



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS DE ACETILENOS FLUORADOS Y ESTUDIO  
DE SU REACTIVIDAD FRENTE AL DÍMERO DE NÍQUEL  
(I) [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>”

TESIS  
PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE  
**QUÍMICA**

PRESENTA

TANIA IVONNE BENÍTEZ PÁEZ



MÉXICO. D.F.

AÑO: 2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente	M. en C. Marta Eva de los Angeles Rodríguez Pérez
Vocal	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
Secretario	Dr. Juventino José García Alejandre
Primer suplente	M. en C. Rosa Isela del Villar Morales
Segundo suplente	Dr. David Morales Morales

Este trabajo se realizó en el laboratorio 304 de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Juventino García Alejandre.

---

Tutor: Dr. Juventino J. García Alejandre

---

Sustentante: Tania Ivonne Benítez Páez

*Al mejor regalo que la vida me ha dado, Tamara.*

*Al mejor ejemplo de responsabilidad y fortaleza, mi madre.*

*A mi familia: Ana, Rosen, Tama, Goyi, Eme y Saraín*

## **Agradecimientos**

A la UNAM por ofrecer gratuitamente una formación de calidad y por permitirme ser orgullosamente universitaria.

Al Dr. Juventino García por su invaluable asesoría y por permitirme ser parte de su equipo de investigación.

Al jurado asignado por el tiempo dedicado y las observaciones realizadas que contribuyeron a la mejoría del presente.

Al personal técnico de la USAI-FQ: Rosa Isela del Villar (Resonancia Magnética Nuclear), Nayeli López y Víctor Lemus (Análisis Elemental), Margarita Guzmán (Espectrometría de Masas) y Marcos Flores (Difracción de Rayos X de monocristal) por el apoyo brindado.

A los compañeros que han formado parte del laboratorio 304: Alma Arevalo, Areli Flores, Ana Iglesias, Alverto Oviedo, Carmela Crisóstomo, Grisell Reyes, Isaí Jimenez, Jonathan Rojas, Jorge Torres, Marco Crestani, Paulina Zerecero, Rigoberto Barrios, Sebastián Ovando y Tania Patricia Lozano por la convivencia, el apoyo, y los comentarios acerca de este trabajo.

A mi madre (Ana Ma. Páez), mi tía (Alma Rosa Páez) y a mi hermano (Iván) por su invaluable e incondicional apoyo a mi persona para culminar mis estudios.

A Tamara por su cariño, sus besos, por enseñarme lo más valioso de la vida y sobre todo por su comprensión ante mi ausencia.

A mi familia por confiar en mí.

## Abreviaturas

$\delta$	Desplazamiento químico expresado en partes por millón
$\mu$	Puente
$\eta$	Hapticidad
$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
$\text{CDCl}_3$	Cloroformo deuterado
$(\text{COD})\text{PdCl}_2$	Ciclooctadienodicloropaldio(II)
$\text{CuI}$	Yoduro de cobre
$\text{Cy}$	Ciclohexilo
$d$	Doblete
dippe	1,2-(bis(diisopropil)-fosfino)etano
$\text{Et}$	Etilo
$\text{Et}_3\text{N}$	Trietilamina
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
IE-MS	Espectrometría de Masas por impacto electrónico
$i\text{Pr}$	Isopropilo
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
$m$	Multiplete
$\text{Me}$	Metilo
p.f.	Punto de fusión
$\text{PPh}_3$	Trifenilfosfina
$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	Triterbutilfosfina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$s$	Singulete
$t$	Triplete
THF	Tetrahidrofurano
$\text{THF-}d_8$	Tetrahidrofurano deuterado

## Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	7
2.1 Reacción de Sonogashira	8
2.2 Coordinación de triples enlaces C-C a níquel	11
2.3. Coordinación de triples enlaces C-C a paladio	23
2.4. Coordinación de triples enlaces C-C a platino	28
3. Objetivos	41
4. Hipótesis	43
5. Resultados y Discusión	45
5.1 Reacciones exploratorias	46
5.2 Condiciones óptimas para la síntesis de acetilenos fluorados mediante la reacción de Sonogashira	49
5.3 Síntesis de acetilenos fluorados	50
5.4 Caracterización de acetilenos fluorados	51
5.4.1 2-fluoro-difenilacetileno ( <b>41</b> )	52
5.4.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno ( <b>42</b> )	53
5.4.3 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno ( <b>43</b> )	54
5.4.4 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno ( <b>44</b> )	55
5.5 Reactividad de los acetilenos fluorados frente a [(dippe)Ni( $\mu$ -H)] <sub>2</sub>	56

5.6 Acetilenos fluorados monocoordinados a níquel (0)	59
5.7 Caracterización de acetilenos fluorados monocoordinados a níquel (0)	60
5.7.1 2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado <b>(46)</b>	60
5.7.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno monocoordinado <b>(47)</b>	64
5.7.3 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno monocoordinado <b>(48)</b>	66
5.8 Acetilenos fluorados dicoordinados a níquel (0)	68
5.9 Caracterización de acetilenos fluorados dicoordinados a níquel (0)	69
5.9.1 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado <b>(49)</b>	69
5.9.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado <b>(50)</b>	73
5.9.3 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno dicoordinado <b>(51)</b>	77
6. Conclusiones	83
7. Parte experimental	86
7.1 Condiciones generales	87
7.2 Síntesis de acetilenos fluorados	88
7.2.1 2-fluoro-difenilacetileno <b>(41)</b>	89
7.2.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno <b>(42)</b>	89
7.2.3 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno <b>(43)</b>	90
7.2.4 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno <b>(44)</b>	90



7.3 Acetilenos fluorados monocoordinados a níquel (0)	90
7.3.1 2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado <b>(46)</b>	91
7.3.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno monocoordinado <b>(47)</b>	91
7.3.3 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno monocoordinado <b>(48)</b>	92
7.4 Acetilenos fluorados dicoordinados a níquel (0)	92
7.4.1 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado <b>(49)</b>	92
7.4.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado <b>(50)</b>	93
7.4.3 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno dicoordinado <b>(51)</b>	93
8. Bibliografía	94
9. Apéndice	98
10. Anexo cristalográfico	116

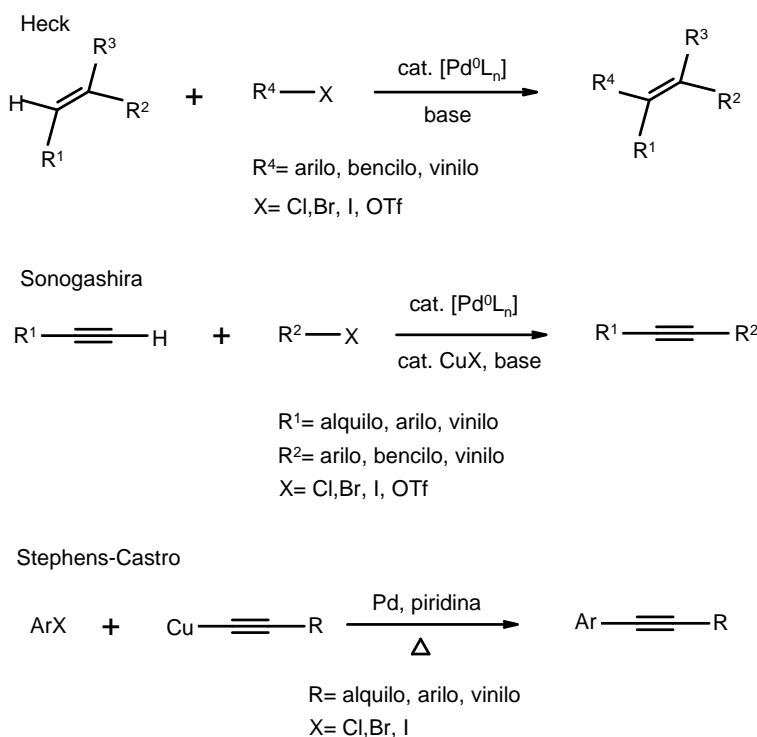
# **1. Introducción**

Desde la primera reacción de formación de enlaces C-C desarrollada por Kolbe en su síntesis de ácido acético en 1845,<sup>{1}</sup> los procesos de formación de este enlace han jugado un papel muy importante en síntesis orgánica. Las reacciones de Grignard, Diels-Alder y Wittig son ejemplos de lo antes mencionado y han servido para la preparación de diversos compuestos de interés.

En el último cuarto del siglo XX surgieron y se perfeccionaron nuevas metodologías para la formación de enlaces C-C, basadas en el empleo de metales de transición, las cuales favorecieron el desarrollo de áreas como la síntesis de fármacos, la nanotecnología y la bioquímica, entre otras.<sup>{2}</sup> En particular los compuestos de paladio han sido empleados con éxito para llevar a cabo la síntesis orgánica.

El acoplamiento catalizado por paladio de alquinos terminales con halogenuros de arilo o vinilo se reportó simultáneamente por Heck<sup>{3}</sup> y Cassar<sup>{4}</sup> en 1975. Unos meses después, Sonogashira demostró, que en varios casos, esta reacción de acoplamiento podía ser acelerada agregando a la mezcla de reacción sales de cobre como cocatalizador (Esquema 1).<sup>{5}</sup> Este protocolo conocido como la reacción de Sonogashira puede considerarse de dos formas: 1) La versión para alquinos de la reacción de Heck y 2) Una aplicación de catálisis con paladio a la ya conocida reacción de Stephens-Castro<sup>{6}</sup> (el

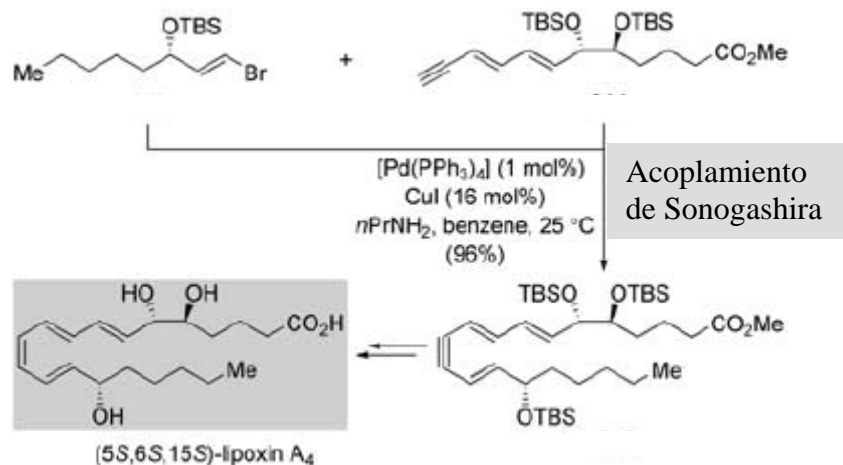
acoplamiento de halogenuros de arilo o vinilo con cantidades estequiométricas de acetiluros de cobre).



Esquema 1. Ecuaciones generales de las reacciones de acoplamiento de Heck, Sonogashira y Stephens-Castro.

Recientemente, la utilización de la reacción de Sonogashira “libre de cobre” ha sido redescubierta independientemente por otros investigadores.<sup>{2}</sup>

La reacción de Sonogashira se usa ampliamente en los laboratorios de investigación para explorar la relación entre estructura y reactividad de diversas series de compuestos, por ejemplo, un sistema aromático de interés puede ser rápidamente sustituido con cadenas de distintas longitudes y complejidad funcional (Esquema 2).



Esquema 2. Ejemplo de la aplicación de la reacción de Sonogashira en laboratorios de investigación. Síntesis de lipoxin A<sub>4</sub>.<sup>(2)</sup>

También una gran variedad de anillos aromáticos sustituidos pueden ser fácilmente agregados a una molécula de interés. El triple enlace introducido puede ser removido por hidrogenación o convertido en otros grupos funcionales. Del mismo modo, el empleo de halenuros de arilo fluorados en la reacción favorece una rápida construcción de sistemas aromáticos fluorados.

Por otro lado aunque los compuestos organofluorados están virtualmente ausentes como productos naturales, es interesante preguntarse por qué entre 20 y 25% de las drogas en la línea farmacéutica contienen por lo menos un átomo de flúor. El uso estratégico de la sustitución por flúor en la síntesis de fármacos ha culminado con la producción de medicamentos clave disponibles en el mercado, tales como: Fluoxetine comercialmente conocido como Prozac

(antidepresivo), Faslodex (anticancerígeno), Fluritromicina (antibacterial) y Efavirenz (antiviral) (Figura 1).

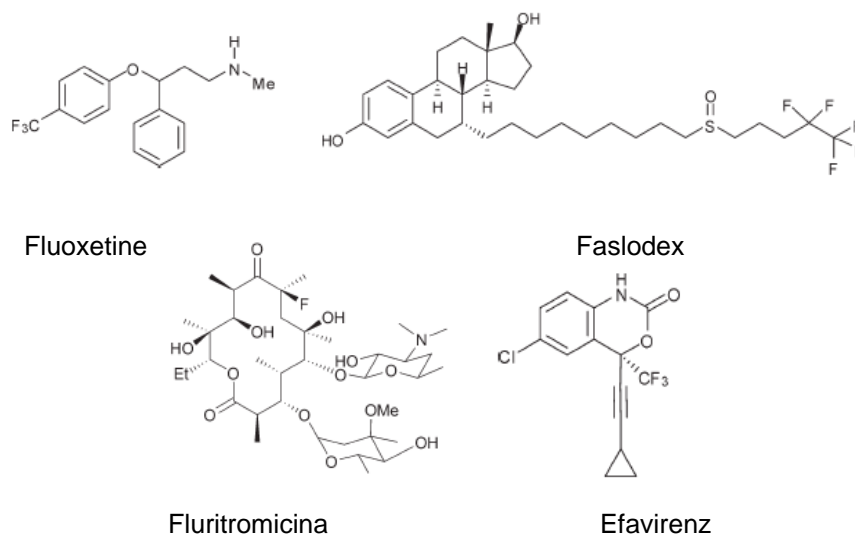


Figura 1. Fármacos fluorados.

Considerando lo anterior, los compuestos fluorados han adquirido gran relevancia en química medicinal y en aplicaciones terapéuticas debido a que la sustitución de un átomo de hidrógeno por uno de flúor varía la eficacia del fármaco ya que sus propiedades fisicoquímicas y conformacionales tales como estabilidad metabólica, biodisponibilidad, pKa, lipofilidad, interacciones electrostáticas y cambios conformacionales se ven alteradas.<sup>{7}</sup>

El flúor es el elemento más electronegativo en la tabla periódica. Su gran electronegatividad tiene diversas consecuencias por ejemplo, la polarización, impartiendo un mayor carácter iónico al enlace C-F.

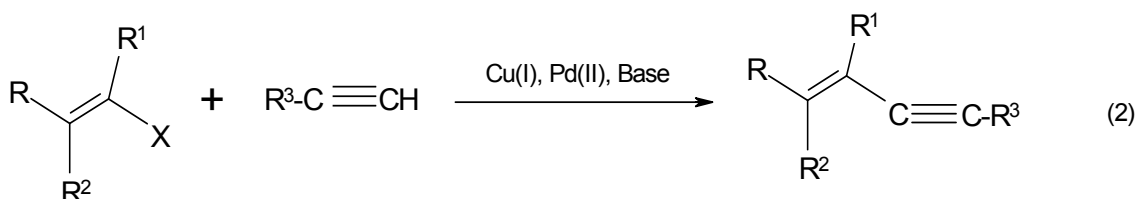
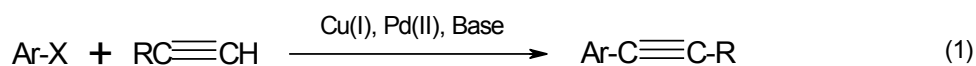
El enlace C-F presente en los compuestos fluorados es uno de los más fuertes ( $105.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) lo que hace a este tipo de compuestos más resistentes. El interés industrial en funcionalizar compuestos fluorados y polímeros sugiere que es oportuno retomar el estudio de la funcionalización de compuestos organofluorados.

## **2. Antecedentes**



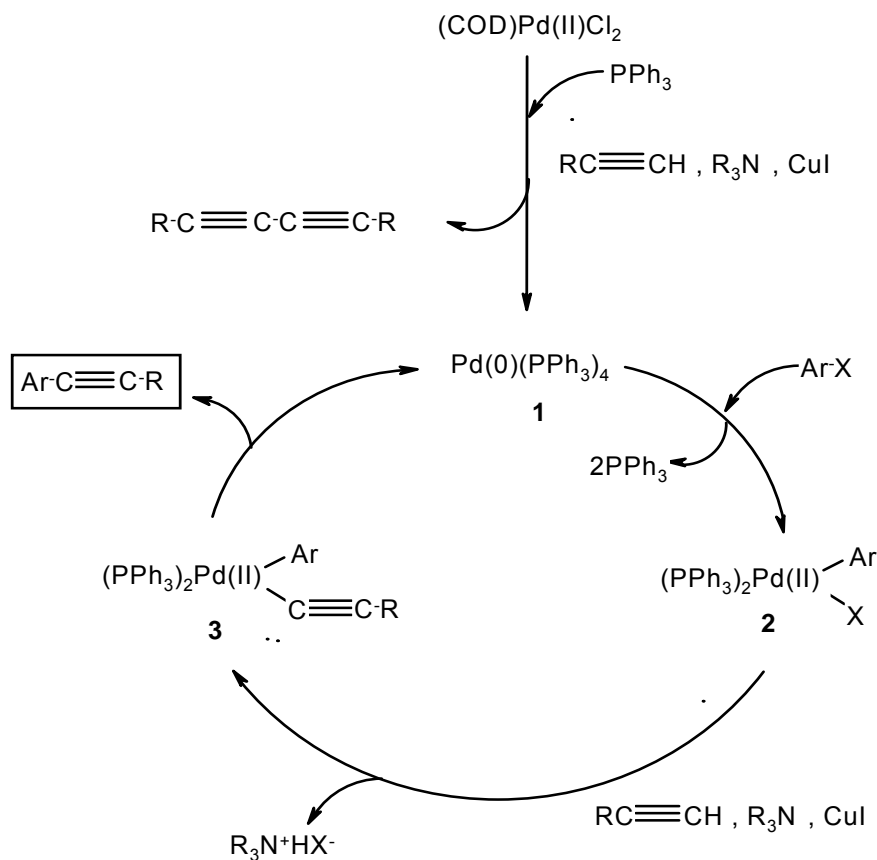
## 2.1. Reacción de Sonogashira

Las reacciones de formación de enlaces C-C son de gran importancia química. En particular, aquellas que son técnicamente simples, eficientes, de alto rendimiento y que toleran una amplia variedad de grupos funcionales son de especial uso. Una de ellas es el acoplamiento de Sonogashira catalizado por paladio y cocatálisis de cobre de alquinos terminales con halogenuros de arilo o vinilo.<sup>{5}</sup> Las reacciones generales de la reacción se muestran en las ecuaciones (1) y (2).



La reacción de Sonogashira sigue el proceso de adición oxidativa-eliminación reductiva común para las reacciones de formación de enlace C-C catalizadas por paladio. Propiamente el ciclo catalítico comienza con una especie de paladio (0) (1), generada a partir del precursor catalítico de paladio (II), a la cual se adiciona oxidativamente el halogenuro de arilo para originar el intermediario arilpaladio (II) (2). Una reacción subsecuente con el alquino, vía un intermediario acetiluro de cobre, genera la especie alquinilpaladio (II) (3) que

mediante una eliminación reductiva origina el producto de acoplamiento y regenera el catalizador de paladio (0) (Esquema 3).<sup>{8}</sup>



Esquema 3. Mecanismo de la reacción de Sonogashira.<sup>{8}</sup>

Típicamente, este acoplamiento cruzado depende de la presencia de paladio y cobre, para contribuir a la catálisis. Sin embargo, recientemente se han reanudado esfuerzos para desarrollar sistemas que permitan efectuar la formación de enlaces C-C en ausencia de uno u otro metal o por metodologías alternativas que logren tal propósito.<sup>{9}</sup>

A fin de simplificar el protocolo de Sonogashira, varios aspectos importantes han sido mejorados independientemente por diversos investigadores. Por ejemplo, se ha logrado eliminar el uso de yoduro de cobre como cocatalizador,<sup>{9-11}</sup> ya que induce reacciones de homoacoplamiento de alquinos. Adicionalmente, se ha evitado el uso de aminas como disolvente o en cantidades estequiométricas,<sup>{10-11}</sup> pues se suman a la carga contaminante ambiental. Además los sistemas eficientes libres de paladio son más atractivos por razones económicas, esto relacionado tanto al elevado costo del paladio como a las dificultades para remover al metal ( y sus ligantes) del producto final de reacción.<sup>{12}</sup>

### 2.3. Coordinación de triples enlaces C-C a níquel

A principios de los años sesenta G. Wilke y G. Herrmann, partiendo de  $[(PPh_3)_2Ni(C_2H_4)]$ , obtuvieron complejos metálicos de Ni (0) coordinados a acetilenos disustituídos del tipo  $[(PPh_3)_2NiC_2R_2]$  (Figura 2).<sup>{14}</sup>

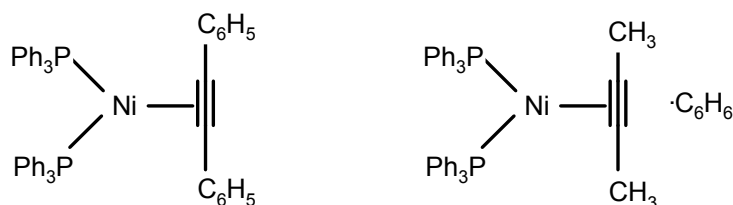


Figura 2. Complejos alquino obtenidos por Wilke y Herrmann.

Posteriormente en la década de los ochentas K. R. Pörschke logró sintetizar los primeros complejos de níquel (0) con etino (Figura 3), caracterizar espectroscópicamente los complejos  $[Ni(dippe)(C_2H_2)]$  y  $[Ni(PPh_3)(C_2H_2)]$  (Figura 4) y obtener difracción de rayos X de éste último (Figura 5).<sup>{15, 16, 17}</sup>

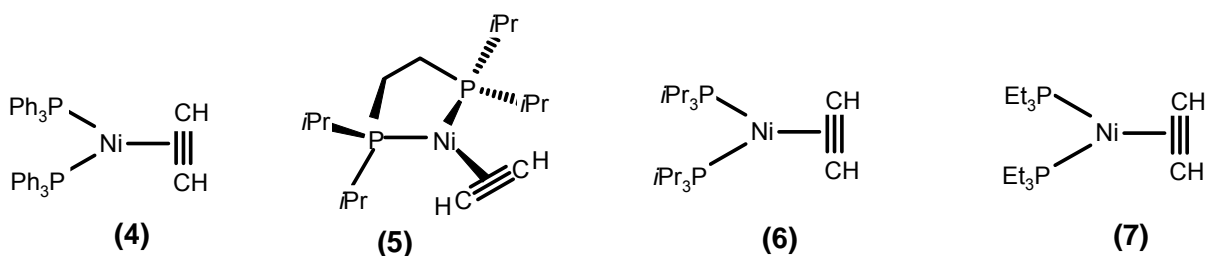


Figura 3. Complejos etino sintetizados por Pörschke.

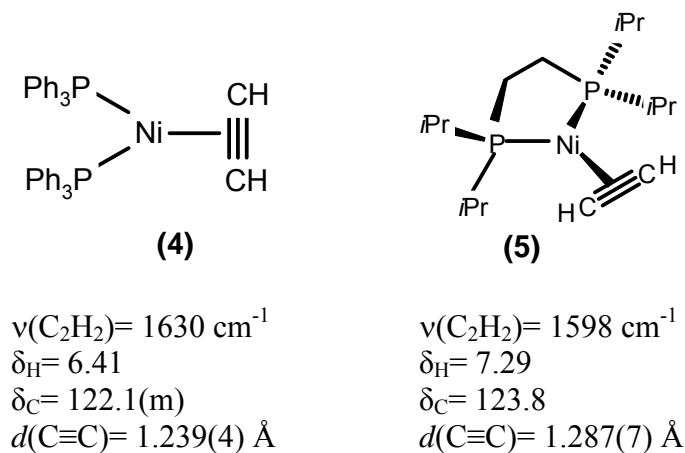


Figura 4. Caracterización espectroscópica de los complejos **(4)** y **(5)**.

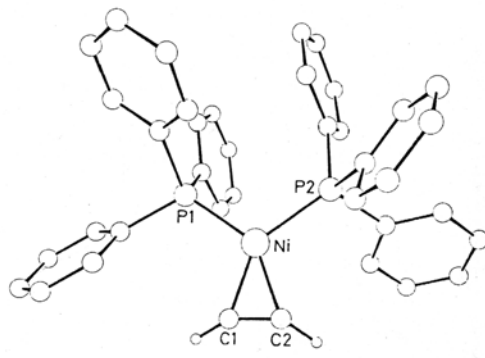


Figura 5. Estructura molecular del complejo **(4)**. El átomo de níquel presenta una geometría trigonal plana. Distancias seleccionadas (Å): Ni-C 1.873(3) y 1.882(3); C(1)-C(2) 1.239(4); Ni-P 2.153(1) y 2.166(1).

Durante estas investigaciones, Pörschke observó la formación de complejos bimetalícos a bajas temperaturas, en los que sólo un ligante etino actúa como puente entre los átomos de níquel (Figura 6) y caracterizó espectroscópicamente el complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)$  (Figura 7).<sup>{15-17}</sup>

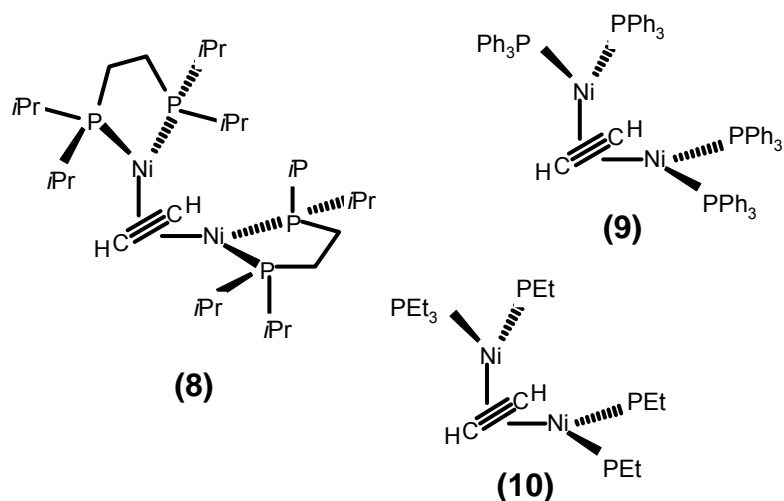


Figura 6. Complejos bimetalicos puenteados por etino.

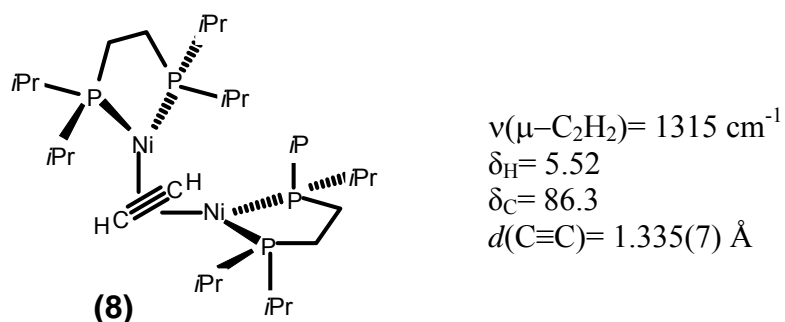


Figura 7. Caracterización espectroscópica del complejo (8).

En relación con sus investigaciones sobre complejos de níquel (0) con ligantes alquino, Pörschke hizo reaccionar [(dipp)Ni(COD)] frente a 1 y 0.5 equivalentes de butadieno en pentano a  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  obteniendo compuestos mono y dinucleares respectivamente (Figura 8). La estructura cristalina del complejo monometálico (11) muestra una geometría trigonal plana alrededor del átomo de níquel (Figura 9).<sup>{18}</sup>

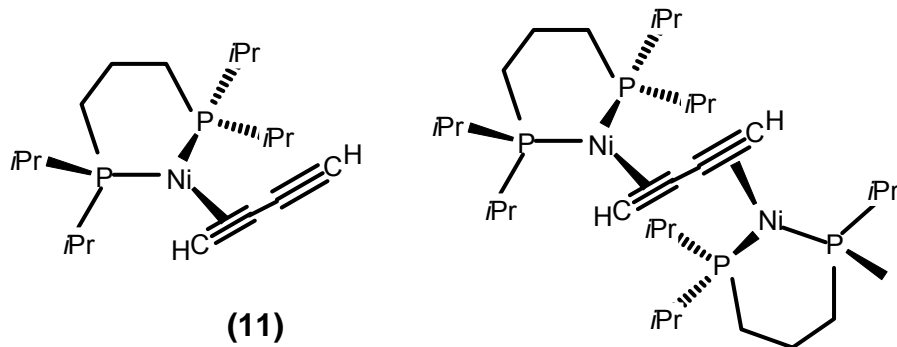


Figura 8. Complejos de níquel(0) con butadieno mono y bimetalicos.

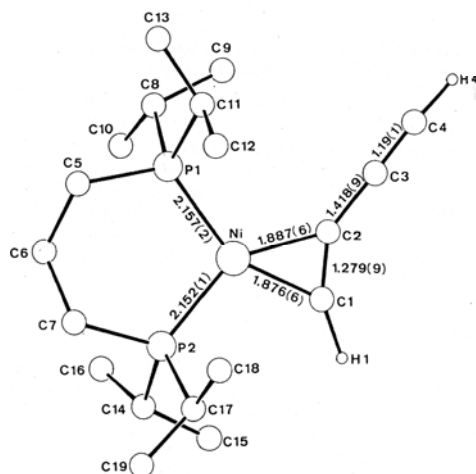
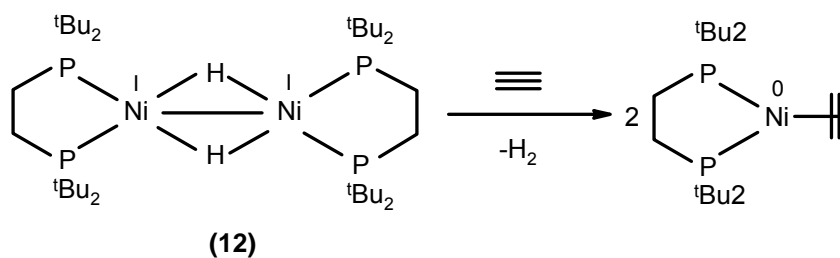


Figura 9. Estructura molecular del complejo (11). Distancias seleccionadas (Å): Ni-C(1) 1.876(6); Ni-C(2) 1.887(6); C(1)-C(2) 1.279(9); Ni-P(1) 2.157(2); Ni-P(2) 2.152(1). Ángulos seleccionados (°): P(1)-Ni-P(2) 102.7(1); C(1)-Ni-C(2) 39.7(3).

Como parte de los estudios sobre la reactividad de complejos de níquel (0), Pörschke a finales de los años noventas, investigó la reactividad de complejos hidruro de níquel (I). En particular, estableció la formación de fragmentos de níquel (0) *in situ*. Para ello sintetizó el complejo dimérico

$[(^t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}^t\text{Bu}_2)\text{Ni}]_2(\mu\text{-H})_2$  (**12**). Dicho complejo reacciona con alquenos o alquinos por eliminación reductiva de  $\text{H}_2$  para originar el complejo  $(\text{dtbpe})\text{Ni}^0$ -alqueno o -alquino correspondiente. (Esquema 4) <sup>{19}</sup>



Esquema 4. Reactividad del complejo dimérico de níquel (I) frente a alquinos.

A finales de la década de los noventa Jones y colaboradores, realizando investigaciones sobre activación catalítica y funcionalización de enlaces C-C mediante complejos de níquel reportaron la síntesis y caracterización de complejos alquino coordinados a níquel (0) del tipo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]$ ,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})]$  y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})]$  (Figura 10). <sup>{20}</sup>

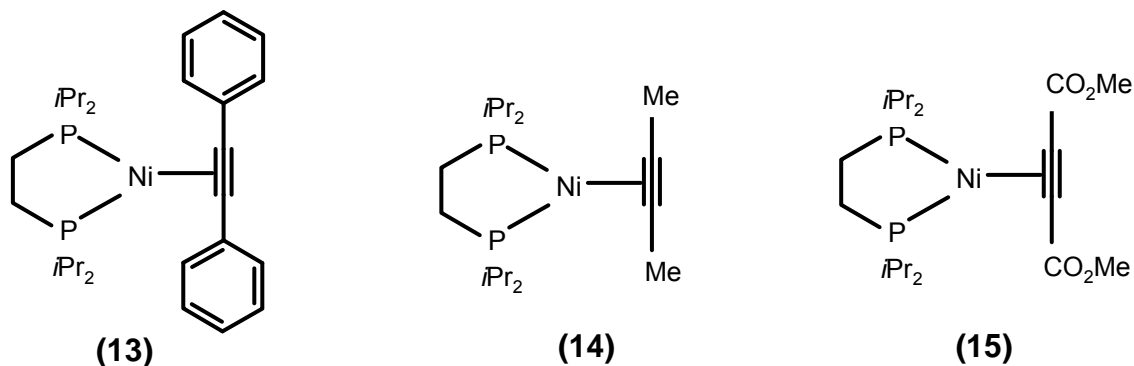


Figura 10. Complejos alquino sintetizados por Jones. <sup>{20}</sup>



Los complejos **(13)**, **(14)** y **(15)** fueron caracterizados mediante cristalografía de rayos X (Figuras 11-13). Estos compuestos presentan una geometría cuadrada plana distorsionada con las distancias C-C del triple enlace similares a los complejos alquino coordinados a níquel (0) reportados por Pörschke.<sup>{16, 18}</sup>

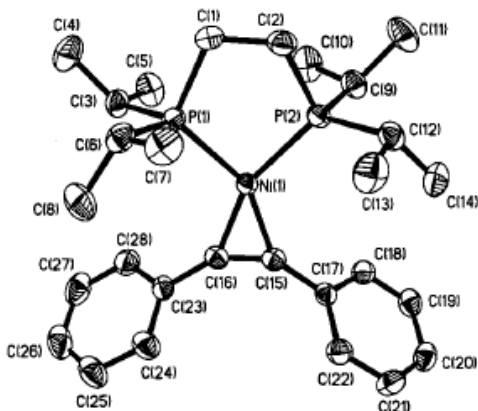


Figura 11. Dibujo ORTEP del complejo **(13)**. Distancias seleccionadas (Å): Ni(1)-C(16) 1.877(2); Ni(1)-C(15) 1.881(2); Ni(1)-P(1) 2.1468(6); Ni(1)-P(2) 2.1509(6); C(15)-C(16) 1.285(3). Ángulos seleccionados (°): C(16)-Ni(1)-C(15) 40.00(9); C(16)-Ni(1)-P(1) 112.48(7); C(15)-Ni(1)-P(2) 116.05(7); P(1)-Ni(1)-P(2) 91.43(2).

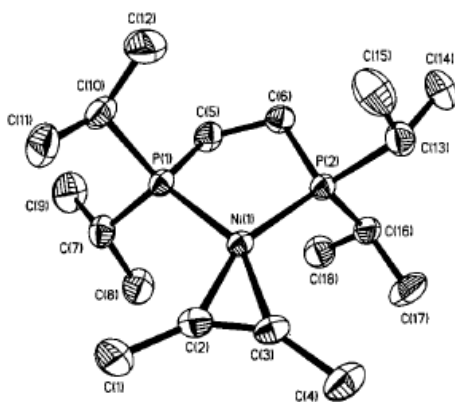


Figura 12. Dibujo ORTEP del complejo **(14)**. Distancias seleccionadas (Å): Ni(1)-C(2) 1.877(2); Ni(1)-C(3) 1.888(2); Ni(1)-P(1) 2.1370(5); Ni(1)-P(2) 2.1433(5); C(2)-C(3) 1.279(3). Ángulos seleccionados (°): C(2)-Ni(1)-C(3) 39.73(9); C(2)-Ni(1)-P(1) 112.02(7); C(3)-Ni(1)-P(2) 116.37(7); P(1)-Ni(1)-P(2) 91.86(2).

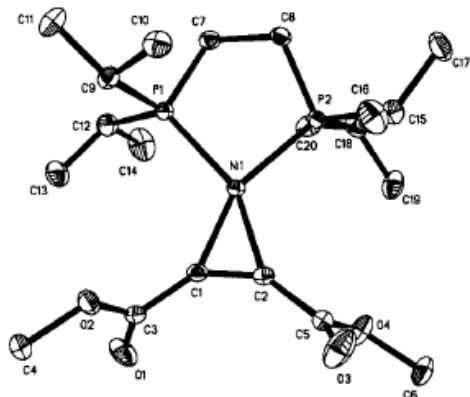


Figura 13. Dibujo ORTEP del complejo **(15)**. Distancias seleccionadas (Å): Ni(1)-C(1) 1.871(2); Ni(1)-C(2) 1.871(2); Ni(1)-P(1) 2.1491(5); Ni(1)-P(2) 2.1499(5); C(1)-C(2) 1.290(3). Ángulos seleccionados (°): C(1)-Ni(1)-C(2) 40.32(8); C(1)-Ni(1)-P(1) 113.80(6); C(2)-Ni(1)-P(2) 114.05(6); P(1)-Ni(1)-P(2) 91.60.

Continuando con la activación catalítica de enlaces C-C, Jones sintetizó complejos alquino coordinados a níquel (0) estabilizados por el ligante quelante bidentado  $[(iPr)_2PCH_2CH_2NMe_2]$ , los cuales esperaba más reactivos frente a la activación del enlace C-C en comparación a los complejos  $[(dippe)Ni(\eta^2\text{-alquino})]$  (Figura 14).<sup>{21}</sup>

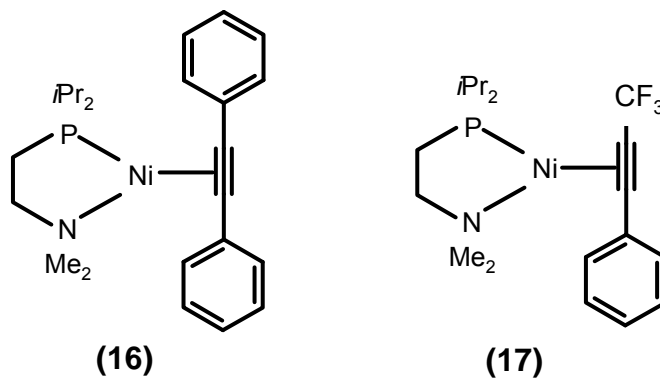


Figura 14. Complejos de níquel (0) sustituidos con  $[(iPr)_2PCH_2CH_2NMe_2]$ .

La estructura cristalina de los complejos **(16)** y **(17)** se determinó mediante difracción de rayos X (Figuras 15 y 16). Ambos compuestos presentan una geometría cuadrada plana distorsionada alrededor del centro metálico.

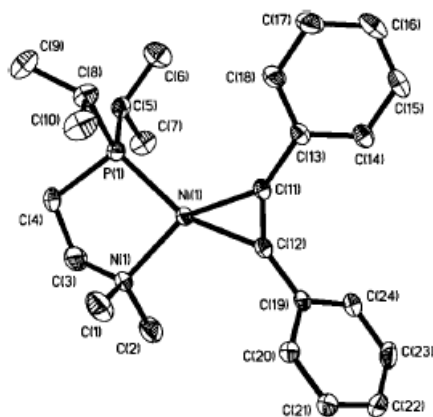


Figura 15. Dibujo ORTEP del complejo **(16)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 30%. Distancias seleccionadas (Å): Ni(1)-N(1) 2.036(3); Ni(1)-P(1) 2.155(10); Ni(1)-C(11) 1.845(3); Ni(1)-C(12) 1.904(3); C(11)-C(12) 1.291(5). Ángulos seleccionados (°): C(11)-Ni(1)-C(12) 40.27(14); N(1)-Ni(1)-P(1) 89.44(8); C(11)-Ni(1)-P(1) 118.32(11); C(12)-Ni(1)-N(1) 111.97(13).

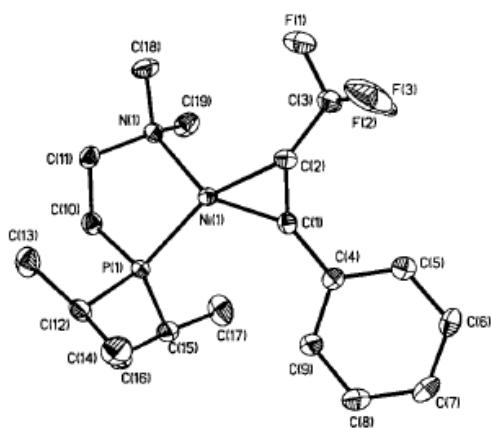


Figura 16. Dibujo ORTEP del complejo **(17)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 30%. Distancias seleccionadas (Å): Ni(1)-N(1) 2.039(4); Ni(1)-P(1) 2.1674(13); Ni(1)-C(1) 1.868(4); Ni(1)-C(2) 1.864(4); C(1)-C(2) 1.296(6). Ángulos seleccionados (°): C(1)-Ni(1)-C(2) 40.63(18); N(1)-Ni(1)-P(1) 89.36(11); C(2)-Ni(1)-N(1) 112.06(17); C(1)-Ni(1)-P(1) 117.71(14).

En 2001 Bennett reportó la reactividad de alquiniolfosfinas coordinadas a níquel (0), las cuales se forman por desplazamiento del fragmento etileno de  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dcpe})]$  (dcpe= 1,2-bisdiciclohexilfosfinoetano) por la alquiniolfosfina correspondiente.(Figura 17). {22}

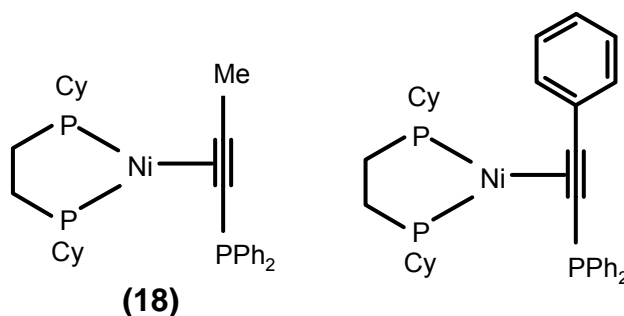


Figura 17. Complejos alquiniolfosfina coordinados a Ni (0).

El complejo **(18)** presenta una geometría trigonal plana esperada para los complejos alquino coordinados a níquel (0) con ligantes difosfina (Figura 18).

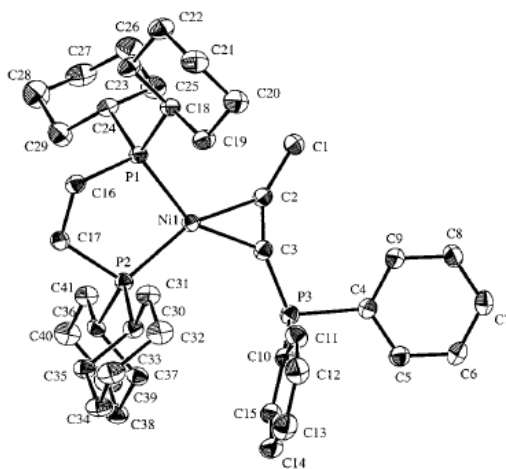


Figura 18. Dibujo ORTEP del complejo **(18)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 30%. Distancias de enlace seleccionadas (Å): Ni(1)-P(1) 2.1478(8); Ni(1)-P(2) 2.1613(9); Ni(1)-C(2) 1.869(3); Ni(1)-C(3) 1.913(3); C(2)-C(3) 1.280(4). Ángulos seleccionados (°): P(1)-Ni(1)-P(2) 91.46(3); P(1)-Ni(1)-C(2) 110.2(1); P(2)-Ni(1)-C(3) 118.8(1); Ni(1)-C(3)-C(2) 68.4(2).

Posteriormente Hillhouse reportó la obtención de complejos alquino coordinados a níquel (0) como subproducto de la síntesis de fosfirenos a partir de la reacción de transferencia de grupo de  $[(dtbpe)Ni=P(dmp)]$  a alquinos ( $dmp= 2,6$ -dimesitilfenil) (Figura 19, analogo al complejo **(13)**).<sup>{23}</sup>

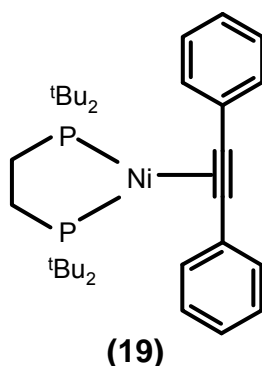


Figura 19. Complejo alquino coordinado a níquel (0) reportado por Hillhouse.

La estructura del complejo **(19)** se estableció inequívocamente mediante difracción de rayos X, la cual confirma una geometría cuadrada plana alrededor del átomo de níquel (Figura 20). Los parámetros estructurales son similares a los complejos alquino  $[(dippe)Ni(C_2R_2)]$  sintetizados por Jones y colaboradores.<sup>{20}</sup>

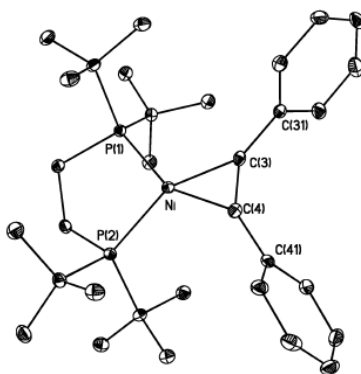


Figura 20. Dibujo ORTEP del complejo **(19)** Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 35%. Distancias de enlace seleccionadas (Å): Ni(1)-C(4) 1.878(2); Ni(1)-C(3) 1.897(2); Ni(1)-P(2) 2.1682(6); Ni(1)-P(1) 2.1726(6). Ángulos seleccionados (°): C(3)-Ni(1)-P(1) 114.29(7); C(4)-Ni(1)-P(2) 113.27(7); P(2)-Ni(1)-P(1) 92.62(2).

Los datos más relevantes de la caracterización de los complejos monometálicos descritos en esta sección se concentran en la Tabla 1 y en la Tabla 2 los sistemas binucleares.

Tabla 1. Alquinos coordinados a Níquel (0).

Complejo	RX	$d(\text{C}\equiv\text{C})$ (Å)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$
<b>(4)</b>	Sí	1.239(4)	1630	122.1	39
<b>(5)</b>	—	1.287(70)	1598	123.8	—
<b>(6)</b>	—	—	1622	121.15	53.8
<b>(7)</b>	—	—	—	—	24.7
<b>(11)</b>	Sí	1.279(9)	1670	129.2 120.8	38.9 35.7
<b>(13)</b>	Sí	1.25(3)	—	141.3	79.35
<b>(14)</b>	Sí	1.279(3)	—	124.3	80.16
<b>(15)</b>	Sí	1.290(3)	—	—	71.24
<b>(16)</b>	Sí	1.291(5)	—	139.2( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 137.9	58.3( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>(17)</b>	Sí	1.296(6)	—	—	59.8( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>(18)</b>	Sí	1.280(4)	1758	120.42( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	67.6, 72.9 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>(19)</b>	Sí	1.276(3)	1790	129.7( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	95.8( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

A menos que se indique otro, los espectros RMN se corrieron usando  $\text{THF-d}_8$  como disolvente.

Tabla 2. Alquinos coordinados a dos átomos de níquel (0).

Complejo	RX	$d(\text{C}\equiv\text{C})$ (Å)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$
<b>(8)</b>	—	1.335(7)	1315	86.3	—
<b>(9)</b>	—	—	1368	—	—
<b>(10)</b>	—	—	—	89.5	15.9

Los espectros de RMN se corrieron usando THF- $d_8$  como disolvente.

## 2.4. Coordinación de triples enlaces C-C a paladio

Pörschke ha preparado complejos de etino coordinado a paladio (0), el propósito de su estudio era sintetizar complejos alqueno de paladio (0) a partir de compuestos de paladio (II) con fosfinas mono o bidentadas y alquenos no activados, y en presencia de etino desplazar el fragmento alqueno para generar los compuestos alquino del tipo  $[L_2Pd(C_2H_2)]$  y  $[L_2Pd(\mu-C_2H_2)PdL_2]$ , así como observar que propiedades exhibían especialmente en comparación con sus análogos de níquel (0).<sup>{24}</sup>

Los compuestos **(20)** y **(21)** fueron los primeros complejos de paladio (0) reportados en los que el átomo de paladio presenta una geometría trigonal plana coordinado a la difosfina y al ligante etino (Figura 21).

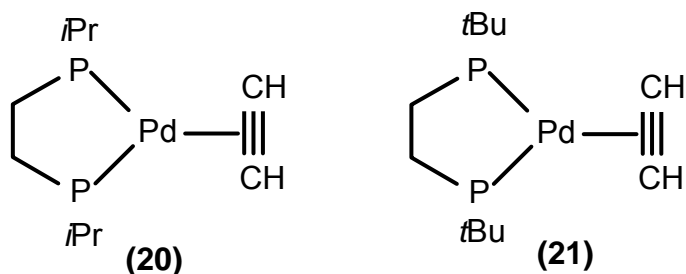


Figura 21. Complejos etino coordinados a paladio (0).

En los compuestos **(22)** y **(23)**, dos fragmentos de paladio (0) están unidos a un ligante etino puente. Ambos átomos de paladio presentan una geometría trigonal plana con los planos de coordinación perpendiculares entre sí debido a los orbitales  $\pi$  ortogonales del etino (Figura 22).



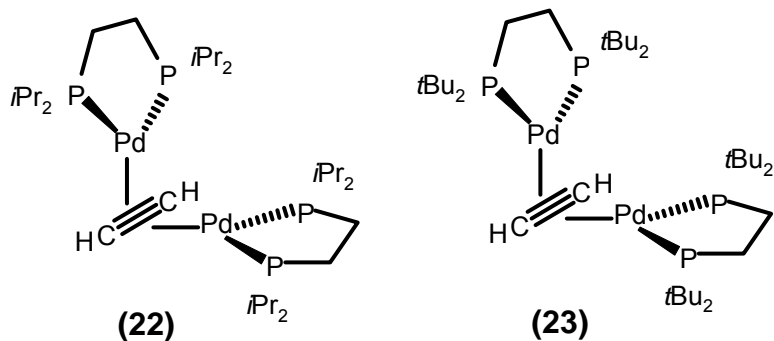


Figura 22. Complejos bimetalicos puenteados por etino.

En el año 2000 Pombeiro describe la reacción del ligante azin-difosfina [Z,Z-Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C(tBu)=N-N=C(tBu)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>] con un complejo de paladio (0), en presencia de dimetilacetilendicarboxilato, logrando el aislamiento y la caracterización de un complejo alquino coordinado a paladio con estado de oxidación cero (Figura 23).<sup>{25}</sup>

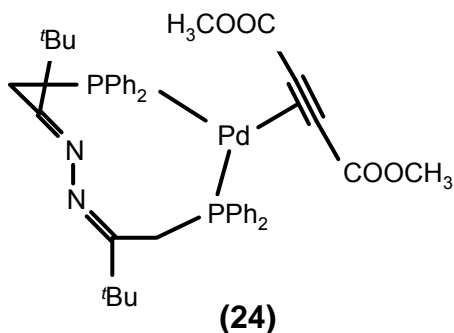


Figura 23. Complejo sintetizado por Pombeiro.

Se determinó la estructura cristalina del compuesto **(24)** mediante difracción de rayos X, observándose una geometría pseudotrigonal plana. El alquino se coordina  $\eta^2$  al metal y el enlace C-C se encuentra en el plano P-Pd-P (Figura 24).

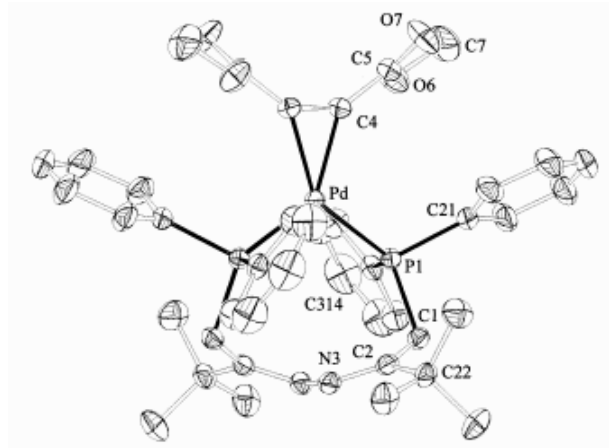


Figura 24. Dibujo ORTEP del complejo **(24)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 25%. Distancias seleccionadas (Å): Pd-C(4) 2.060(3); Pd-P(1) 2.3229(8); C(4)-C(4') 1.258(7). Ángulos seleccionados (°): C(4')-Pd-C(4) 35.6(2); C(4')-Pd-P(1) 140.42(10); C(4)-Pd-P(1) 104.93(10); P(1)-Pd-P(1') 114.63(4).

Glueck y colaboradores en el año 2003 logran caracterizar un complejo alquino coordinado a paladio (0) con un ligante difosfina quiral al cual denominaron [Pd(S,S)-Chiraphos](PhC≡CPh) (Figura 25).<sup>{26}</sup>

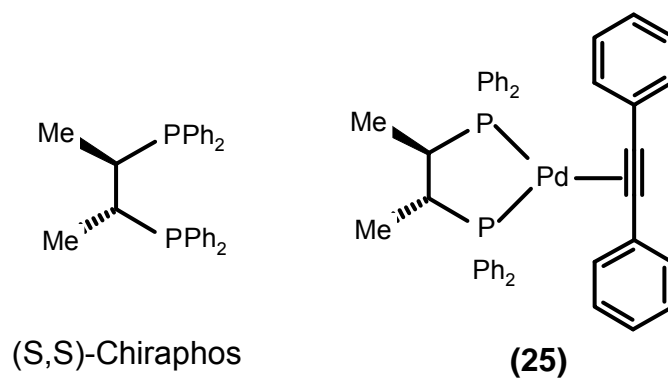


Figura 25. Complejo sintetizado por Glueck.

Se determinó la estructura cristalina del complejo **(25)** (Figura 26). Esta demuestra que el difenilacetileno ocupa el plano Pd(Chiraphos) y que la distancia del enlace C≡C en el difenilacetileno del complejo (1.405(11) Å) es mayor que la misma distancia en el ligante libre (1.198(4) Å).

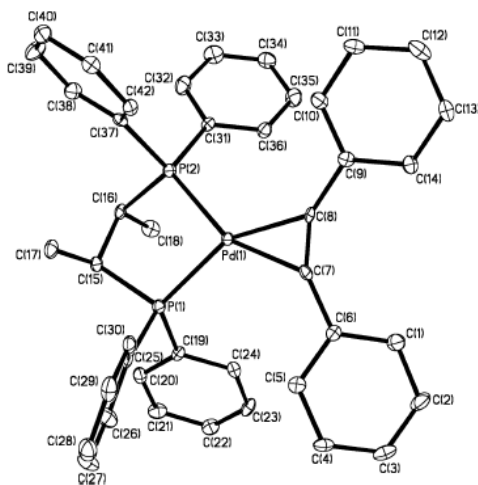


Figura 26. Dibujo ORTEP del complejo **(25)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 30%. Distancias seleccionadas (Å): Pd(1)-C(7) 2.052(7); Pd(1)-C(8) 2.076(7); Pd(1)-P(2) 2.322(2); Pd(1)-P(1) 2.323(2); C(7)-C(8) 1.405(11) Ángulos seleccionados (°): C(7)-Pd(1)-C(8) 36.1(3); C(8)-Pd(1)-P(2) 120.7(2); C(7)-Pd(1)-P(1) 116.4(2); P(2)-Pd(1)-P(1) 86.70(7).

Los datos relevantes de la caracterización de los compuestos antes descritos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Alquinos coordinados a paladio (0).

Complejo	RX	$d(\text{C}\equiv\text{C})$ (Å)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}$
<b>(20)</b>	—	—	1619	—	69.5
<b>(21)</b>	—	—	1626	105.1	91.3
<b>(22)</b>	—	—	1370	67.7	59.9
<b>(23)</b>	—	—	1370	—	80.0
<b>(24)</b>	Sí	1.258(7)	—	113.3 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	36( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>(25)</b>	Sí	1.405(11)	—	129.4 ( $\text{THF-d}_8$ )	49.9( $\text{THF-d}_8$ )

## 2.5. Coordinación de triples enlaces C-C a platino

En 1985 el grupo de Trogler reportó un método fotoquímico en el cual a los complejos bis(fosfino) oxalato de platino (II) y paladio (II),  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{L}_2]$  y  $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{L}_2]$  se les hace incidir radiación ultravioleta, resultando en la eliminación reductiva del ligante oxalato como  $\text{CO}_2$  y en la generación *in situ* de los intermediarios reactivos  $[\text{PtL}_2]$  y  $[\text{PdL}_2]$ . Estos fragmentos de 14 electrones coordinan olefinas, acetilenos y trialquilfosfinas para originar complejos metálicos con estado de oxidación cero.<sup>{27}</sup>

Años más tarde, realizando investigaciones sobre la reactividad de dihidruros de platino del tipo  $\text{PtH}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ), Trogler informó que los ligantes olefinicos y acetilénicos como difenilacetileno, etileno, terbutiletileno y *trans*-estilbena desplazan a los hidruros como hidrógeno gas formando complejos  $\pi$  con estado de oxidación cero (Figura 27).<sup>{28}</sup>

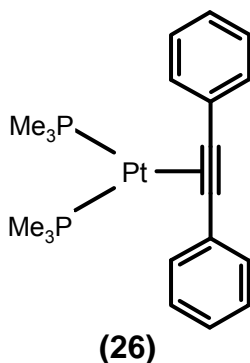


Figura 27. Complejo caracterizado por Trogler.<sup>{28}</sup>

El complejo **(26)** se caracterizó cristalográficamente, la estructura exhibe una geometría pseudo cuadrada plana alrededor del átomo de platino (Figura 28).

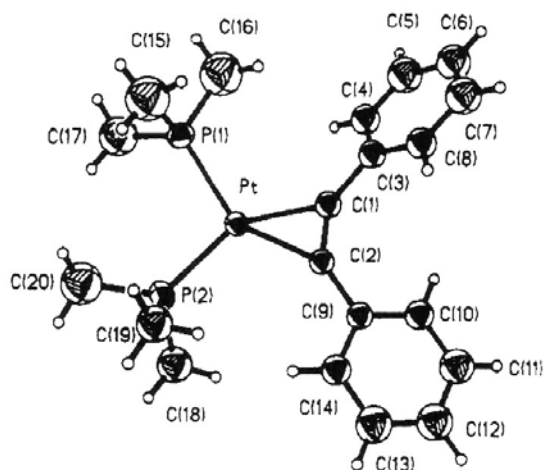


Figura 28. Dibujo ORTEP del complejo  $\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PMe}_3)_2$  (**26**). Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Distancias seleccionadas (Å): Pt-C(2) 2,04(1); Pt-C(1) 2,06(1); Pt-P(2) 2,262(4); Pt-P(1) 2,284(4); C(1)-C(2) 1,29(2). Ángulos seleccionados (°): C(2)-Pt-C(1) 36,7(5); C(1)-Pt-P(1) 110,9(4); C(2)-Pt-P(2) 110,2(4); P(2)-Pt-P(1) 101,9(1).

Jones y colaboradores reportaron la síntesis de varios complejos de platino (0) con difenilacetileno y ligantes difosfina (Figura 29) y su conversión en los productos de adición oxidativa bajo condiciones fotolíticas. <sup>{29}</sup>

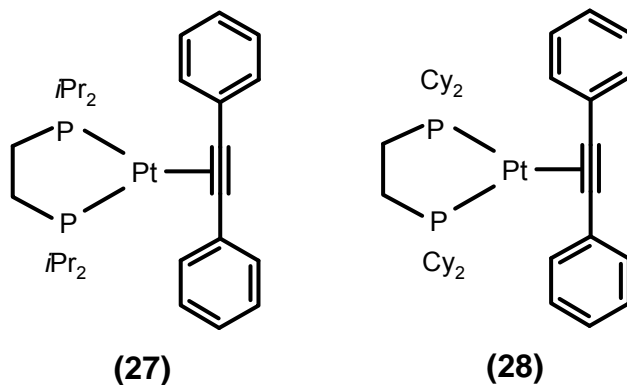


Figura 29. Complejos difenilacetileno-platino (0) sintetizados por Jones.<sup>{29}</sup>

Al igual que lo hizo con níquel, Jones estudió la diferencia en reactividad que la sustitución del ligante  $[(iPr)_2PCH_2CH_2NMe_2]$  ocasiona en los complejos  $[Pt(\eta^2-PhC\equiv CPh)]$  en comparación con los ligantes difosfina.<sup>{30}</sup> Durante este trabajo caracterizó mediante difracción de rayos X a los compuestos  $[(iPr)_2PCH_2CH_2NMe_2]Pt(\eta^2-PhC\equiv CPh)$  y  $[(dippe)Pt(\eta^2-PhC\equiv CPh)]$  (Figura 30).

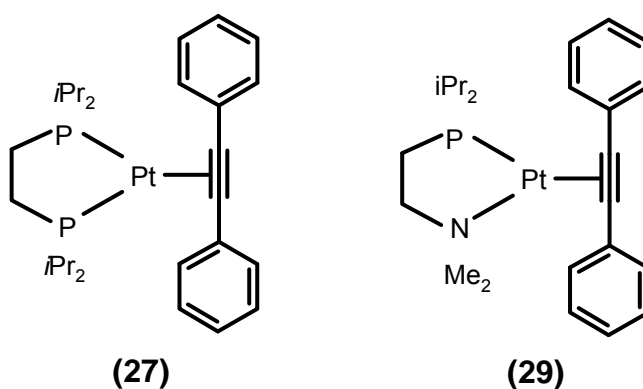


Figura 30. Complejos caracterizados mediante difracción de rayos X.<sup>{30}</sup>

Los análisis estructurales de los complejos **(27)** y **(29)** revelan una geometría cuadrada plana distorsionada alrededor del centro metálico con el ligante alquino en el plano P-Pt-N y P-Pt-P respectivamente (Figuras 31 y 32).

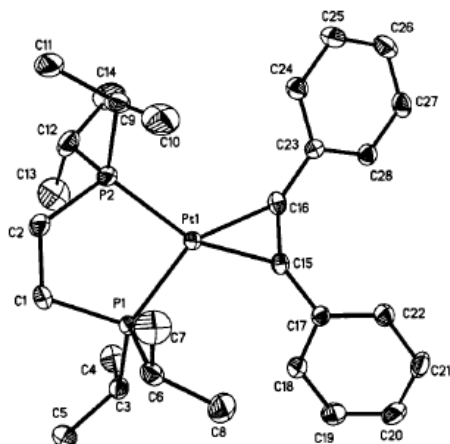


Figura 31. Dibujo ORTEP del complejo **(27)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 30%. Distancias seleccionadas (Å): Pt(1)-P(1) 2.2577(9); Pt(2)-P(2) 2.2672(10); Pt(1)-C(15) 2.029(3); Pt(1)-C(16) 2.047(3); C(15)-C(16) 1.301(5). Ángulos seleccionados (°): C(15)-Pt(1)-C(16) 37.24; C(15)-Pt(1)-P(1) 158.28(10); C(16)-Pt(1)-P(2) 121.05; P(1)-Pt(1)-P(2) 86.84(3).

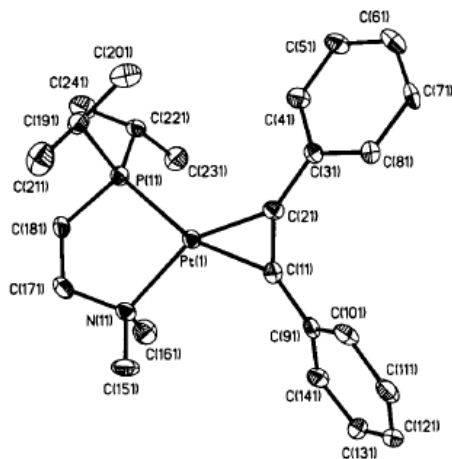


Figura 32. Dibujo ORTEP del complejo **(29)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 30%. Distancias seleccionadas (Å): Pt(1)-N(11) 2.221(8); Pt(1)-P(11) 2.247(2); Pt(1)-C(11) 2.054(9); Pt(1)-C(21) 1.994(9); C(11)-C(21) 1.312(13). Ángulos seleccionados (°): C(21)-Pt(1)-C(11) 37.8(4); C(21)-Pt(1)-P(11) 123.6(3); C(11)-Pt(1)-N(11) 114.3(3); N(11)-Pt(1)-P(11) 84.3(2).



Recientemente el grupo de Jones sintetizó complejos de diarilacetilenos coordinados  $\eta^2$  a platino (0) (Figura 33). En estos complejos la activación de enlaces C-C ocurre bajo condiciones fotoquímicas, sin embargo, el acoplamiento reductivo,  $Pt^{II} \rightarrow Pt^0$ , ocurre bajo condiciones térmicas. <sup>{31}</sup>

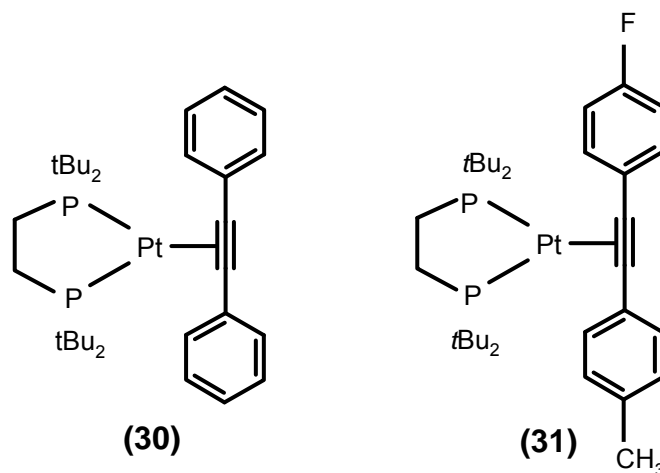


Figura 33. Complejos de platino (0) con diarilacetilenos.

Las estructuras cristalinas de los complejos **(30)** y **(31)** revelan una geometría cuadrada plana distorsionada alrededor del centro metálico con el ligante alquino en el plano P-Pt-P (Figura 34 y 35). Los autores explican esta geometría en términos de la retrodonación, la cual es sugerida por la elongación del triple enlace C-C y por la desviación de los ángulos  $C \equiv C-C$  en comparación con el difenilacetileno libre (la distancia del enlace  $C \equiv C$  en el difenilacetileno libre es 1.198(4) Å).

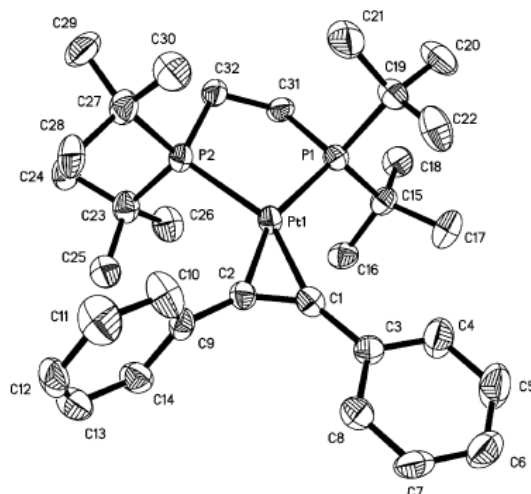


Figura 34. Dibujo ORTEP del complejo **(30)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 30%. Distancias seleccionadas (Å): Pt(1)-P(1) 2.2878(13); Pt(1)-P(2) 2.2823(14); Pt(1)-C(1) 2.056(5); Pt(1)-C(2) 2.037(5); C(1)-C(2) 1.299(6). Ángulos seleccionados (°): C(1)-Pt(1)-C(2) 36.99(17); C(2)-Pt(1)-P(2) 113.32(14); P(2)-Pt(1)-P(1) 88.32(5); P(1)-Pt(1)-C(1) 121.43(14).

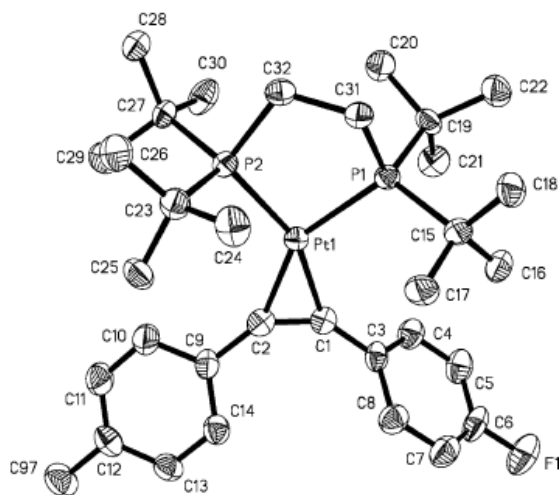


Figura 35. Dibujo ORTEP del complejo **(31)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 30%. Distancias seleccionadas (Å): Pt(1)-P(1) 2.2744(13); Pt(1)-P(2) 2.2913(13); Pt(1)-C(1) 2.038(5); Pt(1)-C(2) 2.044(5); C(1)-C(2) 1.304(7). Ángulos seleccionados (°): C(1)-Pt(1)-C(2) 37.2(2); C(2)-Pt(1)-P(2) 121.02(16); P(2)-Pt(1)-P(1) 88.61(5); P(1)-Pt(1)-C(1) 112.36(15).

En 2004 Roddick reporta la síntesis de una serie de complejos de tipo  $[(dfepe)Pt(\eta^2\text{-alquino})]$  ( $dfepe = (C_2F_5)_2PCH_2CH_2P(C_2F_5)_2$ ) (Figura 36).<sup>{32}</sup>

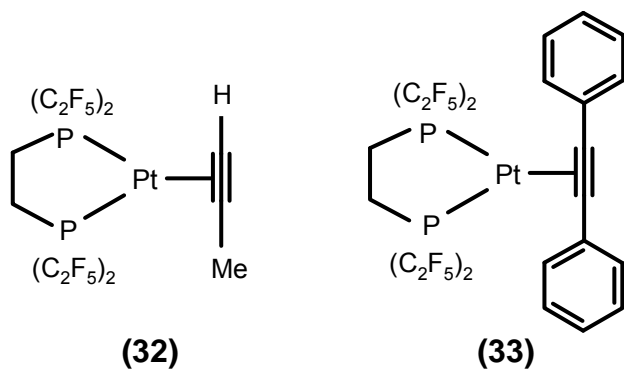


Figura 36. Compuestos sintetizados por Roddick.

Durante la síntesis del compuesto **(32)** Roddick observó la formación del complejo dimérico puente  $[(dfepe)Pt]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CH})$  como producto minoritario (Figura 37).

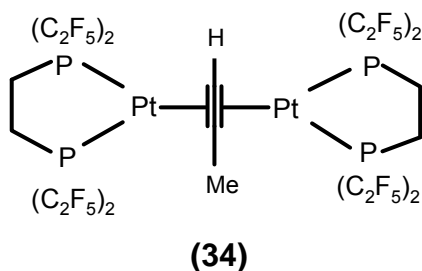


Figura 37. Complejo bimetálico puenteado por propino.

Wasylishen y colaboradores estudiaron los cambios en desplazamiento químico de un alquino cuando se coordina a metales de transición tardía. Caracterizaron los tensores de desplazamiento químico de los carbonos alquínicos de difenilacetileno y  $[(\eta^2\text{-difenilacetileno})Pt(PPh_3)_2]$  mediante

aproximaciones teórico prácticas, concluyendo que la coordinación a platino disminuye la protección magnética efectiva sobre el triple enlace C-C. <sup>{33}</sup>

Determinaron mediante cristalografía de rayos X la estructura de  $[(\eta^2\text{-difenilacetileno})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2](\text{C}_6\text{H}_6)$  (Figuras 38 y 39).

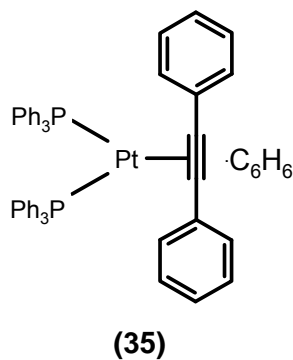


Figura 38. Complejo caracterizado por Wasylishen. <sup>{33}</sup>

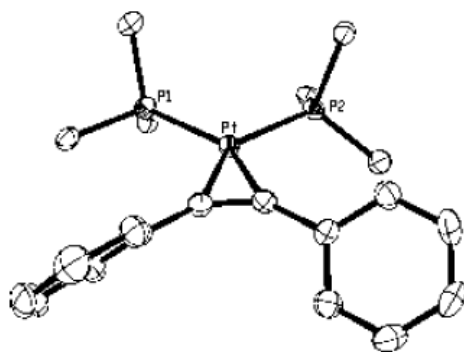


Figura 39. Dibujo ORTEP del complejo **(35)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Todos los átomos de carbono excepto los ipso de los fenilos de  $\text{PPh}_3$  son removidos para mayor claridad. Distancias seleccionadas (Å): Pt-P(1) 2.2820(9); Pt-P(2) 2.2910(8); Pt-C(1) 2.047(3); Pt-C(2) 2.048(3); C(1)-C(2) 1.280(9); C(1)-Pt-C(2) 36.43(13).

Recientemente en 2007 Weigand reportó una síntesis simple y eficiente para complejos de platino (0) con ligantes difosfina.<sup>{34}</sup> En este trabajo sintetiza rápida y cuantitativamente el complejo [(dppbe)Pt( $\eta^2$ -difenilacetileno)] (dppbe = 1,2-bisdifenilfosfinobenceno) (Figura 40), mediante la reducción del compuesto [(dppe) PtCl<sub>2</sub>] con borohidruro de sodio y la adición de difenilacetileno.

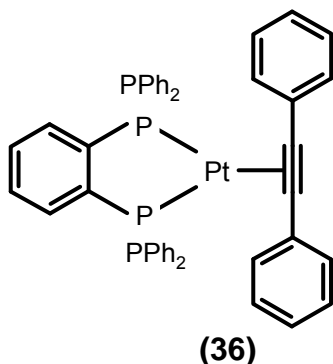


Figura 40. Complejo sintetizado por Weigand.

Se analizó la estructura del complejo (36) mediante difracción de rayos X (Figura 41).

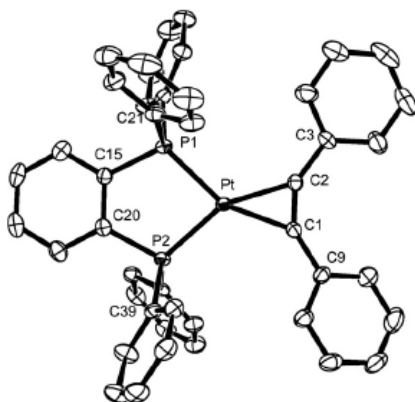


Figura 41. Dibujo ORTEP del complejo (36). Distancias seleccionadas (Å): Pt-P(2) 2.2604(10); Pt-P(1) 2.2664(10); Pt-C(1) 2.038(3); Pt-C(2) 2.041(3); C(1)-C(2) 1.301(4). Ángulos seleccionados (°): P(2)-Pt-P(1) 86.56(4); C(1)-Pt-C(2) 37.19(12).

En el mismo año Yip y colaboradores investigaron la espectroscopía de absorción y emisión de una serie de complejos difenilacetileno y 1,3-butadiino de platino (0) del tipo  $[LPt(1,2-\eta^2)\text{-R-(C}\equiv\text{C)}_n\text{-R}]$  y  $[((dppp)Pt)_2(\mu\text{-}(1,2-\eta^2):(3,4\eta^2)\text{-R-(C}\equiv\text{C)}_2\text{-R)}]$   $\{\text{R= Ph o CH}_3; \text{L= dppp (1,2-bisdifenilfosfinopropano) o (PPh}_3)_2; n= 1 \text{ o } 2\}$  (Figura 42). Todos los compuestos exhiben absorciones intensas que se atribuyen a las transiciones  $Pt \rightarrow P(d\pi^*)$  y  $Pt \rightarrow \text{acetileno}(\pi_x^*)$ . Exhiben dos emisiones a 380-550 nm y 500-800 nm que también son atribuidas a transiciones electrónicas.<sup>{35}</sup>

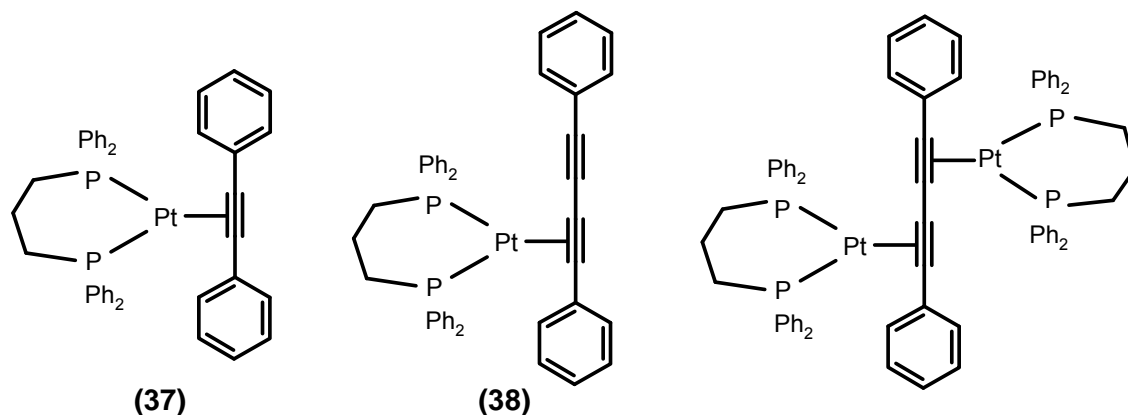


Figura 42. Complejos difenilacetileno y butadiino Pt (0) sintetizados por Yip.

Las estructuras de los complejos **(37)** y **(38)** fueron caracterizadas por difracción de rayos X (Figuras 43 y 44). En ambos compuestos el platino adopta una geometría cuadrada plana distorsionada.

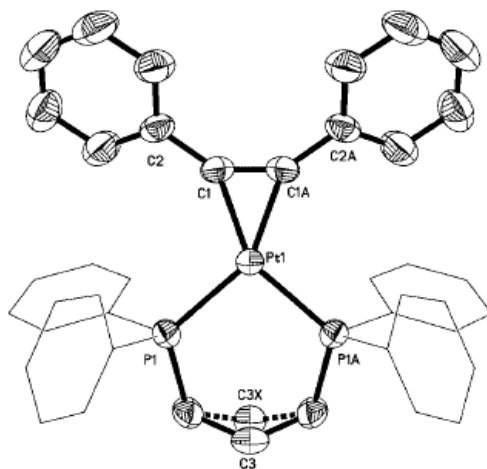


Figura 43. Dibujo ORTEP del complejo **(37)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. C3 y C3X representan dos posiciones del átomo de carbono distorsionado, con 80% y 20% de ocupación respectivamente. Distancias seleccionadas (Å): Pt(1)-C(1) 2.041(3); Pt(1)-P(1) 2.2705(9); C(1)-C(1A) 1.301(7). Ángulos seleccionados (°): C(1A)-Pt(1)-C(1) 37.2(2); C(1)-Pt(1)-P(1A) 150.47(10); C(1)-Pt(1)-P(1) 113.35(10); P(1)-Pt(1)-P(1A) 96.02(5).

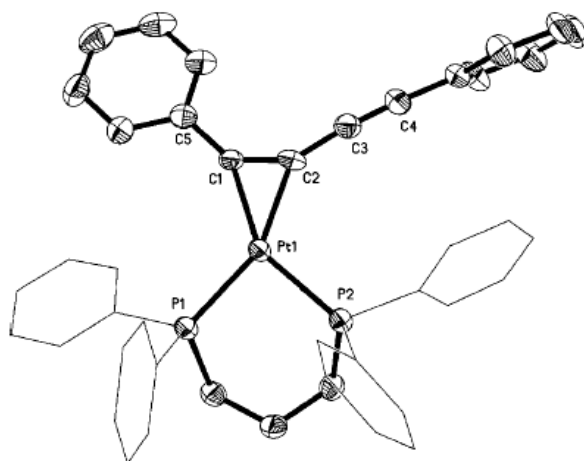
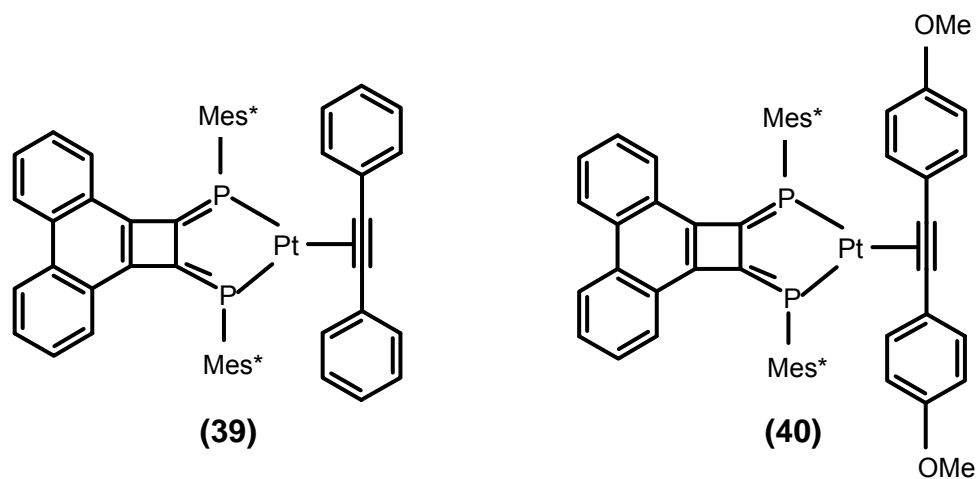


Figura 44. Dibujo ORTEP del complejo **(38)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Distancias seleccionadas (Å): Pt(1)-C(2) 2.043(4); Pt(1)-C(1) 2.044(4); Pt(1)-P(1) 2.2629(10); Pt(1)-P(2) 2.2686(10); C(1)-C(2) 1.299(6). Ángulos seleccionados (°): C(2)-Pt(1)-C(1) 37.05(16); C(1)-Pt(1)-P(1) 118.81(11); C(2)-Pt(1)-P(2) 111.48(12); P(1)-Pt(1)-P(2) 92.44(4).

Más recientemente Ozawa y colaboradores sintetizaron complejos alquino de platino (0) con sistemas  $\pi$ -conjugados, empleando 1,2-Bis[(2,4,6-tri-*t*-butilfenil)fosfinideno]ciclobutafenantreno como ligante auxiliar (Figura 45).<sup>{36}</sup>



Mes\* = 2,4,6-tri-*t*-butilfenil

Figura 45. Complejos alquino de platino (0) con sistemas  $\pi$  conjugados.

Los datos estructurales y espectroscópicos más relevantes de la caracterización de los compuestos presentados en esta sección se presentan en la Tabla 4.



Tabla 4. Alquinos coordinados a platino (0).

Complejo	RX	$d(\text{C}\equiv\text{C})$ (Å)	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
<b>(26)</b>	Sí	1.29(2)	1720	—	-29.4
<b>(27)</b>	Sí	1.301(5)	—	—	77.1( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>(28)</b>	—	—	—	—	68.2( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>(29)</b>	Sí	1.312(13)	—	—	—
<b>(30)</b>	Sí	1.299(6)	—	141.57( $\text{CDCl}_3$ )	94.23( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>(31)</b>	Sí	1.304(7)	—	162( $\text{CDCl}_3$ )	94.25( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>(32)</b>	—	—	1758	103.3	77.2, 76.8 (Acetona- $\text{d}_6$ )
<b>(33)</b>	—	—	—	—	69.5(Acetona- $\text{d}_6$ )
<b>(34)</b>	—	—	—	—	73.2, 71.5 (Acetona- $\text{d}_6$ )
<b>(35)</b>	Sí	1.280(5)	—	127( $\text{CDCl}_2$ )	—
<b>(36)</b>	Sí	1.301(4)	—	—	51.7(Tolueno- $\text{d}_8$ )
<b>(37)</b>	Sí	1.301(7)	1748	—	4.11( $\text{CDCl}_3$ )
<b>(38)</b>	Sí	1.299(6)	1719	—	4.87, 3.20 ( $\text{CDCl}_3$ )
<b>(39)</b>	—	—	—	121.4-122.3	155.7

<b>(40)</b>	—	1.299(3)	—	121.4-122.3	156.6
-------------	---	----------	---	-------------	-------

### **3. Objetivos**

### 3.1 Objetivos Generales.

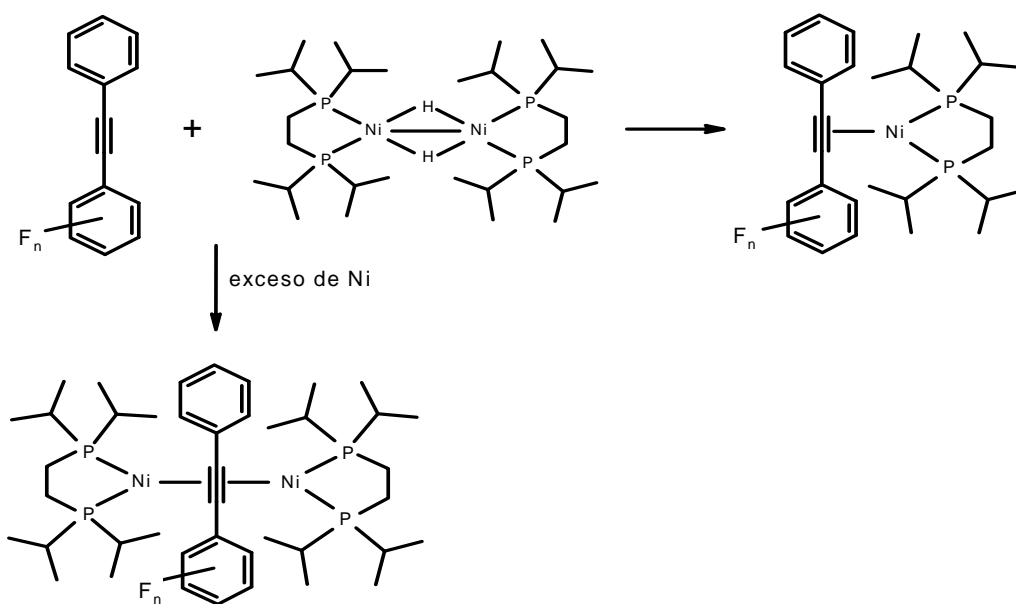
- Realizar la síntesis y caracterización de acetilenos con sustituyentes fluoroaromáticos.
- Ensayar la reactividad de los acetilenos frente a complejos de Ni(I).

### 3.2 Objetivos Particulares.

- Encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis de acetilenos fluoroaromáticos mediante la reacción de Sonogashira.
- Síntesis y ensayos de catalizadores de paladio variando los ligantes auxiliares para determinar cuales realizan la transformación de manera más efectiva.
- Explorar la reactividad de los acetilenos sintetizados frente al complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ .

## **4. Hipótesis**

En presencia del compuesto  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H}_2)]_2$  se espera la coordinación del enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$  presente en los acetilenos fluorados sintetizados para dar lugar a la formación de complejos alquino coordinados a níquel (0). De acuerdo a la siguiente reacción general:

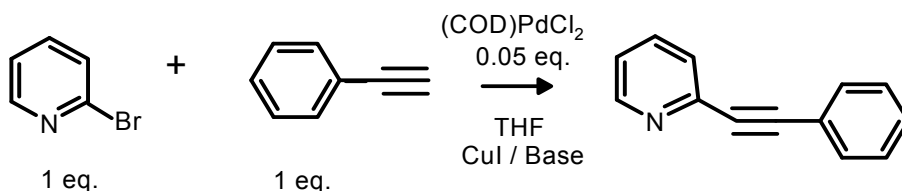


## **5. Resultados y discusión**

## 5.1 Reacciones exploratorias.

En primera instancia se realizaron las reacciones de acoplamiento entre fenilacetileno y 2-bromopiridina ya que el costo de este halogenuro es menor al de los halogenuros fluorados. A manera de experimentos modelo y explorar las condiciones que favorecen dicha reacción se variaron factores como, la temperatura, el tiempo de reacción, el ligante auxiliar, la base y la proporción molar de yoduro de cobre y de la base. Los resultados se observan en la Tabla 5.

Tabla 5. Reacciones exploratorias.



Entrada	CuI (eq.)	Ligante (eq.)	Base (eq.)	tiempo (h)	temperatura (°C)	Conversión (%)
1	0.025	PPh <sub>3</sub> (0.1)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2)	8	t.a.	n. d.
2	0.025	PPh <sub>3</sub> (0.1)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2)	18	t.a.	n. d.
3	0.025	P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub> (0.1)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2)	16	t.a.	n. d.
4	0.015	P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub> (0.1)	Et <sub>3</sub> N(1.1)	16	t.a.	n. d.
5	0.015	PPh <sub>3</sub> (0.1)	Et <sub>3</sub> N (1.1)	4	t.a.	23
6	0.015	PPh <sub>3</sub> (0.1)	Et <sub>3</sub> N (1.1)	9	t.a.	21
7	0.015	P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub> (0.1)	Et <sub>3</sub> N (1.1)	16	70	58
8	0.015	P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub> (0.1)	Et <sub>3</sub> N (1.1)	23	100	39

n. d.= No determinado

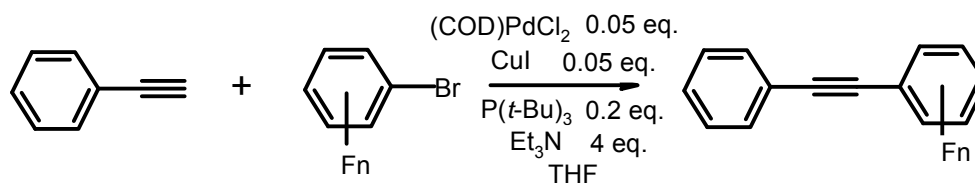


De las dos fosfinas empleadas como ligante auxiliar para la formación del catalizador, la triterbutilfosfina siendo un donador sigma ( $d\sigma$ ) más fuerte que la trifenilfosfina, cede mayor densidad electrónica al paladio haciendo más activo al catalizador. La trifenilfosfina por ser donador sigma/aceptor pi ( $d\sigma/\pi a$ ) cede y retira densidad electrónica al paladio.

La trietilamina al ser soluble en el medio de reacción y estar en contacto directo con el resto de los reactivos, favorece mejores rendimientos que el carbonato de sodio insoluble en THF. La temperatura que favorece la reacción de acoplamiento cruzado es 70°C.

Una vez establecidos el ligante auxiliar, la base y la temperatura de reacción que originan mejores conversiones, se realizaron las primeras reacciones de acoplamiento de fenilacetileno con halogenuros fluorados. En estas reacciones se aumentó la relación molar del ligante, la base y de yuduro de cobre para observar el o los cambios en dichas reacciones. El tiempo de reacción para todos los ensayos se mantuvo entre 20 y 24 horas a una temperatura de 70°C. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Reacciones iniciales de acoplamiento con halogenuros fluorados.



Entrada	Halogenuro	Producto	Rendimiento <sup>a</sup>
1			5.9 %
2			9.0 %
3			17.8 %
4			4.4 %
5			0.4 %

<sup>a</sup> Rendimiento del producto aislado.

Los rendimientos de las reacciones son bajos por lo que se continuó variando la relación molar de los reactivos, hasta optimizar la reacción de acoplamiento.

## **5.2 Condiciones óptimas para la síntesis de acetilenos fluorados mediante la reacción de Sonogashira.**

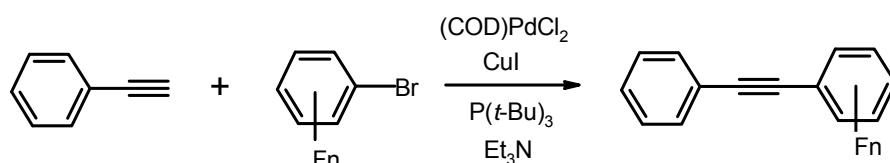
Realizando modificaciones tales como la disminución de la relación molar del precursor catalítico, del ligante auxiliar y del cocatalizador. Así como la eliminación de THF como disolvente y en consecuencia el aumento en la relación molar de trietilamina para que ésta actúe como base y disolvente. Se logró optimizar las condiciones para la síntesis de acetilenos fluorados.

Finalmente se establecen las condiciones óptimas para la síntesis de acetilenos fluorados mediante la reacción de Sonogashira a saber: fenilacetileno (1 eq.), halogenuro de arilo (1 eq.), (COD)PdCl<sub>2</sub> (0.02 eq.), CuI (0.02 eq.), P(*t*-Bu)<sub>3</sub> (0.08 eq.), trietilamina ( 12 eq., 5ml). El tiempo y la temperatura de reacción que favorecen los mejores resultados son de 20 horas a 70°C.

### 5.3 Síntesis de acetilenos fluorados.

Una vez determinadas las condiciones óptimas antes descritas, se llevaron a cabo las reacciones de acoplamiento entre fenilacetileno y los siguientes halogenuros de arilo: 1-Bromo-2-fluorobenceno, 1-Bromo-2,3,4-trifluorobenceno, 1-Bromo-2,4,6-trifluorobenceno y Bromopentafluorobenceno. Los mejores resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de las síntesis de acetilenos fluorados.



Entrada	Halogenuro	Producto	Rendimiento <sup>a</sup>
1		 (41)	77 %
2		 (42)	70 %
3		 (43)	54 %
4		 (44)	58 %

<sup>a</sup> Rendimiento del producto aislado. Para obtener al producto puro es necesario realizar técnicas de separación tales como extracción y cromatografía en columna, lo cual se ve reflejado en el rendimiento de la reacción.

Para el caso de la síntesis de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno las condiciones de reacción antes mencionadas producían un rendimiento del 5%. Con el propósito de aumentar el rendimiento de la reacción está se monitoreó por GC-MS para detectar tanto reactivos como productos. Mediante este monitoreo se observó una mayor cantidad de bromopentafluorobenceno que de fenilacetileno debido a la formación del producto de homoacoplamiento del fenilacetileno. Para favorecer la formación del producto cruzado se decidió agregar un exceso de fenilacetileno así como aumentar el tiempo de reacción hasta observarse la descomposición del catalizador lográndose incrementar el rendimiento hasta 58%. Las cantidades antes referidas se precisan en la sección experimental.

#### **5.4 Caracterización de acetilenos fluorados.**

Los productos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de RMN de  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ , y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y de IR ; espectrometría de Masas; GC-MS; Análisis elemental y punto de fusión.

### 5.4.1 2-fluoro-difenilacetileno (41).

Mediante GC-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 195$  (Apéndice Figuras A2 y A3). En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 46) se observa un multiplete que corresponde al flúor en posición *orto*  $\delta -110.29$ .

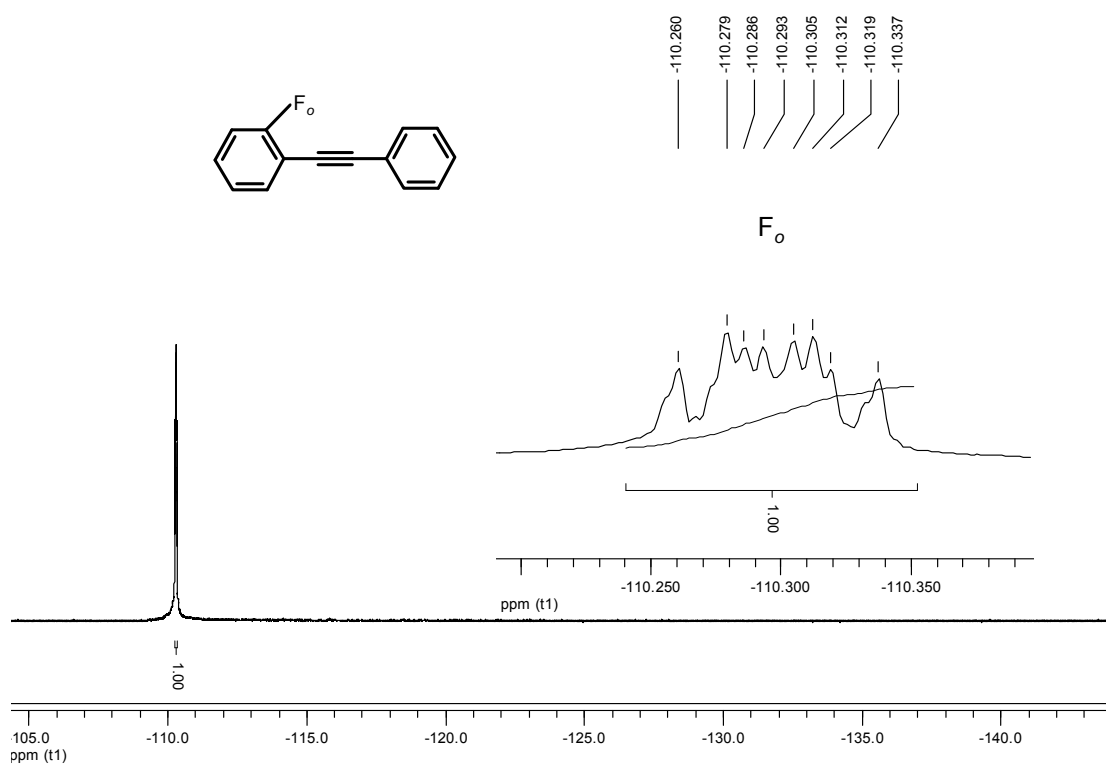


Figura 46. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2-fluoro-difenilacetileno (41).

### 5.4.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno (42).

Mediante GC-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 232$  (Apéndice Figuras A8 y A9). En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 47) se observan tres multipletes que corresponden a flúor en posición *orto*  $\delta -130.74$ , flúor en posición *meta*  $\delta -159.97$  y flúor en posición *para*  $\delta -132.46$ .

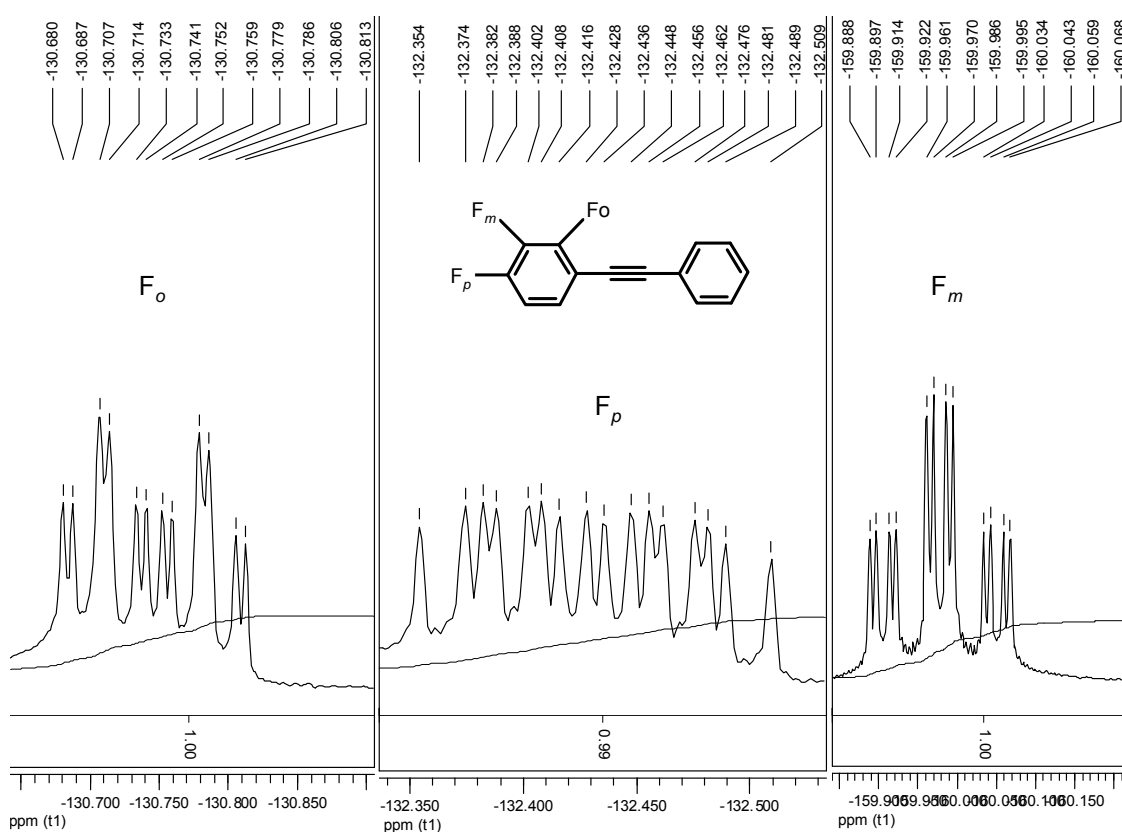


Figura 47. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno (42).

### 5.4.3 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno (43).

Mediante GC-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 231$  (Apéndice Figuras A13 y A14). En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 48) se observan dos multipletes que corresponden a los dos flúor en posición *orto*  $\delta -104.809$  y al flúor en posición *para*  $\delta -105.654$ .

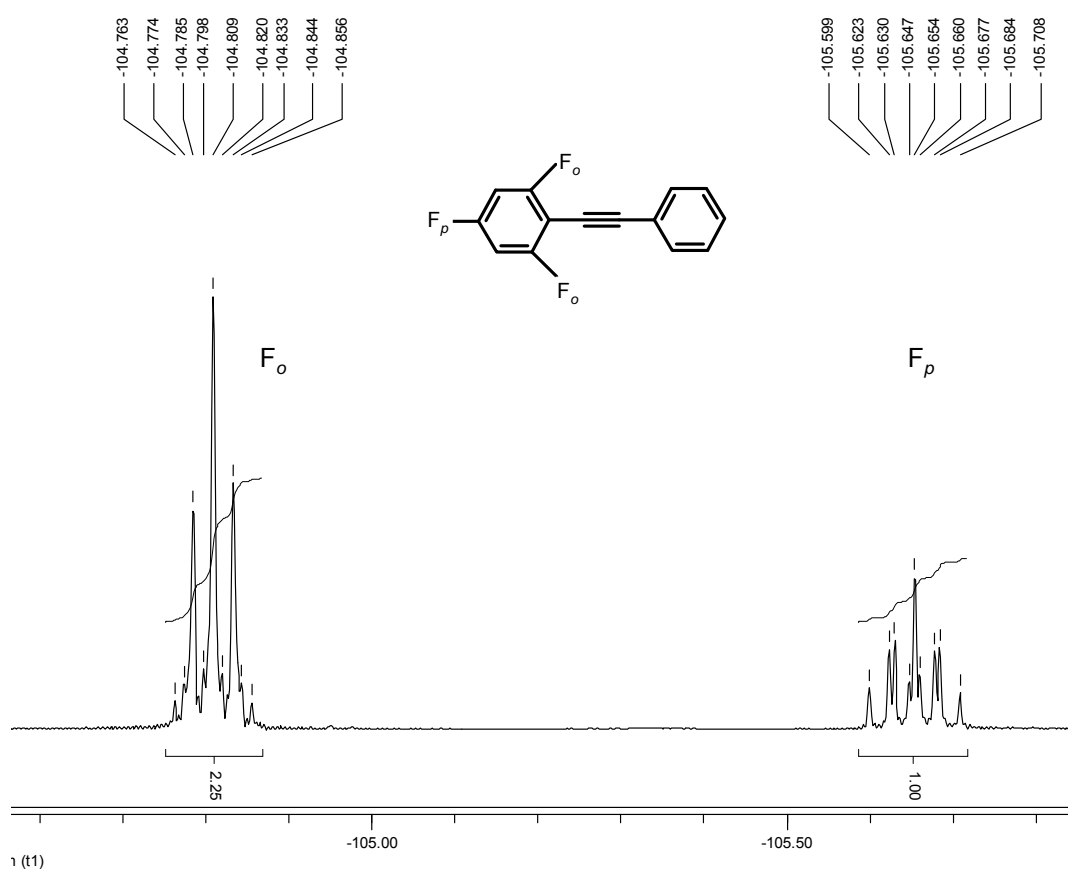


Figura 48. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno (43).



#### 5.4.4 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno (44).

Mediante GC-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 267$  (Apéndice Figuras A19 y A20). En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (Figura 49) se observan dos multipletes que corresponden a los dos flúor en posición *orto*  $\delta -136.52$  y a los dos flúor en posición *meta*  $\delta -162.30$  y un pseudo triplete que corresponde al flúor en posición *para*  $\delta -153.246$ .

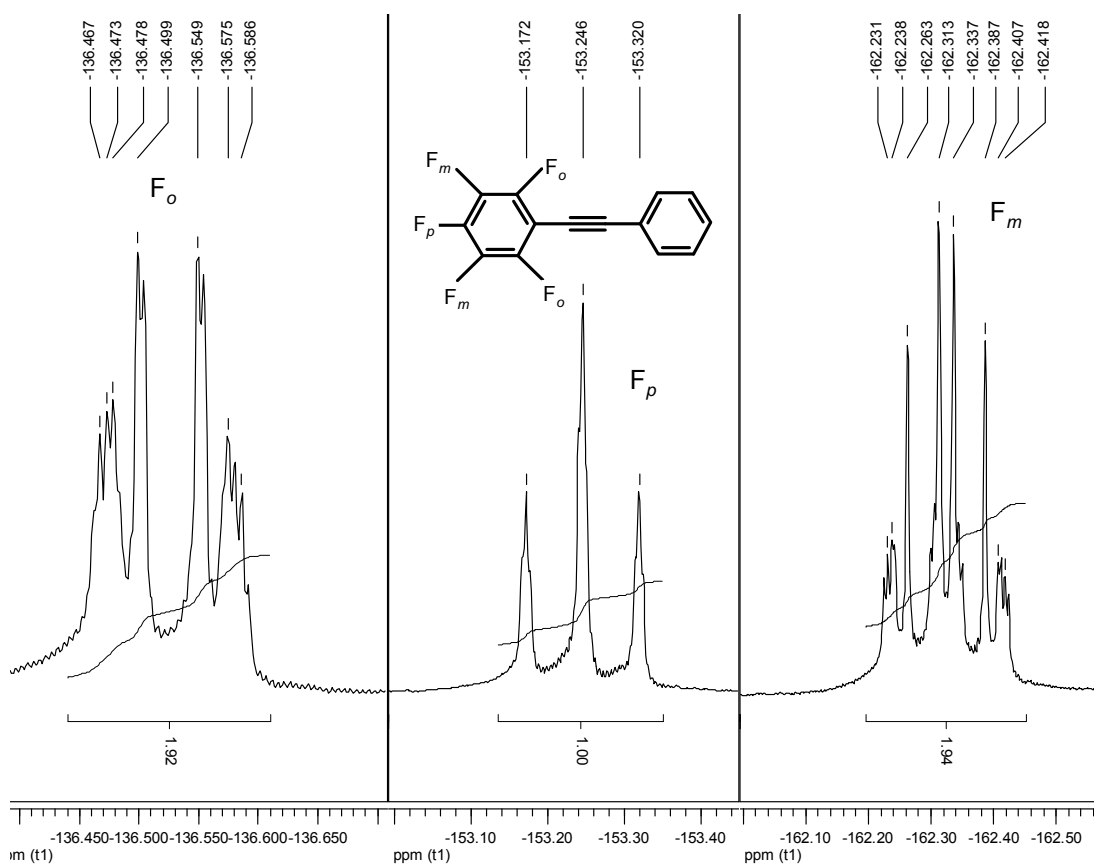
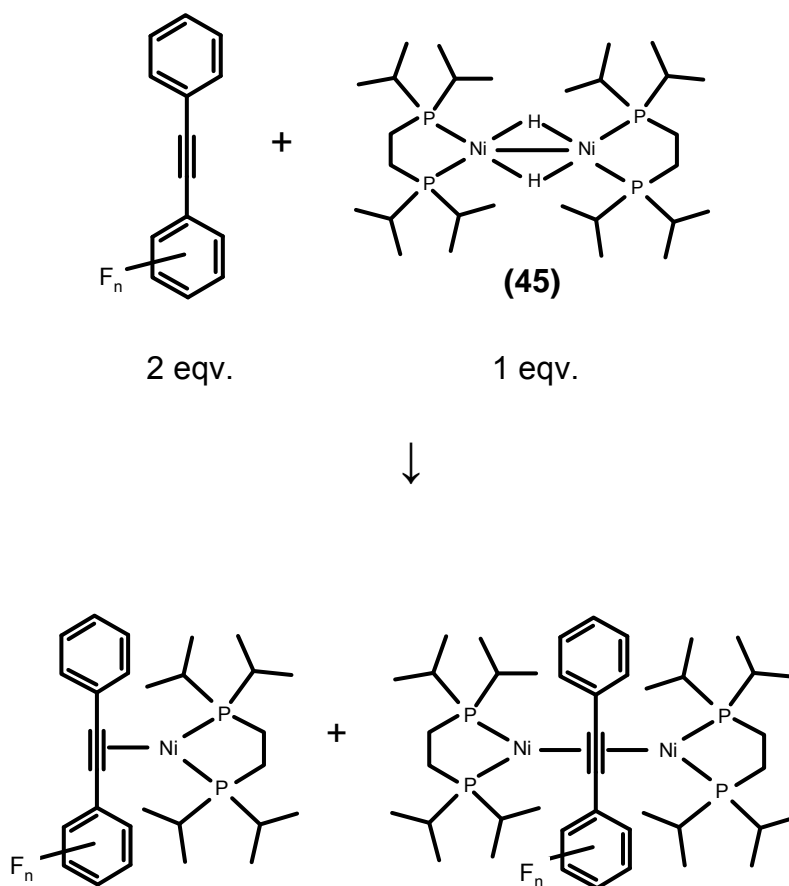


Figura 49. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno (44).

### 5.5 Reactividad de los acetilenos fluorados frente a $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]_2$ (**45**).

Una vez caracterizados los acetilenos fluorados se estudió la reactividad de tres de ellos frente al complejo de níquel (I)  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]_2$  (**45**) con el propósito de explorar que tipo de coordinación es favorecida. Se hacen reaccionar 1 equivalente de dímero de níquel con 2 equivalentes de acetileno fluorado a temperatura ambiente. La reacción se monitorea por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$ . Hecha la mezcla se observa una reacción inmediata y la formación de dos especies diferentes, la bimetalica con acetileno dicoordinado y la monocoordinada (Esquema 5).



Esquema 5. Reactividad General: Formación de las especies monocoordinada y dicoordinada.

Se detectó la formación de las dos especies coordinadas a níquel (0) mediante el monitoreo por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Como ejemplo representativo, se presenta el espectro que corresponde a la reactividad de 2-fluorodifenilacetileno frente a el complejo **(45)**, el cual evidencia la presencia de ambas especies en la mezcla (Figura 50).

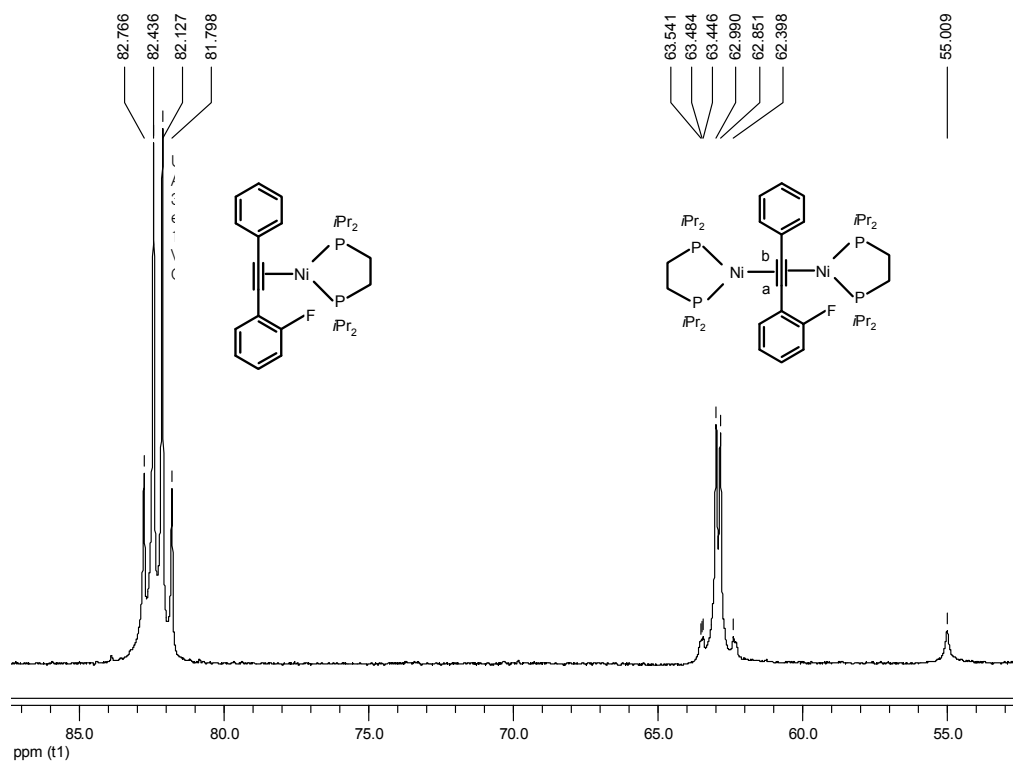


Figura 50. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de las dos especies coordinadas a Ni (0).

El multiplete que se observa en  $\delta$  82.28 se asigna a la especie monocoordinada y el multiplete en  $\delta$  63.21 a la especie dicoordinada.

El estudio de la reactividad de los acetilenos 2-fluoro-difenilacetileno, 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno y 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno frente al dímero de níquel derivó en la formación de seis especies, tres monocoordinadas y tres dicoordinadas (Figura 51).

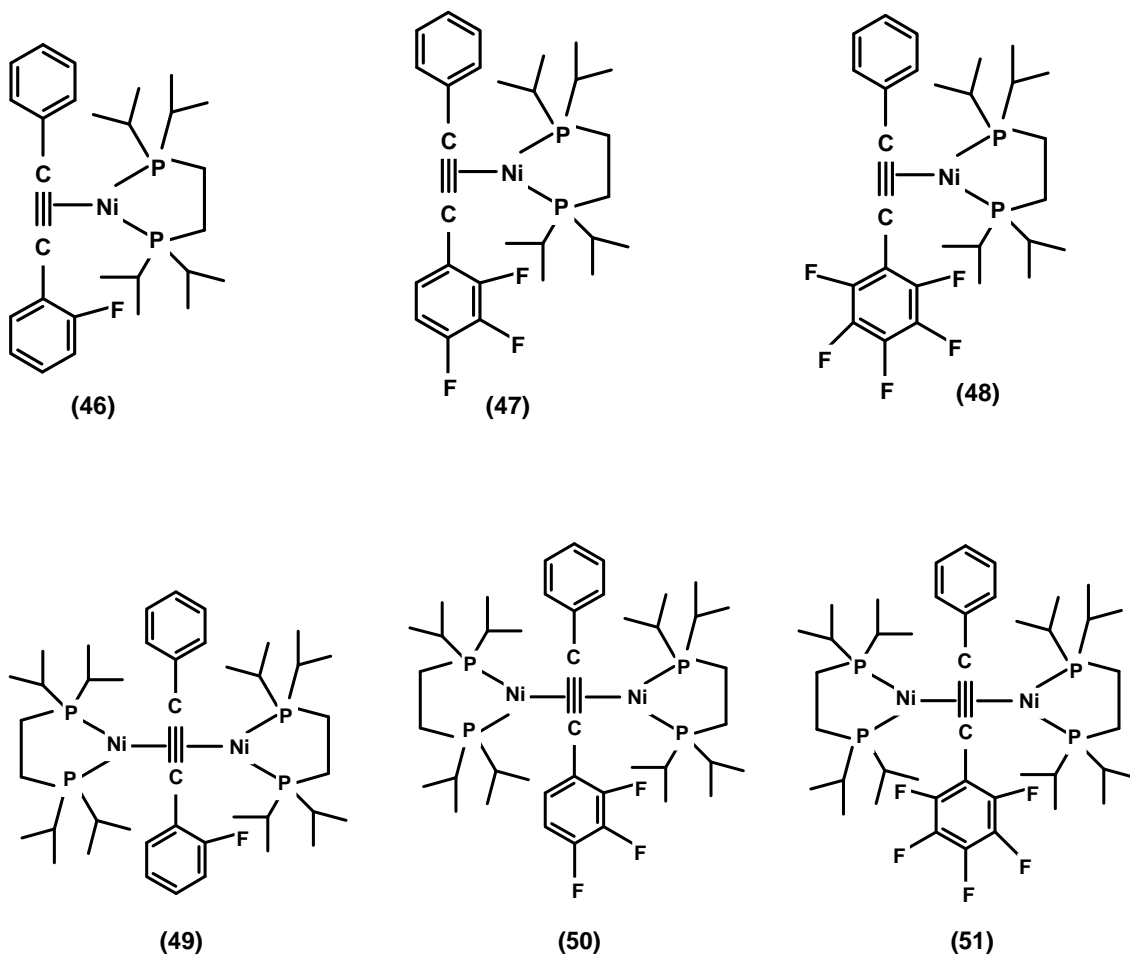
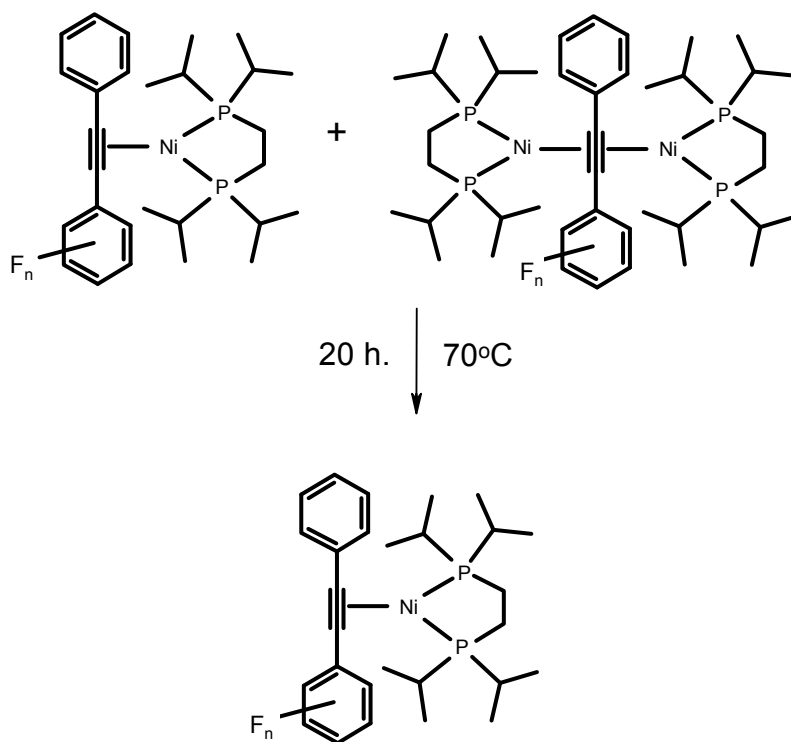


Figura 51. Complejos coordinados a níquel observados durante el estudio de la reactividad de los acetilenos frente al dímero de níquel.

## 5.6 Acetilenos fluorados monocoordinados a níquel (0).

Para lograr que la reacción entre el dímero de níquel y el acetileno fluorado sea selectiva hacia la formación de la especie monocoordinada, se requiere calentar la mezcla de reacción durante aproximadamente 20 horas a 70°C (Esquema 6), la cual se monitorea por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$ . Los complejos formados se presentan en las siguientes secciones.



Esquema 6. Formación selectiva de la especie monocoordinada.

## 5.7 Caracterización de acetilenos fluorados monocoordinados a níquel (0).

Una vez que se logró obtener a las especies monocoordinadas puras (>96%), se caracterizaron por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ; espectrometría de Masas y por Análisis elemental.

### 5.7.1..2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado (46).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observa un multiplete que corresponde al flúor en posición *orto*  $\delta$  -106.98 del complejo (46), con una mínima cantidad de del complejo dinuclear (49) en  $\delta$  -102.08 (Figura 52).

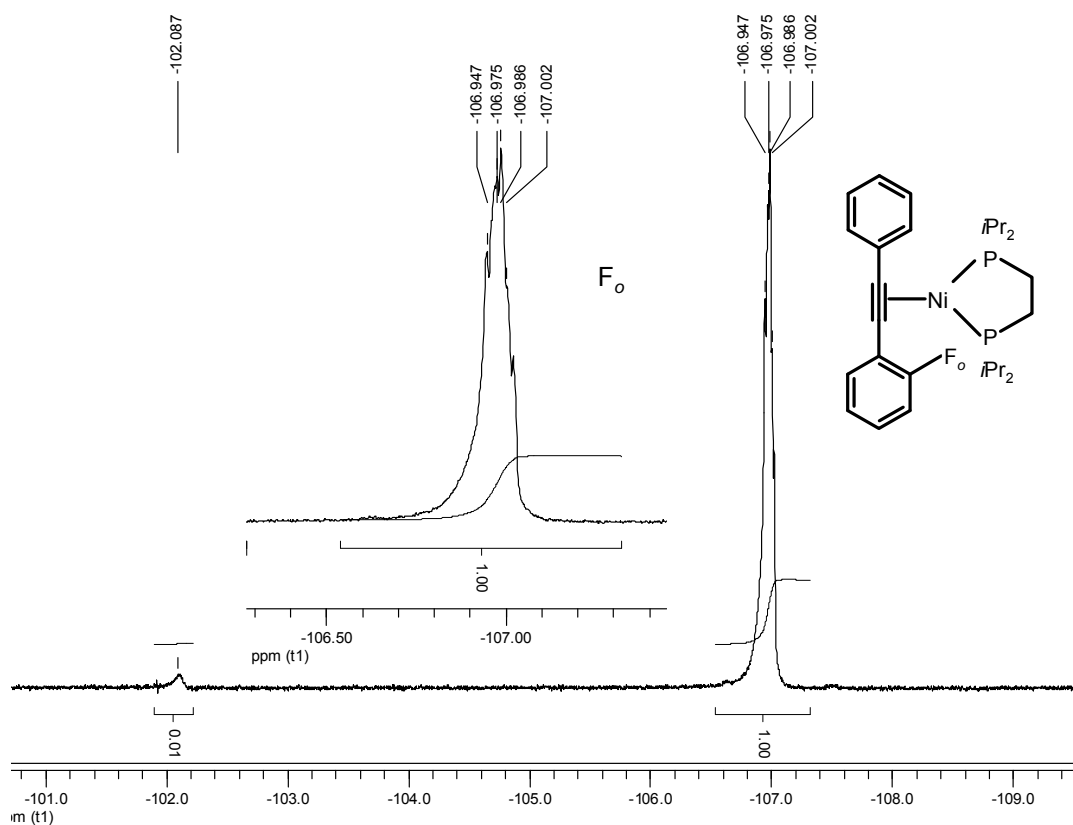


Figura 52. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{THF-d}_8$  de 2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado (46).

En el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan dos dobletes  $\delta$  82.59 y  $\delta$  81.95 con una constante de acoplamiento  $^2J_{\text{P-P}} = 39.96$  Hz con una mínima cantidad de del complejo dinuclear (**49**) en  $\delta$  62.90. (Figura 53).

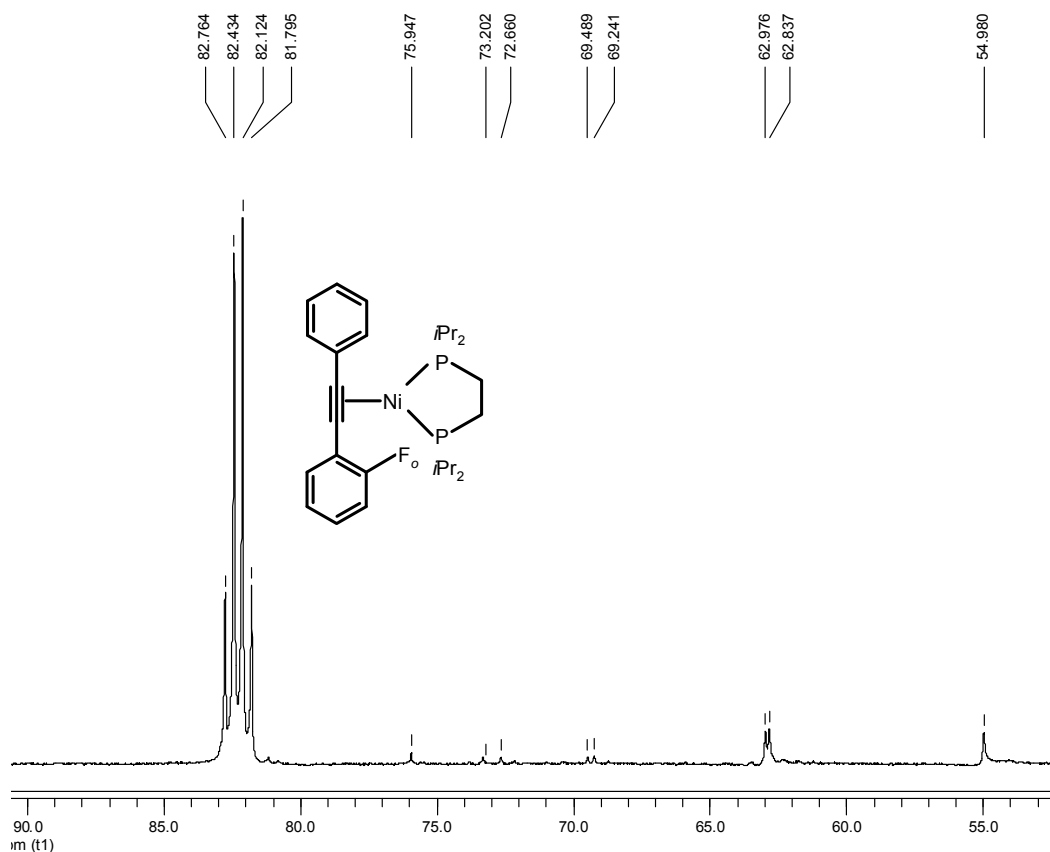


Figura 53. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en THF-*d*<sub>8</sub> de 2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado (**46**).

En espectroscopía de masas por impacto electrónico no fue posible observar el ión molecular  $m/z = 516$  debido probablemente a descomposición, se detectó el ión  $m/z = 196$  correspondiente al acetileno fluorado libre (Apéndice Figura A22).

Este complejo cristalizó de THF a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón, obteniéndose cristales de calidad adecuada para confirmar la estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal. Presentando una geometría trigonal plana distorsionada alrededor del átomo de níquel (Figura 54). El ángulo P(1)-Ni(1)-P(2) es de  $91.411(19)^\circ$ , al igual que el resto de los ángulos alrededor del metal, se encuentra en el rango típico de los complejos alquino coordinados a níquel (0) con ligantes difosfina con sustituyentes donadores de densidad electrónica reportados. En los antecedentes se presentan complejos similares sintetizados por Jones<sup>{20}</sup> (Figuras 11-13), Bennett<sup>{22}</sup> (Figura 18) y Hillhouse<sup>{23}</sup> (Figura 20). La distancia del enlace C(13)-C(14) es de  $1.283(2)$  Å, que en comparación con la distancia C≡C en el difenilacetileno libre ( $1.198$  Å), presenta una elongación de  $0.085$  Å como consecuencia de la coordinación de níquel (0) al triple enlace C-C.

Comparando el complejo de níquel (0) (**46**) sintetizado, con los complejos alquino coordinados a paladio (0) con ligantes difosfina sintetizados por Pombeiro (Figuras 24)<sup>{25}</sup> y Glueck (Figura 26)<sup>{26}</sup> presentados en los antecedentes, es posible observar que el tamaño de los ángulos alrededor del átomo de paladio es similar al de los ángulos de los complejos con níquel (0). En cuanto a la distancia del enlace C≡C en los complejos de paladio, no se observa una tendencia clara ya que ésta varía dependiendo probablemente de la sustitución de los ligantes difosfina.



Los ángulos alrededor del átomo de platino (0) en los complejos alquino presentados en los antecedentes, sintetizados por Jones<sup>{30-31}</sup> (Figuras 31, 34 y 35), son similares a los del complejo análogo de níquel (0) aquí presentado. Sin embargo, la distancia del enlace C≡C en los complejos alquino coordinados a platino (0) es mayor que ésta distancia en los complejos de níquel debido posiblemente a que existe mayor traslape entre los orbitales *d* del metal y los orbitales  $\pi$  del triple enlace C-C, originando un acortamiento de la distancia entre platino y el enlace C≡C y aumento en la distancia del enlace C≡C.

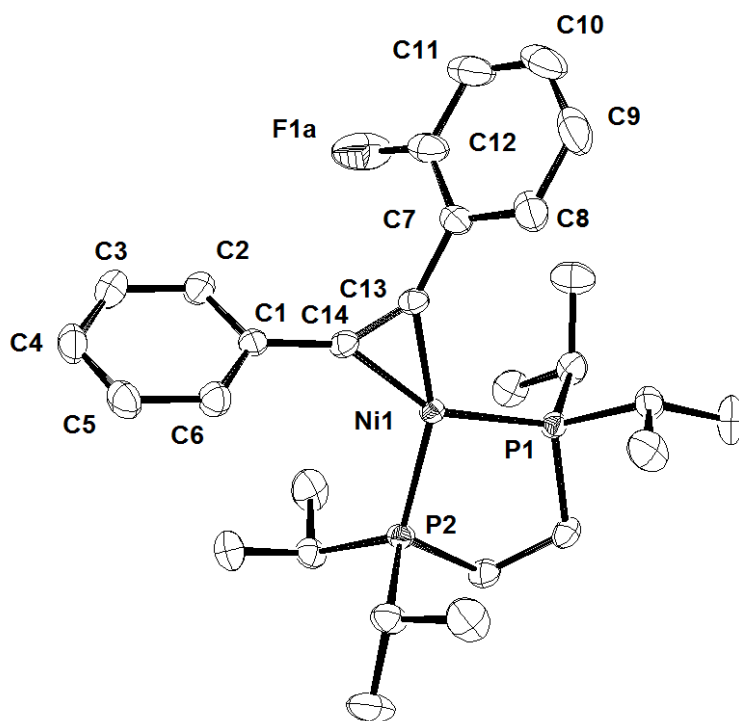


Figura 54. Dibujo ORTEP del complejo **(46)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Distancias de enlace seleccionadas (Å): Ni(1)-C(13) 1.8753(17); Ni(1)-C(14) 1.8805(18); C(13)-C(14) 1.283(2); Ni(1)-P(1) 2.1496(5); Ni(1)-P(2) 2.1547(5). Ángulos seleccionados: C(13)-Ni(1)-P(1) 112.14(5); C(14)-Ni(1)-P(1) 151.66(5); C(13)-Ni(1)-P(2) 156.40(5); C(14)-Ni(1)-P(2) 116.48(5); P(1)-Ni(1)-P(2) 91.411(19); C(13)-Ni(1)-C(14) 39.94(7).

### 5.7.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno monocoordinado (47).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se asigna un doblete al flúor en posición *orto*  $\delta$  -130.77 y dos multipletes al flúor en posición *para*  $\delta$  -139.43 y al flúor en posición *meta*  $\delta$  -161.07 (Figura 55).

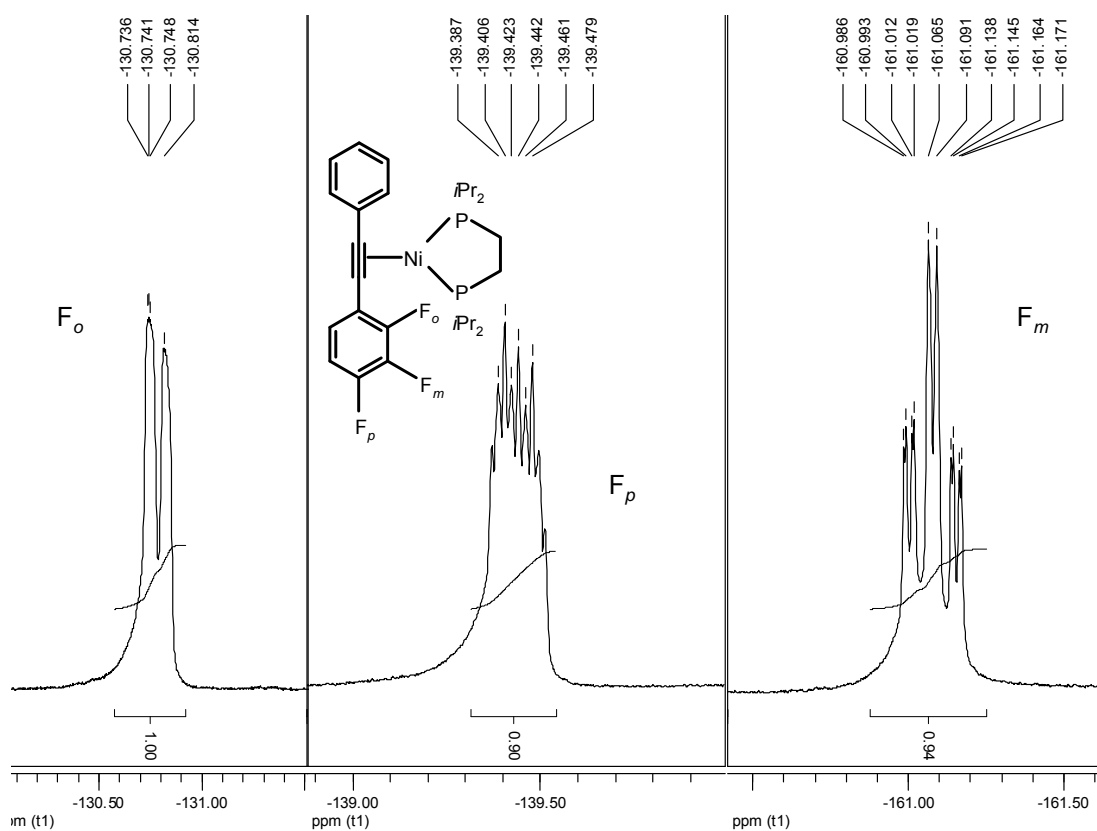


Figura 55. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno monocoordinado (47).

En el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan dos dobletes  $\delta$  81.60 y  $\delta$  81.13 con una constante de acoplamiento  $^2J_{(\text{P-P})} = 37.78$  Hz. (Figura 56).

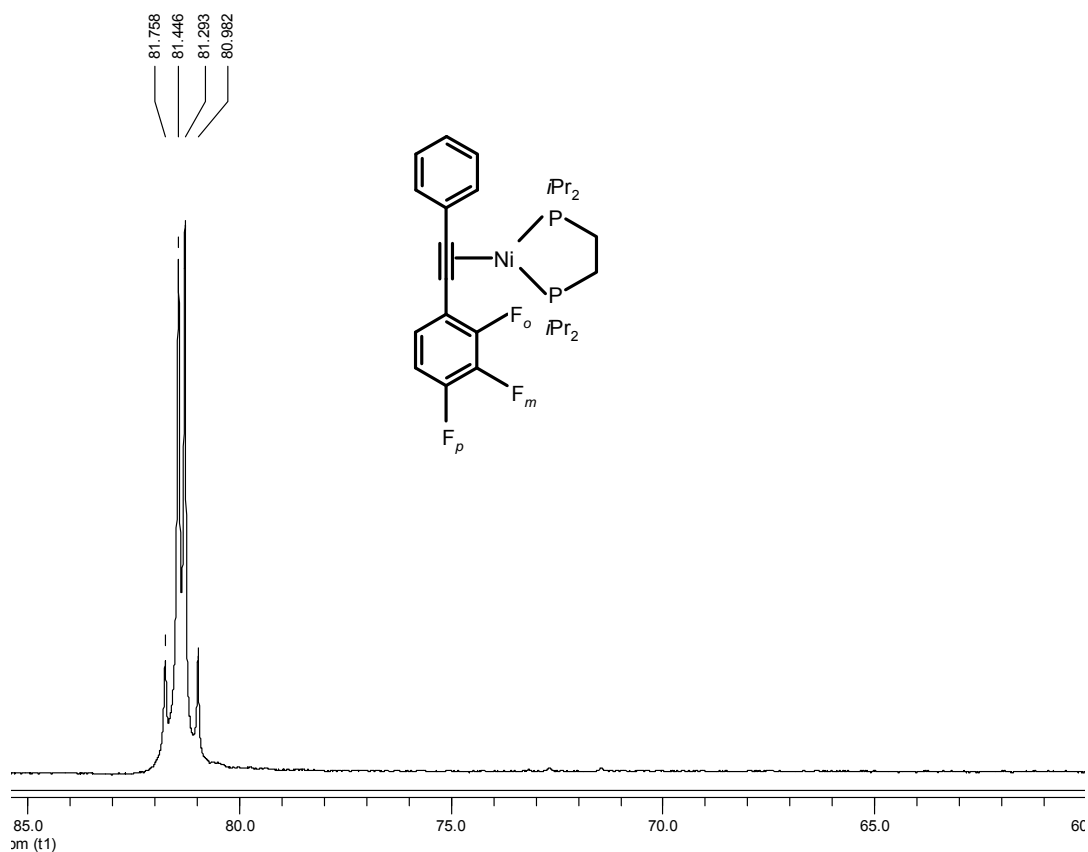


Figura 56. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno monocoordinado (**47**).

Mediante IE-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 552$ , también se observó el ión  $m/z = 232$  correspondiente a la pérdida del acetileno fluorado (Apéndice Figura A24).

### 5.7.3 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno monocoordinado (48).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observan tres multipletes que corresponden a los dos flúor en posición *orto*  $\delta$  -141.17, al flúor en posición *para*  $\delta$  -165.8 y a los dos flúor en posición meta  $\delta$  -167.1 (Figura 57).

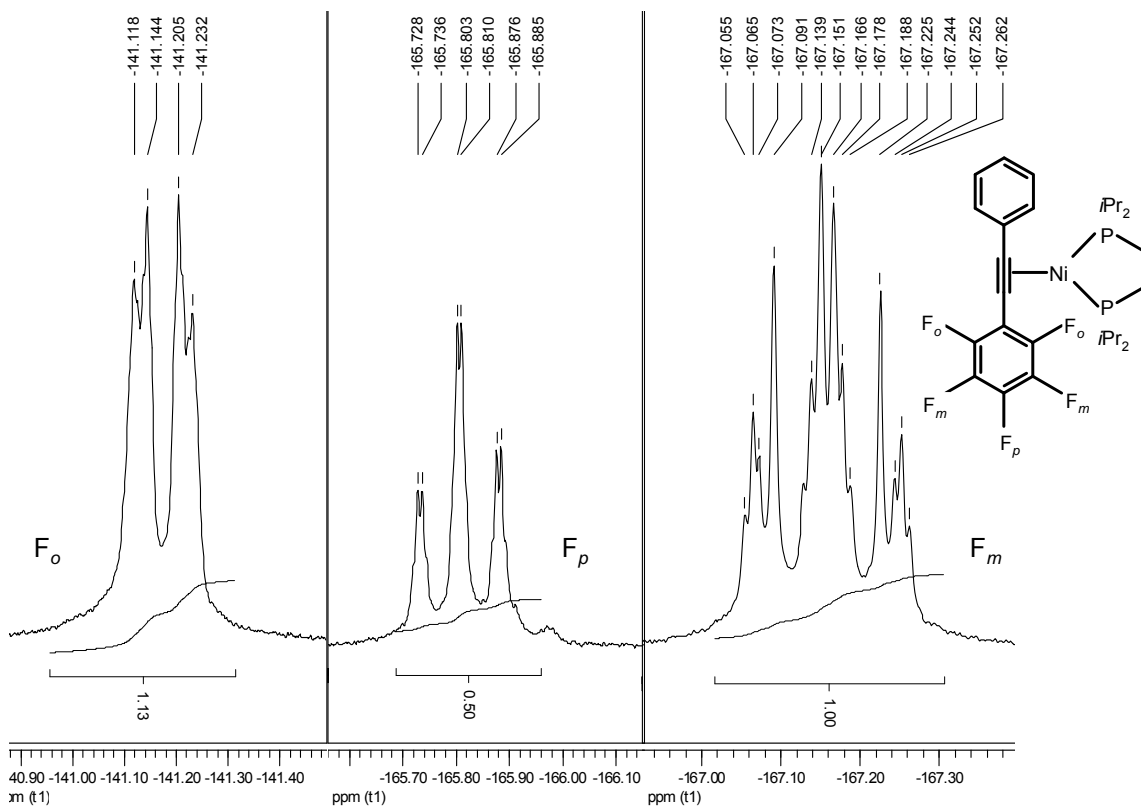


Figura 57. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno monocoordinado (48).

En el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan dos dobletes  $\delta$  82.73 y  $\delta$  81.60 con una constante de acoplamiento  $^2J_{(\text{P-P})} = 34.5$  Hz. (Figura 58).

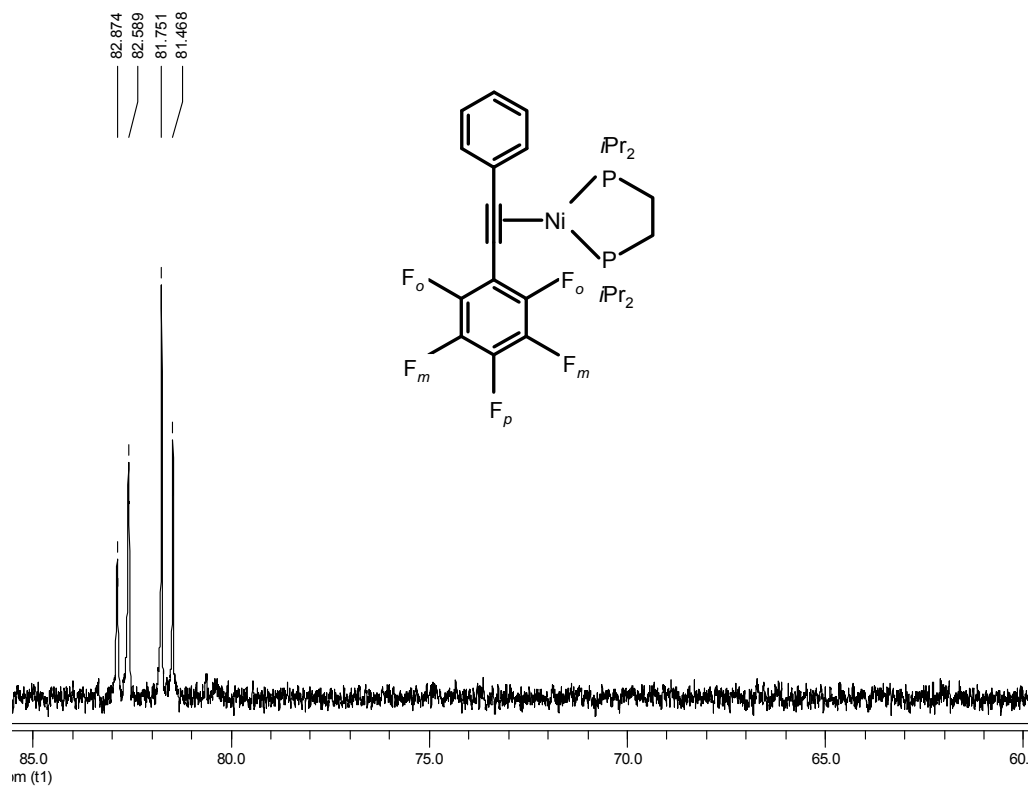
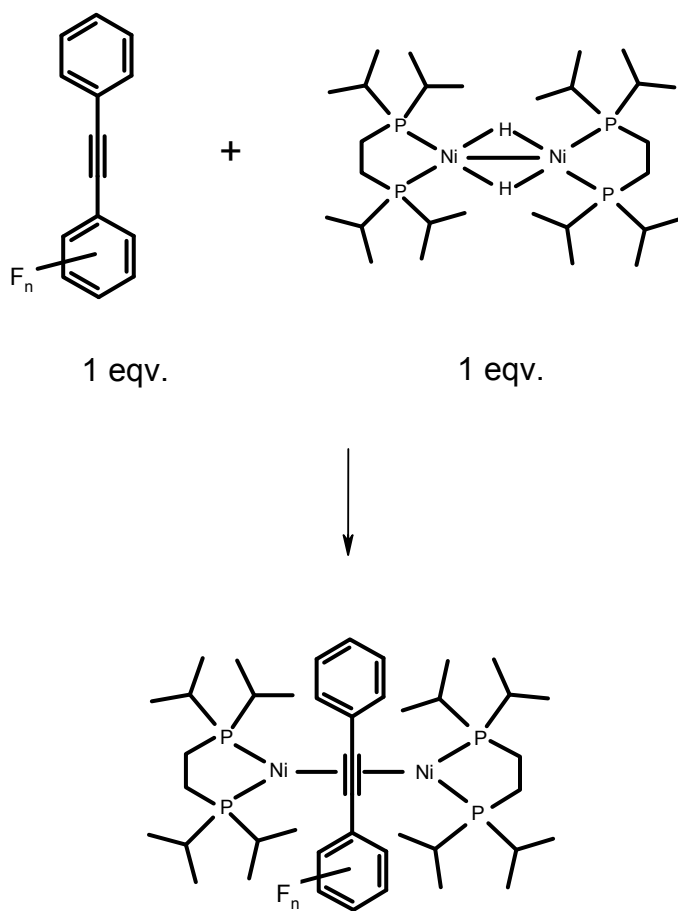


Figura 58. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno monocoordinado (**48**).

Mediante IE-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 588$ , también se observó el ión  $m/z = 268$  correspondiente a la pérdida del acetileno fluorado (Apéndice Figura A26).

## 5.8 Acetilenos fluorados dicoordinados a níquel (0).

De acuerdo a lo esperado, la formación de la especie dicoordinada se favorece en exceso de metal, por lo tanto, al mezclar 1 equivalente de dímero de níquel con 1 equivalente de acetileno fluorado se forma selectivamente dicha especie (Esquema 7). La reacción se monitorea mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^{19}\text{F}$ . Los complejos formados se presentan en las siguientes secciones.



Esquema 7. Formación selectiva de la especie dicoordinada.

## 5.9 Caracterización de acetilenos fluorados dicoordinados a níquel (0).

Las especies dicoordinadas se caracterizaron por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ; espectrometría de Masas; Análisis elemental y por difracción de rayos X de monocristal.

### 5.9.1 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado (49).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observa un singulete que corresponde al flúor en posición *orto*  $\delta$  -103.854 (Figura 59).

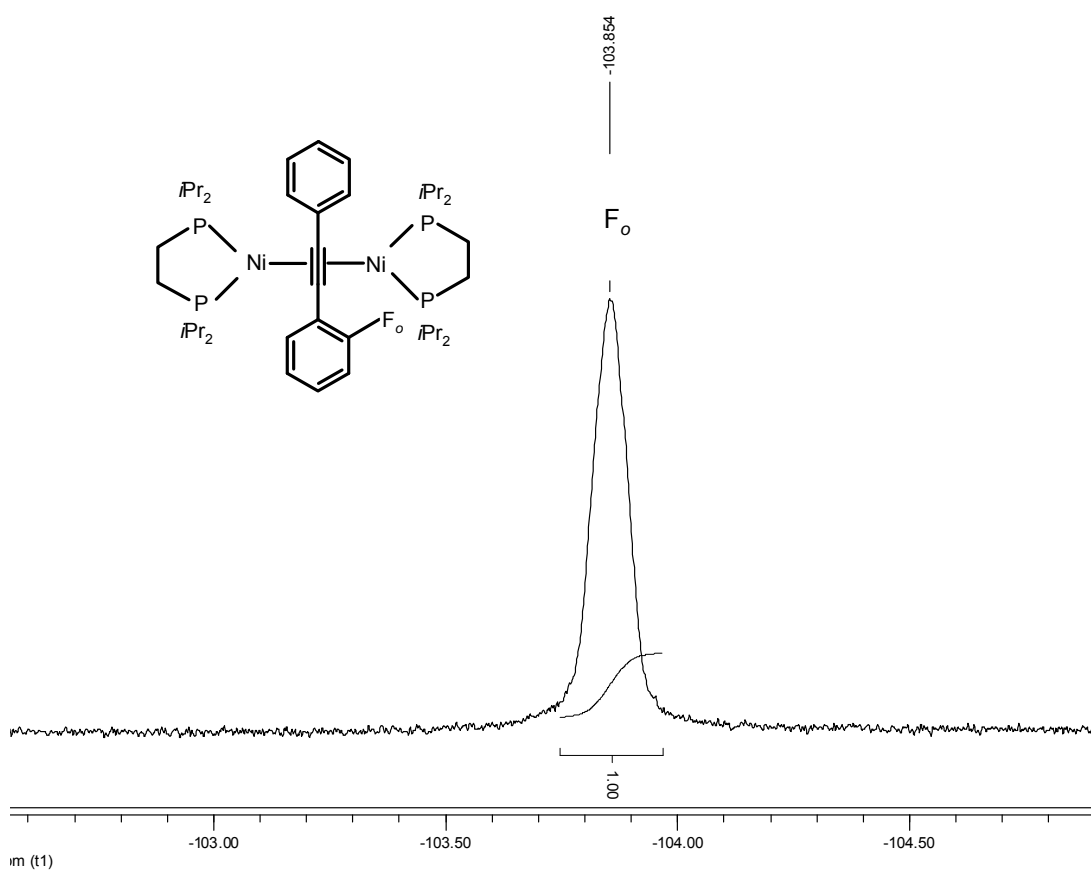


Figura 59. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado (49).

En el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan dos dobletes  $\delta$  61.78 y  $\delta$  61.18 con una constante de acoplamiento  $^2J_{(\text{P-P})} = 55.185$  Hz. (Figura 60).

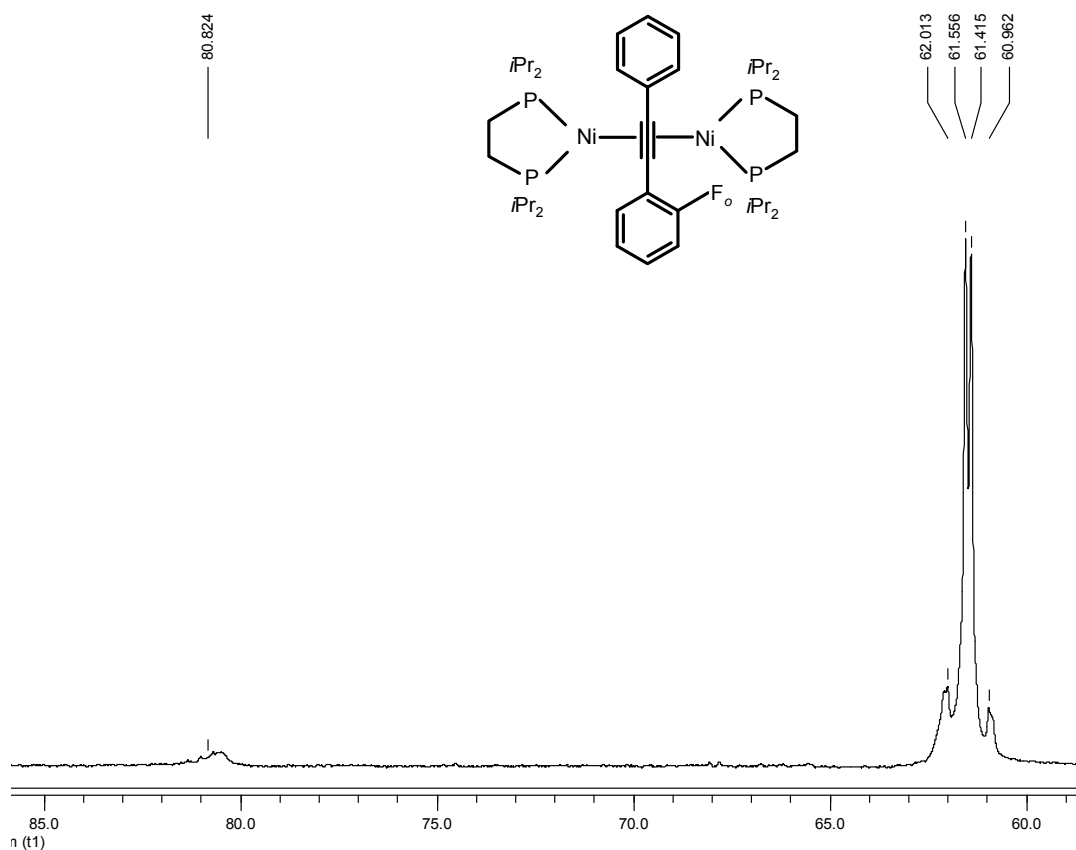


Figura 60. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-d}_8$  de 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado (**49**).

Empleando IE-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 836$ , el ión  $m/z = 516$  correspondiente a la pérdida de un fragmento metálico  $[\text{Ni}(\text{dippe})]$  y el ión  $m/z = 196$  correspondiente a la pérdida del acetileno fluorado (Apéndice Figura A28).



Este complejo cristalizó en THF a  $-30^{\circ}\text{C}$  bajo atmósfera de argón. Se confirmó la estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal. Presentando una geometría planar trigonal distorsionada alrededor de los dos átomos de níquel (Figura 61). Los ángulos P(3)-Ni(1)-P(2) y P(4)-Ni(2)-P(1) son de  $89.99(5)$  y  $90.29(6)^{\circ}$  respectivamente, y al igual que el resto de los ángulos alrededor de ambos centros metálicos, se encuentran en el rango típico para complejos alquino coordinados a níquel (0) con sustituyentes difosfina.

La distancia del enlace C(13)-C(14) es de  $1.375(6)\text{Å}$ , que en comparación con la distancia C(13)-C(14) ( $1.283(2)\text{Å}$ ) en el complejo 2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado (**46**), presenta una elongación de  $0.092\text{Å}$  como consecuencia de la coordinación de un segundo átomo de níquel (0) al triple enlace C-C. La distancia del enlace C(13)-C(14) ( $1.375(6)\text{Å}$ ) en el complejo 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado (**49**), en comparación con la distancia  $\text{C}\equiv\text{C}$  en difenilacetileno libre ( $1.198\text{Å}$ ) presenta una elongación de  $0.177\text{Å}$ , como resultado de la coordinación de dos fragmentos metálicos [Ni(dippe)] al triple enlace C-C.

Los ángulos Ni(2)-C(13)-Ni(1) y Ni(1)-C(14)-Ni(2) son  $94.6(2)^{\circ}$  y  $94.5(2)^{\circ}$  respectivamente, estos datos confirman que los átomos de níquel se encuentran ortogonales entre sí. Por otro lado el enlace Ni(1)-Ni(2) de  $2.8569(8)\text{Å}$ , es  $0.4031\text{Å}$  menor a la suma de los radios de van der Waals ( $3.26\text{Å}$ ), confirmando la existencia de un enlace intermetálico.

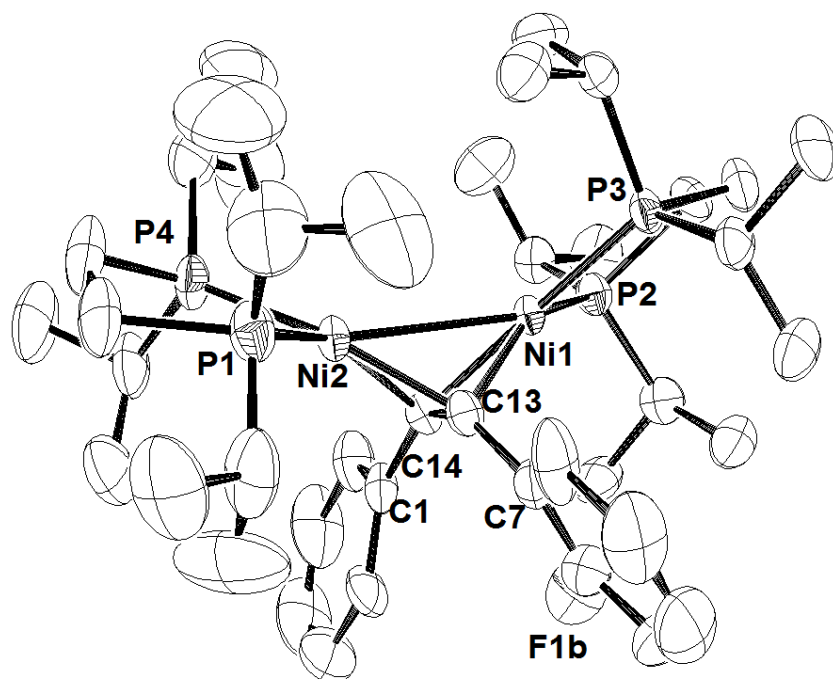


Figura 61. Dibujo ORTEP del complejo **(49)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Distancias de enlace seleccionadas (Å): C(13)-C(14) 1.375(6); C(13)-Ni(2) 1.898(5); C(13)-Ni(1) 1.988(5); C(14)-Ni(1) 1.895(4); C(14)-Ni(2) 1.994(5); P(1)-Ni(2) 2.1910(15); P(2)-Ni(1) 2.1845(14); P(3)-Ni(1) 2.1674(12); P(4)-Ni(2) 2.1755(14); Ni(1)-Ni(2) 2.8569(8). Ángulos seleccionados (°): C(14)-Ni(1)-P(3) 154.48(14); C(13)-Ni(1)-P(3) 113.50(13); C(14)-Ni(1)-P(2) 114.80(14); C(13)-Ni(1)-P(2) 148.18(14); P(3)-Ni(1)-P(2) 89.99(5); C(14)-Ni(1)-C(13) 41.39(19); C(13)-Ni(2)-P(4) 153.89(14); C(14)-Ni(2)-P(4) 112.67(13); C(13)-Ni(2)-P(1) 113.07(14); C(14)-Ni(2)-P(1) 148.22; P(4)-Ni(2)-P(1) 90.29(6); C(13)-Ni(2)-C(14) 41.28(19); Ni(2)-C(13)-Ni(1) 94.6(2); Ni(1)-C(14)-Ni(2) 94.5(2).

### 5.9.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado (50).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observa un doblete que corresponde al flúor en posición *orto*  $\delta$  -130.44 y dos multipletes que corresponden al flúor en posición *para*  $\delta$  -148.57 y al flúor en posición *meta*  $\delta$  -165.9 (Figura 62).

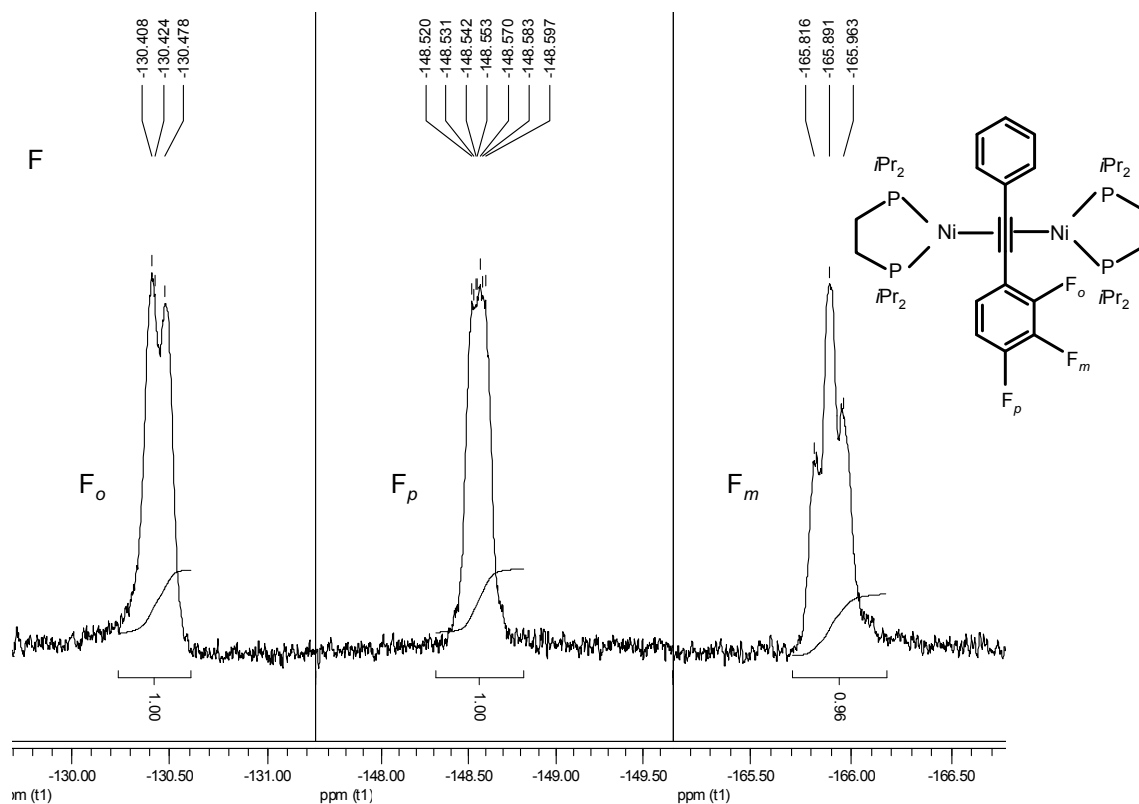


Figura 62. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{THF-d}_8$  de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado (50).

En el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan dos dobletes  $\delta$  62.35 y  $\delta$  61.77 con una constante de acoplamiento  $^2J_{(\text{P-P})} = 53.5$  Hz. (Figura 63).

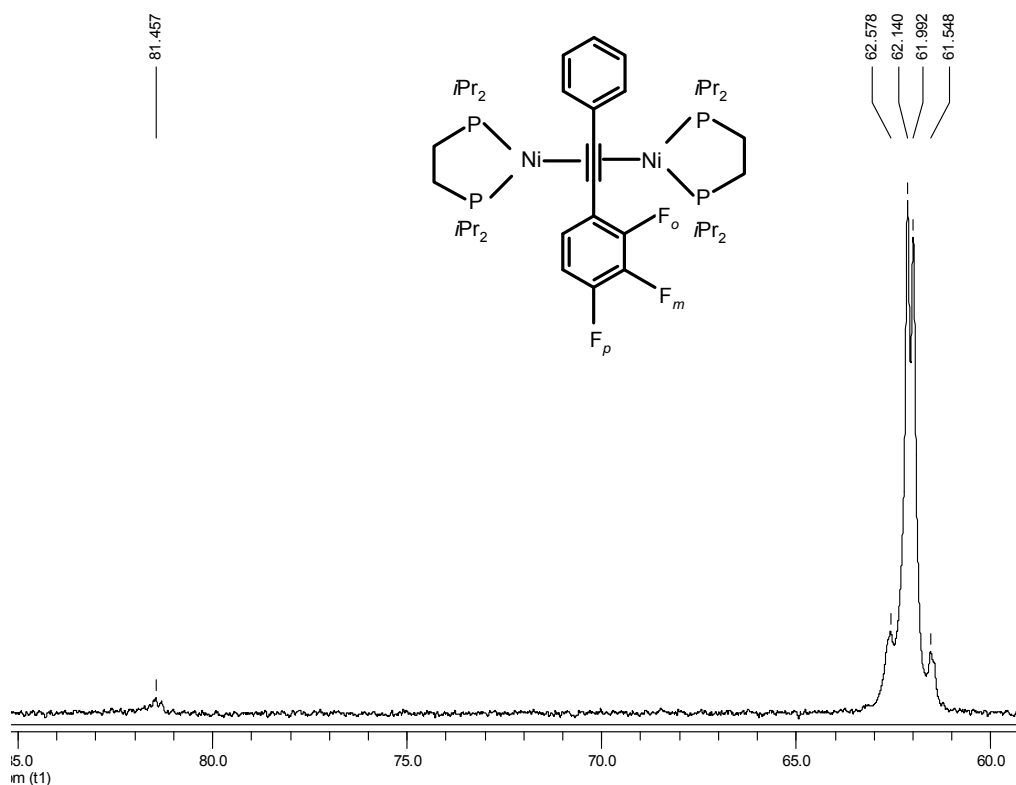


Figura 63. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado (**50**).

Mediante IE-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 872$ , el ión  $m/z = 552$  correspondiente a la pérdida de un fragmento metálico  $[\text{Ni}(\text{dippe})]$  y el ión  $m/z = 232$  correspondiente a la pérdida del acetileno fluorado (Apéndice Figura A30).

Este complejo cristalizó en THF a  $-30^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de argón. Se confirmó la estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal. Presentando una geometría planar trigonal distorsionada alrededor de los dos átomos de níquel (Figura 64). Los ángulos alrededor de ambos átomos de níquel se encuentran en el rango típico para complejos alquino coordinados a níquel (0) con sustituyentes difosfina.

La distancia del enlace C(13)-C(14) es de  $1.367(5)\text{Å}$ , que en comparación con la distancia  $\text{C}\equiv\text{C}$  del difenilacetileno libre ( $1.198\text{ Å}$ ) sufre una elongación de  $0.169\text{ Å}$ , como consecuencia de la coordinación de dos átomos de níquel (0) al enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

Los ángulos Ni(2)-C(13)-Ni(1) y Ni(1)-C(14)-Ni(2) son  $95.14(16)^{\circ}$  y  $94.93(16)^{\circ}$  respectivamente, estos datos confirman que los átomos de níquel se encuentran ortogonales entre sí.

El enlace Ni(1)-Ni(2) de  $2.8658(6)\text{ Å}$ , es  $0.3942\text{ Å}$  menor a la suma de los radios de van der Waals ( $3.26\text{ Å}$ ), confirmando la existencia de un enlace intermetálico.

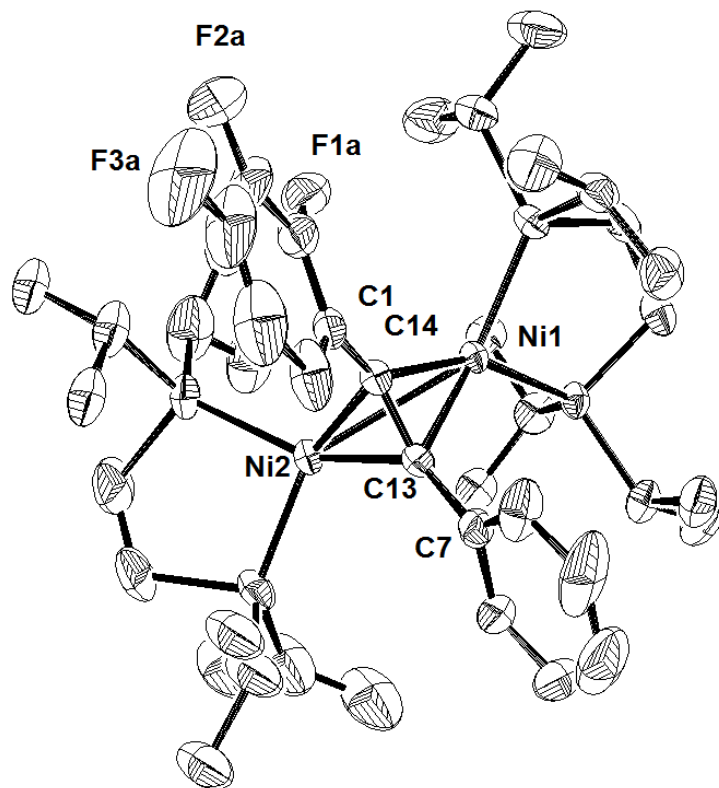


Figura 64. Dibujo ORTEP del complejo **(50)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Distancias seleccionadas (Å): C(13)-C(14) 1.367(5); C(13)-Ni(2) 1.907(4); C(13)-Ni(1) 1.975(4); C(14)-Ni(1) 1.908(3); C(14)-Ni(2) 1.981(4); Ni(1)-P(2) 2.1691(10); Ni(1)-P(1) 2.1824(11); Ni(2)-P(4) 2.1754(12); Ni(2)-P(3) 2.1905(12); Ni(1)-Ni(2) 2.8658(6). Ángulos seleccionados(°): C(14)-Ni(1)-P(2) 153.78(12); C(13)- Ni(1)-P(2) 112.92(11); C(14)-Ni(1)-P(1) 115.55(12); C(13)-Ni(1)-P(1) 148.94(11); P(2)-Ni(1)-P(1) 89.86(4); C(14)-Ni(1)-C(13) 41.20(15); C(13)-Ni(2)-P(4) 153.77(12); C(14)-Ni(2)-P(4) 112.66(11); C(13)-Ni(2)-P(3) 113.26(12); C(14)-Ni(2)-P(3) 147.62(12); P(4)-Ni(2)-P(3) 90.36(5); C(13)-Ni(2)-C(14) 41.13(15); Ni(2)-C(13)-Ni(1) 95.14(16); Ni(1)-C(14)-Ni(2) 94.93(16).

### 5.9.3 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno dicoordinado (51).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observan un doblete que corresponde a los dos flúor en posición *orto*  $\delta$  -132.83 y dos multipletes que corresponden al flúor en posición *para*  $\delta$  -166.19 y a los dos flúor en posición *meta*  $\delta$  -170.37 (Figura 65).

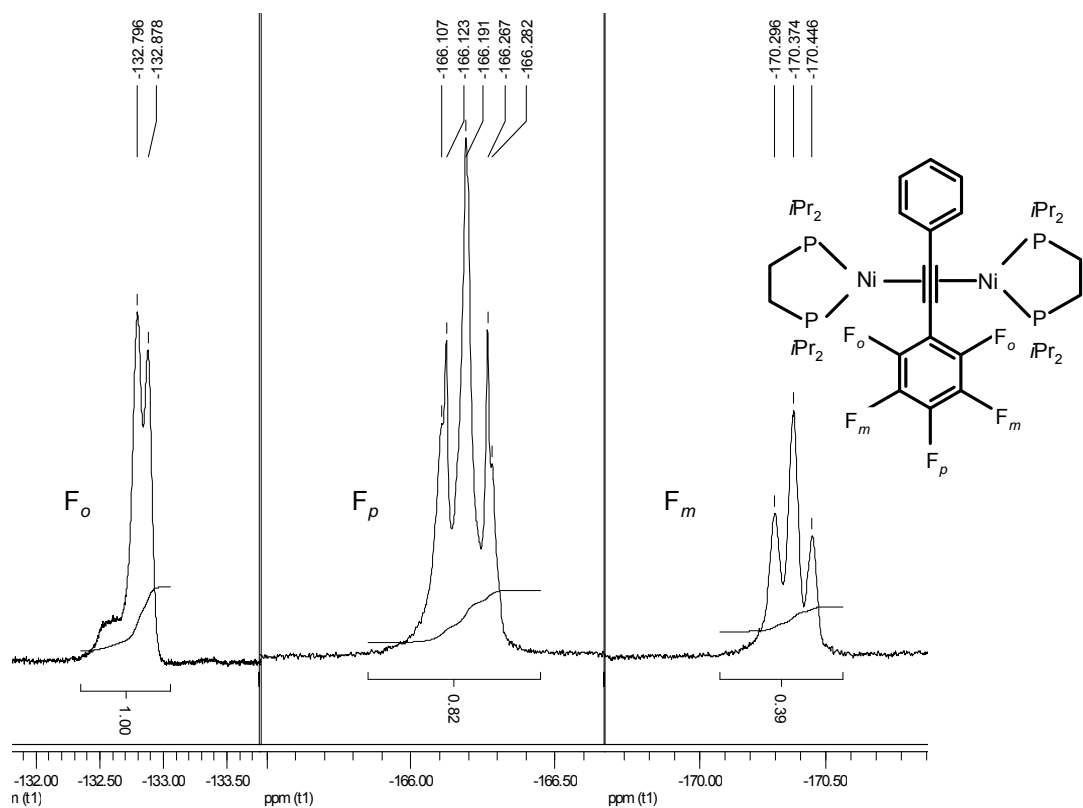


Figura 65. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno dicoordinado (**51**).

En el espectro RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observan dos dobletes  $\delta$  62.26 y  $\delta$  61.54 con una constante de acoplamiento  $^2J_{\text{P-P}} = 57.86$  Hz. Las señales restantes indican que hay impurezas en disolución (Figura 66).

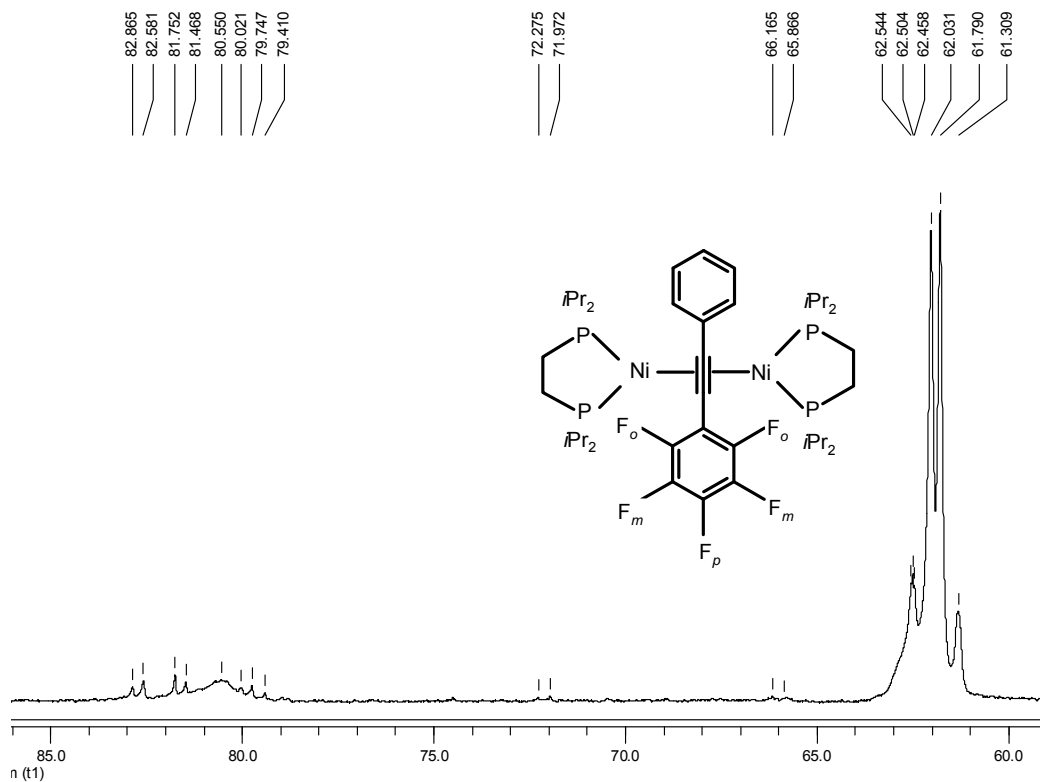


Figura 66. Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-}d_6$  de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno dicoordinado (**51**).

Mediante IE-MS se detectó el ión molecular  $m/z = 909$ , el ión  $m/z = 588$  correspondiente a la pérdida de un fragmento metálico  $[\text{Ni}(\text{dippe})]$ . No se observó el ión  $m/z = 268$  correspondiente a la pérdida del acetileno fluorado (Apéndice Figura A32).



Este complejo cristalizó en THF a  $-30^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de argón. Se confirmó la estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal. Presentando una geometría planar trigonal distorsionada alrededor de los dos átomos de níquel (Figura 67). Los ángulos alrededor de ambos átomos de níquel se encuentran en el rango típico para complejos alquino coordinados a níquel (0) con sustituyentes difosfina.

La distancia del enlace C(13)-C(14) es de  $1.375(5)$  Å, que en comparación con la distancia C≡C del difenilacetileno libre ( $1.198$  Å) sufre una elongación de  $0.177$  Å como consecuencia de la coordinación de dos átomos de níquel (0) al enlace C≡C.

Los ángulos Ni(2)-C(13)-Ni(1) y Ni(1)-C(14)-Ni(2) son  $95.31(18)^{\circ}$  y  $95.34(18)^{\circ}$  respectivamente, estos datos confirman que los átomos de níquel se encuentran ortogonales entre sí.

El enlace Ni(1)-Ni(2) es de  $2.8718(8)$  Å y resulta  $0.3882$  Å menor a la suma de los radios de van der Waals ( $3.26$  Å), confirmando la existencia de un enlace intermetálico.

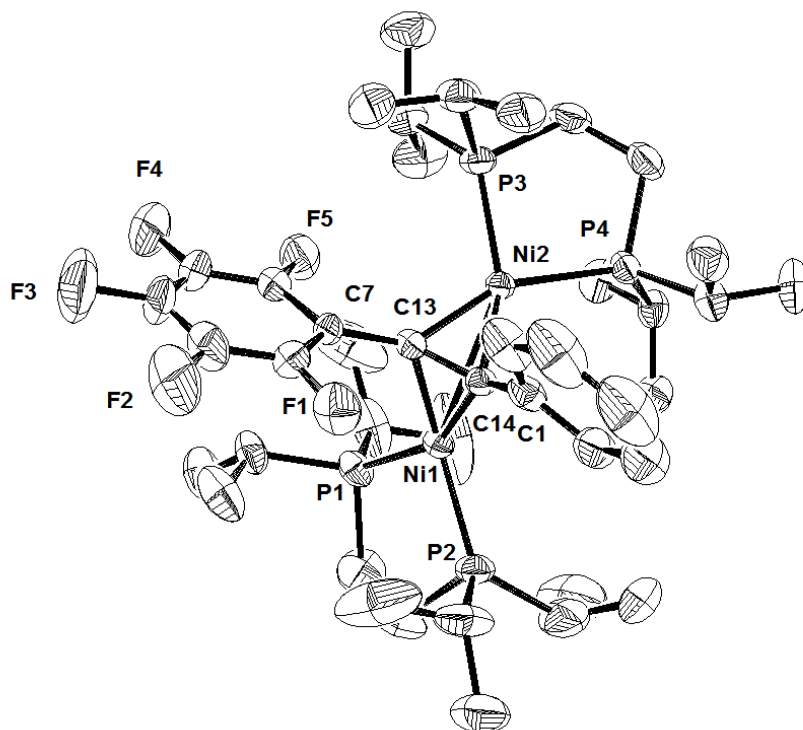


Figura 67. Dibujo ORTEP del complejo **(51)**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%. Distancias seleccionadas (Å): C(13)-C(14) 1.375(5); C(13)-Ni(2) 1.902(4); C(13)-Ni(1) 1.983(4); C(14)-Ni(1) 1.909(4); C(14)-Ni(2) 1.975(4); P(1)-Ni(1) 2.1823(12); P(2)-Ni(1) 2.1999(13); P(3)-Ni(2) 2.1969(12); P(4)-Ni(2) 2.1739(12); Ni(1)-Ni(2) 2.8718(8). Ángulos seleccionados(°): C(14)-Ni(1)-P(1) 154.12(13); C(13)-Ni(1)-P(1) 112.81(12); C(14)-Ni(1)-P(2) 113.21(12); C(13)-Ni(1)-P(2) 147.75(13); P(1)-Ni(1)-P(2) 90.33(5); C(14)-Ni(1)-C(13) 41.31(15); C(13)-Ni(2)-P(4) 153.57(13); C(14)-Ni(2)-P(4) 112.46(12); C(13)-Ni(2)-P(3) 116.14(12); C(14)-Ni(2)-P(3) 149.98(12); P(4)-Ni(2)-P(3) 89.60(5); C(13)-Ni(2)-C(14) 41.47(16); Ni(2)-C(13)-Ni(1) 95.31(18); Ni(1)-C(14)-Ni(2) 95.34(18).

De acuerdo a lo esperado, la distancia del enlace C≡C presente en los acetilenos fluorados coordinados a níquel (0) es mayor que la existente en el difenilacetileno libre (la distancia C≡C en el difenilacetileno libre es 1.198 Å).

Tabla 8. Distancia del enlace C≡C en acetilenos fluorados coordinados a Ni (0).

Complejo	Distancia C≡C (Å)
<b>(46)</b>	1.283(2)
<b>(49)</b>	1.375(6)
<b>(50)</b>	1.367(5)
<b>(51)</b>	1.375(5)

Como se observa en la Tabla 8 la distancia del triple enlace C-C en el complejo mononuclear **(46)** es menor a la distancia de éste enlace en el complejo dinuclear análogo **(49)** como resultado de la coordinación de dos átomos de níquel (0) a el triple enlace C-C.

En las Figuras 61, 64 y 67 se observa que los compuestos **(49)**, **(50)** y **(51)** son complejos dinucleares que presentan un fragmento difenilacetileno puenteando a los dos centros de níquel.

Como se esperaba de acuerdo a lo informado en la bibliografía, el desplazamiento químico de los átomos de carbono del enlace  $C\equiv C$  en los acetilenos fluorados libres **(41)**, **(42)** y **(44)** (Apéndice Figuras A6, A12 y A21) se encuentran alrededor de 90 ppm.

El desplazamiento químico de los carbonos cuaternarios del triple enlace  $C-C$  en los complejos monocoordinados **(46)**, **(47)** y **(48)** (Apéndice Figuras A23, A25 y A27) se desplazan hacia aproximadamente 120 ppm. Este cambio se debe a la pérdida de carácter  $sp$  del enlace  $C\equiv C$  por la coordinación del metal. La elongación del enlace  $C\equiv C$  corrobora la coordinación del metal.

Cuando a el enlace  $C\equiv C$  se coordina un segundo átomo de níquel(0) se espera, para los carbonos cuaternarios, un desplazamiento químico alrededor de 90-100 ppm por el efecto de protección que éste centro metálico ejerce sobre el enlace  $C\equiv C$  coordinado. En los espectros de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  de los complejos dicoordinados **(49)**, **(50)** y **(51)**, se observan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del triple enlace  $C-C$  coordinado a dos centros metálicos a nivel de ruido debido al acoplamiento con flúor, así como al acoplamiento con fósforo (Apéndice Figuras A29, A31 y A33). Sin embargo, la coordinación de un segundo átomo de níquel genera mayor elongación del enlace  $C\equiv C$ .

## **6. Conclusiones**

En el presente trabajo se encontraron las condiciones óptimas para la síntesis de cuatro acetilenos fluorados mediante la reacción de Sonogashira.

La reactividad de los acetilenos fluorados frente al compuesto [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> deriva en la formación de complejos alquino monometálicos y bimetálicos coordinados a níquel (0). En ambos tipos de complejos los ángulos alrededor del átomo de níquel se encuentran dentro de los valores reportados para complejos alquino coordinados a níquel (0) con ligantes difosfina.

La estructura cristalina de los complejos alquino coordinados a níquel revela elongación del enlace C $\equiv$ C. La distancia observada para el complejo monometálico es de 1.283(2) Å, mientras que para los complejos bimetálicos, en promedio la distancia observada es de 1.37 Å.

En los complejos alquino dicoordinados los átomos de níquel (0) se encuentran ortogonales entre sí. Los ángulos Ni(2)-C(13)-Ni(1) y Ni(1)-C(14)-Ni(2) se incrementan conforme aumenta el número de átomos de flúor en el anillo aromático, probablemente este efecto sea consecuencia del impedimento estérico.

La coordinación de un átomo de níquel al enlace  $C\equiv C$  produce cambios importantes en RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  originando desplazamientos químicos de aproximadamente 120 ppm ocasionados por la desprotección del triple enlace C-C. La elongación del enlace  $C\equiv C$  confirma la desprotección de éste último por el metal.

La coordinación de dos átomos de níquel al enlace  $C\equiv C$  no ocasiona grandes cambios en el desplazamiento químico en RMN de  $^{13}C\{^1H\}$ , éste permanece alrededor de 90 ppm. Ya que, mientras un átomo de níquel (0) desprotege el triple enlace C-C, el segundo lo protege debido a que se coordina ortogonalmente al primero. Sin embargo, la coordinación de un segundo átomo de níquel genera una mayor elongación del enlace.

Los cambios en el desplazamiento químico, así como la elongación del enlace  $C\equiv C$  son evidencia de la coordinación y la eventual retrodonación existente entre el centro metálico y el enlace  $C\equiv C$ .

La reactividad observada respecto a la coordinación de alquinos aromáticos a metales de transición, puede ser aprovechada en estudios de reacciones de funcionalización de alquinos.

## **7. Parte experimental**



## 7.1 Condiciones generales.

Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo utilizando técnicas Schlenk y caja de guantes MBraun, que se encuentra bajo condiciones de humedad y oxígeno controladas (<1 ppm de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>), bajo atmósfera de argón (PRAXAIR 99.998). El THF, benceno y hexano (J.T. Baker) fueron secados y destilados de disoluciones de sodio/benzofenona. La trietilamina y el fenilacetileno fueron adquiridos en Aldrich, destilados y desgasificados previamente a ser almacenados en la caja de guantes. Los reactivos CuI, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (COD)PdCl<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, fueron adquiridos en Aldrich, secados a vacío durante 6 horas, almacenados en la caja de guantes y utilizados sin ninguna otra purificación. La P(*t*-Bu)<sub>3</sub> fue adquirida en Fluka. Los disolventes deuterados fueron adquiridos en Cambridge Isotope Laboratorios y almacenados en malla molecular de 3Å en la caja de guantes. El compuesto [(dippe)Ni(μ-H<sub>2</sub>)] fue preparado a partir de [Ni(dippe)Cl<sub>2</sub>] y LiHBEt<sub>3</sub> tal como se encuentra reportado en la literatura.<sup>{37}</sup>

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} fueron obtenidos en el equipo Varian Unity de 300 MHz. Los análisis de GC-MS se llevaron a cabo en un equipo Varian Saturn 3 empleando una columna capilar de 30 m DB-5MS. Las determinaciones de masas se realizaron en el equipo Jeol SX-102 A con la técnica IE<sup>+</sup>. El análisis elemental se efectuó en el equipo EA 1108 FISIONS Instruments. La difracción de rayos X de monocristal se realizó en el equipo Oxford Diffraction Ltd, Gemini ATLAS CCD con detector de área usando un monocromador de grafito MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$ ) a 193(2)K.

Los productos orgánicos obtenidos se purificaron en columnas de sílica gel (60) de 15 cm de altura y 2.5 cm de diámetro, utilizando hexano como eluyente.

## 7.2 Síntesis de acetilenos fluorados.

Un procedimiento típico consta de los siguientes pasos: en un matraz Schlenk se agregan [CODPdCl<sub>2</sub>] (27.9 mg, 9.78x10<sup>-5</sup> mol), P(*t*-Bu)<sub>3</sub> (79.1 mg, 3.91x10<sup>-4</sup> mol), CuI (18.6 mg, 9.78x10<sup>-5</sup> mol), 1-Bromo,2-fluorobenceno (941.3 mg, 5.37x10<sup>-3</sup> mol), Et<sub>3</sub>N (8 mL) y fenilacetileno (500 mg, 4.89x10<sup>-3</sup> mol). Una vez colocados todos los reactivos la mezcla adquiere una coloración vino. Se mantiene en agitación a 70°C durante un promedio de 20 horas. La mezcla de reacción se vierte sobre 60 mL de una disolución saturada de cloruro de amonio. Se realizan extracciones (3x30 mL) con acetato de etilo. Se reduce el volumen. Se realiza cromatografía en columna de sílica eluyéndose con hexano.

Para la síntesis de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno se agregaron CODPdCl<sub>2</sub> (14.9 mg, 5.22x10<sup>-5</sup> mol), PPh<sub>3</sub> (27.2 mg, 1.04x10<sup>-4</sup> mol), fenilacetileno (380 mg, 3.73x10<sup>-3</sup> mol), bromopentafluorobenceno (921 mg, 3.73x10<sup>-3</sup> mol), Et<sub>3</sub>N (8 mL) y CuI (9.2 mg, 4.84x10<sup>-5</sup> mol).<sup>{38}</sup> Al monitorearse esta reacción de acoplamiento mediante GC-MS se observó el 70% del halogenuro sin reaccionar, por lo tanto se agregó fenilacetileno (266 mg, 2.61x10<sup>-3</sup> mol). El monitoreo de la reacción se realizó durante 8 días a diferentes temperaturas (40, 54 y 65°C) hasta observarse la descomposición del

catalizador. La mezcla de reacción se vierte sobre 30 mL de éter. Se filtra sobre vidrio sinterizado. La disolución se extrae (3x30 mL) con agua destilada. Se evapora a sequedad. Se realiza cromatografía en columna en el equipo de cromatografía de alta eficiencia SEPACORE<sup>®</sup> eluyéndose con hexano con un flujo de 10 mL/min.

### 7.2.1 2-fluoro-difenilacetileno (41).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>F (196.23). Rendimiento 77.3%. p.f.= 46-48°C. Análisis Elemental: calculado C 85.71, H 4.59; experimental C 87.3757, H 4.7062. IE-MS (m/z) [M<sup>+</sup>]= 196. IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2214.16 \text{ cm}^{-1}$ . RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -110.29 (m,1F). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  112.13 (d), 161.168 (s), 164.5(s), 115.72 (d), 124.15 (d), 133.654 (s), 130.15 (d), 123.112 (s), 131.905 (s), 128.557 (s), 128.788 (s), (C≡C) 94.60 (d), (C≡C) 82.87 (d) (Apéndice Figuras A4–A6).

### 7.2.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno (42).

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub> (232.21). Rendimiento 69.8%. p.f.= 83-86°C. Análisis Elemental: calculado C 72.42, H 3.04; experimental C 74.1277, H 3.3306. IE-MS (m/z) [M<sup>+</sup>]= 232. IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2216.27 \text{ cm}^{-1}$ . RMN <sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -130.74 (m,1F), -132.46 (m,1F), -159.97 (m,1F). RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  109.99 (m),, 153.73 (m), 150.38 (m), 142.068 (t), 138.726 (t), 153.14 (m), 149.77 (m), 112.42 (m), 127.239 (m), 122.492 (s), 131.919 (s), 128.640 (s), 129.183 (s), (C≡C) 95.42 (m), (C≡C) 80.79 (m) (Apéndice Figuras A10–A12).

### 7.2.3 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno (43).

$C_{14}H_7F_3$  (232.21). Rendimiento 53.7%. p.f.= 74°C. Análisis Elemental: calculado C 72.42, H 3.04; experimental C 73.4635, H 3.2583. IE-MS (m/z)  $[M^+]$ = 232. IR (KBr):  $\nu(C\equiv C) = 2222.84\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^{19}F$  (282 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -104.809 (m,2F), -105.654 (m,1F). RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  100.85 (d), 100.51 (d), 161.18 (m), 161.81 (m), 100.68 (m), 164.173 (t), 160.827 (t), 122.704 (s), 131.983 (s), 128.620 (s), 129.192 (s), (C $\equiv$ C) 99.15 (d), (C $\equiv$ C) 75.33 (d) (Apéndice Figuras A15–A17).

### 7.2.4 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno (44).

$C_{14}H_5F_5$  (268.19). Rendimiento 58.1%. p.f.= 107-109°C. Análisis Elemental: calculado C 62.69, H 1.88. GC-MS (m/z)  $[M^+]$ = 267. RMN  $^{19}F$  (282 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -136.52 (m,2F), -153.246 (t,1F), -162.30 (m,2F). RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  149.08 (m), 145.78 (m), 139.82 (m), 136.38 (m), 143.46 (m), 139.82 (m), 121.881 (s), 132.241 (s), 128.865 (s), 129.991 (s), (C $\equiv$ C) 101.88 (m), (C $\equiv$ C) 73.39 (d) (Apéndice Figuras A19–A21).

## 7.3 Acetilenos fluorados monocoordinados a níquel (0).

En un tubo de RMN con válvula de Young de 5mm a una disolución de  $[(dippe)Ni(\mu-H_2)]$  (30mg,  $4.65 \times 10^{-5}$  mol) en THF- $d_8$ , se le adicionan 2 equivalentes de acetileno fluorado a temperatura ambiente. Se observa inmediatamente el desprendimiento de  $H_2$ . El calentamiento de la mezcla durante aproximadamente 20 horas a 70°C favorece la selectividad hacia la

especie monocoordinada. Por medio de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  se corrobora la formación del acetileno fluorado monocoordinado a níquel (0).

### 7.3.1 2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado (46).

$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{FP}_2\text{Ni}$  (516.7). Conversión 99%. Análisis Elemental: calculado C 65.03, H 7.93; experimental C 79.4675, H 10.0431. IE-MS [ $\text{M}^+$ -Ni(dippe)] (m/z)= 196. RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -106.98 (m,1F). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  82.59 (d), 81.95 (d),  $^2J_{(\text{P-P})}$ = 39.96 Hz. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  124.09 (d), 160.53 (d), 157.29 (d), 115.55 (d), 125.141 (s), 128.85 (d), 128.267 (s), (C=C) 142.16 (d), (C=C) 132.01 (d) (Apéndice Figuras A22 y A23). Cristaliza en THF a temperatura ambiente.

### 7.3.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno monocoordinado (47).

$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{F}_3\text{P}_2\text{Ni}$  (552.7). Conversión 100%. Análisis Elemental: calculado C 60.7, H 7.06; experimental C 85.0564, H 8.8369E-3. IE-MS [ $\text{M}^+$ ] (m/z)= 552. RMN  $^{19}\text{F}$  (282 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -130.77 (d,1F), -139.43 (m,1F), -161.07 (m,1F). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (121 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  81.60 (d), 81.13 (d),  $^2J_{(\text{P-P})}$ = 37.78 Hz. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  125.430 (s), 150.74 (d), 147.5 (d), 142.569 (t), 139.483 (t), 148.79 (m), 145.51 (m), 111.83 (m), 128.464 (s), 128.425 (s), (C=C) 140.95 (m), (C=C) 124.03 (m). (Apéndice Figuras A24 y A25).

### 7.3.3 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno monocoordinado (48).

$C_{28}H_{37}F_5P_2Ni$  (588.7). Conversión 93.1%. Análisis Elemental: calculado C 57.07, H 6.28; experimental C 22.1536, H 2.6350. IE-MS  $[M^+]$  (m/z)= 588. RMN  $^{19}F$  (282 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -141.17 (m,2F), -165.8 (m,1F), -167.1 (m,2F). RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  82.73 (d), 81.60 (d),  $^2J_{(P-P)}= 34.445$  Hz. RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  136.77 (m), 143.66 (m), 125.332 (s), 128.29 (d), 128.566 (s), (C $\equiv$ C) 129.43 (d), (C $\equiv$ C) 121.15 (d) (Apéndice Figuras A26 y A27).

### 7.4 Acetilenos fluorados dicoordinados a níquel (0).

En un tubo con válvula de Young de 5mm a una disolución de [(dippe)Ni( $\mu$ -H $_2$ )] (30mg,  $4.65 \times 10^{-5}$  mol) en THF- $d_8$ , se le adicionan 1 equivalente de acetileno fluorado a temperatura ambiente. Se observa inmediatamente el desprendimiento de H $_2$ . Por medio de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  y  $^{19}F$  se corrobora la formación del acetileno fluorado dicoordinado a níquel (0).

#### 7.4.1 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado (49).

$C_{42}H_{73}FP_4Ni_2$  (837.4). Conversión 100%. Análisis Elemental: calculado C 60.19, H 8.72; experimental C 50.7402, H 8.3126. IE-MS  $[M^+]$  (m/z)= 836. RMN  $^{19}F$  (282 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -103.854 (s,1F). RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  61.78 (d), 61.18 (d),  $^2J_{(P-P)}= 55.185$  Hz. RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  122.03 (d), 161.272 (m), 158.017 (m), 115.46 (d), 122.968 (s), 130.463 (s), 127.119 (s), (C $\equiv$ C) 100.81 (m), (C $\equiv$ C) 89.10 (m) (Apéndice Figuras A28 y A29). Cristaliza en THF a -30°C bajo atmósfera de argón.

#### 7.4.2 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado (50).

$C_{42}H_{71}F_3P_4Ni_2$  (873.4). Conversión 88.9%. Análisis Elemental: calculado C 57.7, H 8.13; experimental C 22.8829, H 1.9005. IE-MS [ $M^+$ ] (m/z)= 872. RMN  $^{19}F$  (282 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -130.44 (d,1F), -148.57 (m,1F), -165.89 (m,1F). RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  62.35 (d), 61.77 (d),  $^2J_{(P-P)}= 53.495$  Hz. RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  126.366 (s), 110.19 (d), 121.606 (s), 130.243 (s), 127.326 (s), (C $\equiv$ C) 100.418 (m), (C $\equiv$ C) 85.909 (m) (Apéndice Figuras A30 y A31). Cristaliza en THF a -30°C bajo atmósfera de argón.

#### 7.4.3 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno dicoordinado (51).

$C_{42}H_{69}F_5P_4Ni_2$  (909.4). Conversión 95.4%. Análisis Elemental: calculado C 55.42, H 7.59; experimental C 86.3390, H 14.2671. IE-MS [ $M^+$ ] (m/z)= 909. RMN  $^{19}F$  (282 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  -132.83 (d,2F), -166.19 (m,1F), -170.37 (m,2F). RMN  $^{31}P\{^1H\}$  (121 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  62.26 (d), 61.54 (d),  $^2J_{(P-P)}= 57.859$  Hz. RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  149.79 (m), 136.98 (m), 142.51 (m), 121.812 (s), 130.465 (s), 127.152 (s), (C $\equiv$ C) 100.326 (m), (C $\equiv$ C) 95.54 (m) (Apéndice Figuras A32 y A33). Cristaliza de THF a -30°C bajo atmósfera de argón.

## **8. Bibliografía**



- {1} Carey F. A., Química Orgánica, 3a Ed., Mc Graw Hill 1999. pp. 879.
- {2} Nicolaou K. C., Bulger P. G., Sarlah D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442-4489.
- {3} Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259-263.
- {4} Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253-257.
- {5} Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4470.
- {6} Castro, C. E.; Stephens, R. D. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313-3315.
- {7} Purser S., Moore P., Swallow S, Gouverneur V., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 320-330.
- {8} Taylor R. J. K., *Organocopper Reagents A Practical Approach*, Oxford Press 1994. pp 217-235.
- {9} Lipshutz B. H., Chung D. W., Rich B. *Org. Lett.* **2008**, 10(17), 3793-3796.
- {10} Alonso D. A., Nájera C., Pacheco M. C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9365-9368.
- {11} Ruiz J., Cutillas N., López F., López G., Bautista D. *Organometallics* **2006**, 25, 5768-5773.
- {12} Biffis A., Scattolin E., Ravasio N., Zaccheria F. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8761-8764.
- {13} O'Hagan D. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 308-319.
- {14} Wilke G., Herrmann G., *Angew. Chem.* **1962**, 74, 693-694.
- {15} Pörschke K. R., Tsay Y. H., Krüger C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 323.

- {16} Pörschke K. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1288-1290.
- {17} Pörschke K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5691-5699.
- {18} Bonrath W., Pörschke K. R., Wilke G., Angermund K., Krüger C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 833-835.
- {19} Pörschke K. R., Bach I., Goddard R., Kopiske C., Seevogel K., *Organometallics* **1999**, 18, 10-20.
- {20} Edelbach B. L., Lachicotte R. J., Jones W. D. *Organometallics* **1999**, 18, 4040-4049.
- {21} Müller C., L., Lachicotte R. J., Jones W. D. *Organometallics* **2002**, 21, 1975-1981.
- {22} Bennett M. A., Castro J., Edwards A. J., Kopp M. R., Wenger E., Willis A. C. *Organometallics* **2001**, 20, 980-989.
- {23} Waterman R., Hillhouse G. L. *Organometallics* **2003**, 22, 5182-5184.
- {24} Krause J., Bonrath W., Pörschke K. R. *Organometallics* **1992**, 11, 1158-1167.
- {25} Carvalho M. F., Galvão A. M., Pombeiro A. J. L., Čermák J., Šabata S., Vojtíšek P., Podlaha J. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 318-328.
- {26} Moncarz J. R., Brunker T. J., Jewett J. C., Orchowski M., Glueck D. S. *Organometallics* **2003**, 22, 3205-3221.
- {27} Paonessa R. S., Prignano A. L., Trogler W. C. *Organometallics* **1985**, 4, 647-657.
- {28} Packett D. L., Syed A., Trogler W. *Organometallics* **1988**, 7, 159-166.
- {29} Müller C., Iverson C. N., Lachicotte R. J., Jones W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9718-9719.

- <sup>{30}</sup> Müller C., Lachicotte R. J., Jones W. D. *Organometallics* **2002**, 21, 1118-1123.
- <sup>{31}</sup> Gunay A., Jones W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8729-8735.
- <sup>{32}</sup> Kalberer E. W., Roddick D. M. *Organometallics* **2004**, 23, 4209-4214.
- <sup>{33}</sup> Harris K. J., Bernard G. M., McDonald C., McDonald R., Ferguson M. J., Wasylshen R. E., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2461-2473.
- <sup>{34}</sup> Petzold H., Görls H., Weigand W. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2736-2742.
- <sup>{35}</sup> Zhang K., Hu J., Chu Chan K., Yin Wong K., Yip J. H. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3, 384-393.
- <sup>{36}</sup> Hayashi K., Nakatani M., Hayashi A., Takano M., Okazaki M., Toyota K., Yoshifuji M., Ozawa F., *Organometallics* **2008**, 27, 1970-1972.
- <sup>{37}</sup> Vicic D. A., Jones W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10855.
- <sup>{38}</sup> Zhang Y., Wen J. *J. Fluorine Chem.* **1990**, 47, 533-535.

## **9. Apéndice**

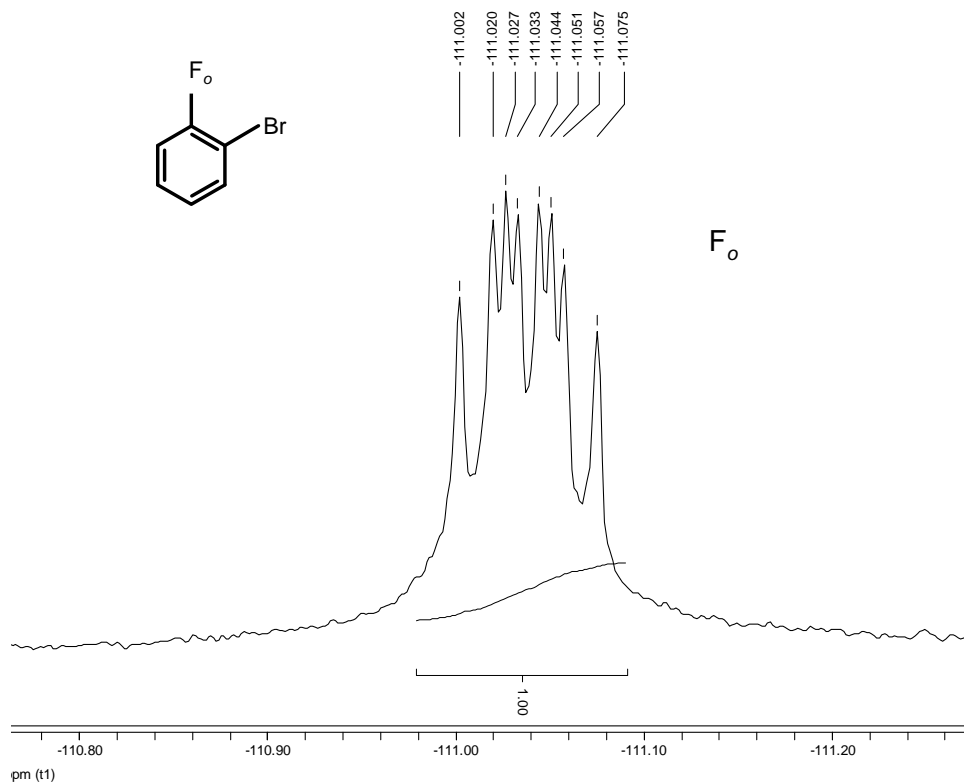


Figura A1. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 1-Bromo-2-fluorobenceno.

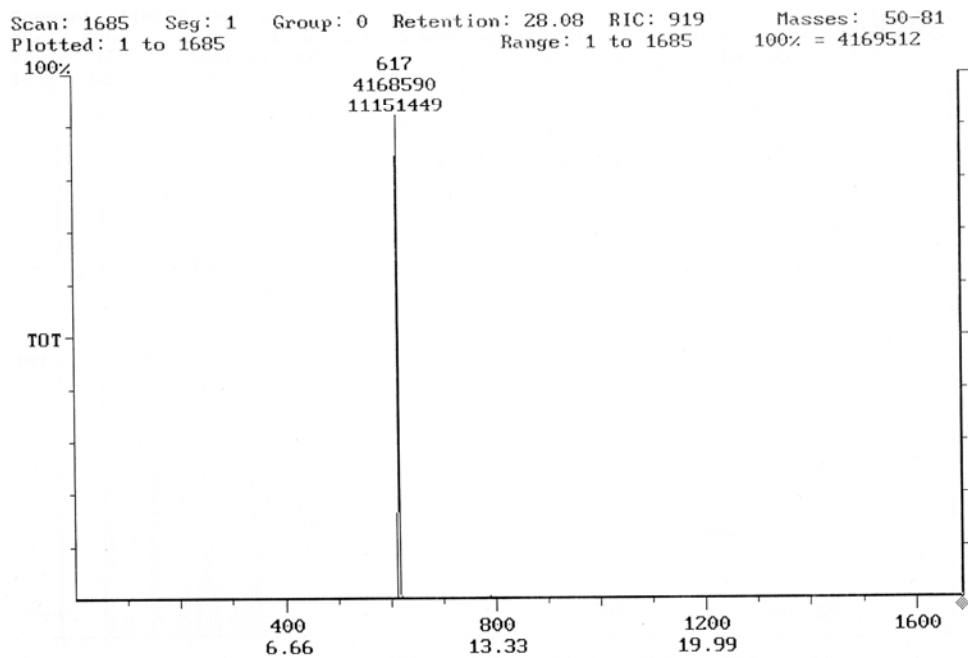


Figura A2. Cromatograma de 2-fluoro-difenilacetileno (**41**).

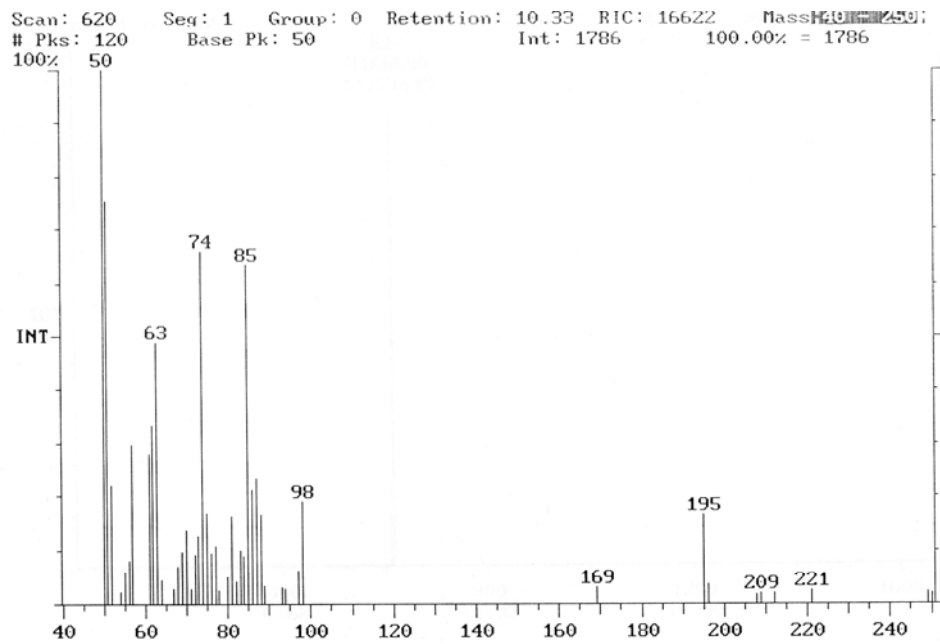


Figura A3. Espectro de masas correspondiente al cromatograma de 2-fluoro-difenilacetileno (41).

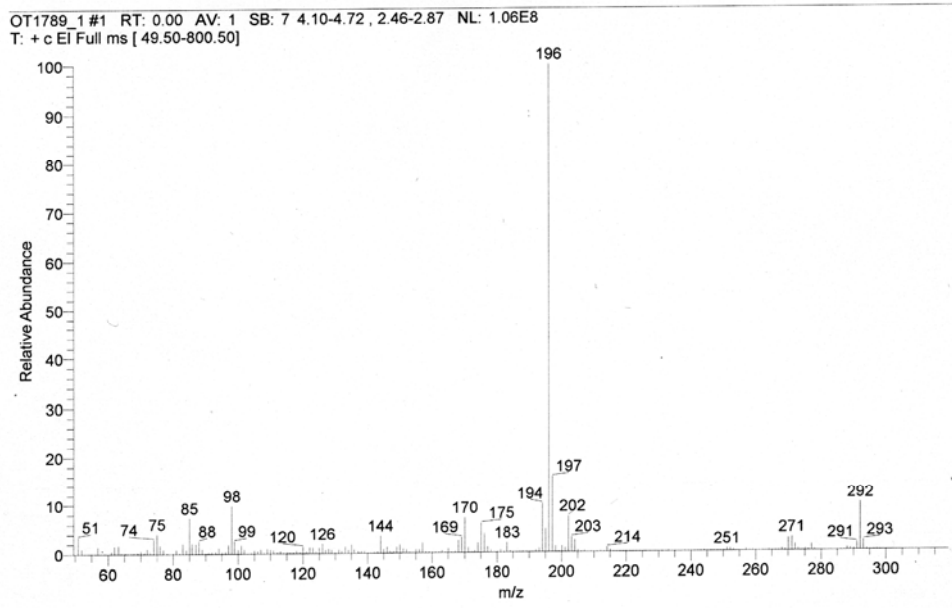


Figura A4. Espectro de IE-MS de 2-fluoro-difenilacetileno (41).

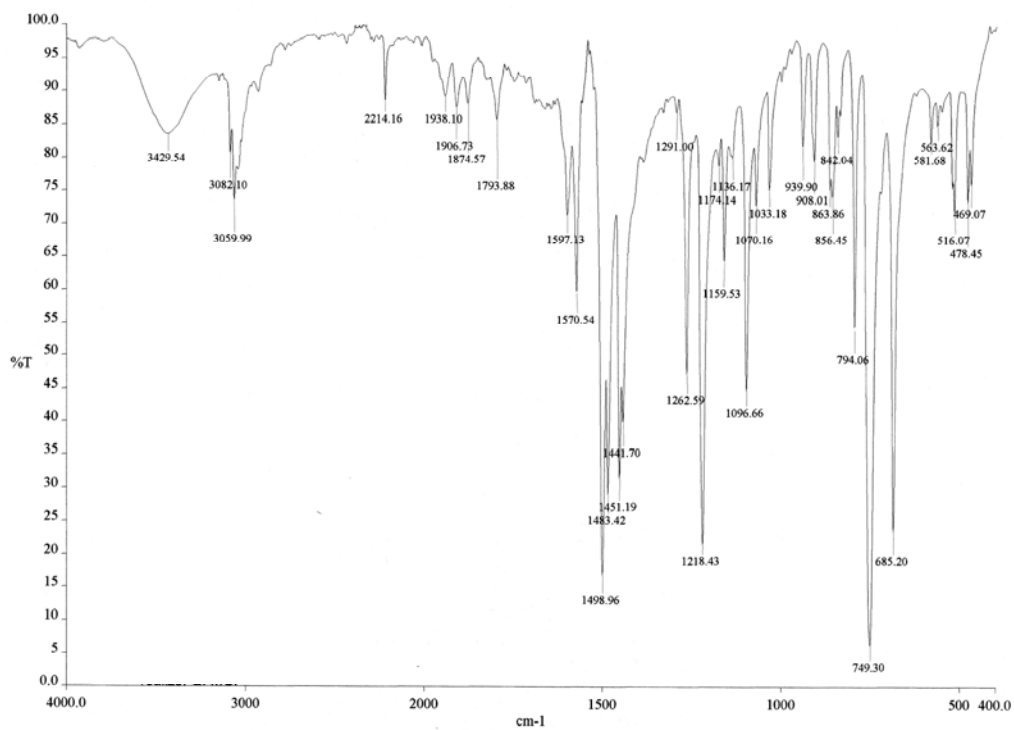


Figura A5. Espectro de IR (KBr) de 2-fluoro-difenilacetileno (41).

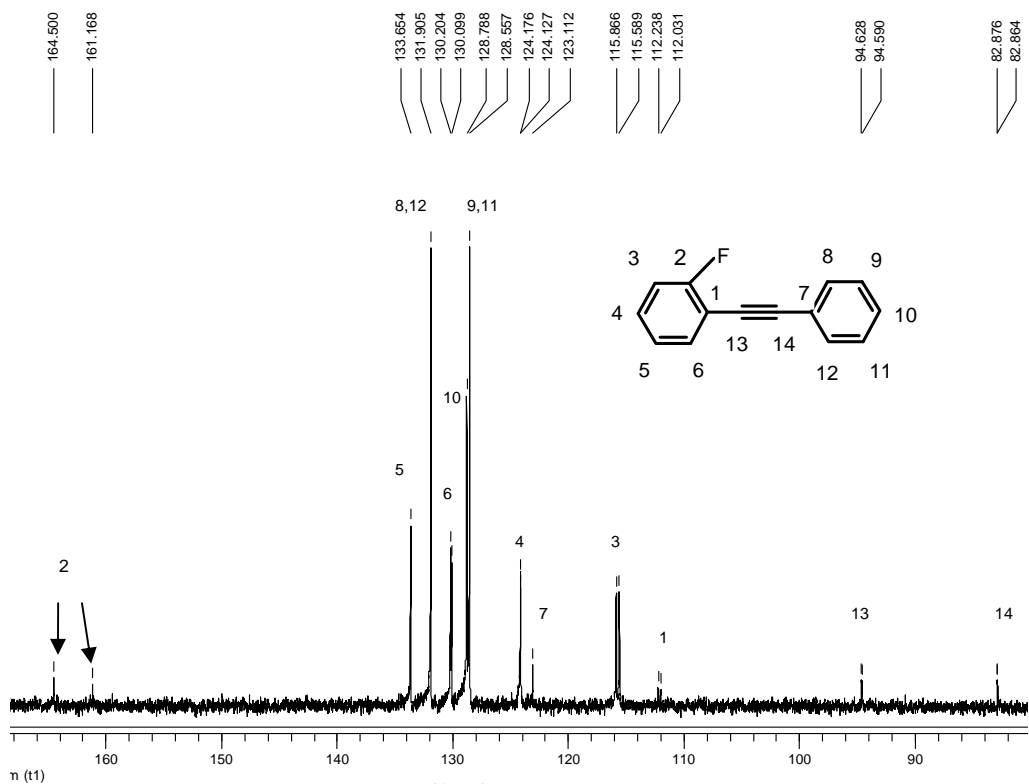


Figura A6. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} en CDCl<sub>3</sub> de 2-fluoro-difenilacetileno(41).

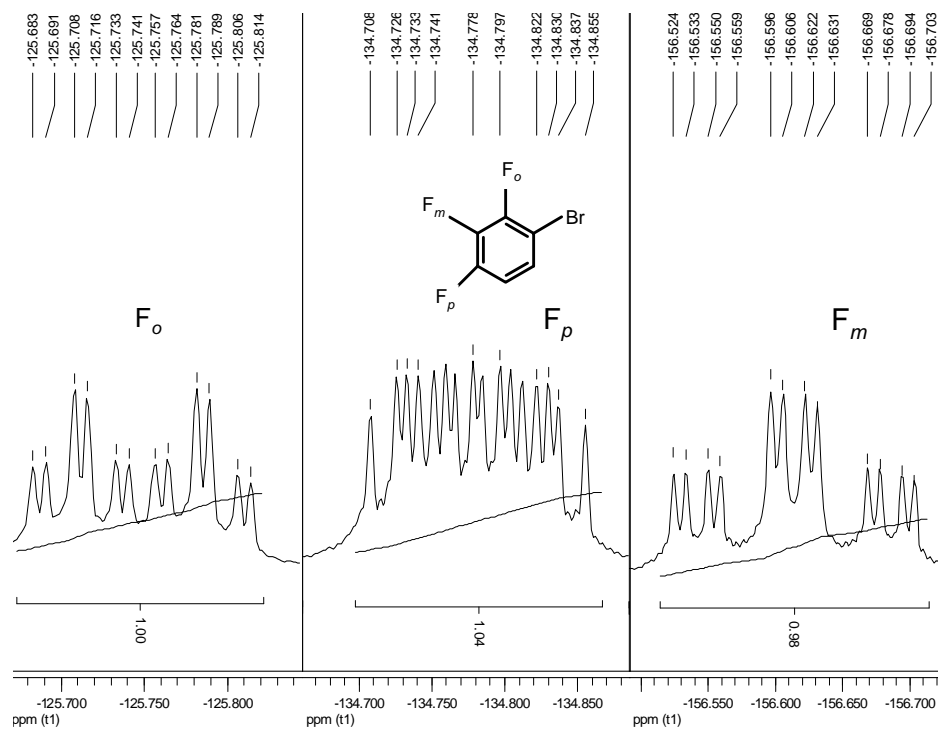


Figura A7. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 1-Bromo-2,3,4-trifluorobenceno.

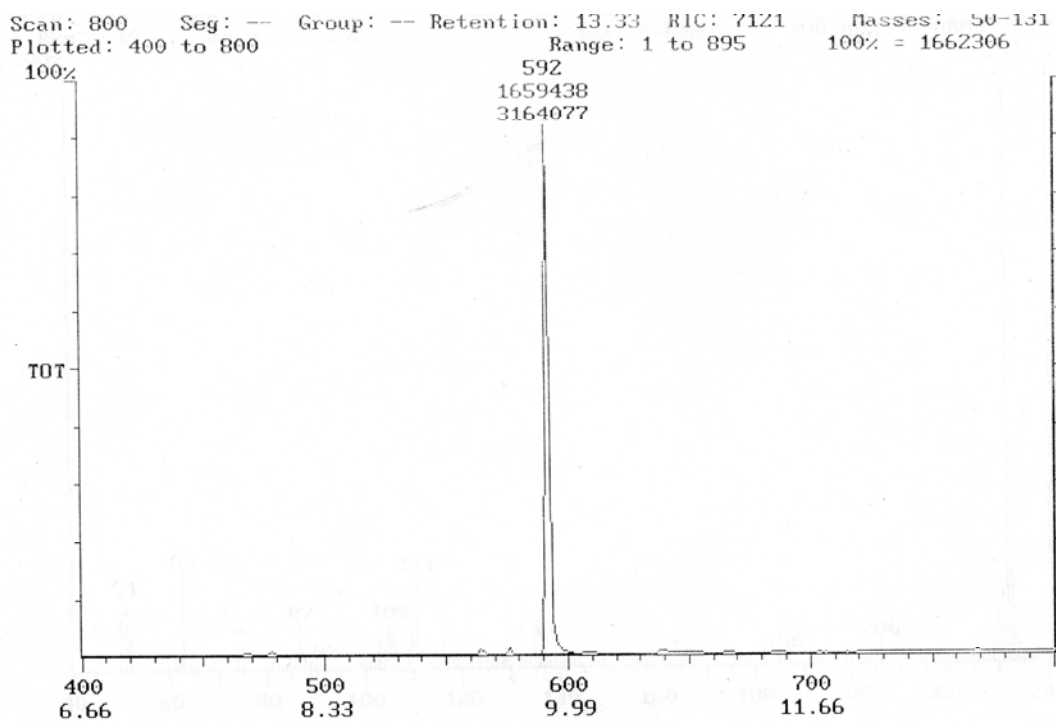


Figura A8. Cromatograma de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno (**42**).



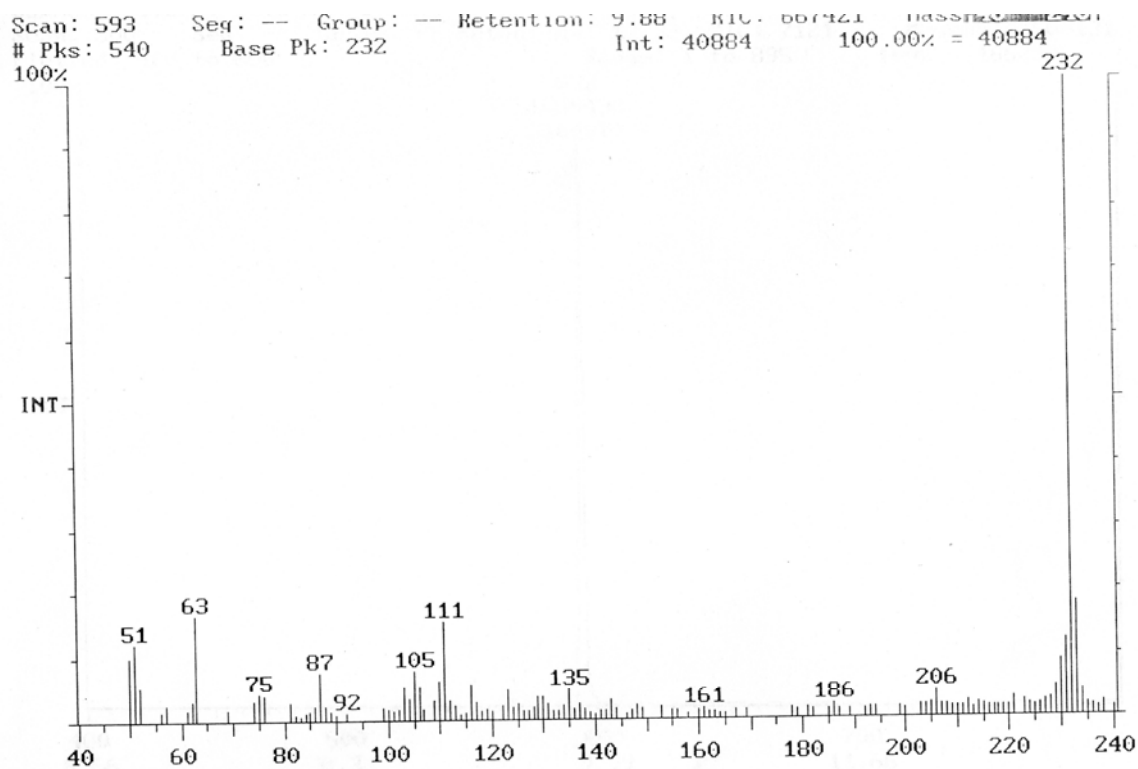


Figura A9. Espectro de masas correspondiente al cromatograma de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno (42).

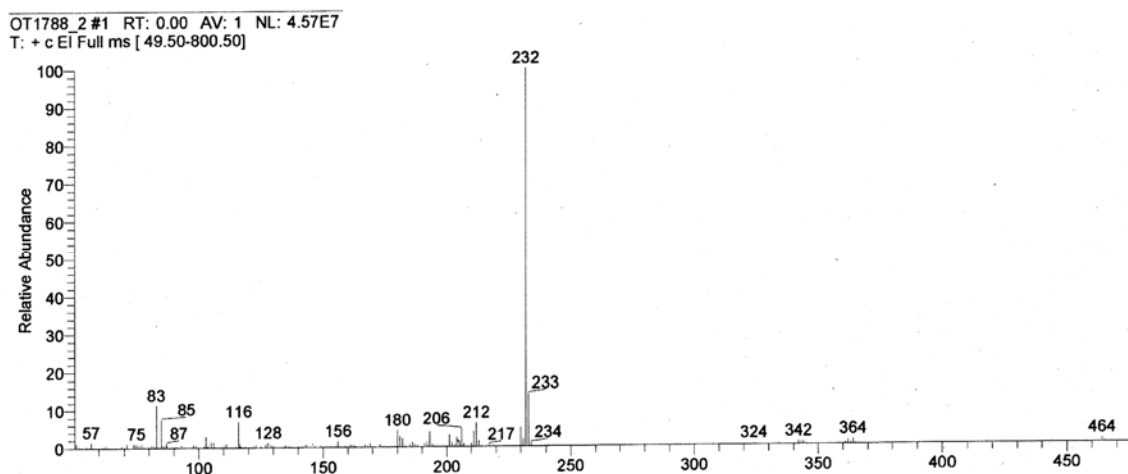


Figura A10. Espectro de IE-MS de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno (42).

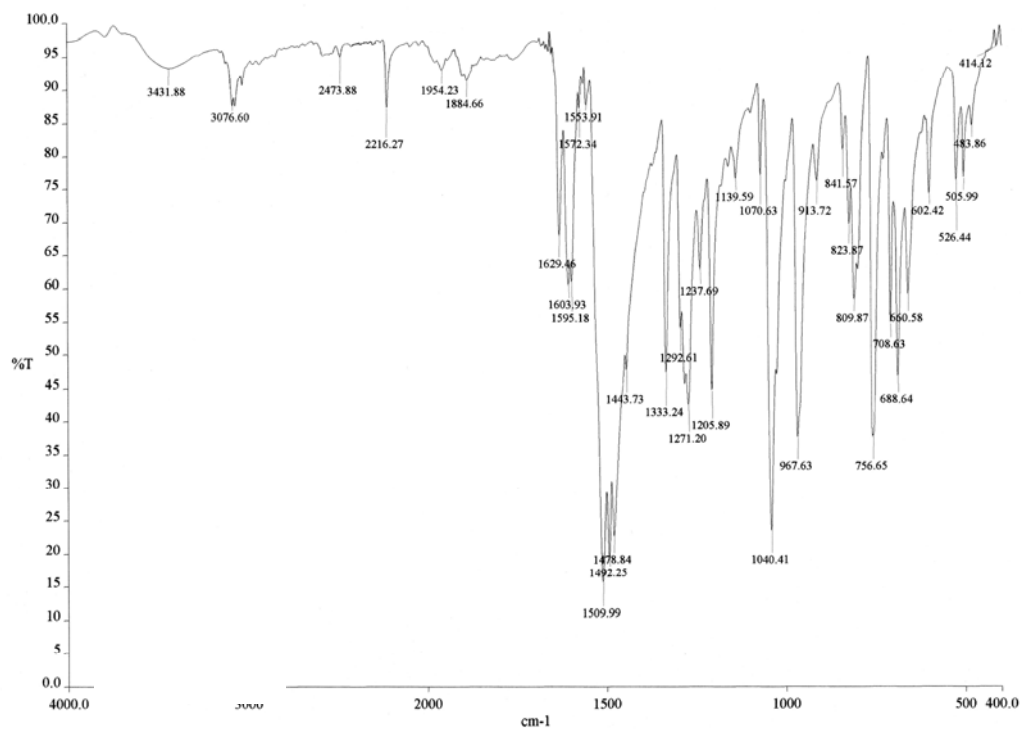


Figura A11. Espectro de IR (KBr) de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno (**42**).

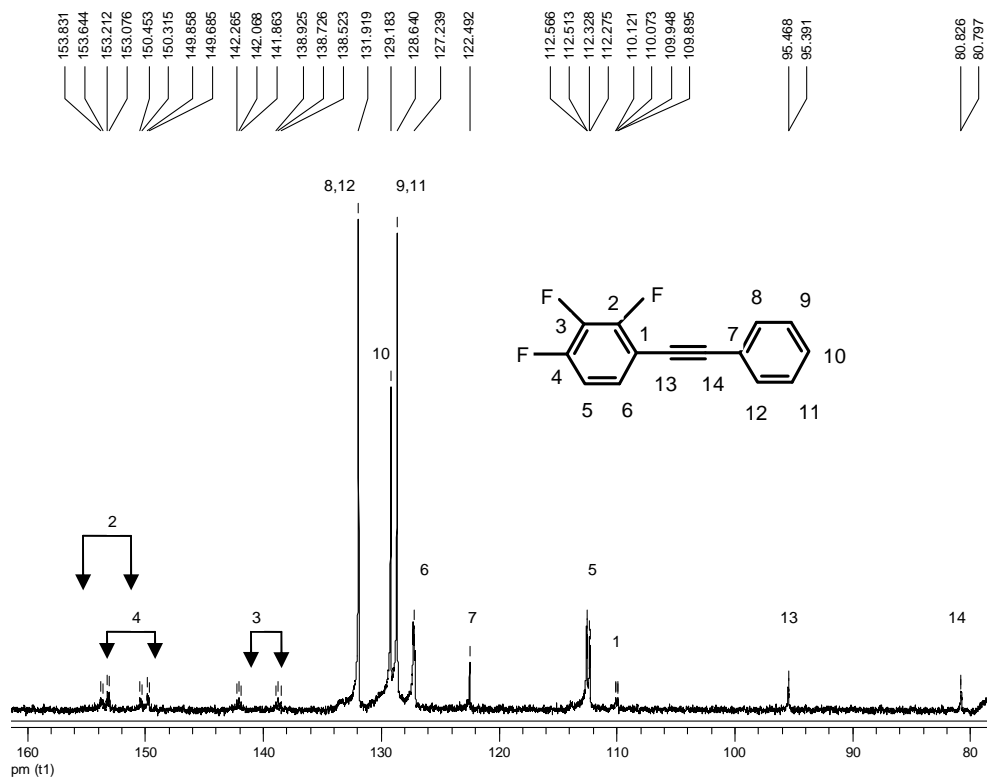


Figura A12. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} en CDCl<sub>3</sub> de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno (**42**).

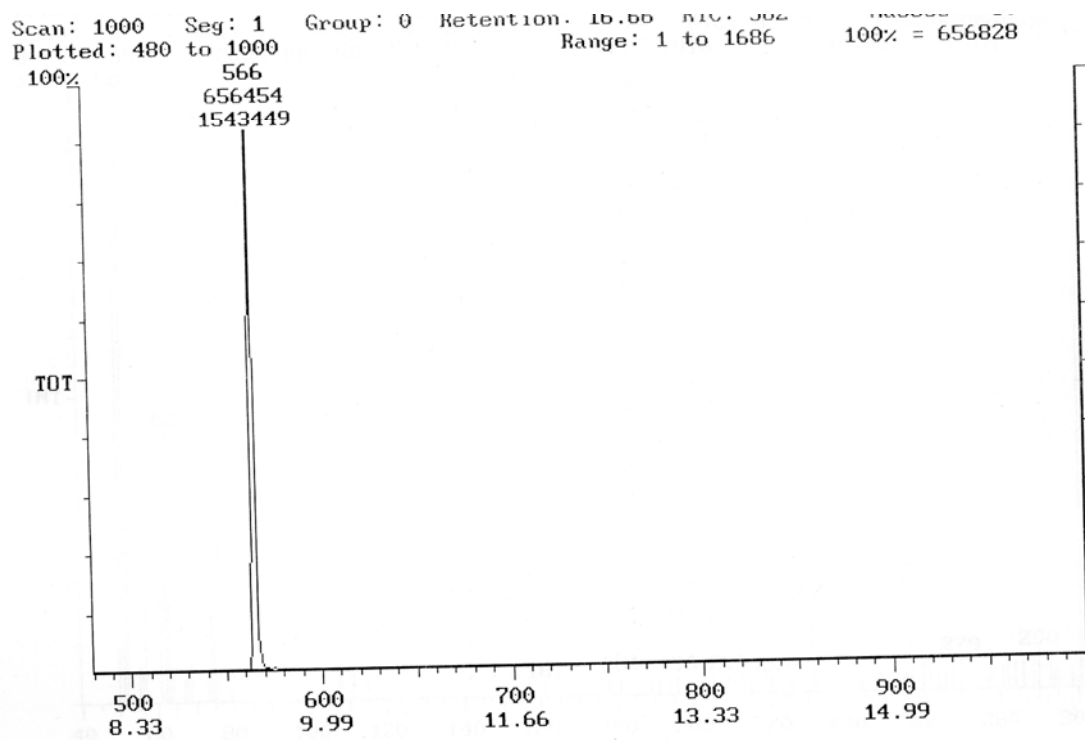


Figura A13. Cromatograma de 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno (43).

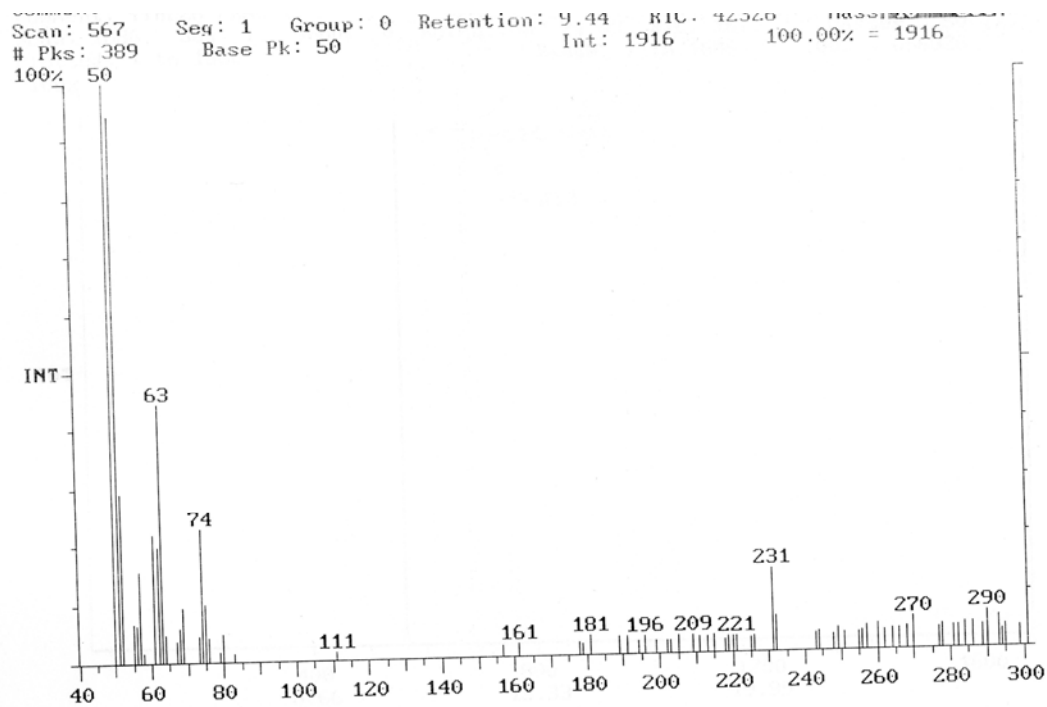


Figura A14. Espectro de masas correspondiente al cromatograma de 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno(43).

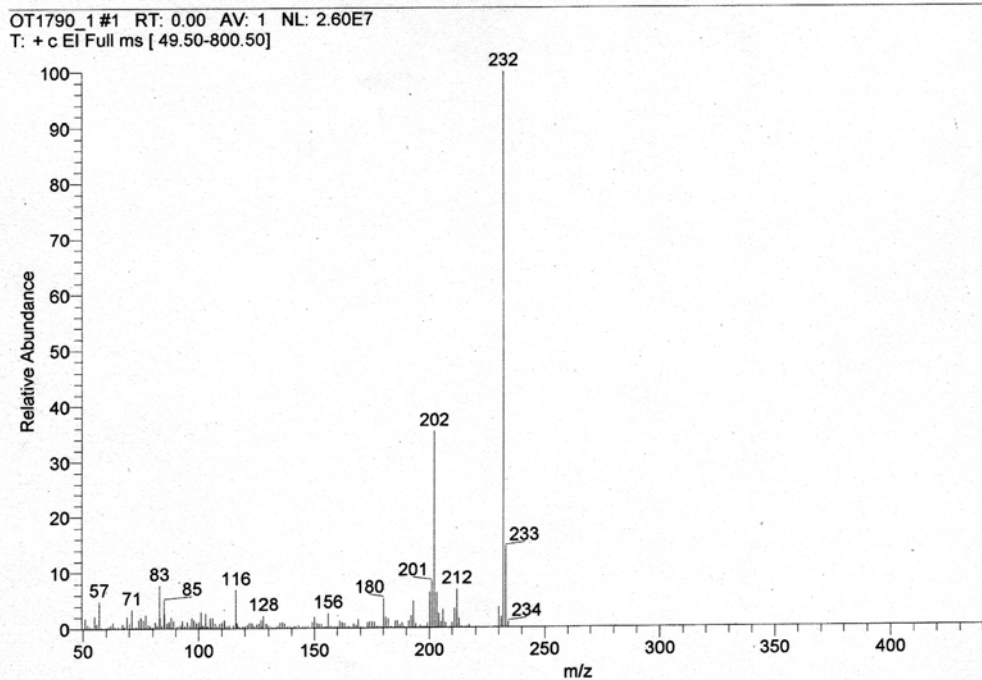


Figura A15. Espectro de IE-MS de 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno (**43**).

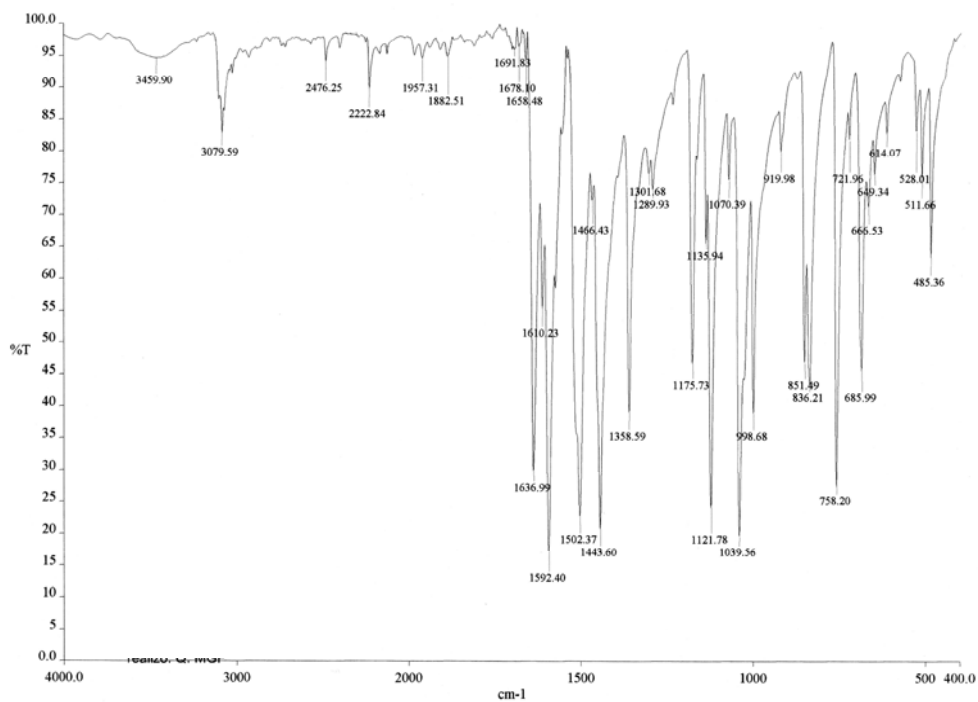


Figura A16. Espectro de IR (KBr) de 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno (**43**).

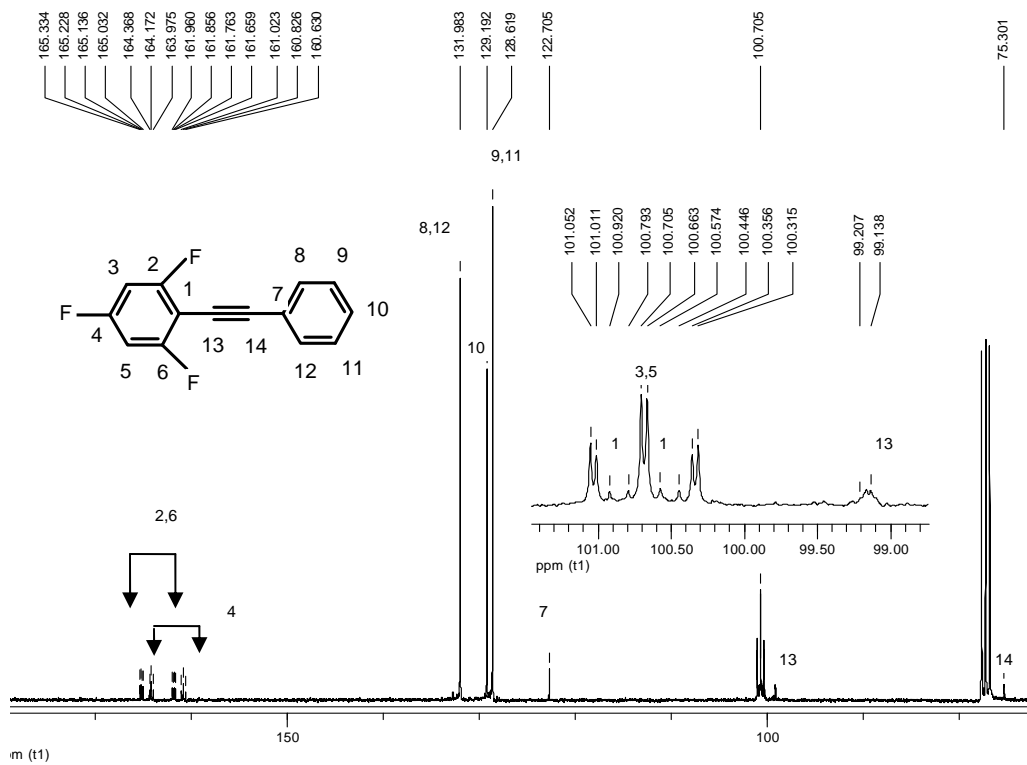


Figura A17. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,4,6-trifluoro-difenilacetileno (**43**).

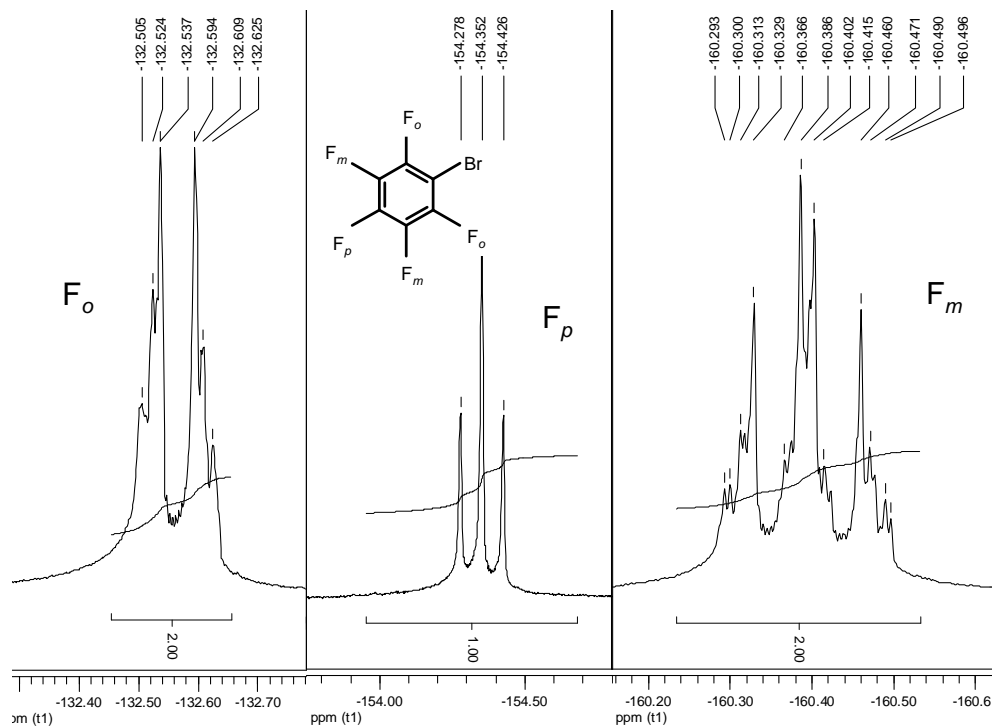


Figura A18. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  de Bromopentafluorobenceno.

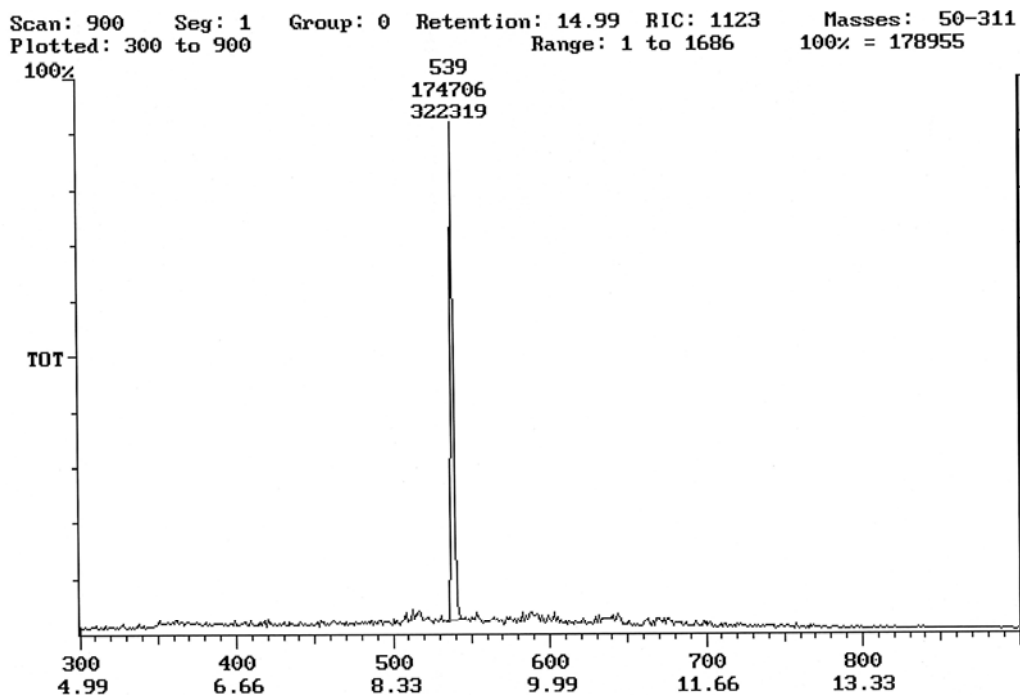


Figura A19. Cromatograma de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno (**44**).

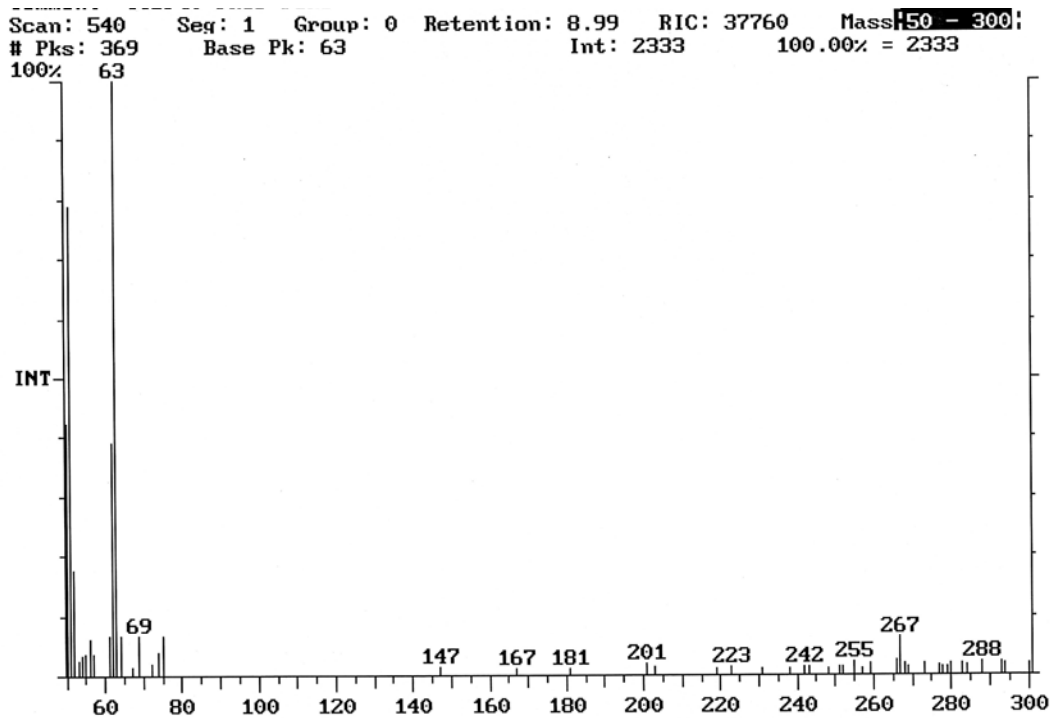


Figura A20. Espectro de masas correspondiente al cromatograma de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno (**44**).

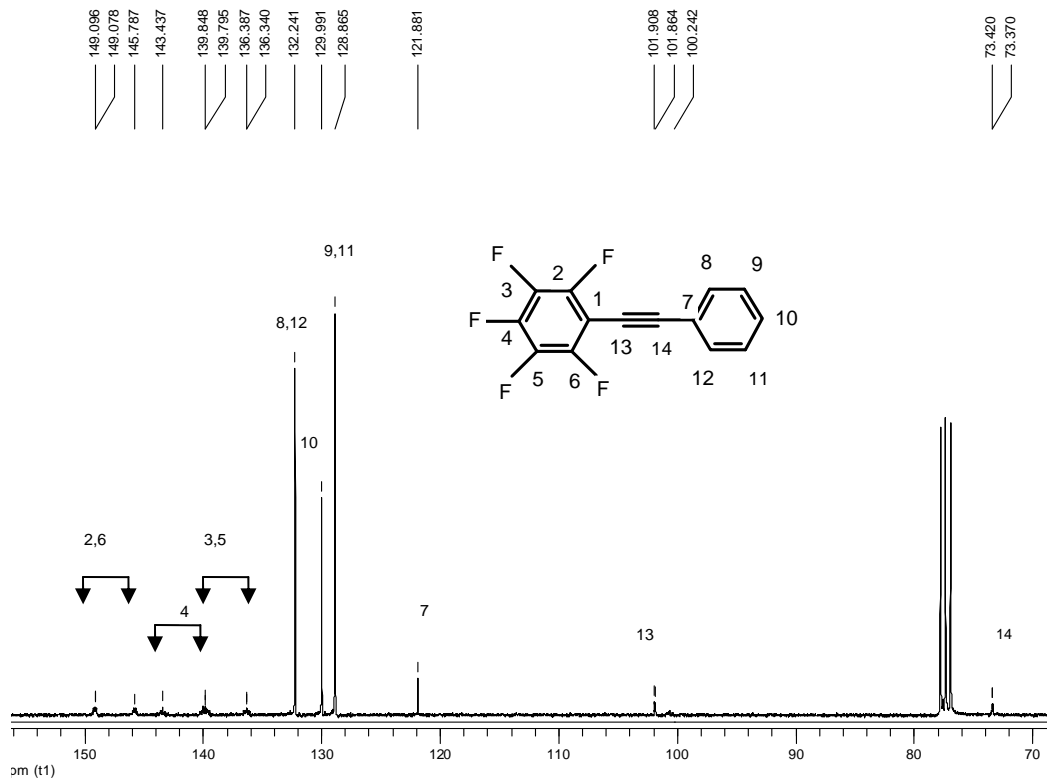
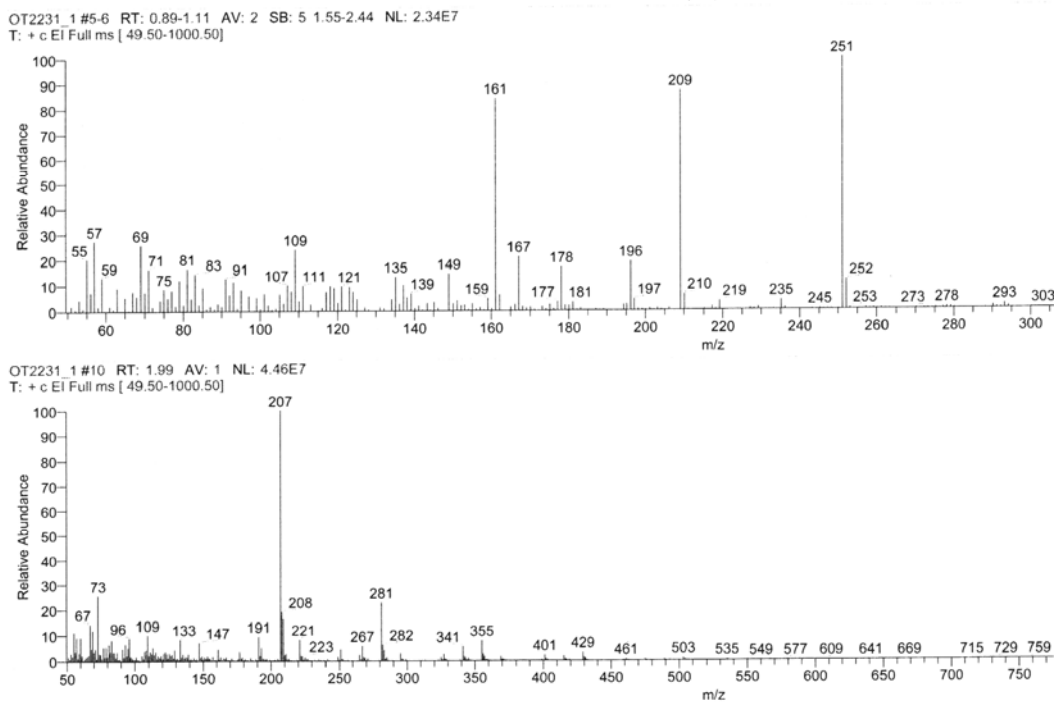


Figura A21. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno (**44**).



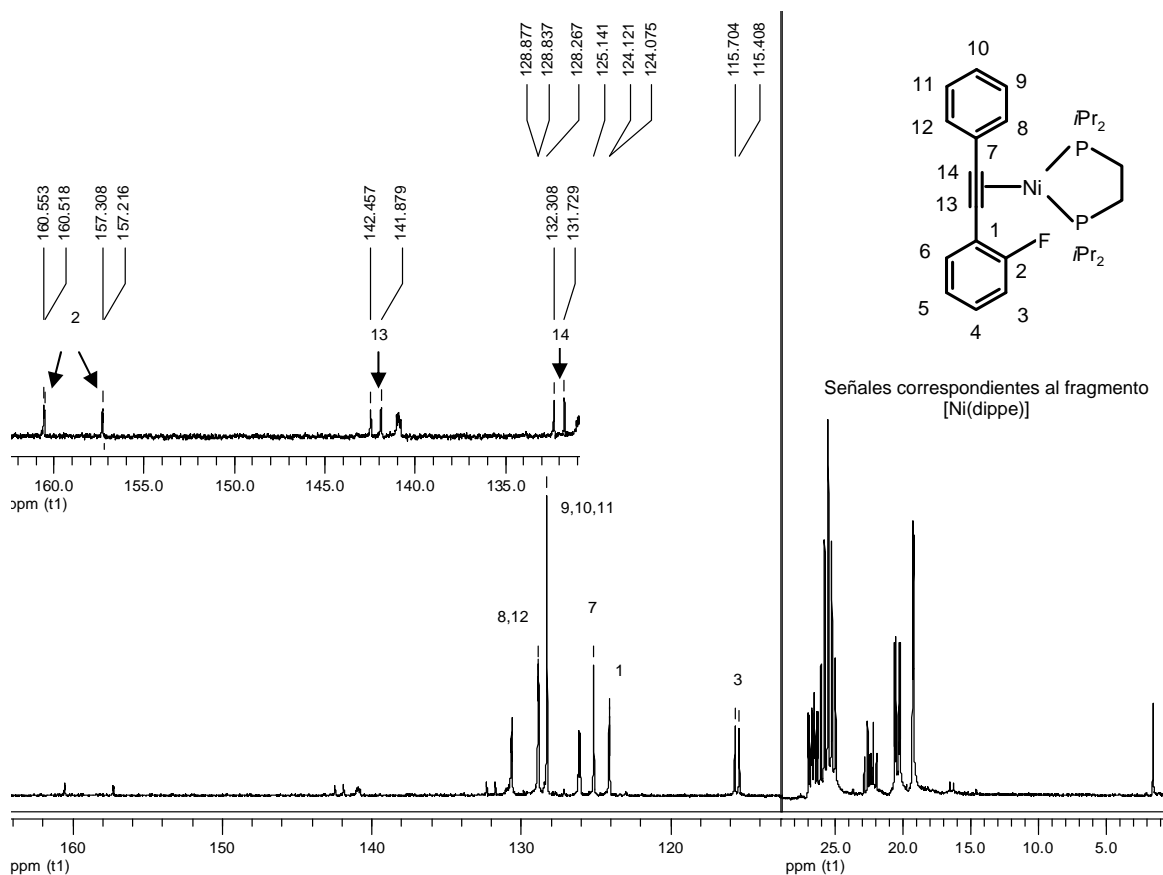


Figura A23. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-d}_8$  de 2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado (46).

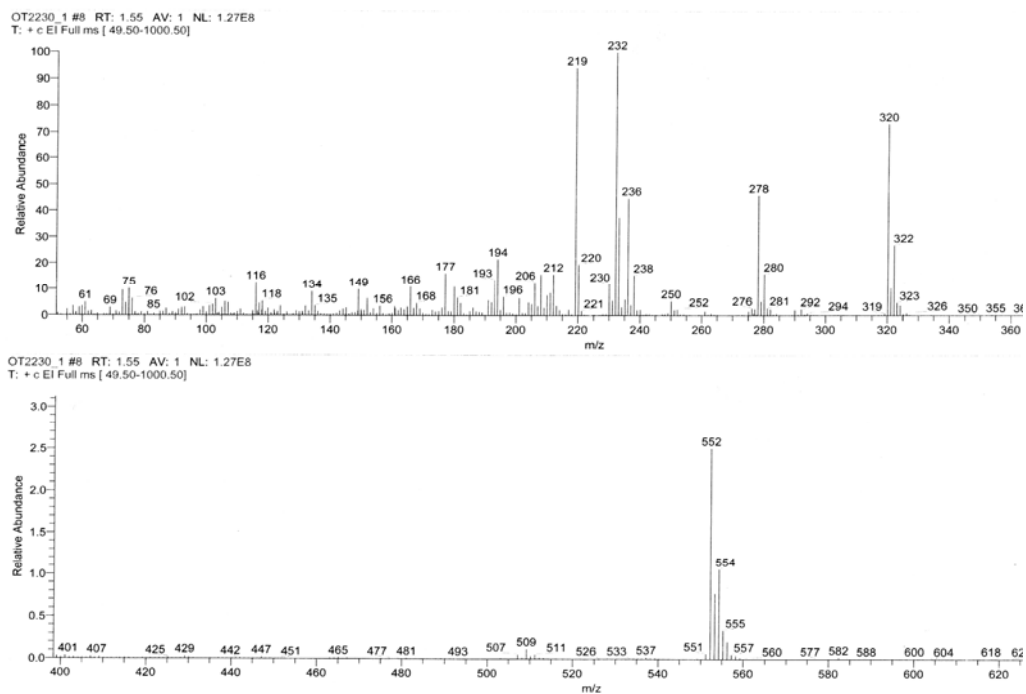


Figura A24. Espectro de IE-MS de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno monocoordinado (47).



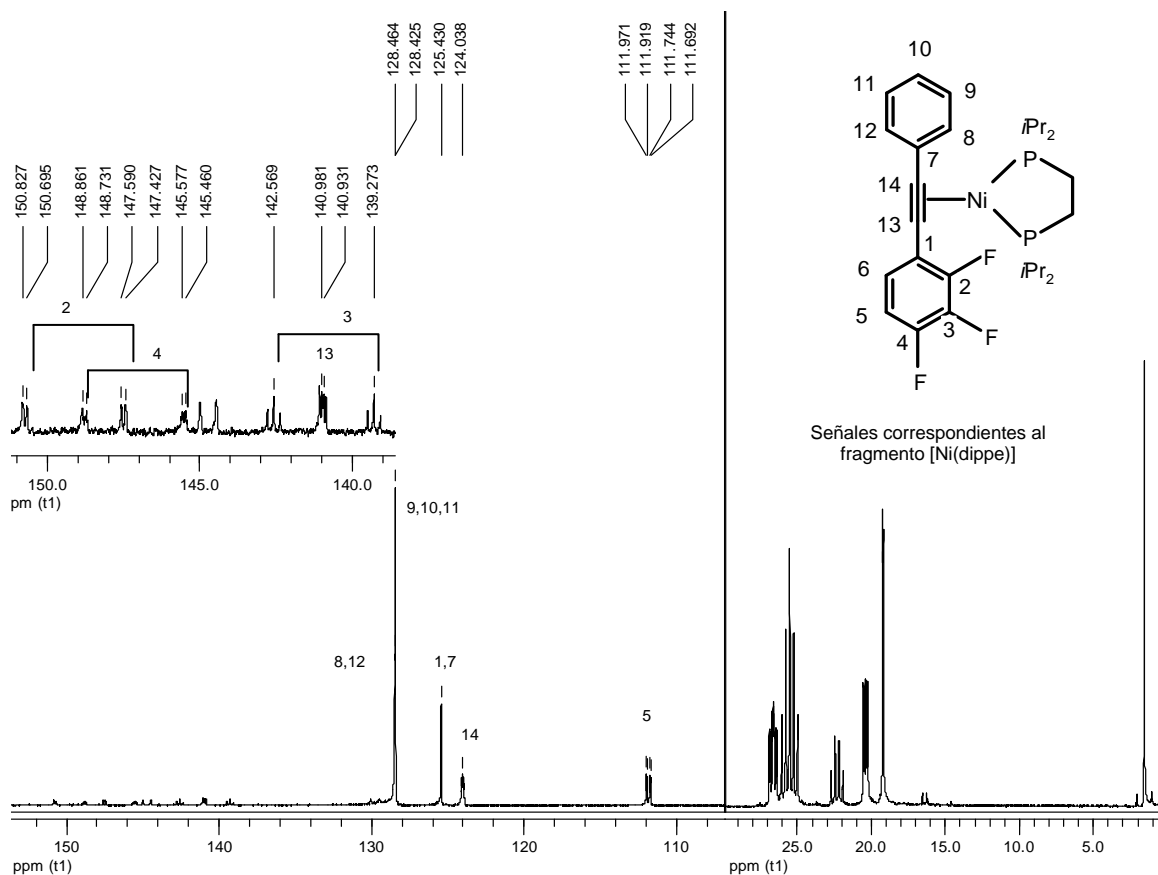


Figura A25 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno monocoordinado (**47**).

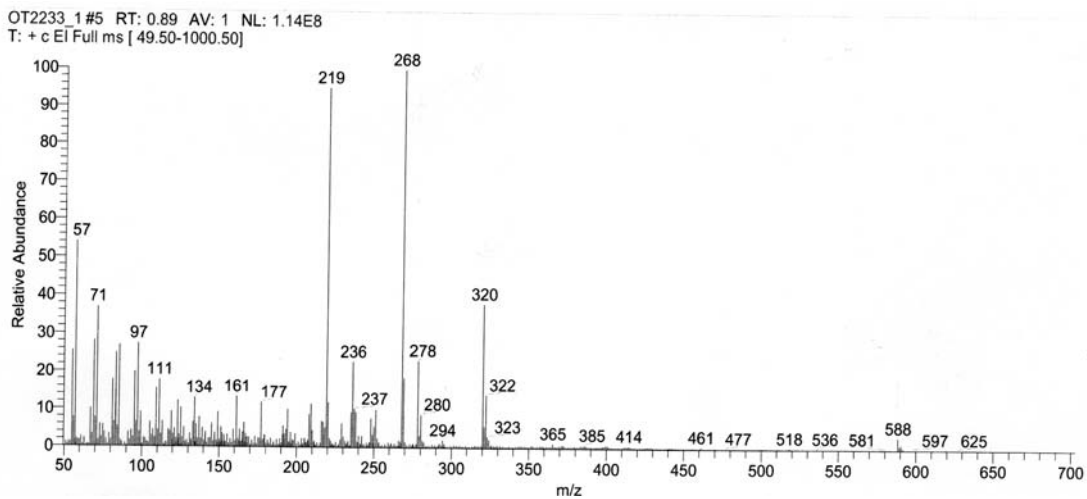


Figura A26 Espectro de IE-MS de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno (**48**).

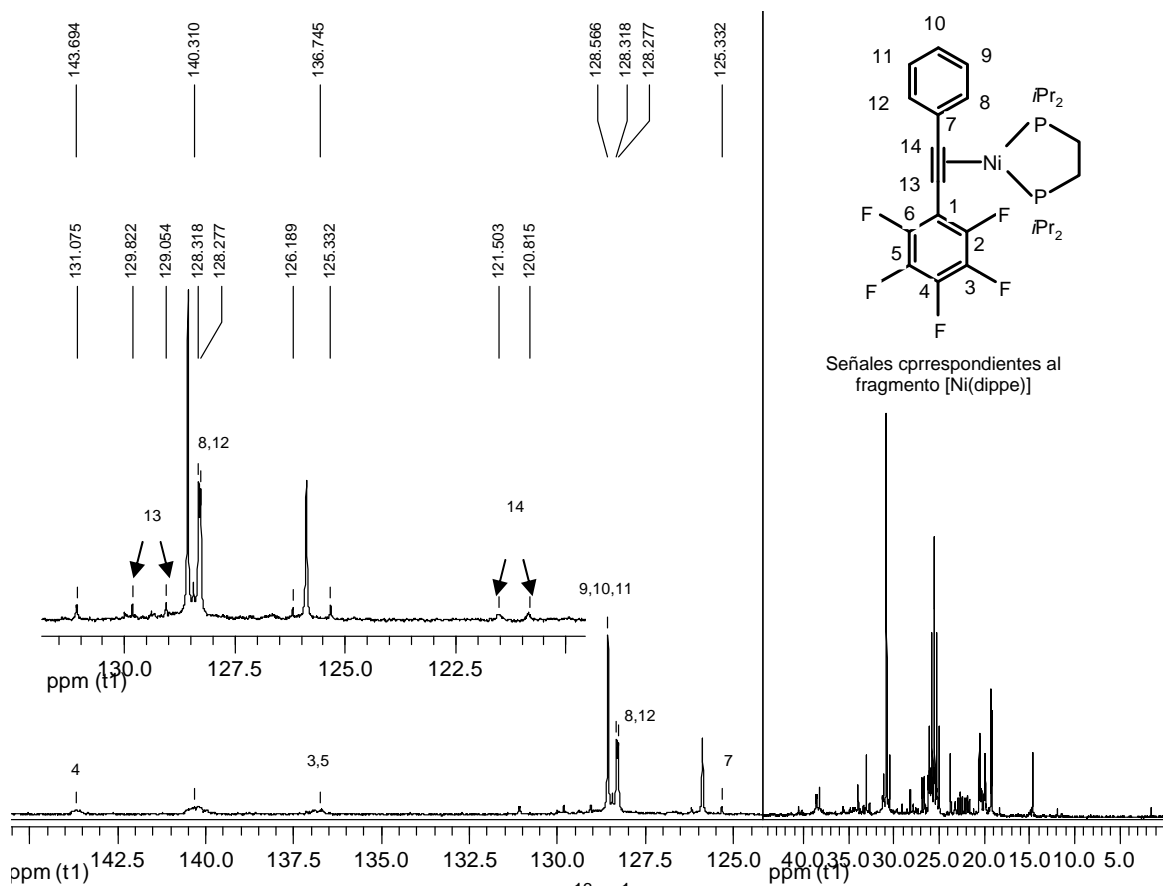


Figura A27 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en THF- $d_8$  de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno monocoordinado (**48**).

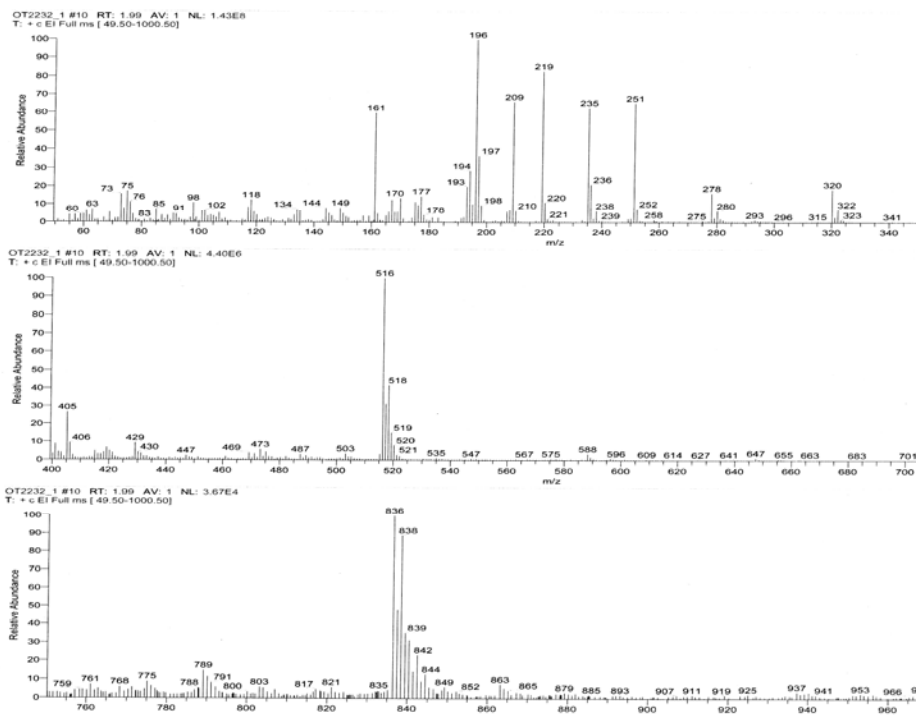


Figura A28. Espectro de IE-MS de 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado (**49**).

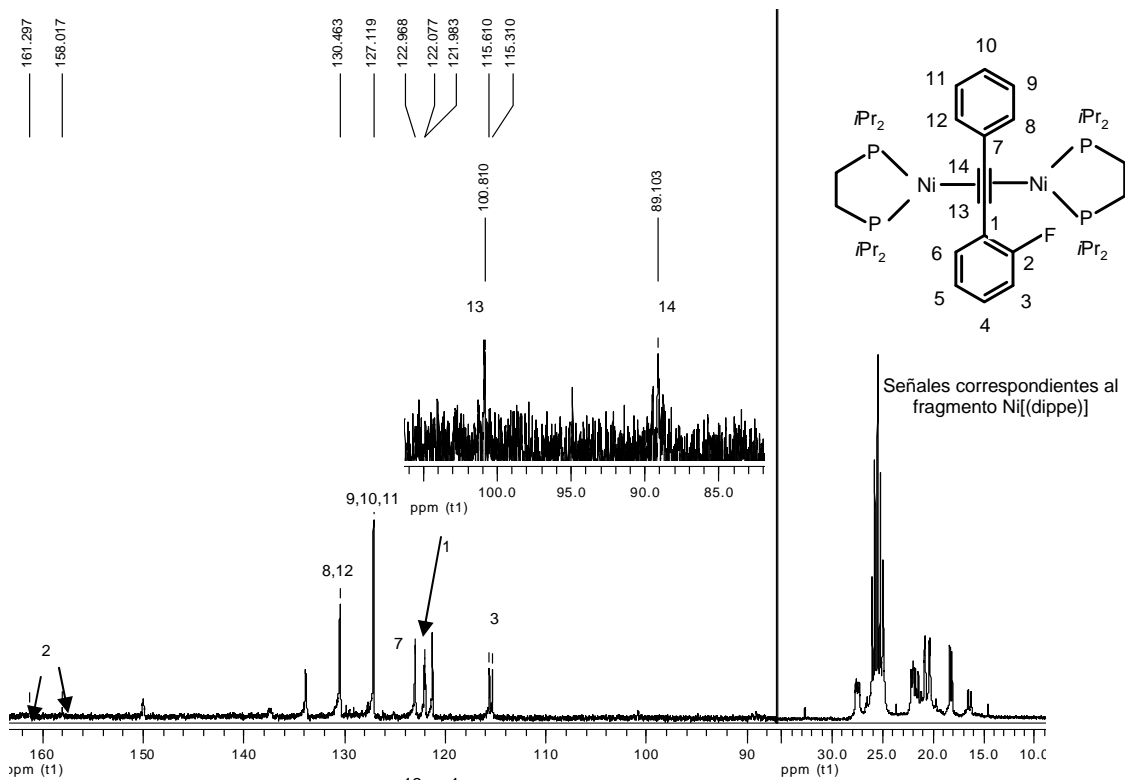


Figura A29 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado (**49**).

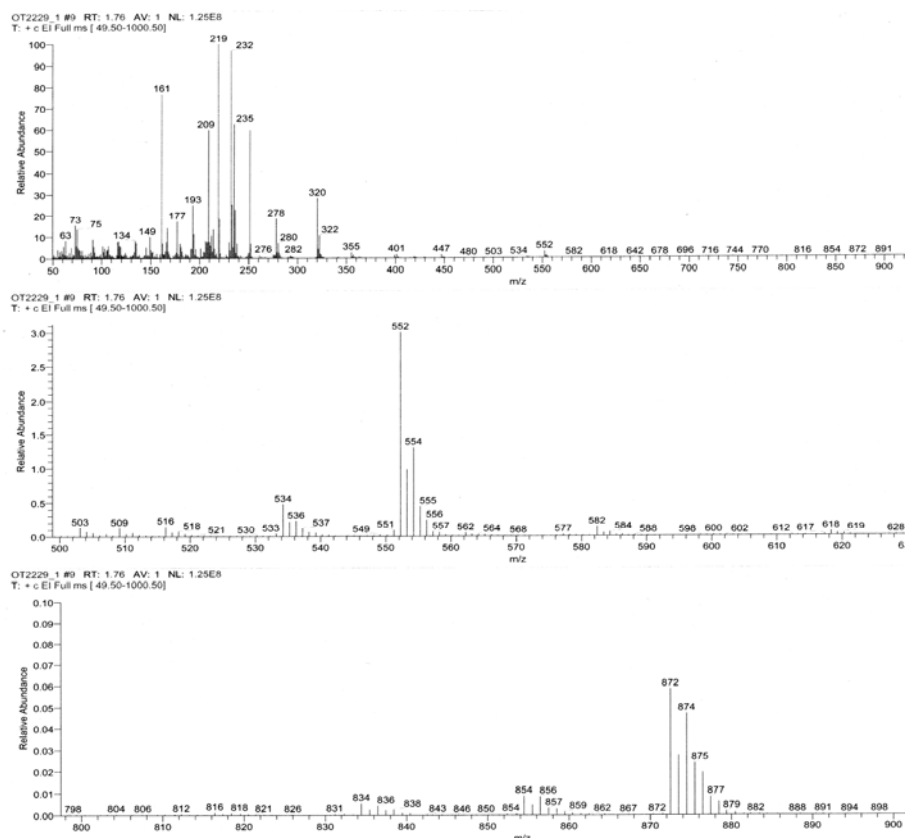


Figura A30. Espectro de IE-MS de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado (**50**).

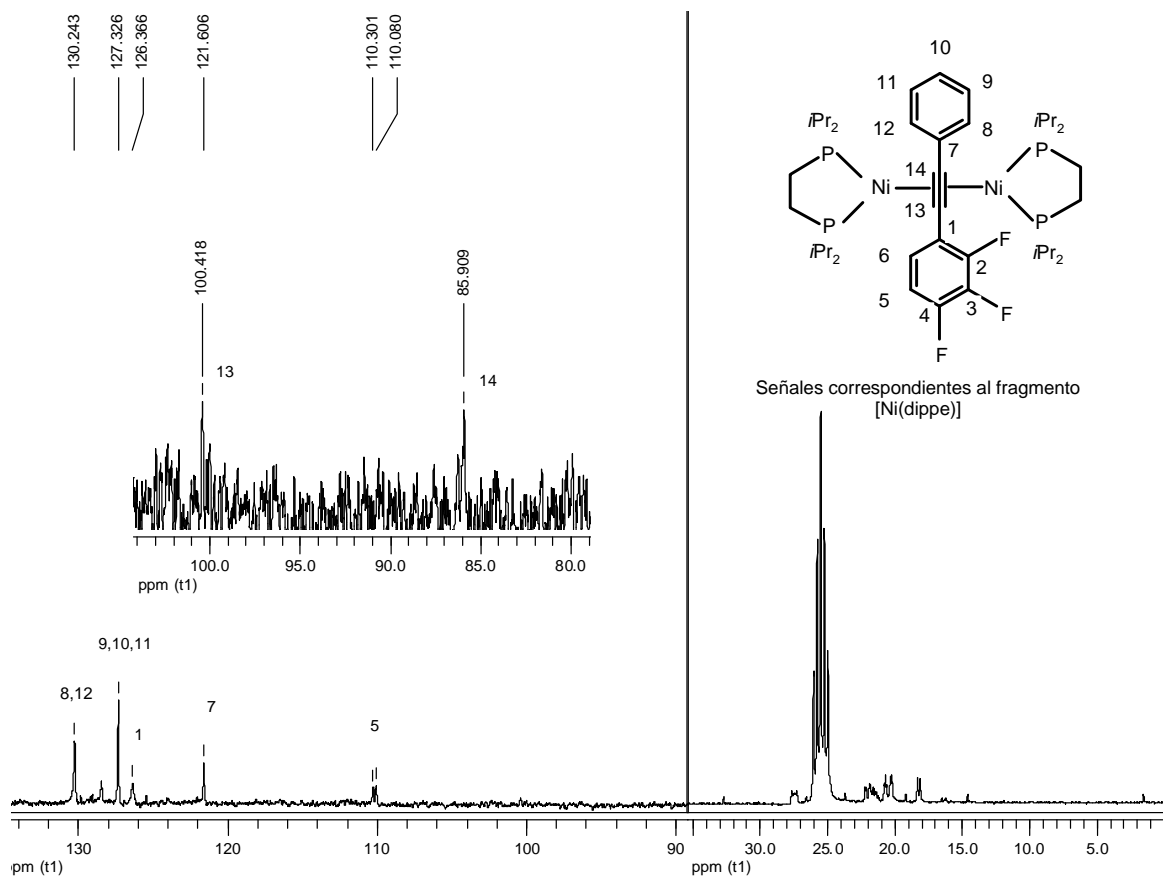


Figura A31 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado (**50**).

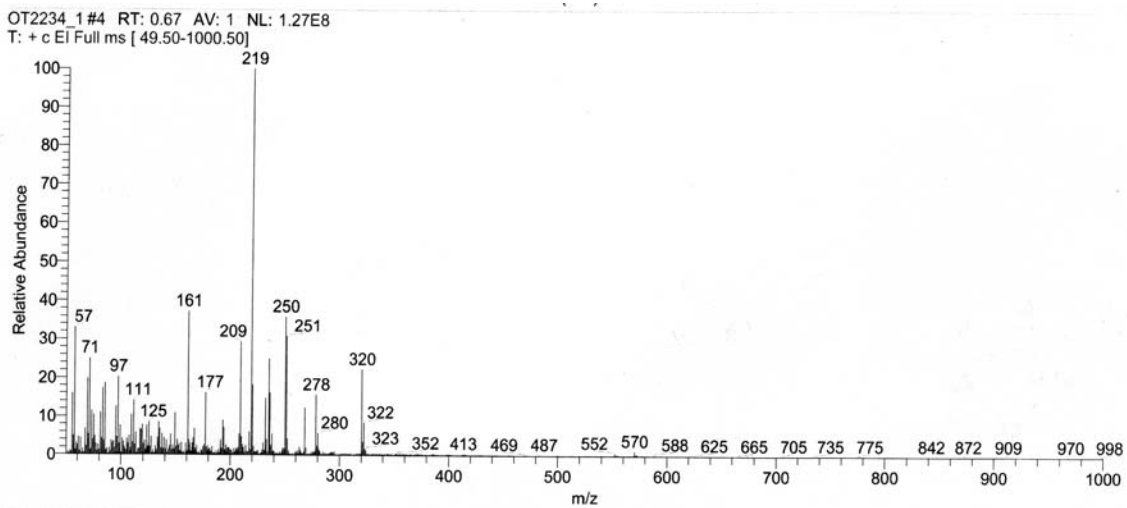


Figura A32. Espectro de IE-MS de 2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno (**51**).

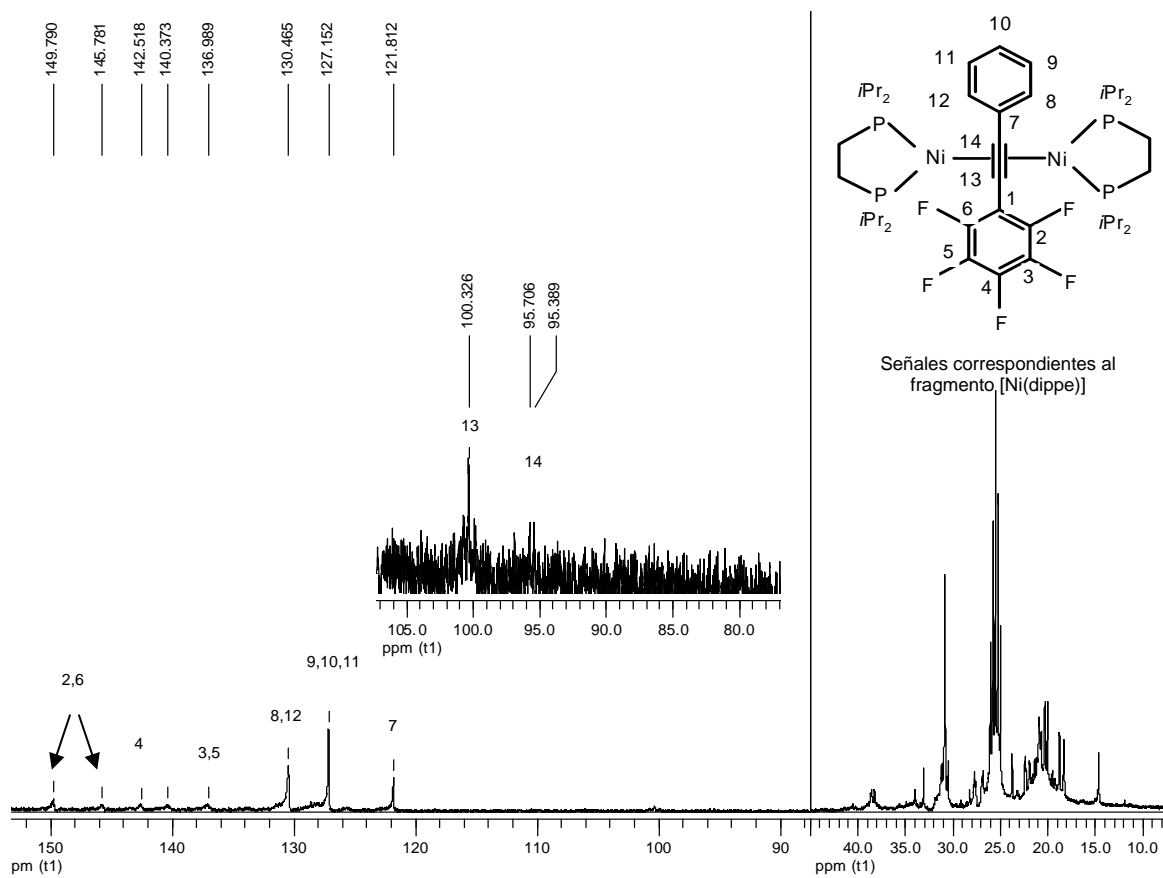


Figura A33 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{THF-}d_8$  de 2,3,4,5,6-pentafluorodifenilacetileno dicoordinado (**51**).

## **10. Anexo Cristalográfico**

2-fluoro-difenilacetileno monocoordinado (**46**).

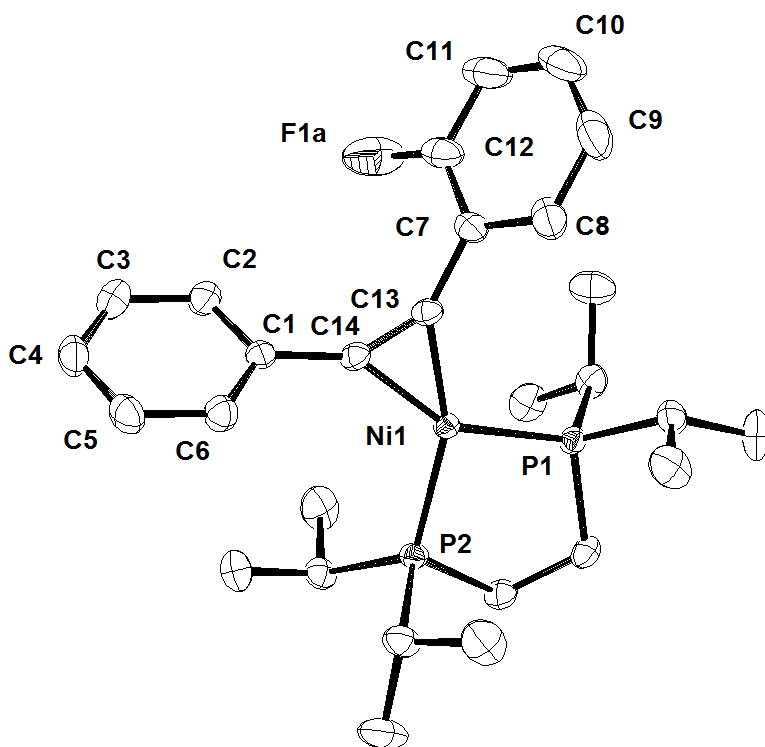


Table 1. Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> F Ni P <sub>2</sub>	
Formula weight	516.25	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 9.1862(2) Å	α = 90°.
	b = 27.3495(5) Å	β = 104.288(2)°.
	c = 11.0888(2) Å	γ = 90°.
Volume	2699.75(9) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.270 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.858 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1100	
Crystal size	0.4 x 0.35 x 0.3 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.20 to 29.42°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 10, -37 ≤ k ≤ 37, -14 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	23887	
Independent reflections	6552 [R(int) = 0.0232]	
Completeness to theta = 29.42°	87.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7701 and 0.7098	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6552 / 0 / 307	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0888	
R indices (all data)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0923	
Largest diff. peak and hole	1.846 and -0.304 e.Å <sup>-3</sup>	



2-fluoro-difenilacetileno dicoordinado (**49**).

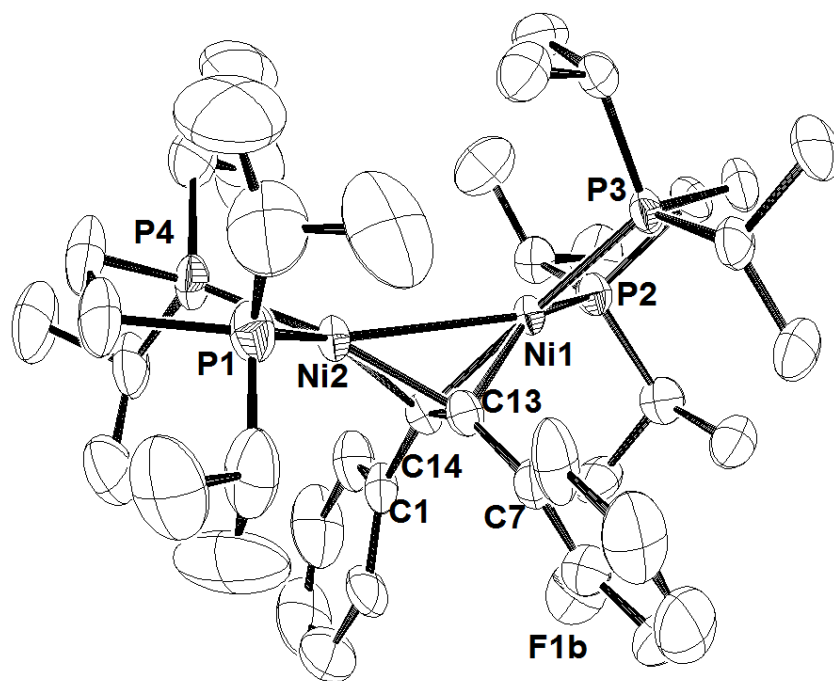


Table 1. Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> F Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	
Formula weight	837.30	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 14.5130(5) Å	α = 90°.
	b = 16.6460(7) Å	β = 96.754(3)°.
	c = 18.2810(6) Å	γ = 90°.
Volume	4385.7(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.268 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.036 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1796	
Crystal size	0.25 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.05 to 27.11°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	24659	
Independent reflections	7787 [R(int) = 0.0578]	
Completeness to theta = 27.11°	80.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8192 and 0.7602	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7787 / 0 / 468	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.036	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1496	
R indices (all data)	R1 = 0.1135, wR2 = 0.1763	
Largest diff. peak and hole	1.136 and -0.860 e.Å <sup>-3</sup>	

2,3,4-trifluoro-difenilacetileno dicoordinado (**50**).

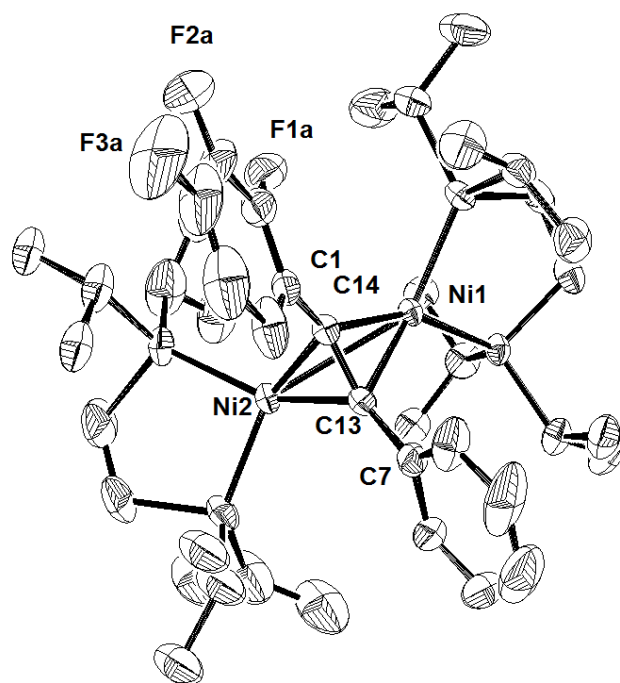


Table 1. Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>68</sub> F <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	
Formula weight	871.26	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 14.4272(2) Å	α = 90°.
	b = 16.6901(2) Å	β = 95.9740(10)°.
	c = 18.4736(2) Å	γ = 90°.
Volume	4424.13(9) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.308 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.036 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1852	
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.25 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.01 to 29.52°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	33125	
Independent reflections	10513 [R(int) = 0.0326]	
Completeness to theta = 29.52°	85.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7751 and 0.6398	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10513 / 297 / 479	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.072	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1370	
R indices (all data)	R1 = 0.1142, wR2 = 0.1575	
Largest diff. peak and hole	1.673 and -1.108 e.Å <sup>-3</sup>	

2,3,4,5,6-pentafluoro-difenilacetileno dicoordinado (**51**).

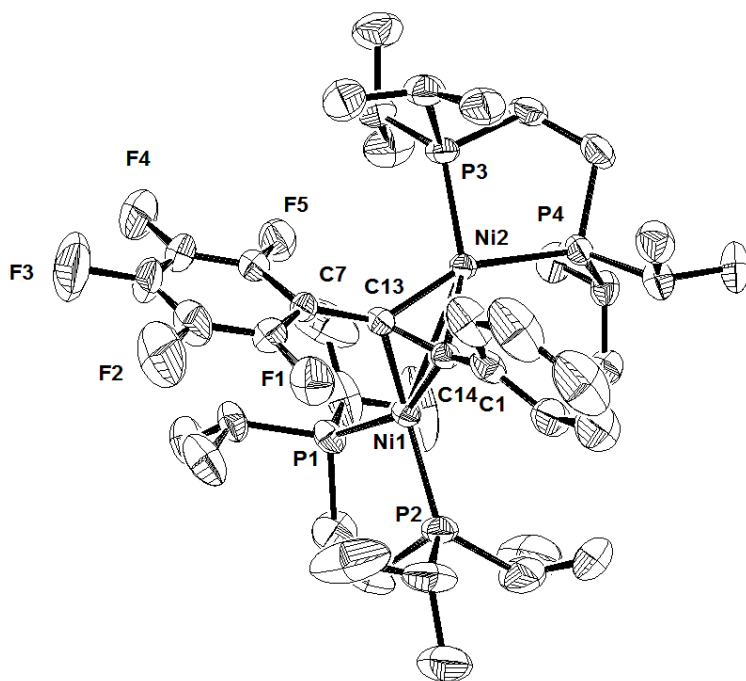


Table 1. Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>69</sub> F <sub>5</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	
Formula weight	910.27	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 14.4621(2) Å	α = 90°.
	b = 16.7016(3) Å	β = 95.1550(10)°.
	c = 18.5894(3) Å	γ = 90°.
Volume	4471.93(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.352 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.804 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1928	
Crystal size	0.12 x 0.07 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.71 to 72.90°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	20712	
Independent reflections	8648 [R(int) = 0.0593]	
Completeness to theta = 72.90°	97.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8902 and 0.7742	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8648 / 0 / 494	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0555, wR <sub>2</sub> = 0.1294	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1111, wR <sub>2</sub> = 0.1562	
Largest diff. peak and hole	0.772 and -0.311 e.Å <sup>-3</sup>	