{1/2} = 183$ días); este isótopo es preparado por la reacción:



Una muestra de platino (que en abundancia natural contiene 33.8% de ^{195}Pt) es bombardeado con protones a 22 MeV en un ciclotrón.

Los isótopos pesados son preparados por reacciones de captura de neutrones, y todas de ellas presentan decaimiento por emisiones β acompañadas por radiación gamma. El isótopo más importante en este grupo es el ^{198}Au , que puede ser preparado en un reactor nuclear por la reacción:



Esta es una reacción particularmente favorable desde ^{197}Au , el único isótopo estable, para su preparación se utiliza un flujo de neutrones de $2 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ con una actividad específica de 1 curie por gramo es obtenido en 6.5 horas. El isótopo ^{198}Au es extensamente usado en radioterapia, en diagnóstico médico y para estudios de trazas.

Las soluciones que contienen compuestos de oro como $[\text{AuCl}_4]^-$ son fácilmente reducidas a oro, y bajo condiciones controladas el oro coloidal puede ser formado. Los coloides del oro pueden ser rojos, azules o violetas dependiendo del tamaño de las partículas y la forma de estas. Varios agentes reductores pueden ser utilizados para la preparación de oro coloidal, algunos de los más antiguos son el fósforo y los taninos. El “oro potable” de los alquimistas, al cual se le atribuían fabulosos poderes medicinales, era obtenido por la reducción de una solución de oro en agua regia con aceites etéreos. El formaldehído y el hidrato de hidracina son ahora usados como agentes reductores. Un compuesto particular de este tipo es el “Púrpura de Casio” que ha sido usado por un largo tiempo como un agente colorante para esmaltes y vidrio. Este es una mezcla de coloides formados por el óxido hidratado de estaño (IV) y oro formado por la reducción de $[\text{AuCl}_4]^-$ con

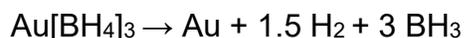
cloruro de estaño (II). Un precipitado púrpura o rojizo es formado por el calentamiento de la solución. Esta es una forma básica para el análisis sensible del oro; así, la coloración púrpura es formada si una solución de $[\text{AuCl}_4]^-$ 10^{-8} M es adicionada a una solución de cloruro de estaño (II).^[11]

2.2.- Reacciones con Oro

La química del oro está dominada por los compuestos de coordinación de oro (I) y oro (III), y los compuestos binarios del oro, varios de estos compuestos son inestables en presencia del aire, no debemos olvidar que muchos de estos compuestos, principalmente los haluros de oro, son usados como materiales de partida para la preparación de los compuestos de coordinación de oro y estos presentan interesantes propiedades que son totalmente diferentes a los compuestos binarios de oro usados de partida.

Hidruros de oro

Hay algunos reportes de la preparación de hidruros de oro a temperatura ambiente pero todos han sido refutados, los reportes más recientes sugieren que el AuH y el AuH₃ pueden ser preparados a bajas temperaturas con una solución de éter, pero se descomponen rápidamente en oro e hidrógeno con un poco de calentamiento. Por ejemplo, la reacción de Au₂Cl₆ con LiH, LiAlH₄ o LiBH₄ en éter a -120°C aparentemente produce AuH₃, Au[AlH₄]₃ o Au[BH₄]₃, respectivamente, pero los productos se descomponen con calentamiento, así Au[BH₄]₃ se descompone de acuerdo a la siguiente ecuación:



Los compuestos monoméricos AuH y AuD ciertamente existen en la fase gaseosa cuando el oro es calentado cerca de los 1400°C en una atmósfera de hidrógeno o deuterio, respectivamente.

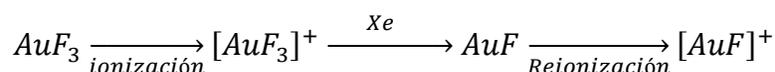
Fluoruros de oro

El fluoruro de oro AuF es potencialmente el más extraño de todos los haluros de los metales de transición debido a la alta basicidad del ion fluoruro y a la suave

acidez del oro en el estado +1. Weddington^[12] realizó cálculos de la energía reticular para el AuF. Él calculó la entalpía de formación y determinó que esta se encuentra entre +39 a +45 kcal/mol, dependiendo del radio iónico usado en los cálculos.

En 1994 la existencia del AuF fue reportada. La espectrometría de masas de ionización-neutralización (NRMS) fue usada para detectar una señal del ion AuF⁺ siguiendo una ionización-neutralización *in situ*. Un haz de AuF⁺ (generado por la ionización de AuF₃) fue neutralizado por la colisión de un haz de átomos de Xe para generar una cantidad transitoria de AuF. La ionización se consiguió al chocar una corriente de AuF con una corriente de oxígeno y regenerando el AuF⁺ que a continuación se detectó por medio de la espectrometría de masas.

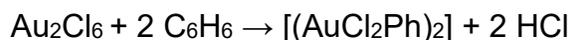
La vida media del AuF en fase gaseosa se estimó en 25 μs basada en la distancia recorrida entre la cámara de neutralización y la de ionización del instrumento de NRMS.^[13]



Cloruros de oro

Las reacciones del cloro con el oro pueden generar los compuestos AuCl y AuCl₃ dependiendo de las condiciones de reacción. La hipótesis de que el AuCl₂ podría formarse está descartada. A temperatura ambiente el cloruro de oro (I) es metaestable, y se desproporciona muy lentamente en oro y cloruro de oro (III), Au₂Cl₆. A una presión de una atmósfera de cloro para el Au₂Cl₆ existe el equilibrio entre el estado sólido y el estado gaseoso a una temperatura menor a 254°C. A temperaturas entre 254°C y 282°C, AuCl (s) existe junto con el Au₂Cl₆ (g), mientras que por encima de los 282°C Au(s), Au₂Cl₆ (g) y el Au₂Cl₂ (g) coexisten. Así el Au₂Cl₆ puede ser preparado por la reacción del oro con cloro a temperaturas menores a 254°C. Típicamente un flujo rápido de cloro es pasado sobre el oro a 254°C, cuando el Au₂Cl₆ se forma y sublima dando cristales rojos en la parte más fría del tubo.

Una reacción interesante de los cloruros de oro es la auración de los compuestos aromáticos para dar aril-oro compuestos



Sin embargo estas reacciones no se llevan a cabo si los compuestos aromáticos contienen un sustituyente que puede coordinarse al oro. Así, los benzonitrilos y los azobencenos forman complejos del tipo $[\text{LAuCl}_3]$ con los átomos de nitrógeno.

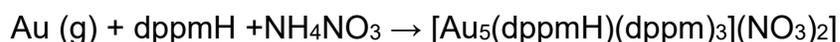
Óxidos e hidróxidos de oro

El $\text{Au}(\text{OH})_3$ se forma por la adición de hidróxido de sodio a soluciones que contengan $[\text{AuCl}_4]^-$, este hidróxido puede ser deshidratado para dar al principio $\text{AuO}(\text{OH})$ y posteriormente Au_2O_3 . El Au_2O_3 se descompone para formar oro y oxígeno a temperaturas mayores a los 160°C . A pesar de que el $\text{Au}(\text{OH})_3$ es soluble hasta cierto punto en ácido sulfúrico o ácido nítrico, no hay evidencia de la formación del ion de oro(III) hidratado en las soluciones. Hay evidencia de que las especies $[\text{H}_2\text{AuO}_3]^-$, $[\text{H}_3\text{AuO}_3]$ y $[\text{AuO}_3]^{3-}$ son formadas tratando $\text{Au}(\text{OH})_3$ con soluciones de hidróxido cada vez más concentradas, pero la estructura de los iones no ha sido elucidada.

2.3.- Compuestos de coordinación de oro

Oro(0)

Para la preparación de estos compuestos se utilizan ligantes que tienen un balance adecuado entre donadores σ y aceptores π (generalmente macrociclos) y entonces pueden actuar como el equivalente de un macrociclo de grupos carbonilo. La reacción en la que se descubrió este tipo de compuestos es la siguiente^[14]:



Otra de las reacciones importantes del oro(0) es que tiene la capacidad de formar clústeres de oro (agrupados atómicos de oro), el enlace metálico del oro en los clústeres se interpreta usando el modelo de electrones libres, en donde los

orbitales de enlace y antienlace interactúan por la superposición de los orbitales s. En el oro los orbitales 5d sólo se hibridan muy poco con los orbitales 6s, debido a que los orbitales 6p se encuentran muy altos en términos energéticos como para contribuir al enlace. Las geometrías de los clústeres de oro se han clasificado como:

- (i).- poliedros esféricos, caracterizados por un total de $12n + 8$ electrones de valencia (donde n representa a los átomos de oro periféricos)
- (ii).- poliedros toroidales o elípticos, caracterizados por un total de $12n + 8$ electrones de valencia^[15]

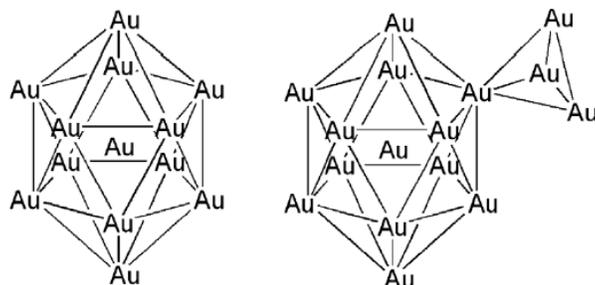


Fig. 1.- Tipos de clústeres comunes en el oro [15]

Oro(I)

Las reacciones químicas del oro(I) generalmente se favorecen con ligantes de carácter blando de acuerdo a la teoría de ABDB de Pearson. Los compuestos de coordinación del oro(I) son diamagnéticos y la mayoría de estos son lineales con un número de coordinación de dos, generalmente presentan la forma de compuestos de coordinación $[AuXL]$, $[AuL_2]^+$ y $[AuX_2]^-$.

En las épocas recientes ha tomado nuevamente importancia debido al descubrimiento de interacciones oro-oro que vuelven a los monómeros en dímeros, polímeros e incluso oligómeros.

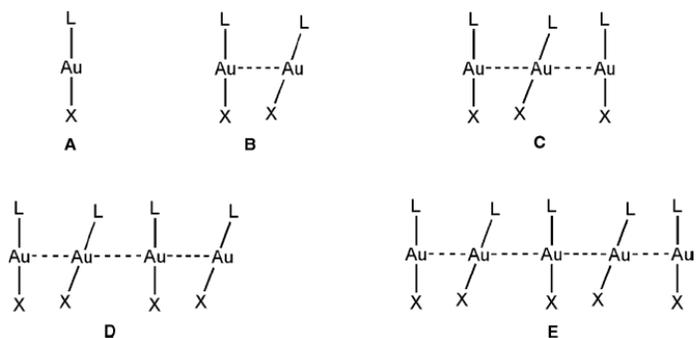


Fig. 2.- Etapas de la asociación de los compuestos de oro tipo $[AuXL]$ para formar polímeros [14]

En algunos casos, los compuestos $[AuLX]$ pueden someterse a la redistribución en solución y cristalizar en forma de isómeros homolépticos de la forma $[AuL_2]^+$ $[AuX_2]^-$. Este tipo de agregados también pueden ser encontrados en estado sólido a través de interacciones aurofílicas de la forma $+ - + -$.^[16]

Los compuestos de oro(I) con ligantes neutros donadores σ son generalmente preparados de las siguientes maneras:

- Por la reacción directa con haluros de oro(I): este método de preparación generalmente se emplea para preparar compuestos de coordinación de oro(I) con aminas, además es posible preparar compuestos iónicos de oro utilizando $SbCl_5$.
- Por la oxidación de los compuestos de oro en un solvente donador de nitrógeno, en esta reacción la oxidación del oro se genera por el $[NO]^+[ClO_4]^-$ en acetonitrilo para producir el ion $[Au(MeCN)_2]^+$.
- Por el desplazamiento de ligantes.

Oro(III)

Todos los compuestos de oro(III) son diamagnéticos con una configuración de bajo espín, el oro(III) forma compuestos de coordinación con C, N, S o cualquier ligante donador σ . La mayor parte de los compuestos de oro(III) presentan una geometría de plano cuadrado. La mayoría de los compuestos de oro(III) con ligantes donadores tienen grupos alquilo y arilo principalmente, los compuestos de alquil oro(III) tienen la fórmula general $[AuR_4]^-$, $[AuR_3L]$, $[AuR_2X_2]^-$ o $[AuR_2L_2]^+$.

Donde L puede ser una gran variedad de ligantes donadores y R puede ser reemplazado por cualquier otro ligante aniónico como los halógenos, dando compuestos del tipo $[AuR_nX_{3-n}L]$ o con ligantes organometálicos formando compuestos del tipo $[AuR_nR'_{3-n}L]$.

Los compuestos de oro(III) con ligantes donadores que contienen nitrógeno son más estables que sus análogos con oro(I). Estos compuestos mantienen la geometría de cuadrado plano y muchos ligantes como aminas polidentadas, polipiridinas, fenantrolina, terpiridina y otros ligantes parecidos han sido sintetizados. Se han preparado muchos compuestos de porfirinas con un centro metálico de oro(III) y se han usado estos ligantes debido a que el oro puede ser un aceptor y fácilmente reducirse por métodos químicos o fotoquímicos. Una forma de preparar este tipo de compuestos es por la desproporción del $[Au(THT)_2]BF_4$ (donde THT= tetrahidrotiofeno) en un medio suave donde se encuentra la porfirina disuelta.

Los compuestos de oro(III) con donadores σ que contienen azufre o selenio como tiolatos, selenatos, tiocarbamatos o ligantes con puentes de sulfuro o selenio pueden ser preparados por la oxidación de $[AuCl(CO)]$ con sulfuros o selenuros orgánicos para dar lugar a las especies correspondientes.

2.3.1 Interacciones aurofílicas

La evidencia de las interacciones Au-Au fueron descritas por primera vez en la década de 1980 cuando Schmidbaur trató una fosfina con una sal de oro(I).^[17] Este tipo de interacciones son capaces de modificar las geometrías esperadas o de crear estructuras mono, bi o tridimensionales generando propiedades interesantes. Se espera que la mayoría de los cationes metálicos por la naturaleza de sus cargas se repelan, sin embargo un importante número de ejemplos de cationes que contienen configuraciones $[d^8-d^{10}-s^2]$ presentan interacciones metalofílicas. Se ha encontrado evidencia de que particularmente los compuestos que presentan la capa d llena tienen interacciones metalofílicas más fuertes. Schmidbaur definió a las interacciones aurofílicas como “una afinidad sin precedentes entre átomos de oro con configuraciones electrónicas de capa llena y cargas eléctricas

similares^[17]. Esto se debe a que los estudios de difracción de rayos X sobre algunos compuestos de coordinación de oro(I) muestran que a menudo son dímeros, trímeros, cadenas o incluso estructuras tridimensionales en las cuales se presentan interacciones oro-oro con distancias entre 2.75-3.6 Å. Con estudios realizados de los compuestos que se encuentran registrados en Cambridge Crystallographic Database (la distancia estimada del radio del Van der Waals para el átomo de oro es de 3.6 Å). Se pudo calcular por medio de análisis de RMN dependiente de la temperatura que las interacciones aurofílicas presentan una energía con valores de 20-50 kJ/mol, cercano a los encontrados a los enlaces de hidrógeno.^[18]

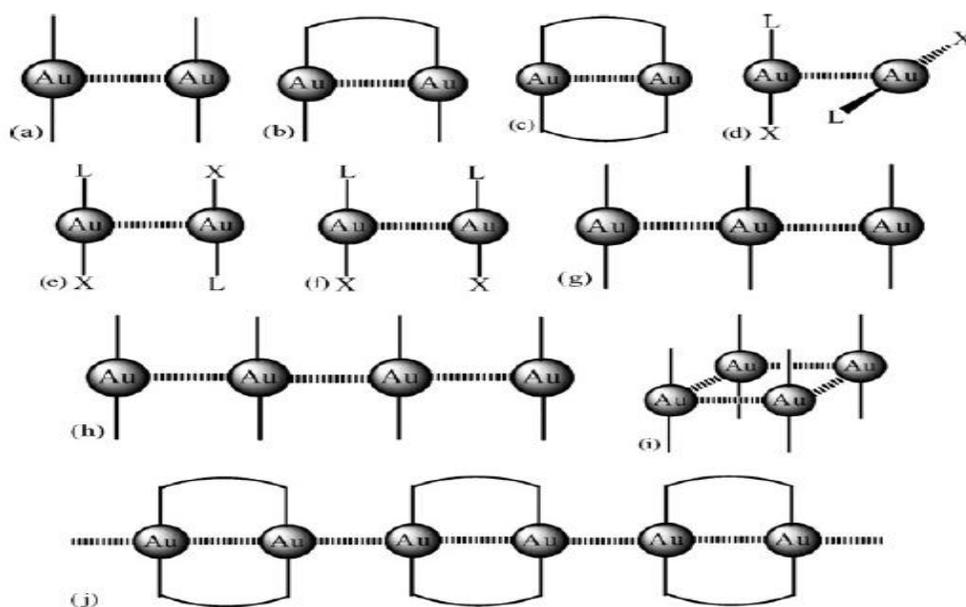


Fig.3.- Tipos de enlaces aurofílicos [19]

En los compuestos de oro(I) es posible que se presenten dos tipos de interacciones aurofílicas, las interacciones aurofílicas intramoleculares y las interacciones intermoleculares.

Las interacciones oro-oro pueden ser observadas en moléculas que contengan más de un átomo de oro en su estructura, y son reconocidas porque las distancias oro-oro en estado sólido son pequeñas y en disolución tienen una flexibilidad estructural restringida.

Todas las interacciones aurofílicas de este tipo están catalogadas como soportadas ya que los átomos de oro están conectados en una estructura molecular que permite la aproximación de estos gracias a la aportación estructural brindada por la molécula. Los átomos de oro pueden estar separados por un puente que tenga uno o más átomos. Para los casos más comunes de este tipo de interacción, los átomos de oro presentan una geometría lineal con respecto a los ligantes unidos a él. Pueden distinguirse dos tipos de interacciones intramoleculares sobre todas las demás, en una los átomos de oro se encuentran conectados a uno o dos ligantes bifuncionales dando como resultado interacciones aurofílicas semisoportadas o totalmente soportadas por estos ligantes. En casos excepcionales el centro de oro puede aumentar su número de coordinación y se emplean en su lugar tres ligantes para soportarlo. Es importante señalar que los centros de oro(I) no solo pueden unirse a un centro metálico de oro(I), si no que pueden llegar a interaccionar para formar cadenas de átomos de oro(I) unidos en pequeñas o grandes cadenas, e incluso, sistemas multicéntricos.

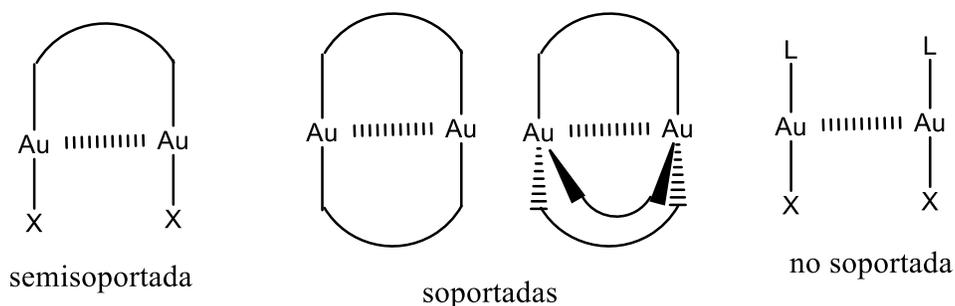


Fig.4.- Distintos tipos de interacciones aurofílicas

Las interacciones intermoleculares aurofílicas no solo se observan entre compuestos mononucleares de oro(I) sino también entre compuestos di o polinucleares con ligantes puente entre los átomos de oro(I). Existe evidencia experimental que las interacciones aurofílicas en un centro de oro(I) no son limitadas por la dirección ni por el número de contactos, solo está limitada por el impedimento estérico de los ligantes unidos al centro de oro, por lo tanto las interacciones no sólo conducen a dímeros si no a agregados y polímeros de mayor tamaño que se distinguen por su resistencia excepcional debido a sus

interacciones de Van der Waals. Es por esto que los compuestos de coordinación de oro(I) permanecen en formas monoméricas solo en los casos en que el impedimento estérico no les permita formar agregados supramoleculares.

Por lo tanto los compuestos del tipo $[AuXL]$ pueden formar autoensamblados moleculares por interacciones aurofílicas cuando el ligante L tiene muy poco impedimento estérico, algunos de los ligantes comunes que presentan este tipo de arreglos son fosfinas pequeñas, isocianuros, carbenos, grupos aromáticos, etc.¹⁹

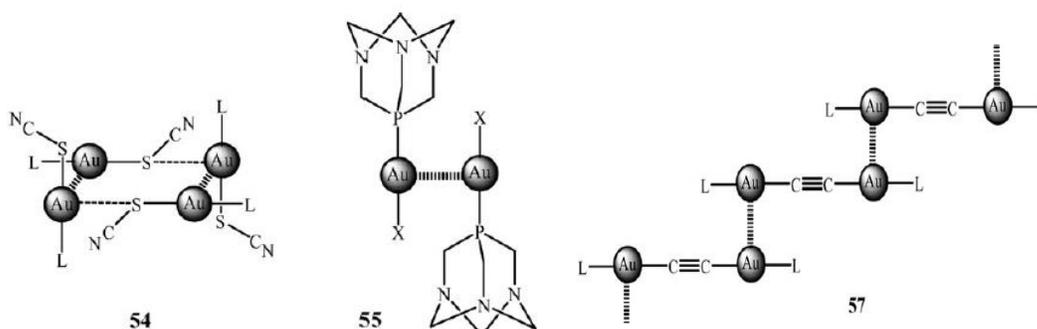


Fig.5.- Algunos tipos de interacción aurofílica intermolecular[19]

2.3.2.- Compuestos de coordinación de oro con fosfinas

La mayoría de los compuestos de oro con átomos donadores del grupo 5 de la tabla periódica contienen ligantes con fosfinas terciarias, a pesar de que también hay ligantes que tienen aminas, arsinas o estibinas en los cuales el N, el As y el Sb actúan como átomos donadores.

Un punto importante en cuanto a los compuestos que contienen P, As o Sb es que tienen orbitales d vacíos con energías bastante bajas así que cuando el átomo al que donan tiene electrones en la misma simetría que los orbitales d vacíos es factible que haya retrodonación entre ellos.^[20]

Las fosfinas pueden coordinarse al oro para dar una gran variedad de compuestos debido a que es posible tener múltiples sustituyentes unidos a ellas, a continuación se expondrán algunos ejemplos de compuestos oro-fosfina:

Derivados de fosfinas primarias

Las fosfinas primarias PRH₂ pueden ser utilizadas como ligante en presencia de oro(I) para dar compuestos en donde la fosfina puede estar coordinada por uno, dos, tres o cuatro átomos de oro. Esto se puede conseguir cuando la fosfina primaria es tratada por una sal de oxonio que contenga oro (en este caso con [O(AuPPh₃)₃]⁺BF₄⁻) en los cuales se coordinan los átomos de oro al fósforo y esta presenta una geometría tetraédrica. Se encuentra que además este tipo de compuestos presentan interacciones aurofílicas entre los átomos de oro, este tipo de reacciones está determinado por la naturaleza de R y de su impedimento estérico.^[21]

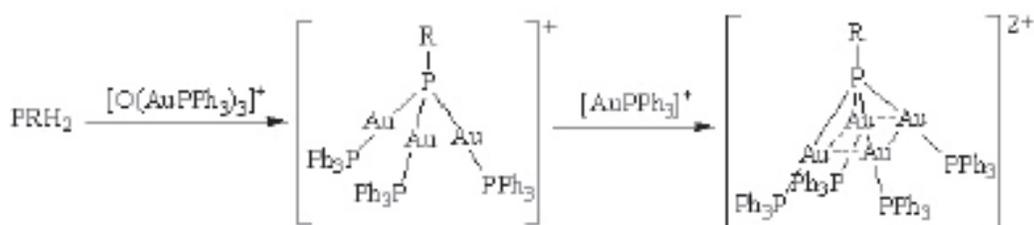


Fig. 6.- Esquema de la reacción de una sal de oxonio con una fosfina primaria^[21]

Derivados de fosfinas secundarias

Las fosfinas secundarias pueden dar compuestos del tipo AuPR₂ que generalmente se encuentran en forma polimérica, la preparación de estos compuestos se realiza por la reacción de la fosfina correspondiente con compuestos de oro(I) que pueden ser AuCl(THT) o AuCl(TDT) (donde TDT= tiodiglicol). Aunque no se conoce la estructura de compuestos con sustituyentes pequeños (R= Ph, C₈H₁₇, p-PhMe, p-PhBu) en estado sólido, el uso de sustituyentes más voluminosos ha permitido la caracterización de las estructuras oligoméricas. Siguiendo la reacción por RMN ³¹P se determinó que estos compuestos oligoméricos forman agregados de anillos con n=3,4,6 miembros y conformaciones alteradas entre los átomos de oro y fósforo. Las distancias de Au-

Au en los compuestos son demasiadas grandes para afirmar que presentan interacciones aurofílicas.^[21]

Derivados de difosfinas y fosfinas polidentadas

Las fosfinas polidentadas se han usado ampliamente como ligantes puentes de los átomos de oro(I). Uno de los tipos más importantes son las difosfinas las cuales forman compuestos de coordinación estables con el oro(I) y además es posible que presenten flexibilidad en sus patrones estructurales. Uno de los efectos importantes en este tipo de compuestos es la distancia entre los átomos de fósforo, cuando las fosfinas tienen cadenas de más de 4 átomos de carbono entre cada fósforo al momento de formar el compuesto de coordinación con oro(I) este tipo de compuestos se encuentran como moléculas individuales con interacciones aurofílicas. En cambio cuando las fosfinas tienen entre 1-3 átomos de carbono en la cadena que separa a las fosfinas es posible que debido a las interacciones aurofílicas se presenten como dímeros o incluso polímeros.

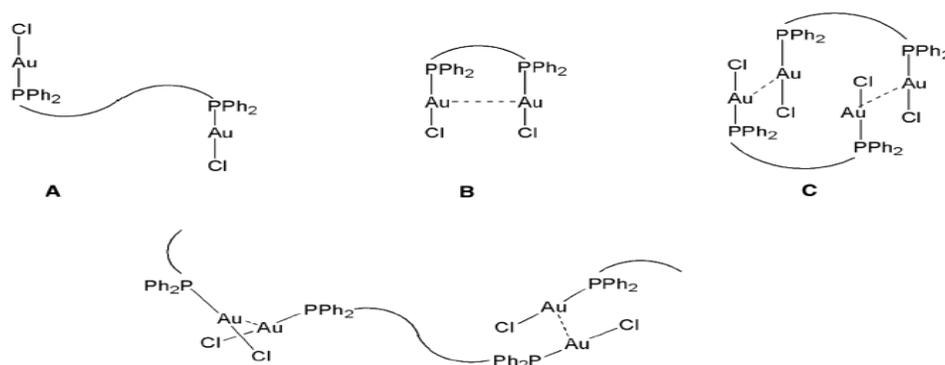


Fig. 7.- Tipos de compuestos con difosfinas de diferente tamaño de cadena unidas a oro(I) [16]

Los compuestos con tres átomos de fósforo en su estructura se utilizan para coordinar átomos de oro(I), es posible también reemplazar uno o más átomos de fósforo por arsénico para dar estructuras completamente diferentes. Este tipo de compuestos puede ser empleado como un marco estructural para hacer que las interacciones aurofílicas estén favorecidas intramolecularmente. Las tetrafosfinas contienen 4 átomos de fósforo en su estructura y su estequiometría usual es

[Au₄L₄(μ-P₄)], se utilizan para la síntesis de compuestos heteronúcleares y de acuerdo al tamaño de la cadena es posible observar interacciones aurofílicas.

2.3.3.- Compuestos de oro(I) con la fosfina dppE

Se han preparados diversos compuestos de coordinación de oro(I) con la fosfina difenilfosfinoetileno (dppE) para preparar compuestos con la forma [Au₂X₂dppE] donde X es Cl o Br.²² Además se han sintetizado compuestos cíclicos empleando el dppE como el marco estructural del compuesto para forzar las interacciones aurofílicas, se ha encontrado que este tipo de compuestos presentan luminiscencia.²³

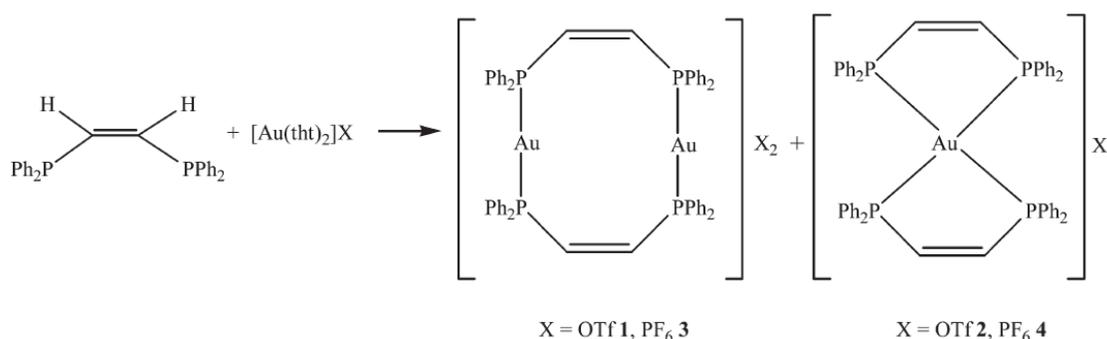


Fig.8.- Esquema de la reacción de la formación de compuestos cíclicos de oro(I) con dppE[23]

En 1995 Foley se encontraba estudiando la familia de compuestos [μ-dppEAu₂X₂] (donde X es un halógeno) y observó que se presentaba la isomerización en el etileno de la fosfina por efectos fotoquímicos al ser irradiados. Se encontró que estos compuestos exhibían una transferencia de carga del S→Au en la región de UV (330-360 nm) la cual es perturbada por las interacciones oro(I)-oro(I).

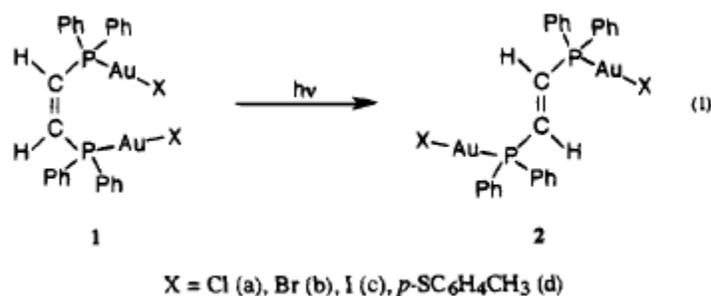


Fig. 9.- Esquema de la reacción de isomerización[24]

Esta reacción fue monitoreada por RMN ^{31}P debido a que al realizarse la isomerización cambia el entorno químico de los fósforos del compuesto y por lo tanto las señales son diferentes entre ambos compuestos.

La isomerización es irreversible y se ha encontrado que es favorecida por la coordinación del AuX a la fosfina dppE.²⁴

2.3.4.- Compuestos de coordinación de oro con tiolatos

En química orgánica se considera a los tioles como análogos de los alcoholes pero en lugar de estar unidos a un átomo de oxígeno estos compuestos tienen en su estructura un átomo de azufre que les proporciona una diferencia de electronegatividad menor que los alcoholes y que al desprotonarse se convierten en tiolatos los cuales pueden actuar como ligantes donadores de electrones.^[25]

Biológicamente los tioles están presentes en muchas proteínas (que contienen al aminoácido cisteína) y las cuales pueden someterse a una amplia gama de modificaciones oxidativas y un sin número de funciones fisiológicas (oxidaciones, actividades en los sitios activos de proteínas, funciones estructurales, etc).^[26]

Los tiolatos de oro pueden ser sintetizados a partir de la sal de $[\text{AuCl}_4]^-$ con el correspondiente sulfuro para dar los compuestos de coordinación con una fórmula general de $[\text{AuCl}(\text{SR})]$ algunos de los cuales han sido estudiados por sus aplicaciones en medicina y como catalizadores. Es común que al realizar reacciones para formar tiolatos de oro(I) se obtengan nanopartículas de oro o agregados moleculares del mismo como productos indeseados (clústeres). Este tipo de reacciones puede ser monitoreada por resonancia magnética nuclear de hidrógeno y espectroscopia UV debido a que muchos tiolatos de oro(I) presentan luminiscencia.^[27]

2.3.5.- Usos medicinales de los compuestos de oro

Los compuestos de oro han sido utilizados durante cientos de años por los chinos y árabes para tratar dolencias físicas, pero a partir del siglo XIX los tiolatos de oro

y el $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ se han empleado para el tratamiento de la tuberculosis. Fue hasta 1929 cuando se descubrió que el oro podría ser empleado para el tratamiento de la artritis reumatoide y se empezó a distribuir el compuesto *Auranofin* el cual tiene una estructura con enlaces oro(I)-fosfina-tiolato. En estudios recientes se ha encontrado que compuestos de oro(III) pueden ser usados en el tratamiento de algunos tipos de cánceres. Estos compuestos al entrar en contacto con las enzimas presentes en las células cancerígenas se unen al sitio activo (en especial a la glutatión) y a los residuos del ADN evitando así la replicación y por ende evitan el crecimiento de células cancerígenas. ^{[28][29]}

2.3.6.- Catálisis con oro

La catálisis del oro se divide en dos grandes categorías principalmente: la catálisis heterogénea que incluye a las nanopartículas de oro y a las monocapas de oro, y la catálisis homogénea en donde se emplean compuestos de oro(I) y oro(III) para catalizar ciertas reacciones.

Se conoce que las partículas de oro son muy buenos catalizadores para ciertas reacciones en específico, muchas veces se hacen aleaciones de oro con otros metales como por ejemplo el Pd pero generalmente se emplea el oro puro. Algunas reacciones para las cuales el oro tiene una gran capacidad catalítica son las siguientes:

Catálisis Homogénea

- Oxidación de alcoholes a aldehídos o ácidos carboxílicos.
- Formación de oxazolininas.
- Activación de las moléculas para reacciones nucleofílicas.
- Reacciones de ciclación.
- Reacciones de Friedel-Crafts.

Catálisis Heterogénea

- Formación directa del peróxido de hidrógeno.
- Oxidación a baja temperatura del CO.

- Hidrocloración de acetileno.
- Hidrogenación selectiva de enlaces N-O.

Como se puede observar la catálisis de los compuestos con oro está en vías de desarrollo y es posible que su eficacia como catalizadores sea aceptable.^[30]

2.3.7.- Materiales Luminiscentes

Se conoce una gran variedad de compuestos de coordinación que contienen fosfinas, arsinas o piridinas unidos con metales con configuración d^{10} y que presentan propiedades luminiscentes ^[31], en el caso del átomo de oro(I) la luminiscencia de los compuestos de oro se debe a varios factores, entre ellos la naturaleza de los ligantes, la geometría alrededor del centro metálico, la presencia de interacciones aurofílicas, entre otras. Los ligantes unidos al átomo contribuyen a la luminiscencia de los compuestos al modificar la densidad electrónica alrededor del mismo.^[8]

En el caso de los compuestos lineales dinucleares de oro(I) que tienen ligantes fosfinas se presenta en algunas ocasiones luminiscencia con una emisión máxima de 550 nm. Se ha planteado que esta emisión se debe a una transición del orbital HOMO con contribución $5d_{z^2}$ del oro a orbitales d_{σ} , d_{σ^*} , p_{σ} y p_{σ^*} alrededor del fósforo que corresponden al LUMO.

Los compuestos de oro(I) con ligantes tiolato y fosfina $[R_3P-Au-SR]$ pueden presentar interacciones aurofílicas teniendo como consecuencia que el centro metálico presenta una leve distorsión en la linealidad de su enlace. Esto provoca una diferencia en la energía entre los orbitales HOMO y LUMO pero además la interacción Au-Au por sí sola provoca una disminución en la energía debido a que los orbitales d_{z^2} aumentan en energía.^[31]

Se conoce que las propiedades luminiscentes de los compuestos de oro(I) en ocasiones están relacionadas a las interacciones aurofílicas, en especial la distancia entre los átomos Au-Au.^[32]

2.4.- Antecedentes en el grupo

2.4.1.- Los ligantes fluorados usados para observar efectos del ligante en los compuestos de coordinación

El trabajo del grupo del Dr. Torrens en el campo de la química de coordinación se centra en la síntesis y el estudio de compuestos de metales de transición con ligantes fluorados (fosfinas y tiolatos) para analizar cómo estos afectan el entorno químico y electrónico del núcleo metálico.

Algunos de los metales que se han estudiado con este tipo de ligantes para observar sus interacciones a nivel molecular son el Paladio^[33], Osmio^[34], Platino^[35], Rutenio^[36], entre otros.

Se han empleado ligantes fluoroazufrados por varias razones, entre ellas los ligantes tiolatos a menudo presentan propiedades estéricas y electrónicas diferentes a las que pueden proporcionar los haluros como ligantes. Los ligantes tiolatos fluorados se emplean debido a que al sustituir a uno (o varios) átomos de hidrógeno en los ligantes por flúor se forma un enlace mucho más fuerte que el enlace C-H, además de que le confiere un tamaño menor y mayor electronegatividad, se puede facilitar la retrodonación del metal al tiolato. Por lo tanto variando el número de átomos de flúor y la localización de estos en el ligante es posible modelar la capacidad de coordinación de los ligantes y a su vez ver como esto afecta el entorno en el núcleo metálico.^[37]

Nuestro grupo de trabajo recientemente se ha enfocado en el estudio de los compuestos de coordinación de oro(I) con diversas arsinas y fosfinas. En este contexto nos hemos propuesto sintetizar algunos compuestos donde se den interacciones aurofílicas soportadas, para lo cual se ha utilizado la fosfina puente cis-1,2(bisdifenilfosfino)etileno (dppE). Esta fosfina al ser rígida promueve la interacción entre los átomos de oro y al substituir el ligante aniónico (tiolato fluorado) podríamos esperar cambios en la interacción Au-Au.

3.- Objetivos

Realizar la síntesis y caracterización de la familia de compuestos de coordinación de oro(I) con la fosfina bis-(difenilfosfina)etileno empleando como ligante una familia de compuestos tiolatos fluorados para observar:

- La presencia de interacciones aurofílicas en estado sólido o en disolución.
- Observar el efecto sobre el átomo de oro del uso de ligantes tiolato con diferentes sustituciones de átomos de flúor en el anillo aromático y ver cómo éstas afectan las interacciones aurofílicas y el centro metálico.
- Observar cómo afectan las interacciones aurofílicas el arreglo molecular de los compuestos sintetizados.

Como objetivos secundarios:

Analizar y generar una hipótesis para explicar la isomerización de los compuestos sintetizados.

4.-Experimental

4.1.- Materiales y equipos

4.1.1.- Reactivos y disolventes

Las sales de oro y los tioles fluorados, así como los disolventes utilizados para realizar las reacciones se obtuvieron comercialmente sin tratamiento previo, la siguiente tabla muestra los compuestos empleados.

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

| Reactivo | Marca | Pureza(%) |
|--|---------------|-----------|
| K[AuCl ₄] | Sigma-Aldrich | 98 |
| (C ₆ F ₄ (CF ₃)-4)SH | Sigma-Aldrich | 98 |
| C ₆ F ₅ SH | Sigma-Aldrich | 97 |
| (C ₆ F ₄ H-4)SH | Sigma-Aldrich | 97 |
| (C ₆ H ₄ (CF ₃)-4)SH | Sigma-Aldrich | 96 |
| (C ₆ H ₃ F ₂ -3,5)SH | Sigma-Aldrich | 94 |
| (C ₆ H ₃ F ₂ -3,4)SH | Sigma-Aldrich | 96 |
| (C ₆ H ₃ F ₂ -2,4)SH | Sigma-Aldrich | 97 |
| (C ₆ H ₄ (CF ₃)-2)SH | Sigma-Aldrich | 96 |
| (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 |
| CH ₂ Cl ₂ | J. T. Baker | ≥99 |
| CH ₃ COCH ₃ | J. T. Baker | ≥99 |
| C ₆ H ₁₂ | J. T. Baker | ≥99 |
| THT | Sigma-Aldrich | 99 |

4.1.2.- Equipos

Todos los distintos análisis fueron realizados en el edificio de Unidad de Servicios de Apoyo a la investigación (USAI) Edificio H de la Facultad de Química de la UNAM.

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

Los espectros de Infrarrojo (IR) fueron obtenidos en un Espectrofotómetro de FTIR Spectrum RXI de Pelkin Elmer con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} y con una resolución espectral mínima de 0.8 cm^{-1} , mediante reflectancia total atenuada (ATR).

La espectrometría de masas de los compuestos se llevó a cabo en un equipo Espectrómetro de masas de la marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a Cromatógrafo de gases de la marca Thermo, modelo Trace CG Ultra (columna capilar DB5), utilizando Bombardeo con átomos rápidos como modo de ionización y detección de iones positivos (FAB+) en una matriz de alcohol nitrobenzílico (NBA)

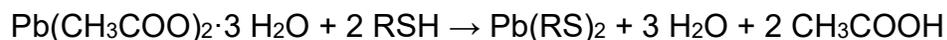
La difracción de rayos X en monocristal se llevó a cabo en difractor de rayos X-monocristal Gemini (radiación de cobre y molibdeno) con detector atlas de 135 mm de área activa, equipado con un sistema de baja temperatura (Cryojet), colimadores de 0.3, 0.5 y 0.8 mm para cada radiación.

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

4.2.- Procedimientos experimentales

4.2.1.- Síntesis de los tiolatos de plomo

Se realizó la síntesis de los tiolatos de plomo para que posteriormente estos puedan ser usados como materia prima de las reacciones subsecuentes, siguiendo la siguiente reacción.^[38]



En un vaso de precipitados de 50 mL se colocan 14.24 mmoles de acetato de plomo trihidratado ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) y se disuelven en 25 mL de agua destilada, se pone en agitación y lentamente se adicionan 28.06 mmoles del tiol correspondiente, se deja en agitación durante 24 horas obteniendo un precipitado amarillo que se filtra y se lava con agua destilada para posteriormente dejarlo secar.

4.2.2.- Síntesis del compuesto [AuCl(THT)]

La síntesis del precursor [AuCl(THT)] reportada por Antonio Laguna^[39] la cual será la base para la preparación de la familia de compuestos de coordinación de oro(I) como se muestra a continuación (donde [THT(O)] corresponde al óxido del tetrahidrotiofeno).



En un matraz de 50 mL se disuelven 5.0 g del compuesto $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ en aproximadamente 20 mL de agua destilada y se le agregan 10 mL de EtOH, una vez que este disuelto se agregan 5 mL de THT y se deja en agitación durante 60 minutos, el producto se filtra y se lava con hexano y se coloca en el desecador.

4.2.3.- Síntesis del compuesto [Au₂Cl₂(dppE)]

Para la preparación del compuesto [Au₂Cl₂(dppE)] (donde dppE corresponde a bis(1,2-difenilfosfina)etileno) se pesaron 1.3 g de dppE con 2.11 g del [AuCl(THT)] y se mezclaron en un matraz bola con 50 mL de diclorometano y se deja en agitación durante 12 horas, posteriormente se evapora a sequedad la solución resultante y el sólido obtenido se disuelve en la mínima cantidad posible de

diclorometano y se añade un exceso de hexano para la precipitación del compuesto esperado, se filtra el producto y se deja a sequedad obteniendo un sólido color crema con un rendimiento del 95%.

4.2.4.- Síntesis de los compuestos de coordinación de oro(I) con tioatos fluorados

Se preparó la familia de compuestos de oro con la fórmula $[Au_2(dppE)(tioato)_2]$ con los siguientes tioatos fluorados:

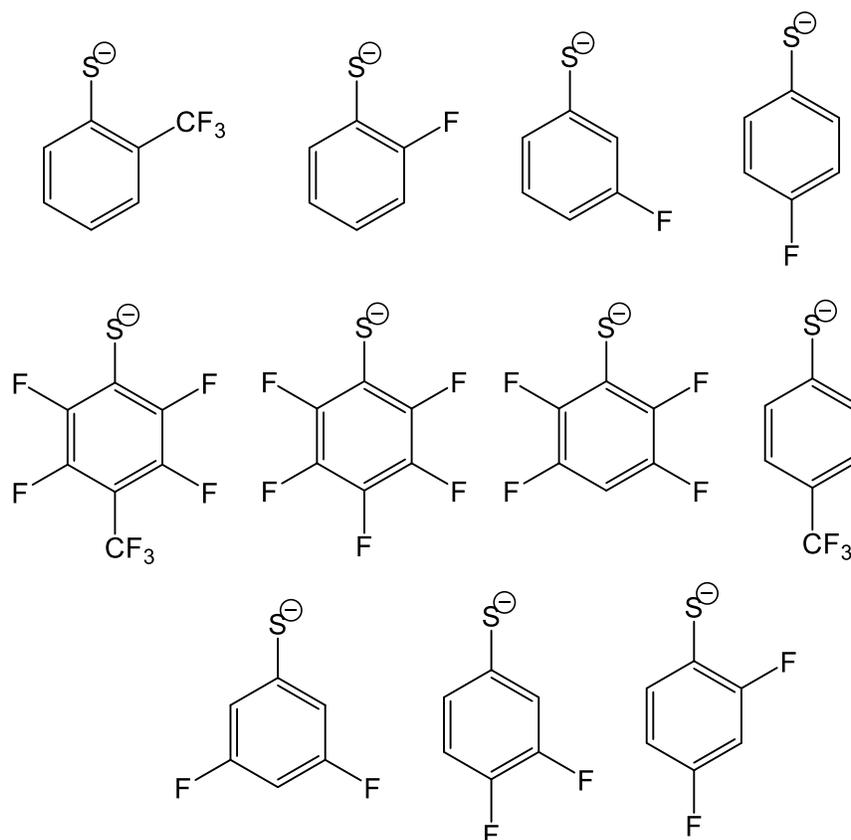


Fig.10.- Familia de ligantes tiofluorados

4.2.4.- Compuesto 1 $[Au_2(dppE)((C_6F_4(CF_3)-4)S)_2]$

Se colocan 360 mg (0.233 mmoles) del $[Pb(C_6F_4(CF_3)-4)S)_2]$ y 126 mg (0.232 mmoles) del precursor $[Au_2Cl_2(dppE)]$ en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado ($PbCl_2$), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco,

con rendimiento del 65.6%. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X.

4.4.5.- Compuesto 2 [Au₂(dppE)(C₆F₅S)₂]

Se colocan 153 mg (0.252 mmoles) del [Pb(C₆F₅S)₂] y 216 mg (0.252 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 59.9%. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X.

4.2.6.- Compuesto 3 [Au₂(dppE)((C₆F₄H-4)S)₂]

Se colocan 153 mg (0.26 mmoles) del [Pb((C₆F₄H-4)S)₂] y 216 mg (0.26 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 79.6%.

4.2.7.- Compuesto 4 [Au₂(dppE)((C₆H₄(CF₃)-4)S)₂]

Se colocan 148 mg (0.262 mmoles) del [Pb((C₆H₄(CF₃)-4)S)₂] y 224 mg (0.262 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 53.06%.

4.2.8.- Compuesto 5 [Au₂(dppE)((C₆H₃F₂-3,5)S)₂]

Se colocan 148 mg (0.273 mmoles) del [Pb((C₆H₃F₂-3,5)S)₂] y 226 mg (0.273 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco,

con rendimiento del 67.7%. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X.

4.2.9.- Compuesto 6 [Au₂(dppE)((C₆H₃F₂-3,4)S)₂]

Se colocan 132 mg (0.273 mmoles) del [Pb((C₆H₃F₂-3,4)S)₂] y 247 gr (0.273 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 49.0%. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X.

4.2.10.- Compuesto 7 [Au₂(dppE)((C₆H₃F₂-2,4)S)₂]

Se colocan 132 mg (0.273 mmoles) del [Pb((C₆H₃F₂-2,4)S)₂] y 247 mg (0.273 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 69.1%. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X.

4.2.11.- Compuesto 8 [Au₂(dppE)((C₆H₄(CF₃)-2)S)₂]

Se colocan 147 mg (0.262 mmoles) del [Pb((C₆H₄(CF₃)-2)S)₂] y 225 mg (0.262 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 82.2%. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X.

4.2.12.- Compuesto 9 [Au₂(dppE)((C₆H₄F-2)S)₂]

Se colocan 132 mg (0.287 mmoles) del [Pb((C₆H₄F-2)S)₂] y 247 mg (0.287 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 57.9%.

4.2.13.- Compuesto 10 [Au₂(dppE)((C₆H₄F-3)S)₂]

Se colocan 132 mg (0.287 mmoles) del [Pb((C₆H₄F-3)S)₂] y 247 mg (0.287 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 79.2%.

4.2.14.- Compuesto 11 [Au₂(dppE)((C₆H₄F-4)S)₂]

Se colocan 132 mg (0.287 mmoles) del [Pb((C₆H₄F-4)S)₂] y 247 mg (0.287 mmoles) del precursor [Au₂Cl₂(dppE)] en 20 mL de una mezcla 1:1 de diclorometano y acetona, se agita por 24 horas, se filtra el precipitado formado (PbCl₂), y la solución resultante se lleva a sequedad, el producto obtenido se recrystaliza de diclorometano agregando hexano para precipitar un polvo blanco, con rendimiento del 83.0%. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X.

5.-Resultados y discusión

5.1.- Compuesto [Au₂Cl₂(dppE)]

El compuesto [Au₂Cl₂(dppE)] ya había sido sintetizado y reportado anteriormente. En este estudio se determinó que el compuesto se presentaba como un sólido blanco, con un porcentaje de carbono de 36.25% y 2.80% de hidrógeno, se realizó además el estudio de infrarrojo del compuesto y presentó las siguientes

bandas: $\nu(\text{Au-P})$ en 352 cm^{-1} y $\nu(\text{Au-Cl})$ en 322 cm^{-1} además de las características bandas en la región de los aromáticos, el compuesto descompone de $262\text{-}264^\circ\text{C}$.⁴⁰

5.1.1.- Comparación de los estudios de Rayos X

Una vez obtenidos los análisis de difracción de rayos X se presentan los datos comparados de la información cristalográfica obtenida experimentalmente con los datos reportados en el acta cristalográfica del compuesto.^[41]

Tabla 2.- Comparación de los datos obtenidos cristalográficamente

| Compuesto | d Au-Au (Å) | d P-Au (Å) | d Au-Cl (Å) | \angle P-Au-Cl ($^\circ$) |
|-------------|-------------|------------|-------------|-------------------------------|
| reportado | 3.051 | 2.226 | 2.299 | 173.32 |
| sintetizado | 2.975 | 2.228 | 2.289 | 173.70 |

Al comparar los datos obtenidos experimentalmente con los reportados podemos observar que las distancias Au-Au en el compuesto sintetizado son menores que en el acta cristalográfica y esto se puede deber a que el ángulo P-Au-Cl es ligeramente mayor en este compuesto como consecuencia de una mayor atracción entre los átomos de oro. En cambio las distancias P-Au y Au-Cl son muy similares por lo cual se podría decir que estas no afectan a la interacción ni al ángulo de enlace.

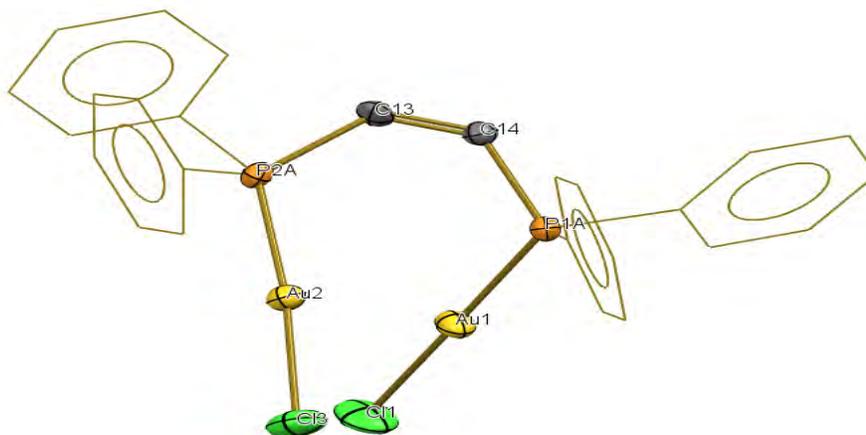


Fig.11.- Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{dppE}]$

5.2.- Compuesto 1 [Au₂(dppE)((C₆F₄(CF₃)-4)S)₂]

Los análisis realizados sobre el compuesto 1 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.2.1.- Análisis Elemental.

Se observa que los resultados presentan una gran variación entre los datos calculados contra los datos obtenidos experimentalmente, los errores entre ambos se deben al equipo y a su calibración.

Tabla 3.- Análisis elemental del compuesto 1

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 37.28 | 41.96 | 12.55 |
| Azufre | 4.98 | 6.46 | 29.71 |

5.2.2.- Espectros de UV.

El compuesto 1 presenta una absorción máxima en disolución de 232.98 nm, y presenta una emisión máxima en 487 nm en estado sólido.

5.2.3.- IR.

El espectro de IR muestra una banda en 3056.65 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1471.01 cm⁻¹ correspondiente al enlace C-F de los ligantes tiolatos, la banda en 1325.24 cm⁻¹ corresponde al grupo C=CH y las bandas entre 1000-80 cm⁻¹ corresponden al enlace C=C trans de la fosfina.

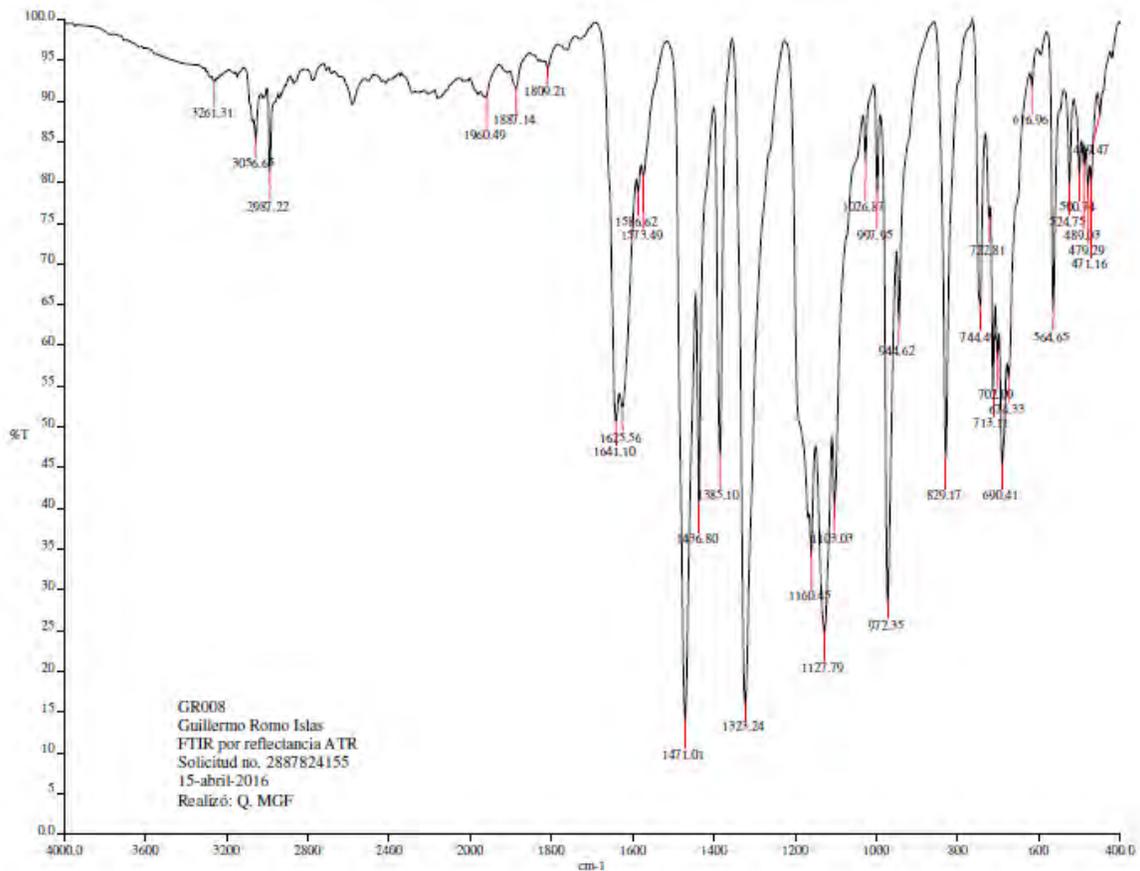


Fig. 12.- Espectro de IR del compuesto 1

5.2.4.- RMN.

El espectro de RMN ¹H (Resonancia magnética nuclear de hidrógeno) muestra un pseudocuartete con un desplazamiento químico $\delta=3.48$ (2 H, ABq, J= 7.03 Hz) el cual corresponde a los protones del etileno, se muestra otro multiplete en $\delta=7.66-7.34$ ppm los cuales son similares a los obtenidos en el precursor que corresponden a los hidrógenos de la fosfina.

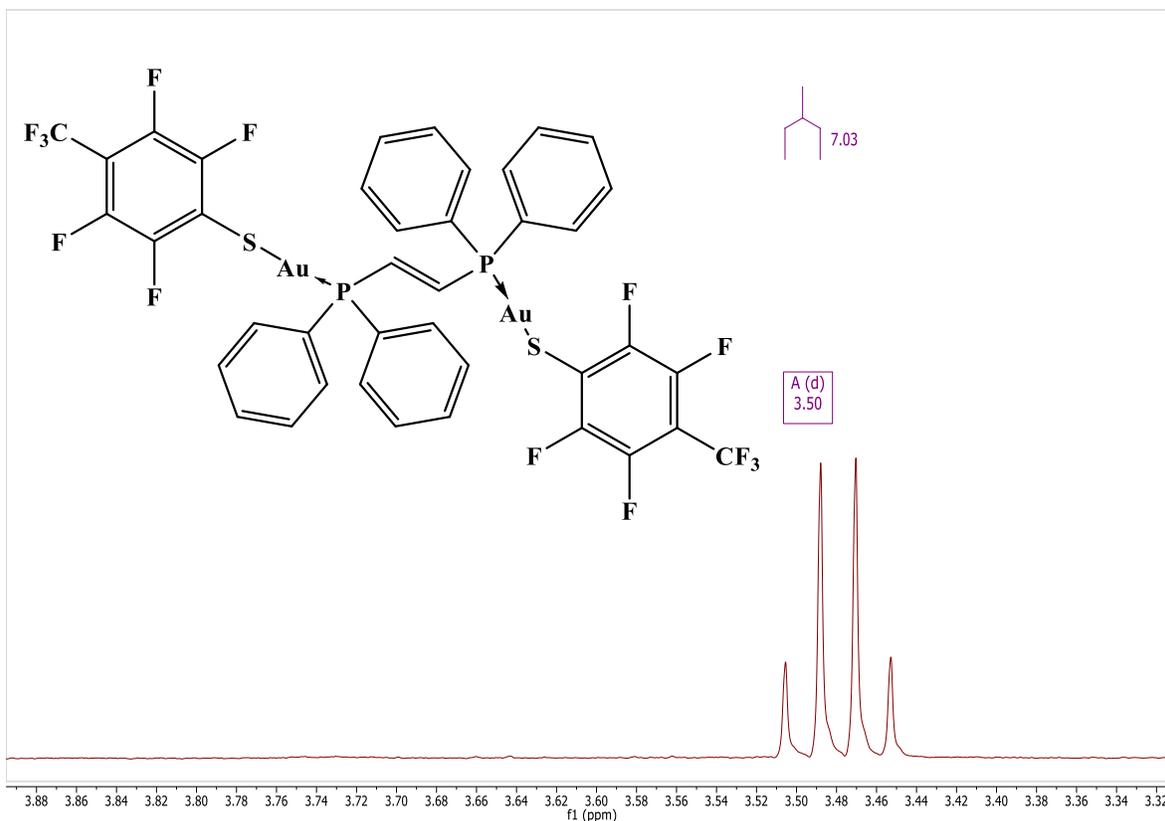


Fig. 13.- Espectro de RMN-H del compuesto 1 correspondiente al etileno

El espectro de RMN ¹⁹F en CDCl₃ muestra tres señales en el espectro, un singulete en $\delta = -131.88$ ppm correspondientes a los átomos de flúor que se encuentran en las posiciones orto al azufre (2 y 6), un singulete en $\delta = -144.24$ ppm que corresponde a los átomos de flúor en las posiciones meta (3 y 5) al azufre así como una señal correspondiente a un triplete con un $\delta = -55.72$ ($^4J_{FF} = 21.30$ Hz) que se asignan a los átomos de flúor del trifluorometilo en posición para.

El espectro de RMN ³¹P en CDCl₃ muestra un singulete en $\delta = 17.73$ ppm que corresponde al compuesto trans sintetizado.

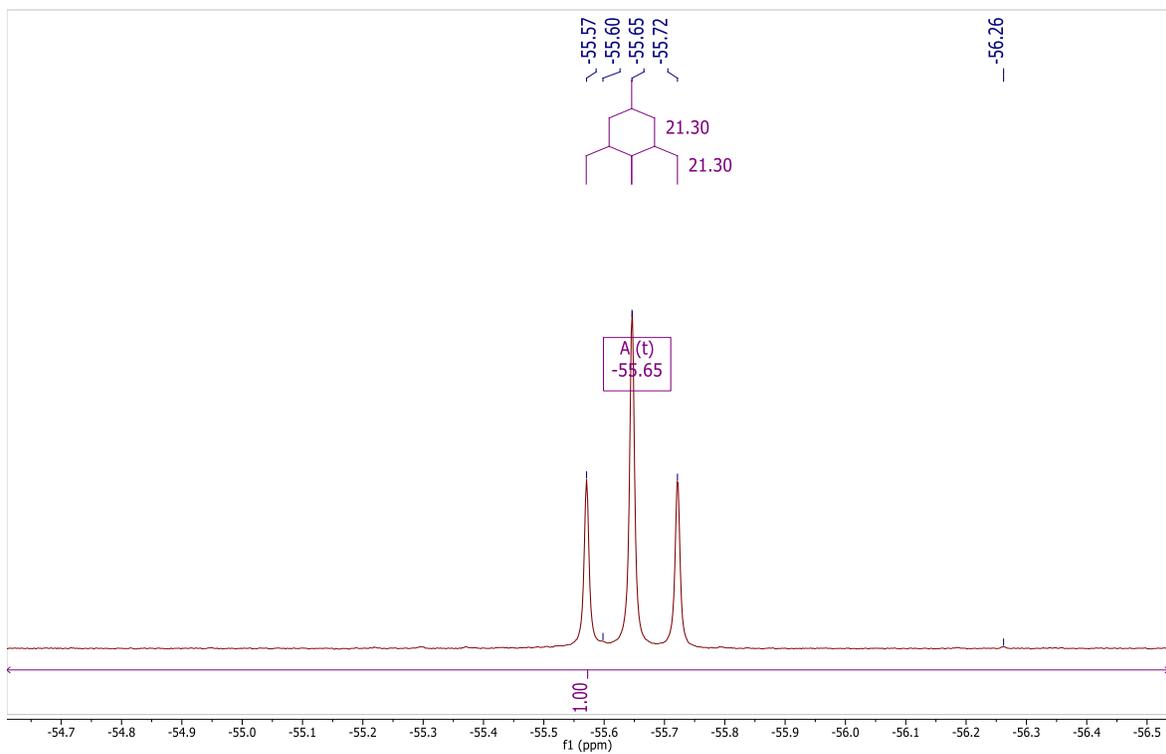


Fig. 14 .- Espectro de RMN- 19F para el triplete del compuesto 1

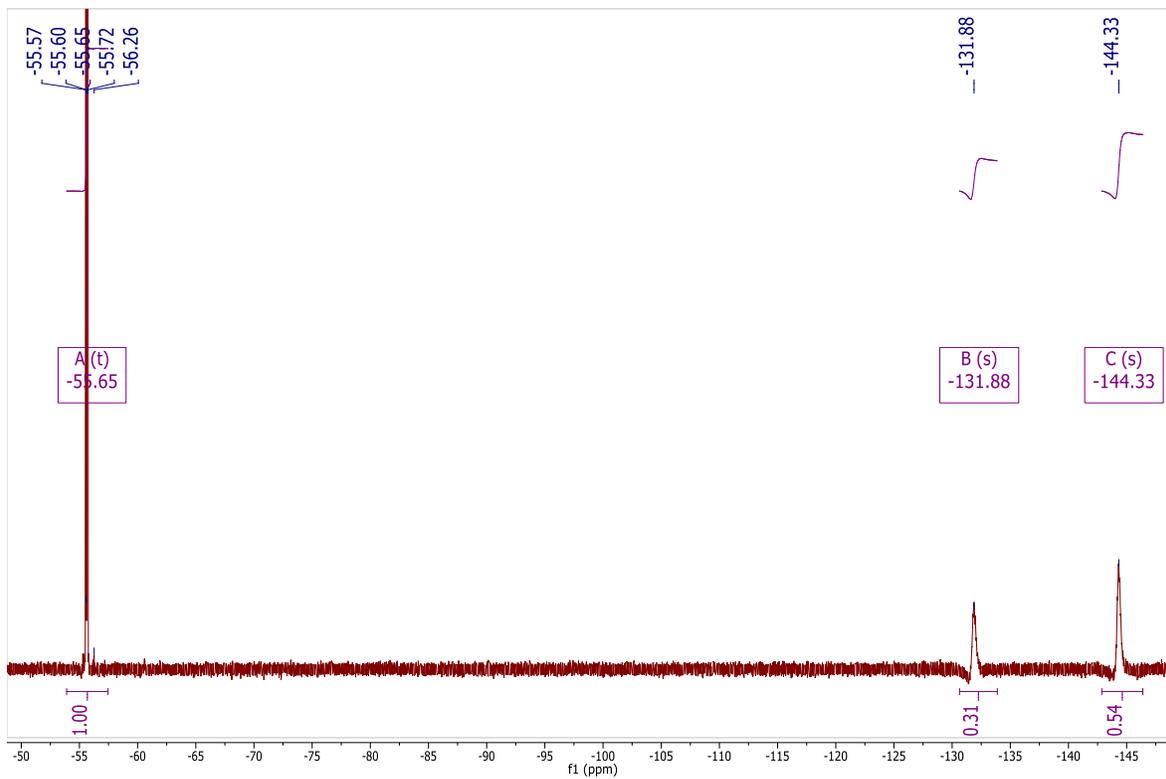


Fig. 15.- Espectro de RMN-19F para el compuesto 1

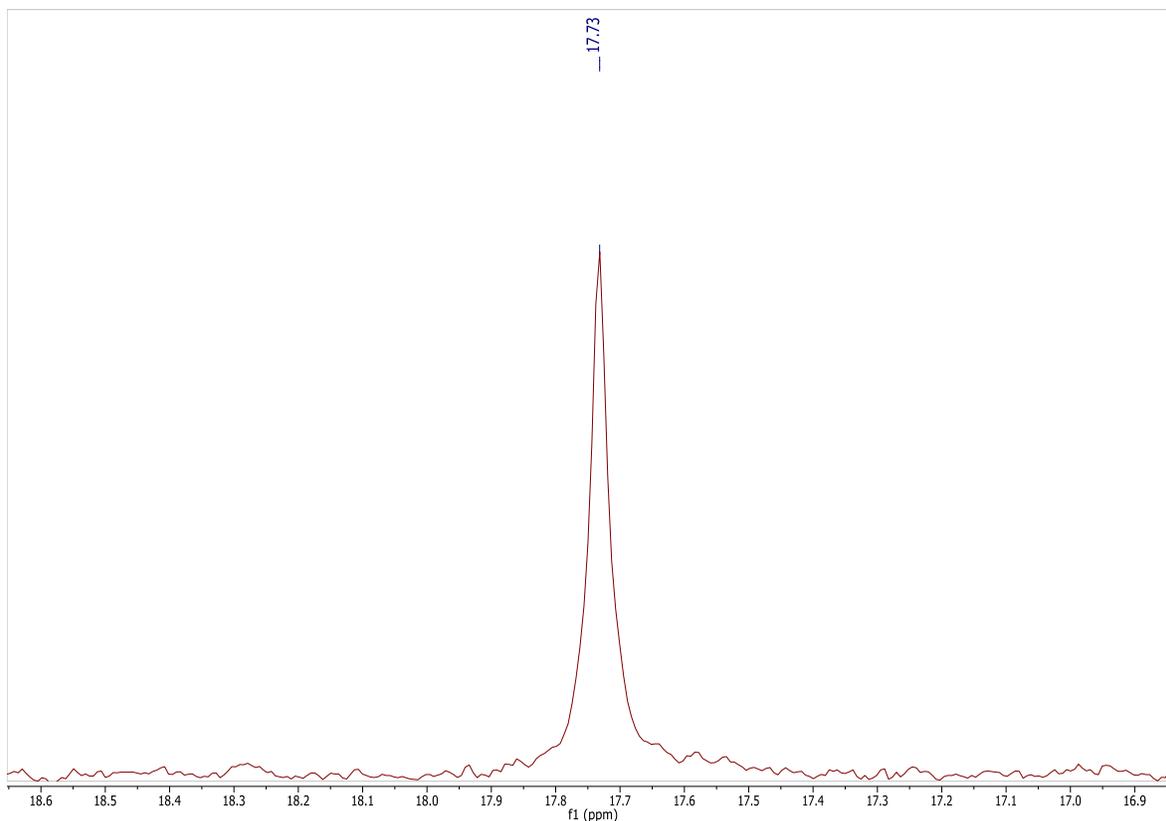


Fig. 16.- Espectro de RMN-31P del compuesto 1

5.2.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto $[\text{Au}_2(\text{dppE})(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4S})_2]$ se observa una señal correspondiente al ion molecular $[\text{M}^+]$ en 1485 m/z con una abundancia aproximadamente de 70% el cual corresponde al compuesto 1 con un átomo de oro adicional ($[\text{Au}_3(\text{dppE})(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4S})_2]^+$), existe también una señal en 1039 m/z es el pico base del espectro y la pérdida de uno de los grupos tiolato ($[\text{Au}_2(\text{dppE})(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CF}_3)\text{-4S})]^+$).

5.2.6.- Difracción de Rayos X.

El compuesto 1 presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{F}_{14}\text{P}_2\text{S}_2$ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{P}_2$ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular $\text{C}_7\text{F}_7\text{S}$. En el compuesto el ángulo de enlace P-Au-S muestra una ligera distorsión de la

linealidad esperada para el núcleo de oro debido a que muestra un ángulo de 175.46° , con distancias P-Au= 2.244 Å y Au-S= 2.301 Å.

Debido a la isomerización del enlace del etileno de la fosfina la distancia entre los núcleos de oro de la misma molécula se separan por una distancia de 7.724 Å lo cual muestra que no es posible que existan interacciones aurofílicas intermoleculares, sin embargo, debido a la isomerización trans del compuesto el átomo de oro(1) de una molécula se une con el átomo de oro(2) de la molécula vecina formando estructuras poliméricas lineales del compuesto 1 donde las interacciones intermoleculares entre cada molécula muestran una distancia Au-Au de 3.112Å lo cual indica la presencia de interacciones aurofílicas.

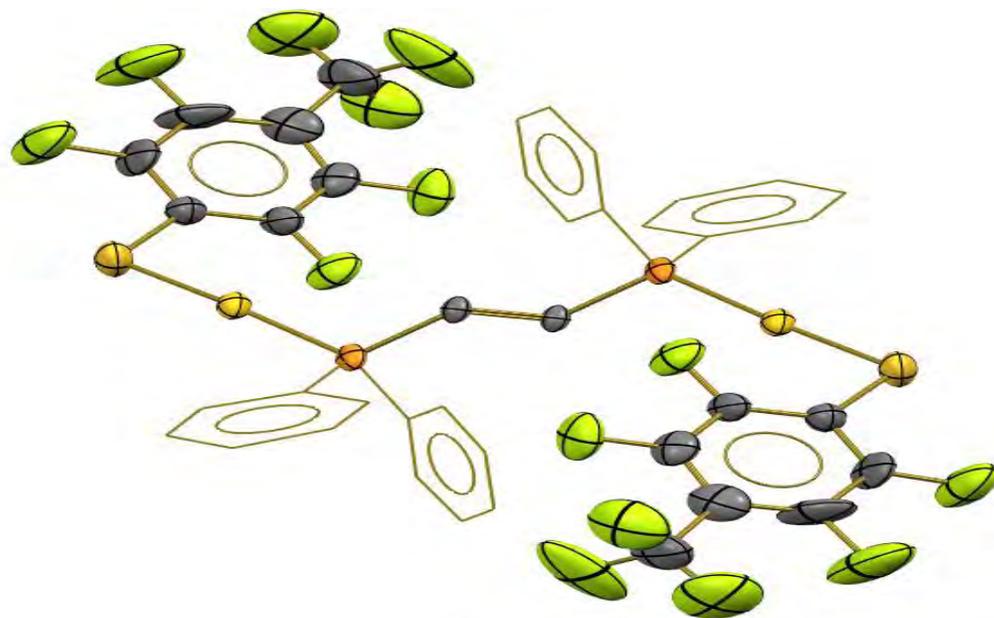


Fig.17.- Estructura del compuesto 1 obtenida por difracción de rayos X

5.3.- Compuesto 2 $[\text{Au}_2(\text{dppE})(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2]$

Los análisis realizados sobre el compuesto 2 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.3.1.- Análisis Elemental.

Se observa que el porcentaje de carbono en el compuesto presenta un error de menos del 2 % por lo cual se infiere que no hay tanta desviación, la gran diferencia

en el % de azufre se debe a que los átomos de flúor ocasionan errores en la medición del contenido de azufre.

Tabla 4.- Análisis elemental del compuesto 2

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 38.40 | 38.96 | 1.45 |
| Azufre | 5.39 | 4.55 | 18.46 |

5.3.2.- Espectros de UV.

El compuesto 2 presenta una absorción máxima en solución de 233.22 nm, y presenta una emisión máxima en 484 nm.

5.3.3.- IR.

El compuesto 2 presenta una similitud en el espectro de IR con el compuesto 1, se presenta la banda en 3054 cm^{-1} correspondiente la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1473.73 cm^{-1} para el enlace C-F así como la banda en 970.99 cm^{-1} que pertenece al enlace C=C del puente de la fosfina en posición trans.

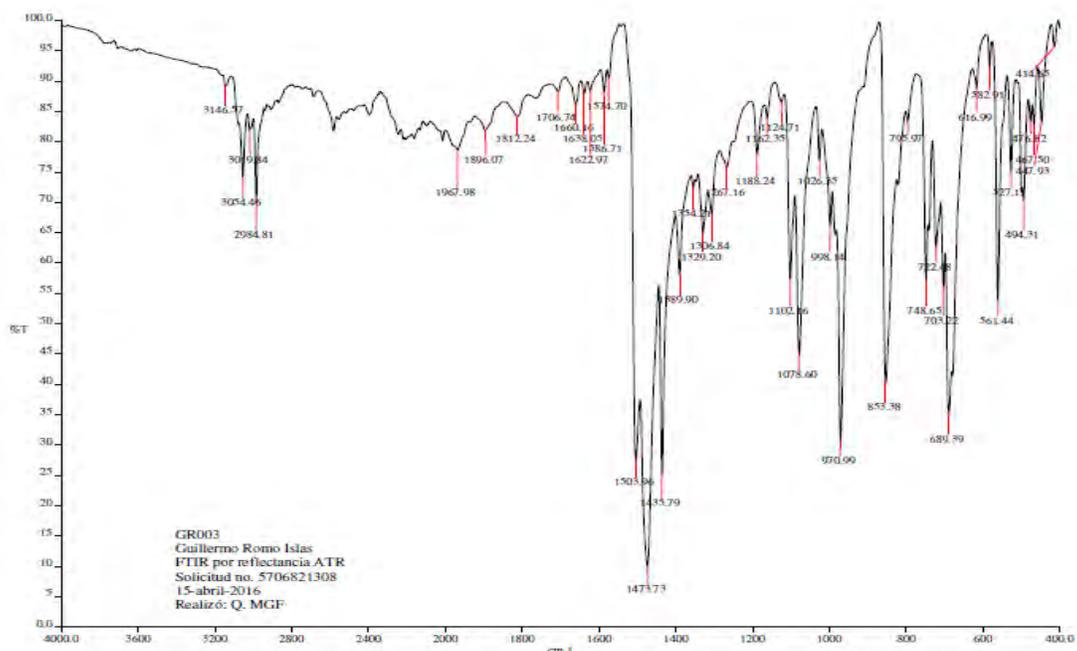


Fig. 18.- Espectro de IR del compuesto 2

5.3.4.- RMN.

En el espectro de RMN ^1H al igual que en el espectro correspondiente al compuesto 1 se observa un pseudocuatruplete con un desplazamiento químico $\delta=3.48$ (2 H, ABq, $J= 7.0$ Hz), y también se muestra el multiplete en $\delta=7.64$ - 7.30 ppm los cuales son similares a los obtenidos en el precursor que corresponden a los hidrógenos de la fosfina.

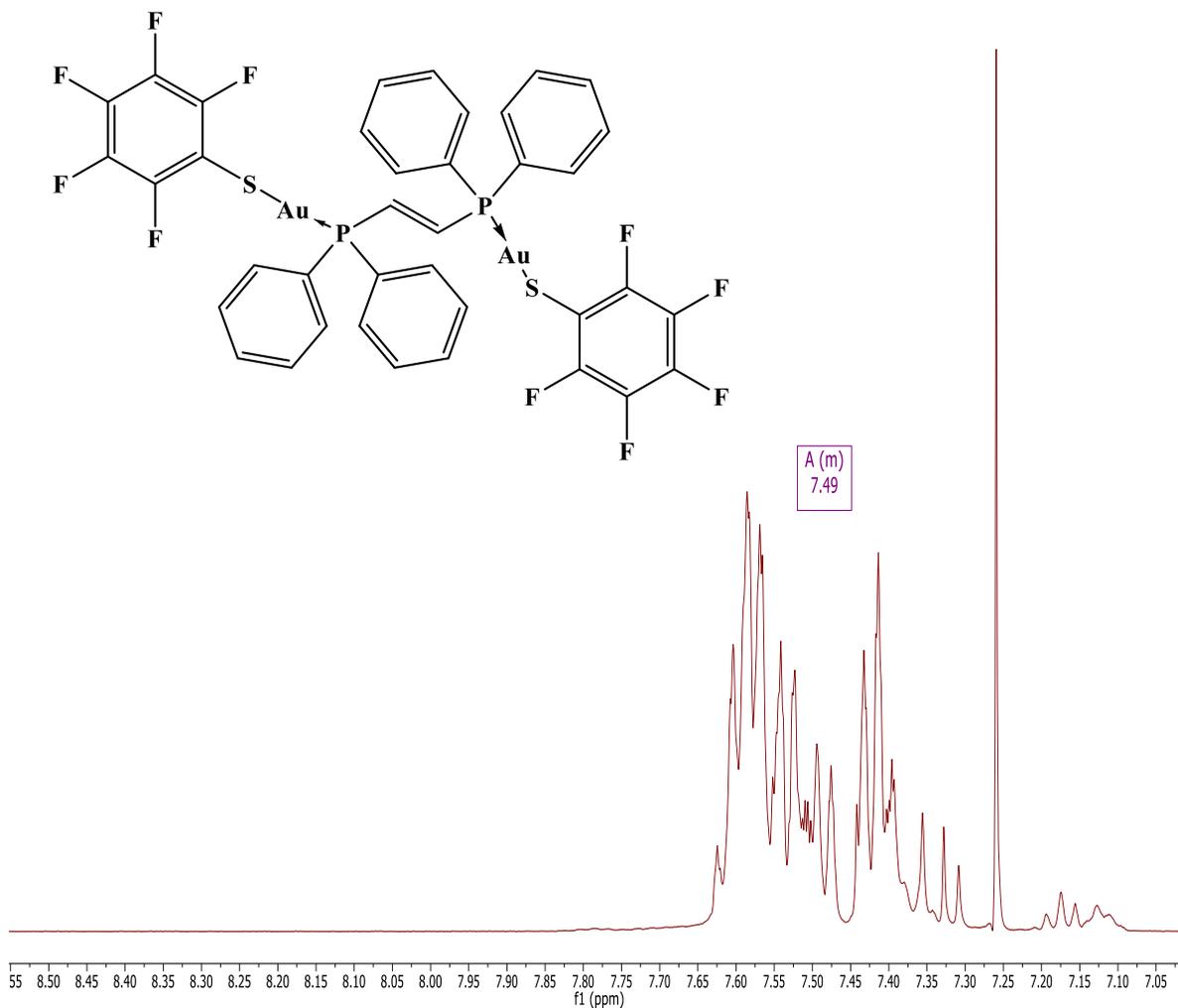


Fig. 19.- Multiplete en la región de los aromáticos del compuesto 2

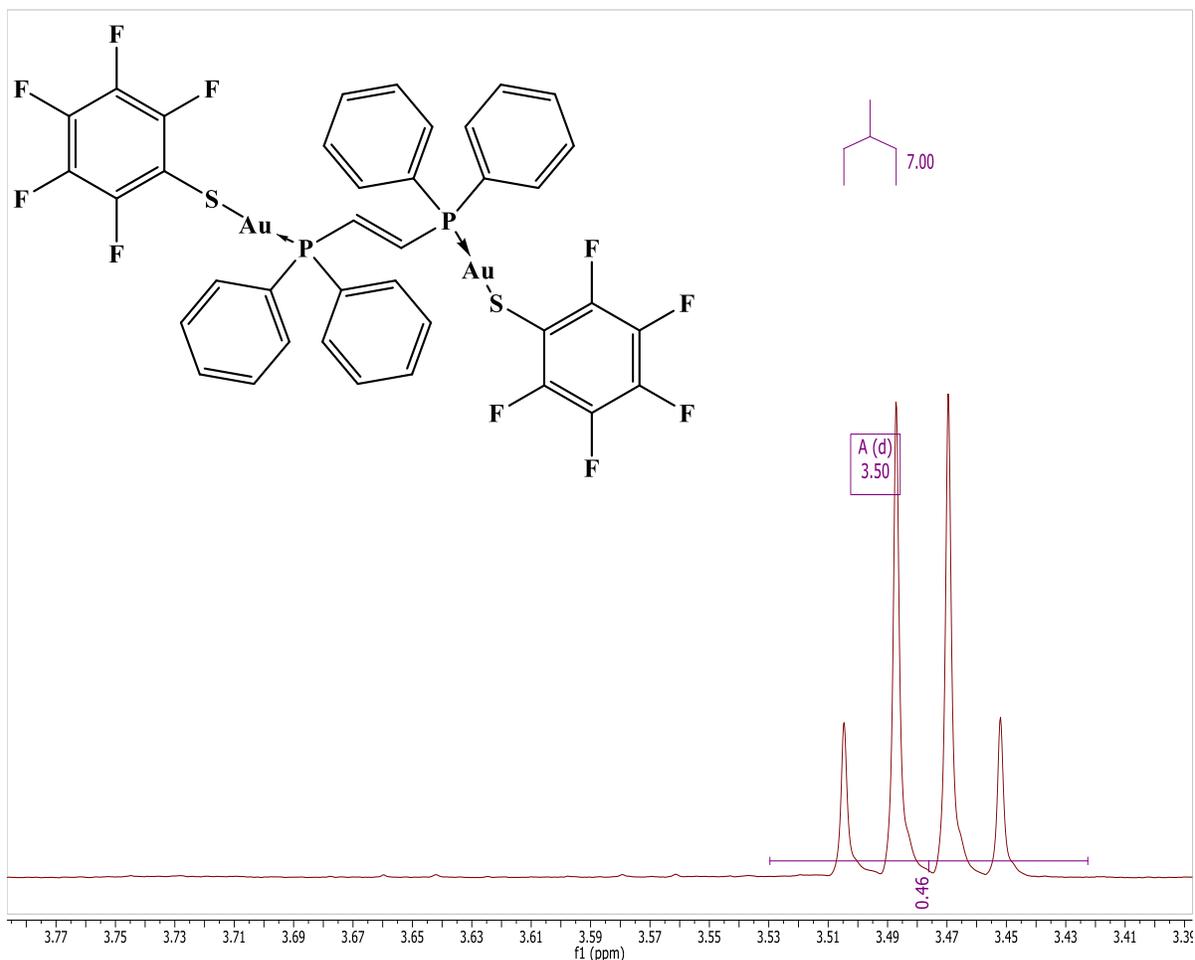


Fig. 20.- pseudocuaruplete del compuesto 2 correspondiente al puente de la fosfina

El espectro de RMN ^{19}F en CDCl_3 muestra tres señales en el compuesto, una señal de doble de dobles con un desplazamiento de $\delta = -132.42$ ppm ($J = 26.51$ Hz) correspondientes a los átomos de flúor presentes en posición orto al átomo de azufre, se muestra un triplete con un desplazamiento de $\delta = -163.39$ ($J = 21.22$ Hz) ppm correspondiente a un flúor en posición para al átomo de azufre y por último se encuentra otro triplete con un desplazamiento de $\delta = -164.77$ ppm ($J = 22.30$ Hz) que integra para los dos átomos de flúor en posición meta al átomo de azufre.

El espectro de RMN ^{31}P en CDCl_3 muestra un singulete en $\delta = 17.91$ ppm que corresponde al compuesto trans sintetizado.

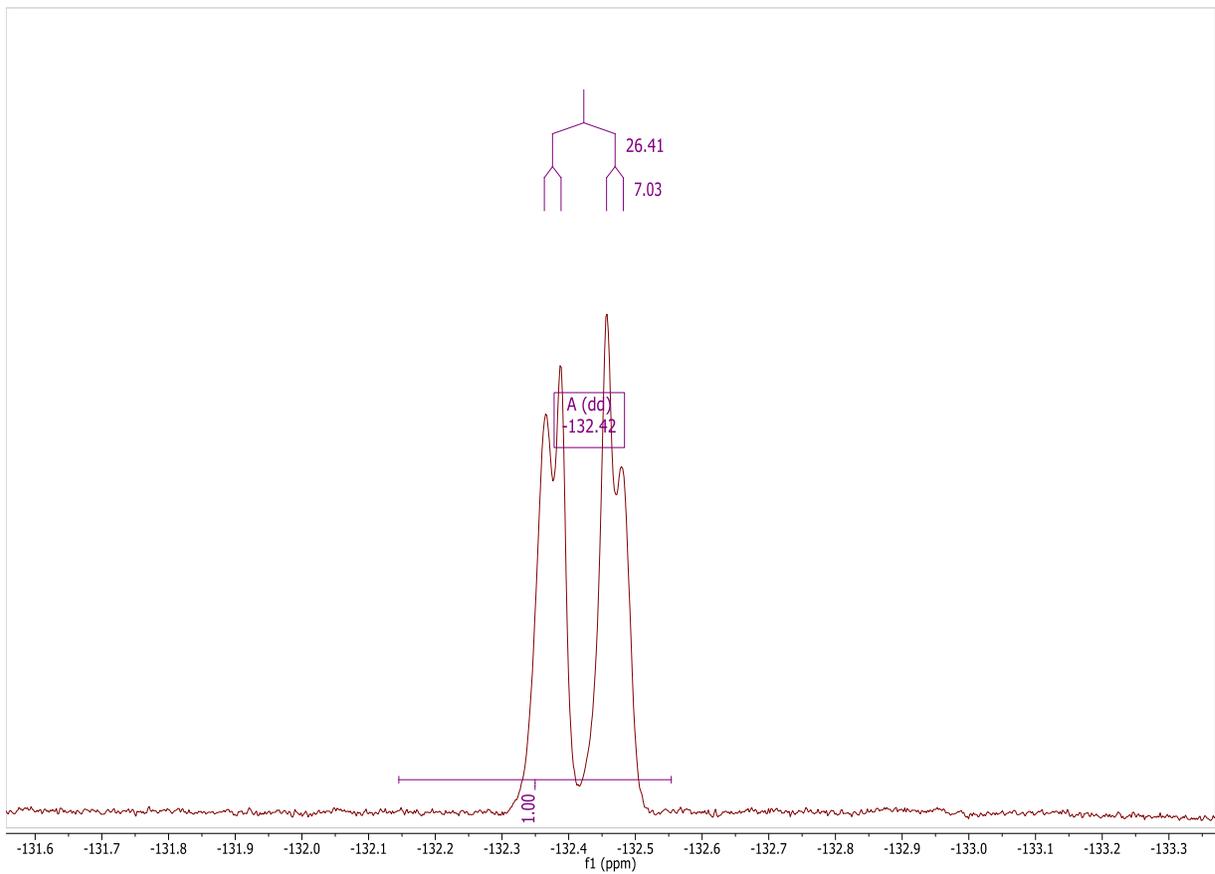


Fig. 21.- Espectro de RMN-19F para la región del doble de dobles (dd) del compuesto 2

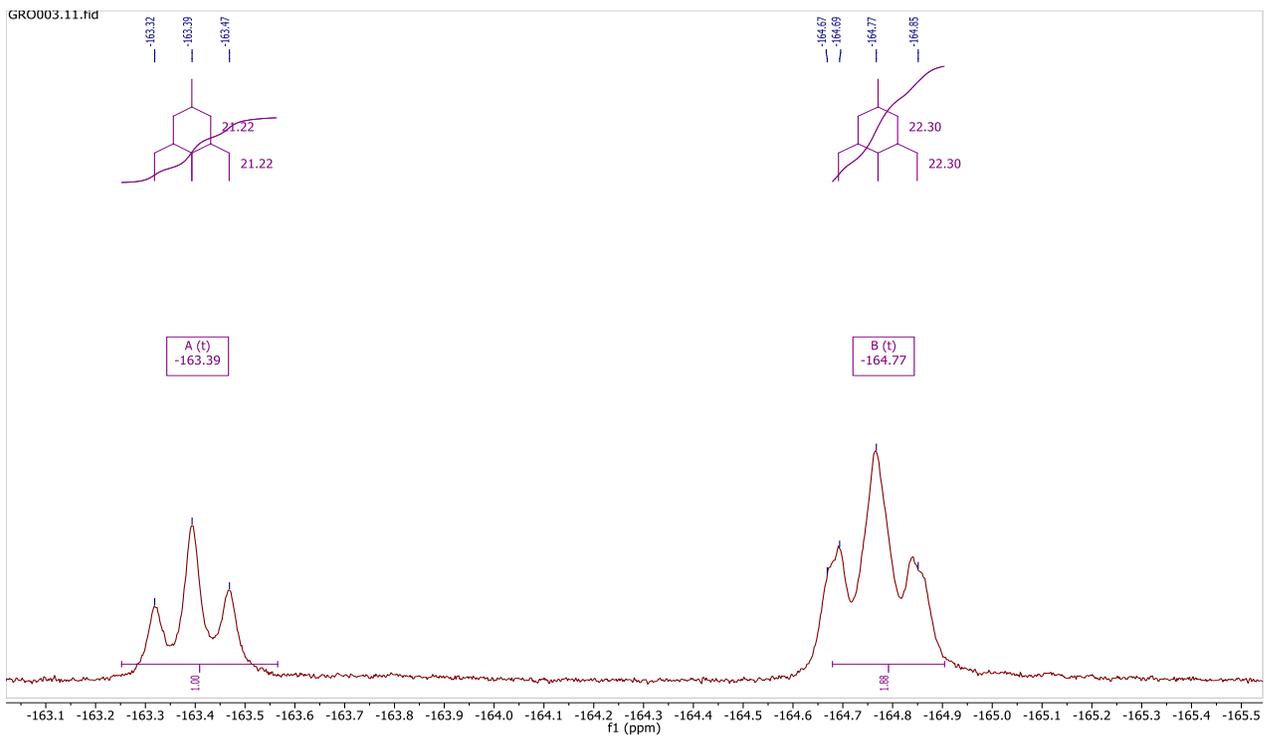


Fig. 22.- Espectro de RMN-19F para los tripletes del compuesto 2

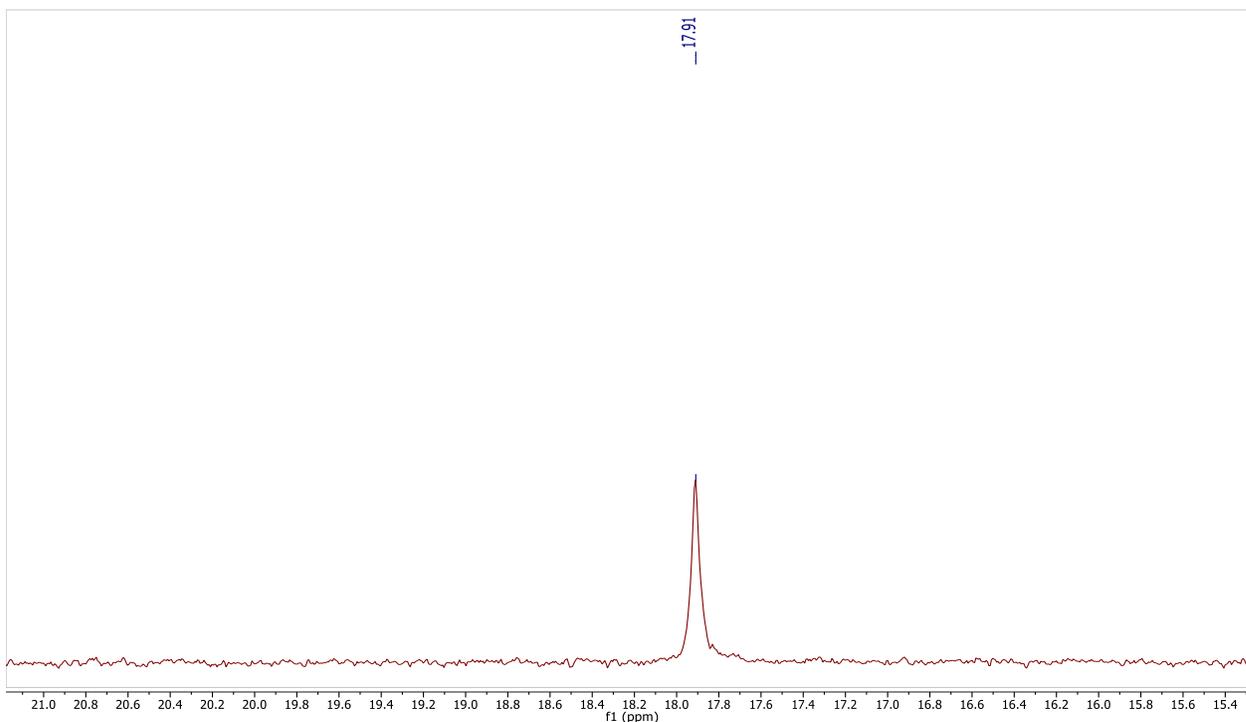


Fig. 23.- Espectro de RMN-31P del compuesto 2

5.3.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto $[\text{Au}_2(\text{dppE})(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2]$ se observa una señal correspondiente al ion molecular $[\text{M}^+]$ en 1385 m/z con una abundancia aproximadamente de 10% el cual corresponde al compuesto $[\text{Au}_2(\text{dppE})(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2]$ con un átomo de oro adicional ($[\text{Au}_3(\text{dppE})(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2]^+$), existe también una señal en 898 m/z es el pico base del espectro y la pérdida de uno de los grupos tiolato ($[\text{Au}_2(\text{dppE})(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})]^+$).

5.3.6.- Difracción de Rayos X.

El compuesto 2 presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{F}_{10}\text{P}_2\text{S}_2$ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{P}_2$ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$. En el compuesto el ángulo de enlace en torno al átomo de oro en la molécula vuelve a distorsionarse de la linealidad, esta vez dando una medición de 174.77° , esto se

debe a que tanto la nube electrónica presente en el núcleo del oro como también el tamaño de los sustituyentes y las interacciones que presentan “obligan” al enlace para compensar la repulsión que ofrecen los ligantes.

La distancia medidas para el enlace P-Au es de 2.253 Å y para el enlace de Au-S es 2.295 Å.

Al igual que en el compuesto 1 la distancia entre los átomos de oro al ser de 6.787 Å no pueden considerarse aurofílicas, pero vuelve a presentarse la interacción intermolecular entre los núcleos de oro de moléculas vecinas dando así estructuras poliméricas, en este compuestos la distancia entre los núcleos de oro de las moléculas vecinas es de 3.075 Å por lo cual se confirma la presencia de interacciones aurofílicas.

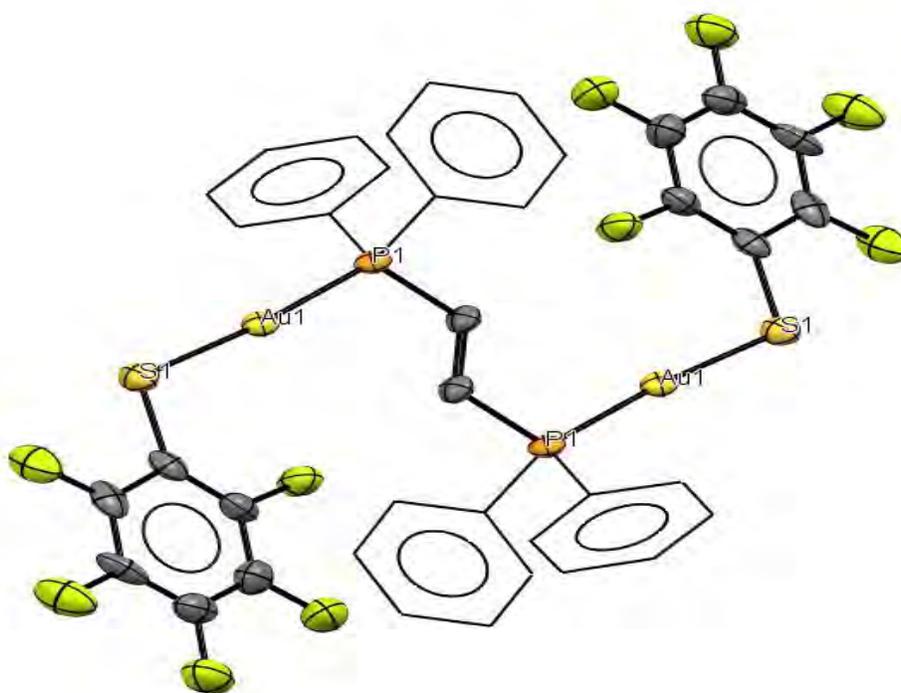


Fig.24.- Estructura del compuesto 2 obtenida por difracción de rayos X

5.4.- Compuesto 3 $[\text{Au}_2(\text{dppE})((\text{C}_6\text{F}_4\text{H-4})\text{S})_2]$

Los análisis realizados sobre el compuesto 3 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.4.1.- Análisis Elemental.

Los resultados de análisis elemental tanto para carbono como para azufre indican que el compuesto presenta alrededor de 2% de error comparado con el calculado teóricamente por lo cual es aceptable.

Tabla 5.- Análisis elemental del compuesto 3

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 39.60 | 38.98 | 1.59 |
| Azufre | 5.56 | 5.39 | 2.04 |

5.4.2.- Espectros de UV.

El compuesto 3 presenta una absorción máxima en solución de 236.05 nm, y presenta una emisión máxima en 502 nm.

5.4.3.- IR.

El compuesto 3 presenta similitudes en el espectro de IR con los compuestos 1 y 2, se presenta la banda en 3054.53 cm^{-1} la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1479.78 cm^{-1} para el enlace C-F así como la banda en 909.48 cm^{-1} que pertenece al enlace C=C en del puente de la fosfina posición trans.

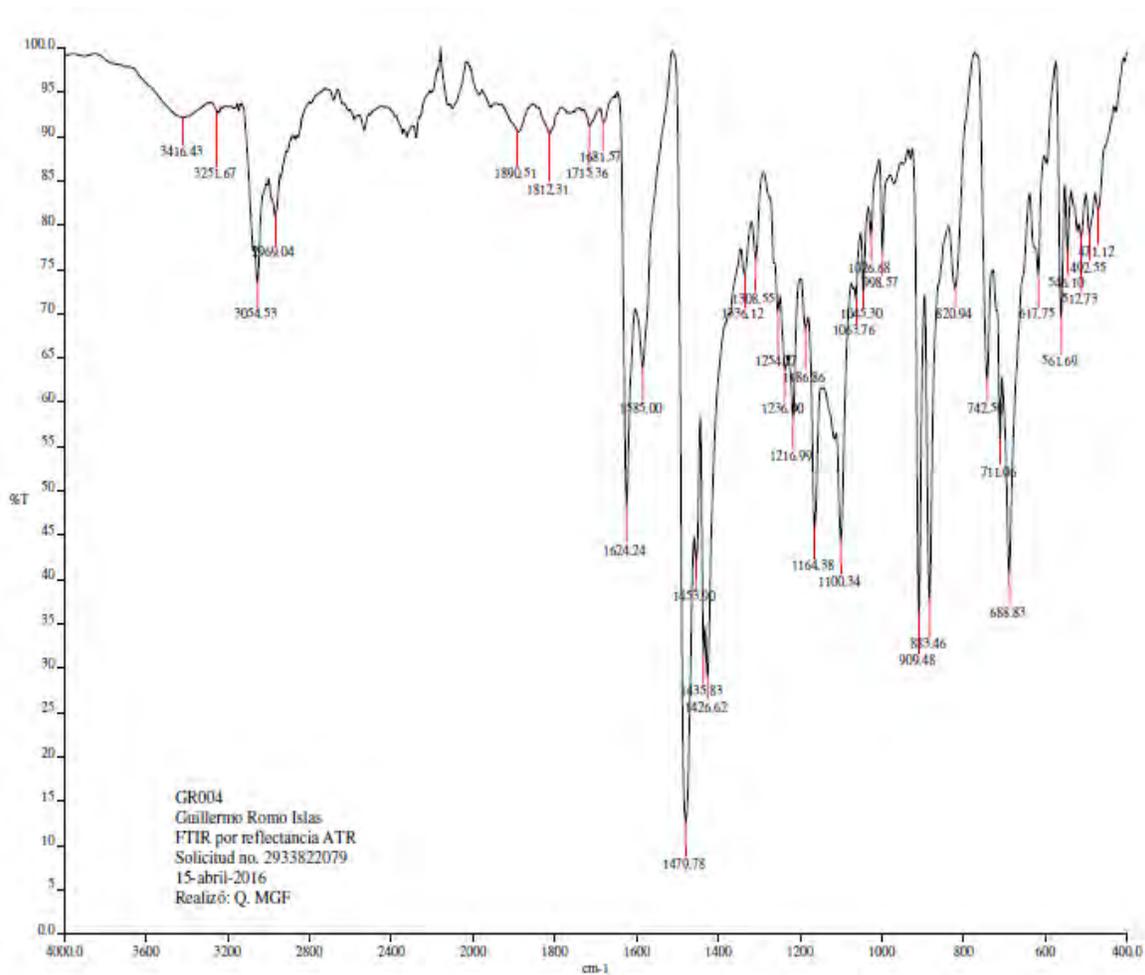


Fig. 25.- Espectro de IR del compuesto 3

5.4.4.- RMN.

En el espectro de RMN ¹H muestra una región de señales en δ=6.65 ppm (2 H, ABq, J= 9.03 Hz) con una apariencia de cuadruplete lo cual podría deberse a los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina, presenta además un multiplete con desplazamiento en δ=7.50 ppm lo cual corresponde a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina además del protón en posición para al átomo de azufre en el ligante tiolado.

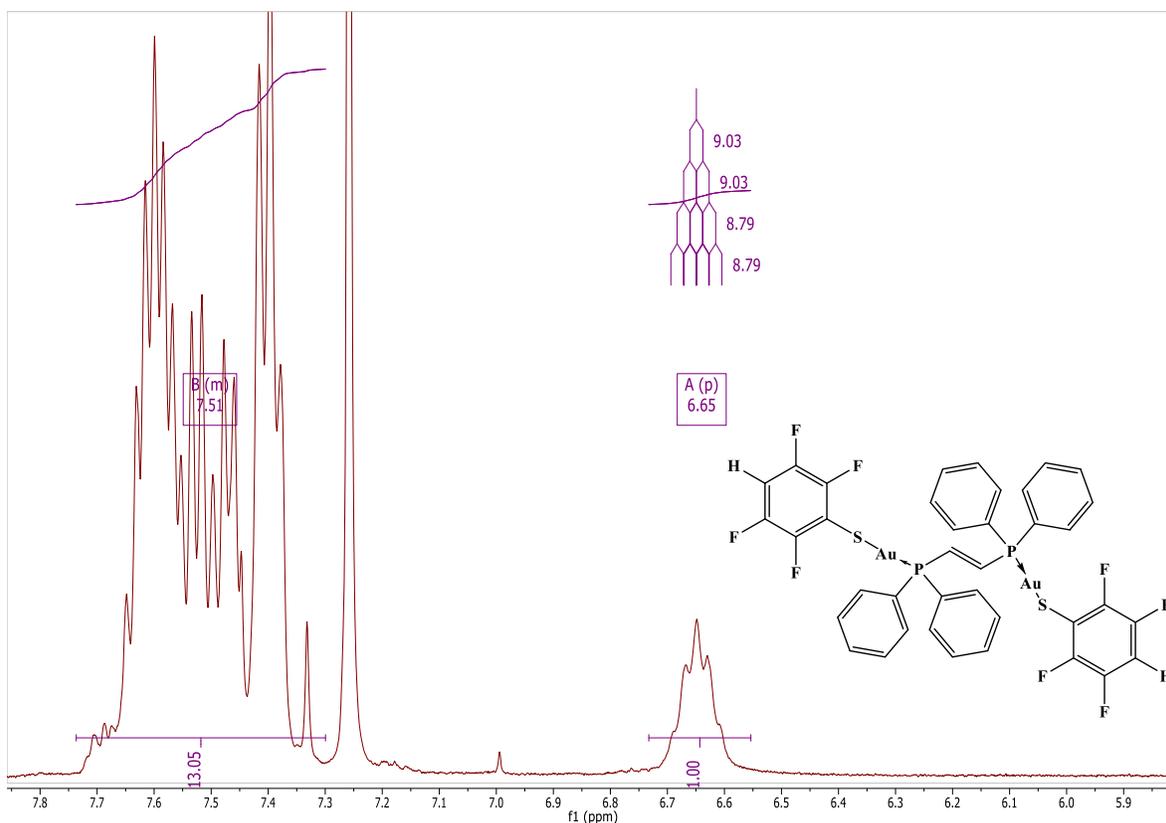


Fig. 26.- Espectro de RMN-H del compuesto 3

5.4.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[M^+]=1745$ m/z que corresponde al compuesto reportado el cual contiene tres núcleos de oro teniendo una fórmula molecular de $[Au_5(dppE)((C_6F_4H-4)S)_2]^+$, además de que presenta otra señal que corresponde al compuesto $[Au_3(dppE)((C_6F_4H-4)S)_2]^+$ con una señal en 1349 m/z y una intensidad de 50% y al igual que el compuesto 2 presenta un núcleo de oro de más en su estructura y que al parecer en la familia de compuestos que presentan interacciones aurofílicas es común este tipo de señales. Por último es importante señalar el pico base del compuesto que se observa en 971 m/z y corresponde a la estructura del compuesto al haber perdido un grupo tiolato y presenta la fórmula $[Au_2(dppE)((C_6F_4H-4)S)]^+$.

5.5.- Compuesto 4 $[Au_2(dppE)((C_6H_4(CF_3)-4)S)_2]$

Los análisis realizados sobre el compuesto 4 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.5.1.- Análisis Elemental.

Los datos obtenidos presentan un ligero error del 2% en el porcentaje de carbono por lo cual puede decirse que se tiene el producto esperado, el aumento del % de azufre es causado por los átomos de flúor.

Tabla 6.- Análisis elemental del compuesto 4

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 41.97 | 42.89 | 2.19 |
| Azufre | 5.60 | 5.22 | 7.27 |

5.5.2.- Espectros de UV.

El compuesto 4 presenta una absorción máxima en solución de 232.40 nm.

5.5.3.- IR.

El compuesto 3 presenta en el espectro de IR una banda en 3053.43 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1321.16 cm^{-1} para el enlace CF_3 así como la banda en 824.07 cm^{-1} que pertenece al enlace C=C del puente de la fosfina en posición trans, además de una banda en 1597.92 cm^{-1} la cual corresponde al enlace C-C en el anillo aromático.

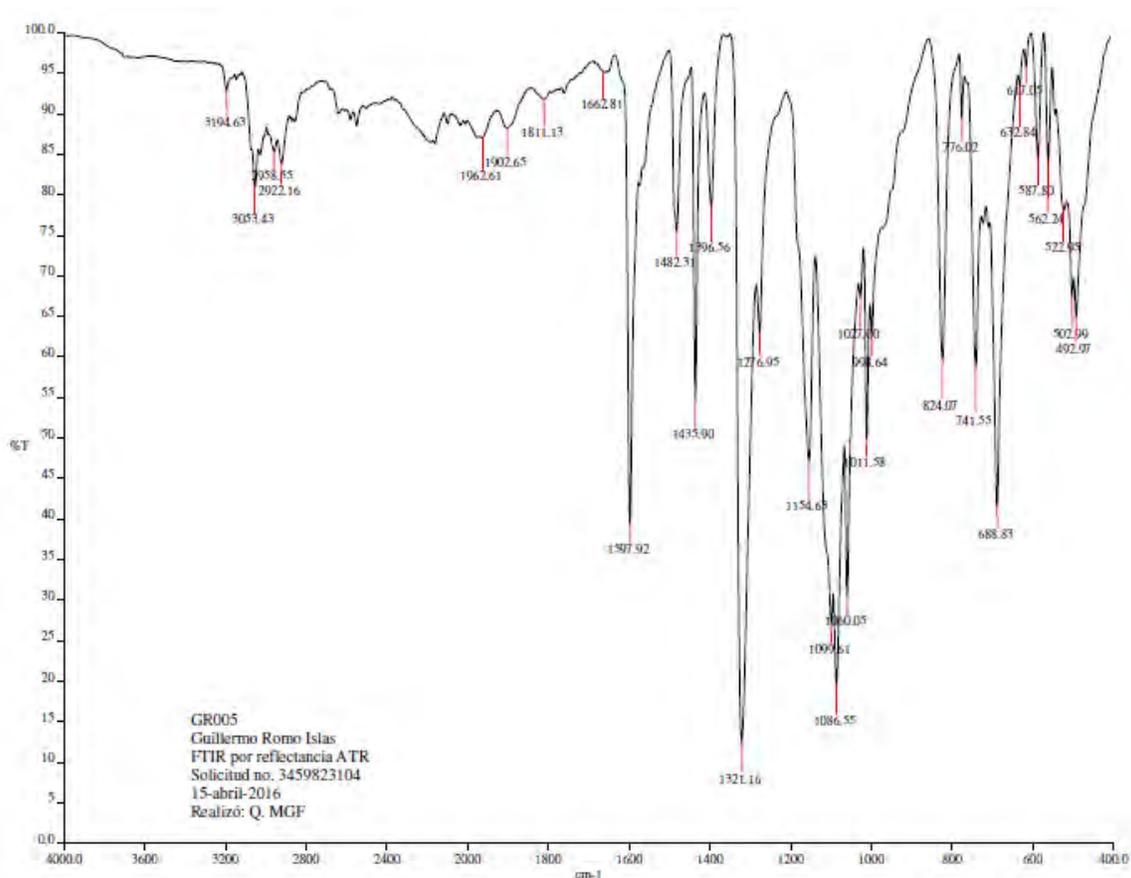


Fig. 27.- Espectro IR del compuesto 4

5.5.4.- RMN.

En el espectro de RMN ^1H vuelve a mostrar la aparición de un pseudocuartuplete en un desplazamiento $\delta=3.48$ (2 H, ABq, $J= 7.01$ Hz) el cual corresponde a los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina, presenta además un multiplete con desplazamiento en $\delta=7.70-7.10$ ppm lo cual corresponde a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina además de los protones en posición orto y meta al átomo de azufre en el ligante tiolato.

El espectro de RMN ^{19}F en CDCl_3 muestra una señal en el compuesto, la señal corresponde a un singulete con un desplazamiento de $\delta= -61.97$ ppm el cual corresponde a los 3 átomos de flúor equivalentes en el $-\text{CF}_3$ posicionado para al átomo de azufre del tiolato.

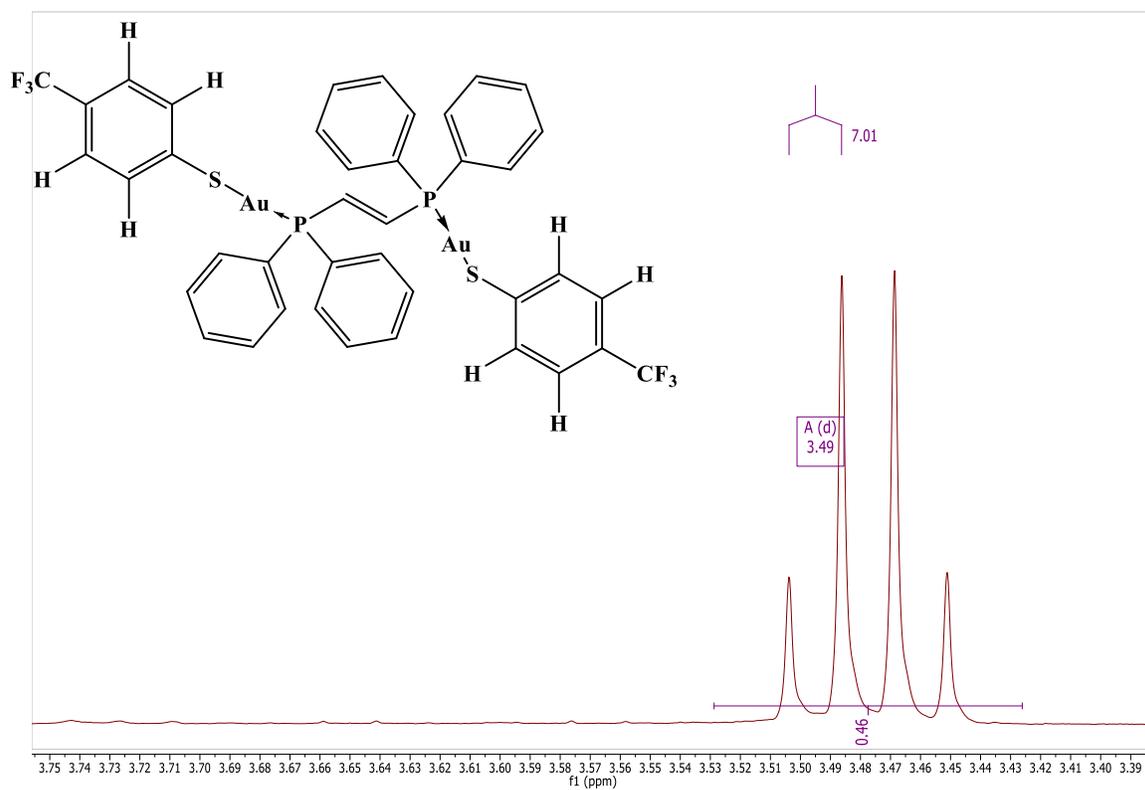


Fig. 28.- Espectro de RMN-H del compuesto 4 en el área de los H de la fosfina

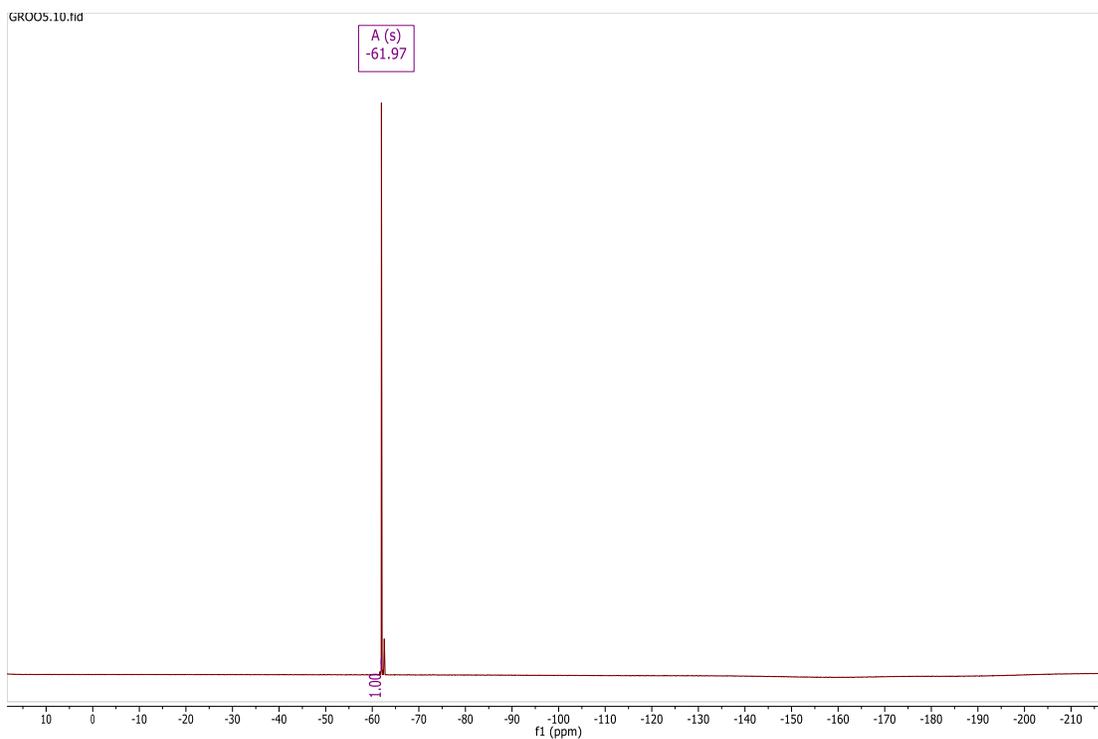


Fig. 29.- Espectro de RMN-19F del compuesto 4

5.5.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[M^+]=1341$ m/z con una abundancia del 90% que corresponde al compuesto sintetizado con fórmula molecular de $[Au_3(dppE)((C_6H_4CF_3-4)S)_2]^+$, se presenta otra señal en 967 m/z que corresponde al pico base del compuesto y por el valor se le asigna al compuesto que presenta la estructura $[Au_2(dppE)((C_6H_4(CF_3)-4)S)]^+$.

5.6.- Compuesto 5 $[Au_2(dppE)((C_6H_3F_2-3,5)S)_2]$

Los análisis realizados sobre el compuesto 5 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.6.1.- Análisis Elemental.

Los datos obtenidos presentan menos del 2% de error en el porcentaje de carbono por lo cual puede decirse que se tiene el producto esperado, el aumento del % de azufre es causado por los átomos de flúor.

Tabla 7.- Análisis elemental del compuesto 5

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 42.24 | 42.0 | 0.57 |
| Azufre | 5.93 | 6.42 | 19.10 |

5.6.2.- Espectros de UV.

El compuesto 5 presenta una absorción máxima en solución de 231.90 nm, y presenta una emisión máxima en 520 nm.

5.6.3.- IR.

El compuesto 5 presenta en el espectro de IR una banda en 3057.70 cm^{-1} correspondiente la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1435.06 cm^{-1} para el enlace C-F así como la banda en 869.84 cm^{-1} que pertenece al enlace C=C del puente de la fosfina posición en trans, además de una banda en 1599.16 cm^{-1} la cual corresponde al enlace C-C en el anillo aromático.

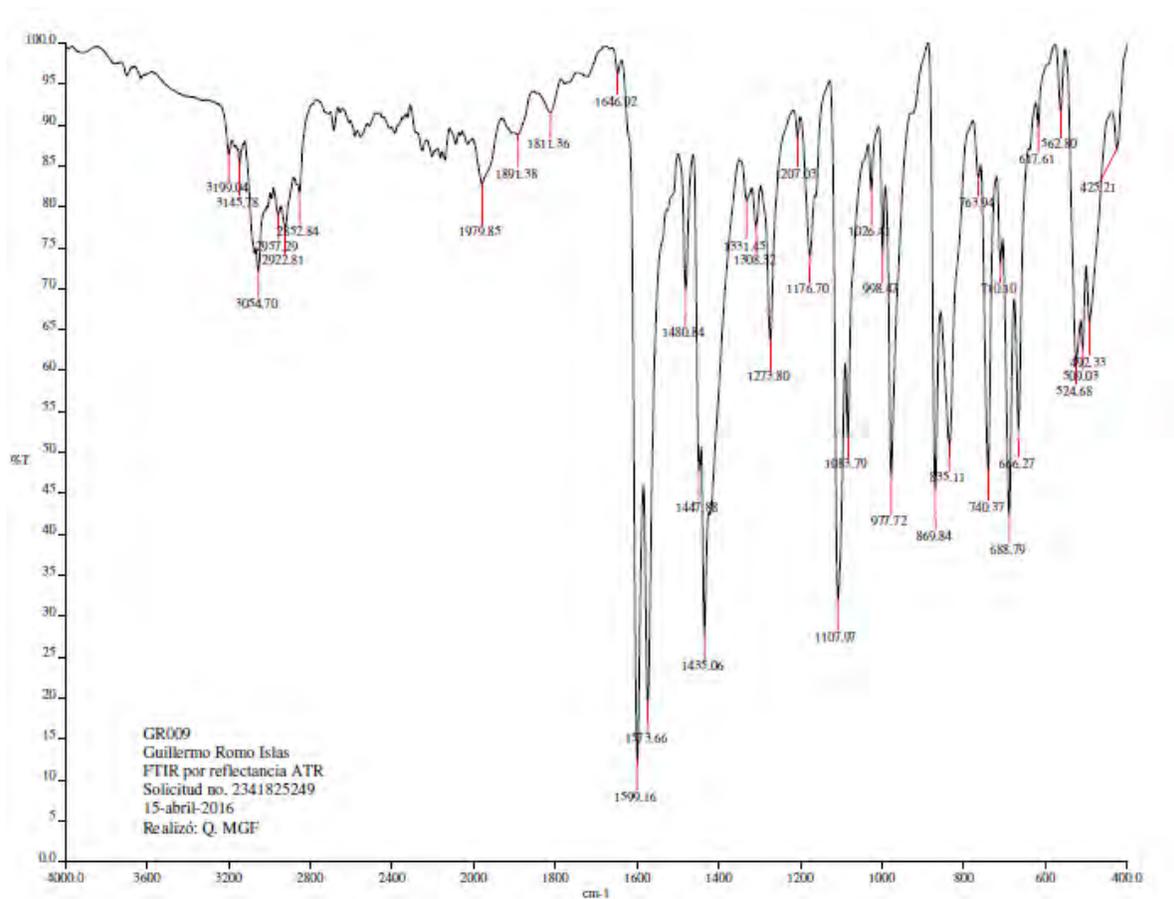


Fig. 30.- Espectro IR del compuesto 5

5.6.4.- RMN.

En el espectro de RMN ^1H muestra la aparición de un pseudocuartete con desplazamiento $\delta=3.48$ ppm (2 H, ABq, $J= 7.03$ Hz) el cual corresponde a los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina, presenta además un multiplete con desplazamiento en $\delta=7.67-7.00$ ppm lo cual corresponde a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina además de los protones en posición orto y para al átomo de azufre en el ligante tiolado.

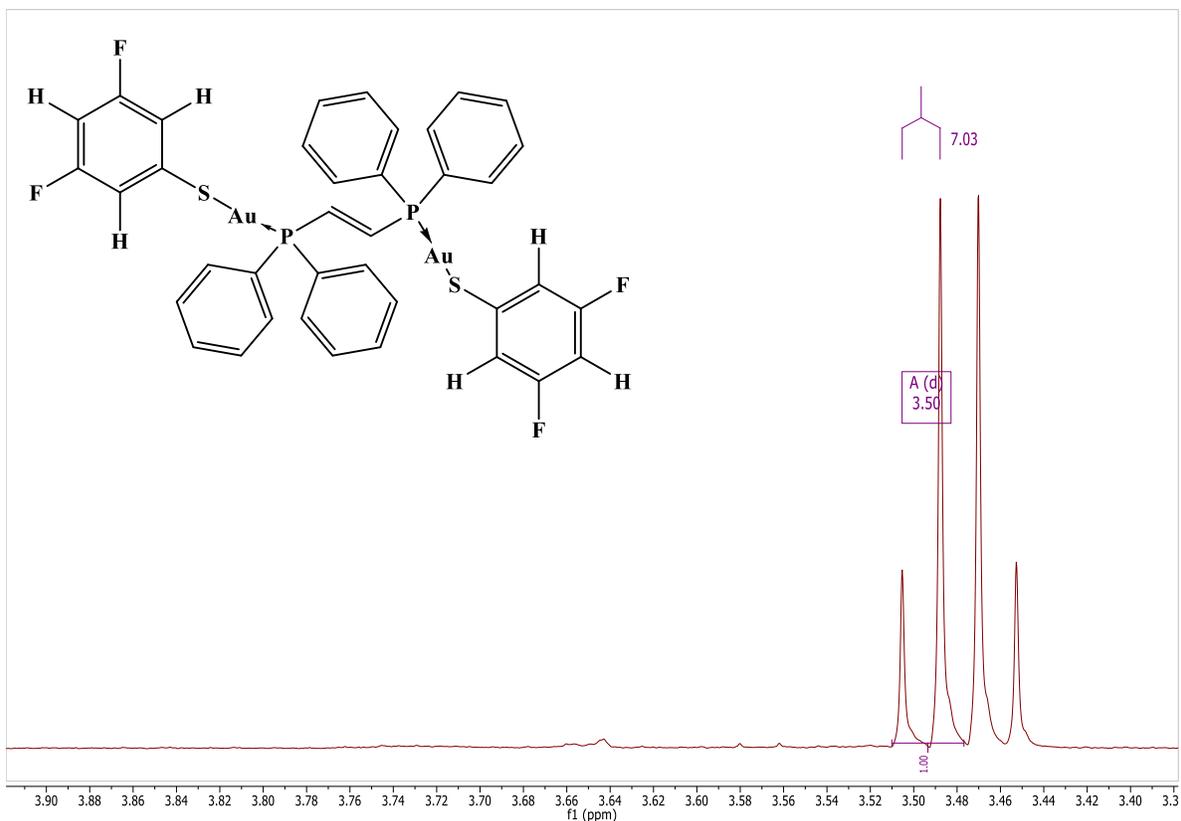


Fig. 31.- Espectro de RMN-H del compuesto 5

5.6.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[M^+]=1277$ m/z con una abundancia del 100% que corresponde al compuesto sintetizado con fórmula molecular de $[Au_3(dppE)((C_6H_3F_2-3,5)S)_2]^+$ y corresponde al pico base, se presenta otra señal en 935 m/z y por el valor se le asigna al compuesto que presenta la estructura $[Au_2(dppE)((C_6H_3F_2-3,5)S)]^+$.

5.6.6.- Difracción de Rayos X.

El compuesto 5 presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular $C_{38}H_{28}Au_2F_4P_2S_2$ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula $C_{26}H_{22}Au_2P_2$ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular $C_6H_3F_2S$. En el compuesto el ángulo de enlace en torno al átomo de oro en la molécula presenta una distorsión de la linealidad, dando una medición de 172.14° que puede deberse

a la repulsión electrónica que ofrecen los ligantes. Las distancia medida para el enlace P-Au es de 2.261 Å y para el enlace de Au-S es 2.308 Å.

Al igual que los cristales obtenidos de los compuestos anteriores la distancia entre los átomos de oro de la misma molécula al ser de 6.548 Å no pueden considerarse aurofílicas, pero vuelven a presentarse las interacciones intermoleculares entre los núcleos de oro de moléculas vecinas dando así estructuras poliméricas, en este compuesto la distancia entre los núcleos de oro de las moléculas vecinas es de 3.127 Å por lo cual se confirma la presencia de interacciones aurofílicas.

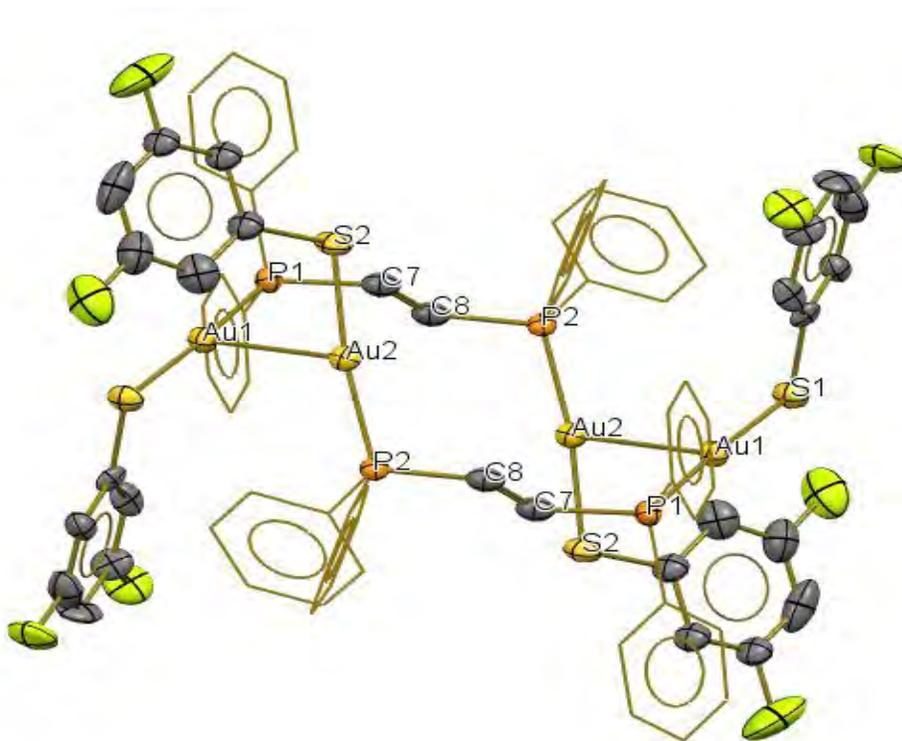


Fig.32.- Estructura del compuesto 5 obtenida por difracción de rayos X

5.7.- Compuesto 6 $[\text{Au}_2(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)\text{S})_2]$

Los análisis realizados sobre el compuesto 6 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.7.1.- Análisis Elemental.

Los datos obtenidos presentan una diferencia importante en el porcentaje de carbono, sin embargo el % de azufre indica que no hay contaminantes en la muestra.

Tabla 8.- Análisis elemental del compuesto 6

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 42.24 | 44.32 | 4.92 |
| Azufre | 5.93 | 5.875 | 0.93 |

5.7.2.- Espectros de UV.

El compuesto 6 presenta una absorción máxima en solución de 232.41 nm.

5.7.3.- IR.

El compuesto 6 presenta en el espectro de IR una banda en 3052.31 cm^{-1} correspondiente la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1472.87 cm^{-1} para el enlace C-F así como la banda en 959.59 cm^{-1} que pertenece al enlace C=C del puente de la fosfina en posición trans, además de una banda en 1585.14 cm^{-1} la cual corresponde al enlace C-C en el anillo aromático.

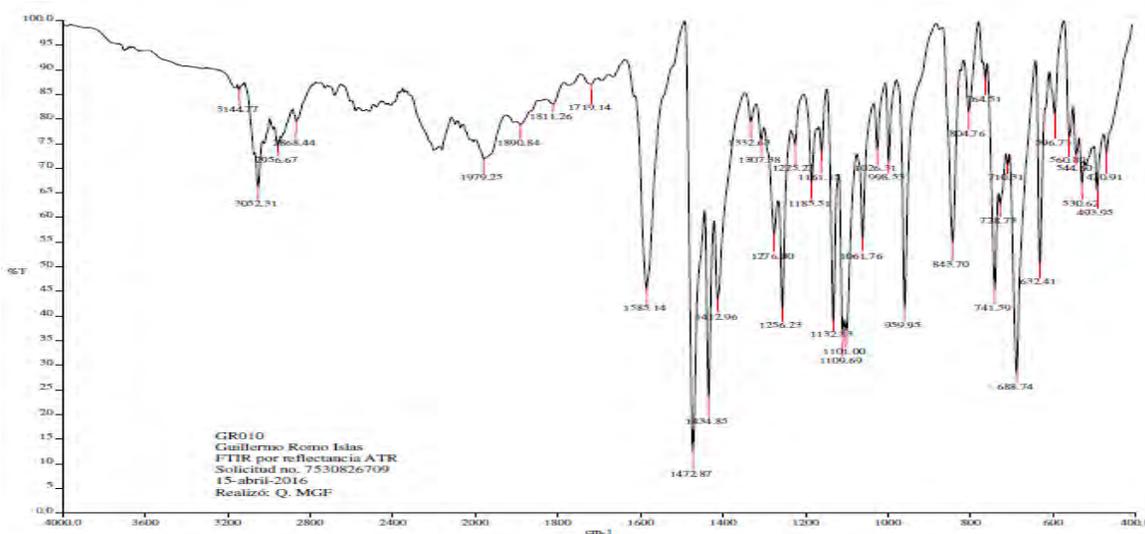


Fig. 33.- Espectro de IR del compuesto 6

5.7.4.- RMN.

En el espectro de RMN ^1H muestra la aparición de un pseudocuatruplete con desplazamiento $\delta=6.76$ ($J=9.15$ Hz) el cual corresponde a los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina, presenta además un multiplete con desplazamiento en $\delta=7.67-7.33$ ppm que integra para 10 H lo cual corresponde a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina además se presenta un segundo multiplete con un desplazamiento de $\delta=7.21-7.08$ que integra para 6H que corresponden a los protones en posición orto (2,6) y meta (5) al átomo de azufre en el ligante tiolado.

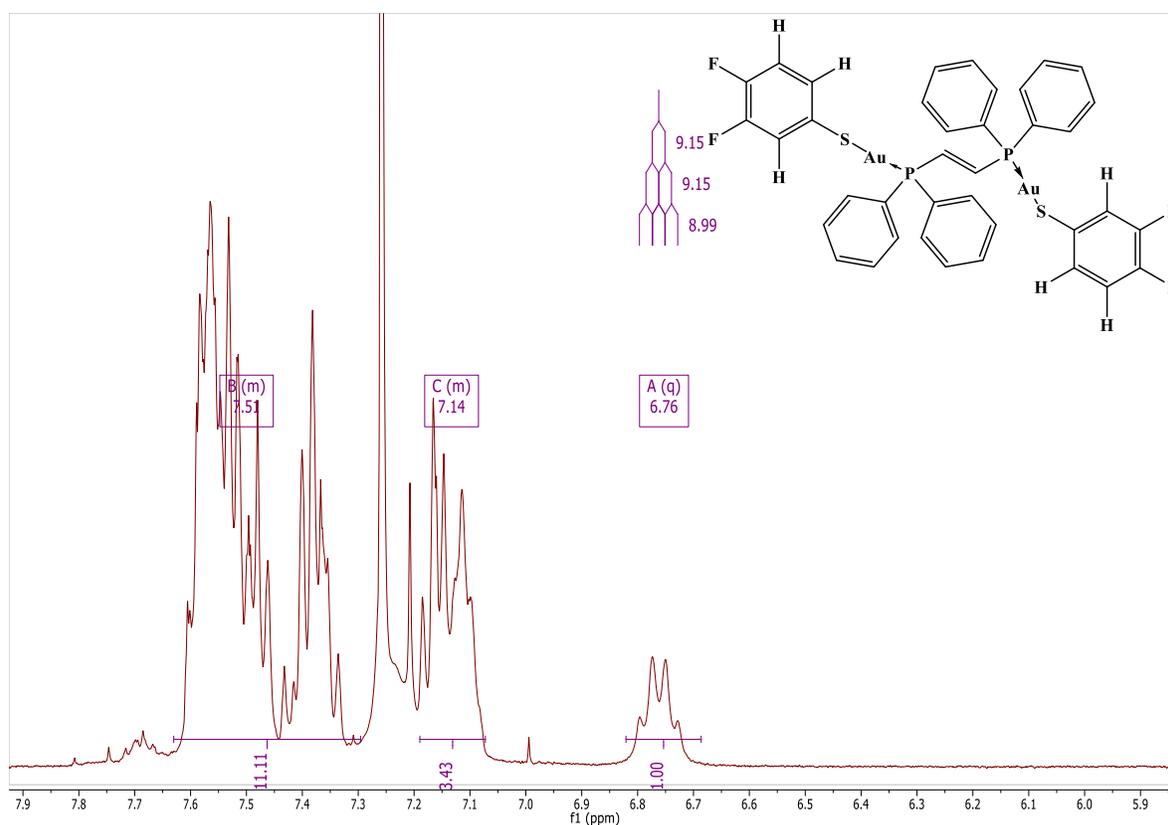


Fig. 34.- Espectro de RMN-H del compuesto 6

5.7.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[\text{M}^+]=1277$ m/z con una abundancia del 83% que corresponde al compuesto sintetizado con fórmula molecular de $[\text{Au}_3(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-3,4)\text{S})_2]^+$, se presenta otra señal en 935

m/z y por el valor se le asigna al compuesto que presenta la estructura $[\text{Au}_2(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4)\text{S})]^+$.

5.7.6.- Difracción de Rayos X.

El compuesto 6 presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{F}_4\text{P}_2\text{S}_2$ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Au}_2\text{P}_2$ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{S}$. En el compuesto el ángulo de enlace en torno al átomo de oro en la molécula presenta una distorsión de la linealidad, dando una medición de 173.98° que puede deberse a la repulsión electrónica que ofrecen los ligantes. La distancia medida para el enlace P-Au es de 2.269 Å y para el enlace de Au-S es 2.301 Å.

Al igual que los cristales obtenidos de los compuestos anteriores la distancia entre los átomos de oro de la misma molécula al ser de 6.982 Å no pueden considerarse aurofílicas, pero vuelven a presentarse las interacciones intermoleculares entre los núcleos de oro de moléculas vecinas dando así estructuras poliméricas, en este compuesto la distancia entre los núcleos de oro de las moléculas vecinas es de 3.082 Å por lo cual se confirma la presencia de interacciones aurofílicas.

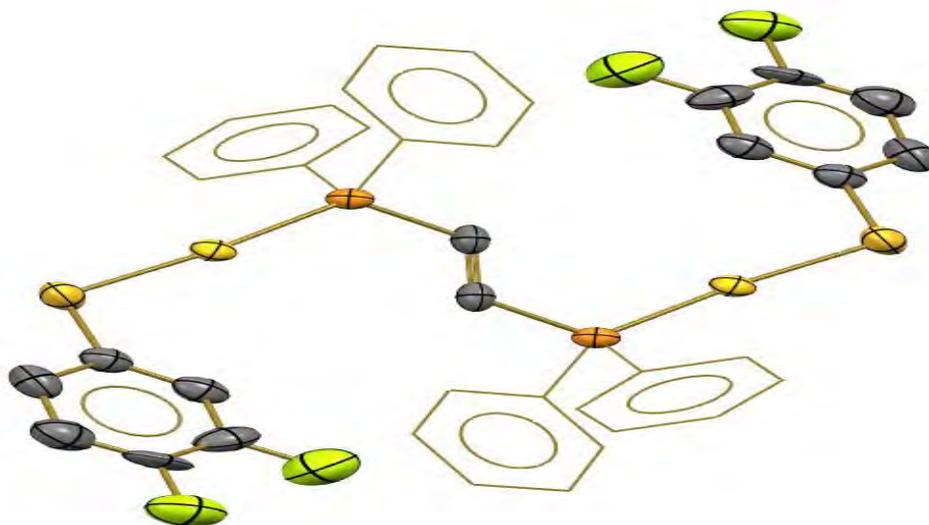


Fig.35.- Estructura del compuesto 6 obtenida por difracción de rayos X

5.8.- Compuesto 7 [Au₂(dppE)((C₆H₃F₂-2,4)S)₂]

Los análisis realizados sobre el compuesto 7 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.8.1.- Análisis Elemental.

Se observa que los resultados presentan una variación del % de carbono y azufre entre los datos calculados contra los datos obtenidos experimentalmente, los errores entre ambos se deben al equipo y a su calibración.

Tabla 9.- Análisis elemental del compuesto 7

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 42.24 | 43.72 | 3.5 |
| Azufre | 5.93 | 5.66 | 4.77 |

5.8.2.- Espectros de UV.

El compuesto 7 presenta una absorción máxima en solución de 232.85 nm.

5.8.3.- IR.

El compuesto 7 presenta en el espectro de IR una banda en 3051.57 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1489.88 cm⁻¹ para el enlace C-F así como la banda en 897.45 cm⁻¹ que pertenece al enlace C=C del puente de la fosfina en posición trans, además de una banda en 1587.83 cm⁻¹ la cual corresponde al enlace C-C en el anillo aromático.

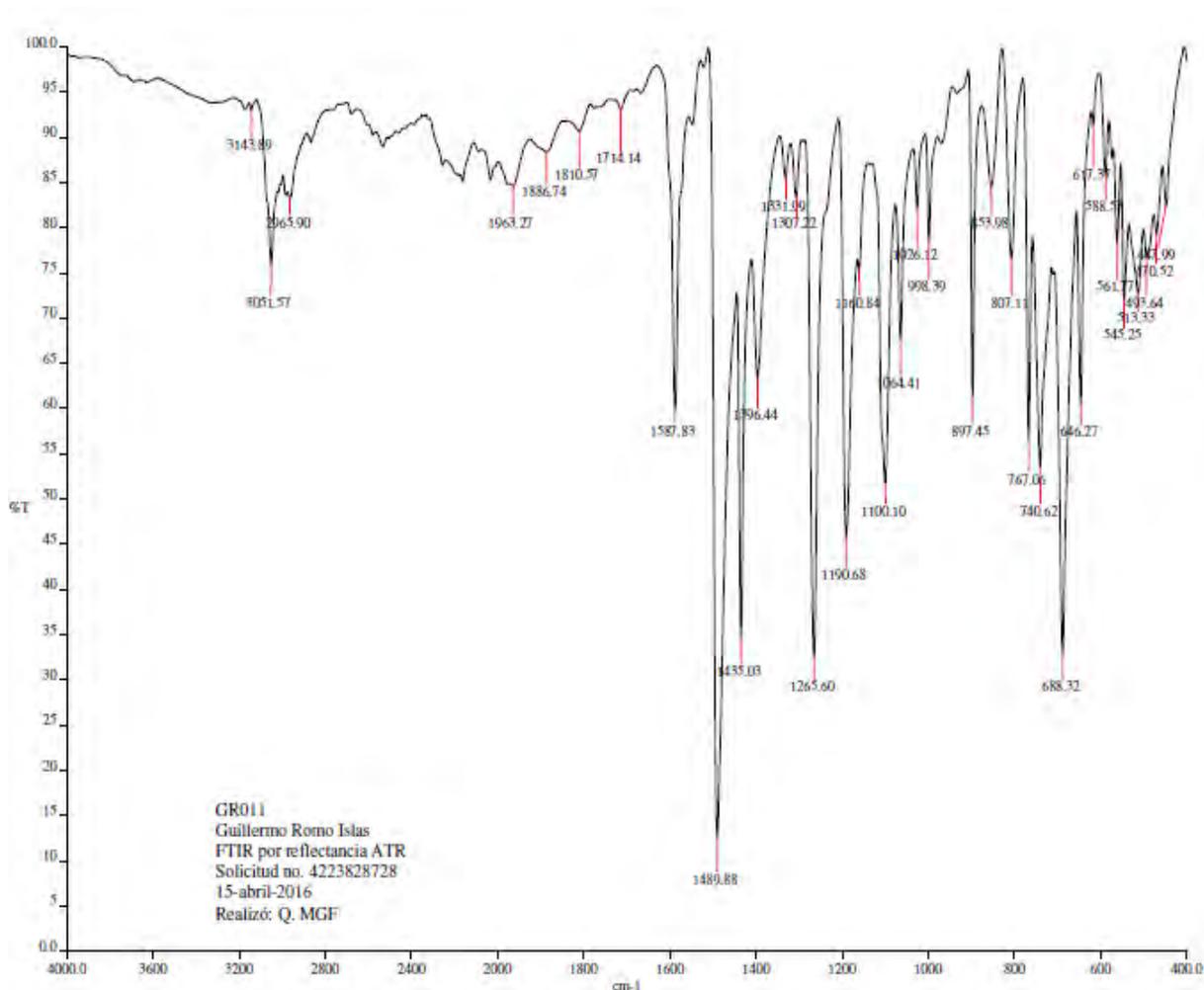


Fig. 36.- Espectro IR del compuesto 7

5.8.4.- RMN.

En el espectro de RMN ^1H muestra la aparición de un multiplete con desplazamiento $\delta=6.59$ el cual corresponde a los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina, presenta además un multiplete con desplazamiento en $\delta=7.62-7.30$ ppm lo cual corresponde a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina además se presenta otro multiplete con un desplazamiento de $\delta=7.18-7.08$ que corresponden a los protones en posición meta (3,5) y orto (6) al átomo de azufre en el ligante tiolado.

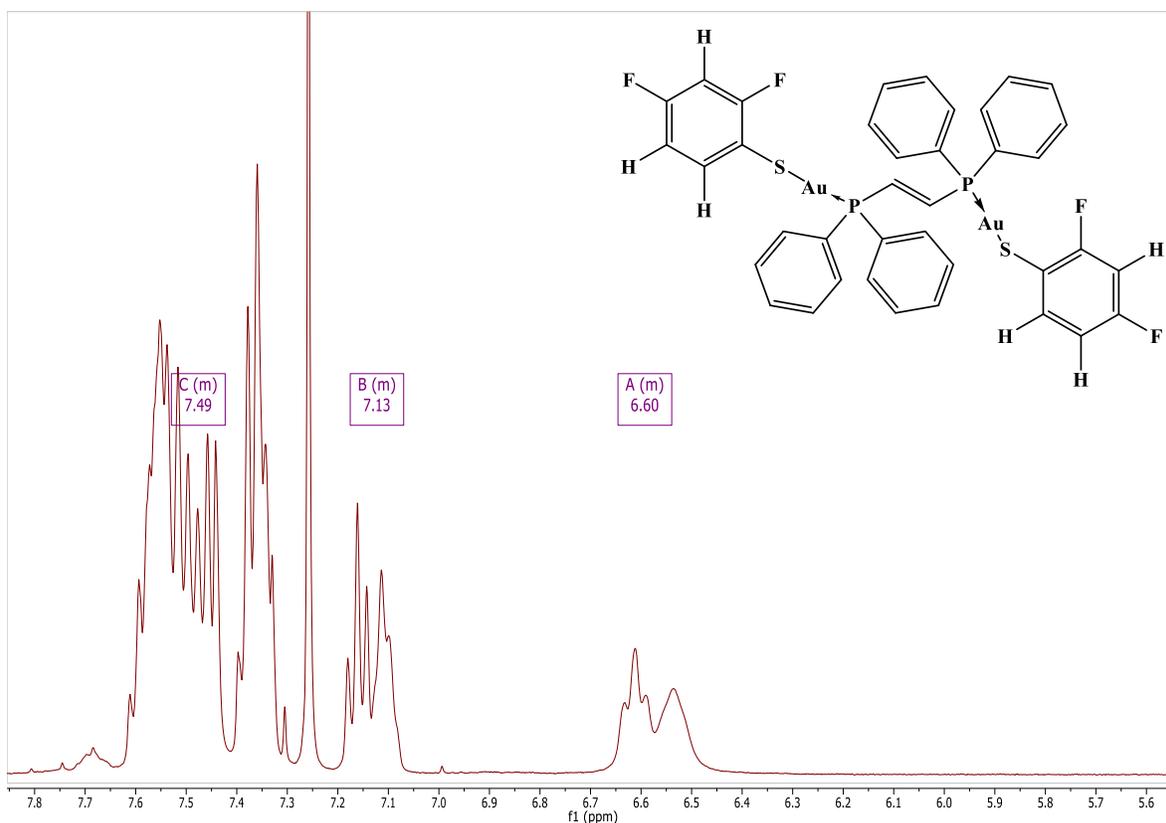


Fig. 37.- Espectro de RMN-H del compuesto 7

5.8.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[M^+]=1277$ m/z con una abundancia del 65% que corresponde al compuesto sintetizado con fórmula molecular de $[Au_3(dppE)((C_6H_3F_2-2,4)S)_2]^+$, se presenta otra señal en 935 m/z y por el valor se le asigna al compuesto que presenta la estructura $[Au_2(dppE)((C_6H_3F_2-2,4)S)]^+$.

5.8.6.- Difracción de Rayos X.

El compuesto 7 presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular $C_{38}H_{28}Au_2F_4P_2S_2$ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula $C_{26}H_{22}Au_2P_2$ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular $C_6H_3F_2S$. En el compuesto el ángulo de enlace en torno al átomo de oro en la molécula presenta una distorsión de la linealidad, dando una medición de 171.39° que puede deberse

a la repulsión electrónica que ofrecen los ligantes. La distancia medida para el enlace P-Au es de 2.257 Å y para el enlace de Au-S es 2.314 Å.

Al igual que los cristales obtenidos de los compuestos anteriores la distancia entre los átomos de oro de la misma molécula al ser de 6.883 Å no pueden considerarse aurofílicas, pero vuelven a presentarse las interacciones intermoleculares entre los núcleos de oro de moléculas vecinas dando así estructuras poliméricas, en este compuesto la distancia entre los núcleos de oro de las moléculas vecinas es de 3.053 Å por lo cual se confirma la presencia de interacciones aurofílicas.

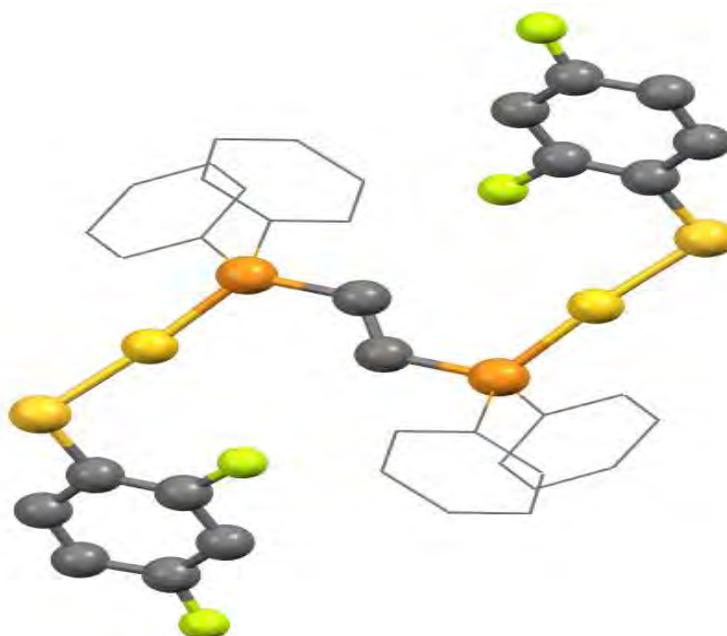


Fig. 38.- Estructura del compuesto 7 obtenida por difracción de rayos X

5.9.- Compuesto 8 $[\text{Au}_2(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2)\text{S})_2]$

Los análisis realizados sobre el compuesto 8 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.9.1.- Análisis Elemental.

Los resultados de análisis elemental tanto para carbono como para azufre indican que el compuesto presenta menos de 2% de error comparado con el calculado teóricamente por lo cual es aceptable

Tabla 10.- Análisis elemental del compuesto 8

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 41.97 | 42.02 | 1.19 |
| Azufre | 5.60 | 5.57 | 0.53 |

5.9.2.- Espectros de UV.

El compuesto 8 presenta una absorción máxima en solución de 232.77 nm.

5.9.3.- IR.

El compuesto 8 presenta en el espectro de IR una banda en 3054.34 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1308.73 cm^{-1} para el CF_3 así como la banda en 845.97 cm^{-1} que pertenece al enlace C=C del puente de la fosfina en posición trans, además de una banda en 1588.16 cm^{-1} la cual corresponde al enlace C-C en el anillo aromático.

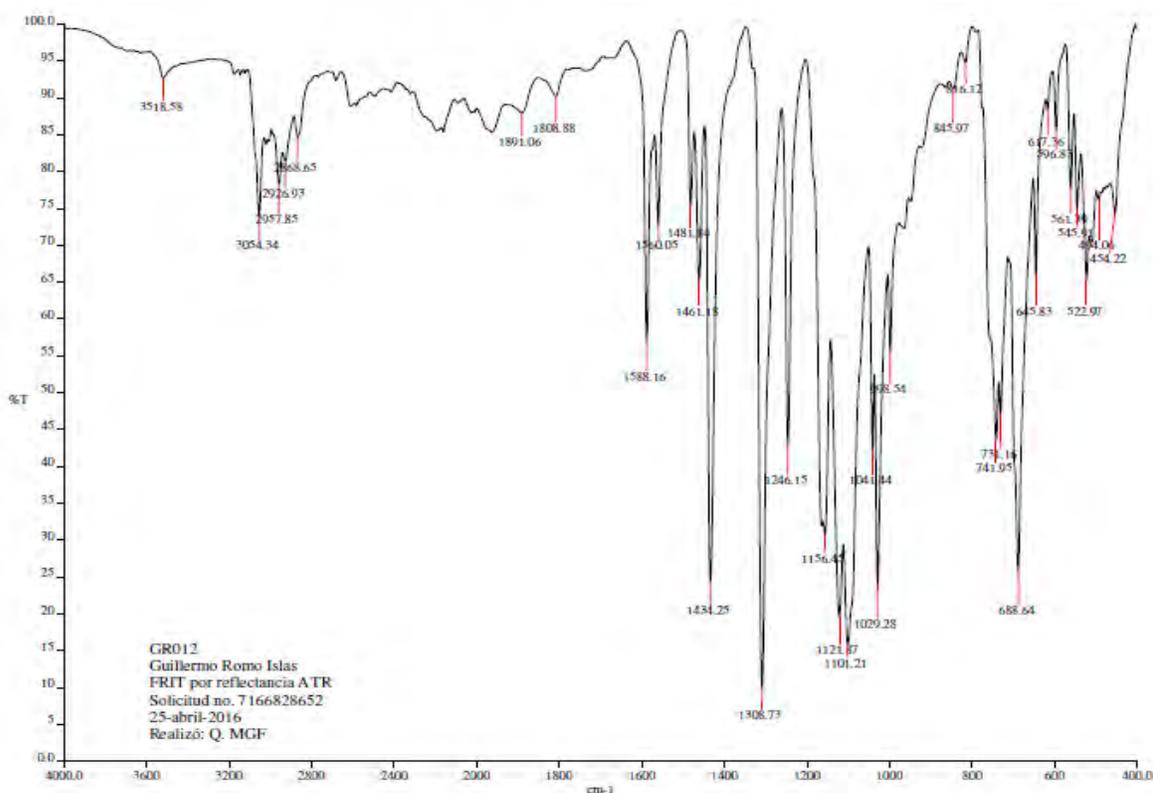


Fig. 39- Espectro IR del compuesto 8

5.9.4.- RMN.

En el espectro de RMN ^1H en CDCl_3 la señal correspondiente a los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina podría corresponder a la meseta cercana a los hidrógenos aromáticos $\delta=6.99$ ppm, presenta un multiplete con desplazamiento en $\delta=7.60-7.28$ ppm lo cual corresponde a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina además se presenta otro multiplete con un desplazamiento de $\delta=7.20-7.10$ que corresponden a los protones en posición meta (3,5), orto (6) y para (4) al átomo de azufre en el ligante tiolado.

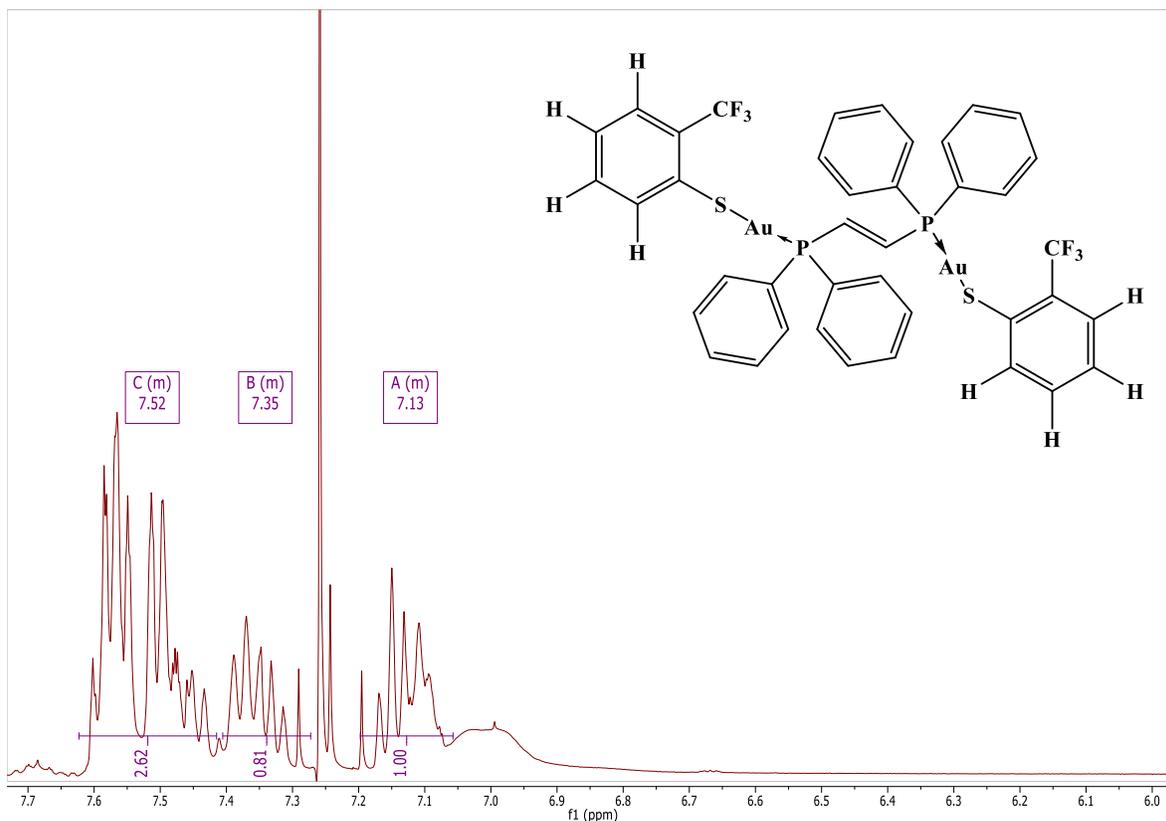


Fig. 40.- Espectro de RMN-H del compuesto 8

5.9.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[\text{M}^+]=1341$ m/z con una abundancia del 90% que corresponde al compuesto sintetizado con fórmula molecular de $[\text{Au}_3(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)\text{S})_2]^+$, se presenta otra señal en 967 m/z que corresponde al pico base del compuesto y por el valor se le asigna al compuesto que presenta la estructura $[\text{Au}_2(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)-4)\text{S})]^+$.

5.9.6.- Difracción de Rayos X.

El compuesto 8 presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular $C_{40}H_{30}Au_2F_6P_2S_2$ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula $C_{26}H_{22}Au_2P_2$ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular $C_7H_4F_3S$. En el compuesto el ángulo de enlace en torno al átomo de oro en la molécula presenta una distorsión de la linealidad, dando una medición de 170.63° que puede deberse a la repulsión electrónica que ofrecen los ligantes. La distancia medida para el enlace P-Au es de 2.257 \AA y para el enlace de Au-S es 2.308 \AA .

Al igual que los cristales obtenidos de los compuestos anteriores la distancia entre los átomos de oro de la misma molécula al ser de 6.733 \AA no pueden considerarse aurofílicas, pero vuelven a presentarse las interacciones intermoleculares entre los núcleos de oro de moléculas vecinas dando así estructuras poliméricas, en este compuesto la distancia entre los núcleos de oro de las moléculas vecinas es de 3.025 \AA por lo cual se confirma la presencia de interacciones aurofílicas.

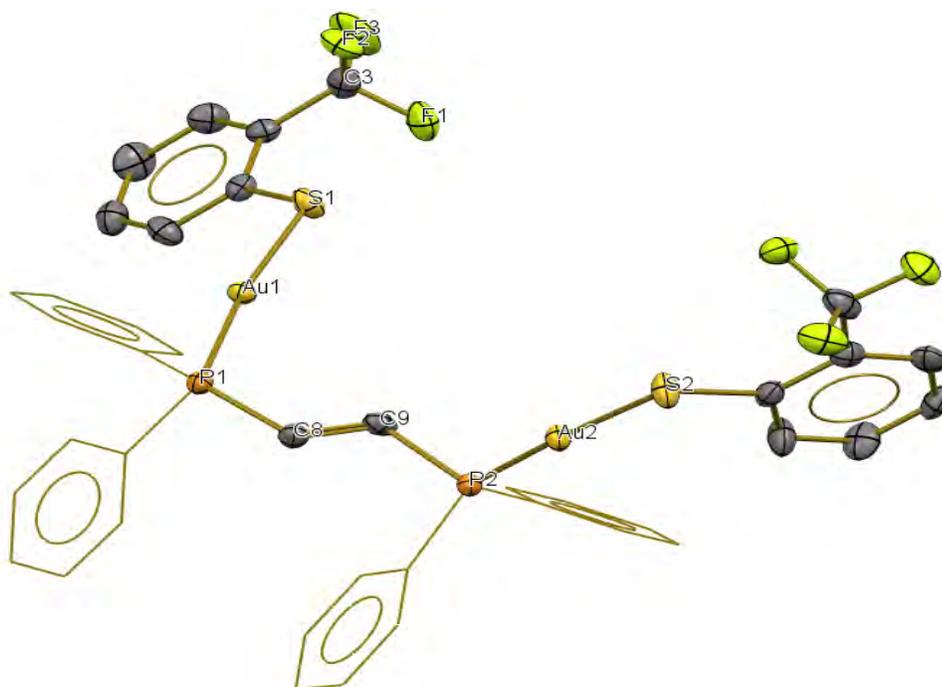


Fig.41.- Estructura del compuesto 8 obtenida por difracción de rayos X

5.10.- Compuesto 9 [Au₂(dppE)((C₆H₄F-2)S)₂]

Los análisis realizados sobre el compuesto 9 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.10.1.- Análisis Elemental.

Los datos obtenidos presentan un error importante del 4% en el porcentaje de carbono, el aumento del % de azufre es causado por los átomos de flúor.

Tabla 11.- Análisis elemental del compuesto 9

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 43.69 | 45.5 | 4.14 |
| Azufre | 6.14 | 5.56 | 10.43 |

5.10.2.- Espectros de UV.

En estado sólido el compuesto 9 presenta una absorción máxima en 310 nm, y en solución de 232.42, y presenta una emisión máxima en 520 nm.

5.10.3.- IR.

El compuesto 9 presenta en el espectro de IR una banda en 3052.73 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1435.31 cm⁻¹ para el enlace C-F así como una serie de bandas de 818.31- 966.59 cm⁻¹ que pertenecen al enlace C=C del puente de la fosfina en posición trans, además de una banda en 1562.02 cm⁻¹ la cual corresponde al enlace C-C en el anillo aromático.

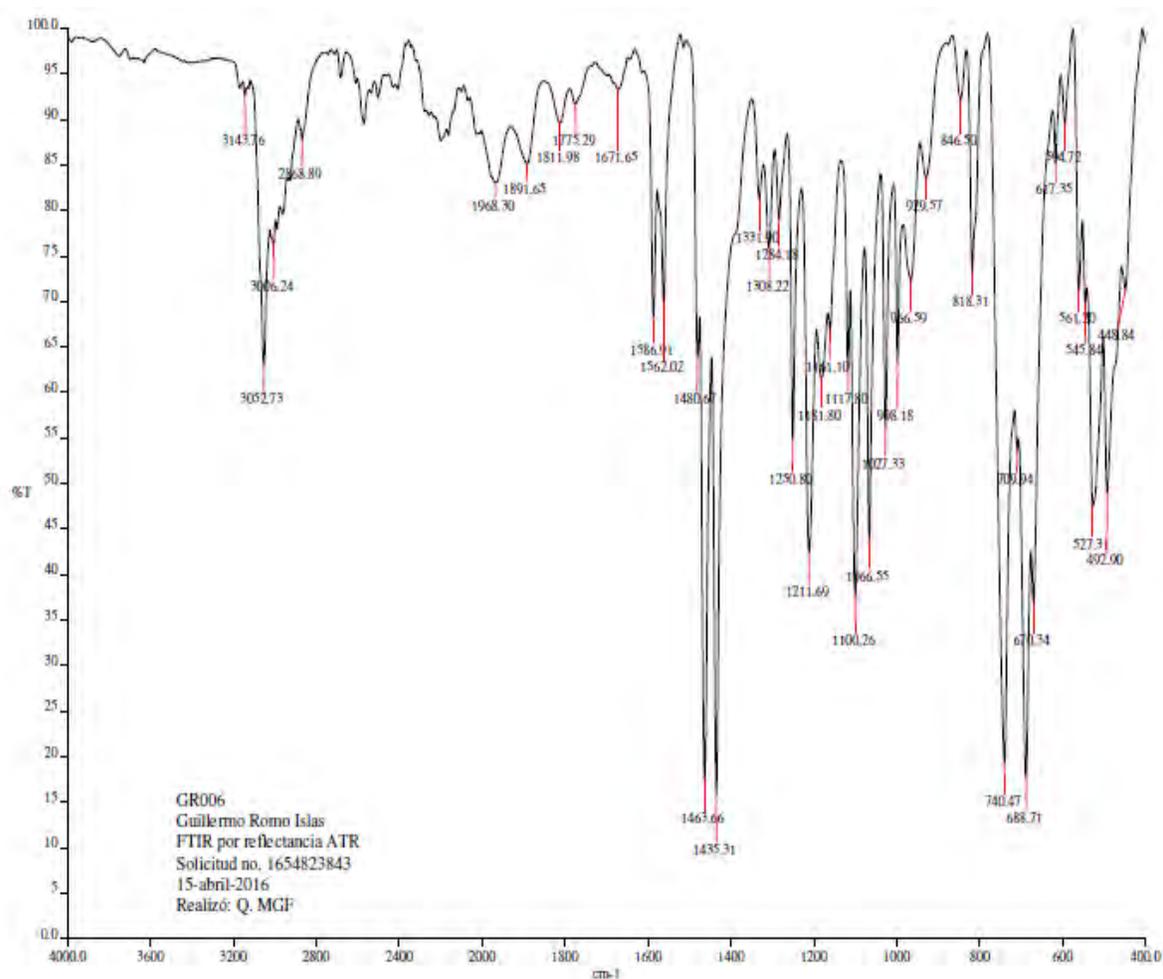


Fig. 42.- Espectro IR del compuesto 9

5.10.4.- RMN.

En el espectro de RMN ¹H se muestra la aparición de un multiplete con desplazamiento $\delta=6.85$ que corresponden a los protones en posición meta (3,5), orto (6) y para (4) al átomo de azufre en el ligante tiolado presenta otro multiplete con desplazamiento en $\delta=7.64-7.31$ ppm lo cual corresponde a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina, además se presenta otro multiplete con un desplazamiento de $\delta=7.19-7.09$, podrían tratarse de los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina.

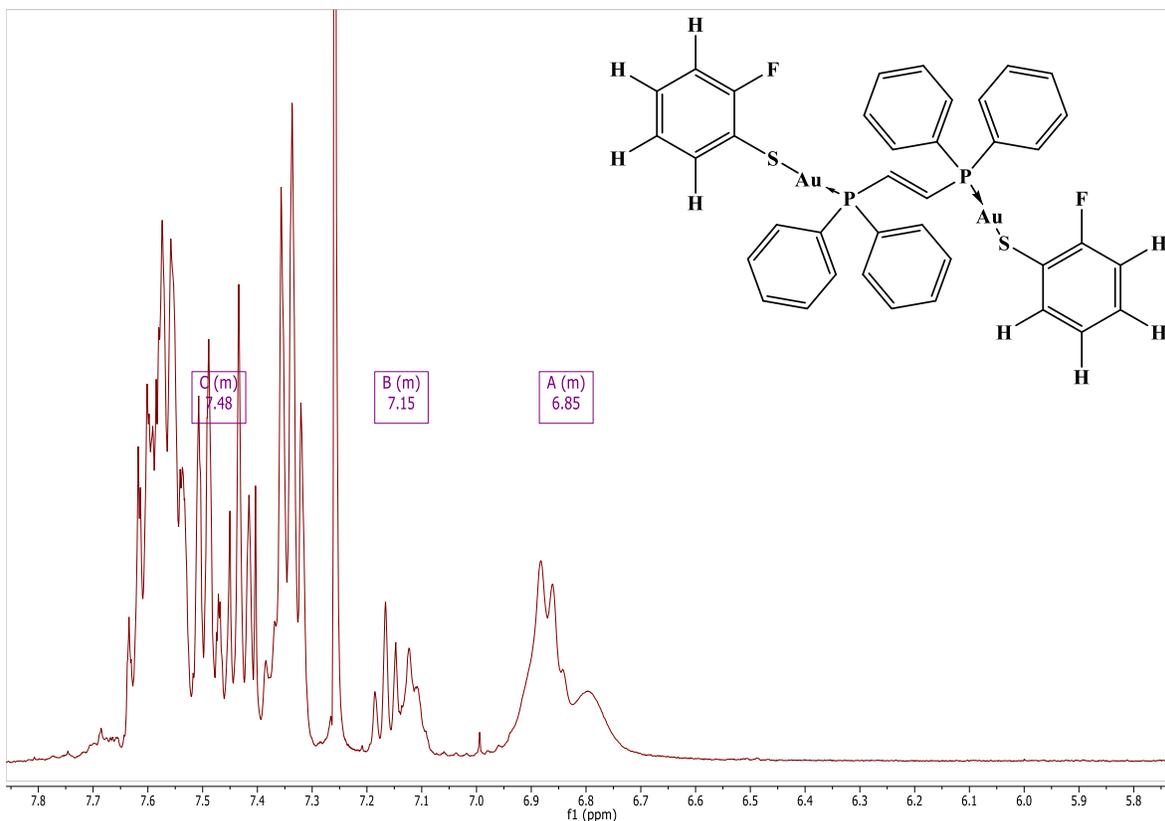


Fig. 43.- Espectro de RMN-H del compuesto 9

5.10.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[M^+]=1241$ m/z que corresponde al compuesto sintetizado que contiene además un núcleo adicional de oro teniendo una fórmula molecular de $[Au_3(dppE)((C_6H_4F-2)S)_2]^+$, además de que presenta otra señal en 917 m/z que presenta la estructura $[Au_2(dppE)((C_6H_4F-2)S)]^+$.

5.11.- Compuesto 10 $[Au_2(dppE)((C_6H_4F-3)S)_2]$

Los análisis realizados sobre el compuesto 10 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.11.1.- Análisis Elemental.

Se observa que los resultados presentan una gran variación entre los datos calculados contra los datos obtenidos experimentalmente, los errores entre ambos se deben al equipo y a su calibración.

Tabla 12.- Análisis elemental del compuesto 10

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 43.69 | 37.48 | 16.56 |
| Azufre | 6.14 | 5.1 | 20.39 |

5.11.2.- Espectros de UV.

El compuesto 10 presenta una absorción máxima en solución de 231.99 nm y presenta una emisión máxima en 511 nm.

5.11.3.- IR.

El compuesto 10 presenta en el espectro de IR una banda en 3052.57 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1463.12 cm^{-1} para el enlace C-F así como una banda en 862.64 cm^{-1} que pertenece al enlace C=C del puente de la fosfina en posición trans, además de una banda en 1591.44 cm^{-1} la cual corresponde al enlace C-C en el anillo aromático.

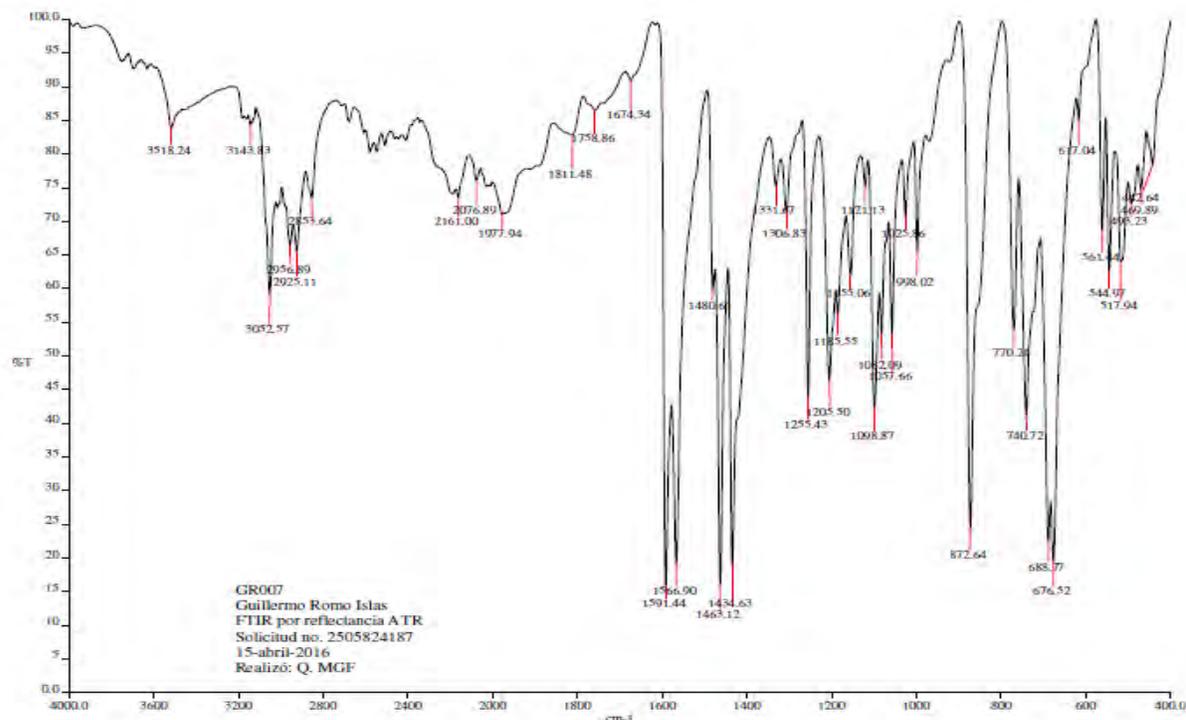


Fig. 44.- Espectro de IR del compuesto 10

5.11.4.- RMN.

En el espectro de RMN ^1H muestra la aparición de un pseudocuatruplete con desplazamiento $\delta=6.67$ ppm ($J=8.44$ Hz) que integra para 1 H y podría tratarse del protón orto(2) al átomo de azufre, presenta otro multiplete con desplazamiento en $\delta=7.63-7.41$ ppm que integra para 10 H lo cual corresponde a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina además se presenta un pseudocuatruplete con un desplazamiento en $\delta=6.98$ ppm ($J=7.49$ Hz) el cual corresponde a los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina y un multiplete con $\delta=7.35$ ppm ($J=8.39$ Hz) que corresponden a los protones en posición meta (5), orto (6) y para (4) al átomo de azufre en el ligante tiolado.

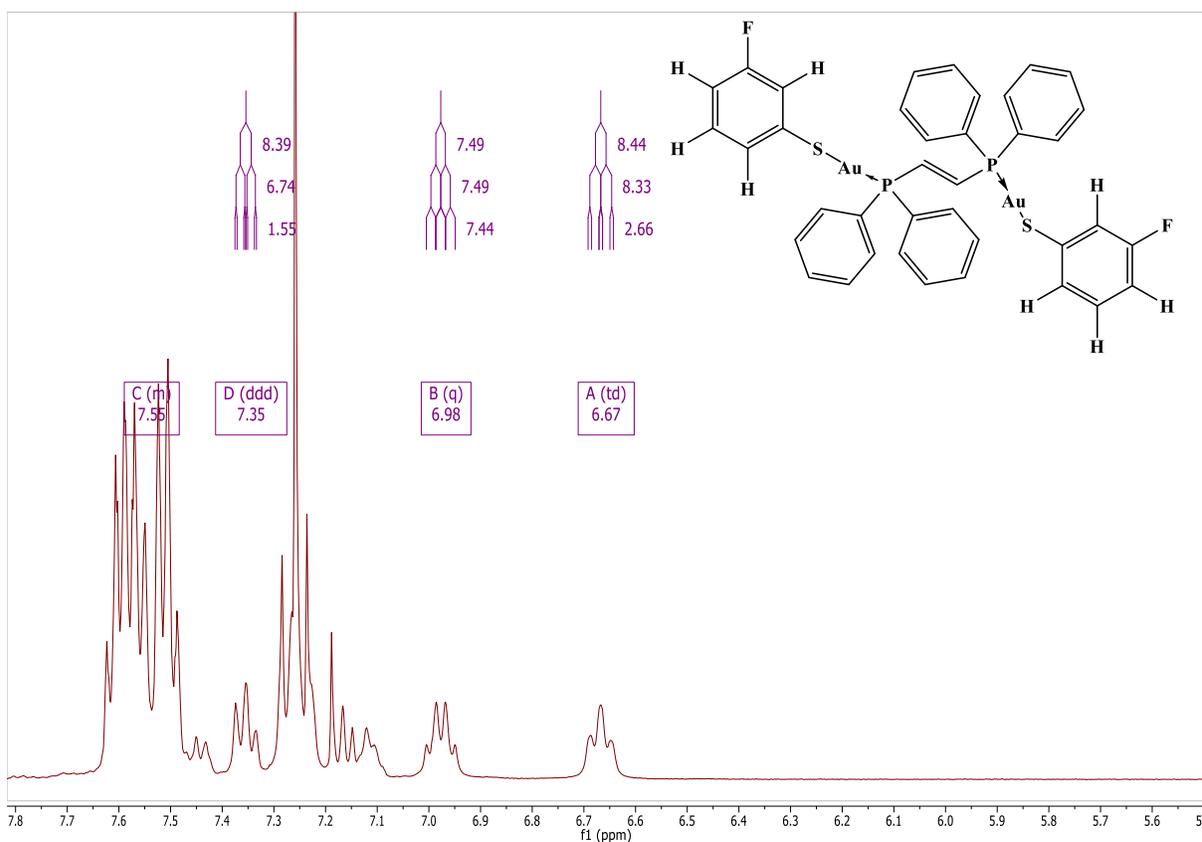


Fig. 45.- RMN-H del compuesto 10

5.11.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[\text{M}^+]= 1241$ m/z con una abundancia del 30% que corresponde al compuesto sintetizado con fórmula molecular de $[\text{Au}_3(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3)\text{S})_2]^+$, se presenta otra señal en 917

m/z y por el valor se le asigna al compuesto que presenta la estructura $[\text{Au}_2(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3)\text{S})]^+$.

5.12.- Compuesto 11 $[\text{Au}_2(\text{dppE})((\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4)\text{S})_2]$

Los análisis realizados sobre el compuesto 11 muestran que se llevó a cabo la isomerización del compuesto observándose una geometría trans en el etileno.

5.12.1.- Análisis Elemental.

Se observa que los resultados presentan una gran variación entre los datos calculados contra los datos obtenidos experimentalmente, los errores entre ambos se deben al equipo y a su calibración.

Tabla 13.- Análisis elemental del compuesto 11

| Elemento | % Teórico | % Experimental | % Error |
|----------|-----------|----------------|---------|
| Carbono | 43.69 | 47.27 | 8.19 |
| Azufre | 6.14 | 4.77 | 28.72 |

5.12.2.- Espectros de UV.

El compuesto 11 presenta una absorción máxima en solución de 232.85.

5.12.3.- IR.

El compuesto 11 presenta en el espectro de IR una banda en 3051.07 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C-H de los grupos fenilo de la molécula, una banda en 1479.50 cm^{-1} para el enlace C-F así como una banda en 821.93 cm^{-1} que pertenece al enlace C=C del puente de la fosfina en posición trans, además de una banda en 1583.12 cm^{-1} la cual corresponde al enlace C-C en el anillo aromático.

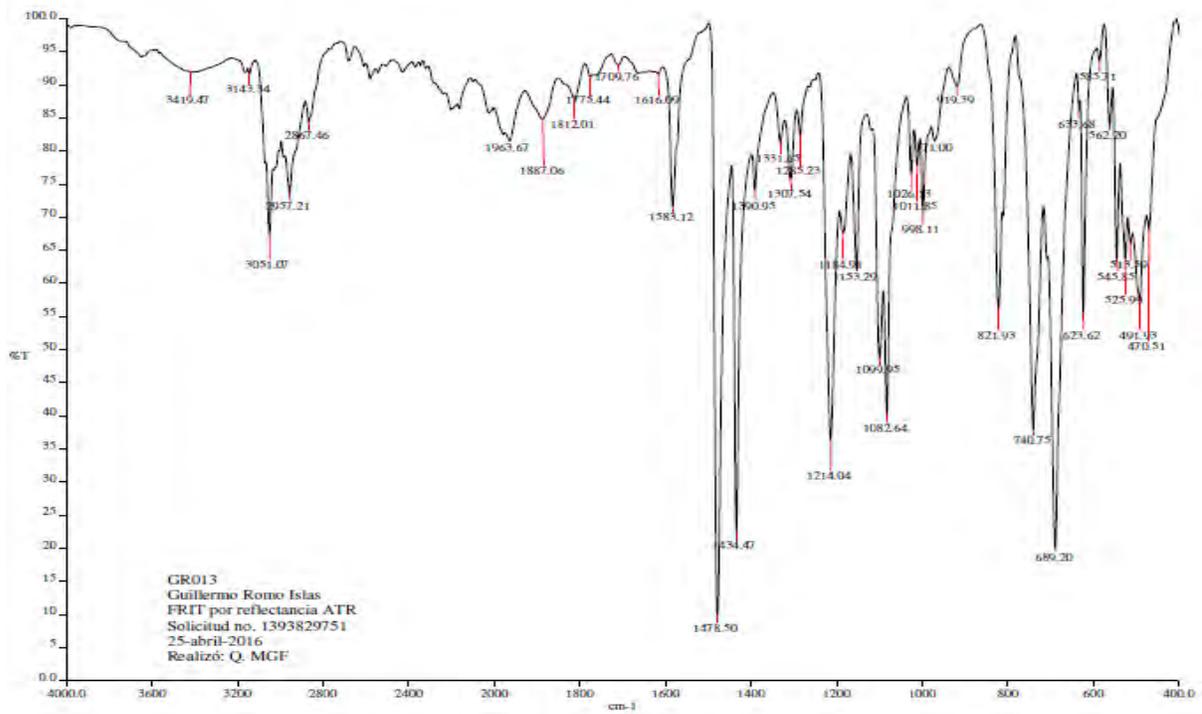


Fig. 46.- Espectro IR del compuesto 11

5.12.4.- RMN.

En el espectro de RMN ^1H muestra la aparición de un singulete con desplazamiento $\delta=6.62$ ppm meta (5,3) y orto (6,2) al átomo de azufre en el ligante tiolado, presenta un multiplete con desplazamiento en $\delta=7.63-7.10$ ppm los cuales corresponden a los protones de los sustituyentes fenilos de la fosfina además de los protones correspondientes a los hidrógenos equivalentes del etileno de la fosfina.

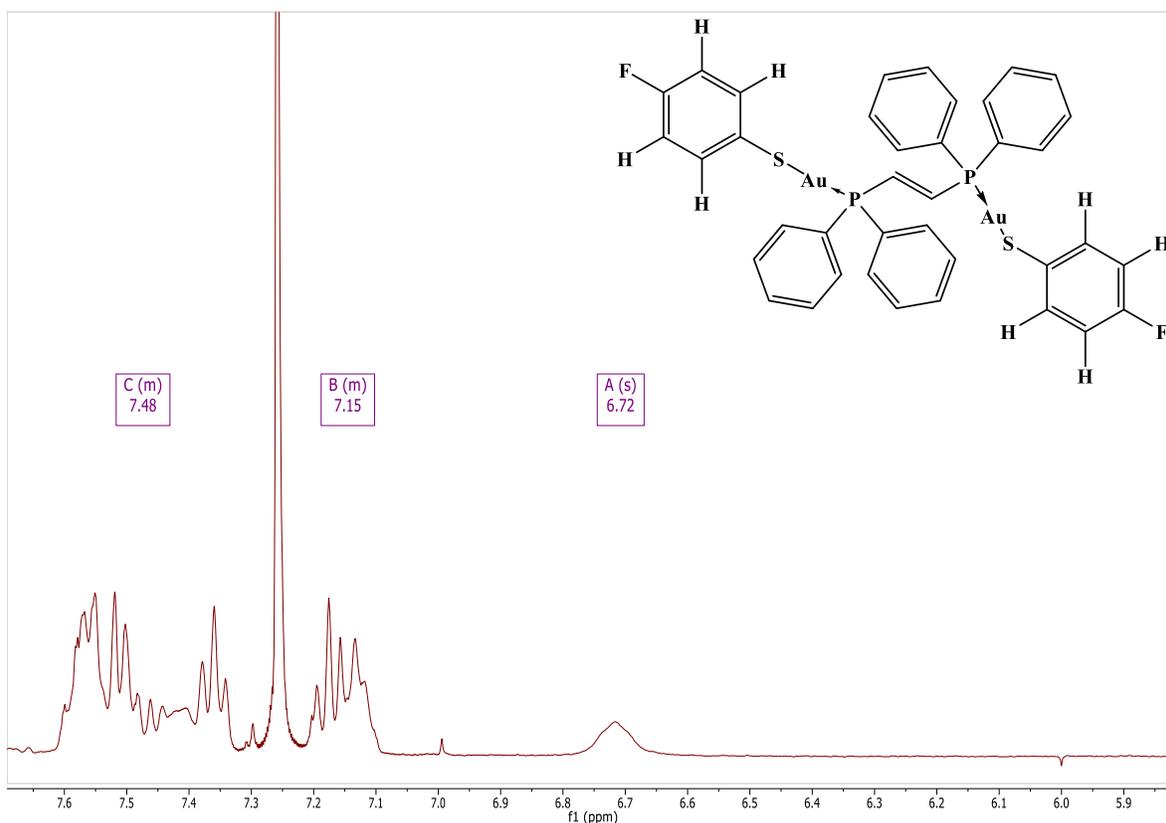


Fig. 47.- Espectro de RMN-H del compuesto 11

5.12.5.- Espectrometría de masas.

En el espectro de masas del compuesto presenta un ion molecular en $[M^+] = 1241$ m/z con una abundancia del 30% que corresponde al compuesto sintetizado con fórmula molecular de $[Au_3(dppE)((C_6H_4F-4)S)_2]^+$, se presenta otra señal en 917 m/z y por el valor se le asigna al compuesto que presenta la estructura $[Au_2(dppE)((C_6H_4F-4)S)]^+$.

5.12.6.- Difracción de Rayos X.

El compuesto 11 presenta una unidad asimétrica con una fórmula molecular $C_{38}H_{30}Au_2F_2P_2S_2$ que cristaliza en una celda con un sistema cristalino triclinico. En este compuesto el núcleo metálico de oro se encuentra coordinado a dos ligantes, el ligante # 1 corresponde a la fosfina dppE con una fórmula $C_{26}H_{22}Au_2P_2$ y el ligante # 2 corresponde al tiolato fluorado con fórmula molecular C_6H_4FS . En el compuesto el ángulo de enlace en torno al átomo de oro en la molécula presenta

una distorsión de la linealidad con un ángulo de 171.17° . La distancia medida para el enlace P-Au es de 2.254 \AA y para el enlace de Au-S es 2.313 \AA .

Al igual que los cristales obtenidos de los compuestos anteriores la distancia entre los átomos de oro de la misma molécula al ser de 7.434 \AA no pueden considerarse aurofílicas, pero vuelven a presentarse las interacciones intermoleculares entre los núcleos de oro de moléculas vecinas dando así estructuras poliméricas, en este compuesto la distancia entre los núcleos de oro de las moléculas vecinas es de 3.083 \AA por lo cual se confirma la presencia de interacciones aurofílicas.

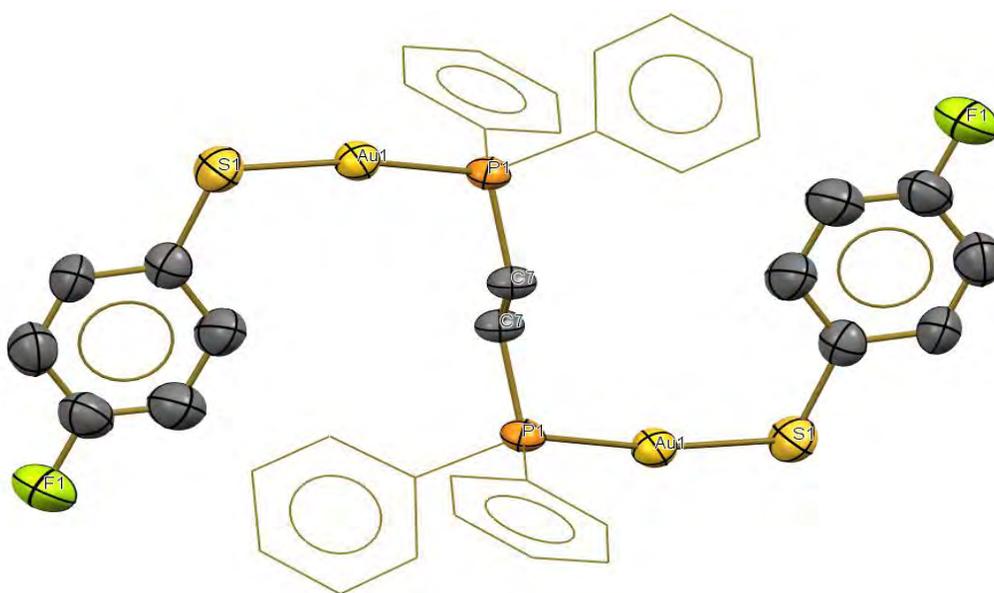


Fig.48.- Estructura del compuesto 11 obtenida por difracción de rayos X

5.13.- Resultados de los cristales obtenidos

Los resultados de los cristales obtenidos por difracción de rayos X de monocristal se encuentran agrupados en la siguiente tabla.

Tabla 14.- Resultados de los compuestos obtenidos por difracción de rayos X

| Compuesto | d P-Au (\AA) | d Au-S (\AA) | d Au ₁ -Au ₂ (\AA) | \angle P-Au-S ($^\circ$) |
|-----------|-------------------------|-------------------------|---|------------------------------|
| 1 | 2.244 | 2.301 | 3.112 | 175.96 |
| 2 | 2.253 | 2.295 | 3.075 | 174.77 |

| | | | | |
|----|-------|-------|-------|--------|
| 5 | 2.261 | 2.308 | 3.127 | 172.14 |
| 6 | 2.269 | 2.301 | 3.082 | 173.98 |
| 7 | 2.257 | 2.314 | 3.053 | 171.39 |
| 8 | 2.257 | 2.308 | 3.025 | 170.63 |
| 11 | 2.254 | 2.313 | 3.083 | 171.17 |

En estos compuestos se observa que existe influencia trans del ligante tiolato sobre el enlace P-Au; la distancia P-Au disminuye al aumentar la cantidad de átomos de flúor en el anillo aromático del tiolato, aumenta en los compuestos con los tiolatos difluorados y vuelve a disminuir cuando se presentan los compuestos monofluorados y para el ligante tiolato que contiene el $-CF_3$ en posición 2 respecto al átomo de azufre.

Una de las posibles explicaciones del porqué no es posible encontrar una tendencia lineal en los resultados es debido a que al estar más fluorado el anillo este retira más densidad electrónica del enlace C-S haciendo que el átomo de oro le de densidad al átomo de azufre por retrodonación, por efecto inductivo al retirar densidad electrónica del átomo de oro para dar la retrodonación al azufre el enlace P-Au se acorta debido a que el fósforo busca compensar la falta de densidad electrónica acercando sus electrones al átomo de oro. Cuando el ligante tiolato tiene dos átomos de flúor se puede hablar que se encuentra en un punto medio puesto que tanto el átomo de azufre y el átomo de fósforo enlazado al átomo de oro pueden recibir retrodonación de este y por lo tanto las distancias se mantienen similares, por último cuando se encuentra el anillo monofluorado o que contiene solamente un $-CF_3$ no se genera un cambio drástico en la densidad electrónica del ligante tiolato por lo cual el enlace Au-S mantiene su tamaño y densidad electrónica y por lo tanto la retrodonación del átomo de oro se enfoca solamente al átomo de fósforo, probablemente alojándose en los orbitales de antienlace de la molécula los cuales se ha propuesto que tienen contribución del orbital π^* lo cual puede ayudar a explicar la isomerización de los compuestos y se explica a continuación.

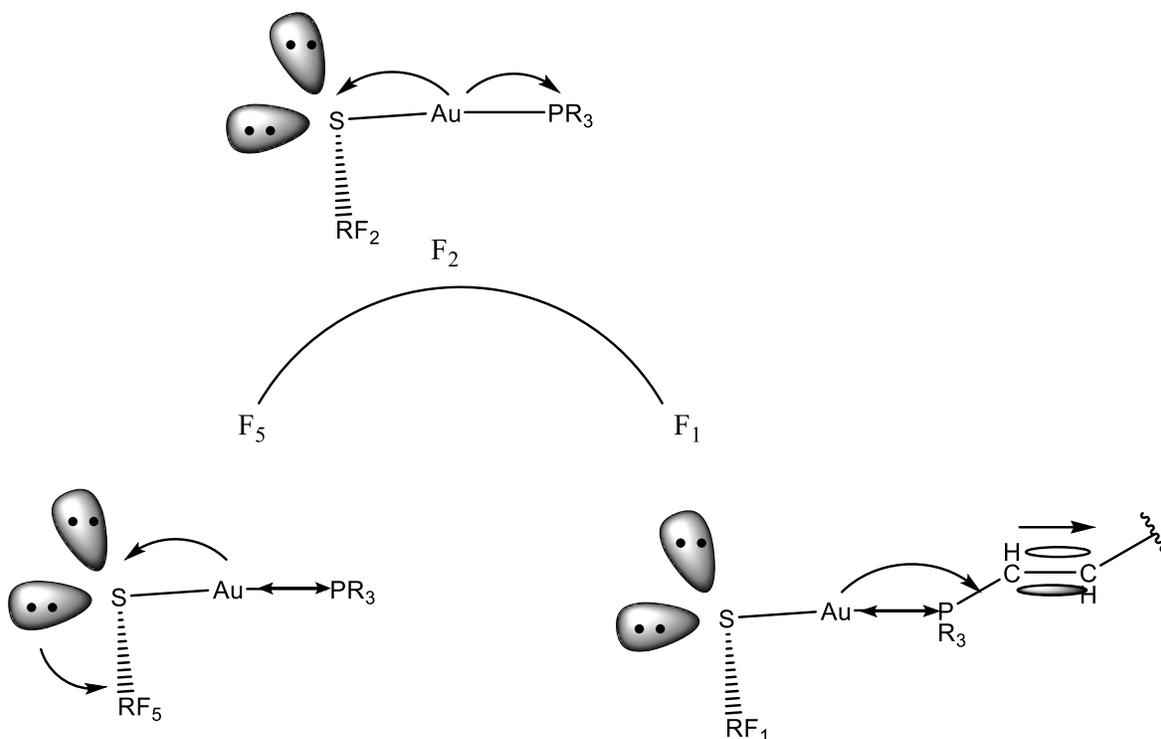


Fig. 49.- Efectos electrónicos de las moléculas

Se ha encontrado también que todos los compuestos muestran interacciones aurofílicas intermoleculares y que éstas mismas le dan la posibilidad tanto de formar estructuras diméricas como poliméricas. En cuanto al ángulo de enlace P-Au-S mientras mayor este distribuido el momento dipolar más lineal es el enlace.

5.14.- Estudio de la Isomerización

Como se mencionó anteriormente se encontró que el compuesto [Au₂Cl₂dppE] presentaba isomerización fotoquímica debido a la radiación por lo cual se decidió realizar la síntesis del precursor en condiciones de completa oscuridad siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se obtuvo un producto el cuál fue enviado a IR y análisis de difracción de rayos X y se obtuvieron resultados similares a los del compuesto sintetizado anteriormente.

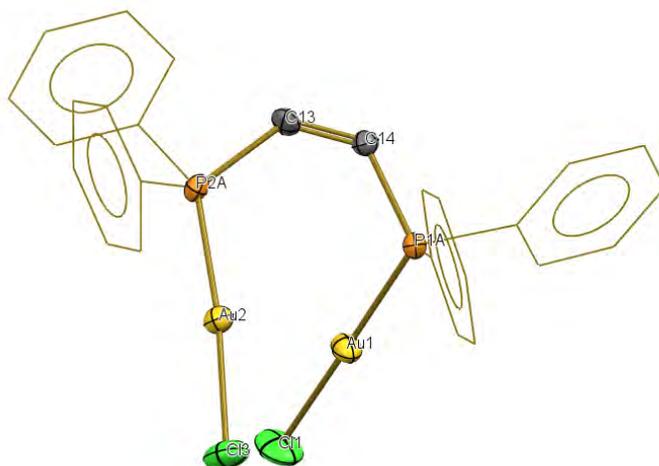


Fig. 50.- Estructura del compuesto $[Au_2Cl_2dppE]$ obtenida por difracción de rayos X

Tomando este compuesto y cuidando de resguardarlo de la luz se realizó la síntesis de los compuestos 2, 3 y 4 siguiendo el mismo procedimiento de preparación descrito anteriormente pero ahora procurando que los productos no fueran expuestos a la luz en ningún momento para evitar la isomerización, una vez sintetizados se enviaron a análisis de IR y se obtuvo un monocristal del compuesto 2 que fue enviado a difracción de rayos X obteniendo los siguientes resultados.

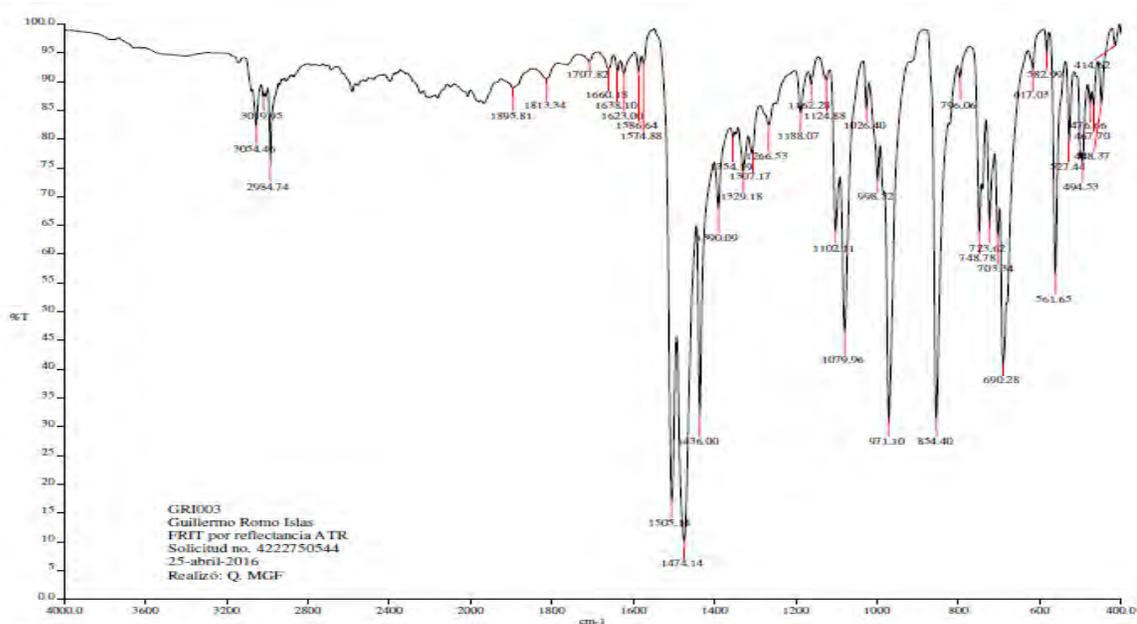


Fig. 51.- Espectro de IR del compuesto 2 sin ser expuesto a la luz

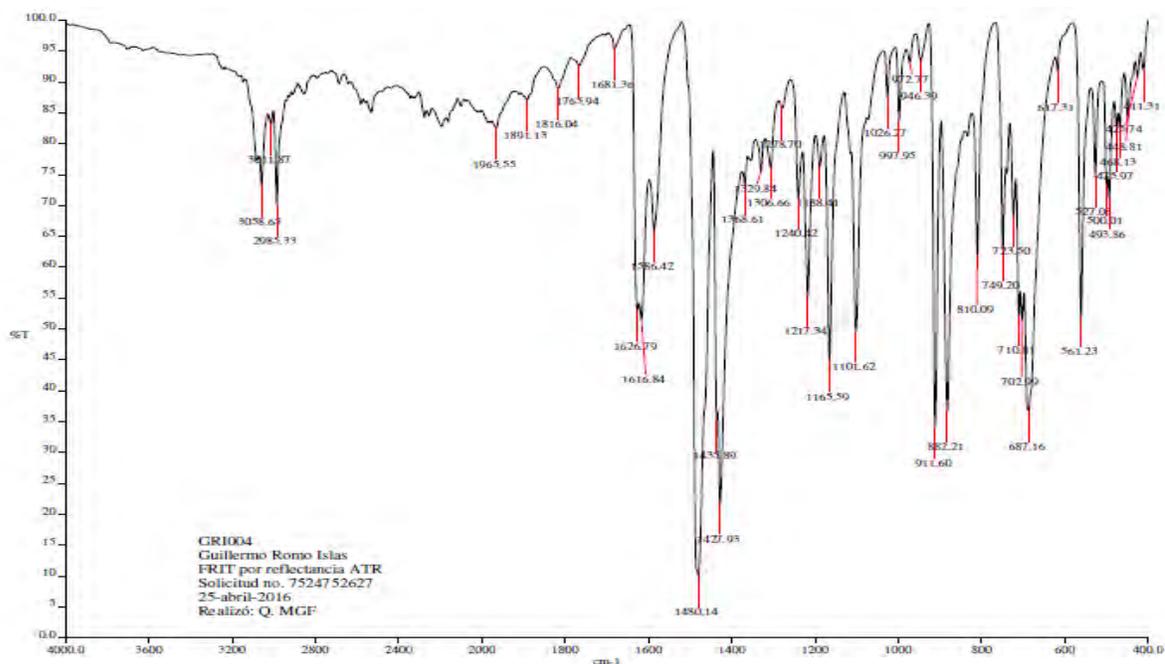


Fig. 52.- Espectro de IR del compuesto 3 sin ser expuesto a la luz

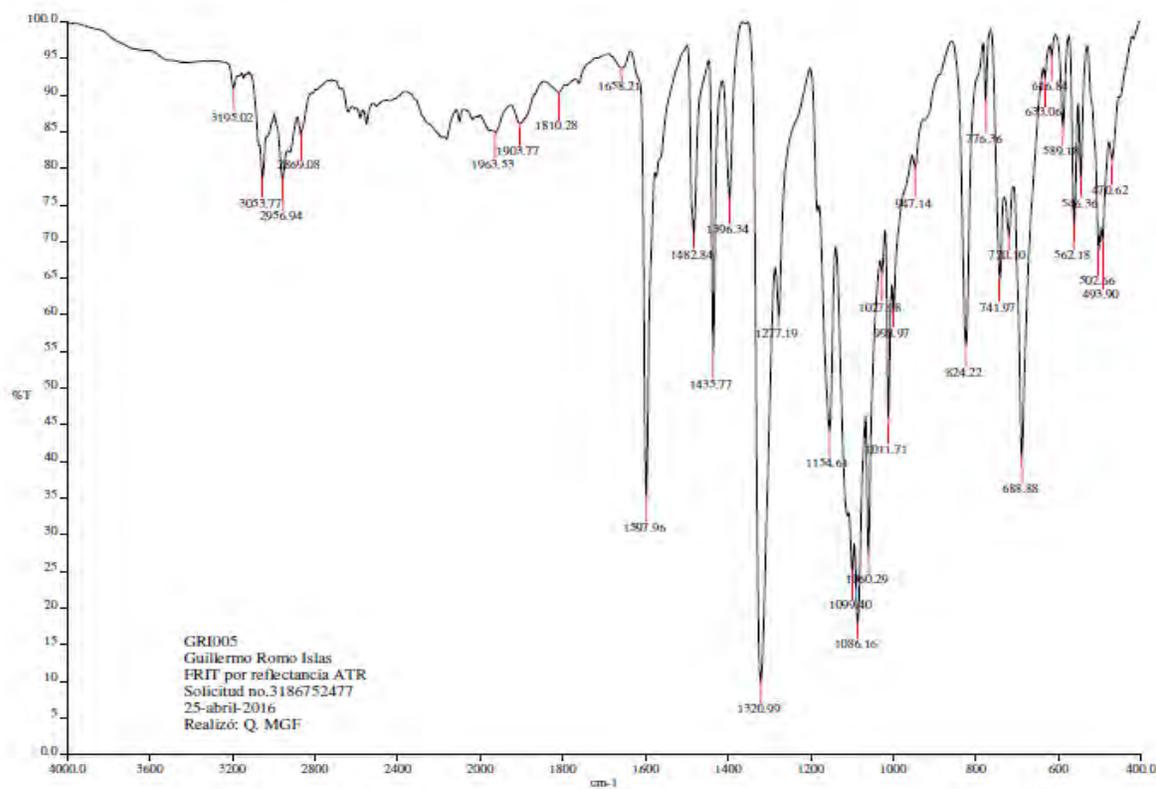


Fig. 53.- Espectro de IR del compuesto 4 sin ser expuesto a la luz

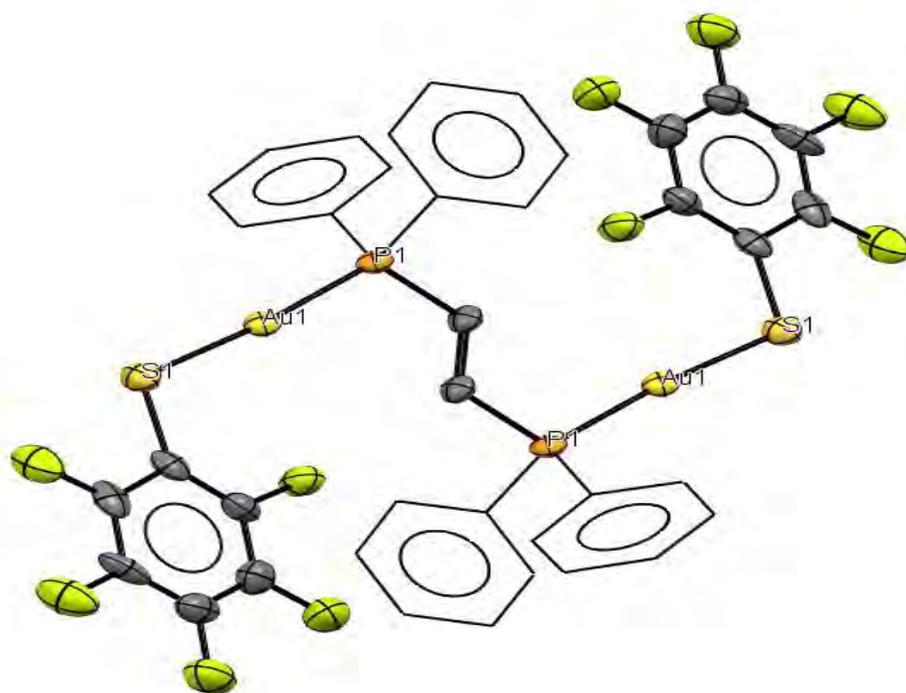


Fig. 54- Estructura del compuesto 3 sin ser expuesto a la luz obtenida por difracción de rayos X

Como se puede observar en los resultados de IR de estos compuestos se observa que presentan muchas similitudes con los espectros de los compuestos sintetizados anteriormente así como con el cristal del compuesto 3 a pesar de que no fue expuesto a la luz solar presentan isomerización, por lo cual una posible explicación es que el isómero trans sea más estable energéticamente hablando por tener menor impedimento estérico además de que se plantea la posibilidad de que sea el ligante el cual ocasione la isomerización ya que al igual que en el caso de las distancias de enlace discutidas anteriormente si tomamos en cuenta que el átomo de fósforo esta deficiente en electrones debido al efecto inductivo o a que carece de retrodonación del átomo de oro por consecuencia del ligante tiolato es posible que para compensar su carencia de electrones el átomo de fósforo “jale” densidad electrónica del enlace pi del etileno al que está unido y al hacer esto disminuya el orden de enlace del etileno y que se produzca la isomerización.

Otro posible punto para que esto ocurra es que debido a la misma aurofilia de la molécula, ya que en el compuesto el impedimento estérico sería muy grande y no

podrían acercarse los átomos de oro lo suficiente para que esta se produzca, el argumento de esto se debe a que estudios computacionales realizados sobre el compuesto $[Au_2Cl_2dppE]$ han encontrado que la isomerización cis-trans requiere menos de 10 kJ/mol para que se lleve a cabo, y si tomamos en cuenta que las interacciones aurofílicas aportan aproximadamente 30 kJ/mol a la molécula entonces podemos proponer que es mejor, energéticamente hablando, que se realice la isomerización y generar interacciones aurofílicas que conservar la isomería inicial.

6.- Conclusiones

La síntesis de la familia de compuestos con la fórmula $[\text{Au}_2(\text{dppE})(\text{tiolato})_2]$ se realiza con la metodología descrita dando rendimientos que varían entre el 50-85%.

Los compuestos sintetizados presentan isomerización en el enlace del etileno puente dando como productos siempre el isómero trans debido al efecto electrónico de retrodonación o inductivo del átomo de oro, causado por los ligantes tiolato, sobre la fosfina dando lugar a un cambio electrónico en esta y disminuyendo el orden del enlace C=C en el etileno y dando lugar a la isomerización.

Todos los compuestos preparados presentan interacciones aurofílicas intermoleculares (con distancias Au-Au que van de 3.025 a 3.127 Å) debido a la isomerización de la fosfina, formando dímeros o polímeros por efecto de dichas interacciones.

En las distancias del enlace P-Au se observa que presentan mínimos cuando los ligantes tiolato se encuentran mono y perfluorados y un máximo cuando se encuentran difluorados, esto es causado por dos efectos electrónicos, la retrodonación del átomo de oro sobre el átomo de fósforo cuando se presentan ligantes tiolato monofluorados y el efecto inductivo del átomo de oro cuando se presentan ligantes tiolato perfluorados.

Anexo

Datos Cristalográficos de los compuestos

Compuesto 1:

Table 1. Crystal data and structure refinement for gr008b.

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code | shelx |
| Empirical formula | C40 H22 Au2 F14 P2 S2 |
| Formula weight | 1288.57 |
| Temperature | 130(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | P -1 |
| Unit cell dimensions | a = 14.3562(7) Å a = 109.199(5)°. b = 16.4235(10) Å b = 105.398(5)°. c = 20.1583(12) Å g = 96.039(4)°. |
| Volume | 4229.6(4) Å ³ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 2.024 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 7.195 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2432 |
| Crystal size | 0.280 x 0.210 x 0.040 mm ³ |
| Theta range for data collection | 3.490 to 29.652°. |
| Index ranges | -18<=h<=18, -21<=k<=21, -25<=l<=25 |
| Reflections collected | 47282 |
| Independent reflections | 20296 [R(int) = 0.0661] |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.7 % |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 20296 / 0 / 1033 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.976 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0625, wR2 = 0.1469 |

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

Compuesto 2:

Table 1. Crystal data and structure refinement for gr02--125.

| | | |
|-----------------------------------|---|------------------|
| Identification code | shelx | |
| Empirical formula | C38 H22 Au2 F10 P2 S2 | |
| Formula weight | 1188.55 | |
| Temperature | 130(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P -1 | |
| Unit cell dimensions | a = 11.6455(15) Å | a = 87.168(10)°. |
| | b = 11.7718(19) Å | b = 68.725(10)°. |
| | c = 15.5178(13) Å | g = 67.765(14)°. |
| Volume | 1825.4(5) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 2.162 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 8.311 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1120 | |
| Crystal size | 0.170 x 0.034 x 0.027 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.514 to 29.627°. | |
| Index ranges | -15<=h<=15, -15<=k<=16, -21<=l<=21 | |
| Reflections collected | 20602 | |
| Independent reflections | 8735 [R(int) = 0.0478] | |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.7 % | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 8735 / 0 / 487 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.045 | |

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0501, wR2 = 0.1124 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0810, wR2 = 0.1317 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 3.776 and -1.305 e.Å ⁻³ |

Compuesto 5:

Table 1. Crystal data and structure refinement for gr009.

| | | |
|---------------------------------|---|-----------------|
| Identification code | shelx | |
| Empirical formula | C38 H28 Au2 F4 P2 S2 | |
| Formula weight | 1080.60 | |
| Temperature | 130(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P -1 | |
| Unit cell dimensions | a = 11.9396(7) Å | a = 63.999(9)°. |
| | b = 12.7723(12) Å | b = 82.532(6)°. |
| | c = 13.2055(13) Å | g = 80.384(6)°. |
| Volume | 1780.9(3) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 2.015 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 8.484 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1024 | |
| Crystal size | 0.240 x 0.090 x 0.040 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.406 to 29.645°. | |
| Index ranges | -16 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 17 | |
| Reflections collected | 17490 | |
| Independent reflections | 8374 [R(int) = 0.0807] | |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.8 % | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 8374 / 0 / 307 | |

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.032 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0572, wR2 = 0.1007 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1014, wR2 = 0.1370 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 3.145 and -2.798 e.Å ⁻³ |

Compuesto 6:

Table 1. Crystal data and structure refinement for gr010b.

| | | |
|---------------------------------|--|------------------|
| Identification code | shelx | |
| Empirical formula | C38 H28 Au2 F4 P2 S2 | |
| Formula weight | 1080.60 | |
| Temperature | 130(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P -1 | |
| Unit cell dimensions | a = 11.0572(16) Å | a = 71.961(13)°. |
| | b = 11.9013(19) Å | b = 72.425(12)°. |
| | c = 15.266(2) Å | g = 87.688(13)°. |
| Volume | 1817.9(5) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.974 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 8.311 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1024 | |
| Crystal size | 0.120 x 0.090 x 0.020 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.603 to 29.547°. | |
| Index ranges | -15 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 20 | |
| Reflections collected | 16505 | |
| Independent reflections | 8564 [R(int) = 0.0489] | |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.7 % | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | |

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| Data / restraints / parameters | 8564 / 0 / 433 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.009 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0546, wR2 = 0.1202 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0860, wR2 = 0.1371 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 3.649 and -1.907 e.Å ⁻³ |

Compuesto 7:

Table 1. Crystal data and structure refinement for gr011.

| | | |
|---------------------------------|--|-----------------|
| Identification code | shelx | |
| Empirical formula | C38 H24 Au2 F4 P2 S2 | |
| Formula weight | 1076.56 | |
| Temperature | 130(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P -1 | |
| Unit cell dimensions | a = 11.1034(7) Å | a = 71.603(6)°. |
| | b = 11.7867(8) Å | b = 71.859(6)°. |
| | c = 15.2214(10) Å | g = 88.184(5)°. |
| Volume | 1791.4(2) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.996 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 8.434 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1016 | |
| Crystal size | 0.330 x 0.170 x 0.150 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.473 to 29.578°. | |
| Index ranges | -14 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19 | |
| Reflections collected | 16173 | |
| Independent reflections | 8399 [R(int) = 0.0620] | |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.8 % | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 8399 / 0 / 453 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.000 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0561, wR2 = 0.1211 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0829, wR2 = 0.1360 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 4.168 and -2.630 e.Å ⁻³ |

Compuesto 8:

Table 1. Crystal data and structure refinement for gr012.

| | | |
|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| Identification code | shelx | |
| Empirical formula | C80 H60 Au4 F12 P4 S4 | |
| Formula weight | 2289.26 | |
| Temperature | 130(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P -1 | |
| Unit cell dimensions | a = 11.9972(12) Å | a = 87.397(7)°. |
| | b = 12.0701(11) Å | b = 81.163(8)°. |
| | c = 14.7165(14) Å | g = 70.646(9)°. |
| Volume | 1986.7(3) Å ³ | |
| Z | 1 | |
| Density (calculated) | 1.913 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 7.618 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1088 | |
| Crystal size | 0.180 x 0.150 x 0.090 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.440 to 29.510°. | |
| Index ranges | -16<=h<=15, -15<=k<=13, -20<=l<=19 | |
| Reflections collected | 17762 | |
| Independent reflections | 9311 [R(int) = 0.0396] | |

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

Compuesto 11:

Table 1. Crystal data and structure refinement for gr013.

| | | |
|---------------------------------|--|-----------------|
| Identification code | shelx | |
| Empirical formula | C38 H30 Au2 F2 P2 S2 | |
| Formula weight | 1044.61 | |
| Temperature | 298(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P -1 | |
| Unit cell dimensions | a = 11.0909(5) Å | a = 71.462(4)°. |
| | b = 11.9434(5) Å | b = 72.042(4)°. |
| | c = 15.4165(7) Å | g = 87.309(4)°. |
| Volume | 1838.88(15) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.887 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 8.205 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 992 | |
| Crystal size | 0.350 x 0.100 x 0.060 mm ³ | |
| Theta range for data collection | 3.602 to 29.594°. | |
| Index ranges | -15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 20 | |
| Reflections collected | 15089 | |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Independent reflections | 8551 [R(int) = 0.0281] |
| Completeness to theta = 25.242° | 99.7 % |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 8551 / 0 / 415 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.027 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0451, wR2 = 0.1101 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0738, wR2 = 0.1216 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 1.806 and -1.551 e.Å ⁻³ |

Referencias:

- [1].- www.lingOro.info
- [2].- Alonso G. Z. *El oro: comercio, obtención y aplicaciones*, Investigación Química, **segunda época** 1-2 (1999)
- [3].- Muro R. E. *La minería mexicana, su evolución, retos y perspectivas*, Tesis doctoral, Instituto de Investigaciones Jurídicas UNAM (1992)
- [4].- Cardenas G. N. *Revolución y desarrollo económico: el caso de la minería*, Signos Históricos, **11**, 97-137(2004)
- [5].- http://www.promexico.gob.mx/es_us/promexico/Mining
- [6].- <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/au.htm>
- [7].- Fernández E. J., Laguna A., López de Luzuriaga J. M. *Luminiscencia en compuestos de oro*. Investigación Química, **segunda época** 34 (2001)
- [8].- Pyykko, E., & Angles, B. B. *Relativistic Effects in Structural Chemistry*, Chem. Rev., **88**, 563–594 (1988).
- [9].- Bayler A. Schier A. Bowmaker G.A. and Schmidbaur H., *Gold Is Smaller than Silver. Crystal Structures of [Bis(trimesitylphosphine)gold(I)] and [Bis(trimesitylphosphine)silver(I)] Tetrafluoroborate* J. Am. Chem. Soc., **118**, 7006 (1996)
- [10].- Bartlett, N. *Relativistic Effects and the Chemistry of Gold*, Gold Bulletin **31(11)**, 22–25. (1998).
- [11].- Puddephatt R. J. *The chemistry of gold*. Elsevier Scientific Publishing Company (1978). ISBN: 0-444-41624-4

- [12].- Waddington T. C. *The lattice energies and thermodynamic properties of the hypothetical compounds AuF and CuF*. *Trans. Faraday Soc.* **55** 1531-1535(1959)
- [13].- Wolf W. J., & Toste. *The chemistry of gold fluoride complexes*. PATAI'S Chemistry of Functional Groups (2014)
- [14].- Van Der Velden J. W. A., Bour J. J., Vollenbroek F. A., Beurskens T., Paul and Jan M. M. Smit. *Synthesis of a New Pentanuclear Gold Cluster by Metal Evaporation. Preparation and X-Ray Structure Determination of [Tris(bis(diphenylphosphino)methane)] [bis(diphenylphosphino)-methanido] pentagold Dinitrate*. *J.C.S. Chem. Comm.* **998** 1162(1979).
- [15].- Gimeno C. *The Chemistry of Gold*. Wiley-VCH (2008) ISBN: 978-3-527-32029-5
- [16].- King R. B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley Editorial. **Second edition**. ISBN: 978-0-470-86078-6
- [17].- Schmidbaur, B. H., & Graa, W. *Weak Intramolecular Bonding Relationships: The Conformation-Determining Attractive Interaction between Gold(I) Centers*. *Angeu., Chem. Int. Ed. Engl.* **27(3)** 417-419 (1988)
- [18].- Bardají M., & Laguna, A. *Gold Chemistry: The Auophilic Attraction*. *Journal of Chemical Education*. **76(2)**. 201-203. (1999).
- [19].- Schmidbaur, H., & Schier, A. *A briefing on aurophilicity*. *Chemical Society Reviews*, **37(9)**, 1931–1951 (2008)
- [20].- Cotton F. A. & Wilkinson G. *Química Inorgánica Avanzada*. Noriega Editores **Cuarta edición** ISBN: 968-18-1795-8
- [21].- Fernández E. J., Laguna A., & Olmos M. E. *Gold phosphide complexes*. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **52(3)**. 1200–1205 (2007).

- [22].- McAuliffe C. A., Parish R. V. and Randall P. D. *Gold(I) Complexes of Unidentate and Bidentate Phosphorus-, Arsenic-, Antimony-, and Sulphur-donor Ligands*. J.C.S. Dalton. 1730-1735(1979).
- [23].- Bhargava S., Kitadai K., Masashi T., Drumm D. W., Russo S. P., Wing-Wah Yam V., Kwok-Ming Lee T., Wagler J. And Mirzadeh N.. *Synthesis and structures of cyclic gold complexes containing diphosphine ligands and luminescent properties of the high nuclearity species*. Dalton Trans., **41**, 4789–4798(2012).
- [24].- Foley J. B., Bruce A. E., and Bruce M. R. *An Unprecedented Photochemical Cis to Trans Isomerization of Dinuclear Gold(1) Bis(diphenylphosphino)ethylene Complexes*. J. Am. Chem. Soc. **117(37)** 9596-9597(1995)
- [25].- Lane C, Sedor R. H., Gilroy F. A., Eisenhardt M. J., Bennett P. F. *Synthesis, Characterization, and Redox Studies of Thiolate, Thioether, Alkoxy, and Carboxylate Chelate Complexes with Bis(ethylenediamine)cobalt(III)*. Inorganic Chemistry 16(1) 93-101 (1977)
- [26].- Jensen K. S, Hansen R. E, & Winther J R. *Kinetic and thermodynamic aspects of cellular thiol-disulfide redox regulation*. Antioxid Redox Signal **11**. 1047-1058.(2009)
- [27].- Yu C., Zhu L., Zhang R., Wang X., Guo, C. Sun, & Xue, G. *Investigation on the Mechanism of the Synthesis of Gold(I) Thiolate Complexes by NMR*. J. Phys. Chem. Comm. **11** 10434–10440(2014)
- [28].- Zou T, Lum C. T, Chun-Nam Lok, Jing-Jing Zhanga and Chi-Ming Che. *Chemical biology of anticancer gold(III) and gold(I) complexes*. Chemical Society Reviews. **44(24)**. 8786–8801(2015).

- [29].- Keter F. K., Guzei I. A., Nell M., Zyl W. E. Van, & Darkwa J. *Phosphinogold(I) Dithiocarbamate Complexes: Effect of the Nature of Phosphine Ligand on Anticancer Properties*. Inorg. Chem. **53**. 2058–2067 (2014).
- [30].- Hutchings G. J., Brust M., & Schmidbaur H. *Gold: an introductory perspective*. Chemical Society Reviews. **37(9)**. 1759–1765(2008).
- [31].- Wing-Wah Yam V. and Kam-Wing Lo K. *Luminescent polynuclear d^{10} metal complexes*. Chem. Soc. Rev. **28**. 323–334(1999)
- [32].- Roberts R. J., Le D., & Leznoff D. B. *Controlling intermolecular aurophilicity in emissive dinuclear Au(I) materials and their luminescent response to ammonia vapour*. Chemical Communications. **2(9)**. 4–7. (2015)
- [33].- Rivera G., Bernès S., Rodríguez C., Barbarín D., & Torrens H. *Heterobimetallic platinum(II)–palladium(II) complexes bridged by fluorobenzenethiolates. Structure and equilibria*. Inorganica Chimica Acta. **362(14)**. 5122–5125(2009).
- [34].- Cerón M., Cortina V., Ramírez-Monroy A., Bernès S., Torrens H., & Arroyo M. *Five-coordinate fluorobenzothiolate osmium (IV) complexes $[\text{Os}(\text{SR}_f)_4(\text{PR}_3)]$ Single-crystal structures and solution structural characterization*. Polyhedron **30** 1250–1257. (2011).
- [35].- Cervantes R., Duran U., Bernès S., & Torrens H. *CF_3S -Platinum(II) Complexes with Fluorinated Dithioethers . Molecular Structures of $[\text{Pt}(\text{SCF}_3)_2(\text{R}_f\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SR}_f)]$ $\text{R}_f = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-2$ and $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3$* . J. Mex. Chem. Soc. **51(1)**. 20–26. (2007).
- [36].- Catala R.M., Garritz D.C., Torrens H. *Preparation and properties of the dicarbonyl-thiolate complexes $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}'_3)_2]$* . Journal of Organometallic Chemistry. **354**. 123-130(1988).

- [37].- Torrens H. *Carbon fluorine bond activation by platinum group metal complexes*. Coordination Chemistry Reviews. **249**. 1957–1985 (2005).
- [38].- Vila A. B., García-Alejandre J., Martín E., Sosa P. y Torrens H. *Fluorotiofenolatos de plomo. Parte 1*. Rev. Soc. Quím. Mex. **37(3)**. 185-189(1993).
- [39].- Uson R. Laguna A. and Laguna M. *(Tetrahydrothiophene)gold(I) or gold(III) complexes*. Inorganic Synthesis. **6(I)**. 85-91(1989).
- [40].- Eggleston D.S., McArdle J. V., and Zuber G.E. *Synthesis and Structure of p-[trans-1,2- Bis(diphenylphosphino)ethylene]- bis[chlorogold(I)]*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 667-669(1987).
- [41].- Jones P.G. *μ -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylene-bis[chlorogold(I)]*. Acta Cryst. **B36**. 2775-2776(1980).