



**Universidad de Valladolid**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA: QUÍMICA DE  
SÍNTESIS, CATÁLISIS Y MATERIALES AVANZADOS**

**TESIS DOCTORAL:**

**Análisis de los procesos de intercambio  
arilo/haluro en Au<sup>III</sup> y revisión de los conceptos  
retrodonación e influencia trans en sistemas  
M<sup>III</sup>Cp\***

Presentada por Sara Fernández Moyano para optar al  
grado de  
Doctor/a por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:  
Camino Bartolomé Albistegui  
Marconi N. Peñas de Frutos



## **Agradecimientos**

*El camino ha sido largo, pero por suerte he estado muy bien acompañada. Me gustaría que este apartado de la tesis sirviese para dar las gracias a las personas que me han hecho llegar hasta aquí.*

*En primer lugar, a mis directores de Tesis. A Camino Bartolomé por su apoyo en todo momento tanto en lo profesional como en lo personal, has sido la mezcla perfecta entre una madre y una jefa (en el despacho de Fernando empezó todo, y ¡qué suerte!). Al Marconi Peñas, que más que un director es un muy buen amigo: contigo he aprendido más de la mitad de lo hoy sé, gracias por tu sinceridad, tu dedicación y tus consejos. Ha sido un placer compartir contigo tanto tiempo y que nuestra moneda de cambio favorita sean los durums. Gracias de corazón a los dos por todos estos años.*

*A Pablo Espinet por su indudable aportación a esta tesis y por las facilidades que me ha puesto en todo momento. A Ana Carmen Albéniz por haberme dado la oportunidad de incorporarme a su grupo en el que me he formado como investigadora. No tengo ninguna duda de que su tenacidad y entusiasmo en el trabajo van a ser siempre un referente en mi futuro personal y profesional.*

*A JM por ser la persona que siempre está dispuesto a ayudarte con lo que sea, darte consejos y animarte de forma incansable.*

*Gracias a ti, Wonka, por estar siempre ahí en los días en los que no me aguantaba ni yo. Eres la mejor compañía que he podido tener durante todo este camino, la mitad de esta tesis es tuya.*

*Y como no a toda la gente que me llevo de esta maravillosa etapa. En primer lugar, a mi jaula de monos de confianza, gracias Nacho, Miguelu y Carlos por alegrarme cada día y hacer los martes menos martes. Por supuesto a Marta, mi compañera de vida desde primero de carrera hasta ahora, 10 años después solo puedo darte las gracias por todo (que no es poco) y que como dice la canción “si ya vinimos medio juntas al nacer”. A Fran por todos los cafés, casas rurales y cañas flotando por la mesa, porque unas patatas nunca están de más. Agradecer también a Cintya y Damián por todos los cafés en buena compañía y como no acordarme de Granada y nuestra gran compañera la tostada quemada y el detector de humos. Al resto de gente con el que he compartido tiempo durante esta tesis: Iker, Jose Ramón, Jaime, Rebeca, Sandra y Noelia.*

*A mis amigas de siempre, sobre todo gracias Sara, María, Alba e Isa por acompañarme todo este tiempo y aunque no entendíais nada seguir ahí escuchando. A Carmen y a Adri por ser mi familia durante dos años inolvidables: sois el mejor consejo de sabios de la historia. A Carla por apoyarme todos estos años.*

*A mi familia, especialmente a mis padres por su apoyo incondicional, por acompañarme allá donde voy, ayudarme en cada paso que doy y convencerme de que me matriculase de lo que hoy es esta tesis. A mi abuela Gloria. A mi nueva familia Mar y Ángela.*

*Sois los mejores. Muchas gracias por todo*



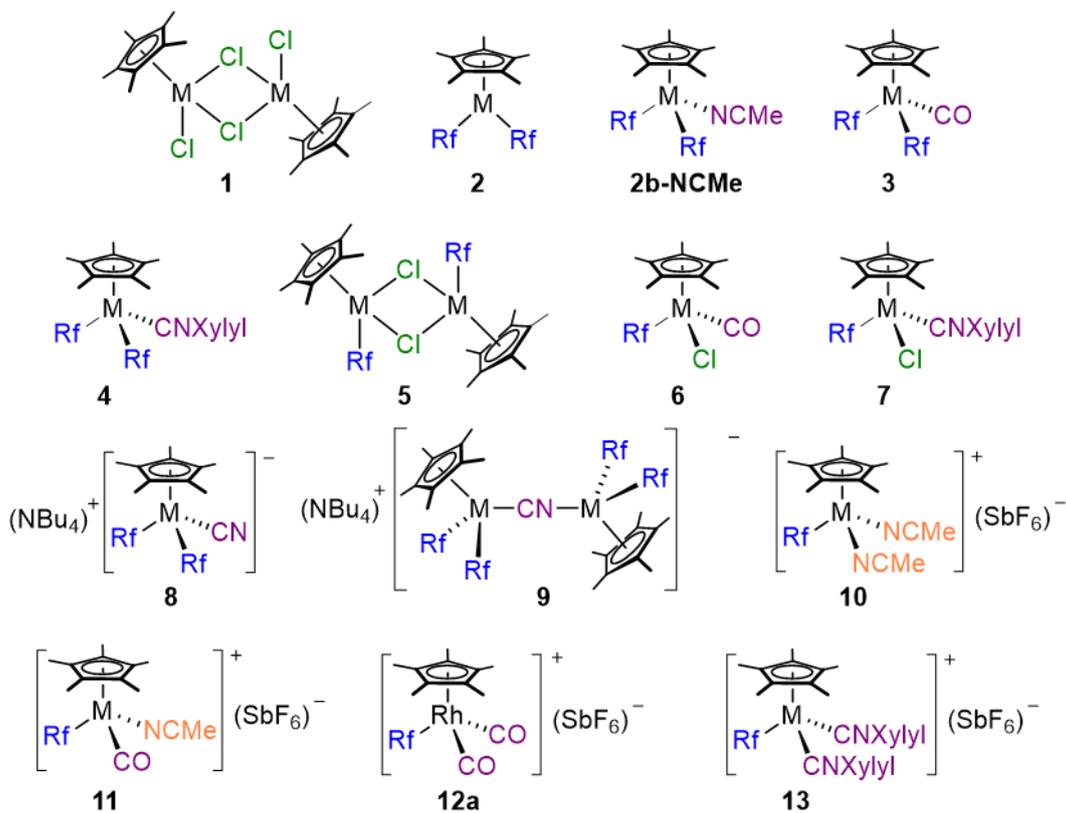
# ÍNDICE

<b>Introducción</b> .....	13
<b>Capítulo I: Desarrollo de los conceptos “Influencia Trans” y “Retrodonación” en complejos [Cp*M<sup>III</sup>(L)XY] (M = Rh, Ir) con los ligandos CO, CN<sup>-</sup> y CNR.....</b>	<b>21</b>
Introducción.....	23
Discusión de resultados .....	27
Conclusiones .....	49
Experimental Section .....	51
<b>Capítulo II: Estudio de procesos de reorganización de arilos fluorados en complejos de Au<sup>III</sup> .....</b>	<b>93</b>
Introducción.....	95
Discusión de resultados – Parte 1 .....	103
Conclusiones – Parte 1.....	117
Discusión de resultados – Parte 2 .....	119
Conclusiones – Parte 2.....	131
Experimental Section .....	133
<b>Listado de publicaciones.....</b>	<b>159</b>



Capítulo 1

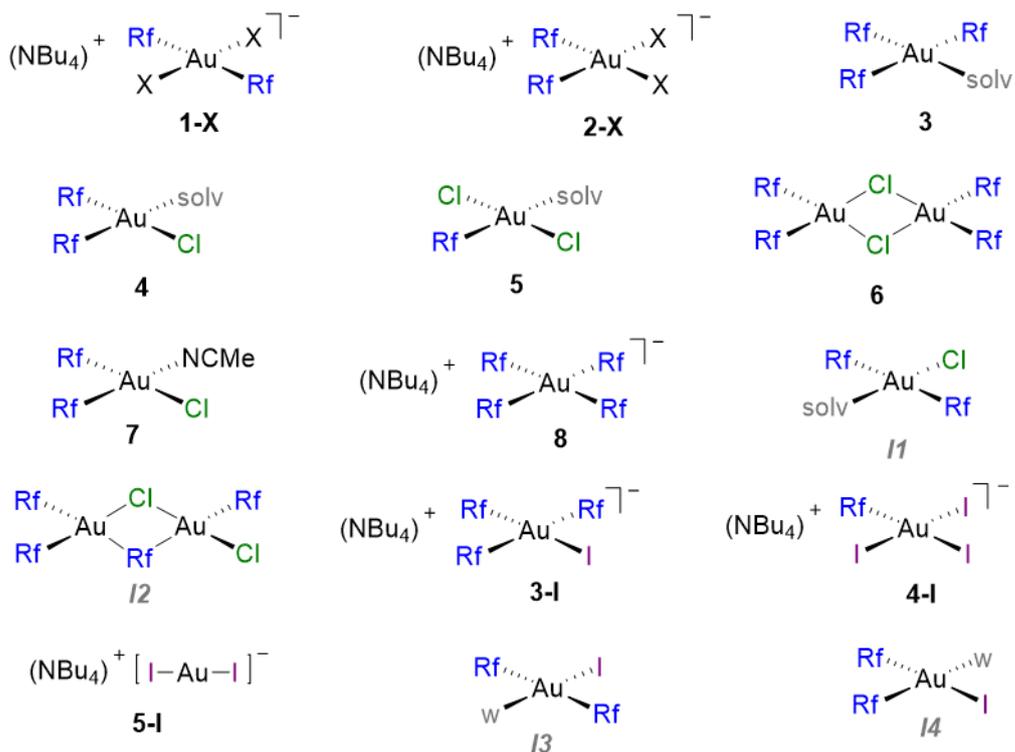
M = Rh (a); Ir (b)



Capítulo 2

X = Cl, Br, I

solv = OH<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O





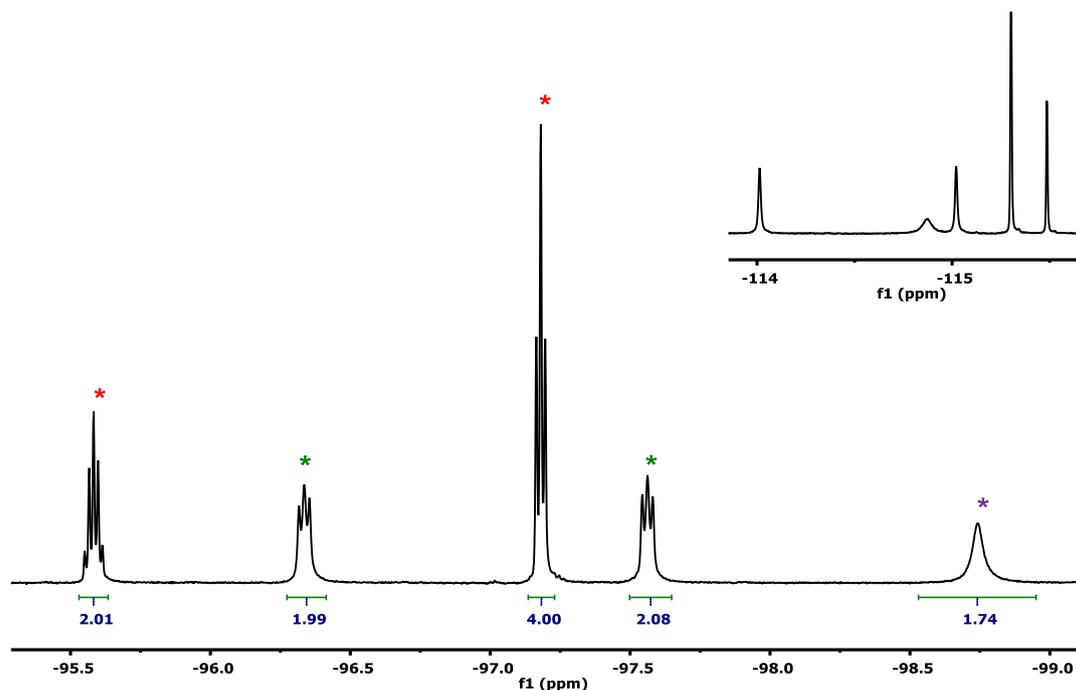
## Introducción

La investigación química actualmente exige cada vez más el uso adecuado y complementario de metodologías mixtas, tanto experimentales como teóricas. Esta es probablemente la mejor línea argumental para relacionar los diferentes proyectos abordados a lo largo de esta tesis doctoral. Ambos capítulos comparten el enfoque conceptual y el interés de aplicar diferentes metodologías para obtener una comprensión profunda de los problemas químicos propuestos. Sin embargo, para poder utilizar adecuadamente las diferentes herramientas, es necesario conocer perfectamente su potencial, pero también sus limitaciones. En primer lugar, hay que decidir cuidadosamente qué problema estudiar y seleccionar cuál es el sistema más adecuado para hacerlo. A continuación, hay que elegir las técnicas más adecuadas para obtener la información deseada.

Una gran parte de la presente tesis doctoral se basa en estudios mecanísticos para los que la resonancia magnética nuclear (RMN) ha sido sin duda la técnica experimental más importante, aplicada más allá de su uso rutinario como método de caracterización de compuestos organometálicos. La gran mayoría de los complejos sintetizados presentan anillos fluorados en sus estructuras, lo que permite su seguimiento mediante RMN de  $^{19}\text{F}$ . La alta sensibilidad y la gran anchura espectral del flúor hacen que los espectros obtenidos sean especialmente informativos.

Destaca particularmente el uso del grupo 3,5-dicloro-2,4,6-trifluorofenilo, denotado como Rf. Dicho anillo es químicamente muy similar al más conocido grupo pentafluorofenilo (Pf =  $\text{C}_6\text{F}_5$ ). Sin embargo, los espectros registrados de los derivados de Rf, anillo con un sistema de espín  $\text{AX}_2$  (siempre que no haya rotación restringida), son mucho más informativos que los de sus análogos con Pf. Por ejemplo, al desaparecer la inequivalencia magnética, pequeños acoplamientos ( $< 3$  Hz) pueden ser detectados, facilitando notablemente la interpretación de los espectros de  $^{19}\text{F}$ .

La Figura 1 es un ejemplo representativo de cómo la multiplicidad de las señales de los derivados con Rf aporta gran cantidad de información, permitiendo elucidar la identidad de los complejos en mezclas complicadas de reacción.



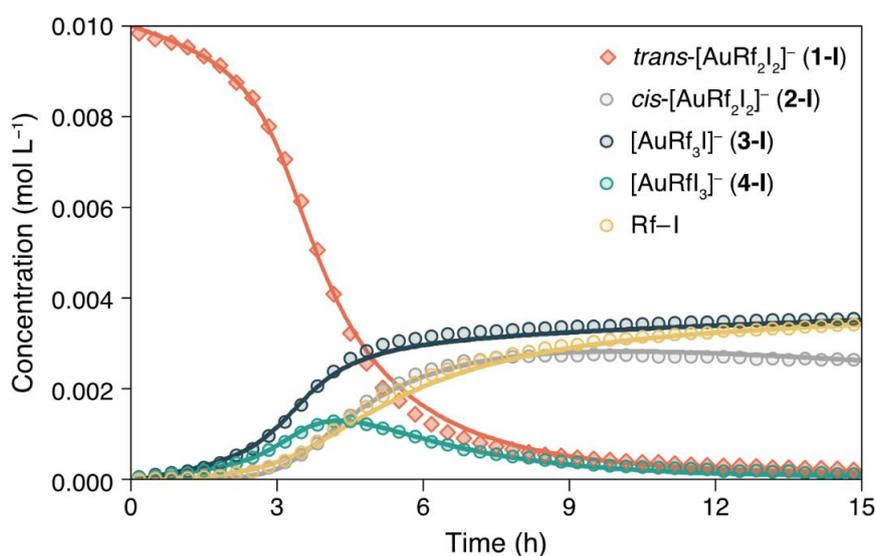
**Figura 1.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la reacción de  $(\text{NBu}_4)(\text{trans}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  con un equivalente de  $\text{AgClO}_4$ . Región de  $\text{F}_{\text{orto}}$  con integrales (señales asociadas a los  $\text{F}_{\text{para}}$  en esquina superior derecha).

En concreto, las señales marcadas con un asterisco verde (Figura 1) son dos pseudotriplettes con integrales relativas 1:1, que se pueden asignar a una especie *cis*- $[\text{MRf}_2\text{LL}']$ , con dos grupos Rf inequivalentes situados mutuamente en disposición *cis*. Por otra parte, las señales marcadas con un asterisco rojo presentan el patrón quintete/triplete con integrales relativas 2:4, indicando la presencia de una especie trisarilada planocuadrada con fórmula genérica  $[\text{MRf}_3\text{L}]$ . Este tipo de análisis espectral, posible gracias a la simplicidad de los espectros derivados de Rf, ha sido crucial en los estudios de reorganización de arilos recogidos en el segundo capítulo de esta tesis. Aprovechando las ventajas que ofrece el grupo Rf, se pueden llevar a cabo estudios detallados sobre fenómenos dinámicos en disolución, como rotaciones restringidas o procesos de disociación de ligandos.

Conviene mencionar también que, las reacciones con haloarilos suelen ser más lentas que las reacciones con arilos convencionales y, por tanto, facilitan estudios cinéticos que probablemente fuesen inaccesibles con arilos no fluorados por tratarse de procesos demasiado rápidos. Además, el gran ancho espectral del flúor, hace menos probable el solapamiento de las señales de diferentes especies, permitiendo detectar mezclas que pasarían inadvertidas en RMN de protón.

Para llevar a cabo seguimientos cinéticos, se ha de elegir en primer lugar el sistema y las condiciones de medida (disolvente, concentración y temperatura) a partir de información recogida en experimentos preliminares. A continuación, se monitoriza la reacción por RMN de  $^{19}\text{F}$  (adquiriendo espectros sucesivos a intervalos de tiempo constante) durante un periodo suficiente para tenga lugar un avance significativo de la reacción. De dicho experimento, tras el perceptivo tratamiento, se extraen los datos de concentración frente al tiempo de las distintas especies detectadas a lo largo de la reacción.

Típicamente, los datos obtenidos se usaban para aplicar el método de velocidades iniciales y estimar la barrera de activación del proceso global. Sin embargo, dicha simplificación se queda claramente corta cuando el sistema tiene una evolución más complicada y la Figura 2 muestra un ejemplo representativo de ello, comentado en detalle en el capítulo 2.



**Figura 2.** Gráfico de concentración vs tiempo que muestra los datos experimentales obtenidos mediante RMN de  $^{19}\text{F}$  (puntos) superpuestos con los valores ajustados por COPASI (líneas continuas).

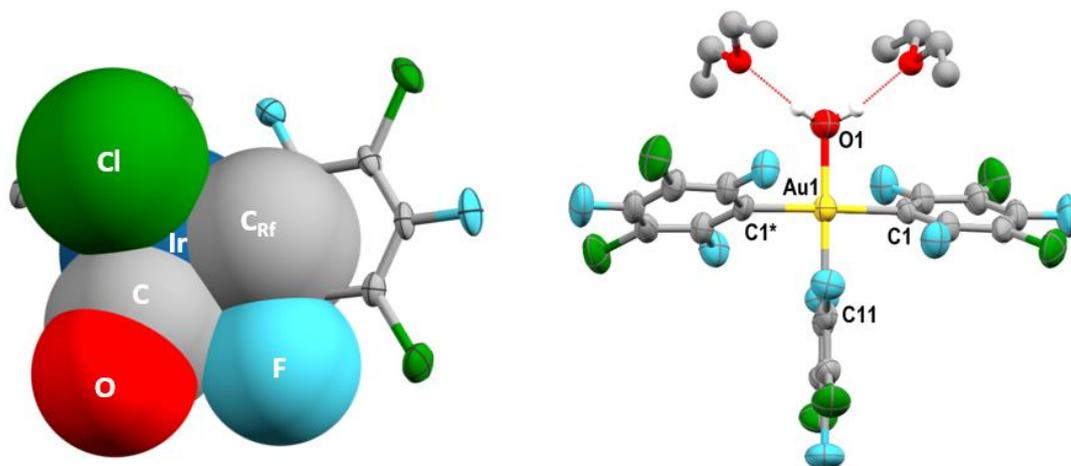
Un vistazo rápido a la curva del reactivo (línea naranja) permite detectar un claro periodo de inducción seguido por una desaparición autocatalítica. Por otro lado, las curvas de las especies verde y gris, indican que ambos complejos son intermedios en la reacción. Para racionalizar estos comportamientos cinéticos no triviales se ha usado lo que se conoce en inglés como *microkinetic modeling*, a través del software COPASI que permite llevar a cabo simulaciones cinéticas y ajustes no lineales múltiples.

Este tipo de herramienta trabaja sobre modelos cinéticos, propuestos por el usuario, y permite hacer propuestas mecanísticas razonables capaces de explicar el comportamiento experimental observado. Conviene destacar que estos tratamientos teóricos son computacionalmente muy baratos y asequibles para cualquier usuario. En nuestra opinión es un perfecto complemento a los cálculos DFT, ya que estos presentan márgenes de error aceptados de 1-2 kcal/mol, que se traducen en órdenes de magnitud de velocidad de reacción. Las simulaciones cinéticas podrían refinar (y confirmar la calidad de) los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos. También permite estimar fácilmente la energía de estados de transición (TSs) difíciles de calcular o con graves problemas de convergencia, como pueden ser las disociaciones de ligandos.

A diferencia del RMN, que ofrece información sobre el comportamiento de las moléculas en disolución, los fenómenos dinámicos que experimentan y su reactividad, la difracción de rayos X proporciona una *fotografía estática* de la molécula en estado sólido. Por lo tanto, ambas técnicas son complementarias.

La difracción de rayos X, además de servir como técnica de caracterización, permite examinar en detalle multitud de distancias y comparar con estructuras similares descritas previamente y depositadas en la base de datos de CCDC. Un análisis más detallado, invita a teorizar sobre la presencia de interacciones no covalentes, donde las distancias interatómicas sean menores a la suma de radios de van der Waals (Figura 3, izquierda), estudio que se recoge en el capítulo 1.

La técnica de difracción de rayos X nos ha permitido identificar especies procedentes de mezclas de reacción complicadas, como por ejemplo el acuocomplejo mostrado en la Figura 3 (derecha), así como detectar especies invisibles para otras técnicas, entre ellas el complejo  $(\text{NBu}_4)[\text{AuI}_2]$ . Ambos compuestos fueron claves para entender las, a priori, inesperadas reactividades discutidas en el capítulo 2.

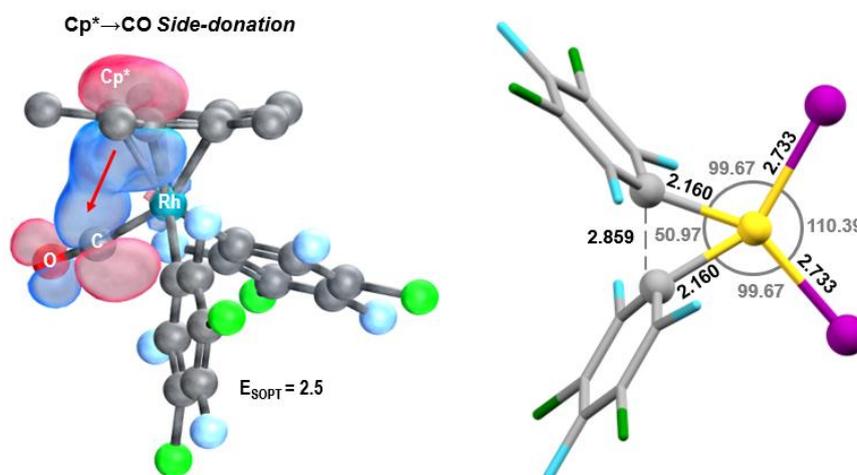


**Figura 3.** Izquierda: Representación híbrida *spacefill* + elipsoides de la estructura cristalina  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CO})]$ . Derecha: estructura cristalina del complejo  $[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)] \cdot (\text{OEt}_2)_2$ .

Sin duda la otra técnica imprescindible en los trabajos llevados a cabo durante esta tesis doctoral, ha sido los cálculos computacionales DFT, que representan una herramienta especialmente potente, cada vez más accesible y en continua mejora (nuevos funcionales, potencia de cálculo mayor...). Entre sus múltiples aplicaciones aquí vamos a comentar las más destacadas en los estudios recogidos en esta tesis doctoral.

En el primer capítulo se emplean las geometrías optimizadas en fase gas de los compuestos sintetizados experimentalmente. Las estructuras obtenidas, no condicionadas por las fuerzas que determinan el empaquetamiento cristalino, se emplearon para identificar patrones en las distancias de enlace  $\text{M}-\text{C}_{\text{Cp}^*}$  y  $\text{C}_{\text{Cp}^*}-\text{C}_{\text{Cp}^*}$  en complejos  $\text{Cp}^*\text{M}^{\text{III}}$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ). Los datos de distancias C–C obtenidos mediante difracción de Rayos X son poco precisos en la mayoría de los casos, por lo que los datos calculados mediante DFT, virtualmente libres de error, son necesarios para un estudio mucho más preciso. Por otro lado, los cálculos teóricos permiten llevar a cabo análisis de orbitales para revelar la presencia de interacciones relevantes, previamente ignoradas. En concreto, los estudios de NBO (*Natural Bonding Orbitals*) permiten identificar (y cuantificar) donaciones laterales provenientes del grupo  $\text{Cp}^*$ , sin participación directa del centro metálico, al ligando carbonilo, que se comporta como un buen  $\pi$ -aceptor (Figura 4, izquierda). Ésta probablemente sea una de las principales aportaciones conceptuales del capítulo 1, que invita a enriquecer el concepto clásico de retrodonación.

En el segundo capítulo destaca la capacidad que ofrecen los cálculos teóricos para visualizar especies imposibles de detectar experimentalmente, como son los intermedios altos en energía y los estados de transición. De ellos se pueden obtener datos, tanto termodinámicos como cinéticos, que se empleen posteriormente como referencia de simulaciones cinéticas o como apoyo de propuestas mecanísticas, permitiendo incluso estudiar reacciones que no ocurren para racionalizar observaciones experimentales complejas. Como ejemplo de esto último, la Figura 4 (derecha) muestra la estructura calculada del estado de transición responsable de un hipotético acoplamiento Rf–Rf (la eliminación reductora Rf–I es cinéticamente más fácil, como se comenta en la segunda parte del capítulo 2).



**Figura 4.** *Izquierda:* Ilustración de una donación del Cp\* al CO, obtenida por análisis NBO, para el complejo  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CO})]$ , con su valor de  $E_{\text{SOPT}}$  (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) asociado. *Derecha:* Geometría optimizada del estado de transición de acoplamiento Rf–Rf desde el complejo  $\text{cis-}[\text{AuRf}_2\text{I}_2]^-$ .

En nuestra opinión, los cálculos teóricos deben ser un complemento de los datos experimentales, siempre que sea posible y no al revés. En caso de discrepancia es probable que el modelo computacional sea incompleto o erróneo. Una fuente frecuente de error es el desconocimiento de la naturaleza no inocente del disolvente empleado, que puede actuar como ligando especialmente en especies con vacantes en sus esferas de coordinación, como se demuestra en el primer estudio recogido en el capítulo 2. El tratamiento teórico del componente entrópico asociado a dichos procesos sigue siendo un desafío.

Por último, ha sido necesaria la síntesis de gran variedad de complejos organometálicos, tanto de ya descritos como nuevos, y su posterior caracterización

completa. Para ello se ha requerido, en muchos casos, de trabajo experimental en atmósfera inerte o el uso de bajas temperaturas y disolventes secos. Además de RMN, se han utilizado habitualmente otras técnicas de caracterización, como son la espectroscopia infrarroja (especialmente informativa en derivados con ligandos carbonilo e isocianuro), espectrometría de masas, UV-vis, etc.

En resumen, podríamos decir que el principal objetivo de esta tesis (y su hilo conductor) es la presentación de estrategias para afrontar investigaciones mecanísticas, u otro tipo de estudios (análisis de interacciones...), combinando sinérgicamente diferentes herramientas experimentales y computacionales.



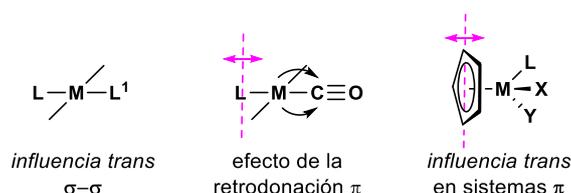
**Capítulo I: Desarrollo de los conceptos “Influencia Trans”  
y “Retrodonación” en complejos  $[\text{Cp}^*\text{M}^{\text{III}}(\text{L})\text{XY}]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ )  
con los ligandos CO,  $\text{CN}^-$  y CNR**



## Introducción

Dos conceptos básicos en química organometálica son la *influencia trans*, asociada a las propiedades del estado fundamental, y el *efecto trans* en el que están involucrados tanto el estado fundamental como el estado transición. La *influencia trans* es un efecto termodinámico con repercusiones observables como variaciones de distancias de enlace, entalpías de enlace, constantes de acoplamiento o en las frecuencias de infrarrojo. El efecto *trans* afecta a la diferencia de energía libre entre los estados fundamental y de transición (energía de activación) y produce efectos cinéticos cuantificables. A menudo los ligandos se clasifican en series ya sea por su *influencia trans* o por su efecto *trans* sobre otros ligandos en posición *trans* a ellos.<sup>1</sup> Tradicionalmente, los estudios se han realizado sobre ligandos tipo  $\sigma$ , complejos planocuatros y centros metálicos  $d^8$ , extrapolando los resultados obtenidos sin análisis adicional a otras geometrías con otras particularidades.

Las series de *influencia trans* más comunes se definen en sistemas metálicos basados en la representación de la Figura 1, en la cual únicamente se considera el poder  $\sigma$ -dador del ligando ( $L^1$ ) y su capacidad de polarizar la densidad electrónica del enlace metálico hacia el ligando menos dador en *trans* (L) produciendo así una elongación del enlace M-L. Sin embargo, otras situaciones habituales en complejos organometálicos impiden un análisis tan simple desaconsejando su extrapolación directa a otras geometrías o en el caso de que se empleen ligandos donde la  $\sigma$ -donación sea *variable*.



**Figura 1.** Tres casos de *influencia trans* en diferentes sistemas metálicos.

<sup>1</sup> a) Anderson, K. M.; Orpen, A. G. On the relative magnitudes of *cis* and *trans*-influences in metal complexes. *Chem. Commun.* **2001**, 2682. DOI: 10.1039/B108517B b) Maron, L.; Eisenstein, O.; Andersen, R. A. The Bond between CO and  $Cp'_3U$  in  $Cp'_3U(CO)$  Involves Back-bonding from the  $Cp'_3U$  Ligand-Based Orbitals of  $\pi$ -Symmetry, where  $Cp'$  Represents a Substituted Cyclopentadienyl Ligand. *Organometallics* **2009**, *28*, 3629. DOI: 10.1021/om801098b

De forma general, los ligandos como CO u olefinas han sido difíciles de situar en una serie de influencia *trans*, generando controversia a lo largo de los años. En ambos casos, el origen del problema es la importante implicación de los orbitales  $\pi$ . En el ligando CO terminal,  $\sigma$ -dador pobre cuando la retrodonación disponible es escasa, hay un componente importante de retrodonación a un orbital  $\pi$ , con un efecto sinérgico  $\pi/\sigma$  que fortalece el enlace M–CO y debilita el enlace M–L (Figura 1, centro). Esta retrodonación depende de factores como la energía de los orbitales d y el estado de oxidación del metal. Por este motivo, el ligando CO no siempre aparece en la misma posición en las diferentes series de influencia *trans*. El análisis teórico de la  $\sigma$ -donación y  $\pi$ -retrodonación en complejos de CO continúa siendo un tema de investigación activo.<sup>2</sup>

Tanto las olefinas como los sistemas aromáticos actúan como ligandos dadores y aceptores tipo  $\pi$ . Dichos ligandos también sufren los efectos de los ligandos situados en *trans* a ellos, particularmente el ligando pentametilciclopentadienilo (Cp\*) responde a las variaciones de influencia *trans* en los ligandos X e Y en un complejo pseudo-octaédrico genérico con fórmula [CpM(L)XY] (Figura 1, derecha). El grupo de investigación donde se ha realizado la presente Tesis Doctoral describió dicho fenómeno en un artículo publicado recientemente con complejos con el fragmento Cp\*Rh<sup>III</sup> (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), donde se utilizaron los datos de las distancias Cp\*<sub>centroide</sub>–Rh, obtenidas mediante difracción de rayos X, como medida para estudiar la influencia *trans* de los ligandos adyacentes en la interacción Cp\*M.

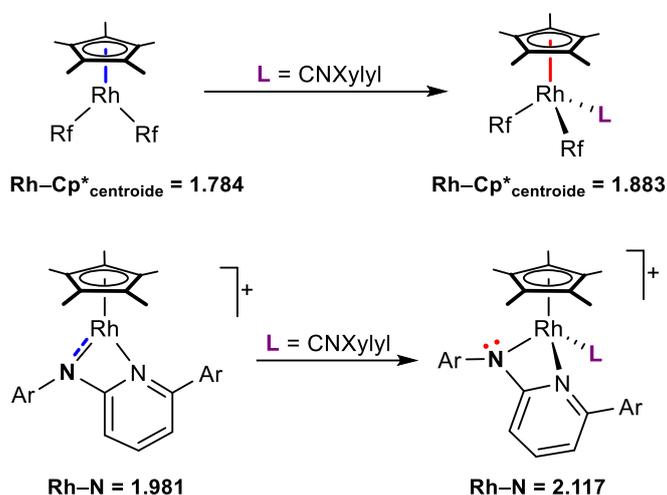
La Figura 2 compara la respuesta del Cp\* ante la coordinación de un ligando adicional, más concretamente CNXyl, sobre el complejo pentacoordinado estable [Cp\*RhRf<sub>2</sub>] (Rf = 3,5-C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>),<sup>3</sup> elongando notablemente la distancia Rh–Cp\* en los complejos hexacoordinados derivados.<sup>4</sup>

<sup>2</sup> a) Frenking, G.; Fernández, I.; Holzmann, N.; Pan, S.; Krossing, I.; Zhou, M. Metal-CO Bonding in Mononuclear Transition Metal Carbonyl Complexes. *JACS Au* **2021**, *1*, 623. DOI: 10.1021/jacsau.1c00106 b) Bistoni, G.; Rampino, S.; Scafuri, N.; Ciancaleoni, G.; Zuccaccia, D.; Belpassi, L.; Tarantelli, F. How  $\pi$  back-donation quantitatively controls the CO stretching response in classical and non-classical metal carbonyl complexes. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1174. DOI: 10.1039/C5SC02971F c) Koch, D.; Chen, Y.; Golub, P.; Manzhos, S. Revisiting  $\pi$  Backbonding: The Influence of d Orbitals on Metal-CO Bonds and Ligand Red Shifts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 20814. DOI: 10.1039/C9CP04624K

<sup>3</sup> Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; García-Melchor, M.; Espinet, P. Hidden aryl-exchange processes in stable 16e Rh<sup>III</sup> [RhCp\*Ar<sub>2</sub>] complexes, and their unexpected transmetalation mechanism. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 984. DOI: 10.1039/C7CC09352G

<sup>4</sup> Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; Espinet, P. Coordinatively Unsaturated [RhCp\*Rf<sub>2</sub>] (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; Rf = C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5), General Precursor to Cp\*-Diaryl and Cp\*-Halo-Aryl Rh<sup>III</sup> Complexes. Observing and Testing the Effect of Cp\* as Electronic Buffer. *Organometallics* **2018**, *37*, 3533. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00227

Este comportamiento se asemeja al de los grupos amiduro en los ligandos quelato descritos por el grupo de Ernesto Carmona.<sup>5</sup> Es decir, dicho grupo amido establece un enlace “simple” con el centro metálico en complejos saturados y “doble” en los pentacoordinados (Figura 2, abajo).



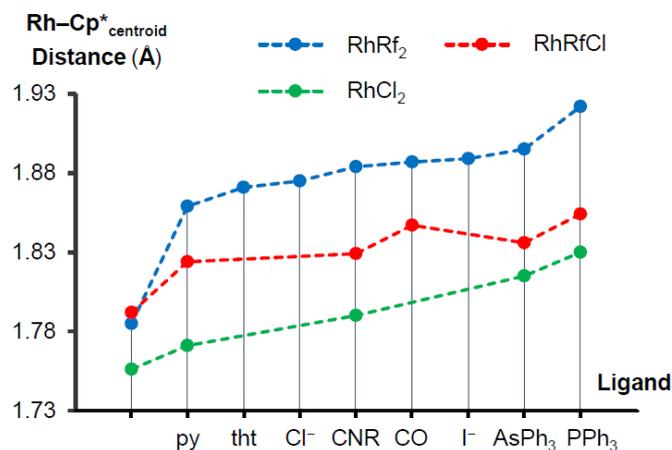
**Figura 2.** Efecto principal observado tras la coordinación del ligando CNXylyl sobre dos tipos de complejos pentacoordinados basados en  $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cp}^*$ .

Tras comprobar que la distancia  $\text{Rh-Cp}^*$  varía en función de la capacidad dadora de los ligandos presentes en los complejos  $[\text{Cp}^*\text{RhRf}_x\text{Cl}_{2-x}(\text{L})]$  ( $x = 2, 1, 0$ ), se tomó como referencia la distancia  $\text{Cp}^*_{\text{centroide}}\text{-Rh}$  y se estableció por primera vez una serie de influencia *trans* de varios ligandos (L) en este tipo de sistemas pseudo-octaédricos (Figura 3). Para dicho análisis se eligieron las distancias del metal al centroide, es importante destacar que la variabilidad observada en las distancias  $\text{Rh-C}$  en el grupo  $\text{Cp}^*$  es considerable dentro de un mismo complejo.

Los resultados anteriores, basados en datos estructurales obtenidos mediante difracción de rayos X, apuntan a que la interacción  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}$  compensa las variaciones en la densidad electrónica del centro metálico acercándose o alejándose según las

<sup>5</sup> a) Zamorano, A.; Rendón, N.; López-Serrano, J.; Valpuesta, J. E. V.; Álvarez, E.; Carmona, E. Dihydrogen Catalysis of the Reversible Formation and Cleavage of C–H and N–H Bonds of Aminopyridinate Ligands Bound to  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}^{\text{III}}$ . *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 2576. DOI: 10.1002/chem.201405340 b) Valpuesta, J. E. V.; Rendón, N.; López-Serrano, J.; Poveda, M. L.; Sánchez, L.; Álvarez, E.; Carmona, E. Dihydrogen-Catalyzed Reversible Carbon-Hydrogen and Nitrogen-Hydrogen Bond Formation in Organometallic Iridium Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7555. DOI: 10.1002/anie.201201811 c) Zamorano, A.; Rendón, N.; Valpuesta, J. E. V.; Álvarez, E.; Carmona, E. Synthesis and Reactivity toward  $\text{H}_2$  of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{III})$  Complexes with Bulky Aminopyridinate Ligands. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6573. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00905 d) Zamorano, A.; Rendón, N.; López-Serrano, J.; Álvarez, E.; Carmona, E. Activation of Small Molecules by the Metal-Amido Bond of Rhodium(III) and Iridium(III)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}$ -Aminopyridinate Complexes. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 150. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02283

necesidades electrónicas del sistema. Este fenómeno fue denominado como *efecto buffer* del Cp\*.<sup>4</sup>



**Figura 3.** Gráfica distancias Rh-Cp\*<sub>centroide</sub>.<sup>4</sup>

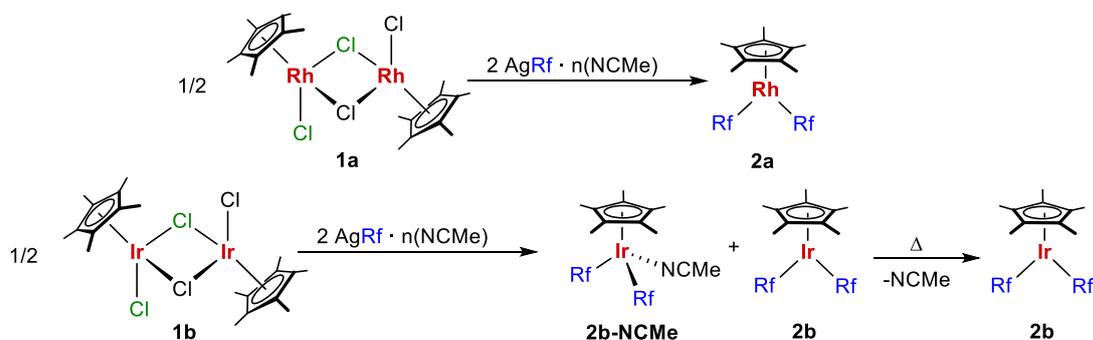
Teniendo en cuenta estos precedentes, la primera parte de esta tesis se centra en primer lugar en el análisis teórico de la combinación de Cp\* con ligandos  $\pi$  aceptores (Figura 1, derecha), usando tanto Rh<sup>III</sup> como Ir<sup>III</sup> como centros metálicos, y su posible interacción. Además, usando las geometrías optimizadas computacionalmente de algunos de estos complejos, se pretende racionalizar las diferencias en las distancias C-C y M-C (C = carbono del Cp\*) tratando de predecir los patrones de asimetría observados.

## Discusión de resultados

### Síntesis de los complejos $RhCp^*(a)$ e $IrCp^*(b)$ con $Rf = 3,5-C_6F_3Cl_2$

La reacción de transmetalación del dímero  $(\mu-Cl)_2[RhCp^*Cl]_2$  (**1a**),<sup>6</sup> con exceso de  $AgRf \cdot n(NCMe)$  conduce a la formación de un complejo pentacoordinado  $[RhCp^*Rf_2]$  (**2a**),<sup>3</sup> formalmente de  $16e^-$ . Sin embargo, utilizando el mismo procedimiento sobre el análogo de iridio  $(\mu-Cl)_2[IrCp^*Cl]_2$  (**1b**) se detecta una mezcla de productos  $[IrCp^*Rf_2]$  (**2b**) e  $[IrCp^*Rf_2(NCMe)]$  (**2b-NCMe**), lo que demuestra una mayor tendencia del Ir a saturar su esfera de coordinación (Esquema 1).

El ligando acetonitrilo en **2b-NCMe** se puede eliminar fácilmente mediante calentamiento prolongado a vacío a 353 K, lo que produce la formación selectiva de  $[IrCp^*Rf_2]$  (**2b**). Ambos compuestos se caracterizaron por difracción de rayos X (Figura 4), donde el cambio de geometría induce un notable cambio de color entre el complejo pentacoordinado (negro) y hexacoordinado (amarillo), aspecto previamente descrito para los análogos de Rh. Para las reacciones posteriores con los complejos  $[MCp^*Rf_2]$ , la mezcla de **2b/2b-NCMe** se puede usar indistintamente ya que el acetonitrilo se desplaza completamente en presencia del resto de ligandos empleados.



Esquema 1. Síntesis de los complejos pentacoordinados  $[MCp^*Rf_2]$  (**2**).

<sup>6</sup> Los complejos  $(\mu-Cl)_2[Cp^*MCl]_2$  ( $M = Rh, Ir$ ) se obtuvieron mediante una síntesis más eficiente, empleando la técnica de microondas: Tönnemann, J.; Risse, J.; Grote, Z.; Scopelliti, R.; Severin, K. Efficient and Rapid Synthesis of Chlorido-Bridged Half-Sandwich Complexes of Ruthenium, Rhodium, and Iridium by Microwave Heating. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4558. DOI: 10.1002/ejic.201300600

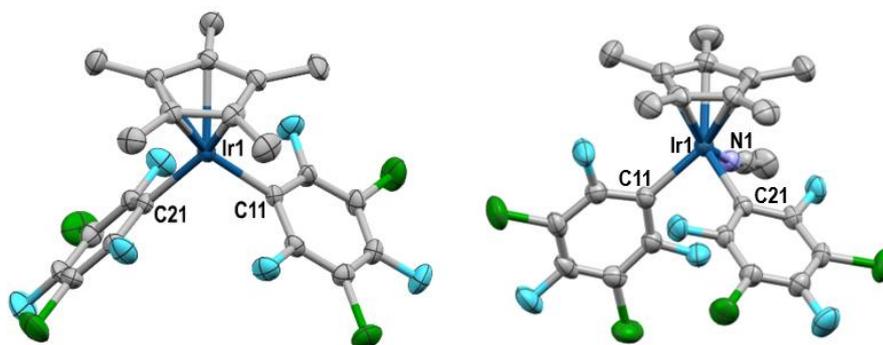
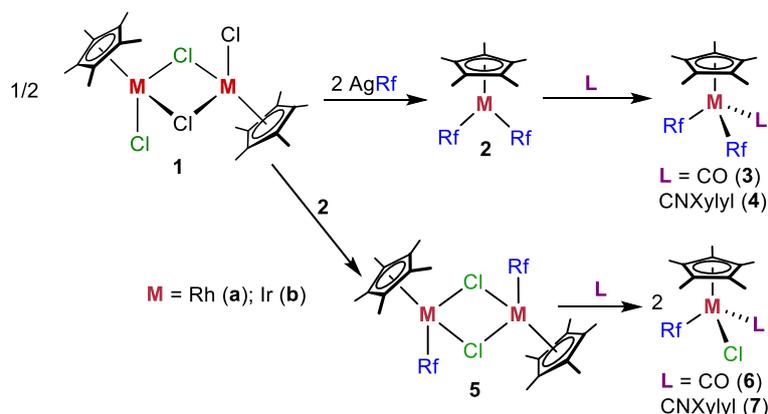


Figura 4. Estructura cristalina de **2b** (dcha) y **2b-NCMe** (izda).

La reacción de  $[\text{MCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2**) con CO y CNXylyl (Xylyl = 2,6-dimetilfenil) conduce a la formación selectiva de  $[\text{MCp}^*\text{Rf}_2(\text{CO})]$  (**3**) y  $[\text{MCp}^*\text{Rf}_2(\text{CNXylyl})]$  (**4**) respectivamente. En comparación con las disociaciones de ligando dependientes de la temperatura observadas para los compuestos  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}_2\text{L}]$  (L = PPh<sub>3</sub>, py, tht, X<sup>-</sup>), los complejos con ligandos  $\pi$ -aceptores **3a-b** y **4a-b** son altamente estables, no observándose en ningún caso procesos disociativos similares.



Esquema 2. Síntesis de complejos **2-7**.

El dímero monoarilado  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{MCp}^*\text{Rf}]_2$  (**5**) se obtiene por reorganización de arilos entre **1** y **2** en estequiometría relativa 0.5:1 (Esquema 2). Para los complejos de rodio, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , pero con iridio requiere reflujo en  $\text{CHCl}_3$ , por tratarse de un centro metálico más inerte. Análogamente a lo descrito para **5a**, **5b** muestra un equilibrio entre los isómeros *syn*/*anti* en disolución (confirmado por RMN de  $^{19}\text{F}$ ), aunque la estructura cristalina muestra únicamente el isómero con configuración *anti* de los grupos arilo (Figura 5).

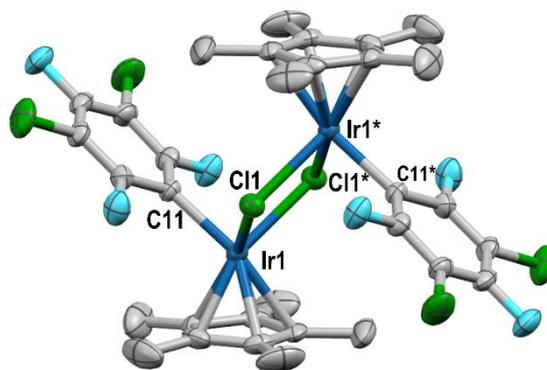


Figura 5. Estructura cristalina de  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Rf}]_2$  (**5b**).

El tratamiento de disoluciones de **5b** con CO o CNXylyl, conduce a la ruptura de los puentes Cl dando lugar a los compuestos  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CO})]$  (**6b**) e  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CNXylyl})]$  (**7b**) respectivamente (Esquema 2). Las estructuras cristalinas de **3b** y **6b** se muestran en la Figura 6. Los análogos **3a** y **6a** habían sido descritos previamente.<sup>4</sup>

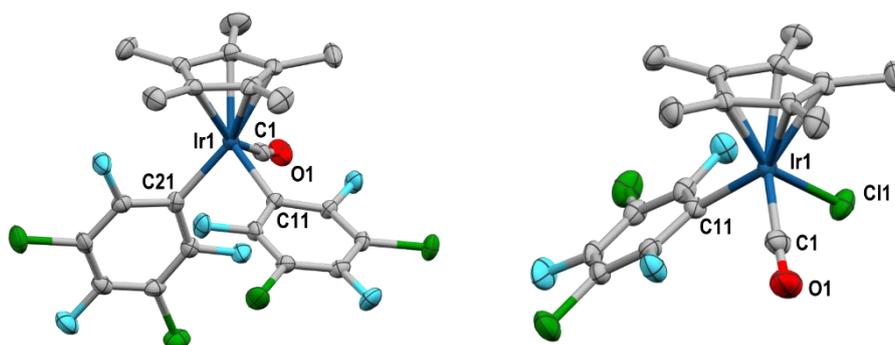
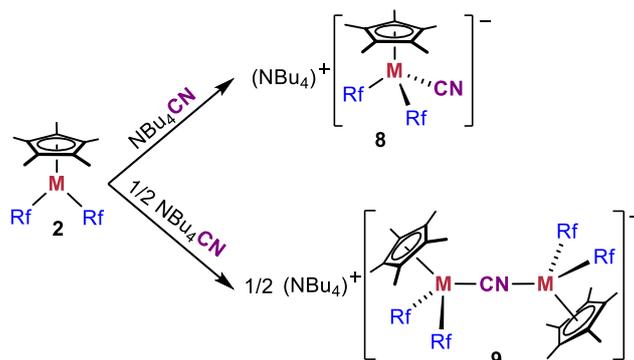


Figura 6. Estructuras de rayos X de **3b** y **6b**.

Analizando las distancias Ir–Cp\*<sub>centroide</sub> en las estructuras de Rayos X anteriormente comentadas confirman que el “*efecto buffer del Cp\**” para derivados de Rh (Figura 3) es extensible para los complejos IrCp\*. Como ejemplo representativo podemos comparar las distancias Ir–Cp\*<sub>centroide</sub> en los complejos  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  **2b** (Figura 4),  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CO})]$  **3b** y  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CO})]$  **6b** (Figura 6): 1.804, 1.899 y 1.858 Å respectivamente. La distancia más corta se observa en el complejo pentacoordinado, mientras que la más larga se encuentra en **3b**, la especie de hexacoordinada con ligandos dadores más fuertes (el grupo Rf es considerablemente más  $\sigma$ -dador que Cl<sup>-</sup>).

El ligando aniónico  $\text{CN}^-$  es isoelectrónico con el  $\text{CO}$  y, si bien comparte con este su capacidad para actuar como buen  $\pi$ -aceptor, se comporta como un mejor sigma dador (comparable al isocianuro) por el átomo de C y tiene la capacidad de actuar como ligando bidentado al involucrar al par solitario del N. Las reacciones de los derivados pentacoordinados  $[\text{MCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2**) con  $(\text{NBu}_4)\text{CN}$  en acetona conducen a la formación del monómero  $(\text{NBu}_4)[\text{MCp}^*\text{Rf}_2(\text{CN})]$  (**8**) o alternativamente del dímero asimétrico  $(\text{NBu}_4)[\text{Rf}_2\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-CN})\text{MCp}^*\text{Rf}_2]$  (**9**), dependiendo de la relación molar M:CN utilizada (Esquema 3).

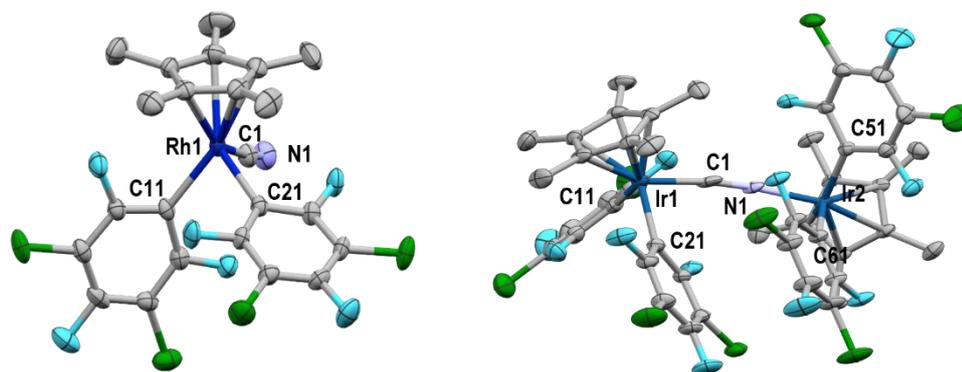


**Esquema 3.** Reactividad de **2** con  $(\text{NBu}_4)\text{CN}$  en relaciones molares 1:1 y 1:0.5.

Las estructuras de rayos X del anión de **8a** (análogo al complejo  $\text{CO}$  correspondiente) y **9b** se muestra en la Figura 7. Sólo existe en la bibliografía otro ejemplo de complejo del tipo  $\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-CN})$  que presenta un grupo cianuro puente.<sup>7</sup> Los espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de **9a** y **9b** muestran dos grupos Rf inequivalentes (Figures S29 y S31), lo que confirma que la asimetría del puente CN se mantiene en disolución de acetona a temperatura ambiente.

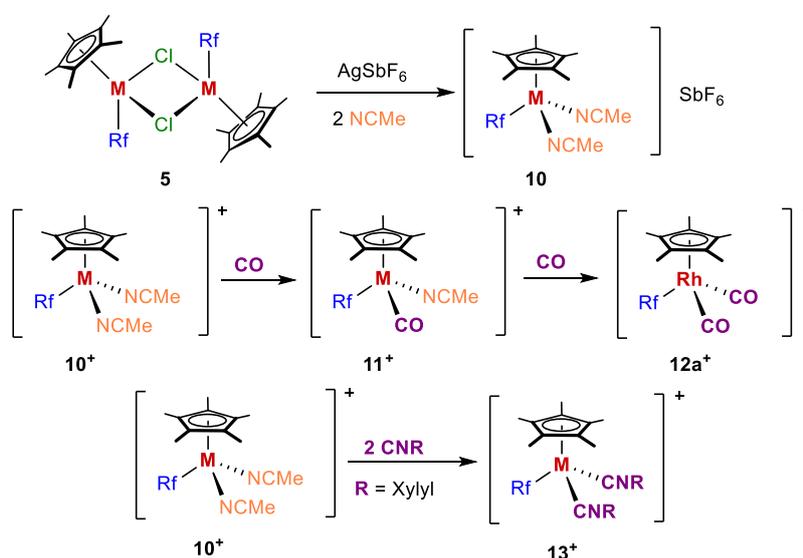
Dado que los complejos comentados hasta ahora son neutros o aniónicos, nos pareció interesante incluir en el estudio especies catiónicas con ligandos  $\pi$ -aceptores, en los que la retrodonación disponible por parte del metal debe ser menor.

<sup>7</sup> Yamamoto, Y.; Takahashi, A.; Sunada, Y.; Tatsumi, K. Reactions of rhodium(II) and iridium(III) complexes bearing a P,O-coordination with tetracyanoethylene in the presence of  $\text{KPF}_6$ . *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2833. DOI: 10.1016/j.ica.2004.04.014



**Figura 7.** Estructura de rayos X de **8a** (izda) y **9b** (dcha). El catión  $\text{NBu}_4$ , los átomos de hidrógeno y las moléculas de disolvente de cristalización se omiten para mayor claridad.

Para ello se sintetizaron como precursores versátiles los complejos  $[\text{Mcp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2](\text{SbF}_6)$  (**10**) mediante extracción de  $\text{Cl}^-$  sobre los dímeros **5** con  $\text{AgSbF}_6$  en presencia de acetonitrilo. Las reacciones fueron selectivas con ambos metales y los complejos **10a-b** pudieron ser obtenidos con excelentes rendimientos. Como se ha comentado anteriormente para otras especies de NCMe, los complejos **10** son reactivos a priori adecuados para la obtención de las diferentes especies  $[\text{Mcp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})\text{L}]^+$ ,  $[\text{Mcp}^*\text{RfL}_2]^+$  o  $[\text{Mcp}^*\text{Rf}(\text{L-L})]^+$ , por sustitución del ligando NCMe (Esquema 4).

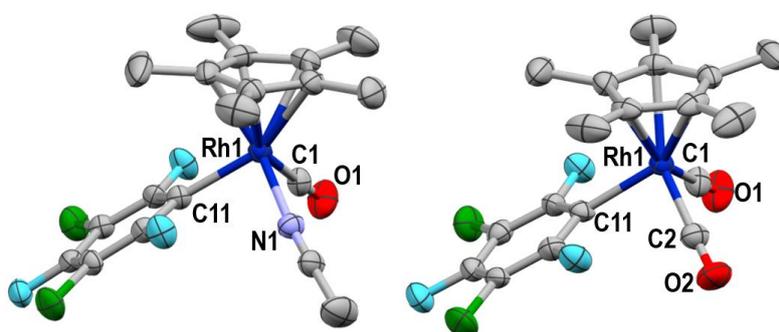


**Esquema 4.** Síntesis de los complejos  $[\text{Mcp}^*\text{Rf}(\text{CO})\text{X}(\text{NCMe})_{2-x}](\text{SbF}_6)$  (**10-12**) y  $[\text{Mcp}^*\text{Rf}(\text{CNXylyl})_2](\text{SbF}_6)$  (**13**).

El seguimiento por RMN de  $^{19}\text{F}$  de la evolución de las disoluciones de **10a-b** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 273 K tras borboteo continuo de  $\text{CO}(\text{g})$  confirmó para ambos metales la transformación cuantitativa de los reactivos después de 10 minutos ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 273 K),

en nuevas especies con señales anchas de los  $F_{\text{orto}}$ . Estudios previos de rotación restringida de arilos en complejos neutros  $[\text{RhCp}^*\text{RLL}']$ ,<sup>8</sup> apoyan la identificación de estas especies como  $[\text{MCp}^*\text{Rf}(\text{CO})(\text{NCMe})](\text{SbF}_6)$  (**11**), fruto de la sustitución de un solo NCMe, y que pudieron ser aisladas y caracterizadas. Únicamente con rodio se observa la lenta evolución de **11a**, manteniendo el borboteo de CO, a una nueva especie con una señal de  $F_{\text{orto}}$  fina, confirmando la sustitución del segundo ligando NCMe por el ligando carbonilo. La formación de  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{CO})_2](\text{SbF}_6)$  (**12a**) es casi cuantitativa después de 6 horas a 273 K (la solubilidad de los gases aumenta a temperaturas más bajas, favoreciendo la coordinación del ligando).

Por el contrario, las disoluciones de **11b** son perfectamente estables bajo  $\text{CO}(\text{g})$  en diferentes condiciones de tiempo y temperatura, no observándose ni siquiera trazas de una hipotética especie con dos ligandos CO. La identidad de los complejos **11a** y **12a** fue confirmada por difracción de rayos X (Figura 8). Vale la pena señalar que **12a** es uno de los pocos ejemplos de complejos catiónicos  $\text{M}^{\text{III}}\text{Cp}^*$  con dos ligandos de CO descritos en la literatura.<sup>9</sup>



**Figura 8.** Estructuras de rayos X de **11a**<sup>+</sup> (izquierda) y **12a**<sup>+</sup> (derecha). Los aniones  $\text{SbF}_6$  se omiten por claridad.

Finalmente, la adición de 2 equivalentes de xililisocianuro a complejos  $[\text{MCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2](\text{SbF}_6)$  (**10**) condujo a la formación selectiva de  $[\text{MCp}^*\text{Rf}(\text{CNXylyl})_2](\text{SbF}_6)$  (**13a-b**) en excelentes rendimientos.

<sup>8</sup> Jones, W. D.; Feher, F. J. Preparation and conformational dynamics of  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PR}'_3)\text{RX}$ . Hindered rotation about rhodium-phosphorus and rhodium-carbon bonds. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2376. DOI: 10.1021/ic00184a005

<sup>9</sup> a) Einstein, F. W. B.; Yan, X.; Sutton, D. Structure of dicarbonyliodo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) tetrafluoroborate  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]\text{BF}_4$ . *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *C47*, 1977. DOI: 10.1107/S0108270191003542 b) Einstein, F. W. B.; Glavina, P. G.; Pomeroy, R. K.; Rushman, P.; Willis, A. C. Cleavage of dichloromethane by  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2/[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ . Structure of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{Cl})]^+ [(\mu\text{-Cl})_x(\mu\text{-Br})_{3-x}\text{Re}_2(\text{CO})_6]^-$  ( $x \sim 1.5$ ). *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 255. DOI: 10.1016/0022-328X(86)80527-7

Los ligandos empleados CO, CN<sup>-</sup> y CNXylyl, tienen en común su coordinación *end-on* por el átomo de carbono y su capacidad para comportarse como  $\pi$ -aceptores, a pesar de que su  $\sigma$ -donación es notablemente diferente. Como se ha comentado anteriormente, ambos componentes están estrechamente relacionados. Además, al manejar diferentes tipos de complejos (con distintas cargas) y metales para cada ligando la densidad electrónica del centro metálico (incluso siendo el mismo) debe ser diferente y, por tanto, la contribución de la retrodonación debe diferir. Dichas variaciones se pueden observar claramente en la frecuencia de infrarrojo del ligando CO: simplificando, a mayor retrodonación disponible para el CO, menor será su frecuencia de IR.<sup>10</sup> Los datos experimentales obtenidos tanto en sólido como en disolución para los complejos anteriormente comentados se recogen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Frecuencias de IR del grupo carbonilo ( $\nu(\text{CO})$ ) en los compuestos sintetizados previamente.

Entrada	Complejo	$\nu_{\text{CO}}$ (sólido)	$\nu_{\text{CO}}$ (disolución)
1	[IrCp*Rf <sub>2</sub> (CO)] ( <b>3b</b> )	2042	2033
2	[IrCp*RfCl(CO)] ( <b>6b</b> )	2032	2047
3	[RhCp*Rf <sub>2</sub> (CO)] ( <b>3a</b> )	2064	2058
4	[RhCp*RfCl(CO)] ( <b>6a</b> )	2067	2082
5	[IrCp*Rf(CO)(NCMe)] <sup>+</sup> ( <b>11b</b> <sup>+</sup> )	2078	2077
6	[RhCp*Rf(CO)(NCMe)] <sup>+</sup> ( <b>11a</b> <sup>+</sup> )	2104	2104
7	[RhCp*Rf(CO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>12a</b> <sup>+</sup> )	2142, 2113	2109, 2133
8	[Rh <sup>I</sup> Cp*(CO) <sub>2</sub> ]	2012, 1974	-

Los valores de la Tabla 1 muestran algunas tendencias que vale la pena comentar: *i*) al moverse desde complejos neutros (entradas 1-4) a especies catiónicas similares (entradas 5-7) se produce un aumento abrupto de las frecuencias de IR; *ii*) la entrada 8 recoge los datos descritos en la bibliografía para un compuesto modelo de Rh<sup>I</sup> que muestra los valores más bajos de  $\nu_{\text{CO}}$ , consistente con un sistema con mayor retrodonación disponible por ser tratarse de un centro metálico menos oxidado; *iii*) los complejos de iridio muestran frecuencias más bajas que sus análogos de rodio y, en consecuencia, una mayor retrodonación proviene del metal de la tercera serie; *iv*) en el complejo **12a** una de las bandas de IR tiene un valor similar a la del ligando libre, lo que indica tanto una escasa retrodonación recibida como una previsible donación pobre.

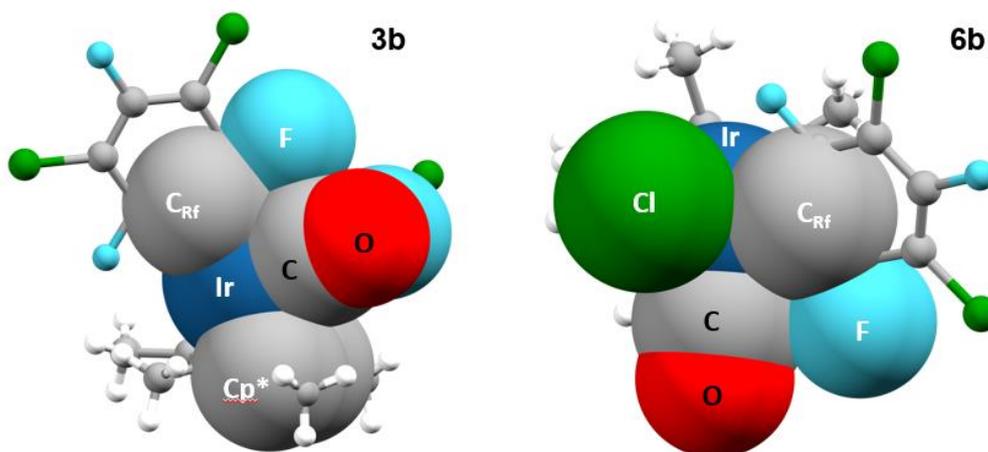
<sup>10</sup> Ding, S.; Hall, M. B. The Rich Structural Chemistry Displayed by the Carbon Monoxide as a Ligand to Metal Complexes. *Struct. Bonding (Berlin, Ger.)* **2016**, *169*, 199. DOI: 10.1007/430\_2015\_208

Todos los aspectos anteriores pueden explicarse teniendo en cuenta el modelo clásico de retrodonación, procedente únicamente del centro metálico (Figura 1). Sin embargo, dicha simplificación no es suficiente para racionalizar los datos obtenidos en sólido para los complejos neutros **3a/6a** y **3b/6b** (entradas 1-4). Curiosamente, mientras que  $\nu\text{CO}(\mathbf{3a}) \approx \nu\text{CO}(\mathbf{6a})$ , para iridio se cumple  $\nu\text{CO}(\mathbf{3b}) > \nu\text{CO}(\mathbf{6b})$ . Dado que el grupo arilo Rf es mucho mejor dador que el cloruro, el centro metálico debería ser más rico en las especies bisariladas, debiéndose cumplir  $\nu\text{CO}(\mathbf{3}) < \nu\text{CO}(\mathbf{6})$ . Dicha anomalía se corrige en las frecuencias de IR obtenidas en disolución, sugiriendo que un componente geométrico genera la inesperada irregularidad. Profundizando en lo anterior, la inspección de las estructuras de rayos X de los compuestos mencionados, usando la representación *spacefill* (Figura 9), muestra un solapamiento de las esferas (considerando los radios de van der Waals de cada átomo) correspondientes a los grupos Cp\*, Rf y Cl con las del ligando carbonilo. La presencia de distancias interatómicas menores a la suma de radios atómicos vdW se suele justificar proponiendo interacciones no covalentes (NCI) entre grupos no enlazados directamente.<sup>11</sup> Estos hechos invitaron a analizar, usando cálculos NBO (NBO = Natural Bonding Orbitals), las donaciones electrónicas que recibe el grupo CO en este tipo de sistemas. Nos propusimos prestar especial atención a si el centro metálico es el único que actúa como dador (retrodonación clásica) o por el contrario hay alguna *donación lateral* adicional como parece sugerir la visualización *spacefill*.

Aunque los datos estructurales obtenidos por difracción de Rayos X han sido la fuente tradicional para establecer series de influencia *trans*,<sup>3</sup> los análisis discutidos en este capítulo requieren del uso de cálculos DFT como herramienta principal. Por ejemplo, la variación de las distancias de enlace C–O obtenidas de las estructuras cristalinas es del mismo orden de magnitud que el error de su medida. Sin embargo, los datos calculados de distancias en los compuestos sintetizados y sus frecuencias de IR (corregidas con un factor de escala) reproducen satisfactoriamente la tendencia observada en disolución (Tabla 2). Se cumple que a mayor distancia C–O, el enlace es más débil y por tanto la banda de tensión en IR aparece a valores más bajos.

---

<sup>11</sup> Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 6498. DOI: 10.1021/ja100936w



**Figura 9.** Representación híbrida *spacefill* + *ball & stick* (o elipsoides para **6b**) de las estructuras cristalinas de los complejos [IrCp\*RfY(CO)] (Y = Rf- **3b**; Cl- **6b**). La disposición se elige para apreciar la superposición con las esferas del grupo CO (usando Mercury, programa desarrollado por CCDC).

**Tabla 2.** Distancias de C-O en las estructuras optimizadas. Frecuencias de tensión IR calculadas y medidas en disolución.

Complejo	calcd $d_{C-O}$	calcd $\nu_{CO}$	$\nu_{CO}$ (disolución)
[IrCp*Rf <sub>2</sub> (CO)] ( <b>3b</b> )	1.1480	2030	2033
[IrCp*RfCl(CO)] ( <b>6b</b> )	1.1461	2045	2047
[RhCp*Rf <sub>2</sub> (CO)] ( <b>3a</b> )	1.1417	2062	2058
[RhCp*RfCl(CO)] ( <b>6a</b> )	1.1394	2075	2082
[IrCp*Rf(CO)(NCMe)] <sup>+</sup> ( <b>11b</b> <sup>+</sup> )	1.1417	2074	2077
[RhCp*Rf(CO)(NCMe)] <sup>+</sup> ( <b>11a</b> <sup>+</sup> )	1.1355	2104	2104
[RhCp*Rf(CO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>12a</b> <sup>+</sup> )	1.1330	2142, 2113	2133, 2109

Factor de escala = 0,945

La optimización de las geometrías de los compuestos manejados, llevadas a cabo en fase gas, están libres de las eventuales deformaciones inducidas por fuerzas de empaquetamiento. Además, a diferencia de las bandas observadas en disolución, resultado de un promedio dependiente de los distintos procesos dinámicos (como la rotación del grupo Cp\*), la estructura calculada es completamente estática. Esto último implica, por ejemplo, la inequivalencia entre los distintos carbonos del grupo Cp\*.

### ***Estudios NBO de las donaciones recibidas por los ligandos $\pi$ -aceptores CO, CN<sup>-</sup> y CNR: retrodonación desde el metal + donaciones laterales desde el resto de ligandos***

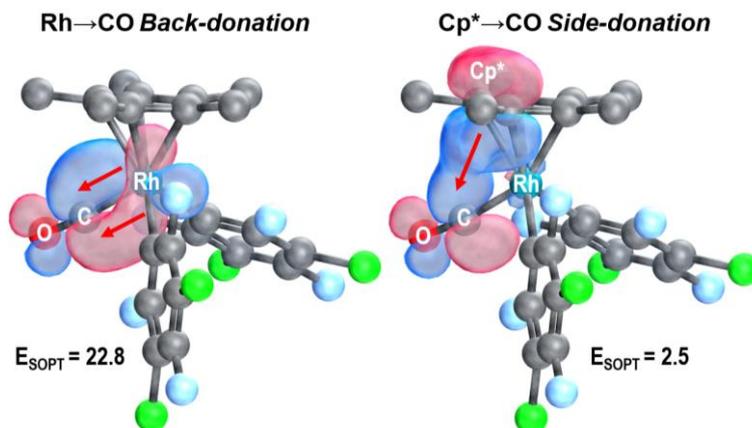
A partir de las geometrías optimizadas de los complejos con los ligandos CO, CN<sup>-</sup> y CNR se llevaron a cabo los análisis NBO, particularmente de los orbitales que actúan como dadores hacia los orbitales antienlazantes  $\pi^*$  de dichos ligandos. En todos ellos, se pudieron identificar las previsible donaciones desde orbitales del metal (retrodonación clásica) como los dadores principales (con la excepción del CNR aromático como se comenta a continuación). Sin embargo, donaciones significativas (alrededor de un 20% del total) procedentes del grupo Cp<sup>\*</sup>, del resto de ligandos (Rf, Cl) y de orbitales híbridos ligando-metal, no recogidas en el concepto clásico de retrodonación, están asimismo presentes en este tipo de compuestos. En este apartado se recogen algunos casos representativos de este tipo de donaciones en los complejos con cada uno de los tres ligandos.

#### *a) Complejos con CO*

En la Figura 10 se comparan dos interacciones representativas dador-aceptor identificadas mediante cálculos NBO en el complejo [RhCp<sup>\*</sup>Rf<sub>2</sub>(CO)] (**3a**), donde el orbital aceptor es común para ambas, concretamente se trata de uno de los dos orbitales  $\pi^*$  desocupados del ligando CO. Los valores de energía, obtenidos por análisis SOPT (Second-Order Perturbation Theory), permiten comparar las intensidades de las interacciones o, en este caso, la *fuerza de cada donación*. A la izquierda, la Figura 10 muestra un ejemplo retrodonación tradicional desde un par solitario (Lone Pair, LP) del rodio (LP<sub>Rh</sub>, 100% d) a un orbital  $\pi^*$ -antienlazante (antibonding, BD<sup>\*</sup><sub>CO</sub>, 100% p) del enlace C≡O, con una energía  $E_{\text{SOPT}} = 22.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A la derecha, el mismo orbital BD<sup>\*</sup><sub>CO</sub>, recibe *donación lateral* de un orbital de enlace del grupo Cp<sup>\*</sup> (bonding orbital BD<sub>Cp<sup>\*</sup></sub>, 100% p), con  $E_{\text{SOPT}} = 2,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

De acuerdo con los valores del  $E_{\text{SOPT}}$ , la retrodonación es claramente más potente. Estimando la retrodonación como la suma de donaciones por encima del umbral del cálculo ( $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), procedentes de orbitales no compartidos del centro metálico (tanto LP como orbitales más internos comúnmente llamados *core orbitals* y denotados como CR) en el complejo **3a**, el resultado es cercano a  $50 \text{ kcal mol}^{-1}$ , y

corresponde aproximadamente al 75% del total de las donaciones recibidas en los orbitales  $BD^*_{C-O} \pi^*$ .

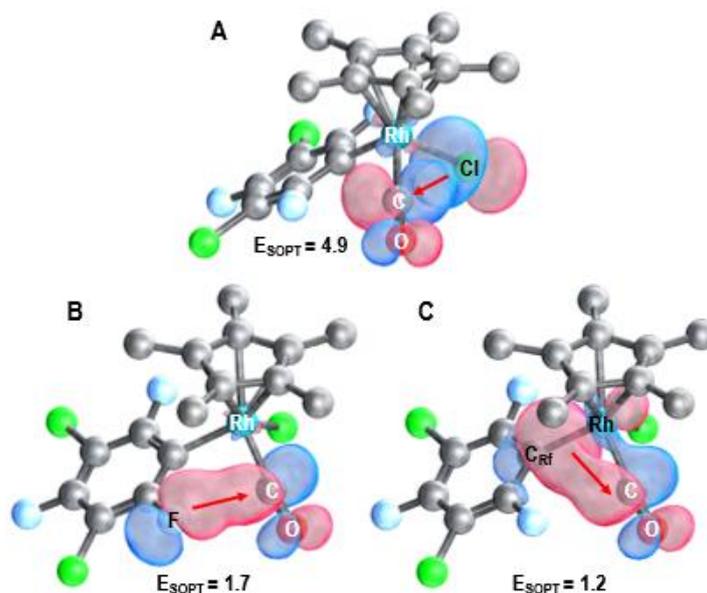


**Figura 10.** Ilustración de las interacciones dador-aceptor seleccionadas para **3a**, obtenidas mediante cálculos NBO con sus respectivos valores de  $E_{SOPT}$  (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ). El orbital  $BD^*_{CO}$  es el aceptor en ambos casos, mientras que los dadores son un  $LP_{Rh}$  (izquierda, retrodonación clásica) y un  $BD_{Cp^*}$  (derecha, donación lateral). La flecha roja indica el sentido de la donación.

Mucho más interesante es poder identificar varias interacciones con orbitales  $\pi$  del  $Cp^*$  como dadores que suman un valor para nada despreciable de  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , que representa un 10% del total. Como se comentó antes, los cálculos DFT se llevan a cabo sobre estructuras rígidas (por ejemplo, en la figura se aprecia que el orbital dador del  $Cp^*$  se centra en dos átomos de C), mientras que los complejos en disolución tienen una fluxionalidad dinámica rápida que promedia las interacciones  $M-Cp^*$ . Sin embargo, esto no disminuye el valor del análisis teórico para apoyar y comparar energéticamente la existencia de estas dos fuentes de donación electrónica a orbitales  $\pi^*C\equiv O$ .

Nuestro estudio también muestra que las donaciones laterales no provienen exclusivamente del ligando  $Cp^*$ . La Figura 11 representa otras tres clases de donaciones, que hasta ahora se han incluido en el concepto simplificado de retrodonación, y que están presentes específicamente en el complejo  $[RhCp^*RfCl(CO)]$  (**6a**) pero no exclusivas de dicho compuesto. En la parte de arriba de la figura se recoge la donación lateral del ligando cloruro, donde el orbital dador es un par solitario del Cl ( $LP_{Cl}$ ) constituido por densidad electrónica p con un valor de  $E_{SOPT}$  de  $4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Además, se pudo identificar otra donación lateral procedente del grupo Rf, donde el orbital dador es un LP del  $F_{orto}$  más próximo al grupo carbonilo ( $E_{SOPT} = 1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; Figura 11B). Es lógico pensar que dicha

interacción desaparezca al usar anillos convencionales, ya que los hidrógenos no tienen pares solitarios. Por último, una *donación híbrida* con participación del metal en el orbital dador (orbital del enlace  $\sigma$  Rh–C<sub>ipso</sub> (40% Rh; 60% C)) también fue identificada en el compuesto **6a** ( $E_{\text{SOPT}} = 1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; Figura 11C).



**Figura 11.** Ilustración de las interacciones dador-aceptor seleccionadas para **6a**, obtenidas mediante cálculos NBO con sus respectivos valores de  $E_{\text{SOPT}}$  (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ). Un orbital  $\text{BD}^*_{\text{CO}}$  es el aceptor en los tres casos, mientras que los dadores son: A)  $\text{LP}_{\text{Cl}}$  (donación lateral); B)  $\text{LP}_{\text{Forto}}$  (donación lateral);  $\text{BD}_{\text{Rh-Rf}}$  (donación híbrida). La flecha roja indica el sentido de la donación.

Conviene recalcar que la accesibilidad geométrica del resto de grupos condiciona claramente la presencia de este tipo de donaciones, no descritas hasta el momento en la bibliografía, pudiéndose identificar interacciones dador-aceptor únicamente para el F<sub>orto</sub> cercano al grupo CO. La eventual rotación del grupo Rf (restringida en disolución a baja temperatura) promediara dicho efecto.

Aparte de las tres donaciones representadas en la Figura 11 para **6a**, en dicho compuesto también se identificaron interacciones similares a las recogidas en la Figura 10 para **3a** (retrodonación + donación desde el Cp\*) que no se muestran para simplificar la ilustración. Esta riqueza de donaciones es algo común al resto de compuestos de CO sintetizados y estudiados mediante NBO. En todos los casos la retrodonación clásica ronda el 80% del total de las donaciones recibidas por el grupo carbonilo (Tabla 3), demostrando la necesidad de matizar el concepto tradicional de donación y retrodonación, al menos en este tipo de sistemas. Los

datos de ocupaciones electrónicas encontradas (Tablas 3, S7 y S8) se pueden correlacionar directamente con las frecuencias de infrarrojo experimentales. Una mayor ocupación de los orbitales antienlazantes debilita el enlace CO y por tanto hace que su frecuencia aparezca a números de onda más alto en espectroscopia de IR (Tabla 2).

**Tabla 3.** Suma de las ocupaciones electrónicas ( $e^-$ ) de los NBO correspondientes a los dos orbitales  $\pi^*$  del ligando CO. Valores de  $E_{SOPT}$  (kcal mol $^{-1}$ ) obtenidos al sumar todas las interacciones identificadas con los dos orbitales  $\pi^*$  del CO como aceptores. Porcentajes de las donaciones provenientes del metal, Cp\* y el resto de ligandos (Rf, Cl...) en las  $E_{SOPT}$  totales.

	Ocupación	$E_{SOPT}$	M $\rightarrow$ CO (%)	Cp* $\rightarrow$ CO (%)	Otros $\rightarrow$ CO (%)
[RhCp*Rf <sub>2</sub> (CO)] (3a)	0.264	69.9	76.0	10.1	13.9
[RhCp*RfCl(CO)] (6a)	0.234	60.6	75.7	5.0	19.3
[RhCp*Rf(CO)(NCMe)] <sup>+</sup> (11a <sup>+</sup> )	0.193	47.5	81.0	5.3	13.7
[RhCp*Rf(CO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (12a <sup>+</sup> )	0.174 <sup>a</sup>	42.6 <sup>a</sup>	76.7	9.6	13.7

<sup>a</sup>Valores promedio entre los dos ligandos CO de la molécula.

El análisis anterior se centra en las donaciones recibidas por el ligando CO en sus dos orbitales  $\pi^*$ , mucho mayores que las que involucran su orbital  $\sigma^*$ . Adicionalmente, existe la donación del ligando hacia el metal, no analizable por este método al identificarse mediante NBO un orbital de enlace Rh–C<sub>CO</sub>, previsiblemente la interacción más fuerte en la mayoría de los casos. Lo que indican las nuevas donaciones identificadas, tanto laterales como híbridas, es que el ligando CO está de alguna manera encapsulado en una *jaula* de interacciones que se suman a la retrodonación desde el metal, que han de proporcionar una estabilidad adicional a los complejos correspondientes. Deben constituir además una fuente inesperada de debilitamiento del enlace C $\equiv$ O y debido al comportamiento sinérgico del ligando CO, contribuyen a aumentar su capacidad de actuar como dador  $\sigma$ .

Hasta donde sabemos, la existencia de donaciones laterales e híbridas en complejos MCp (Cp\* en este caso) ha pasado desapercibida hasta ahora. Es razonable proponer que la geometría pseudo-octaédrica de este tipo de compuestos favorece la presencia de dichas interacciones, por inducir a una mayor cercanía entre los distintos grupos o ligandos, sin embargo, no debe darse por sentado que es una particularidad de la familia de compuestos aquí descrita. Probablemente, en especies planocuatras con ligandos voluminosos estén también presentes.

b) Complejos con CN<sup>-</sup>

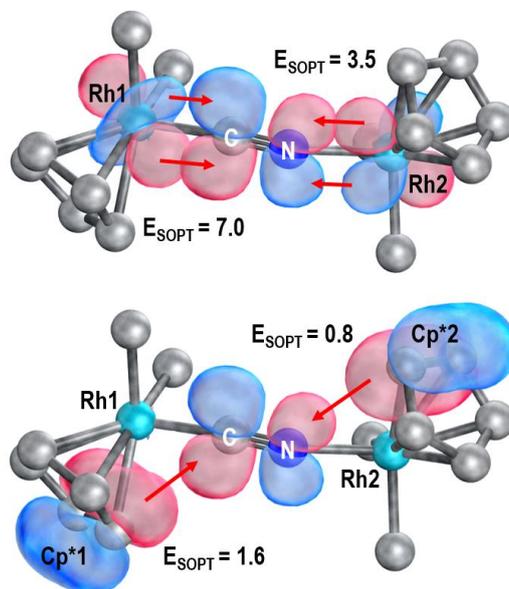
El ligando cianuro es isoelectrónico con el CO y al igual que éste es un muy buen  $\pi$ -aceptor en sus orbitales  $\pi^*$  del enlace C $\equiv$ N, si bien es considerablemente mejor dador  $\sigma$ . El análisis NBO del complejo [RhCp<sup>\*</sup>Rf<sub>2</sub>(CN)]<sup>-</sup> (**8a<sup>-</sup>**), que contiene CN<sup>-</sup> terminal, confirma que las donaciones recibidas por el cianuro en dicho complejo aniónico son similares a las comentadas para CO en el análogo neutro **3a**. Las interacciones dador-aceptor ilustradas en las Figuras 10 y 11 pudieron ser identificadas en **8a<sup>-</sup>**, confirmando que la presencia de donaciones laterales e híbridas no son una particularidad de los derivados con carbonilo. Como en los casos anteriores, la retrodonación es la contribución principal (aproximadamente el 80%) mientras que el resto de donaciones, hasta ahora desconocidas e ignoradas, representan el otro 20%. Sin embargo, los valores absolutos de  $E_{SOPT}$  son más bajos para CN<sup>-</sup> que para el CO en este sistema.

Los compuestos dinucleares con cianuro puente [Rf<sub>2</sub>Cp<sup>\*</sup>M( $\mu$ -CN)MCp<sup>\*</sup>Rf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**9<sup>-</sup>**) merecen un comentario específico. Obviando las interacciones  $\sigma$ , tanto (C)  $\rightarrow$  Rh1 como (N)  $\rightarrow$  Rh2, el análisis de NBO del complejo **9a<sup>-</sup>** indica que los orbitales  $\pi^*$  del enlace C $\equiv$ N reciben donaciones tanto desde el fragmento Cp<sup>\*</sup>Rh1-C como desde el N-Rh2Cp<sup>\*</sup> (Tabla 4 y S9). La Figura 12 recoge los orbitales que ofrecen las interacciones más fuertes actuando como dadores hacia el cianuro, tanto desde cada centro metálico (retrodonación, arriba) como desde ambos ligandos Cp<sup>\*</sup> (donaciones laterales, abajo), siendo las energías asociadas notablemente menores para estas últimas. En ambos casos, el fragmento Cp<sup>\*</sup>Rh1, enlazado al átomo de carbono del CN<sup>-</sup> conduce a valores de  $E_{SOPT}$  más altos (aproximadamente el doble). Esto último puede ser una consecuencia directa de la composición desigual de los orbitales aceptores (63% C, 37% N, densidad electrónica p).

**Tabla 4.** Valores de  $E_{SOPT}$  (kcal mol<sup>-1</sup>) obtenidos al sumar todas las interacciones identificadas con los dos orbitales  $\pi^*$  del ligando CN en [Rf<sub>2</sub>Cp<sup>\*</sup>Rh1-CN-Rh2Cp<sup>\*</sup>Rf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**9a<sup>-</sup>**) y porcentajes detallados del origen de la donación total.

<i>Dador</i>	<i>E<sub>SOPT</sub></i>	%	<i>Dador</i>	<i>E<sub>SOPT</sub></i>	%
<b>Rh1</b>	23.8	51.0	<b>Rh2</b>	9.3	20.0
<b>Cp<sup>*</sup>Rh1</b>	3.2	6.9	<b>Cp<sup>*</sup>Rh2</b>	1.3	2.8
<b>RfRh1</b>	4.0	8.5	<b>RfRh2</b>	5.0	10.8

La existencia de donaciones procedentes de ambos fragmentos (Cp\*<sub>1</sub>Rh1-C y N-Rh2Cp\*<sub>2</sub>) repercute en una sustancialmente mayor ocupación electrónica en los orbitales  $\pi^*(\text{C-N})$  del cianuro puente en **9a**<sup>-</sup>, comparada con la obtenida en el compuesto **8a**<sup>-</sup> con el ligando cianuro monodentado.



**Figura 12.** Interacciones dador-aceptor seleccionadas para el complejo **9a**<sup>-</sup>, obtenidas mediante cálculos NBO, con sus respectivos valores de  $E_{\text{SOPT}}$  en kcal mol<sup>-1</sup>. Los grupos Rf se omiten por claridad. Aceptor: orbital  $\pi^*$  del cianuro. Dadores:  $\text{LP}_{\text{Rh}}$  (arriba) y orbitales de enlace Cp\* (abajo). La flecha roja indica el sentido de la donación.

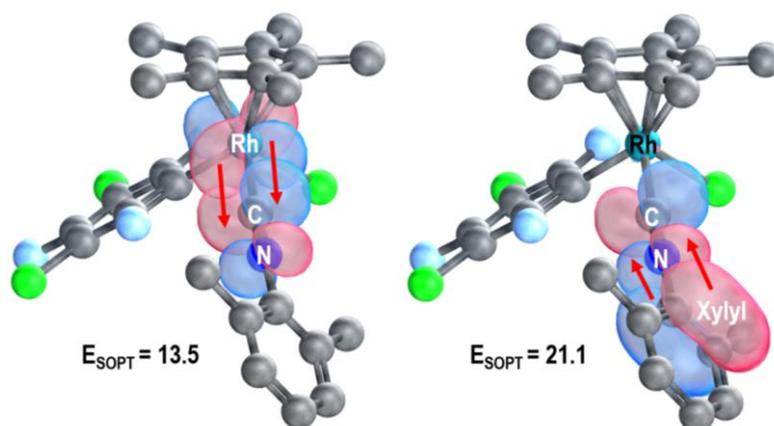
### c) Complejos con isocianuro

Para completar el trabajo se llevó a cabo un estudio similar sobre la especie  $[\text{Cp}^*\text{RhRfCl}(\text{CNXylyl})]$  (**7a**) como ejemplo significativo de los derivados de isocianuro. El ligando empleado es el xylilisocianuro (xylyl = 3,5-dimetilfenil), que al igual que CO y CN<sup>-</sup> se comporta como  $\pi$  aceptor en los orbitales del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  y es además un fuerte dador  $\sigma$ . El análisis de los NBO confirma la presencia de las donaciones laterales e híbridas en el complejo **7a**, procedentes del Cp\*, del F<sub>orto</sub> más cercano del grupo Rf, del ligando cloruro y de un orbital de enlace Rh-Rf, análogamente a lo comentado para el derivado de CO **6a**. La suma de todas ellas, representan aproximadamente el 15% del total (Tabla 5 y S10).

**Tabla 5.** Valores de  $E_{\text{SOPT}}$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) obtenidos al sumar todas las interacciones identificadas con los dos orbitales  $\pi^*$  del ligando CNR en  $[\text{RhCp}^*\text{RfCl}(\text{CNXylyl})]$  (**7a**) y porcentajes detallados del origen de la donación total.

<i>Dador</i>	<i>E<sub>SOPT</sub></i>	%	<i>Dador</i>	<i>E<sub>SOPT</sub></i>	%
<b>Rh</b>	35.0	48.7	<b>Rh-Rf</b>	2.6	3.6
<b>Xylyl</b>	25.1	34.8	<b>Cp*</b>	1.8	2.5
<b>Cl</b>	6.2	8.6	<b>Fortho</b>	1.2	1.6

A diferencia de los casos anteriores en los que la retrodonación procedente del metal rondaba el 70-80% del total de las donaciones recibidas por los orbitales  $\pi^*$  del ligando, para el complejo **7a** no alcanza el 50%. El 35% restante corresponde a la deslocalización electrónica desde el sustituyente aromático xylyl. La Figura 13 compara las dos interacciones con valores de  $E_{\text{SOPT}}$  más altos identificadas para **7a**.



**Figura 13.** Interacciones dador-aceptor seleccionadas para el complejo **7a**, obtenidas mediante cálculos NBO, con sus respectivos valores de  $E_{\text{SOPT}}$  en  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Aceptor: orbital  $\pi^*$  del enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Dador:  $\text{LP}_{\text{Rh}}$  (izquierda) y orbital  $\pi$  de enlace del anillo xylyl (derecha). La flecha roja indica el sentido de la donación.

Esta característica, particularmente importante en ligandos con grupos aromáticos, disminuye las contribuciones de la retrodonación y las donaciones laterales. Nótese que los factores estéricos contribuyen (o tal vez fuerzan) una orientación diferente del fragmento  $\text{Rh}-\text{C}\equiv\text{NR}$  en relación con el plano  $\text{Cp}^*$ , debilitando las interacciones con los orbitales  $\pi$  del  $\text{Cp}^*$ , que en este caso no representan ni siquiera el 3% del total.

### **Análisis predictivo de distorsiones en el anillo Cp\***

Hasta el momento, se ha analizado el fragmento Cp\* como un único ligando, tanto para la discusión de las distancias M–Cp\*<sub>centroide</sub>,<sup>4</sup> como para los estudios de donaciones laterales a ligandos π aceptores. En la mayoría de los casos el grupo Cp\* se coordina preferentemente en η<sup>5</sup> y se considera un ligando simétrico en disolución que experimenta rotación rápida que produce la equivalencia de metilos en RMN de <sup>1</sup>H, incluso a bajas temperaturas. Sin embargo, si examinamos las distancias M–C<sub>Cp\*</sub> de los distintos carbonos del Cp\*, ya sea a partir de difracción de rayos X o en optimizaciones DFT, se confirma una clara pérdida de la simetría del anillo, ya sea en las distancias C–C como en las M–C.

Se han descrito dos tipos de distorsión en diferentes estructuras cristalinas de complejos Cp\*Ni<sup>12</sup> y otros complejos Cp\*M (M = Rh, Pd, Co...),<sup>13</sup> denominadas distorsiones alil-eno y dieno. Conviene mencionar que, si bien ambos patrones estructurales han sido comentados en numerosos artículos, no hemos podido encontrar un análisis que prediga, racionalice o al menos proponga la razón de su aparición en uno u otro compuesto. Teniendo en cuenta el artículo previo de “efecto buffer del Cp\*” comentado en la introducción, sospechamos que puede existir una relación directa con la influencia *trans* del resto de ligandos presentes en el complejo. Para comprobar dicha hipótesis llevamos a cabo un estudio de las distancias M–C<sub>Cp\*</sub> y C<sub>Cp\*</sub>–C<sub>Cp\*</sub> sobre alguno de los compuestos sintetizados previamente.

Los datos de distancias C–C obtenidos mediante difracción de Rayos X son poco precisos en la mayoría de los casos, lo que se suma a que las geometrías pueden verse condicionadas por fuerzas de empaquetamiento. Por lo tanto, el análisis de las distancias computacionalmente optimizadas es mucho más preciso.

---

<sup>12</sup> Holland, P. L.; Smith, M. E.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. X-ray Crystal Structures of Cp\*Ni(PEt<sub>3</sub>)X [X = Br, O(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me), NH(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me), S(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me), OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Me, H, PEt<sub>3</sub><sup>+</sup>]. Understanding Distortions and *Trans* Influences in Cyclopentadienyl Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12815. DOI: 10.1021/ja971830o

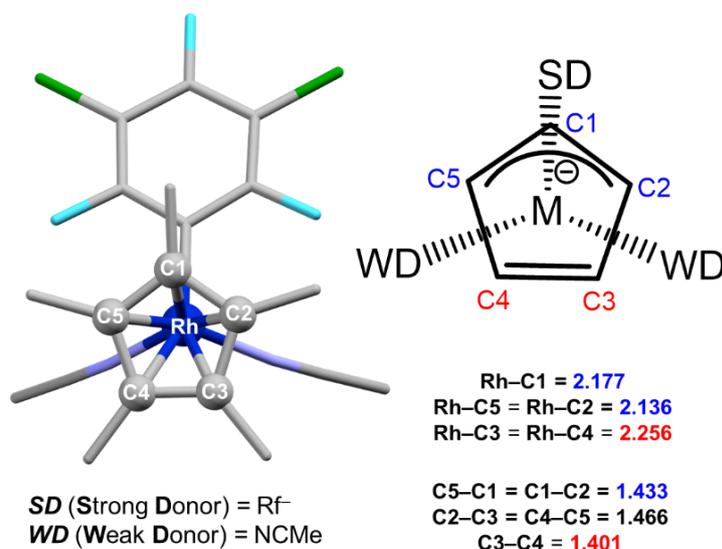
<sup>13</sup> a) Day, V.W.; Stults, B.R.; Reimer, K.J.; A. Shaver, A. Reactions of diazocyclopentadienes. Preparation and structure of halogen substituted pentahaptocyclopentadienylrhodium complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1227. DOI: 10.1021/ja00811a048 b) Byers, L. R.; Dahl, L. F. Structural analysis of (pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(I)dicarbonyl: evidence for an electronically induced distortion of the cyclopentadienyl ring due to its interaction with a planar dicarbonylcobalt fragment. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 277. DOI: 10.1021/ic50204a001 c) Koller, S. G.; Martín-Romo, R.; Melero, J. S.; Colquhoun, V. P.; Schildbach, D.; Strohmman, C.; Villafañe, F. Structural Consequences of an Extreme Difference between the *Trans* Influence of the Donor Atoms in a Palladacycle. *Organometallics* **2014**, *33*, 7329. DOI: 10.1021/om501100y

Para completar este estudio (no publicado aún) queda pendiente un análisis teórico de la densidad electrónica en el grupo Cp\* y su interacción con el centro metálico, usando otras técnicas como por ejemplo QTAIM (*Quantum Theory of Atoms In Molecules*).

#### a) Distorsión alil-eno

Un caso claro de la distorsión alil-eno se muestra en la Figura 14, con la estructura de rayos X del catión  $[\text{Cp}^*\text{RhRf}(\text{NCMe})_2]$  ( $10\text{a}^+$ ). Dicho compuesto posee un ligando  $\sigma$ -dador fuerte (Rf) y dos ligandos que son dadores pobres (NCMe).

Las distancias en Å de los carbonos situados en *trans* al grupo Rf al centro metálico (rojo) son considerablemente mayores a las distancias de los carbonos situados en *trans* a los dos acetonitrilos (azul). En realidad, el término *trans* utilizado en complejos planocuatros, no es rigurosamente correcto en este caso y podría quizá sustituirse por la notación *transoide*.



**Figura 14.** Plano cenital del grupo Cp\* en la estructura optimizada de  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2]^+$  ( $10\text{a}^+$ ).

Las distancias Rh-Cp\*, también cumplen el patrón típicamente encontrado en complejos con grupos alilo donde la distancia del metal al átomo central (C1) es mayor que las terminales (C2 y C5 en este caso).<sup>14</sup> La distorsión alil-eno se refleja claramente en las distancias C<sub>Cp\*</sub>-C<sub>Cp\*</sub> siendo mínima donde se dibuja el doble enlace

<sup>14</sup> Ariaifard, A.; Lin, Z. Structure and Bonding of d<sup>8</sup> Allyl Complexes  $M(\eta^3\text{-allyl})\text{L}_3$  (M = Co, Rh, Ir; L = Phosphine or Carbonyl). *Organometallics* **2005**, *24*, 3800. DOI: 10.1021/om050257b

en la Figura 14 (C3–C4), máximas en los simplificados como enlaces sencillos (C2–C3 y C4–C5) e intermedias en la zona alílica.

La aparición de esta distorsión en el complejo **10a**<sup>+</sup> no es aleatoria, es una extensión del *efecto buffer*. El grupo Cp\* es capaz de compensar las variaciones de *influencia trans* del resto de ligandos coordinados al centro metálico y este efecto tiene direccionalidad *transoide*. Es decir, el grupo Cp\* está inclinado como puede observarse atendiendo a las distancias Rh–C y su disposición electrónica se aproxima a la coordinación (η<sup>3</sup>)(η<sup>2</sup>)-Cp\*M. Algunos ejemplos de distorsión alil-eno simétricos son [IrCp\*(PR<sub>3</sub>)L<sub>2</sub>] (L = OH<sub>2</sub>, NCM<sub>e</sub>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>),<sup>15</sup> [RhCp\*Cl<sub>2</sub>L] (L = PR<sub>3</sub> o CNR),<sup>16</sup> o de asimétrico: [IrCp\*Cl{P(OR)<sub>3</sub>}(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)].<sup>17</sup>

### b) Distorsión alquil-dieno

La distorsión alquil-dieno (comúnmente se usa el término *diene* en inglés) aparece en la situación contraria a la anterior, es decir, en complejos con un ligando σ-dador pobre y dos ligandos dadores fuertes. En nuestros complejos, un ejemplo representativo es complejo [RhCp\*(Rf)Cl(CNXylyl)] (**7a**), manejado en el estudio anterior (Figura 15).

La Figura 15 muestra la vista cenital de la estructura optimizada por DFT del complejo **7a**. Las tres posiciones de coordinación adicionales al grupo Cp\* están ocupadas por dos σ-dadores fuertes (Rf y CNXylyl) y uno notablemente más débil (Cl<sup>-</sup>), conocimiento apoyado tanto por la serie de influencia *trans* tradicional como la específica en este tipo de sistemas (Figura 3).

La distancia Rh–C1 (etiquetada en azul) que se sitúa en posición *transoide* al ligando más débil, Cl<sup>-</sup>, es aproximadamente 0.1 Å más corta que las otras cuatro distancias

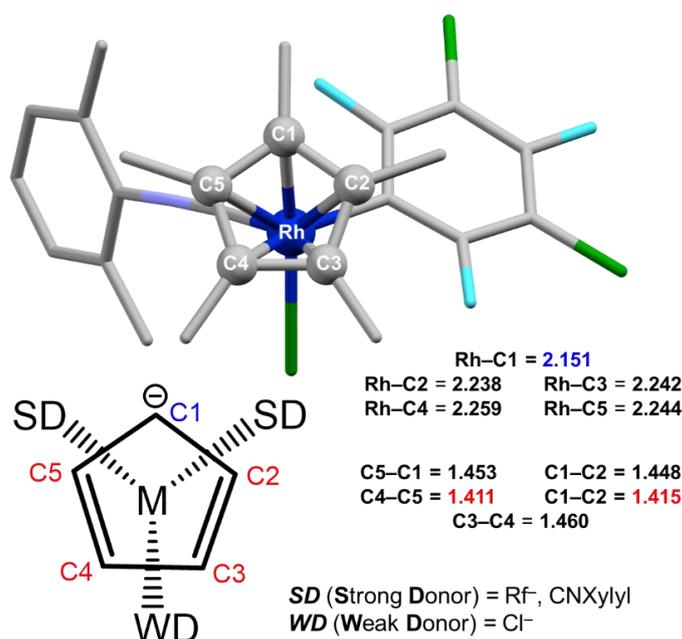
<sup>15</sup> a) Hanasaka, F.; Fujita, K.; Yamaguchi, R. Synthesis of New Cationic Cp\*Ir N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their High Catalytic Activities in the Oppenauer-Type Oxidation of Primary and Secondary Alcohols. *Organometallics* **2005**, *24*, 3422. DOI: 10.1021/om0503545 b) Rheingold, A. L.; Hughes, R. P. CSD Communication (CCDC 2009534 & 2009997) **2020**.

<sup>16</sup> a) Lau, Y.-F.; Chan, C.-M.; Zhou, Z.; Yu, W.-Y. Cp\*Rh(III)-catalyzed electrophilic amination of arylboronic acids with azo compounds for synthesis of arylhydrazides. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6821. DOI: 10.1039/C6OB00719H b) Walsh, A. P.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. Synthesis and characterization of a series of rhodium, iridium, and ruthenium isocyanide complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *407*, 131. DOI: 10.1016/j.ica.2013.07.039 c) Lawson, B.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. CSD Communication (CCDC 1980315) **2020**.

<sup>17</sup> Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bortoluzzi, M.; Castro, J. Half-sandwich hydrazine complexes of iridium: Preparation and reactivity. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *470*, 139. DOI: 10.1016/j.ica.2017.04.016

Rh-C<sub>Cp\*</sub> (etiquetadas en rojo), en este caso las asociadas a los “dobles enlaces” C4-C5 y C2-C3 del *dieno*.

La magnitud de estas diferencias es comparable a las encontradas, por ejemplo, en la estructura de rayos X del complejo planocuadrado [Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cl(COD)] (COD = 1,4-ciclooctadieno), donde las distancias Pd-C<sub>COD</sub> son más cortas (aproximadamente 0.1 Å) para los átomos de carbono del doble enlace en disposición *trans* al grupo Cl<sup>-</sup> que para los átomos de carbono del doble enlace en *trans* al C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.<sup>18</sup>



**Figura 15.** Plano cenital del grupo Cp\* en la estructura optimizada de [RhCp\*RfCl(CNXylyl)].

Como en el caso anterior, la tendencia observada en las distancias Rh-C<sub>Cp\*</sub> está presumiblemente ligada a una redistribución electrónica en la nube del Cp\*, que repercute en las distancias C<sub>Cp\*</sub>-C<sub>Cp\*</sub>, siendo más cortas aquellas en las que se dibujan los dobles enlaces en la Figura 15. Nótese que diferencias de 0.03 Å en los enlaces (muchas veces ocultas por los errores de la medida cristalográfica), muy probablemente se traduzcan en diferencias importantes en la fuerza de dichos enlaces covalente. Para confirmar esto último se pretende emplear otras herramientas computacionales.

<sup>18</sup> Albéniz, A. C.; Espinet, P.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalles, M.; Mann, B. E. Synthesis and subsequent rearrangement of chloro(pentafluorophenyl)-1,5-cyclooctadienepalladium(II), an illustrative example of endo attack on a coordinated double bond. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6594. DOI: 10.1021/ja00174a021

A modo de resumen, la distorsión alquil-dieno debe aparecer en especies  $[\text{MCp}^*\text{L}^1\text{L}^2\text{L}^3]$  cuando dos de los ligandos sean  $\sigma$ -dadores sustancialmente más fuertes que el tercero. Atendiendo a los datos cristalográficos disponibles, algunos ejemplos de este tipo de coordinación  $(\eta^1)(\eta^4)\text{-Cp}^*\text{M}$  con sistemas asimétricos son  $[\text{RhCp}^*\text{RfCl}(\text{PPh}_3)]$ ,<sup>4</sup> o  $[\text{RhCp}^*(\text{Me})(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^{+19}$ , y los sistemas simétricos  $[\text{RhCp}^*\text{Me}_2(\text{SOR}_2)]$ ,<sup>20</sup> o  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]^+$ .<sup>21</sup>

---

<sup>19</sup> Taw, F. L.; Mellows, H.; White, P. S.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G.; Brookhart, M.; Heinekey, M. Synthesis and Investigation of  $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Rh}(\text{H})(\text{H}_2)]^+$  and Its Partially Deuterated and Tritiated Isotopomers: Evidence for a Hydride/Dihydrogen Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5100. DOI: 10.1021/ja0165990

<sup>20</sup> a) Decken, A.; Michaud, A.; Mathiotte, S.; Fontaine, F. (Diphenyl sulfoxide)dimethyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III). *Acta Cryst.* **2007**, E63, m2253. DOI: 10.1107/S1600536807034204/is21941sup2.hkl b) Fooladi, E.; Graham, T.; Turner, M. L.; Dalhus, B.; Maitlis, P. M.; Tilset, M. Oxidatively induced M–C bond cleavage reactions of  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Me}_2\text{SO})\text{Me}_2$  and  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Me}_2\text{SO})\text{Me}_2$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 975. DOI: 10.1039/B107451M

<sup>21</sup> a) Blaya, M.; Bautista, D.; Gil-Rubio, J.; Vicente, J. Perfluoroalkylation of Coordinated Ethene in Rh(I) and Ir(I) Complexes. Catalytic Addition of Iodoperfluoroalkanes to Ethene. *Organometallics* **2017**, *36*, 1245. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00929 b) Dorcier, A.; Ang, W. H.; Bolaño, S.; Gonsalvi, L.; Juillerat-Jeannerat, L.; Laurency, G.; Peruzzini, M.; Phillips, A. D.; Zanolini, F.; Dyson, P. J. In Vitro Evaluation of Rhodium and Osmium RAPTA Analogues: The Case for Organometallic Anticancer Drugs Not Based on Ruthenium. *Organometallics* **2006**, *25*, 4090. DOI: 10.1021/om060394o



## Conclusiones

Hasta ahora el análisis teórico de complejos con ligandos carbonilo se ha centrado en los aspectos  $\sigma$ -donación y  $\pi$ -retrodonación en la línea L–M–CO. Los estudios discutidos en este trabajo van más allá de esta aproximación y revelan interacciones interesantes en los complejos pseudo-octaédricos con fórmula general  $[M^{III}Cp^*(L)XY]$  ( $M = Rh, Ir; Cp^* = C_5Me_5$ ) no contempladas en el concepto de retrodonación clásico, y que hasta ahora se han desarrollado fundamentalmente con datos obtenidos en complejos planocuadrados. Las complicaciones identificadas en este estudio pueden ser el punto de partida para abordar la revisión de los conceptos tradicionales, ahora que los cálculos teóricos son una herramienta accesible para la mayoría de grupos de investigación.

Para los ligandos *end-on* CO, CN<sup>-</sup> y CNR, todos ellos buenos  $\pi$ -aceptores, la retrodonación desde los orbitales del metal es la interacción principal, pero no la única. Existen otras interacciones, denominadas *donaciones laterales* sin participación del metal, donde los orbitales  $\pi^*$  de dichos ligandos actúan como aceptores y los dadores son variados: tanto la nube aromática Cp\* como otros pares de electrones solitarios de átomos o ligandos geoméricamente accesibles (Cl o F<sub>orto</sub> del grupo Rf en nuestro caso). Se han podido identificar además donaciones híbridas procedentes de orbitales de los enlaces M–L geoméricamente accesibles. Este conjunto de interacciones probablemente contribuya a encapsular el grupo CO (dador pobre cuando la retrodonación es escasa) y convertirlo en un mejor ligando en estas condiciones, gracias a su particular comportamiento sinérgico. Conviene destacar que la suma de estas interacciones (laterales e híbridas), y que hasta ahora habían pasado desapercibidas, proporcionan alrededor del 20% de la donación electrónica recibida por los orbitales  $\pi^*$  en todos los complejos analizados.

Este conocimiento está relacionado con la comúnmente ignorada *influencia cis*, potencialmente importante en determinadas ocasiones, quizá ofreciendo interacciones laterales sin la necesaria participación del centro metálico, siempre que la geometría lo permita.

Por último, la influencia *trans* de los ligandos que acompañan al Cp\* en un complejo pseudooctaédrico con fórmula general  $[MCp^*L^1L^2L^3]$  sobre su densidad electrónica

conduce a distorsiones de dicho anillo detectadas en estructuras congeladas de DFT o rayos X, así como la inclinación o *tilting* del plano del Cp\* hacia el centro metálico. En aquellos casos en los que dos ligandos  $\sigma$ -dadores pobres están presentes, la distorsión alil-eno es preferida mientras que si ambos ligandos  $\sigma$ -dadores son fuertes, siempre que los condicionantes estéricos no sean relevantes, debería observarse el patrón alquil-dieno. Esto es una confirmación de la deformabilidad de la nube electrónica del grupo Cp\* y su disposición a compensar las variaciones inducidas por las capacidades dadoras del resto de ligandos en torno al metal (*efecto buffer*).

Aunque los análisis recogidos en este capítulo se han centrado en complejos de Cp\* y M<sup>III</sup> (Ir, Rh), un sondeo preliminar ha permitido comprobar que no son ni mucho menos exclusivos de estos sistemas y son generalizables al grupo Cp o derivados y otros centros metálicos.

## Experimental Section

All reactions were performed under N<sub>2</sub>. Solvents were purified according to standard procedures.

<sup>1</sup> The dimeric complexes (μ-Cl)<sub>2</sub>[RhCp\*Cl]<sub>2</sub> (**1a**) and (μ-Cl)<sub>2</sub>[IrCp\*Cl]<sub>2</sub> (**1b**) were obtained by a recent microwave method.<sup>2</sup> Recently, we reported the synthesis of the 5-coordinate complex [RhCp\*Rf<sub>2</sub>] (**2a**) by transmetalation with AgRf·NCMe (Rf = C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5).<sup>3</sup> **2a** was used as precursor for the synthesis of [RhCp\*Rf<sub>2</sub>(CO)] (**3a**); [RhCp\*Rf<sub>2</sub>(CNXylyl)] (**4a**); (μ-Cl)<sub>2</sub>[RhCp\*Rf]<sub>2</sub> (**5a**); [RhCp\*RfCl(CO)] (**6a**) and [RhCp\*RfCl(CNXylyl)] (**7a**).<sup>4</sup> Other reactants are commercially available.

The technical measurements were carried out with equipment of the LTI services or the IU CINQUIMA (both of the University of Valladolid) unless otherwise stated.

Infrared spectra were recorded with a Perkin–Elmer Frontier (4000–200 cm<sup>-1</sup>) apparatus equipped with an ATR accessory (Attenuated total reflection) for the direct recording from solid samples. Infrared spectra in solution were recorded with a Perkin–Elmer Spectrum Two FT-IR Spectrometer.

The NMR spectra were recorded with Bruker Avance 400 Ultrashield, and Varian 500/54 Premium Shielded instruments. The <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR spectra are referenced to tetramethylsilane (TMS) and CFCl<sub>3</sub> respectively. Coupling constants (*J*) are given in hertz (Hz). The following abbreviations are used to describe peak patterns when appropriate: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quintet), m (multiplet), br (broad). The elemental analyses were performed with a Carlo Erba 1108 CHN microanalyzer (Vigo University).

## Synthesis and characterization of the complexes

### Synthesis of [IrCp\*Rf<sub>2</sub>] (**2b**)

Excess of AgRf<sub>2</sub>NCMe (440 mg, 1.27 mmol) was added to a suspension of (μ-Cl)<sub>2</sub>[Cp\*IrCl]<sub>2</sub> (150 mg, 0.19 mmol) in dry Et<sub>2</sub>O (100 mL) and the mixture was stirred for 3 hours at room temperature, shielded from the light. The brown solution was then filtered on dry Celite, concentrated in vacuum and cooled to 253 K. A brown solid was obtained, which was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried.

The product obtained was a mixture of the desired compound and traces of [IrCp\*Rf<sub>2</sub>(NCMe)] (**2b**-NCMe). In order to remove the coordinated NCMe, the solid was further heated at 353 K under vacuum for 24 hours and recrystallized in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexane leading to a microcrystalline black solid, which was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 190 mg (69 %).

Anal. Calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>6</sub>Ir: C, 36.33; H, 2.08. Found: C, 36.58; H, 1.77

<sup>1</sup>H NMR (**2b**, 400.14 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ 1.62 (s, 15H, Cp\*).

<sup>19</sup>F NMR (**2b**, 376.47 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ -91.44 (s, 4F<sub>o</sub>), -121.05 (s, 2F<sub>p</sub>).

**2b**-NCMe is the unique species in solution when dissolved in neat acetonitrile:

<sup>1</sup>H NMR (**2b**, 499.72 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ 1.69 (s, 15H, Cp\*).

<sup>19</sup>F NMR (**2b**, 470.16 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K): δ -86.77 (s, 4F<sub>o</sub>), -123.53 (s, 2F<sub>p</sub>).

Suitable single crystals for X-ray crystallography of both **2b** (black) and **2b**-NCMe (yellow) were obtained by layering hexane in a dichloromethane solution of the initial mixture of products.

\* Note that the first solid mixture can be employed as starting material for most of the reactions reported herein. The ligands used easily displaced the coordinated acetonitrile.

### Synthesis of [IrCp\*Rf<sub>2</sub>(CO)] (**3b**)

A solution of [IrCp\*Rf<sub>2</sub>] (**2b**) (25.0 mg, 0.034 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was kept under CO atmosphere and vigorously stirred for 1 hour at 273 K. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the colorless solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline white solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 18 mg (69%).

Anal. Calcd. for C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>6</sub>IrO: C, 36.57; H, 2.00. Found: C, 36.70; H, 2.05.

$^1\text{H}$  NMR (499.73 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  1.99 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.17 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -83.76 (s, 4  $\text{F}_o$ ), -119.42 (s, 2 $\text{F}_p$ ).

$\nu_{\text{CO}_{\text{solid}}} = 2042 \text{ cm}^{-1}$ .

Suitable single crystals of **3b** for X-ray Crystallography were obtained layering hexane in the dichloromethane solution of the compound.

### Synthesis of $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CNXylyl})]$ (**4b**)

CNXylyl (4.0 mg, 0.030 mmol) was added to a solution of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2b**) (20.0 mg, 0.027 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The crystalline white solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane ( $3 \times 5 \text{ mL}$ ) and vacuum dried. Yield: 17 mg (72 %).

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{IrN}$ : C, 43.37; H, 2.82. Found: C, 43.20; H, 2.65.

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  7.18–7.11 (m, 3H, Xylyl), 2.33 (s, 6H, Xylyl), 1.93 (s, 15 H,  $\text{Cp}^*$ ).

$^{19}\text{F}$  RMN (470.17 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -83.89 (s, 4 $\text{F}_o$ ), -121.43 (s, 2 $\text{F}_p$ ).

$\nu_{\text{CN}_{\text{solid}}} = 2146 \text{ cm}^{-1}$ .

Suitable single crystals of **4b** for X-ray Crystallography were obtained layering hexane in the dichloromethane solution of the compound.

### Synthesis of $(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Rf}]_2$ (**5b**)

$(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Cl}]_2$  (54.7 mg, 0.068 mmol) was added to a solution of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2b**) (100 mg, 0.136 mmol) in dry  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) and the mixture was refluxed for one hour. Then, *n*-hexane (50 mL) was added and the solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline orange solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane ( $3 \times 10 \text{ mL}$ ) and vacuum dried. Yield: 93 mg (60 %).

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cl}_6\text{F}_6\text{Ir}_2$ : C, 34.14; H, 2.69. Found: C, 34.23; H, 2.62.

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  1.49 (s, 30H,  $\text{Cp}^*$ , *syn* isomer), 1.28 (s, 30H,  $\text{Cp}^*$ , *anti* isomer).

$^{19}\text{F}$  RMN (470.17 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -87.94 (s, 4 $\text{F}_o$ , *anti* isomer), -90.31 (s, 4 $\text{F}_o$ , *syn* isomer), -120.37 (s, 2 $\text{F}_p$ , *syn* isomer), -120.61 (s, 2 $\text{F}_p$ , *anti* isomer).

Integration of corresponding NMR signals afforded a molar ratio *syn:anti*  $\approx$  1:7 in  $\text{CDCl}_3$ .

Suitable single crystals of **5b-anti** for X-ray Crystallography were obtained layering hexane in the dichloromethane solution of the compound.

### Synthesis of [IrCp\*RfCl(CO)] (**6b**)

A solution of  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Rf}]_2$  (**5b**) (10.0 mg, 0.009 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) was kept under CO atmosphere and vigorously stirred for 1 hour at 273 K. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the yellow solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline white solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane ( $3 \times 5$  mL) and vacuum dried. Yield: 6 mg (57 %).

Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{IrO}$ : C, 34.56; H, 2.56. Found: C, 34.58; H, 2.53.

$^1\text{H}$  NMR (499.73 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  1.92 (s, 15H, Cp\*).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.17 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -86.26 (br, 2F<sub>o</sub>), -116.93 (s, 1F<sub>p</sub>).

$^{19}\text{F}$  RMN (376.47 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 200 K):  $\delta$  -87.92 (s, 1F<sub>o</sub>), -91.59 (s, 1F<sub>o</sub>), -121.75 (s, 1F<sub>p</sub>).

$\nu_{\text{CO}_{\text{solid}}} = 2032 \text{ cm}^{-1}$ .

Suitable single crystals of **6b** for X-ray Crystallography were obtained layering hexane in the dichloromethane solution of the compound.

### Synthesis of [IrCp\*RfCl(CNXylyl)] (**7b**)

CNXylyl (11.4 mg, 0.087 mmol) was added to a solution of  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Rf}]_2$  (**5b**) (44.4 mg, 0.040 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL). The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The crystalline yellow solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane ( $3 \times 5$  mL) and vacuum dried. Yield: 38 mg (68%).

Anal. Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{F}_3\text{IrN}$ : C, 43.27; H, 3.49; N, 2.02. Found: C, 43.63; H, 3.33; N, 2.03.

$^{19}\text{F}$  RMN (470.17 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -86.20 (br, 2F<sub>o</sub>), -120.34 (s, 1F<sub>p</sub>).

$^1\text{H}$  RMN (400.14 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 K):  $\delta$  7.18–7.09 (m, 3H, Xylyl), 2.30 (s, 6H, Xylyl), 1.77 (s, 15H, Cp\*).

$^{19}\text{F}$  RMN (376.47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 K):  $\delta$  -86.38 (s, 1F<sub>o</sub>), -87.19 (s, 1F<sub>o</sub>), -120.56 (s, 1F<sub>p</sub>)

IR:  $\nu_{\text{CN}_{\text{solid}}} = 2138 \text{ cm}^{-1}$

Suitable single crystals of **7b** for X-ray Crystallography were obtained layering hexane in the dichloromethane solution of the compound.

### Synthesis of $\text{NBu}_4[\text{RhCp}^*\text{Rf}_2(\text{CN})]$ (**8a**)

A solution of  $\text{NBu}_4\text{CN}$  in acetone (1.9 mL, 0.017 M, 0.032 mmol) was added to a solution of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2a**) (20.0 mg, 0.031 mmol) in acetone. Then, *n*-heptane (10 mL) was added and the yellow solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline yellow solid obtained was filtered, washed with *n*-heptane ( $3 \times 5$  mL) and vacuum dried. Yield: 20 mg (71 %).

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{N}_2\text{Rh}$ : C, 51.67; H, 5.67; N, 3.09. Found: C, 51.76; H, 5.68; N, 3.26.

$^1\text{H}$  RMN (399.86 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  3.14 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 1.75 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.60 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 1.36 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 0.98 (t,  $J = 7.4$  Hz, 12H,  $\text{NBu}_4^+$ ).

$^{19}\text{F}$  RMN (376.21 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -79.34 (d,  $J = 6.3$  Hz, 4 $\text{F}_o$ ), -125.34 (s, 2 $\text{F}_p$ ).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in acetone.

### Synthesis of $\text{NBu}_4[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CN})]$ (**8b**)

A solution of  $\text{NBu}_4\text{CN}$  in acetone (1.7 mL, 0.017 M, 0.029 mmol) was added to a solution of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2b**) (20.0 mg, 0.027 mmol) in acetone. Then, *n*-heptane (10 mL) was added and the yellow solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline white solid obtained was filtered, washed with *n*-heptane ( $3 \times 5$  mL) and vacuum dried. Yield: 19 mg (70 %).

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{IrN}_2$ : C, 47.04; H, 5.16; N, 2.81. Found: C, 46.89; H, 5.30; N, 2.66.

$^1\text{H}$  RMN (399.86 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  3.13 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 1.79 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.59 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 1.36 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 0.96 (t,  $J = 7.4$  Hz, 12H,  $\text{NBu}_4^+$ ).

$^{19}\text{F}$  RMN (376.21 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -82.57 (s, 4 $\text{F}_o$ ), -125.26 (s, 2 $\text{F}_p$ ).

**Synthesis of  $\text{NBu}_4[\text{Rf}_2\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-CN})\text{RhCp}^*\text{Rf}_2]$  (**9a**)**

A solution of  $\text{NBu}_4\text{CN}$  in acetone (1.02 mL, 0.017 M, 0.017 mmol) was added to a solution of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2a**) (22.0 mg, 0.034 mmol) in acetone. Then, *n*-heptane (10 mL) was added and the yellow solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline yellow solid obtained was filtered, washed with *n*-heptane ( $3 \times 5$  mL) and vacuum dried. Yield: 21 mg (80 %).

Anal. Calcd for  $\text{C}_{61}\text{H}_{66}\text{Cl}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{Rh}_2$ : C, 47.43; H, 4.31; N, 1.81. Found: C, 47.34; H, 4.49; N, 1.73.

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  3.46 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 1.83 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 1.71 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.61 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.43 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 0.98 (t, 12 H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{NBu}_4^+$ ).

$^{19}\text{F}$  RMN (470.17 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  -79.43 (d,  $^3J_{\text{F-Rh}} = 5.4$  Hz, 4 $\text{F}_o$ ), -81.26 (d,  $^3J_{\text{F-Rh}} = 4.7$  Hz, 4 $\text{F}_o$ ), -124.88 (s, 2 $\text{F}_p$ ), -124.91 (s, 2 $\text{F}_p$ ).

**Synthesis of  $\text{NBu}_4[\text{Rf}_2\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-CN})\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**9b**)**

A solution of  $\text{NBu}_4\text{CN}$  in acetone (0.81 mL, 0.017 M, 0.014 mmol) was added to a solution of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2b**) (20.0 mg, 0.027 mmol) in acetone. Then, *n*-heptane (10 mL) was added and the yellow solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline white solid obtained was filtered, washed with *n*-heptane ( $3 \times 5$  mL) and vacuum dried. Yield: 16 mg (68 %).

Anal. Calcd for  $\text{C}_{61}\text{H}_{66}\text{Cl}_8\text{F}_{12}\text{Ir}_2\text{N}_2$ : C, 42.52; H, 3.86; N, 1.63. Found: C, 42.49; H, 3.73; N, 1.82.

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  3.46 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 1.82 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 1.78 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.67 (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ), 1.45 (m, 8H,  $\text{NBu}_4^+$ ), 0.98 (t, 12H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{NBu}_4^+$ ).

$^{19}\text{F}$  RMN (470.17 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  -82.18 (s, 4 $\text{F}_o$ ), -83.75 (s, 4 $\text{F}_o$ ), -125.91 (s, 2 $\text{F}_p$ ), -126.01 (s, 2 $\text{F}_p$ ).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in acetone.

**Synthesis of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2]\text{SbF}_6$  (**10a**)**

Excess of  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10  $\mu\text{L}$ , 0.19 mmol) and  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{Cp}^*\text{RhRf}]_2$  (**5a**) (35.8 mg, 0.038 mmol) were added to a solution of  $\text{AgSbF}_6$  (27.8 mg, 0.081 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15

mL). The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature and after that, AgCl was filtered off. Then, *n*-hexane (15 mL) was added and the yellow solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline yellow solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 47 mg (82 %).

Anal. Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>N<sub>2</sub>RhSb: C, 31.78; H, 2.80; N, 3.71. Found: C, 31.76; H, 2.68; N, 3.66.

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 2.40 (s, 6H, MeCN), 1.68 (s, 15H, Cp\*).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ -91.09 (s, 2F<sub>o</sub>), -117.83 (s, 1F<sub>p</sub>).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Synthesis of [IrCp\*Rf(NCMe)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (10b)

Excess of CH<sub>3</sub>CN (10 μL, 0.19 mmol) and (μ-Cl)<sub>2</sub>[Cp\*IrRf]<sub>2</sub> (**5b**) (73.6 mg, 0.065 mmol) were added to a solution of AgSbF<sub>6</sub> (45.0 mg, 0.131 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature and after that, AgCl was filtered off. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the colorless solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline white solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 68 mg (61 %).

Anal. Calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>N<sub>2</sub>RhSb: C, 31.78; H, 2.80; N, 3.71. Found: C, 31.76; H, 2.68; N, 3.66.

Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>IrN<sub>2</sub>Sb: C, 28.42; H, 2.50; N, 3.31. Found: C, 28.59; H, 2.38; N, 3.31.

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 2.59 (s, 6H, MeCN), 1.72 (s, 15H, Cp\*).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ -92.63 (s, 2F<sub>o</sub>), -118.27 (s, 1F<sub>p</sub>).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Synthesis of [RhCp\*Rf(CO)(NCMe)]SbF<sub>6</sub> (11a<sup>+</sup>)

A solution of [Cp\*RhRf(NCMe)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (**10a**) (20.0 mg, 0.026 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was kept under CO atmosphere and vigorously stirred for 10 minutes at 273 K. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the yellow solution was concentrated in

vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline yellow solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 9 mg (46 %).

Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>NORhSb: C, 30.72; H, 2.44; N, 1.89. Found: C, 30.46; H, 2.28; N, 1.66.

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 2.45 (s, 3H, MeCN), 1.90 (s, 15H, Cp\*).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ -87.41 (br, 2 F<sub>o</sub>), -114.68 (s, 1F<sub>p</sub>).

νCO<sub>solid</sub> = 2104 cm<sup>-1</sup>.

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Synthesis of [IrCp\*Rf(CO)(NCMe)]SbF<sub>6</sub> (11b)

A solution of [Cp\*IrRf(NCMe)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (**10b**) (20.0 mg, 0.024 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was kept under CO atmosphere and vigorously stirred for 1 hour at 273 K. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the colorless solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline white solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 12 mg (61 %).

Anal. Calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>IrNOSb: C, 27.42; H, 2.18; N, 1.68. Found: C, 27.27; H, 2.09; N, 1.46.

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 2.69 (s, 3H, MeCN), 2.00 (s, 15H, Cp\*).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ -88.66 (br, 2F<sub>o</sub>), -114.77 (s, 1F<sub>p</sub>).

<sup>19</sup>F RMN (376.47 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 200K): δ -88.63 (s, 1F<sub>o</sub>), -95.24 (s, 1F<sub>o</sub>), -118.63 (s, 1F<sub>p</sub>).

νCO<sub>solid</sub> = 2078 cm<sup>-1</sup>.

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Synthesis of [RhCp\*Rf(CO)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (12a)

A solution of [Cp\*RhRf(NCMe)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (**10a**) (20.0 mg, 0.026 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was kept under CO atmosphere and vigorously stirred for 6 hours at 273 K. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the yellow solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline yellow solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 10 mg (52 %).

Anal. Calcd. for C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>O<sub>2</sub>RhSb: C, 29.62; H, 2.07. Found: C, 29.87; H, 2.08.

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  2.12 (s, 15H, Cp\*).

$^{19}\text{F}$  RMN (470.17 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -83.49 (s, 2F<sub>o</sub>), -111.65 (s, 1F<sub>p</sub>).

$\nu_{\text{CO}_{\text{solid}}}$  = 2142 and 2113  $\text{cm}^{-1}$ .

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### Synthesis [RhCp\*Rf(CNXylyl)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (13a)

CNXylyl (5.6 mg, 0.043 mmol) was added to a solution of [RhCp\*Rf(NCMe)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (**10a**) (15.0 mg, 0.020 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline yellow solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 11 mg (60%).

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{F}_9\text{N}_2\text{RhSb}$ : C, 43.62; H, 3.55; N, 2.99. Found: C, 43.62; H, 3.32; N, 3.01.

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K):  $\delta$  7.33 (m, 2H, Xylyl), 7.20 (m, 4H, Xylyl), 2.37 (s, 12H, Xylyl), 2.05 (s, 15H, Cp\*).

$^{19}\text{F}$  RMN (470.17 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -82.95 (d,  $^3J_{\text{F-Rh}} = 4.1$  Hz, 2F<sub>o</sub>), -115.26 (s, 1F<sub>p</sub>).

$\nu_{\text{CN}_{\text{solid}}}$  = 2178 and 2197  $\text{cm}^{-1}$ .

### Synthesis [IrCp\*Rf(CNXylyl)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (13b)

CNXylyl (5.2 mg, 0.040 mmol) was added to a solution of [IrCp\*Rf(NCMe)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub> (**10b**) (15.0 mg, 0.018 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. Then, *n*-hexane (20 mL) was added and the solution was concentrated in vacuum and cooled to 253 K. The microcrystalline colorless solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 10 mg (55%).

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{F}_9\text{IrN}_2\text{Sb}$ : C, 39.82; H, 3.24; N, 2.73. Found: C, 39.73; H, 3.14; N, 2.74.

$^1\text{H}$  RMN (399.86 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K):  $\delta$  7.30 (m, 2H, Xylyl), 7.21 (m, 4H, Xylyl), 2.36 (s, 12H, Xylyl), 2.15 (s, 15H, Cp\*).

$^{19}\text{F}$  RMN (376.21 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -84.58 (s, 2F<sub>o</sub>), -115.29 (s, 1F<sub>p</sub>).

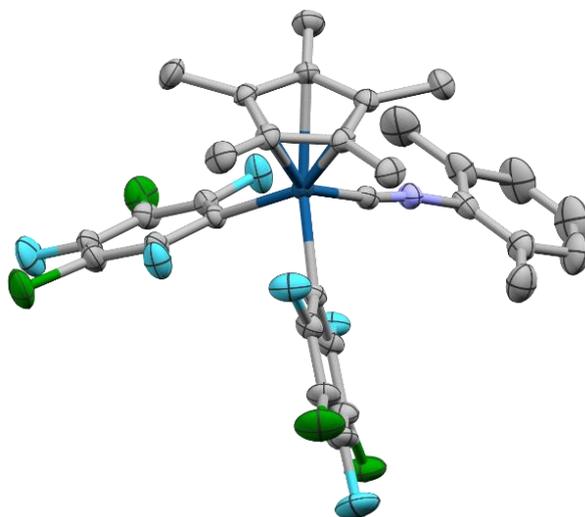
$\nu_{\text{CN}_{\text{solid}}} = 2171 \text{ and } 2195 \text{ cm}^{-1}$ .

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

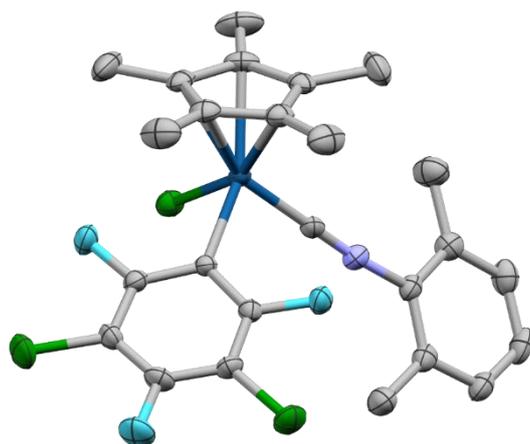
### ***X-ray diffraction details***

Refinement of the X-Ray structures gives the residuals shown in Tables S1-S5.

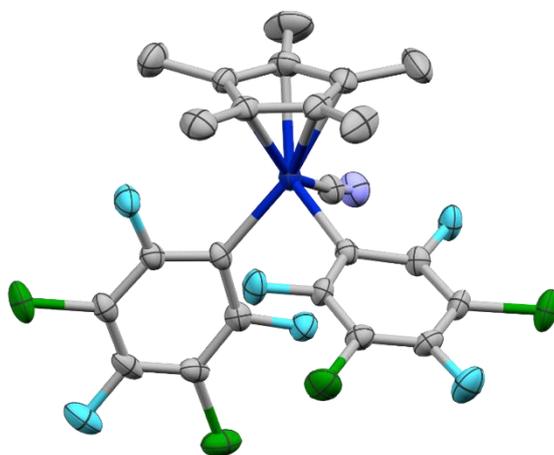
A crystal was attached to a glass fiber and transferred to an Agilent Supernova diffractometer with an Atlas CCD area detector. Data collection was performed with Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data integration, scaling and empirical absorption correction was carried out using the CrysAlisPro program package.<sup>5</sup> The crystal was kept at 294 K or 220 K during data collection. Using Olex2,<sup>6</sup> the structure was solved with the ShelxT,<sup>7</sup> and refined with Shelx program.<sup>8</sup> The non-hydrogen atoms were refined anisotropically and hydrogen atoms were placed at idealized positions and refined using the riding model. CCDC 2081365-2081379 contains the supporting crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge at [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) [or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (internat.) +44-1223/336-033; E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)]. Figures 4-8 and S1-S7 show the molecular structures obtained. Figure 9 show the spacefill representation of the crystalline structures of **3b** and **6b**.



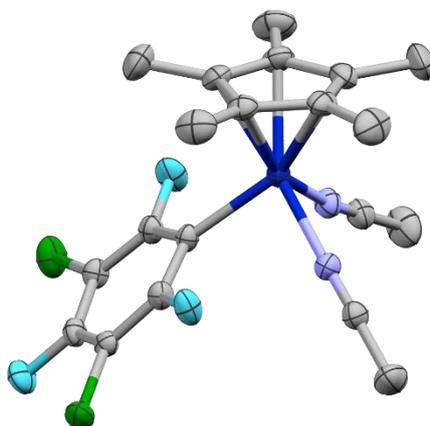
**Figure S1.** X-ray structure of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CNXylyl})]$  (**4b**). Hydrogen atoms are omitted for clarity.



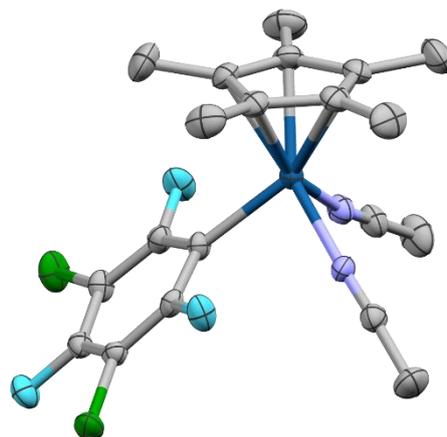
**Figure S2.** X-ray structure of  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CNXylyl})]$  (**7b**). Hydrogen atoms are omitted for clarity.



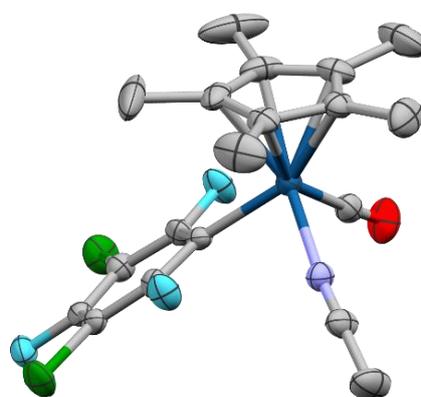
**Figure S3.** X-ray structure of  $\text{NBu}_4[\text{RhCp}^*\text{Rf}_2(\text{CN})]^-$  (**8a**<sup>-</sup>). Hydrogen atoms and  $\text{NBu}_4^+$  are omitted for clarity.



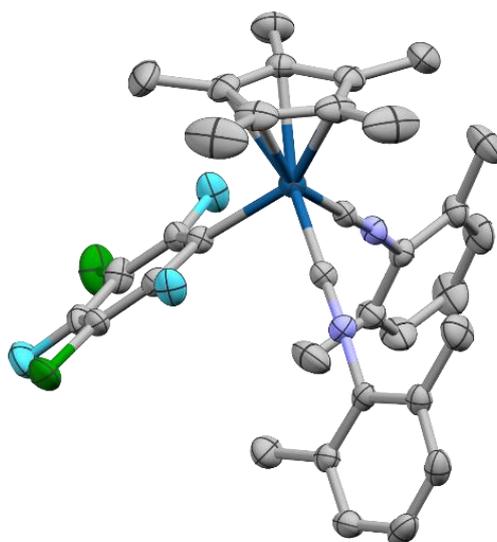
**Figure S4.** Molecular structure of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2]^+$  (**10a**<sup>+</sup>). Hydrogen atoms and  $\text{SbF}_6^-$  are omitted for clarity.



**Figure S5.** Molecular structure of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2]^+$  (**10b**<sup>+</sup>). Hydrogen atoms and  $\text{SbF}_6^-$  are omitted for clarity.



**Figure S6.** Molecular structure of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{CO})(\text{NCMe})]^+$  (**11b**<sup>+</sup>). Hydrogen atoms and  $\text{SbF}_6^-$  are omitted for clarity.



**Figure S7.** Molecular structure of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{CNXylyl})_2]^+$  (**13b**<sup>+</sup>). Hydrogen atoms and  $\text{SbF}_6^-$  are omitted for clarity.

**Table S1.** Crystal data and structure refinements for complexes **2b**, **2b-NCMe** and **3b**.

	<b>2b</b>	<b>2b-NCMe</b>	<b>3b</b>
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> Ir	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> IrN	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> OF <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Ir
Formula weight	727.34	768.39	755.35
Temperature/K	294.0	294.0	294.0
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	triclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
a/Å	8.6760(2)	8.68010(10)	8.7102(4)
b/Å	14.0251(3)	14.0718(2)	8.8104(3)
c/Å	19.5243(5)	21.5167(4)	18.4871(8)
α/°	90	90	93.540(4)
β/°	90	95.952(2)	97.104(4)
γ/°	90	90	119.122(4)
Volume/Å <sup>3</sup>	2375.75(10)	2613.98(7)	1217.62(10)
Z	4	4	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	2.034	1.952	2.060
μ/mm <sup>-1</sup>	6.126	5.574	5.983
F(000)	1384.0	1472.0	720.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.2921 × 0.1116 × 0.1009	0.2873 × 0.1027 × 0.0756	0.266 × 0.121 × 0.044
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.172 to 59.49	4.782 to 59.612	6.73 to 59.362
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 7, -19 ≤ k ≤ 14, -26 ≤ l ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	10032	12885	9365
Independent reflections	5344 [R <sub>int</sub> = 0.0287, R <sub>sigma</sub> = 0.0535]	6246 [R <sub>int</sub> = 0.0238, R <sub>sigma</sub> = 0.0383]	5671 [R <sub>int</sub> = 0.0467, R <sub>sigma</sub> = 0.0883]
Data/restraints/parameters	5344/0/303	6246/0/331	5671/0/321
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.978	1.032	1.034
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0315, wR <sub>2</sub> = 0.0435	R <sub>1</sub> = 0.0298, wR <sub>2</sub> = 0.0497	R <sub>1</sub> = 0.0491, wR <sub>2</sub> = 0.0772
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0443, wR <sub>2</sub> = 0.0476	R <sub>1</sub> = 0.0449, wR <sub>2</sub> = 0.0560	R <sub>1</sub> = 0.0657, wR <sub>2</sub> = 0.0857
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	0.43/-0.57	0.69/-0.71	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> OF <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Ir

**Table S2.** Crystal data and structure refinements for complexes **4b**, **5b-anti** and **6b**.

	<b>4b</b>	<b>5b-anti</b>	<b>6b</b>
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> IrN	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> F <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> Ir <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> IrO
Formula weight	858.51	1125.66	590.84
Temperature/K	294.0	294.0	294.0
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	11.6489(5)	9.0466(6)	17.6074(6)
b/Å	20.5948(9)	15.8422(7)	12.9292(5)
c/Å	13.0399(4)	12.3607(7)	8.4356(3)
α/°	90	90	90
β/°	93.439(4)	92.731(5)	97.241(4)
γ/°	90	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	3122.7(2)	1769.50(17)	1905.05(12)
Z	4	2	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.826	2.113	2.060
μ/mm <sup>-1</sup>	4.677	8.021	7.459
F(000)	1664.0	1064.0	1120.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.479 × 0.062 × 0.046	0.222 × 0.077 × 0.051	0.238 × 0.142 × 0.058
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.566 to 59.594	6.84 to 58.958	6.72 to 59.312
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 16, -28 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 16	-24 ≤ h ≤ 22, -17 ≤ k ≤ 17, -7 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	16408	8104	9641
Independent reflections	7443 [R <sub>int</sub> = 0.0418, R <sub>sigma</sub> = 0.0716]	4185 [R <sub>int</sub> = 0.0325, R <sub>sigma</sub> = 0.0602]	4536 [R <sub>int</sub> = 0.0322, R <sub>sigma</sub> = 0.0541]
Data/restraints/parameters	7443/0/395	4185/0/213	4536/0/231
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	1.089	1.076
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0396, wR <sub>2</sub> = 0.0507	R <sub>1</sub> = 0.0375, wR <sub>2</sub> = 0.0554	R <sub>1</sub> = 0.0375, wR <sub>2</sub> = 0.0611
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0717, wR <sub>2</sub> = 0.0619	R <sub>1</sub> = 0.0626, wR <sub>2</sub> = 0.0651	R <sub>1</sub> = 0.0614, wR <sub>2</sub> = 0.0716
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	1.17/-0.79	1.07/-1.13	0.71/-0.87

**Table S3.** Crystal data and structure refinements for complexes **7b**, **8a** and **9b**.

	<b>7b</b>	<b>8a</b>	<b>9b</b> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> NF <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Ir	C <sub>39</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Rh	C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>8</sub> F <sub>12</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Formula weight	694.00	906.53	1781.23
Temperature/K	293.0	294.0	219.9(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c
a/Å	7.4546(2)	9.3072(6)	39.3932(8)
b/Å	18.4949(5)	26.8146(16)	17.0613(5)
c/Å	18.2579(4)	16.9468(11)	22.7224(5)
α/°	90	90	90
β/°	92.969(2)	98.190(6)	90.307(2)
γ/°	90	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	2513.88(11)	4186.3(5)	15271.5(6)
Z	4	4	8
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.834	1.438	1.549
μ/mm <sup>-1</sup>	5.666	0.720	3.829
F(000)	1344.0	1864.0	7008.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.219 × 0.125 × 0.076	0.503 × 0.096 × 0.029	0.49 × 0.17 × 0.128
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.884 to 59.466	6.572 to 59.47	6.668 to 59.498
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -25 ≤ k ≤ 23, -24 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 11, -34 ≤ k ≤ 32, -23 ≤ l ≤ 15	-54 ≤ h ≤ 32, -15 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	20226	18058	33022
Independent reflections	6264 [R <sub>int</sub> = 0.0495, R <sub>sigma</sub> = 0.0490]	9728 [R <sub>int</sub> = 0.0624, R <sub>sigma</sub> = 0.1554]	17916 [R <sub>int</sub> = 0.0234, R <sub>sigma</sub> = 0.0462]
Data/restraints/parameters	6264/0/305	9728/0/478	17916/4/742
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.075	1.007	1.010
Final R indexes [I >= 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0381, wR <sub>2</sub> = 0.0823	R <sub>1</sub> = 0.0722, wR <sub>2</sub> = 0.0630	R <sub>1</sub> = 0.0371, wR <sub>2</sub> = 0.0810
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0534, wR <sub>2</sub> = 0.0927	R <sub>1</sub> = 0.1769, wR <sub>2</sub> = 0.0854	R <sub>1</sub> = 0.0598, wR <sub>2</sub> = 0.0912
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	2.02/-1.29	0.51/-0.46	1.22/-0.71

**Table S4.** Crystal data and structure refinements for complexes **10a**, **10b** and **11a**.

	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>11a</b>
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>9</sub> N <sub>2</sub> RhSb	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> F <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> SbIr	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> NOF <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> RhSb
Formula weight	755.95	845.24	742.90
Temperature/K	294.0	294.0	294.0
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P-1
a/Å	15.7298(5)	15.7350(5)	8.7250(4)
b/Å	9.8030(3)	9.8060(4)	9.6036(4)
c/Å	17.4165(5)	17.4325(7)	15.6179(7)
α/°	90	90	87.671(3)
β/°	100.297(3)	100.818(4)	82.311(4)
γ/°	90	90	85.226(4)
Volume/Å <sup>3</sup>	2642.36(14)	2641.99(18)	1291.80(10)
Z	4	4	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.900	2.125	1.910
μ/mm <sup>-1</sup>	1.924	6.332	1.968
F(000)	1464.0	1592.0	716.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.209 × 0.174 × 0.086	0.297 × 0.245 × 0.097	0.202 × 0.155 × 0.078
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.708 to 58.886	6.714 to 59.246	6.6 to 59.582
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 21, -9 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 16	-15 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 24	-11 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	13964	13298	11216
Independent reflections	6295 [R <sub>int</sub> = 0.0391, R <sub>sigma</sub> = 0.0574]	6264 [R <sub>int</sub> = 0.0304, R <sub>sigma</sub> = 0.0476]	6078 [R <sub>int</sub> = 0.0317, R <sub>sigma</sub> = 0.0623]
Data/restraints/parameters	6295/0/323	6264/0/323	6078/0/313
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076	1.043	1.058
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0470, wR <sub>2</sub> = 0.0972	R <sub>1</sub> = 0.0369, wR <sub>2</sub> = 0.0720	R <sub>1</sub> = 0.0514, wR <sub>2</sub> = 0.0959
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0804, wR <sub>2</sub> = 0.1207	R <sub>1</sub> = 0.0534, wR <sub>2</sub> = 0.0815	R <sub>1</sub> = 0.0949, wR <sub>2</sub> = 0.1232
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	0.60/-0.93	0.61/-1.25	0.59/-0.74

**Table S5.** Crystal data and structure refinements for complexes **11b**, **12a** and **13b**.

	<b>11b</b>	<b>12a</b>	<b>13b</b>
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> NOF <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> SbIr	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> F <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> RhSb	C <sub>34</sub> H <sub>33</sub> N <sub>2</sub> F <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> SbIr
Formula weight	832.19	729.86	1025.47
Temperature/K	294.0	294.0	294.0
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	8.7114(5)	9.1054(3)	12.2493(5)
b/Å	9.5910(5)	22.2472(7)	15.9118(5)
c/Å	15.6119(7)	11.8732(4)	19.2570(7)
α/°	87.753(4)	90	90
β/°	82.174(4)	92.101(3)	101.068(4)
γ/°	85.347(5)	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	1287.46(12)	2403.53(14)	3683.5(2)
Z	2	4	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	2.147	2.017	1.849
μ/mm <sup>-1</sup>	6.497	2.115	4.560
F(000)	780.0	1400.0	1976.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.37 × 0.131 × 0.068	0.145 × 0.1 × 0.077	0.348 × 0.109 × 0.069
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.598 to 58.962	6.644 to 59.402	6.694 to 59.476
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 12, -30 ≤ k ≤ 29, -15 ≤ l ≤ 16	-12 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	10614	21751	22603
Independent reflections	5978 [R <sub>int</sub> = 0.0342, R <sub>sigma</sub> = 0.0668]	5927 [R <sub>int</sub> = 0.0486, R <sub>sigma</sub> = 0.0599]	8888 [R <sub>int</sub> = 0.0371, R <sub>sigma</sub> = 0.0544]
Data/restraints/parameters	5978/0/313	5927/0/303	8888/0/451
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054	1.029	1.041
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0446, wR <sub>2</sub> = 0.0724	R <sub>1</sub> = 0.0536, wR <sub>2</sub> = 0.1100	R <sub>1</sub> = 0.0392, wR <sub>2</sub> = 0.0756
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0705, wR <sub>2</sub> = 0.0868	R <sub>1</sub> = 0.1090, wR <sub>2</sub> = 0.1346	R <sub>1</sub> = 0.0689, wR <sub>2</sub> = 0.0899
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	1.02/-1.17	1.06/-0.63	1.01/-0.94

### Computational Section

Density functional theory (DFT) calculations reported in this work were carried out using the dispersion corrected hybrid functional  $\omega$ B97X-D developed by Head-Gordon and Chai,<sup>9</sup> and the Gaussian09 software.<sup>10</sup> The choice of this level of theory is based on the satisfactory results obtained in our previous theoretical studies on the Rh<sup>III</sup>Cp\* system.<sup>3</sup> C and H atoms were described using the double- $\zeta$  basis set 6-31G(d,p), whereas the same basis set plus diffuse functions was employed to describe the more electronegative O, Cl, N and F atoms. Rh and Ir metals were described using the effective core potential LANL2DZ<sup>11</sup> including f-polarization functions (exponents: 1.350 and 0.938 respectively).<sup>12</sup> The geometry optimizations (.xyz attached) were performed without imposing any constraint and the nature of the stationary points was further verified through vibrational frequency analysis. Selected interactions were studied by means of Natural Bond Orbital (NBO) and Second Order Perturbation Theory (SOPT) analyses.<sup>13</sup>

Figures 10-13 show relevant Donor-Acceptor interactions (isovalue = 0.05 a.u.) and Tables S6-S10 summarise additional data.

**Table S6.** Sum of the electronic occupancies (e<sup>-</sup>) of the NBOs corresponding to the two  $\pi^*$  orbitals of the CO and CN ligands.  $E_{SOPT}$  values (kcal mol<sup>-1</sup>) obtained by summing all the interactions identified with the two  $\pi^*$  orbitals as acceptors. Percentages of the donations from the metal, Cp\* and the rest of the ligands in the total  $E_{SOPT}$  to the  $\pi^*$  orbital of CO (**3a**) or CN (**8a**<sup>-</sup>).

	<i>Occupancy</i>	<i>E<sub>SOPT</sub></i>	<i>M → C (%)</i>	<i>Cp* → C (%)</i>	<i>Others → C (%)</i>
[IrCp*Rf <sub>2</sub> (CO)] ( <b>3b</b> )	0.377	106.3	81.2	9.0	9.8
[RhCp*Rf <sub>2</sub> (CN)] <sup>-</sup> ( <b>8a</b> <sup>-</sup> )	0.074	23.5	78.1	9.1	12.8

**Table S7.** Donor-acceptor interactions by means of NBO analysis for  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}_2(\text{CO})]$  (**3a**) involving the two  $\pi^*$  orbitals of the CO ligand as acceptors. *CR*, *LP*, *BD* and *BD\** stand for Core, Lone Pair, Bonding and Antibonding orbitals respectively. *SOPT* energies in  $\text{kcal mol}^{-1}$  (cut-off limit  $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). The interactions depicted in Figure 10 are highlighted in red.

	<i>Donor</i>	<i>Contribution</i>	<i>Acceptor</i>	<i>Contribution</i>	<i>ESOPT</i>
<b>Rh → CO</b>	LP (2) Rh	Rh d (100%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	22.8
<b>Rh → CO</b>	LP (3) Rh	Rh d (100%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	27.3
<b>Rh → CO</b>	CR (2) Rh	Rh p (100%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	1.0
<b>Rh → CO</b>	CR (3) Rh	Rh p (100%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	0.8
<b>Rh → CO</b>	LP (3) Rh	Rh d (100%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	0.6
<b>Rh → CO</b>	LP (1) Rh	Rh d (100%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	0.6
<b>Cp* → CO</b>	BD C1-C5	49% C1 s (1%) p (99%) 51% C5 s (1%) p (99%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	2.5
<b>Cp* → CO</b>	BD C2-C3	54% C2 s (2%) p (98%) 46% C3 s (1%) p (99%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	2.19
<b>Cp* → CO</b>	BD C1-C5	49% C1 s (1%) p (99%) 51% C5 s (1%) p (99%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	1.0
<b>Cp* → CO</b>	BD C2-C3	54% C2 s (2%) p (98%) 46% C3 s (1%) p (99%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	0.8
<b>Rh-Rf → CO</b>	BD Rh-C <sub>Rf</sub>	38% Rh s (33%) d (67%) 62% C s (27%) p (73%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	2.7
<b>Rh-Rf → CO</b>	BD Rh-C <sub>Rf</sub>	40% Rh s (27%) d (73%) 60% C s (26%) p (74%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	1.9
<b>Rh-Rf → CO</b>	BD Rh-C <sub>Rf</sub>	38% Rh s (33%) d (67%) 62% C s (27%) p (73%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	0.5
<b>F<sup>o</sup> → CO</b>	LP (2) F	F s(2%) p (98%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	2.5
<b>F<sup>o</sup> → CO</b>	LP (2) F	F s(2%) p (98%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	1.5
<b>F<sup>o</sup> → CO</b>	LP (3) F	F p (100%)	BD* (2) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	0.5

**Table S8.** Donor-acceptor interactions by means of NBO analysis for [RhCp\*RfCl(CO)] (**6a**) involving the two  $\pi^*$  orbitals of the CO ligand as acceptors. SOPT energies in kcal mol<sup>-1</sup> (cut-off limit 0.5 kcal mol<sup>-1</sup>). The interactions depicted in Figure 11 are highlighted in blue.

	<i>Donor</i>	<i>Contribution</i>	<i>Acceptor</i>	<i>Contribution</i>	<i>E<sub>SOPT</sub></i>
<b>Rh → CO</b>	LP (3) Rh	Rh d (100%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	20.6
<b>Rh → CO</b>	LP (2) Rh	Rh d (100%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	19.1
<b>Rh → CO</b>	LP (3) Rh	Rh d (100%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	2.7
<b>Rh → CO</b>	LP (2) Rh	Rh d (100%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	2.4
<b>Rh → CO</b>	CR (4) Rh	Rh p (100%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	0.9
<b>Rh → CO</b>	CR (1) Rh	Rh s (100%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	0.6
<b>Cp* → CO</b>	BD C1-C2	51% C1 s (1%) p (99%) 49% C2 s (1%) p (99%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	1.9
<b>Cp* → CO</b>	BD C2-C3	51% C1 s (1%) p (99%) 49% C2 s (1%) p (99%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	1.1
<b>Cl → CO</b>	LP (4) Cl	Cl s (10%) p (90%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	4.9
<b>Cl → CO</b>	LP (4) Cl	Cl s (10%) p (90%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	1.4
<b>Cl → CO</b>	LP (2) Cl	Cl s (1%) p (99%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	0.9
<b>F → CO</b>	LP (2) F	F s (2%) p (98%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	1.6
<b>Rh-Rf → CO</b>	BD Rh-C <sub>Rf</sub>	38% Rh s (33%) d (66%) 62% C s (26%) p (74%)	BD* (2) CO	25% O s (1%) p (99%) 75% C s (1%) p (99%)	1.2
<b>Rh-Rf → CO</b>	BD Rh-C <sub>Rf</sub>	38% Rh s (33%) d (66%) 62% C s (26%) p (74%)	BD* (1) CO	25% O p (100%) 75% p (100%)	1.2

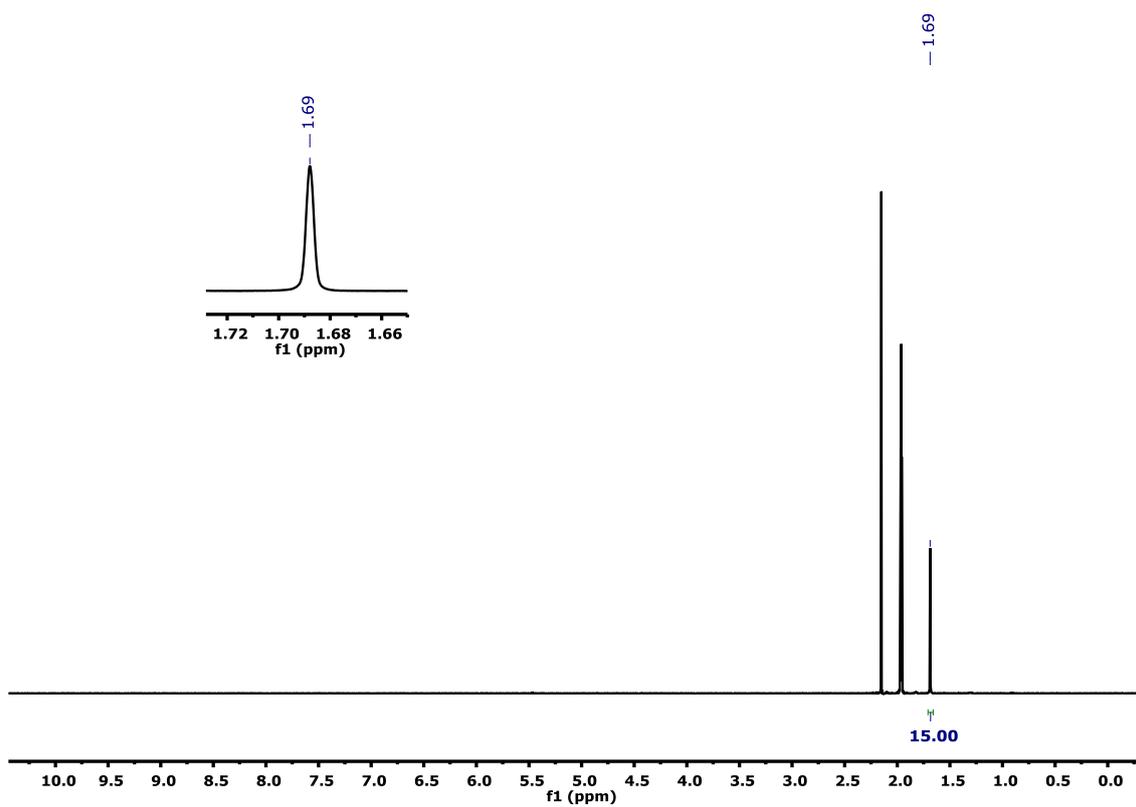
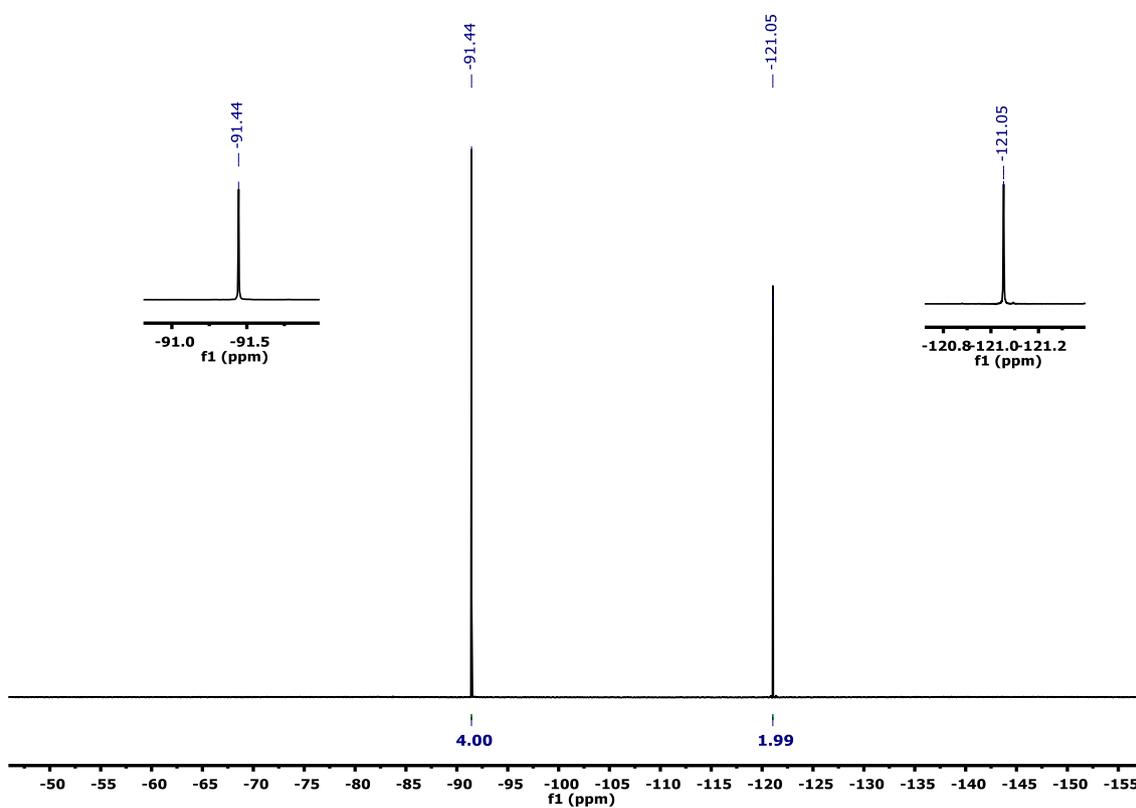
**Table S9.** Details of the Donor-acceptor interactions depicted in Figure 12. SOPT energies in kcal mol<sup>-1</sup>. The donations labelled as Rf include both interactions with BD Rh–C<sub>Rf</sub> of LP F<sup>o</sup> orbitals acting as donors.

	<i>Donor</i>	<i>Contribution</i>	<i>Acceptor</i>	<i>Contribution</i>	<i>Energy</i>
<b>Rh<sup>1</sup> → CN</b>	LP (2) Rh1	Rh d (100%)	BD* (1) CN	37% N p (100%) 63% C p (100%)	7.0
<b>Rh<sup>2</sup> → CN</b>	LP (2) Rh2	Rh d (100%)	BD* (1) CN	37% N p (100%) 63% C p (100%)	3.5
<b>Cp*<sub>Rh1</sub> → CN</b>	BD C45-C72	49% C45 s (1%) p (99%) 51% C70 s (1%) p (99%)	BD* (1) CN	37% N p (100%) 63% C p (100%)	1.6
<b>Cp*<sub>Rh2</sub> → CN</b>	BD C23-C30	51% C23 s (1%) p (99%) 49% C30 s (1%) p (99%)	BD* (1) CN	37% N p (100%) 63% C p (100%)	0.8

**Table S10.** Details of the Donor-acceptor interactions depicted in Figure 13. SOPT energies in kcal mol<sup>-1</sup>.

	<i>Donor</i>	<i>Contribution</i>	<i>Acceptor</i>	<i>Contribution</i>	<i>Energy</i>
<b>Rh → CNR</b>	LP (3) Rh	Rh d (100%)	BD* (3) CN	31% N p (100%) 69% C p (100%)	13.5
<b>Xylyl → CNR</b>	BD C19- C20	55% C19 p (100%) 45% C20 p (100%)	BD* (3) CN	31% N p (100%) 69% C p (100%)	21.1

## NMR spectra

Figure S8.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2b**).Figure S9.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**2b**).

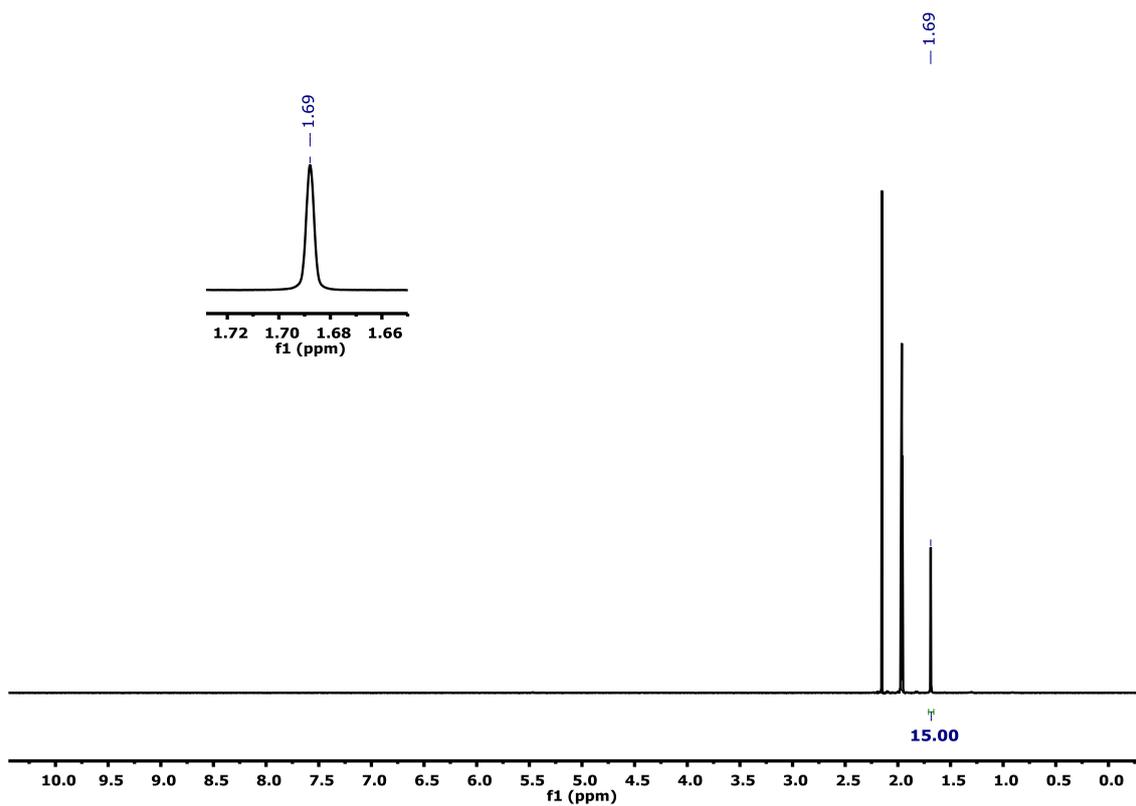


Figure S10.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{NCMe})]$  (**2b-NCMe**).

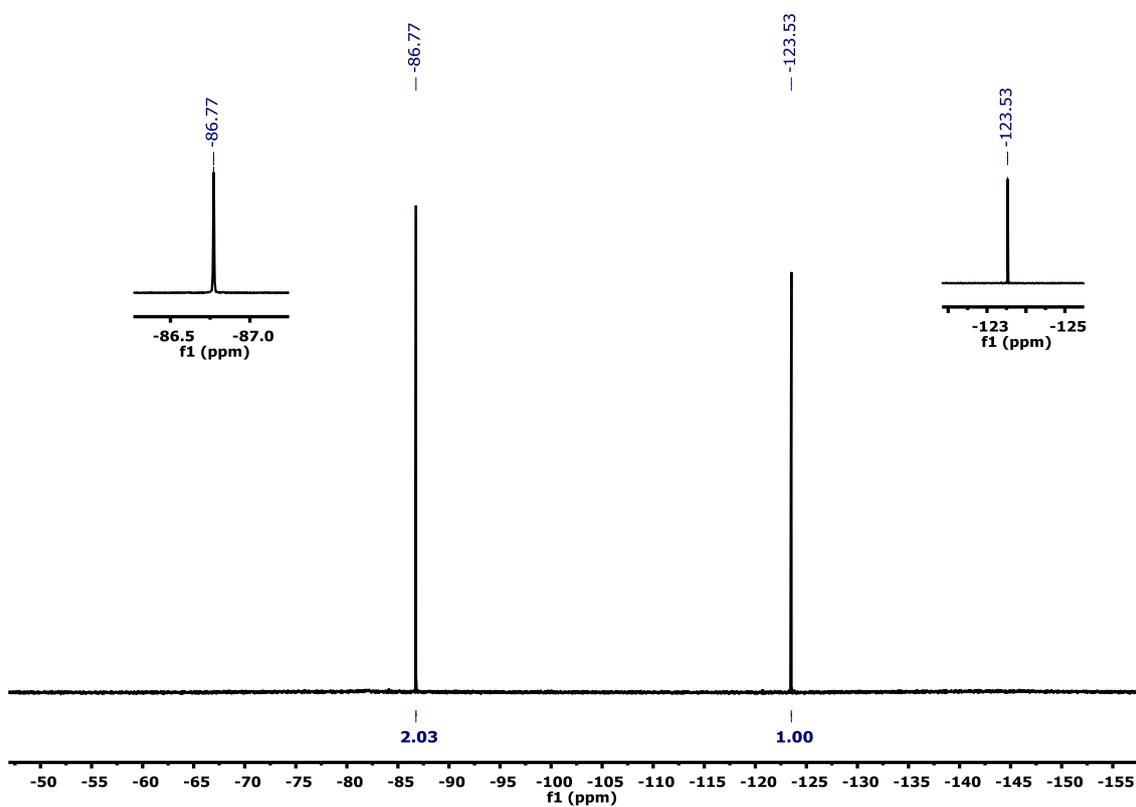


Figure S11.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{NCMe})]$  (**2b-NCMe**).

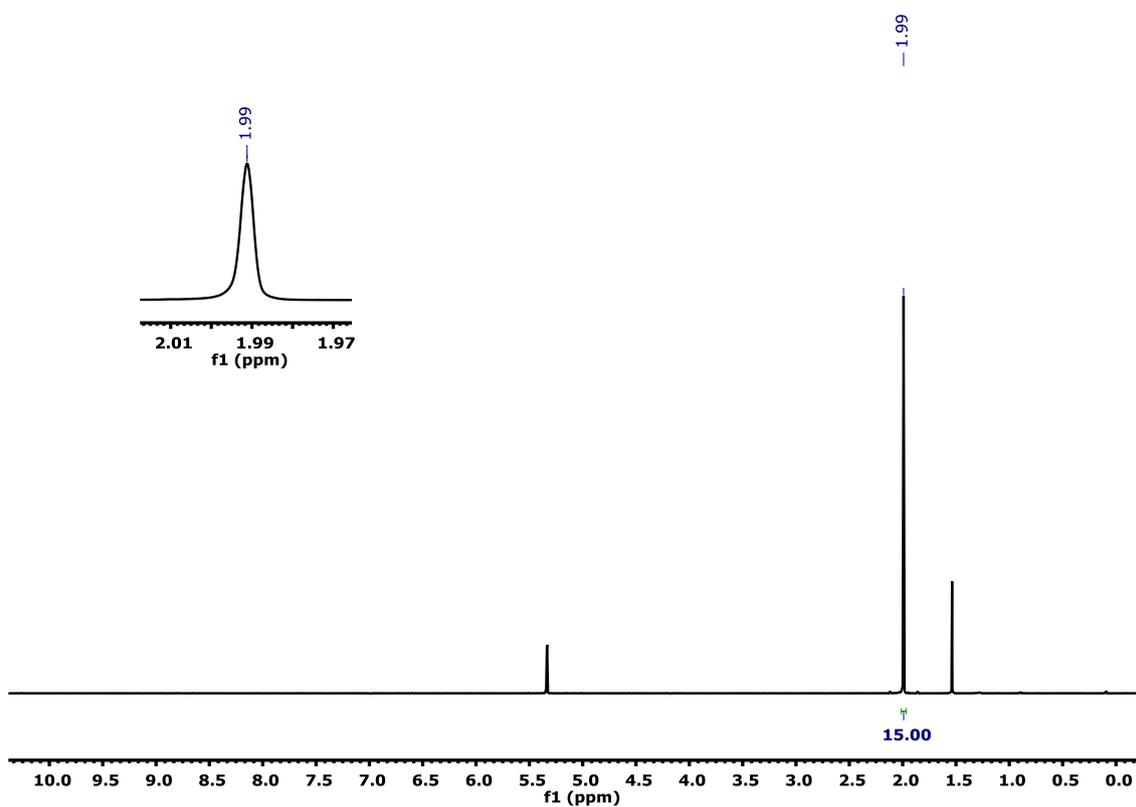


Figure S12.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CO})]$  (3b).

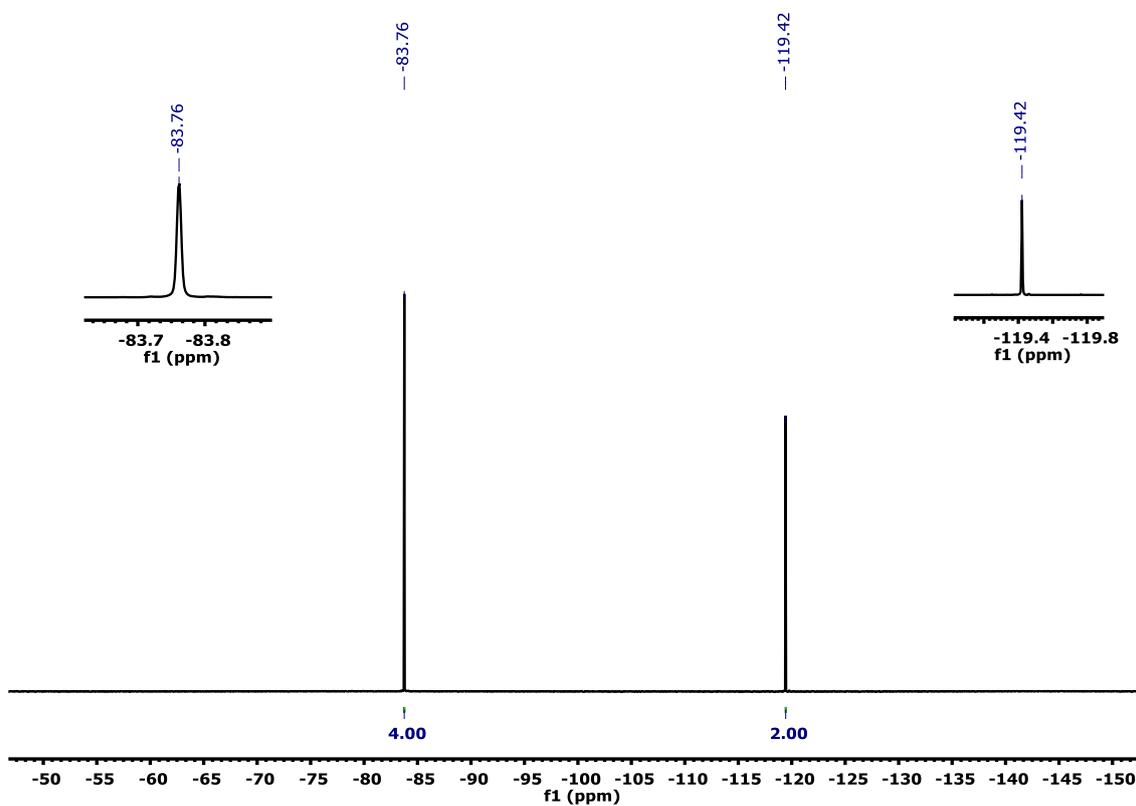


Figure S13.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CO})]$  (3b).

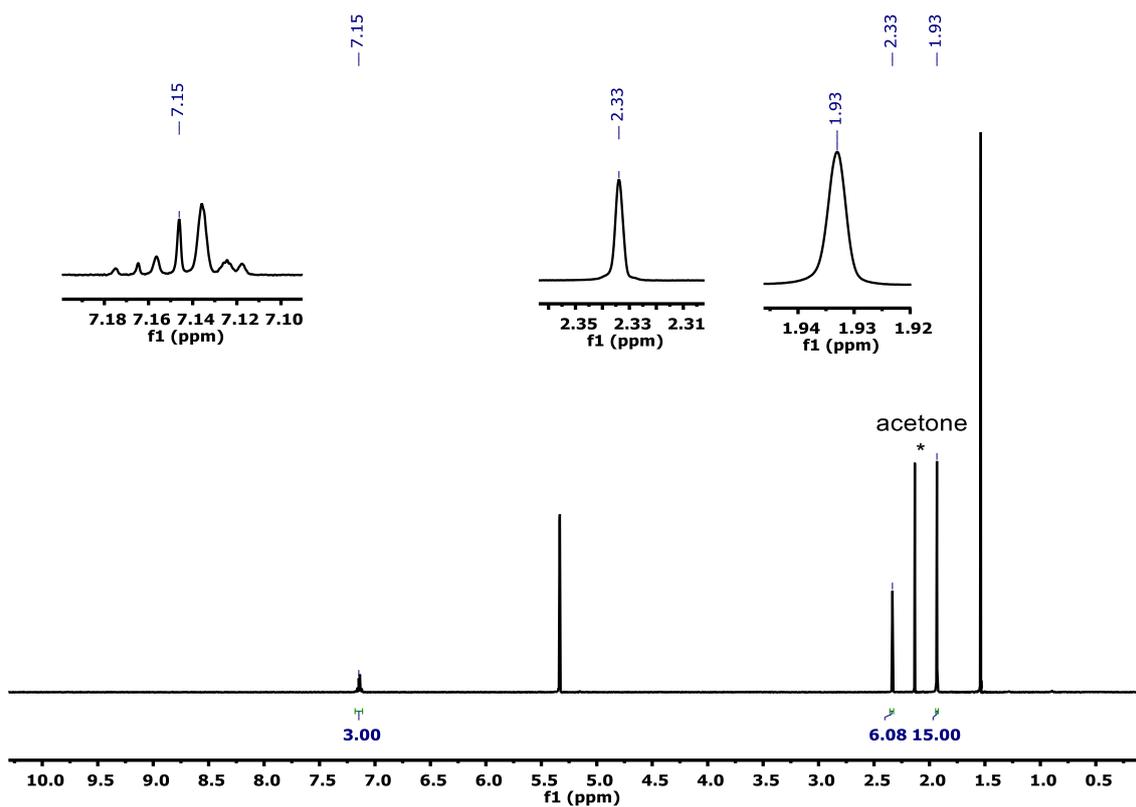


Figure S14.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CNXylyl})]$  (**4b**).

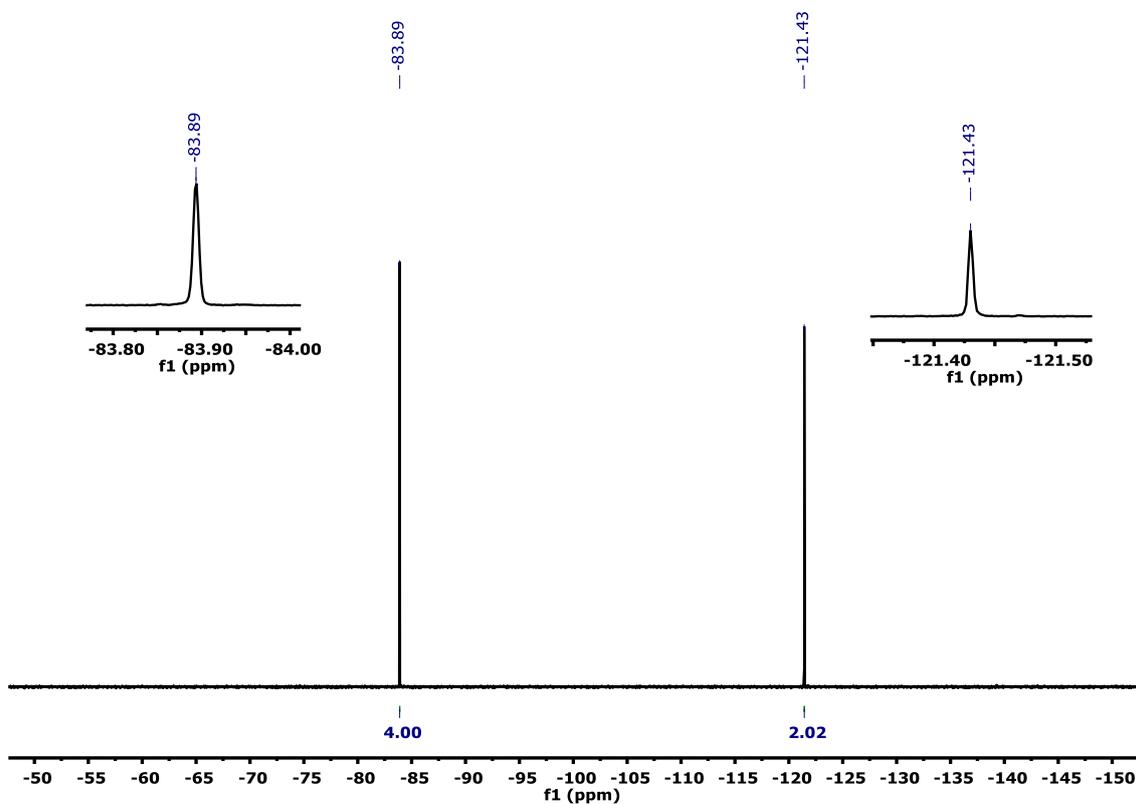


Figure S15.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CNXylyl})]$  (**4b**).

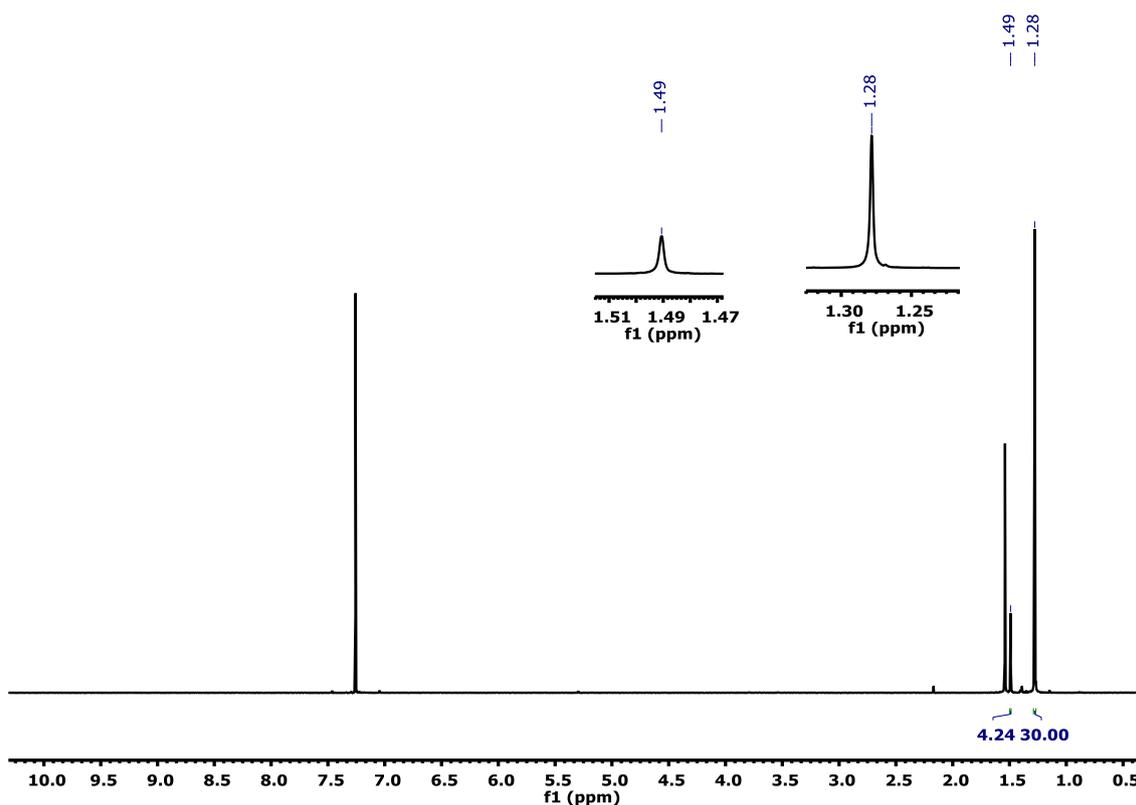


Figure S16.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Rf}]_2$  (**5b**).

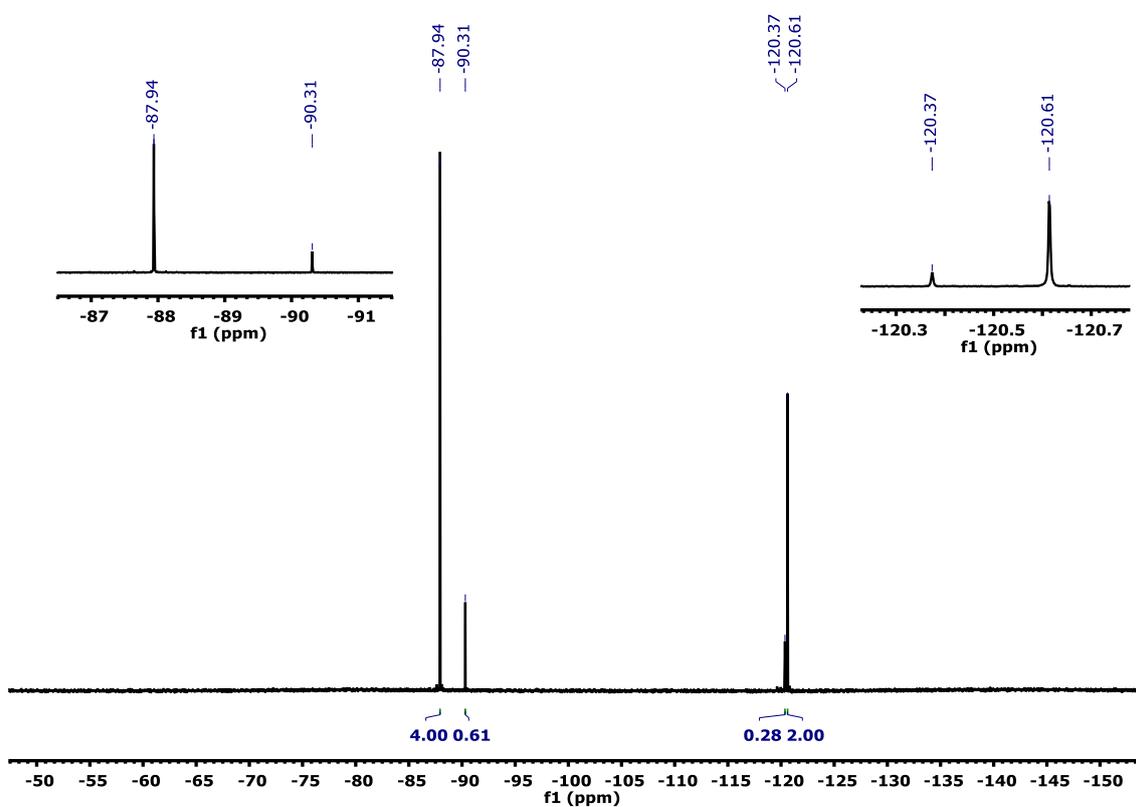


Figure S17.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{IrCp}^*\text{Rf}]_2$  (**5b**).

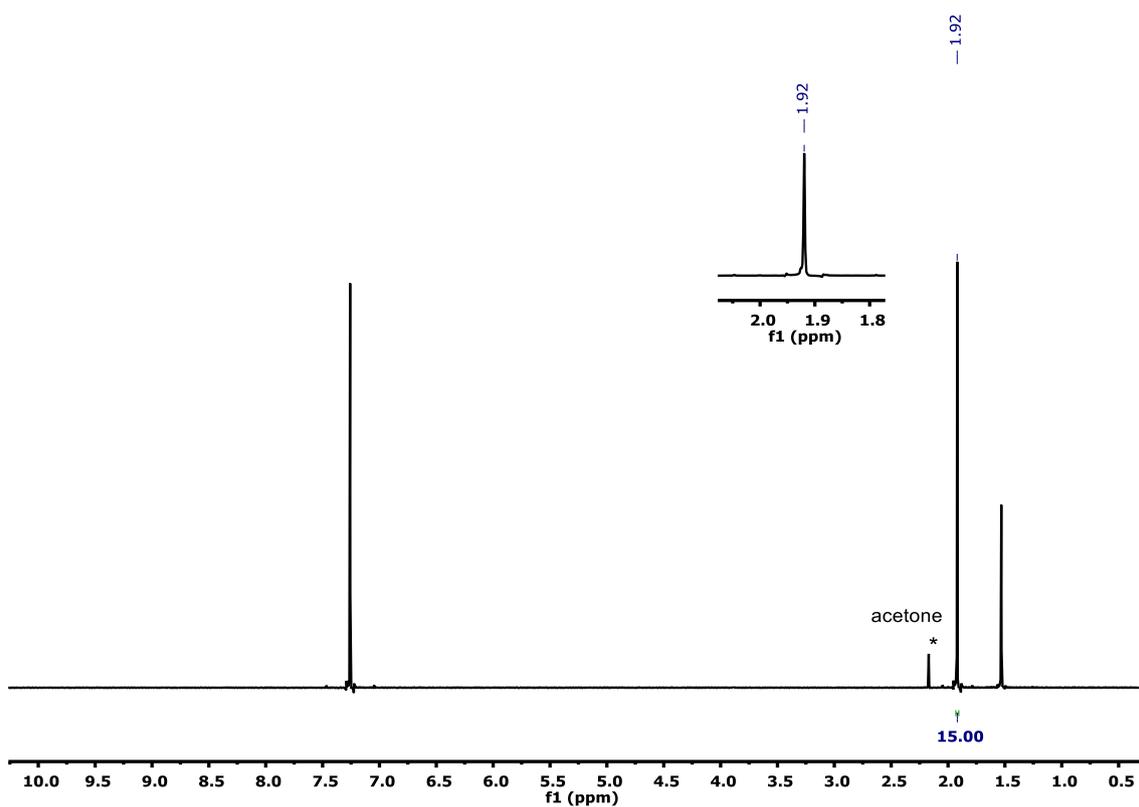


Figure S18.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CO})]$  (**6b**).

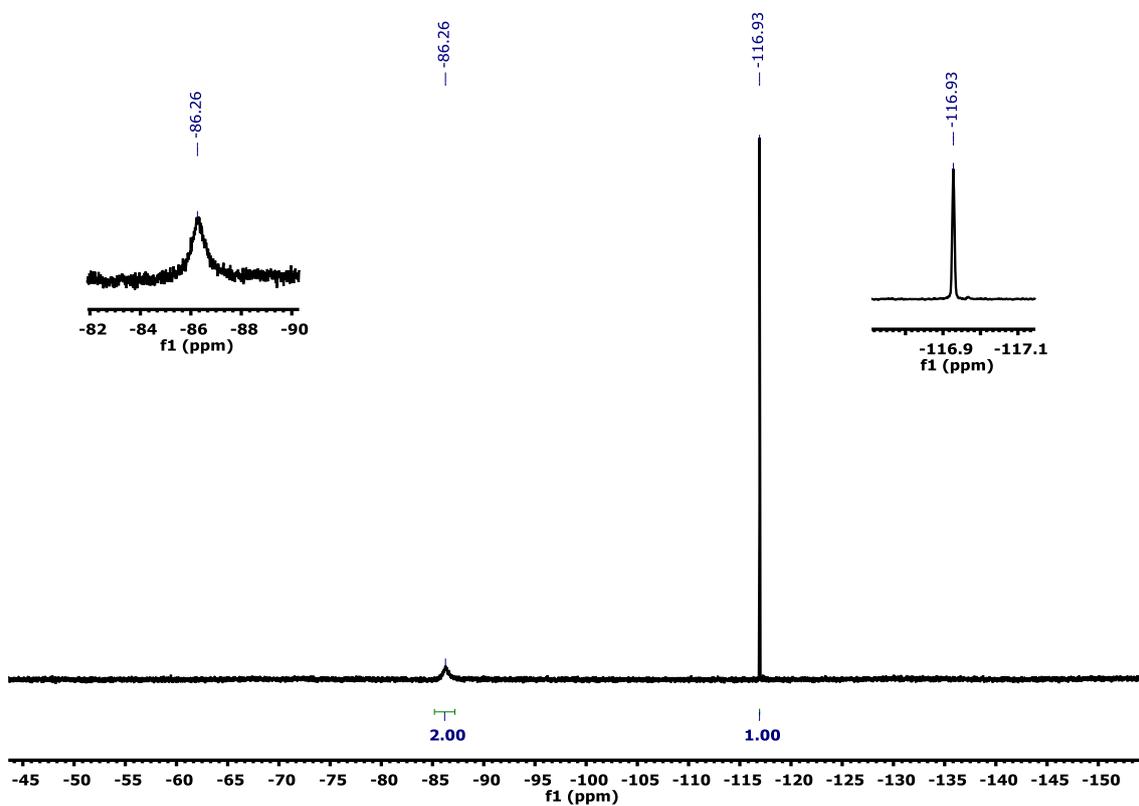


Figure S19.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CO})]$  (**6b**).

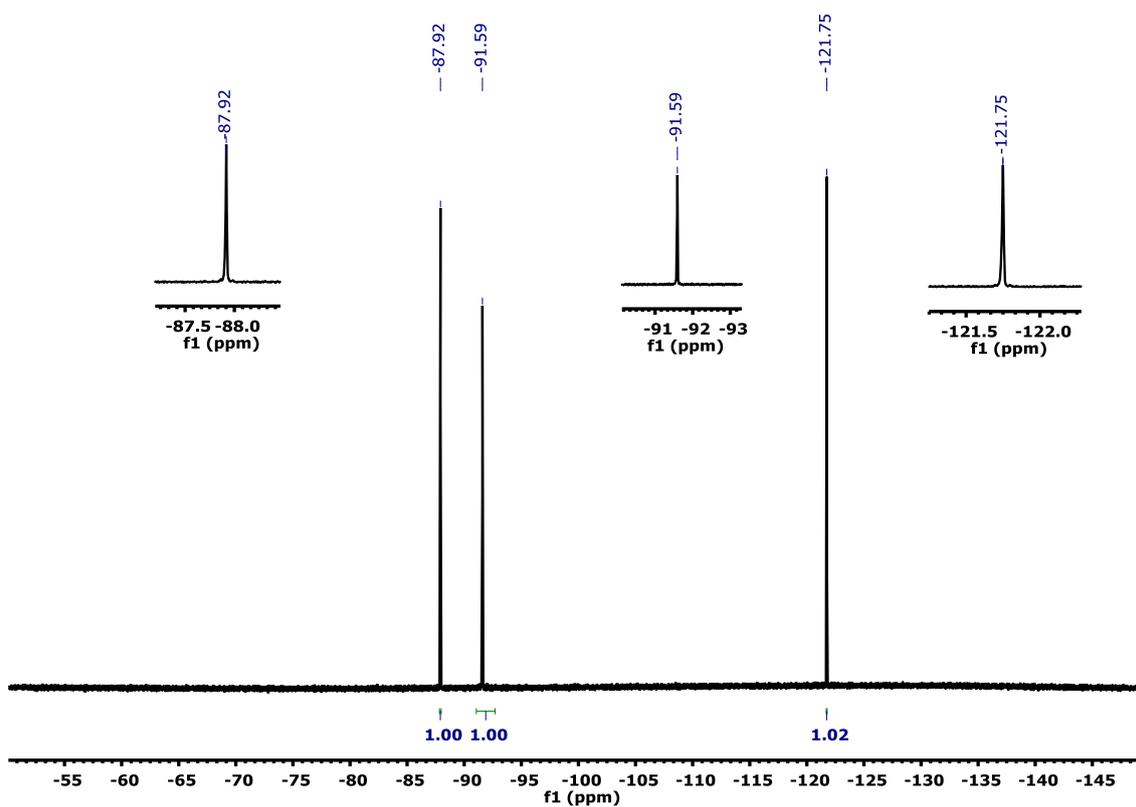


Figure S20.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz, acetone- $d_6$ , 200 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CO})]$  (**6b**).

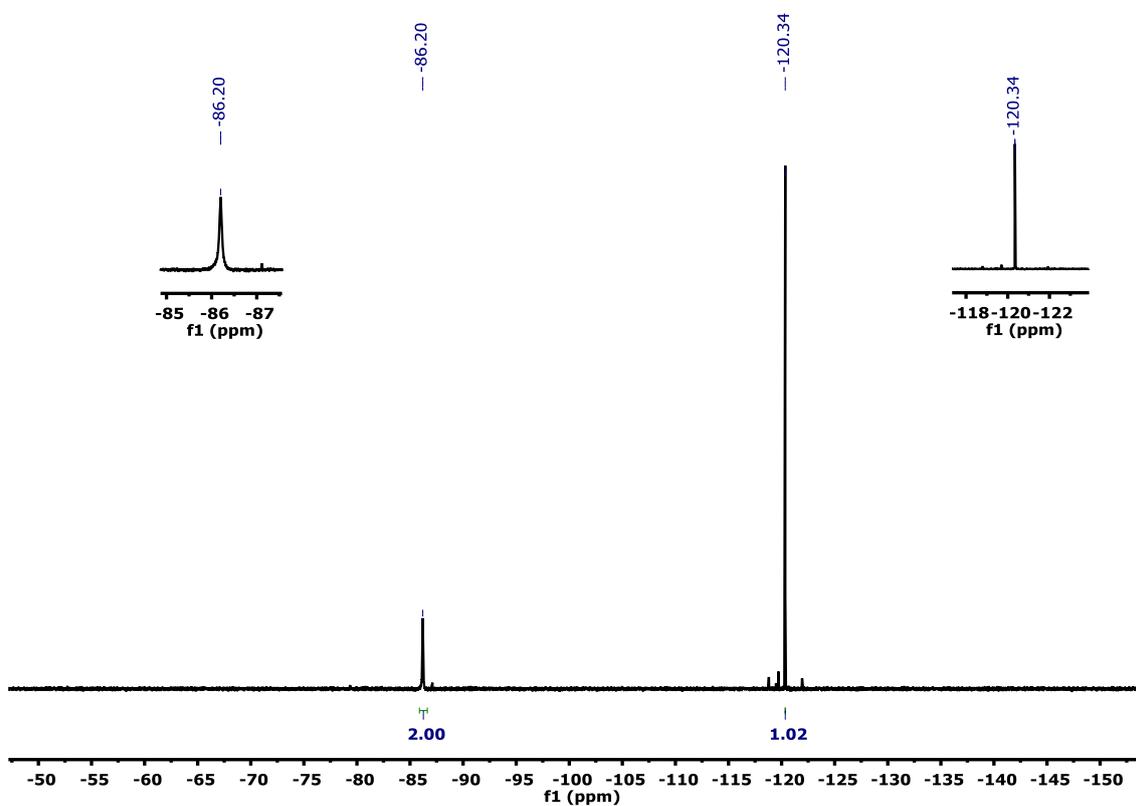


Figure S21.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CNXyly})]$  (**7b**).

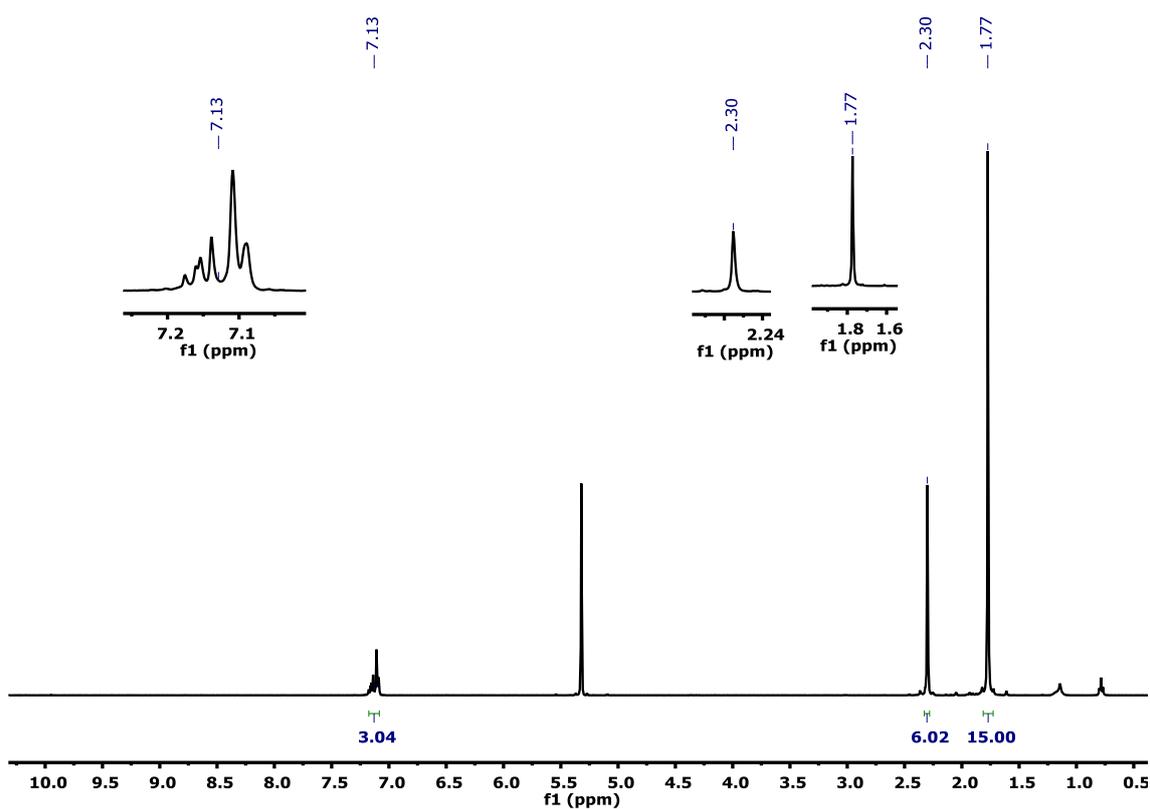


Figure S22.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CNXylyl})]$  (**7b**).

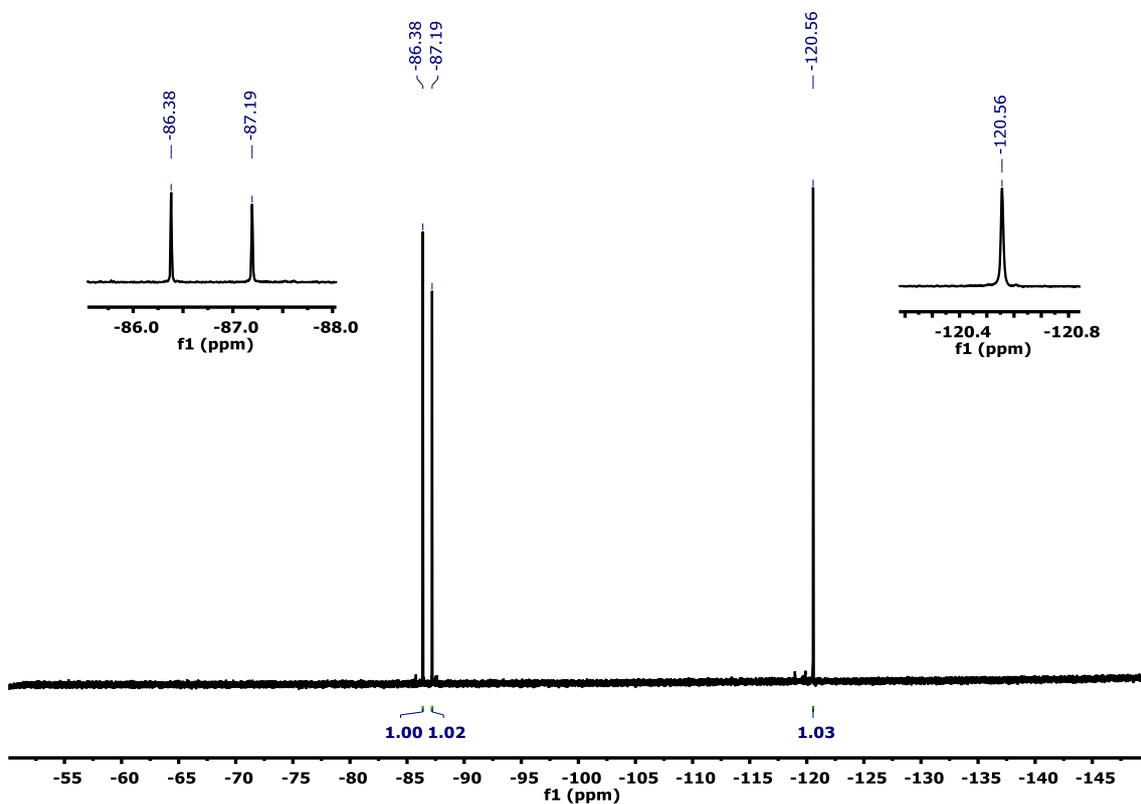


Figure S23.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{RfCl}(\text{CNXylyl})]$  (**7b**).

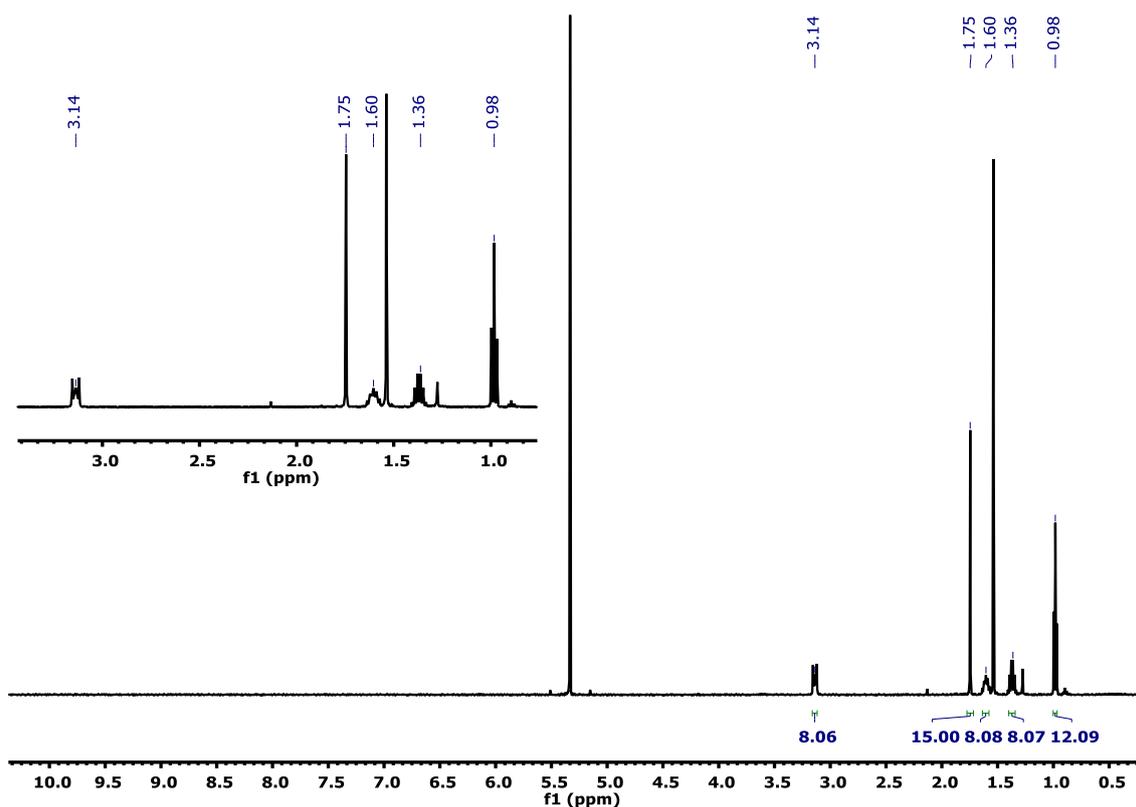


Figure S24.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{RhCp}^*\text{Rf}_2(\text{CN})]$  (8a).

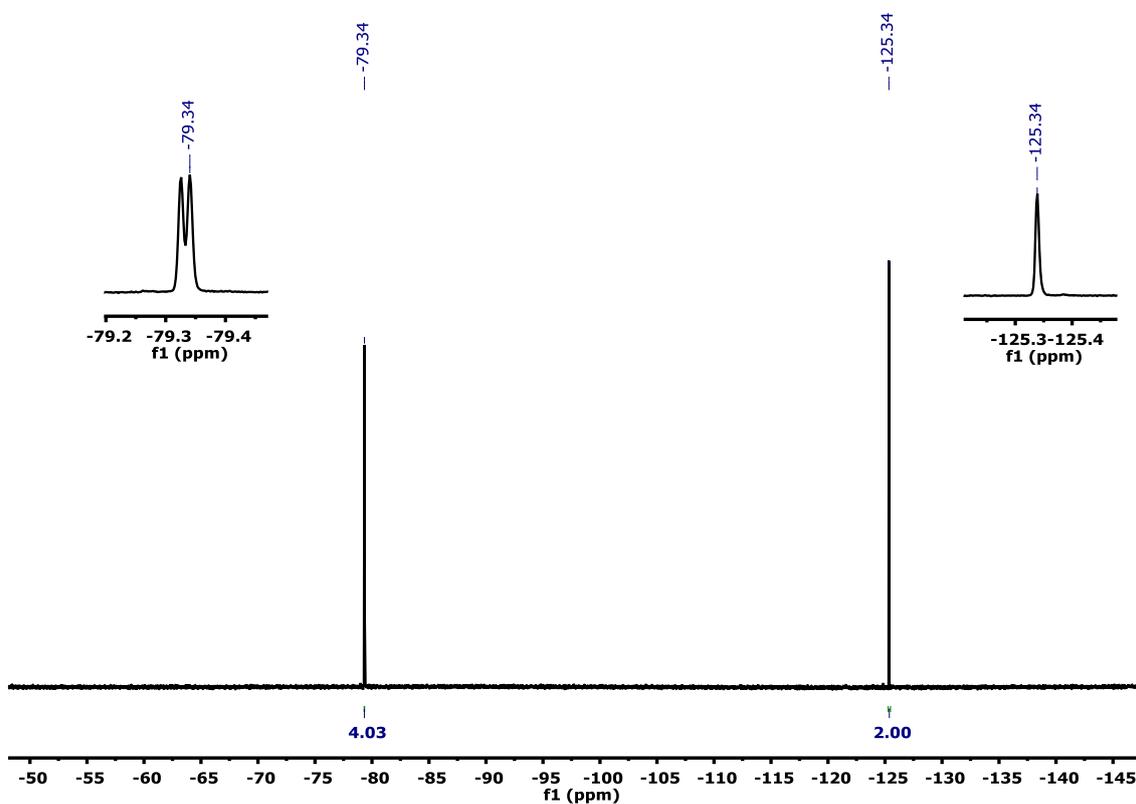


Figure S25.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{RhCp}^*\text{Rf}_2(\text{CN})]$  (8a).

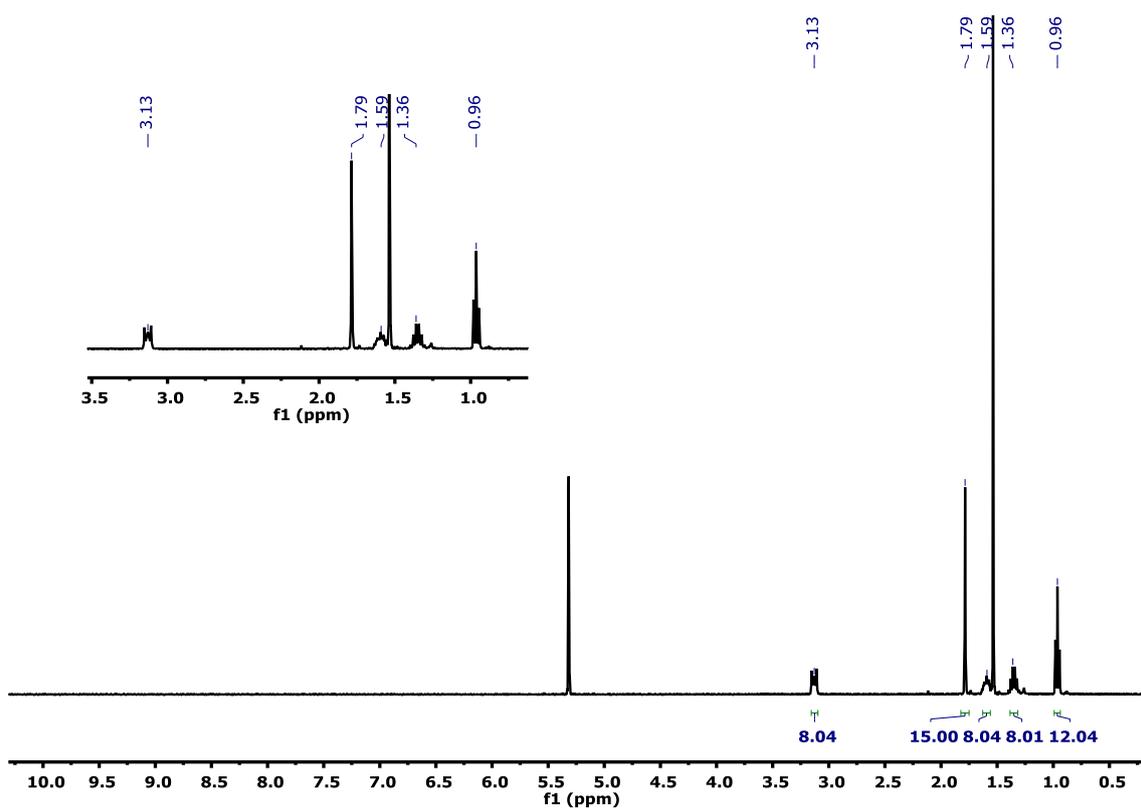


Figure S26.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CN})]$  (**8b**).

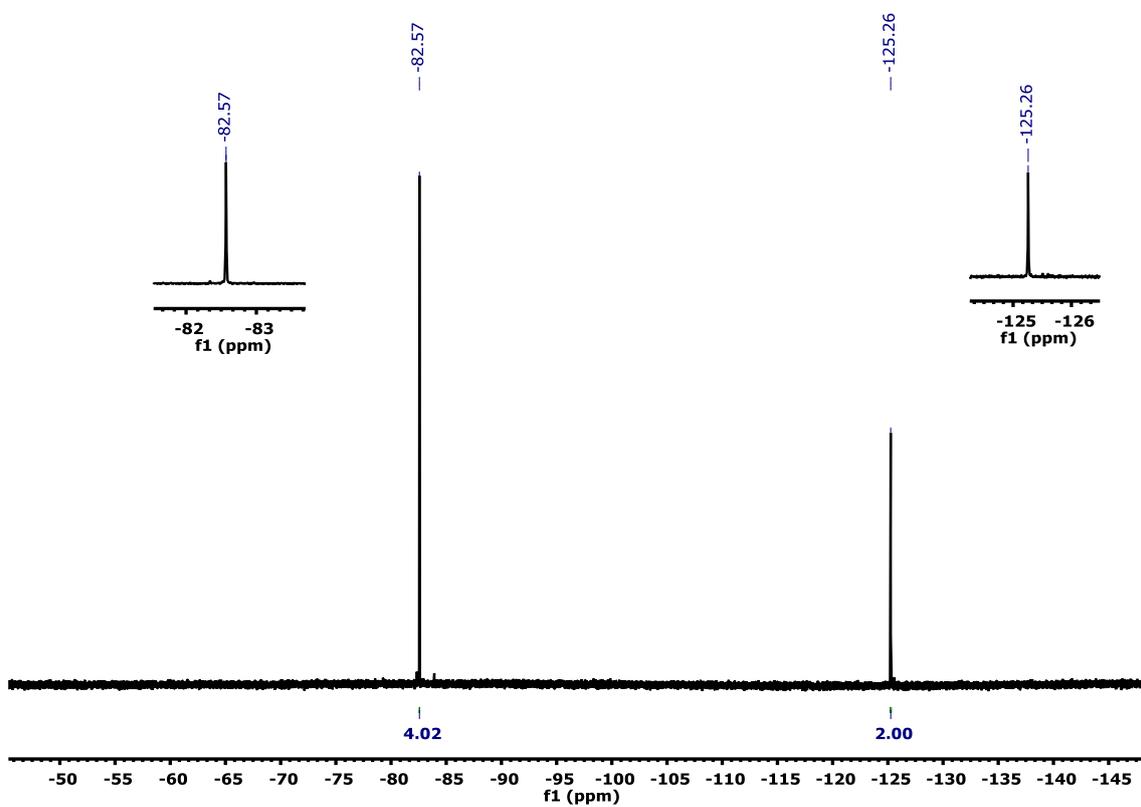


Figure S27.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{IrCp}^*\text{Rf}_2(\text{CN})]$  (**8b**).

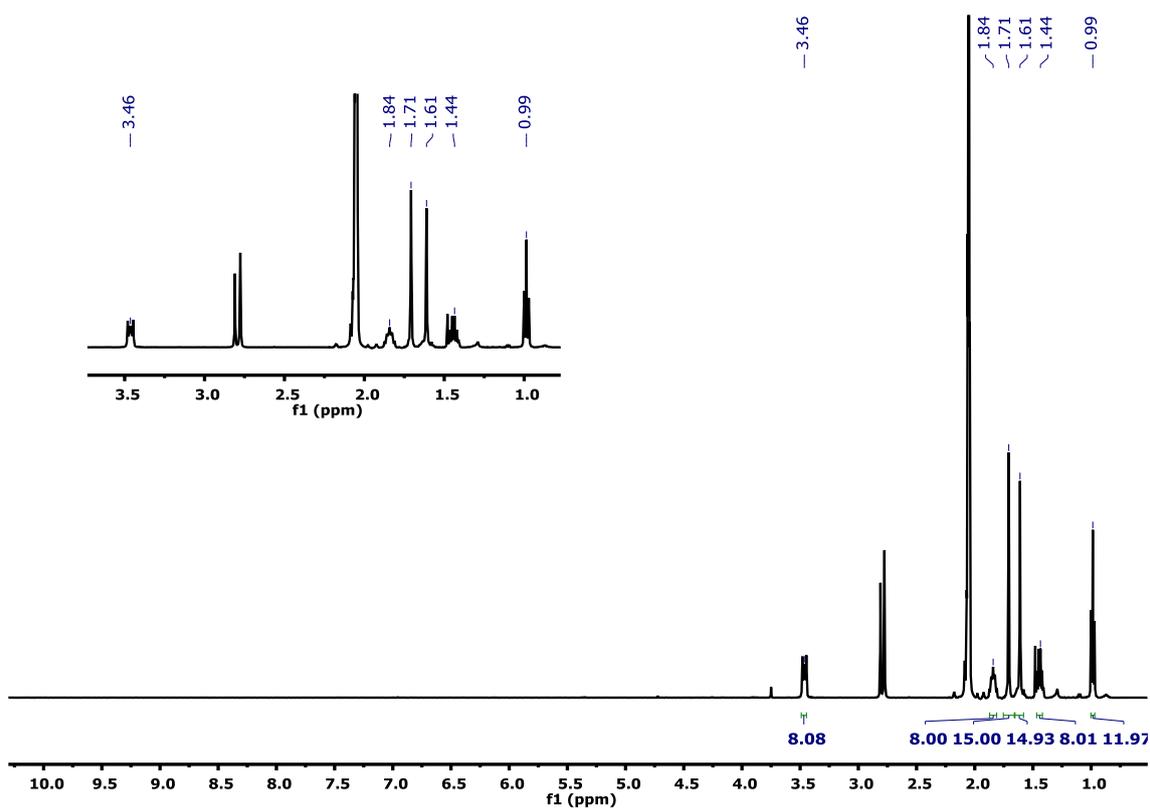


Figure S28.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{Rf}_2\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-CN})\text{RhCp}^*\text{Rf}_2]$  (**9a**).

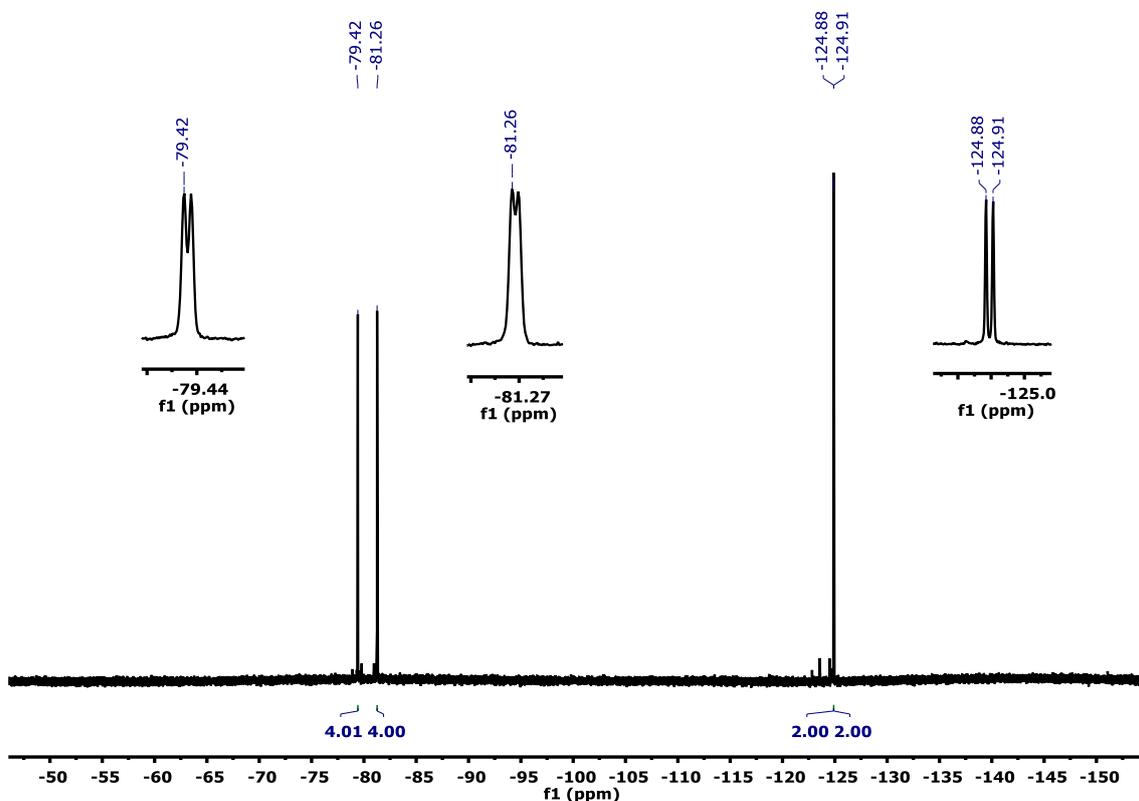


Figure S29.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{Rf}_2\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-CN})\text{RhCp}^*\text{Rf}_2]$  (**9a**).

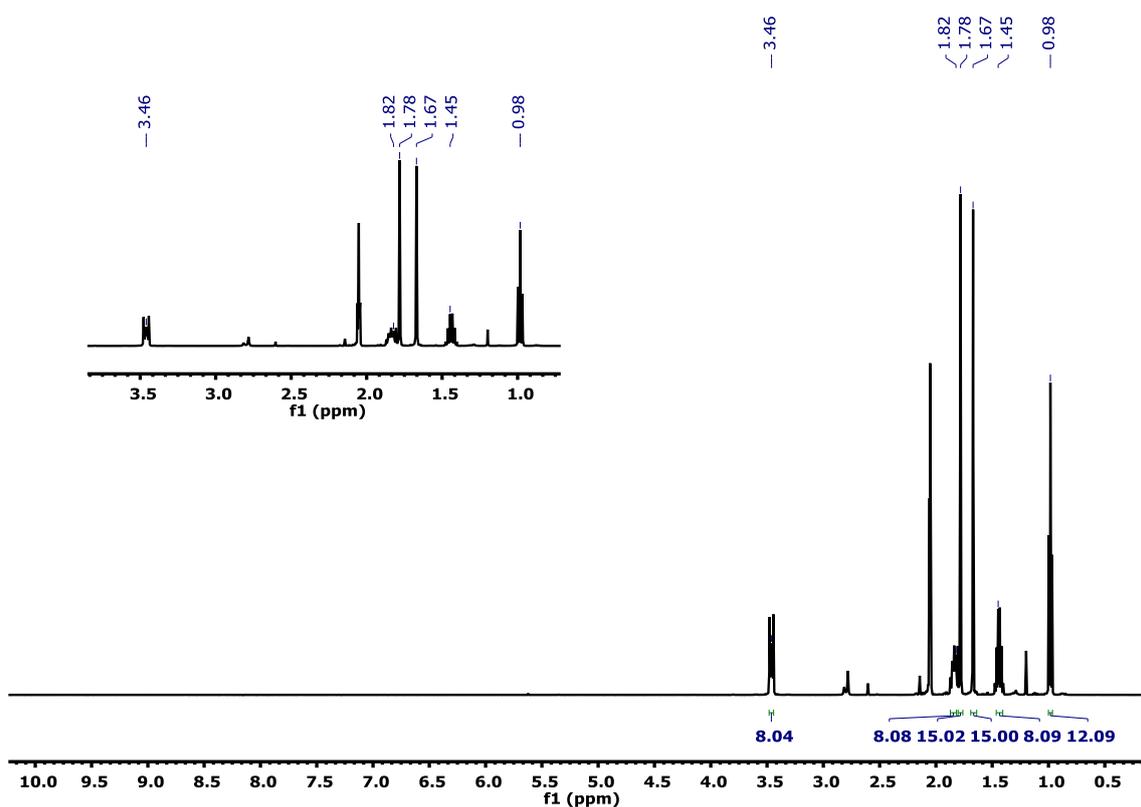


Figure S30.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{Rf}_2\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-CN})\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**9b**).

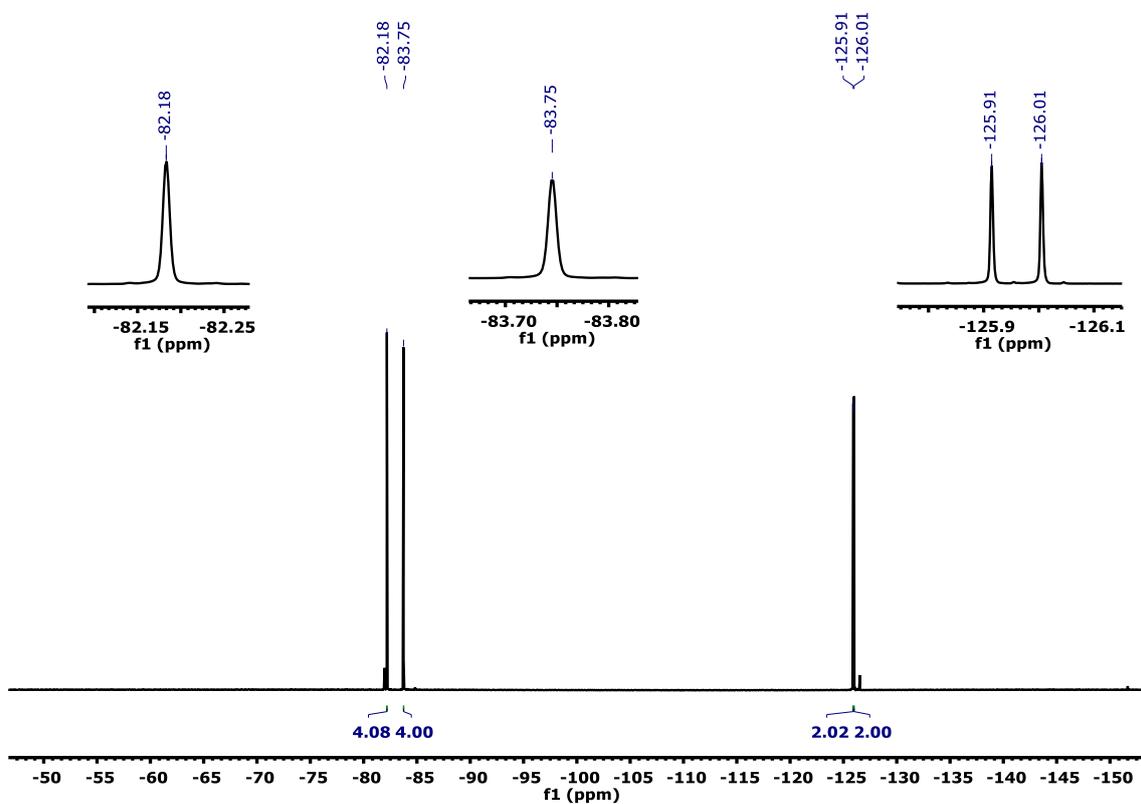


Figure S31.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{Rf}_2\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-CN})\text{IrCp}^*\text{Rf}_2]$  (**9b**).

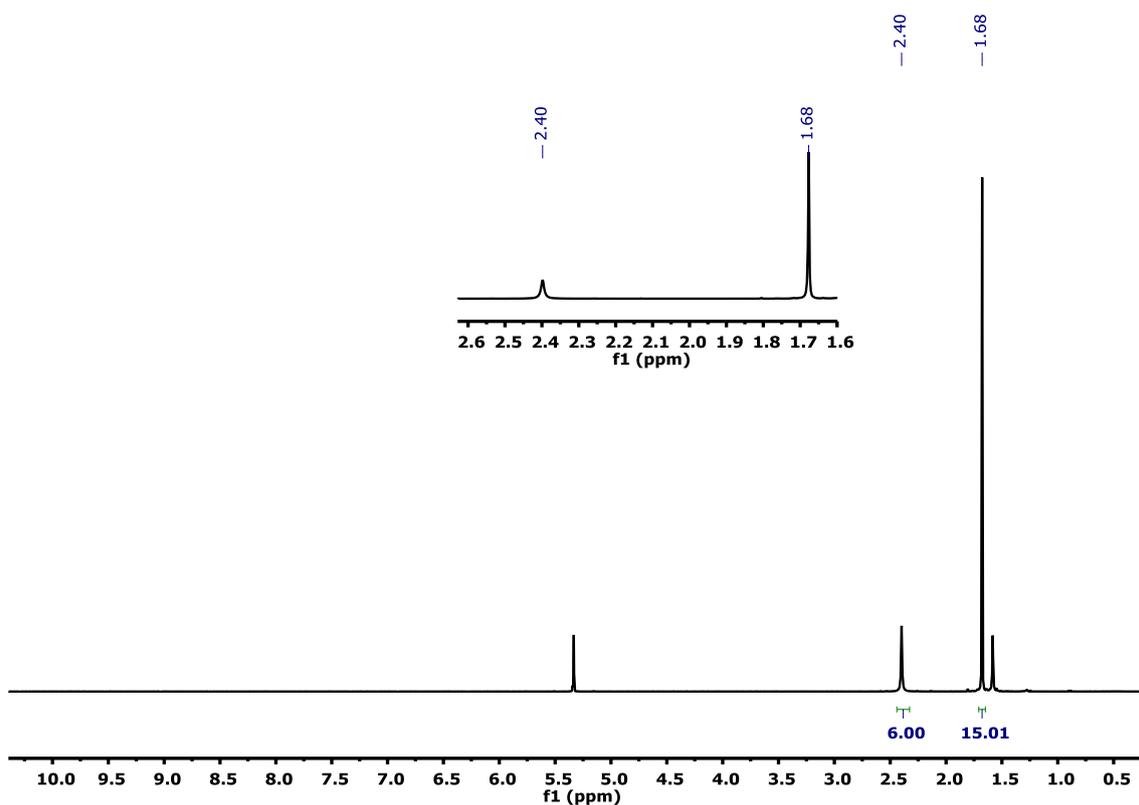


Figure S32.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2](\text{SbF}_6)$  (10a).

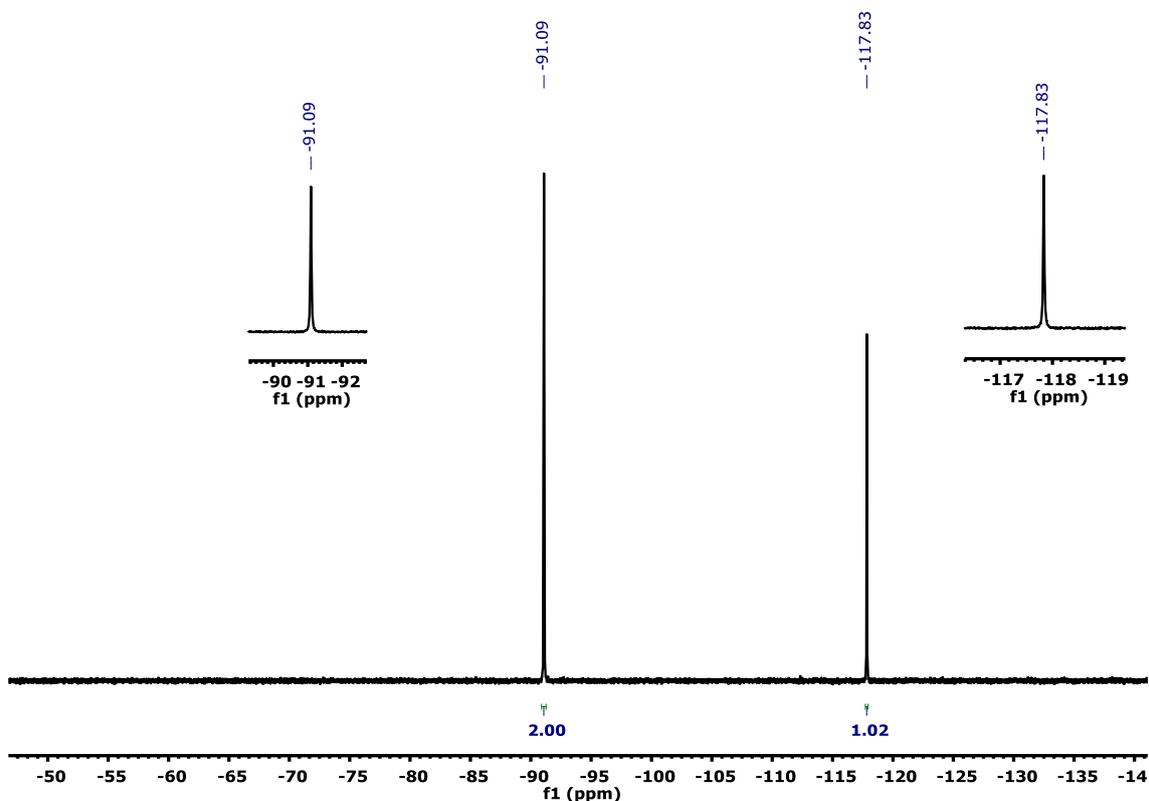


Figure S33.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2](\text{SbF}_6)$  (10a).

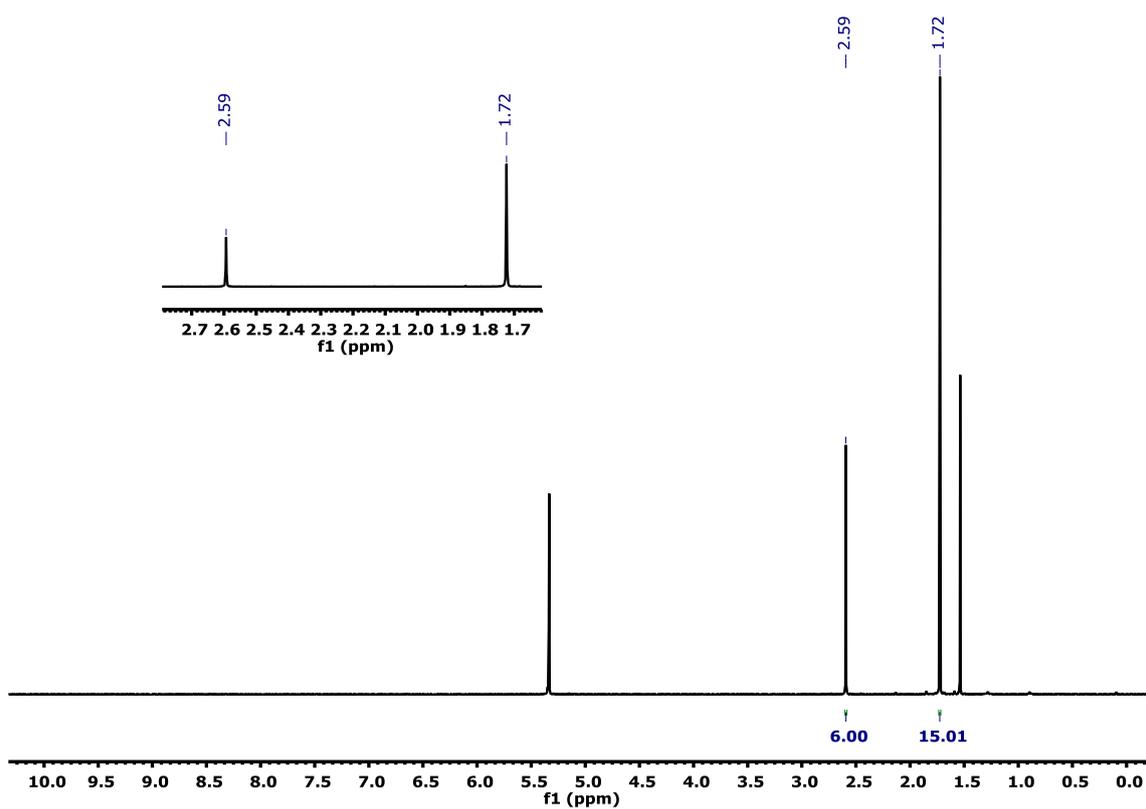


Figure S34.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2](\text{SbF}_6)$  (**10b**).

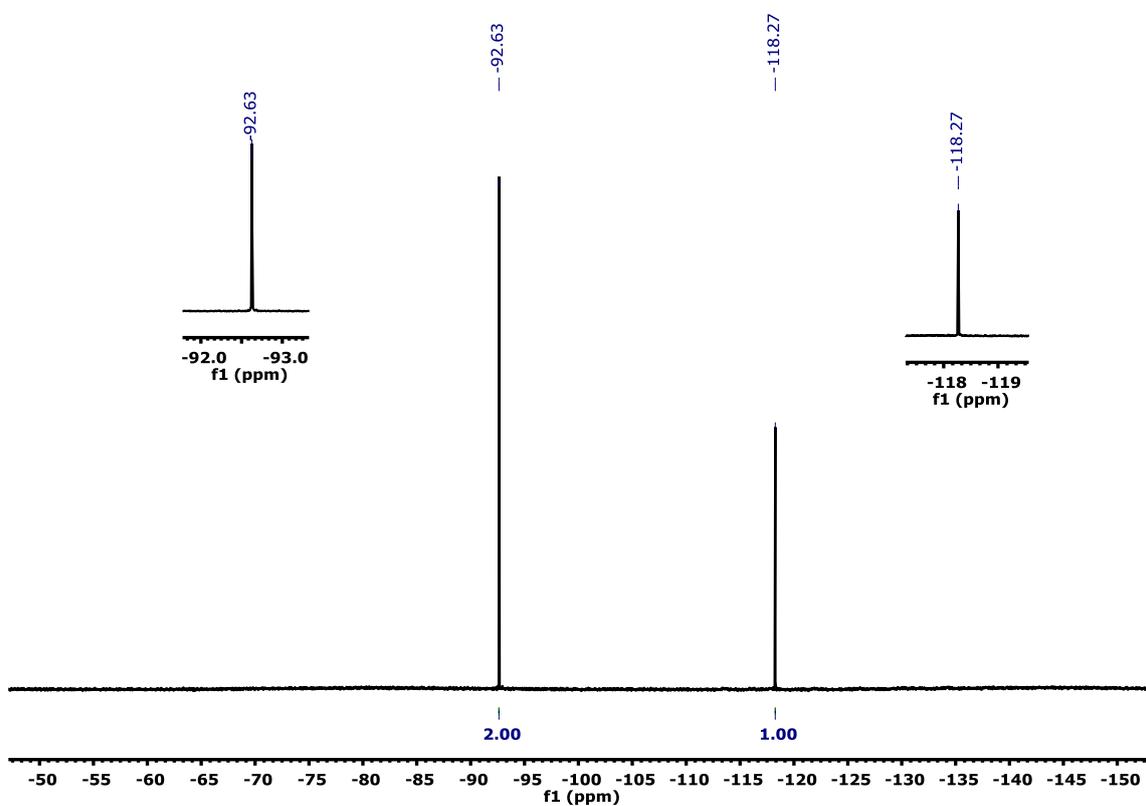
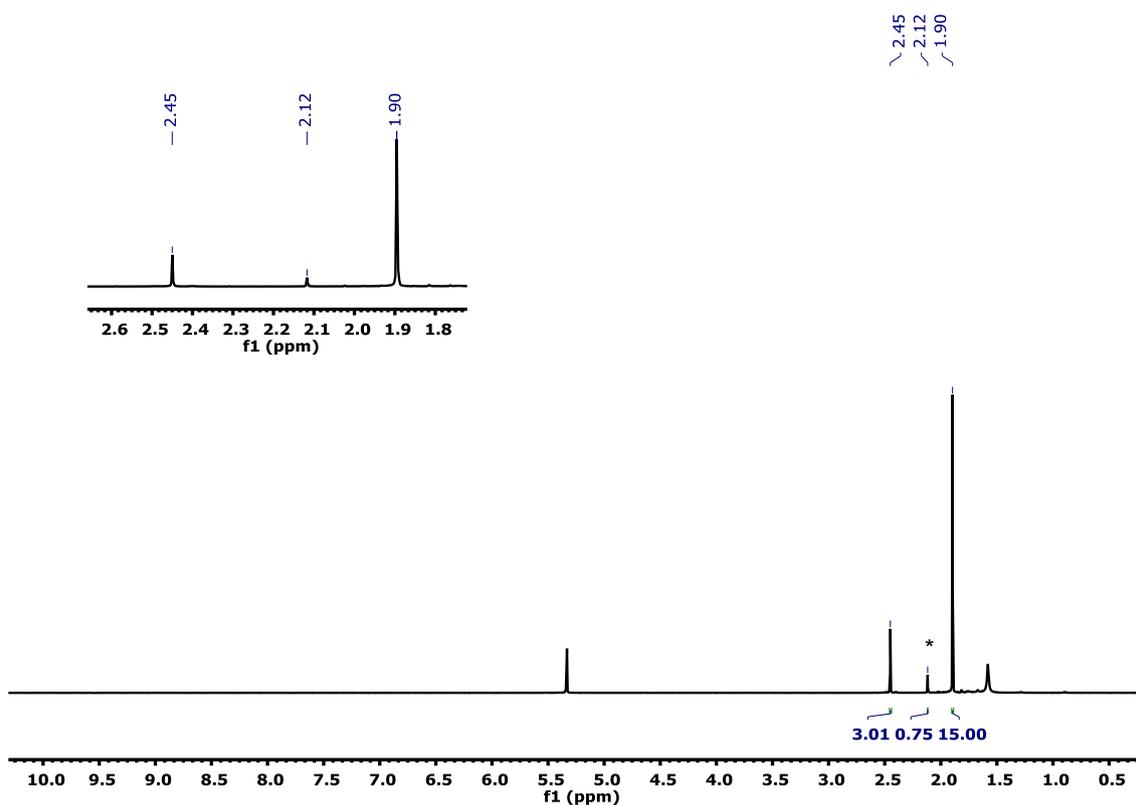
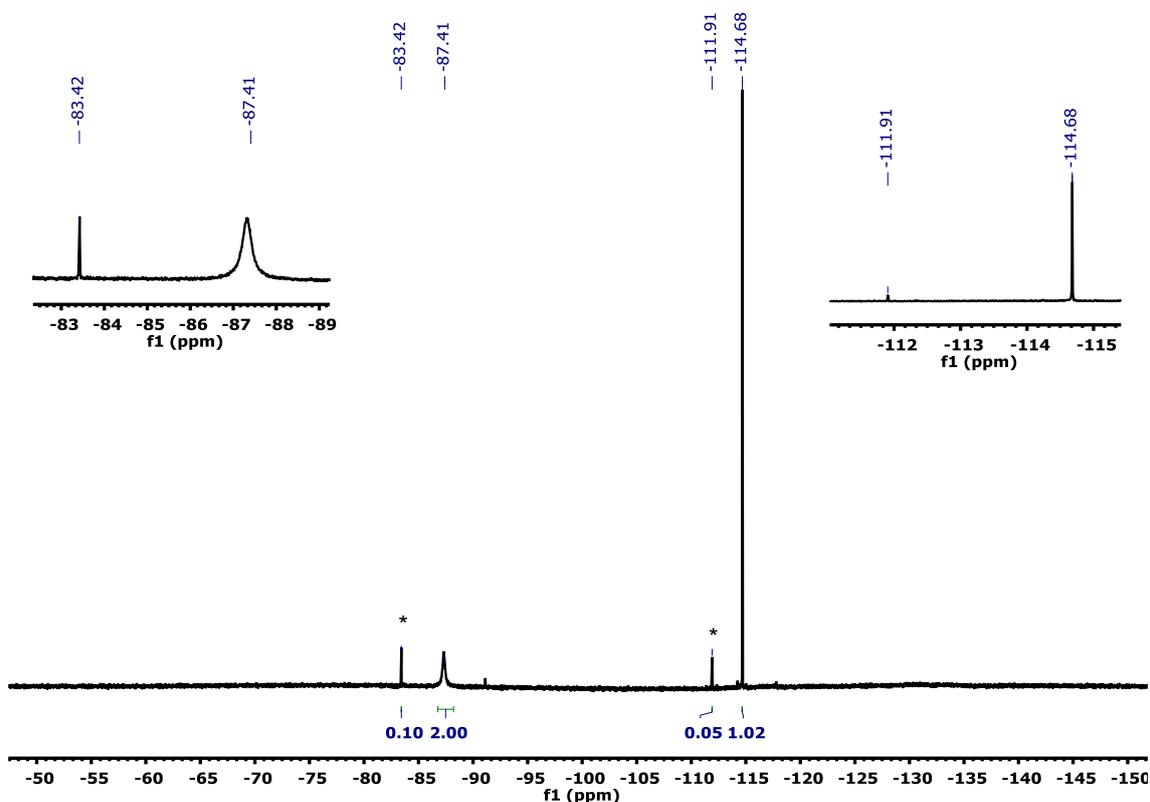


Figure S35.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{NCMe})_2](\text{SbF}_6)$  (**10b**).



**Figure S36.** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) of [RhCp\*Rf(CO)(NCMe)](SbF<sub>6</sub>) (**11a**). Asterisks (\*) denote signals of minor product [RhCp\*Rf(CO)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>) (**12a**).



**Figure S37.** <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) of [RhCp\*Rf(CO)(NCMe)](SbF<sub>6</sub>) (**11a**). Asterisks (\*) denote signals of minor product [RhCp\*Rf(CO)<sub>2</sub>](SbF<sub>6</sub>) (**12a**).

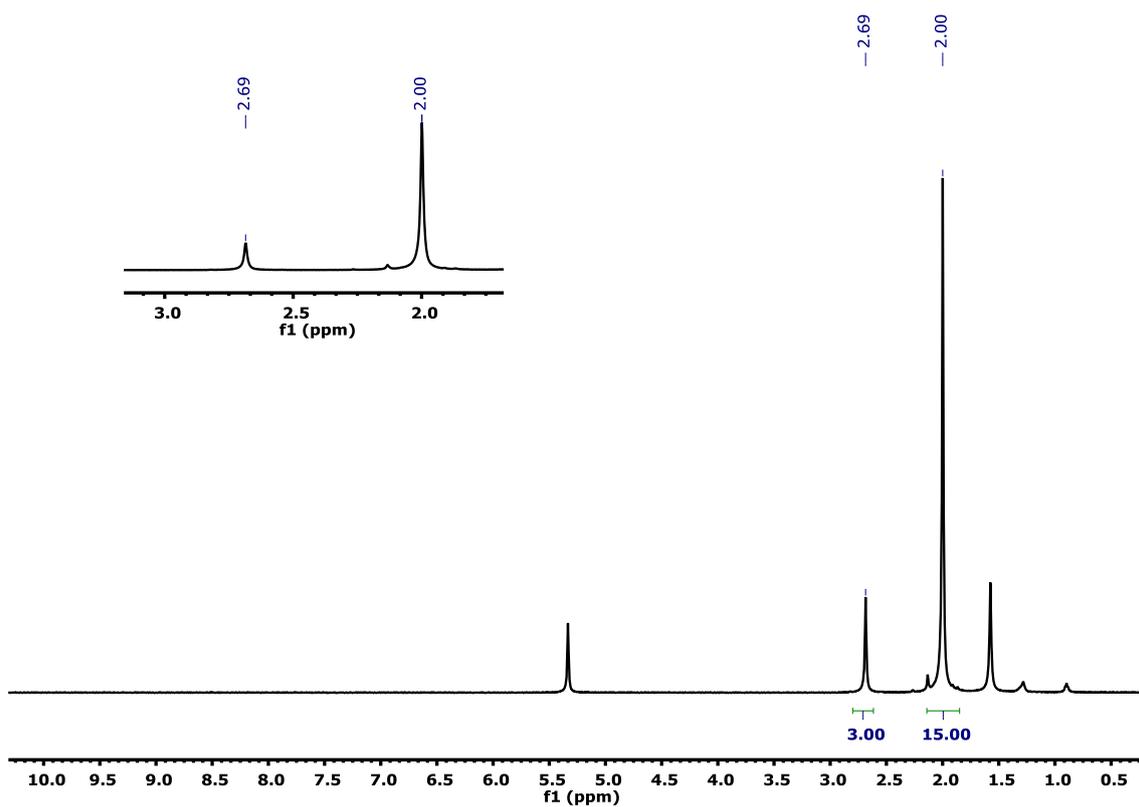


Figure S38.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{CO})(\text{NCMe})](\text{SbF}_6)$  (11b).

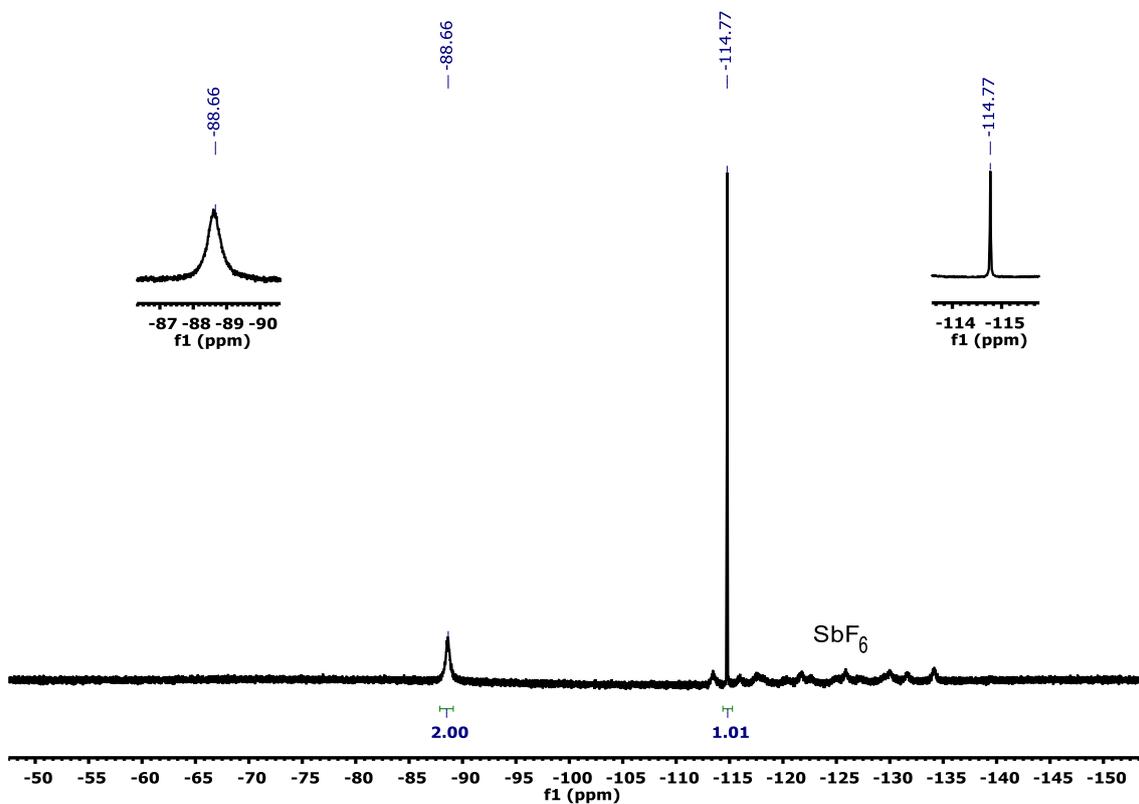


Figure S39.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{CO})(\text{NCMe})](\text{SbF}_6)$  (11b).

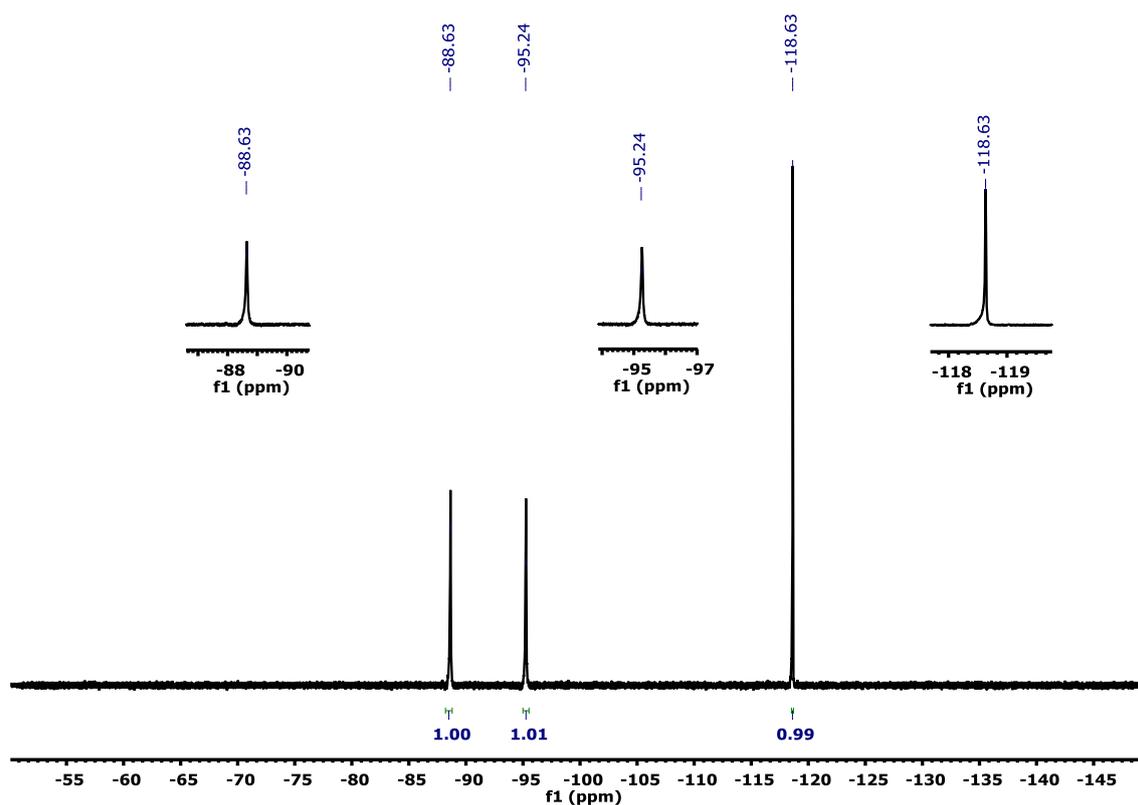


Figure S40.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz, acetone- $d_6$ , 200 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{CO})(\text{NCMe})](\text{SbF}_6)$  (11b).

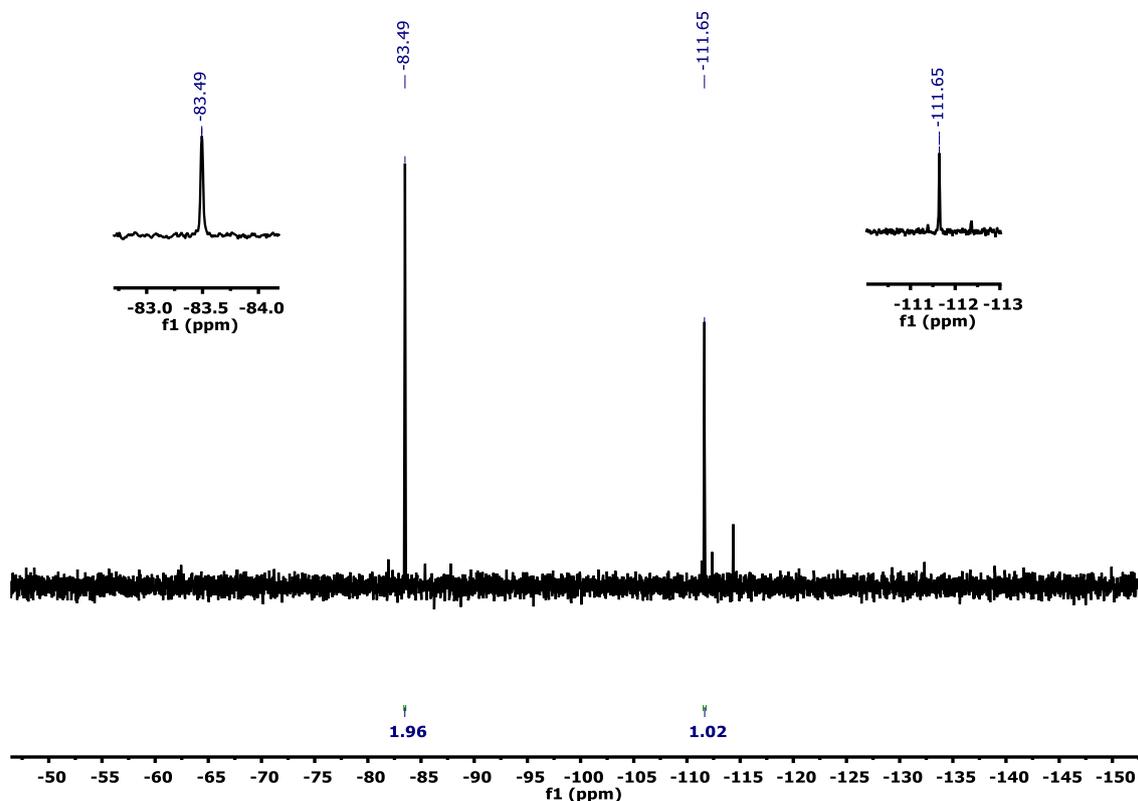


Figure S41.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{CO})_2](\text{SbF}_6)$  (12a).

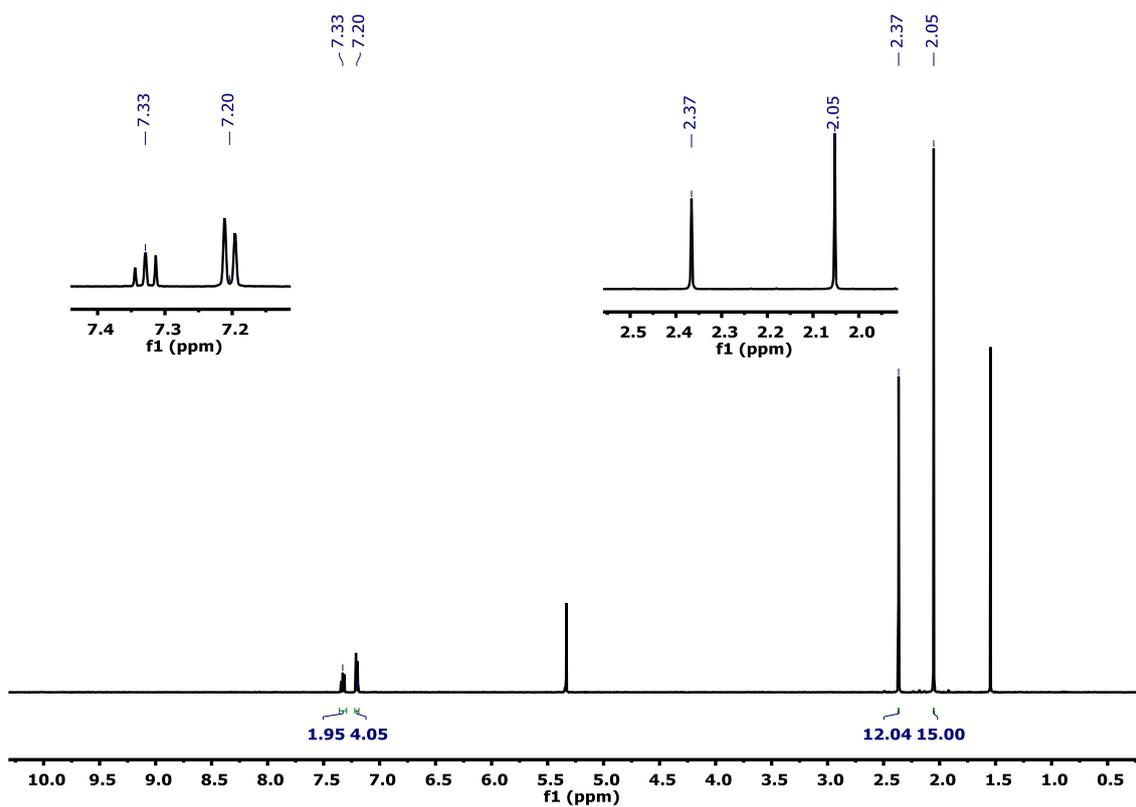


Figure S42.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{CNXylyl})_2](\text{SbF}_6)$  (13a).

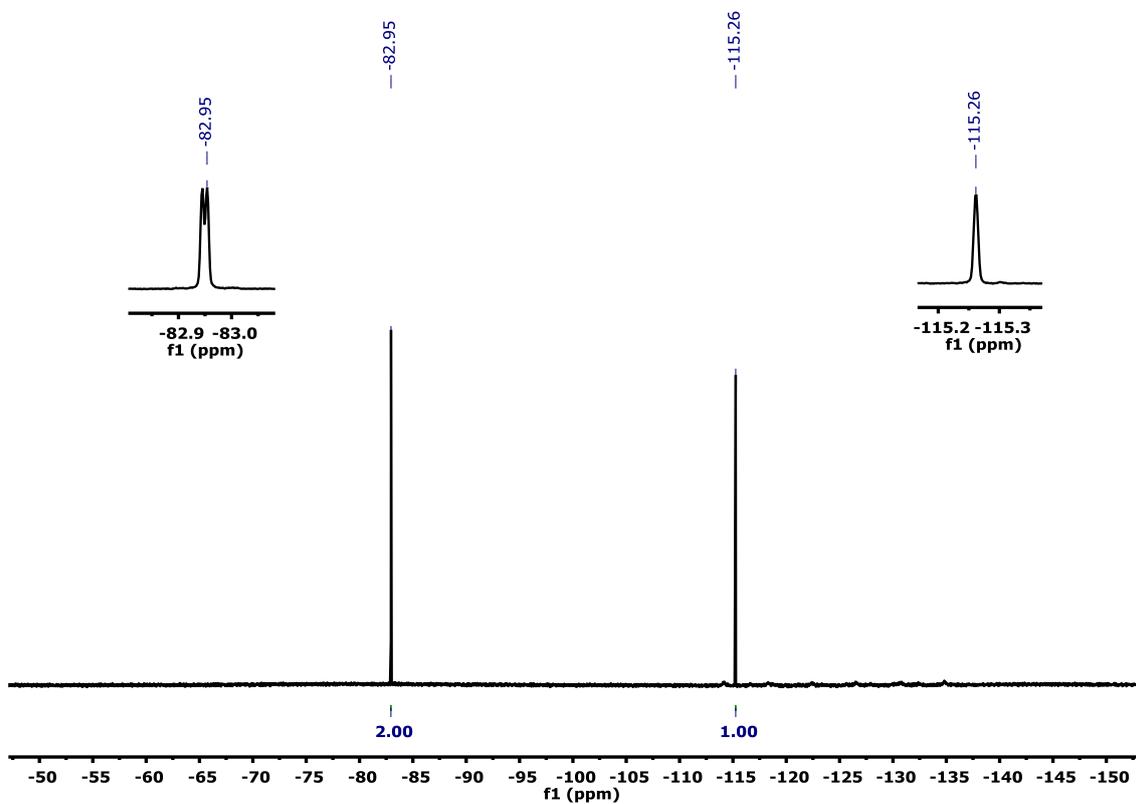


Figure S43.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{RhCp}^*\text{Rf}(\text{CNXylyl})_2](\text{SbF}_6)$  (13a).

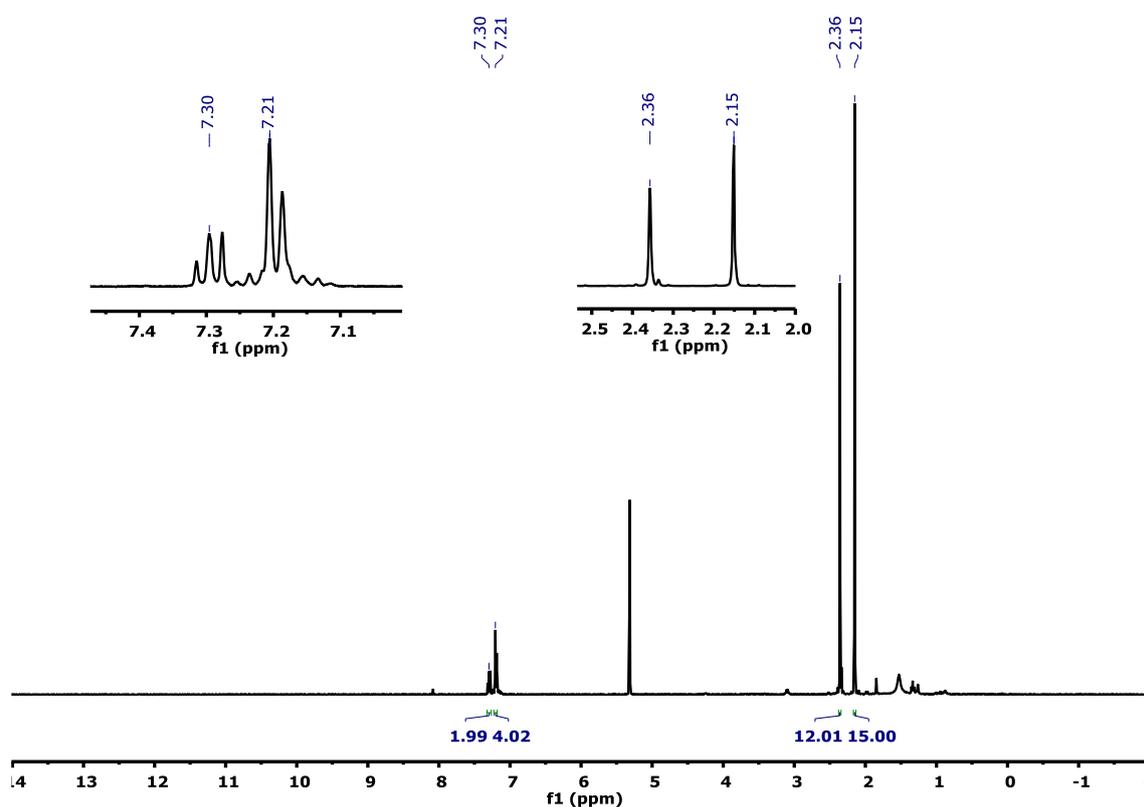


Figure S44.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{CNXylyl})_2](\text{SbF}_6)$  (13b).

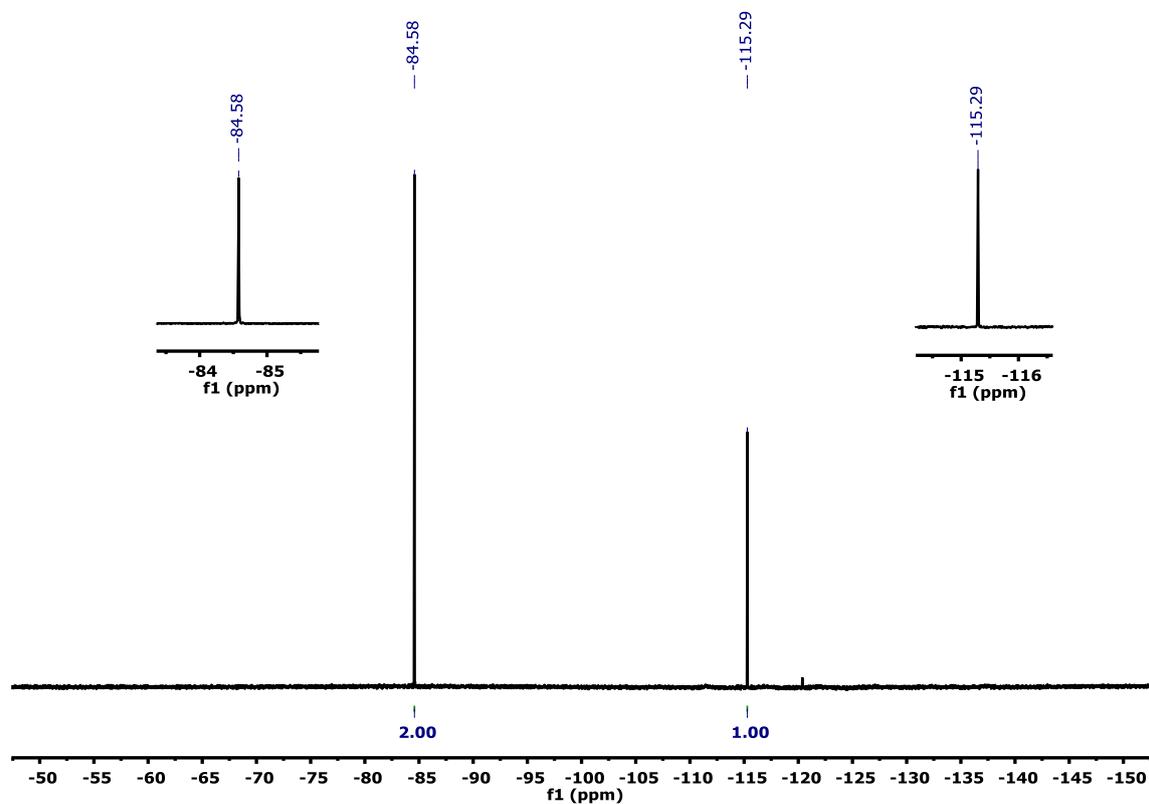


Figure S45.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) of  $[\text{IrCp}^*\text{Rf}(\text{CNXylyl})_2](\text{SbF}_6)$  (13b).

---

## References

- <sup>1</sup> Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, UK, **1988**.
- <sup>2</sup> Tönnemann, J.; Risse, J.; Grote, Z.; Scopelliti, R.; Severin, K. Efficient and Rapid Synthesis of Chlorido-Bridged Half-Sandwich Complexes of Ruthenium, Rhodium, and Iridium by Microwave Heating. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4558–4562.
- <sup>3</sup> Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; García-Melchor, M.; Espinet, P. Hidden aryl-exchange processes in stable 16e Rh<sup>III</sup> [RhCp\*Ar<sub>2</sub>] complexes, and their unexpected transmetalation mechanism. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 984–987.
- <sup>4</sup> Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; Espinet, P. Coordinatively Unsaturated [RhCp\*Rf<sub>2</sub>] (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; Rf = C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5), General Precursor to Cp\*-Diaryl and Cp\*-Halo-Aryl Rh<sup>III</sup> Complexes. Observing and Testing the Effect of Cp\* as Electronic Buffer. *Organometallics* **2018**, 37, 3533–3542.
- <sup>5</sup> CrysAlisPro Software system, version 1.171.33.51, **2009**, Oxford Diffraction Ltd, Oxford, UK.
- <sup>6</sup> Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339–341.
- <sup>7</sup> Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8.
- <sup>8</sup> Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3–8.
- <sup>9</sup> Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6615–6620.
- <sup>10</sup> Gaussian 09, Revision E.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- <sup>11</sup> (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270–283. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- <sup>12</sup> Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals Sc-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 111–114.
- <sup>13</sup> NBO 6.0. Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Landis, C. R.; Weinhold, F. (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013); <http://nbo6.chem.wisc.edu/>

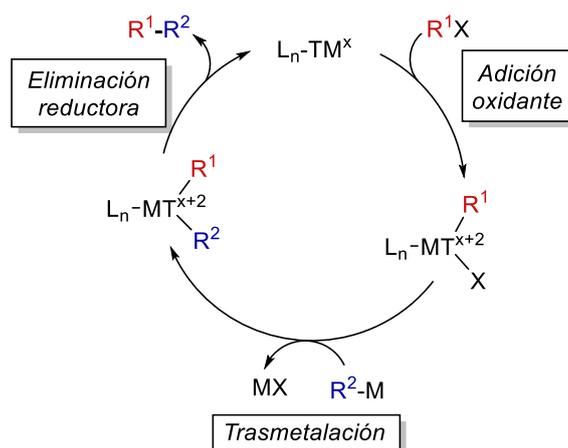
## **Capítulo II: Estudio de procesos de reorganización de arilos fluorados en complejos de Au<sup>III</sup>**



## Introducción

Durante las dos últimas décadas, la química organometálica ha hecho grandes avances en el desarrollo de estrategias que permitan facilitar la síntesis de moléculas orgánicas, especialmente de interés farmacológico, por formación de enlaces C-C y C-X. Dentro de este campo, las reacciones de acoplamiento cruzado han cobrado especial protagonismo.

Las reacciones de acoplamiento cruzado, catalizadas generalmente por paladio, suelen tener lugar entre un electrófilo orgánico y un nucleófilo organometálico, y constan de tres etapas elementales básicas: adición oxidante, transmetalación y eliminación reductora (Figura 1). Ahora bien, además de estas pueden existir otras etapas que a menudo se pasan por alto (como por ejemplo la isomerización)<sup>22</sup> pero que pueden llegar a condicionar la viabilidad de determinados ciclos catalíticos.



**Figura 1.** Ciclo catalítico simplificado de acoplamiento cruzado catalizado por un metal genérico.

El análisis en profundidad de estas etapas elementales ha supuesto un gran avance en la comprensión de estas reacciones y ha demostrado que cada una de ellas puede ser la etapa limitante de la velocidad de reacción (dependiendo de los reactivos, catalizadores y disolventes utilizados). En este sentido, el estudio detallado del catalizador que entra en juego en el ciclo ha permitido en muchos casos abrir el abanico de aplicaciones de este tipo de reacciones de acoplamiento hacia la obtención de moléculas cuya accesibilidad no era posible utilizando otras rutas sintéticas.

<sup>22</sup> Pérez-Temprano, M. H.; Gallego, A. M.; Casares, J. A.; Espinet, P. Stille Coupling of Alkynyl Stannane and Aryl Iodide, a Many-Pathways Reaction: The Importance of Isomerization. *Organometallics* **2011**, *30*, 611. DOI: 10.1021/om100978w

Obviamente, los ligandos auxiliares que se encuentran coordinados al centro metálico juegan un papel fundamental, pudiendo modificar sustancialmente la reactividad de los sustratos a acoplar. Así, por ejemplo, la incorporación de ligandos tipo carbeno N-heterocíclicos o de fosfinas muy básicas y/o voluminosas han permitido activar moléculas típicamente inertes por adiciones oxidantes C–Br, C–Cl, C–F o C–O. Como resultado, se han abaratado los costes de procesos industriales debido a la utilización de precursores económicamente más asequibles.

Además, se han diseñado ligandos para facilitar la etapa de eliminación reductora, permitiendo que procesos con barreras energéticas muy altas puedan hacerse más accesibles. Los catalizadores más comunes para este tipo de acoplamientos se basan en paladio, debido sobre todo a su elevada tolerancia a la mayoría de los grupos funcionales. Sin embargo, dicho metal es problemático para la industria farmacéutica por ser altamente tóxico. Esto ha condicionado que, en los últimos años, se estén explorando diferentes metales alternativos, especialmente de la primera serie de transición como níquel, cobre, hierro o cobalto.<sup>23</sup>

En los últimos años, el acoplamiento cruzado C–C basado en el par Au<sup>III</sup>/Au<sup>I</sup> se ha convertido en una alternativa potencial a la química Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>0</sup>. A pesar de que Au<sup>III</sup>/Au<sup>I</sup> y Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>0</sup> poseen el mismo número de electrones d, las reacciones redox son mucho menos comunes en los complejos de oro, siendo especialmente problemática la etapa de adición oxidante. Si comparamos los potenciales de reducción de los semisistemas para ambos metales, la adición oxidante está termodinámicamente más favorecida para Pd ( $E^0(\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0) = 0.92 \text{ V}$ ) que para Au ( $E^0(\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\text{I}}) = 1.41 \text{ V}$ ).<sup>24</sup> Además, los cambios estéricos que resultan de la adición oxidante a complejos lineales de Au(I) influyen negativamente en la cinética del proceso. Por ello, el estudio mecanístico de las etapas elementales, dirigido a la mejora del desempeño catalítico de los sistemas basados en oro, ha suscitado un gran interés en la última década.<sup>25,26</sup>

<sup>23</sup> Campeau, L. C.; Hazari, N. Cross-Coupling and Related Reactions: Connecting Past Success to the Development of New Reactions for the Future. *Organometallics* **2019**, *38*, 3. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00720

<sup>24</sup> Bratsch, S. G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1. DOI: 10.1063/1.555839

<sup>25</sup> a) Huang, B.; Hu, M.; Toste, F. D. Homogeneous Gold Redox Chemistry: Organometallics, Catalysis, and Beyond. *Trends Chem.* **2020**, *2*, 707. DOI: 10.1016/j.trechm.2020.04.012

<sup>26</sup> a) Rocchigiani, L.; Bochmann, M. Recent Advances in Gold(III) Chemistry: Structure, Bonding, Reactivity, and Role in Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8364. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00552 b) Zheng, Z.; Ma, X.; Cheng, X.; Zhao, K.; Gutman, K.; Li, T.; Zhang, L. Homogeneous Gold-Catalyzed Oxidation Reactions. *Chem.*

La adición oxidante de haluros orgánicos a complejos de Au<sup>I</sup> se conoce desde la década de 1970, cuando Schmidbaur,<sup>27</sup> publicó la adición de yoduro de metilo a [AuMe(PMe<sub>3</sub>)]. Los primeros ejemplos de adición oxidante de arilos fueron descritos en 1976 por Usón, que utilizó derivados de Tl<sup>III</sup> para generar sales estables de Au<sup>III</sup> bispentafluorofenilo (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> = Pf).<sup>28</sup> Sin embargo, los avances han sido bastante lentos, ya que los complejos de Au<sup>I</sup> son, como ya se ha comentado, a priori reacios a sufrir adición oxidante, lo que dificulta el desarrollo de ciclos catalíticos clásicos de 2 electrones.<sup>29</sup> Por otra parte, la adición oxidante de halógenos ha sido de interés durante mucho tiempo en la química del oro como método adecuado para la oxidación controlada de complejos de Au<sup>I</sup> y la síntesis de nuevos haluros de Au<sup>III</sup>.<sup>30</sup> Respecto a la etapa de eliminación reductora, clave en cualquier ciclo catalítico ya que es la etapa donde se produce la formación del enlace C–C y regenera la especie inicial, recientemente se han publicado estudios mecanísticos que arrojan luz sobre esta etapa involucrando derivados de oro.<sup>31,32</sup>

---

*Rev.* **2021**, *121*, 8979. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00774 c) Kramer, S. Homogeneous Gold-Catalyzed Aryl–Aryl Coupling Reactions. *Synthesis* **2020**, *52*, 2017. DOI: 10.1055/s-0039-1690882 d) Nijamudheen, A.; Datta, A. Gold-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: An Overview of Design Strategies, Mechanistic Studies, and Applications, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1442. DOI: 10.1002/chem.201903377 e) Joost, M.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Reactivity of Gold Complexes towards Elementary Organometallic Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15022. DOI: 10.1002/anie.201506271

<sup>27</sup> Shiotani, A.; Schmidbaur, H. Organogold-Chemie IX. Versuche zur Oxydativen Addition an Organogold-Komplexe, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, C24. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)89250-5

<sup>28</sup> Usón, R.; Laguna, A.; Vicente, J.; Garcia, J. Preparation of organogold(III) complexes by oxidizing dichloro-, or bis(pentafluorophenyl)- $\mu$ -bis(diphenylphosphino)ethanedigold(I). *J. Organomet. Chem.* **1976**, *104*, 401. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)91386-X

<sup>29</sup> a) Hopkinson, M. N.; Gee, A. D.; Gouverneur, V. Au<sup>I</sup>/Au<sup>III</sup> Catalysis: An Alternative Approach for C–C Oxidative Coupling. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8248. DOI: 10.1002/chem.201100736 b) Ball, L. T.; Lloyd-Jones, G. C.; Russell, C. A. Gold-catalyzed direct arylation. *Science* **2012**, *337*, 1644. DOI: 10.1126/science.1225709 c) Ball, L. T.; Lloyd-Jones, G. C.; Russell, C. A. Gold-Catalyzed Oxidative Coupling of Arylsilanes and Arenes: Origin of Selectivity and Improved Precatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 254. DOI: 10.1021/ja408712e d) Levin, M. D.; Toste, F. D. Gold-Catalyzed Allylation of Aryl Boronic Acids: Accessing Cross-Coupling Reactivity with Gold. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 6211. DOI: 10.1002/anie.201402924

<sup>30</sup> a) Minghetti, G.; Bonati, F.; Banditelli, G. Carbene Complexes of Au(III) and Reactions of the Coordinated Ligand. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1718. DOI: 10.1021/ic50161a051 b) Parks, J. E.; Balch, A. L. Gold Carbene Complexes: Preparation, Oxidation and Ligand Displacement. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 453. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)95178-7 c) Raubenheimer, H. G.; Olivier, P. J.; Lindeque, L.; Desmet, M.; Hrusak, J.; Kruger, G. J. Oxidative Addition of Mono and Bis(carbene) Complexes Derived from Imidazolyl and Thiazolyl Gold(I) Compounds. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 91. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00322-7 d) Schneider, D.; Schier, A.; Schmidbaur, H. Governing the Oxidative Addition of Iodine to Gold(I) Complexes by Ligand Tuning. *Dalton Trans.* **2004**, 1995. DOI: 10.1039/B403005B e) Schneider, D.; Schuster, O.; Schmidbaur, H. Bromination of (Phosphine)gold(I) Bromide Complexes: Stoichiometry and Structure of Products. *Dalton Trans.* **2005**, 1940. DOI: 10.1039/B502861B f) Schneider, D.; Schuster, O.; Schmidbaur, H. Attempted Oxidative Addition of Halogens to (Isocyanide)gold(I) Complexes. *Organometallics* **2005**, *24*, 3547. DOI: 10.1021/om0502739

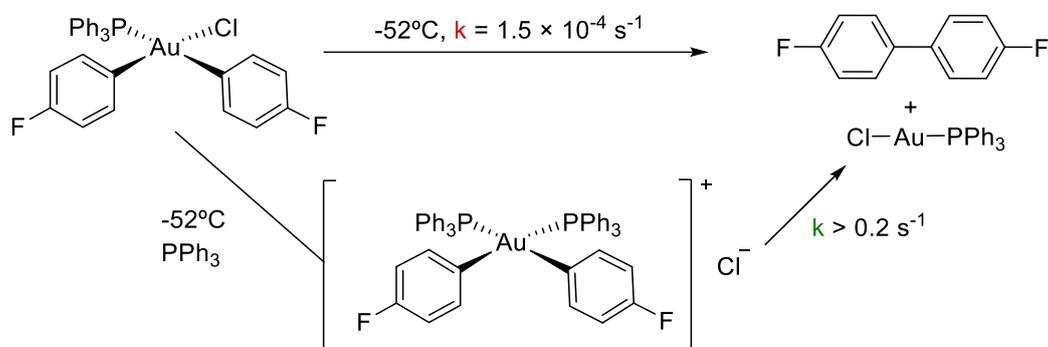
<sup>31</sup> Genoux, A.; González, J. A.; Merino, E.; Nevado, C. Mechanistic Insights into C(sp<sup>2</sup>)-C(sp)<sup>3</sup>N Reductive Elimination from Gold(III) Cyanide Complexes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 17881. DOI: 10.1002/anie.202005731

<sup>32</sup> Rocchigiani, L.; Fernandez-Cestau, J.; Budzelaar, P. H. M.; Bochmann, M. Reductive Elimination Leading to C–C Bond Formation in Gold(III) Complexes: A Mechanistic and Computational Study, *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 8893. DOI: 10.1002/chem.201801277

Los trabajos pioneros con complejos de Au<sup>III</sup>, desarrollados durante la década de 1970, establecieron que la eliminación reductora C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>) ocurre a través de un intermedio tricoordinado formado por la disociación de un ligando para complejos neutros [R<sub>3</sub>PAu(alquilo)<sub>3</sub>].<sup>33</sup> Estas reacciones requerían altas temperaturas, por lo que la eliminación reductora competía con otros procesos de isomerización y reorganización del ligando. La adición de un ligando fosfina externo inhibía la reacción, resultado compatible con un mecanismo disociativo.

Años más tarde, Vicente publicó los primeros ejemplos de eliminación reductora de C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>) a partir de complejos de Au<sup>III</sup> diarílico.<sup>34</sup>

En 2014, Toste y colaboradores describieron un proceso de eliminación reductora Carilo–Carilo en complejos *cis*-[Au(Ar)<sub>2</sub>Cl(PR<sub>3</sub>)] (Ar = arilo) muy rápido incluso por debajo de –20°C (Esquema 1). Sorprendentemente, se observó un incremento significativo de la velocidad de reacción en presencia de un exceso de fosfina, mientras que la adición de NBu<sub>4</sub>Cl no produjo ningún efecto en la velocidad de reacción.<sup>35</sup> Esto implicaba un mecanismo diferente del propuesto por Kochi para la eliminación reductora de C<sub>alquilo</sub>–C<sub>alquilo</sub>.<sup>33</sup> En este caso, la reacción transcurre por un intermedio catiónico *cis*-[Au(Ar)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> que acelera la eliminación reductora.



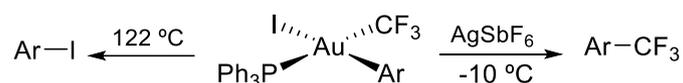
Esquema 1. Eliminación reductora Ar–Ar a partir de Au<sup>III</sup>.<sup>25a</sup>

<sup>33</sup> a) Tamaki, A.; Magennis, S. A.; Kochi, J. K. Catalysis by Gold. Alkyl Isomerization, Cis-Trans Rearrangement, and Reductive Elimination of Alkylgold(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6140. DOI: 10.1021/ja00826a029  
 b) Komiya, S.; Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Kochi, J. K. Reductive Elimination and Isomerization of Organogold Complexes. Theoretical Studies of Trialkylgold Species as Reactive Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255. DOI: 10.1021/ja00439a024  
 c) Komiya, S.; Kochi, J. K. Electrophilic Cleavage of Organogold Complexes with Acids. The Mechanism of the Reductive Elimination of Dialkyl(aniono)gold(III) Species. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7599. DOI: 10.1021/ja00440a025

<sup>34</sup> Vicente, J.; Bermúdez, M. D.; Escribano, J. Gold in organic synthesis. Preparation of symmetrical and unsymmetrical biaryls via carbon-carbon coupling from cis-diarylgold(III) complexes. *Organometallics* **1991**, *10*, 3380. DOI: 10.1021/om00055a063

<sup>35</sup> Wolf, W. J.; Winston, M. S.; Toste, F. D. Exceptionally fast carbon-carbon bond reductive elimination from gold(III). *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 159. DOI: 10.1038/nchem.1822

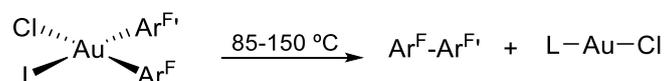
En un estudio posterior, Toste demostró que los complejos derivados de Au<sup>III</sup> [Au(CF<sub>3</sub>)(Ar)I(PPh<sub>3</sub>)], estables al aire y a la humedad, experimentan una eliminación reductora rápida Ar–CF<sub>3</sub> cuando se tratan con AgSbF<sub>6</sub> (Esquema 2). Esta transformación probablemente se produce a través del catión [Au(Ar)(CF<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> por precipitación de la sal AgI.<sup>36</sup>



**Esquema 2.** Posibles eliminaciones reductoras a partir de Au<sup>III</sup>.

Sin embargo, en ausencia de extractor de haluro tiene lugar la eliminación reductora Ar–I. Esta competencia cinética entre los acoplamientos C–X (X = haluro) frente a C–C es muy dependiente del halógeno empleado. En concreto, la selectividad para la formación del enlace Ar–CF<sub>3</sub> aumenta en el orden X = I < Br < Cl < F, con formación exclusiva del enlace Ar–I cuando X = I, y acoplamiento selectivo Ar–CF<sub>3</sub> cuando X = F. Esto demuestra que los ligandos halogenados, a menudo considerados espectadores, pueden influir drásticamente en el comportamiento de la reacción.<sup>36</sup>

Por último, se han descrito muy pocos ejemplos de procesos eficientes de acoplamiento C–C entre arilos fluorados (Esquema 3)<sup>37</sup> o entre arilo no fluorado y arilo fluorado a partir de complejos de Au(III), en ambos casos en sistemas estequiométricos.<sup>38</sup> La eliminación reductora en este tipo de complejos es difícil debido a que se forman especies muy estables por lo que requieren altas temperaturas.



**Esquema 3.** Eliminación reductora C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>) de arilos fluorados con complejos de Au<sup>III</sup>.

<sup>36</sup> Winston, M. S.; Wolf, W. J.; Toste, F. D. Halide-Dependent Mechanisms of Reductive Elimination from Gold(III). *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7921. DOI: 10.1021/jacs.5b04613

<sup>37</sup> Kang, K.; Liu, S.; Xu, T.; Wang, D.; Leng, X.; Bai, R.; Lan, Y.; Shen, Q. C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>) Reductive Elimination from Well-Defined Diarylgold(III) Complexes. *Organometallics* **2017**, *36*, 4727. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00588

<sup>38</sup> a) Cambeiro, X. C.; Boorman, T. C.; Lu, P.; Larrosa, I. Redox-Controlled Selectivity of C–H Activation in the Oxidative CrossCoupling of Arenes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 1781. DOI: 10.1002/anie.201209007 b) Hofer, M.; Gomez-Bengoa, E.; Nevado, C. A Neutral Gold(III) – Boron Transmetalation. *Organometallics* **2014**, *33*, 1328. DOI: 10.1021/om400884s

El grupo de investigación donde se realizó la presente tesis doctoral había desarrollado anteriormente un sistema de medida de la capacidad de distintos ligandos híbridos fosfina olefina electrónicamente deficiente (PEWO) para promover eficazmente el acoplamiento C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> en Pd<sup>II</sup>.<sup>39</sup> Con el objetivo de abordar limpiamente el estudio elemental de eliminación reductora, ambos grupos arilos deben estar en disposición *cis* en el complejo de partida, y el ligando híbrido fosfina olefina coordinado al oro como quelato, llegando a una situación *cis*-[AuRf<sub>2</sub>(PEWO)]<sup>+</sup> (Rf = C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5), evitando así el paso intermedio de isomerización. La eliminación reductora se debe producir a partir de un sistema catiónico a diferencia de Pd<sup>II</sup> donde todas las especies son neutras.

En este contexto, se decidió sintetizar los compuestos [Au<sup>III</sup>(μ-X)Rf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) como precursores. La síntesis del derivado con cloruro estaba descrita sin aparentes complicaciones por extracción de haluro sobre el complejo NBu<sub>4</sub>(*trans*-[AuPf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) con AgClO<sub>4</sub>.<sup>40</sup> Por otra parte, la isomerización del complejo NBu<sub>4</sub>(*trans*-[AuPf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]) a su derivado *cis* se hallaba igualmente publicada.<sup>41</sup> Curiosamente, tras intentar seguir los procedimientos descritos en la bibliografía para la obtención de ambos complejos análogos con Rf y registrar sendos brutos de las reacciones por RMN de <sup>19</sup>F, se detectaron las señales correspondientes a productos de reorganización de arilos.

Había algún precedente de este tipo de procesos en complejos de Au<sup>III</sup>, aunque en ninguno de los casos se consiguieron establecer ni el mecanismo ni entender o controlar las condiciones en las que dichas reacciones de transmetalación tenían lugar. En alguno de estos ejemplos, la reorganización era detectada después de largos tiempos de reacción y en otros casos había de por medio cambios de estados de oxidación del metal (Au<sup>I</sup>/Au<sup>III</sup>).

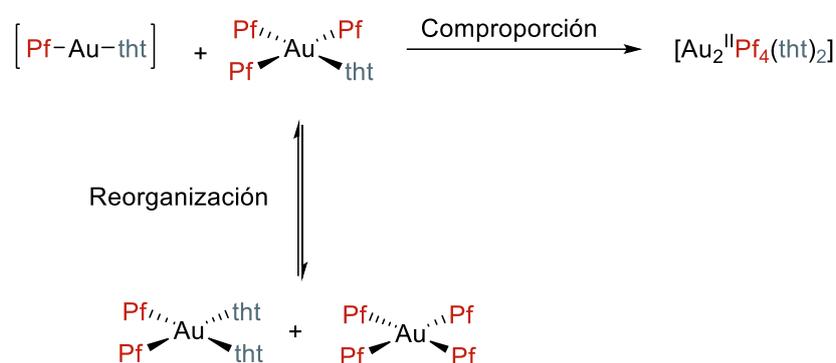
En el primer ejemplo descrito en la bibliografía, los autores proponían que el complejo [AuPf<sub>3</sub>(tht)] (tht: tetrahidrotiofeno) se reorganiza a [AuPf<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>][AuPf<sub>4</sub>]

<sup>39</sup> Gioria, E.; del Pozo, J.; Marínez-Illarduya, J. M.; Espinet, P. Promoting Difficult Carbon-Carbon Couplings: Which Ligand Does Best? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13276. DOI: 10.1002/anie.201607089

<sup>40</sup> Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Abad, M. Synthesis and reactions of di-μ-halo- or -pseudohalotetrakis(pentafluorophenyl)digold(III) *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 437. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)99441-5

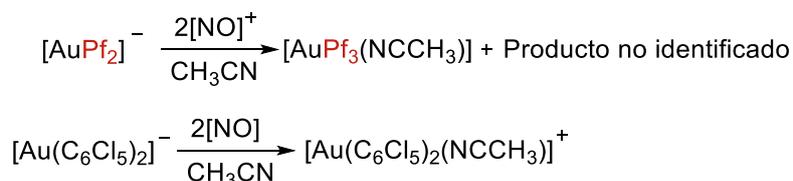
<sup>41</sup> Usón, R.; Laguna, A.; García, J.; Laguna, M. Anionic Perfluorophenyl Complexes of Gold(I) and Gold(III), *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 201. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)95545-2

(Esquema 4), si bien dicho producto se aísla como subproducto de la reacción de comproporción de  $[\text{AuPf}(\text{tht})]$  con  $[\text{AuPf}_3(\text{tht})]$ .<sup>42</sup>



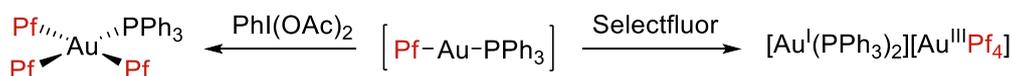
**Esquema 4.** Reorganización de  $[\text{AuPf}_3(\text{tht})]$  para dar  $[\text{AuPf}_2(\text{tht})_2][\text{AuPf}_4]$ .

La segunda reorganización descrita se produce en la oxidación de  $\text{NBu}_4[\text{AuPf}_2]$  con dos equivalentes de hexafluoroantimoniato de nitrosilo (Esquema 5). Sin embargo, cuando el sustrato de oro(I) utilizado es el análogo con  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , en lugar de  $\text{C}_6\text{F}_5$ , dicha reorganización no tiene lugar.<sup>43</sup>



**Esquema 5.** Síntesis de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{NCMe})]$  por reorganización durante la oxidación de  $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ .

El último ejemplo descrito tiene lugar en reacciones de oxidación del complejo  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$  con oxidantes fuertes tales como selectfluor o sales de yodonio (Esquema 6).<sup>44</sup>



**Esquema 6.** Reorganización de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]$  en presencia de oxidantes.

<sup>42</sup> Coetzee, J.; Gabrielli, W. F.; Coetzee, K.; Schuster, O.; Nogai, S. D.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. G. Structural Studies of Gold(I, II, and III) Compounds with Pentafluorophenyl and Tetrahydrothiophene Ligands. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2497. DOI: 10.1002/anie.200604592

<sup>43</sup> Overton, A. T.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Mohamed, A. A. Oxidative Rearrangement in Gold Organometallics. *Organometallics* **2012**, *31*, 3460. DOI: 10.1021/om3001422

<sup>44</sup> Hofer, M.; Nevado, C. Unexpected Outcomes of the Oxidation of (Pentafluorophenyl) triphenylphosphane-gold(I). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1338. DOI: 10.1002/ejic.201100956

Con estos escasos antecedentes, nos pareció interesante estudiar las condiciones que inducían los intercambios arilo/haluro usando complejos  $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_2\text{X}_2]$ . Nos propusimos entender estos inesperados comportamientos, incluyendo los mecanismos por los que tienen lugar y aclarar la influencia tanto de los actores participantes (disolvente, haluro, estequiometría de la reacción...) como la estereoquímica del reactivo (*trans* o *cis*).

## Discusión de resultados – Parte 1

Como se ha comentado en la introducción, en nuestro intento de sintetizar complejos con el fragmento *cis*-Au<sup>III</sup>Ar<sup>F</sup><sub>2</sub> (Ar<sup>F</sup> = arilo fluorado) y, tras hacer una exhaustiva revisión bibliográfica, seleccionamos el dímero [Au(μ-Cl)Rf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Rf = C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2-3,5</sub>) como precursor más adecuado. Dicho compuesto parecía potencialmente útil para obtener tanto especies neutras con fórmula general *cis*-[AuRf<sub>2</sub>ClL] por ruptura de los puentes cloro, como complejos catiónicos *cis*-[AuRf<sub>2</sub>LL']<sup>+</sup> tras llevar a cabo la extracción de haluro y posterior coordinación de ligando.

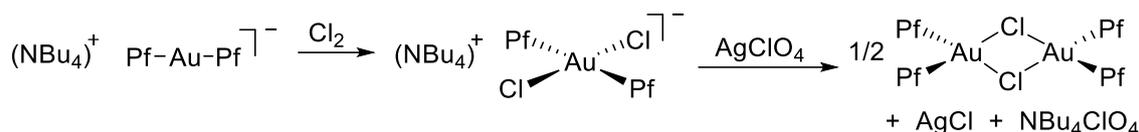
En el grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta tesis doctoral hay una amplia experiencia en complejos con Rf y Pf (Pf = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), los cuales habitualmente se comportan de forma idéntica en lo que se refiere a la reactividad química. Por este motivo se decidió utilizar los derivados de Rf por presentar espectros de <sup>19</sup>F mucho más simples e informativos en contraste con los correspondientes derivados con Pf, donde los F del anillo presentan un sistema de spin AA'MXX', de inequivalencia magnética, que complica notablemente la multiplicidad de las señales en RMN de <sup>19</sup>F.

La ruta sintética de dicho dímero empleaba como precursor el complejo aniónico *trans*-[Au<sup>III</sup>Pf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>,<sup>40</sup> obtenido por oxidación con Cl<sub>2</sub> sobre el complejo de oro(I) [AuPf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (Esquema 7).<sup>45</sup>

La síntesis de los complejos *trans*-[Au<sup>III</sup>Pf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>,<sup>41</sup> y [Au(μ-Cl)Pf<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,<sup>40</sup> fue publicada hace 40 años. Tras seguir el procedimiento descrito previamente en la bibliografía para la síntesis del dímero análogo con Rf, por extracción de haluro sobre el complejo NBu<sub>4</sub>(*trans*-[AuRf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) (**1-Cl**) con AgClO<sub>4</sub> (Esquema 7), se detectaron señales correspondientes a un proceso que implica reorganización de arilos. Esta complicación, también detectada para la reacción con Pf, había pasado desapercibida en los artículos publicados hasta entonces.

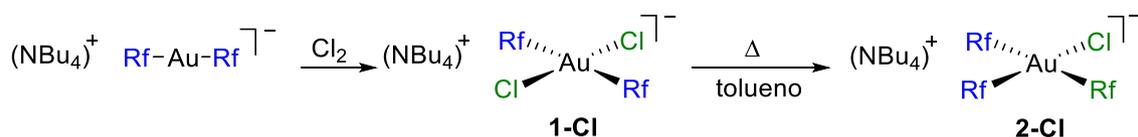
---

<sup>45</sup> Usón, R.; Laguna, A.; Vicente, J. Preparation and properties of stable salts containing mono- or bis-(pentafluorophenyl)aurate(I) and mono-, tris-, or tetrakis-(pentafluorophenyl)aurate(III) ions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 353. DOI: 10.1039/C39760000353



**Esquema 7.** Procedimiento sintético descrito para obtener  $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Pf}_2]_2$ .

Seguendo los procedimientos publicados en la literatura para los complejos con Pf, la oxidación de  $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_2]$ <sup>46</sup> utilizando una disolución de  $\text{Cl}_2$  en  $\text{CCl}_4$  condujo al complejo de  $\text{Au}^{\text{III}}$   $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  (**1-Cl**). La adición oxidante en *trans* descarta un mecanismo concertado que debería generar *cis*- $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Rf}_2\text{Cl}_2]^-$  (**2-Cl**), que es el isómero termodinámicamente más estable.<sup>47</sup> El complejo  $\text{NBu}_4(\text{cis-}[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  (**2-Cl**) se obtuvo selectivamente al calentar una disolución de **1-Cl** en tolueno (Esquema 8).



**Esquema 8.** Síntesis de los complejos **1-Cl** y **2-Cl**.

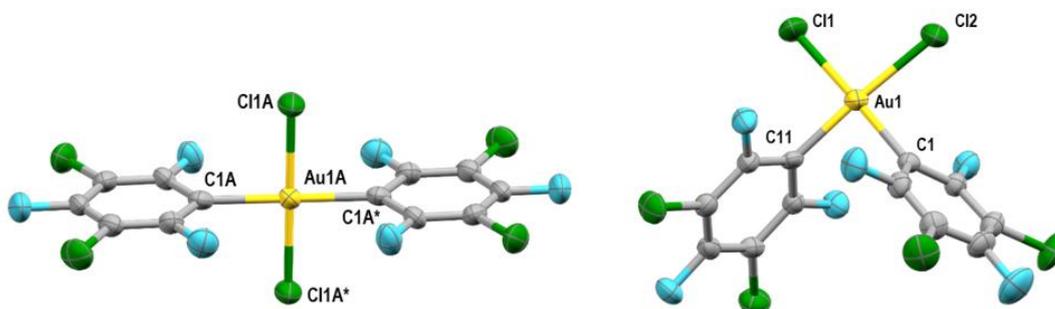
Ambos compuestos fueron aislados y completamente caracterizados. El análisis de las distancias  $\text{Au-Cl}$  y  $\text{Au-C}_{\text{Rf}}$  en ambas estructuras de Rayos X (Figura 2) permite confirmar que el grupo Rf tiene más influencia *trans* que el cloruro, motivo por el cual siempre que los impedimentos estéricos no sean relevantes, la disposición *cis* de los arilos es la preferida termodinámicamente.

Por analogía con los procesos previamente descritos para Pf, la reacción de los compuestos **1-Cl** y **2-Cl** con un equivalente de  $\text{AgClO}_4$  deberían conducir indistintamente a la formación del dímero  $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Rf}_2]_2$ .<sup>40</sup> Sin embargo, como se comentó previamente, cuando se lleva a cabo la extracción de haluro con  $\text{AgClO}_4$  a partir de **1-Cl** como reactivo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  se observa por RMN de  $^{19}\text{F}$  una mezcla de compuestos. La Figura 3 muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de esta reacción

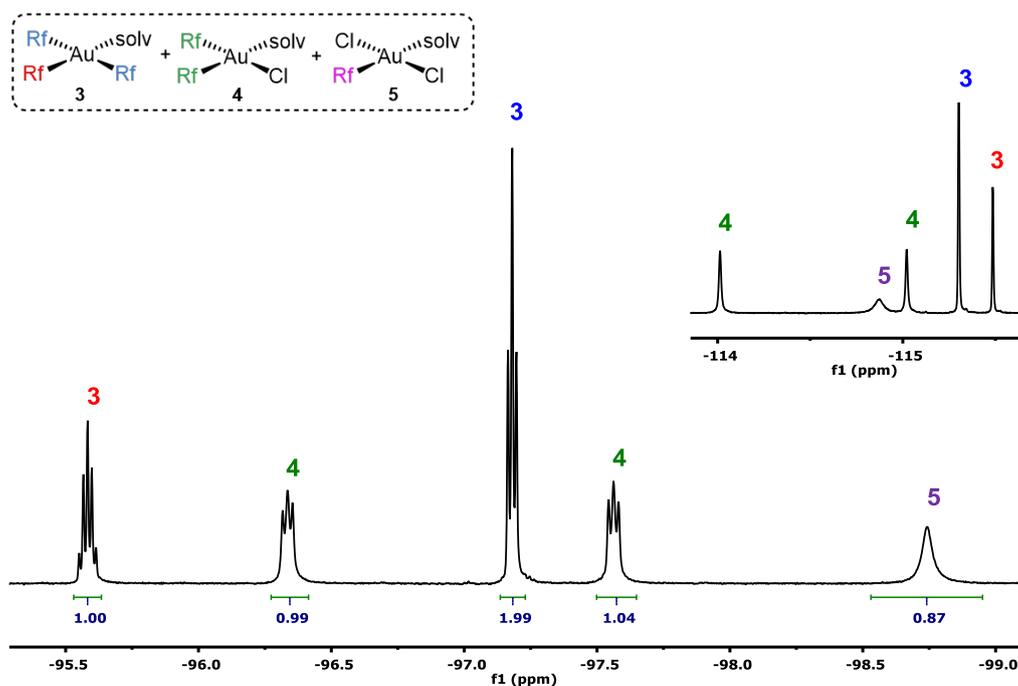
<sup>46</sup> Fernández, E. J.; Laguna, A.; de-Luzuriaga, J. M. L.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puellas, R. C.; Sáenz, J. C. A step forward in gold-silver metallophilicity. An  $\text{AuAg}_4$  moiety with a square pyramidal arrangement, *Dalton Trans.* **2005**, 1162. DOI: 10.1039/B502701M

<sup>47</sup> Nabavizadeh, S. M.; Amini, H.; Rashidi, M.; Pellarin, K. R.; McCready, M. S.; Cooper B. F. T.; Puddephatt, R. J. The mechanism of oxidative addition of iodine to a dimethylplatinum(II) complex, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 713, 60. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2012.04.017

después de evaporar el disolvente a sequedad y extraer con Et<sub>2</sub>O para eliminar el NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> formado.



**Figura 2.** Estructura cristalina de **1-Cl** (izda): distancias de enlace (Å): Au(1A)-C(1A) = 2,046(6); Au(1A)-Cl(1A) = 2,2708(18); y **2-Cl** (dcha): distancia de enlace (Å): Au(1)-C(1) = 2.037(8); Au(1)-C(11) = 2.026(8); Au(1)-Cl(1) = 2.325(3); Au(1)-Cl(2) = 2.326(3). En ambos casos NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> se omite para mayor claridad.



**Figura 3.** Espectro de RMN de <sup>19</sup>F (en Et<sub>2</sub>O, cap. acetona-*d*<sub>6</sub>) de la reacción de **1-Cl** con un equivalente de AgClO<sub>4</sub>: Región F<sub>orto</sub> con integrales. Región de F<sub>para</sub> en esquina superior derecha.

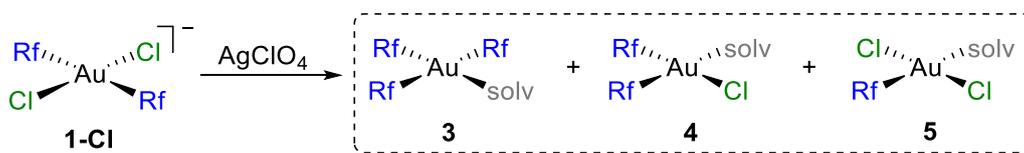
El análisis pormenorizado de las señales del espectro de <sup>19</sup>F permite identificar en la compleja mezcla observada la presencia de una especie triarilada del tipo [AuRf<sub>3</sub>L]. Los sistemas trisarilados planocuatridos con el arilo Rf,<sup>48</sup> presentan habitualmente el patrón de señales quintete/triplete con integrales relativas 1:2 (etiquetado en rojo y azul, respectivamente). La presencia de una especie trisarilada

<sup>48</sup> Espinet, P.; Albéniz, A. C.; Casares, J. A.; Martínez-Ilarduya, J. M. <sup>19</sup>F NMR in organometallic chemistry Applications of fluorinated aryls, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2180. DOI: 10.1016/j.ccr.2007.12.024

implica necesariamente que durante la reacción se ha producido una reorganización de arilos.

Una vez detectado dicho fenómeno, resultado de una transmetalación inesperada de grupos arilo, decidimos analizarlo en detalle. La falta de estudios mecanísticos disponibles en los pocos precedentes bibliográficos de reactividades similares avala, en nuestra opinión, su interés y relevancia.<sup>42,43,44</sup>

El análisis del espectro de la figura anterior revela la presencia de una especie *cis*-[AuRf<sub>2</sub>LL'], que presenta dos señales en F<sub>orto</sub> con integrales relativas 1:1 (dos *pseudotriplettes* marcados en verde). Se pueden identificar por tanto las especies [AuRf<sub>3</sub>(solv)] (3) y *cis*-[AuRf<sub>2</sub>Cl(solv)] (4) en la mezcla de reacción. El complejo [AuRfCl<sub>2</sub>(solv)] (5) se postula como la tercera especie formada en dicha reacción por estequiometría como resultado de una transmetalación Rf/Cl (Esquema 9), donde la mayor anchura de sus señales puede deberse a procesos de disociación o intercambio del ligando lábil (*solv*).



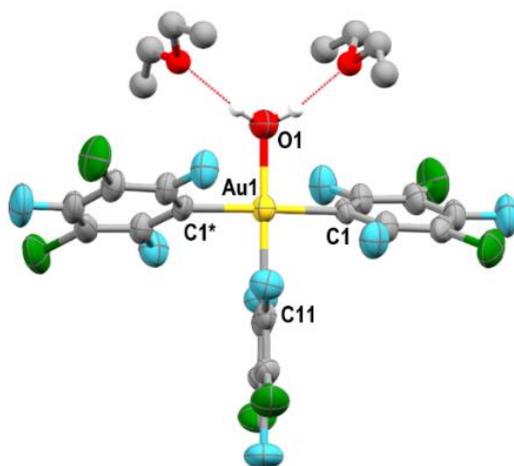
**Esquema 9.** Productos observados en la reacción de NBu<sub>4</sub>(*trans*-[AuRf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) con AgClO<sub>4</sub>.

En ningún caso se observa un singlete fino como cabría esperar del complejo [Au(μ-Cl)Rf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> que a priori, y tal y como se describía en la bibliografía, debería haberse formado, lo que indica que, en la mezcla de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O es más favorable la coordinación de una molécula de disolvente (éter o agua, ambos O-dadores) lo que da lugar a las especies 3-5, en lugar de la formación de la especie con puentes cloro.

Adicionalmente, exploramos la reactividad recogida con los haloderivados con bromo y yodo, análogamente a lo descrito en el Esquema 9. Haciendo reaccionar los complejos *trans*-[AuRf<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (X = Br, I) con un equivalente de la sal de plata, se observa la aparición de abundante descomposición a oro metálico, sugiriendo que la estabilidad de las especies formadas con estos haluros es sustancialmente menor que con cloruro. Curiosamente, para X = I, en vez de la formación del producto de

acoplamiento C–C (Rf–Rf), se detectó la presencia de otro producto orgánico en el bruto de reacción, en concreto Rf–I, fruto de un acoplamiento C–I.

Por evaporación lenta de la mezcla de los productos procedentes de la reacción anterior (Esquema 9), se pudo cristalizar el complejo  $[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  (**3**·OH<sub>2</sub>), con un rendimiento cercano al 20%. Su estructura de Rayos X se muestra en la Figura 4, confirmando la coordinación de agua, unida por enlaces de hidrógeno a dos moléculas de éter. Este es uno de los pocos aquo-complejos de Au<sup>III</sup> neutros publicados hasta la fecha,<sup>49</sup> y además se trata de un precursor ideal para la síntesis de otros complejos trisarilados por sustitución de ligando, como se demostrará en el siguiente apartado de este capítulo.<sup>50</sup>



**Figura 4.** Estructura cristalina de **3**·OH<sub>2</sub>.

Alternativamente, cuando la mezcla de reacción de la Figura 3 se evapora a sequedad y posteriormente se disuelve en CDCl<sub>3</sub> seco, se observan por RMN de <sup>19</sup>F las señales correspondientes a una única especie, cuya formación es irreversible. Dicha especie pudo ser identificada por difracción de Rayos X como el dímero  $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Rf}_2]_2$  (**6**) (Figura 5), lo que podría explicar por qué estos fenómenos de reorganización detectados en los pasos intermedios de síntesis habían pasado inadvertidos anteriormente.

<sup>49</sup> Komiya, S.; Huffman, J. C.; Kochi, J. K. Organogold(III) complexes. Structure of monomethyldibromogold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2138. DOI: 10.1021/ic50171a061

<sup>50</sup> El agua coordinada se puede sustituir fácilmente, análogamente a otros ligandos como tht. Ver: Coconubo-Guio, L.; López-de-Luzuriaga, J.M.; Moreno, S.; Olmos, M.E. Synthesis and Structural Characterization of Phosphanide Gold(III)/Gold(I) Complexes and Their Thallium(III) and Gold(III) Precursors. *Molecules* **2023**, *28*, 447. DOI: 10.3390/molecules28010447

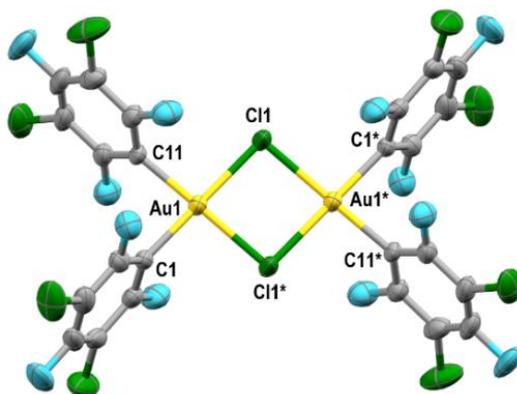


Figura 5. Estructura cristalina de  $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})\text{Rf}_2]_2$ .

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  del dímero **6** en  $\text{CDCl}_3$  muestra dos singletes (con integrales relativas 2:1) asignados, respectivamente, a los  $F_{\text{orto}}$  y  $F_{\text{para}}$ , equivalentes para los cuatro arilos fluorados. Dicho complejo resultó ser poco estable tanto en sólido como disuelto en un disolvente no coordinante, donde se aprecia la tendencia a la formación del producto de acoplamiento  $\text{Rf-Rf}$  y  $\text{Au}^0$  metálico (Figura 6A). Sin embargo, al disolverse en éter se forma de manera selectiva *cis*- $[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{solv})]$  (**4**) sin observarse en este caso reorganización de arilos (Figura 6B). Las disoluciones en éter de **6** se mantienen estables durante largos tiempos sin evolucionar al producto de acoplamiento.

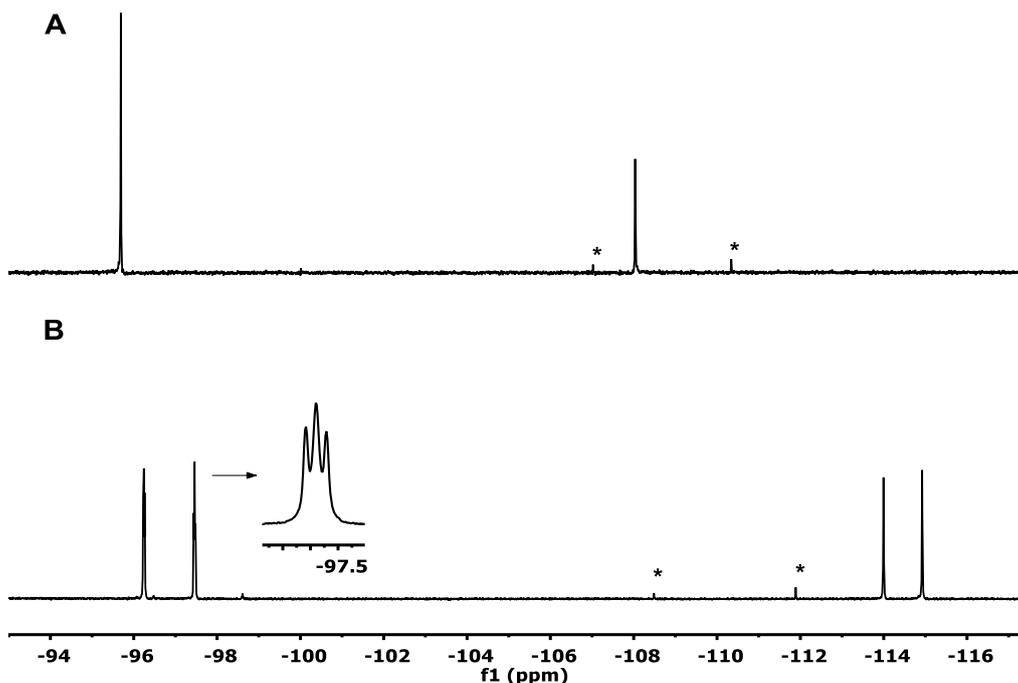
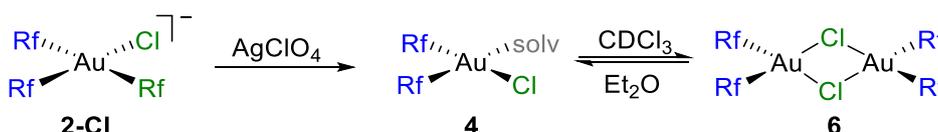


Figura 6. Espectros de RMN de  $^{19}\text{F}$  de **6** en  $\text{CDCl}_3$  (A) y **4** en  $\text{Et}_2\text{O}$  (B), ref. capilar de acetona- $d_6$ . Los asteriscos corresponden a las señales de  $\text{Rf-Rf}$  formado a partir de **6**.

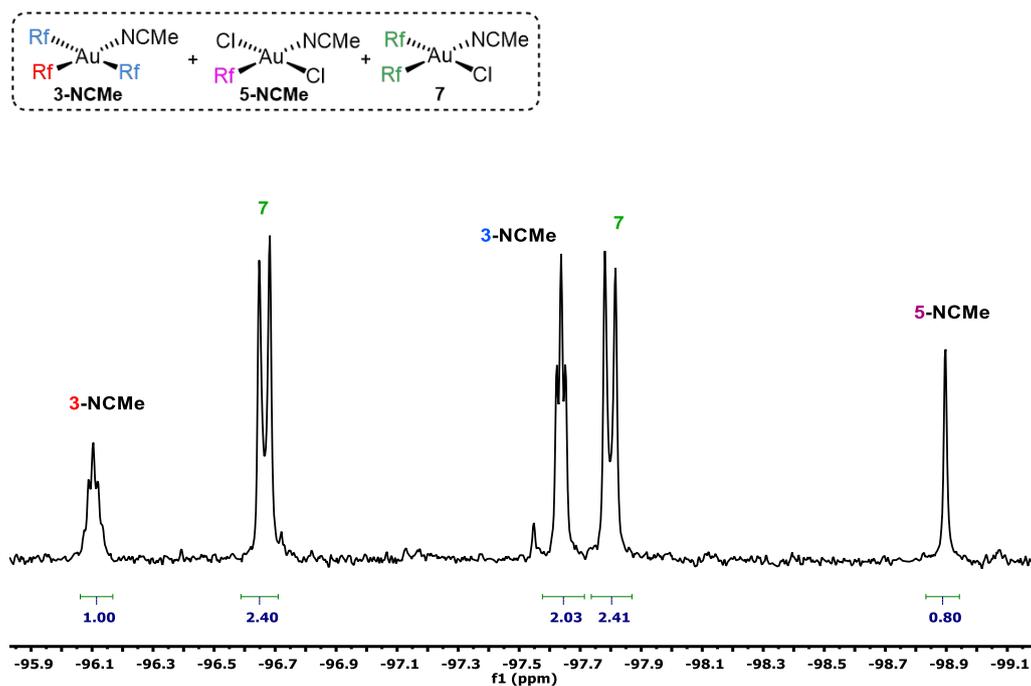
La estabilidad del complejo **4** en disolución invita a pensar que la estereoquímica del reactivo de partida es clave en la reorganización de arilos. Asimismo, la extracción de  $\text{Cl}^-$  con un equivalente de  $\text{AgClO}_4$ , usando en lugar del complejo  $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  (**1-Cl**), su isómero  $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  (**2-Cl**) como reactivo, conduce a la formación selectiva de  $\text{cis}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{solv})]$  (**4**). Si la disolución de **4** se evapora a sequedad y posteriormente se disuelve en un disolvente no coordinante, como es el cloroformo, se obtiene el dímero **6** (Esquema 10), lo que indica que la conversión entre **4** y **6** es reversible.



**Esquema 10.** Formación selectiva de las especies **4** y **6** usando el complejo **2-Cl** como reactivo, dependiendo del disolvente utilizado.

La reacción de extracción de haluro se ve condicionada por la capacidad coordinante del disolvente empleando, afectando al proceso de reorganización de arilos. Por ejemplo, si el éter se sustituye por acetonitrilo la precipitación de  $\text{AgCl}$  no se produce, debido a la solvatación de los cationes  $\text{Ag}^+$ .<sup>51</sup> Alternativamente, si la reacción se lleva a cabo en 10 mL de la mezcla  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1), añadiendo una pequeña cantidad de  $\text{MeCN}$  ( $\approx 5 \mu\text{L}$ ), se observa una proporción más baja de reorganización de arilos; aproximadamente un 40 % (Figura 7), frente al 65 % presente en la Figura 3. Se confirma que la coordinación del ligando  $\text{NCMe}$  es preferente frente a los O-dadores (agua o éter), detectándose los complejos  $[\text{AuRf}_3(\text{NCMe})]$  (**3-NCMe**),  $[\text{AuRfCl}_2(\text{NCMe})]$  (**5-NCMe**) y  $\text{cis}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{NCMe})]$  (**7**) en la mezcla de reacción. El complejo **7** puede obtenerse selectivamente disolviendo el dímero **6** en acetonitrilo, dando lugar a disoluciones perfectamente estables durante días frente a la descomposición por acoplamiento  $\text{Rf-Rf}$ .

<sup>51</sup> a) Aly, A. A. M.; Walfort, B.; Lang, H. Crystal structure of tetrakis(acetonitrile)silver(I) tetrafluoroborate,  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})_4][\text{BF}_4]$ . *Z. Kristallogr. NCS* **2004**, *219*, 521. DOI: 10.1524/ncrs.2004.219.14.521 b) Jones, P. G.; Bembenek, E. Redetermination of the tetrakis(acetonitrile)silver(I) perchlorate at 173 K. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1993**, *208*, 213. DOI: 10.1524/zkri.1993.208.12.213



**Figura 7.** Ampliación de la zona  $F_{orto}$  del espectro  $^{19}F$  NMR de la alícuota de reacción (en  $CH_2Cl_2/NCMe$ , ref. acetona- $d_6$ ).

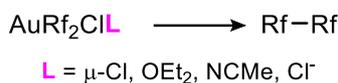
### **Eliminación reductora de complejos $cis$ - $AuRf_2Cl$**

La llamativa tendencia del dímero **6** a evolucionar al compuesto de acoplamiento Rf–Rf tanto en sólido como en disoluciones de disolventes no coordinantes contrasta con la estabilidad del resto de complejos  $cis$ - $AuRf_2$  sintetizados en este trabajo. La eliminación reductora de grupos fluoroarilos es un proceso que normalmente presenta elevadas barreras de activación en comparación con otros acoplamientos C–C más convencionales.

La Tabla 1 permite comparar mejor la estabilidad de los distintos complejos  $cis$ - $[AuRf_2CIL]$  ( $L = Cl^-$  **2-Cl**;  $OEt_2$  **4**;  $\mu$ -Cl **6**; NCMe **7**) frente al acoplamiento Rf–Rf en función del ligando que ocupa la cuarta posición y, más concretamente, su capacidad coordinante: i) el complejo **2-Cl** requiere calentamiento en tolueno por encima de 373 K para observar la eliminación reductora; ii) los complejos **4** y **7** en mezcla de disolventes tolueno:solv = 80:20 (solv =  $Et_2O$  o NCMe) son estables durante días a temperatura ambiente, pero la disolución tolueno/ $Et_2O$  (complejo **4**) se descompone mucho más rápido a 333 K; iii) en ausencia de cualquier disolvente coordinante, la disolución de **6** en  $CDCl_3$  produce un acoplamiento rápido de Rf–Rf a 293 K. Esta secuencia de velocidad respalda una secuencia muy factible de la capacidad coordinante del cuarto ligando:  $CDCl_3 \ll \mu$ -Cl  $\ll OEt_2 < NCMe \ll Cl^-$

terminal, es decir, la estabilidad de las diferentes especies comentadas frente al homoacoplamiento Rf–Rf sigue el orden inverso: **2-Cl** >> **7** > **4** >> **6**.

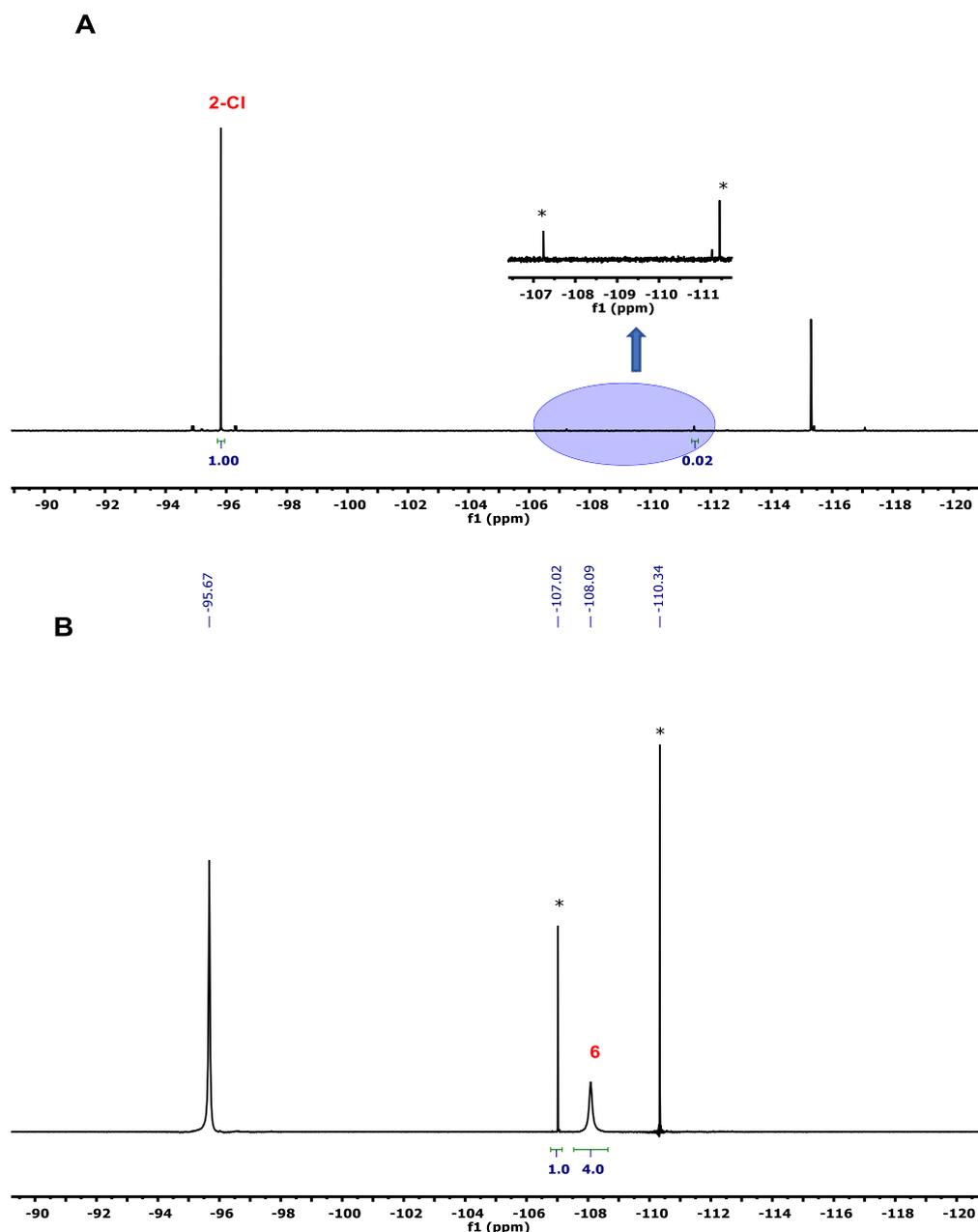
**Tabla 1.** Datos de eliminación reductora de diferentes complejos *cis*-AuRf<sub>2</sub>Cl. Las mezclas de disolventes solv/tolueno (solv = Et<sub>2</sub>O, NCMe) están en proporciones molares de 20:80. \*El porcentaje de homoacoplamiento se obtuvo integrando las señales correspondientes de los espectros de RMN <sup>19</sup>F, todos registrados a 298 K.



	Disolvente	Tiempo	Temperatura	% Rf–Rf*
NBu <sub>4</sub> ( <i>cis</i> -[AuRf <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]) ( <b>2-Cl</b> )	Tolueno	96 h	373 K	2 % (Fig. 8A)
<i>cis</i> -[AuRf <sub>2</sub> Cl(OEt <sub>2</sub> )] ( <b>4</b> )	Et <sub>2</sub> O	24 h	307 K	< 1%
<i>cis</i> -[AuRf <sub>2</sub> Cl(OEt <sub>2</sub> )] ( <b>4</b> )	Et <sub>2</sub> O/Tolueno	3 h	333 K	30 %
[Au(μ-Cl)Rf <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	CDCl <sub>3</sub>	5 h	293 K	25 % (Fig. 8B)
<i>cis</i> -[AuRf <sub>2</sub> Cl(NCMe)] ( <b>7</b> )	NCMe/Tolueno	3 h	333 K	< 1%
<i>cis</i> -[AuRf <sub>2</sub> Cl(NCMe)] ( <b>7</b> )	NCMe/Tolueno	1 h	353 K	5 %

Los datos recogidos en la Tabla 1 y las estabilidades relativas de las especies empleadas (ver Figura 8 para los de los casos de los complejos **2-Cl** y **6**) son consistentes tanto con la necesidad de acceder a un intermedio tricoordinado o alternativamente con que se requiera una notable labilización del enlace Au–L para alcanzar el estado de transición de eliminación reductora. Nuestros resultados pueden relacionarse directamente con el llamativo caso comentado en la introducción (Esquema 2), donde el complejo [Au(Ar)(CF<sub>3</sub>)I(PR<sub>3</sub>)] en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por reacción con AgSbF<sub>6</sub>, genera una “vacante” por precipitación de AgI, induciendo un acoplamiento Ar–CF<sub>3</sub> casi instantáneo a temperatura ambiente.<sup>36</sup> Sin embargo, en complejos tetracoordinados análogos [Au(Ar<sup>F</sup>)(Ar')Cl(PR<sub>3</sub>)]<sup>37</sup> la barrera energética para la eliminación reductora Ar–Ar' es muy alta (85°C, 2h), a pesar de tratarse de un acoplamiento *a priori* más sencillo. La ausencia de una sal de plata dificulta la accesibilidad un intermedio “tricoordinado” que facilita la eliminación reductora.<sup>52</sup>

<sup>52</sup> Probablemente las especies a las que llamamos tricoordinadas sean intermedios tipo [AuAr<sub>2</sub>X(w)] (w = cualquier ligando lábil, como el disolvente), formados tras la disociación del haluro.



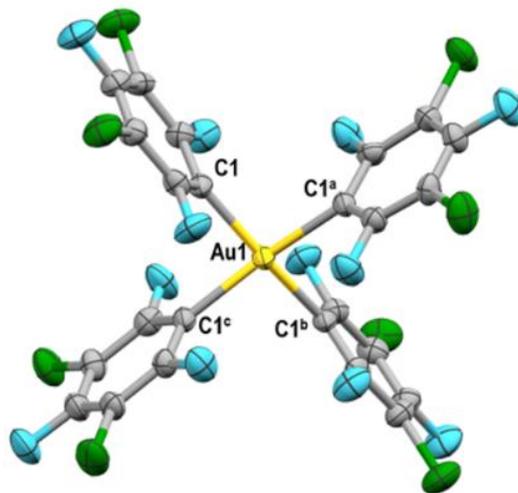
**Figura 8.** Espectros de RMN  $^{19}\text{F}$  registrados a 298 K de **2-Cl** en tolueno- $d_8$  después de 4 días a 373 K (A) y de **6** en  $\text{CDCl}_3$  después de 5 horas a 293 K (B). Los asteriscos corresponden a las señales de Rf-Rf formado.

### **Efecto de la estequiometría de la reacción en la reorganización de arilos**

Para completar el estudio, decidimos modificar la estequiometría de la sal de plata, en condiciones similares a las que dieron lugar a la reorganización de arilos recogida en la Figura 3.

En la reacción de  $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  (**1-Cl**) con 2 equivalentes de  $\text{AgClO}_4$ , se observó abundante descomposición a oro metálico y formación de Rf-Rf, probablemente procedente de especies catiónicas poco estables generadas a partir

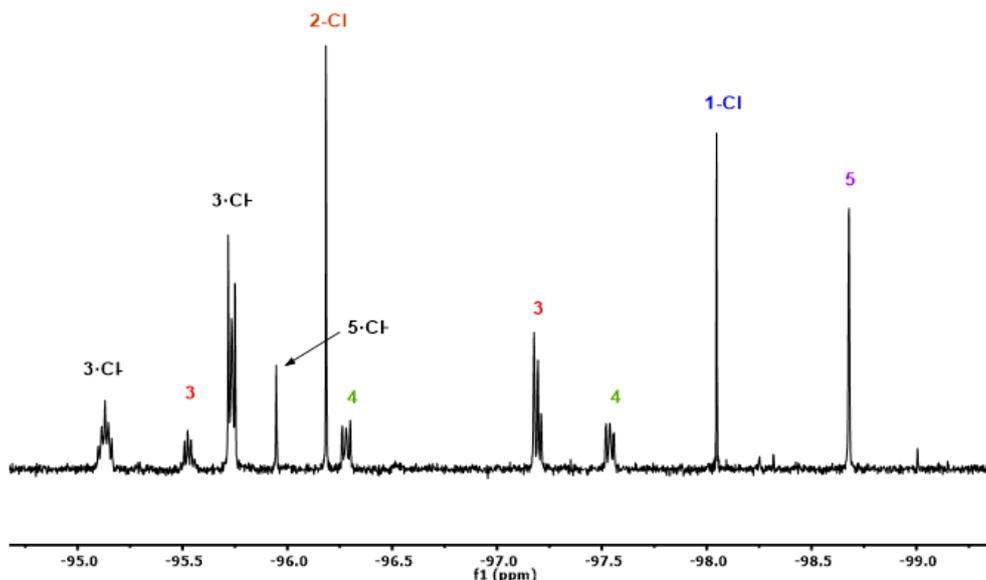
de la doble extracción de haluro. Sin embargo, de la disolución resultante se pudieron obtener cristales del compuesto  $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_4]$  (**8**) (Figura 9), generado necesariamente a través de un proceso de doble reorganización de arilos. Conviene destacar que la especie  $\text{cis-}[\text{AuAr}^{\text{F}_2}(\text{OEt}_2)_2]^+$  es estable,<sup>53</sup> y por tanto las especies inestables probablemente presenten estereoquímica *trans*.



**Figura 9.** Estructura cristalina de  $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_4]$  (**8**).  $\text{NBu}_4^+$  se omitió por claridad.

Por el contrario, la reacción de **1-Cl** con una cantidad subestequiométrica de  $\text{AgClO}_4$  (específicamente 0.5 eq) conduce a una mezcla de numerosas especies, todas ellas estables en disolución de  $\text{Et}_2\text{O}$  (no se observa Rf–Rf), en la que todas las señales pudieron ser identificadas (Figura 10). En la zona de  $F_{\text{orto}}$  se puede observar que, además de los complejos neutros  $[\text{AuRf}_3(\text{solv})]$  (**3**),  $\text{cis-}[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{solv})]$  (**4**) y  $[\text{AuRfCl}_2(\text{solv})]$  (**5**), también están presentes todas las especies aniónicas  $[\text{AuRf}_x\text{Cl}_{4-x}]^-$  ( $x = 1,2,3$ ) incluyendo los precursores *trans-}[\text{AuRf}\_2\text{Cl}\_2]^- (**1-Cl**) y *cis-}[\text{AuRf}\_2\text{Cl}\_2]^- (**2-Cl**). La especie  $[\text{AuRf}_3\text{Cl}]^-$  (**3-Cl**), que presenta el típico patrón de un complejo trisarilo, así como  $[\text{AuRfCl}_3]^-$  (**5-Cl**), son el resultado de intercambios de ligando  $\text{Cl}^-/\text{solv}$ .**

<sup>53</sup> a) Uson, R.; Laguna, A.; Arrese, M. L. A New Approach to the Synthesis of Cationic, Neutral or Anionic Diarylgold(III) Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, *14*, 557. DOI: 10.1080/00945718408058267 b) Montanel-Pérez, S.; Izaga, A.; Laguna A.; Villacampa, M. D.; Gimeno, C. Synthesis of Gold(III) Complexes with Bidentate Amino-Thiolate Ligands as Precursors of Novel Bifunctional Acyclic Diaminocarbenes. *ACS Omega* **2018**, *3*, 13097. DOI: 10.1021/acsomega.8b01547



**Figura 10.** Espectro de  $^{19}\text{F}$  registrado en éter ref. capilar acetona- $d_6$  de la reacción  $\text{NBu}_4(\text{trans}[\text{AuCl}_2\text{Rf}_2])$  con 0.5 eq. de  $\text{AgClO}_4$ .

Este último resultado nos permite proponer la especie  $\text{trans}[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{solv})]$ , no observada y por tanto inestable, como iniciadora de la reorganización de arilos. Bajo este supuesto, no parece ser necesaria una hipotética especie “desnuda”  $\text{trans}[\text{AuRf}_2(\text{solv})_2]^+$  (extremadamente improbable con plata subestequiométrica). Conviene recordar que el derivado  $\text{cis}[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{solv})]$  (**4**) es perfectamente estable en disolución y que el proceso de reorganización no es reversible (Figuras 3 y 6).

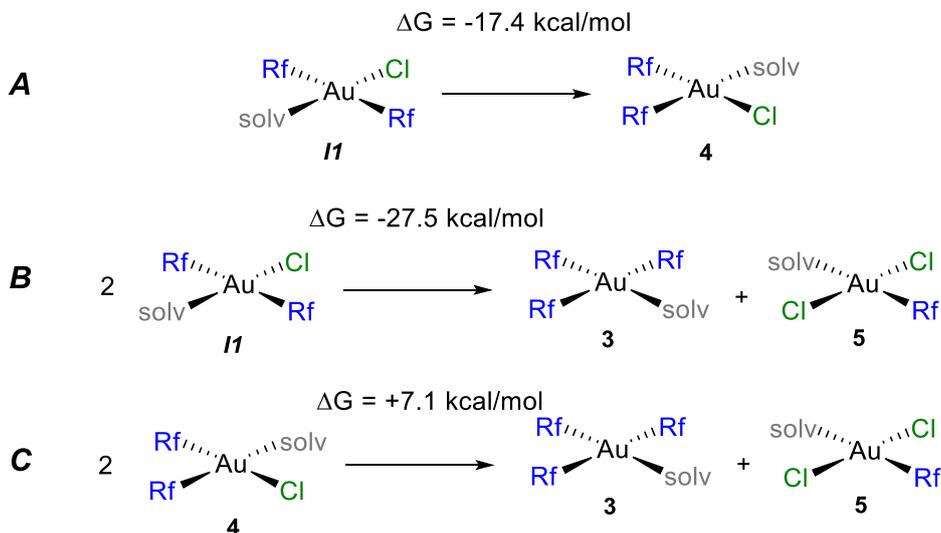
### **Propuesta mecanística apoyada por cálculos computacionales**

Sobre la base de las observaciones anteriores podemos asegurar que la isomerización  $\text{trans}/\text{cis}$  desde **1-Cl** a **2-Cl** es selectiva (Esquema 8). Esto significa que dicha reacción es termodinámicamente muy favorable, como se podría esperar atendiendo a la mayor influencia  $\text{trans}$  del grupo Rf respecto al Cl y su preferencia a colocarse en  $\text{cis}$ . Esta tendencia, por la que dos ligandos  $\sigma$ -dadores rechazan su disposición  $\text{trans}$  en complejos planocuartados, se ha denominado tradicionalmente *transfobia*.<sup>54</sup>

<sup>54</sup> Vicente, J.; Arcas, A.; Bautista, D.; Jones, P. G. The Difficulty of Coordinating Mutually  $\text{trans}$  Phosphine and Aryl Ligands in Palladium Complexes and Its Relation to Important Coupling Processes. Syntheses and Crystal Structures of a Family of Palladium Phosphino, Triflato, Perchlorato, and Aquo-2-(arylazo)aryl Complexes. *Organometallics* **1997**, *16*, 2127. DOI: 10.1021/om961094h

Dicho efecto es muy acusado comparando las estabilidades relativas de las hipotéticas especies presumiblemente formadas tras la extracción de arilos partiendo de **1-Cl** o **2-Cl** respectivamente. Así, la especie (**11**) es 17.4 kcal/mol menos estable que su correspondiente isómero *cis* (**4**), confirmando que su isomerización debe ser un proceso termodinámicamente muy favorable, y, por tanto, puede considerarse irreversible. Esto explicaría, por un lado, que en ninguno de los experimentos llevados a cabo hayamos podido observar **11** y además la elevada estabilidad de **4** en disolución (Esquema 11A).

Asimismo, el proceso de reorganización, partiendo de dos equivalentes de **11** para dar los complejos observados [AuRf<sub>3</sub>(OEt<sub>2</sub>)] (**3**) y *trans*-[AuRfCl<sub>2</sub>(OEt<sub>2</sub>)] (**5**) (10.5 kcal/mol más estable que su isómero *cis*) es termodinámicamente favorable por 27.5 kcal/mol, tratándose también de un proceso irreversible en competencia cinética con la isomerización (Esquema 11B). Por el contrario, los datos computacionales indican que cuando **4** es la única especie bisarilada en disolución, su hipotética reorganización (que también daría lugar a **3** y **5**) es notablemente desfavorable, apoyando la estabilidad de **4** (Esquema 11C).

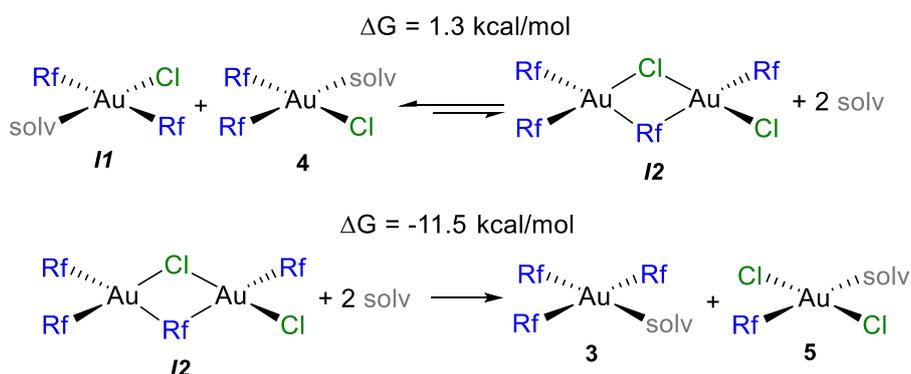


**Esquema 11.** Reorganización/isomerización de arilos desde la especie *trans*-[AuRf<sub>2</sub>Cl(solv)] (**11**).

Estos fenómenos de reorganización de arilos son en realidad el resultado de transmetalaciones Rf/Cl. Los dímeros con los grupos a transmetalar actuando como puentes son intermedios potenciales en dichos procesos. Teniendo esto en cuenta, un intermedio probable denotado como **12** en el Esquema 12 pudo ser optimizado, demostrando ser termodinámicamente accesible ( $\Delta G = 1.3 \text{ kcal/mol}$ ). Dicho

intermedio podría formarse directamente tras la disociación de las moléculas de disolvente por reacción directa de **I1** y **4**. La posterior escisión de **I2** con 2 moléculas de OEt<sub>2</sub>, que generaría **3** y **5**, es termodinámicamente favorable por 11.5 kcal/mol.

Intuitivamente parecía apropiado proponer la reactividad *trans/cis* como preferida porque generaría directamente el intermedio **I2**. Esta propuesta se avala a continuación teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio que se detalla en la segunda parte de este capítulo.

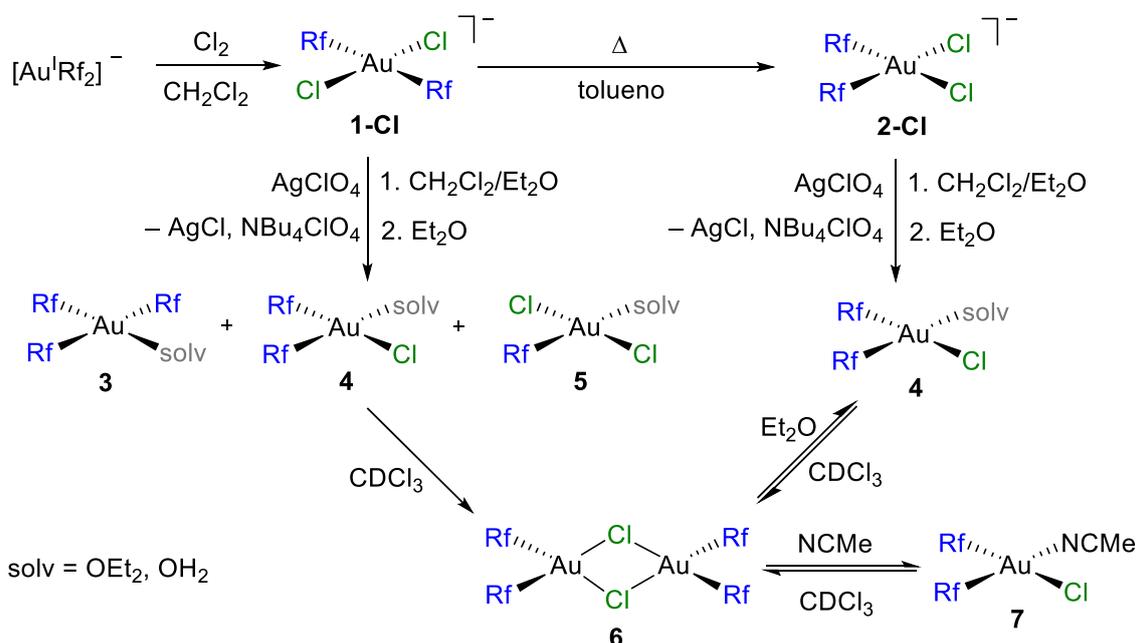


**Esquema 12.** Hipotético mecanismo de reorganización e intercambio de ligandos Rf/Cl desde las especies *trans*-[AuRf<sub>2</sub>Cl(solv)] + *cis*-[AuRf<sub>2</sub>Cl(solv)] en presencia de un disolvente coordinante (OEt<sub>2</sub>) promovido por Ag<sup>+</sup>.

La inestabilidad de los intermedios propuestos (**I1** e **I2**) y la rapidez de los procesos de disociación/asociación de disolvente, requeridos tanto para la isomerización como para la reorganización, impiden la observación de especies intermedias y la obtención de información experimental adicional. La cinética de ambos procesos parece estar controlada por la solubilidad de la sal de plata.

## Conclusiones – Parte 1

En este estudio se ha conseguido identificar y caracterizar una amplia variedad de complejos organometálicos de Au<sup>III</sup> con el grupo fluorado Rf. La detección de un fenómeno de reorganización de arilos condujo a un estudio pormenorizado donde factores como la estereoquímica del reactivo, estequiometría de la sal de plata o el disolvente empleado condicionan drásticamente los productos obtenidos. El Esquema 13 resume las especies observadas en diferentes condiciones.



**Esquema 13.** Síntesis de complejos aniónicos de Au<sup>III</sup> y su evolución con AgClO<sub>4</sub> (1:1). El catión NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> se omite por claridad.

El efecto crucial de algunos detalles habitualmente despreciados, especialmente en transformaciones orgánicas catalizadas por metales de transición, como la elección del disolvente, en la competencia de reacciones laterales probablemente indeseadas, puede servir como advertencia sobre las posibles complejidades en hipotéticos procesos catalíticos usando complejos de Au<sup>III</sup>. La utilización de grupos fluorados visibiliza este tipo de complicaciones, prácticamente imposibles de detectar sin acceso a RMN de <sup>19</sup>F.

La diferente estabilidad de los complejos *cis*-AuRf<sub>2</sub>Cl observada experimentalmente puede relacionarse con la accesibilidad de intermedios tricoordinados en cada caso o alternatively con que se requiera una notable labilización del enlace Au-L,

obviamente más difícil con ligandos más fuertes, para alcanzar el estado de transición de eliminación reductora C–C.

Los cálculos DFT han permitido racionalizar la termodinámica de los procesos competitivos de isomerización y reorganización, identificar la especie probablemente activa (no observable) y llevar a cabo una propuesta mecanística que explica los resultados obtenidos de forma satisfactoria.

Por último, para aplicaciones sintéticas el precursor más adecuado de las especies *cis*-Au(Ar)<sub>2</sub> ha demostrado ser el complejo NBu<sub>4</sub>(*cis*-[AuAr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]) (Ar = Pf, Rf). Dichos complejos son estables, tanto en sólido como en disolución, fácilmente almacenables y no inducen procesos de transmetalación competitivos.

## Discusión de resultados – Parte 2

Como continuación del estudio anterior, se sintetizaron los complejos aniónicos planocuadrados  $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuRf}_2\text{X}_2])$  (**1-X**) con los haluros Br y I. Como ya se comentó en la primera parte de este capítulo, en ambos casos la extracción de haluro para la síntesis del dímero  $[\text{Au}(\mu\text{-X})\text{Rf}_2]_2$  condujo a mezclas complicadas con especies poco estables, observándose una rápida descomposición a oro metálico. Este tipo de complicaciones desafortunadamente impidió un análisis detallado del comportamiento (similar al llevado a cabo con el complejo de Cl) con Br como con I.

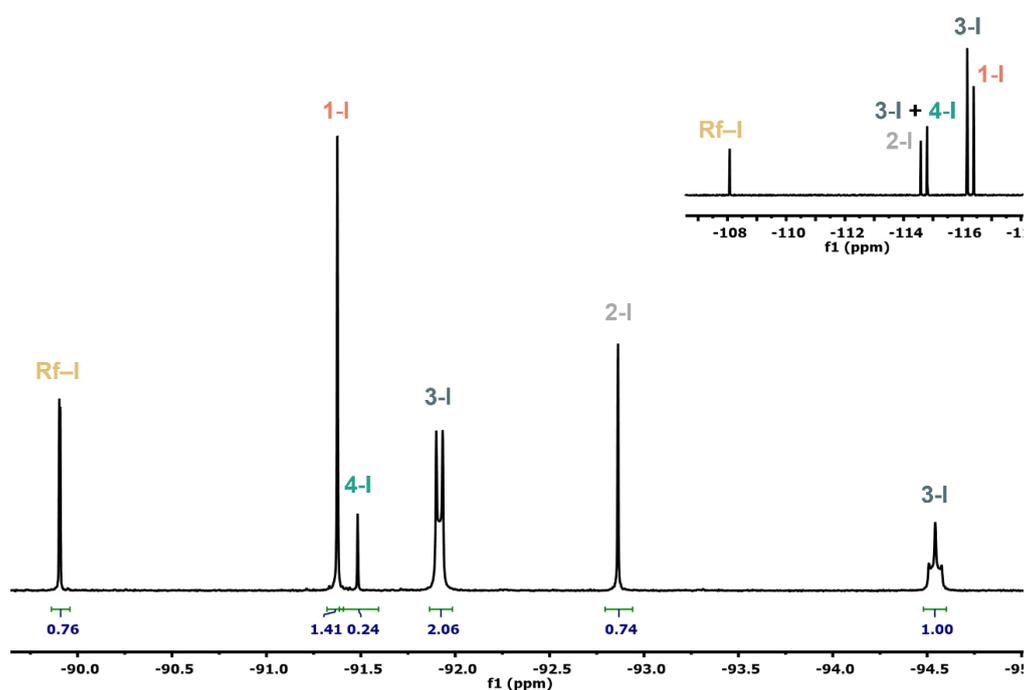
Análogamente a lo comentado en la Parte 1 para el complejo  $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  (**1-Cl**), el complejo  $(\text{NBu}_4)(\text{trans}-[\text{AuRf}_2\text{I}_2])$  (**1-I**) se obtuvo en excelente rendimiento por oxidación de  $(\text{NBu}_4)[\text{AuRf}_2]$ ,<sup>46</sup> utilizando  $\text{I}_2$  molecular. Asimismo, usando una disolución diluida de  $\text{Br}_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , el derivado **1-Br** fue obtenido selectivamente.

Como se ha comentado anteriormente, la isomerización *trans/cis* de **1-Cl** es selectiva, formando  $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  (**2-Cl**) al calentar (Esquema 8, parte 1). El comportamiento del derivado de bromo **1-Br** es muy similar, conduciendo cuantitativamente a la formación del correspondiente complejo *cis*, **2-Br**.

Sin embargo, la evolución de  $\text{NBu}_4(\text{trans}-[\text{AuRf}_2\text{I}_2])$  (**1-I**) en disoluciones de distintos disolventes poco coordinantes ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , tolueno...) no conduce a la formación selectiva de  $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{AuRf}_2\text{I}_2])$  (**2-I**), como cabría esperar por analogía con los complejos de Cl (y Br) y por los precedentes bibliográficos.<sup>41</sup> De hecho, la isomerización del compuesto *trans*- $[\text{AuRf}_2\text{I}_2]^-$  para formar el derivado *cis*- $[\text{AuRf}_2\text{I}_2]^-$  por calentamiento en diclorometano es mucho más compleja e interesante que la simple isomerización descrita en literatura. Confirmamos por RMN de  $^{19}\text{F}$  que el complejo  $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}_2])$  presentaba un comportamiento similar, descartando así ser una anomalía del grupo Rf. Probablemente, la evolución en la que se centra nuestro estudio había pasado inadvertida por inesperada y porque en los trabajos previos publicados sobre este tipo de sistemas no se describe en ningún caso que el curso de reacción se haya monitorizado por RMN. Elegimos para hacer el estudio exhaustivo de la evolución de *trans*- $[\text{AuR}_2\text{I}_2]^-$  el complejo con Rf para evitar aumentar la complejidad del análisis por RMN de  $^{19}\text{F}$  cuando está presente el

arilo Pf, donde los núcleos de F forman parte de un sistema de inequivalencia magnética.

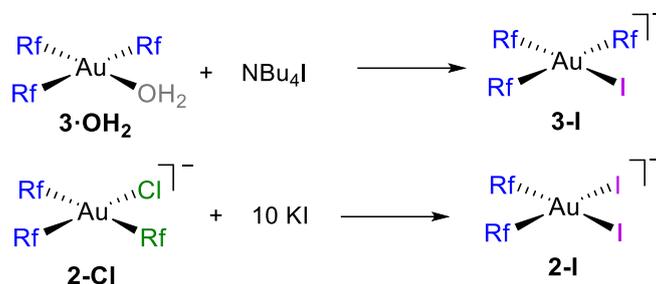
Tras hacer distintas pruebas, decidimos emplear tetracloroetano como disolvente en lugar de diclorometano, por distintos motivos: solubilidad adecuada de  $\text{NBu}_4(\text{trans-}[\text{AuRf}_2\text{I}_2])$  (**1-I**), disponibilidad del correspondiente disolvente deuterado, lo que facilita enormemente la monitorización, separación adecuada de las señales correspondientes a las especies formadas y un elevado punto de ebullición (146.7 °C). La Figura 11 recoge un espectro de  $^{19}\text{F}$  adquirido tras calentar una disolución de **1-I** en  $\text{TCE-}d_2$  a 323 K durante 24 h.



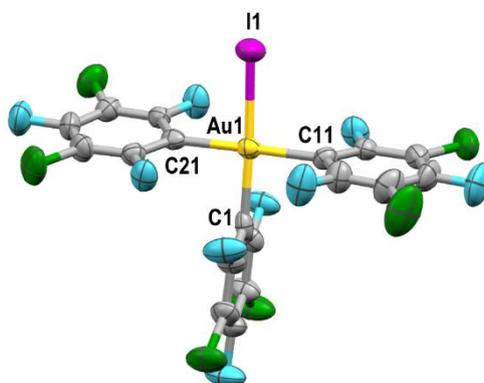
**Figura 11.** Espectro de  $^{19}\text{F}$  registrado en  $\text{TCE-}d_2$  tras calentar **1-I** a 323 K durante 24 h: Región  $F_{\text{orto}}$  con integrales. Región de  $F_{\text{para}}$  en esquina superior derecha.

Las dos señales con integrales relativas en proporción 2:1 muestran una multiplicidad consistente con el complejo  $\text{NBu}_4[\text{AuRf}_3\text{I}]$  (**3-I**), especie trisarilada formada probablemente por reorganización (o transmetalación)  $\text{Rf/I}$ . La multiplicidad de estas señales  $F_{\text{orto}}$  revela una rotación restringida de los tres grupos  $\text{Rf}$ , probablemente condicionada por la congestión estérica del yodo, ya que como se ha descrito anteriormente para el complejo  $[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)]$ , las señales de los complejos planocuadrados trisarilados con el grupo  $\text{Rf}$  son habitualmente triplete y quintete con integrales relativas 2:1 cuando hay libre giro. El complejo **3-I** pudo

sintetizarse selectivamente por reacción de  $[\text{AuRf}_3(\text{OH}_2)]$  con  $(\text{NBu}_4)\text{I}$  (Esquema 14) y caracterizarse completamente tanto en estado sólido (Figura 12) como en disolución (Figura 13D).



**Esquema 14.** Síntesis de **3-I** y **2-I** para caracterización e identificación respectivamente.



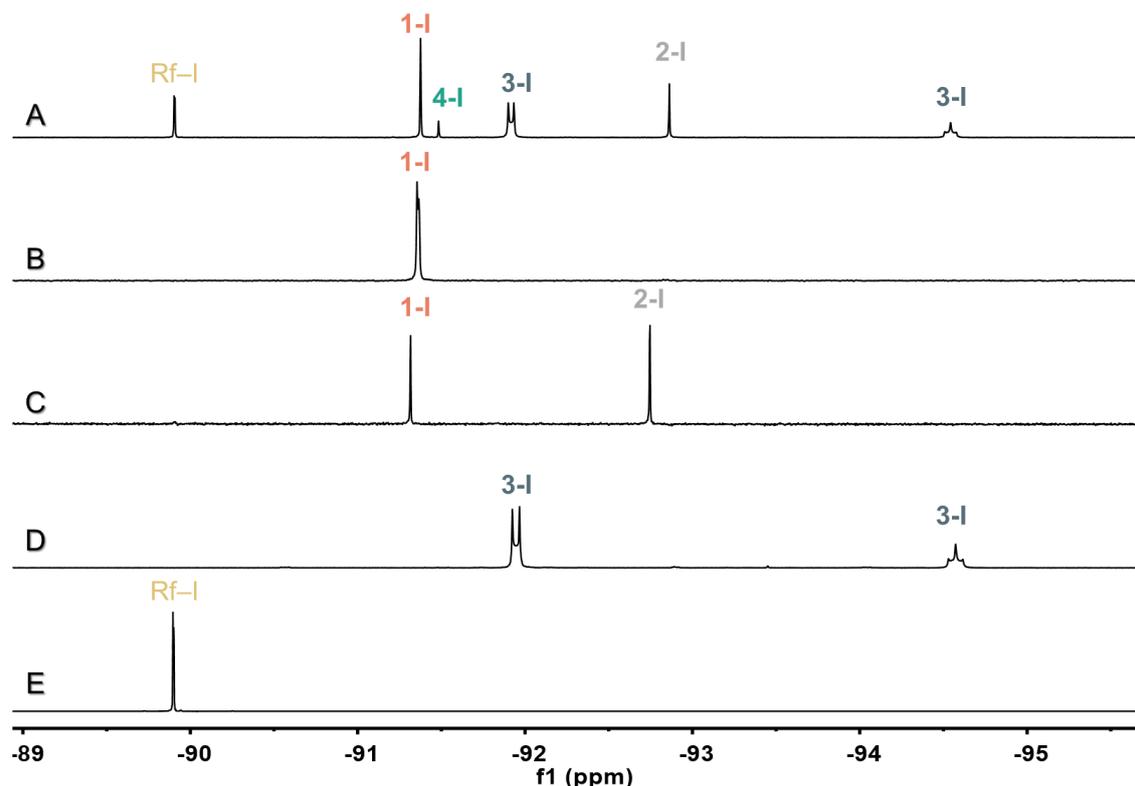
**Figura 12.** Estructura cristalina de **3-I**.

La señal en la zona  $F_{\text{orto}}$  a  $-89.9$  ppm (doblete, 2F) y la señal en la zona  $F_{\text{para}}$  a  $-108.1$  ppm (tripleto, 1F) del espectro de la Figura 11 se asignan Rf-I (Figura 13E). El desplazamiento químico del  $F_{\text{para}}$  apoya que el grupo Rf no está enlazado al Au y por tanto permite confirmar que se trata de la especie orgánica obtenida como resultado de la eliminación reductora C-I, sin embargo, no se observaron trazas de Rf-Rf. Conviene recordar que la eliminación reductora C-C es muy lenta a 393 K para el complejo  $\text{NBu}_4(\text{cis}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2])$  (**2-Cl**) en tetracloroetano, por lo que resulta sorprendente que este acoplamiento C-I sea rápido a 323 K.

Por razones estequiométricas, las especies tris-arilo y mono-arilo deben ser equimolares y,<sup>55</sup> en consecuencia, se asigna las señales a  $-91.5$  ppm y  $-114.8$  ppm a  $\text{NBu}_4[\text{AuRfI}_3]$  (**4-I**). Por último, la señal a  $-92.9$  ppm  $-114.6$  corresponde a  $\text{NBu}_4(\text{cis}-$

<sup>55</sup>  $[3-I]_t = [4-I]_t + [\text{RfI}]_t$ . Restricción usada en el ajuste de COPASI.

[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]) (**2-I**). La identidad de este último se confirmó por reacción de **2-Cl** con exceso de KI (Esquema 14 y Figura 13C).



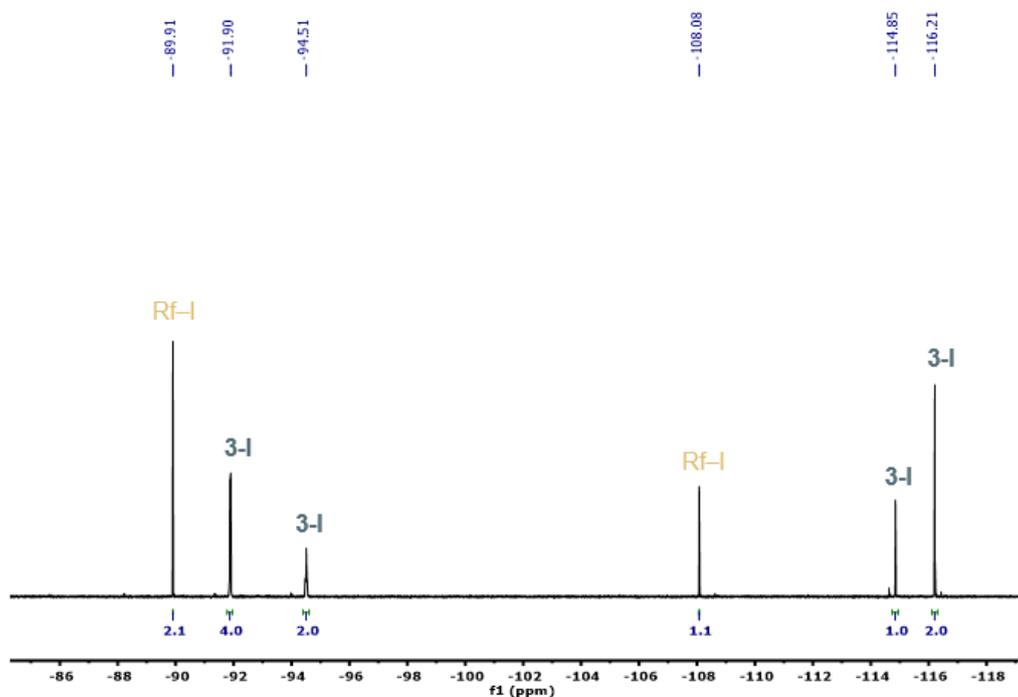
**Figura 13.** Espectro de RMN de <sup>19</sup>F de la región F<sub>orto</sub> en TCE-*d*<sub>2</sub> de la mezcla (Figura 11), apilado con los de las diferentes especies sintetizadas independientemente (B-E), apoyando la asignación propuesta.

Tras un calentamiento prolongado de NBu<sub>4</sub>(*trans*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]) (**1-I**) durante 1 día a 383 K en TCE, los productos finales de la reacción identificados por RMN de <sup>19</sup>F fueron NBu<sub>4</sub>[AuRf<sub>3</sub>I] (**3-I**) + Rf-I, en proporción 1:1 (Figura 14). Dado que las señales de los complejos bis-arilados NBu<sub>4</sub>(*trans*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]) (**1-I**) y NBu<sub>4</sub>(*cis*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]) (**2-I**) desaparecen, se puede afirmar que la reorganización de arilos es completa.

Considerando únicamente el espectro de la Figura 14, podríamos decir que la mitad del oro “*se ha perdido*”. De la disolución del espectro de la figura se pudo cristalizar el compuesto NBu<sub>4</sub>[Au<sup>I</sup>I<sub>2</sub>] (**5-I**), permitiendo ajustar la evolución de **1-I**, tal y como se recoge en el Esquema 15.



**Esquema 15.** Resultado final de la reacción de **1-I** en TCE-*d*<sub>2</sub>. Los productos se forman después de calentar 1 día a 383 K.



**Figura 14.** Espectro de RMN <sup>19</sup>F de **1-I** en TCE-*d*<sub>2</sub> tras calentar a 383 K durante 1 día.

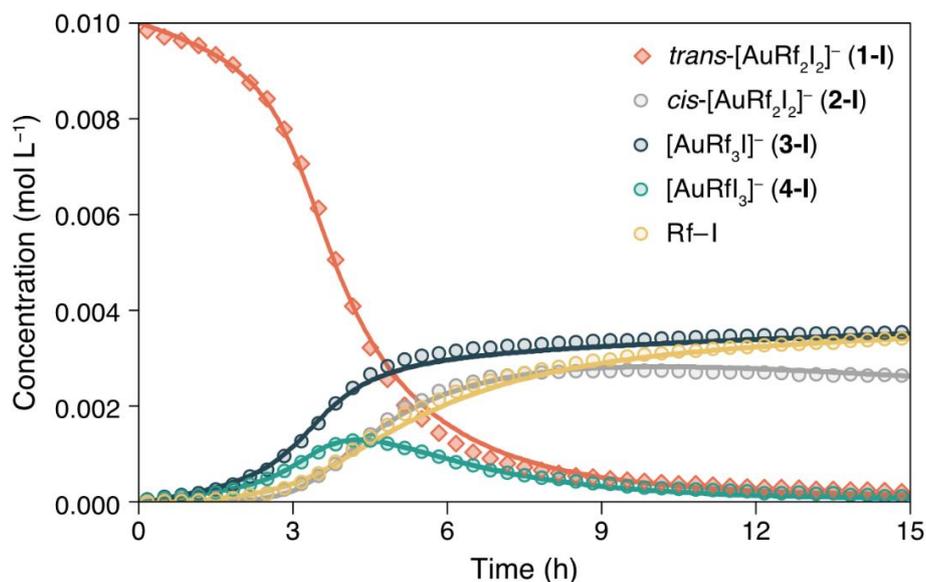
Se realizó un seguimiento cinético mediante RMN de <sup>19</sup>F de la evolución de **1-I** en TCE-*d*<sub>2</sub> a 338 K. En la Figura 15 se muestra el diagrama de concentración vs tiempo obtenido para las diferentes especies (los puntos son los datos experimentales). La cinética de los procesos competitivos que tienen lugar no es trivial. Claramente, se observa un periodo de inducción en la desaparición de **1-I**, lo que significa que un intermedio o un producto está catalizando la transformación. Sin embargo, la adición de los complejos **3-I**, **5-I** o Rf-I no afectó a la velocidad de la reacción. Adicionalmente, la curva del complejo NBu<sub>4</sub>[AuRfI<sub>3</sub>] (**4-I**) confirma que es termodinámicamente inestable y se comporta como el intermedio que da lugar a Rf-I + NBu<sub>4</sub>[AuI<sub>2</sub>] (**5-I**) por eliminación reductora C-I (Esquema 15, Figura 15).

Se ha propuesto que la isomerización en sistemas de Au<sup>III</sup> sigue un mecanismo de disociación + topomerización.<sup>56</sup> Las reacciones de transmetalación (la

<sup>56</sup> (a) S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7255–7265. (b) A. Tamaki, S. A. Magennis and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6140–6148

reorganización es una de ellas) requieren típicamente la disociación del ligando en complejos planocuadrados.<sup>57</sup> En nuestro caso, la adición de cantidades subestequiométricas de  $(\text{NBu}_4)\text{I}$  a la disolución de **1-I**, concretamente 20% mol en las mismas condiciones, inhibe la reactividad, apoyando también un mecanismo disociativo.

La información anterior nos permitió ajustar la evolución de la reacción utilizando el software COPASI (líneas continuas de la Figura 15) usando un modelo cinético con sólo seis reacciones elementales (Esquema 16).

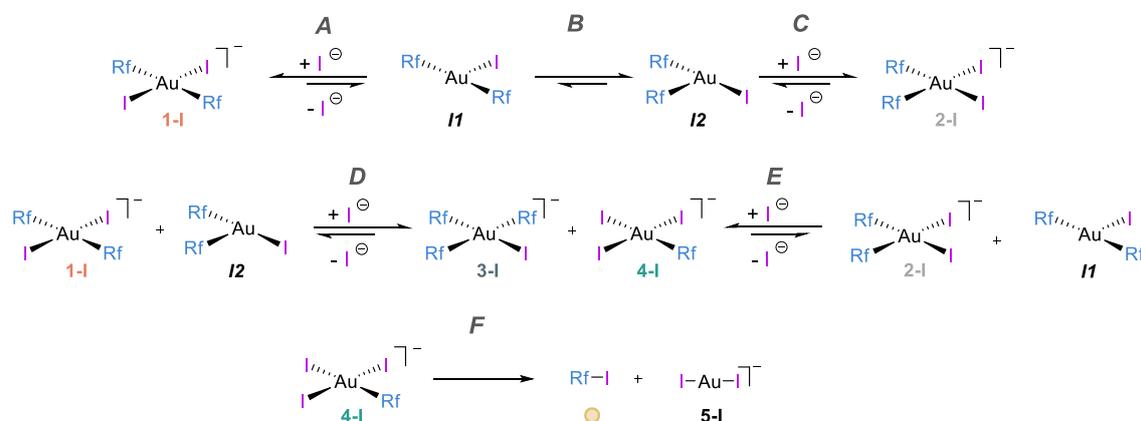


**Figura 15.** Gráfico concentración vs tiempo de los datos experimentales obtenidos mediante RMN de <sup>19</sup>F (puntos) y los valores ajustados por COPASI (líneas continuas) de las especies fluoradas al calentar el complejo **1-I** en TCE-*d*<sub>2</sub> a 338 K.

Las reacciones **A/B** del Esquema 16 explican el periodo de inducción observado en la desaparición de **1-I** (línea naranja, Figura 15). Se propone que la disociación del yoduro del producto de partida forma una especie *tricoordinada* inobservable (**I3**) la cual desencadena el proceso. Al igual que comentamos en el sistema con cloruro en la primera parte del capítulo, lo que catalogamos como intermedios tricoordinados para simplificar la discusión, no sean en realidad especies formalmente desnudas y alternativamente presenten ligandos muy lábiles (disolvente ...) ocupando la cuarta posición de coordinación. El papel clave de la

<sup>57</sup> a) Gazvoda, M.; Virant, M.; Pinter, B.; Kosmrlj, J. Mechanism of copper-free Sonogashira reaction operates through palladium-palladium transmetalation. *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 4814. DOI: 10.1038/s41467-018-07081-5 b) Pérez-Temprano, M. H.; Casares, J. A.; de Lera, A. R.; Álvarez, R.; Espinet, P. Strong Metallophilic Interactions in the Palladium Arylation by Gold Aryls. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 4917. DOI: 10.1002/anie.201108043

disociación del yoduro en el modelo, involucrando intermedios no observables, está respaldado por el efecto inhibitor observado tras la adición de (NBu<sub>4</sub>)I subestequiométrico.<sup>58</sup>



**Esquema 16.** Modelo cinético utilizado para el ajuste mostrado en la Figura 15. Las reacciones elementales están etiquetadas con las letras (A-F).

Mientras que el primer equilibrio **A**, formando **11**, ha de ser muy desfavorable termodinámicamente, la isomerización *trans/cis* de dicho intermedio formando **12** debe ser favorable (reacción **B**), atendiendo a la mayor influencia *trans* del grupo Rf comparada con la del yoduro. Durante la etapa **C**, el intermedio **12** captura nuevamente el yoduro formando el complejo NBu<sub>4</sub>(*cis*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]) (**2-I**). Este último paso compite cinéticamente con la reacción **D**, en la cual **12** reacciona con el complejo inicial **1-I** formando las especies de reorganización **3-I** y **4-I** por transmetalación Rf/I (líneas verde oscuro y claro en la Figura 15). Probablemente dichas etapas de transmetalación ocurran a través de intermedios dímeros con puentes Rf o I, análogamente al intermedio etiquetado como **12** en la primera parte de este capítulo (Esquema 16).

A tiempos largos de reacción, el complejo **2-I** desaparece lentamente (línea gris en la Figura 15) por reacción con la pequeña cantidad de **11** presente en la disolución formando nuevamente la mezcla **3-I** + **4-I** (reacción **E**). Conviene destacar que las dos únicas etapas de transmetalación incluidas en el modelo (**D** y **E**) contemplan la reactividad preferente mixta *trans/cis* como se propuso intuitivamente en el

<sup>58</sup> Bartolomé, C.; Ramiro, Z.; Peñas-Defrutos, M. N.; Espinet, P. Some Singular Features of Gold Catalysis: Protection of Gold(I) Catalysts by Substoichiometric Agents and Associated Phenomena. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6537. DOI: 10.1021/acscatal.6b01825

artículo anterior. La inclusión de las posibilidades *trans/trans* y *cis/cis* no conllevan una mejora sustancial del ajuste.

La última reacción del Esquema 16 (paso **F**) es el acoplamiento irreversible C–I a partir de **4-I**, produciendo Rf–I (línea amarilla en la Figura 15) + **5-I**. La eliminación reductora desplaza la reacción, ya que es la única etapa irreversible. Como se comentó previamente, a tiempos más largos o temperaturas más altas, los productos finales demuestran ser **3-I**, Rf–I y **5-I** en proporciones estequiométricas (Esquema 15, Figura 14), evolución reproducida satisfactoriamente por nuestro modelo cinético.

Aunque existen otras fuentes potenciales de acoplamiento Rf–I en la mezcla (**1-I**, **2-I**, **3-I**), el buen ajuste de COPASI apoya que la única eliminación reductora Rf–I energéticamente accesible en las condiciones experimentales (338 K) ocurre sobre  $[\text{AuRfI}_3]^-$  (**4-I**). Por otra parte, los complejos **2-I** y **3-I** tienen grupos Rf en disposición *cis* por lo que podrían dar eliminación reductora C–C, sin embargo, el producto Rf–Rf no se observó en ningún caso. Para apoyar lo anterior, se realizaron cálculos computacionales DFT. Los resultados termodinámicos ( $\Delta G$ ) y cinéticos ( $\Delta G^\ddagger$ ) de los posibles procesos de eliminación reductora (ER) C–I y C–C de los complejos *trans*- $[\text{AuRf}_2\text{I}_2]^-$  (**1-I**), *cis*- $[\text{AuRf}_2\text{I}_2]^-$  (**2-I**),  $[\text{AuRf}_3\text{I}]^-$  (**3-I**) y  $[\text{AuRfI}_3]^-$  (**4-I**) presentes en la mezcla (Figura 11), así como los datos seleccionados de los análogos *cis*- $[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2]^-$  (**2-Cl**) y  $[\text{AuRfCl}_3]^-$  (**4-Cl**) por comparación, se recogen en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Datos termodinámicos ( $\Delta G$ ) de los posibles acoplamientos C–X (X = I, Cl) y C–C de los complejos  $[\text{AuRf}_n\text{X}_{4-n}]^-$  con sus energías de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ). Valores en kcal/mol.

Entrada	Compuesto	ER	Productos	$\Delta G$	$\Delta G^\ddagger$
1	<b>1-I</b>	C–I	Rf–I + $[\text{AuRfI}]^-$	–3.0	+37.3
2	<b>2-I</b>	C–I	Rf–I + $[\text{AuRfI}]^-$	–1.6	+35.4
3	<b>3-I</b>	C–I	Rf–I + $[\text{AuRf}_2]^-$	+6.4	+48.3
4	<b>4-I</b>	C–I	Rf–I + $[\text{AuI}_2]^-$	–9.6	<b>+22.8</b>
5	<b>2-I</b>	C–C	Rf–Rf + $[\text{AuI}_2]^-$	–35.0	+26.6
6	<b>3-I</b>	C–C	Rf–Rf + $[\text{AuRfI}]^-$	–29.9	+35.0
7	<b>4-Cl</b>	C–Cl	Rf–Cl + $[\text{AuCl}_2]^-$	–12.0	+31.5
8	<b>2-Cl</b>	C–C	Rf–Rf + $[\text{AuCl}_2]^-$	–31.1	+29.0

Las entradas 1-4 contienen los datos calculados para los posibles procesos de eliminación reductora C–I a partir de la mezcla de especies de la Figura 11. El acoplamiento C–I desde el complejo **3-I** está termodinámicamente desfavorecido ( $\Delta G = +6.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), hecho no demasiado sorprendente teniendo en cuenta los precedentes de reacciones donde la adición oxidante de yoduro de arilo a complejos de Au<sup>I</sup> tiene lugar, eligiendo convenientemente los ligandos a utilizar.<sup>59</sup>

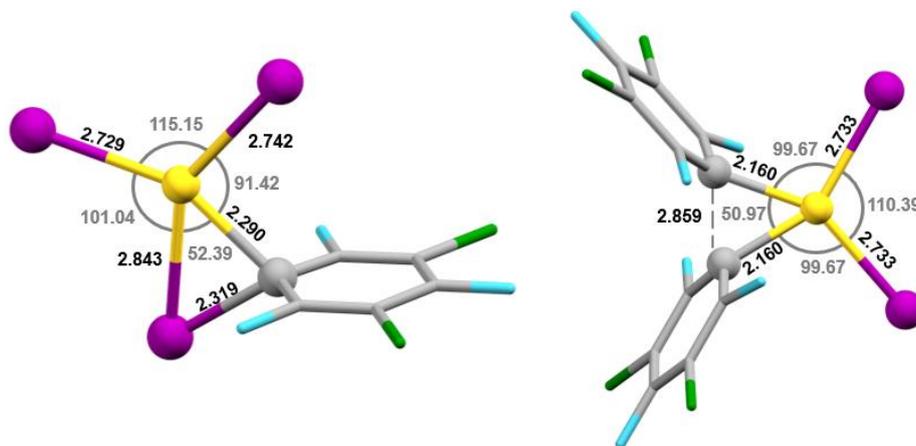
Por el contrario, la extrusión Rf–I a partir de **1-I** y **2-I** es favorable termodinámicamente, aunque sólo por 3.0 y 1.6 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente. En todos los casos la barrera cinética es muy alta. Sorprendentemente, la eliminación reductora C–I a partir de la especie más pobre en electrones, es decir, [AuRfI<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**4**), es simultáneamente el acoplamiento Rf–I más favorable termodinámicamente (particularmente por  $-9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , pudiendo considerarse como proceso irreversible) y, lo que es más importante, es el proceso más rápido de la Tabla 2 ( $\Delta G^\ddagger = +22.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). La formación de [AuI<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**5**) + Rf–I desplaza por completo los equilibrios mostrados en el Esquema 16 y explica que los compuestos citados sean, junto a **3-I**, los productos finales de la reacción (Esquema 14).

Por otro lado, la eliminación reductora C–C, o lo que es lo mismo, el acoplamiento Rf–Rf, es mucho más favorable termodinámicamente para los complejos **2-I** y **3-I** (las únicas especies con grupos Rf en disposición *cis*). Sin embargo, las barreras cinéticas son claramente superiores a la del acoplamiento C–I desde **4-I**, observado experimentalmente ( $+26.6$  y  $+35.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  respectivamente).<sup>60</sup> La Figura 16 muestra los estados de transición (TS) optimizados para el acoplamiento Rf–I a partir de **4-I** (izquierda) y Rf–Rf a partir de **2-I** (derecha). Como se puede observar por la suma de ángulos (prácticamente igual a 360°) la geometría de ambos TS es planocuadrada, sin distorsión hacia la geometría tetraédrica. Por último, merece la pena incidir en el efecto del haluro. Sustituyendo I por Cl (Tabla 2, entradas 7-8 vs

<sup>59</sup> Ejemplos de adición oxidante de Ar–I a Au<sup>I</sup>: a) Cadge, J. A.; Bower, J. F.; Russell, C. A. A Systematic Study of the Effects of Complex Structure on Aryl Iodide Oxidative Addition at Bipyridyl-Ligated Gold(I) Centers. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, *60*, 24976. DOI: 10.1002/anie.202108744 b) Joost, M.; Zeineddine, A.; Estévez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Facile Oxidative Addition of Aryl Iodides to Gold(I) by Ligand Design: Bending Turns on Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14654. DOI: 10.1021/ja506978c c) Yang, Y.; Eberle, L.; Mulks, F. F.; Wunsch, J. F.; Zimmer, M.; Rominger, F.; Rudolph, M.; Hashmi, S. K. Trans Influence of Ligands on the Oxidation of Gold(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17414. DOI: 10.1021/jacs.9b09363

<sup>60</sup> Competencia en el acoplamiento C–C vs. C–X véase: Bhattacharjee, R.; Nijamudheen, A.; Datta, A. Direct and Autocatalytic Reductive Elimination from Gold Complexes ([[(Ph<sub>3</sub>P)Au(Ar)(CF<sub>3</sub>)(X)]], X=F, Cl, Br, I): The Key Role of Halide Ligands. *Chem. – Eur. J.*, **2017**, *23*, 4169. DOI: 10.1002/chem.201605784

4-5), se invierte la significativa preferencia cinética por el acoplamiento Rf–I frente a Rf–Rf.



**Figura 16.** Geometrías optimizadas de los estados de transición para el acoplamiento C–I de **4-I** (izquierda) y para el acoplamiento C–C de **2-I** (derecha) con distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados.

Mientras que los valores  $\Delta G$  y  $\Delta G^\ddagger$  para la formación de Rf–Rf a partir de *cis*-[AuRf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**2-Cl**) son similares a los encontrados a partir del análogo **2-I**, la barrera de activación para el acoplamiento C–Cl a partir de un hipotético [AuRfCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**4-Cl**) es claramente superior con respecto a la formación de Rf–I desde **4-Cl** ( $\Delta G^\ddagger = +31.5$  vs  $+22.8$  kcal mol<sup>-1</sup>). Una posible causa de este notable cambio en la barrera de activación del acoplamiento C–X, es el diferente coste energético asociado a la elongación del enlace Au<sup>III</sup>–X, necesaria para alcanzar el estado de transición correspondiente (Figura 16 izquierda). Teniendo en cuenta los datos bibliográficos, el enlace Au<sup>III</sup>–I es considerablemente más débil que el Au<sup>III</sup>–Cl, lo que está estrechamente relacionado con un acoplamiento C–Cl más difícil.<sup>61</sup>

La capacidad del yoduro para facilitar el acoplamiento C–I (efecto cinético), se une a un efecto termodinámico sobre la estabilidad de las especies involucradas, directamente vinculado a los condicionamientos estéricos que dicho haluro genera. Por ejemplo, la diferencia energética entre los isómeros *trans*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**1-I**) y *cis*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**2-I**) es mínima ( $-1.4$  kcal mol<sup>-1</sup>), lo que contrasta con la isomerización selectiva observada para el análogo de Cl ( $\Delta G$  para la conversión **1-Cl**/**2-Cl** es  $-10.5$

<sup>61</sup> Baya, M.; Pérez-Bitrián, A.; Martínez-Salvador, S.; Martín, A.; Casas, J. M.; Menjón, B.; Orduna, J. Gold(II) Trihalide Complexes from Organogold(III) Precursors. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1514. DOI: 10.1002/chem.201705509

kcal mol<sup>-1</sup>). Esto es un ejemplo del balance resultante entre dos influencias opuestas: por un lado, atendiendo al concepto de *transfobia* debería preferirse una disposición *cis* para ambos haluros,<sup>62</sup> mientras que el elevado volumen del yoduro desestabiliza el isómero *cis* **2-I**.<sup>63</sup> Como consecuencia directa de la falta de estabilidad de **2-I**, la reorganización Rf/I es termodinámicamente accesible en este caso (conviene recordar que no ocurría lo mismo en el capítulo anterior, ver Esquema 11C). Este análisis advierte que es necesario tener en cuenta tanto los efectos estéricos como los aspectos electrónicos para racionalizar muchos patrones de reactividad. Como se comentó al inicio del capítulo, el comportamiento del bromo-derivado **1-Br** es análogo al de **1-Cl**: isomerización *trans/cis* selectiva, conduciendo a la formación de **2-Br**, que eventualmente puede inducir acoplamiento Rf–Rf en condiciones drásticas de reacción, no detectándose trazas de Rf–Br en ningún caso. Lo anterior confirma la particularidad de comportamiento de yodo-complejo.

---

<sup>62</sup> Vicente, J.; Arcas, A.; Bautista, D.; Jones, P. G. The Difficulty of Coordinating Mutually *trans* Phosphine and Aryl Ligands in Palladium Complexes and Its Relation to Important Coupling Processes. Syntheses and Crystal Structures of a Family of Palladium Phosphino, Triflato, Perchlorato, and Aquo-2-(aryloxy)aryl Complexes. *Organometallics*, **1997**, *16*, 2127. DOI: 10.1021/om961094h

<sup>63</sup> Coco, S.; Díez-Expósito, F.; Espinet, P.; Fernández-Mayordomo, C.; Martín-Álvarez, J. M.; Levelut, A. M. Columnar Organization in Mesogenic *cis*- and *trans*-[MX<sub>2</sub>(C:NR)<sub>2</sub>] Complexes (M = Pd, Pt). *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3666. DOI: 10.1021/cm980400+



## Conclusiones – Parte 2

La naturaleza del haluro en los complejos  $[\text{AuRf}_2\text{X}_2]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) dirige la evolución de estas especies en disolución. En concreto, tanto los fenómenos de reorganización de arilos (o *scrambling*) como el acoplamiento  $\text{Rf-X}$  sólo se observan para  $\text{X} = \text{I}$ , mientras que, para  $\text{Cl}$  y  $\text{Br}$  se detecta isomerización selectiva *trans/cis* y, únicamente cuando se emplean condiciones drásticas, posterior acoplamiento  $\text{Rf-Rf}$ .

La accesible barrera de activación asociada a la eliminación reductora concertada  $\text{C-I}$  desde el complejo planocuadrado  $[\text{AuRfI}_3]^-$ , electrónicamente más pobre que el resto de componentes de la mezcla, determina los productos finales de la reacción. La reactividad detectada se rige por un control cinético, ya que, el acoplamiento  $\text{C-C}$  es termodinámicamente preferido.

La fuerza del enlace  $\text{Au}^{\text{III}}-\text{X}$  aumenta según la secuencia  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ , lo que probablemente repercute en: *i*) una menor estabilidad de los complejos con yoduro en comparación con sus análogos con  $\text{Cl}$  o  $\text{Br}$ ; *ii*) la facilidad para alcanzar el estado de transición de acoplamiento  $\text{C-X}$  donde la elongación del enlace  $\text{Au}^{\text{III}}-\text{X}$  es requerida, obviamente haciendo el proceso energéticamente más accesible para el yoduro. La diferencia estérica entre dichos haluros también juega un papel importante en la estabilidad relativa de las especies participantes, por ejemplo, en los complejos *trans/cis*  $[\text{AuRf}_2\text{X}_2]^-$ , donde la isomerización es menos favorable para los yodo-derivados.

La competencia cinética observada en nuestro caso entre el comúnmente deseado acoplamiento  $\text{C-C}$  y el potencialmente problemático  $\text{C-I}$ , debería tenerse en cuenta en el diseño de nuevos procesos de acoplamiento cruzado catalizados por  $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ .

Nuestro caso es un ejemplo de cómo los datos experimentales pueden complementarse con el uso de herramientas computacionales, tanto cálculos DFT como simulaciones cinéticas, perfectamente accesibles hoy en día. El resultado es una propuesta mecanística que permite explicar las complicadas observaciones iniciales (periodo de inducción o inhibición del  $\text{I}^-$  entre otras), confirmando la perfecta sinergia entre las distintas técnicas empleadas.



## Experimental Section

All reactions were carried out under nitrogen atmosphere using Schlenk-tube techniques. Dichloromethane (DCM), diethyl ether (Et<sub>2</sub>O) and hexane were obtained oxygen- and water-free from an SPS PS-MD-5 solvent purification apparatus. Toluene and chloroform were dried by the usual procedures and distilled under argon prior to be used.

<sup>14</sup> The precursor NBu<sub>4</sub>[AuRf<sub>2</sub>] was prepared according to the published methods.<sup>15</sup>

The technical measurements were carried out with equipment of the LTI services or the IU CINQUIMA (both of the University of Valladolid) unless otherwise stated.

<sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR spectra were recorded on Bruker AV-400 and/or Varian 500/54 Premium Shielded instrument. Chemical shifts (in δ units, parts per million) were referenced to the residual solvent peaks (<sup>1</sup>H),<sup>16</sup> or CFCl<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F). Coupling constants (*J*) are given in hertz (Hz). The following abbreviations are used to describe peak patterns when appropriate: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quintet), m (multiplet), br (broad).

The elemental analyzes were performed by the Elemental Analysis Unit of the University of Vigo on a Carlo Erba 1108 CHN analyzer.

### **Synthesis and characterization of the complexes**

#### **Synthesis of (NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1-Cl)**

A solution of Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> (1.3 mL, 1.03 M, 1.31 mmol) stored at 253 K was added dropwise to a solution of (NBu<sub>4</sub>)[AuRf<sub>2</sub>] (500 mg, 0.60 mmol) in dry dichloromethane (20 mL) keeping the temperature at 273 K. After 1 hour stirring at 273 K, the solvent was evaporated and the residue was recrystallized from dichloromethane-hexane, washed with hexane and vacuum dried. **1-Cl** was isolated as a white solid. Yield: 456 mg (84 %). Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>AuCl<sub>6</sub>F<sub>6</sub>N: C, 36.95; H, 3.99; N, 1.54. Found: C, 37.09; H, 4.16; N, 1.49.

<sup>19</sup>F NMR (376.21 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -97.66 (s, 4F<sub>o</sub>), -117.18 (s, 2F<sub>p</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (399.86 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 3.04 (m, 8H, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1.54 (m, 8H, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1.34 (m, 8H, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>), 0.95 (t, 12H, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### **Synthesis of (NBu<sub>4</sub>)*cis*-[AuRf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (2-Cl)**

A toluene solution of *trans*-isomer **1-Cl** (280 mg, 0.31 mmol) was refluxed for 6 h. After that time, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was recrystallized from dichloromethane-hexane, washed with hexane and vacuum dried. **2-Cl** was isolated as a white solid. Yield: 236 mg (84 %). Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>AuCl<sub>6</sub>F<sub>6</sub>N: C, 36.95; H, 3.99; N, 1.54. Found: C, 37.24; H, 4.07; N, 1.47.

<sup>19</sup>F NMR (376.21 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -95.41 (s, 4F<sub>o</sub>), -115.35 (s, 2F<sub>p</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (399.86 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 3.26 (m, 8H, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1.68 (m, 8H, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1.48 (m, 8H, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1.04 (t, 12H, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, NBu<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### **Halide Extraction over (NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1-Cl). Synthesis of 3-OH<sub>2</sub> and 6.**

1 equiv. of AgClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O<sup>17</sup> was added to a solution of (NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**1-Cl**) in a mixture of diethyl ether and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1 volume), and the mixture was stirred for 1 h at room temperature shielded from the light. AgCl was filtered off and the filtrate was evaporated to dryness. The residue was extracted with diethyl ether and the

insoluble  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  was filtered off. A mixture of species **3**, **4** and **5** (Scheme 9) were observed in the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum (Figure 3).

**[AuRf<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)]·2OEt<sub>2</sub> (3-OH<sub>2</sub>):**  $\text{AgClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (226 mg, 1.00 mmol) was added slowly to a solution of **1-Cl** (910 mg, 1.00 mmol) and the procedure above commented was followed. Then, hexane was added to the mixture of species of Figure 3 (Et<sub>2</sub>O solution) and the solvent was evaporated slowly until the appearance of colorless crystals of **3-OH<sub>2</sub>**. Yield: 206 mg (21%). Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{AuCl}_6\text{F}_9\text{O}_3$ : C, 32.42; H, 2.30. Found: C, 32.57; H, 2.34.

$^{19}\text{F}$  NMR (470.17 MHz, Et<sub>2</sub>O, ref acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  -95.60 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2F<sub>o</sub>), -97.21 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4F<sub>o</sub>), -115.35 (s, 2F<sub>p</sub>), -115.53 (s, 1F<sub>p</sub>).

**( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>[AuRf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (6):**  $\text{AgClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (16 mg, 0.073 mmol) was added slowly to a solution of **1-Cl** (67 mg, 0.073 mmol) and the procedure above commented was followed. Then, the Et<sub>2</sub>O solution was evaporated until dryness and the residue was crystallized in a mixture chloroform/hexane. **6** was isolated as a white solid, washed with hexane and vacuum dried. Yield (29 mg, 62%). Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{F}_{12}\text{Cl}_{10}\text{Au}_2$ : C, 22.79. Found: C, 22.63.

\*Note that this compound is scarcely stable both in solid state and its solutions in non-coordinating solvents. Evolution to the homocoupling product Rf-Rf is observed.<sup>18</sup>

$^{19}\text{F}$  NMR (376.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -95.69 (s, 8F<sub>o</sub>), -108.03 (s, 4F<sub>p</sub>).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in chloroform.

***cis*-[AuRf<sub>2</sub>Cl(solv)] (4):** Unique species in solution when **6** was dissolved in Et<sub>2</sub>O (Figure 6B) or alternatively, after the procedure above commented for the halide extraction with  $(\text{NBu}_4)\text{cis-}[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2]$  (**2-Cl**) as reagent.

$^{19}\text{F}$  NMR (470.17 MHz, Et<sub>2</sub>O, ref acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  -96.24 (m, 2F<sub>o</sub>), -97.46 (m, 2F<sub>o</sub>), -114.00 (s, 1F<sub>p</sub>), -114.92 (s, 1F<sub>p</sub>).

**[AuRfCl<sub>2</sub>(solv)] (5):** Species detected in the mixture observed by  $^{19}\text{F}$  NMR (spectrum showed Figure 3), formed as a result of the aryl scrambling.

$^{19}\text{F}$  NMR (470.17 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$ , ref acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  -98.74 (br, 2F<sub>o</sub>), -114.87 (br, 1F<sub>p</sub>).

***cis*-[AuRf<sub>2</sub>Cl(NCMe)] (7)**: Unique species in solution when **6** was dissolved in NCMe.

$^{19}\text{F}$  NMR (470.17 MHz, NCMe, ref acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  -97.11 (m, 2F<sub>o</sub>), -98.47 (m, 2F<sub>o</sub>), -114.81 (m, 2F<sub>p</sub>).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.17 MHz, NCMe/toluene, ref acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  -96.57 (m, 2F<sub>o</sub>), -97.76 (m, 2F<sub>o</sub>), -112.61 (s, 1F<sub>p</sub>), -113.11 (s, 1F<sub>p</sub>).

### **(NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (1-I)**

I<sub>2</sub> (155 mg, 0.6 mmol) was added slowly to a solution of (NBu<sub>4</sub>)[AuRf<sub>2</sub>] (0.50 g, 0.60 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). The reaction was stirred for 1 hour at room temperature and the solvent was evaporated to dryness. Then, the residue was recrystallized from dichloromethane-hexane, washed with hexane and vacuum dried. **1-I** was isolated as a microcrystalline orange solid. Yield: 512 mg (79 %).

Anal. Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>AuCl<sub>4</sub>F<sub>6</sub>I<sub>2</sub>N: C, 30.76; H, 3.32; N, 1.28. Found: C, 30.84; H, 3.41; N, 1.24.

$^{19}\text{F}$  NMR (470.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  -92.94 (s, 4F<sub>ortho</sub>), -118.00 (s, 2F<sub>para</sub>).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.15 MHz, TCE- $d_2$ , 298 K):  $\delta$  -91.39 (s, 4F<sub>ortho</sub>), -116.39 (s, 2F<sub>para</sub>).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### **(NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (1-Br)**

Br<sub>2</sub> (70  $\mu\text{L}$ , 3.1 g / mL, 1.36 mmol) was added dropwise to a solution of (NBu<sub>4</sub>)[AuRf<sub>2</sub>] (0.50 g, 0.60 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). The reaction was stirred for 1 hour at 273 K and the solvent was evaporated to dryness. Then, the residue was recrystallized from dichloromethane-hexane, washed with hexane and vacuum dried. **1-Br** was isolated as a microcrystalline yellow solid. Yield: 540 mg (90 %).

Anal. Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>AuBr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>6</sub>N: C, 33.66; H, 3.63; N, 1.40. Found: C, 33.70; H, 3.60; N, 1.42.

$^{19}\text{F}$  NMR (470.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  -95.98 (s, 4F<sub>o</sub>), -117.63 (s, 2F<sub>p</sub>).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow diffusion of *n*-hexane in a solution of the compound in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### **(NBu<sub>4</sub>)*cis*-[AuRf<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (2-Br)**

A toluene solution of **1-Br** (150 mg, 0.15 mmol) was refluxed for 12 h. After that time, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was recrystallized from dichloromethane-hexane, washed with hexane and vacuum dried. **2-Br** was isolated as a microcrystalline yellow solid. **Yield:** 122 mg (81 %).

Anal. Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>AuBr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>6</sub>N: C, 33.66; H, 3.63; N, 1.40. Found: C, 33.60; H, 3.62; N, 1.38.

<sup>19</sup>F NMR (470.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -95.04 (s, 4F<sub>ortho</sub>), -115.59 (s, 2F<sub>para</sub>).

\* Note that upon heating of solutions of **2-Br** in tetrachloroethane (TCE) at 393 K, no traces of Rf/Br scrambling or organic Rf-Br were detected. In fact, slow formation of Rf-Rf was observed. Therefore, the evolution is similar to the one found for the **1-Cl/2-Cl** analogues.

### **(NBu<sub>4</sub>)[AuRf<sub>3</sub>I] (3-I)**

Equimolar quantities of (NBu<sub>4</sub>)I (19 mg, 0.052 mmol) and [AuRf<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)]·2Et<sub>2</sub>O (50 mg, 0.052 mmol) were dissolved CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After stirring for one hour, the solvent was evaporated to dryness. Then, the residue was recrystallized from dichloromethane-hexane, washed with hexane and vacuum dried. **3-I** was isolated as a white solid. **Yield:** 53 mg (87 %).

Anal. Calcd. for C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>AuCl<sub>6</sub>F<sub>9</sub>IN: C, 35.02; H, 3.11; N, 1.20. Found: C, 35.24; H, 3.12; N, 1.24.

<sup>19</sup>F NMR (470.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -93.35 (m, 4F<sub>ortho</sub>), -96.05 (m, 2F<sub>ortho</sub>), -116.35 (s, 2F<sub>para</sub>), -117.71 (s, 1F<sub>para</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (470.15 MHz, TCE-*d*<sub>2</sub>, 298 K): δ -91.93 (m, 4F<sub>ortho</sub>), -94.54 (m, 2F<sub>ortho</sub>), -114.80 (s, 2F<sub>para</sub>), -116.17 (s, 1F<sub>para</sub>).

Crystals valid for X-Ray diffraction analysis were obtained by slow evaporation of a concentrated solution of the compound in toluene.

**Identification of (NBu<sub>4</sub>)*cis*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (**2-I**):**

Large excess of KI (104 mg, 0.63 mmol) was added to a solution of **2-Cl** (57 mg, 0.063 mmol) in acetone. The reaction was vigorously stirred for 3 hours at room temperature and the solvent was evaporated to dryness. Then, residue was recrystallized in acetone-heptane, washed with hexane and vacuum dried.

The solid obtained was a mixture of (NBu<sub>4</sub>)*cis*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (**2-I**) as the major product, and (NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (**1**) (see Figure S19).

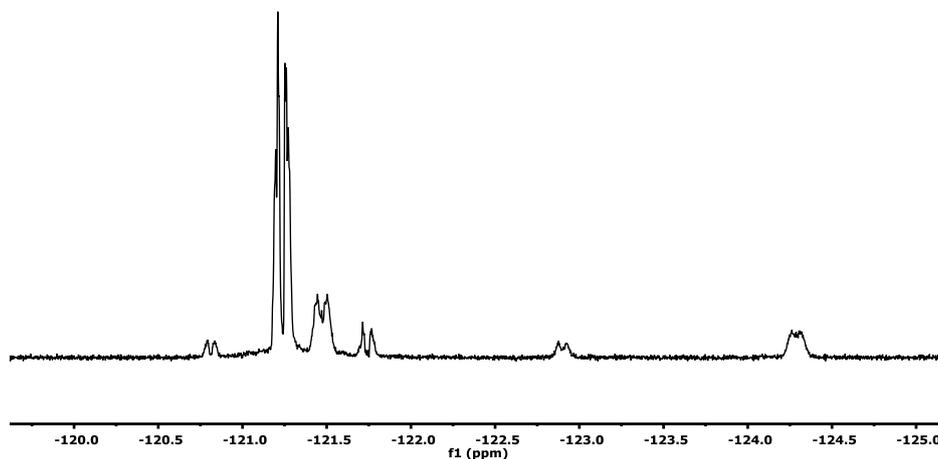
<sup>19</sup>F NMR (470.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -94.52 (s, 4F<sub>ortho</sub>), -116.20 (s, 2F<sub>para</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (470.15 MHz, TCE-*d*<sub>2</sub>, 298 K): δ -92.86 (s, 4F<sub>ortho</sub>), -114.58 (s, 2F<sub>para</sub>).

## Aryl Scrambling $^{19}\text{F}$ NMR Spectra

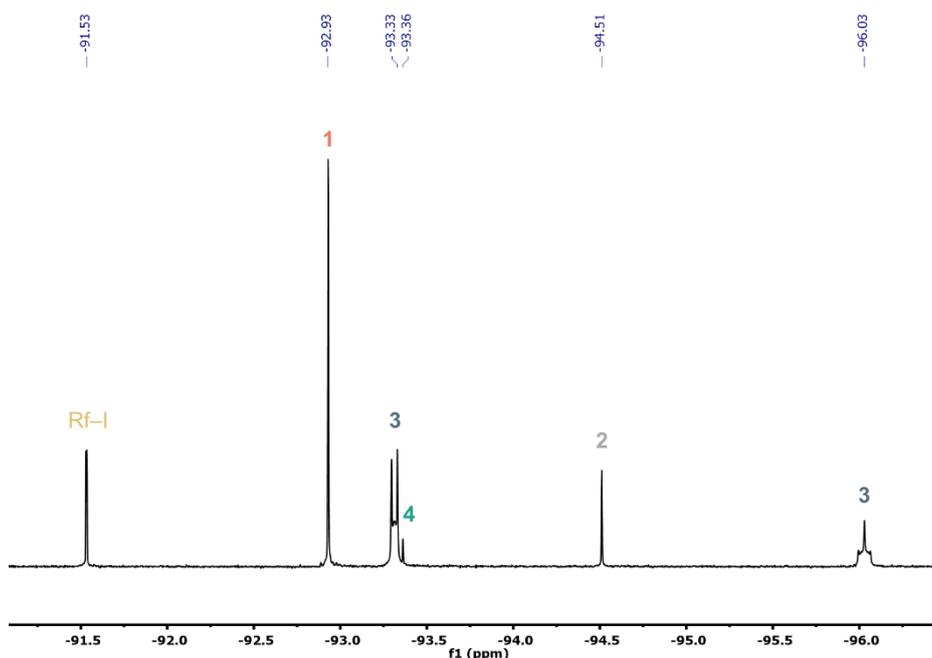
### Behaviour of $(\text{NBu}_4)\text{trans-}[\text{AuPf}_2\text{I}_2]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ solution

Selective isomerization to  $(\text{NBu}_4)\text{cis-}[\text{AuPf}_2\text{I}_2]$  after reflux in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions was reported long ago,<sup>41</sup> in the absence of  $^{19}\text{F}$  NMR data. In those conditions, we confirmed that Pf/I also occurs, similarly to the Rf case (see Figure S1, analogue to the spectrum shown in Figure 11).

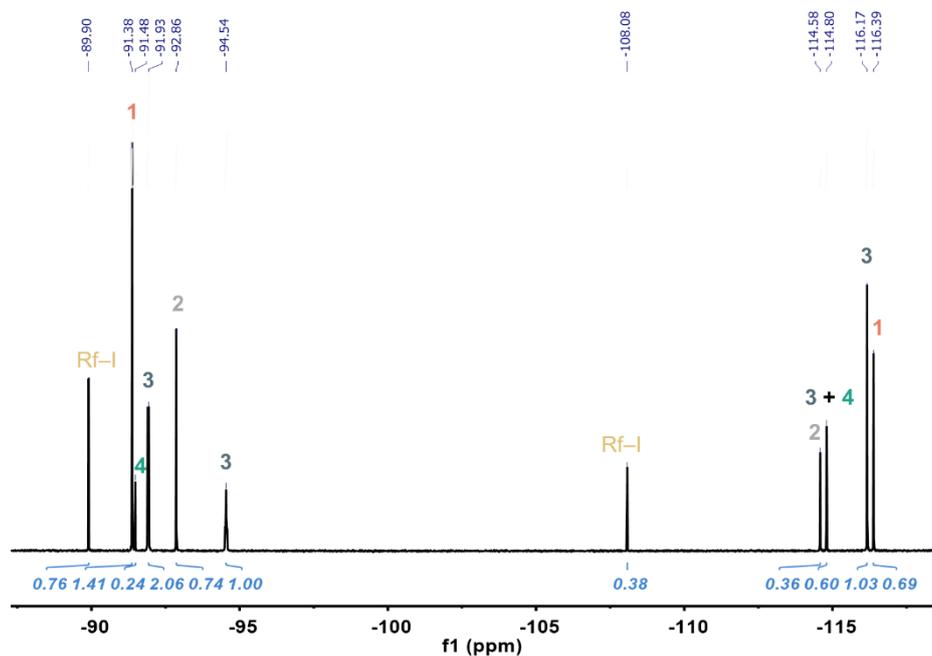


**Figure S1.**  $F_{\text{ortho}}$  region of the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum recorded after refluxing a solution of  $(\text{NBu}_4)\text{trans-}[\text{AuPf}_2\text{I}_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ref. acetone- $d_6$ ) for 5 days.

### Behaviour of $(\text{NBu}_4)\text{trans-}[\text{AuRf}_2\text{I}_2]$ (**1-I**) in $\text{CDCl}_3$ solution



**Figure S2.**  $F_{\text{ortho}}$  region of the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum recorded from solutions of **1-I** in  $\text{CDCl}_3$  after heating at 323 K for 1 day. Assignment of the signals is also included.

Behaviour of  $(\text{NBu}_4)\text{trans-}[\text{AuRf}_2\text{I}_2]$  (**1-I**) in  $\text{TCE-}d_2$  solution

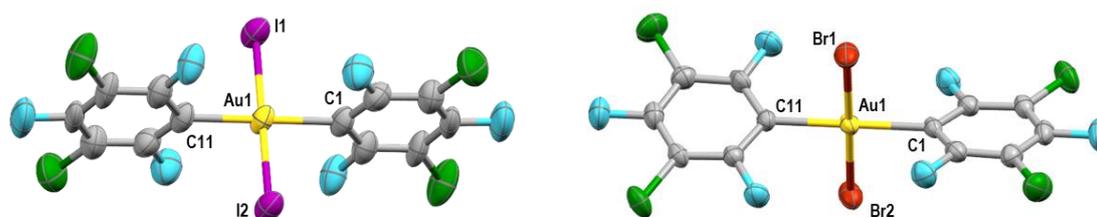
**Figure S3.** Full  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum recorded from solutions of **1-I** in  $\text{TCE-}d_2$  after heating at 323 K for 1 day (see Figure 1 for zoom into the  $F_{\text{ortho}}$  region). Assignment of the signals and corresponding integrals.

### X-ray diffraction details

Refinement of the X-ray structures gives the residuals shown in Tables S1-S4.

A crystal was attached to a glass fiber and transferred to an Agilent Supernova diffractometer with an Atlas CCD area detector. Data collection was performed with Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data integration, scaling and empirical absorption correction was carried out using the CrysAlisPro program package.<sup>19</sup> The crystal was kept at 294 K during data collection. Using Olex2,<sup>20</sup> the structure was solved with the ShelxT,<sup>21</sup> and refined with Shelx program.<sup>22</sup> The non-hydrogen atoms were refined anisotropically and hydrogen atoms were placed at idealized positions and refined using the riding model. CCDC 2043412, 2025754-2025757 and 2221886-2221889 contains the supporting crystallographic data for these papers. These data can be obtained free of charge at [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) [or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (internat.) +44-1223/336-033; E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)]. Figures 2, 4, 5, 9, 12, S4 and S5 show the molecular structures obtained.

\* Note that other structures of (NBu<sub>4</sub>)[AuI<sub>2</sub>] (**5-I**) were already reported with different cell-unit parameters,<sup>23</sup> but the detection of **5-I**, after scrambling completeness in TCE-*d*<sub>2</sub> (Scheme 2), was only possible in our case by X-Ray diffraction.



**Figure S46.** Molecular structures of **1-I** (left) and **1-Br** (right). NBu<sub>4</sub> cations are omitted for clarity. Selected bond lengths ( $\text{\AA}$ ) for **1-I**: Au(1)–C(1) = 2.073(6); Au(1)–C(11) = 2.057(6); Au(1)–I(1) = 2.5938(5); Au(1)–I(2) = 2.6036(5). For **1-Br**: Au(1)–C(1) = 2.060(5); Au(1)–C(11) = 2.071(5); Au(1)–Br(1) = 2.4090(7); Au(1)–Br(2) = 2.4187(7).



**Figure S47.** Molecular structure of **5-I**. NBu<sub>4</sub> cation is omitted for clarity. Selected bond lengths ( $\text{\AA}$ ): Au(1)–I(1) = 2.5386(10); Au(1)–I(2) = 2.5347(11). Only one of the two slightly different anions of **5-I** that constitute the asymmetric unit is shown.

**Table S1.** Crystal data and structure refinements for complexes (NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**1-Cl**) and (NBu<sub>4</sub>)*cis*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (**2-Cl**).

	<b>1-Cl</b>	<b>2-Cl</b>
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> NF <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> Au	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> NF <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> Au
Formula weight	910.24	910.24
Temperature/K	294	294
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
a/Å	10.2702(7)	9.7193(6)
b/Å	12.5565(9)	12.2962(7)
c/Å	16.0292(11)	15.3889(9)
α/°	103.351(6)	100.005(5)
β/°	101.635(6)	97.584(5)
γ/°	110.575(6)	99.628(5)
Volume/Å <sup>3</sup>	1789.9(2)	1760.92(19)
Z	2	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.689	1.717
μ/mm <sup>-1</sup>	4.608	4.684
F(000)	892	892.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.4819 × 0.2124 × 0.0441	0.414 × 0.282 × 0.104
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.434 to 59.632	6.856 to 59.2
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	14323	12295
Independent reflections	8424 [R <sub>int</sub> = 0.0445, R <sub>sigma</sub> = 0.0809]	8033 [R <sub>int</sub> = 0.0347, R <sub>sigma</sub> = 0.0765]
Data/restraints/parameters	8424/0/386	8033/6/303
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017	1.024
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0467, wR <sub>2</sub> = 0.0895	R <sub>1</sub> = 0.0628, wR <sub>2</sub> = 0.1469
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0905, wR <sub>2</sub> = 0.1130	R <sub>1</sub> = 0.1057, wR <sub>2</sub> = 0.1770
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	0.70/-1.69	2.12/-0.84

**Table S2.** Crystal data and structure refinements for complexes [AuRf<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)]·2OEt<sub>2</sub> (**3-OH<sub>2</sub>**), (μ-Cl)<sub>2</sub>[AuRf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**6**) and NBu<sub>4</sub>[AuRf<sub>4</sub>] (**8**).

	<b>3-OH<sub>2</sub></b>	<b>6</b>	<b>8</b>
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> AuCl <sub>6</sub> F <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> F <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub> Au <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> AuCl <sub>8</sub> F <sub>12</sub> N
Formula weight	963.1	1264.67	1239.26
Temperature/K	294	294	294
Crystal system	monoclinic	triclinic	tetragonal
Space group	C2/c	P-1	I4 <sub>1</sub> /a
a/Å	17.801(4)	9.7169(8)	18.9386(7)
b/Å	12.593(3)	10.6308(6)	18.9386(7)
c/Å	17.029(3)	11.5370(7)	12.7330(9)
α/°	90	104.586(5)	90
β/°	116.43(2)	110.708(7)	90
γ/°	90	96.983(6)	90
Volume/Å <sup>3</sup>	3418.6(13)	1049.23(13)	4567.0(5)
Z	4	1	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.871	2.002	1.802
μ/mm <sup>-1</sup>	4.849	7.689	3.770
F(000)	1856	580	2424.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.393 × 0.185 × 0.094	0.299 × 0.133 × 0.047	0.45 × 0.049 × 0.041
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.122 to 59.144	4.07 to 59.042	7.086 to 59.156
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 12	-17 ≤ h ≤ 26, -22 ≤ k ≤ 22, -17 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	7035	8981	6588
Independent reflections	3940 [R <sub>int</sub> = 0.0521, R <sub>sigma</sub> = 0.0784]	4941 [R <sub>int</sub> = 0.0372, R <sub>sigma</sub> = 0.0546]	2739 [R <sub>int</sub> = 0.0528, R <sub>sigma</sub> = 0.0765]
Data/restraints/parameters	3940/2/209	4941/0/217	2739/0/141
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.015	0.967	1.079
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0617, wR <sub>2</sub> = 0.1185	R <sub>1</sub> = 0.0340, wR <sub>2</sub> = 0.0619	R <sub>1</sub> = 0.0535, wR <sub>2</sub> = 0.0885
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1104, wR <sub>2</sub> = 0.1420	R <sub>1</sub> = 0.0518, wR <sub>2</sub> = 0.0689	R <sub>1</sub> = 0.0927, wR <sub>2</sub> = 0.1013
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	1.60/-1.73	1.00/-0.74	0.90/-0.88

**Table S3.** Crystal data and structure refinements for (NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] (**1-I**), (NBu<sub>4</sub>)*trans*-[AuRf<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] (**1-Br**).

	<b>1-I</b>	<b>1-Br</b>
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> AuCl <sub>4</sub> F <sub>6</sub> I <sub>2</sub> N	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> NF <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> Au
Formula weight	1093.14	999.16
Temperature/K	294	294
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
a/Å	12.8115(7)	12.6800(6)
b/Å	13.1017(7)	13.0574(8)
c/Å	13.5212(9)	13.4650(9)
α/°	61.966(6)	61.032(7)
β/°	67.199(6)	67.105(5)
γ/°	77.309(4)	78.673(5)
Volume/Å <sup>3</sup>	1844.8(2)	1796.7(2)
Z	2	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.968	1.847
μ/mm <sup>-1</sup>	6	6.666
F(000)	1036	964
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.628 × 0.177 × 0.073	0.637 × 0.213 × 0.115
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	7.054 to 59.13	6.68 to 59.032
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	-17 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	12899	12463
Independent reflections	8482 [R <sub>int</sub> = 0.0278, R <sub>sigma</sub> = 0.0622]	8264 [R <sub>int</sub> = 0.0257, R <sub>sigma</sub> = 0.0614]
Data/restraints/parameters	8482/0/393	8264/0/383
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.024	1.027
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sub>2</sub> = 0.0642	R <sub>1</sub> = 0.0445, wR <sub>2</sub> = 0.0830
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0743, wR <sub>2</sub> = 0.0811	R <sub>1</sub> = 0.0769, wR <sub>2</sub> = 0.0997
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	0.68/-1.22	0.77/-1.19

**Table S4.** Crystal data and structure refinements for (NBu<sub>4</sub>)[AuRf<sub>3</sub>I] (**3-I**) and (NBu<sub>4</sub>)[AuI<sub>2</sub>] (**5-I**). Half molecule of toluene (with a disordered methyl group) is also present in the asymmetric unit of **3-I**, but we decided to use solvent mask to remove it.

	<b>3-I</b>	<b>5-I</b>
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> NF <sub>9</sub> Cl <sub>6</sub> IAu	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> AuI <sub>2</sub> N
Formula weight	1166.2	693.22
Temperature/K	210.15	294
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
a/Å	12.3231(6)	9.4636(6)
b/Å	13.6119(5)	15.8178(9)
c/Å	13.8716(5)	15.9489(11)
α/°	88.973(3)	94.940(5)
β/°	76.149(3)	96.324(6)
γ/°	82.152(3)	105.988(5)
Volume/Å <sup>3</sup>	2237.75(16)	2264.1(3)
Z	2	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.731	2.034
μ/mm <sup>-1</sup>	4.397	9.22
F(000)	1124	1296
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.423 × 0.174 × 0.053	0.247 × 0.07 × 0.043
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.718 to 59.176	6.816 to 59.466
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	15662	15897
Independent reflections	10205 [R <sub>int</sub> = 0.0400, R <sub>sigma</sub> = 0.0826]	10382 [R <sub>int</sub> = 0.0379, R <sub>sigma</sub> = 0.0939]
Data/restraints/parameters	10205/0/473	10382/0/369
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027	0.986
Final R indexes [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0499, wR <sub>2</sub> = 0.0934	R <sub>1</sub> = 0.0572, wR <sub>2</sub> = 0.0860
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0783, wR <sub>2</sub> = 0.1099	R <sub>1</sub> = 0.1528, wR <sub>2</sub> = 0.1193
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	1.51/-1.10	1.70/-0.83

### **Computational details**

Density functional theory (DFT) calculations reported in this work were carried out using the dispersion corrected hybrid functional  $\omega$ B97X-D<sup>24</sup> and, either Gaussian09 (first section of this chapter) or Gaussian16 (second section of this chapter).<sup>25</sup> The choice of this level of theory is based on the satisfactory results obtained on previous mechanistic studies with Au derivatives.<sup>26</sup> C and H atoms were described using the double- $\zeta$  basis set 6-31G(d,p), whereas the same basis set plus diffuse functions was employed to describe the more electronegative O, Cl and F atoms. Au and I were described using the effective core potential LANL2DZ<sup>27</sup> including f-polarization functions for Au (exponent: 1.050),<sup>28</sup> and d-polarization functions for I (exponent: 0.289).<sup>29</sup>

Geometry optimizations in vacuum were performed without imposing any constraint and the nature of all the stationary points was further verified through vibrational frequency analysis. As expected, all the energy minima display only real vibrational frequencies, whereas transition states (TS) were found to exhibit one single imaginary frequency. For the latter, geometry relaxations along the reaction coordinate were also carried out to confirm they connect the corresponding reaction energy minima.

The effect of the solvent employed in experiments (diethyl ether:  $\epsilon = 4.2400$  and chloroform:  $\epsilon = 4.711$ ) were introduced through single-point calculations at the optimized geometries in vacuum using the SMD solvation model.<sup>30</sup>

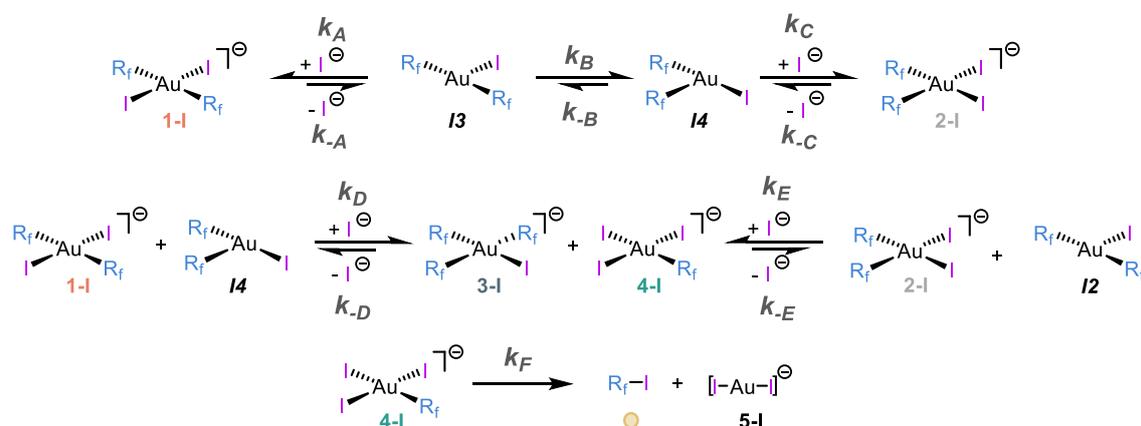
\* Note that TCE cannot be found in the solvent list of Gaussian and the behaviour in  $\text{CHCl}_3$  is similar (see Figure S2).

### Kinetic monitoring and microkinetic modelling details

For the kinetic experiment shown in Figure 15, 5.46 mg of **1-I** (0.005 mmol) were completely dissolved in 0.50 mL of TCE- $d_2$  at room temperature. Then, the tube was placed into a thermostated probe in a Varian 500 apparatus and the reaction was monitored at 338 K by  $^{19}\text{F}$  NMR. A scaling factor of 1.05 was used for the organic RfI to compensate its integral loss. Two additional corrections were applied: *i*) the concentration of scrambling species ( $[\text{RfI}] + [\mathbf{4-I}] = [\mathbf{3-I}]$ ) was normalized; *ii*) the sum of concentrations of the observed species was normalized to 0.01 M.

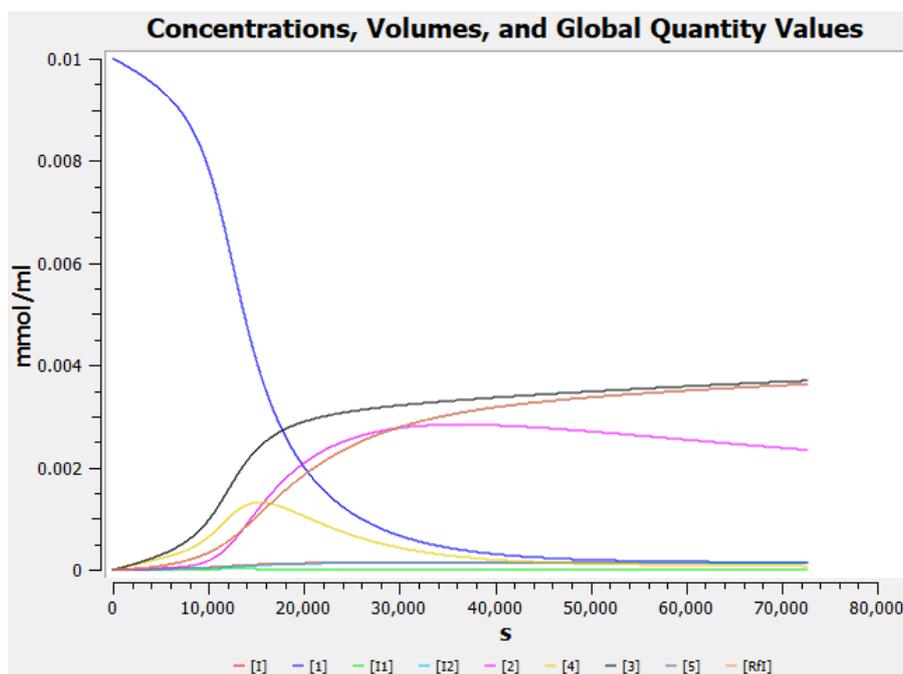
The measured concentration vs. time experimental data were fitted (see continuous lines in Figure 2) by nonlinear least-squares (NLLS) regression, using the kinetic model depicted in Scheme S1 and the COPASI software.<sup>31</sup> Table S5 summarizes the adjusted kinetic constants. The units of the rate constants are ( $\text{s}^{-1}$ ), ( $\text{mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{s}^{-1}$ ) or ( $\text{mol}^{-2} \times \text{L}^2 \times \text{s}^{-1}$ ) for first, second and third order kinetic reactions respectively. Figures S6-9 gather different time-course simulations.

**Scheme S1.** Kinetic model proposed to explain the evolution of the reaction.

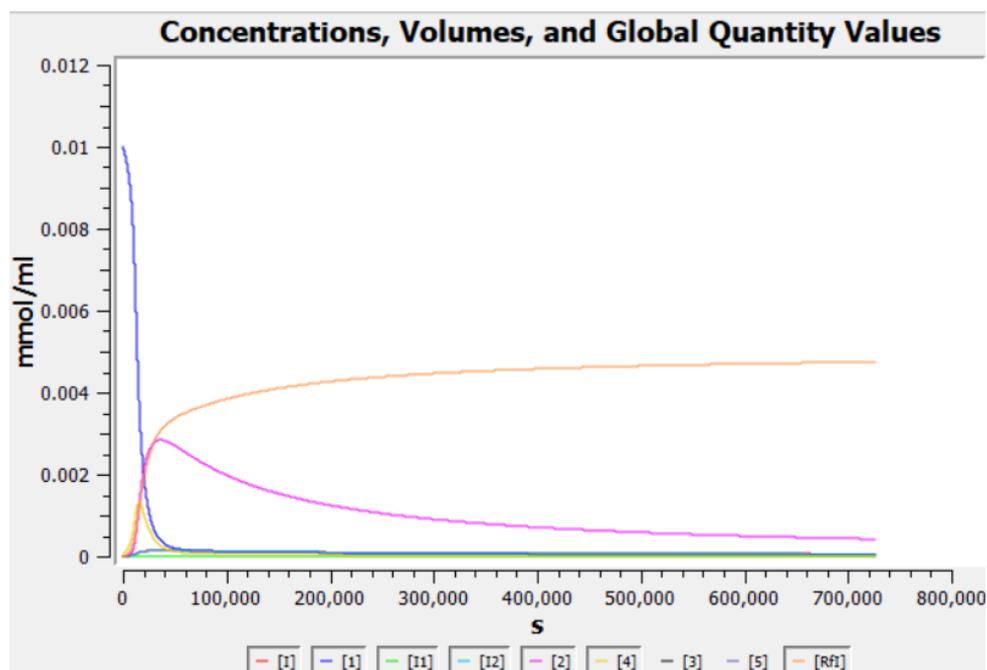


**Table S5.** Fitted rate constants. Starting conditions:  $[\mathbf{1-I}]_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ . Best value of the fitting =  $4.31 \times 10^{-7}$ .

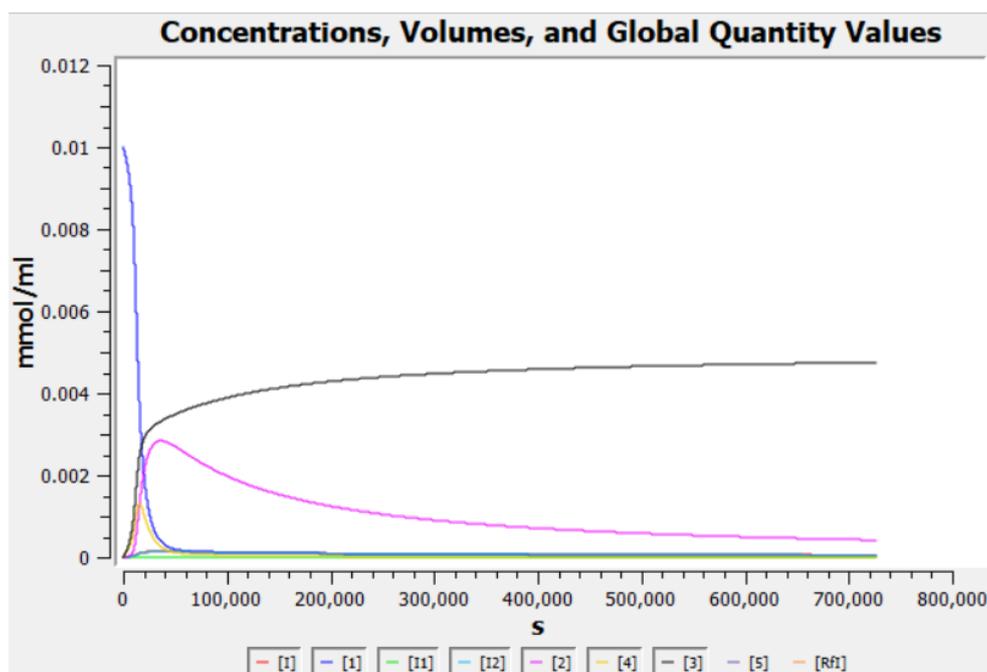
$k_A$	$1.500 \times 10^{-3}$
$k_{-A}$	$5.486 \times 10^{-6}$
$k_B$	$3.129 \times 10^{-2}$
$k_{-B}$	$2.384 \times 10^{-4}$
$k_C$	$9.249 \times 10^5$
$k_{-C}$	$5.020 \times 10^0$
$k_D$	$1.550 \times 10^5$
$k_{-D}$	$1.079 \times 10^0$
$k_E$	$9.427 \times 10^5$
$k_{-E}$	$5.776 \times 10^{-1}$
$k_F$	$1.344 \times 10^{-4}$



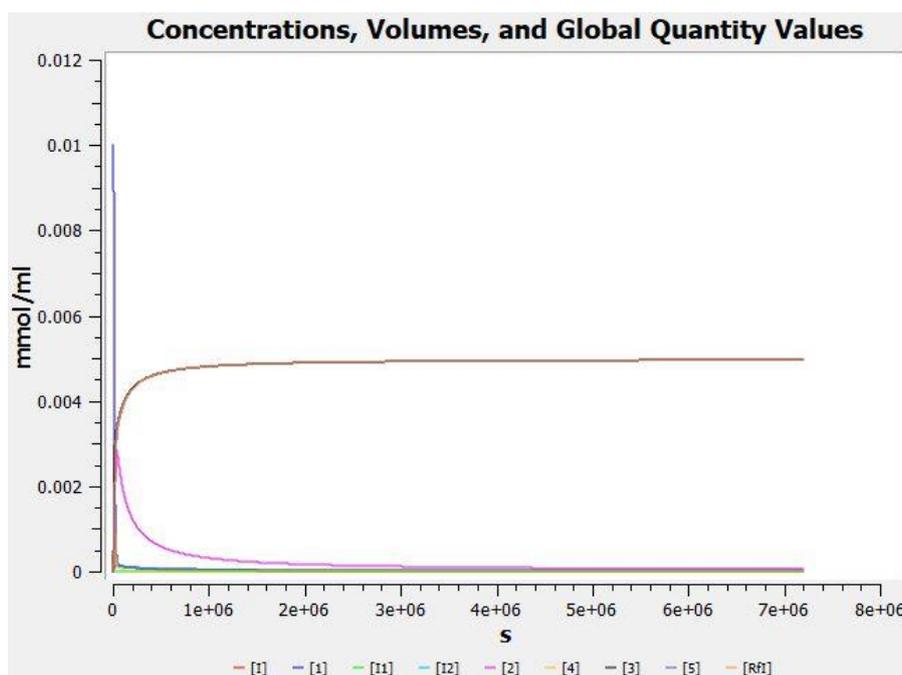
**Figure S6.** Time-course simulation corresponding to the kinetic monitorization shown in Figure 15, using the kinetic parameters gathered in Table S5.



**Figure S7.** Time-course simulation at longer reaction times highlighting the behaviour of **2-I** (pink trace) as intermediate in favour of the formation of **RfI** (orange trace, complex **3-I** omitted for clarity). Note that the concentration of  $[\text{AuI}_2]^-$  (**5-I**) is exactly the same as **RfI** (equimolar decomposition from **4-I**).



**Figure S8.** Time-course simulation at longer reaction times highlighting the behaviour of 2-I (pink trace) as intermediate in favour of the formation of 3-I (black trace, RfI omitted for clarity).



**Figure S9.** Time-course simulation at even longer reaction times showing the complete disappearance of 2-I leading to 3-I + 5-I + RfI (see Scheme 15 in the manuscript and Figure 14).

## NMR spectra

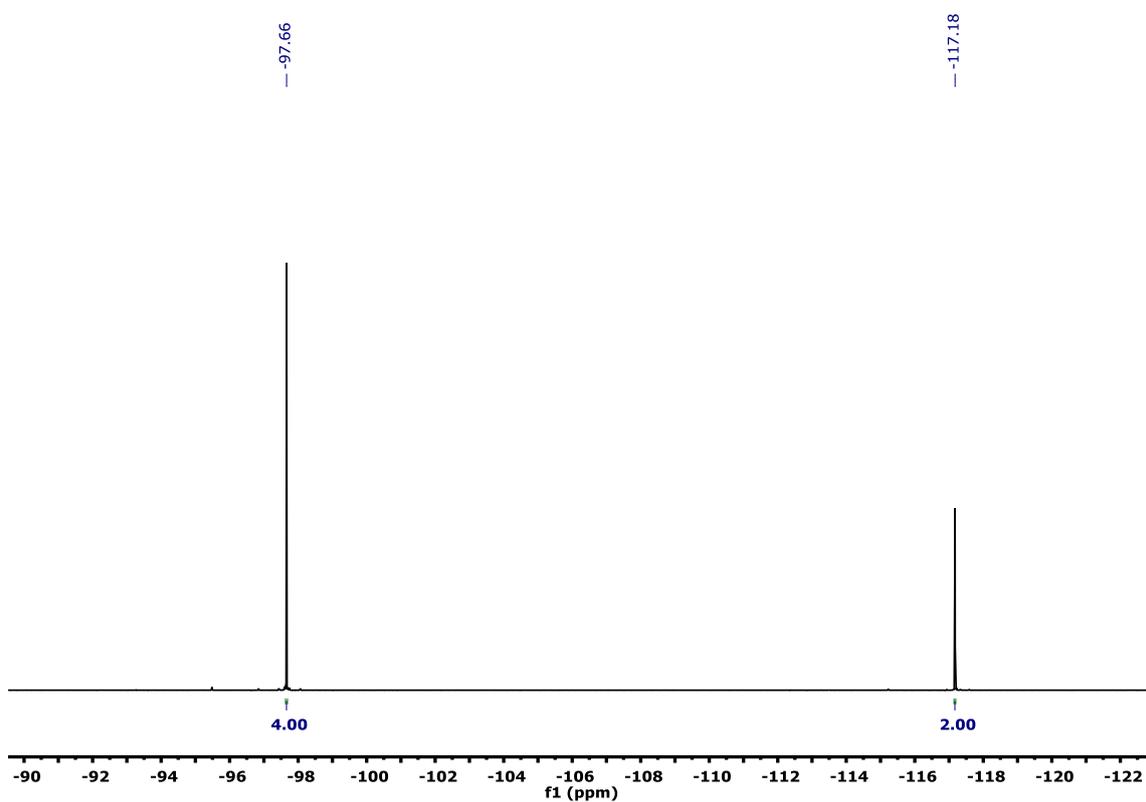


Figure S10.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)\text{trans-}[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2]$  (**1-Cl**).

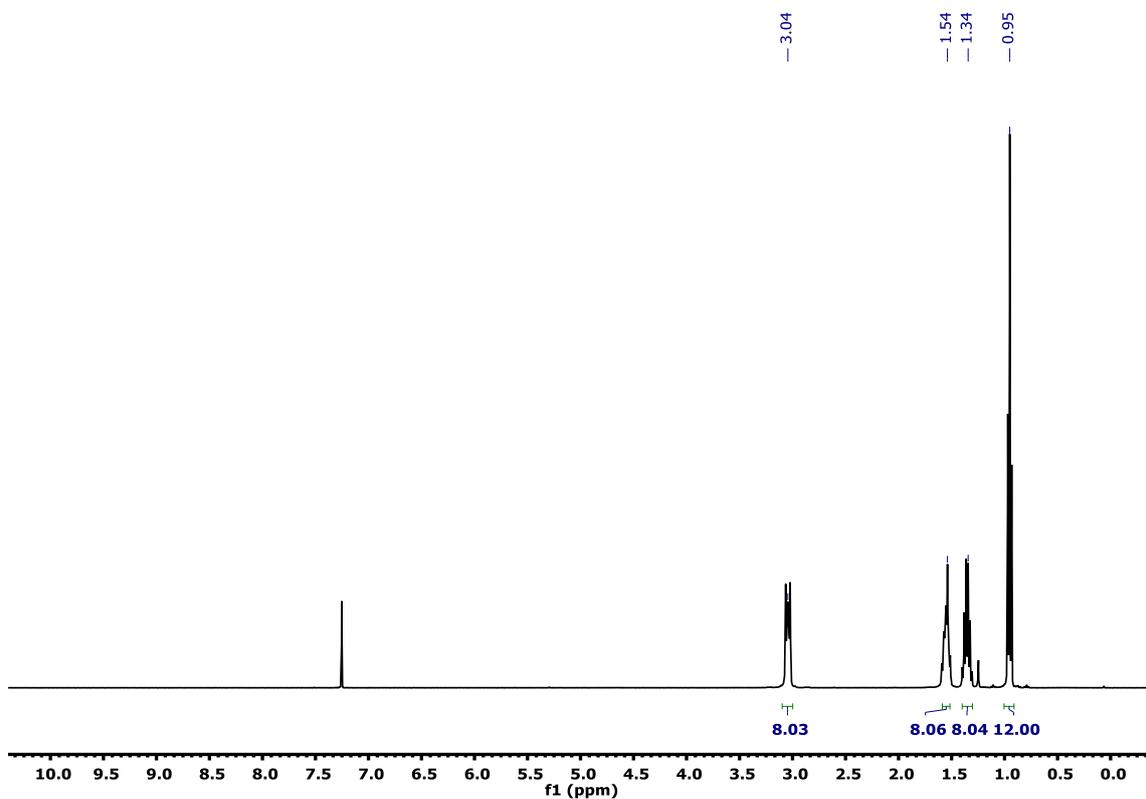


Figure S11.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)\text{trans-}[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2]$  (**1-Cl**).

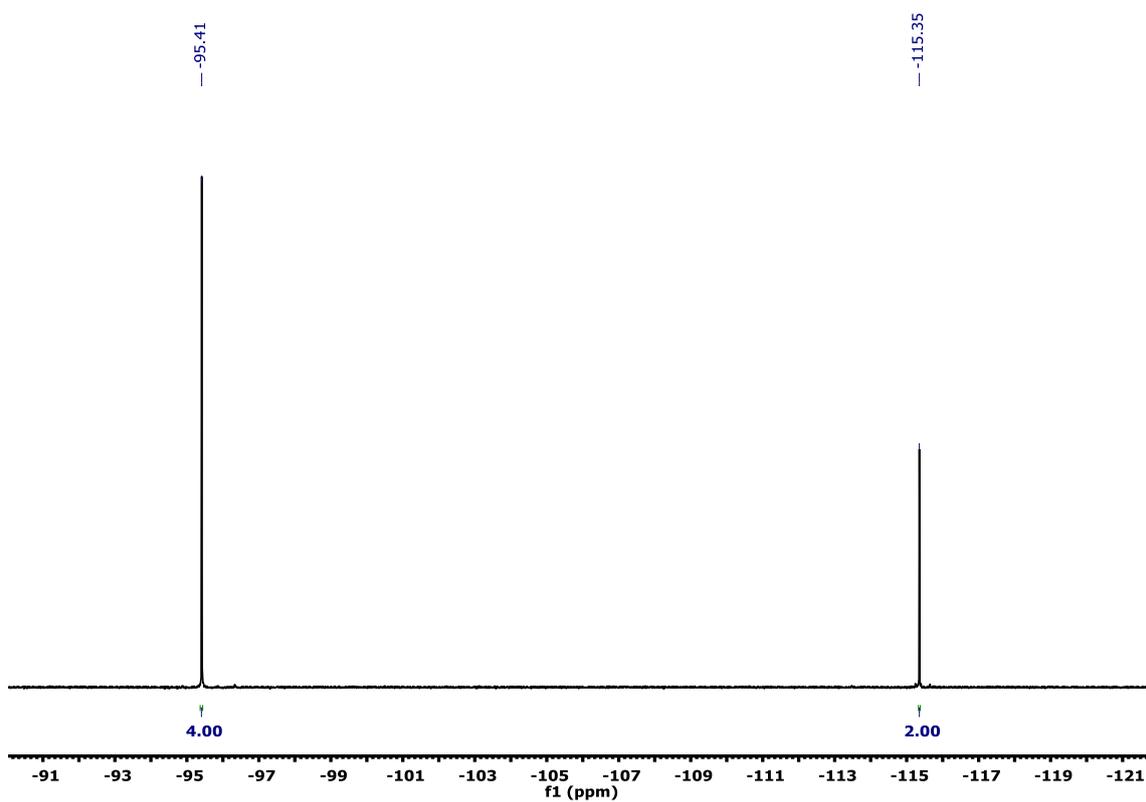


Figure S12.  $^9\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)\text{trans}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2]$  (**2-Cl**).

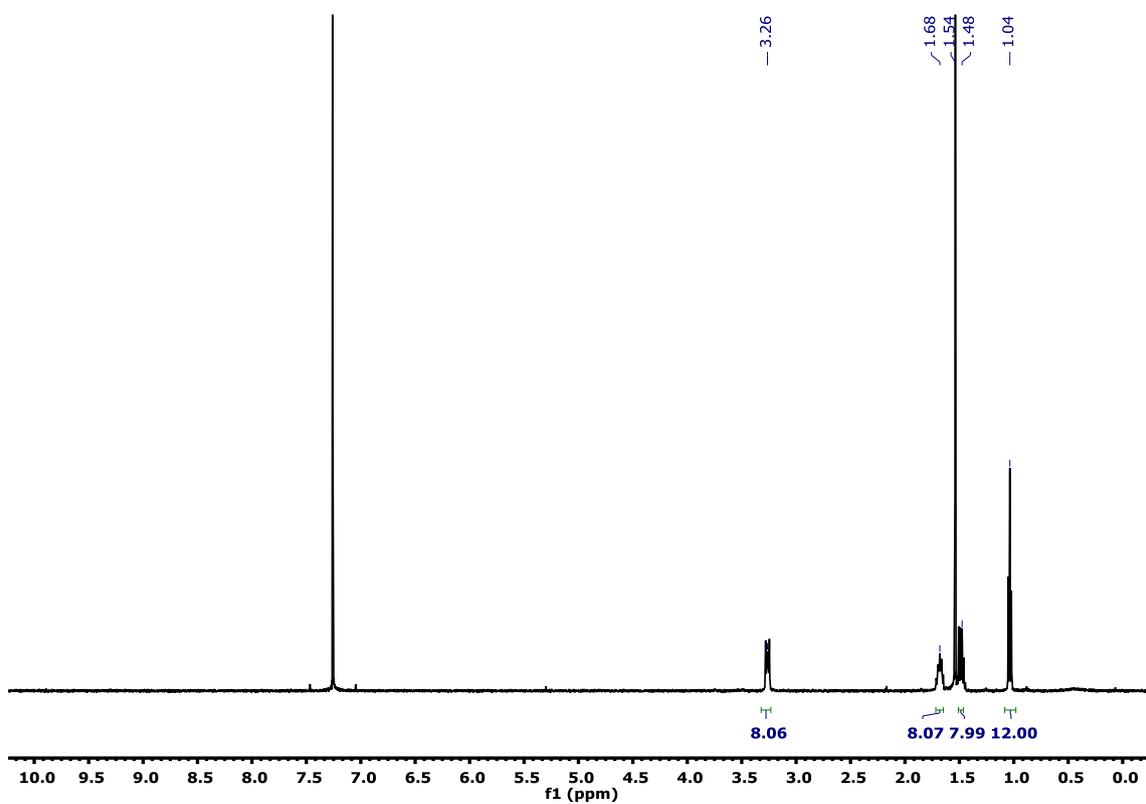


Figure S13.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)\text{trans}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}_2]$  (**2-Cl**).

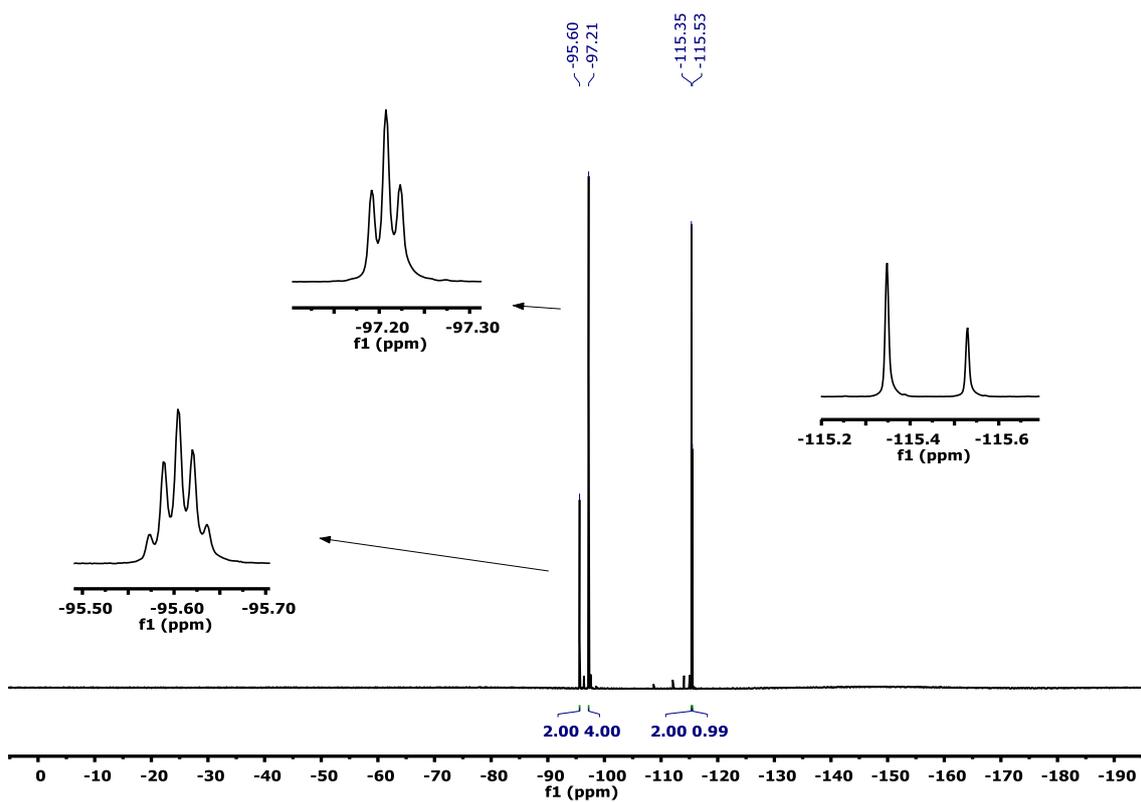


Figure S14.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$  ref. acetone- $d_6$ , 298 K) of  $[\text{AuRf}_3(\text{solvent})] (3 \cdot \text{OH}_2)$ .

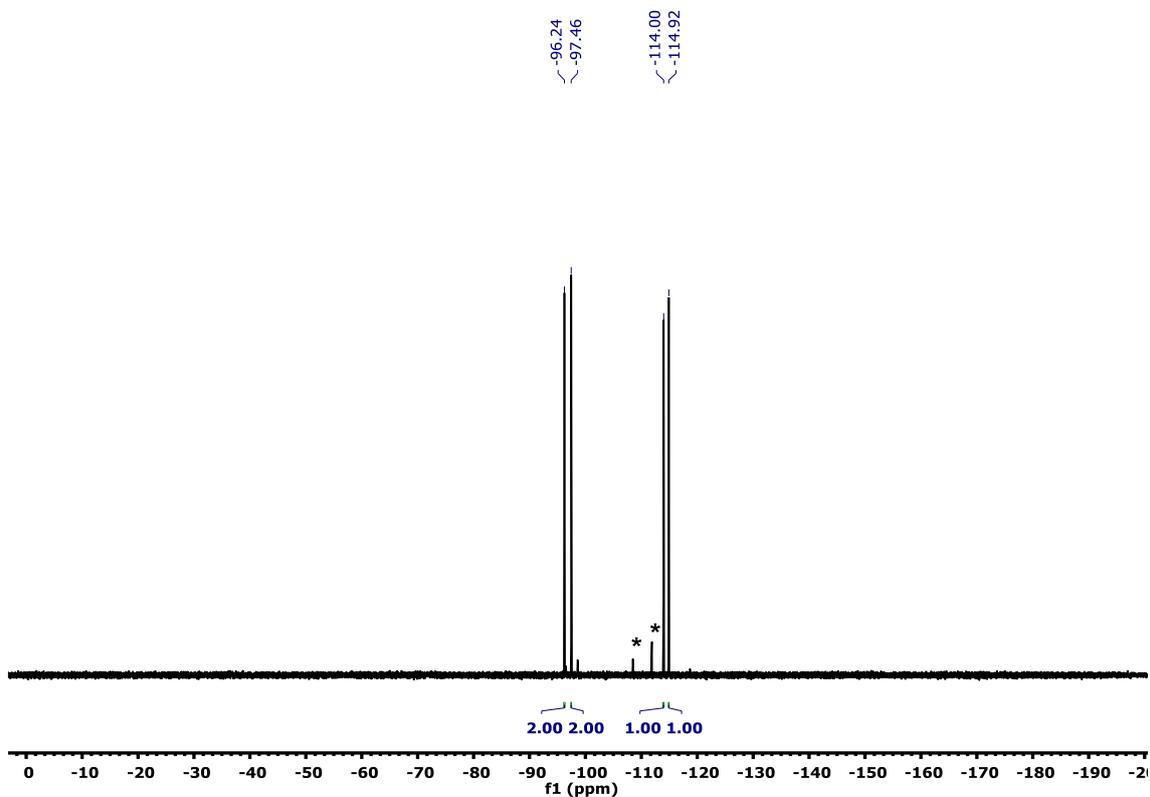
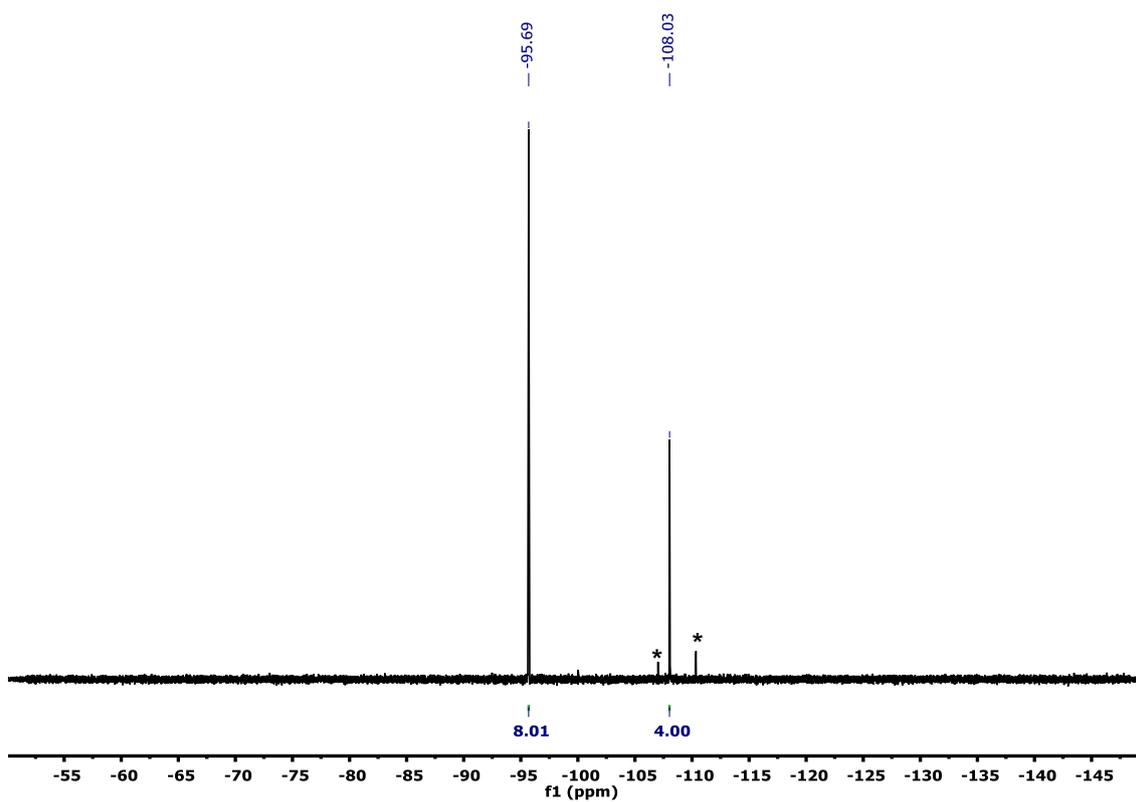
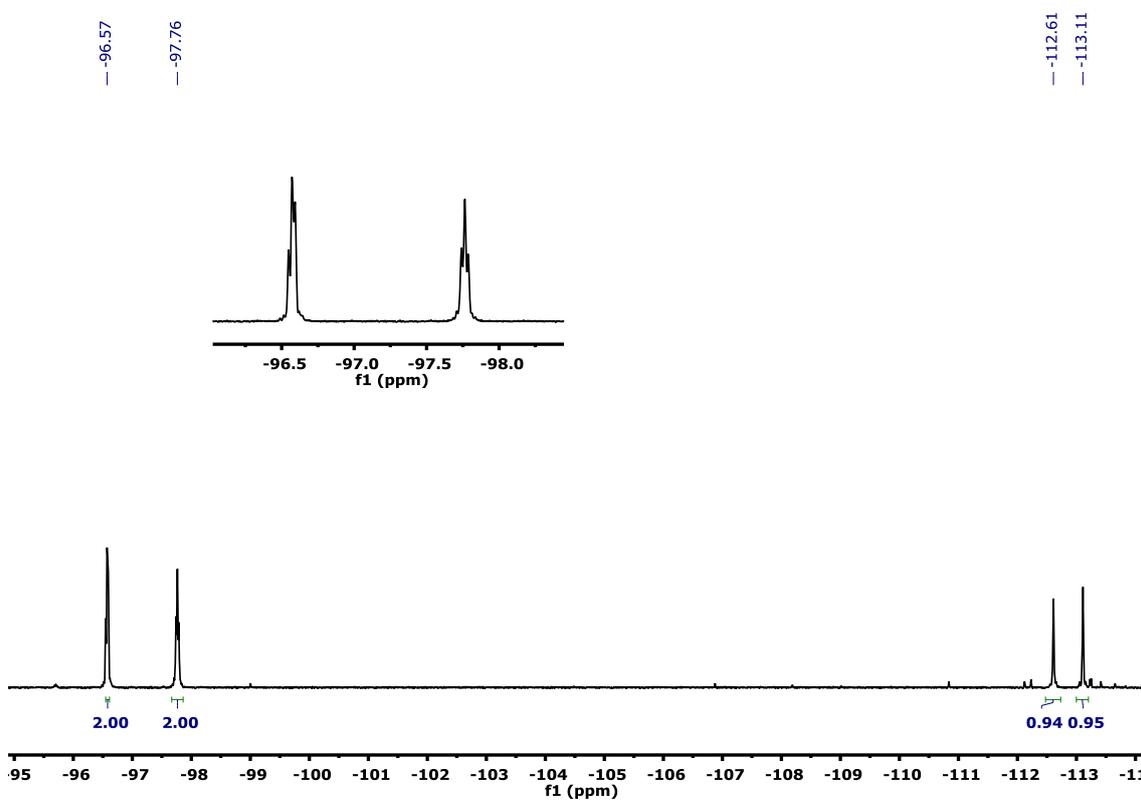


Figure S15.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}$  ref. acetone- $d_6$ , 298 K) of  $\text{cis}-[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{solvent})] (4)$ . Asterisks (\*) denote signals of Rf-Rf.



**Figure S16.**  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\mu\text{-Cl})_2[\text{AuRf}_2]_2$  (**6**). Asterisks (\*) denote signals of Rf-Rf.



**Figure S17.**  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz, NCMe/toluene ref. acetone- $d_6$ , 298 K) of *cis*- $[\text{AuRf}_2\text{Cl}(\text{NCMe})]$  (**7**).

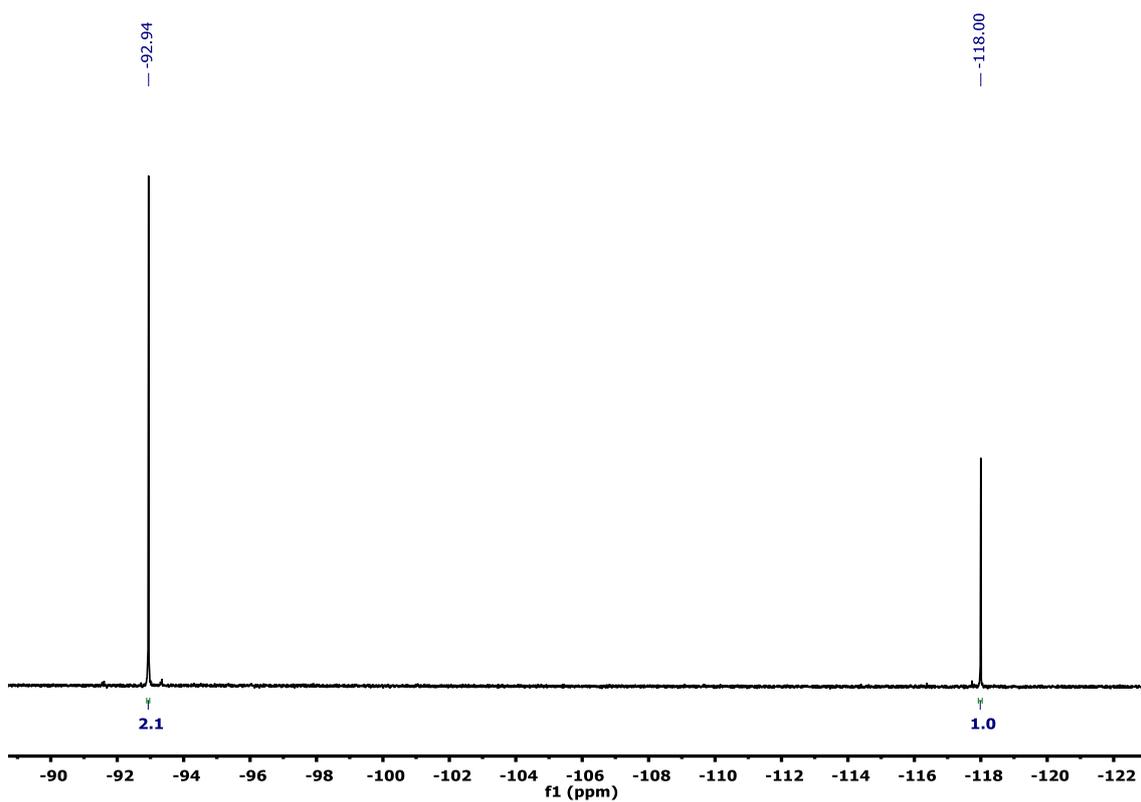


Figure S18.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)\text{trans-}[\text{AuRf}_2]$  (**1-I**).

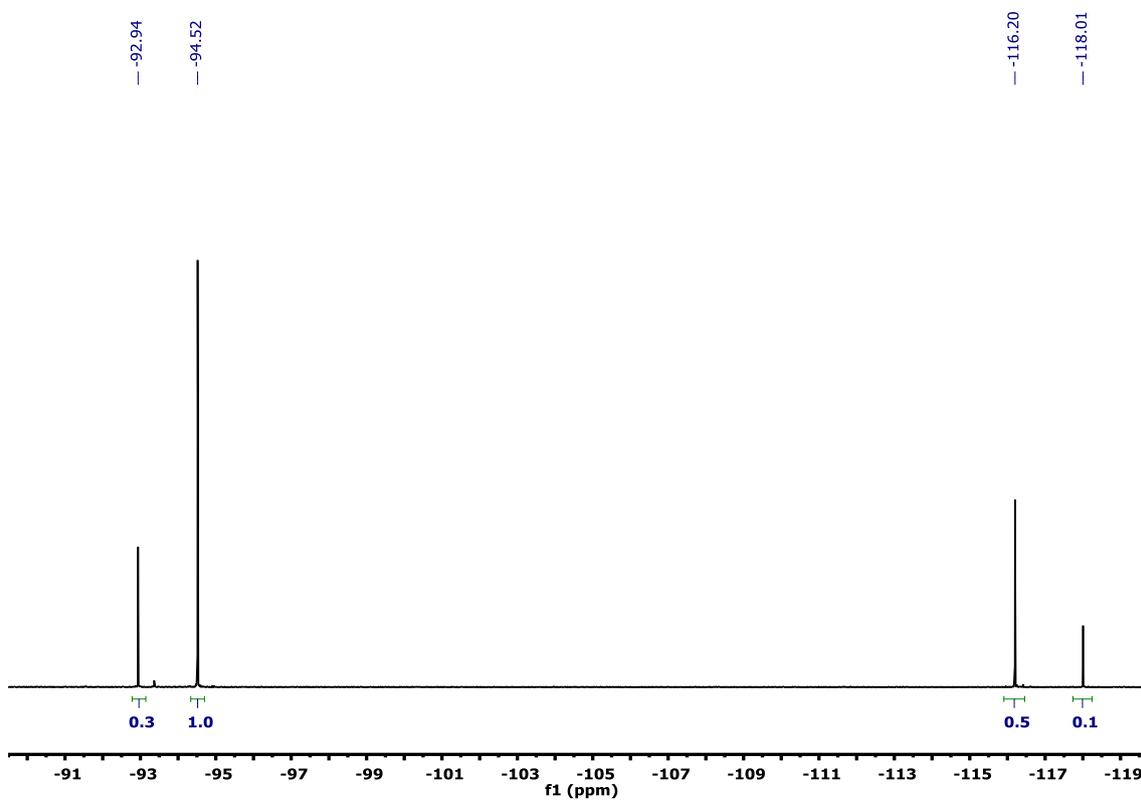
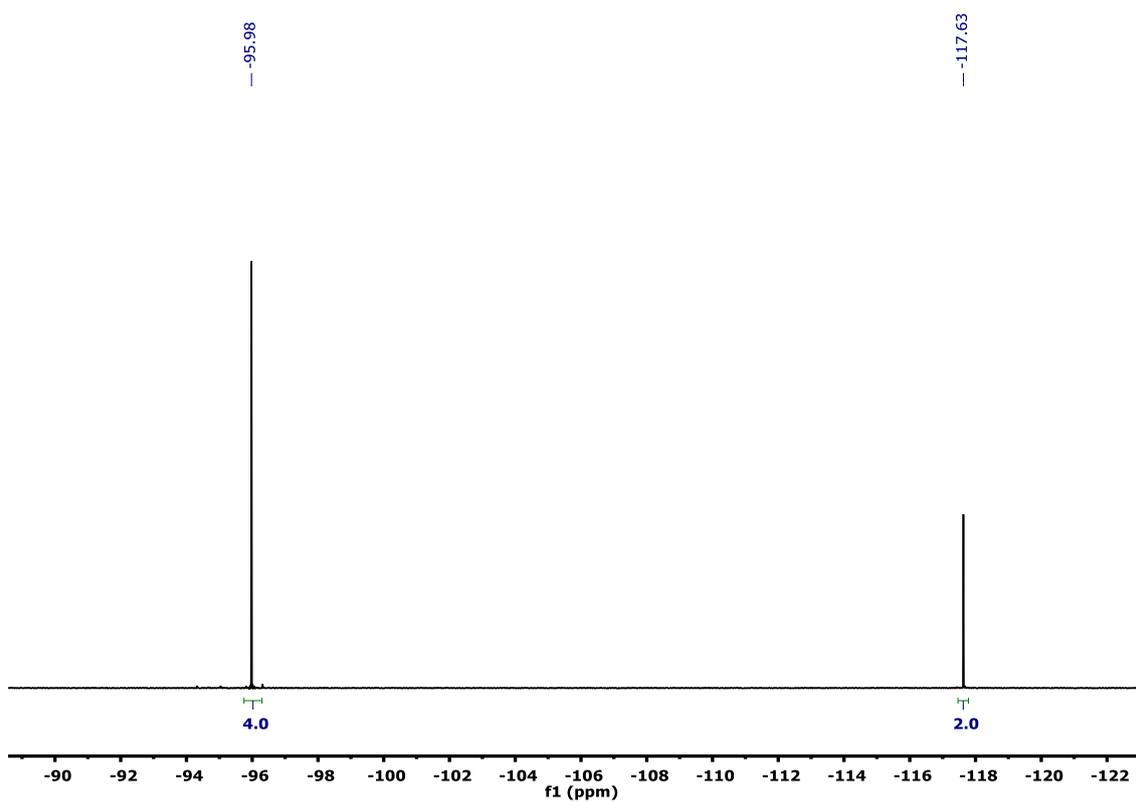
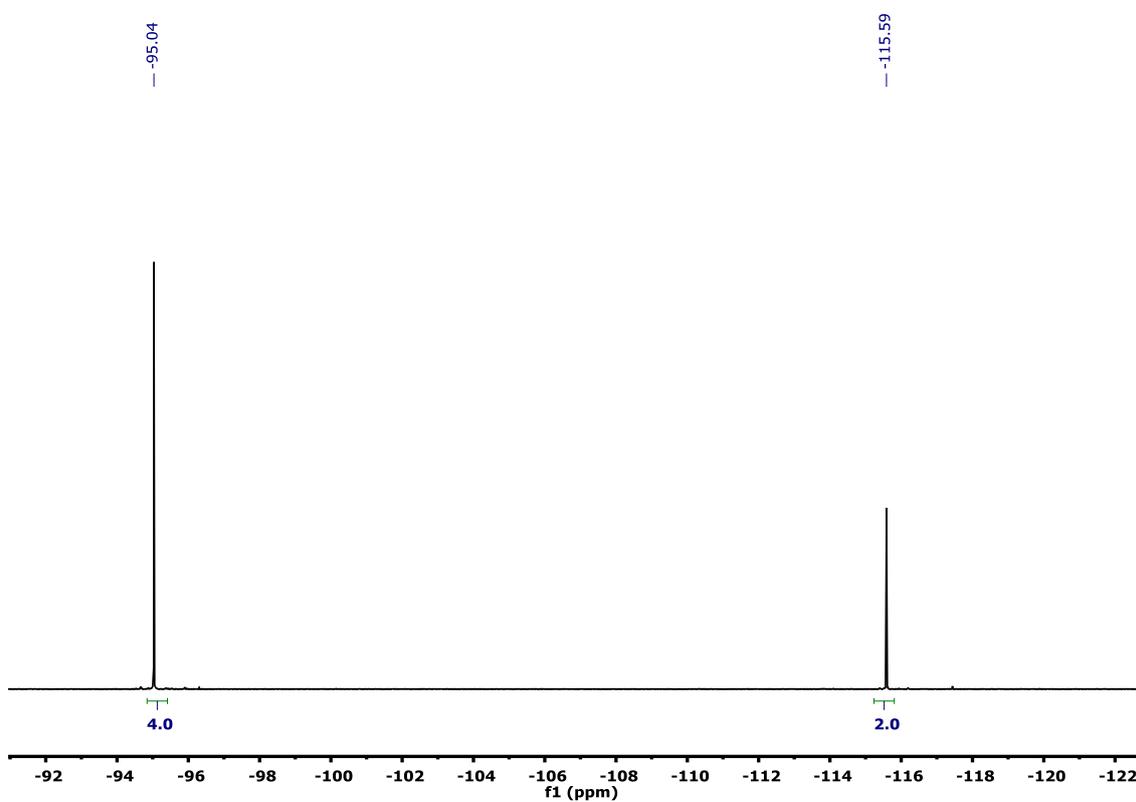


Figure S19.  $^{19}\text{F}$  NMR of the mixture **1-I** and **2-I** in  $\text{CDCl}_3$ .



**Figure S2048.**  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)\text{trans-}[\text{AuRf}_2\text{Br}_2]$  (**1-Br**).



**Figure S21.**  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)\text{cis-}[\text{AuRf}_2\text{Br}_2]$  (**2-Br**).

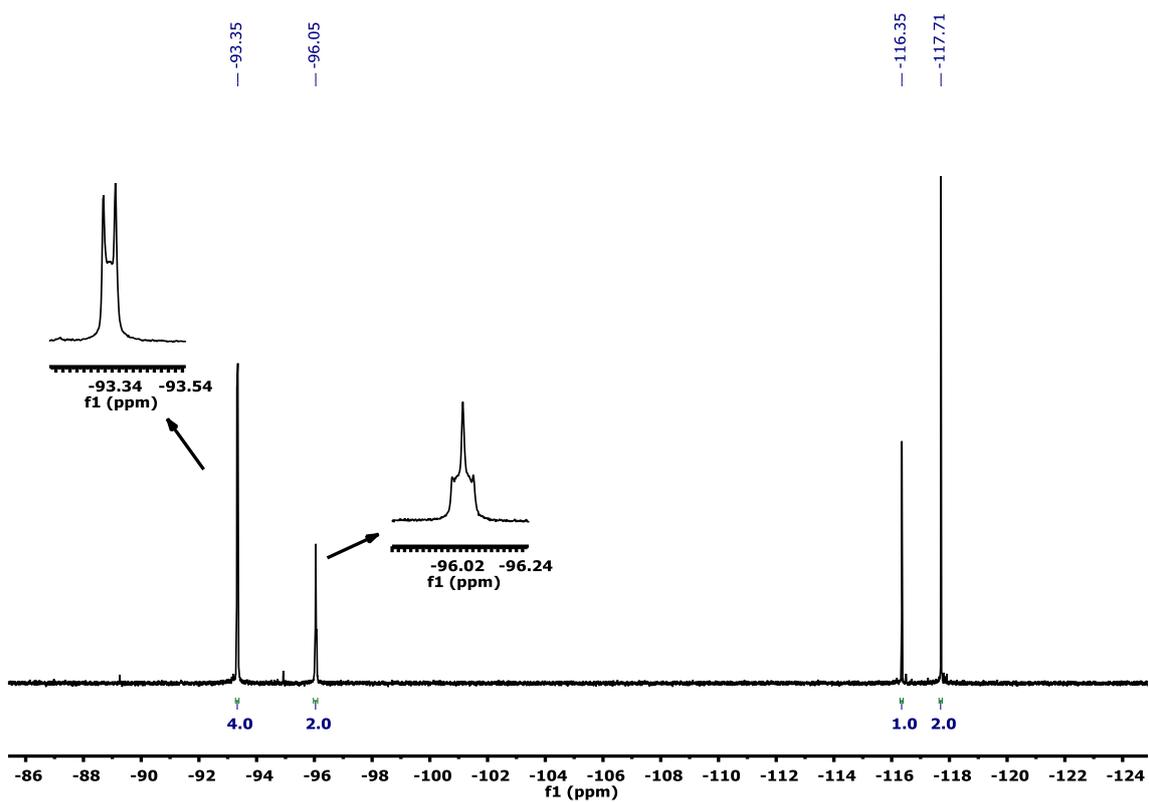


Figure S22.  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) of  $(\text{NBu}_4)[\text{AuRf}_3\text{I}]$  (3-I).

## References

- <sup>14</sup> Williams, D. B. G.; Lawton, M. Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants., *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 8351–8354.
- <sup>15</sup> Fernández, E. J.; Laguna, A.; de-Luzuriaga, J. M. L.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Puellas, R. C.; Sáenz, J. C. A step forward in gold–silver metallophilicity. An AuAg<sub>4</sub> moiety with a square pyramidal arrangement, *Dalton Trans.* **2005**, 1162–1164.
- <sup>16</sup> Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- <sup>17</sup> *Caution!* Some perchlorate salts are hazardous (explosive). See: Wolsey, W. C. Perchlorate salts, their uses and alternatives. *J. Chem. Educ.*, **1973**, *50*, A335–A337.
- <sup>18</sup> Casares, J. A.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Salas, G. Stable Nickel Catalysts for Fast Norbornene Polymerization: Tuning Reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3825–3831.
- <sup>19</sup> CrysAlisPro Software system, version 1.171.33.51, 2009, Oxford Diffraction Ltd, Oxford, UK.
- <sup>20</sup> Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.*, **2009**, *42*, 339–341.
- <sup>21</sup> Sheldrick, G. M. SHELXT-Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Cryst.*, **2015**, *A71*, 3–8.
- <sup>22</sup> Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Cryst.*, **2015**, *C71*, 3–8.
- <sup>23</sup> Braunstein, P.; Muller, A.; Bogge, H. Crystal structures of the tetra-*n*-butylammonium salts of the dichloroaurate(1-), dibromoaurate(1-), and diiodoaurate(1-) ions. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2104–2106.
- <sup>24</sup> Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 6615–6620.
- <sup>25</sup> Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- <sup>26</sup> Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; García-Melchor, M.; Espinet, P. Rh<sup>I</sup>Ar/Au<sup>I</sup>Ar' Transmetalation: A Case of Group Exchange Pivoting on the Formation of M–M' Bonds through Oxidative Insertion. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, *58*, 3501–3505.

<sup>27</sup> (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270–283; (b) Hay P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299–310.

<sup>28</sup> Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals Sc–Cu, Y–Ag and La–Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.

<sup>29</sup> Höllwarth, A.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A set of d-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the main group elements Al Bi and f-type polarization functions for Zn, Cd, Hg. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237–240.

<sup>30</sup> Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.

<sup>31</sup> Hoops, S.; Sahle, S.; Gauges, R.; Lee, C.; Pahle, J.; Simus, N.; Singhal, M.; Xu, L.; Mendes, P.; Kummer, U. COPASI—a COMplex PATHway Simulator. *Bioinformatics* **2006**, *22*, 3067–3074.

## Listado de publicaciones

### Capítulo 1:

Fernández-Moyano, S.; Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; Espinet, P. Expanding the Concepts Trans Influence and Back-Donation: Hybrid and Side Donations in  $[\text{Cp}^*\text{M}^{\text{III}}(\text{L})\text{XY}]$  (M = Rh, Ir) Complexes with CO,  $\text{CN}^-$ , and CNR Ligands. A Window to Cis Influence. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14410. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c02189

### Capítulo 2:

Fernández-Moyano, S.; Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; Espinet, P. Striking ligand-disproportionative Cl/aryl scrambling in a simple Au(III) system. Solvent role, driving forces and mechanisms. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 125. DOI: 10.1039/D0CC06450E

Fernández-Moyano, S.; Marcos-Ayuso, G.; Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; Espinet, P. Intimate relationship between C–I reductive elimination, aryl scrambling and isomerization processes in Au(III) complexes. *Chem. Commun.*, **2023**, *59*, 1975. DOI: 10.1039/D2CC06415D