



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

Optimización de la síntesis de los precursores  $[MR_2(thf)_2]$

(M = Ni, Pd, Pt; R = arilo fluorado)

Diseño de nuevas rutas

*Autor: Araceli Tordera Castro*

*Tutor: Jesús M<sup>a</sup> Martínez de Ilarduya*



## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>4. PLAN DE TRABAJO</b> .....	<b>14</b>
<b>5. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>16</b>
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>18</b>
6a. Preparación de $[\text{NiR}_2(\text{thf})_2]$ (R = Pf, Rf) .....	18
6b. Preparación de $[\text{PdR}_2(\text{thf})_2]$ (R = Pf, Rf) .....	22
6c. Preparación de $[\text{PtR}_2(\text{thf})_2]$ (R = Pf, Rf) .....	25
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	<b>32</b>
<b>8. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>34</b>
8a. Condiciones generales .....	34
8b. Síntesis de los compuestos .....	35
<b>9. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>41</b>
<b>10. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS</b> .....	<b>44</b>
<b>11. ANEXO</b> .....	<b>46</b>
<b>12. ABREVIATURAS</b> .....	<b>50</b>



## 1. RESUMEN

Los complejos *cis*-[MR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, Pt; R = arilo fluorado; thf = tetrahidrofurano) son excelentes precursores para la preparación de otros derivados organometálicos y se utilizan con asiduidad en el grupo de investigación Catálisis Homogénea en Química Fina y Polímeros de esta Universidad. Un análisis detallado de sus procesos de síntesis revela que existe un margen importante de mejora de los mismos. Por esta razón se ha llevado a cabo un estudio sintético que propone nuevas rutas, idénticas para ambos fluoroarilos, que suponen una mejora sustancial (especialmente para Ni y Pt) en la eficiencia de los procesos de síntesis. Además, se ha descubierto un interesante proceso de isomerización fotocatalítica para Pt.

## ABSTRACT

The complexes *cis*-[MR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, Pt; R = fluorinated aryl; thf = tetrahydrofuran) are excellent precursors for the preparation of other organometallic derivatives and are used frequently in the research group Homogeneous Catalysis in Fine Chemistry and Polymers of this University. A detailed analysis of their synthesis reveals that there is a significant margin for improvement. For this reason, a synthetic study has been carried out that proposes new routes, identical for both fluoroaryls, which represent a substantial improvement (especially for Ni and Pt) in the efficiency of the synthetic processes. An interesting process of photocatalytic isomerization for Pt has also been discovered.



## 2. INTRODUCCIÓN

La Química es una ciencia sin la cual es imposible imaginarse nuestra vida actual. Su fuerte componente aplicada y tecnológica es y ha sido decisiva en la historia de la humanidad, además de haber proporcionado los conocimientos básicos sobre la materia y sus reacciones. Con ellos se comprenden el mundo mineral y el de los organismos vivos, permitiéndonos una aproximación a la pregunta que aún queda por resolver: el origen de la vida en la Tierra. Por tanto, la Química es una ciencia capaz de dar respuesta a las demandas sociales proporcionando los productos químicos que son los constituyentes de los fármacos y de los materiales que utilizamos en nuestro día a día.

En la sociedad tecnológica los mercados contienen todo tipo de objetos destinados a la mejora de la calidad de vida y prácticamente ninguno puede conseguirse directamente de la naturaleza, la mayoría de los productos necesarios para producirlos son inconcebibles sin la Química. Sin embargo, debemos admitir que esta enorme y continua transformación no puede estar libre de efectos secundarios.

La sociedad tiende al desarrollo, y este desarrollo consume materias primas dejando en su lugar contaminación y residuos. De ahí la necesidad urgente de diseñar un plan sostenible que satisfaga las necesidades del presente sin comprometer los recursos del futuro. Por lo cual, una parte de la ciencia debe ocuparse de detectar y tratar de corregir los efectos de la tecnología sobre el planeta.

La mala imagen de la Química, a la que se asocian los residuos y la contaminación, tiene que mejorar haciendo comprender a la sociedad que en buena medida la solución a estos problemas está en la propia Química. Por esta razón surge la Química Sostenible o Química Verde cuyo fundamento es el aprovechamiento máximo de los átomos, produciendo lo necesario sin producir residuos. Evidentemente, la clave es la búsqueda de procesos limpios y con la máxima eficacia. Idealmente, deberíamos sintetizar compuestos con 100% de rendimiento y 100% de selectividad, evitando la producción de residuos. Este nuevo enfoque va a exigir un planteamiento que no solo se base en descubrir nuevas sustancias sino también en encontrar el procedimiento más eficaz para obtenerlas.<sup>1</sup>

Para saber si un proceso químico es aceptable desde un punto de vista ambiental se han introducido como indicadores el factor E y la economía atómica. El factor E asociado a un proceso químico es la relación entre la masa de los residuos generados y la masa del producto buscado. El valor ideal para este factor sería 0 y cuanto mayor sea su valor mayor es el impacto negativo del proceso o la reacción considerada sobre el medioambiente.<sup>2</sup> En la Tabla 1 se recogen valores del factor E relacionados con procesos importantes dentro de la industria química. Alternativamente se usa como indicador la

---

<sup>1</sup> Carriedo, G. A. En *Iniciación al conocimiento de la Química*; Ed. Síntesis: Madrid, 2013.

<sup>2</sup> Noyori, R. *Nat. Chem.* 2009, 1, 5.

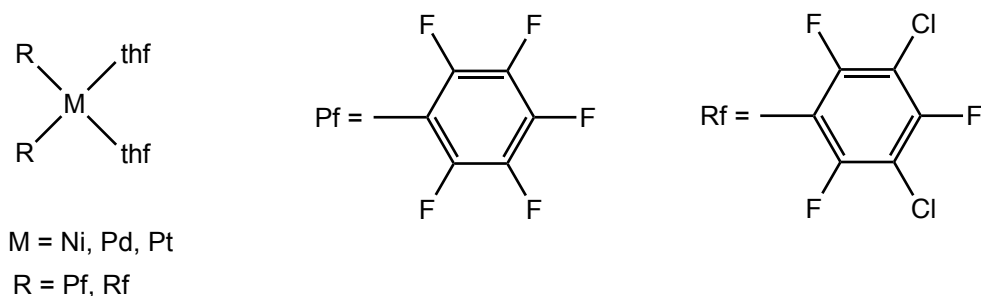
economía atómica que, para un proceso, se calcula dividiendo el peso molecular del producto deseado por la suma de los pesos moleculares de todas las sustancias producidas en la reacción estequiométrica.

**Tabla 1.** Valores del factor E para algunos procesos químicos industriales.

Sector de la industria	Tonelaje de producto	Factor E (kg residuo/ kg producto)
Refinamiento de aceite	$10^6$ - $10^8$	< 0.1
Productos químicos a gran escala	$10^4$ - $10^6$	1-5
Química fina	$10^2$ - $10^4$	5-50
Química farmacéutica	$10$ - $10^3$	25-100

El análisis de estas cuestiones que estamos considerando nos lleva a afirmar que el camino hacia la máxima eficacia de la Química es la catálisis. Por tanto, se trata de sustituir metodologías estequiométricas ya anticuadas por alternativas catalíticas más limpias. Por ello en los últimos años se ha incrementado la búsqueda de catalizadores que permitan realizar estos procesos minimizando el consumo de reactivos, disolventes y energía, y evitando la generación de residuos.<sup>3</sup>

En este contexto de búsqueda de procesos más limpios para la síntesis de productos químicos seleccionados se centra el Trabajo Fin de Grado (TFG) que se recoge en esta Memoria. Los productos elegidos para el estudio han sido los complejos *cis*-[MR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] donde M es un metal del grupo 10 y R es un arilo fluorado, en particular pentafluorofenilo (Pf) y 3,5-dicloro-trifluorofenilo (Rf) (Figura 1). La importancia de estos compuestos radica en que son excelentes precursores para la síntesis de otros derivados dada la facilidad con que pueden sustituirse los ligandos thf.



**Figura 1.** Productos elegidos para optimizar su síntesis

La utilización de arilos fluorados, especialmente pentafluorofenilo y 3,5-diclorotrifluorofenilo, ha permitido que la Química Organometálica de algunos elementos de transición se haya desarrollado espectacularmente en las últimas décadas.<sup>4</sup> Entre las ventajas derivadas del uso de estos ligandos se pueden citar las siguientes:

<sup>3</sup> Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 127.

<sup>4</sup> (a) Maitlis, P. M.; Espinet, P.; Russell, M. J. H. *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. eds.; Pergamon, Oxford, UK; **1982**, Vol. 6. (b) Canty,



- a) Generalmente los compuestos derivados son bastante estables al aire y a la humedad, por lo que su manejabilidad es buena, en comparación con los análogos con arilos convencionales. Por esta razón muchos de estos compuestos han sido utilizados en estudios mecanísticos y en la detección de intermedios de reacción. Los enlaces Metal-fluoroarilo son generalmente más fuertes que los enlaces M-arilo análogos. La mayor polaridad del enlace M–C en estos derivados contribuye a su mayor fortaleza, lo que dificulta entre otras cosas la eliminación reductora. La consecuencia experimental es que los fluoroarilos permiten aislar complejos organometálicos estables, incluyendo algunos intermedios en importantes procesos catalíticos. Además, las reacciones en las que participan los complejos con estos restos orgánicos son generalmente más lentas.
- b) La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{19}\text{F}$  es de gran ayuda tanto en la caracterización de los compuestos como en el seguimiento de las reacciones (para realizar estudios cinéticos o bien para conocer la evolución de la reacción) y en la detección de fenómenos dinámicos. Además, es posible utilizar cualquier disolvente, incluidos los no deuterados. También en  $^{19}\text{F}$  se reduce el problema de superposición de señales (al ser el ancho espectral del flúor mucho mayor que el de  $^1\text{H}$ ), lo cual es de gran ayuda en el análisis de reacciones con mezclas complejas, junto con espectros de RMN de otros núcleos.
- c) En cuanto a la interpretación de los espectros, éstos son mucho más claros e informativos que los de cualquier otro tipo de núcleo activo ya que: i) los desplazamientos químicos y la apariencia de las señales de los  $\text{F}^{\text{o}}$ , y  $\text{F}^{\text{p}}$  (y  $\text{F}^{\text{m}}$  para  $\text{P}^{\text{f}}$ ) permiten la rápida asignación de las mismas cuando el grupo se encuentre enlazado a un metal o a un átomo de C; ii) el número de grupos equivalentes es igual al número de  $\text{F}^{\text{p}}$  presentes; iii) el número de señales correspondientes a los  $\text{F}^{\text{o}}$  ( $\text{F}^2$  y  $\text{F}^6$ ) aporta información acerca de la simetría respecto al plano de coordinación del metal en complejos de geometría planocuadrada. iv) los  $\text{F}^{\text{o}}$  son muy sensibles a la naturaleza del átomo unido al carbono ipso del grupo fluoroarilo. Por ejemplo, cuando se forman enlaces  $\text{C}-\text{Ar}_{\text{F}}$  a partir de enlaces  $\text{M}-\text{Ar}_{\text{F}}$ , se encuentran cambios de desplazamiento químico superiores a 20 ppm, revelando el destino del grupo  $\text{Ar}_{\text{F}}$ .
- d) La disponibilidad de grupos fluorados, muy parecidos químicamente pero distinguibles espectroscópicamente ( $\text{P}^{\text{f}}$  y  $\text{R}^{\text{f}}$ ) permite realizar experimentos de entrecruzamiento similares a los que habitualmente requieren marcaje isotópico.

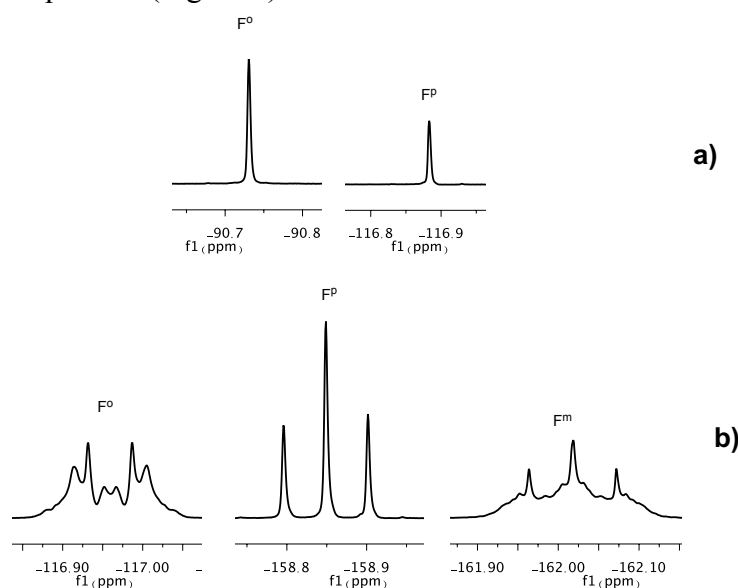
De los dos arilos fluorados mencionados el más utilizado ha sido el pentafluorofenilo mientras que la introducción del 3,5-diclorotrifluorofenilo ha sido posterior<sup>5</sup> y se produjo

---

A. J. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. eds.; Pergamon, Oxford, UK; **1995**; Vol. 9.

<sup>5</sup> (a) Espinet, P.; Martínez-Illarduya, J. M.; Pérez-Briso, C.; Casado, A. L.; Alonso, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 9. (b) Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 954. (c) Casado, A. L.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4154. (d) Casado, A. L.; Espinet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978.

fundamentalmente por la simplificación esperada y observada en los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de sus compuestos (Figura 2).<sup>6</sup>

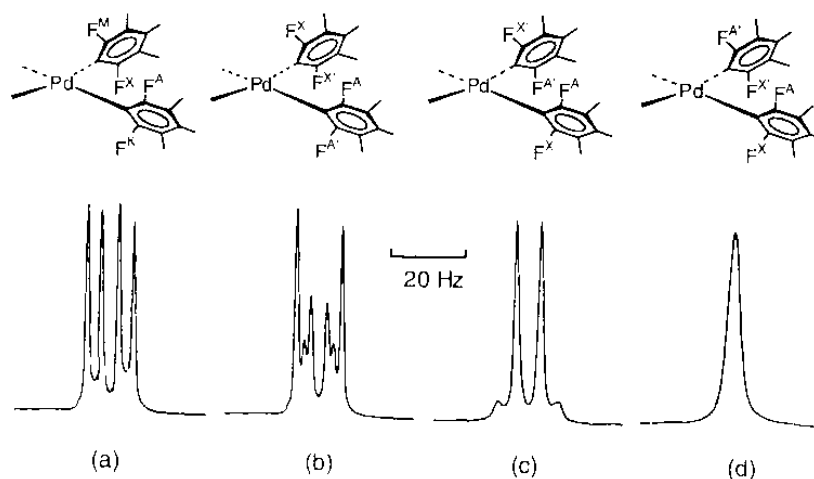


**Figura 2.** Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  de (a)  $[\text{PdRf}_2(\text{COD})]$  y (b)  $[\text{PdPf}_2(\text{cod})]$  (cod = 1,5-ciclooctadieno)

A pesar de esta importante ventaja del Rf, el número de estudios que utilizan Pf es mucho más alto que con cualquiera de los otros ligandos de  $\text{ArF}$ .<sup>4</sup> De hecho, las fuentes de Pf estaban disponibles en el mercado mucho antes, PfBr es más barato y fácilmente accesible que  $\text{RfCl}$ ,<sup>7</sup> y los derivados de Pf suelen ser más solubles. Sin embargo, la razón para elegir Pf no es más que simple rutina. A veces incluso existen razones históricas: muchos estudios modernos se basan en la identificación por RMN  $^{19}\text{F}$  de mezclas complejas de compuestos ya documentados y catalogados para Pf, pero no para Rf.

<sup>6</sup> Los sistemas de spin de los núcleos de  $^{19}\text{F}$  para los grupos Pf y Rf son respectivamente  $\text{AA}'\text{MM}'\text{X}$  y  $\text{A}_2\text{X}$ . Además, para el grupo Rf los acoplamientos entre los núcleos de  $^{19}\text{F}$  (situados en posiciones meta entre sí) son generalmente menores que la anchura media de banda  $\nu_{1/2}$ .

<sup>7</sup>  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  puede adquirirse en muchas empresas y 1,3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_3$  está disponible en Fluorochem por encargo.



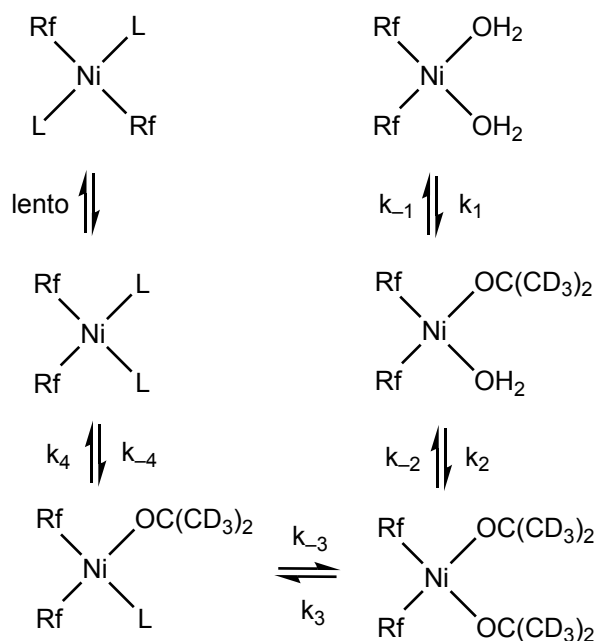
**Figura 3.** Situaciones de inequivalencia química o magnética para los  $F^0$  de un fragmento  $cis\text{-Pd}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2$  en un complejo planocuadrado y señales típicas observadas para los núcleos  $F^A$ . Los valores de  $J(\text{F-F})$  siguen el siguiente orden:  $J(\text{F}^A\text{-F}^M)$ ,  $J(\text{F}^K\text{-F}^X) > J(\text{F}^A\text{-F}^X)$ ,  $J(\text{F}^K\text{-F}^M) > J(\text{F}^A\text{-F}^K)$ ,  $J(\text{F}^M\text{-F}^X)$

Además, la utilización del grupo Rf ha permitido detectar y medir las constantes de acoplamiento interanillo  $F^0\text{-F}^0$  en complejos  $cis\text{-[PdRf}_2\text{L}_2]$  de distintas simetrías generados utilizando diversos ligandos bidentados neutros  $\text{L}_2$ .<sup>8</sup> En ellos se han producido todas las posibles situaciones de inequivalencia química o magnética que se pueden presentar para los cuatro núcleos de  $F^0$  de un fragmento  $cis\text{-PdRf}_2$  en un complejo planocuadrado (Figura 3). Los patrones observados para las señales de  $F^0$  en estos complejos corresponden a situaciones estáticas y pueden ser usados para asignar el modo de coordinación al paladio de otros ligandos.

Los estudios recogidos en el párrafo anterior junto con otros realizados a temperatura variable han sido decisivos para entender el comportamiento de los complejos  $trans\text{-[NiRf}_2\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{SbPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{AsCyPh}_2, \text{AsMePh}_2$ ) cuando se disuelven en acetona húmeda (Figura 4). Inicialmente se produce la isomerización, seguida de posteriores sustituciones de L por  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  o por agua, hasta que el sistema se equilibra, formándose, entre otros, varios complejos que contienen acetona y agua como ligandos.<sup>9</sup> La isomerización tiene lugar en pocos segundos a temperatura ambiente, y las reacciones de sustitución son más rápidas en los isómeros *cis* formados. Las cinéticas de los equilibrios de todas las especies formadas por la sustitución parcial o completa de los ligandos L por agua y  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  han sido estudiados por experimentos EXSY de  $^{19}\text{F}$  a 217 K y así se han podido calcular las correspondientes constantes de velocidad. Los valores de entropía de activación apoyan que las sustituciones sean asociativas.

<sup>8</sup> Alonso, M. A.; Casares, J. A.; Espinet, P.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Pérez-Briso, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1745.

<sup>9</sup> Casares, J. A.; Espinet, P.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Mucientes, J. J.; Salas, G. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1027.



**Figura 4.** Equilibrios detectados cuando se disuelven en acetona húmeda los complejos *trans*-[NiRf<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = SbPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, AsCyPh<sub>2</sub>, AsMePh<sub>2</sub>)

La realización de experimentos de entrecruzamiento entre [PdPf<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] y [PdRf<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = tioéter) en cloroformo permitieron descubrir un nuevo tipo de intercambio de arilo que se produce con retención de la configuración *cis* o *trans* de los complejos de partida. El ligando L, con dos pares de electrones, asiste la transferencia concertada de grupos R entre los átomos de Pd a través de un complejo activado tipo (μ-L)(μ-Pf)(μ-Rf) (Figura 5).<sup>10</sup>



**Figura 5.** Complejo activado propuesto para la reacción de intercambio de grupos fluoroarilo entre los complejos *cis*-[PdPf<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] y *cis*-[PdRf<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]

Las reacciones de isomerización *cis-trans* de complejos [PdR<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] y [PdRXL<sub>2</sub>] (R = fluoroarilo, X = halógeno) también han sido objeto de estudio, tomando en consideración muchos de los resultados previamente obtenidos.<sup>10,11</sup> Se han propuesto mecanismos avalados con detallados estudios cinéticos para la isomerización de algunos complejos y se ha descubierto el efecto catalítico de algunos complejos de Au(I).<sup>12</sup>

Todos estos estudios anteriores junto a otros realizados posteriormente (sobre los mecanismos de los procesos de adición oxidante<sup>12</sup> y de transmetalación en la reacción de

<sup>10</sup> Casado, A. L.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 5730.

<sup>11</sup> Casado, A. L.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4154.

<sup>12</sup> Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 954.

Stille<sup>13</sup>) utilizando complejos con el grupo Rf permitieron proponer una versión más amplia y detallada del ciclo de la reacción de Stille (Figura 6) con importantes consecuencias sintéticas.<sup>14</sup>

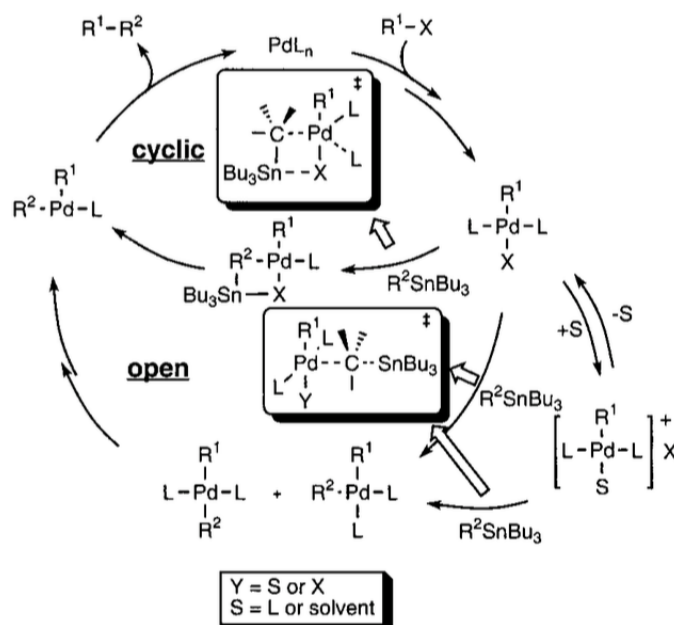


Figura 6. Ciclo catalítico de la reacción de Stille modificado

Anteriormente se ha mencionado la estabilidad de los enlaces metal-fluoroarilo, ahora centrándonos en un complejo genérico como es *cis*-[Pd(haloarilo)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] vemos que sin embargo cuando se sintetizan los complejos *cis*-[Pd(haloarilo)<sub>2</sub>(fosfina-EWO)] (EWO = olefina con sustituyentes atractores de densidad electrónica), a partir de *cis*-[Pd(haloarilo)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>], se observa que evolucionan en disolución en condiciones suaves dando lugar a los productos de acoplamiento C-C, indicando que estas fosfinas son capaces de acelerar la reacción de acoplamiento entre fragmentos resistentes al mismo. Estos hechos derivaron en la realización de un estudio comparativo con otros ligandos (Figura 7) para poder valorar la efectividad de los fosfina-EWO respecto al proceso de eliminación reductora,<sup>15</sup> utilizando el complejo *cis*-[PdPf<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] como un medidor de acoplamiento.<sup>16</sup> Este estudio ha permitido calcular las barreras de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) para el proceso de formación de Pf-Pf a 25 °C (Tabla 2) utilizando el método de medida de velocidades iniciales.

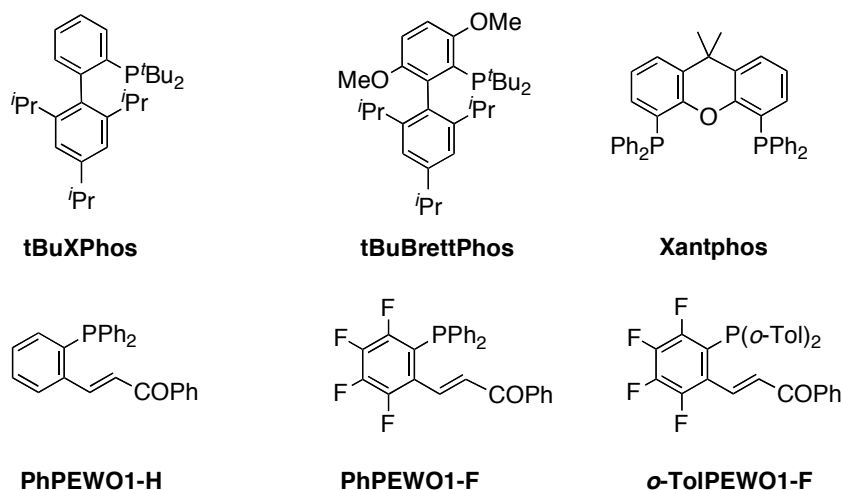
<sup>13</sup> Casado, A. L.; Espinet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978.

<sup>14</sup> Casado, A. L.; Espinet, P.; Gallego, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11771.

<sup>15</sup> Ligandos 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.

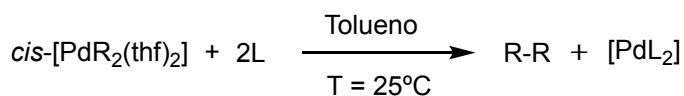
<sup>16</sup> Gioria, E.; Del Pozo, J.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Espinet, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *55*, 13276.

PR<sub>3</sub>, R = Me, Ph, *o*-Tol, <sup>t</sup>Bu, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>



**Figura 7.** Fosfinas utilizadas para evaluar su eficiencia como inductoras del proceso de eliminación reductora.

Tabla 2. Barreras de activación en kcal·mol<sup>-1</sup> calculadas para la eliminación reductora de Pf–Pf a T = 25 °C (excepto para las entradas 1-3 en que T = 0 °C)



Entrada	Ligando	$\Delta G^\ddagger$ (Pf–Pf)	Productos Pf–Pf%:Pf–H% <sup>c</sup>	Time (h) <sup>d</sup>
1	P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>	20.7 <sup>a</sup>	98.0 : 2.0	4
2	<i>o</i> -TolPEWO1-F	21.6 <sup>a</sup>	97.7 : 2.3	1.4
3	tBuXPhos	21.8 <sup>a,b</sup>	100 : 0	2.6
4	P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	22.3	95.5 : 4.5	8
5	PhPEWO1-F	22.3	93.7 : 6.3	5.6
6	P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	23.0	41.6 : 2.1	6
7	thf	23.1	48.0 : 7.2	8
8	tBuBrettPhos	23.3 <sup>b</sup>	49.0 : 0	8
9	Xantphos	24.2	19.1 : 0	8
10	Ph-PEWO1-H	24.6	15.3 : 0.8	8

<sup>a</sup> La medida de las velocidades iniciales se realizó a T = 0 °C para conseguir mayor precisión.

<sup>b</sup> Para la realización de estos experimentos se añadieron 3 eq. de *p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I. <sup>c</sup> Experimentos realizados en tolueno a T = 25 °C; los rendimientos se obtuvieron mediante integración de los espectros de RMN de <sup>19</sup>F añadiendo PhCF<sub>3</sub> como patrón interno. <sup>d</sup> Después de 8 h o para los tiempos indicados cuando la reacción está prácticamente acabada.

### 3. OBJETIVOS

El propósito de este trabajo es mejorar las síntesis de los complejos *cis*-[MR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (M = metal del grupo 10; R = pentafluorofenilo (Pf) o 3,5-diclorotrifluorofenilo (Rf)) que son muy utilizados en el grupo de investigación Catálisis Homogénea en Química Fina y Polímeros de esta Universidad.

Esta mejora se realizará desarrollando vías más eficientes que las descritas en la bibliografía, reduciendo la cantidad de disolvente y reactivos empleados o aumentando el rendimiento de las reacciones.





#### **4. PLAN DE TRABAJO**

- a. En primer lugar, se realizó una búsqueda bibliográfica para conocer las rutas de síntesis que habían sido descritas hasta la fecha y poder diseñar rutas mejoradas.
- b. Síntesis de los precursores y su posterior utilización para llegar hasta los productos de interés de forma optimizada. Caracterización de todos ellos.
- c. Tratamiento de los datos obtenidos y análisis e interpretación de los resultados.
- d. Por último, redacción de la memoria, donde se recoge de manera detallada todo el trabajo desarrollado.



## 5. MATERIALES Y MÉTODOS

### A) Métodos de trabajo

Durante esta actividad, la sensibilidad al aire, al agua, a la temperatura... de algunos de los productos empleados o sintetizados, ha exigido trabajar en muchos casos en condiciones bastante estrictas:

#### ▪ **Atmósfera inerte**

De forma general se ha llevado a cabo la síntesis de los compuestos de interés bajo atmósfera de N<sub>2</sub> debido a la sensibilidad de alguno de los reactivos y productos al aire (O<sub>2</sub>).

Para trabajar en estas condiciones es necesario tanto la línea de vacío como material de vidrio esmerilado (Schlenk, matraces).

Adicionalmente en la mayoría de los casos se emplearon disolventes perfectamente secos y desoxigenados, para evitar posibles reacciones de hidrólisis (litiados).

Los disolventes tetrahidrofurano, hexano, diclorometano y éter se secan utilizando un sistema de purificación, secado y recogida de disolventes bajo atmósfera protegida (SPSPure Solv). Para el resto de los disolventes se elige el procedimiento específico de secado y posterior destilación.

#### ▪ **Trabajo a baja temperatura**

En muchas de las síntesis, sobre todo en las que emplean litiados, ha sido necesario ajustar la temperatura a valores muy bajos alrededor de  $-78^{\circ}\text{C}$ , ya que de otro modo se puede producir su descomposición.

Para cumplir con los requerimientos se utilizaron baños de isopropanol y N<sub>2</sub> líquido, o bien un criostato si los tiempos de reacción eran mayores.

### B) Técnicas Analíticas y espectroscópicas de caracterización

Todos los compuestos han sido perfectamente caracterizados por RMN de <sup>19</sup>F y <sup>1</sup>H.

A pesar de no estar autorizada para el manejo directo del aparato, en todos los casos me encargué de la preparación de la muestra y el posterior procesamiento de los datos para lo que empleé el programa *Mestrenova*.

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.

Destacar también la utilización del buscador Scifinder para la consulta bibliográfica y del programa ChemDraw para realizar todo tipo de figuras y esquemas. La búsqueda y la comparación de datos cristalográficos se llevó a cabo a través del programa *CONQUEST*.

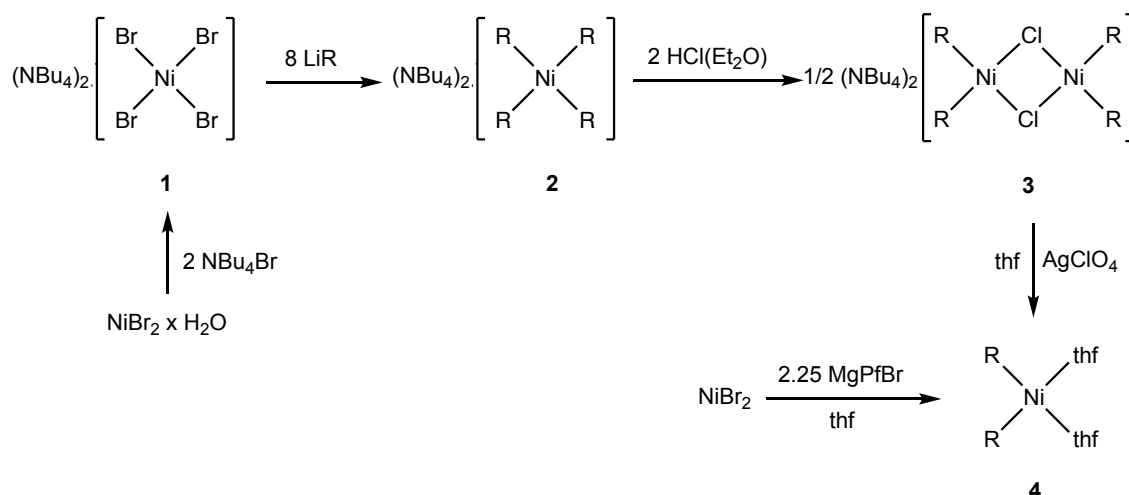


## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6a. Preparación de $[\text{NiR}_2(\text{thf})_2]$ ( $R = \text{Pf}, \text{Rf}$ )

#### i. Antecedentes

En el año 1978 el grupo de Royo describió la preparación de  $\text{cis-}[\text{NiPf}_2(\text{diox})_2]$ <sup>17</sup> (diox = 1,4-dioxano) por tratamiento de  $\text{NiBr}_2$  anhidro con  $\text{MgPfBr}$  en thf y posterior adición de 1,4-dioxano para eliminar el  $\text{MgBr}_2$  como un aducto insoluble ( $[\text{MgBr}_2(\text{diox})_2]$ ). Sin embargo, posteriormente Forniés y colaboradores<sup>18</sup> publicaron en 2002 que el producto de esa reacción es, en realidad,  $\text{cis-}[\text{NiPf}_2(\text{thf})_2]$  (**4a**) después de caracterizarlo por difracción de rayos X y obtenerlo mediante un procedimiento alternativo que se recoge en Esquema 1. El rendimiento descrito por Forniés para **4a** siguiendo el procedimiento de Royo es del 24% y la síntesis alternativa que se propone es muy poco eficaz. En ella, inicialmente se introducen 4 grupos Pf en la esfera de coordinación del Ni (lo que requiere utilizar una proporción Ni:LiR = 1:8) para a continuación eliminar 2 de ellos por reacción con HCl.



**Esquema 1.** Rutas utilizadas en la bibliografía para la síntesis de  $\text{cis-}[\text{NiR}_2(\text{thf})_2]$  ( $R = \text{Pf}$ , **4a**)

Previamente Brezinski y Klabunde describieron la preparación de  $\text{trans-}[\text{NiPf}_2(\text{thf})_2]$ <sup>19</sup> (41% de rendimiento) a partir de  $[\text{NiPf}_2(\eta^6\text{-PhMe})]$  mediante desplazamiento del tolueno coordinado por thf. Sin embargo, el trabajo de Forniés ha probado que la asignación estereoquímica realizada era incorrecta y en realidad el producto obtenido era **4a**.

<sup>17</sup> Arcas, A.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 205.

<sup>18</sup> Forniés, J.; Martín, A.; Martín, L. F.; Menjón, B.; Kalamarides, H. A.; Rhodes, L. F.; Day, C. S.; Day, V. W. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4925.

<sup>19</sup> (a) Brezinski, M. M.; Klabunde, K. J. *Organometallics* **1983**, *2*, 1116. (b) Gastinger, R. G.; Anderson, B. B.; Klabunde, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4959.

Otro trabajo directamente relacionado con los anteriores es el publicado en 1992 por López y colaboradores<sup>20</sup> en que se describe la preparación de *cis*-[NiPf<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>] (62%) a partir de NiBr<sub>2</sub>·2dme (dme = 1,2-dimetoxietano) por tratamiento con MgPfBr (proporción molar 1:2.5) y posterior adición de 1,4-dioxano y PhCN. En la misma publicación se sintetiza (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>Pf<sub>4</sub>] (82%) tratando una disolución en acetona de *cis*-[NiPf<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>] con una disolución acuosa de NBu<sub>4</sub>OH.

Finalmente hay que indicar que hasta el momento no ha sido posible obtener disoluciones de MgRfBr, lo que impide reproducir parte de la química desarrollada con Pf con el grupo Rf. Con este último grupo los únicos compuestos descritos son *trans*-[NiRf<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = SbPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, AsCyPh<sub>2</sub>, AsMePh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>),<sup>21</sup> mientras que el compuesto *cis*-[NiRf<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (**4b**) no ha sido preparado con anterioridad. La síntesis de los compuestos con estibina y arsina se realiza por tratamiento de [NiBr<sub>2</sub>(dme)] con LiRf en presencia de un exceso del ligando L.

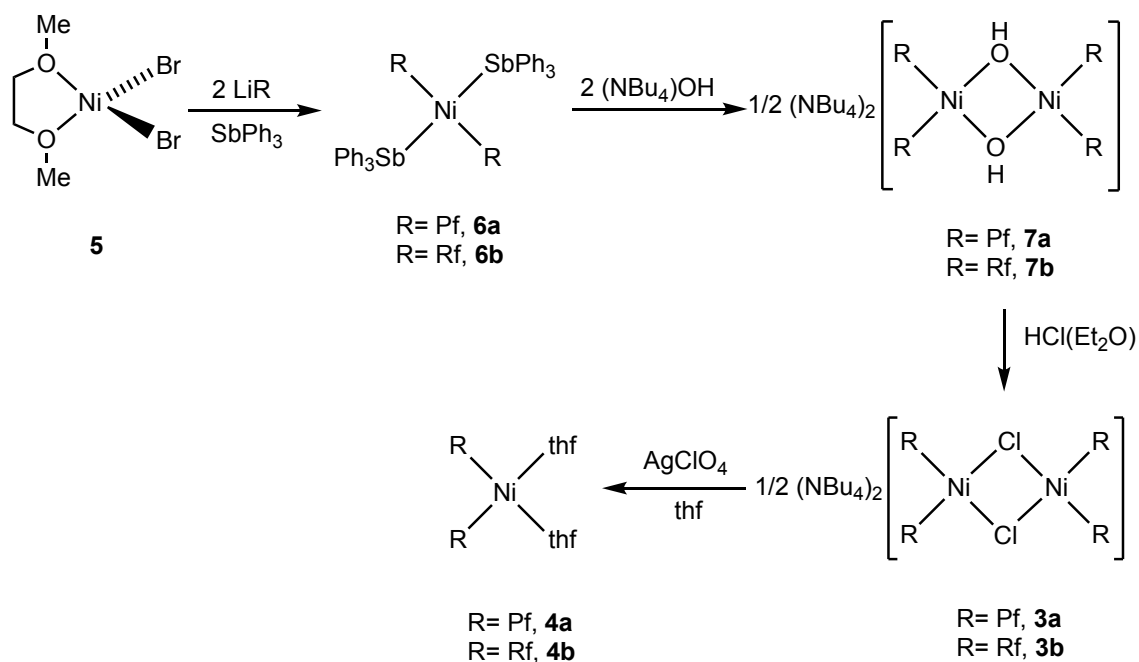
Los complejos NiBr<sub>2</sub>·2dme y [NiBr<sub>2</sub>(dme)] (que se mencionan en los dos últimos párrafos tal y como aparecen en las publicaciones originales) son en realidad el mismo complejo y su verdadera formulación es la segunda de acuerdo con los datos de análisis elemental CHN.

## ii. Estudio realizado

El estudio llevado a cabo tiene por objeto proponer la síntesis más eficaz para los productos *cis*-[NiR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, **4a**; Rf, **4b**) y para ello se han realizado las reacciones que se indican a continuación. En primer lugar se intentó reproducir la síntesis de *cis*-[NiPf<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (**4a**) propuesta por Forniés obteniéndose dicho producto impuro. Esto ha supuesto un grave inconveniente en nuestro caso ya que los intentos de purificación realizados han sido infructuosos pues durante estos procesos se descompone parte del producto aumentando la cantidad de impurezas. Después de esta experiencia y con la información que se recoge en el apartado anterior se decidió explorar la vía de síntesis que se recoge en el Esquema 2.

<sup>20</sup> López, G.; García, G.; Sánchez, G.; García, J.; Ruiz, J.; Hermoso, J. A.; Vegas, A.; Martínez-Ripoll, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1518.

<sup>21</sup> Casares, J. A.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Salas, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3825.



**Esquema 2.** Ruta utilizada para la síntesis de *cis*-[NiR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, **4a**; Rf, **4b**)

La reacción de [NiBr<sub>2</sub>(dme)] (**5**) con LiR en presencia de SbPh<sub>3</sub> (proporción 1:2:2.4) en éter etílico como disolvente conduce a la formación de *trans*-[NiR<sub>2</sub>(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Pf, **6a**; Rf, **6b**) con rendimientos comprendidos entre el 50 y el 60%. Estos compuestos de color amarillo son estables al aire en estado sólido (lo que facilita enormemente su manipulación) pero se descomponen en disolución de cloroformo generando los productos de acoplamiento R–R y pequeñas cantidades de R–H. Sin embargo, si la disolución de los complejos en CDCl<sub>3</sub> se realiza en presencia de SbPh<sub>3</sub> la velocidad de descomposición de los mismos se reduce muy notablemente. El comportamiento de estos compuestos una vez disueltos en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO se ha comentado en la Introducción de esta Memoria. Los ligandos SbPh<sub>3</sub> son poco coordinantes y se pueden desplazar de la esfera de coordinación del Ni con relativa facilidad, lo que facilita la formación del producto de homoacoplamiento a partir de intermedios tricoordinados. A partir de estos complejos se pueden obtener con facilidad otros complejos de Ni(II) como por ejemplo *cis*-[NiR<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>]. En la Tabla 3 se recogen los datos de RMN de <sup>19</sup>F para las especies observadas en las disoluciones de *trans*-[NiR<sub>2</sub>(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Pf, **6a**; Rf, **6b**) en CDCl<sub>3</sub>. La apariencia de las señales que aparecen en los espectros de RMN de <sup>19</sup>F es la esperada de acuerdo con lo visto en la Introducción y está recogida en la parte experimental. Los F<sup>o</sup> de la especie RfH aparecen como un doblete de dobletes (<sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 8.6 Hz; <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 1.8 Hz).

**Tabla 3.** Datos de RMN de  $^{19}\text{F}$  para las especies observadas en las disoluciones de *trans*- $[\text{NiR}_2(\text{SbPh}_3)_2]$  (R = Pf, **6a**; Rf, **6b**) en  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

Compuesto	$\delta\text{F}^o$ (ppm)	$\delta\text{F}^m$ (ppm)	$\delta\text{F}^p$ (ppm)
<i>trans</i> - $[\text{NiPf}_2(\text{SbPh}_3)_2]$	-112.76	-162.76	-159.79
Pf-Pf	-137.35	-161.21	-149.68
Pf-H	-138.33	-161.67	-153.24
<i>trans</i> - $[\text{NiRf}_2(\text{SbPh}_3)_2]$	-87.02	-	-119.00
Rf-Rf	-110.31	-	-106.99
Rf-H	-111.59 <sup>a</sup>	-	-110.18

<sup>a</sup> doblete de dobletes ( $^3J_{\text{FH}} = 8.6$  Hz;  $^4J_{\text{FF}} = 1.8$  Hz)

A la vista de la tabla se aprecia la gran diferencia de desplazamiento químico de los  $\text{F}_{\text{orto}}$ , superior a 20 ppm, entre el compuesto organometálico y las especies orgánicas (R-H y R-R).

El tratamiento de disoluciones de *trans*- $[\text{NiR}_2(\text{SbPh}_3)_2]$  (R = Pf, **6a**; Rf, **6b**) en acetona con una disolución acuosa de  $\text{NBu}_4\text{OH}$  (proporción 1:2) nos permitió sintetizar  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})_2\text{R}_4]$  (R = Pf, **7a**; Rf, **7b**) con rendimientos próximos al 85% sin que sea necesario utilizar atmósfera inerte. En estas síntesis es necesario eliminar totalmente el  $\text{SbPh}_3$  que se libera, lo que se consigue por repetidos lavados con éter etílico. Estos compuestos de color naranja son estables en estado sólido y en disolución. En sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  aparecen los singletes correspondientes al grupo OH (-5.89, **7a**; -5.83 **7b**).

La adición de la cantidad estequiométrica de una disolución 2M de HCl en éter etílico sobre disoluciones de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})_2\text{R}_4]$  (R = Pf, **7a**; Rf, **7b**) (proporción 2:1) en diclorometano anhidro a  $-70$  °C en atmósfera inerte conduce a la formación de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{R}_4]$  (R = Pf, **3a**; Rf, **3b**) de forma prácticamente cuantitativa. Estas reacciones a temperaturas más altas transcurren de manera diferente y así es habitual observar restos de los productos de partida y señales debidas a los productos de acoplamiento R-R. La presencia de los productos de acoplamiento se produce como consecuencia de la participación de reacciones (en este caso secundarias) habituales en procesos de protonación con ácidos de Brønsted de compuestos con fragmentos  $\text{MR}_2$  (M = metal del grupo 10).<sup>22</sup> La estabilidad de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{R}_4]$  (R = Pf, **3a**; Rf, **3b**) en determinados disolventes es más escasa y por eso es conveniente realizar los experimentos de RMN con muestras recién preparadas.

Las reacciones de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{R}_4]$  (R = Pf, **3a**; Rf, **3b**) con  $\text{AgClO}_4$  en thf como disolvente a 0 °C y en atmósfera de nitrógeno permiten sintetizar los complejos *cis*-

<sup>22</sup> Yamamoto, T.; Abia, M.; Murakami, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1997.



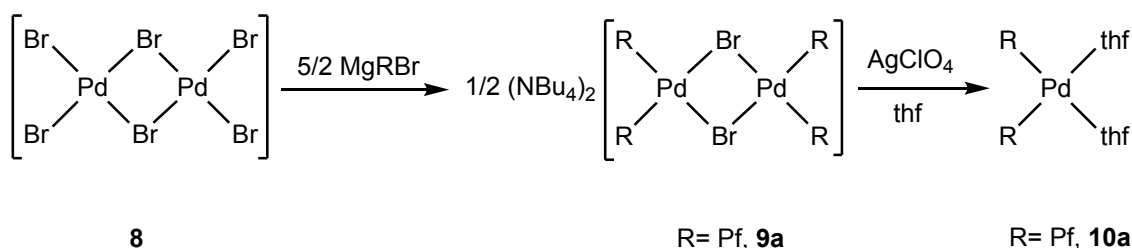
$[\text{NiR}_2(\text{thf})_2]$  (R = Pf, **4a**; Rf, **4b**), siguiendo básicamente el procedimiento ya publicado para **4a**.<sup>18</sup>

Como resumen del estudio realizado se propone una ruta única para la síntesis de los complejos *cis*- $[\text{NiR}_2(\text{thf})_2]$  (R = Pf, **4a**; Rf, **4b**) que es más eficiente respecto al gasto de LiR y que incluye procesos con rendimientos altos.

## 6b. Preparación de $[\text{PdR}_2(\text{thf})_2]$ (R = Pf, Rf)

### I. Antedentes

La primera publicación en que se describe la preparación de *cis*- $[\text{PdPf}_2(\text{thf})_2]$  (**10a**) de acuerdo con el procedimiento recogido en el Esquema 3 es del año 1985.<sup>23</sup> Posteriormente esta misma preparación está recogida en otra publicación<sup>24</sup> donde se comenta que la utilización de otras sales de plata más seguras (el perclorato es explosivo) como AgY (Y =  $\text{SO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ) conduce al producto **10a** contaminado con cantidades variables de  $\text{NBu}_4\text{Y}$  debido a la solubilidad de estas sales en éter dietílico que es el disolvente que se utiliza para extraer el producto y separarlo de AgBr y  $\text{NBu}_4\text{Y}$ . Sin embargo desde un punto de vista más amplio también hay que considerar la formación del producto de partida utilizado en esta síntesis:  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Pf}_4]$  (**9a**). En las publicaciones anteriores se indica que este producto se obtiene tratando  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_4]$  con  $\text{MgPfBr}$  (proporción 1:5) en éter dietílico.<sup>25</sup>



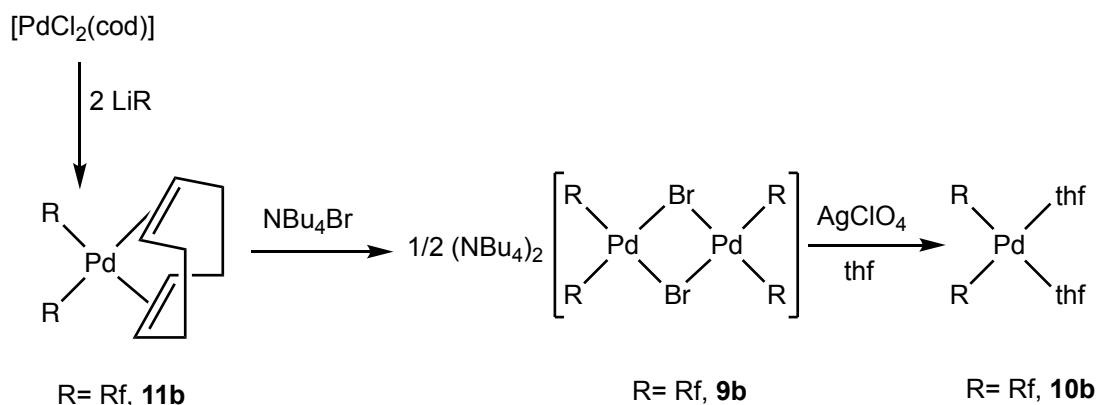
**Esquema 3.** Ruta utilizada en la bibliografía para la síntesis de *cis*- $[\text{PdPf}_2(\text{thf})_2]$  (**10a**)

La preparación de *cis*- $[\text{PdRf}_2(\text{thf})_2]$  (**10b**)<sup>5a</sup> es completamente similar a la descrita para **10a** pero sin embargo la síntesis de **9b** requiere un procedimiento alternativo ya que el derivado de Grignard de Rf no se ha preparado hasta el momento (Esquema 4). Dicho procedimiento alternativo consiste en sintetizar  $[\text{PdRf}_2(\text{cod})]$  (**11b**) y desplazar el cod de la esfera de coordinación del paladio con  $\text{Br}^-$  ( $\text{NBu}_4\text{Br}$ ) en acetona.

<sup>23</sup> Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Menjón, B. *Organometallics* **1985**, *4*, 1912.

<sup>24</sup> Ara, I.; Forniés, J.; Martín, A.; Martín, L. F.; Menjón, B.; Miedes, H. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7301.

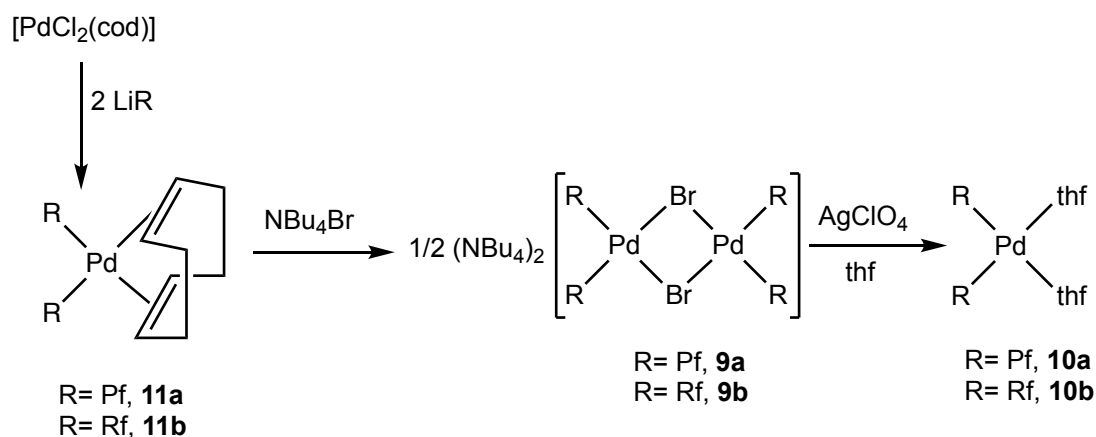
<sup>25</sup> Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888.



Esquema 4. Ruta utilizada en la bibliografía para la síntesis de  $cis$ -[PdR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (**10b**)

## II. Estudio realizado

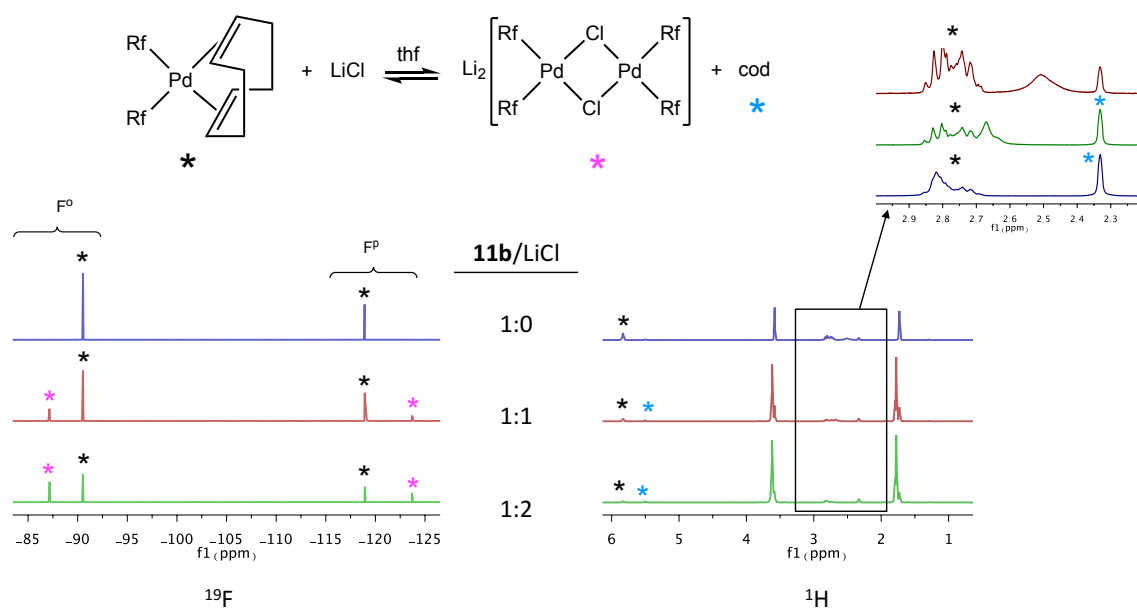
En este caso, al contrario que en el níquel, las rutas de síntesis de los complejos  $cis$ -[PdR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, **10a**; Rf, **10b**) están perfectamente establecidas y en consecuencia el margen de mejora es mucho menor. Sin embargo, tras repetir las reacciones incluidas en los Antecedentes, se pueden proponer dos modificaciones para mejorar las síntesis de los complejos **10a** y **10b**.



Esquema 5. Ruta propuesta para la síntesis de  $cis$ -[PdR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, **10a**; Rf, **10b**)

La primera modificación consiste en proponer una ruta única para ambos complejos (Esquema 5) lo que en la práctica supone adoptar el procedimiento de síntesis de **10b** para **10a**. El complejo  $cis$ -[PdPf<sub>2</sub>(cod)] (**11a**) se obtiene con un rendimiento del 90% y en su síntesis se utiliza la cantidad estequiométrica de LiPf mientras que por la vía del magnesiano (Esquema 3) para poder introducir los 4 grupos Rf había que utilizar un exceso del mismo (proporción molar 1:5 frente a 1:4). Además, el compuesto **9a** obtenido por la vía descrita previamente, suele estar impurificado, lo que obliga a realizar al menos dos recristalizaciones con la consiguiente disminución del rendimiento.

La segunda modificación está relacionada con el procedimiento descrito para la síntesis de *cis*-[PdRf<sub>2</sub>(cod)] (**11b**). En dicho procedimiento se añade *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(cod)] sobre una disolución o suspensión (dependiendo de la cantidad de disolvente) de LiRf (proporción molar 1:2) en éter dietílico a -78 °C y se deja que la temperatura aumente lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. La suspensión obtenida se trata con éter húmedo para hidrolizar pequeñas cantidades de LiRf que no hayan reaccionado y se lleva a sequedad. A continuación la mezcla de **11b** y LiCl (proporción molar teórica 1:2) se trata con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para extraer selectivamente **11b**. En esta última etapa se suelen gastar grandes cantidades de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> debido a la baja solubilidad del compuesto en dicho disolvente. Precisamente el nuevo método trata de paliar este gasto enorme sustituyendo el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por thf. Así, se añade thf sobre la mezcla de **11b** y LiCl (proporción molar teórica 1:2) hasta que se obtiene una disolución incolora (si en su lugar se obtiene una suspensión con pequeñas cantidades de sólido se debe realizar una filtración) y a continuación se añade agua lentamente hasta que se obtiene **11b** como un sólido blanco. La cantidad de thf que se gasta es relativamente muy pequeña en comparación con la de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> que se usaba en el método anterior.

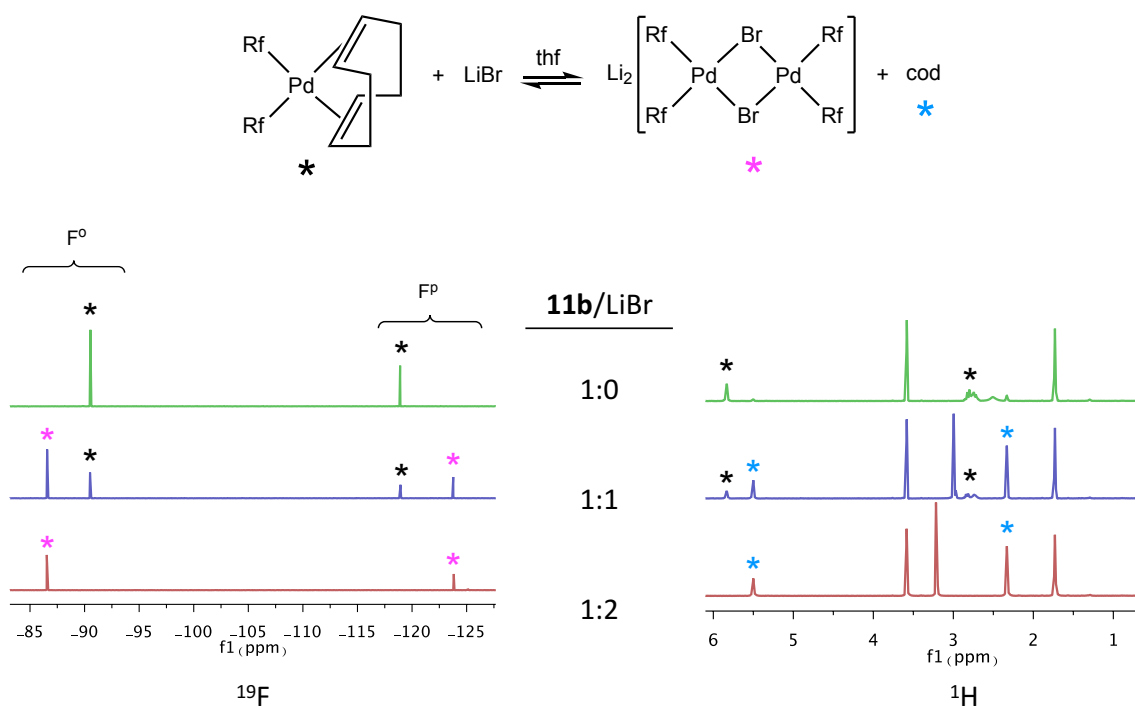


**Figura 8.** Espectros de RMN de <sup>19</sup>F y <sup>1</sup>H obtenidos de una disolución de **11b** + xLiCl (x = 2, 1, 0) en thf-*d*<sub>8</sub> a 298 K.

El CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y el thf son dos disolventes de características bien diferentes y por esta razón se han realizado experimentos para aclarar su función en esta síntesis. Como ya se ha indicado en el párrafo anterior, el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> actúa extrayendo selectivamente **11b** porque el LiCl es insoluble en este disolvente. En el caso del thf la situación es un poco más complicada como se demuestra al disolver en thf-*d*<sub>8</sub> una mezcla de **11b** + xLiCl (x = 2, 1, 0) (Figura 8). El resultado es que se establece un equilibrio apareciendo una nueva especie (Li<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Rf<sub>4</sub>]) procedente del desplazamiento parcial del cod por el Cl<sup>-</sup> en **11b**. Para x = 2 la proporción molar **11b**/Li<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Rf<sub>4</sub>] es de 1/0.4. Al añadir agua

sobre esta mezcla se favorece la precipitación de **11b** que desplaza el equilibrio hacia la izquierda y favorece el aislamiento de este complejo.

Para demostrar la mayor afinidad del Pd por el Br<sup>-</sup> se realizó un experimento similar al descrito anteriormente utilizando LiBr en lugar de LiCl (Figura 9). Como puede observarse para mezcla de **11b** + 2LiBr la reacción es completa produciéndose el total desplazamiento del cod.



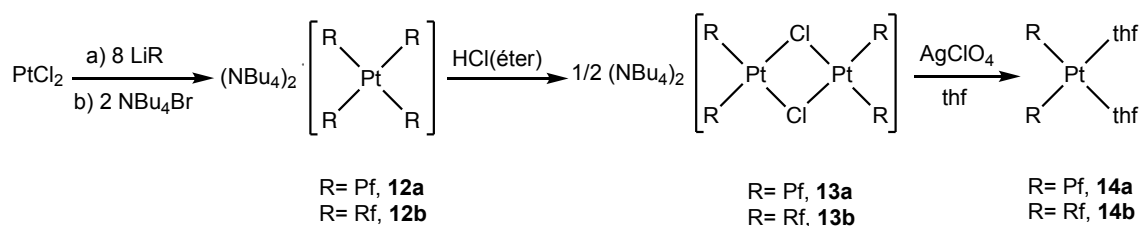
**Figura 9.** Espectros de RMN de <sup>19</sup>F y <sup>1</sup>H obtenidos de una disolución de **11b** + xLiBr (x = 2, 1, 0) en thf-d<sub>8</sub> a 298 K

De nuevo el estudio realizado sugiere como mejor opción una ruta única para la síntesis de los complejos *cis*-[PdR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, **10a**; Rf, **10b**) y la sustitución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en la preparación de *cis*-[PdPf<sub>2</sub>(cod)] (**11a**).

### 6c. Preparación de [PtR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, Rf)

#### I. Antedentes

A diferencia de lo que ocurría en los casos anteriores, las preparaciones descritas para los compuestos *cis*-[PtR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, **14a**; Rf, **14b**) son iguales, están recogidas en el Esquema 6 y recuerdan en gran medida una de las rutas del Esquema 1.



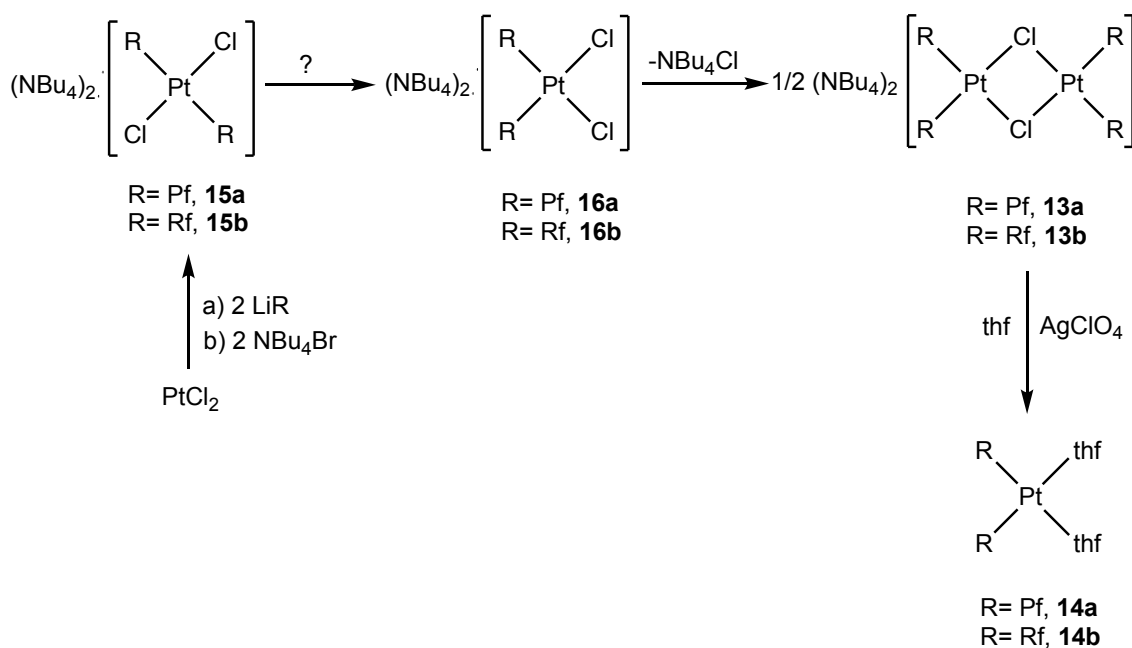
**Esquema 6.** Ruta utilizada en la bibliografía para la síntesis de *cis*-[PtR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, **14a**; Rf, **14b**)

En el caso de Rf todos los pasos de la ruta sintética están contenidos en la misma publicación,<sup>5a</sup> mientras que para Pf están repartidos en varias.<sup>25,26,23</sup> No obstante, una breve inspección de dicha ruta pone de manifiesto la baja eficacia de la misma: inicialmente se introducen 4 grupos R en la esfera de coordinación del Pt (lo que requiere utilizar una proporción Pt:LiR = 1:8) para a continuación eliminar 2 de ellos por reacción con HCl. Los intentos por evitar este último paso haciendo reaccionar (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtR<sub>4</sub>] (R = Pf, **12a**; Rf, **12b**) con PtCl<sub>2</sub> para obtener (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>R<sub>4</sub>] (R = Pf, **13a**; Rf, **13b**) resultaron infructuosos (aunque esta reacción si funciona en paladio).

## II. Estudio realizado

En las mismas publicaciones citadas anteriormente, está descrita la síntesis de (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{*trans*-[PtCl<sub>2</sub>R<sub>2</sub>]} (R = Pf, **15a**; Rf, **15b**) que a priori puede parecer un producto de partida adecuado para la preparación de los complejos **13** siguiendo la ruta del Esquema 7. Sin embargo, la etapa complicada de esta ruta es la isomerización de (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{*trans*-[PtCl<sub>2</sub>R<sub>2</sub>]} (R = Pf, **15a**; Rf, **15b**) a (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{*cis*-[PtCl<sub>2</sub>R<sub>2</sub>]} (R = Pf, **16a**; Rf, **16b**), por lo que la mayor parte del trabajo realizado se ha centrado en ella. Como se espera un comportamiento similar para ambos grupos R, las reacciones se realizaron preferentemente partiendo de **15b**.

<sup>26</sup> Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Fandos, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 263, 253.



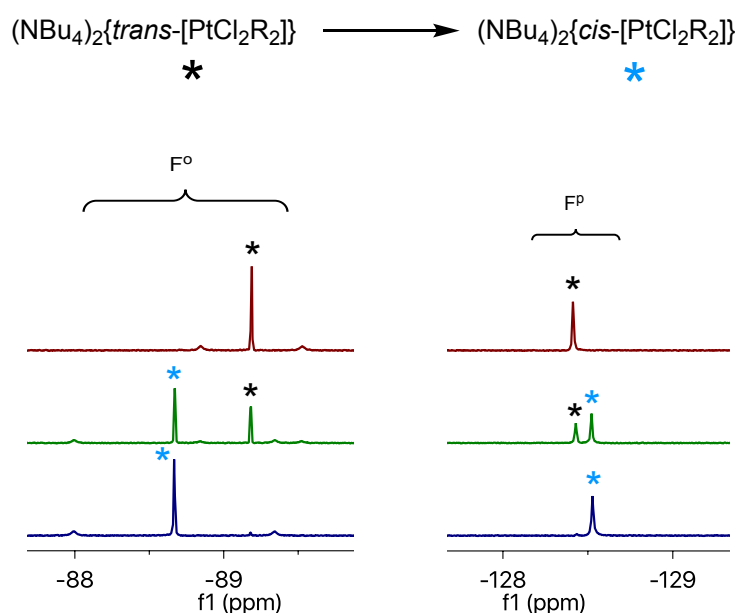
**Esquema 7.** Ruta propuesta para la síntesis de *cis*-[PtR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (R = Pf, **14a**; Rf, **14b**)

Inicialmente se intentó forzar la isomerización por vía térmica calentando a reflujo disoluciones de **15b** en varios disolventes (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, acetona, CHCl<sub>3</sub>) observándose que la reacción apenas evoluciona después de 12 horas. No obstante, en uno de los experimentos utilizando cloroformo como disolvente se observó una conversión del 90%, pero dicho experimento no se pudo reproducir. Este resultado fue importante para continuar buscando las condiciones idóneas para el proceso. El seguimiento de la reacción se puede realizar de forma muy sencilla por RMN de <sup>19</sup>F.

Después de numerosos experimentos se encontró que el método más eficaz de fomentar dicha isomerización consistía en irradiar disoluciones del complejo **15b** durante tiempos relativamente cortos con una lámpara a  $\lambda = 254 \text{ nm}$ .<sup>27</sup> También se detectó que la presencia de O<sub>2</sub> influye sobre la velocidad del proceso acelerando la reacción. En este trabajo solamente se han estudiado estos procesos utilizando acetona como disolvente y la mayor parte de las pruebas se realizaron en tubo de RMN.

Como ya se ha mencionado, el seguimiento de las reacciones es relativamente sencillo por RMN de <sup>19</sup>F, como se puede ver en la Figura 10. Los satélites observados en las señales de los F<sup>0</sup> debidos al <sup>195</sup>Pt indican que hay un cambio notable de constante de acoplamiento <sup>3</sup>J<sub>F<sub>Pt</sub> al pasar de **15b** a **16b** (de 258 a 506 Hz). Este hecho se explica fácilmente teniendo en cuenta la mayor influencia *trans* del fragmento Rf respecto al Cl que hace que la distancia Pt–C sea menor (y en consecuencia la <sup>3</sup>J<sub>F<sub>Pt</sub> mayor) cuando hay un Cl en posición *trans* al arilo.</sub></sub>

<sup>27</sup> (a) Costanzo, L. L.; Giuffrida, S.; Romeo, R. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *38*, 31. (b) Mok, C. Y.; Tan, S. G.; Chan, G. C. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 43.

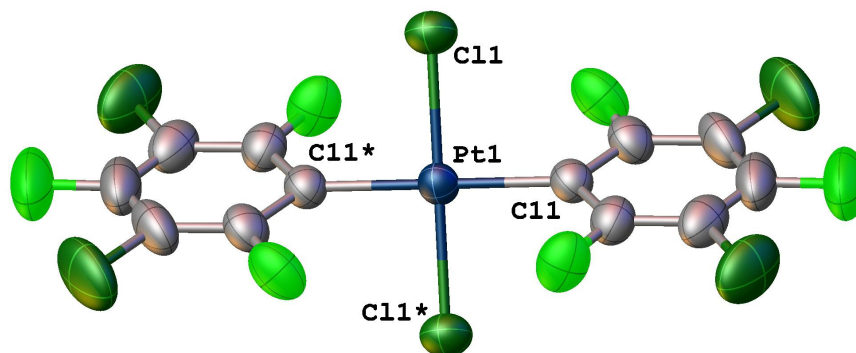


**Figura 10.** Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de una disolución de **15b** en acetona- $d_6$ : (a) no irradiada (rojo); (b) tras 2 min de irradiación a 254 nm (verde); (c) tras 2 + 3 min de irradiación a 254 nm (azul)

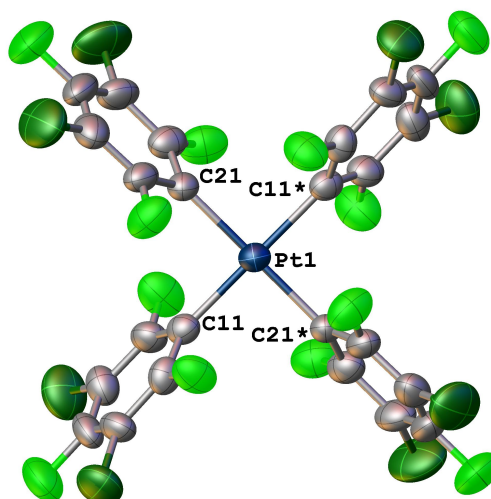
El compuesto  $(\text{NBu}_4)_2\{\text{cis}-[\text{PtCl}_2\text{Rf}_2]\}$  (**16b**), que no se ha conseguido cristalizar ni aislar como sólido sino como aceite, se transforma fácilmente en  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Rf}_4]$  (**12b**) al tratarlo con metanol o etanol. El alcohol solvata el  $\text{NBu}_4\text{Cl}$  que se libera, desplazando el equilibrio hacia la formación del dímero. Para completar este trabajo se han cristalizado los compuestos **12b**, **13b** y **15b** y se ha obtenido su estructura por difracción de rayos X (Figuras 11, 12 y 13). La distancia Pt–Cl en **13b** (Pt(1)–Cl(1) = 2.3893(19); Pt(1)–Cl(2) = 2.394(2)) es mayor que la encontrada en  $(\text{NBu}_4)_2\{\text{trans}-[\text{PtCl}_2\text{R}_2]\}$  **15b** (Pt(1)–Cl(1) = 2.3094(11)). Además, la distancia Pt–C (Pt(1)–C(11) = 2.003(7); Pt(1)–C(21) = 2.011(8)) es menor que la observada para **15b** (Pt(1)–C(11) = 2.048(4)). Ambos datos son consistentes con que el fluoroarilo ejerce una mayor influencia trans que el Cl, elongando el enlace Pt–Cl cuando el Rf y el Cl se disponen en trans. Esta observación es habitual en complejos planocuadrados 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 planocuadrados de metales blandos “efecto antisimbiótico”,<sup>28</sup> 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.<sup>29</sup>

<sup>28</sup> 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.

<sup>29</sup> Bartolomé, C.; Espinet, P.; Martín-Álvarez, J. M.; Villafañe, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2326.

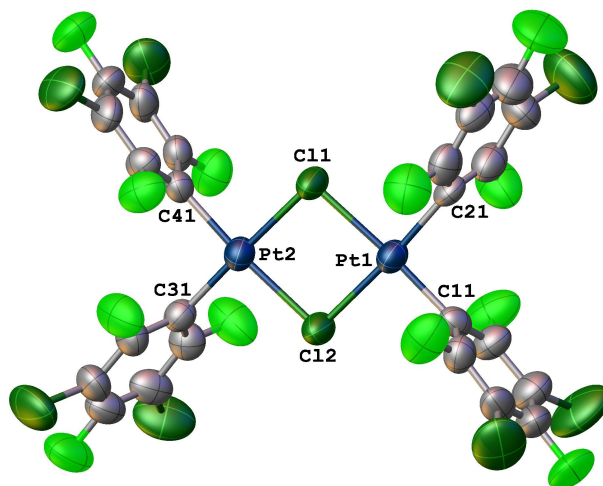


**Figura 11.** Estructura de  $(\text{NBu}_4)_2\{\text{trans-}[\text{PtCl}_2\text{R}_2]\}$  **15b**. Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) más destacados:  $\text{Pt}(1)\text{-C}(11) = 2.048(4)$ ;  $\text{Pt}(1)\text{-Cl}(1) = 2.3094(11)$ ;  $\text{C}(11)\text{-Pt}(1)\text{-Cl}(1) = 89.08(12)$ .



**Figura 12.** Estructura de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{PtR}_4]$  **12b**. Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) más destacados:  $\text{Pt}(1)\text{-C}(11) = 2.050(4)$ ;  $\text{Pt}(1)\text{-C}(21) = 2.029(5)$ ;  $\text{C}(21)\text{-Pt}(1)\text{-C}(11) = 90.00(19)$ ;  $\text{C}(11)\text{-Pt}(1)\text{-C}(11) = 175.1(4)$ .





**Figura 13.** Estructura de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{R}_4]$  **13b**. Distancias (Å) más destacadas: Pt(1)–Cl(1)= 2.3893(19); Pt(1)–Cl(2)= 2.394(2); Pt(1)–C(11)= 2.003(7); Pt(1)–C(21)= 2.011(8); Pt(2)–Cl(1)= 2.388(2); Pt(2)–Cl(2)= 2.404(2); Pt(2)–C(31)= 2.011(7); Pt(2)–C(41)= 2.000(7).

Las reacciones de  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{R}_4]$  (R = Pf, **13a**; Rf, **13b**) con  $\text{AgClO}_4$  en thf como disolvente permiten sintetizar los complejos *cis*- $[\text{PtR}_2(\text{thf})_2]$  (R = Pf, **14a**; Rf, **14b**).

Las aportaciones realizadas en este estudio suponen una mejora sustancial en la síntesis de *cis*- $[\text{PtR}_2(\text{thf})_2]$  (R = Pf, **14a**; Rf, **14b**) al utilizar una ruta única y muy eficiente para ambos fluoroarilos, que incluye una reacción de isomerización fotoquímica.



## 7. CONCLUSIONES

El análisis detallado de los procesos de síntesis de los complejos *cis*-[MR<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd, Pt; R = arilo fluorado; thf = tetrahidrofurano), que son excelentes precursores para la preparación de otros derivados organometálicos, revela que existe un margen importante de mejora de los mismos ya que fundamentalmente son poco eficientes respecto a las fuentes de R utilizadas.

El estudio sintético realizado, que se recoge en esta Memoria, ha servido para proponer nuevas rutas para la preparación de los mencionados complejos (que incluyen algunas etapas de las antiguas rutas) que son idénticas para ambos fluoroarilos y que suponen una mejora sustancial (especialmente para Ni y Pt) en la eficiencia de los procesos de síntesis.

Se ha descubierto un interesante proceso de isomerización fotocatalítica para Pt que debe estudiarse más exhaustivamente.



## 8. PARTE EXPERIMENTAL

### 8a. Condiciones generales

En muchas de las reacciones descritas a continuación ha sido necesario el uso de atmósfera inerte de nitrógeno. En ellas se hizo uso de disolventes secos, que se han secado (y destilado) mediante los procedimientos estándar<sup>30</sup> o utilizando el sistema SPS (Solvent Purification System).

Todos los compuestos han sido perfectamente caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ . Los espectros de RMN fueron registrados con los instrumentos Bruker AV-400 Ultrashield y Varian Inova 500-MR. Los desplazamientos químicos se expresan en ppm y son relativos a la señal residual del disolvente deuterado ( $^1\text{H}$ ) y a la señal del  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ). Las constantes de acoplamiento se expresan en Hertzios (Hz). En los espectros de  $^{19}\text{F}$  registrados en disolventes no deuterados, se añadió al tubo de RMN un capilar con acetona deuterada para mantener la señal del lock a  $^2\text{H}$ .

Para la determinación estructural de los complejos por difracción de rayos X de los monocristales, se empleó un difractómetro Oxford Diffraction Super Nova provisto de detector CCD, usando radiación monocromada Mo-K $\alpha$ . Los datos se han integrado con el programa CrysAlisPro<sup>31</sup> y para resolver las estructuras se ha usado el programa OLEX2.<sup>32</sup> Con este programa también se realizó el cálculo de los parámetros geométricos. Los datos cristalográficos de las estructuras resueltas se encuentran en el apartado Anexo.

Todos los compuestos que poseen el catión  $\text{NBu}_4^+$  presentan en sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  las siguientes señales a 298 K:

a)  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  3.65 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.91 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.02 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

b)  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ :  $\delta$  3.39 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

<sup>30</sup> Perrin, D. D.; Armarego, W. F. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>rd</sup> ed.; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1988.

<sup>31</sup> CrysAlisPro-Data collection and integration software. Oxford Diffraction Ltd. 2009.

<sup>32</sup> Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. *J. Appl. Cryst.* 2009, 42, 339.

## 8b. Síntesis de los compuestos

### I. Compuestos de Ni

#### *trans*-[NiPf<sub>2</sub>(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6a)

En matraz Schlenk a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 70 mL de éter dietílico anhidro. A continuación, se añade C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br (2.6 mL, 21.26 mmol) y, con agitación, se adiciona *n*-BuLi (13.3 mL, 21.26 mmol) gota a gota. La mezcla se deja agitando durante 1 h, manteniendo la temperatura constante. A dicha disolución se añade SbPh<sub>3</sub> (9.01 g, 25.22 mmol) y [NiBr<sub>2</sub>(dme)] (3.28 g, 10.62 mmol). La suspensión obtenida se deja reaccionando una noche entera permitiendo que alcance la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se añaden 25 mL de éter dietílico húmedo para hidrolizar el exceso de litiado y la suspensión se lleva a sequedad. Al sólido marrón que se obtiene se le añaden 150 mL de cloroformo y se filtra en placa. La disolución marrón resultante se concentra hasta 15 mL y entonces se añaden 40 mL de etanol. Se sigue concentrando hasta que aparece un precipitado amarillo que se filtra en placa y se pesa. Las aguas madres se concentran y después de meterlo al frío se obtiene una segunda fracción. Rendimiento: 57%.

<sup>1</sup>H-RMN (400.14 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  7.36-7.20 (m, 30H, Ph).

<sup>19</sup>F-RMN (376.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  -112.76 (m, 4F, F<sup>o</sup>), -159.79 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 19.3 Hz, 2F, F<sup>p</sup>), -162.76 (m, 4F, F<sup>m</sup>).

#### (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>Pf<sub>4</sub>] (7a)

En un matraz de 250 ml se añaden 70 mL de acetona, una disolución acuosa de (NBu<sub>4</sub>)OH al 40% (5.3 mL, 8.0 mmol) y *trans*-[NiPf<sub>2</sub>(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4.40 g, 4.01 mmol). La mezcla se deja reaccionar 1 h con agitación a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante se concentra hasta la aparición de un precipitado naranja. Se añaden entonces 30 mL de isopropanol y se continúa concentrando. Así se obtiene una suspensión de la que se decanta el líquido sobrenadante. El sólido naranja se lava con isopropanol y con éter dietílico, se seca a vacío y se recristaliza en diclorometano/hexano. Rendimiento: 85%.

<sup>1</sup>H-RMN (400.14 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 298 K):  $\delta$  -5.89 (s, 2H, OH).

<sup>19</sup>F-RMN (376.51 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 298 K):  $\delta$  -113.23 (m, 8F, F<sup>o</sup>), -166.02 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 19.7 Hz 4F, F<sup>p</sup>), -167.48 (m, 8F, F<sup>m</sup>).

#### (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Pf<sub>4</sub>] (3a)

En matraz Schlenk se añaden (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>Pf<sub>4</sub>] (0.50 g, 0.38 mmol) y 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro y la disolución se enfría a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A continuación, se adiciona gota a gota una disolución 2M de HCl en éter dietílico (0.38 mL, 0.76 mmol) observándose un oscurecimiento notable de la disolución hasta alcanzar un color rojo oscuro. La agitación se mantiene durante 10 min y seguidamente la disolución se lleva a sequedad. El sólido

rojo obtenido se lava con 15 mL de éter dietílico, se seca y se mantiene a  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno. Rendimiento: 90%.

$^{19}\text{F}$ -RMN (376.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$   $-116.09$  (m, 8F,  $\text{F}^{\circ}$ ),  $-163.99$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.0$  Hz 4F,  $\text{F}^{\text{p}}$ ),  $-166.51$  (m, 8F,  $\text{F}^{\text{m}}$ ).

#### ***cis*-[NiPf<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (4a)**

En matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se disuelve  $\text{AgClO}_4$  (0.31 g, 1.74 mmol) en ausencia de luz en 40 mL de thf. A continuación, la disolución se enfría en un baño de hielo y sobre ella se añade  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Pf}_4]$  (1.17 g, 0.87 mmol). La mezcla se deja reaccionar durante 30 minutos y la suspensión obtenida se lleva a sequedad. El sólido se extrae con 160 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ , filtrando el extracto en una placa con Kieselgur y recogiendo el filtrado sobre THF. La disolución obtenida se lleva a sequedad y el sólido resultante se lava con hexano (2 x 20 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 69%.

$^1\text{H}$ -RMN (400.14 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  3.84 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.80 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ),  $^{19}\text{F}$ -RMN (376.51 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$   $-117.70$  (m, 4F,  $\text{F}^{\circ}$ ),  $-161.96$  (t,  $^3J_{\text{FF}} = 19.1$  Hz 2F,  $\text{F}^{\text{p}}$ ),  $-164.91$  (m, 4F,  $\text{F}^{\text{m}}$ ).

#### ***trans*-[NiRf<sub>2</sub>(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6b)**

En matraz Schlenk a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 50 mL de éter dietílico anhidro. A continuación, se añade  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_3$  (3.6 g, 15.30 mmol) y, con agitación, se adiciona *n*-BuLi (9.6 mL, 15.30 mmol) gota a gota. La mezcla se deja agitando durante 1 h, manteniendo la temperatura constante. A dicha disolución se añade  $\text{SbPh}_3$  (6.48 g, 18.36 mmol) y  $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$  (2.36 g, 10.62 mmol). La suspensión obtenida se deja reaccionando una noche entera permitiendo que alcance temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se añaden 30 mL de éter dietílico húmedo para hidrolizar el exceso de litiado y la suspensión se lleva a sequedad. Al sólido marrón que se obtiene se le añaden 80 mL de cloroformo y se filtra en placa. La disolución marrón resultante se concentra hasta 15 mL y entonces se añaden 30 mL de etanol. Se sigue concentrando hasta que aparece un precipitado amarillo que se filtra en placa y se pesa. Las aguas madres se concentran y después de meterlo al frigo se obtiene una segunda fracción. Rendimiento: 60%.

$^1\text{H}$ -RMN (400.14 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.34-7.24 (m, 30H, Ph).

$^{19}\text{F}$ -RMN (376.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$   $-87.02$  (s, 4F,  $\text{F}^{\circ}$ ),  $-119.00$  (s, 2F,  $\text{F}^{\text{p}}$ ).

#### **(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>Rf<sub>4</sub>] (7b)**

En un matraz de 250 ml se añaden 70 mL de acetona, una disolución acuosa de  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  al 40% (5.7 mL, 8.52 mmol) y *trans*-[NiRf<sub>2</sub>(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4.97 g, 4.26 mmol). La mezcla se deja reaccionar 1 h con agitación a temperatura ambiente. La disolución naranja resultante se concentra hasta la aparición de un precipitado naranja. Se añaden entonces 30 mL de isopropanol y se continúa concentrando. Así se obtiene una suspensión de la que se decanta el líquido sobrenadante. El sólido naranja se lava con isopropanol y con éter dietílico, se seca a vacío y se recristaliza en diclorometano/hexano. Rendimiento: 88%.

$^1\text{H}$ -RMN (400.14 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 298 K):  $\delta$  -5.83 (s, 2H, OH).

$^{19}\text{F}$ -RMN (376.51 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 298 K):  $\delta$  -86.35 (s, 8F,  $\text{F}^{\text{o}}$ ), -123.84 (s, 4F,  $\text{F}^{\text{p}}$ ).

### **(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Rf<sub>4</sub>] (3b)**

En matraz Schlenk se añaden  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-OH})_2\text{Rf}_4]$  (0.50 g, 0.34 mmol) y 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro y la disolución se enfría a  $-78$  °C. A continuación, se adiciona gota a gota una disolución 2M de HCl en éter dietílico (0.34 mL, 0.68 mmol) observándose un oscurecimiento notable de la disolución hasta alcanzar un color rojo oscuro. La agitación se mantiene durante 10 min y seguidamente la disolución se lleva a sequedad. El sólido rojo obtenido se lava con 15 mL de éter dietílico, se seca y se mantiene a  $-25$  °C en atmósfera de nitrógeno. Rendimiento: 88%.

$^{19}\text{F}$ -RMN (376.51 MHz,  $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ , 298 K):  $\delta$  -89.28 (s, 8F,  $\text{F}^{\text{o}}$ ), -122.36 (s, 4F,  $\text{F}^{\text{p}}$ ).

### ***cis*-[NiRf<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (4b)**

En matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se disuelve  $\text{AgClO}_4$  (0.36 g, 1.76 mmol) en ausencia de luz en 40 mL de thf. A continuación, la disolución se enfría en un baño de hielo y sobre ella se añade  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Rf}_4]$  (1.3 g, 0.88 mmol). La mezcla se deja reaccionar durante 30 minutos y la suspensión obtenida se lleva a sequedad. El sólido se extrae con 160 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ , filtrando el extracto en una placa con Kieselgur y recogiendo el filtrado sobre THF. La disolución obtenida se lleva a sequedad y el sólido resultante se lava con hexano (2 x 20 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 69%.

$^1\text{H}$ -RMN (400.14 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  3.84 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.80 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ),

$^{19}\text{F}$ -RMN (376.51 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta$  -91.02 (s, 4F,  $\text{F}^{\text{o}}$ ), -120.17 (s, 2F,  $\text{F}^{\text{p}}$ ).

## **II. Compuestos de Pd**

### ***cis*-[PdPf<sub>2</sub>(cod)] (11a)**

En matraz Schlenk a  $-78$  °C y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 70 mL de éter dietílico anhidro. A continuación, se añade  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  (3.9 mL, 31.27 mmol) y, con agitación, se adiciona *n*-BuLi (19.5 mL, 31.27 mmol) gota a gota. La mezcla se deja agitando durante 1 h, manteniendo la temperatura constante. A dicha disolución se añade *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(cod)] (4.25 g, 14.89 mmol) y se deja reaccionando durante una noche permitiendo que se alcance la temperatura ambiente. La suspensión que se forma se hidroliza con 2 gotas de agua y se lleva a sequedad. El residuo sólido blanco se extrae con 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El extracto se concentra hasta 5 mL, se trata con 15 mL de etanol y se guarda  $-24$  °C. El sólido blanco cristalino que se obtiene se filtra en placa, se lava con etanol frío y se seca al aire. Rendimiento: 90%.

$^1\text{H}$ -RMN (400.14 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  5.83 (sa, 4H, CH), 2.87 (sa, 8H,  $\text{CH}_2$ ),

$^{19}\text{F}$ -RMN (376.51 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -117.40 (m, 4F,  $\text{F}^{\text{o}}$ ), -159.22 (t,  $^3J_{\text{FF}} = 20.0$  Hz, 2F,  $\text{F}^{\text{p}}$ ), -162.39 (m, 4F,  $\text{F}^{\text{m}}$ ).



**(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>Pf<sub>4</sub>] (9a)**

Se agita una mezcla de *cis*-[PdPf<sub>2</sub>(cod)] (5.05 g, 9.20 mmol) y (NBu<sub>4</sub>)Br (3.83 g, 11.9 mmol) en 70 mL de acetona a temperatura ambiente durante 30 min. La disolución obtenida se evapora a sequedad, obteniendo un complejo amarillo pálido que se lava con etanol y se seca al aire. Rendimiento: 97%.

<sup>19</sup>F-RMN (376.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -114.45 (m, 8F, F<sup>o</sup>), -163.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 20.6 Hz, 4F, F<sup>p</sup>), -165.25 (m, 8F, F<sup>m</sup>).

***cis*-[PdRf<sub>2</sub>(cod)] (11b)**

En matraz Schlenk a -78 °C y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 60 mL de éter dietílico anhidro. A continuación, se añade C<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (4.00 g, 16.90 mmol) y, con agitación, se adiciona *n*-BuLi (10.6 mL, 16.90 mmol) gota a gota. La mezcla se deja agitando durante 1 h, manteniendo la temperatura constante. A dicha disolución se añade *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(cod)] (2.3 g, 8.09 mmol) y se deja reaccionando durante una noche permitiendo que se alcance la temperatura ambiente. La suspensión que se forma se hidroliza con 2 gotas de agua y se lleva a sequedad. El residuo sólido se disuelve en 15 mL de thf dando como resultado una disolución amarilla pálida sobre la que se añade lentamente y con agitación vigorosa 100 mL de agua destilada. El sólido blanco obtenido se filtra en placa, se lava con etanol frío y se seca al aire. Rendimiento: 88%.

<sup>1</sup>H-RMN (400.14 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 5.79 (sa, 4H, CH), 2.75 (sa, 8H, CH<sub>2</sub>),

<sup>19</sup>F-RMN (376.51 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -91.16 (m, 4F, F<sup>o</sup>), -117.32 (s, 2F, F<sup>p</sup>).

**III. Compuestos de Pt****(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{*trans*-[PtCl<sub>2</sub>Rf<sub>2</sub>]} (15b)**

En un matraz Schlenk a -78 °C y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 100 mL de éter dietílico anhidro. A continuación, se añade C<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub> (2.65 g, 11.28 mmol) y, con agitación, se adiciona *n*-BuLi (7.05 mL, 11.28 mmol) gota a gota. La mezcla se deja agitando durante 1 h, manteniendo la temperatura constante. Seguidamente se añade PtCl<sub>2</sub> (1.5 g, 5.64 mmol) y se deja reaccionando una noche entera permitiendo que se alcance la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la suspensión obtenida se hidroliza con 2 gotas de agua y se lleva a sequedad. El sólido resultante se disuelve en 70 mL de acetona, se filtra y la disolución resultante se evapora a sequedad. El sólido obtenido se extrae con 40 mL de etanol. A la disolución filtrada se le añade NBu<sub>4</sub>Br (3.63 g, 11.28 mmol) y se obtiene un sólido amarillo que se filtra y se lava con etanol. El sólido se seca al aire y se pesa. Este sólido es una mezcla de (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{*trans*-[PtCl<sub>2</sub>Rf<sub>2</sub>]} y (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtRf<sub>4</sub>] en proporción 10:1. La separación del (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{*trans*-[PtCl<sub>2</sub>Rf<sub>2</sub>]} se consigue mediante recristalización en acetona. Rendimiento: 68%.

<sup>19</sup>F-RMN (376.51 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 298 K): δ -87.54 (s, <sup>3</sup>J<sub>F<sub>Pt</sub></sub> = 258 Hz, 4F, F<sup>o</sup>), -126.77 (s, 2F, F<sup>p</sup>).

**Pruebas de isomerización de  $(\text{NBu}_4)_2\{\text{trans}-[\text{PtCl}_2\text{Rf}_2]\}$  (15b)**

En un tubo de RMN se añade  $(\text{NBu}_4)_2\{\text{trans}-[\text{PtCl}_2\text{Rf}_2]\}$  (0.01 g, 0.86 mmol) y 0.7 mL de  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . La muestra se irradia 2 minutos con una lámpara Vilbert Lourmat de las que se usan para el revelado de las capas finas en cromatografía a una longitud de onda de 254 nm. A continuación, se registra el RMN de  $^{19}\text{F}$  de la muestra para ver su evolución, observándose que la isomerización no se ha completado. Por esta razón la muestra se vuelve a irradiar durante tres minutos.

Este mismo experimento se repitió preparando el tubo bajo atmósfera inerte de nitrógeno utilizando acetona deuterada previamente desoxigenada.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carriedo, G. A. En *Iniciación al conocimiento de la Química*; Ed. Síntesis: Madrid, **2013**.
- [2] Noyori, R. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 5.
- [3] Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 127.
- [4] (a) Maitlis, P. M.; Espinet, P.; Russell, M. J. H. *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. eds.; Pergamon, Oxford, UK; **1982**, Vol. 6. (b) Canty, A. J. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. eds.; Pergamon, Oxford, UK; **1995**; Vol. 9.
- [5] (a) Espinet, P.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Pérez-Briso, C.; Casado, A. L.; Alonso, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 9. (b) Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 954. (c) Casado, A. L.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4154. (d) Casado, A. L.; Espinet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978.
- [8] Alonso, M. A.; Casares, J. A.; Espinet, P.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Pérez-Briso, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1745.
- [9] Casares, J. A.; Espinet, P.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Mucientes, J. J.; Salas, G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1027.
- [10] Casado, A. L.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 5730.
- [11] Casado, A. L.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4154.
- [12] Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 954.
- [13] Casado, A. L.; Espinet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978.
- [14] Casado, A. L.; Espinet, P.; Gallego, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11771.
- [16] Gioria, E.; Del Pozo, J.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Espinet, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *55*, 13276.
- [17] Arcas, A.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 205.
- [18] Forniés, J.; Martín, A.; Martín, L. F.; Menjón, B.; Kalamarides, H. A.; Rhodes, L. F.; Day, C. S.; Day, V. W. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4925.

- [19] (a) Brezinski, M. M.; Klabunde, K. J. *Organometallics* **1983**, *2*, 1116. (b) Gastinger, R. G.; Anderson, B. B.; Klabunde, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4959.
- [20] López, G.; García, G.; Sánchez, G.; García, J.; Ruiz, J.; Hermoso, J. A.; Vegas, A.; Martínez-Ripoll, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1518.
- [21] Casares, J. A.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Salas, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3825.
- [22] Yamamoto, T.; Abla, M.; Murakami, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1997.
- [23] Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Menjón, B. *Organometallics* **1985**, *4*, 1912.
- [24] Ara, I.; Forniés, J.; Martín, A.; Martín, L. F.; Menjón, B.; Miedes, H. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7301.
- [25] Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888.
- [26] Usón, R.; Forniés, J.; Tomás, M.; Fandos, R. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 253.
- [27] (a) Costanzo, L. L.; Giuffrida, S.; Romeo, R. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *38*, 31. (b) Mok, C. Y.; Tan, S. G.; Chan, G. C. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 43.
- [28] 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.
- [29] Bartolomé, C.; Espinet, P.; Martín-Álvarez, J. M.; Villafañe, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2326.

## 10. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

## LISTADO DE FIGURAS, TABLAS Y ESQUEMAS

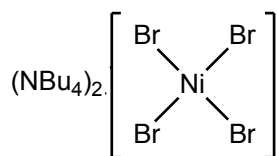
Figura	Leyenda
1	Productos elegidos para optimizar su síntesis
2	Espectros de RMN de $^{19}\text{F}$ en $\text{CDCl}_3$ de (a) $[\text{PdRf}_2(\text{COD})]$ y (b) $[\text{PdPf}_2(\text{cod})]$ (cod = 1,5-ciclooctadieno)
3	Situaciones de inequivalencia química o magnética para los $\text{F}^\circ$ de un fragmento $\text{cis-Pd}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2$ en un complejo planocuadrado y señales típicas observadas para los núcleos $\text{F}^A$ . Los valores de $J(\text{F}-\text{F})$ siguen el siguiente orden: $J(\text{F}^A-\text{F}^M), J(\text{F}^K-\text{F}^X) > J(\text{F}^A-\text{F}^X), J(\text{F}^K-\text{F}^M) > J(\text{F}^A-\text{F}^K), J(\text{F}^M-\text{F}^X)$
4	Equilibrios detectados cuando se disuelven en acetona húmeda los complejos $\text{trans-}[\text{NiRf}_2\text{L}_2]$ ( $\text{L} = \text{SbPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{AsCyPh}_2, \text{AsMePh}_2$ )
5	Complejo activado propuesto para la reacción de intercambio de grupos fluoroarilo entre los complejos $\text{cis-}[\text{PdPf}_2\text{L}_2]$ y $\text{cis-}[\text{PdRf}_2\text{L}_2]$
6	Ciclo catalítico de la reacción de Stille modificado
7	Fosfinas utilizadas para evaluar su eficiencia como inductoras del proceso de eliminación reductora.
8	Espectros de RMN de $^{19}\text{F}$ y $^1\text{H}$ obtenidos de una disolución de <b>11b</b> + xLiCl ( $x = 2, 1, 0$ ) en $\text{thf-}d_8$ a 298 K.
9	Espectros de RMN de $^{19}\text{F}$ y $^1\text{H}$ obtenidos de una disolución de <b>11b</b> + xLiBr ( $x = 2, 1, 0$ ) en $\text{thf-}d_8$ a 298 K
10	Espectros de RMN de $^{19}\text{F}$ de una disolución de <b>15b</b> en acetona- $d_6$ : (a) no irradiada (rojo); (b) tras 2 min de irradiación a 254 nm (verde); (c) tras 2 + 3 min de irradiación a 254 nm (azul)
11	Estructura de $(\text{NBu}_4)_2\{\text{trans-}[\text{PtCl}_2\text{R}_2]\}$ <b>15b</b> . Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) más destacados: $\text{Pt}(1)-\text{C}(11) = 2.048(4)$ ; $\text{Pt}(1)-\text{Cl}(1) = 2.3094(11)$ ; $\text{C}(11)-\text{Pt}(1)-\text{Cl}(1)$ : $89.08(12)$ .
12	. Estructura de $(\text{NBu}_4)_2[\text{PtR}_4]$ <b>12b</b> . Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) más destacados: $\text{Pt}(1)-\text{C}(11) = 2.050(4)$ ; $\text{Pt}(1)-\text{C}(21) = 2.029(5)$ ; $\text{C}(21)-\text{Pt}(1)-\text{C}(11)$ : $90.00(19)$ ; $\text{C}(11)-\text{Pt}(1)-\text{C}(11)$ : $175.1(4)$ .
13	Estructura de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{R}_4]$ <b>13b</b> . Distancias (Å) más destacadas: $\text{Pt}(1)-\text{Cl}(1) = 2.3893(19)$ ; $\text{Pt}(1)-\text{Cl}(2) = 2.394(2)$ ; $\text{Pt}(1)-\text{C}(11) = 2.003(7)$ ; $\text{Pt}(1)-\text{C}(21) = 2.011(8)$ ; $\text{Pt}(2)-\text{Cl}(1) = 2.388(2)$ ; $\text{Pt}(2)-\text{Cl}(2) = 2.404(2)$ ; $\text{Pt}(2)-\text{C}(31) = 2.011(7)$ ; $\text{Pt}(2)-\text{C}(41) = 2.000(7)$ .

<b>Tabla</b>	<b>Leyenda</b>
<b>1</b>	Valores del factor E para algunos procesos químicos industriales
<b>2</b>	Barreras de activación en kcal·mol <sup>-1</sup> calculadas para la eliminación reductora de Pf–Pf a T = 25 °C (excepto para las entradas 1-3 en que T = 0 °C)
<b>3</b>	Datos de RMN de <sup>19</sup> F para las especies observadas en las disoluciones de trans-[NiR <sub>2</sub> (SbPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (R = Pf, <b>6a</b> ; Rf, <b>6b</b> ) en CDCl <sub>3</sub> a 298 K.

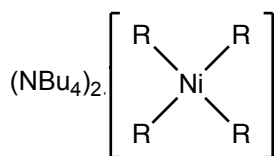
<b>Esquema</b>	<b>Leyenda</b>
<b>1</b>	Rutas utilizadas en la bibliografía para la síntesis de <i>cis</i> -[NiR <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] (R = Pf, <b>4a</b> )
<b>2</b>	Ruta utilizada para la síntesis de <i>cis</i> -[NiR <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] (R = Pf, <b>4a</b> ; Rf, <b>4b</b> )
<b>3</b>	Ruta utilizada en la bibliografía para la síntesis de <i>cis</i> -[PdPf <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] ( <b>10a</b> )
<b>4</b>	Ruta utilizada en la bibliografía para la síntesis de <i>cis</i> -[PdRf <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] ( <b>10b</b> )
<b>5</b>	Ruta propuesta para la síntesis de <i>cis</i> -[PdR <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] (R = Pf, <b>10a</b> ; Rf, <b>10b</b> )
<b>6</b>	Ruta utilizada en la bibliografía para la síntesis de <i>cis</i> -[PtR <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] (R = Pf, <b>14a</b> ; Rf, <b>14b</b> )
<b>7</b>	Ruta propuesta para la síntesis de <i>cis</i> -[PtR <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> ] (R = Pf, <b>14a</b> ; Rf, <b>14b</b> )

## 11. ANEXOS

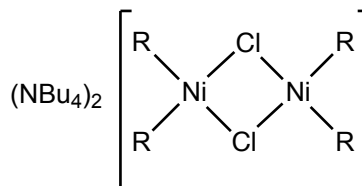
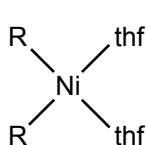
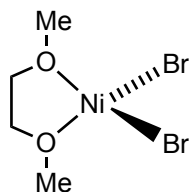
## COMPUESTOS NUMERADOS



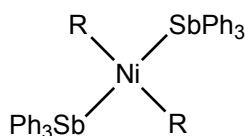
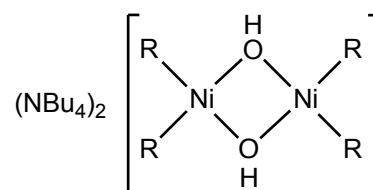
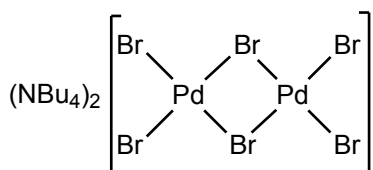
1



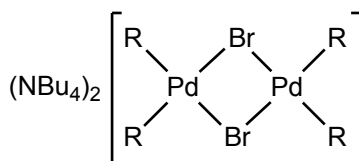
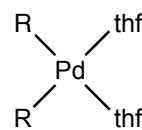
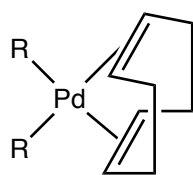
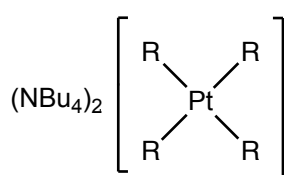
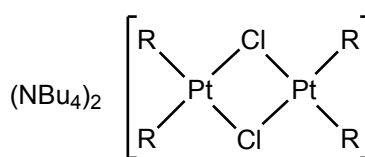
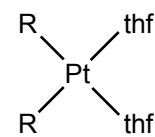
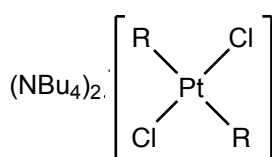
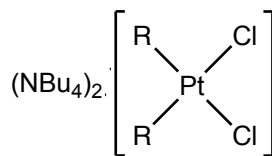
2

R= Pf, **3a**R= Rf, **3b**R= Pf, **4a**R= Rf, **4b**

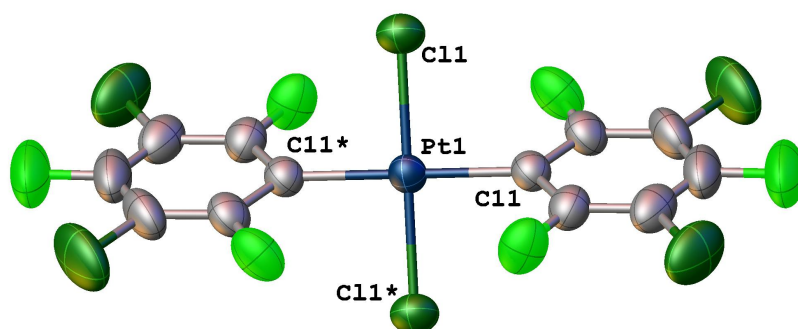
5

R= Pf, **6a**R= Rf, **6b**R= Pf, **7a**R= Rf, **7b**

8

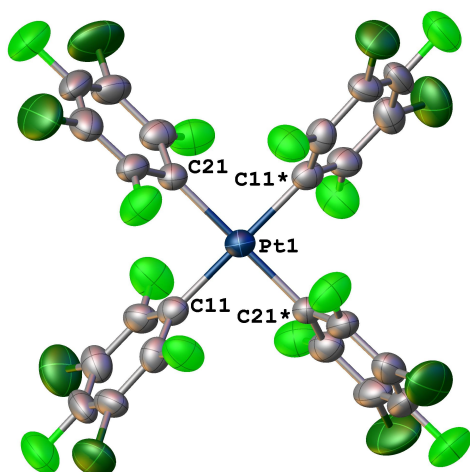
R= Pf, **9a**R= Rf, **9b**R= Pf, **10a**R= Rf, **10b**R= Pf, **11a**R= Rf, **11b**R= Pf, **12a**R= Rf, **12b**R= Pf, **13a**R= Rf, **13b**R= Pf, **14a**R= Rf, **14b**R= Pf, **15a**R= Rf, **15b**R= Pf, **16a**R= Rf, **16b**

## DATOS CRISTALOGRAFICOS

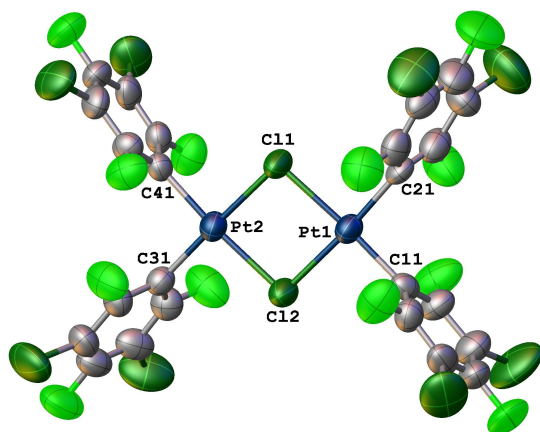
A)  $(\text{NBu}_4)_2\{\text{trans}[\text{PtCl}_2\text{Rf}_2]\}$  (**15b**)Crystal data and structure refinement for 15b.

Identification code	<b>15b</b>
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> F <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> Pt
Formula weight	1150.82
Temperature/K	294
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	13.1181(3)
b/Å	14.3581(3)
c/Å	15.3318(4)
α/°	90
β/°	114.384(3)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	2630.17(13)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.453
μ/mm <sup>-1</sup>	3.024
F(000)	1168.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.281 × 0.19 × 0.147
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.068 to 59.528
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 19, -15 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	14351
Independent reflections	6317 [R <sub>int</sub> = 0.0325, R <sub>sigma</sub> = 0.0545]
Data/restraints/parameters	6317/0/272
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.039
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0401, wR <sub>2</sub> = 0.0762
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0764, wR <sub>2</sub> = 0.0906
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.78/-0.58



**B) (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtRf<sub>4</sub>] (**12b**)****Crystal data and structure refinement for 12b.**

Identification code	<b>12b</b>
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> F <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> Pt
Formula weight	1479.84
Temperature/K	294
Crystal system	monoclinic
Space group	P2/n
a/Å	14.9522(7)
b/Å	11.9764(7)
c/Å	18.7885(10)
α/°	90
β/°	108.365(6)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	3193.2(3)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.539
μ/mm <sup>-1</sup>	2.604
F(000)	1488.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.242 × 0.083 × 0.044
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.096 to 59.554
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	13535
Independent reflections	7442 [R <sub>int</sub> = 0.0873, R <sub>sigma</sub> = 0.2117]
Data/restraints/parameters	7442/0/362
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.805
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0579, wR <sub>2</sub> = 0.0535
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1659, wR <sub>2</sub> = 0.0684
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.66/-1.12

C) (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ni<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>Rf<sub>4</sub>] (**13b**)**Crystal data and structure refinement for 13b.**

Identification code	<b>13b</b>
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>72</sub> N <sub>2</sub> F <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub> Pt <sub>2</sub>
Formula weight	1745.83
Temperature/K	294
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	17.2911(4)
b/Å	19.5767(3)
c/Å	21.2439(4)
α/°	90
β/°	110.806(2)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	6722.2(2)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.725
μ/mm <sup>-1</sup>	4.625
F(000)	3424.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.419 × 0.294 × 0.185
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.102 to 59.678
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 26, -18 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	38966
Independent reflections	16170 [R <sub>int</sub> = 0.0439, R <sub>sigma</sub> = 0.0644]
Data/restraints/parameters	16170/0/747
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.036
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0583, wR <sub>2</sub> = 0.1211
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1152, wR <sub>2</sub> = 0.1506
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	3.52/-0.81

## 12. ABREVIATURAS

cod: 1,5-ciclooctadieno

L: ligando

X: halógeno

Ar: arilo

Ar<sub>f</sub>: arilo fluorado

thf: tetrahidrofurano

dme: 1,2-dimetoxietano

diox: 1,4-dioxano

R: Pf( pentafluorofenilo) o Rf( 3,5-diclorotrifluorofenilo)

°C: grado centígrado

K: grado kelvin

mL: mililitro

g: gramo

mmol: milimol

### **Abreviaturas empleadas en RMN:**

RMN: Resonancia magnética nuclear

RMN de <sup>1</sup>H: Resonancia magnética nuclear de protón

RMN de <sup>19</sup>F: Resonancia magnética nuclear de flúor

δ: desplazamiento químico

Hz: hertzios

J: constante de acoplamiento

ppm: partes por millón

s: singlete

t: triplete

m: multiplete

F<sup>o</sup>: flúor orto

F<sup>m</sup>: flúor meta

F<sup>p</sup>: flúor para