



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Química Organometálica y Catálisis I: Síntesis y estudio de complejos de
 Cp^*Rh^{III} y Cp^*Ir^{III} con arilos fluorados**

Autor: Sara Fernández Moyano

Tutores: Camino Bartolomé Albistegui

Marconi N. Peñas de Frutos

ÍNDICE

ABREVIATURAS	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVOS	11
MATERIALES Y MÉTODOS	13
Métodos de trabajo	13
Técnicas analíticas y espectroscópicas de caracterización	14
Reactivos empleados	14
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
Reactividad de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ frente a ligandos neutros y aniónicos	20
Obtención de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{MRf}]_2$ como precursor de los derivados monoarilados $[\text{Cp}^*\text{MRfCIL}]$	26
Síntesis de complejos catiónicos $[\text{Cp}^*\text{MRfLL}']\text{SbF}_6$	29
Comentarios Estructurales	37
CONCLUSIONES	45
PARTE EXPERIMENTAL	46
A) Síntesis de los complejos $[\text{Cp}^*\text{MRf}_2]$	48
B) Síntesis de los complejos $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2\text{L}]$	49
C) Síntesis de los complejos $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$	52
D) Síntesis de los complejos $[\text{Cp}^*\text{IrRfCIL}]$	53
E) Síntesis de los complejos catiónicos $[\text{Cp}^*\text{MRfL}_2]\text{SbF}_6$ y $[\text{Cp}^*\text{MRfLL}']\text{SbF}_6$	54
BIBLIOGRAFÍA	61
LISTADO DE FIGURAS Y ESQUEMAS	63
ANEXO	64
Listado de compuestos	64
Datos cristalográficos	65

ABREVIATURAS

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

IR: Espectroscopia infrarroja

Cp*: Pentametilciclopentadieno

Rf: 3,5,-dicloro-2,4,6-trifluorofenilo

Pf: Pentafluorofenilo

L: Ligando coordinante

Y: Anión no coordinante

thf: Tetrahidrofurano

NCMe: Acetonitrilo

CNXylyl: 2,6-dimetilfenil-isocianuro

py: Piridina

bipy: 2,2-bipiridina

dppe: 1,2-Bis(difenilfosfino)etano

tht: Tetrahidrotiofeno

Relativo a las señales de un espectro de RMN:

s: Singlete

d: Doblete

t: Triplete

dd: Doblete de dobletes

"J: Constante de acoplamiento a *n* enlaces

RESUMEN

Como parte de una línea de investigación que se está desarrollando en el grupo de investigación en el que he realizado el TFG y que se centra en la síntesis y estudio de sistemas de Rh^{III} y Ir^{III} con arilos fluorados, en este trabajo se han sintetizado complejos de Ir^{III} del tipo [Cp*IrRf₂L] y [Cp*IrRfCfL] (Cp*: pentametilciclopentadienilo, Rf: 3,5-dicloro-2,4,6-trifluorofenilo) y se han comparado los resultados obtenidos con los publicados recientemente por este grupo de investigación para Rh^{III}.

Asimismo, se ha abordado la síntesis de derivados catiónicos [Cp*MRfL₂]⁺Y⁻, donde L es un ligando neutro fácilmente desplazable y el anión Y no es coordinante, como precursores de otros complejos catiónicos de los tipos [Cp*MRf(L⁺L)]⁺Y⁻, [Cp*MRfLL']⁺Y⁻ y [Cp*MRfL'₂]⁺Y⁻.

La caracterización estructural en estado sólido de una gran cantidad de los compuestos obtenidos ha permitido entender el comportamiento del grupo Cp* como tampón que amortigua las variaciones en la densidad electrónica del sistema debidas a los cambios de ligando en el resto de posiciones de coordinación del centro metálico.

ABSTRACT

As a part of an active research line in the group where I have done my Final Project, focussed in the synthesis and the study of Cp*Rh^{III} and Ir^{III} systems with haloaryl moieties, in this work complexes [Cp*IrRf₂L] or [Cp*IrRfCIL] (Cp*: pentamethylcyclopentadienyl, Rf: 3,5-dichloro-2,4,6-trifluorophenyl) have been synthesised. The data obtained have been compared with the published ones for the rhodium analogues.

Besides, cationic derivatives [Cp*MRfL₂]Y, where L is an easily displaceable ligand and Y is a non coordinator anion, have been obtained as general precursors of other cationic complexes [Cp*MRf(L[^]L)]Y, [Cp*MRfLL']Y y [Cp*MRfL'₂]Y.

Finally, the X-Ray diffraction studies in solid state has made possible a better understanding of the electronic buffer behaviour of the Cp*. This group compensates the variations due to the changes in the ligands coordinated to the metal center.

INTRODUCCIÓN

Los complejos de rodio e iridio en estados de oxidación I y fundamentalmente III con los grupos ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$, Cp) y pentametilciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5^-$, Cp*) han sido utilizados por innumerables grupos de investigación en Química Organometálica en los últimos 40 años siendo Peter Maitlis uno de sus pioneros.¹

La síntesis de los precursores más habituales, utilizados en este trabajo, $(\mu\text{-Cl})_2[\text{MCp}^*\text{Cl}]_2$ (M = Rh, Ir) ha evolucionado en este periodo desde el antiguo método basado en la contracción del anillo del hexametilbenceno Dewar² hasta una síntesis limpia, rápida y eficiente basada en la deprotonación de pentametilciclopentadieno,³ que muy recientemente se ha optimizado mediante la utilización de la técnica de microondas.⁴ Estos complejos de rodio e iridio en estado de oxidación III y la gran mayoría de sus derivados, son de 18e y presentan una típica disposición *pseudo*-octaédrica que comúnmente se denomina *piano-stool* donde el Cp* ocupa tres de las posiciones de coordinación del octaedro.

En el grupo de investigación en el que he realizado mi TFG se ha publicado la síntesis de los complejos de 16e del tipo $[\text{Cp}^*\text{M}\text{Ar}_2]$ por transmetalación con los correspondientes arilderivados de plata, reacción favorecida por la insolubilidad del haluro de plata formado. Estos complejos presentan una importante diferencia estructural con los derivados de 18 electrones análogos $[\text{Cp}^*\text{M}\text{Ar}_2\text{L}]$ como se observa en la Figura 1. Los complejos pentacoordinados no presentan una vacante coordinativa sino que los grupos se sitúan dando lugar a una geometría diferente a la *piano-stool* habitual.

¹ (a) Kang, J. W.; Moseley, K.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977. (b) Maitlis, P. M. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 301–307.

² (a) Kang, J. W.; Mosley, K.; Maitlis, P. M. *Chem. Commun.* **1968**, *21*, 1304–1305. (b) Kang, Jung W.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3259–3261.

³ White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M.; Heinekey, D. M. *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228–234.

⁴ Tönnemann, J.; Risse, J.; Grote, Z.; Scopelliti, R.; Severin, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4558–4562.

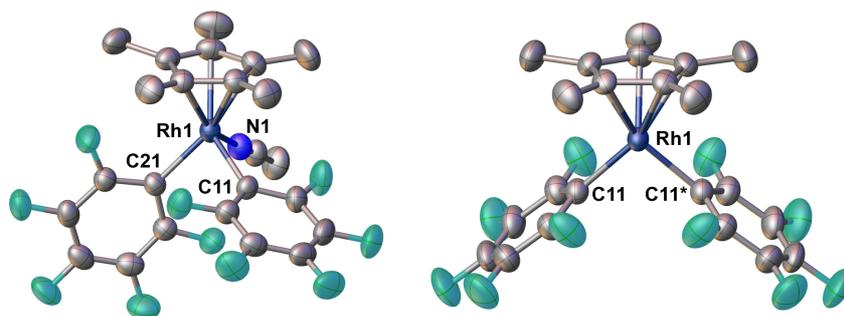
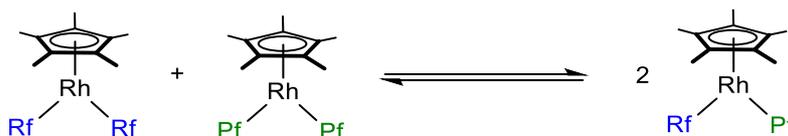


Figura 1. Estructuras de $[\text{Cp}^* \text{RhPf}_2(\text{NCMe})]$ (izquierda) y $[\text{Cp}^* \text{RhPf}_2]$ (derecha)

Las reacciones en las que participan los complejos de 18e como los de $\text{Cp}^* \text{M}^{\text{III}}$ requieren de una etapa previa de disociación de ligando para pasar por una situación de 16e ya que el mecanismo asociativo atravesando una situación de 20e está muy poco favorecida. Por tanto, los complejos $[\text{Cp}^* \text{RhAr}_2]$, de 16 e, se podrían considerar intermedios de reacciones en las que intervienen complejos de 18 electrones tras la etapa de disociación.

Teniendo esto en mente, se planteó el estudio de la reacción de intercambio de arilos entre $[\text{Cp}^* \text{RhPf}_2]$ ($\text{Pf} = \text{C}_6\text{F}_5$) y $[\text{Cp}^* \text{RhRf}_2]$ ($\text{Rf} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$).⁵ El equilibrio se alcanza cuando la concentración de la especie mixta $[\text{Cp}^* \text{RhRfPf}]$ alcanza las proporciones estadísticas (Esquema 1). El estudio cinético de la reacción por resonancia magnética nuclear de ^{19}F (Pf y Rf , a pesar de ser muy similares químicamente, son perfectamente distinguibles mediante RMN de ^{19}F) permitió determinar los parámetros de activación del intercambio de arilos.



Esquema 1.

La propuesta mecanística inicial de un estado de transición con doble puente arilo fue descartada mediante cálculos teóricos debido a la gran diferencia entre el valor de energía de activación calculado ($39.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) y el obtenido experimentalmente ($19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). La reexaminación de los compuestos empleados permitió detectar una impureza en un porcentaje inferior al 0.5% de los complejos $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^* \text{RhAr}_2]$ formado por hidrólisis de $[\text{Cp}^* \text{RhAr}_2]$. Estas especies a pesar de estar en concentración muy baja abren la puerta a un nuevo mecanismo con un estado de transición con puente

⁵ Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; García-Melchor, M.; Espinet, P. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 984–987.

mixto μ -(OH)(Ar). La Figura 2 muestra la estructura calculada de los estados de transición de ambos mecanismos y el gran cambio en energía de activación.

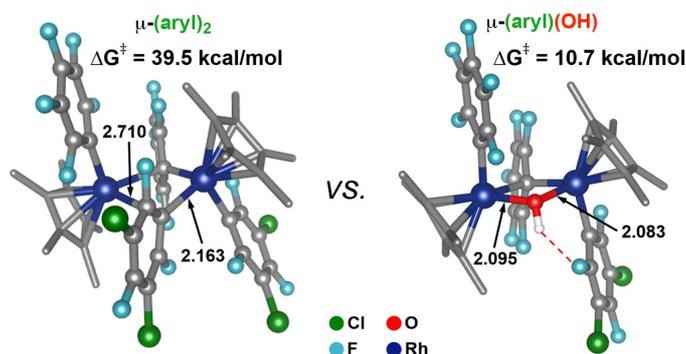


Figura 2.

Si bien infrecuentes, en la bibliografía se pueden encontrar más ejemplos de complejos pentacoordinados basados en el sistema Cp^*Rh o Cp^*Ir , aunque la mayoría no se tratan de auténticos complejos de 16e ya que tienen, por ejemplo, grupos amido con pares de electrones libres capaces de inyectar más densidad electrónica de la habitual estabilizando la insaturación en la esfera de coordinación del centro metálico. La Figura 3 recoge dos de los tipos más representativos de complejos pentacoordinados descritos.

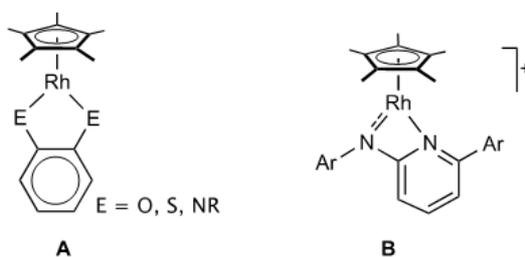
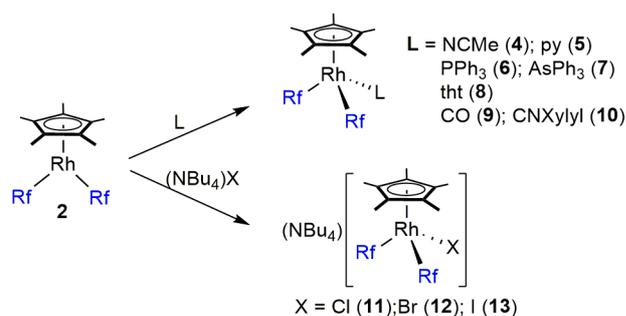


Figura 3.

En nuestro sistema, los complejos $[\text{Cp}^*\text{MAr}_2]$ tienen dos arilos fluorados y el Cp^* que son muy buenos grupos σ -dadores y π -dador respectivamente, haciendo así al centro metálico poco ácido y poco duro para lo que se podría esperar de un metal en estado de oxidación III, por lo que en ningún caso se ha observado en nuestro sistema la coordinación de ligandos débiles con átomos dadores duros, como sería el caso de THF

o incluso OH₂, al contrario de lo publicado para otros sistemas catiónicos de Rh^{III} o Ir^{III} cuya electrofilia es superior.⁶

Sin embargo, ligandos neutros o aniónicos desde carbono dadores (carbonilo e isocianuro) o N, P, S o As dadores sí se coordinan al centro metálico. Por reacción con las correspondientes sales NBu₄X (X = Cl, Br, I) se pueden incluso obtener derivados aniónicos donde el haluro ocupa la sexta posición de coordinación (Esquema 2).⁷



Esquema 2.

Excepto los derivados con los ligandos C-dadores (isocianuro, carbonilo) el resto de complejos experimenta procesos de disociación a temperatura ambiente. Sus espectros de RMN de ¹⁹F muestran que a baja temperatura dicho equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda, de manera que sólo se observa la especie no disociada [RhCp*Rf₂L]. Este desplazamiento del equilibrio tan abrupto con la temperatura indica que la contribución de ΔH_{eq} en ΔG_{eq} no es significativa y que por tanto la contribución entrópica a la reacción de coordinación del ligando es muy grande.

El hecho de que ligandos con muy diferentes capacidades dadoras como piridina y trifenilfosfina muestren comportamientos similares respecto a la disociación llevó a considerar que en dichas moléculas existe un elemento que compensa las variaciones en la densidad electrónica del centro metálico. El Cp* lleva a cabo una función de alguna manera análoga al grupo amido de los complejos del tipo B de la Figura 3, capaz de recoger o aportar densidad electrónica extra del par no enlazante del grupo nitrogenado.

Para demostrar esta hipótesis se tomó como referencia la distancia entre el centro metálico (Rh en ese caso) y el centroide del Cp* para estudiar sus variaciones en los distintos complejos tanto bisarilados neutros [Cp*RhRf₂L] o aniónicos

⁶ (a) Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Smith, J. M.; Zhang, D.; Incarvito, C. D.; Lam, K. -C.; Liable-Sands, L. M.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L. *Dalton Trans.* **2001**, 2270–2278. (b) Brasse, M.; Cámpora, J.; Ellman, J. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6427–6430.

⁷ Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; García-Melchor, M.; Espinet, P. *Organometallics*, publicación aceptada.

$\text{NBu}_4[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2\text{X}]$ así como los derivados monoarilados $[\text{Cp}^*\text{RhRfCIL}]$. Se compararon estas distancias además con las correspondientes a los complejos $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{L}]$, donde no hay ningún arilo coordinado a rodio encontradas en la bibliografía. La Figura 4 recoge los datos obtenidos de las distancias (en Å) medidas en las estructuras obtenidas por difracción de Rayos X de todos los complejos.

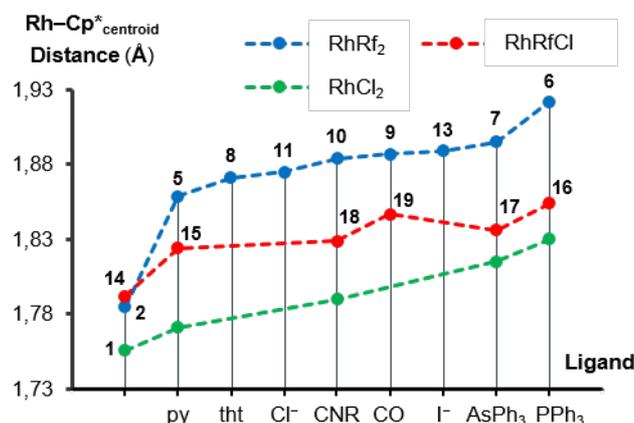


Figura 4.

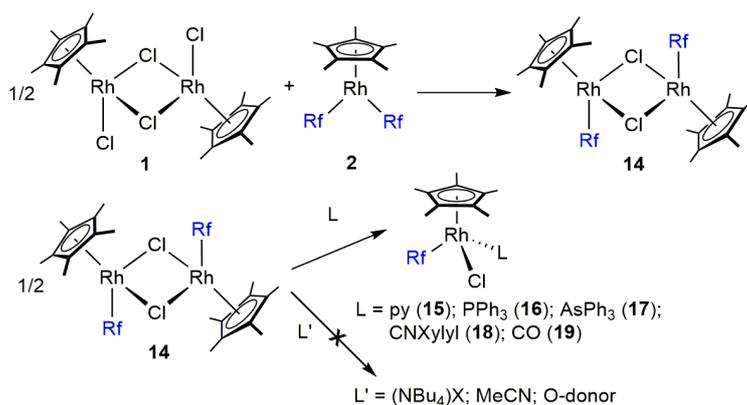
Son llamativas varias tendencias, en primer lugar el salto en la línea azul entre el primer punto correspondiente al complejo pentacoordinado $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2]$ y los demás puntos de los complejos bisarilados de 18e, cercano o superior a $0,10\text{Å}$. Se observa además que un aumento en la distancia al centroide se corresponde con una mayor *influencia trans* del ligando.

Por otro lado, el grupo Cp^* se acerca al Rh al ir sustituyendo grupos arilos por cloros, menos dadores que los grupos Rf y por tanto en todos los puntos (a excepción del primero, que se trata de un caso particular) la línea verde, que recoge los datos de complejos $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{L}]$, se encuentra por debajo de la roja, con datos de $[\text{Cp}^*\text{RhRfCIL}]$, y esta a su vez de la azul, con las distancias de todos los derivados bisarilados $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2\text{L}]$.

Los primeros puntos de las líneas verde y roja corresponden los complejos de 18e dímeros $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhCl}]_2$ y $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$ respectivamente, a diferencia del punto inicial de la línea azul que como se ha comentado hace referencia al compuesto pentacoordinado $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2]$ y es por esta razón por la que en salto en la línea azul con la coordinación de un ligando es mucho mayor que en las otras dos, ya que en estas aunque hay la ganancia electrónica por la coordinación de un pero tras la coordinación de L se rompe el puente cloro y por tanto el cambio neto es mucho menor.

Todas estas observaciones permiten concluir que el Cp* actúa como una especie de tampón o *buffer* que compensa las variaciones electrónicas en torno al centro metálico acercándose o alejándose de éste según las necesidades electrónicas del sistema.

En el artículo en el que se basa este trabajo los derivados monoarilados [Cp*RhRfCIL] se obtienen rompiendo los puentes cloro del precursor el dímero ($\mu\text{-Cl}$)₂[Cp*RhRf]₂ obtenido limpiamente por reorganización de arilos como se recoge en el Esquema 3.



Esquema 3.

En el trabajo publicado se describe el comportamiento de complejos neutros. Sin embargo, además de la ruptura de puentes, el dímero ($\mu\text{-Cl}$)₂[Cp*RhRf]₂ puede ser un precursor adecuado para obtener complejos catiónicos por reacción con sales de plata.

Por otro lado, a pesar de haber sido descrita previamente en el grupo la síntesis del complejo pentacoordinado [Cp*IrRf₂], análogo al de rodio, su reactividad no había sido estudiada en profundidad. Parecía interesante abordar el estudio del sistema análogo pero de Ir^{III} ya que recientemente se ha descrito que muchos sistemas basados en el aducto Cp*Ir han demostrado ser activos en procesos de oxidación de agua así como estudios mecanísticos de los ciclos catalíticos en los que intervienen estos sistemas Cp*Ir, donde se proponen cambios en los estados de oxidación del centro metálico, especialmente atravesando por intermedios de Ir^{IV} o Ir^V.

En este contexto se pretende obtener y estudiar el comportamiento de nuevos complejos con el grupo Rf de iridio y rodio, tanto bisarilados como monoarilados neutros y catiónicos, que serán caracterizados por las técnicas habituales.

OBJETIVOS

El propósito principal de este trabajo es sintetizar una serie de complejos de rodio y sobre todo de iridio en estado de oxidación III con el grupo Cp* para completar los estudios que se están llevando a cabo en el grupo de investigación.

Se pretende optimizar algunos procesos sintéticos que conducían a compuestos con bajos rendimientos y desarrollar nuevas rutas para obtener complejos del tipo $[\text{Cp}^*\text{MRfL}_2]\text{Y}$ (L = ligando neutro fácilmente desplazable; Y = anión no coordinante) como precursor general de otros complejos catiónicos.

Todos los complejos nuevos serán caracterizados mediante las técnicas habituales, como lo son análisis elemental de C, H y N; espectroscopia infrarroja y especialmente resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{19}F y ^{31}P si es posible), en algunos casos a temperatura variable, con el fin de entender procesos dinámicos en disolución de disociación de ligando o rotación restringida de determinados grupos.

Además, se tratará de caracterizar en estado sólido el mayor número de complejos mediante difracción de Rayos X de monocristal con el fin de aclarar las particularidades del grupo Cp* como compensador de los cambios electrónicos en el sistema al modificar los ligandos (neutros o aniónicos) en el resto de posiciones de coordinación del centro metálico, hipótesis recogida en un artículo reciente para el sistema $\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}$, del grupo de investigación en el que he llevado a cabo mi Trabajo Fin de Grado.

Plan de trabajo

- a. En primer lugar, fue necesario familiarizarse con los procedimientos experimentales habituales en un laboratorio de investigación, así como con las técnicas de caracterización anteriormente citadas.
- b. Síntesis de los complejos de Cp^*M^{III} ($M = Rh, Ir$) con el grupo Rf (3,5,-dicloro-2,4,6-trifluorofenilo). Caracterización de todos ellos.
- c. Estudios de resonancia magnética nuclear de protón, flúor y fósforo para esclarecer algunos procesos dinámicos en disolución.
- d. Análisis de las estructuras obtenidas por difracción de rayos X con el fin de entender mejor las variaciones observadas.
- e. Por último, redacción la memoria donde se recoge de manera detallada todo el trabajo que he desarrollado durante mi TFG.

MATERIALES Y MÉTODOS

Métodos de trabajo

Durante esta actividad, la sensibilidad al aire, al agua, a la luz, 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 las síntesis de los compuestos de interés bajo atmósfera de N₂ debido a la sensibilidad de alguno de los reactivos y productos al aire (O₂).

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 secos y desoxigenados, para evitar posibles hidrólisis (litiados, fluoroarilos de Ag...). Los disolventes 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 se emplean litiados, ha sido necesario ajustar la temperatura a valores muy bajos, alrededor de -78 °C, ya que de otro modo se puede producir su descomposición.

Para cumplir con los requerimientos se utilizaron baños de isopropanol y N₂ líquido, o bien un criostato si los tiempos de reacción eran mayores.

- **Trabajo en ausencia de luz**

En algunas de las reacciones se han sintetizado compuestos arilados de plata(I), que son fotosensibles. Ha sido pues necesario trabajar en ausencia de luz, lo que se consigue envolviendo el seno de la reacción con un plástico negro.

Técnicas analíticas y espectroscópicas de caracterización

Todos los compuestos obtenidos han sido perfectamente caracterizados por análisis elemental (C, H, N), espectroscopia de infrarrojo en el caso de tener al menos un grupo carbonilo o isocianuro, debido a la fuerte banda debida a la tensión del enlace CO (ν_{CO}) o CN (ν_{CN}) y por resonancia magnética nuclear de ^{19}F y ^{31}P si procedía.

Además, en muchos casos ha sido posible obtener la estructura molecular por difracción de Rayos X de monocristal. La resolución de las estructuras que se presentan en la memoria de los complejos sintetizados ha corrido a cargo del supervisor del trabajo (Marconi Peñas de Frutos).

Cabe destacar también la utilización del buscador Scifinder y el programa ConQuest para la consulta bibliográfica y de los programas ChemDraw y MestreNova para realizar todo tipo de esquemas y figuras.

Reactivos empleados

En este apartado se van a enumerar los reactivos comerciales empleados en la síntesis de los precursores y de los compuestos de interés.

- **Compuestos de Ag^I**
 - Para obtener el complejo AgR se emplean Ag(CF₃COO), C₆F₃Cl₃ y *n*-BuLi.

- **Complejos de Rh^{III}**
 - Para el precursor (μ -Cl)₂[Cp*RhCl]₂ se obtienen a partir de la sal RhCl₃·3H₂O y pentametilciclopentadieno.
 - A partir de dicho precursor se sintetiza el complejo [Cp*RhRf₂] (Rf = C₆Cl₂F₃) por transmetalación con AgRf.
 - El complejo (μ -Cl)₂[Cp*RhRf]₂ se obtiene a partir de [Cp*RhRf₂] y (μ -Cl)₂[Cp*RhCl]₂.
 - El complejo [Cp*RhRfClCO] se obtiene a partir de (μ -Cl)₂[Cp*RhRf]₂ y CO.
 - El complejo catiónico [Cp*RhRf(NCMe)₂]SbF₆ se obtiene a partir de (μ -Cl)₂[Cp*RhRf]₂, AgSbF₆ y acetonitrilo.

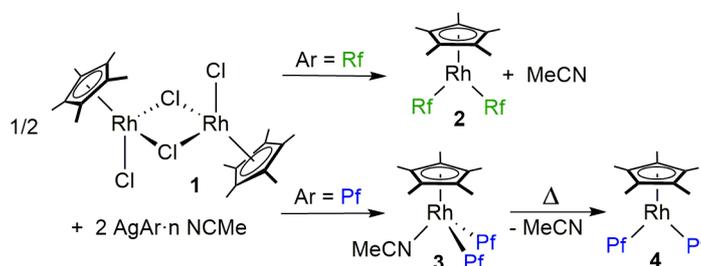
- Los complejos catiónicos $[\text{Cp}^*\text{RhRfL}_2]\text{SbF}_6$ se obtienen a partir del anterior y los ligandos neutros bipy, CNXylyl, PPh_3 o CO.
- **Complejos de Ir^{III}**
 - Para el precursor $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrCl}]_2$ se obtienen a partir de la sal $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y pentametilciclopentadieno.
 - A partir de dicho precursor se sintetiza el complejo $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ por transmetalación con AgRf.
 - Los complejos del tipo $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2\text{L}]$ se obtienen a partir del anterior y los ligandos neutros PPh_3 , AsPh_3 , py, CO o CNXylyl. El complejo aniónico $\text{NBu}_4[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ se obtiene a partir de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ y NBu_4I .
 - Los complejos $[\text{Cp}^*\text{IrRfCIL}]$ se obtiene a partir de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ y los ligandos neutros CO y CNXylyl.
 - El complejo catiónico $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ se obtiene a partir de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$, AgSbF_6 y acetonitrilo.
 - Los complejos catiónicos $[\text{Cp}^*\text{IrRfL}_2]\text{SbF}_6$ del anterior y los ligandos neutros bipy, dppe, CNXylyl, PPh_3 o CO.

Además, se han utilizado gran variedad de disolventes: CH_2Cl_2 , hexano, pentano, heptano, Et_2O , EtOH, MeOH, MeCN, etc, así como disolventes deuterados para preparar muestras de RMN (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , acetona- d_6 ...).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Recientemente en el grupo de investigación se había descrito la síntesis de los complejos de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2]$ y $[\text{Cp}^*\text{RhPf}_2(\text{NCMe})]$ ($\text{Rf} = \text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2$) por transmetalación con los derivados de plata (en exceso) sobre el dímico $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhCl}]_2$ (Esquema 4).^{5,7} La reacción está favorecida por la insolubilidad del haluro de plata, se lleva a cabo en éter dietílico donde ambos reactivos son poco solubles mientras que el producto es más soluble.

Los arilderivados de plata que actúan como agentes transmetalantes se aíslan por precipitación en acetonitrilo.⁸ Se trata de polímeros donde el acetonitrilo se encuentra coordinado a la plata como demuestra la estructura de rayos X de AgPf .⁹



Esquema 4.

Los rendimientos de estas síntesis son modestos. Llama la atención la diferencia en el producto obtenido al cambiar el arilo fluorado, ya que cuando el arilo es Rf únicamente se aísla el producto pentacoordinado. Sin embargo, cuando se utiliza AgPf como agente transmetalante, se aísla el complejo $[\text{Cp}^*\text{RhPf}_2(\text{NCMe})]$. La electronegatividad del grupo Pf es ligeramente mayor lo que hace al Rh^{III} más ácido y más propenso a que el acetonitrilo pueda coordinarse al centro metálico. Dicho ligando puede ser eliminado para formar selectivamente la especie pentacoordinada $[\text{Cp}^*\text{RhPf}_2]$ mediante calentamiento prolongado del sólido a 80°C en estufa de vacío.

Los intentos de obtener, siguiendo el mismo método, el complejo pentacoordinado de iridio análogo $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ condujeron a una mezcla del producto deseado y el complejo hexacoordinado $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{NCMe})]$ que pudieron ser separados mecánicamente debido a la enorme diferencia de color entre ambas especies, negra y amarilla respectivamente, y caracterizados por difracción de Rayos X.¹⁰

⁸ Sun, K.K; Miller, W.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6985.

⁹ Kuprat, M; Lehmann, M; Schulz, A; Villinger, A. *Organometallics*, **2010**, *29*, 1421.

¹⁰ Peñas de Frutos, M. TFM, septiembre 2015.

Los complejos con arilos fluorados sintetizados en este TFG contienen únicamente el grupo Rf, que proporciona espectros de ^{19}F mucho más sencillos que los análogos con el grupo Pf. Los complejos $[\text{Cp}^*\text{MRf}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) son los precursores de todos los compuestos que se describen en este trabajo, de manera que uno de los primeros objetivos de este trabajo ha consistido en optimizar su síntesis. Los rendimientos y la pureza de los productos han sido considerablemente mejorados introduciendo algunas modificaciones respecto al procedimiento sintético descrito.

El procedimiento inicial utilizado por el grupo era el siguiente: tras la reacción de trasmetalación con AgRf , la masa de la reacción se filtraba para eliminar las sales de plata. Posteriormente la disolución etérea se concentraba lentamente hasta la aparición de un sólido cristalino y se completaba la cristalización en frío, obteniendo una primera fracción pura. En algunas ocasiones esta o las posteriores fracciones no tenían la suficiente pureza para que los complejos $[\text{Cp}^*\text{MRf}_2]$ se pudiesen utilizar. De hecho, en muchas ocasiones las disoluciones de los complejos $[\text{Cp}^*\text{RhR}_2]$ revelaban la presencia en pequeñas cantidades de los correspondientes productos de hidrólisis $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$.¹¹

La primera parte de mi trabajo consistió en llevar a cabo la reacción de transmetalación en diferentes disolventes como thf o CH_2Cl_2 sin mejorar los resultados. Confirmamos además que el tiempo de reacción es fundamental. Así, un aumento del tiempo de reacción aumenta la proporción del producto de hidrólisis.

Los mejores resultados se consiguieron cambiando el método de aislamiento. La disolución etérea se lleva a sequedad y posteriormente se extrae el sólido resultante con diclorometano quedando un residuo blanquecino sin disolverse que previsiblemente son restos de plata sin reaccionar. Sobre el filtrado se añade hexano y se cristaliza cuidadosamente por evaporación lenta. Si finalmente los espectros del sólido obtenido revelan la presencia de $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{MR}]_2$ se extrae con acetona, donde el complejo binuclear es insoluble, se lleva a sequedad y se repite la cristalización en la mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$. Este tratamiento permitió mejorar sensiblemente (del 62 al 76 %) los rendimientos de las síntesis así como la pureza de los productos obtenidos.

¹¹ Como ya se ha comentado en la introducción, $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$ y $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{RhPf}]_2$ pudieron ser separados aprovechando su baja solubilidad en acetona y caracterizados por RMN de protón y flúor, y difracción de Rayos X siendo el isómero syn el encontrado en estado sólido. Dicho isómero se encuentra en disolución en equilibrio con el correspondiente isómero anti: ref. 5.

Como se ha comentado anteriormente mientras que para rodio se obtiene selectivamente el complejo pentacoordinado $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2]$, en el caso de iridio la reacción análoga conduce a la mezcla de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ y $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{NCMe})]$ lo que demuestra una mayor tendencia del Ir a saturar su esfera de coordinación.

Los espectros de ^{19}F de dicha mezcla registrados en CD_2Cl_2 muestran que se produce el intercambio rápido entre ambas especies a temperatura ambiente, por lo que sólo se observa una señal para los F_{orto} y otra para los F_{para} ligeramente ensanchadas como consecuencia de dicho proceso dinámico. Experimentos a baja temperatura (200 K) congelan este intercambio y muestran las proporciones de la mezcla ($[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]:[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{NCMe})] = 70:30$). El acetonitrilo, que no representa un problema si se va a sustituir posteriormente por un mejor ligando, se puede eliminar como hemos comentado antes por calentamiento a vacío o incluso mediante sucesivas cristalizaciones.

Análogamente a lo observado en Rh, en la síntesis de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ se detectó en algunos casos, siempre como subproducto en pequeñas cantidades, la presencia de $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ así como de RfH . Este complejo, también insoluble en acetona, pudo ser caracterizado por RMN (CD_2Cl_2) y difracción de rayos X.

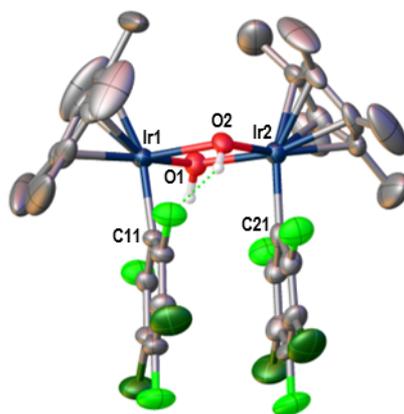


Figura 5. Estructura de $\text{syn}-(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Ir}(1)\text{-C}(11) = 2.062(7)$; $\text{Ir}(1)\text{-O}(1) = 2.124(4)$; $\text{Ir}(1)\text{-O}(2) = 2.124(5)$; $\text{Ir}(2)\text{-C}(21) = 2.048(7)$; $\text{Ir}(2)\text{-O}(1) = 2.125(5)$; $\text{Ir}(2)\text{-O}(2) = 2.103(4)$; $\text{O}(1)\text{-Ir}(1)\text{-O}(2) = 73.53(17)$; $\text{C}(11)\text{-Ir}(1)\text{-O}(2) = 87.8(2)$; $\text{C}(11)\text{-Ir}(1)\text{-O}(1) = 92.8(2)$; $\text{O}(1)\text{-Ir}(2)\text{-O}(2) = 73.94(17)$; $\text{C}(21)\text{-Ir}(2)\text{-O}(2) = 92.9(2)$; $\text{C}(21)\text{-Ir}(2)\text{-O}(1) = 87.7(2)$.

La Figura 5 muestra la estructura molecular de $\text{syn}-(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$. El isómero *syn* está favorecido porque la distancia intermetálica fijada por los puentes OH

es relativamente pequeña 3.389 Å permitiendo una interacción estabilizante π -stacking 3.38 Å entre los dos anillos que se sitúan prácticamente paralelos (5.8°).¹²

La Figura 6 muestra una ampliación del espectro de protón registrado en CD₂Cl₂ en la zona donde aparecen las señales de los puentes OH (desplazamiento negativo).

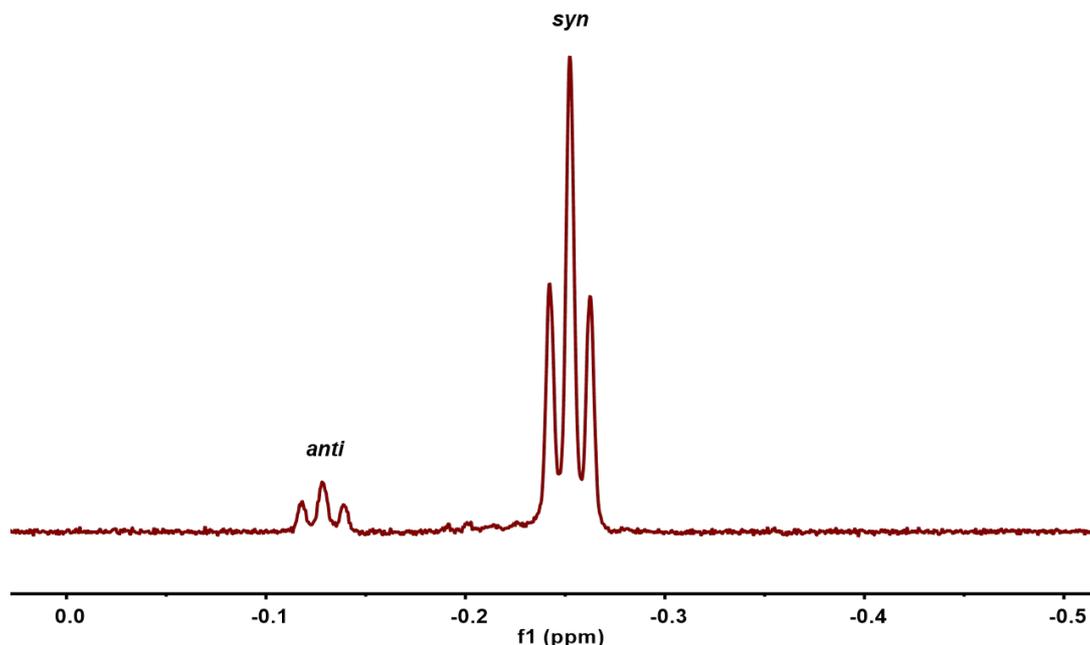


Figura 6. Espectro de RMN de ¹H (zona μ -OH) del complejo (μ -OH)₂[Cp*IrRf]₂ en CD₂Cl₂ a 298 K

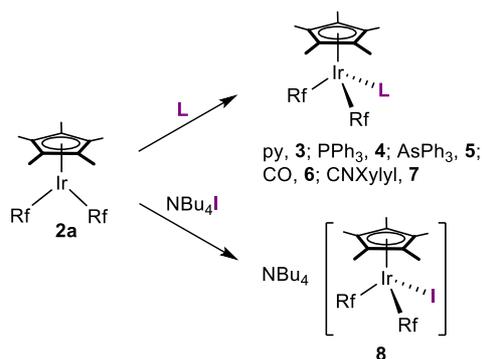
Se observa la existencia de un equilibrio entre los dos isómeros en disolución de CD₂Cl₂ a temperatura ambiente. Se observa además que la señal de cada uno de los dos isómeros aparece como triplete ($J = 4.8$ Hz para el isómero *syn*) como consecuencia del acoplamiento a través del espacio de dos F_{orto}, uno de cada anillo fluorado, y el hidrógeno del OH cercano. Las señales del espectro de ¹⁹F de los cuatro F_{orto} equivalentes de los dos isómeros del complejo binuclear aparecen como doblete.

Reactividad de [Cp*IrRf₂] frente a ligandos neutros y aniónicos

Una vez optimizada la síntesis de [Cp*IrRf₂] el TFG continuó abordando la reactividad de este complejo de 16e frente a diferentes ligandos tanto neutros como aniónicos (Esquema 5).

¹² (a) Oro, L.A.; Carmona, D.; Lamata, M.P.; Apreda, C.; Foces-Foces, C.; Cano, F.H.; Maitlis, P.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1823.

(b) Fish, R.H.; Kim, H.-S.; Babin J. E.; Adams, D. *Organometallics* **1988**, 7, 2250.



Esquema 5.

Aunque el complejo $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ se aísla como una mezcla con cantidades variables del complejo con acetonitrilo $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{NCMe})]$, este ligando, muy fácilmente desplazable, no representa un problema si se enfrenta a un mejor ligando.

Sin embargo, para evitar posibles procesos indeseados de intercambio de ligandos, en los casos en los que la sustitución previsiblemente no es tan favorable (piridina o yoduro) hemos empleado el complejo pentacoordinado $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ puro, obtenido por calentamiento a vacío de la mezcla anterior y posterior recristalización en diclorometano/hexano.

Los derivados $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2\text{L}]$ descritos por este grupo recientemente participan en procesos dinámicos en disolución. Así, todos estos complejos, a excepción de aquellos con $\text{L} = \text{CO}$, CNR , experimentan disociación a temperatura ambiente que se ve inhibida a baja temperatura donde la contribución entrópica es menor. Además, los complejos con ligandos voluminosos presentan rotación restringida.

Tras sintetizar los complejos de bisarilados de Ir^{III} **3-8**, hemos estudiado su comportamiento en disolución. De entre los ligandos neutros utilizados, únicamente el complejo $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{py})]$ (**3a**), caracterizado por difracción de Rayos X, muestra disociación en disolución a temperatura ambiente que está desplazado hacia la formación de **3a** a baja temperatura (por debajo de 250 K). Este equilibrio de disociación, que ya se había observado en el complejo análogo de rodio,⁷ se aprecia a simple vista ya que se observa un cambio de color de las disoluciones del compuesto a distintas temperaturas. El compuesto $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{py})]$ (**3a**) es amarillo mientras que el de **16e** $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ es muy oscuro, prácticamente negro, lo que conduce a un viraje en color de la disolución del amarillo claro observado a baja temperatura (piridina coordinada) a color marrón (equilibrio de disociación de ligando). En el espectro de RMN de ^{19}F registrado a temperatura ambiente en CD_2Cl_2 se observa una única señal fina de los F_{orto}

y otra de los F_{para} lo que indica que este equilibrio es rápido a esta temperatura, y dichas señales son las promediadas de las señales correspondientes a los complejos participantes en el equilibrio. El cambio de desplazamiento de estas señales entre los espectros registrados a temperatura ambiente y baja temperatura así como el hecho de que a baja temperatura los F_{orto} aparezcan más desapantallados¹³ sugiere que dicho equilibrio se desplaza hacia la coordinación del ligando (Figura 7). Este desplazamiento del equilibrio tan abrupto con la temperatura indica que la contribución de ΔH_{eq} en ΔG_{eq} no es significativa y que por tanto la contribución entrópica a la reacción de coordinación del ligando es muy grande, análogamente a lo observado en los complejos $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2\text{L}]$.⁷

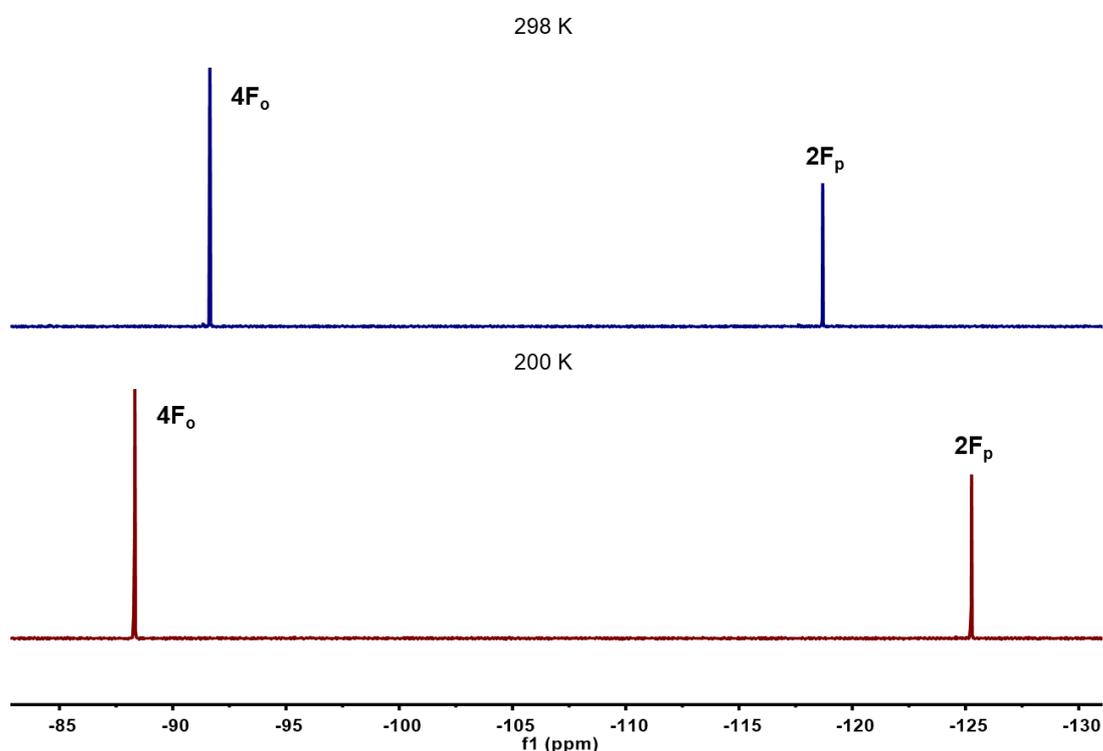


Figura 7. Espectro de RMN de ^{19}F del complejo de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{py})]$ en CD_2Cl_2 a distintas temperaturas

A diferencia de los complejos análogos de rodio, $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{PPh}_3)]$ (**4a**) y $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{AsPh}_3)]$ (**5a**) no muestran disociación de L a temperatura ambiente. Este hecho junto con la observación de que el MeCN se coordina más fácilmente a Ir que a Rh para dar el complejo precursor $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{NCMe})]$, parecen indicar que el iridio es más ácido que el rodio en los complejos pentacoordinados $[\text{Cp}^*\text{MRf}_2]$ (**2**) y por tanto tiene mayor tendencia a rellenar la vacante coordinativa. Ambos complejos se

¹³ Este desapantallamiento en la señal de los F_{orto} en los derivados de 18e frente a los de 16e es general para todos los ligandos tanto en rodio como en iridio.

caracterizaron por difracción de rayos X, aunque el cristal del derivado con PPh₃ **5a** es de poca calidad. La Figura X muestra la estructura de [Cp*IrRf₂(AsPh₃)] (**5a**).

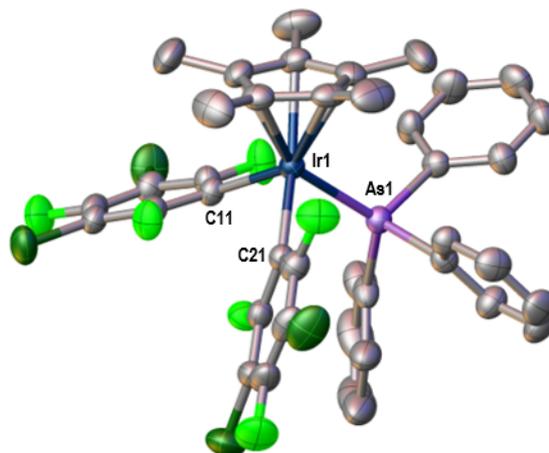


Figura 8. Estructura de [Cp*IrRf₂(AsPh₃)] (**5a**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.088(3); Ir(1)–C(21) = 2.130(3); Ir(1)–As(1) = 2.4505(3); C(11)–Ir(1)–C(21) = 88.27(12); C(11)–Ir(1)–As(1) = 98.91(9); C(21)–Ir(1)–As(1) = 85.68(8).

La Figura 9 muestra los espectros de RMN de ¹⁹F a 293 y 200 K del complejo **4a** (los del **5a** son análogos). Los espectros de los complejos **4a** y **5a** presentan a 293 K una señal muy ancha para los F_{orto} y una fina para los F_{para} que revela un proceso de rotaciones restringidas en torno al enlace Ir–C de los dos arilos y en torno al enlace Ir–P, donde los F_{orto} están cercanos a la coalescencia. Estos giros, todavía algo lentos a la temperatura ambiente, tienen como resultado la equivalencia de los 4 F_{orto} por un lado y los 2 F_{para} por otro. A baja temperatura (200 K) se puede apreciar la situación de la molécula “congelada”, en la que tanto los 4 F_{orto} como los 2 F_{para} son químicamente inequivalentes. En efecto, el espectro presenta 4 señales para los F_{orto} y dos en la zona de F_{para}. Además, se observa un desplazamiento químico en ³¹P de la PPh₃ en el complejo **4a** de –6.91 ppm, valor cercano a la señal de PPh₃ libre (–3.66 ppm), es decir, un valor que indica un apantallamiento mucho mayor de lo habitual para este ligando coordinado. Valores de apantallamiento inusual de desplazamiento químico del núcleo de P ya han sido descritos en otros complejos de Ir^{III} con PPh₃, si bien no tan acusados como en nuestro caso.¹⁴

¹⁴ (a) Blaya, M.; Bautista, D.; Gil-Rubio, J.; Vicente, J. *Organometallics* **2017**, 36, 1245–1258.

(b) Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Smith, J. M.; Zhang, D.; Incarvito, C. D.; Lam, K.-C. Liabe-Sands, L. M.; Sommerb, R. D.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2270–2278

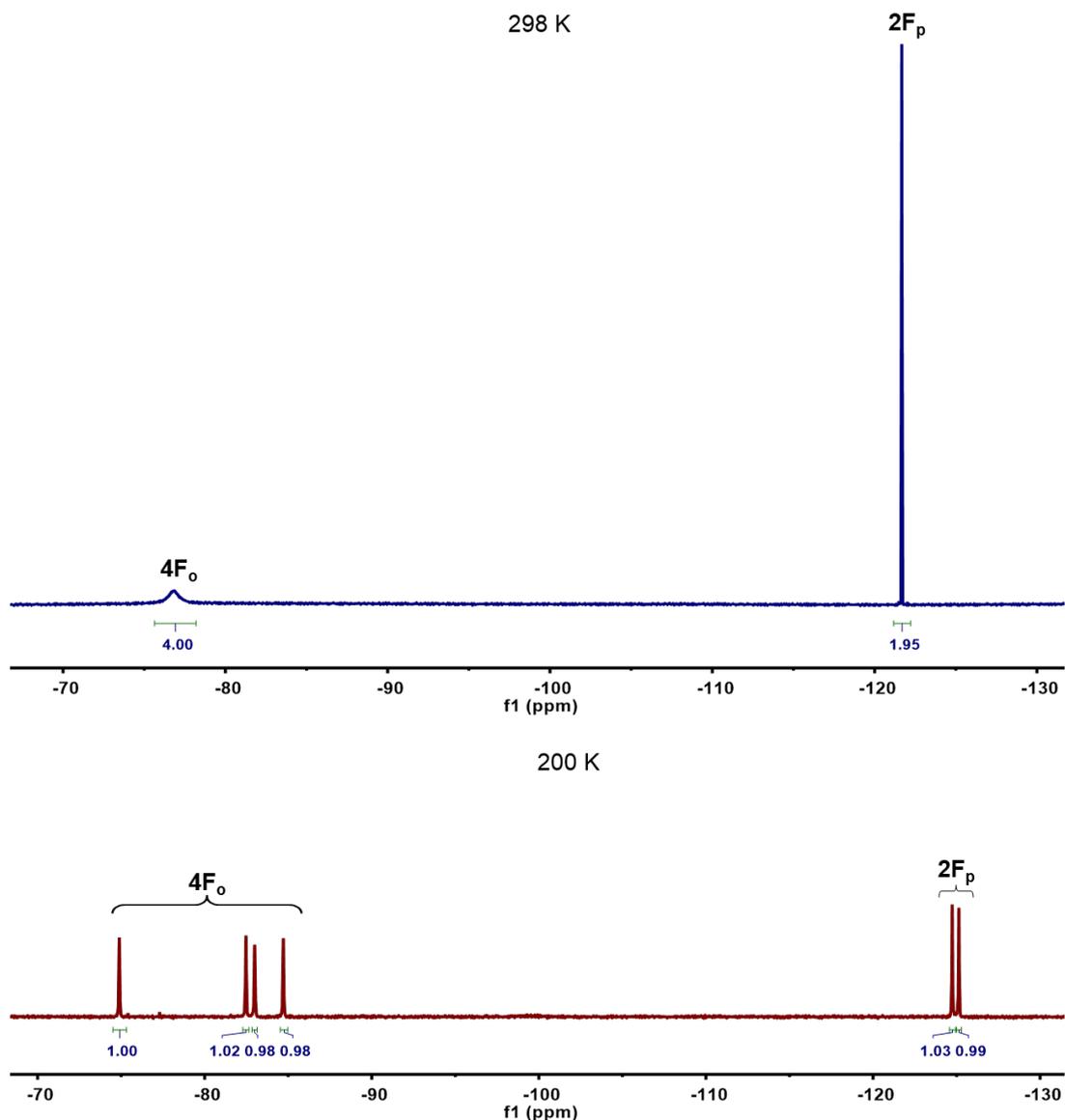


Figura 9. Espectros de RMN de ^{19}F del complejo $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2\text{PPh}_3]$ en CD_2Cl_2 a distintas temperaturas

Los complejos $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{CO})]$ (**6a**) y $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{CNXylyl})]$ (**7a**) no experimentan disociación de ligando ni fenómenos de rotación restringida. En ambos casos fueron caracterizados tanto por RMN como por IR y difracción de rayos X. La frecuencia de tensión CO de **6a** se comentará más adelante en la memoria por comparación con los de otros complejos sintetizados en este trabajo con ligandos carbonilo. Respecto a la frecuencia de tensión CN de **7a**, su valor es 2146 cm^{-1} , superior a la frecuencia de tensión del ligando libre, 2120 cm^{-1} , como es habitual en isocianuros coordinados.¹⁵

¹⁵ Cotton, F. A.; Zingales, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 351.

La Figura 10 muestra las estructuras de ambos compuestos obtenidas por difracción de Rayos X.

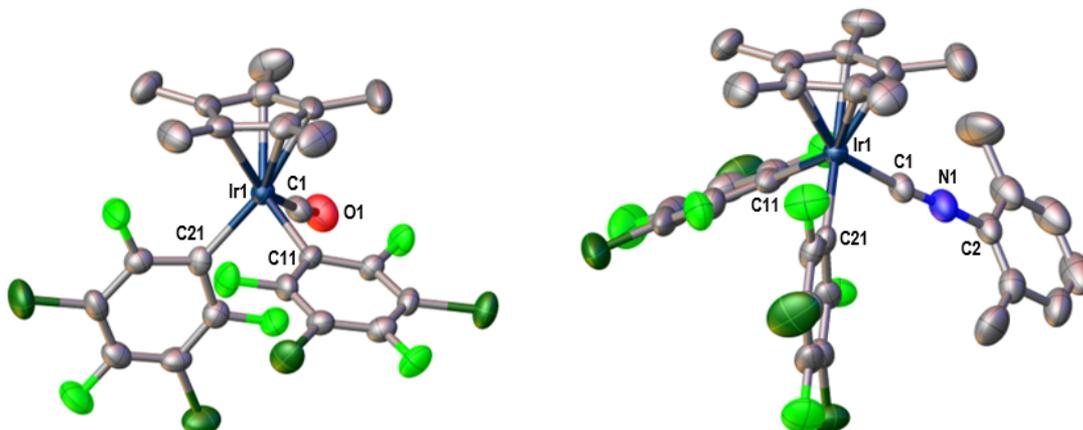


Figura 10. Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{CO})]$ (**6a**). Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Ir}(1)\text{--C}(11) = 2.091(7)$; $\text{Ir}(1)\text{--C}(21) = 2.103(6)$; $\text{Ir}(1)\text{--C}(1) = 1.869(7)$; $\text{C}(1)\text{--O}(1) = 1.137(7)$; $\text{C}(11)\text{--Ir}(1)\text{--C}(21) = 86.0(2)$; $\text{C}(11)\text{--Ir}(1)\text{--C}(1) = 96.6(3)$; $\text{C}(21)\text{--Ir}(1)\text{--C}(1) = 87.6(2)$; $\text{Ir}(1)\text{--C}(1)\text{--O}(1) = 172.7(6)$. Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{CNXylyl})]$ (**7a**). Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Ir}(1)\text{--C}(11) = 2,078$ (8); $\text{Ir}(1)\text{--C}(21) = 1.152$ (10); $\text{Ir}(1)\text{--C}(1) = 1.912$ (8); $\text{C}(1)\text{--N}(1) = 2,376$ (3); $\text{N}(1)\text{--C}(2) = 1.402$ (11); $\text{C}(11)\text{--Ir}(1)\text{--C}(21) = 85.8$ (3); $\text{C}(11)\text{--Ir}(1)\text{--C}(1) = 93.0$ (4); $\text{C}(21)\text{--Ir}(1)\text{--C}(1) = 86,7$ (3); $\text{Ir}(1)\text{--C}(1)\text{--N}(1) = 175,4$ (8); $\text{C}(1)\text{--N}(1)\text{--C}(2) = 172.3$ (10).

Por último, la reacción de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2]$ (**2a**) con la cantidad estequiométrica de yoduro de tetrabutilamonio en acetona a baja temperatura conduce a la coordinación del Γ y formación del complejo aniónico $\text{NBu}_4[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2\text{I}]$ (**8a**), cuya estructura se recoge en la Figura 11. Este complejo experimenta disociación de ligando a temperatura ambiente en acetona. La coordinación del haluro al centro metálico depende del disolvente empleado, siendo la acetona el disolvente más adecuado para sintetizar **8a**. La presencia de etanol provoca la solvatación del NBu_4I y la regeneración del complejo **2a**.

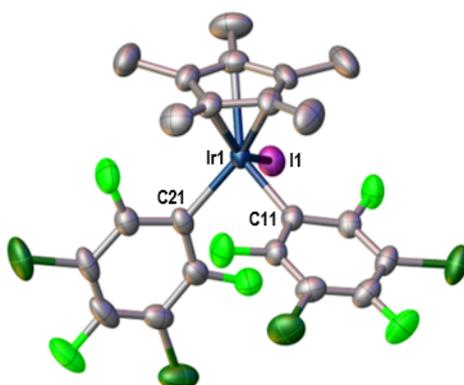
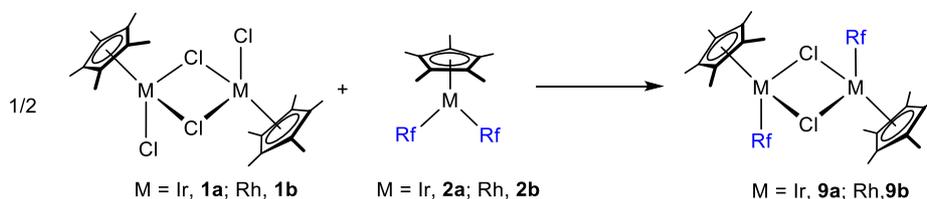


Figura 11. Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2\text{I}](\text{NBu}_4)$ (**8a**). Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Ir}(1)\text{--C}(11) = 2.064(4)$; $\text{Ir}(1)\text{--C}(21) = 2.097(4)$; $\text{Ir}(1)\text{--I}(1) = 2.7585(3)$; $\text{C}(11)\text{--Ir}(1)\text{--C}(21) = 85.14(15)$; $\text{C}(11)\text{--Ir}(1)\text{--I}(1) = 99.77(10)$; $\text{C}(21)\text{--Ir}(1)\text{--I}(1) = 89.08(11)$.

Obtención de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{MRf}]_2$ como precursor de los derivados monoarilados $[\text{Cp}^*\text{MRfCl}]$

La síntesis de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{MRf}]_2$, precursor de complejos monoarilados de Ir y Rh, se lleva a cabo mediante una reacción de reorganización de arilos entre $[\text{Cp}^*\text{MRf}_2]$ y la cantidad estequiométrica del complejo binuclear $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{MCl}]_2$ (Esquema 6).



Esquema 6.

Si bien con Rh se obtiene limpiamente y en menos de 10 minutos $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$ (**9b**) en diclorometano, ya que esta reacción está favorecida por la baja solubilidad de **9b** en este disolvente, en el caso de iridio, la reacción es mucho más lenta debido a que éste es más inerte que el rodio, por tratarse de un metal de transición de la tercera serie, y por tanto presenta barreras de activación mayores en su reactividad. Por esta razón, fue necesario llevar a cabo la reacción de reorganización calentando a reflujo en cloroformo. En estas condiciones de reacción, $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ (**9a**) es soluble por lo que la reacción no está favorecida por la precipitación del producto formado.

La estructura molecular del complejo $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ (**9a**) se recoge en la Figura 12. Análogamente a lo que sucede en rodio, la estructura cristalina muestra una disposición *anti* de los grupos arilo, al contrario de lo observado en el complejo binuclear *syn*- $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ (Figura 5). En disolución los espectros de ^1H y ^{19}F revelan un equilibrio entre isómeros (*anti:syn* en proporción 6:1 en CDCl_3). Este fenómeno ya ha sido estudiado en profundidad por este grupo de investigación en el complejo *syn*- $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$.⁷

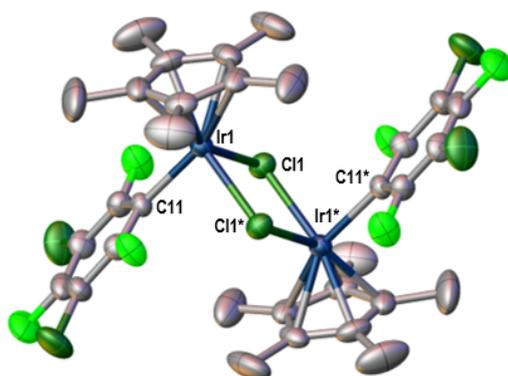
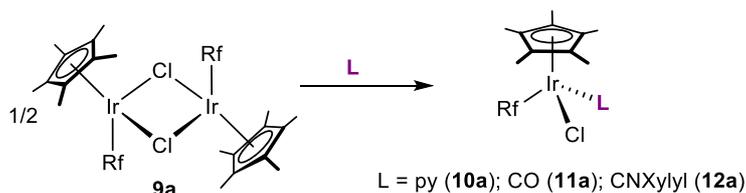


Figura 12. Estructura de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ (**9a**). Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.077(5); Ir(1)–Cl(1) = 2.4357(13); Ir(1)–Cl(1*) = 2.4554(14); Cl(1)–Ir(1)–Cl(1*) = 80.10(5); C(11)–Ir(1)–Cl(1*) = 89.34(15); C(11)–Ir(1)–Cl(1) = 88.94(15).

El Esquema 7 recoge los complejos de iridio obtenidos por coordinación del ligando neutro lo que supone la ruptura de los puentes cloro.



Esquema 7.

El tratamiento de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ (**9a**) con exceso de piridina (10 equivalentes) conduce a la formación del complejo $[\text{Cp}^*\text{IrRfCl(py)}]$ (**10a**) pero tras su aislamiento y posterior disolución se observan en el espectro de ^{19}F RMN las señales del dímico de partida **9a**, a pesar de comprobar por la integral de las señales de la piridina en el espectro de protón que no existe defecto de ligando. Existe por tanto un equilibrio de disociación de ligando a temperatura ambiente, comportamiento análogo al descrito para el complejo $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl(py)}]$.⁷

El complejo $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ (**9a**) en atmósfera de monóxido de carbono a 0°C conduce a la formación de $[\text{Cp}^*\text{IrRfCl(CO)}]$ (**11a**) que pudo ser caracterizado por difracción de rayos X (Figura 13) y RMN de protón y flúor. A diferencia de lo observado en el complejo análogo $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl(CO)}]$,⁷ en el complejo de Ir no se produce la descoordinación del ligando carbonilo para regenerar $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$. Si comparamos las frecuencias de tensión ν_{CO} de infrarrojo en $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl(CO)}]$ y en **11a**, en este último el valor es 2032 cm^{-1} , menor que el encontrado en Rh que resulta ser 2067 cm^{-1} . Estos valores indican que el Ir retrozona más que el Rh, lo que de alguna manera fortalecería el enlace Ir–CO en el complejo.

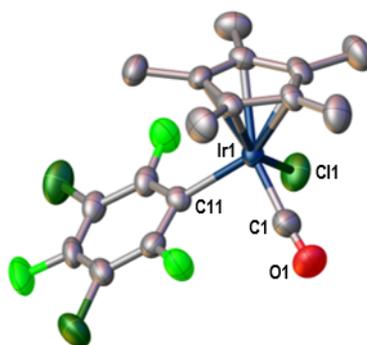


Figura 13. Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrClRf(CO)}]$ (**11a**). Distancias y ángulos ($^\circ$) más destacados: (\AA): Ir(1)–C(11) = 2.3970 (16); Ir(1)–Cl(1) = 2.076 (5); Ir(1)–C(1) = 1.870 (7); C(1)–O(1) = 1.122 (7); C(11)–Ir(1)–Cl(1) = 89.20 (16); C(11)–Ir(1)–C(1) = 91.3 (2); C(1)–Ir(1)–Cl(1) = 89.8 (2); Ir(1)–C(1)–O(1) = 173.7 (6).

En el espectro de ^{19}F del complejo $[\text{Cp}^*\text{IrRfCl}(\text{CO})]$ (**11a**) se observa un ensanchamiento de la señal correspondiente a los Forto (a 293 K como consecuencia de la rotación impedida en torno al enlace Ir–Carilo, al contrario de lo observado en el complejo bisarilado $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{CO})]$ (6a) donde la señal de los Forto (a 293 K) en el espectro de ^{19}F RMN es fina. La situación congelada donde los 2 Forto se hacen inequivalentes se observa a baja temperatura (200 K). Ambos espectros se recogen en la Figura 14.

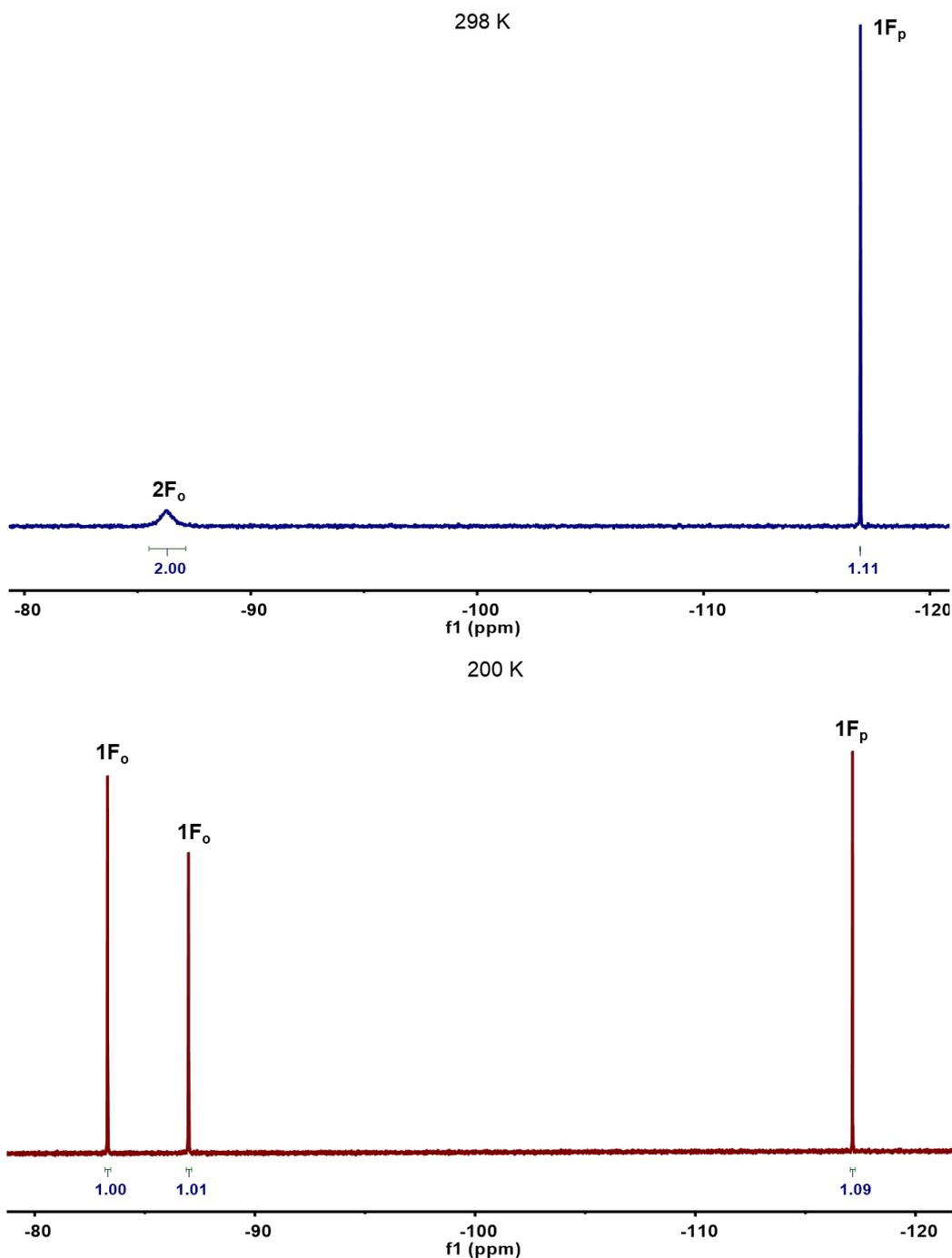


Figura 14. Espectros de RMN de ^{19}F del complejo $[\text{Cp}^*\text{IrRfCl}(\text{CO})]$ en CD_2Cl_2 a distintas temperaturas

El complejo $[\text{Cp}^*\text{IrRfCl}(\text{CNXylyl})]$ (**12a**), que también se ha caracterizado por las técnicas espectroscópicas y no espectroscópicas habituales, presenta el mismo comportamiento dinámico en disolución que **11a**.¹⁶

Síntesis de complejos catiónicos $[\text{Cp}^*\text{MRfLL}']\text{SbF}_6$

Hasta ahora se ha comentado la síntesis de complejos neutros (y aniónicos en algún caso) similares a los que se habían descrito para rodio con uno o dos grupos Rf. Parecía interesante intentar obtener también complejos catiónicos tanto de rodio como de iridio en estado de oxidación III, manteniendo además el grupo Rf coordinado al centro metálico, ya que este anillo fluorado es muy informativo en RMN de ^{19}F y además confiere estabilidad al sistema. La idea era conseguir un sistema con ligandos fácilmente desplazables para posibilitar el estudio de reactividad posterior. Un candidato que cumple estas características es OH_2 . Existen descritos en la bibliografía acuocomplejos del tipo $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{OH}_2)_3]\text{Y}_2$ donde Y es un anión no coordinante, pero en estos sistemas el agua coordinada sufre procesos ácido base¹⁷ que podrían complicar los estudios que se quieren llevar a cabo.

Como hemos comentado antes, el acetonitrilo es un buen candidato como ligando fácilmente sustituible. De hecho, existen en la bibliografía complejos con ligandos NCMe tales como $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{NCMe})_3]\text{Y}_2$,¹⁸ y $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{NCMe})_2]\text{Y}$.¹⁹ Se ha descrito además que complejos dicatiónicos de Ir^{III} del tipo $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{NCMe})_2(\text{carbeno})]^{2+}$ son sistemas activos en la oxidación de alcoholes.²⁰ Los sistemas neutros $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{carbeno})]$ resultan ser inactivos salvo que la catálisis se lleve a cabo en presencia de un extractor de haluro.

Con estos antecedentes, y aprovechando la capacidad extractora de haluros de las sales de plata, se eligieron los complejos binucleares $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ (**9a**) y $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$ (**9b**) como sustratos adecuados para obtener complejos monoarilados catiónicos. Su reacción con la cantidad estequiométrica de AgSbF_6 en diclorometano

¹⁶ Los datos de los espectros registrados a temperatura ambiente así como a 200 K se recogen en la parte experimental.

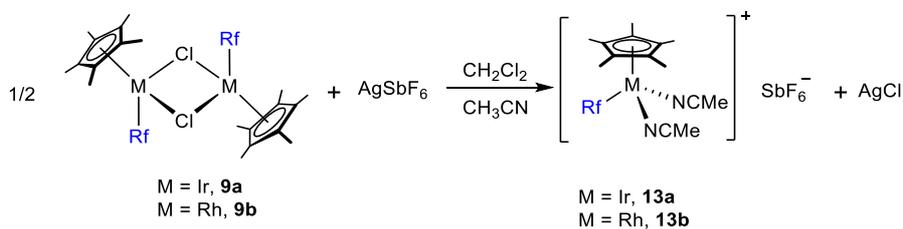
¹⁷ (a) Ogo, S.; Makihara, N.; Yoshihito Watanabe, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 5470–5474. (b) Eisen, M. S.; Haskel, A.; Chen, H.; Olmstead, M. M.; Smith, D. P.; Maestre, M. F.; Fish, R. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 2806–2812.

¹⁸ Walsh, A.P; Brennessel, W.W; Jones, W.D. *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, *407*, 131–138.

¹⁹ Zhang, C; Ozawa, Y; Hayashi, Y; Isobe, K. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1989**, *373*, C21-C25.

²⁰ (a) Hanasaka, F.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1490-1492. (b) Hanasaka, F.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *Organometallics* **2005**, *24*, 3422-3433.

añadiendo acetonitrilo en exceso conduce limpiamente a los complejos catiónicos $[\text{Cp}^*\text{MRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ ($\text{M} = \text{Ir}$, **13a**; Rh , **13b**) donde el ligando NCMe satura la esfera de coordinación del centro metálico (Esquema 8).



Esquema 8.

Ambos complejos catiónicos se han caracterizado por difracción de rayos X. La estructura molecular del catión $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{NCMe})_2]^+$ (**13a**) se recoge en la Figura 15.²¹ La estructura de **13b** se puede encontrar en el Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria

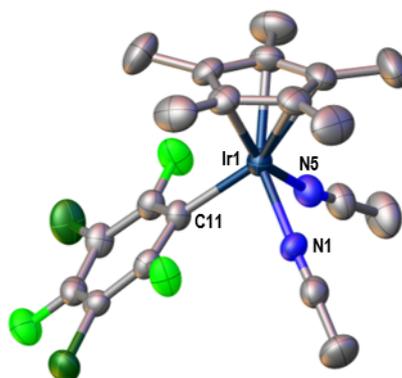
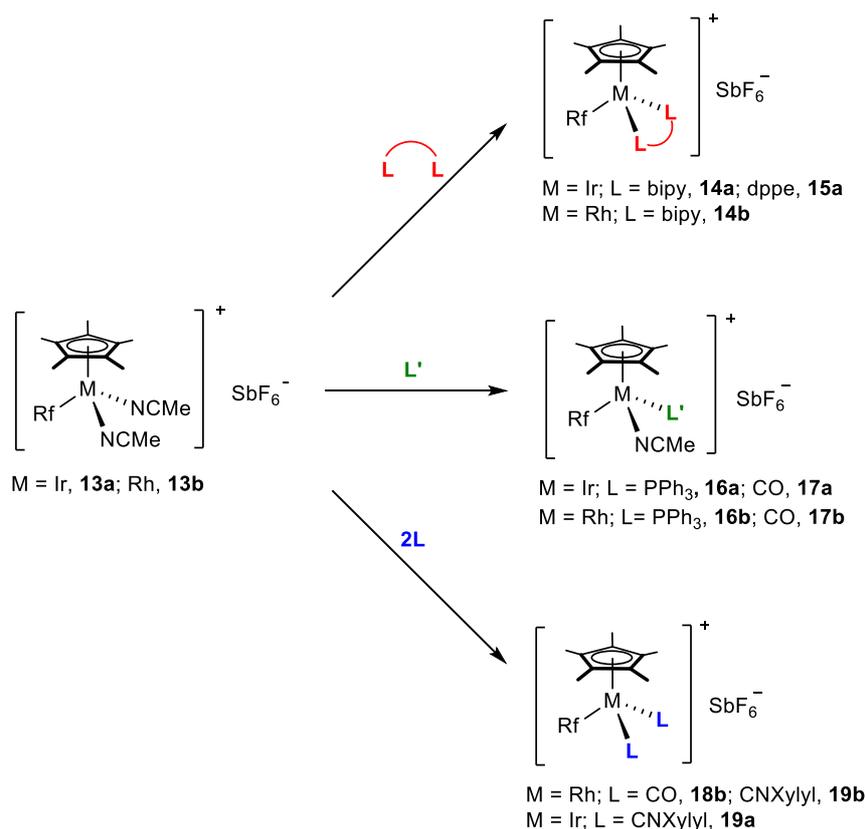


Figura 15. Estructura del catión $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{NCMe})_2]^+$ (**13a**). Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Ir}(1)\text{--C}(11) = 2.098(5)$; $\text{Ir}(1)\text{--N}(1) = 2.042(4)$; $\text{Ir}(1)\text{--N}(5) = 2.074(5)$; $\text{N}(1)\text{--Ir}(1)\text{--N}(5) = 85.12(19)$; $\text{N}(1)\text{--Ir}(1)\text{--C}(11) = 87.22(18)$; $\text{N}(5)\text{--Ir}(1)\text{--C}(11) = 88.16(18)$.

El Esquema 9 muestra la reactividad de los complejos $[\text{Cp}^*\text{MRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ (**13**) frente a ligandos bidentados que pueden actuar como quelato (bipy = bipyridina; dppe = 1,2-bis(difenilfosfino)etano) y monodentados (PPh_3 , CO y CNXyl).

²¹ Tanto en la estructura de **13a** como en el resto de las estructuras de complejos catiónicos caracterizadas por difracción de rayos X en este trabajo se ha omitido el anión SbF_6^- .



Esquema 9.

La coordinación de la biperidina por desplazamiento del acetonitrilo es instantánea y conduce a al complejo $[\text{Cp}^* \text{MRf}(\text{bipy})] \text{SbF}_6$ (**14**). La estructura del catión de **14a** $[\text{Cp}^* \text{IrRf}(\text{bipy})]^+$ se muestra en la Figura 16²² y la del análogo de rodio **14b** en el Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria.

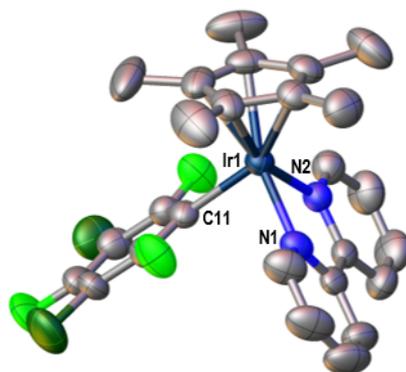


Figura 16. Estructura del catión $[\text{Cp}^* \text{IrRf}(2,2' \text{bipy})]^+$ (**14a**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.097(5); Ir(1)–N(1) = 2.104(5); Ir(1)–N(2) = 2.094(4); C(11)–Ir(1)–N(1) = 88.5(2); C(11)–Ir(1)–N(2) = 88.61(19); N(1)–Ir(1)–N(2) = 76.23(18).

Conviene destacar un trabajo sobre un sistema análogo a **14b** publicado recientemente. El complejo $[\text{RhCp}^*(\text{bipy})]$ es capaz de catalizar la hidrogenólisis de

²² El complejo **14a** cristaliza con una molécula de CH_2Cl_2 , que se ha omitido para clarificar la figura.

enlaces C–F de diferentes sustratos aromáticos fluorados, entre ellos C₆F₆.²³ Los autores consiguen aislar y caracterizar [Cp*Rh(C₆F₅)(bipy)](F), compuesto de Rh^{III} análogo a **14b**, que podría ser un intermedio en el proceso de hidrogenólisis de C₆F₆ catalizada por el compuesto de Rh^I [RhCp*(bipy)]. El mecanismo de activación C–F que proponen los autores consiste en una adición oxidante de C₆F₆ sobre Rh^I para dar el correspondiente derivado de Rh^{III} con F coordinado, análogo a los sistemas de rodio e iridio que hemos sintetizado en este trabajo.

La reacción de [Cp*IrRf(NCMe)₂]SbF₆ (**13a**) con la cantidad estequiométrica de dppe conduce a la formación del complejo [Cp*IrRf(dppe)]SbF₆ (**15a**). En los espectros de RMN registrados en CD₂Cl₂ se observa el acoplamiento de los dos fósforos equivalentes a los 2F_{orto} equivalentes del grupo Rf, de forma que la señal tanto de ³¹P como de ¹⁹F es un triplete con una constante de acoplamiento ⁴J = 7.6 Hz. Además, la señal asignada a los hidrógenos del Cp* aparecen como un triplete por acoplamiento a los dos P del ligando dppe (J = 2.3 Hz).

Mientras que el ligando dppe se coordina por los dos átomos de fósforo, reacción favorecida por el llamado *efecto quelato*, la reacción de [Cp*MRf(NCMe)₂]SbF₆ (**13**) con exceso de trifenilfosfina (más de dos equivalentes) conduce selectivamente a los complejos [Cp*MRf(NCMe)(PPh₃)]SbF₆ (M = Rh, **16a**; Ir, **16b**). En este caso, la coordinación del segundo ligando PPh₃ no está favorecida previsiblemente por el considerable impedimento estérico que produciría una segunda PPh₃.

Los espectros de ¹⁹F RMN de **16a** y **16b** muestran inequivalencia de los 2F_{orto} a temperatura ambiente. Como se puede observar en la Figura 17, sólo uno de los F_{orto} de [Cp*IrRf(NCMe)(PPh₃)]SbF₆ (**16a**) se acopla al átomo de fósforo del ligando PPh₃ (⁴J_{F-P} = 9.9 Hz), siendo el otro F_{orto} un singlete. Este fenómeno, que se repite en el complejo **16b**, ya ha sido descrito para el complejo [Cp*RhRfCl(PPh₃)]⁷ y otros complejos similares.²⁴

²³ Nakai, H.; Jeong, K.; Matsumoto, T.; Ogo, S. *Organometallics*. **2014**, *33*, 4349–4352.

²⁴ (a) Hughes, R. P.; Laritchev, R. B.; Williamson, A.; Incarvito, C. D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, *21*, 4873–4885. (b) Jones, W. D.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 264–266.

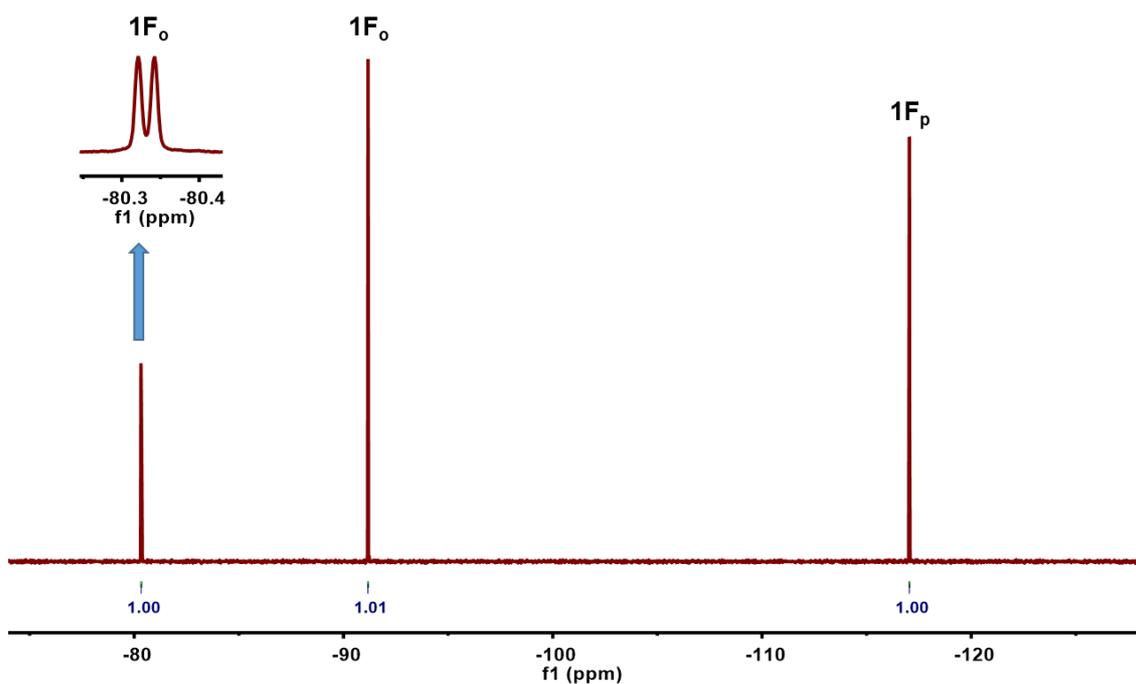


Figura 17. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)]\text{SbF}_6$ (**16a**) en CD_2Cl_2

La Figura 18 recoge la estructura del catión de **16b** $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)]^+$, que necesita ser repetida a baja temperatura por problemas de pérdida de disolvente de cristalización, concretamente CH_2Cl_2 , durante el experimento de difracción de rayos X.

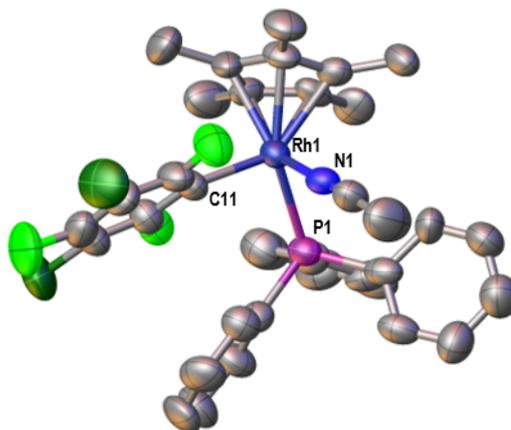


Figura 18. Estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)](\text{SbF}_6)$ (**16b**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Rh}(1)\text{--C}(11) = 2,085$ (11); $\text{Rh}(1)\text{--N}(1) = 2,078$ (12); $\text{Rh}(1)\text{--P}(1) = 2,376$ (3); $\text{C}(11)\text{--Rh}(1)\text{--N}(1) = 89,5$ (2); $\text{C}(11)\text{--Rh}(1)\text{--P}(1) = 94,8$ (4); $\text{N}(1)\text{--Rh}(1)\text{--P}(1) = 85,4$ (3).

Se eligieron, por último, los ligandos CO y CNXylyl, que, a diferencia de la PPh_3 , no presentan problemas estéricos, pero sí poseen diferentes características dadoras, condicionadas, sobre todo en el caso del CO, por la retrodonación desde el centro metálico.

La reacción de los complejos **13a** y **13b** con dos equivalentes de xililisocianuro conduce selectivamente a $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{CNXylyl})_2]\text{SbF}_6$ (**19a**) y $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CNXylyl})_2]\text{SbF}_6$ (**19b**) respectivamente. Esto es lógico teniendo en cuenta que el isocianuro es mucho mejor ligando que el acetonitrilo. Las frecuencias de tensión CN en los complejos **19** son, como era de esperar, más altas que la asignada al isocianuro libre (2120 cm^{-1}). Además, en ambos casos sucede que son más altas que las observadas para los complejos neutros $[\text{Cp}^*\text{MRf}_2(\text{CNXylyl})]$ y $[\text{Cp}^*\text{MRfCl}(\text{CNXylyl})]$. Estos datos confirman que la frecuencia de tensión CN es tanto mayor cuanto menos rico en densidad electrónica es el centro metálico.

La Figura 19 recoge la estructura del catión **19a** obtenida mediante difracción de Rayos X.

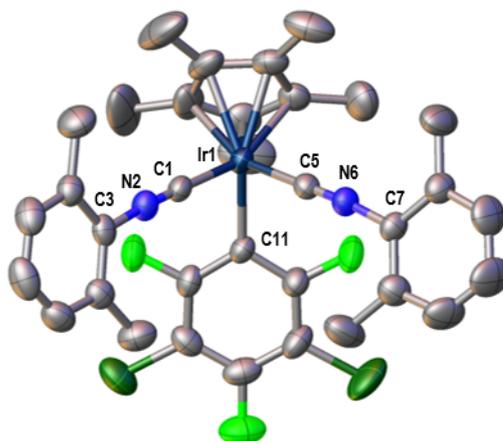


Figura 19. Estructura del catión $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{CNXylyl})_2]^+$ (**19a**). Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: Ir(1)–C(1) = 1.957(5); Ir(1)–C(5) = 1.953(5); Ir(1)–C(11) = 2.100(5); N(2)–C(1) = 1.137(6); N(2)–C(3) = 1.401(6); N(6)–C(5) = 1.141(6); N(6)–C(7) = 1.401(6); C(1)–Ir(1)–C(11) = 88.21(19); C(5)–Ir(1)–C(1) = 88.7(2); C(5)–Ir(1)–C(11) = 88.29(19); C(1)–N(2)–C(3) = 176.3(5); C(5)–N(6)–C(7) = 173.1(5); N(2)–C(1)–Ir(1) = 178.1(5); N(6)–C(5)–Ir(1) = 178.4(5).

El comportamiento de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ (**13a**) y $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ (**13b**) frente a CO es claramente diferente. Cuando una disolución de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ (**13a**) a $0\text{ }^\circ\text{C}$ se mantiene en atmósfera de CO se observa únicamente la formación de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{CO})(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$ (**17a**) por desplazamiento de un ligando acetonitrilo. Su espectro de ^{19}F presenta una señal correspondiente a los F_{orto} ancha, debido a un impedimento al giro en torno al enlace Ir–C_{arilo} que puede ser congelado a baja temperatura análogamente a lo comentado para el complejo neutro $[\text{Cp}^*\text{IrRfCl}(\text{CO})]$ (**11a**) y recogido en la Figura 13 (datos recogidos en el anexo con datos estructurales). En el espectro de protón se observa que la señal del Cp* aparece

más desapantallada de lo habitual, fenómeno observado en todos los complejos con ligandos π -aceptores, esto es, CO y CNR, presentados en este trabajo, así como en los complejos de Rh descritos recientemente por este grupo de investigación.⁷ En ningún caso se observa la formación del complejo con dos grupos carbonilo, ni siquiera en tiempos de reacción prolongados lo que parece indicar que la segunda sustitución de ligando no está favorecida termodinámicamente y no se trata de un problema cinético.

El CO es un ligando un tanto especial, como demuestra su posición variable en diferentes listas de *influencia trans*, que de alguna manera trata de estimar la capacidad como σ -dador de un ligando. En este caso la capacidad dadora del ligando carbonilo viene condicionada de manera drástica por la posibilidad del centro metálico o del complejo de retrodonar densidad electrónica hacia el ligando. De forma simplificada, cuanto mayor es la retrodonación (esta densidad electrónica la recibe un orbital antienlazante del enlace C–O) menor es la frecuencia de tensión ν_{CO} de infrarrojo y por el contrario mayor es la σ -donación lo que supone que actúa como un “*mejor ligando*”. De esta forma en un centro metálico en alto estado de oxidación, como es el caso de Ir^{III}, y además en un complejo catiónico, previsiblemente la retrodonación no será muy grande y por tanto el CO no se comportará como buen ligando, lo que permitiría explicar que no se observe un hipotético complejo [Cp*IrRf(CO)₂]SbF₆.

El comportamiento del complejo [Cp*RhRf(NCMe)₂]SbF₆ (**13b**) frente a CO es más complicado. El seguimiento por ¹⁹F RMN y por infrarrojo de la reacción permite obtener una información más detallada de cómo va evolucionando la reacción y por tanto de cuántos grupos CO se coordinan a Rh. En primer lugar y de manera prácticamente instantánea (5 minutos) una disolución en CH₂Cl₂ de [Cp*RhRf(NCMe)₂]SbF₆ (**13b**) en atmósfera de monóxido de carbono se transforma en [Cp*RhRf(CO)(NCMe)]SbF₆ (**17b**), perfectamente caracterizado en disolución por RMN de ¹H y ¹⁹F (señal de F_{orto} ancha a temperatura ambiente análogamente a los complejos **11a** y **17a**). Posteriormente se produce la coordinación de un segundo ligando para dar [Cp*RhRf(CO)₂]SbF₆ (**18b**) en tiempos más largos de reacción y manteniendo la disolución a 0°C para favorecer la solubilidad del CO en CH₂Cl₂. En la Figura 20 se puede observar el espectro de flúor del sólido aislado tras 10 minutos de reacción, que demuestra ser el complejo **17b** prácticamente puro.

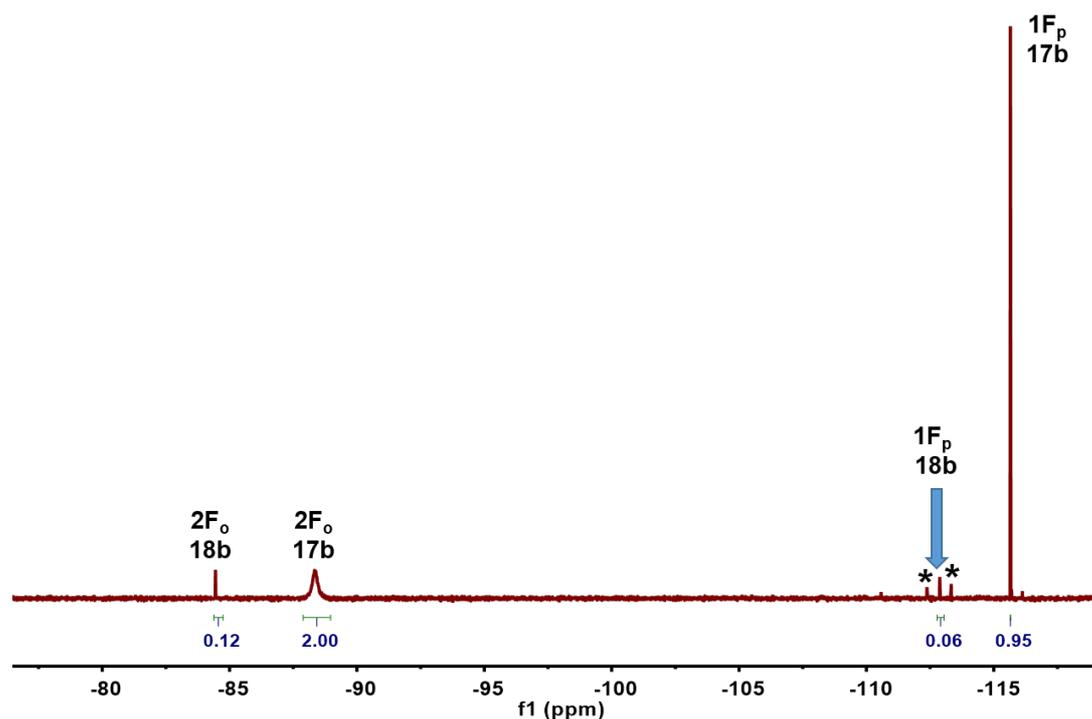


Figura 20. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ (**13b**) tras 10 min en atmósfera de CO

La Figura 21 muestra el espectro RMN de ^{19}F de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ (**13b**) tras tiempos más largos de reacción, donde se puede observar que el complejo **18b** pasa a ser la especie mayoritaria.

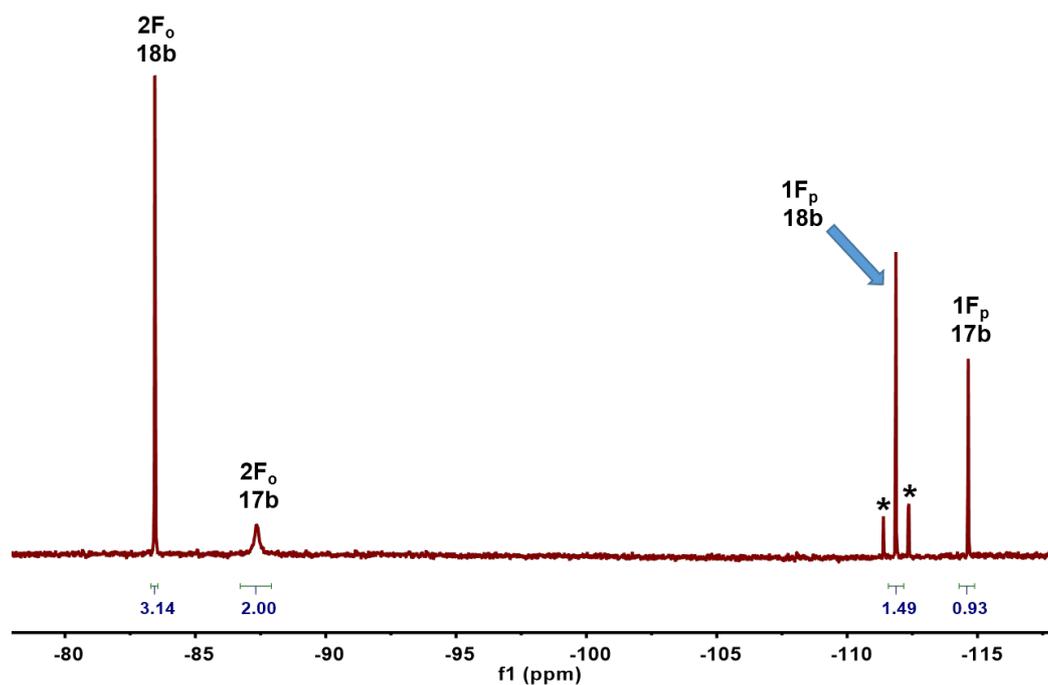


Figura 21. Espectro de RMN de ^{19}F de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$ (**13b**) en atmósfera de CO a tiempos más largos de reacción

Ambos complejos pudieron ser caracterizados por difracción de rayos X. En la Figura 22 se recogen las estructuras de los cationes $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})(\text{NCMe})]^+$ (**17b**) y $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2]^+$ (**18b**).

Conviene destacar que el complejo **18b** es uno de los pocos ejemplos de especies de $\text{Cp}^*\text{M}^{\text{III}}$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) con dos ligandos carbonilo. De hecho, sólo hemos encontrado dos estructuras descritas, una de ellas con un clorometilo coordinado a Ir en el complejo catiónico $[\text{Cp}^*\text{MR}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Me}(\text{CO})_2]^{+25}$ y la otra, el complejo catiónico $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{SDmp})(\text{CO})_2]^+$, donde $\text{Dmp} = 2,6\text{-}(\text{mesityl})_2\text{C}_6\text{H}_3$.²⁶

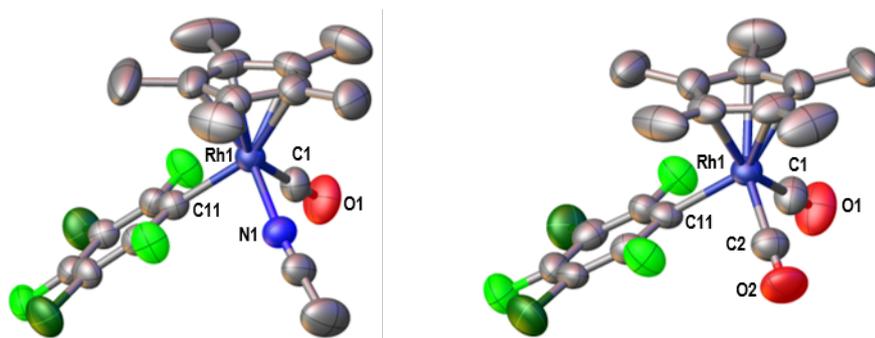


Figura 22. Estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})(\text{NCMe})](\text{SbF}_6)$ (**17b**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: $\text{Rh}(1)\text{-C}(11) = 2,085$ (5); $\text{Rh}(1)\text{-C}(1) = 1,925$ (7); $\text{Rh}(1)\text{-N}(1) = 2,076$ (5); $\text{C}(1)\text{-O}(1) = 1,121$ (7); $\text{C}(11)\text{-Rh}(1)\text{-C}(1) = 89,5$ (2); $\text{C}(11)\text{-Rh}(1)\text{-N}(1) = 91,05$ (19); $\text{C}(1)\text{-Rh}(1)\text{-N}(1) = 91,2$ (2); $\text{Rh}(1)\text{-C}(1)\text{-O}(1) = 178,7$ (5). Estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2](\text{SbF}_6)$ (**18b**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: $\text{Rh}(1)\text{-C}(11) = 2,103$ (6); $\text{Rh}(1)\text{-C}(1) = 1,957$ (7); $\text{Rh}(1)\text{-C}(2) = 1,957$ (8); $\text{C}(1)\text{-O}(1) = 1,101$ (8); $\text{C}(2)\text{-O}(2) = 1,099$ (8); $\text{C}(11)\text{-Rh}(1)\text{-C}(1) = 90,6$ (2); $\text{C}(11)\text{-Rh}(1)\text{-C}(2) = 90,6$ (2); $\text{C}(1)\text{-Rh}(1)\text{-C}(2) = 93,9$ (3); $\text{Rh}(1)\text{-C}(1)\text{-O}(1) = 178,7$ (7); $\text{Rh}(1)\text{-C}(2)\text{-O}(2) = 178,2$ (7).

Las bandas de infrarrojo de los complejos con el ligando carbonilo así como algunos detalles estructurales se comentarán en el siguiente apartado de la discusión.

Comentarios Estructurales

Recientemente en este grupo de investigación se ha propuesto que el grupo pentametilciclopentadienilo en el sistema $\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}$ puede actuar como una especie de tampón o *buffer* electrónico que varía su distancia al centro metálico (medida desde el centroide geométrico del plano del Cp^*) de tal manera que compensa los cambios en la densidad electrónica del sistema provocado por las diferentes características de los grupos que ocupan el resto de las posiciones de coordinación al centro metálico.⁷

²⁵ Einstein F.W.B.; Glavina, P.G.; Pomeroy, R.K.; Rushman, P.; Willis, A. C. J. *Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 255.

²⁶ Sakamoto, M.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. *Organometallics* **2010**, *29*, 1761

Para ello, se tomaron las distancias del metal al centroide en los complejos del tipo $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2\text{L}]$, $[\text{Cp}^*\text{RhRfClL}]$ y $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{L}]$.

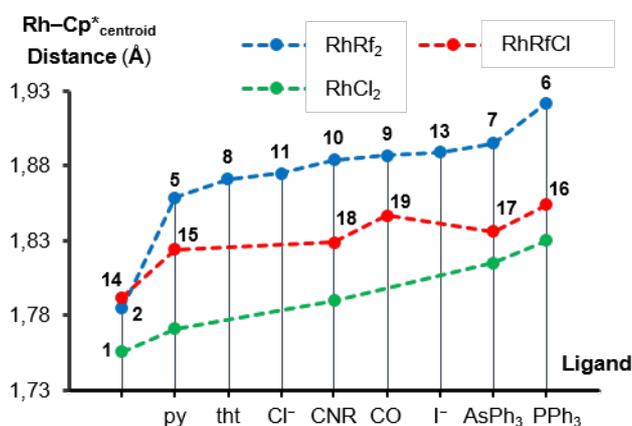


Figura 23.

Como muestra la Figura 23, en todos los casos, a igualdad de ligando neutro, la distancia del metal al Cp^* disminuye al pasar del complejo bisarilado al monoarilado y de este último al dicloroderivado. El grupo Rf es mucho más dador que el Cl, por lo que la distancia al centroide es mayor (lo que significa que el Cp^* dona menos densidad electrónica al Rh) en todos los complejos bisarilados que en los correspondientes monoarilados o con dos ligandos Cl.

Dentro de cada serie, la ordenación de los ligandos en función de la distancia al centroide se asemeja a una serie de *influencia trans* de L, que es una consecuencia de su carácter σ -dador. De esta forma el orden obtenido para los complejos $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2\text{L}]$ es: $\text{py} < \text{tht} < \text{Cl}^- < \text{CNR} < \text{CO} < \text{I}^- < \text{AsPh}_3 < \text{PPh}_3$.

Además, respecto a los puntos iniciales (izquierda) de cada una de las tres series $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2]$ (complejo **2** de la Figura, en nuestro caso **2b**), $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]$ (complejo **14** de la Figura, en nuestro caso **9b**) y $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhCl}]$ (complejo **1** de la Figura **1b**) la incorporación de L provoca un efecto más marcado en el primer caso (gráfica azul) ya que supone un cambio entre un derivado pentacoordinado y otro hexacoordinado por incorporación de ligando. Los gráficos rojo y verde corresponden a la “sustitución” de un cloro puente por un L lo que hace que la aportación neta de densidad electrónica hacia el metal sea menor, por lo que no hay un salto tan abrupto entre el primer y el segundo punto.

Este efecto *buffer* del grupo Cp* no debería ser exclusivo para rodio, por lo que uno de los objetivos de este trabajo es comprobar si se produce en iridio y en sistemas catiónicos de ambos metales. Por esta razón, en este TFG no sólo se han sintetizado un número elevado de complejos de Ir y de Rh sino que se ha invertido un esfuerzo adicional en obtener todos los complejos suficientemente puros como para facilitar la obtención mediante una posterior recrystalización de monocristales adecuados para el estudio de su estructura por difracción de Rayos X. A continuación, se presentan los datos relativos a la distancia del metal al centroide del grupo Cp* en los complejos neutros obtenidos en la memoria así como en los derivados $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{L}]$,²⁷ estos últimos obtenidos de la bibliografía.

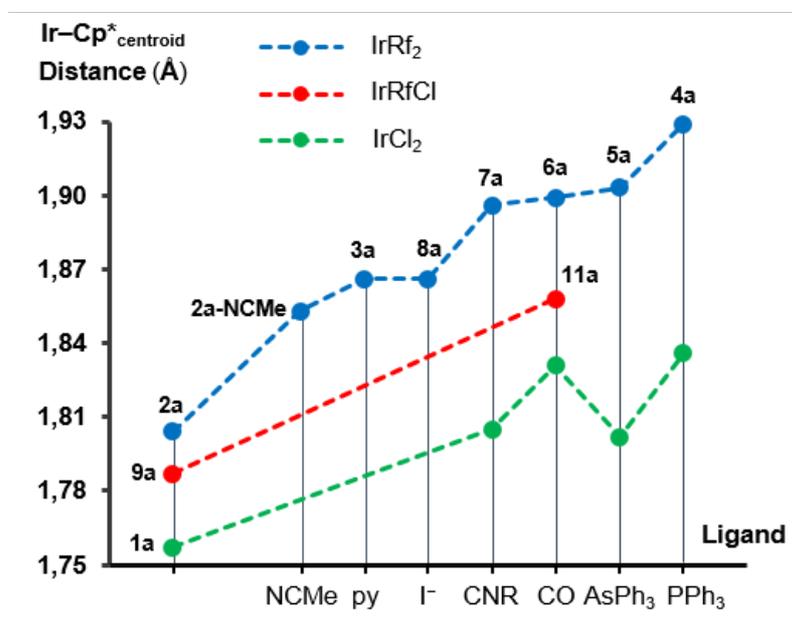


Figura 24.

De nuevo en todos los complejos neutros de iridio sintetizados se cumple que la distancia del metal al centroide del Cp* varía de la siguiente manera: $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2\text{L}] > [\text{Cp}^*\text{IrRfClL}] > [\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{L}]$ como era esperable debido a la sustitución de un grupo Rf por un cloro (menos dador). Además, aunque las variaciones en la misma serie no son

²⁷ $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrCl}]_2$: Churchill, M. R.; Julis, S. A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1488; $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{CNXilil})]$: Walsh, A. P.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *407*, 131–138; $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{CO})]$: Hammons, C.; Wang, X.; Nesterov, V.; Richmond, M. G. *J Chem Crystallogr* **2010**, *40*, 453–460; $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{AsPh}_3)]$: Chalmers, B. A.; Buhl, M.; Nejman, P.S.; Slawin, A.M.Z.; Derek Woollins, J.; Kilian, P. *J.Organomet.Chem.* **2015**, 799–800, 70; $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{PPh}_3)]$: Le Bras, J.; Amouri, H.; Vaissermann, J. *J.Organomet.Chem.* **1997**, *548*, 305.

muy grandes, la línea con más datos, la azul, se asemeja al orden de influencia trans de los ligandos.²⁸

Se observa una anomalía muy marcada en la posición del grupo CO, y esto se debe a que el CO en un ligando que al coordinarse participa en un comportamiento sinérgico entre sus componentes π -aceptor y σ -dador, que a continuación trataremos de explicar.

El comportamiento tampón del grupo Cp* en sistemas neutros de Rh o Ir es extensible a los correspondientes complejos catiónicos. La Tabla 1 recoge las distancias del metal al centroide del grupo Cp* en las especies catiónicas sintetizadas en este trabajo.

Tabla 1

Entrada	Complejos catiónicos de Cp*Ir ^{III}	Distancia Rh–Cp* (Å)
1	[Cp*IrRf(NCMe) ₂] ⁺ (13a)	1.800(5)
2	[Cp*IrRf(bipy)] ⁺ (14a)	1.825(6)
3	[Cp*IrRf(CO)(NCMe)] ⁺ (17a)	1.845(7)
4	[Cp*IrRf(CNXilil) ₂] ⁺ (19a)	1.861(5)

Entrada	Complejos catiónicos de Cp*Rh ^{III}	Distancia Rh–Cp* (Å)
5	[Cp*RhCl(NCMe) ₂] ⁺ (ref) ^{Error! Bookmark not defined.}	1.761(¿?)
6	[Cp*RhRf(NCMe) ₂] ⁺ (13b)	1.792(5)
7	[Cp*RhRf(bipy)] ⁺ (14b)	1.816(6)
8	[Cp*RhRf(NCMe)(PPh ₃)] ⁺ (16b)	1.860(12)
9	[Cp*RhRf(CO)(NCMe)] ⁺ (17b)	1.831(6)
10	[Cp*RhRf(CO) ₂] ⁺ (18b)	1.859(6)

Como se puede observar en la Tabla 1, la sustitución del ligando acetonitrilo en [Cp*IrRf(NCMe)₂]⁺ (entrada 1) por otros ligandos neutros más dadores repercute en un alargamiento de la distancia M–Cp*, tanto cuando un ligando quelato con baja *influencia trans* como la bipyridina se coordina (entrada 2), como si se coordina un grupo carbonilo (entrada 3) o incluso dos ligandos isocianuro (entrada 4), observándose para este último, [Cp*IrRf(CNXilil)₂]⁺ (**19a**), la distancia más larga de las encontradas para estos cuatro complejos catiónicos de Ir^{III}.

Se observa además que no existe una diferencia notable entre los complejos análogos de Rh^{III} (véase por ejemplo entradas 1 y 6, ó 2 y 7 de la Tabla 1). Además, de

²⁸ Hartley F. R. *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 2, 163–179.

la misma forma que en los datos recogidos en la Figura 24, la sustitución de un cloro por un grupo Rf supone un alargamiento en la distancia del metal al centroide (entradas 5 y 6). Por otro lado, las distancias Rh–Cp* en $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)](\text{SbF}_6)$ (**16b**) (entrada 8) y $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2](\text{SbF}_6)$ (**18b**) (entrada 10) son las mayores de los datos de la Tabla para los complejos de Rh^{III}.

Tanto los datos recogidos en la Figura 20 como los que aparecen en la Tabla 1 permiten generalizar la propuesta del efecto tampón del Cp*, uno de los principales objetivos de este trabajo, si bien, el parámetro considerado hasta ahora, la distancia del metal al centroide del Cp*, es una simplificación de una situación más complicada.

Comentamos a continuación la asimetría en estado sólido del grupo Cp*, es decir, las distancias M–C_{Cp*} de los distintos carbonos del Cp* que son claramente diferentes.

Las diferencias observadas sirven para apoyar la hipótesis de la *influencia trans* del ligando como factor que condiciona la distancia al grupo Cp*. Aunque generalmente no se tiene en cuenta, cada uno de los tres ligandos adicionales a este grupo (el Rf es un ligando aniónico) tiene en una especie de *posición pseudo-trans* a determinados carbonos del Cp*. El caso más sencillo se recoge en la Figura 25 que representa el plano cenital del grupo Cp* en la estructura de rayos X del catión $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})_2]^+$ (**13b**) (los metilos del Cp* se omiten por claridad) en la representación *balls and sticks*.

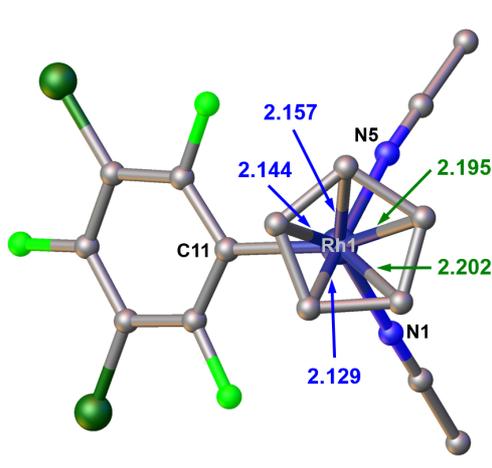


Figura 25. Plano cenital del grupo Cp* en la estructura del catión $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})_2]^+$ (**13b**)

Claramente hay dos carbonos que se sitúan en *trans* al grupo Rf con las distancias en Å al centro metálico, en este caso Rh, representadas en verde,

considerablemente mayores a las asociadas a los carbonos situadas en *trans* a los dos acetonitrilos, ligando con menor *influencia trans* que el grupo Rf.

La Figura 26 refleja otro ejemplo, en este caso con tres ligandos diferentes, $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})(\text{NCMe})]^+$ (**17b**).

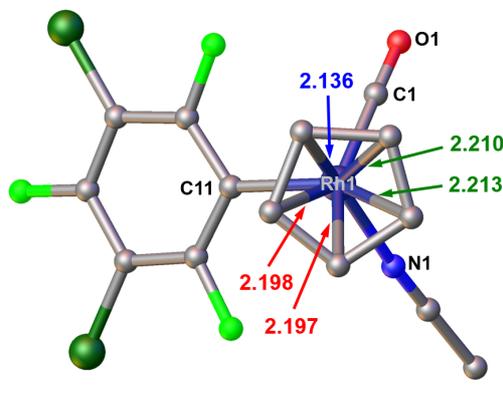


Figura 26. Plano cenital del grupo Cp* en la estructura del catión $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})(\text{NCMe})]^+$ (**17b**)

En este caso, la distancia del carbono en *trans* al NCMe es notablemente más corta que el resto (en azul). Las distancias más largas corresponden a los carbonos en *trans* al grupo Rf (en verde) y son algo mayores que las de los carbonos en *trans* al CO (en rojo).

El caso del ligando carbonilo, como hemos venido comentando hasta ahora, requiere un análisis particular. La Figura 27 recoge los datos de otros dos complejos con el ligando carbonilo, el derivado neutro $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl}(\text{CO})]^7$ (izquierda) y el catiónico $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2](\text{SbF}_6)$ (**18b**) (derecha).

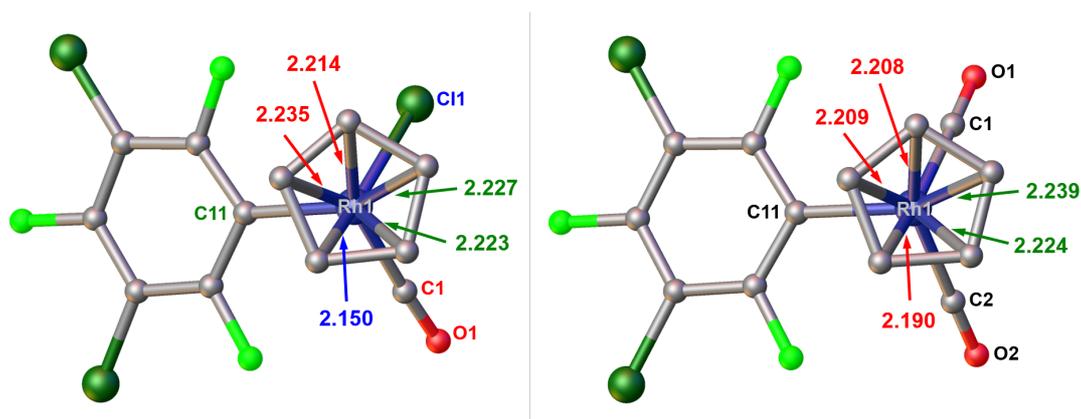


Figura 27. Plano cenital del grupo Cp* en la estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl}(\text{CO})]$ y del catión $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2]^+$ (**18b**)

En el complejo $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl}(\text{CO})]$ la distancia más corta corresponde al carbono en *trans* al cloro, ligando con la menor *influencia trans* de los tres. Sin embargo, la

comparación entre los carbonos en *trans* al CO y al grupo Rf no es tan clara por ser las distancias prácticamente iguales. En el caso del catión $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2]^+$ (**18b**), sí que parece haber una clara diferencia en las distancias entre los carbonos situados en *trans* a los CO y al Rf, siendo más grandes para los carbonos situados en *trans* a Rf (en verde).

¿Cómo se puede explicar esto? ¿Tiene el grupo CO una *influencia trans variable*? Puede ser cierto, si atendemos a la ν_{CO} de ambos complejos resulta ser considerablemente distinta: 2067 cm^{-1} para $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl}(\text{CO})]$ mientras que para $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2](\text{SbF}_6)$ (**18b**) las frecuencias de tensión son 2142 y 2113 cm^{-1} . Esto significa que la retrodonación es mayor en $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl}(\text{CO})]$, como es lógico por tratarse de un complejo neutro. El CO tiene un comportamiento sinérgico de tal forma que a mayor retrodonación hacia el CO, que es π -aceptor, mejor σ -dador será el CO y por tanto mayor *influencia trans* tendrá.

A modo de resumen, a mayor retrodonación (mayor densidad electrónica del sistema) menor frecuencia de tensión en el enlace CO, mayor capacidad como σ -dador y mayor *influencia trans*. Por tanto, de un mayor carácter σ -dador parece lógico que se derive un fortalecimiento del enlace M–CO.

Es decir, debería existir una correlación entre la frecuencia de infrarrojo y la distancia M–CO de forma que a menor ν_{CO} , menor distancia M–CO. Esta tendencia se refleja en los datos recogidos en la Tabla 2 con todos los compuestos con el ligando carbonilo de rodio presentados en esta memoria, los descritos en trabajos anteriores del grupo de investigación y el derivado de rodio(I) $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$.

Tabla 2.

Entrada	Complejos con CO de Cp*Rh	ν_{CO} (cm^{-1})	Distancia Rh–CO (Å)
1	$[\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2]$ (ref) ²⁹	1974 y 2012	1.843 (¿?)
2	$[\text{Cp}^*\text{RhRf}_2(\text{CO})]^7$	2064	1.879(5)
3	$[\text{Cp}^*\text{RhRfCl}(\text{CO})]^7$	2067	1.907(5)
4	$[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})(\text{NCMe})]^+$ (17b)	2104	1.925(7)
5	$[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2]^+$ (18b)	2113 y 2142	1.957(7)

La variación entre las distintas entradas en la Tabla 2 no es muy grande pero la tendencia parece clara y la diferencia entre las distancias de enlace de las entradas 1 y 5 es muy significativa para tratarse de un enlace sigma ($> 0.1\text{ Å}$). Esto contradice la idea

²⁹ Lichtenberger, D. L.; Blevins II, C. H.; Ortega, R. B. *Organometallics* **1984**, 3, 1614

preconcebida de que un enlace M–L es más fuerte en aquellos sistemas electrónicamente más pobres debido a la mayor necesidad del centro metálico de densidad electrónica.

Este último apartado deja algunos interrogantes abiertos, así como trabajo por hacer. Parece adecuado llevar a cabo algún cálculo teórico por DFT de este sistema para corroborar alguna de las hipótesis y estudiar las interacciones de orbitales entre los ligandos y el Cp*.

Por otro lado, se pretende llevar a cabo en el futuro el estudio del comportamiento electroquímico de muchos de los complejos descritos en esta memoria (especialmente complejos de iridio) y hacer algún intento de abordar la utilización sobre todo de los derivados catiónicos con ligandos fácilmente desplazables (acetonitrilo) en procesos de catálisis homogénea.

CONCLUSIONES

- 1.- Durante el desarrollo de este TFG se han sintetizado y caracterizado más de 20 nuevos fluoroaril complejos de Rh^{III} e Ir^{III} con el grupo Cp*. Para ello ha sido clave la técnica de resonancia magnética multinuclear que ha permitido entender el comportamiento dinámico en disolución de este tipo de complejos.
- 2.- La reacción de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{MCl}]_2$ con exceso de AgRf conduce a la formación de los complejos pentacoordinados $[\text{Cp}^*\text{MRf}_2]$. Dichos complejos, de 16 e⁻, conducen de forma muy limpia a complejos bisarilados de 18 e⁻.
- 3.- La reacción de comproporción entre $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$ y $(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Cl}]_2$ conduce al dímero $(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Rf}]_2$, precursor tanto de complejos monoarilados $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}]$ como de complejos catiónicos $[\text{IrCp}^*\text{RfL}_2](\text{SbF}_6)$ y $[\text{IrCp}^*\text{RfLL}'](\text{SbF}_6)$. Del mismo modo, a partir del complejo publicado recientemente $(\mu\text{-Cl})_2[\text{RhCp}^*\text{Rf}]_2$, se han sintetizado los complejos catiónicos de Rh análogos.
- 4.- El análisis de los datos obtenidos por difracción de rayos X de diferentes estructuras tanto de Rh como de Ir sugiere que el grupo Cp* (ciclopentadienilo) adecúa su posición a las necesidades electrónicas del sistema, actuando como un dador electrónico tampon o *buffer*.
- 5.- El análisis en detalle de las distancias del centro metálico a los cinco carbonos del grupo Cp* confirma una asimetría en las distancias de enlace de este grupo en estado sólido. Estas distancias están condicionadas por los ligandos, concretamente por su *influencia trans*, enfrentados a los diferentes carbonos del grupo Cp*.

PARTE EXPERIMENTAL

Condiciones generales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo N₂. Los disolventes fueron purificados de acuerdo con los procedimientos estándar.³⁰ Los complejos (μ-Cl)₂[Cp**M*Cl]₂ (*M* = Rh, Ir) se obtienen mediante una síntesis más eficiente publicada recientemente empleando la técnica de microondas.⁴ Los compuestos [Cp**RhAr*₂] (*Ar* = Rf, Pf; Rf = C₆Cl₂F₃, Pf = C₆F₅),⁵ obtenidos mediante transmetalación con los derivados correspondientes de plata (Ag*Ar*·*n*NCMe),⁸ se utilizan como precursores de: (μ-Cl)₂[Cp**RhRf*]₂, así como los de los tipos [Cp**RhRf*₂L] y [Cp**RhRf*CIL], sintetizados según los procedimientos descritos recientemente,⁷ que se toman como referencia en este trabajo para la síntesis de sus análogos de iridio.

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en el equipo Perkin Elmer modelo Frontier (4000-200cm⁻¹) equipado con un accesorio ATR (Attenuated total reflection) para la medida directa de sólidos. Los espectros de RMN fueron registrados con los instrumentos Bruker Avance 400 Ultrashield, Varian 400-MR 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. En los casos en los que los espectros de RMN se registran en disolventes próticos, los datos correspondientes a los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹⁹F y, si es el caso, ³¹P se dan utilizando como referencia para fijar el lock a deuterio un capilar sellado con acetona deuterada. Los análisis elementales se obtuvieron con el Analizador Elemental Carlo Erba 1108 (Universidad de Vigo). No ha habido tiempo suficiente para enviar muestras de todos los complejos sintetizados por lo que únicamente se han recogido aquellos resultados que ya nos han enviado desde el servicio de análisis elemental de la Universidad de Vigo.

Síntesis de complejos de plata(I)

Para la síntesis de los complejos de plata se sigue el procedimiento descrito en la bibliografía⁸ con algunas modificaciones:

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

AgPf. Sobre una disolución de C_6F_5Br (2.9 mL, 1.98 g/mL, 23.2 mmol) en Et_2O (50 mL) a $-78\text{ }^\circ C$ y en atmósfera de N_2 se añade gota a gota una disolución de $n-BuLi$ 2.5 M en hexano (9.4 mL, 23.4 mmol). Tras una hora a $-78\text{ }^\circ C$ se agrega $Ag(CF_3COO)$ (5.00 g, 22.6 mmol). Tras 12 horas a $-70\text{ }^\circ C$ y en ausencia de luz, se añade MeCN (50 mL). Se aumenta la temperatura lentamente hasta $-40\text{ }^\circ C$ y se concentra hasta aproximadamente 20 mL. El sólido parduzco obtenido se filtra y se lava con MeCN muy frío (3×10 mL). Se obtienen 4.73 g (76%).

^{19}F RMN (470.15 MHz, THF, ref capilar acetona- d_6 , 295K): δ -103.15 (s ancho, 2 F_o), -153.45 (s ancho, 1 F_p), -162.34 (s ancho, 2 F_m).

AgRf. Sobre una disolución de $C_6F_3Cl_3$ (2.50 g, 10.6 mmol) en Et_2O (100 mL) a $-78\text{ }^\circ C$ y en atmósfera de N_2 se añade gota a gota una disolución de $n-BuLi$ 2.5 M en hexano (4.3 mL, 10.8 mmol). Tras una hora a $-78\text{ }^\circ C$ se agrega $Ag(CF_3COO)$ (2.15 g, 10.0 mmol). Tras 12 horas a $-70\text{ }^\circ C$ y en ausencia de luz, se añade MeCN (30 mL). Se aumenta la temperatura lentamente hasta $-40\text{ }^\circ C$ y se concentra hasta aproximadamente 10 mL. El sólido grisáceo obtenido se filtra y se lava con MeCN muy frío (3×5 mL). Se obtienen 1.30 g (44%).

^{19}F RMN (470.15 MHz, THF, ref capilar acetona- d_6 , 295K): δ -76.08 (s ancho, 2 F_o), -109.64 (s ancho, 1 F_p).

Anal. Calculado para $C_6F_3Cl_2Ag$: C, 23.41. Encontrado: C, 22.82.

Síntesis de complejos de rodio(III) e iridio(III)

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo N_2 . Los disolventes fueron purificados de acuerdo con los procedimientos estándar.¹ Los complejos $(\mu-Cl)_2[Cp^*MCl]_2$ ($M = Rh, Ir$) se obtienen mediante una síntesis más eficiente publicada recientemente empleando la técnica de microondas. Los compuestos $[Cp^*RhAr_2]$ ($Ar = Rf, Pf$; $Rf = C_6Cl_2F_3$, $Pf = C_6F_5$),⁵ obtenidos mediante transmetalación con los derivados correspondiente de plata ($AgAr \cdot nNCMe$) se utilizan como precursores de: $(\mu-Cl)_2[Cp^*RhRf]_2$, así como los de los tipos $[Cp^*RhRf_2L]$ y $[Cp^*RhRfCIL]$ ⁷ sintetizados según los procedimientos descritos recientemente, que se toman como referencia en este trabajo para la síntesis de sus análogos de iridio.

A) Síntesis de los complejos [Cp*MRf₂]

[Cp*IrRf₂] (**2a**). Sobre una suspensión de (μ-Cl)₂[Cp*IrCl]₂ (300 mg, 0.38 mmol) en Et₂O seco (200 mL) se añade AgRf (580 mg, 1.88 mmol). La mezcla se mantiene durante 2 horas con agitación vigorosa en ausencia de luz. La masa de reacción color rojo oscuro se filtra sobre tierra de diatomeas para separar el AgCl formado. La disolución se lleva a sequedad, se extrae en CH₂Cl₂ y se filtra para eliminar el exceso de AgRf. El compuesto se cristaliza por difusión lenta de hexano en una disolución en CH₂Cl₂. Se obtiene un sólido color marrón verdoso mezcla de [Cp*IrRf₂] (**2a**) y [Cp*IrRf₂(CH₃CN)] (**2a-NCMe**) en relación molar 70/30, cuantificada por ¹⁹F RMN a 238 K que pesa 368 mg (76%). Si se detecta la presencia del subproducto (μ-OH)₂[Cp*IrRf]₂ se vuelve a llevar a sequedad y se extraer con acetona, donde dicho producto es insoluble, mejorando así su rendimiento y obteniendo únicamente el complejo deseado. Anal. Calculado para C₂₂H₁₅Cl₄F₆Ir: C, 36.33; H, 2.08. Encontrados: C, 36.58; H, 1.67.

Se obtuvieron tanto monocristales de **2a** como de (μ-OH)₂[Cp*IrRf]₂ adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano en una disolución en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

2a: Espectros registrados a temperatura ambiente

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 1.52 (s, 15 H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -91.78 (s, 2 F_o), -120.03 (s, 1 F_p).

2a: Espectros registrados a baja temperatura

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 238K): δ 1.49 (s, 15 H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 238K): δ -92.15 (s, 2 F_o), -120.57 (s, 2 F_p).

2a-NCMe: Espectros registrados a temperatura ambiente

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 1.66 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -87.10 (s, 2 F_o), -122.38 (s, 1 F_p).

2a-NCMe: Espectros registrados a baja temperatura

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 238K): δ 2.57 (s, 3 H), 1.60 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 238K): δ -87.36 (s, 2 F_o), -122.43 (s, 1 F_p).

(μ-OH)₂[Cp*IrRf]₂:

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -0.25 (t, 2H, $J_{H-F_{orto}} = 4.8$ Hz, OH, *syn*), -0.13 (t, 2H, $J_{H-F_{orto}} = 5.1$ Hz, OH, *anti*), 1.21 (s, 30H, 2Cp*, *anti*), 1.44 (s, 30H, 2Cp*, *syn*).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -94.44 (d, $J_{F-H} = 5.1$ Hz, 4 F_o, *anti*), -97.63 (d, $J_{F-H} = 4.8$ Hz, 4 F_o, *syn*), -121.57 (s, 2 F_p, *syn*), -121.85 (s, 2 F_p, *anti*). Relación *syn:anti* = 6:1.

[Cp*RhRf₂] (2b). Sobre una suspensión de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhCl}]_2$ (**1b**) (300 mg, 0.48 mmol) en Et₂O seco (200 mL) se añade AgRf (748 mg, 2.43 mmol). La mezcla se mantiene durante 2 horas con agitación vigorosa en ausencia de luz. La masa de reacción color rojo oscuro se filtra sobre tierra de diatomeas para separar el AgCl formado. La disolución se lleva a sequedad, se extrae en CH₂Cl₂ y se filtra para eliminar el exceso de AgRf, que es insoluble en diclorometano. Sobre la disolución se añade hexano y se evapora parte de la mezcla de disolventes. Se obtiene un sólido cristalino color rojo oscuro que pesa 392 mg (70%). Si se detecta la presencia del subproducto $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$ se vuelve a llevar a sequedad y se extrae con acetona, donde dicho producto es insoluble, mejorando así su rendimiento y obteniendo únicamente el complejo deseado.

Anal. Calculado para C₂₂H₁₅Cl₄F₆Rh: C, 41.41; H, 2.37. Encontrado: C, 41.26; H, 1.80.

^1H RMN (400.14 MHz, CDCl₃, 298K): δ 1.54 (s, 15H, Cp*).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CDCl₃, 298K): δ -91.13 (d, $^3J_{F-Rh}=9.6$ Hz, 4 F_o), -118.34 (s, 2F_p).

B) Síntesis de los complejos [Cp*IrRf₂L]

[Cp*IrRf₂(py)] (3a). Sobre una disolución de **2a** (25.7 mg, 0.035 mmol) en 10 mL CH₂Cl₂ seco y bajo nitrógeno se añade piridina (10 μL , 0.123 mmol) observándose un cambio de color de marrón oscuro a amarillo. A continuación, se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de un sólido cristalino amarillo, que se decanta, se lava con hexano (2 \times 3 mL) y se seca, obteniéndose 16.6 mg (51%).

Anal. Calculado para C₂₇H₂₀Cl₄F₆IrN: C, 40.21; H, 2.50; N, 1.74. Encontrados: C, 40.55; H, 2.68; N, 1.69.

^1H RMN (400.14 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 8.79 (m, 2H, *py*), 8.44 (m, 1H, *py*), 7.94 (m, 2H), 1.56 (s, 15H, *Cp**).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CDCl_3 , 298K): δ -91.64 (s, 4 F_o), -118.69 (s, 2 F_p).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 202K): δ -88.33 (s, 4 F_o), -125.27 (s, 2 F_p).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **3a** en CH_2Cl_2 (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*IrRf₂(PPh₃)] (4a). Sobre una disolución de **2a** (14.5 mg, 0.019 mmol) en 10 mL CH_2Cl_2 seco y bajo nitrógeno se añade PPh_3 (5.9 mg, 0.027 mmol) observándose un cambio de color de marrón oscuro a amarillo. A continuación, se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de un sólido cristalino amarillo. Los cristales se separan de la disolución, se lavan con hexano (2 × 3 mL) y se secan, obteniéndose 14.7 mg (67%).

Anal. Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{IrP}$: C, 48.55; H, 3.06. Encontrados: C, 48.23; H, 3.38.

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 7.35 (m, 3H, *PPh*₃), 7.27 (m, 6H, *PPh*₃), 7.20 (m, 6H, *PPh*₃), 1.42 (d, $J_{\text{H-P}} = 1.6$, 15H, *Cp**).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -76.82 (s ancho, 4 F_o), -121.67 (s, 2 F_p).

^{31}P RMN (161.99MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ - 6.91 (s, 1P, *PPh*₃)

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 202K): δ -74.90 (s, 1 F_o), -82.48 (s, 1 F_o), -83.00 (s, 1 F_o), -84.72 (s, 1 F_o), -124.74 (s, 1 F_p), -125.14 (s, 1 F_p).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **4a** en CH_2Cl_2 (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*IrRf₂(AsPh₃)] (5a). Sobre una disolución de la mezcla de **2a** (100 mg, 0.14 mmol aprox.) en THF seco (10 mL) se añade AsPh_3 (45 mg, 0.15 mmol) observándose un cambio de color desde marrón oscuro a amarillo. Una hora después se añaden 10 mL de hexano y se elimina disolvente hasta la aparición de un sólido cristalino amarillo que se filtra, se lava con hexano (3 × 5 mL) y se seca a vacío, obteniéndose 94 mg (69%).

Anal. Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{AsCl}_4\text{F}_6\text{Ir}$: C, 46.48; H, 2.93. Encontrado: C, 46.40; H, 3.10.

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 7.37–7.17 (15 H, *AsPh*₃), 1.53 (s, 15 H, *Cp**).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -76.90 (s ancho, 4 F_o), -121.94 (s, 2 F_p).

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 185K): δ 7.55–6.87 (15 H, AsPh_3), 1.37 (s ancho, 15 H, Cp^*).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 185K): δ -71.60 (s ancho, 1 F_o), -79.08 (s ancho, 1 F_o), -79.93 (s ancho, 1 F_o), -81.85 (s ancho, 1 F_o), -121.98 (s ancho, 2 F_p).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **5a** en CD_2Cl_2 (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*IrRf₂(CO)] (6a). En un schlenk de 10 mL se disuelven bajo atmósfera de CO 25 mg de **2a** (0.034 mmol) en 5 mL de CH_2Cl_2 seco y el sistema se mantiene con agitación a 0°C, observándose un cambio en el color de la disolución de marrón oscuro a prácticamente incoloro. Se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición un sólido cristalino que se filtra, se lava con hexano (3 × 5 mL) y se secan a vacío, obteniéndose un sólido grisáceo que pesa 18.4 mg (62%).

Anal. Calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{IrO}$: C, 36.57; H, 2.00. Encontrados: C, 36.70; H, 1.91.

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 1.99 (s, 15H, Cp^*).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -83.76 (s, 4 F_o), -119.42 (s, 2 F_p).

IR: $\nu_{\text{CO}} = 2042 \text{ cm}^{-1}$ (mf).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **6a** en CH_2Cl_2 (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*IrRf₂(CNXylyl)] (7a). Sobre una disolución de **2a** (18.5 mg, 0.025 mmol) en 10 mL CH_2Cl_2 se añaden 3.5 mg de xilil isocianuro (0.027 mmol). La disolución pasa de marrón a ser prácticamente incolora. A continuación, se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de un sólido cristalino que se filtra, se lava con hexano (3 × 5 mL) y se seca a vacío, obteniéndose un sólido blanco que pesa 9.3 mg (42%).

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 7.18–7.11 (m, 3H, $\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)$), 2.33 (s, 6H, $\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)$), 1.93 (s, 15 H, Cp^*).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -83.89 (s, 4 F_o), -121.43 (s, 2 F_p).

IR: $\nu_{\text{CN}} = 2046 \text{ cm}^{-1}$ (mf).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **7a** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

(NBu₄) [Cp*IrRf₂I] (8a). Sobre una disolución de **2a** (14.5 mg, 0.019 mmol) en acetona (5 mL) se añade NBu₄I en cantidad estequiométrica (7.4 mg, 0.019 mmol). Se observa un cambio de color de marrón oscuro a rojo. A continuación, se añade hexano y se concentra la disolución hasta la aparición de un sólido cristalino que se filtra, se lava con hexano (3 × 5 mL) y se seca a vacío, obteniéndose 15.7 mg (72%).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, acetona-*d*₆, 234K): δ -78.95 (s, 4 F_o), -127.26 (s, 2 F_p).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de heptano sobre una disolución de **8a** en acetona (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

C) Síntesis de los complejos (μ-Cl)₂[Cp*RhRf]₂

(μ-Cl)₂[Cp*IrRf]₂ (9a). En un matraz de 100 mL que contiene una disolución de (μ-Cl)₂[Cp*IrCl]₂ (**1a**) (54.7 mg, 0.068 mmol) en CHCl₃ (40 mL) se añade [Cp*IrRf] (**2a**) (100 mg, 0.137 mmol). La mezcla se calienta a reflujo. El seguimiento de la reacción se hace mediante RMN de ¹⁹F y en capilar de acetona utilizando como referencia para fijar el lock a deuterio un capilar sellado con acetona deuterada. Cuando el espectro de RMN de ¹⁹F muestra únicamente las señales del producto final, se añade hexano, se concentra al rotavapor y se introduce el matraz en la nevera durante 24h a -20°C. Los cristales naranjas se filtran, se lavan con hexano (3 × 5 mL) y se secan a vacío. Se obtiene un sólido cristalino de color naranja que pesa 93 mg (60%). Anal. Calculado para C₃₂H₃₀Cl₆F₆Ir₂: C, 34.14; H, 2.69. Encontrado: C, 34.23; H, 2.62.

¹H RMN (400.14 MHz, CDCl₃, 298K): δ 1.49 (s, 30H, 2Cp*, *syn*), 1.28 (s, 30H, 2Cp*, *anti*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CDCl₃, 298K): δ -87.95 (s, 4 F_o, *anti*), -90.31 (s, 4 F_o, *syn*), -120.37 (s, 2 F_p, *syn*), -120.62 (s, 2 F_p, *anti*). Relación *anti:syn* = 6:1.

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **9a** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

$(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$ (**9b**). La síntesis se lleva a cabo siguiendo el método descrito recientemente por nuestro grupo de investigación.⁷

D) Síntesis de los complejos $[\text{Cp}^*\text{IrRfCIL}]$

$[\text{Cp}^*\text{IrCIRf}(\text{py})]$ (**10a**). Sobre una disolución de **9a** (15 mg, 0.013 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL) y se añade piridina (10 μL , 0.123 mmol). Se observa un cambio de color de la disolución de naranja a amarillo. Se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de un sólido amarillo que se filtra, se lava con hexano (3×5 mL) y se seca a vacío, obteniéndose 13.3 mg (77%). En los espectros de RMN se observan las señales de **10a** junto con las señales del producto de partida **9a**.

Señales asignadas a **10a**: ^1H RMN (400.14 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 8.70 (m, 2H, *py*), 7.77 (m, 1H, *py*), 7.22 (m, 2H), 1.60 (s, 15H, *Cp**).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CDCl_3 , 298K): δ -89.88 (s, 4 F_o), -121.86 (s, 2 F_p).

$[\text{Cp}^*\text{IrCIRf}(\text{CO})]$ (**11a**). En un schlenk de 10 mL se disuelven bajo atmósfera de monóxido de carbono 10 mg de **9a** (8.8 μmol) en 5 mL de CH_2Cl_2 y el sistema se mantiene con agitación a 0°C, observándose un cambio en el color de la disolución de naranja a amarillo. Tras comprobar por IR en disolución la presencia de una banda de tensión CO, se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de cristales amarillos que se filtran, se lavan con hexano (3×5 mL) y se secan a vacío, obteniéndose un sólido amarillo que pesa 2.1 mg (20%).

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 1.92 (s, 15H, *Cp**).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CDCl_3 , 298K): δ -86.24 (s ancho, 2 F_o), -116.93 (s, 1 F_p).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 202K): δ -87.92 (s, 1 F_o), -91.59 (s, 1 F_o), -121.75 (s, 1 F_p).

IR: $\nu_{\text{CO}} = 2032 \text{ cm}^{-1}$ (mf)

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **11a** en CH_2Cl_2 (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

$[\text{Cp}^*\text{IrCIRf}(\text{CNXylyl})]$ (**12a**). Sobre una disolución de **9a** (44.4 mg, 0.039 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL) y se añade CNXylyl (11.38 mg, 0.087 mmol). Se observa un cambio de color de naranja a amarillo, se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de

crisales. Se obtiene un sólido amarillo que se filtra, se lava con hexano (3 × 5 mL) y se seca a vacío, obteniéndose 28.1 mg (52%). Anal. Calculado para C₂₅H₂₄Cl₃F₃IrN: C, 43.26; H, 3.49; N, 2.02. Encontrado: C, 43.63; H, 3.33; N, 2.03.

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 7.15 (m, 3H, CNC₆H₃(CH₃)₂), 2.41 (s, 6H, CNC₆H₃(CH₃)₂), 1.86 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -86.20 (s, 2 F_o), -120.43 (s, 1F_p).

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 202K): δ 7.11 (m, 3H, CNC₆H₃(CH₃)₂), 2.30 (s, 6H, CNC₆H₃(CH₃)₂), 1.77 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 202K): δ -86.38 (s, 1 F_o), -87.19 (s, 1 F_o), -120.56 (s, 1F_p)

IR: ν_{CN} = 2139 cm⁻¹ (mf)

Se obtuvieron crisales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **12a** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

E) Síntesis de los complejos catiónicos [Cp*MRfL₂][SbF₆] y [Cp*MRfLL']SbF₆

[Cp*IrRf(NCMe)₂](SbF₆) (**13a**). Sobre una disolución de AgSbF₆ (44.6 mg, 0.131 mmol) en CH₂Cl₂ seco (20 mL) se añaden 10 μL de CH₃CN (0.19 mmol) y (μ-Cl)₂[Cp*IrRf]₂ (**9a**) (73.6 mg, 0.065 mmol). Se observa la aparición instantánea de AgCl. La mezcla de reacción se filtra, se añade hexano y se concentra a vacío hasta que empiecen a aparecer crisales. Estos se aíslan, se lavan con hexano (3 × 5 mL) y se secan a vacío. Se obtiene un sólido cristalino amarillo pálido que pesa 68.4 mg (63%).

Anal. Calculado para C₂₀H₂₁Cl₂F₉IrN₂Sb: C, 28.42; H, 2.50; N, 3.31. Encontrados: C, 28.59; H, 2.38; N, 3.31.

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 2.59 (s, 6H, MeCN), 1.72 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -92.64 (s, 2 F_o), -118.28 (s, 1 F_p).

Se obtuvieron crisales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **13a** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*RhRf(NCMe)₂](SbF₆) (13b). Sobre una disolución de AgSbF₆ (27.8 mg, 0.082 mmol) en CH₂Cl₂ seco (20 mL) se añaden 10 µL de CH₃CN (0.19 mmol) y (µ-Cl)₂[Cp*RhRf]₂ (**9b**) (38.5 mg, 0.043 mmol). Se observa la aparición instantánea de AgCl. La mezcla de reacción se filtra y sobre la disolución se añade hexano y se concentra a vacío hasta que empiecen a aparecer cristales que se filtran, se lavan con hexano (3 × 5 mL) y se secan a vacío. Se obtiene un sólido amarillo microcristalino que pesa 46.7 mg (76%).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **13b** en CH₂Cl₂.

Anal. Calculado para C₂₀H₂₁Cl₂F₉N₂RhSb: C, 31.78; H, 2.80; N, 3.71. Encontrados: C, 31.14; H, 2.68; N, 3.66.

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 2.40 (s, 6H, MeCN), 1.68 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -91.10 (s, 2 F_o), -117.85 (s, 1 F_p).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **13b** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*IrRf(2,2'bipy)](SbF₆) (14a). Sobre una disolución de **13a** (15 mg, 0.018 mmol) en CH₂Cl₂ seco (3 mL) y se añade 2,2'bipiridina (2.91 mg, 0.0186 mmol). Se observa un cambio de color de prácticamente incoloro a amarillo verdoso, se añade hexano. Se concentra a vacío hasta la aparición de cristales que se filtran, se lavan con hexano (3 × 5 mL) y se secan a vacío. Se obtiene un sólido amarillo que pesa 9.8 mg (60%).

Anal. Calculado para C₂₆H₂₃Cl₂F₉IrN₂Sb: C, 33.97; H, 3.05; N, 2.52. Encontrados: C, 34.64; H, 2.52; N, 2.99.

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 9.08 (m, 2H, bipy), 8.28 (m, 2H, bipy), 8.16 (m, 2H, bipy), 7.72 (m, 2H, bipy), 1.67 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -94.36 (s, 2 F_o), -117.73 (s, 1 F_p).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **14a** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*RhRf(2,2'bipy)](SbF₆) (14b). En un schlenk de 10 mL se disuelven 10 mg de **13b** (0.013 mmol) en 5 mL de CH₂Cl₂ seco y se añaden 2.17 mg de 2,2'bipiridina (0.014 mmol). No se aprecia cambio de color. El seguimiento de la reacción se realiza

mediante RMN ref capilar acetona- d_6 , cuando la reacción haya terminado se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de cristales amarillos que se lavan con hexano (3×2 mL) y se secan a vacío. Se obtiene un sólido amarillo que pesa 9.7 mg (83%).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución [$Cp^*RhRf(2,2'bipy)$](SbF_6) en CH_2Cl_2 .

1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 9.02 (m, 2H, *bipy*), 8.24 (m, 2H, *bipy*), 8.19 (m, 2H, *bipy*), 7.78 (m, 2H, *bipy*), 1.66 (s, 15H, *Cp^**).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -92.98 (s, 2 F_o), -117.26 (s, 1 F_p).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **14b** en CH_2Cl_2 (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[$Cp^*IrRf(dppe)$](SbF_6) (15a**).** En un schlenk de 10 mL se disuelven 15 mg de **13a** (0.018 mmol) en 3 mL de CH_2Cl_2 seco y se añaden 7.77 mg de dppe (0.0195 mmol). La disolución se aclara pasando de amarillo claro a un amarillo muy pálido. Se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de un sólido blanco que se filtra, se lava con hexano (3×5 mL) y se seca a vacío, obteniéndose 16.1 mg (78%).

Anal. Calculado para $C_{42}H_{39}Cl_2F_9IrP_2Sb$: C, 43.42; H, 3.38. Encontrados: C, 43.48; H, 3.17.

1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 7.75–7.00 (m, 20H, $PPh_2(CH_2CH_2)PPh_2$), 2.72–2.37 (m, 4H, $PPh_2(CH_2CH_2)PPh_2$), 1.17 (t, $J_{H-P} = 2.4$ Hz, 15H, *Cp^**).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -74.63 (t, $^4J_{F-P} = 7.6$ Hz, 2 F_o), -115.97 (s, 1 F_p).

^{31}P RMN (161.99MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 9.28 (t, $^4J_{P-F} = 7.6$ Hz, 2 PPh_2).

[$Cp^*IrRf(NCMe)(PPh_3)$](SbF_6) (16a**).** Sobre una disolución de **13a** (15 mg, 0.017 mmol) en CH_2Cl_2 seco (3 mL) se añade trifenilfosfina (11.6 mg, 0.044 mmol). No se aprecia cambio de color. Se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de un sólido microcristalino amarillo que se filtra, se lava con hexano (3×5 mL) y se seca a vacío. Se obtienen 13.5 mg (71%).

Anal. Calculado para $C_{36}H_{33}Cl_2F_9IrNPSb$: C, 40.54; H, 3.12; N, 1.31. Encontrados: C, 41.02; H, 2.94; N, 1.36.

^1H RMN (400.14 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 7.66-7.04 (m, 15H, PPh_3), 2.22 (s ancho, 3H, MeCN), 1.55 (d, $J_{\text{H-P}} = 2.20$ Hz, 15H, Cp^*).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CDCl_3 , 298K): δ -80.34 (d, $^4J_{\text{F-P}} = 9.9$ Hz, 1 F_o), -91.18 (s, 1 F_o), -117.06 (s, 1 F_p).

^{31}P RMN (161.99MHz, CDCl_3 , 298K): δ 3.83 (d, $^4J_{\text{P-F}} = 9.9$ Hz, 1P).

[Cp*RhRf(NCMe)(PPh₃)](SbF₆) (16b). Sobre una disolución de **13b** (15 mg, 0.0198 mmol) en CH_2Cl_2 seco (3 mL) se añade trifenilfosfina (13.1 mg, 0.049 mmol). Se observa un cambio de color de amarillo a verde. Se añade hexano y se concentra al rotavapor hasta la aparición un sólido amarillo verdoso que se filtra, se lava con hexano (3 \times 5 mL) y se seca a vacío, pesando 9.5 mg (50%).

Anal. Calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{F}_9\text{NPRhSb}$: C, 44.25; H, 3.40; N, 1.43. Encontrados: C, 44.12; H, 3.29; N, 1.36.

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 7.50-7.03 (m, 15H, PPh_3), 1.91 (s, 3H, MeCN), 1.52 (d, $J_{\text{H-P}} = 3.4$ Hz, 15H, Cp^*).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -80.19 (d, $^4J_{\text{F-P}} = 16.2$ Hz, 1 F_o), -88.83 (s, 1 F_o), -117.58 (s, 1 F_p).

^{31}P RMN (161.99MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 35.52 (dd, $^1J_{\text{P-Rh}} = 134.9$ Hz, $J_{\text{P-F}} = 16.2$ Hz, 1P).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **16b** en CH_2Cl_2 (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*IrRf(CO)(NCMe)](SbF₆) (17a). En un schlenk de 10 mL se disuelven bajo atmósfera de monóxido de carbono 10 mg de **13a** (11.8 μmol) en CH_2Cl_2 seco (3 mL) y el sistema se mantiene con agitación a 0°C. Se sigue la reacción por IR. Cuando la reacción haya terminado, se añade hexano y se concentra al rotavapor hasta la aparición un sólido blanco que pesa 2.3 mg (23%).

^1H RMN (400.14 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ 2.69 (s, 3H, MeCN), 2.00 (s, 15H, Cp^*).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 298K): δ -88.60 (s ancho, 2 F_o), -114.77 (s, 1 F_p).

^{19}F RMN (376.47 MHz, CD_2Cl_2 , 204K): δ -88.65 (s, 1 F_o), -95.26 (s, 1 F_o), -118.63 (s, 1 F_p).

IR: $\nu_{\text{CO}} = 2078$ cm^{-1} (mf).

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **17a** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*RhRf(CO)(NCMe)](SbF₆) (17b). En un schlenk de 10 mL se disuelven bajo atmósfera de monóxido de carbono 10 mg de **13b** (0.0118 mmol) en 5 mL de CH₂Cl₂ seco y el sistema se mantiene con agitación. El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante RMN. Tras comprobar que únicamente se ha coordinado un grupo carbonilo, se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de cristales que se filtran, se lavan con hexano (3 × 5 mL) y se secan a vacío, obteniéndose un sólido amarillo que pesa 3.1 mg (32%).

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 2.45 (s, 3H, MeCN), 1.90 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -87.41 (s ancho, 2 F_o), -114.78 (s, 1F_p).

IR: ν_{CO} = 2104 cm⁻¹ (mf)

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **17b** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*RhRf(CO)₂](SbF₆) (18b). En un schlenk de 10 mL se disuelven bajo atmósfera de CO 10 mg de **13b** (0.0118 mmol) en 5 mL de CH₂Cl₂ seco y el sistema se mantiene con agitación a 0°C, observándose un cambio en el color de amarillo intenso a una disolución prácticamente incolora. Tras comprobar por IR en disolución la presencia de dos bandas de tensión de CO, y por RMN de ¹⁹F que únicamente se observan las señales correspondientes al complejo con dos grupos carbonilo coordinados, se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición de cristales que se filtran, se lavan con hexano (3 × 5 mL) y se secan a vacío, obteniéndose un sólido blanco amarillento que pesa 4.8 mg (49%).

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 2.12 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -83.52 (s, 2 F_o), -111.67 (s, 1F_p).

IR: ν_{CO} = 2142 cm⁻¹ (mf)

2113 cm⁻¹ (mf)

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **18b** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*IrRf(CNXylyl)₂](SbF₆) (19a). Sobre una disolución de **13a** (15 mg, 0.017 mmol) en CH₂Cl₂ seco (3 mL) se añade (CH₃)₂C₆H₃NC (5.12 mg, 0.0195 mmol). La disolución se aclara pasando de amarillo claro a una disolución prácticamente incolora. Se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición cristales, que se lavan con hexano para eliminar el exceso de isocianuro.

Anal. Calculado para C₃₄H₃₃Cl₂F₉IrN₂Sb: C, 39.82; H, 3.24; N, 2.73. Encontrados: C, 39.73; H, 3.14; N, 2.74.

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 7.32-7.18 (m, 6H, CNC₆H₃(CH₃)₂), 2.36 (s, 12H, CNC₆H₃(CH₃)₂), 2.15 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -84.59 (s, 2 F_o), -115.30 (s, 1F_p).

IR: ν_{CN} = 2195 cm⁻¹ (mf)

2171 cm⁻¹ (mf)

Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por difusión lenta de hexano sobre una disolución de **19a** en CH₂Cl₂ (ver Anexo de Datos Cristalográficos al final de la memoria).

[Cp*RhRf(CNXylyl)₂](SbF₆) (19b). Sobre una disolución de **13b** (15 mg, 0.0195 mmol) en CH₂Cl₂ seco (3 mL) y se añade (CH₃)₂C₆H₃NC (5.63 mg, 0.0429 mmol). La disolución se aclara pasando de amarillo a una disolución prácticamente incolora. Se añade hexano y se concentra a vacío hasta la aparición cristales, que se lavan con hexano para eliminar el exceso de isocianuro. El sólido amarillo claro se aísla y se seca a vacío obteniéndose 9.16 mg (50%).

Anal. Calculado para C₃₄H₃₃Cl₂F₉N₂RhSb: C, 43.62; H, 3.55; N, 2.99. Encontrados: C, 43.62; H, 3.32; N, 3.01.

¹H RMN (400.14 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ 7.34-7.19 (m, 6H, CNC₆H₃(CH₃)₂), 2.37 (s, 12H, CNC₆H₃(CH₃)₂), 2.05 (s, 15H, Cp*).

¹⁹F RMN (376.47 MHz, CD₂Cl₂, 298K): δ -82.96 (d, ³J_{F-Rh} = 4.1 Hz, 2 F_o), -115.27 (s, 1F_p).

IR: ν_{CN} = 2178 cm⁻¹

2197 cm⁻¹

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ (a) Kang, J. W.; Moseley, K.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977. (b) Maitlis, P. M. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 301–307.
- ² (a) Kang, J. W.; Mosley, K.; Maitlis, P. M. *Chem. Commun.* **1968**, *21*, 1304–1305. (b) Kang, J. W.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3259–3261.
- ³ White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M.; Heinekey, D. M. *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228–234.
- ⁴ Tönnemann, J.; Risse, J.; Grote, Z.; Scopelliti, R.; Severin, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4558–4562.
- ⁵ Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; García-Melchor, M.; Espinet, P. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 984–987.
- ⁶ (a) Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Smith, J. M.; Zhang, D.; Incarvito, C. D.; Lam, K.-C.; Liable-Sands, L. M.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L. *Dalton Trans.* **2001**, 2270–2278. (b) Brasse, M.; Cámpora, J.; Ellman, J. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6427–6430.
- ⁷ Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; García-Melchor, M.; Espinet, P. *Organometallics*, publicación aceptada.
- ⁸ Sun, K.K.; Miller, W.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6985.
- ⁹ Kuprat, M.; Lehmann, M.; Schulz, A.; Villinger, A. *Organometallics*, **2010**, *29*, 1421.
- ¹⁰ Peñas de Frutos, M. TFM, septiembre 2015.
- ¹¹ Como ya se ha comentado en la introducción, $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$ y $(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{RhPf}]_2$ pudieron ser separados aprovechando su baja solubilidad en acetona y caracterizados por RMN de protón y flúor, y difracción de Rayos X siendo el isómero *syn* el encontrado en estado sólido. Dicho isómero se encuentra en disolución en equilibrio con el correspondiente isómero *anti*: ref. 5.
- ¹² (a) Oro, L.A.; Carmona, D.; Lamata, M.P.; Apreda, C.; Foces-Foces, C.; Cano, F.H.; Maitlis, P.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1823. (b) Fish, R.H.; Kim, H.-S.; Babin, J. E.; Adams, D. *Organometallics* **1988**, *7*, 2250.
- ¹³ Este desapantallamiento en la señal de los F_{orto} en los derivados de 18e frente a los de 16e es general para todos los ligandos tanto en rodio como en iridio.
- ¹⁴ (a) Blaya, M.; Bautista, D.; Gil-Rubio, J.; Vicente, J. *Organometallics* **2017**, *36*, 1245–1258. (b) Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Smith, J. M.; Zhang, D.; Incarvito, C. D.; Lam, K.-C.; Liable-Sands, L. M.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2270–2278.
- ¹⁵ Cotton, F. A.; Zingales, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 351.
- ¹⁶ Los datos de los espectros registrados a temperatura ambiente así como a 200 K se recogen en la parte experimental.
- ¹⁷ (a) Ogo, S.; Makihara, N.; Yoshihito Watanabe, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 5470–5474. (b) Eisen, M. S.; Haskel, A.; Chen, H.; Olmstead, M. M.; Smith, D. P.; Maestre, M. F.; Fish, R. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 2806–2812.
- ¹⁸ Walsh, A.P.; Brennessel, W.W.; Jones, W.D. *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, *407*, 131–138.
- ¹⁹ Zhang, C.; Ozawa, Y.; Hayashi, Y.; Isobe, K. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1989**, *373*, C21–C25.
- ²⁰ (a) Hanasaka, F.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *Organometallics* **2004**, *23*, 1490–1492. (b) Hanasaka, F.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. *Organometallics* **2005**, *24*, 3422–3433.

- ²¹ Tanto en la estructura de **13a** como en el resto de las estructuras de complejos catiónicos caracterizadas por difracción de rayos X en este trabajo se ha omitido el anión SbF_6^- .
- ²² El complejo **14a** cristaliza con una molécula de CH_2Cl_2 , que se ha omitido para clarificar la figura.
- ²³ Nakai, H.; Jeong, K.; Matsumoto, T.; Ogo, S. *Organometallics*. **2014**, *33*, 4349–4352.
- ²⁴ (a) Hughes, R. P.; Laritchev, R. B.; Williamson, A.; Incarvito, C. D.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, *21*, 4873–4885. (b) Jones, W. D.; Partridge, M. G.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 264–266.
- ²⁵ Einstein F.W.B.; Glavina, P.G.; Pomeroy, R.K.; Rushman, P.; Willis, A. C. J. *Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 255.
- ²⁶ Sakamoto, M.; Ohki, Y.; Tatsumi, K. *Organometallics* **2010**, *29*, 1761
- ²⁷ $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrCl}]_2$: Churchill, M. R.; Julis, S. A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1488; $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{CNXilil})]$: Walsh, A. P.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *407*, 131–138; $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{CO})]$: Hammons, C.; Wang, X.; Nesterov, V.; Richmond, M. G. *J Chem Crystallogr* **2010**, *40*, 453–460; $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{AsPh}_3)]$: Chalmers, B. A.; Buhl, M.; Nejman, P.S.; Slawin, A.M.Z.; Derek Woollins, J.; Kilian, P. *J.Organomet.Chem.* **2015**, *799-800*, 70; $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2(\text{PPh}_3)]$: Le Bras, J.; Amouri, H.; Vaissermann, J. *J.Organomet.Chem.* **1997**, *548*, 305.
- ²⁸ Hartley F. R. *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2*, 163–179.
- ²⁹ Lichtenberger, D. L.; Blevins II, C. H.; Ortega, R. B. *Organometallics* **1984**, *3*, 1614
- ³⁰ Perrin, D. D.; Armarego, W. F. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed.; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1988.

LISTADO DE FIGURAS Y ESQUEMAS

Tanto las figuras, como los esquemas y tablas se encuentran insertadas a lo largo de todo el documento convenientemente etiquetadas con una numeración correlativa.

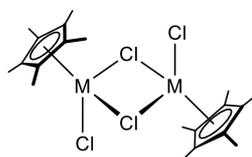
Figuras **1-27**

Esquemas **1-9**

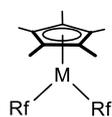
Tablas **1-2**

ANEXO

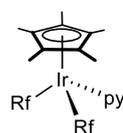
Listado de compuestos



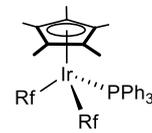
M = Ir, **1a**
M = Rh, **1b**



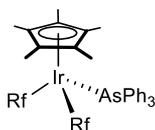
M = Ir, **2a**
M = Rh, **2b**



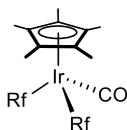
3a



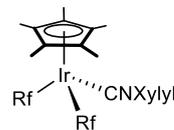
4a



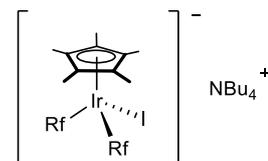
5a



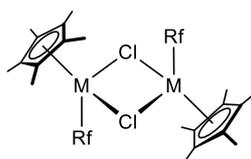
6a



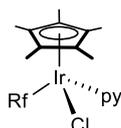
7a



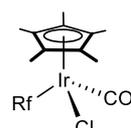
8a



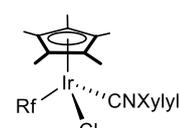
M = Ir, **9a**
M = Rh, **9b**



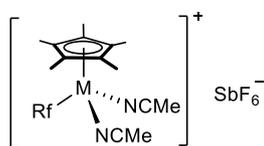
10a



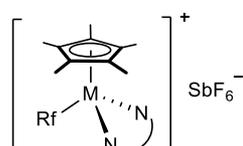
11a



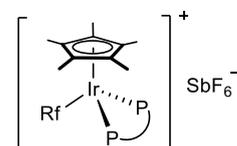
12a



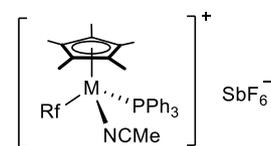
M = Ir, **13a**
M = Rh, **13b**



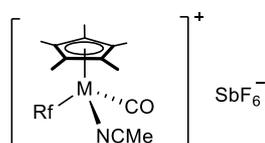
M = Ir, **14a**
M = Rh, **14b**



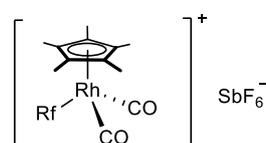
15a



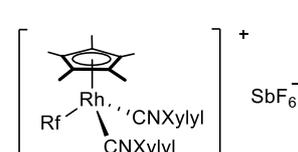
M = Ir, **16a**
M = Rh, **16b**



M = Ir, **17a**
M = Rh, **17b**

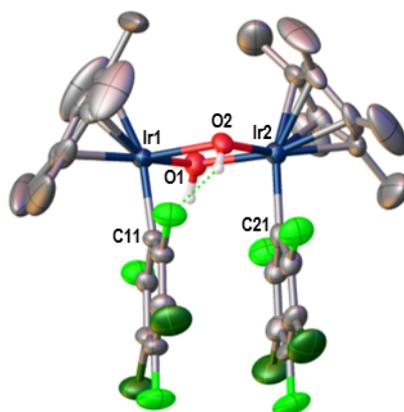


18b



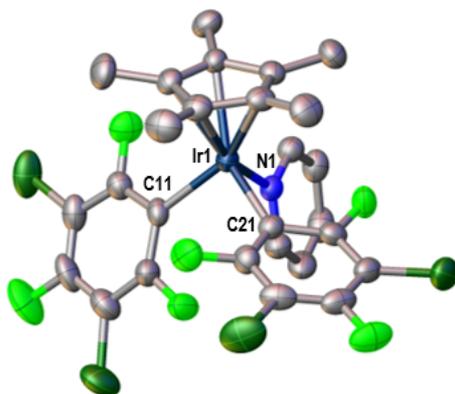
M = Ir, **19a**
M = Rh, **19b**

Datos cristalográficos



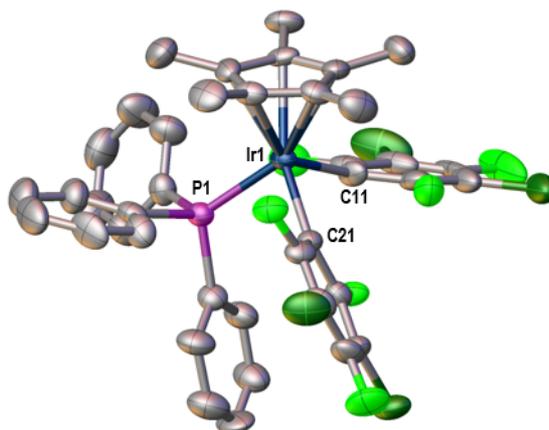
Estructura de $\text{syn}-(\mu\text{-OH})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: Ir(1)–C(11)= 2.062(7); Ir(1)–O(1) = 2.124(4); Ir(1)–O(2) = 2.124(5); Ir(2)–C(21)= 2.048(7); Ir(2)–O(1) = 2.125(5); Ir(2)–O(2) = 2.103(4) O(1)–Ir(1) –O(2) = 73.53(17); C(11)–Ir(1) –O(2) = 87.8(2); C(11)–Ir(1) –O(1) = 92.8(2); O(1)–Ir(2) –O(2) = 73.94(17); C(21)–Ir(2) –O(2) = 92.9(2); C(21)–Ir(2) –O(1) = 87.7(2).

Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{F}_6\text{Cl}_4\text{Ir}_2$	μ/mm^3	8.087
Formula weight	1088.77	F(000)	1032.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm³	$0.198 \times 0.121 \times 0.049$
Crystal system	triclinic	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	P-1	2θ range for data collection/$^\circ$	6.718 to 59.022
a/Å	11.1632(6)	Index ranges	$-14 \leq h \leq 15, -14 \leq k \leq 13, -20 \leq l \leq 22$
b/Å	11.3272(6)	Reflections collected	12028
c/Å	16.1158(9)	Independent reflections	7877 [Rint = 0.0419, Rsigma = 0.0975]
α/$^\circ$	89.734(4)	Data/restraints/parameters	7877/2/433
β/$^\circ$	70.249(5)	Goodness-of-fit on F²	0.922
γ/$^\circ$	65.490(5)	Final R indexes [I>\geq2σ(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0597
Volume/Å³	1723.10(18)	Final R indexes [all data]	R1 = 0.0857, wR2 = 0.0678
Z	2	Largest diff. peak/hole / eÅ⁻³	1.14/-1.34
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	2.098		



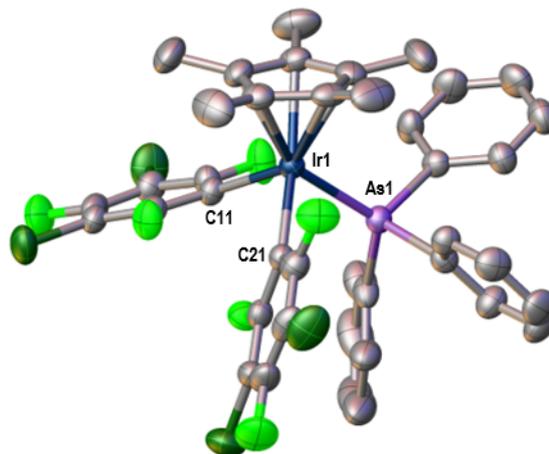
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{py})](\mathbf{3a})$. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.122(4); Ir(1)–C(21) = 2.079(4); Ir(1)–N(1) = 2.145(3); N(1)–Ir(1)–C(11) = 80.51(14); N(1)–Ir(1)–C(21) = 89.25(15); C(11)–Ir(1)–C(21) = 97.86(17).

Empirical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NF}_6\text{Cl}_4\text{Ir}$	$\mu/\text{mm}^{\text{m}1}$	5.346
Formula weight	806.44	F(000)	1552.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.269 \times 0.087 \times 0.054$
Crystal system	monoclinic	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$\text{P}2_1/\text{n}$	2θ range for data collection/$^\circ$	4.75 to 59.79
a/\AA	8.9055(2)	Index ranges	$-12 \leq h \leq 8, -29 \leq k \leq 27, -18 \leq l \leq 20$
b/\AA	21.4341(5)	Reflections collected	13774
c/\AA	14.5003(4)	Independent reflections	6536 [$R_{\text{int}} = 0.0338$, $R_{\text{sigma}} = 0.0599$]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	6536/0/357
$\beta/^\circ$	99.683(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.027
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0400, wR_2 = 0.0538$
Volume/\AA^3	2728.41(12)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0662, wR_2 = 0.0611$
Z	4	Largest diff. peak/hole / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.94/-0.75
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.963		



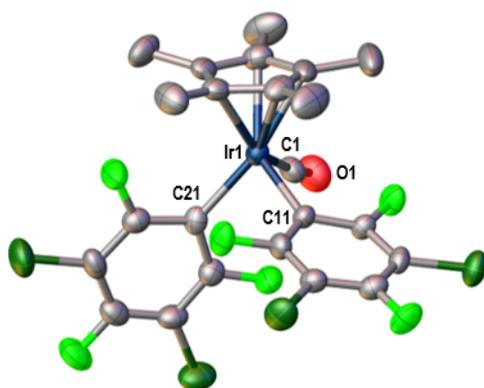
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{PPh}_3)]$ (**4a**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.093(12); Ir(1)–C(21) = 2.100(12); Ir(1)–P(1) = 2.322(3); P(1)–Ir(1) – C(11) = 101.9(4); P(1)–Ir(1) – C(21) = 87.0(3); C(11)–Ir(1) – C(21) = 89.7(5)

Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{PCl}_4\text{Ir}$	μ/mm^{-1}	3.431
Formula weight	989.61	F(000)	1936.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.531 \times 0.369 \times 0.223$
Crystal system	monoclinic	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$\text{P}2_1/\text{c}$	2θ range for data collection/$^\circ$	6.758 to 59.318
a/\AA	13.4721(5)	Index ranges	$-16 \leq h \leq 9, -19 \leq k \leq 19, -27 \leq l \leq 30$
b/\AA	14.2976(5)	Reflections collected	18616
c/\AA	22.4438(10)	Independent reflections	10058 [$R_{\text{int}} = 0.0405, R_{\text{sigma}} = 0.0843$]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	10058/0/474
$\beta/^\circ$	93.563(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.134
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0815, wR_2 = 0.2072$
Volume/\AA^3	4314.7 (3)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1303, wR_2 = 0.2366$
Z	4	Largest diff. peak/hole / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	3.99/-3.37
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.523		



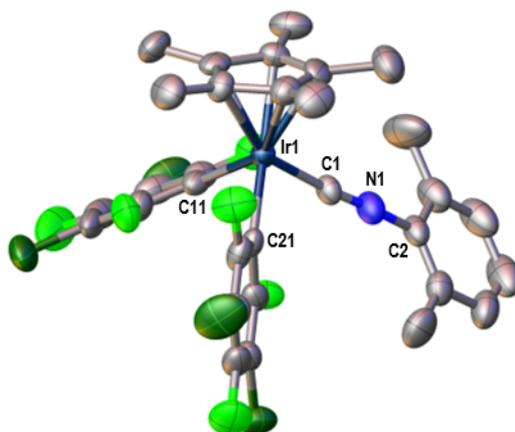
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2\text{AsPh}_3]$ (**5a**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2,088 (3); Ir(1)–C(21) = 2.130 (3); Ir(1)–As(1) = 2.4505 (3); C(11)–Ir(1)–C(21) = 88,27 (12); C(11)–Ir(1)–As(1) = 98,91 (9); C(21)–Ir(1)–As(1) = 85,68 (8).

Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{AsCl}_4\text{F}_6\text{Ir}$	μ/mm^2	4.824
Formula weight	1033.56	F(000)	2008.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.2308 \times 0.0727 \times 0.026$
Crystal system	monoclínico	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$\text{P2}_1/\text{n}$	2θ range for data collection/$^\circ$	4.176 a 59.578
a/\AA	9.38910 (10)	Index ranges	$-12 \leq h \leq 10, -28 \leq k \leq 20, -26 \leq l \leq 24$
b/\AA	20.2939 (3)	Reflections collected	21609
c/\AA	19.5644 (3)	Independent reflections	8946 [$R_{\text{int}} = 0.0338, R_{\text{sigma}} = 0.0492$]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	8946/0/474
$\beta/^\circ$	94.4780 (10)	Goodness-of-fit on F^2	1.005
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0318, wR_2 = 0.0502$
Volume/\AA^3	3716,45 (9)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0520, wR_2 = 0.0553$
Z	4	Largest diff. peak/hole / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0,75 / -0,57
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.847		-0.031 (6)



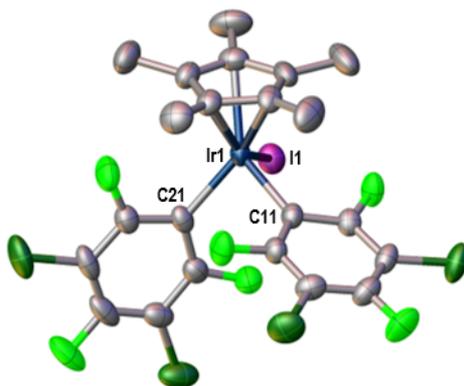
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}_2(\text{CO})]$ (**6a**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.091(7); Ir(1)–C(21) = 2.103(6); Ir(1)–C(1) = 1.869(7); C(1)–O(1) = 1.137(7); C11(1)–Ir(1) –C(21) = 86.0(2); C(11)–Ir(1) –C(1) = 96.6(3); C(21)–Ir(1) –C(1) = 87.6(2); Ir(1)–C(1) –O(1) = 172.7(6).

Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{OF}_6\text{Cl}_4\text{Ir}$	$\mu/\text{mm}^{\text{a}1}$	5.983
Formula weight	755.35	F(000)	720.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.266 \times 0.121 \times 0.044$
Crystal system	triclinic	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	P-1	2θ range for data collection/$^\circ$	6.73 to 59.362
a/\AA	8.7102(4)	Index ranges	$-12 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -18 \leq l \leq 25$
b/\AA	8.8104(3)	Reflections collected	9365
c/\AA	18.4871(8)	Independent reflections	5671 [$R_{\text{int}} = 0.0467$, $R_{\text{sigma}} = 0.0883$]
$\alpha/^\circ$	93.540(4)	Data/restraints/parameters	5671/0/321
$\beta/^\circ$	97.104(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.034
$\gamma/^\circ$	119.122(4)	Final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0491, wR_2 = 0.0772$
Volume/\AA^3	1217.62(10)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0657, wR_2 = 0.0857$
Z	2	Largest diff. peak/hole / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.44/-1.10
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.060		



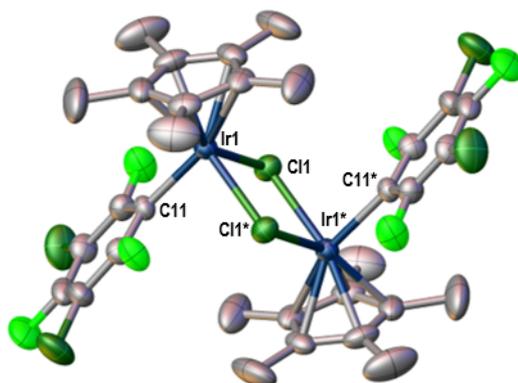
Estructura de [Cp*IrRf₂CNXylyl] (**7a**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2,078 (8); Ir(1)–C(21) = 1.152 (10); Ir(1)–C(1) = 1.912 (8); C(1)–N(1) = 2,376 (3); N(1)–C(2) = 1.402 (11); C(11)–Ir(1)–C(21) = 85.8 (3); C(11)–Ir(1)–C(1) = 93.0 (4); C(21)–Ir(1)–C(1) = 86,7 (3); Ir(1)–C(1)–N(1) = 175,4 (8); C(1)–N(1)–C(2) = 172.3 (10).

Empirical formula	C ₃₁ H ₂₄ NF ₆ Cl ₄ Ir	μ/mm²	4.620
Formula weight	858.51	F(000)	1664.0
Temperature/K	297	Crystal size/mm³	0.256 × 0.189 × 0.15
Crystal system	ortorrómbico	Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	2θ range for data collection/°	4.098 a 59.622
a/Å	13.96188 (18)	Index ranges	-19 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 16
b/Å	14.15573 (19)	Reflections collected	12354
c/Å	15.9960 (2)	Independent reflections	7016 [R _{int} = 0.0386, R _{sigma} = 0.0643]
α/°	90	Data/restraints/parameters	7016/0/395
β/°	90	Goodness-of-fit on F²	1.041
γ/°	90	Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.0766
Volume/Å³	3161,46 (8)	Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0511, wR ₂ = 0.0845
Z	4	Largest diff. peak/hole / eÅ⁻³	1.46 / -0.78
ρ_{calc}/cm³	1.804		-0.031 (6)



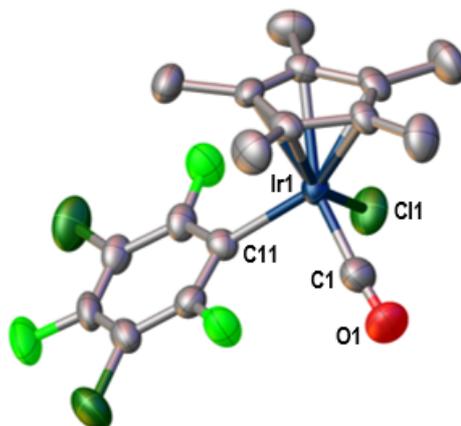
Estructura de (NBu₄)[Cp*IrRf₂I] (**8a**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.064(4); Ir(1)–C(21) = 2.097(4); Ir(1)–I(1) = 2.7585(3) C11(1)–Ir(1) – C(21) = 85.14(15); C(11)–Ir(1) –I(1) = 99.77(10);C(21)–Ir(1) –I(1) = 89.08(11).

Empirical formula	C ₃₈ H ₅₁ NF ₆ Cl ₄ Ir	μ/mm^{-1}	4.177
Formula weight	1096.69	F(000)	2152
Temperature/K	294	Crystal size/mm³	0.465 × 0.221 × 0.154
Crystal system	monoclinic	Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
Space group	P2 ₁ /c	2θ range for data collection/°	6.568 to 59.576
a/Å	9.3690(4)	Index ranges	-9 ≤ h ≤ 12, -36 ≤ k ≤ 34, -20 ≤ l ≤ 22
b/Å	26.5738(9)	Reflections collected	41121
c/Å	17.2334(6)	Independent reflections	10557 [R _{int} = 0.0418, R _{sigma} = 0.0448]
α/°	90	Data/restraints/parameters	10557/0/469
β/°	98.308(3)	Goodness-of-fit on F²	1.062
γ/°	90	Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0357, wR ₂ = 0.0574
Volume/Å³	4245.6(3)	Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0605, wR ₂ = 0.0664
Z	4	Largest diff. peak/hole / eÅ⁻³	1.23/-0.71
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.716		



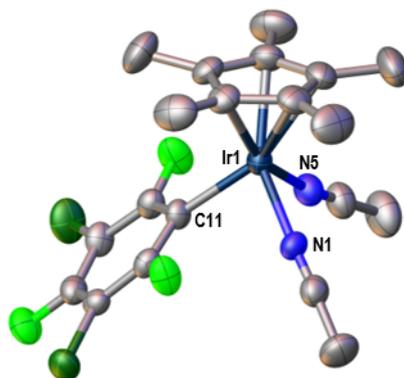
Estructura de $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{IrRf}]_2$ (**9a**). Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.077(5); Ir(1)–Cl(1) = 2.4357(13); Ir(1)–Cl(1*) = 2.4554(14); Cl(1)–Ir(1) –Cl(1*) = 80.10(5); C(11)–Ir(1) –Cl(1*) = 89.34(15); C(11)–Ir(1) –Cl(1) = 88.94(15).

Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{Cl}_6\text{Ir}_2$	μ/mm^{-1}	8.021
Formula weight	1125.66	F(000)	1064.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm³	$0.222 \times 0.077 \times 0.051$
Crystal system	monoclinic	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$P2_1/c$	2θ range for data collection/$^\circ$	6.84 to 58.958
a/Å	9.0466(6)	Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -20 \leq k \leq 21, -9 \leq l \leq 16$
b/Å	15.8422(7)	Reflections collected	8104
c/Å	12.3607(7)	Independent reflections	4185 [$R_{\text{int}} = 0.0325$, $R_{\text{sigma}} = 0.0602$]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	4185/0/213
$\beta/^\circ$	92.731(5)	Goodness-of-fit on F^2	1.089
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0375, wR_2 = 0.0553$
Volume/Å³	1769.50(17)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0626, wR_2 = 0.0650$
Z	2	Largest diff. peak/hole / eÅ⁻³	1.07/-1.13
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.113		



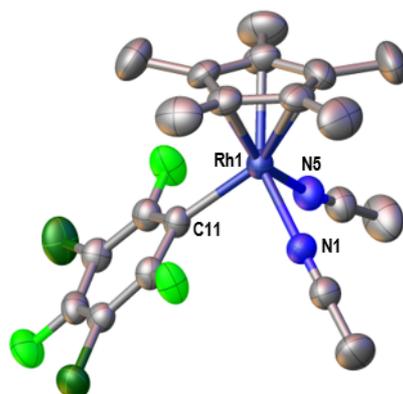
Estructura de [Cp*IrRfClCO] (**11a**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.3970 (16); Ir(1)–C(1) = 1.870 (7); Ir(1)–Cl(1) = 2,076 (5); C(1)–O(1) = 1.122 (7); C(11)–Ir(1)–C(1) = 91.3 (2); C(11)–Ir(1)–Cl(1) = 89,20 (16); C(1)–Ir(1)–Cl(1) = 89.8 (2); Ir(1)–C(1)–O(1) = 173.7 (6)

Empirical formula	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₃ F ₃ IrO	$\mu/\text{mm}^{\text{m}1}$	7.459
Formula weight	590.84	F(000)	1120.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm³	0.238 × 0.142 × 0.058
Crystal system	monoclínico	Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
Space group	P2 ₁ /c	2θ range for data collection/°	6.72 a 59.312
a/Å	17.6074 (6)	Index ranges	-24 ≤ h ≤ 22, -17 ≤ k ≤ 17, -7 ≤ l ≤ 11
b/Å	12.9292 (5)	Reflections collected	9641
c/Å	8.4356 (3)	Independent reflections	4536 [R _{int} = 0.0322, R _{sigma} = 0.0541]
α/°	90	Data/restraints/parameters	4536/0/231
β/°	97.241 (4)	Goodness-of-fit on F²	1.076
γ/°	90	Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0375, wR ₂ = 0.0611
Volume/Å³	1905.05 (12)	Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0614, wR ₂ = 0.0716
Z	4	Largest diff. peak/hole / eÅ⁻³	0,71 / -0,87
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.060		



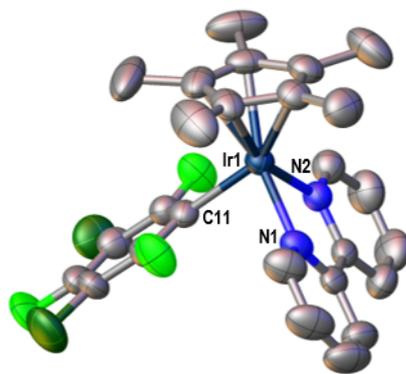
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{NCMe})_2](\text{SbF}_6)$ (**13a**). Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados: Ir(1)–C(11) = 2.098(5); Ir(1)–N(1) = 2.042(4); Ir(1)–N(5) = 2.074(5); N(1)–Ir(1)–N(5) = 85.12(19); N(1)–Ir(1)–C(11) = 87.22(18); N(5)–Ir(1)–C(11) = 88.16(18).

Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{F}_9\text{Cl}_2\text{SbIr}$	$\mu/\text{mm}^{\text{a}1}$	6.332
Formula weight	845.24	F(000)	1592.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.297 \times 0.245 \times 0.097$
Crystal system	monoclinic	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$P2_1/c$	2θ range for data collection/°	6.714 to 59.246
a/Å	15.7350(5)	Index ranges	$-15 \leq h \leq 21, -13 \leq k \leq 11, -20 \leq l \leq 24$
b/Å	9.8060(4)	Reflections collected	13298
c/Å	17.4325(7)	Independent reflections	6264 [Rint = 0.0304, Rsigma = 0.0476]
α/°	90	Data/restraints/parameters	6264/0/323
β/°	100.818(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.043
γ/°	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0720
Volume/Å³	2641.99(18)	Final R indexes [all data]	R1 = 0.0534, wR2 = 0.0816
Z	4	Largest diff. peak/hole / eÅ⁻³	0.61/-1.25
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.125		



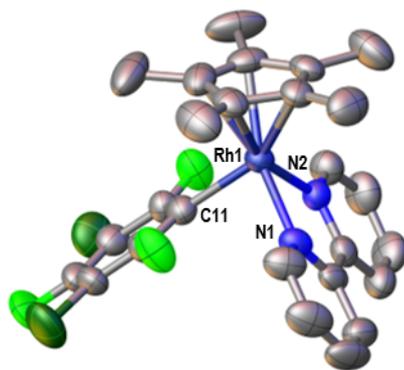
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})_2](\text{SbF}_6)$ (**13b**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados): Rh(1)–C(11) = 2.094(4); Rh(1)–N(1) = 2.075(4); Rh(1)–N(5) = 2.102(4); N(1)–Rh(1)–N(5) = 86.32(16); N(1)–Rh(1)–C(11) = 88.64(16); C(11)–Rh(1)–N(5) = 89.55(16).

Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{F}_9\text{N}_2\text{RhSb}$	$\mu/\text{mm}^{\text{a}1}$	1.924
Formula weight	755.95	F(000)	1464.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.209 \times 0.174 \times 0.086$
Crystal system	monoclinic	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$P2_1/c$	2θ range for data collection/$^\circ$	6.708 to 58.886
a/\AA	15.7298(5)	Index ranges	$-17 \leq h \leq 21, -9 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 16$
b/\AA	9.8030(3)	Reflections collected	13964
c/\AA	17.4165(5)	Independent reflections	6295 [$R_{\text{int}} = 0.0391, R_{\text{sigma}} = 0.0574$]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	6295/0/323
$\beta/^\circ$	100.297(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.077
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0470, wR_2 = 0.0972$
Volume/\AA^3	2642.36(14)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0804, wR_2 = 0.1207$
Z	4	Largest diff. peak/hole / $e\text{\AA}^{-3}$	0.60/-0.93
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.900		



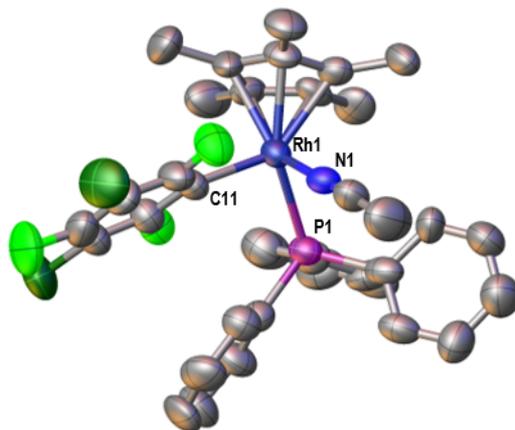
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(2,2'\text{bipy})](\text{SbF}_6)$ (**14a**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Ir}(1)\text{--C}(11) = 2.097(5)$; $\text{Ir}(1)\text{--N}(1) = 2.104(5)$; $\text{Ir}(1)\text{--N}(2) = 2.094(4)$; $\text{C}(11)\text{--Ir}(1)\text{--N}(1) = 88.5(2)$; $\text{C}(11)\text{--Ir}(1)\text{--N}(2) = 88.61(19)$; $\text{N}(1)\text{--Ir}(1)\text{--N}(2) = 76.23(18)$.

Empirical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{F}_9\text{IrN}_2\text{Sb}$	μ/mm^3	5.258
Formula weight	1004.24	F(000)	3824
Temperature/K	294	Crystal size/mm³	$0.319 \times 0.196 \times 0.179$
Crystal system	monoclinic	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	I2/a	2θ range for data collection/$^\circ$	6.638 to 59.58
a/\AA	19.4703(5)	Index ranges	$-25 \leq h \leq 26$, $-19 \leq k \leq 13$, $-23 \leq l \leq 33$
b/\AA	14.4071(4)	Reflections collected	18582
c/\AA	24.1364(7)	Independent reflections	7899 [$R_{\text{int}} = 0.0264$, $R_{\text{sigma}} = 0.0387$]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	7899/0/402
$\beta/^\circ$	103.550(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.022
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0997$
Volume/\AA^3	6582.1(3)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0566$, $wR_2 = 0.1104$
Z	8	Largest diff. peak/hole / $e\text{\AA}^{-3}$	0.93/-1.13
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	2.027		



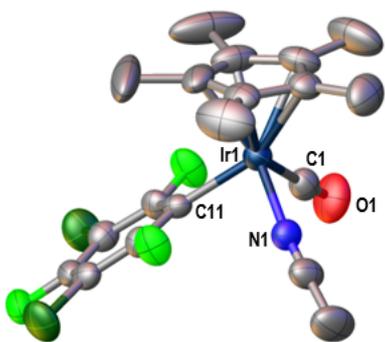
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(2,2'\text{bipy})](\text{SbF}_6)$ (**14b**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Rh}(1)\text{--C}(11) = 2.106(6)$; $\text{Rh}(1)\text{--N}(1) = 2.103(5)$; $\text{Rh}(1)\text{--N}(2) = 2.102(5)$; $\text{C}(11)\text{--Rh}(1)\text{--N}(1) = 89.3(2)$; $\text{C}(11)\text{--Rh}(1)\text{--N}(2) = 89.3(2)$; $\text{N}(1)\text{--Rh}(1)\text{--N}(2) = 76.8(2)$.

Empirical formula	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{F}_9\text{N}_2\text{RhSb}$	$\mu/\text{mm}^{\text{a}1}$	1.726
Formula weight	914.95	F(000)	3568.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.354 \times 0.079 \times 0.052$
Crystal system	monoclínico	Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$I2/a$	2θ range for data collection/$^\circ$	6.646 a 59.568
a/\AA	19.4815 (9)	Index ranges	$-26 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 19, -19 \leq l \leq 33$
b/\AA	14.4010 (6)	Reflections collected	14538
c/\AA	24.0705 (11)	Independent reflections	7710 [R int = 0.0363, R sigma = 0.0634]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	7710/0/402
$\beta/^\circ$	103.739 (5)	Goodness-of-fit on F^2	1.045
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R 1 = 0.0611, wR 2 = 0.1466
Volume/\AA^3	6559.8 (5)	Final R indexes [all data]	R 1 = 0.1011, wR 2 = 0.1773
Z	8	Largest diff. peak/hole / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.20 / -0.69
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.853		



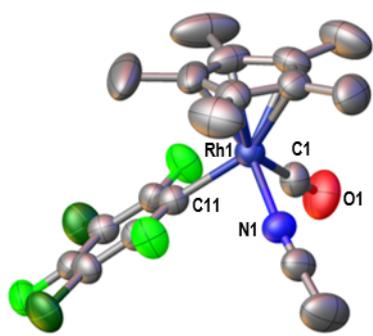
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRfNCMePPh}_3](\text{SbF}_6)$ (**16b**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Rh}(1)\text{--C}(11) = 2,085$ (11); $\text{Rh}(1)\text{--N}(1) = 2,078$ (12); $\text{Rh}(1)\text{--P}(1) = 2,376$ (3); $\text{C}(11)\text{--Rh}(1)\text{--N}(1) = 89.5$ (2); $\text{C}(11)\text{--Rh}(1)\text{--P}(1) = 94.8$ (4); $\text{N}(1)\text{--Rh}(1)\text{--P}(1) = 85,4$ (3).

Empirical formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{Cl}_4\text{F}_9\text{NPRhSb}$	$\mu/\text{mm}^{\text{a}1}$	1.247
Formula weight	1062.09	F(000)	4192.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.245 \times 0.173 \times 0.053$
Crystal system	monoclínico	Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$\text{P}2_1/c$	2θ range for data collection/$^\circ$	6.734 a 59.196
a/\AA	19.0275 (7)	Index ranges	$-23 \leq h \leq 26, -21 \leq k \leq 30, -30 \leq l \leq 18$
b/\AA	22.6475 (8)	Reflections collected	51176
c/\AA	22.0449 (11)	Independent reflections	22528 [$R_{\text{int}} = 0.1002$, $R_{\text{sigma}} = 0.2026$]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	22528/0/985
$\beta/^\circ$	98.073 (4)	Goodness-of-fit on F^2	0.998
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1042, wR_2 = 0.2787$
Volume/\AA^3	9405.6 (7)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.2695, wR_2 = 0.3768$
Z	8	Largest diff. peak/hole / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.55 / -0.70
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.500		



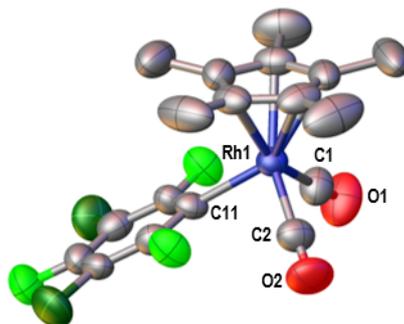
Estructura de [Cp*IrRf(NCMe)(CO)](SbF₆) (**17a**). Distancias (Å) y ángulos más destacados: (°): Ir(1)–C(11) = 2.095(6); Ir(1)–N(1) = 2.061(6); Ir(1)–C(1) = 1.914(8); C(1)–O(1) = 1.105(8) C(11)–Ir(1) –N(1) = 89.8(2); C(11)–Ir(1) –C(1) = 89.8(3); C(1)–Ir(1) –N(1) = 91.0 (3); Ir(1)–C(1) –O(1) = 177.5 (7).

Empirical formula	C ₁₉ H ₁₈ NOF ₉ Cl ₂ SbIr	μ/mm^a	6.497
Formula weight	832.19	F(000)	780.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm³	0.37 × 0.131 × 0.068
Crystal system	triclinic	Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
Space group	P-1	2θ range for data collection/°	6.598 to 58.962
a/Å	8.7114(5)	Index ranges	-8 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 19
b/Å	9.5910(5)	Reflections collected	10614
c/Å	15.6119(7)	Independent reflections	5978 [R _{int} = 0.0342, R _{sigma} = 0.0668]
α/°	87.753(4)	Data/restraints/parameters	5978/0/313
β/°	82.174(4)	Goodness-of-fit on F²	1.054
γ/°	85.347(5)	Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.0724
Volume/Å³	1287.46(12)	Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0705, wR ₂ = 0.0868
Z	2	Largest diff. peak/hole / eÅ⁻³	1.02/-1.17
ρ_{calc}/cm³	2.147		



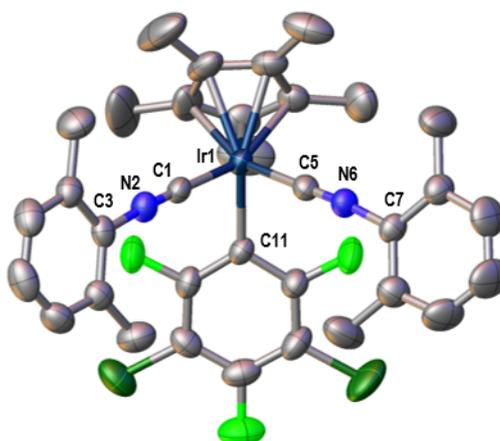
Estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRfNCMe}(\text{CO})](\text{SbF}_6)$ (**17b**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Rh}(1)\text{-C}(11) = 2,085$ (5); $\text{Rh}(1)\text{-C}(1) = 1,925$ (7); $\text{Rh}(1)\text{-N}(1) = 2,076$ (5); $\text{C}(1)\text{-O}(1) = 1,121$ (7); $\text{C}(11)\text{-Rh}(1)\text{-C}(1) = 89,5$ (2); $\text{C}(11)\text{-Rh}(1)\text{-N}(1) = 91,05$ (19); $\text{C}(1)\text{-Rh}(1)\text{-N}(1) = 91,2$ (2); $\text{Rh}(1)\text{-C}(1)\text{-O}(1) = 178,7$ (5).

Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NOF}_9\text{Cl}_2\text{RhSb}$	$\mu/\text{mm}^{\text{a}1}$	1.968
Formula weight	742.90	F(000)	716.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.202 \times 0.155 \times 0.078$
Crystal system	triclinico	Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Space group	P-1	2θ range for data collection/$^\circ$	6.6 a 59.582
a/\AA	8.7250 (4)	Index ranges	$-11 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -21 \leq l \leq 21$
b/\AA	9.6036 (4)	Reflections collected	11216
c/\AA	15.6179 (7)	Independent reflections	6078 [$R_{\text{int}} = 0.0317, R_{\text{sigma}} = 0.0623$]
$\alpha/^\circ$	87.671 (3)	Data/restraints/parameters	6078/0/313
$\beta/^\circ$	82.311 (4)	Goodness-of-fit on F^2	1.058
$\gamma/^\circ$	85.226 (4)	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0514, wR_2 = 0.0959$
Volume/\AA^3	1291,80 (10)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0949, wR_2 = 0.1233$
Z	2	Largest diff. peak/hole / $e\text{\AA}^{-3}$	0.59 / -0.74
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.910		



Estructura de $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{CO})_2](\text{SbF}_6)$ (**18b**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Rh}(1)\text{--C}(11) = 2.103(6)$; $\text{Rh}(1)\text{--C}(1) = 1.957(7)$; $\text{Rh}(1)\text{--C}(2) = 1.957(8)$; $\text{C}(1)\text{--O}(1) = 1.101(8)$; $\text{C}(2)\text{--O}(2) = 1.099(8)$; $\text{C}(11)\text{--Rh}(1)\text{--C}(1) = 90.6(2)$; $\text{C}(11)\text{--Rh}(1)\text{--C}(2) = 90.6(2)$; $\text{C}(1)\text{--Rh}(1)\text{--C}(2) = 93.9(3)$; $\text{Rh}(1)\text{--C}(1)\text{--O}(1) = 178.7(7)$; $\text{Rh}(1)\text{--C}(2)\text{--O}(2) = 178.2(7)$.

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{F}_9\text{Cl}_2\text{RhSb}$	μ/mm^3	2.115
Formula weight	729.86	F(000)	1400
Temperature/K	294	Crystal size/mm³	$0.145 \times 0.100 \times 0.077$
Crystal system	monoclinic	Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$P2_1/n$	2θ range for data collection/$^\circ$	6.644 to 59.402
a/\AA	9.1054(3)	Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -30 \leq k \leq 29, -15 \leq l \leq 16$
b/\AA	22.2472(7)	Reflections collected	21751
c/\AA	11.8732(4)	Independent reflections	5927 [$R_{\text{int}} = 0.0486$, $R_{\text{sigma}} = 0.0599$]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	5927/0/303
$\beta/^\circ$	92.101(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.029
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0536, wR_2 = 0.1099$
Volume/\AA^3	2403.53(14)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1090, wR_2 = 0.1346$
Z	4	Largest diff. peak/hole / $e\text{\AA}^{-3}$	1.06/-0.63
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	2.017		



Estructura de $[\text{Cp}^*\text{IrRf}(\text{CNXyly})_2](\text{SbF}_6)$ (**19a**). Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) más destacados: $\text{Ir}(1)\text{-C}(1) = 1.957(5)$; $\text{Ir}(1)\text{-C}(5) = 1.953(5)$; $\text{Ir}(1)\text{-C}(11) = 2.100(5)$; $\text{N}(2)\text{-C}(1) = 1.137(6)$; $\text{N}(2)\text{-C}(3) = 1.401(6)$; $\text{N}(6)\text{-C}(5) = 1.141(6)$; $\text{N}(6)\text{-C}(7) = 1.401(6)$; $\text{C}(1)\text{-Ir}(1)\text{-C}(11) = 88.21(19)$; $\text{C}(5)\text{-Ir}(1)\text{-C}(1) = 88.7(2)$; $\text{C}(5)\text{-Ir}(1)\text{-C}(11) = 88.29(19)$; $\text{C}(1)\text{-N}(2)\text{-C}(3) = 176.3(5)$; $\text{C}(5)\text{-N}(6)\text{-C}(7) = 173.1(5)$; $\text{N}(2)\text{-C}(1)\text{-Ir}(1) = 178.1(5)$; $\text{N}(6)\text{-C}(5)\text{-Ir}(1) = 178.4(5)$.

Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{F}_9\text{Cl}_2\text{SbIr}$	$\mu/\text{mm}^{\text{m}1}$	4.560
Formula weight	1025.47	F(000)	1976.0
Temperature/K	294	Crystal size/mm^3	$0.348 \times 0.109 \times 0.069$
Crystal system	monoclinic	Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Space group	$\text{P}2_1/\text{n}$	2θ range for data collection/$^\circ$	6.694 to 59.476
a/\AA	12.2493(5)	Index ranges	$-12 \leq h \leq 16$, $-20 \leq k \leq 22$, $-24 \leq l \leq 26$
b/\AA	15.9118(5)	Reflections collected	22603
c/\AA	19.2570(7)	Independent reflections	8888 [Rint = 0.0371, Rsigma = 0.0544]
$\alpha/^\circ$	90	Data/restraints/parameters	8888/0/451
$\beta/^\circ$	101.068(4)	Goodness-of-fit on F^2	1.040
$\gamma/^\circ$	90	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0392$, $wR_2 = 0.0755$
Volume/\AA^3	3683.5(2)	Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0689$, $wR_2 = 0.0899$
Z	4	Largest diff. peak/hole / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.01/-0.94
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.849		