



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Reacciones de transmetalación entre complejos organometálicos de Platino y de Cobre

Autor: Isabel Arranz de la Calle

Tutor Juan A. Casares González

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	12
MATERIALES Y MÉTODOS	13
Instrumentación	13
Métodos de trabajo.	13
Reactivos empleados.	14
Condiciones experimentales de los estudios de transmetalación entre compuestos organometálicos de Cu ^I y Pt ^{II}	20
Condiciones experimentales de los estudios cinéticos de transmetalación entre [Cu(C ₆ F ₃ Cl ₂)(tht)] ₄ y <i>cis</i> -[Pt(C ₆ F ₃ Cl ₂) ₂ (tht) ₂].	21
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
Cálculo de la constante del equilibrio de ruptura de tetrámero.	24
Estudios de transmetalación entre compuestos organometálicos de Cu ^I y Pt ^{II}	26
Estudio de la cinética de transmetalación entre [Cu(C ₆ F ₅) ₄] y <i>trans</i> -[Pt(C ₆ F ₃ Cl ₂) ₂ (tht) ₂].	33
Estudio de la cinética de transmetalación entre [Cu(C ₆ F ₃ Cl ₂)(tht)] ₄ y <i>cis</i> -[Pt(C ₆ F ₃ Cl ₂) ₂ (tht) ₂].	34
CONCLUSIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	48

RESUMEN

En este trabajo se aborda el estudio de una reacción de transmetalación entre complejos de cobre y de platino. Dicha reacción es análoga a reacciones de transmetalación que involucran a complejos de paladio y cobre, pero que son demasiado rápidas para ser estudiadas. Los complejos de platino son cinéticamente menos lábiles que los de paladio, lo que, en principio, posibilita el estudio de esta reacción.

Para realizar el estudio se han sintetizado distintos complejos organometálicos tales como $[\text{CuRL}]_4$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ -Pf-, $\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2$ -Rf- ; $\text{L} = \text{tht}$) y *cis/trans*- $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ ($\text{R} = \text{Pf}, \text{Rf}$; $\text{L} = \text{tht}, \text{PPh}_3$). A partir de estos derivados se han realizado estudios cualitativos sobre los productos resultantes de su interacción, se ha establecido que la reacción que se produce es una transmetalación y se han realizado estudios de la cinética de reacción entre estos dos tipos de complejos.

De los datos obtenidos a partir de estos ensayos se pueden extraer una serie de interesantes conclusiones, acerca de la estereoquímica del complejo de Pt, así como del ligando (tht) sobre las transmetalaciones, del efecto de los ligandos en la velocidad de reacción y del efecto inhibitor de los productos de reacción sobre el sistema inicial.

Estos resultados pueden ser un punto de partida para el desarrollo futuro de procesos de catálisis bimetálica basados en este sistema.

ABSTRACT

In this work we study the transmetalation reaction between copper and platinum complexes. This reaction is analogous to transmetalation reactions involving palladium and copper complexes, but they are too fast to be studied. Platinum complexes are kinetically less labile than palladium ones, which could make possible the study of this reaction.

To carry out the study, we have synthesized the following organometallic complexes: $[\text{CuRL}]_4$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ -Pf-, $\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2$ -Rf- ; $\text{L} = \text{tht}$) and *cis/trans*- $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ ($\text{R} = \text{Pf}, \text{Rf}$; $\text{L} = \text{tht}, \text{PPh}_3$). From these derivatives, we have carried out qualitative experiments about the products resulting from the interaction of the mentioned complexes, it has been established that the reaction produced is a transmetalation and it has been performed studies of the reaction kinetics between these two types of complexes.

From our findings, we are able to draw a series of interesting conclusions. Among them, it is worth mentioning the influence of Pt^{II} complex stereochemistry, the ligand (tht) upon transmetalation reactions, the ligand effect in the reaction rate and the inhibitory effect of the reaction products on the initial system.

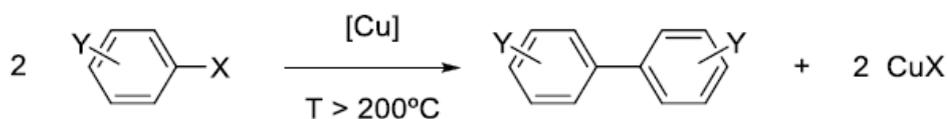
These results could be an important starting point for a future development of bimetallic catalysis processes that rely on this system.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se ha abordado el estudio de reacciones de transmetalación entre complejos organometálicos de cobre y de platino. El sistema elegido es semejante a otros que se están estudiando en GIR “Catálisis y Polímeros” usando complejos de paladio en lugar de platino, y que han sido usados en procesos de catálisis bimetálica. A continuación se resumen, por separado, las características más importantes de los complejos organometálicos de ambos metales, haciendo especial énfasis en aquellos compuestos que se emplean como reactivos o productos en este TFG, y se explica el significado de este estudio en el contexto de la catálisis bimetálica.

Compuestos organometálicos de cobre

Los complejos organometálicos de Cu han sido reactivos organometálicos muy importantes desde el descubrimiento de las reacciones de tipo Ullmann y la reacción de Glasser a finales del siglo XIX. La reacción de Ullmann consiste en la síntesis de biarilos mediante el homoacoplamiento de haluros de arilo utilizando polvo de cobre metálico. Se demostró que el Cu era particularmente efectivo en este tipo de condensaciones y se han utilizado mucho debido a su versatilidad y a la dificultad que existía, hasta la segunda mitad del siglo XX, para hacer acoplamientos de este tipo.¹ Más adelante se estudiaron las sales de Cu^{II} o Cu^I como catalizadores de esta reacción.

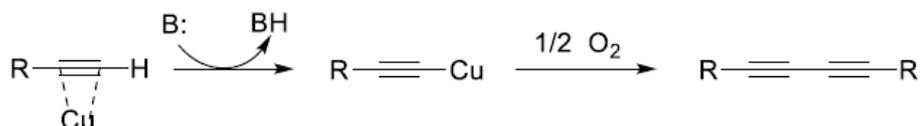


Reactividad: X = I < Br < Cl

Esquema 1. Acoplamiento de Ullmann.

En la actualidad, se conocen como reacciones de tipo Ullmann a aquellas en las que se forma un enlace Arilo-E (E = C, N, P, O, S) a partir de haloarilos utilizando complejos de Cu^I o de Cu^{II} como catalizadores.

La reacción de Glaser (esquema 2) es también una reacción de acoplamiento oxidativo catalizada con Cu. Esta reacción, conocida desde 1869, consiste en el homoacoplamiento de alquinos terminales utilizando sales de Cu^{I} en presencia de O_2 .² El mecanismo de esta reacción consiste en la formación de alquinos de cobre(I) que sufren acoplamiento tras la oxidación del complejo organometálico con oxígeno.



Esquema 2. Reacción de Glaser.

El cobre en estado de oxidación I (Cu^{I}) posee una configuración d^{10} . En esta situación, todos los orbitales 3d se encuentran ocupados, de modo que se ponen en juego los orbitales 4s y 4p para la coordinación de ligandos. La configuración más estable de los complejos organometálicos es de 18 electrones, por lo que el Cu^{I} tenderá a rodearse de 4 ligandos con una geometría tetraédrica, como por ejemplo el siguiente trispirazolilborato de cobre: $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz)}_3]\text{Cu}(\text{CO})$.³ Sin embargo, elementos de su mismo grupo: Ag o Au tienden a dar complejos organometálicos electrónicamente insaturados. Es decir, compuestos planotrigonales o lineales. En el caso del Cu este tipo de complejos son menos abundantes, pero también existen como monómeros, como por ejemplo los organocupratos de fórmula $[\text{CuR}_2^-]$ o complejos del tipo $[\text{CuLR}]$ donde L es un carbeno N-heterocíclico, que por sus propiedades fuertemente σ -dadoras estabiliza este tipo de complejos.⁴

Asimismo, se conocen numerosos compuestos homolépticos neutros de fórmula general CuR . Pese a que la síntesis de los compuestos homolépticos es relativamente sencilla; debido a su baja solubilidad y a su pequeña estabilidad al aire, humedad y temperatura, estos compuestos son difíciles de purificar, tratar y de caracterizar correctamente. El estudio mediante difracción de rayos X revela la existencia de diferentes grados de asociación en los que los restos orgánicos establecen enlaces deficientes en electrones actuando como puentes en estructuras oligoméricas. El grado de asociación de estos compuestos en estado sólido es variable, los más habituales son las asociaciones de cinco unidades como $[\text{Cu}_5\text{Mes}_5]^5$, y las tetraméricas como ocurre en organocúpricos con arilos fluorados como el $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_6)]_4$ (Figura 1).⁶

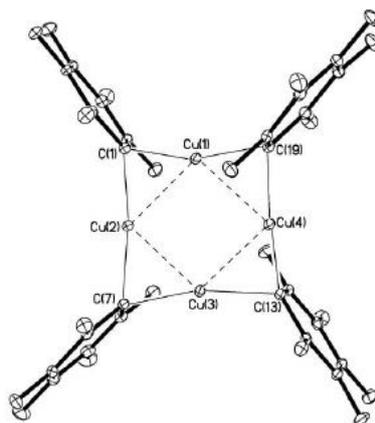


Figura 1. Modelo ORTEP del compuesto $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Ref. 6)

Precisamente éste complejo de Cu, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_6)_4]$, va a ser uno de los productos de partida en los distintos experimentos realizados en el trabajo. Se trata de un tetrámero cíclico de puentes C_6F_5 en el cual las distancias entre átomos de cobre adyacentes varían entre 2.428 y 2.453 Å, menor que la distancia Cu-Cu en el Cu metálico.⁷ El $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_6)_4]$ es un compuesto organofluorado de Cu^{I} soluble en disolventes orgánicos, térmicamente más estable que los análogos hidrocarbonados y un reactivo usado en síntesis de fluoroarilderivados.⁸

Adicionalmente se han encontrado otro tipo de agregados, en este caso lineales y no cíclicos. Se trata de una estructura que se muestra en la figura 2, a la cual se llega a partir de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_6)_4]$ y un germileno.⁹ El germileno ha roto la estructura cíclica del $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_6)_4]$ y se ha unido a los Cu de los extremos, ya que el germileno provee un buen soporte como dador, debido a su carácter electrónico y estérico. En este caso se trata de un compuesto de la forma $(\text{CuRL}_{1/2})_n$.

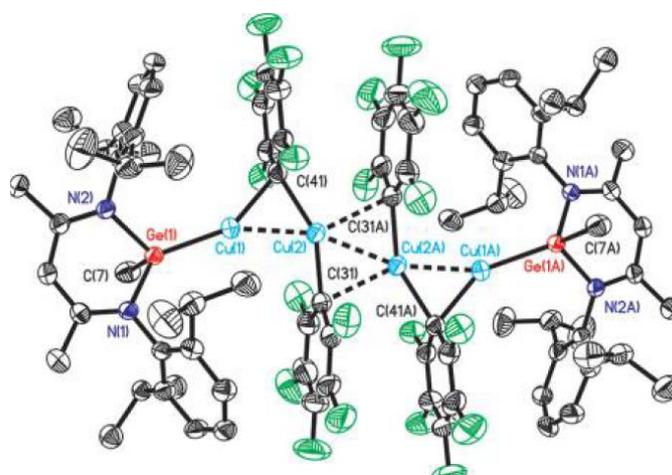


Figura 2. Modelo ORTEP del complejo $[\text{LGe}(\text{Me})(\text{CuC}_6\text{F}_5)_2]_2$, siendo L: $\text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3]_2$. (Figura tomada de la ref.9)

Simultáneamente al desarrollo de este trabajo, se obtuvo la estructura de rayos X de uno de los compuestos cuya reactividad se estudiará aquí, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$, que, de forma semejante el anterior, es un tetrámero lineal con puentes 3.5-diclorotrifluorofenilo y tht como ligandos en los Cu terminales (figura 3). La diferencia más importante entre los complejos que se muestran en las figuras 2 y 3 es que el último tiene dos ligandos más que el primero. Lo más llamativo de la estructura es que, de manera contraria a todo pronóstico, el cobre en vez de formar puentes de 2 centros 2 electrones con el tht prefiere formarles deficientes en electrones (3 centros, 2 electrones) con los restos organofluorados.

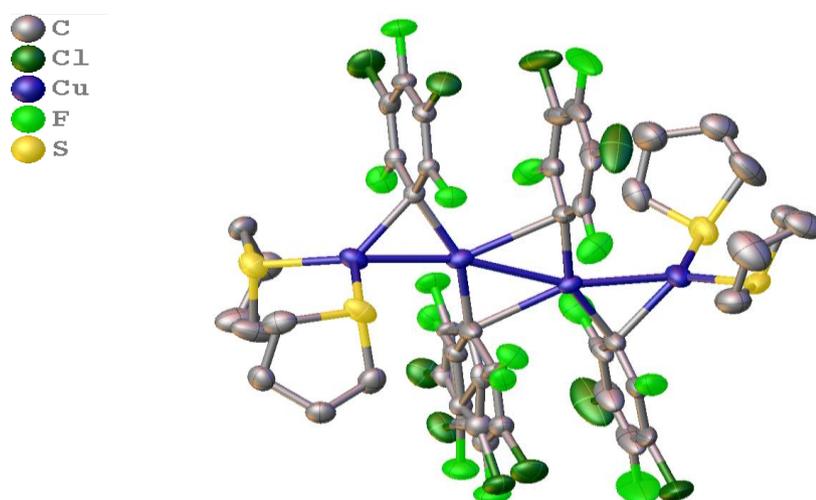


Figura 3. Modelo ORTEP del compuesto $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ (Ref. 24)

Se observa que la distancia $\text{Cu}_{\text{externo}}\text{-Rf}$ es mayor que al $\text{Cu}_{\text{interno}}$ ya que el externo es tetraédrico y recibe densidad electrónica de los 2 enlaces de 2 centros 2 electrones con el tht.

Pese a conocer la estructura de muchos de estos compuestos en estado sólido, la información disponible acerca de su estructura en disolución es limitada. A través del estudio mediante resonancia magnética nuclear, se ha comprobado que el grado de asociación de estos compuestos en disolución es variable respecto del que tienen en estado sólido, factores como la capacidad coordinante del disolvente y la concentración pueden dar lugar a diferentes agregados.

Un ejemplo estudiado es el PhCu en DMS o en una mezcla de DMS/THF, el cual se encuentra en equilibrio entre la especie tetramérica y el trímero. Y la proporción de cada una depende de la temperatura y de la concentración del compuesto.¹⁰ O bien el mesitilcobre (I), que se puede encontrar en disolución como pentámero o tetrámero.⁵

En este trabajo discutiremos la síntesis y el comportamiento de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ y su dependencia con la concentración de tht en disolución.

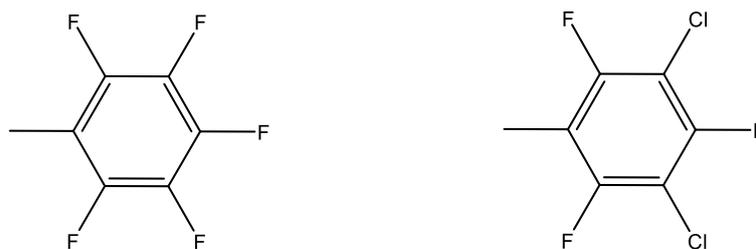
Complejos organometálicos de Pt^{II} con R = C₆F₅ y C₆F₃Cl₂

El platino es un metal de la tercera serie de transición del grupo 10. En estado de oxidación II (Pt^{II}) posee una configuración electrónica d⁸, por lo que tiene orbitales d disponibles para poner en juego en reacciones o formar complejos organometálicos. Su geometría típica es planocuadrada, formando complejos de 16 electrones. Raramente es pentacoordinado.

La cinética en el Pt es lenta con respecto al Pd; y es menos reactivo,¹¹ debido a que al pasar del segundo periodo de las series de transición al tercero se da la contracción de los lantánidos, y esto estabiliza los orbitales. Por esta razón, a menudo es posible aislar intermedios de reacciones efectuadas con platino que cuando se hacen con complejos análogos de paladio son demasiado rápidas para ser estudiadas.

En el grupo de investigación de “Catálisis y polímeros” se había estudiado previamente la reacción entre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ y complejos del tipo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$, pero resultaban ser demasiado rápidas para su estudio por RMN. En este TFG se ha intentado aprovechar la inercia cinética de los complejos de platino para estudiar dichas reacciones. En otras palabras, los complejos de platino usados son un modelo “lento” para el estudio de los complejos de Pd.

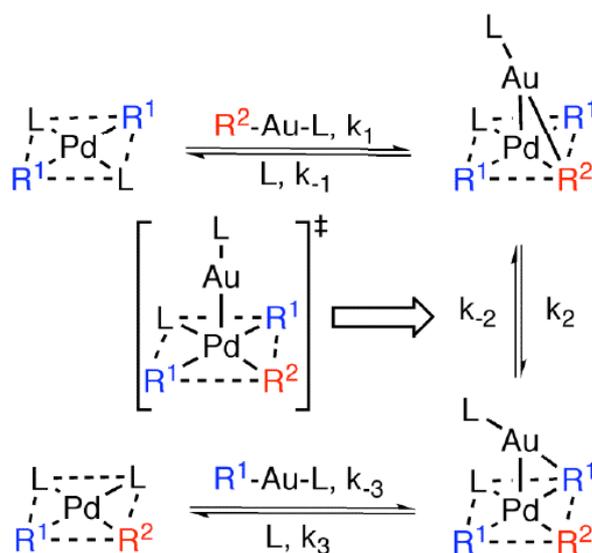
Los grupos R elegidos (Figura 4) son en ambos casos arilos fluorados, muy similares químicamente entre sí por lo que la energía de enlace M-C₆F₅ y M-C₆F₃Cl₂ es muy similar. Además, son poco reactivos frente a reacciones de acoplamiento (tanto cruzado como homoacoplamiento), son más inertes que los arilos convencionales y tienen la gran ventaja de ser fácilmente observables por ¹⁹F RMN.¹²



Pentafluorofenilo. C_6F_5 (Pf) 2,4-dicloro-1,3,5-trifluorofenilo. $C_6F_3Cl_2$ (Rf)

Figura 4. Arios utilizados

Inicialmente el trabajo perseguía el estudio de la isomerización *cis-trans* de complejos del tipo $[PdRf_2(tht)_2]$ catalizada por complejos de cobre, a semejanza de lo que hacen los complejos de oro.¹³ El complejo $[Au(C_6F_5)(tht)]$ cataliza la isomerización de *trans*- $[Pd(C_6Cl_2F_3)_2(tht)_2]$ al *cis* en minutos, mientras que la reacción no catalizada bajo las mismas condiciones requiere días. El mecanismo propuesto involucra un intercambio de arilos entre Pd y Au, que empieza con el ataque nucleofílico del complejo de oro al de paladio, produciendo una sustitución asociativa y llevando a un intermedio de puentes arilo.



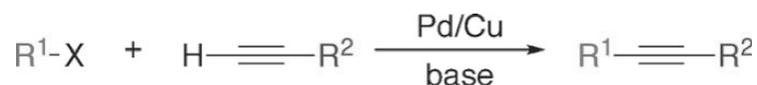
Esquema 3. Reacción de isomerización de complejo organometálico de Pd. (Ref.13)

Sin embargo, cuando se estudian sistemas análogos utilizando cobre en lugar de oro, se observan transmetalaciones adicionales, muy rápidas, para formar complejos del tipo $[PdRf_3(tht)]^-$.

Catálisis bimetálica

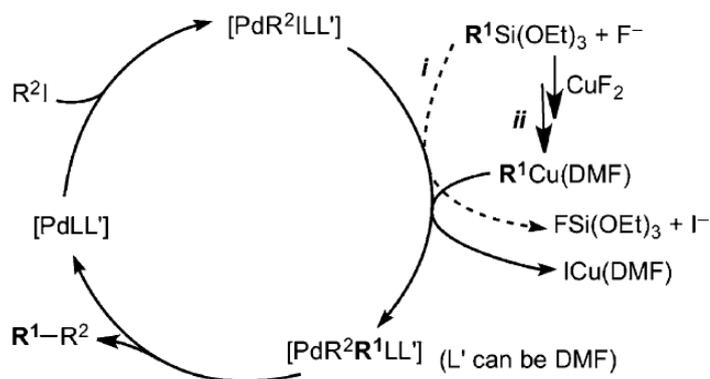
El término *catálisis bimetálica* hace alusión a aquellos procesos en los que dos metales de transición cooperan en un proceso sintético (frecuentemente un acoplamiento C-C). En estos sistemas los metales actúan sobre los sustratos produciendo reacciones específicas, y muy a menudo los grupos orgánicos intermedios se transfieren de un metal a otro mediante una etapa de **transmetalación**, esto es, una etapa en la que se produce la transferencia de grupos orgánicos entre metales.

Por ejemplo, la reacción de acoplamiento cruzado co-catalizada por Cu: la reacción de Sonogashira. En el mecanismo de dicha reacción se produce la transferencia de un grupo acetileno desde el Cu^{I} al Pd^{II} en presencia de una base.¹⁴ El alquino de cobre formado transmetalata el grupo alquino al Pd.



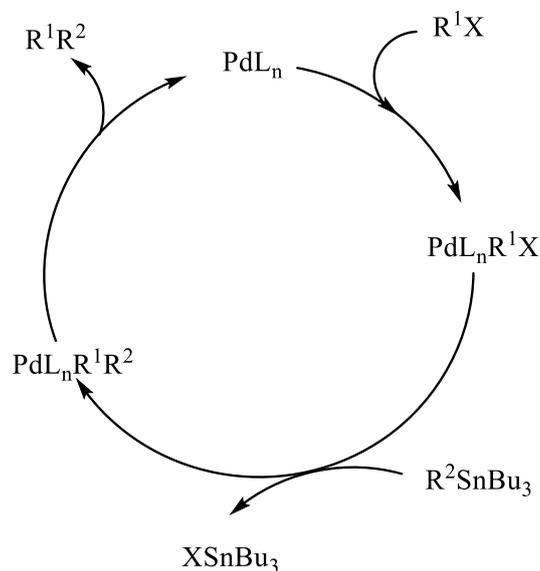
Esquema 4. Acoplamiento de Sonogashira.

Otro sistema bimetálico de Pd/CuF₂, catalítico en Pd y estequiométrico en Cu se da en la reacción de Hiyama, estudiada previamente en el grupo de investigación, utilizando silanos estéricamente impedidos.¹⁵ Esta reacción consiste en el acoplamiento entre halogenuros de arilo y organosilanos, utilizando fluoruros como reactivo auxiliar para promover la etapa de transmetalación. En este trabajo, se ha utilizado CuF₂ como co-catalizador y fuente de fluoruro.



Esquema 5. Reacción de Hiyama (i) y co-catalizada por Cu (ii). (Ref. 15)

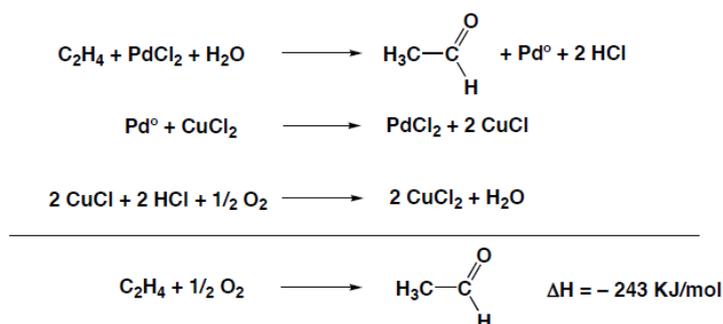
Por último, mencionamos la ampliamente conocida reacción de Stille. Se basa en la catálisis por $[PdL_n]$ de un proceso de acoplamiento cruzado entre R^1I y R^2SnBu_3 , incluyendo una etapa de transmetalación.



Esquema 6. Reacción de Stille.

Se cree que la adición de CuI en este tipo de reacciones acelera el proceso (el denominado “efecto cobre”) debido a que el CuI captura parte del ligando liberado al producirse la adición oxidante del resto halogenado sobre el Pd , disminuyendo así la concentración de L libre en disolución y, por lo tanto, modificando la velocidad de la reacción consecutiva, una transmetalación asociativa. Como la transmetalación es la etapa determinante de la velocidad de reacción del proceso total, se concluye que la presencia de CuI acelera el proceso.¹⁶ También se ha propuesto que el CuI acelera la transmetalación porque es capaz de formar “ R^2Cu ” por reacción con el estannano y luego transferir el grupo R^2 al complejo de paladio.¹⁷

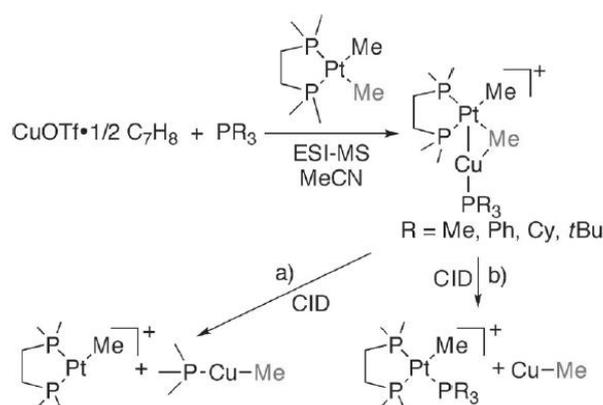
Otros sistemas bimetalicos Pd/Cu se basan en un papel del Cu^I como reoxidante. Por ejemplo la síntesis de acetaldehído a partir de etileno, uno de los procesos industriales más importantes en la obtención de ácido acético (proceso Wacker). En este caso no hay etapa de transmetalación. El $CuCl_2$ actúa como oxidante, regenerando el $PdCl_2$ necesario para el cierre del ciclo catalítico.



Esquema 7. Representación simplificada del proceso Waker.

Sistemas bimetálicos Pt/Cu

Como hemos observado, los ejemplos de catálisis bimetálica Pd/Cu son numerosos, mientras que no existen demasiados estudios de interacción entre complejos Pt/Cu ni de su uso en catálisis. Aparte de sistemas usados en electrocatálisis, en los que no se identifican los intermedios de reacción, el único trabajo encontrado en SciFinder en el que se analiza la interacción de complejos de platino con complejos de cobre(II) es el publicado recientemente por P. Chen, que planteó la transmetalación desde un complejo *cis* Pt^{II} con dos metilos y una fosfina quelato, a triflato de Cu^I, mediante un enlace Pt-Cu. Incluso consiguió aislar el intermedio catiónico en el cual se observa el enlace Cu-Pt.¹⁸



Esquema 8. Transmetalación desde Pt a Cu. (Ref. 18)

Los autores proponían dos tipos de transmetalación. En la primera (ruta a), el metilo se transfiere desde Pt al Cu mientras la trimetilfosfina está coordinada al Cu^I. En la segunda (ruta b), el catión de Pt se forma por migración de la trimetilfosfina desde el Cu al Pt, con la formación concertada de CuMe. Recientemente, un comportamiento similar ha sido encontrado con Au en vez de Cu.¹⁹

OBJETIVOS

El propósito de este trabajo es obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la reacción de transmetalación entre complejos de Cu^{I} y complejos de Pt^{II} de distintas estereoquímicas, con diferentes restos organofluorados, para tratar de comprender la influencia del metal y del ligando sobre estos procesos. Adicionalmente, otro de los objetivos es comparar los resultados obtenidos con los estudios de transmetalación entre complejos de Cu^{I} y Pd^{II} realizados en paralelo dentro del grupo de investigación.

Los complejos que se han elegido para este estudio son: $[\text{CuRL}]_4$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ -Pf-, $\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2$ -Rf- ; $\text{L} = \text{tht}$) y *cis* y *trans*- $[\text{PtR}_2\text{L}_2]$ ($\text{R} = \text{Pf}, \text{Rf}$; $\text{L} = \text{tht}, \text{PPh}_3$).

Este sondeo inicial constituye el primer paso en el entendimiento de estos sistemas bimetalicos Pt/Cu, necesario para construir los cimientos en su posterior utilización en procesos de catálisis bimetalica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Instrumentación

Técnicas espectroscópicas de caracterización.

Todos los compuestos obtenidos han sido caracterizados por RMN de ^{19}F ya que la mayoría poseen flúor en su estructura; y ^1H y ^{31}P si procedía. La técnica más importante usada en el desarrollo del TFG ha sido la resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) fueron registrados en los equipos Bruker Avance 400 Ultrashield, Varian 500 NMR y Varian 500/54 Premium Shielded. Se tomó como referencia para los espectros de ^1H la señal de TMS, y para ^{19}F y ^{31}P las señales de lock a deuterio calibradas respecto a CCl_3F y $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$ 1M respectivamente. En las ocasiones en las que no se utilizó un disolvente deuterado, como CDCl_3 , se utilizó un capilar coaxial de acetona- d_6 para tomar la señal de lock a deuterio. El procesamiento de los datos se empleó el programa informático Mestrenova.

El tratamiento de datos se ha realizado con hoja de cálculo Excel y el ajuste cinético con el programa Copasi.²⁰ La bibliografía se ha recopilado mediante el buscador SciFinder. Los esquemas y dibujos se han realizado con el programa ChemDraw.

Métodos de trabajo.

- Atmósfera inerte de N_2

De manera general se ha llevado a cabo la síntesis y manejo de los compuestos de interés (pesar, filtrar con kieselgur, evaporar disolventes...) así como las cinéticas de RMN, bajo atmósfera de N_2 , debido a la sensibilidad de alguno de los reactivos y productos al aire (O_2). Para ello fue necesario una línea de vacío y la instalación de una columna de zeolitas / Catalizador de Cu (hidruro de Cu) / zeolitas / Cu_2SO_4 anhidro, para purificar el N_2 y retener las trazas de H_2O y O_2 restantes ya que los complejos de Cu^{I} son muy sensibles a concentraciones bajas de agua y oxígeno. También se utilizaron materiales de vidrio esmerilado (schlenk, matraces...).

- Desoxigenación y secado de disolventes

Los disolventes secos se obtienen de la máquina de secado de disolventes SPS (Solvent Purification System). El disolvente tetrahidrofurano (THF) se ha secado de manera adicional mediante el siguiente procedimiento:

A un schlenk de 500 ml donde tenemos el disolvente se le añaden alúmina y zeolitas y se deja agitando durante 3 días. Destilamos el THF a otro schlenk de 500 ml seco a la llama y se transfiere el disolvente mediante una cánula a un schlenk de llave Young de 500 ml donde se almacena sobre zeolitas. Por último, desoxigenamos y etiquetamos. Este disolvente fue el utilizado para todas las pruebas y cinéticas en las que estaban presentes complejos organometálicos de Cu^I.

- Trabajo a baja temperatura

En la mayoría de las síntesis, sobre todo en las que se han empleado litiados, ha sido necesario ajustar la temperatura a valores muy bajos, aproximadamente -78°C, ya que de otro modo se produce su descomposición. Para cumplir con estos requerimientos se utilizaron baños de isopropanol y N₂ líquido. En un caso se tuvo que recurrir a un criostato ya que los tiempos de reacción eran mayores y a que se necesitaba una estricta temperatura constante.

También se han llevado a cabo cinéticas a baja temperatura además de en atmósfera inerte. Se prepara un Dewar de tamaño adecuado para tubo de RMN con acetona o isopropanol (dependiendo de la mayor o menor temperatura que queramos) y N₂ líquido y se introduce el tubo de RMN o Young en esta disolución antes de echar el disolvente, en nuestro caso THF. De esta manera evitamos que la reacción proceda antes de empezar a realizarse espectros.

Reactivos empleados.

El BrC₆F₅, C₆Cl₃F₃, PPh₃, tht, C₆F₅-C₆F₅, BuLi y PtCl₂ se han obtenido de fuentes comerciales y se han usado sin posterior purificación.

De CuBr se han utilizado muestras que habían sido previamente preparadas en el laboratorio.

Los compuestos de partida *cis* y *trans*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂],²¹ *cis* y *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂],²² (CuC₆F₅)₄,⁸ [Cu(C₆F₃Cl₂)(tht)]₄,²³ *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(PPh₃)₂],²² [Pt(C₆F₅)₃(tht)](NBu₄),²¹ se han preparado siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía, y su síntesis se resume a continuación. En algunos casos los datos espectroscópicos no habían sido descritos, por lo que se incluyen en la parte experimental del trabajo.

Parte experimental.

El compuesto [Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)(PPh₃)] se ha preparado a partir de [Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] y el compuesto C₆F₃Cl₂-C₆F₃Cl₂ se ha preparado mediante un procedimiento alternativo al descrito: el acoplamiento de Ullman, descritos ambos a continuación.

*Se adjuntan en el Anexo I los espectros de todos los compuestos de los que no se habían especificado sus desplazamientos químicos por RMN en sus correspondientes artículos originales.

Síntesis de complejos organometálicos de Pt^{II}

▪ *cis* y *trans*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂]

Se adicionan 4.62 ml de ligando neutro tht (52.39 mmol) a una disolución de PtCl₂ (2.00 g, 7.52 mmol) en CH₂Cl₂. La disolución rojiza se evapora parcialmente tras 1 día de agitación y se obtiene como sólido anaranjado *cis*-[PtCl₂tht₂], tras añadir éter dietílico y enfriar a -20°C.

A una disolución en dietiléter seco de Li(C₆F₅) bajo nitrógeno y a -78°C, a la cual se ha llegado a partir de BuLi 1.6 M en hexano (9.5 ml, 15.2 mmol) y C₆F₅Br (1.86 ml, 14.92 mmol); se le añaden 3.00 g de [PtCl₂(tht)₂] (6.78 mmol). Se deja evolucionar a temperatura ambiente. Se hidroliza con éter húmero y se lleva a sequedad obteniendo un sólido amarillo. El complejo se extrae en CH₂Cl₂, se filtra sobre kieselgur, se añade etanol y se enfría a -20°C. Tras esto se obtiene una mezcla *cis trans* de nuestro complejo (Rendimiento=26.7%), los cuales son separados mediante el siguiente procedimiento.

Se trata la mezcla con una pequeña cantidad de CH₂Cl₂ para que de esta manera queden disueltos el *cis* por completo y parte del *trans*. El residuo que queda por tanto es *trans* puro.

Para obtener el *cis* puro se lleva a sequedad la disolución anterior, se tratar con una pequeña cantidad de diclorometano y se añade etanol creando una interfase y se enfría. De esta manera, en las aguas madres queda únicamente el *cis*, mientras el *trans* y una pequeña parte del *cis* precipitan como sólido amarillo.

Desplazamientos químicos de los complejos en los disolventes usados para el estudio:

	δ (ppm) ^{19}F RMN 298 K			Disolvente
	F orto	F para	F meta	
<i>cis</i> -Pt(C ₆ F ₅) ₂ (tht) ₂	-118.76	-160.64	-163.03	CDCl ₃
(J _{Pt-F orto} = 406.22 Hz)	-119.40	-163.90	-165.91	THF/capilar
<i>trans</i> - Pt(C ₆ F ₅) ₂ (tht) ₂	-118.82	-159.42	-161.92	CDCl ₃
(J _{Pt-F orto} = 229.97 Hz)	-119.85	-162.74	-164.66	THF/capilar
[Pt(C ₆ F ₅) ₃ (tht)](NBu ₄)	-117.04	-169.53	-167.95	THF/capilar
(J _{F orto -Pt} = 489.25 Hz)	-117.18			
J _{F orto -Pt} = 354.05 Hz)				
[Cu(C ₆ F ₃ Cl ₂)(tht)] ₄	-85.04	-117.82		THF/capilar
C ₆ F ₃ Cl ₂ -C ₆ F ₃ Cl ₂	-107.01	-110.33		THF/capilar

Tabla 1. Desplazamientos químicos ^{19}F RMN a 298 K en CDCl₃ y THF capilar coaxial de acetona deuterada. Se recogen los datos de todos los compuestos cuyos desplazamientos químicos no estaban incluidos en sus respectivas publicaciones originales. En [Pt(C₆F₅)₃(tht)](NBu₄) los F para y meta no pueden distinguirse entre los Pf equivalentes y el Pf *trans* al tht.

▪ *cis* y *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂]

Se prepara C₆F₃Cl₂Li en un schlenk de 250 ml por reacción, en atmósfera inerte de N₂ y a -78°C, de BuLi 1.6 M en hexano (6.10 ml, 9.76 mmol) y C₆F₃Cl₃ (2.29 mg, 9.73 mmol) en 40 ml de disolvente seco. Se añaden [PtCl₂(tht)₂] (2.150 g, 4.86 mmol) y se deja evolucionar a temperatura ambiente. Se hidroliza con 15 ml de éter dietílico húmedo y se lleva a sequedad.

El residuo se extrae con 60 ml de CH₂Cl₂ y se filtra en kieselgur. Se evapora parcialmente el filtrado, se añaden 5 ml de etanol y se enfría a -20°C durante la noche.

El sólido obtenido se filtra, que se trata de una mezcla *cis trans* del complejo deseado. Para separarles se extrae el *cis* y parte del *trans* con 60 ml de CH₂Cl₂ (3x20 ml), quedando 0.092 g *trans* puro como sólido blanco. La disolución orgánica que contiene los complejos *cis* y *trans* se cromatografía en columna con 120 ml de sílica gel y una mezcla acetato de etilo/hexano 2:5 como eluyente. Tras ello se obtienen 1.03 g de *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] y 1.56 g de mezcla *cis* y *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂]. El rendimiento total es de 78.36 %.

▪ [Pt(C₆F₅)₃(tht)](NBu₄)

Preparación del litiado de pentafluorofenilo por reacción, en un schlenk de 100 ml bajo atmósfera de N₂ y a -78°C, de BuLi 1.6 M en hexano (2.16 ml, 3.46 mmol) y C₆F₅Br (0.42 ml, 3.37 mmol) en 15 ml de éter dietílico seco. Se añade [PtCl₂(tht)₂] (0.49 g, 1.11 mmol) y se deja evolucionar a temperatura ambiente. Se hidroliza con éter húmedo y se lleva a sequedad. Se extrae con 25ml de CH₂Cl₂ y se filtra con kieselgur. El filtrado se concentra parcialmente, se añaden 10 ml de metanol y se enfría a -20°C. El sólido que precipita es una mezcla de *cis* y *trans*-[Pt(C₆F₃)₂(tht)₂]. Al filtrado resultante se le adiciona NBu₄Br (0.23 g, 0.71 mmol) y tras evaporación parcial del metanol se obtiene un sólido blanco: [Pt(C₆F₅)₃(tht)](NBu₄) (0.60 g, 0.56 mmol, 52% rendimiento).

▪ [Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)(PPh₃)]

A una disolución de *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] (426.3 mg, 0.553 mmol) en un matraz en la mínima cantidad de diclorometano, se añade PPh₃ (289.7 mg, 1.10 mmol) y se deja agitando durante 30 minutos. Se añade hexano creando una interfase y se enfría a -20°C durante toda la noche. Se obtiene un precipitado de un sólido blanco que se filtra y lava con hexano adicional. Se recrystaliza el compuesto en los mismos disolventes anteriores y se realiza la caracterización por ¹⁹F, ³¹P, ¹H RMN y difracción de rayos X.²⁴ Rendimiento 78.2 %

δ (ppm) ^{19}F RMN 470,625 MHz, CDCl_3 298 K: Rf *trans* a tht: F_{orto} -91.54 (d, $J_{\text{Pt-Forto}} = 397.87$ Hz), F_{para} -118.44 (s); Rf *cis* a tht: F_{orto} -91.99 (t, $J_{\text{Pt-F orto}} = 304.46$ Hz), F_{para} -121.48 (s).

δ (ppm) ^{31}P RMN 202,62 MHz, CDCl_3 298 K: 17.06 (t); $J_{\text{P-F orto}} = J_{\text{F orto-F orto}} = 14.74$ Hz.

δ (ppm) ^1H RMN 500 MHz, CDCl_3 298 K: tht: 0.88 (m), 1.25 (m), 1.49 (m), 2.66 (m) y PPh_3 : 7.38 (m), 7.46 (m), 7.62 (m).

El cristal se obtiene disolviendo 30 mg de compuesto en CH_2Cl_2 en un tubo de RMN y se crea una interfase añadiendo hexano, obteniéndose cristales aptos para difracción de rayos X tras 72 horas.

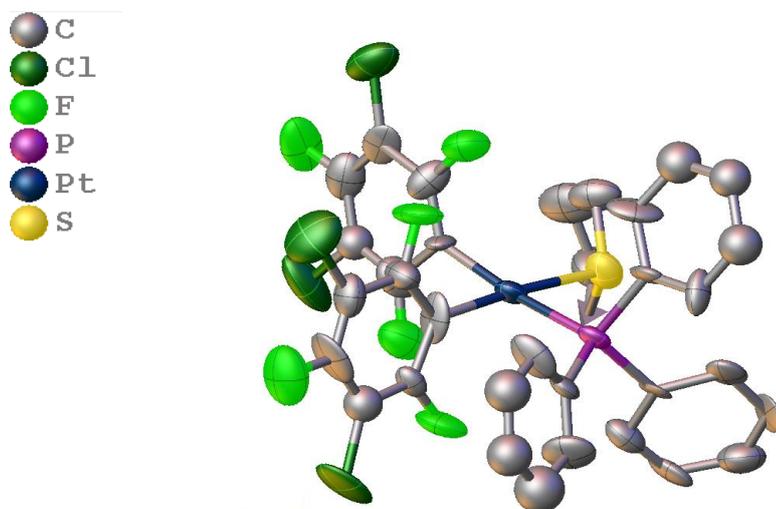


Figura 5. Estructura de Rayos X del compuesto $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})(\text{PPh}_3)]$

El análisis elemental del compuesto se encuentra a la espera.

Síntesis de complejos organometálicos de Cu^{I}

▪ $(\text{CuC}_6\text{F}_5)_4$

Se secó a la llama un schlenk de 500 ml y se mantuvo bajo atmósfera inerte durante todo el proceso. Se utilizaron disolventes desoxigenados y secos mediante las técnicas anteriormente descritas. Se prepara entonces el magnesiano del pentafluorofenilo $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$, al cual se llegó por reacción a reflujo en 150 ml de dietiléter de Mg metálico en virutas (0.540 g, 22.22 mmol) y $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (5.49 g, 22.22 mmol); (estequiometría 1:1). Se deja evolucionar a temperatura ambiente y entonces se añade CuBr (6.31 g, 43.99 mmol) (1:1.98 equivalentes) en tres porciones con separación aproximada de 1 minuto entre cada una y con buena agitación. Se deja durante 30 minutos y la suspensión marrón se diluye con otros 40

ml de dietiléter, se adicionan 10 ml de dioxano y se deja agitando otros 30 minutos. Tras ello se filtra bajo N₂ con kieselgur sobre otro schlenk obteniendo una disolución amarillenta. Se evapora a sequedad y se obtiene un sólido marrón verdoso, el cual se corresponde con (CuC₆F₅)₂-dioxano. Finalmente se pone a vacío y calentando a 128°C durante 5h. De esta manera se descoordina el dioxano y se forma el tetrámero (CuC₆F₅)₄ deseado. El rendimiento no se puede calcular ya que el sólido nunca sale del schlenk por ser inestable al O₂ y al H₂O.

▪ [Cu(C₆F₃Cl₂)(tht)]₄



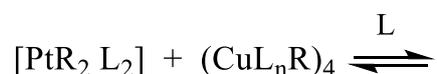
Se disuelve C₆F₃Cl₃ (1.00g, 4.25 mmol) en 35 ml de dietiléter seco y desoxigenado y se añade BuLi 1.6 M en hexano (2.65 ml, 4.24 mmol) en un schlenk de 250 ml secado a la llama. Tras media hora se añade CuBr (0.612 g, 4.26 mmol) y seguidamente el tht (0.324 ml, 3.67 mmol). Se deja evolucionar a temperatura ambiente y se lleva a sequedad. Se extrae con 25 ml de CH₂Cl₂ seco y desoxigenado y se filtra con kieselgur bajo presión de N₂. Se evapora la disolución verde-amarillenta hasta 15 ml aproximadamente y se añaden 21 ml de hexano seco y desoxigenado. Bajamos la temperatura a -20°C y se deja reposando durante la noche. Se obtiene un sólido amarillento tras trasvasar los disolventes mediante cánula y bajo N₂ a otro schlenk. El rendimiento tampoco puede ser calculado como en la anterior síntesis de (CuC₆F₅)₄.

Síntesis de C₆F₃Cl₂-C₆F₃Cl₂. Reacción de Ullmann.

Partiendo de C₆F₃Cl₃ (1.00 g, 4.25 mmol) disuelto en 17 ml de THF seco y desoxigenado y BuLi 1.6 M en hexano (2.65 ml, 4.24 mmol). Se prepara un baño de isopropanol y se controla la temperatura a -78°C con un criostato durante toda la reacción. Se añade CuCl₂ anhidro (0.5712 g, 4.25 mmol). Tras 24 h de reacción se abre el schlenk al aire y se filtra con kieselgur. Se extrae el compuesto con CH₂Cl₂ y se evapora el disolvente para obtener un sólido amarillento. Recristalización en metanol da lugar a un sólido blanquecino. (0.667 g, 1.67 mmol; rendimiento 78.3%).

Condiciones experimentales de los estudios de transmetalación entre compuestos organometálicos de Cu^I y Pt^{II}

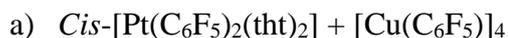
Las pruebas se prepararon en THF seco y desoxigenado como disolvente por lo que fue necesario un capilar coaxial de acetona deuterada. En todas ellas se pesó un patrón interno (o bien Rf-Rf o Pf-Pf, dependiendo del producto de homoacoplamiento del organometálico de Cu(I) usado; siendo Pf y Rf pentafluorofenilo y 3,5-diclorotrifluorofenilo, respectivamente) Serán de la forma:



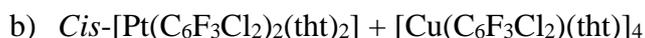
$$n = 0 \text{ ó } 1$$

Se pesa el compuesto de Cu^I bajo nitrógeno en un tubo de RMN secado a la llama y se calculan las cantidades del resto de compuestos que queremos añadir. Se pesa por tanto el complejo de Pt^{II}, el patrón interno adecuado, y se añade el capilar coaxial de acetona deuterada, el tht y el THF. Por último, se sellan los tubos a la llama y se realizan los correspondientes espectros de ¹⁹F RMN.

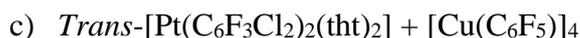
De esta forma se han realizado experimentos con las siguientes cantidades:



Se pesan 26.8 mg de [Cu(C₆F₅)₄], 20.03 mg de *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] y se añaden 18.3 µl de tht. Se disuelven en 0.5 ml de THF.



Se pesan 23.1 mg de [Cu(C₆F₃Cl₂)(tht)]₄, 10.7 mg de *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] y 3.8 mg de C₆F₅-C₆F₅; se añaden 18.4 µl de tht y se disuelven en 0.7 ml de THF.



Se pesan 12.9 mg de [Cu(C₆F₅)₄], 10.9 mg de *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] y 7.8 mg de C₆F₃Cl₂-C₆F₃Cl₂; se añaden 16 µl de tht y se disuelven en 0.45 ml de THF.

Condiciones experimentales de los estudios cinéticos de transmetalación entre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ y *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$.

Los datos se han obtenido de la integración de las señales de ^{19}F RMN obtenidas, a intervalos de tiempo definidos, trabajando a temperatura constante y respecto a estándar interno ($\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_5$) de concentración conocida.

En el procesamiento de dichos espectros con el programa Mestrenova se obtienen las curvas de intensidad de integrales con respecto al tiempo a partir de los cuales se obtienen los valores concentración-tiempo.

- Experimento típico:

Se pesa bajo nitrógeno, en un tubo de RMN secado a la llama y previamente tarado, el compuesto $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$. Con este dato de pesada recalculamos las cantidades del resto de reactivos que debemos pesar, ya que necesitamos que las concentraciones de tetrámero y de complejo de platino sean constantes en todos los estudios cinéticos.

Pesamos entonces la cantidad exacta de complejo de platino (estable al aire) y una cantidad del patrón interno. Se añade el tht correspondiente a ese estudio cinético y el capilar coaxial de acetona deuterada. Por último, añadimos la cantidad recalculada de THF seco y desoxigenado necesaria para obtener las concentraciones requeridas e inmediatamente sellamos el tubo a la llama bajo nitrógeno y lo introducimos en un Dewar de tamaño adecuado con isopropanol y nitrógeno líquido disuelto, preparado previamente. Realizamos esta operación con el fin de que la reacción no comience hasta que empecemos a realizar espectros.

Todas las pruebas fueron preparadas en tubos sellados, con patrón interno $\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_5$ y en THF seco y desoxigenado. Todos los espectros se hicieron en el Bruker 400 MHz, con 64 scans, 100 ppm de ancho espectral y 1s de tiempo de relajación (tiempo entre pulsos) y fueron tomados a 313 K. Esta temperatura fue establecida tras una serie de estudios previos sobre la misma reacción a diferentes temperaturas. Para ello nos basamos en la moderada rapidez de dicha reacción (ni muy lenta ni muy rápida ya que a 323 K se producía casi inmediatamente) teniendo en cuenta el periodo de semirreacción.

En aquellas cinéticas en las que la reacción era rápida (menos de 4 equivalentes de tht), se realizaron 20 espectros por hora, durante 3 horas. En las de más de 4 equivalentes, se realizaron 12 por hora, durante 9 ó 10 horas.

Para poder calcular las concentraciones de manera precisa de cada especie en cada instante, hallamos previamente los factores de corrección de las especies que tenemos sintetizadas puras con respecto al patrón interno C₆F₅-C₆F₅. Para ello se disuelven entonces en THF en un tubo de RMN cantidades conocidas de *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂], [Pt(C₆F₃Cl₂)₃(tht)](NBu₄) (ya que las cinéticas se van a seguir por las concentraciones de los complejos de Pt); Pf-Pf, Rf-Rf y RfH. Se realiza un espectro de ¹⁹F en las mismas condiciones que las cinéticas (313 K, mismo ancho espectral, mismos scans y tiempos de relajación) y se integran los F_{orto} de cada compuesto. Como conocemos las integrales y las concentraciones de cada uno, se halla el factor de corrección (*f*) mediante la siguiente fórmula:

$$f = \frac{C_{\text{patrón interno}} * \text{Integral}_x \left[\frac{n^\circ F_{\text{patrón interno}}}{n^\circ F_x} \right]}{C_x * \text{Integral}_{\text{patrón interno}}} = \frac{C_{\text{PfPf}} * \text{Integral}_x \left[\frac{n^\circ F_{\text{PfPf}}^{\text{orto}}}{n^\circ F_x^{\text{orto}}} \right]}{C_x * \text{Integral}_{\text{PfPf}}}$$

Obteniendo de esta manera los siguientes valores de *f* frente a PfPf:

	PfPf	<i>cis</i> -[Pt(C ₆ F ₃ Cl ₂) ₂ (tht) ₂]	[Pt(C ₆ F ₃ Cl ₂) ₃ (tht)](NBu ₄)	RfRf	RfH
k	1	0.991	1.105	0.930	0.940

Tabla 2. Factores de corrección de las integrales respecto al patrón interno PfPf.

Estos factores de corrección se usan para calcular las concentraciones de los compuestos en cada momento de la cinética, despejando C_x de la misma ecuación anterior. Si existe algún tipo de variación en el espectro, actuará igualmente sobre el patrón interno como sobre el resto de las especies. Por tanto, podremos corregir estas mínimas variaciones además de calcular las concentraciones exactas de las especies a cada tiempo t.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se ha abordado un estudio preliminar que permita comprender el sistema bimetalico Pt/Cu con respecto a reacciones de transmetalación. El conocimiento adquirido puede ser utilizado posteriormente para diseñar procesos de catálisis bimetalica que impliquen una transmetalación, en la línea de desarrollo iniciada recientemente para otros pares metálicos descritos en la introducción y bibliografía.

Inicialmente se realizan estudios sobre las reacciones de transmetalación hasta que se conocieron sus productos y se consiguió manejar los complejos de Cu con el tratamiento que requerían.

Se llevan a cabo reacciones por tanto entre *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂], *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂], *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] y organometálicos de Cu: [Cu(C₆F₃Cl₂)(tht)]₄, [Cu(C₆F₅)₄].

Hemos observado que se produce la transferencia de un grupo organofluorado desde el Cu al Pt en sistemas de la forma: PtR₂L₂ + CuRL.

La complicidad de estas pruebas radica en la inestabilidad de los complejos de Cu^I ya que en presencia de O₂ el Cu^I se oxida y se da el homoacoplamiento. También se dan reacciones de hidrólisis sobre estos complejos.

Los tetrámeros de Cu^I (tanto [Cu(C₆F₅)₄] como [Cu(C₆F₃Cl₂)(tht)]₄) son sólidos de color grisáceo y amarillento, respectivamente; inestables al agua y al oxígeno de la atmósfera.⁶ Hemos comprobado que en disolución esta inestabilidad aumenta considerablemente. Al reaccionar con agua se hidroliza, dando un complejo de Cu de color amarillo; y C₆F₅H ó C₆F₃Cl₂H respectivamente, productos de hidrólisis visibles por RMN. Si en lugar de reaccionar con agua, reacciona con oxígeno se produce un acoplamiento de tipo Ullman, dando C₆F₅-C₆F₅ ó C₆F₃Cl₂-C₆F₃Cl₂, respectivamente.

Es virtualmente imposible obtener disoluciones absolutamente exentas de agua y oxígeno, por lo que estos productos de hidrólisis y homoacoplamiento estarán presentes en pequeña cantidad en todas las pruebas, aun trabajando bajo atmósfera inerte y con THF seco y desoxigenado.

Al realizar los primeros experimentos en disolución con $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ y realizar su seguimiento por ^{19}F RMN, se observó que al añadir distintas cantidades de tht con respecto al tetrámero, el desplazamiento químico de la señal Rf del Cu variaba, así como su aspecto y multiplicidad.

Con el objetivo de conocer los equilibrios y comportamiento en disolución del $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ en THF, se realizaron pruebas con distintas cantidades de tetrámero y tht. Se propone que el equilibrio existente sea la ruptura del tetrámero a monómero $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$.²⁵

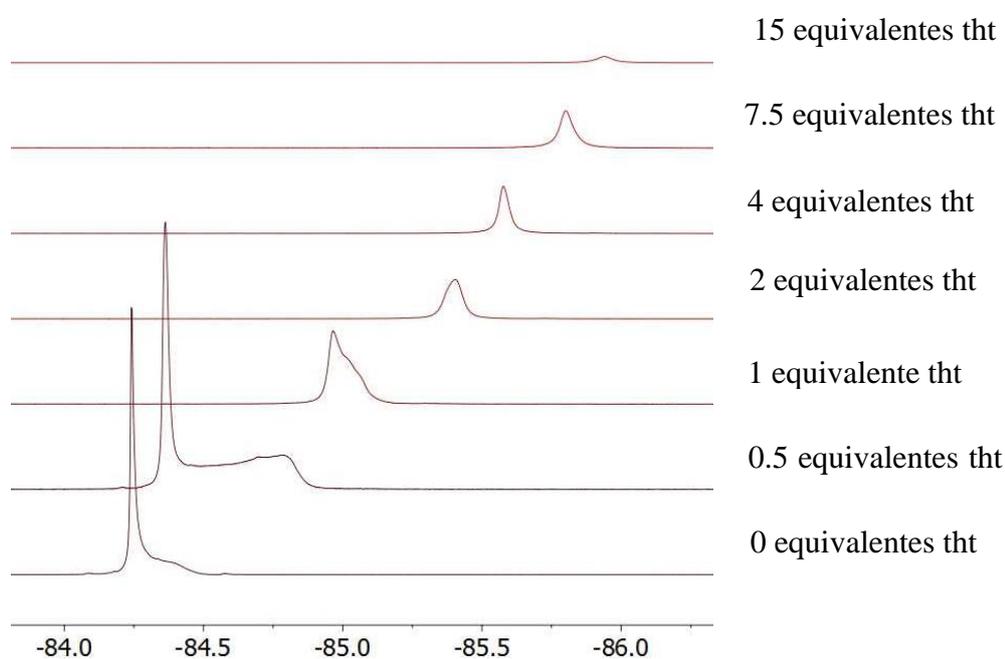
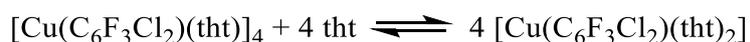


Figura 6. Cambio de la señal de $[\text{CuRftht}]_4$ al aumentar los equivalentes de tht.

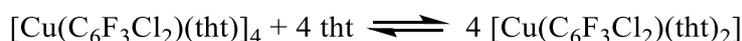
Se observa el cambio de desplazamiento químico (de -84,25 a -85,9 ppm) a medida que aumenta la concentración de tht en disolución. Se produce el equilibrio de ruptura de tetrámero.

Cálculo de la constante del equilibrio de ruptura de tetrámero.

Con el objetivo de conocer la magnitud de este equilibrio, se prepara un tubo de RMN con septum con una cantidad de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ y de patrón interno ($\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_5$) disueltos en

THF seco y desoxigenado al que se van añadiendo cantidades de tht (sin necesidad de abrir el tubo cada vez) y realizando espectros de ^{19}F RMN a 313 K tras cada adición.

Suponemos que únicamente existen dos especies en disolución, el tetrámero y el monómero, debido a la reacción con tetrahidrotiofeno ya indicada:



Y que sus desplazamientos químicos ($\delta_{\text{tetrámero}}$ y $\delta_{\text{monómero}}$) son los de aquellos espectros realizados sin tht y con la máxima cantidad de tht, respectivamente.

La constante de equilibrio es, según la Ley de acción de Masas: $K_{eq} = \frac{[\text{monómero}]^4}{[\text{tetrámero}][\text{tht}]^n}$

*Procedimiento de cálculo de las fracciones molares en anexo II.

Experimentalmente, anotamos los desplazamientos promedios de cada señal obtenida, calculamos las concentraciones de tht teniendo en cuenta el volumen de tht añadido de manera creciente y suponiendo los volúmenes aditivos, hallamos mediante las ecuaciones redactadas en el anexo, las fracciones molares de monómero y tetrámero; así como los moles de cada uno, y sus concentraciones.

Si representamos el desplazamiento químico promedio en ppm de la señal de Cu frente a los equivalentes de tht con respecto al tetrámero:

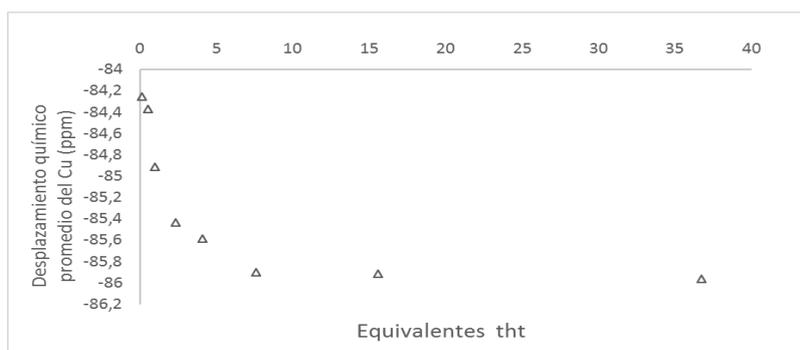


Figura 7. Gráfico de comportamiento del Cu con respecto a la cantidad de tht presente en disolución.

La reacción muestra saturación respecto al tht cuando pasamos de 4 equivalentes, concentración a partir de la cual el desplazamiento químico de la señal de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$ ya no varía. Por tanto, a partir de 4 equivalentes el equilibrio está desplazado hacia la formación de monómero.

Se ha obtenido un valor de K_{eq} (313 K) = 2,31.

Estudios de transmetalación entre compuestos organometálicos de Cu^I y Pt^{II}

a) Transmetalación entre *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] y [Cu(C₆F₅)₄]

Se mezclan 26.8 mg de [Cu(C₆F₅)₄], 20.0 mg de *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] y se añaden 18.3 μl de tht, disueltos en 0.5 ml de THF. La estequiometría, por tanto, es 1 equivalente de compuesto de Pt, 1 equivalente de complejo de Cu y 7.2 equivalentes de tht.

El espectro se toma a las 2 horas de comenzar la reacción. Se realiza otro espectro a las 24 horas y comprobamos que no evoluciona más. Los reactivos no llegan a consumirse.

Como veremos a continuación, la reacción que se produce es la transmetalación desde el complejo de cobre al de platino.

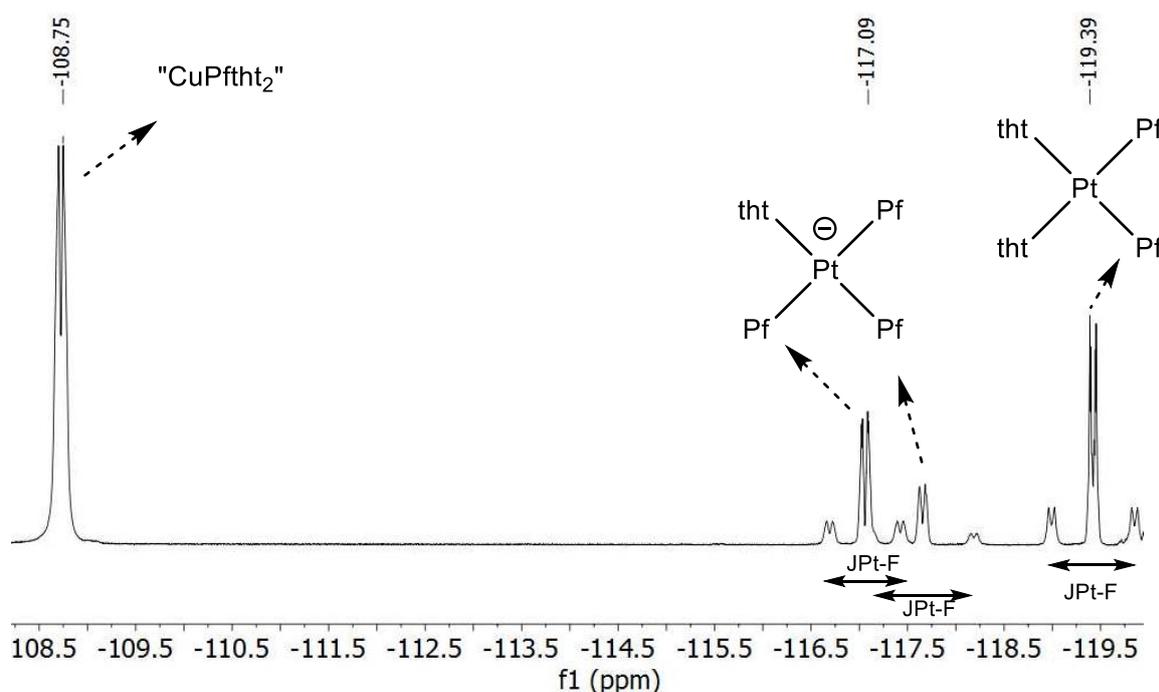


Figura 8. Zona F_{orto} en el espectro de ¹⁹F RMN, 298 K.

Para la identificación de los compuestos nos hemos fijado en la zona orto de ¹⁹F ya que es la más sencilla y en la que no se solapan unas señales con otras.

Los 4 F_{orto} de *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] son equivalentes por simetría. A pesar de ello el sistema de spin es complicado ya que se trata de un sistema de inequivalencia magnética, por lo que no se consigue obtener ninguna información a partir de la multiplicidad de dichas señales.

Se trata de un multiplete simétrico con satélites a ^{195}Pt , que se puede diferenciar del resto de compuestos de la zona orto de organometálicos fácilmente.

$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})_2]$ da una señal ancha de $^{19}\text{F}_{\text{orto}}$ debido a los equilibrios que experimenta en disolución.

La nueva especie con satélites a Pt, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]^-$, se debe al producto de la transmetalación desde Cu a Pt. Es un platinato de la forma $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]^-$. Con el fin de corroborar esta afirmación se sintetizó por una vía alternativa $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})](\text{NBu}_4)$ (ver parte experimental) y se compararon las señales obtenidas en ^{19}F RMN.

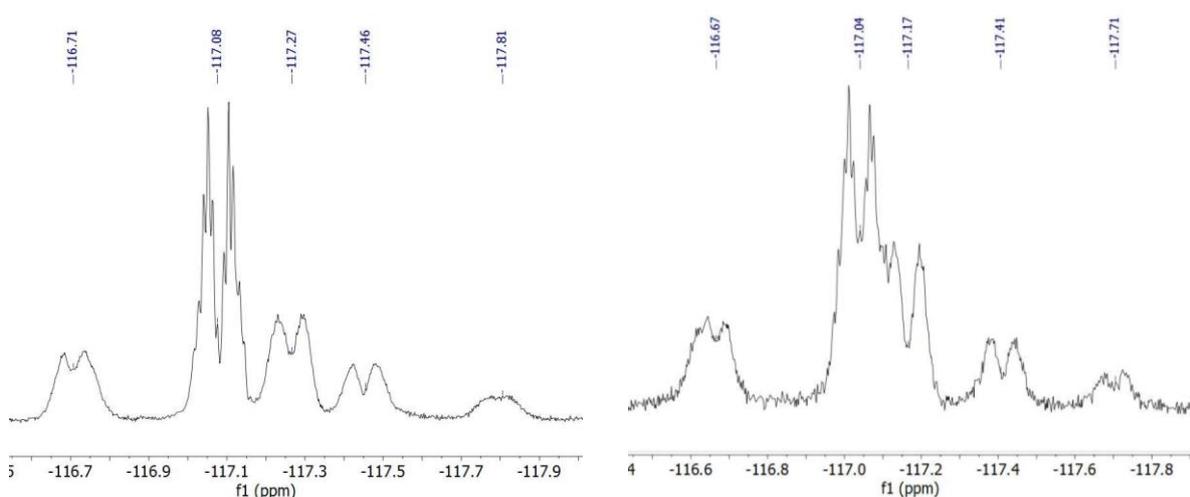


Figura 9. $^{19}\text{F}_{\text{orto}}$ señales de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]^-$ en experimento de transmetalación explicado arriba (izquierda) y en la síntesis de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})](\text{NBu}_4)$ (derecha). Las constantes $J_{\text{Pt-Forto}}=349.16$ Hz ; $J_{\text{Pt-Forto}}=514.60$ Hz ; son iguales en los dos espectros.

Como podemos ver las señales son semejantes, así como sus constantes de acoplamiento ($J_{\text{Pt-Forto}}$). El desplazamiento de la señal de los F_{orto} del Pf en trans al tht cambia ligeramente.

Esto puede ser debido a que en cada experimento el contraión es distinto. En el caso del platinato sintetizado puro este contraión es tetrabutylamonio mientras que, en el experimento de transmetalación con Cu, no se conoce su naturaleza exacta, pero suponemos que sea la especie catiónica de Cu resultante de la transmetalación “ $\text{Cu}(\text{tht})_3$ ”, que haya reaccionado con tetrámero inicial, formando un agregado de Cu, Pf y tht, catiónico también.

La misma reacción se ha realizado empleando complejos con $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ en lugar de C_6F_5 :

Con este grupo los sistemas de spin son más sencillos debido a que ya no existe inequivalencia magnética y los espectros son más informativos: en Rf los F_{orto} no se acoplan al F_{para} , de manera que, si no hay ningún átomo cercano activo en RMN en la molécula, las señales de F_{orto} y F_{para} aparecen como singletes que integran 2:1. Debido a esta simplificación de las señales (ver por ejemplo la Figura 10), optamos por continuar los estudios con los complejos de este segundo resto organofluorado ($C_6Cl_2F_3$).

b) Transmetalación entre cis -[Pt($C_6F_3Cl_2$)₂(tht)₂] y [Cu($C_6F_3Cl_2$)(tht)]₄.

Se mezclan 14.8 mg de [Cu($C_6F_3Cl_2$)(tht)]₄, 6.9 mg de cis -[Pt($C_6F_3Cl_2$)₂(tht)₂] y se añaden 4 μ l de tht, disueltos en 0.45 ml de THF. También se añaden 1.7 mg de C_6F_5 - C_6F_5 como patrón interno. La proporción entre reactivos, por tanto, es 1.18 equivalentes de complejo de Cu respecto al de Pt y 4.3 equivalentes de tht respecto al tetrámero de Cu. Es decir, un equivalente de tht por átomo de Cu. La especie mayoritaria es el monómero.

El espectro se toma a las 2 horas de comenzar la reacción y se comprueba que se produce la transmetalación de la misma manera que con $R = C_6F_5$.

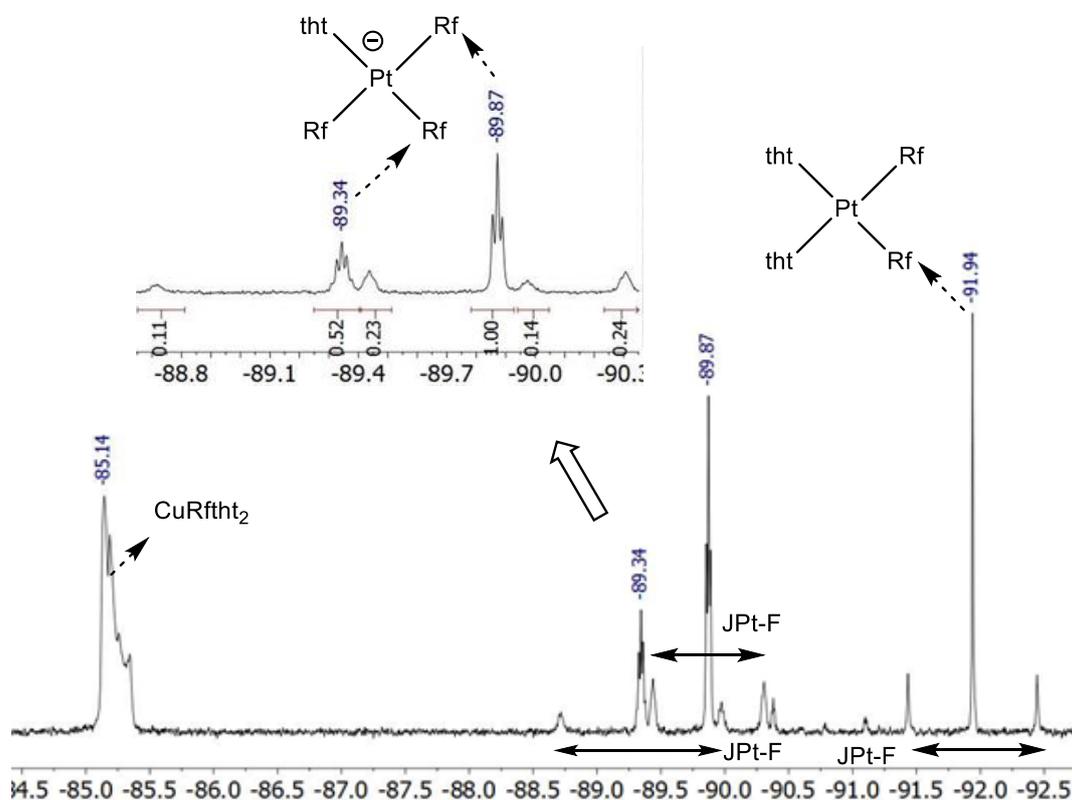
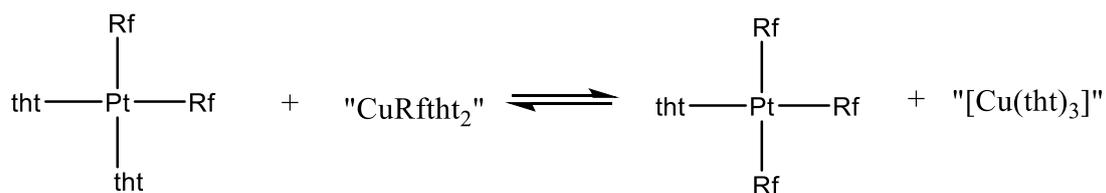


Figura 10. Zona F_{orto} en espectro de ^{19}F RMN a 313 K. .



Esquema 9. Reacción de intercambio de Rf por tht.

En el espectro RMN ^{19}F del compuesto de partida de Pt, *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂], los F_{orto} se hacen equivalentes debido al plano de simetría que pasa entre los dos arilos y los dos tetrahidrotiofenos, al igual que los F_{para}. En el caso de los F_{para}, el acoplamiento al Pt activo no es observable ya que la distancia entre estos átomos es mayor, siendo su señal un singlete.

La señal del compuesto de partida de Cu, [Cu(C₆F₃Cl₂)(tht)]₄, es compleja debido a que el tetrámero tiene distintos grupos Rf inequivalentes y a los equilibrios que experimenta en disolución. Además, a las 2 horas ya ha transcurrido lo suficiente la reacción como para que el agregado catiónico de Cu aparezca y vaya evolucionando su señal. Su desplazamiento químico siempre es mayor que el del tetrámero de Cu inicial.

En el espectro RMN ^{19}F del producto de transmetalación en Pt, [Pt(C₆F₃Cl₂)₃(tht)]⁻, se pueden observar dos señales, de relación en integrales 2:1 tanto en F_{orto} como en F_{para}. En la zona de F_{orto} se observan los satélites a ^{195}Pt . La señal de mayor intensidad se corresponde con los 4 F_{orto} de los arilos en trans y la señal de menor intensidad se corresponde con el arilo trans al tht. Los 4 F_{orto} equivalentes se acoplan a los 2 F_{orto}, observándose un triplete (-89.87 ppm). Y, con la misma constante de acoplamiento (J_{F-F}), se observa un quintuplete al desplazamiento químico de los 2 F_{orto} (-89.34 ppm).

La mayor simplicidad de los espectros del grupo Rf respecto al Pf permite la observación de fenómenos dinámicos que en el Pf se ven oscurecidos por la complejidad de las señales. Así, se ha comprobado que la multiplicidad de las señales de los F_{orto} del complejo [Pt(C₆F₃Cl₂)₃(tht)]⁻, se deben a la rotación rápida de los grupos Rf respecto al enlace C-Pt que tiene lugar a temperatura ambiente. Analizamos este fenómeno observando las señales del platinato mediante espectros de ^{19}F RMN a diferentes temperaturas.

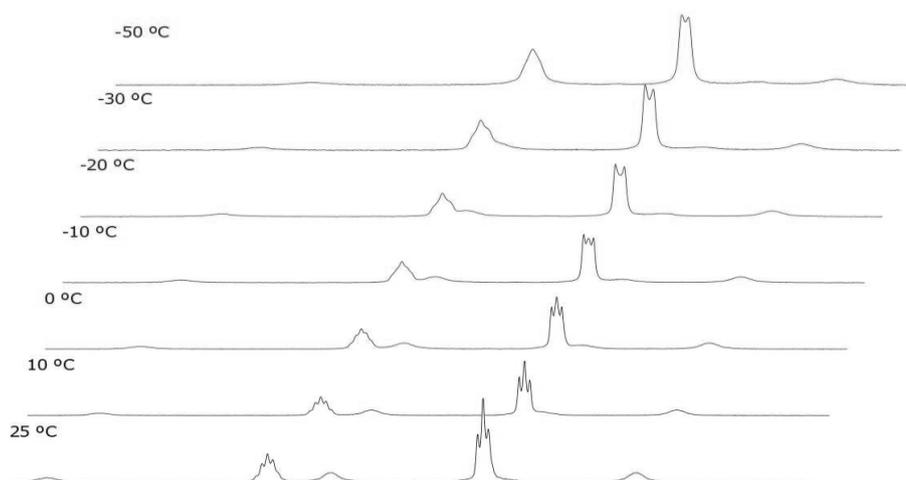


Figura 11. Secuencia de espectros ^{19}F a diferentes temperaturas. Señales de F_{orto} de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_3(\text{tht})]^-$.

Se observa coalescencia de las señales. Este fenómeno se da porque al disminuir la temperatura, la rotación de los anillos fluorados se ralentiza, quedándose los planos de los anillos aromáticos perpendiculares al plano de coordinación del Pt. Por tanto, las multiplicidades de los F_{orto} cambian ya que únicamente se acoplan a los F_{orto} más cercanos espacialmente, es decir, a los F_{orto} que estén del mismo lado del planocuadrado, produciendo un sistema de spin de inequivalencia magnética.

Una de las señales coalesce de triplete a doblete, mientras que la otra, de acuerdo con lo propuesto, debería coalescer de quintuplete a triplete, aunque no conseguimos observarlo a -50°C . Las temperaturas de coalescencia son diferentes porque dependen de las diferencias de desplazamiento químico entre señales.

También podemos observar que al disminuir la temperatura el desplazamiento químico de algunas señales varía ligeramente. Este fenómeno es habitual en ^{19}F RMN.

c) Reacción entre $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ y $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

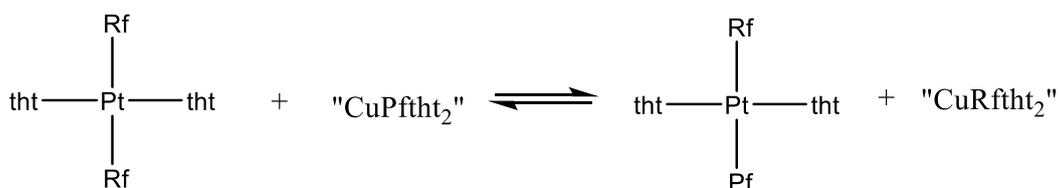
Se ha ensayado la reacción de $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ y $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_4]$ pero no se observa ningún cambio.

En este caso realizamos el seguimiento de la reacción con complejos de diferentes restos R.

Se mezclan 12.9 mg de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 10.9 mg de $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ y se añaden 16 μl de tht, disueltos en 0.45 ml de THF. También se añaden 7.8 mg de $\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2$ como

patrón interno. La relación entre reactivos, por tanto, es 1:1 de complejo de Cu y de Pt y 13 equivalentes de tht respecto al tetrámero de Cu. Por lo que el equilibrio está mayoritariamente desplazado hacia la especie monomérica $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$.

La reacción que se produce es el intercambio de restos organofluorados (Rf y Pf) entre los complejos de platino y cobre, pero no se observa la formación del complejo aniónico $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]^-$.



Esquema 10. Reacción de intercambio de restos R.

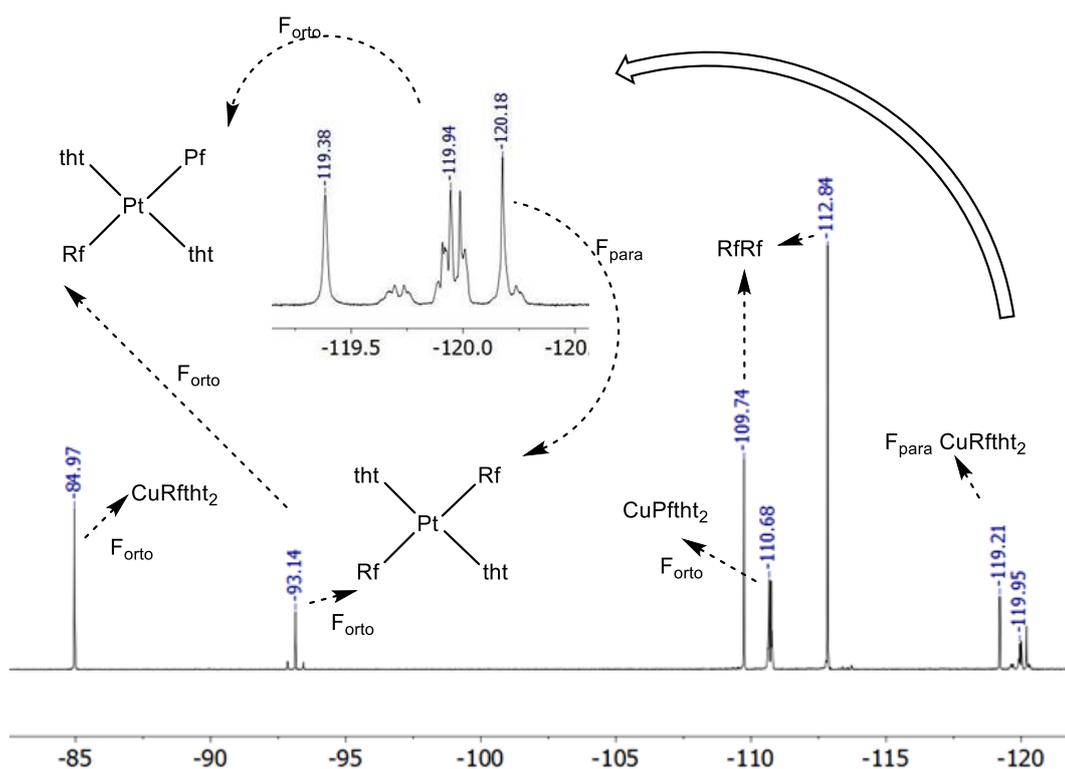


Figura 12. Zona del espectro de ^{19}F RMN a $T=313\text{ K}$ del experimento con R cruzados de $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ y $(\text{CuC}_6\text{F}_5)_4$. La imagen del centro es la ampliación de la zona orto del Pf de $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})_2]$ y la zona para de los Rf de $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ y de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$. Experimento con exceso de tht (13 equivalentes respecto al tetrámero de Cu). El espectro se ha tomado a las 48 horas de comenzar la reacción.

A la vista de estas señales, sabemos que se ha producido el intercambio de restos R (Pf y Rf) entre el complejo de Cu y el de Pt, en vez de producirse el intercambio entre un resto R y el tht. La interpretación más sencilla de esta diferencia de reactividad entre los isómeros *cis* y *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] es que la reacción está controlada por el efecto trans del grupo C₆F₃Cl₂, que impone que la posición sustituida sea la que ocupa una posición trans a uno de estos grupos en cada complejo. En el *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] esto corresponde a la sustitución de un tht, mientras que en el *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] corresponde a la sustitución de un Rf.

Calentando la muestra a 40°C durante 48 horas el espectro no cambia. Cabe señalar que aunque en nuestro sistema con platino no se observa isomerización, en otros sistemas comparables usando complejos de paladio el proceso de isomerización de *trans*-[PdR₂L₂] a *cis*-[PdR₂L₂] catalizado por Au se da eficientemente.¹³

A continuación, representamos la evolución de las señales F_{orto} de C₆F₃Cl₂ en *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] y *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)(C₆F₅)(tht)₂] superpuestas a -93.14 ppm.

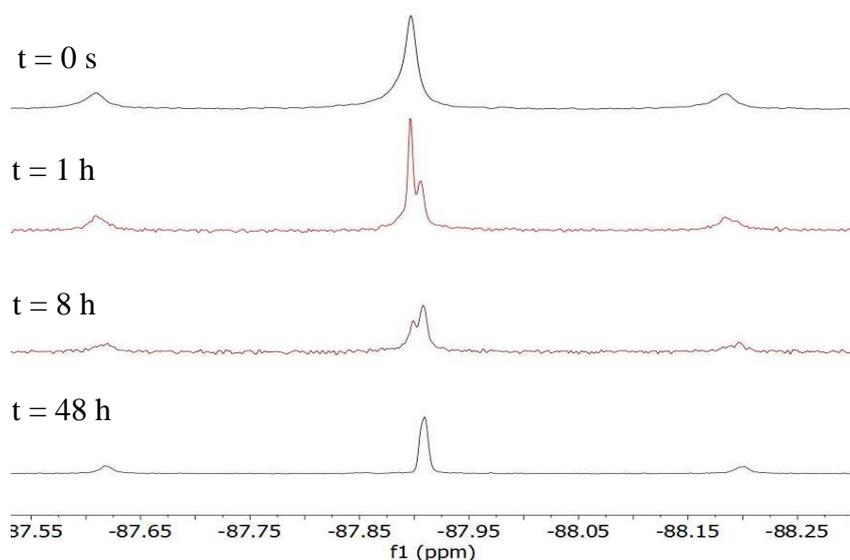


Figura 13. Ampliación de las señales F_{orto} del C₆F₃Cl₂ en *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] y en *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)(C₆F₅)(tht)₂]. Secuencia de espectros RMN ¹⁹F en cinética de seguimiento de la reacción.

En esta figura podemos observar que el producto de partida *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)₂] se va consumiendo con el paso del tiempo y evoluciona a *trans*-[Pt(C₆F₃Cl₂)(C₆F₅)(tht)₂]; cuya señal F_{orto} del C₆F₃Cl₂ aparece al mismo desplazamiento químico. Cabe señalar que este espectro es fácilmente diferenciable del de su isómero *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)(C₆F₅)(tht)₂] porque

en éste se observa el acoplamiento directo a través del espacio de los F_{orto} inequivalentes de los dos grupos.

El estudio cinético asociado a esta prueba se representa a continuación.

Estudio de la cinética de transmetalación entre $[Cu(C_6F_5)]_4$ y *trans*- $[Pt(C_6F_3Cl_2)_2(tht)_2]$.

Se mezclan 12.9 mg de $[Cu(C_6F_5)]_4$, 10.9 mg de *trans*- $[Pt(C_6F_3Cl_2)_2(tht)_2]$ y se añaden 16 μ l de tht, disueltos en 0.45 ml de THF. También se añaden 7.8 mg de $C_6F_3Cl_2-C_6F_3Cl_2$ como patrón interno. La relación entre reactivos, por tanto, es 1:1 de complejo de Cu y de Pt y 13 equivalentes de tht respecto al tetrámero de Cu. Por lo que el equilibrio está mayoritariamente desplazado hacia la especie monomérica $[Cu(C_6F_5)(tht)_2]$.

Las concentraciones fueron calculadas gracias a la presencia del patrón interno RfRf y a la debida integración de las señales correspondientes.

Realizando el ajuste no lineal se obtiene la siguiente gráfica (se representa la concentración de monómero en vez de la de tetrámero ya que supusimos que la reacción se producía totalmente desde la especie monomérica debido al exceso de tht presente).

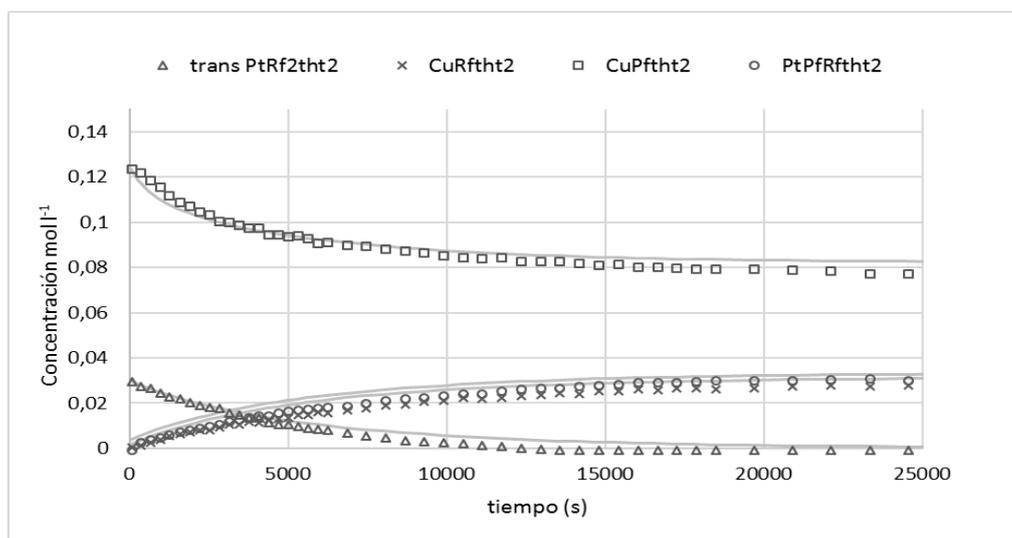


Figura 14. Gráfico de concentraciones con respecto al tiempo en cinética de intercambio de restos R. Las líneas continuas se refieren a los valores del ajuste no lineal realizado para cada uno de los compuestos.

La constante de velocidad de intercambio de R obtenida es:

$$k = 0.00173 \pm 2 \text{ e-}5$$

Estudio de la cinética de transmetalación entre $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ y *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$.

Las reacciones de sustitución en complejos planocuatros de platino suelen transcurrir mediante mecanismos asociativos, a través de intermedios pentacoordinados. Sin embargo, para la sustitución de ligandos S-dadores en complejos organometálicos se ha encontrado que el mecanismo es disociativo.^{26,27} En esos trabajos, para establecer el mecanismo, se ha estudiado la dependencia cinética de las reacciones con los ligandos entrante (dando orden de reacción cero) y saliente (dando orden de reacción -1), la variación de la velocidad con la temperatura y con la presión, lo que ha conducido a comprobar que los valores de ΔS^\ddagger y ΔV^\ddagger son ambos positivos. En este trabajo no se puede abordar un estudio mecanístico tan completo por razones de tiempo y equipamiento, por lo que se ha pretendido únicamente estudiar los órdenes de velocidad de la reacción respecto al tht. La variación de las velocidades respecto a la concentración de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ es inviable porque no se puede modificar la concentración de este reactivo en la magnitud suficiente.

Para ello realizamos estudios cinéticos bajo las mismas condiciones, únicamente variando la concentración de tht inicial.

Las determinaciones de los órdenes parciales de reacción se realizan mediante el procedimiento de velocidades iniciales. Se asume que a tiempo cero las concentraciones de los productos son despreciables y que se pueden tomar las reacciones como irreversibles.

Para una reacción del tipo: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

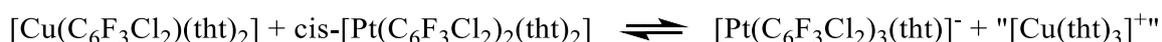
La velocidad (v) se define como:

$$v = k[A]^m[B]^n = -\frac{1}{a} \frac{\partial[A]}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial[C]}{\partial t} = \dots$$

En una representación gráfica de concentración frente a tiempo la velocidad a tiempo t será la tangente a ese tiempo t .

En nuestro caso, en las gráficas de concentración/tiempo, hallamos la velocidad inicial ajustando primeros puntos de tiempo de la concentración de platino de cada cinética a una recta de forma que la variación de la concentración de platino no sea superior a un 20%. La pendiente a tiempo cero de dicha recta es la velocidad inicial (v_0).

Reacción de transmetalación:



Comenzaremos estudiando el orden de reacción respecto al tht. Las concentraciones iniciales de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_4]$ y $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ son constantes en todos los experimentos. Únicamente se varía la concentración de tht, desde 0.4 equivalentes respecto al $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_4]$ hasta 48.5 equivalentes.

Como se ha explicado antes el complejo $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_4]$ reacciona con tht para formar $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$. Esto da lugar a la presencia de varias especies de cobre en el medio de reacción potencialmente reactivas. La variación de la velocidad respecto a tht muestra dos regiones diferenciadas, las que se han realizado con $[\text{tht}]$ menor de 4 equivalentes por tetrámero o mayor de 4 equivalentes,

Estableciendo el tht como especie química de control y tomando velocidades iniciales:

$$v_0 = -\left(\frac{d[\text{tht}]_0}{dt}\right) = k [\text{tht}]_0^m [\text{Cu}]_0^n [\text{Pt}]_0^l$$

Siendo n, m, l los órdenes cinéticos.

Consideramos que la concentración de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_4]$ y de $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ se mantienen constantes en los primeros instantes de la reacción, así como en las diferentes cinéticas.

$$\ln [v_0] = m \ln [\text{tht}]_0 + k'$$

Por lo tanto, representando $\ln [v_0]$ frente a $\ln [\text{tht}]_0$ obtendríamos el orden de velocidad m respecto del tht.

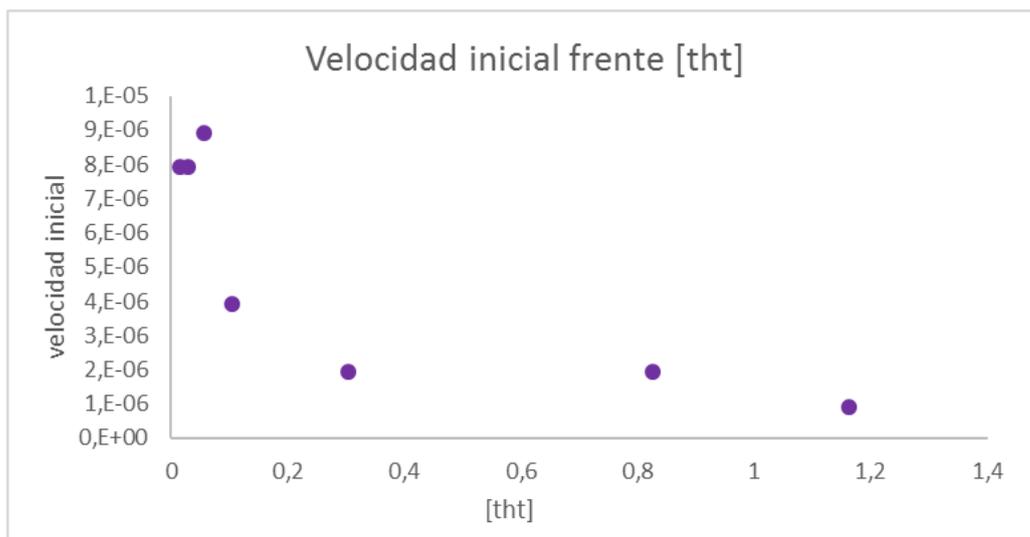


Figura 15. Representación de la velocidad inicial de transmetalación respecto a la concentración de tht.

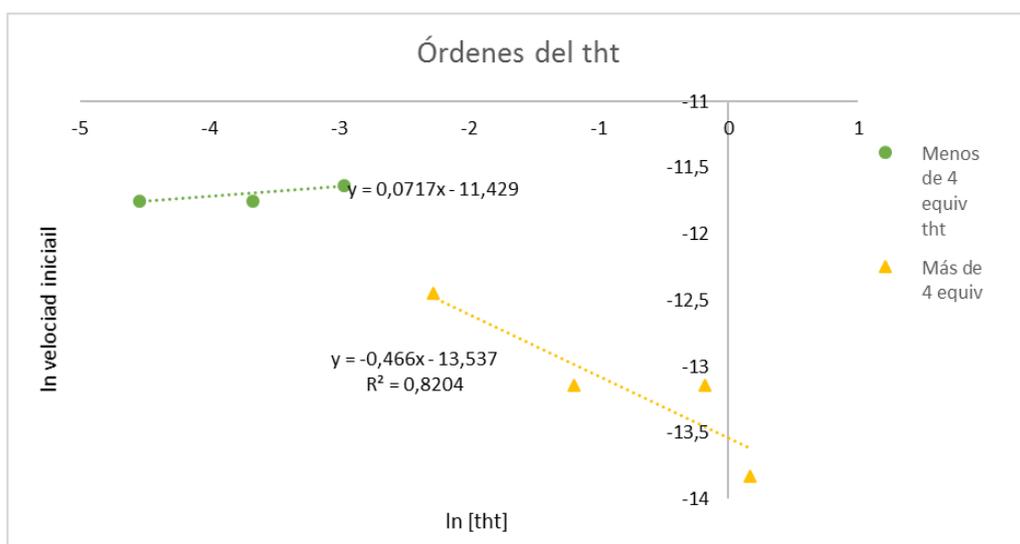


Figura 16. Representación de $\ln [tht]$ inicial respecto de $\ln v_0$. Los equivalentes de tht están calculados respecto al tetrámero de Cu. Es decir, respecto de la cantidad inicial de $[Cu(C_6F_3Cl_2)(tht)]_4$ pesado.

El gráfico se divide en dos zonas: menos y más de 4 equivalentes de tht por equivalente de $[Cu(C_6F_3Cl_2)(tht)]_4$. Por lo tanto, tras realizar todas estas pruebas comprobamos que con concentraciones de tht menores de 4 equivalentes de tht por Cu tetrámero la velocidad no varía. Y a partir 4 equivalentes se ralentiza la reacción de transmetalación, pero apenas

depende de la concentración de tht (orden cinético respecto al tht = -0.5). Se deduce por lo tanto que la especie $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$ monomérica es menos reactiva que el tetrámero.

Ninguno de estos dos fenómenos tiene una explicación obvia. Por una parte, para concentraciones de tht altas sabemos que la especie de cobre mayoritaria es $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$. Un orden de reacción negativo implica la presencia de una etapa, previa a la que limita la velocidad de reacción, en la que se disocia un tht. Esto puede producirse tanto en el complejo de platino como en el de cobre. Por otra parte, para valores pequeños de tht añadido la constante de velocidad no varía. Sin embargo, en este intervalo de concentraciones la variación de tht añadido supone una variación semejante en la concentración de las especies de cobre en el medio de reacción, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$ o $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_4]$. El que la velocidad sea constante significa que, o bien las dos especies de cobre son igual de reactivas (lo que parece improbable), o que la velocidad está controlada por una etapa en la que no participa el cobre, por ejemplo, la disociación del tht coordinado al platino, y que luego la transmetalación es rápida con cualquiera de las dos especies de cobre.

Si representamos el neperiano de la concentración de tht libre en vez de la concentración de tht inicial nos dará el orden de velocidad real respecto del tht. Pero esto es aplicable únicamente en aquellas cinéticas en las que los equivalentes de tht sean mayores de 4, o lo que es lo mismo, en las que la única especie presente en disolución de Cu sea el monómero $[\text{CuRftht}_2]$.

La concentración de tht libre en disolución se calcula suponiendo la siguiente reacción:



$$[\text{tht}]_0 = [\text{tht}]_{\text{libre}} + [\text{tht}]_{\text{reacción}}$$

$$[\text{tht}]_{\text{libre}} = [\text{tht}]_0 - 4 [(\text{CuRftht})_4]$$

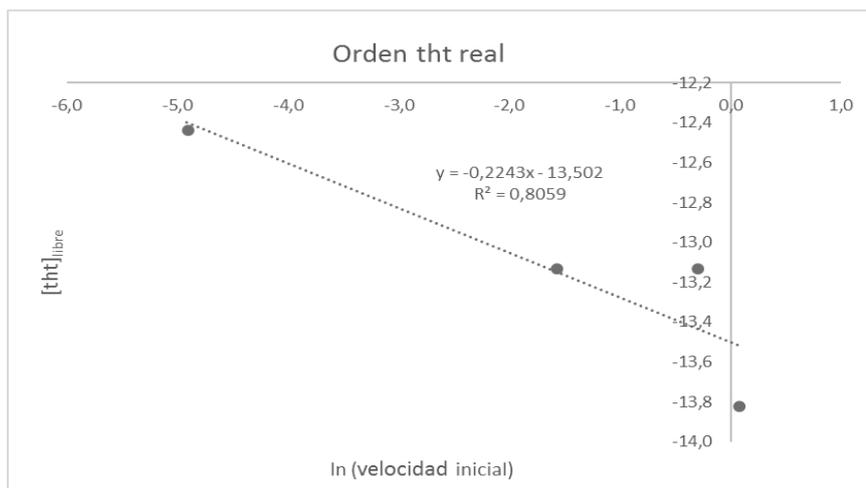


Figura 17. Representación de la concentración de tht libre en disolución respecto al neperiano de la velocidad inicial en cinéticas de más de 4 equivalentes de tht.

Se corrobora por tanto que el tht libre influye de una forma compleja en la velocidad de transmetalación (el orden cinético respecto del tht es muy cercano a 0: -0.2243)

Cuando se analizan, no las velocidades iniciales, sino la velocidad de la reacción hasta su finalización, se encuentra que el sistema es mucho más complejo. A continuación se muestran los perfiles de reacción de cada una de los estudios cinéticos realizados, en orden de menor a mayor concentración de tht añadido.

Las condiciones experimentales se explicaron anteriormente: Disolvente THF; espectros registrados a 313 K; concentraciones determinadas respecto al patrón interno Pf-Pf.

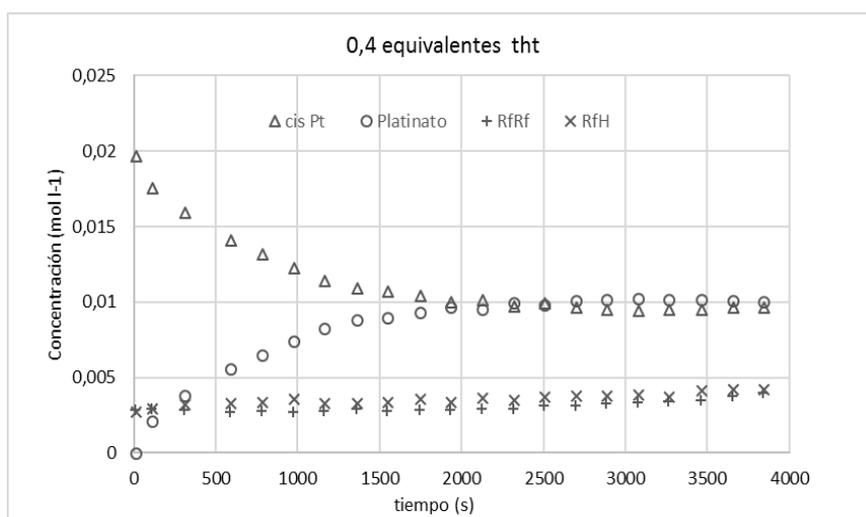


Figura 18. Estudio cinético 0.4 equivalentes tht

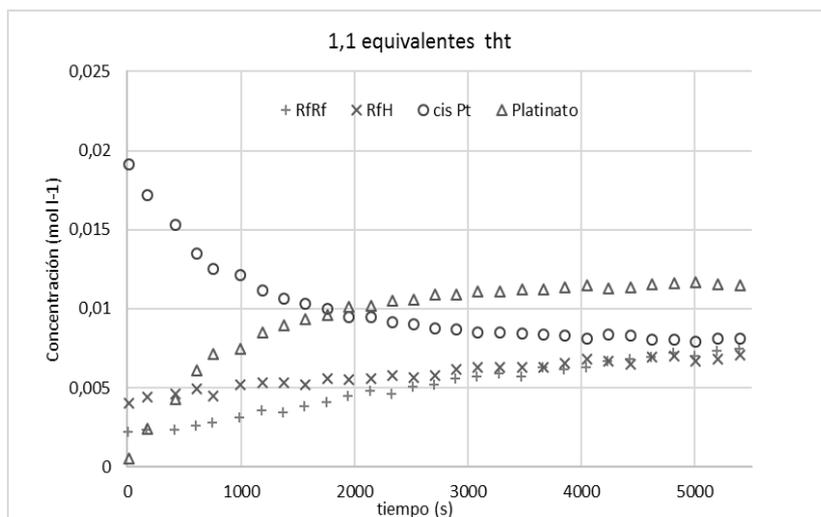


Figura 19. Estudio cinético 1.1 equivalentes de tht.

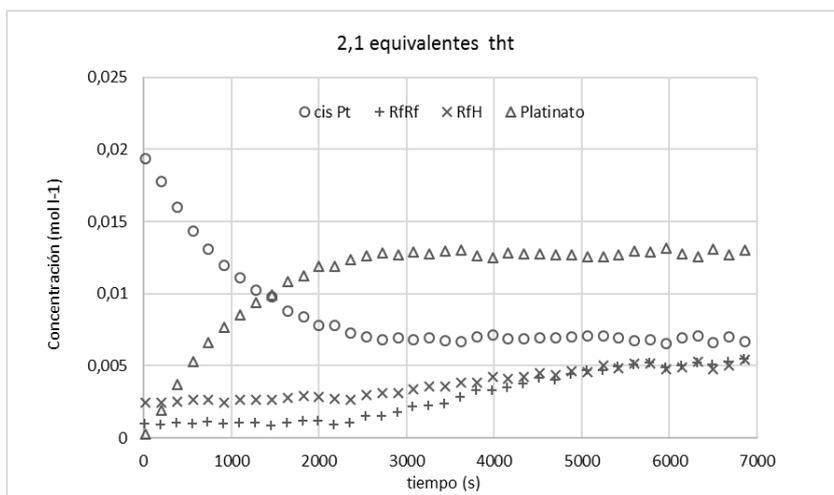


Figura 20. Estudio cinético 2.1 equivalentes de tht.

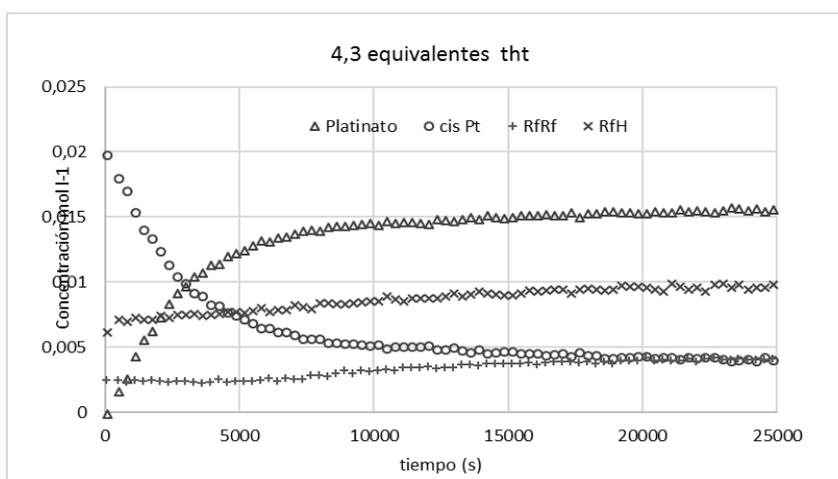


Figura 21. Estudio cinético 4.3 equivalentes de tht.

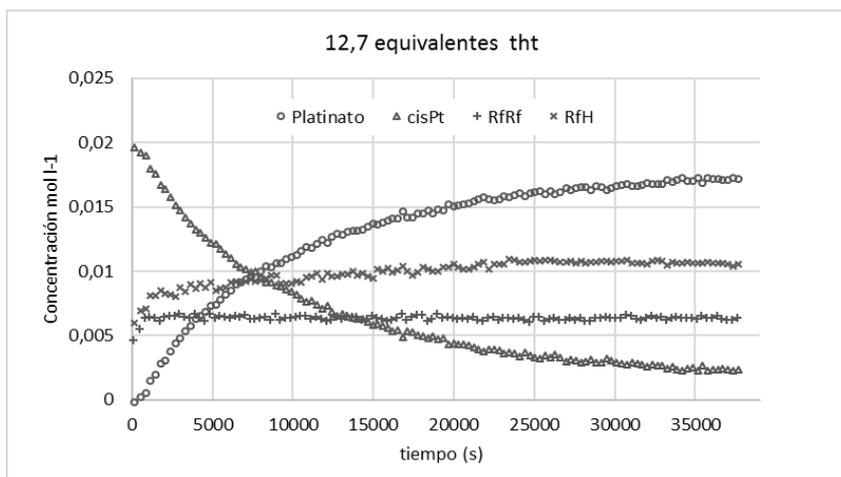


Figura 22. Estudio cinético 12.7 equivalentes de tht.

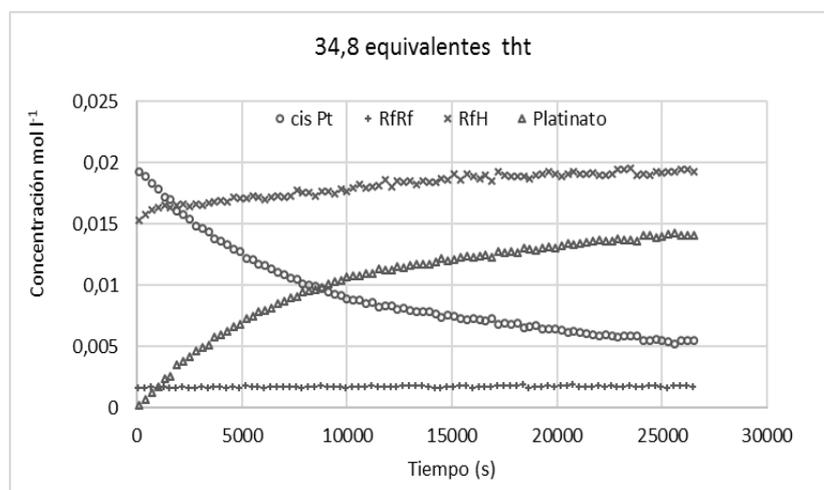


Figura 23. Estudio cinético 34.8 equivalentes de tht.

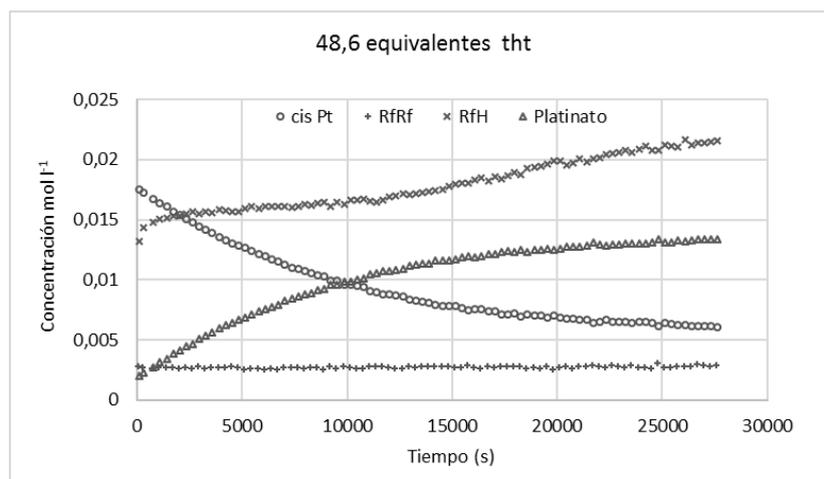


Figura 24. Estudio cinético 48.6 equivalentes de tht.

En estos experimentos se observa que cuando la cantidad de tht añadido es pequeña, la reacción de transmetalación no se completa, sino que se alcanza una situación de equilibrio. Cuanto más tht se ha añadido más se desplaza el equilibrio de transmetalación (más platinato se forma en el equilibrio) hasta que a partir de 12 equivalentes de tht por $[\text{CuRftht}]_4$ la reacción se completa. Por otra parte, para cantidades de tht pequeñas el equilibrio se alcanza rápidamente (en unos 4000 s) y el tiempo de vida media de las especies de platino iniciales es de unos 3000 s. Sin embargo, para concentraciones altas de tht la vida media del *cis*- $[\text{PtRf}_2(\text{tht})_2]$ es de 6000 s o mayor, y aumenta con la cantidad de tht añadido. El tht por lo tanto afecta a la termodinámica de la reacción, probablemente estabilizando el producto de reacción de cobre formando especies del tipo $[\text{Cu}(\text{tht})_3]^+$, y también afecta a la cinética de la reacción.

Otro dato importante es el comportamiento de la señal procedente de los complejos de cobre con Rf. Se observa que a medida que avanza la reacción aparece un compuesto nuevo, en torno a -85,5 ppm. En las reacciones en las que se ha añadido poco tht (ver figura 25) una parte significativa del tetrámero inicial $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_4]$ se ha transformado en este producto. A partir del momento en que desaparece la señal de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_4]$ deja de producirse transmetalación al complejo de platino.

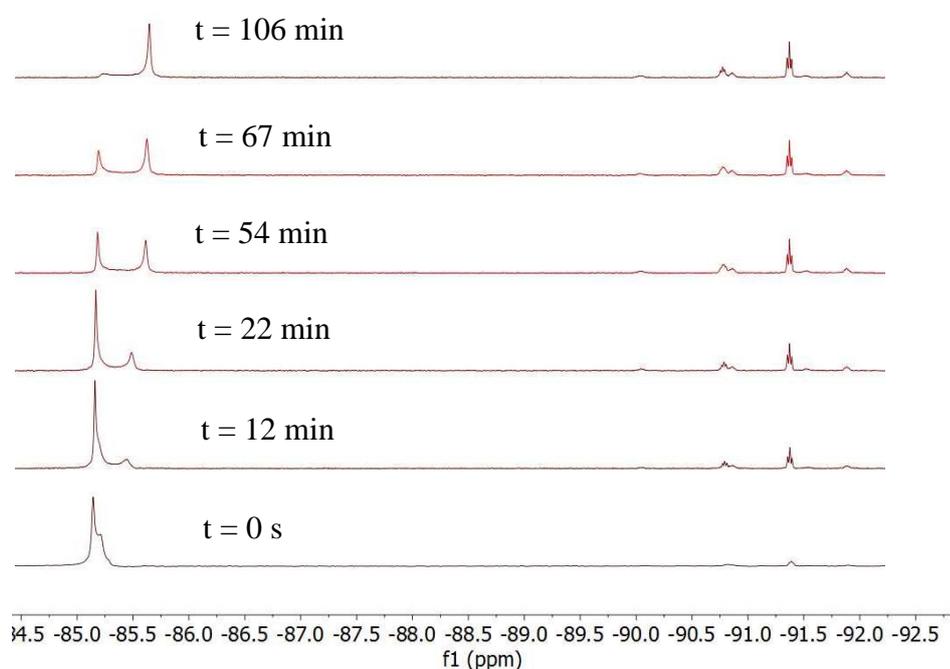


Figura 25. Secuencia de espectros ^{19}F de RMN (313 K). Cambio en señal del Cu a medida que avanza la reacción de transmetalación. 1.1 equivalentes de tht respecto al tetrámero de Cu.

Para explicar este comportamiento se propone que un producto de reacción actúa sobre el complejo inicial. También es muy informativa la evolución temporal de la nueva especie de cobre que se ha formado. En la figura 26-28 se representan los seguimientos de la formación de esta nueva especie de cobre con distintas cantidades de tht añadido 0.025 M y 1.1 equivalentes de tht con respecto al tetrámero $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$. De las gráficas resulta evidente que este producto no se forma de manera inmediata, sino que en cada caso requiere una cierta concentración, creciente con la cantidad de tht añadido, de los productos de reacción para formarse.

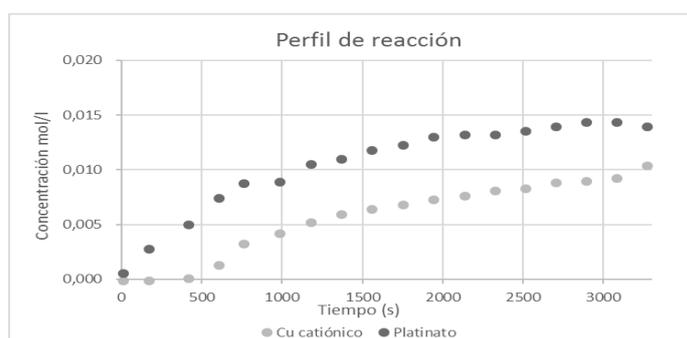


Figura 26. Seguimiento de reacción 1.1 equivalentes tht.

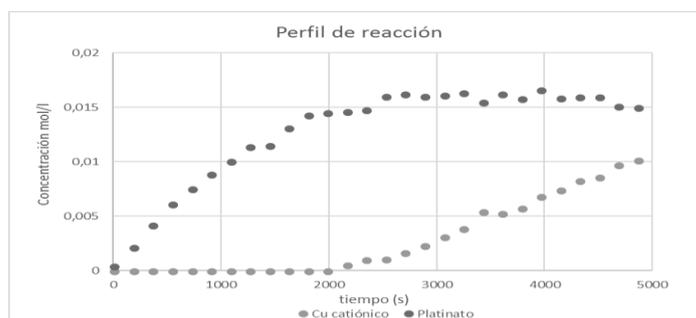


Figura 27. Seguimiento de reacción 2.1 equivalentes tht.

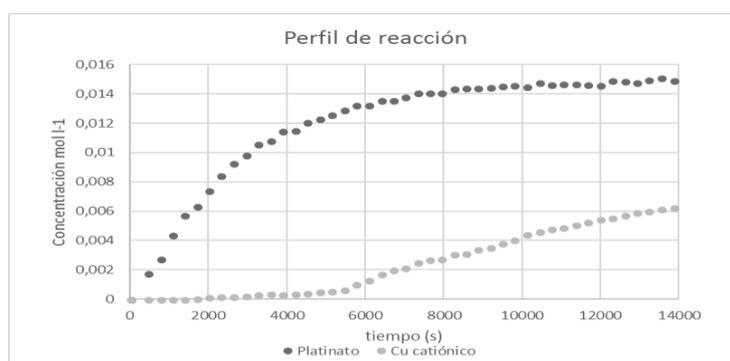


Figura 28. Seguimiento de reacción 4.3 equivalentes tht.

En el primer caso (1.2 equivalentes tht) la nueva especie se empieza a formar al cabo de 500 s, y cuando solo se ha transformado un 30% del complejo de platino. En el segundo caso requiere 2000 s y una transformación de un 80%, y en el tercero no empieza a formarse hasta que se han transcurrido unos 5500 s con un grado de transformación del complejo de platino también de un 80%.

La propuesta que se hace para interpretar este curioso comportamiento es que el complejo de partida de platino $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ compite con el complejo de cobre catiónico y con el tht por un intermedio reactivo de cobre, siendo la reacción de transmetalación más rápida que la de captura por el cobre catiónico. La figura 29 muestra esquemáticamente el conjunto de reacciones que pueden explicar es comportamiento observado.

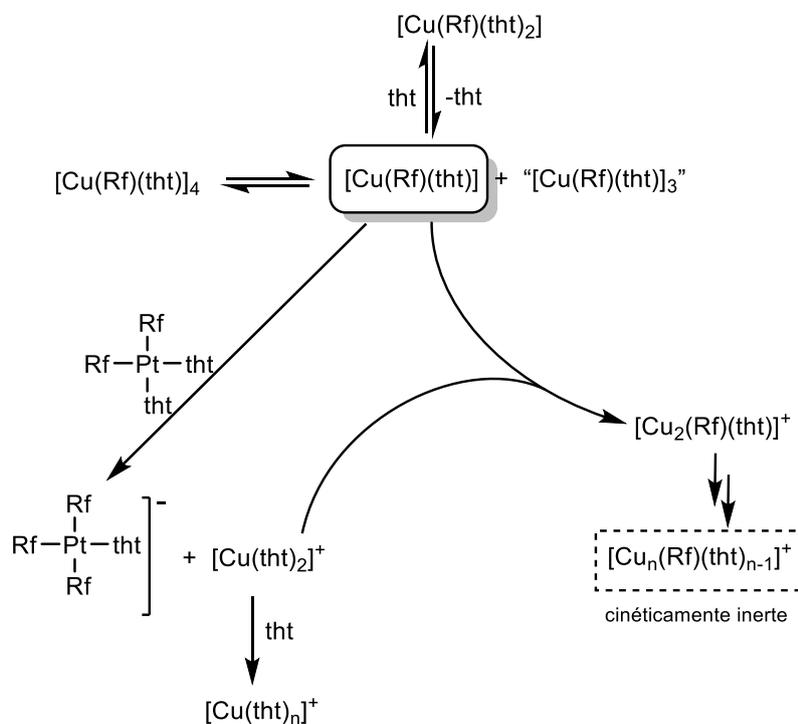


Figura 29. Esquema simplificado de reacciones propuesto.

En este esquema de reacción la especie transmetalante sería el complejo de cobre que se muestra en el recuadro sombreado. Puede reaccionar con el complejo de platino o bien con el catión cobre que se ha formado tras la transmetalación, de forma que si esta segunda reacción es comparativamente más lenta que la primera, hasta que no se acumula el catión

cobre en disolución no empieza a formarse la especie cinéticamente inerte que se muestra en el recuadro con línea de puntos. La concentración de tht actúa sobre la concentración de especie activa, por coordinación para dar el monómero $[\text{Cu}(\text{Rf})(\text{tht})_2]$.

La validez de este esquema de reacción se ha verificado cualitativamente mediante el programa de simulación cinética COPASI usando el conjunto de reacciones de la figura 23. Sin embargo, dada la complejidad del sistema de reacciones y el elevado número de variables no es posible obtener datos cuantitativos de constantes de velocidad.

CONCLUSIONES

1. El estudio del complejo $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ en disolución de THF con cantidades variables de tht muestra que se produce un equilibrio de coordinación de tht, rápido en la escala de tiempos del RMN, y que genera finalmente $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})_2]$.

2. La reacción de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]_4$ con el complejo *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ produce el intercambio de fluoroarilos entre metales, dando $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ y *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_2)(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})_2]$, pero no se forman (en el tiempo de reacción estudiado) especies aniónicas de platino del tipo $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_2)_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]^-$.

3. La reacción de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4$ con el complejo *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ en presencia de tht produce el complejo aniónico de platino $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_2)_3(\text{tht})]^-$. Las especies catiónicas de cobre que se forman no han sido identificadas.

4. El comportamiento cinético de la reacción de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$ con *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_2)_2(\text{tht})_2]$ es muy complejo. La concentración de tht afecta poco a la velocidad de reacción, pero altera la extensión en que la reacción se produce. Además se ha observado un efecto de autoinhibición que disminuye cuando se aumenta la cantidad de tht en el medio de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ P. E. Fanta, *Synthesis*, **1974**, 1,9.
- ² C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem.* **1869**, 2, 422
- ³ H. V. R. Dias, H-L. Lu, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5380-5382.
- ⁴ J. R. Herron, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16486-16487.
- ⁵ H. Eriksson, M. Hakansson. *Organometallics*, **1997**, 16, 4243-4244.
- ⁶ A. Sundararaman, R. A. Lalancette, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle. *Organometallics*, **2003**, 22, 3526–3532.
- ⁷ Y. R. Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**.
- ⁸ A. Cairncross; W.A. Sheppard; E. Wonchoba, *Org. Synth.* **1979**, 59, 122.
- ⁹ N. Zhao, J. Zhang, Y. Yang, H. Zhu, Y. Li, G. Fu. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8710–8718.
- ¹⁰ S. H. Bertz, G. Dabbagh. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11640-11641.
- ¹¹ A. R. Chianese, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **2007**, 46, 4042-59
- ¹² P. Espinet, A. C. Albéniz, J. A. Casares, J. M. Martínez-Ilarduya, *Coordination Chemistry Reviews*, **2008**, 252, 2180–2208
- ¹³ A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics*, **1998**, 17, 3677-3683.
- ¹⁴ R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874-922.
- ¹⁵ J. DelPozo, J. A. Casares, P. Espinet, *Chem Eur J*, **2016**, 22, 4674
- ¹⁶ A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics*, **2008**, 22, 1305-1309.
- ¹⁷ M. H. Pérez Temprano, J. A. Casares, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1864-1884.
- ¹⁸ M. Moret, D. Serra, A. Bach, P. Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2873-2877.
- ¹⁹ D. Serra, M.-E. Moret, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8914 – 8926.
- ²⁰ COMplex PATHway SIMulator. Hoops, S.; Sahle, S.; Gauges, R.; Lee, C.; Pahle, J.; Simus, N.; Singhal, M.; Xu, L.; Mendes, P.; Kummer, U. *Bioinformatics*, **2006**, 22, 3067–3074
- ²¹ R. Usón, J. Forniés, F. Martínez, M. Tomás, *J. Chem. Soc.* **1980**, 0, 888-894.
- ²² P. Espinet; J.M. Martínez-Ilarduya; C. Pérez-Briso; A. L. Casado; M. A. Alonso, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 9–20.

²³ La síntesis del compuesto ha sido puesta a punto por la Lda. María Pérez Iglesias durante el desarrollo de su Tesis Doctoral (en curso).

²⁴ Realización y resolución del experimento de difracción de RX por la Lda. María Pérez Iglesias.

²⁵ La Lda. María Pérez Iglesias comprobó mediante ¹H RMN que la especie monomérica contenía 2 tetrahidrotiofenos.

²⁶ U. Frey, L. Helm, A. E. Merbach, R. Romeo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8161-8165.

²⁷ R. Romeo, L. M. Scolaro, N. Nastasi, B. E. Mann, G. Bruno, F. Nicolo, *Inorg Chem.*, **1996**, *35*, 7691-7698.

LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

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

Esquemas: 1-9

Figuras 1-39

Tablas: 1-2

ANEXOS

ANEXO I

Espectros de compuestos sintetizados.

Cis-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂]

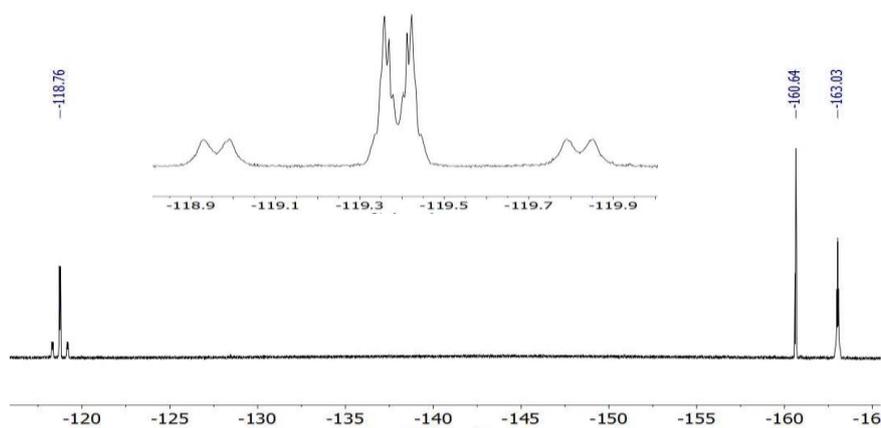


Figura 30. ¹⁹F RMN 298 K en CDCl₃ de *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] y ampliación de zona orto.

trans-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂]

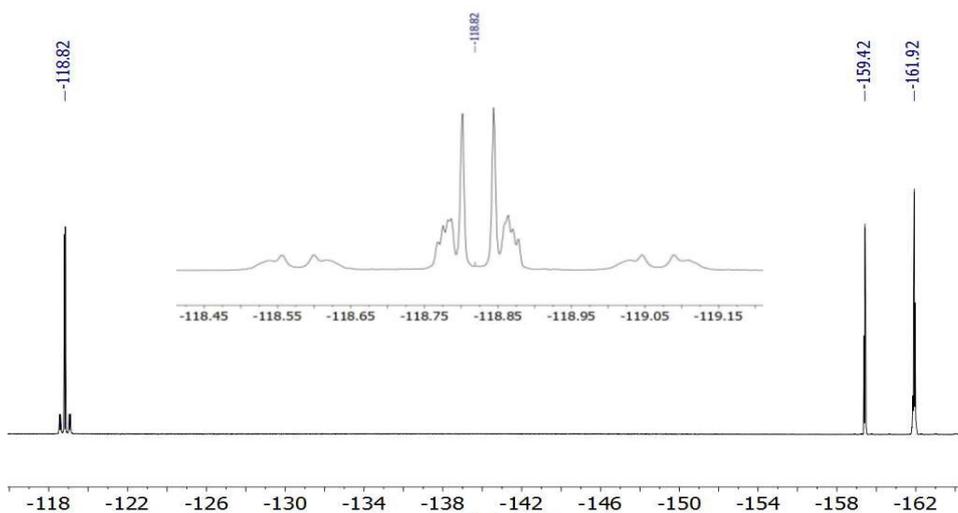


Figura 31. ¹⁹F RMN 298 K en CDCl₃ de *trans*-[Pt(C₆F₅)₂(tht)₂] y ampliación de zona orto.

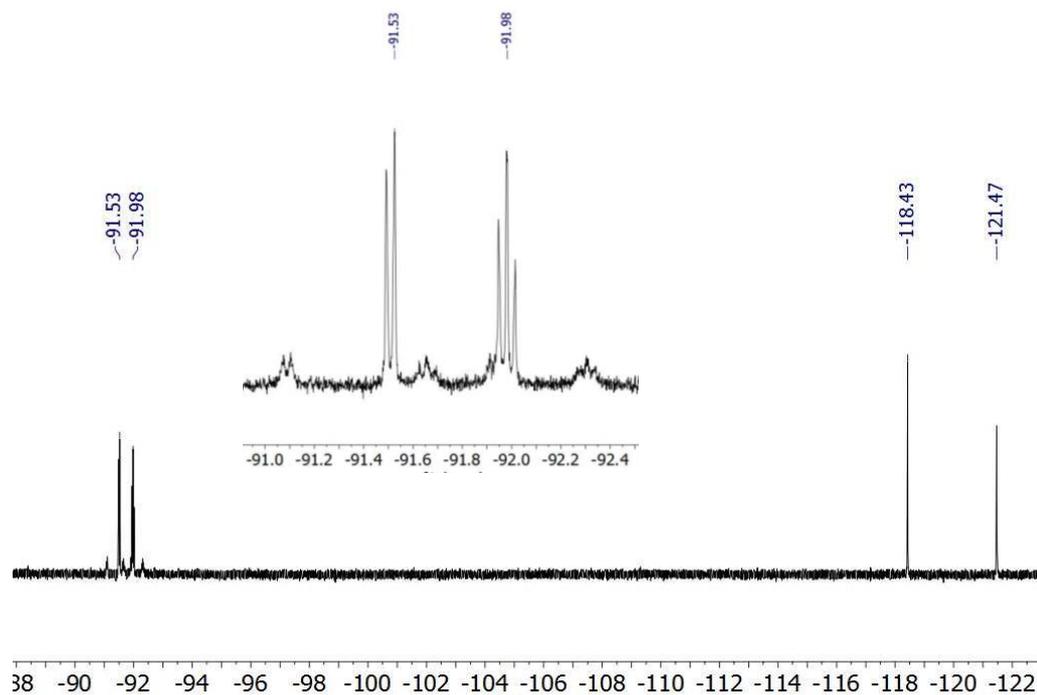
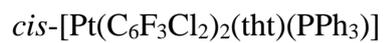


Figura 22. ¹⁹F RMN 298 K en CDCl₃ de *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)(PPh₃)].

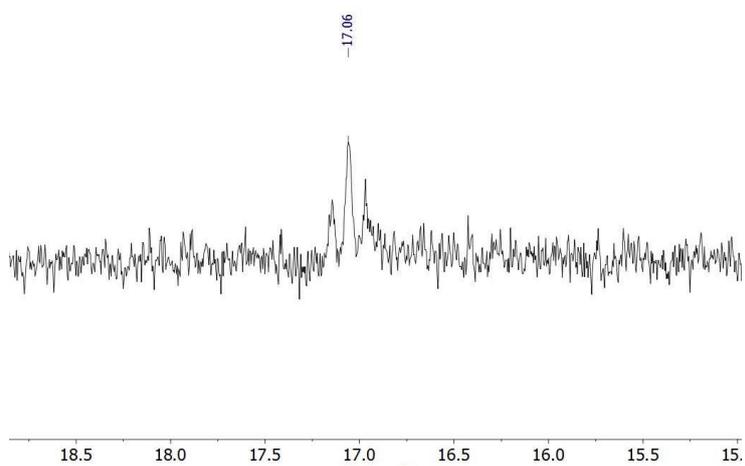


Figura 33. ³¹P RMN 298 K en CDCl₃ de *cis*-[Pt(C₆F₃Cl₂)₂(tht)(PPh₃)].

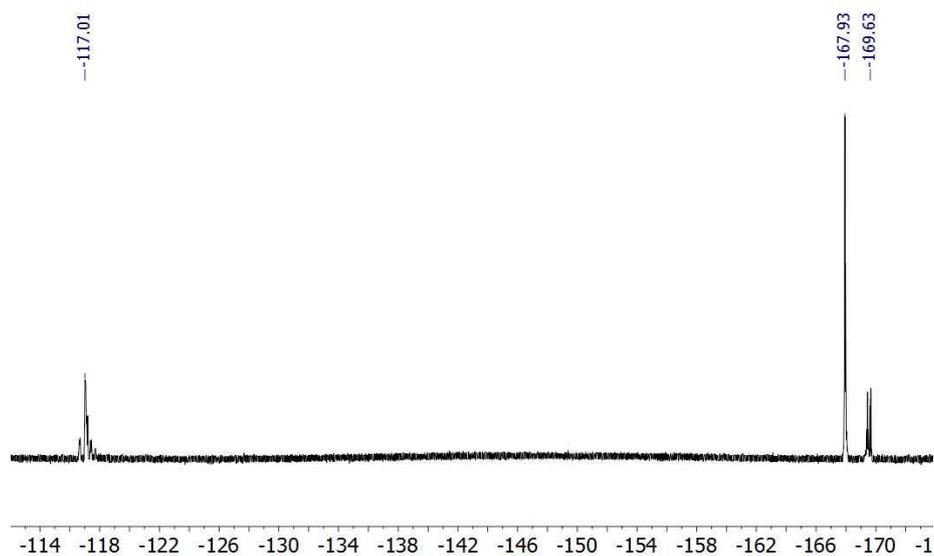
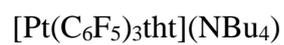


Figura 34. ^{19}F RMN 298 K en CDCl_3 de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{tth}](\text{NBu}_4)$

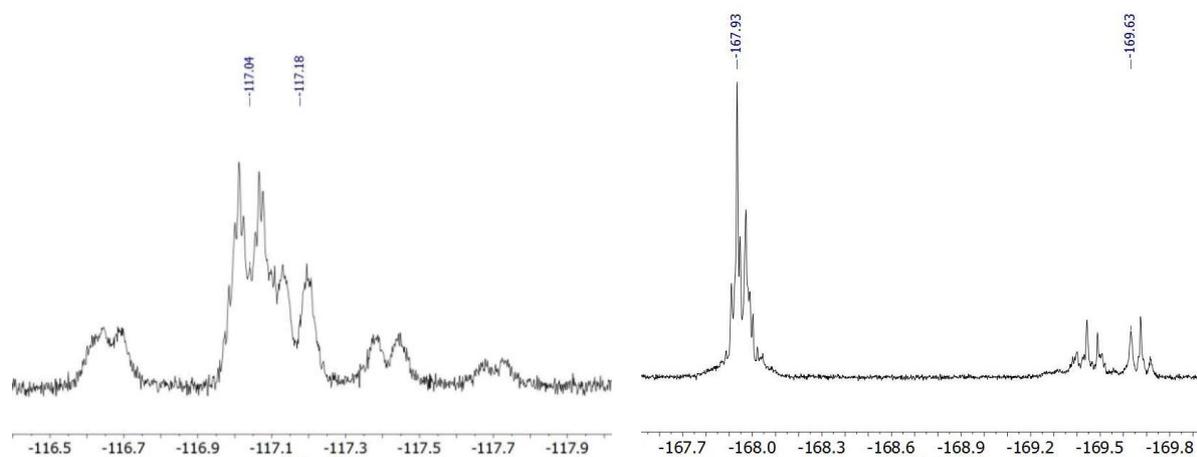


Figura 35. Ampliaciones de espectro ^{19}F zona orto (izquierda) y zonas para y meta (derecha) de $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{tth}](\text{NBu}_4)$

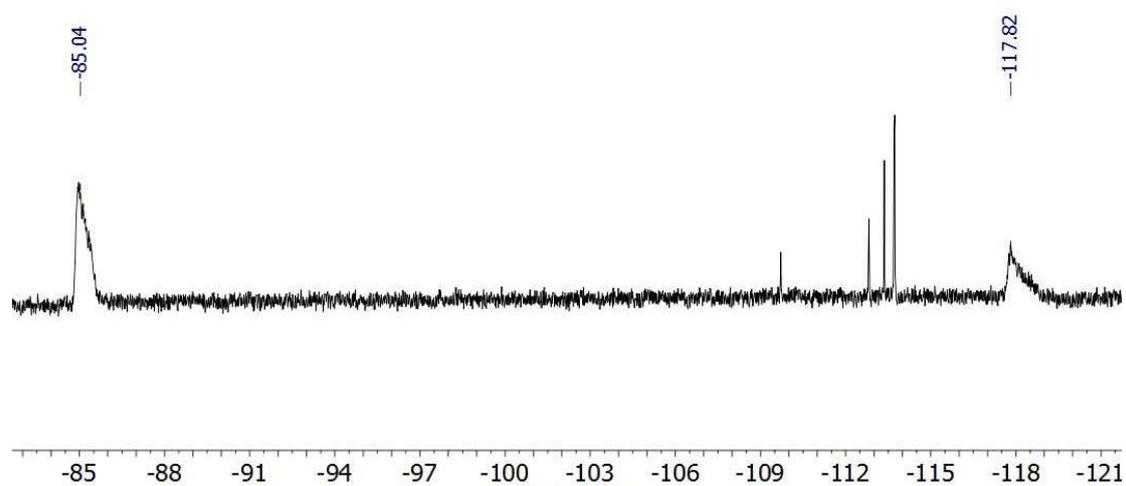


Figura 37. ^{19}F RMN en THF capilar de acetona a 298K de $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)(\text{tht})]_4$.

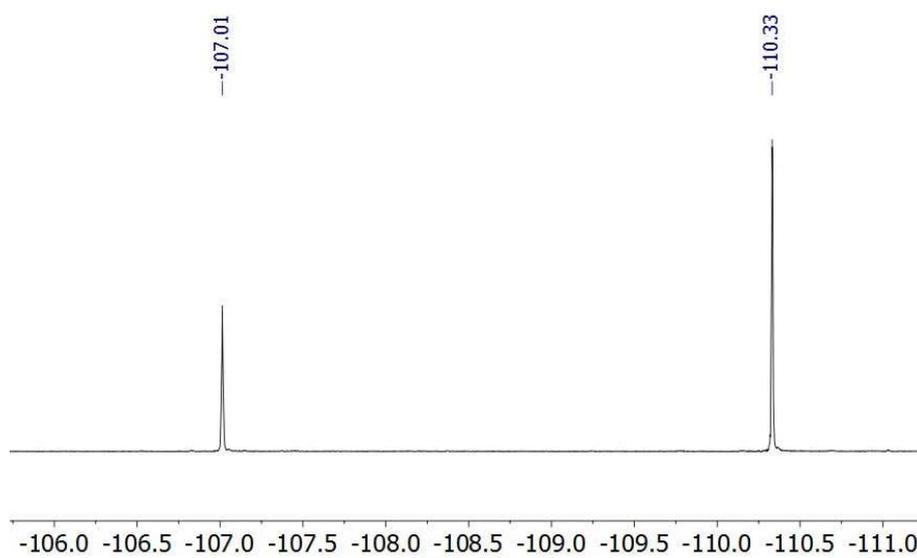
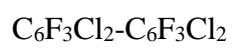


Figura 38. ^{19}F RMN CDCl_3 298K de $\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2$.

ANEXO II

Ampliación del cálculo de la constante de equilibrio.



Tomando logaritmos neperianos llegamos a:

$$\underbrace{4 \ln [\text{monómero}] - \ln [\text{tetrámero}]}_y = \ln K_{\text{eq}} + n \underbrace{\ln [\text{tht}]}_x$$

Es decir, una ecuación de una recta: $y = m + n x$

Por lo tanto, debemos saber la concentración de monómero y tetrámero de cada espectro a diferentes concentraciones de tht conocidas.

Planteamos las siguientes ecuaciones:

$$\delta_{\text{promedio}} = \delta_{\text{tetrámero}} \chi_{\text{tetrámero}} + \delta_{\text{monómero}} \chi_{\text{monómero}} \quad (1)$$

$$\chi_{\text{tetrámero}} + \chi_{\text{monómero}} = 1 \quad (2)$$

Despejando $\chi_{\text{tetrámero}}$ en (2) y sustituyéndolo en (1), finalmente nos queda:

$$\chi_{\text{monómero}} = \frac{\delta_{\text{promedio}} - \delta_{\text{tetrámero}}}{\delta_{\text{monómero}} - \delta_{\text{tetrámero}}} \quad (3)$$

Con la ecuación (3) somos capaces de calcular la fracción molar del monómero y, por tanto, la del tetrámero, en cada espectro teniendo en cuenta el desplazamiento promedio de la señal del Cu.

Por definición:

$$\chi_{\text{monómero}} = \frac{n_{\text{monómero}}}{n_{\text{monómero}} + n_{\text{tetrámero}}} \quad (4)$$

y teniendo en cuenta la reacción propuesta:

$$n_{\text{tetrámero}} = n_{0,\text{tetrámero}} - \frac{1}{4} n_{\text{monómero}} \quad (5)$$

Sustituyendo (5) en (4) tenemos

$$\chi_{\text{monómero}} = \frac{n_{\text{monómero}}}{n_{0,\text{tetrámero}} + \frac{3}{4} n_{\text{monómero}}}$$

y operando sobre ella llegamos a:
$$n_{mon\acute{o}mero} = \frac{\chi_{mon\acute{o}mero} n_{0,tetr\acute{a}mero}}{1 + \frac{3}{4} \chi_{mon\acute{o}mero}} \quad (6)$$

Con (6) hallamos la concentración de monómero y consecuentemente la de tetrámero (5).

Mediante la siguiente representación (en abscisas $\ln[tht]$ y en ordenadas $4\ln[mon\acute{o}mero]-\ln[tetr\acute{a}mero]$), conocemos la constante de equilibrio (K_{eq}) y el número de tht necesarios para que todo el tetrámero pase a monómero.

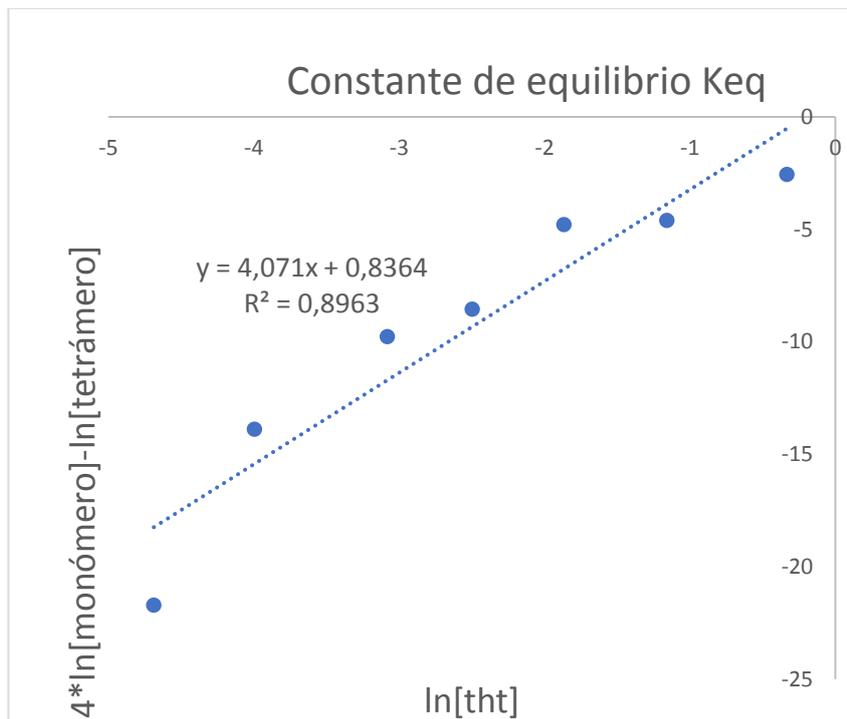


Figura 39. Gráfica de ajuste lineal destinado a hallar la constante de equilibrio.

La ordenada en el origen es $\ln K_{eq} = 0.8364$ y la pendiente es $n = 4.071$. Por lo tanto:

$$K_{eq} (313 \text{ K}) = 2.31$$

ANEXO III

Listado de abreviaturas

A lo largo del trabajo, se utilizan abreviaturas no normalizadas para ligandos y compuestos. Aquí se aclara su significado:

THF: tetrahidrofurano

tht: tetrahidrotiofeno

Rf: 3,5-diclorotrifluorobenceno

Pf: pentafluorofenilo

TMS: tetrametilsilano

DMS: dimetilsulfuro

Mes: Mesitilo

