



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Química

**Compuestos Organometálicos y Catálisis I:
Síntesis de sistemas bisarilados de oro(III) adecuados para el
estudio de reacciones de acoplamiento C–C**

Autor: Hada Ballesteros Clarós

Tutora: Camino Bartolomé Albistegui

Supervisor: Marconi N. Peñas de Frutos

ÍNDICE

1. RESUMEN	5
2. INTRODUCCIÓN	9
3. OBJETIVOS	15
4. PLAN DE TRABAJO	17
5. MATERIALES Y MÉTODOS	19
- Métodos de trabajo	
- Técnicas analíticas y espectroscópicas de caracterización	
- Reactivos empleados	
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
- Síntesis de complejos Au(I) y Au(III)	
- Síntesis de fosfinas	
7. CONCLUSIÓN	35
8. PARTE EXPERIMENTAL	37
- Síntesis de complejos Au(I) y Au(III)	
- Síntesis de fosfinas	
9. BIBLIOGRAFÍA	43
10. ANEXO.....	47

1. RESUMEN

Enfocado hacia el estudio de reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición, se ha decidido ampliar esta línea de investigación a complejos Au^{III} con arilos fluorados de tipo Rf (C₆Cl₂F₃) y con el ligando híbrido fosfina-olefina PhPEWO-F.

La elección de este tipo de arilos fluorados facilita enormemente el seguimiento de las síntesis de los correspondientes compuestos por resonancia magnética nuclear de ¹⁹F.

Estos ligandos híbridos, que presentan olefinas con sustituyentes extractores de densidad electrónica, se caracterizan por ser capaces de coordinarse de manera quelato al centro metálico por la olefina, disminuyendo la energía de activación del proceso de eliminación reductora. La consecuencia de esto es que, al reducirse dicha barrera, es posible la obtención selectiva del producto de acoplamiento arilo-arilo, frente a otros productos no deseados.

En el transcurso de mi TFG, que tenía como objetivo sintetizar complejos bisarilados de Au^{III} y Au^I como sistemas sobre los que estudiar reacciones de eliminación reductora, se han encontrado ciertas novedades no descritas hasta ahora en la bibliografía como la interesante reorganización de arilos observada en disolución en la síntesis de uno de [Au(μ-Cl)Rf₂]₂.

Uno de los productos de esta reorganización [AuRf₃(OH₂)]·2OEt₂ ha podido ser separado de la mezcla de reacción y estudiado tanto por RMN como por difracción de Rayos X.

Se han realizado diferentes experimentos modificando las condiciones para entender la reorganización observada por lo que finalmente no se ha tenido tiempo suficiente para analizar en profundidad el acoplamiento Rf-Rf a partir de estos complejos de Au^{III}.

ABSTRACT

Focused on improving coupling reactions catalyzed by transition metals in coupling systems, it has been decided to extend this to Au^{III} complexes with fluoroaryl compounds as Rf (C₆Cl₂F₃) and with an hybrid phosphine-olefin PhPEWO-F.

Using these types of fluoroaryl enable to follow easily the synthesis of our compounds by magnetic nuclear resonance of ¹⁹F.

These hybrid ligands which own olefins with withdraw electron density substitutes are capable of coordinating in a chelate way through the olefin to the metallic center, decreasing the reductive elimination activation energy. Because of this, it could be possible to obtain the coupling aryl-aryl product in the face of not desired products.

Along my TFG, which had as objective to synthetize Au^{III}/Au^I bis-aryl complexes as reductive elimination catalyst system, it has been found out a few news not included until now in bibliography like the interesting aryl-aryl arrangement seen in solution in the [Au(m-Cl)Rf₂]₂ synthesis.

One of the aryl-aryl arrangement products [AuRf₃(OH₂)]·2OEt₂ has been isolated from the mixture reaction and studied by RMN and X-ray diffraction.

Several experiments have been carried out modifying the conditions in order to understand the arrangement observed so that is the reason why there wasn't enough time to deeply analyse the Rf-Rf coupling on these kind of Au^{III} complexes.

2. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de acoplamiento cruzado C–C catalizadas por paladio tienen en común un ciclo catalítico que consta de las siguientes etapas: adición oxidante, transmetalación y eliminación reductora (Figura 1). Ahora bien, además de estas pueden existir otras que a menudo se suelen pasar por alto (como por ejemplo la isomerización)¹ pero que pueden resultar imprescindibles para completar dicho ciclo. El estudio en profundidad de estas etapas ha supuesto un gran avance en la comprensión de estas reacciones y ha demostrado que cada una de ellas puede ser la etapa determinante de la velocidad de reacción (dependiendo de los reactivos, catalizadores y disolventes utilizados).

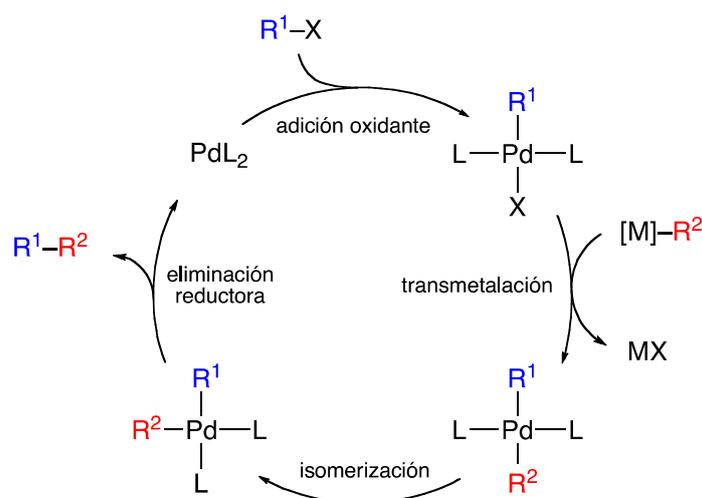


Figura 1. Ciclo catalítico (que incluye una etapa de isomerización) para una reacción de acoplamiento cruzado catalizada por complejos de Pd

Ahora bien, de entre todas las etapas la de eliminación reductora es muy frecuentemente la más decisiva ya que suele ser irreversible y por ello puede predominar en el ciclo catalítico. Cuando la eliminación reductora es lenta aumenta la posibilidad de que se produzcan reacciones laterales o parásitas (transmetalaciones no deseadas, eliminación β de H cuando están involucrados restos alquílicos que presentan hidrógenos en posición β , etc.) que contribuyen a disminuir el rendimiento del producto de acoplamiento buscado y a aumentar el de los subproductos (productos de homoacoplamiento y productos de reducción principalmente).²

Durante la etapa de eliminación reductora, el centro metálico pasa de Pd^{II} a Pd^0 ganando densidad electrónica, al contrario de lo que ocurre durante la etapa de adición oxidante. Por tanto cualquier circunstancia que disminuya la densidad electrónica en el paladio favorecerá el proceso de reducción al disminuir la correspondiente barrera de activación. Algunas posibilidades obvias para conseguir este efecto son la disociación de un

¹Pérez-Temprano, M. H.; Gallego, A. M.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Organometallics* **2011**, *30*, 611.

²(a) Ishiyama, T.; Abe, S.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 691; (b) Denmark, S. E.; Wu, Z. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1495.

ligando desde un complejo planoc cuadrado de paladio(II) (que conducirá a especies tricoordinadas deficientes en electrones) y el uso de ligandos capaces de retirar densidad electrónica del metal. De hecho algunas de las primeras investigaciones mecanísticas se centraron en el efecto del índice de coordinación del paladio sobre la etapa de eliminación reductora.³ Dichos estudios apoyan que la eliminación de Me–Me desde complejos *cis*-[PdMe₂L₂] (L = fosfina) está precedida de la disociación de L y se produce desde un intermedio en forma de T. Este camino de reacción lleva asociado la barrera de activación correspondiente a la disociación de L que puede ser relativamente grande. Otra posibilidad para acceder más fácilmente a especies tricoordinadas consiste en el uso de fosfinas voluminosas (por ejemplo P^tBu₃) que se coordinan al paladio a través del P y mediante interacciones agósticas fáciles de romper. Como era de esperar estos ligandos promueven la eliminación reductora en sus complejos de forma efectiva.⁴

Por otro lado, es bien conocido que las olefinas con sustituyentes atractores de densidad electrónica (electron withdrawing olefins o EWO) como por ejemplo, anhídrido maleico o 1,4-benzoquinona, utilizados como aditivos, facilitan la eliminación reductora en complejos de níquel⁵ y paladio.⁶ En esta misma línea, un estudio teórico-experimental llevado a cabo por este grupo de investigación ha cuantificado la reducción en la energía de activación del proceso de eliminación reductora (donde se forma el enlace C–C) en complejos *cis*-[PdMe₂(PMe₃)L] (Tabla 1).⁷ Como puede apreciarse el efecto de los ligandos EWO (pobres dadores σ y excelentes aceptores π) es más intenso que la propia tricoordinación. No obstante, desde un punto de vista práctico, es necesario utilizar grandes excesos de los ligandos EWO debido a su baja capacidad coordinante y tener en cuenta que la elevada estabilidad que proporcionan a los intermedios de Pd(0) puede dificultar la adición oxidante que debería ocurrir para continuar el ciclo catalítico.

Entrada	L	ΔG^\ddagger
1	PMe ₃	28.6
2	vacante	13.2
3	anhídrido maleico	8.60
4	<i>p</i> -benzoquinona	5.90

Tabla 1. Barreras energéticas en kcal·mol⁻¹ calculadas para la eliminación reductora de Me–Me, a partir de complejos *cis*-[PdMe₂(PMe₃)L]

³(a) Gillie, A.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4933; (b) Saillard, Y. I.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006. (e) Low, J. J.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6115.

⁴Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27.

⁵Yamamoto, T.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350.

⁶(a) Goliaszewski, A.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5028; (b) Kluwer, A. M.; Elsevier, C. J.; Bühl, M.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3501.

⁷Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Martín-Ruiz, B. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2481.

Una posible alternativa al uso de los ligandos EWO como aditivos es la utilización de ligandos híbridos que incluyan en su estructura el fragmento EWO. Esta estrategia se ha utilizado en paladio con ligandos híbridos fosfina-EWO (PEWO) y los resultados obtenidos por nuestro grupo⁸ y por otros⁹ indican que su utilización en acoplamientos arilo-arilo (Suzuki) y arilo-alquilo (Negishi) supone una mejora importante respecto a la utilización de PPh₃, de otros ligandos convencionales e incluso de ligandos híbridos fosfina-olefina sin grupos extractores de densidad electrónica. El ligando PEWO utilizado en este trabajo (Figura 2), elegido por ser el que mejores resultados había permitido obtener en los trabajos anteriormente citados, tiene la particularidad de contener el arilo fluorado 1,2,3,4-C₆F₄ como soporte estructural permitiendo además el seguimiento de las reacciones por RMN de ¹⁹F. Además los complejos obtenidos con dicho ligando son más solubles en los disolventes habituales que sus análogos con ligandos no fluorados.

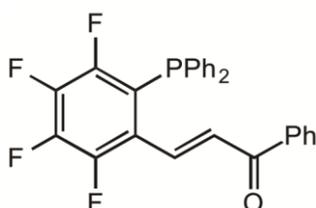


Figura 2. Ligando PhPEWO-F

En los estudios previos sobre acoplamientos alquilo-arilo tipo Negishi se ha confirmado que la eliminación reductora se produce a partir de un intermedio en el que la olefina de la PEWO se encuentra coordinada al centro metálico. Asimismo se ha comprobado que si la eliminación reductora es suficientemente rápida, otras reacciones secundarias como la eliminación β de hidrógeno se pueden minimizar o eliminar.

La disponibilidad de una serie de ligandos híbridos fosfina-olefina en nuestro grupo de investigación condujo a un nuevo reto que consistió en utilizarlos en reacciones de acoplamiento con participación de grupos polifluorados que se caracterizan por presentar altas barreras de activación para el proceso de eliminación reductora.¹⁰ La tendencia general en cuanto a dificultad en el acoplamiento es alquilo-alquilo > arilo-arilo > vinilo-vinilo y para los acoplamientos mixtos la situación suele ser intermedia entre los considerados.¹¹ Sin embargo, cuando intervienen grupos fluorados las barreras de activación para el proceso de acoplamiento aumentan notablemente como consecuencia del aumento en la polaridad de

⁸(a) Gioria, E.; Martínez-Illarduya, J. M.; García-Cuadrado, D.; Miguel, J. A.; Genov, M.; Espinet, E. *Organometallics* **2013**, *32*, 4255; (b) Gioria, E.; Martínez-Illarduya, J. M.; Espinet, P. *Organometallics* **2014**, *33*, 4394.

⁹(a) Luo, X.; Zhang, H.; Duan, H.; Liu, Q.; Zhu, L.; Zhang, T.; Lei, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4571; (b) Shi, W.; Luo, Y.; Luo, X.; Chao, L.; Zhang, H.; Wang, J.; Lei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14713; (c) Zhang, H.; Luo, X.; Wongkhan, K.; Duan, H.; Li, Q.; Zhu, L.; Wang, J.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Lei, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3823.

¹⁰(a) Ohashi, M.; Doi, R.; Ogoshi, S. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2040; (b) Zhang, H.-H.; Dong, J.; Hu, Q.-S. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1327; (c) Bruno, C. N.; Niljianskul, N.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4161.

¹¹Ananikov, V. P.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 715.

los enlaces M–C que dificulta el flujo de electrones hacia el metal (a medida que la etapa de eliminación reductora progresa) respecto a lo que ocurre con grupos convencionales. Precisamente por este hecho se puede explicar fácilmente la estabilidad de determinados complejos, como por ejemplo los *cis*-[Pd(haloarilo)₂L₂], que han sido utilizados habitualmente en estudios mecanísticos¹² permitiendo la detección de intermedios de reacción.

Recientemente se ha publicado un estudio comparativo con una amplia gama de ligandos¹³ para valorar la efectividad de los fosfina-EWO respecto al proceso de eliminación reductora. Para llevar a cabo este estudio se eligió el complejo *cis*-[PdPf₂(THF)₂] (Pf = C₆F₅) que cumple dos requisitos importantes, los dos grupos Pf están en *cis* y los ligandos THF son muy débiles y pueden ser sustituidos muy rápidamente, que lo hacen idóneo para generar *in situ* y de forma cuantitativa complejos de estereoquímica *cis* con otros ligandos más coordinantes por desplazamiento de los ligandos THF.¹⁴

Este estudio, en el que no interfiere ninguna otra reacción, ha permitido elaborar una escala de actividad para dichos ligandos calculando las barreras de activación (ΔG^\ddagger) para el proceso de formación de Pf–Pd. Los ligandos que han ofrecido mejores resultados son P^tBu₃, tBuXPhos (fosfina diseñada por Buchwald) y alguna de las PEWO diseñadas por este grupo entre las que se incluye PhPEWO-F, elegida para este trabajo.

Hasta ahora los estudios de eliminación reductora, llevados a cabo por este grupo de investigación, usando los PEWO se han centrado en el sistema Pd^{II}/Pd⁰. Sin embargo, resulta interesante expandir el estudio de la actividad de estos prometedoros ligandos para promover acoplamiento dificultoso a otros metales. En concreto usando níquel se han obtenido recientemente muy buenos resultados (eliminación reductora de C₆F₅–C₆F₅ a –50°C).¹⁵ Otro sistema prácticamente inexplorado para este tipo de estudios aunque guarda similitudes con los anteriores es el Au^{III}/Au^I, donde el oro(III) es planocuadrado como el paladio(II) y ha demostrado ser capaz de promover eliminación reductora arilo–arilo excepcionalmente rápido sin necesidad de usar ligandos especialmente diseñados para tal fin.¹⁶

Para poder hacer un estudio similar al realizado con *cis*-[PdPf₂(THF)₂],¹⁴ hay que elegir cuidadosamente el complejo de oro(III), cumpliendo los requisitos que han demostrado ser decisivos. Vamos a elegir un haloarilo similar químicamente al pentafluorofenilo pero con espectros más simples de ¹⁹F RMN (Figura 3).

¹²Casares, J. A.; Espinet, P.; Fuentes, B.; Salas, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3508.

¹³Ligandos muy eficientes en este tipo de procesos: i) ligandos débiles que facilitan la formación de especies tricoordinadas de Pd(II) de corta vida media; ii) ligandos voluminosos que facilitan el acceso sin gran costo energético a especies tricoordinadas de Pd(II); iii) ligandos capaces de retirar densidad electrónica desde Pd(II); iv) ligandos bidentados con grandes ángulos de mordedura.

¹⁴Gioria, E.; delPozo, J.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Espinet, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13276.

¹⁵TFG Jaime Ponce de León (Tutor : Jesús Martínez de Ilarduya) **2016**.

¹⁶Wolf, W. J.; Winston, M. S.; Toste, F. D.; *Nature Chem.* **2014**, *6*, 159.

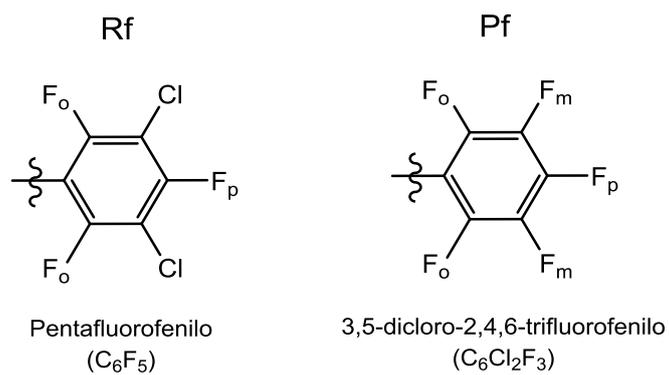


Figura 3. Arilos fluorados Pf (C₆F₅) y Rf (C₆Cl₂F₃)

Para evitar pasos de isomerización los arilos deben estar en disposición *cis* y el ligando híbrido fosfina olefina debe poder coordinarse como quelato, llegando a una situación *cis*-[AuRf₂PEWO]⁺ (Rf = 3,5-cloro-2,4,6-trifluorofenilo) con la olefina coordinada al oro. La eliminación reductora se debe producir a partir de un sistema catiónico a diferencia de Pd^{II} donde todas las especies son neutras.

3. OBJETIVOS

En el contexto del estudio de la eliminación reductora sobre sistemas de oro(III), los propósitos principales de este trabajo se describen a continuación:

- ❖ Síntesis, purificación y caracterización de los complejos lineales y planocuadrados de Au con Rf (C₆Cl₂F₃), algunos de ellos no descritos en la bibliografía.
- ❖ Síntesis del ligando híbrido fosfina-olefina PhPEWO-F ((PhCO)HC=CH)C₆F₄PPh₂.
- ❖ Estudio de la forma de coordinación del ligando híbrido fosfina-olefina PhPEWO-F sobre complejos binucleares [Au(μ-Cl)Rf₂]₂.
- ❖ Estudio de la facilidad de reacciones de eliminación reductora sobre complejos del tipo [AuXR₂(PhPEWO-F)] en presencia de un extractor de haluro.
- ❖ Utilización de algunas de las técnicas aprendidas a lo largo del grado: síntesis orgánica e inorgánica, análisis espectroscópico por resonancia magnética nuclear de los compuestos sintetizados (¹H, ¹⁹F y ³¹P) y análisis de datos de alguno de los complejos sintetizados por difracción de Rayos X de microcristales.

4. PLAN DE TRABAJO

- ❖ Búsqueda bibliográfica con el objetivo de conocer el estado actual de esta línea de investigación, así como decidir los procedimientos sintéticos a seguir para obtener los productos deseados.
- ❖ Familiarización con las técnicas empleadas en un laboratorio de investigación y trabajo con técnicas Schlenk.
- ❖ Síntesis del ligando híbrido fosfina-olefina PhPEWO-F y de los complejos de Au^I y Au^{III} deseados, optimizando el procedimiento de algunos de ellos.
- ❖ Caracterización de todos ellos a través de distintas técnicas.
- ❖ Redacción de la memoria, donde se recoge detalladamente todo el trabajo que he desarrollado durante mi TFG.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

❖ **Métodos de trabajo**

Se han llevado a cabo distintas condiciones para preservar los compuestos con el objetivo de evitar su degradación o descomposición debido a que éstos pueden ser sensibles al aire, agua, temperatura y a la luz. A continuación se describen las medidas tomadas en cada caso.

- *Trabajo a baja temperatura*

En la síntesis de litiados es necesario llevar a cabo la reacción a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ por lo que se utilizaron baños de isopropanol y N_2 líquido. Cuando los tiempos de reacción eran largos se dispuso un criostato que podía mantener la temperatura deseada de forma constante.

Por otra parte para las reacciones de oxidación con Cl_2 y Br_2 se utilizaba un baño de hielo.

- *Atmósfera inerte*

En la mayoría de reacciones que se han llevado a cabo en este trabajo ha sido necesario disponer de atmósfera inerte debido a la sensibilidad de ciertos compuestos al O_2 .

Tres elementos nos han permitido ser efectivos en evitar el contacto de los productos con el aire.

Con la línea de vacío se realizarán ciclos vacío/ N_2 eliminando en primer lugar el aire del interior del material utilizado en la reacción para posteriormente introducir N_2 creando así atmósfera inerte.

El uso de la línea también implicaba utilizar material de vidrio esmerilado tales como Schlenk y matraces de dos bocas.

Por último se han empleado tetrahidrofurano, hexano, diclorometano y éter dietílico secos y desoxigenados procedentes del aparato SPSPure Solv los cuales pasan por un sistema de purificación, secado y recogida bajo atmósfera protegida. Para los demás disolventes que se hayan podido necesitar se ha llevado a cabo un procedimiento de secado y destilación.

❖ **Técnicas analíticas y espectroscópicas de caracterización**

La técnica más utilizada en este trabajo ha sido la resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y ^{31}P . Como estudiante del trabajo de fin de grado, fui la encargada de preparar las muestras y de analizar los resultados a través del programa *Mestrenova*, pero no de la utilización del aparato.

Por otra parte se han caracterizado algunos compuestos por difracción de Rayos X cuando se conseguía obtener un monocristal adecuado por parte de Marconi N. Peñas de Frutos, estudiante de doctorado en esta misma línea de investigación.

Para la realización de esquemas y figuras se utilizó el programa ChemDraw así como el buscador Scifinder para consulta bibliográfica. La búsqueda y comparación de datos cristalográficos se llevó a cabo a través del programa CONQUEST.

❖ Reactivos empleados

- **Complejos Au^I Y Au^{III}**

- Se ha usado como precursor [AuCl(tht)] obtenido a partir de Au metálico, HCl, HNO₃ y tht.
- Todas las síntesis de litiados se han llevado a cabo mediante ⁿBuLi (1.60 M en hexano).
- Para la síntesis de los complejos NBu₄[AuRf₂] se ha utilizado [AuCl(tht)], [NBu₄]Br y el litiado correspondiente a Rf obtenido a partir de C₆Cl₃F₃ y ⁿBuLi.
- Los complejos (*trans*- [AuX₂Rf₂]) se han obtenido a partir de NBu₄[AuRf₂] y los halogenuros Cl₂ (disuelto en CCl₄, 1.03M) y Br₂ (3.12 g/mL) ambos disponibles en el laboratorio.
- La sal de plata comercial que se ha utilizado para la síntesis de los complejos binucleares [Au(μ-X)Rf₂]₂ es AgClO₄.

- **Síntesis de fosfinas.**

Para la síntesis de fosfinas se han utilizado ClPPh₂, ⁿBuLi, DMF y Ph₃P=CH(COPh), todos ellos comerciales.

Además se han utilizado gran variedad de disolventes: THF, CH₂Cl₂, hexano, Et₂O, etc, así como disolventes deuterados para preparar muestras de RMN (CDCl₃, acetona-*d*₆...etc).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este apartado se divide en dos bloques, por una parte la síntesis de complejos de Au^I y Au^{III} y por otra la síntesis de una serie de fosfinas para llegar a la estructura de PhPEWO-F.

Como se ha mencionado en la introducción, el objetivo inicial del trabajo consistió en estudiar el comportamiento de fosfinas con olefinas extractoras frente a sistemas bisarilados de oro(III) cuya geometría es planocuadrada. Se eligieron complejos con ligandos arilo fluorados ya que los compuestos con este tipo de arilos por un lado suelen ser estables al aire y a la humedad, y por otro, el hecho de que posean núcleos de flúor permite registrar espectros de resonancia magnética nuclear de ¹⁹F, lo que facilita enormemente el estudio y caracterización de los compuestos sintetizados en cualquier disolvente, incluso en los no deuterados, así como realizar el seguimiento de los procesos que tienen lugar en disolución.

Los fluoroarilos empleados habitualmente en el grupo de investigación en el que he desarrollado mi TFG son C₆F₅, también denotado Pf y C₆Cl₂F₃, también denotado Rf (Figura 3) muy parecidos químicamente entre sí por lo que la energía de enlace M–Pf y M–Rf es muy similar.

Además, son pocos reactivos frente a reacciones de acoplamiento (tanto homo como heteroacoplamiento), son más inertes (presentan mayor energía de activación en su reactividad) que los arilos convencionales y tienen la gran ventaja de ser fácilmente observables y distinguibles por ¹⁹F RMN. Los núcleos de ¹⁹F (I = ½, 100%) en el grupo C₆F₅ (Pf) dan lugar a una sistema de inequivalencia magnética del tipo AA'MXX' de los F_o y F_m, cuyas señales en ¹⁹F RMN tienen una apariencia complicada. La señal asignada al F_p es un triplete (J ~20 Hz) por acoplamiento con los dos núcleos F_m. Cuando el arilo Pf se encuentra coordinado a un metal aparece unos 50 ppm a bajo campo (a la izquierda) de las señales de F_m y F_p que aparecen bastante juntas.¹⁷

El otro arilo es C₆Cl₂F₃ (Rf) tiene espectros mucho más simples que los del C₆F₅ ya que no hay inequivalencia magnética; en este caso, el sistema de spin es del tipo A₂X en el que no se llega a ver el acoplamiento F_o–F_p de manera que, si no hay algún átomo cercano activo en RMN en la molécula, las señales de F_o y F_p aparecen como singletes que integran 2:1. Para un C₆Cl₂F₃ unido a metal la señal de los F_o se sitúa unos 30 ppm a bajo campo de la del F_p.¹⁷

Todas estas características hacen que estos arilos fluorados sean ideales para el seguimiento de reacciones en disolución. En este trabajo hemos utilizado el arilo Rf (C₆Cl₂F₃).

¹⁷Espineta, P.; Albeniz, A. C.; Casares, J. A.; Martínez-Ilarduya, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2180–2208.

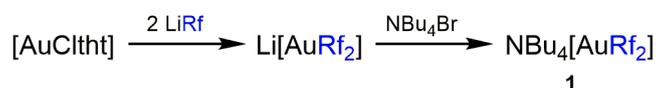
Se sintetizó primero el correspondiente complejo bisarilado de oro(I), $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_2]$, que posteriormente se oxidó para obtener los complejos bisarilados de oro(III) tanto cis como trans, precursores adecuados de los complejos binucleares $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuX}_2\text{Rf}_2])$.

Síntesis y caracterización

❖ Síntesis de complejos Au (I) y Au (III)

• Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_2]$ (1)

La reacción de LiRf ($\text{Rf} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$), obtenido a partir de $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_3$ con $^n\text{BuLi}$, con tres equivalentes de $[\text{AuCl}(\text{ttht})]$ conduce a la formación del complejo $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_2]$ donde la disposición de los arilos es lineal.



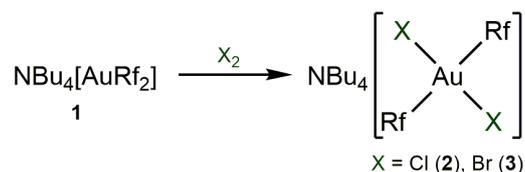
Esquema 1. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_2]$ (1)

La reacción se debe realizar en atmósfera inerte y a -78°C para evitar que se hidrolice parte de LiRf . La adición de NBu_4Br permite aislar el complejo aniónico estabilizado con el catión voluminoso NBu_4^+ .

La caracterización de **1** se llevó a cabo por RMN de ^{19}F y ^1H . Las señales de los espectros de ^{19}F y ^1H registrados en CDCl_3 muestran por una parte la ausencia de acoplamiento F_o-F_p observándose dos singletes que integran 4:2 y por otra la aparición de diversos multipletes relativos al catión NBu_4^+ excepto la señal correspondiente al CH_3 del final de la cadena alquílica que se presenta como triplete con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HH}}=7.3$ Hz. Los hidrógenos cuya señal aparece a 3.09 ppm se encuentran más desapantallados debido a que el nitrógeno es un elemento electronegativo y extrae carga del carbono contiguo a él y como consecuencia, de estos hidrógenos dando como resultado que aparezcan a mayor desplazamiento.

• Síntesis de $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuX}_2\text{Rf}_2])$ por oxidación de $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_2]$

Partiendo del precursor de Au^{I} y haciéndolo reaccionar con Cl_2 o Br_2 se obtienen los complejos planocuadrados con dos cloruros, $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**2**), y dos bromuros, $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuBr}_2\text{Rf}_2])$ (**3**), respectivamente.



Esquema 2. Síntesis de $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuX}_2\text{Rf}_2])$ por oxidación de $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_2]$

Para una oxidación completa es necesario añadir el doble de la cantidad estequiométrica del agente oxidante obteniéndose de esta manera buenos rendimientos para ambos complejos. La reacción se debe llevar a cabo además en baño de hielo para que se produzca de manera controlada.

Además de la caracterización por RMN de ^1H y ^{19}F , la cristalización lenta de la disolución de $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ en diclorometano/hexano permitió caracterizar el complejo por difracción de Rayos X de monocristal. La estructura del complejo se presenta en la Figura 4. Las distancias y ángulos más destacados se recogen en el pie de la Figura.

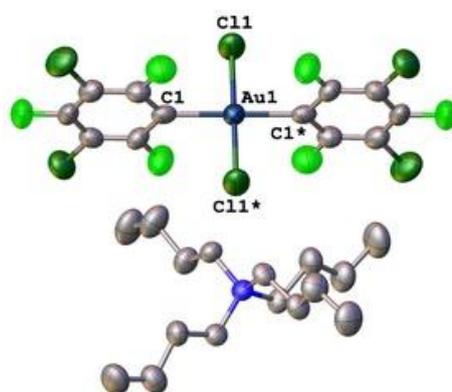


Figura 4. Estructura cristalina de $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**2**). Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Au}(1)\text{-Cl}(1) = 2.2708(18)$; $\text{Au}(1)\text{-C}(1) = 2.046(6)$; $\text{Cl}(1^*)\text{-Au}(1)\text{-Cl}(1) = 180.00(12)$; $\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-Cl}(1) = 89.46(16)$; $\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-Cl}(1^*) = 90.54(16)$

La unidad asimétrica consiste en dos mitades de dos aniones y un catión NBu_4^+ , de forma que tanto el segundo catión como las dos mitades de los aniones se generan por simetría. Los arilos se disponen en *trans* y se colocan exactamente coplanares. Esta disposición coplanar se puede observar en los dos únicos casos descritos en la bibliografía de sistemas $\text{trans}-[\text{AuX}_2\text{arilo}_2]^-$: el complejo análogo con C_6F_5 $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{P}_f_2])$ ¹⁸ y el derivado con fluoromesitilo $\text{NEt}_4(\text{trans}-[\text{AuI}_2\text{Fmes}_2])$.¹⁹ Por último, el ángulo $\text{C}(2)\text{-C}(1)\text{-C}(6)$ de los arilos es inferior a 120° , concretamente $114.5(6)^\circ$, hecho que suele ser habitual cuando hay presente un metal electropositivo y átomos electronegativos como el flúor como sustituyentes en las posiciones *orto* del anillo.²⁰ La disminución de este ángulo se observa en los fluoroarilos de todas las estructuras descritas en este trabajo.

Análogamente, se cristalizó en diclorometano/hexano el complejo $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuBr}_2\text{Rf}_2])$ (**3**) confirmándose de nuevo la disposición relativa *trans* de los dos ligandos

¹⁸ Jones, P. G. *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 362.

¹⁹ Espinet, P.; Martín-Barrios, S; Villafañe, F.; Jones, P. G.; Fischer, A. K. *Organometallics* **2000**, *19*, 290.

²⁰ (a) Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 405. (b) Domenicano, A.; Vaciago, A.; Coulson, C. A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 221. (c) Domenicano, A.; Murray-Rust, P.; Vaciago, A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1983**, *39*, 457 y sus referencias. (d) Norrestam, R.; Schepper, L. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1981**, *35*, 91.

bromuro (Figura 5). En este caso los arilos ya no se disponen coplanares sino que están uno girado con respecto al otro un ángulo de 23.44°. Esta disposición contrasta con la tendencia a la coplanaridad observada tanto en $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**2**) como en las estructuras de complejos bisarilados de oro(III) descritas en la bibliografía.

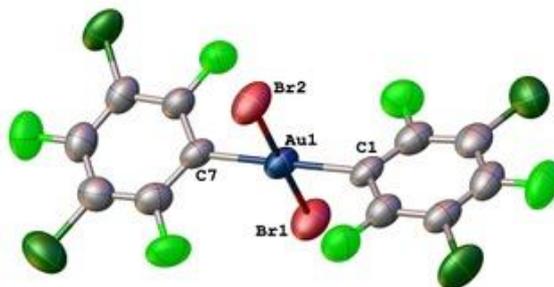


Figura 5. Estructura cristalina del complejo $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuBr}_2\text{Rf}_2])$ (**3**) (se omite la estructura del catión NBu_4^+ por claridad). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: Au(1)-Br(2)= 2.4180(10); Au(1)-Br(1)=2.4081(10); Au(1)-C(7)=2.040(7); Au(1)-C(1)= 2.048(7); Br(1)-Au(1)-Br(2)= 178.05(4); C(7)-Au(1)-Br(2)=90.2(2); C(7)-Au(1)-Br(1)= 89.0(2); C(7)-Au(1)-C(1)=178.3(2); C(1)-Au(1)-Br(2)=90.9(2); C(1)-Au(1)-Br(1)=89.9(2)

La distancia Au-Br en $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuBr}_2\text{Rf}_2])$ (**3**) es mayor que la distancia Au-Cl en $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**2**) y en $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{Pf}_2])$ ¹⁸ y a su vez menor a la encontrada en la estructura de Rayos X de $\text{NEt}_4(\text{trans}-[\text{Au}_2\text{Fmes}_2])$ ¹⁹ Se observa pues que la distancia Au-X se incrementa con el tamaño del halógeno.

- **Isomerización de $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuX}_2\text{Rf}_2])$**

Como ya se ha comentado, uno de los objetivos que nos marcamos en este trabajo se centraba en obtener complejos de oro(III) con dos arilos fluorados coordinados al centro metálico. La disposición relativa de estos anillos es fundamental para que se produzca una eliminación reductora para dar lugar al producto de acoplamiento R-R. Por tanto, parecía interesante explorar la facilidad de isomerización de los complejos $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuX}_2\text{Rf}_2])$.

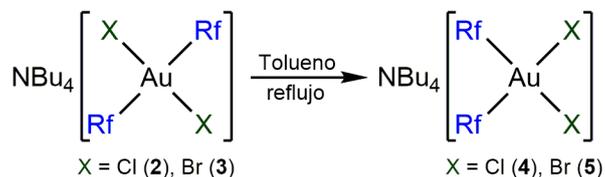
La isomerización de los complejos análogos con pentafluorofenilo $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuX}_2\text{Pf}_2])$ ya había sido estudiada²¹ donde sus autores proponían una isomerización en diclorometano manteniendo la disolución a reflujo durante 10h (X=Cl) y 2h (X=Br) para posteriormente recristalizar el cis-derivado en diclorometano/hexano.

Cabía esperar entonces que nuestro sistema con el arilo fluorado Rf no debía comportarse de forma muy diferente y, por tanto, el producto termodinámico fruto de la isomerización, debería estar cinéticamente accesible.

Se mantuvieron a reflujo en diclorometano disoluciones de los complejos $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuX}_2\text{Rf}_2])$, no observándose en ningún caso cambio en los desplazamientos químicos de los arilos fluorados. Se hicieron varios intentos de

²¹ Usón, R.; Laguna, A.; García, J.; Laguna, M. *Inora. Chim. Acta* **1979**, *37*, 201-207.

favorecer dicha isomerización utilizando disolventes de más alto punto de ebullición como 1,2-dicloroetano ($P_{eb} = 83^{\circ}\text{C}$) que tampoco condujeron al producto deseado. La isomerización sí se produjo utilizando como disolvente tolueno, con un punto de ebullición bastante más alto ($P_{eb} = 110^{\circ}\text{C}$).



Esquema 3. Formación de $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{AuX}_2\text{Rf}_2])$ por isomerización de los complejos trans

Se obtuvieron así $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (4) y $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{AuBr}_2\text{Rf}_2])$ (5) respectivamente. Ambos complejos fueron caracterizados por RMN de ^{19}F . Además, por cristalización en tolueno/hexano, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X de 4 (Figura 6).

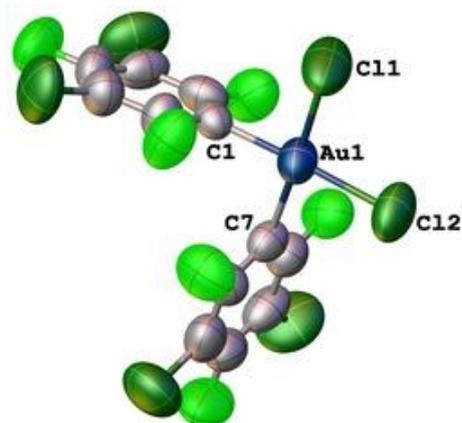


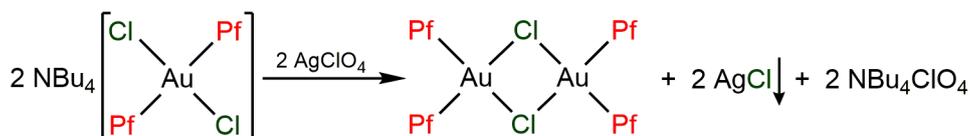
Figura 6. Estructura cristalina de $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) más destacados: $\text{Au}(1)\text{-Cl}(1) = 2.322(2)$; $\text{Au}(1)\text{-Cl}(2) = 2.331(2)$; $\text{Au}(1)\text{-C}(1) = 2.012(8)$; $\text{Au}(1)\text{-C}(7) = 2.028(8)$; $\text{Cl}(1)\text{-Au}(1)\text{-Cl}(2) = 93.32(10)$; $\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-Cl}(1) = 89.3(2)$; $\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-Cl}(2) = 177.41(19)$; $\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-C}(7) = 87.9(3)$; $\text{C}(7)\text{-Au}(1)\text{-Cl}(1) = 177.2(2)$; $\text{C}(7)\text{-Au}(1)\text{-Cl}(2) = 89.5(2)$

La distancia Au-Cl en 4 ($\text{Au}(1)\text{-Cl}(1) = 2.322(2)$ Å; $\text{Au}(1)\text{-Cl}(2) = 2.331(2)$ Å) es mayor que la encontrada en $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (2) ($\text{Au}(1)\text{-Cl}(1) = 2.2708(18)$ Å). Además, la distancia Au-C ($\text{Au}(1)\text{-C}(1) = 2.012(8)$ Å; $\text{Au}(1)\text{-C}(7) = 2.028(8)$ Å) es menor que la observada para 2 ($\text{Au}(1)\text{-C}(1) = 2.046(6)$ Å). Ambos datos son consistentes con que el fluoroarilo ejerce una mayor influencia trans que el Cl, elongando el enlace Au-Cl cuando el Rf y el Cl se disponen en trans. Esta observación es habitual en complejos planocuatridados donde la situación favorecida termodinámicamente es aquella en la que los ligandos de mayor influencia trans se dispongan entre sí en cis. Pearson denominó a esta tendencia habitual en complejos planocuatridados de metales blandos

“efecto antisimbiótico”,²² si bien hay ejemplos en la bibliografía donde, cuando los arilos son muy voluminosos, esta regla se incumple ya que dos arilos en cis generan una enorme congestión estérica y, por tanto, desestabilizan el sistema.²³

- ***NBu₄(trans-[AuX₂Rf₂]) como precursores de complejos bisarilados***

Los complejos con pentafluorofenilo $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuX}_2\text{Pf}_2])$ se han descrito como precursores en la síntesis de complejos binucleares con los dos arilos en disposición cis $[\text{Au}(\mu\text{-X})\text{Rf}_2]_2$.²⁴ Se utilizó el mismo procedimiento sintético para conseguir los correspondientes complejos con Rf en lugar de con Pf (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Pf}_2]_2$ descrita en la bibliografía

Se llevó entonces a cabo la reacción de $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**2**) con la cantidad equimolar de plata AgClO_4 en una mezcla de éter etílico y diclorometano observándose la precipitación de cloruro de plata.

Para poder realizar un seguimiento de la misma se tomó una alícuota y se filtró para eliminar el AgCl . A continuación se llevó a sequedad y se redisolvió en éter, disolvente en el que es insoluble el perclorato de tetrabutilamonio. Se registró un espectro de RMN de ^{19}F de la disolución una vez filtrada utilizando como referencia para fijar el lock a deuterio un capilar sellado con acetona deuterada.

Como se puede observar en el espectro de ^{19}F (Figura 7), aparecen más señales de las que correspondían previsiblemente al producto binuclear. De hecho, el espectro consiste en una mezcla de tres compuestos: Por un lado, debe haber un complejo con tres arilos coordinados al centro metálico ya que las señales correspondientes a los F_o aparecen como un triplete y un quintete ($J_{FF}=7.6$ Hz) que integran 4 a 2, así como dos señales asignadas a los F_p que integran 2 a 1 (señales del complejo denotado como **6** en el Esquema 5).

Se observan además dos triplete ($J_{FF}=8.9$ Hz) que se asignan a los F_o de dos arilos en disposición cis en un complejo del tipo *cis*- $[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{solv})]$ (**7**), donde debe haber una molécula de disolvente coordinado al centro de Au^{III} , así como dos singletes correspondientes a los dos F_p inequivalentes.

²²Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 712. Posteriormente J. Vicente rebautizó este concepto utilizando el término “*transfobia*”: Vicente, J.; Arcas, A.; Bautista, D.; Jones, P. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 2127.

²³Bartolomé, C.; Espinet, P.; Martín-Álvarez, J. M.; Villafañe, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2326.

²⁴Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Abad, M.; *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 437-443.

Por último aparecen las señales correspondientes a un tercer complejo, cuyas integrales indican que debe ser un complejo con un solo grupo Rf, previsiblemente $[\text{AuCl}_2\text{Rf}(\text{solv})]$ y que hemos denotado como **8**.

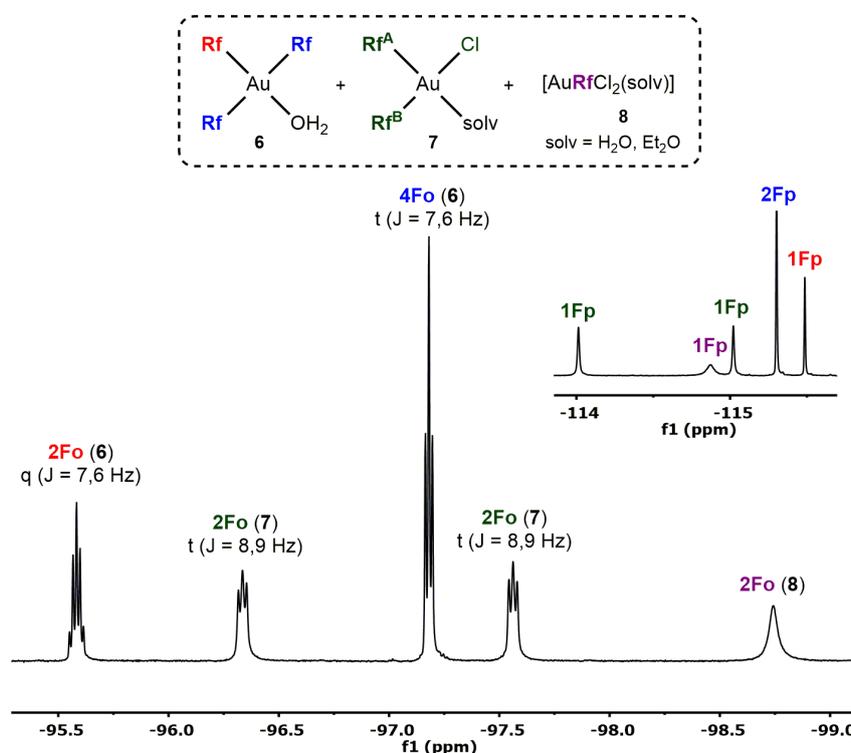


Figura 7. Espectro de ^{19}F registrado en éter ref capilar acetona- d_6 de la reacción $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ con AgClO_4

Cuando la disolución se lleva a sequedad y se realiza un estudio por RMN en CDCl_3 se observan las señales correspondientes al complejo binuclear $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Rf}_2]_2$ (**9**) (Figura 8). Se observan además las señales correspondientes al producto de acoplamiento Rf-Rf.

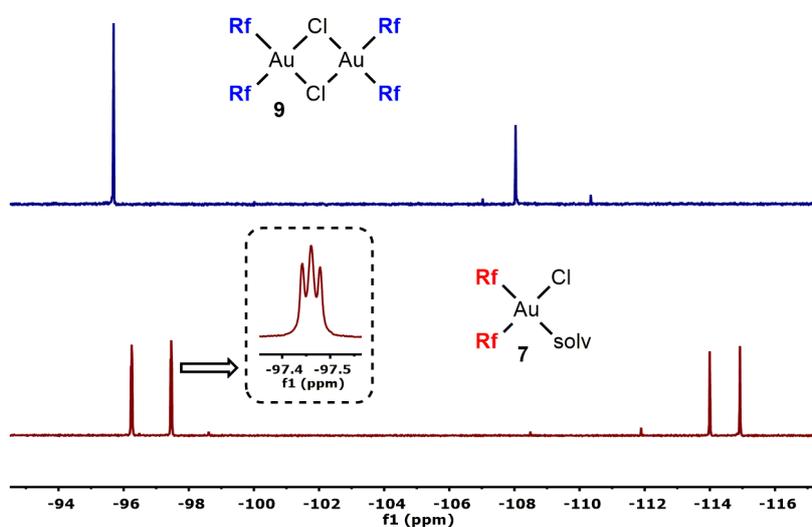
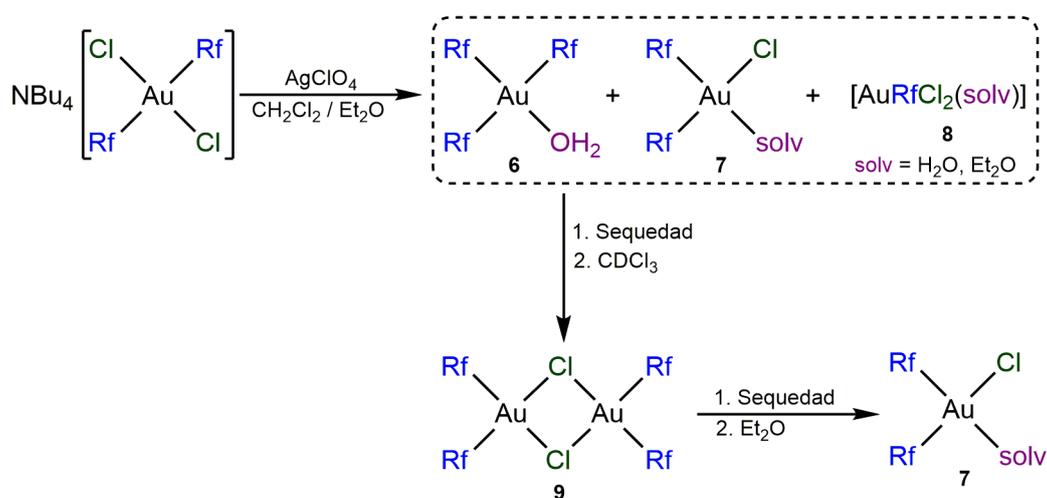


Figura 8. Espectros de ^{19}F registrados en CDCl_3 (arriba) de **9** y en éter ref capilar acetona- d_6 (abajo) de **9** (se observa **7** por ruptura de los puentes Cl)

La evaporación del disolvente deuterado y posterior redisolución del residuo en éter no conduce a la mezcla inicial, sino que únicamente se observan las señales correspondientes al complejo *cis*-[AuRf₂Cl] (**7**) formado por ruptura de los puentes cloruro en presencia de un disolvente coordinante.

Sobre la disolución etérea de la mezcla de los tres productos de reacción se añadió hexano y, tras evaporar lentamente parte del éter, se obtuvieron cristales incoloros del complejo con tres arilos [AuRf₃(OH₂)] (**6**), consistente con la multiplicidad observada en las dos señales de la zona F₀ del espectro de ¹⁹F de la mezcla de reacción.

Por tanto, en las condiciones de reacción, la reacción de NBu₄(*trans*-[AuCl₂Rf₂]) con AgClO₄ da lugar a una reorganización de arilos tal y como se plantea en el Esquema 5.



Esquema 5. Productos observados en la reacción de NBu₄(*trans*-[AuCl₂Rf₂]) con AgClO₄

Dicha reorganización parece tener lugar en éter ya que, una vez que se lleva a sequedad y se disuelve en un disolvente no coordinante, el único producto de reacción que se observa en disolución es el complejo binuclear [Au(μ-Cl)Rf₂]₂ (**9**), análogamente a lo descrito en la bibliografía para Pf.²⁴

Los cristales obtenidos fueron idóneos para caracterización por difracción de Rayos X. La Figura 9 recoge la estructura del complejo [AuRf₃(OH₂)]·2Et₂O (**6**), que cristaliza con dos moléculas de éter. Las distancias y ángulos más importantes aparecen en el pie de Figura.

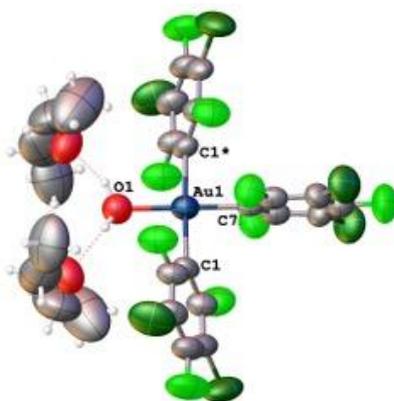


Figura 9. Estructura cristalina de $[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (**6**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados. $\text{Au}(1)\text{-O}(1)=2.077(9)$; $\text{Au}(1)\text{-C}(7)= 1.987(12)$; $\text{Au}(1)\text{-C}(1)= 2.056(7)$; $\text{C}(7)\text{-Au}(1)\text{-O}(1)= 180.0$; $\text{C}(7)\text{-Au}(1)\text{-C}(1)= 89.4(2)$; $\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-O}(1)= 90.6(2)$; $\text{C}(1)\text{-Au}(1)\text{-C}(1^*)= 178.8(5)$

Las distancias Au–C de los dos arilos que se sitúan mutuamente trans es mayor que la correspondiente al arilo en trans al oxígeno del ligando acuo, lo que de nuevo está de acuerdo con la mayor influencia trans del arilo frente al agua.

Existen en la bibliografía algunas estructuras similares a $[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (**6**) todas ellas con pentafluorofenilo como arilo fluorado. Las distancias Au–C del arilo en trans al ligando neutro permiten confirmar el valor relativo de la influencia trans ejercida por el fluoroarilo, dependiendo del ligando coordinado. Así, el ligando P-dador 2-PPH₂C₆H₄COOH ejerce una alta influencia trans sobre el arilo en el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})]$,²⁵ de manera que la distancia Au–C es mucho mayor (2.070(7) Å) que la encontrada para el acuocomplejo **6**. El complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$ ²⁶ presenta un valor menor para la distancia Au–C (2.035(5) Å), consistente con la menor influencia trans del S. En el derivado con MeCN, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_3\text{CN})]$,²⁷ muy poco dador, se observa la distancia más corta Au–C (1.987(2) Å).

Como se puede observar, en $[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (**6**) hay una estabilización adicional de la molécula en estado sólido por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el agua y dos moléculas de éter etílico.

Apenas hay precedentes en la bibliografía de acuocomplejos de oro caracterizados por difracción de Rayos X. De hecho, hay sólo tres precedentes de acuoderivados organometálicos, y sólo uno de ellos contiene un fluoroarilo, más

²⁵ Miguel-Coello, A. M.; Bardají, M.; Coco, S.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10893–10902.

²⁶ Coetzee, J.; Gabrielli, W. F.; Schuster, O.; Nogai, S. D.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2497–2500.

²⁷ Overton, A. T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Mohamed, A. A. *Organometallics* **2012**, *31*, 3460–3462.

concretamente fluoromesitilo.²⁸ De estos tres complejos únicamente el dimetil derivado *cis*-[AuMe₂(OH₂)(OTf)] es neutro.²⁹

Una vez separada una primera fracción de cristales de la mezcla etérea, que resultó ser el acuocomplejo **6** puro, se concentraron las aguas madres obteniéndose una segunda fracción de sólido cristalino cuyo espectro de RMN de ¹⁹F en CDCl₃ muestra únicamente las señales correspondientes a *cis*-[AuRf₂Cl] (**7**).

Por último se supuso que el complejo monoarilado debía encontrarse en una tercera fracción. Sin embargo en las aguas madres de ésta se encontraba fundamentalmente descomposición y producto de hidrólisis por lo que no pudo caracterizar el tercer componente (**8**) de la mezcla etérea.

Cuando la reacción de extracción del haluro se lleva a cabo aislando el producto de reacción por precipitación y no por cristalización lenta en éter/hexano se aísla el compuesto binuclear [Au(μ-Cl)Rf₂]₂ (**9**) selectivamente.

La cristalización de **9** en pentano o éter/hexano condujo a la formación de monocristales aptos para su estudio por difracción de Rayos X (Figura 10).

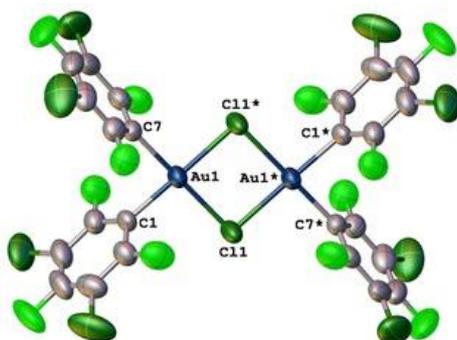


Figura 10. Estructura cristalina de [Au(μ-Cl)Rf₂]₂ (**9**) Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados. Au(1)-Cl(1)= 2.392(2); Au(1)-C(7)=2.010(8); Au(1)-C(1)=2.004(7); Cl(1*)-Au(1)-Cl(1)= 86.60(8); C(7)-Au(1)-Cl(1)= 93.3(2); C(7)-Au(1)-Cl(1*)=179.4(2); C(1)-Au(1)-Cl(1)= 176.8(2); C(1)-Au(1)-Cl(1*)=93.3(2); C(1)-Au(1)-C(7)= 86.8(3)

A pesar de que el complejo [Au(μ-Cl)Pf₂]₂ se publicó hace décadas²⁴, sólo se ha publicado la estructura de un aril derivado binuclear de este tipo, concretamente [Au(μ-Cl)Fmes₂]₂.³⁰ Las distancias Au-Cl son más largas que las encontradas para NBu₄(*trans*-[AuCl₂Rf₂]) (**2**). (Figura 4, Au(1)-Cl(1) = 2.2708(18) Å), valor que no sorprende si se tiene en cuenta el hecho de que los ligandos Cl están actuando como puente y además se sitúan en *trans* a los grupos Rf.

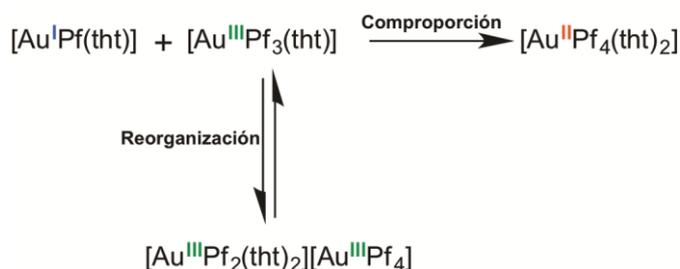
²⁸ Zehnder, T. N.; Blacquea, O.; Venkatesan, K. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 11959-11972.

²⁹ Komiya, S.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2138-2140.

³⁰ Contel, M.; Edwards, A. J.; Garrido, J.; Hursthouse, M. B.; Laguna, M.; Terroba, R. J. *Organomet. Chem.* **2000**, 607, 129.

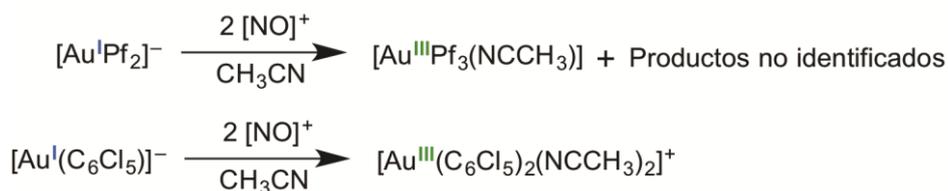
Para que se forme el complejo **6** es necesario que exista una reorganización de arilos a partir de un sustrato "AuRf₂". Este tipo de reorganización de arilos no es habitual en sistemas de oro(III) y, de hecho, en los dos únicos casos en los que se ha observado, los autores no aportan ninguna evidencia que pueda aclarar el mecanismo de reorganización.

En el primer ejemplo, los autores proponen que [Au^IPf₃(tht)] se reorganiza a [Au^{III}Pf₂(tht)₂][Au^{III}Pf₄] (Esquema 6), si bien el producto de reorganización se aísla como subproducto de la reacción de comproporción [Au^IPf(tht)] con [Au^{III}Pf₃(tht)].²⁶



Esquema 6. Reorganización de [Au^IPf₃(tht)] para dar [Au^{III}Pf₂(tht)₂][Au^{III}Pf₄]

La segunda reorganización de fluoroarilos descrita en la bibliografía se produce cuando se oxida NBu₄[Au^IPf₂] con dos equivalentes de hexafluoroantimoniato de nitrosilo (Esquema 7). Sin embargo, cuando el sustrato de oro(I) utilizado es C₆Cl₅ en lugar de C₆F₅ dicha reorganización no tiene lugar.²⁷



Esquema 7. Síntesis de [Au(C₆F₅)₃(NCCH₃)] por reorganización durante la oxidación de NBu₄[Au(C₆F₅)₂]

Se llevaron a cabo diferentes pruebas para ver en qué condiciones la reorganización de Rf para dar [AuRf₃(OH₂)]·2Et₂O (**6**) estaba favorecida. Se varió la estequiometría de la reacción analizando por resonancia magnética nuclear la relación entre los productos de reacción. Incluso se registraron espectros de ¹⁹F de la reacción en éter a diferentes concentraciones y a diferentes tiempos comprobando finalmente que se mantenía la relación entre los tres componentes en disolución.

Cuando el precursor es el complejo con ligandos bromuro NBu₄(*trans*-[AuBr₂Rf₂]) (**3**) no se observa el complejo trisarilado **6**.

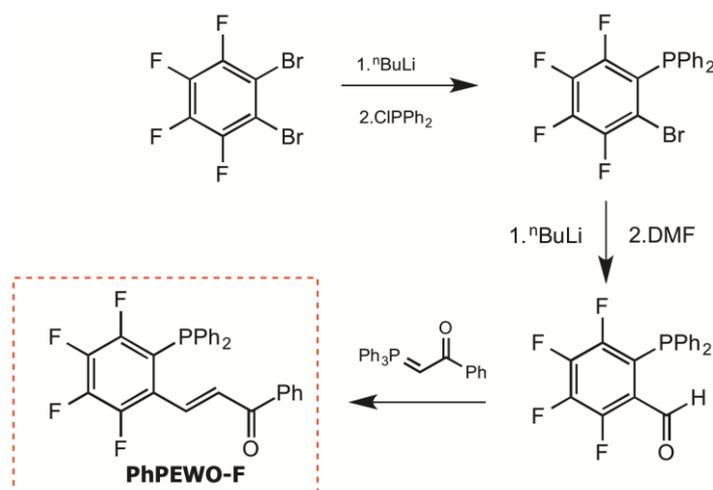
Por último, se partió del correspondiente complejo NBu₄(*cis*-[AuCl₂Rf₂]) (**4**) para analizar hasta qué punto la disposición relativa de los fluoroarilos en el precursor tenía relación con la observación o no del complejo trisarilado. De hecho, en el complejo binuclear [Au(μ-Cl)Rf₂]₂ (**9**) los arilos están en *cis* por lo que, tras la extracción del haluro con una sal de plata, etapa que es muy rápida por la precipitación de AgCl, debe existir una etapa de isomerización, en principio asistida por el disolvente.

Cuando se lleva a cabo la reacción con $\text{NBu}_4(\text{cis-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**4**) apenas se observa el complejo trisarilado **6**, por lo que parece que cuando en el sistema no se tiene que producir una isomerización desde una disposición trans la formación del producto de reorganización no está favorecida.

❖ Síntesis de fosfinas

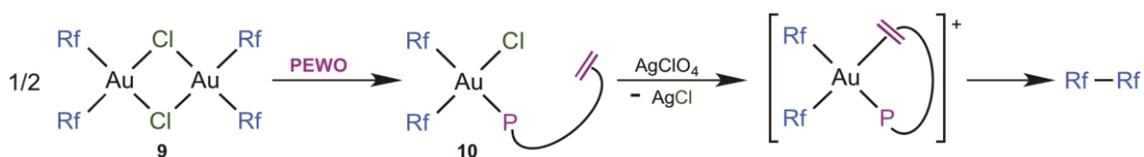
Como se comentó en la introducción, la idea inicial del trabajo era sintetizar complejos de oro(III) con un ligando PEWO, del tipo $\text{cis-}[\text{AuRf}_2\text{X}(\text{PEWO})]$. Una vez obtenidos este tipo de complejos, se proponía estudiar si, tras la extracción del haluro, tiene lugar una reacción de eliminación reductora sobre el complejo y por tanto la formación del producto de acoplamiento Rf-Rf .

Se sintetizó para ello una fosfina PEWO, en concreto PhPEWO-F, siguiendo la ruta sintética ya descrita en la bibliografía³¹ y que se recoge en el Esquema 8 (los detalles de esta síntesis se recogen en la parte experimental).



Esquema 8. Síntesis de $2\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$, $2\text{-HOCC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ y PhPEWO-F

Una vez obtenida la fosfina se hizo reaccionar $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Rf}_2]_2$ (**9**) disuelto en éter con un ligero exceso sobre la cantidad estequiométrica de PhPEWO-F. Al cabo de 30 minutos del inicio de la reacción se observó un precipitado blanco de $[\text{AuClRf}_2(\text{PhPEWO-F})]$ (**10**) que se decantó y lavó con éter.



Esquema 9. Síntesis de $[\text{AuClRf}_2(\text{PhPEWO-F})]$ (**10**)

³¹ Gioria, E.; Martínez-Illarduya, J.M.; García Cuadrado, D.; Miguel, J.A.; Genov, M.; Espinet, P. *Organometallics* **2013**, *32*, 4255–4261.

El complejo fue caracterizado por RMN de ^{19}F y ^{31}P . La Figura 11 recoge el espectro de ^{19}F registrado en CDCl_3 .

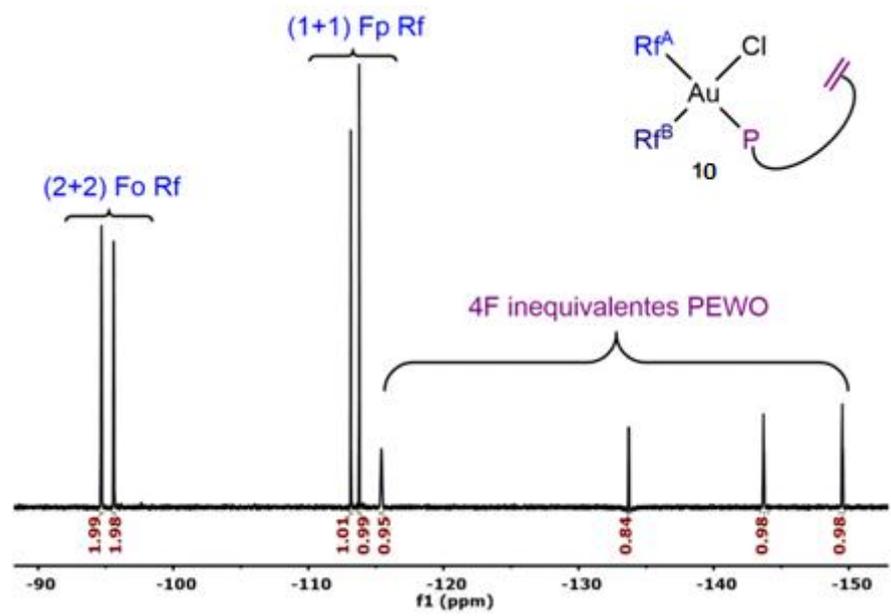


Figura 11. Espectro de ^{19}F registrado en CDCl_3 de $[\text{AuClRf}_2(\text{PhPEWO-F})]$

La coordinación del ligando PhPEWO-F al centro metálico da lugar a dos arilos inequivalentes uno de ellos en trans y el otro en cis a la fosfina. La ausencia de rotación de los dos arilos en torno al enlace Au-C_{ipso}, lo que da lugar a acoplamiento entre F_o cercanos, así como el acoplamiento de estos núcleos al fósforo de la fosfina complica enormemente las dos señales observadas asignadas a los F_o. Este impedimento de giro entre dos arilos Rf es habitual en sistemas planocuatros y ha sido estudiado en detalle en complejos bisarilados de paladio por el grupo de investigación en el que he desarrollado mi TFG.³²

Se observan además cuatro multipletes correspondientes a los 4 núcleos de F del ligando PhPEWO-F, que aparecen a diferente desplazamiento que en el ligando libre. Además, el espectro de ^{31}P muestra una única señal que aparece como singlete.

Se realizaron varias pruebas para intentar obtener cristales adecuados para el estudio por difracción de Rayos X pero tras múltiples intentos en diferentes disolventes como thf, diclorometano o acetona no fue posible obtener monocristales.

Se realizaron algunas pruebas preliminares en tubo de RMN para estimar cualitativamente si este tipo de ligando coordinado a oro inducía acoplamiento Rf-Rf. Se tomó una alícuota de una disolución de AgClO_4 en acetona y se adicionó a una disolución de **10** en diclorometano. No se observó descomposición del oro, si bien el

³² Alonso, M. A.; Casares, J.A.; Espinet, P.; Martínez-Ilarduya, J.M.; Pérez-Briso, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1745-1753.

espectro de RMN de ^{19}F indica que la mayoría del producto de partida permanece inalterado por lo que previsiblemente la extracción del haluro no se ha producido.

De los experimentos descritos anteriormente se concluye que el seguimiento de estas reacciones requiere una minuciosa optimización que desafortunadamente, por falta de tiempo, no ha podido completarse durante el desarrollo de mi TFG.

7. CONCLUSIONES

Durante el transcurso de mi TGF he podido poner en práctica muchos de los conocimientos adquiridos durante el Grado en las diferentes materias cursadas y he desarrollado otras habilidades útiles en un laboratorio de investigación, tanto el trabajo con técnicas Schlenk para la síntesis de los productos deseados como los métodos espectroscópicos y no espectroscópicos para su completa caracterización

Así, se han sintetizado, purificado y caracterizado tanto complejos de Au como otras especies que van a ser utilizadas como ligandos híbridos fosfina-olefina. para ampliar el estudio de las reacciones de transmetalación entre estos metales. De cinco de los complejos más representativos se han obtenido sus estructuras por difracción de Rayos X.

A su vez se ha hallado un comportamiento inusual en disolución del complejo binuclear $[\text{Au}(\text{m-Cl})\text{Rf}_2]_2$, en cuyo análisis hemos centrado nuestra atención. Durante este estudio pormenorizado hemos podido separar y caracterizar por completo el derivado $[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$, obtenido por reorganización de arilos de complejos con el fragmento "AuRf₂".

Se ha iniciado el estudio del acoplamiento C–C entre arilos dispuestos mutuamente cis mediante reacciones de eliminación reductora a través de un nuevo sistema Au^{III}/Au^I basado en el ligando PhPEWO-F, si bien por el momento no se han obtenido datos relevantes al respecto, razón por la cual va a ser necesario realizar un estudio más exhaustivo.

8. PARTE EXPERIMENTAL

Condiciones generales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo N₂.³³ Los disolventes fueron purificados de acuerdo con los procedimientos estándar. El complejo [AuCl(tht)]³⁴ se sintetizó de acuerdo con los procedimientos descritos en la bibliografía. Los espectros de RMN fueron registrados con los instrumentos Bruker Avance 400 Ultrashield y Varian 500/54 Premium Shielded. Se tomó como referencia para los espectros de ¹H RMN la señal del TMS, y para ¹⁹F y ³¹P las de CFCl₃ y H₃PO₄ respectivamente. Los datos correspondientes a las señales que aparecen en los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹⁹F, ¹H, y ³¹P de cada uno de los productos obtenidos se recogen tras la descripción del procedimiento sintético, especificando la potencia del aparato, la temperatura a la que se ha registrado el espectro y el disolvente deuterado utilizado. Cuando el disolvente no es deuterado, se utiliza como referencia para fijar el lock a deuterio un capilar sellado con acetona deuterada.

No ha sido posible incluir los datos del análisis elemental (C,H,N) de los compuestos sintetizados ya que no han llegado los resultados de la Universidad de Vigo, donde se envían para su caracterización por análisis elemental.

Para la determinación estructural por difracción de Rayos X, los monocristales se han medido en un difractómetro Oxford Diffraction Super Nova, provisto de detector CCD, usando radiación Mo-K α monocromada. Los datos se han integrado con el programa CrysAlisPro³⁵ y para la resolución de las estructuras se han usado los programas SHELXT³⁶ y OLEX2.³⁷ Se ha usado una corrección analítica de absorción mediante indexación de caras, con el programa CrysAlisPro. Los cálculos de parámetros geométricos y los gráficos se han hecho con OLEX2. Los datos cristalográficos de todas las estructuras resueltas se recogen al final de la memoria en el apartado Anexo.

Por último, puntualizar que se llevaron a cabo una serie de reacciones previas a las descritas a continuación con el objetivo de familiarizarme con las técnicas Schlenk.

³³ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed.; Pergamon Press: Oxford, U. K., **1988**.

³⁴ Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85–91.

³⁵ CrysAlisPro-Data collection and integration software. Oxford Diffraction Ltd. **2009**.

³⁶ G. M. Sheldrick *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112. SHELXTL, An integrated system for solving, refining, and displaying crystal structures from diffraction data. Version 5.1. Bruker AXS, Inc. Madison, WI, **1998**.

³⁷ Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.

- Síntesis de complejos de Au (I) y Au (III)

NBu₄[AuRf₂] (1)

Sobre una disolución de C₆Cl₃F₃ (4.70 g, 20.00 mmol) en éter dietílico (80 mL) a -78 °C y bajo atmósfera inerte se añade gota a gota ⁿBuLi 1,60 M en hexano (13 mL, 20.80 mmol) y se mantiene con agitación 45 min. A esa misma temperatura se añade [AuCl(tht)] (2.14 g, 6,70 mmol). Tras 30 min a esta temperatura, se agrega NBu₄Br (2.15 g, 6,66 mmol) y la reacción se mantiene con agitación hasta que se alcanza la temperatura ambiente. El producto se filtra en placa y se lava con agua, éter dietílico y hexano (3 x 20 mL). El aceite incoloro obtenido se disuelve en acetona, se seca con sulfato magnésico y se concentra. Se cristaliza en acetona/hexano obteniéndose un sólido cristalino blanco que se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío. Se obtienen 4.26 g (76%).

¹⁹F RMN (470.15 MHz, CDCl₃, 295K): δ -88.88 (s, 4 F_o), -119.12 (s, 2 F_p).

¹H RMN (499.73 MHz, CDCl₃, 295K): δ 3.09 (m, N(CH₂)₃CH₃, 8 H), 1.53 (m, N(CH₂)₃CH₃, 8 H), 1.34 (m, N(CH₂)₃CH₃, 8 H), 0.94 (t, N(CH₂)₃CH₃, J_{HH}=7.3 Hz, 12 H).

NBu₄(*trans*-[AuCl₂Rf₂]) (2)

Se prepara una disolución de NBu₄[AuRf₂] (1) (1.57 g, 1.87 mmol) en diclorometano seco (40 mL) en un baño de hielo. A continuación se añade gota a gota Cl₂³⁸ disuelto en CCl₄ (4.00 mL, 1.03 M, 4,12 mmol) y se deja 15 min para posteriormente permitir que alcance temperatura ambiente. Se cristaliza en diclorometano/hexano. El sólido microcristalino blanco que se obtiene se lava con hexano (3 x 10 mL) y se seca a vacío. Se obtienen (1.70 g, 84%).

¹⁹F RMN (470.15 MHz, CDCl₃, 295K): δ -99.41 (s, 4 F_o), -119.26 (s, 2 F_p).

¹H RMN (499.73 MHz, CDCl₃, 295K): δ 3.05 (m, N(CH₂)₃CH₃, 8 H), 1.56 (m, N(CH₂)₃CH₃, 8 H), 1.36 (m, N(CH₂)₃CH₃, 8 H), 0.95 (t, N(CH₂)₃CH₃, J_{HH}=7.3 Hz, 12 H).

Se obtuvieron cristales de NBu₄(*trans*-[AuCl₂Rf₂]) (2) por evaporación lenta en diclorometano/hexano. En el Anexo se describen los datos cristalográficos de Rayos X.

NBu₄(*trans*-[AuBr₂Rf₂]) (3)

Sobre una disolución de NBu₄[AuRf₂] (1) (500 mg, 0.60 mmol) en diclorometano seco (40 mL) en un baño de hielo se añade lentamente Br₂ (70 µL, 3.12 g/L, 1.36 mmol) y se deja 15 min para posteriormente permitir que alcance temperatura ambiente. Se sigue el mismo procedimiento que para 2. Se obtiene un sólido cristalino amarillo (540 mg, 90%).

³⁸ Se utilizó una disolución de Cl₂ en CCl₄ que previamente se valoró utilizando el siguiente método: Sobre una mezcla de yoduro potásico (1.00 g) disuelto en agua, 0.5 mL de la disolución de Cl₂ en CCl₄ y almidón como indicador, se añade gota a gota y con agitación una disolución 0.2 N de Na₂S₂O₃·5H₂O utilizando una bureta de 25 mL. Se repite la valoración 3 veces.

^{19}F RMN (470.15 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -96.01 (s, 4 F_o), -117.60 (s, 2 F_p).

^1H RMN (499.73 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 3.15 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.63 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.43 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.00 (t, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $J_{\text{HH}}=7.1$ Hz, 12 H).

Se obtuvieron cristales de $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuBr}_2\text{Rf}_2])$ (**3**) por evaporación lenta en diclorometano/hexano. En el Anexo se describen los datos cristalográficos de Rayos X.

$\text{NBu}_4(\text{cis-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (4**)**

Se disuelven 283 mg de $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**3**) (0.311 mmol) en tolueno (40 mL) y la disolución se mantiene a reflujo durante 12 h. A continuación se evapora parte del disolvente, se añade hexano y se mantiene a -20 °C. El sólido cristalino así obtenido se decanta, se lava con (3 x 10 mL) y se seca a vacío. Se obtienen 236 mg (84%).

^{19}F RMN (470.15 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -95.44 (s, 4 F_o), -115.34 (s, 2 F_p).

^1H RMN (499.73 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 3.26 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.68 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.21 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.04 (t, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $J_{\text{HH}}=7$ Hz, 12 H).

Se obtuvieron cristales de $\text{NBu}_4(\text{cis-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**4**) por evaporación lenta en tolueno/hexano. En el Anexo se describen los datos cristalográficos de Rayos X.

$\text{NBu}_4(\text{cis-}[\text{AuBr}_2\text{Rf}_2])$ (5**)**

En un tubo de RMN se disuelve $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuBr}_2\text{Rf}_2])$ (**3**) en tolueno (1.00 mL) y la disolución se mantiene a reflujo durante 12h. Se sigue el mismo procedimiento que $\text{NBu}_4(\text{cis-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$.

^{19}F RMN (376.47 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -95.06 (s, 4 F_o), -115.59 (s, 2 F_p).

^1H RMN (400.14 MHz, CDCl_3 , 295K): δ 3.25 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.68 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.48 (m, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 8 H), 1.03 (t, $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $J_{\text{HH}}=7.2$ Hz, 12 H).

$[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Rf}_2]_2$ (9**)**

Se prepara una disolución de $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (**2**) (67 mg, 0.073 mmol) en una mezcla de éter dietílico (12 mL) y diclorometano (12 mL). A continuación se añade AgClO_4 (15 mg, 0.073 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando 2h en ausencia de luz. Seguidamente el precipitado AgCl se filtra y la disolución se lleva a sequedad para a continuación redisolver en éter y filtrar para separar de la disolución el compuesto insoluble NBu_4ClO_4 . La disolución se lleva a sequedad y se obtiene un sólido blanco que se lava con hexano (3 x 10mL) y se seca a vacío (29 mg, 62%).

^{19}F RMN (470.15 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -95.68 (s, 8 F_o), -108.03 (s, 4 F_p).

Se obtuvieron cristales de $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Rf}_2]_2$ (**9**) por evaporación lenta en pentano o éter/hexano. En el Anexo se describen los datos cristalográficos de Rayos X.

$[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (6**)**

Se prepara una disolución de $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (920 mg, 1.00 mmol) en una mezcla de éter dietílico (25 mL) y diclorometano (25 mL). A continuación se agrega

AgClO₄ (218 mg, 1.00 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando 2h en ausencia de luz.

Seguidamente el precipitado AgCl se filtra y la disolución se lleva a sequedad para a continuación redisolver en éter y filtrar para separar de la disolución el compuesto insoluble NBu₄ClO₄. Se añade hexano sobre la disolución resultante, se evapora el disolvente lentamente y cristaliza una primera fracción de un sólido cristalino blanco que resulta ser [AuRf₃(OH₂)]·2Et₂O (206 mg, 21%).

Se obtuvieron cristales de [AuRf₃(OH₂)]·2Et₂O (**6**) por evaporación lenta en éter/hexano. En el Anexo se describen los datos cristalográficos de Rayos X.

[AuRf₃(OH₂)]·2Et₂O: ¹⁹F RMN (470.15 MHz, éter, ref capilar acetona, 295K): δ -95.61 (q, J_{FF}= 7.3 Hz, 2 F_o), -97.20 (t, J_{FF}=7.6 Hz, 4 F_o), -115.35 (s, 2 F_p), -115.53 (s, 1 F_p).

Las aguas madres se concentran y se obtiene una fracción de [Au(μ-Cl)Rf₂]₂ (**9**) (78 mg, 11%). Se recogen a continuación los datos de **9** cuando se disuelve en éter para dar [AuRf₂Cl(solv)] (**7**): ¹⁹F RMN (376.47 MHz, éter, ref capilar acetona, 295K): δ -96.30 (t, J_{FF}= 8.8 Hz, 2 F_o), -97.45 (t, J_{FF}=8.9 Hz, 2 F_o), -114.13 (s, 1 F_p), -115.09 (s, 1 F_p).

Cuando esta segunda fracción se lleva a sequedad y se redisuelve en CDCl₃ se observan únicamente las señales de [Au(μ-Cl)Rf₂]₂ (**9**).

¹⁹F RMN (470.15 MHz, CDCl₃, 295K): δ -95.68 (s, 8 F_o), -108.03 (s, 4 F_p).

[AuClRf₂(PhPEWO-F)] (10**)**

Sobre una disolución de [Au(μ-Cl)Rf₂]₂ (79 mg, 0.06 mmol) en 30 mL de éter se añade {(PhCO)HC=CH}C₆F₄PPh₂ (126 mg, 0.27 mmol). Tras 30 minutos con agitación a temperatura ambiente se observa la aparición de un sólido blanco que se decanta, se lava con éter dietílico (3 x 20 mL) y se seca a vacío. Se obtienen 192 mg (66%).

¹⁹F RMN (470.15 MHz, CDCl₃, 295K): δ -94.67 (m, 2 F_o), -95.58 (m, 2 F_o), -113.14 (s, 1 F_p), -113.76 (s, 1 F_p), -115.40 (m, 1 F⁶), -133.69 (m, 1 F³), -143.69 (m, 1 F⁴), -149.52 (m, 1 F⁵).

³¹P RMN (202.4 MHz, CDCl₃, 295K): δ -15.47 (m, 1 P)

- **Síntesis de fosfinas**

Las síntesis que se presentan a continuación siguen procedimientos publicados en la bibliografía,⁸ sin embargo se han decidido incluir en la parte experimental debido a que se han llevado a cabo ciertas modificaciones.

2-BrC₆F₄PPh₂

Se prepara una disolución de 1,2-C₆F₄PPh₂ (1.35 mL, 9.73 mmol) en éter dietílico seco (100 mL) a -78 °C y en atmósfera inerte sobre la cual se añade gota a gota una disolución de ⁿBuLi 1,60 M en hexano (6.10 mL, 9.73 mmol) y se mantiene en agitación durante 30 min. Seguidamente se añade PCIPPh₂ (1.80 mL, 9.73 mmol) y se deja 45 min en agitación. Al finalizar este tiempo se retira el baño de isopropanol y se permite que

el Schlenk alcance la temperatura ambiente. La mezcla se hidroliza con una disolución acuosa saturada de NH_4Cl (40 mL) previamente desoxigenada. A continuación se separa la fase orgánica de la fase acuosa y se realizan sucesivas extracciones con éter dietílico desoxigenado (2 x 20 mL). La mezcla procedente de combinar las fases etéreas se seca con sulfato magnésico y se evapora hasta sequedad. El producto obtenido se disuelve con la mínima cantidad de diclorometano desoxigenado y la disolución se filtra bajo nitrógeno a través de una columna cromatográfica eluyendo con más disolvente siguiendo por capa fina la aparición de un compuesto mayoritario. Las diferentes fracciones las evaporamos hasta sequedad. Se obtiene un sólido amarillo pálido (2.45 g, 61%).

^{19}F RMN (470.15 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -122.90 (m, 1 F^6), -128.93 (m, 1 F^3), -153.25 (m, 1 F^4), -157.18 (m, 1 F^5).

^{31}P RMN (202.4 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -2.23 (ddd, $J_{\text{PF}}=4.4, 10.6, 20.9$ Hz, 1 P).

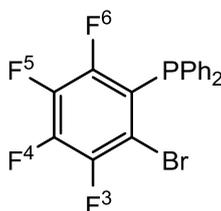


Figura 11. Notación de F para la asignación de señales en RMN de ^{19}F

2-HOCC₆F₄PPh₂

Se prepara una disolución de 2-BrC₆F₄PPh₂ (2.45 g, 5.93 mmol) en éter dietílico (40 mL) a -78 °C y en atmósfera inerte sobre la cual se añade $^n\text{BuLi}$ 1,60 M en hexano (3.80 mL, 6.08 mmol) gota a gota manteniendo la agitación durante 45 min. Seguidamente se añade DMF (0.93 mL, 12.00 mmol) gota a gota y se deja durante 45 min controlando que la temperatura alcance los -60 °C. A esa temperatura se hidroliza la mezcla con una disolución saturada de NH_4Cl (40 mL) previamente desoxigenada y se deja que alcance temperatura ambiente. A continuación la fase acuosa se extrae con éter dietílico desoxigenado (4 x 20 mL) y la mezcla procedente de combinar las fases etéreas se seca con sulfato magnésico para posteriormente llevar a sequedad. Se obtiene 2.13 g (99%).

^{19}F RMN (470.15 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -121.42 (m, 1 F^6), -143.22 (m, 1 F^3), -145.13 (m, 1 F^4), -150.89 (m, 1 F^5).

^{31}P RMN (202.4 MHz, CDCl_3 , 295K): δ -17.02 (ddd, $J_{\text{PF}}=1.8, 3.6, 12.1$ Hz, 1 P).

{(PhCO)HC=CH}C₆F₄PPh₂

Se prepara una disolución de HOCC₆F₄PPh₂ (2.13 g, 5.88 mmol) en THF seco (70mL) y en atmósfera inerte sobre la cual se añade $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{COPh})$ (2.23 g, 5.88 mmol) y la mezcla se deja en agitación durante 4h. Pasado este tiempo se hidroliza con una disolución saturada de NH_4Cl (40 mL) desoxigenada y se separa la fase orgánica de la

fase acuosa extrayendo esta última con éter dietílico previamente desoxigenado (4 x 20 mL). La mezcla de fases etéreas se seca con sulfato magnésico y se lleva a sequedad obteniendo un aceite amarillo viscoso. El producto se purifica con columna cromatográfica en atmósfera inerte y diclorometano como eluyente. Las diferentes fracciones se llevan a sequedad. Se obtiene un sólido amarillo (1.82 g, 65%).

^{19}F RMN (376.47 MHz, THF, ref capilar acetona, 295K): δ -123.15 (m, 1 F⁶), -139.16 (m, 1 F³), -154.69 (m, 1 F⁴), -155.37 (m, 1 F⁵).

^{31}P RMN (161.99 MHz, THF, ref capilar acetona, 295K): δ -18.83 (ddd, $J_{\text{PF}}=3.9, 5.0, 12.3$ Hz, 1 P).

9. BIBLIOGRAFÍA

Nota: En este listado se omiten las notas a pie de página que no incluyen referencias bibliográficas

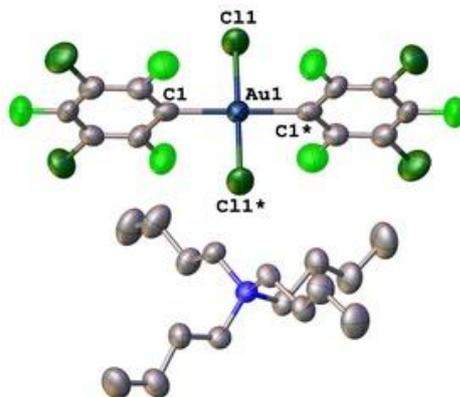
- [1] Pérez-Temprano, M. H.; Gallego, A. M.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Organometallics* **2011**, *30*, 611.
- [2] (a) Ishiyama, T.; Abe, S.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 691; (b) Denmark, S. E.; Wu, Z. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1495.
- [3] (a) Gillie, A.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4933; (b) Saillard, Y.-I.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006. (e) Low, J. J.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6115.
- [4] Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27.
- [5] Yamamoto, T.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350.
- [6] (a) Goliaszewski, A.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5028; (b) Kluwer, A. M.; Elsevier, C. J.; Bühl, M.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3501.
- [7] Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Martín-Ruiz, B. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2481.
- [8] (a) Gioria, E.; Martínez-Ilarduya, J. M.; García-Cuadrado, D.; Miguel, J. A.; Genov, M.; Espinet, P. *Organometallics* **2013**, *32*, 4255; (b) Gioria, E.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Espinet, P. *Organometallics* **2014**, *33*, 4394.
- [9] (a) Luo, X.; Zhang, H.; Duan, H.; Liu, Q.; Zhu, L.; Zhang, T.; Lei, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4571; (b) Shi, W.; Luo, Y.; Luo X.; Chao, L.; Zhang, H.; Wang, J.; Lei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14713; (c) Zhang, H.; Luo, X.; Wongkhan, K.; Duan, H.; Li, Q.; Zhu, L.; Wang, J.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Lei, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3823.
- [10] (a) Ohashi, M.; Doi, R.; Ogoshi, S. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2040; (b) Zhang, H.-H.; Dong, J.; Hu, Q.-S.; *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 1327; (c) Bruno, C. N.; Niljianskul, N.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4161.
- [11] Ananikov, V. P.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *Organometallics*, **2005**, *24*, 715.
- [12] Casares, J. A.; Espinet, P.; Fuentes, B.; Salas, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3508.
- [14] Gioria, E.; delPozo, J.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Espinet, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13276.
- [15] TFG Jaime Ponce de León (Tutor : Jesús Martínez de Ilarduya) **2016**.
- [16] Wolf, W. J.; Winston, M. S.; Toste, F. D. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 159.

- [17] Espinet, P.; Albeniz, A. C.; Casares, J. A.; Martínez-Ilarduya, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2180–2208.
- [18] Jones, P. G. *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 362.
- [19] Espinet, P.; Martín-Barrios, S.; Villafañe, F.; Jones, P. G.; Fischer, A. K. *Organometallics* **2000**, *19*, 290.
- [20] (a) Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 405. (b) Domenicano, A.; Vaciago, A.; Coulson, C. A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 221. (c) Domenicano, A.; Murray-Rust, P.; Vaciago, A. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1983**, *39*, 457 y sus referencias. (d) Norrestam, R.; Schepper, L. *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1981**, *35*, 91.
- [21] Usón, R.; Laguna, A.; García, J.; Laguna, M.; *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 201-207.
- [22] Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 712. Posteriormente J. Vicente rebautizó este concepto utilizando el término “*transfobia*”: Vicente, J.; Arcas, A.; Bautista, D.; Jones, P. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 2127.
- [23] Bartolomé, C.; Espinet, P.; Martín-Álvarez, J. M.; Villafañe, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2326.
- [24] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Abad, M.; *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 437-443.
- [25] Miguel-Coello, A. M.; Bardají, M.; Coco, S.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Espinet, P.; *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10893–10902.
- [26] Coetzee, J.; Gabrielli, W. F.; Schuster, O.; Nogai, S. D.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2497–2500.
- [27] Overton, A. T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Mohamed, A. A. *Organometallics* **2012**, *31*, 3460–3462.
- [28] Zehnder, T. N.; Blacquea, O.; Venkatesan, K. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 11959-11972.
- [29] Komiya, S.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2138–2140.
- [30] Contel, M.; Edwards, A. J.; Garrido, J.; Hursthouse, M. B.; Laguna, M.; Terroba, R. J. *Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 129.
- [31] Gioria, E.; Martínez-Ilarduya, J. M.; García Cuadrado, D.; Miguel, J. A.; Genov, M.; Espinet, P. *Organometallics* **2013**, *32*, 4255–4261.
- [32] Alonso, M. A.; Casares, J. A.; Espinet, P.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Pérez-Briso, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1745-1753.
- [33] Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed.; Pergamon Press: Oxford, U. K., **1988**.
- [34] CrysAlisPro-Data collection and integration software. Oxford Diffraction Ltd. **2009**.

- [35] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112. SHELXTL, An integrated system for solving, refining, and displaying crystal structures from diffraction data. Version 5.1. Bruker AXS, Inc. Madison, WI, **1998**.
- [36] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. J. *Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [37] Sun, K. K.; Miller, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *32*, 6985–6987.

10. ANEXO

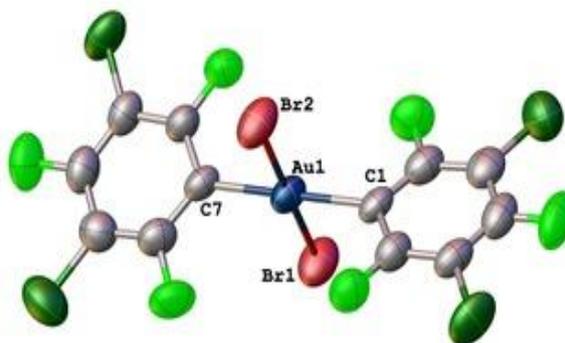
- $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$ (2)



Crystal data and structure refinement for 2

Identification code	2
Empirical formula	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{NF}_6\text{Cl}_6\text{Au}$
Formula weight	910.24
Temperature/K	294
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.2702(7)
b/Å	12.5565(9)
c/Å	16.0292(11)
$\alpha/^\circ$	103.351(6)
$\beta/^\circ$	101.635(6)
$\gamma/^\circ$	110.575(6)
Volume/Å ³	1789.9(2)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.689
μ/mm^{-1}	4.608
F (000)	892.0
Crystal size/mm ³	0.4189 x 0.2124 x 0.0441
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	4.434 to 59.632
Index ranges	$-12 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 16$, $-21 \leq l \leq 16$
Reflections collected	14323
Independent reflections	8424 [$R_{\text{int}} = 0.0445$, $R_{\text{sigma}} = 0.0809$]
Data/restraints/parameters	8424/0/386
Goodness-of-fit on F^2	1.017
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0467$, $wR2 = 0.0895$
Final R indexes [all data]	$R1 = 0.0905$, $wR2 = 0.1130$
Largest diff. peak/hole/e Å ⁻³	0.70/-1.69

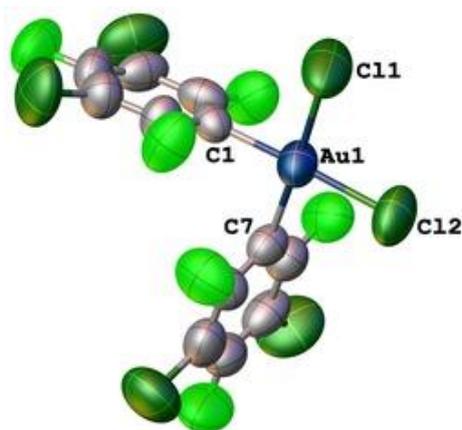
• **NBu₄(*trans*-[AuBr₂Rf₂]) (3)**



Crystal data and structure refinement for 3

Identification code	3
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₆ AuBr ₂ Cl ₄ F ₆ N
Formula weight	999.16
Temperature/K	294
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	12.6870(3)
b/Å	13.0568(3)
c/Å	13.4628(3)
α/°	61.029(3)
β/°	67.022(2)
γ/°	78.611(2)
Volume/Å ³	1796.15(9)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.847
μ/mm ⁻¹	13.491
F (000)	964.0
Crystal size/mm ³	0.614 x 0.212 x 0.117
Radiation	CuKα (λ= 1.54184)
2θ range for data collection/°	7.57 to 150.414
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	60152
Independent reflections	7316 [R _{int} = 0.2551, R _{sigma} = 0.0908]
Data/restraints/parameters	7316/0/383
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R1 = 0.0783, wR2 = 0.1946
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0864, wR2 = 0.2109
Largest diff. peak/hole/e Å ⁻³	3.18/-3.66

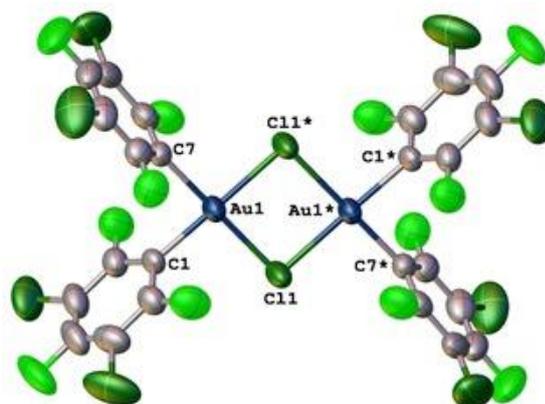
- **NBu₄(*cis*-[AuCl₂Rf₂]) (4)**



Crystal data and structure refinement for 4

Identification code	4
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₆ NF ₆ Cl ₆ Au
Formula weight	910.24
Temperature/K	294
Crystal system	Monoclinic
Space group	12/a
a/Å	16.1323(6)
b/Å	16.2347(6)
c/Å	28.2297(9)
α/°	90
β/°	103.780(4)
γ/°	90
Volume/Å ³	7180.6(4)
Z	8
ρ _{calc} /cm ³	1.684
μ/mm ⁻¹	4.595
F (000)	3568.0
Crystal size/mm ³	0.412 × 0.118 × 0.062
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.266 to 59.42
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 12, -38 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	15606
Independent reflections	8377 [R _{int} = 0.0404, R _{sigma} = 0.0791]
Data/restraints/parameters	8377/0/384
Goodness-of-fit on F ²	1.002
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1121
Final R indexes [all data]	R1 = 0.1532, wR2 = 0.1484
Largest diff. peak/hole/e Å ⁻³	0.75/-0.43

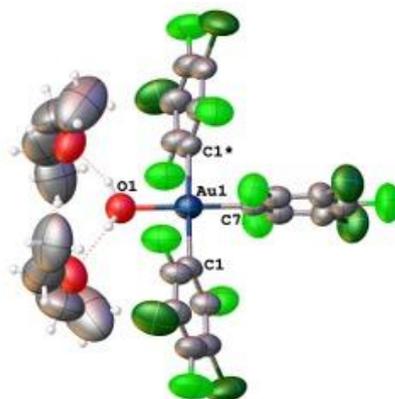
- $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Rf}_2]_2$ (9)



Crystal data and structure refinement for 9

Identification code	9
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{F}_{12}\text{Cl}_{10}\text{Au}_2$
Formula weight	1264.67
Temperature/K	294
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	9.7169(8)
b/Å	10.6308(6)
c/Å	11.5370(7)
$\alpha/^\circ$	104.586(5)
$\beta/^\circ$	110.708(7)
$\gamma/^\circ$	96.983(6)
Volume/Å ³	1049.23(13)
Z	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	2.002
μ/mm^{-1}	7.689
F (000)	580.0
Crystal size/mm ³	0.229 x 0.133 x 0.047
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	4.07 to 59.042
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 12$
Reflections collected	8981
Independent reflections	4941 [$R_{\text{int}} = 0.0372, R_{\text{sigma}} = 0.0546$]
Data/restraints/parameters	4941/0/217
Goodness-of-fit on F^2	1.107
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0449, wR2 = 0.1251$
Final R indexes [all data]	$R1 = 0.0685, wR2 = 0.1411$
Largest diff. peak/hole/ $e \text{ \AA}^{-3}$	1.30/-0.86

• [AuRf₃(OH₂)] · 2Et₂O (6)



Crystal data and structure refinement for 6

Identification code	6
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₂ AuCl ₆ F ₉ O ₃
Formula weight	963.10
Temperature/K	294
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	17.801(4)
b/Å	12.593(3)
c/Å	17.029(3)
α/°	90
β/°	116.43(2)
γ/°	90
Volume/Å ³	3418.6(13)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.817
μ/mm ⁻¹	4.849
F (000)	1856.0
Crystal size/mm ³	0.393 x 0.185 x 0.094
Radiation	MoKα (λ= 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.122 to 59.144
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	7035
Independent reflections	3940 [R _{int} = 0.0521, R _{sigma} = 0.0784]
Data/restraints/parameters	3940/0/209
Goodness-of-fit on F ²	1.014
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1125
Final R indexes [all data]	R1 = 0.1096, wR2 = 0.1348
Largest diff. peak/hole/e Å ⁻³	1.59/-1.73

